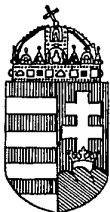


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 668 B

(21) A bejelentés száma: 2978/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 09. 16.
(30) Elsőbbségi adatok:
MI 21495/90 1990. 09. 17. IT

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 15/46

C 07 C 7/00

(40) A közzététel napja: 1992. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 10. 28. SZKV 94/10

(72) Feltalálók:

Borghi, Italo, Ferrara (IT)
Massei, Mario, Mantova (IT)
Vescovi, Paolo, Parma (IT)

(73) Szabadalmas:

ECP Enichem Polimeri S.r.l., Milánó (IT)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás sztirol és származékai tisztítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás fenolos polimerizációs inhibitor tartalmazó sztirol és származékai mint monomer tisztítására alumínium-oxid részecskét tartalmazó, rögzített ágy feletti átvezetéssel a monomer térsébségének 0,5–7,5/óra közötti értékekre és a monomer

lineáris sebességének 0,125–45 m/óra értékekre való beállítása mellett. A találmány szerinti megoldás lényege az, hogy a tisztítási művelet során 0,5–3,0 mm részecskeméretű, előnyösen 150–270 m²/g fajlagos felületű, gömbalakú alumínium-oxidot használnak.

A találmány tárgya eljárás sztirol és származékai mint monomerek tisztítására, pontosabban ezen monomerekből a fenolos inhibitorok eltávolítására. Ismert, hogy abból a célból, hogy ezek a monomerek, például a sztirol, metil-sztirol, alfa-metil-sztirol, butil-sztirolok vagy mono- és díbróm-sztirolok, valamint ezek keverékei tárolhatók és szállíthatók legyenek, 5–50 p. p. m. koncentrációban polimerizációs inhibitorokat kell adagolni hozzájuk. A legáltalánosabban használt inhibitor a para-terc-butil-pirokatechin (TBC), de vannak más inhibitorok is, például hidrokinon-monometil-éter, dinitro-fenolok és a pikrinsav. Azonban ezek az inhibitorok ronthatják az előállítandó polimer vegyület minőségét, ezért néha előzetesen el kell távolítani ezeket a monomerekből.

E célra több eljárás ismert, például a következők:

- i) Monomer desztillációja abból a célból, hogy az inhibitor tartalmat eltávolítsák (desztillációs maradéokban). Ez az eljárás nagyon költséges a magas energiafogyasztás és a komplex berendezések használata miatt.
 - ii) Mosás nátrium-hidroxid vizes oldatával. Ez az eljárás megköveteli a nátrium-hidroxidos mosást követően egy intenzív vizes mosás alkalmazását azért, hogy a monomerben még visszamaradt nátrium-kloridot eltávolítsák. Továbbá rendszerint szükséges ezután egy végső szárítás a maradék nedvesség eliminálására.
 - iii) A szennyezett monomert átengedik egy anion cserélő gyantaágy felett (a gyanta tercier és/vagy kvaterner terminális csoportokkal rendelkezhet, mind szabad, mint só formában; az ilyen eljárás hátrányai, melyek nagyon gyakoriak, a következők: a gyantaanyag nagyon rövid életű, ha azt só formában használják, és a kezelt monomer kellemetlen szagú az amin-vegyületek nyomnyi jelenléte következtében, ha a gyantát szabad formában használják.
- Ismertek olyan tisztítási eljárások is, melyekben a vinilaromás monomert alumínium-oxid rögzített ágyon vezetnek keresztül. Ezek a kezelések általában magas műveleti költséggel jellemezhetők, melyek nem mindig összegyeztethetők az eljárás gazdaságosságával az abszorbens anyag rövid életének következtében. Ezért szükséges gyakran pótolni az ágyat, ami teljes műveletsort tesz szükségessé, úgy mint az anyag által abszorbeált monomer eltávolítását, kiürítését és a kimerült anyag elszállítását, valamint a friss anyag betöltését.

Mind az i)–iii) eljárásokat, mind az előbb említett tisztítási eljárásokat részletesen ismertetik az 1 386 419 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban.

Abból a célból, hogy az alumínium-oxid életét meghosszabbítsák és így az annak pótlását szolgáló műveletek sora csökkenjen, egy nemrég megjelent publikáció (az 57 535/1988 számú japán nyilvánosságra hozatali irat, melynek tartalmát a jelen leírás tartalmazza) azt javasolja, hogy a normál térsebességet változtassák meg, azaz a monomer térsebessége nagyon alacsony legyen. Megállapítják például, hogy az alumínium-oxid hosszabb életét eredményezi, ha a 0,8/óra

térsebességet 0,01/óra térsebességre vagy ennél kisebbre változtatják. Ennélfogva a tisztított monomer nyerhető mennyisége – az alumínium-oxid egységnyi tömegére számítva (vagy egységnyi térfogatra), mielőtt az alumínium-oxid dezaktiválna, jóval magasabb érték. A „normál” térsebességértékek: 0,1–10/óra. Azonban ez a módszer arra kényszeríti a műveletet végzőt, hogy elvégezze a tisztító oszloppal a komplikált műveleteket; továbbá a tisztított monomer teljes mennyisége, mely kinyerhető az alumínium-oxid dezaktivációs küszöbértékének eléréseig, nem magas érték. Az „alacsony” térsebességgel jellemzett műveleti periódusoknál (a 0,1/óra alattiak) a nem kívánatos termékek jelenléte megszűnik.

- 15 Jelen találmány szerint valamennyi műveleti körülmény pontos megválasztása lehetőséget nyújt a térsebesség megváltoztatásának kikerülésére, alacsony térsebességnél a periódusok megszüntetésére, továbbá meglepő nagy növekedés érhető el a tisztított monomer teljes mennyiségében.

A legtágabb értelemben jelen találmány tárgya eljárás sztirol és származékai mint monomerek tisztítására, melyek tartalmaznak fenolos polimerizációs inhibitorot. Ezen eljárásban a szennyezett monomert alumínium-oxid részecskék rögzített ágyára vezetjük. Az alumínium-oxid részecskék átlagos mérete 0,5–3 mm. A monomer térsebessége: 0,5–7,5/óra és a monomer lineáris sebessége 0,125–45, előnyösen 1,2–45 m/ó. Az térsebesség alatt a következő arány értendő:

$$W = \frac{\text{monomer (m}^3/\text{óra)}}{\text{az alumínium-oxid által betöltött látszólagos térfogat (m}^3\text{)}}$$

- 30 ahol a „látszólagos térfogat” az üres tisztító tér (kamra, edény) térfogatát jelenti (az alumínium-oxid betöltése előtt), mely természetesen különbözik az Al_2O_3 részecskék igazi (valódi) térfogatától. A lineáris sebesség jelenti a monomer térfogatárama és a tisztító tér (kamra) normál része közti arányt. A „monomer” kifejezés jelenti mind a monomert egyedül, például sztirolt, mint a sztirolnak más sztirolszármazékokkal alkotott keverékeit. Jelen találmány szerinti eljárás előnyös inhibitora a para-terc-butil-pirokatechin.

A tisztítandó monomer inhibitor tartalma 5–50 p. p. m. (előnyösen 5–15 p. p. m.). Az alumínium-oxid előnyös fajlagos felülete 150–270 m^2/g . A monomer tisztítását szolgáló berendezések a találmány szerint különböző típusúak lehetnek. Kiemelkedő eredményeket lehet elérni a tisztítandó monomerek egy függőleges, hengeres formájú, az alumínium-oxid rögzített ágyas töltetével ellátott oszlopba való adagolásával. Az oszlop egy bemenő nyílással rendelkezik, előnyösen a henger alján. Az alumínium-oxid lehet gömbalakú (a dörzsölés, kopás következtében nagyon kicsi a veszteség) vagy granulátum (szemcsék szabálytalan éllel). Az alumínium-oxid élete hosszabb, ha kisebb a részecskék mérete. Ez az eredmény független a használt alumínium-oxid formájától (golyó, kicsi henger, granulátum, stb.). Ezt eddig soha nem vizsgálták.

- 60 A továbbiakban itt megadott példák csak illusztr-

rálják a találmány szerinti eljárást, de semmiképpen nem korlátozzák a találmány oltalmi körét. A vizsgálatokban, a küszöbértéken túli szakadást (az abszorbens életének vége vagy „deaktivációs küszöbérték”) hagyományosan mértük azért, hogy egybeessen azzal a ponttal, melyben a kezelt monomerben lévő para-terc-butil-pirokatechin 2 p. p. m. értékkel egyenlő. Ez a határérték jóval elővigyázatosabb (óvatosabb) (sok polimer vegyület követelményeihez hozzátartozó szempont), mint az idézett japán közzétételi iratban szereplő határérték, ahol ez a küszöbérték 8 p. m.

1. példa

(összehasonlító vizsgálat)

Alumínium-oxid granulátumot – kereskedelemben ismert, „COMPALOX AN/V-850”-et, amit a Martinswerk GmbH, Bergheim (Németország), gyárt, és amelynek átlagmérete 5–10 mm – betöltünk egy 25 cm magas, 2,5 cm átmérőjű függőleges oszlopba. Ezután szobahőmérsékleten (20 °C) 12 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechin tartalmú sztirol monomert engedünk át rajta 6/óra térsebességgel (lineáris sebesség = 1,5 m/óra). A tisztítás csak 150 térfogat sztirol/l térfogat Al_2O_3 arányban lehetséges 1,04 nap alatt, azaz időben megelőzve a deaktivációs küszöbértéket. Az adatokat és eredményeket az 1. táblázat mutatja.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerinti körülmények alatt hajtottuk végre a vizsgálatot, de 1–3 mm szemcseméretű alumínium-oxidot alkalmaztunk, melynek kereskedelmi neve „COMPALOX AN/V-813”, ennek fajlagos felülete 170 m^2/g . A tisztítható sztirol mennyisége jóval nagyobb értékű 12,50 nap alatt (1800 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi Al_2O_3).

3. példa

A vizsgálatot a 2. példában leírt körülmények alatt végeztük, de a műveletnél 0,5/óra térsebességet alkalmaztunk (lineáris sebesség = 0,125 m/óra). A tisztítandó mennyiség: 4500 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi Al_2O_3 375 nap alatt.

4. példa

A vizsgálatot az 1. példában leírt körülmények alatt végeztük, de a felhasznált alumínium-oxid átlag szemcsemérete 0,5–2 mm volt és kereskedelmi neve „COMPALOX AN/V-802”. A tisztított sztirol mennyisége több, mint 2500 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid több, mint 17,36 nap alatt.

5. példa

(összehasonlító vizsgálat)

A vizsgálatokat a 2. példában leírt körülmények alatt végeztük, de jóval nagyobb térsebességnél (14/óra) (lineáris sebesség = 3,5 m/óra). A tisztított sztirol mennyisége 1,550 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid 4,61 nap alatt.

6. példa

A 2. példa szerinti alumínium-oxid granulátumot betöltöttük a 4,5 cm átmérőjű és 6 m magas oszlopba. 10 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechin tartalmú sztirol monomert 7,1/óra térsebességgel adagoltunk az oszlopba (lineáris sebesség = 42,6 m/óra). A tisztítható sztirol mennyiség 2200 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid volt 12,91 nap alatt.

7. példa

(összehasonlító vizsgálat)

A 2. példa szerinti alumínium-oxid granulátumot, melynek szemcsemérete 1–3 mm, betöltöttük a 4,5 cm átmérőjű és 3 m magas oszlopba. Ezután 10 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechint tartalmazó sztirol monomert 14/óra térsebességgel engedünk át rajta (lineáris sebesség = 42,0 m/óra). 1250 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid volt a tisztított mennyiség 3,72 nap alatt.

8. példa

(összehasonlító vizsgálat)

Gömbalakú alumínium-oxidot, melynek kereskedelmi neve „ALUMINE-ACTIVÉE A 2–5” és Rhone Poulenc (Franciaország) cég gyártmánya, részecskemérete 2–5 mm, betöltünk egy 6 m magas, 4,5 cm átmérőjű oszlopba. Ezután 9 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechint tartalmazó sztirol monomert 6,4/óra térsebességgel adagoltunk az oszlopba (lineáris sebesség = 38,4 m/óra). A betáplált mennyiség: 1200 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid 7,81 nap alatt.

9. példa

1,5–2,5 mm részecskeméretű és 270 m^2/g fajlagos felületű gömbalakú alumínium-oxidot, melynek kereskedelmi neve „ALUMINE ACTIVÉE A 1,5–2,5”, betöltöttünk 6 m magas, 4,5 cm átmérőjű oszlopba. Ezután 6,8/óra térsebességgel (lineáris sebesség = 40,8 m/óra) 9 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechin tartalmú sztirol monomert tápláltunk be az oszlopba. 13,4 nap alatt 2200 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid volt a tisztítható mennyiség.

10. példa

(összehasonlító vizsgálat)

6,4 mm szemcseméretű gömbalakú alumínium-oxidot, kereskedelmi néven Alcoa H151-et, mely az Alcoa Chemicals Division (Amerikai Egyesült Államok) cég gyártmánya, egy 25 cm magas, 28 mm átmérőjű oszlopba töltöttünk. Átlagosan 12 p. p. m. para-terc-butil-pirokatechint tartalmazó sztirol monomert 4/óra térsebességgel (lineáris sebesség = 1,0 m/óra) tápláltunk ezután az oszlopba. 1,56 nap alatt csak 150 térfogatnyi sztirol/l térfogatnyi alumínium-oxid volt a tisztítható mennyiség.

Minden példa adatait és eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Példa	1(*)	2	3	4	5(*)	6	7(*)	8(*)	9	10(*)
Al ₂ O ₃ formája	G	G	G	G	G	G	G	S	S	S
Al ₂ O ₃ 0-e (mm ²)	5–10	1–3	1–3	0,5–2	1–3	1–3	1–3	2–5	1,5–2,5	6,4
oszlop 0-e (cm)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	4,5	4,5	4,5	4,5	2,8
oszlop magasság (m)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	6	3	6	6	0,25
inhibitor (p. p. m.)	12	12	12	12	12	10	10	9	9	12
térsebesség (óra ⁻¹)	6	6	0,5	6	14	7,1	14	6,4	6,8	4,0
lineáris sebesség (m/óra)	1,5	1,5	0,125	1,5	3,5	42,6	42,0	38,4	40,8	1,0
tisztított sztirol (térf./térf.)	150	1800	4500	több mint 2500	1550	2200	1250	1200	2200	150
dezaktivációs küszöbér- ték (nap)	1,04	12,50	375	több mint 17,36	4,61	12,91	3,72	7,81	13,48	1,56

G = granulátum

S = gömbalakú

(*) összehasonlító

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás fenolos polimerizációs inhibitort tartalmazó sztirol és származékai mint monomer tisztítására alumí-
nium-oxid részecskéket tartalmazó, rögzített ágy felett
átvezetéssel a monomer térsebességének 0,5–7,5/óra kö-
zött értékekre és a monomer lineáris sebességének
0,125–45 m/óra értékekre való beállítása mellett, az-
zal jellemezve, hogy a tisztítási művelet során 0,5–
3,0 mm részecskeméretű alumínium-oxidot használunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,
hogy a lineáris sebességet 1,2–45 m/óra értékre állítjuk be.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, az-
zal jellemezve, hogy tisztítandó monomerként sztirolt
használunk.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, az-
zal jellemezve, hogy inhibitorként para-terc-butyl-pi-
ro-katechint használunk.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, az-
zal jellemezve, hogy az inhibitor mennyiségét 5–50 p.
p. m. értékre állítjuk be.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemez-
ve, hogy az inhibitor mennyiségét 5–15 p. p. m. értékre
állítjuk be.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy 150–270 m²/g fajlagos felületű
alumínium-oxidot használunk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy gömbalakú alumínium-oxid ré-
szecskéket használunk.