



Patent dodatkowy
do patentu: 48 660

Zgłoszono: 11. VII. 1966 (P 115 719)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. I. 1968

Kl. ^{316³} 30-c, 25/05

MKP C 08 d 1/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Wachniew, Stanisława Bania, Karol Handzlik

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji do produkcji syntetycznego kauczuku

1

Przedmiotem patentu nr 48 660 jest sposób wytwarzania aktywnego inicjatora kopolimeryzacji butadienu ze styrenem w produkcji syntetycznego kauczuku. Sposobem tym wysokoaktywny inicjator otrzymuje się przez uwodornienie terpentyny balsamicznej w obecności katalizatora niklowo-miedziowego, osadzonego na ziemi okrzemkowej, a uzyskany tą drogą półprodukt utlenia się powietrzem lub tlenem do zawartości 20—25% hydro-nadtlenków. Produkt utlenienia poddaje się zateżaniu przez odpędzenie z parą wodną częściowo nieprzereagowanego surowca. Uwodornienie terpentyny balsamicznej prowadzi się w temperaturze 180—200°C a utlenianie powietrzem uzyskanego produktu w temperaturze 100—105°C.

Niedogodność stosowania katalizatora według patentu nr 48 660 polega na wysokiej zawartości w nim metali, średnio 27,5%, a w szczególności niklu w ilości 22,5% w stosunku do masy katalizatora. Tak wysoka zawartość niklu w katalizatorze podraża koszty procesu wytwarzania inicjatora. Katalizator niklowo-miedziowy, osadzony na ziemi okrzemkowej jako nośniku, jest mało odporny na ścieralność podczas pracy, co powoduje jego rozdrabnianie i powstawanie ubytków w reaktorze. Inną niedogodność stanowi konieczność stosowania w technologii wysokich jakościowo gatunków terpentyny oraz mała wydajność aparatury stosowanej do uwodornienia terpentyny oraz do utleniania

2

produktów uwodornienia, ze względu na przyjęte zbyt niskie temperatury.

Proces utleniania produktów uwodornienia prowadzony w temperaturze 100—105°C wymaga długiego czasu, co pociąga za sobą konieczność stosowania aparatury o dużej pojemności. Czas przebywania produktu w aparaturze decyduje o jego jakości i stwierdzono, że im okres ten jest krótszy, tym mniej powstaje produktów ubocznych.

Okazało się, że surowcem do wytwarzania aktywnego inicjatora polimeryzacji może być poza terpentyną balsamiczną również terpentyna ekstrakcyjna lub frakcja pinenowa terpentyny siarczanowej. Surowce te są tańsze od terpentyny balsamicznej i łatwo dostępne, gdyż powstają jako produkty uboczne w niektórych procesach technologicznych.

W procesie uwodorniania tych związków wysoką aktywność oraz długą żywotność wykazał katalizator niklowo-miedziowo-chromowy otrzymany przez wytrącenie mieszaniny wodorotlenków i węglanów niklu, miedzi i chromu na kaolinie jako nośniku.

Kaolin odpowiednio rozdrobniony wypala się w temperaturze 1000°C. Równocześnie przygotowuje się mieszaninę azotanów niklu, miedzi i chromu w odpowiednich proporcjach. Do mieszaniny azotanów wprowadza się powoli gorący roztwór mieszaniny węglanu sodu i wodorotlenku sodu przy

intensywnym mieszaniu. Po wprowadzeniu roztworu strącającego dodaje się uprzednio przygotowany kaolin i wytrąconą mieszaninę poddaje się przemywaniu wodą. Z kolei wodę odsącza się, masę osusza i poddaje wyprażeniu w temperaturze 480–500°C. Tak przygotowany katalizator poddaje się redukcji wodorem w temperaturze 220–250°C. Łączna zawartość metali w katalizatorze wynosi 10–14%, a wzajemny stosunek niklu, miedzi i chromu ma się tak, jak 10:2,5:1.

Katalizator wytworzony opisanym sposobem odznacza się wysoką odpornością na ścieranie oraz nadaje się do ponownej aktywacji po częściowym wyczerpaniu.

Szczególnie korzystne wyniki uwodornienia terpentyn oraz wysoką wydajność aparatury uzyskuje się, prowadząc proces uwodornienia terpentyn według niniejszego wynalazku, w temperaturach 200–220°C. Podniesienie zakresu temperatur uwodornienia jest podyktowane własnościami katalizatora oraz tym, że w tej temperaturze uzyskuje się produkt o wysokiej jakości.

Stwierdzono, że proces utleniania produktów uwodornienia można przyspieszyć, jeśli reakcję tę prowadzi się w temperaturze 105–120°C. Uzyskuje się przez to skrócenie czasu utleniania średnio o 50%, co umożliwia stosowanie aparatury o mniejszej pojemności. W efekcie wydajność procesu utleniania jest większa a ilość produktów ubocznych zmniejsza się.

Według wynalazku terpentynę balsamiczną lub siarczanową, najkorzystniej o zawartości około 50% węglowodorów grupy pinenu oraz około 40% karenu, lub terpentynę ekstrakcyjną, najkorzystniej o zawartości około 60% węglowodorów grupy pinenu oraz około 30% karenu, lub frakcję α -pinenową, najkorzystniej o zawartości około 80% α -pinenu oraz około 15% β -pinenu i Δ -3-karenu, lub frakcję Δ -3-karenową, najkorzystniej o zawartości około 75% Δ -3-karenu i około 8% β -pinenu, poddaje się procesowi uwodornienia pod normalnym ciśnieniem w zakresie temperatur 200–220°C, w obecności katalizatora niklowo-miedziowo-chromowego osadzonego na kaolinie, a uzyskany tą drogą półprodukt, nie zawierający praktycznie podwójnych wiązań, utlenia się powietrzem lub tlenem w zakresie temperatur 105–120°C do zawartości 20–25% hydronadtlenków.

Utlenianie prowadzi się bez katalizatora lub w obecności typowego dla tego rodzaju reakcji katalizatora, a następnie za pomocą destylacji próżniowej, ewentualnie z parą wodną, odpędza się częściowo nieprzereagowany surowiec, który zwraca się do procesu. Końcowy produkt o zawartości około 50% mieszaniny hydronadtlenków terpenowych stanowi wysokoaktywny inicjator polimeryzacji przy produkcji syntetycznego kauczuku. Aktywność jego w procesach polimeryzacji jest równa aktywności hydronadtlenków para-mentanu lub pinanu, przy znacznie uproszczonej technologii produkcji.

Przykład I. Terpentynę balsamiczną lub szeroką jej frakcję zawierającą 55% węglowodorów

typu α - i β -pinenu oraz 37% Δ -3-karenu poddaje się pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 200–220°C uwodornieniu przy zastosowaniu specjalnego, wysokoaktywnego katalizatora niklowo-miedziowo-chromowego osadzonego na kaolinie jako nośniku, w ilości 70–120 g terpentyny/godzinę na jeden litr katalizatora, przy przepływie 150–250 l/godz. wodoru o stężeniu 85–95%. Katalizator powinien zawierać 8% niklu, 2% miedzi i 0,8% chromu, przy czym wzajemny stosunek niklu, miedzi i chromu powinien wynosić 10:2,5:1. Osadzanie tych metali na nośniku prowadzi się metodą wytrącenia ich w postaci mieszaných wodorotlenków i węglanów. Katalizator po nasyceniu praży się w temperaturze 480–500°C w obecności powietrza, następnie redukuje wodorem w temperaturze 220–250°C. Proces uwodornienia terpentyny prowadzi się w fazie parowej, przepuszczając mieszaninę par terpentyny i wodoru przez nieruchome złożo katalizatora. Otrzymany uwodorniony produkt nie zawiera praktycznie podwójnych wiązań, a jego liczba bromowa jest mniejsza niż 1.

250 g tak otrzymanego półproduktu poddaje się utlenieniu powietrzem w temperaturze 105–120°C do zawartości 20–25% hydronadtlenków. Stosuje się przepływ powietrza w ilości 10 l/godz. Czas utleniania wynosi około 5–10 godzin. Przez destylację próżniową z parą wodną przy ciśnieniu 10–80 mm Hg odpędza się taką ilość nieprzereagowanego surowca, aby uzyskać produkt końcowy o zawartości ponad 50% hydronadtlenków.

Przykład II. Terpentynę ekstrakcyjną, zawierającą 60% węglowodorów typu α i β -pinenu oraz 31% Δ -3-karenu poddaje się pod normalnym ciśnieniem uwodornieniu przy zastosowaniu katalizatora jak w przykładzie I.

250 g tak otrzymanego surowca poddaje się utlenianiu powietrzem w temperaturze 105–120°C do zawartości 20–25% hydronadtlenków. Stosuje się przepływ powietrza 8–10 l/godz. Czas utleniania wynosi około 10 godzin. Przez destylację próżniową z parą wodną przy ciśnieniu 10–80 mm Hg odpędza się taką ilość nieprzereagowanego surowca, aby uzyskać produkt końcowy o zawartości ponad 50% hydronadtlenków.

Przykład III. Frakcję α -pinenową zawierającą 80% α -pinenu oraz 15% β -pinenu i Δ -3-karenu poddaje się pod normalnym ciśnieniem uwodornieniu przy zastosowaniu katalizatora jak w przykładzie I.

250 g tak otrzymanego surowca poddaje się utlenianiu powietrzem w temperaturze 110–120°C do zawartości około 23% hydronadtlenków. Stosuje się przepływ powietrza 9–11 l/godz. Czas utleniania wynosi około 8 godzin. Przez destylację próżniową z parą wodną przy ciśnieniu 10–80 mm Hg odpędza się taką ilość nieprzereagowanego surowca, aby uzyskać produkt końcowy o zawartości minimum 50% hydronadtlenków.

Przykład IV. Frakcję Δ -3-karenową, zawierającą 75% Δ -3-karenu i 8% β -pinenu poddaje się pod normalnym ciśnieniem uwodornieniu przy zastosowaniu katalizatora jak w przykładzie I.

250 g tak otrzymanego surowca poddaje się

utlenianiu w temperaturze 105—120°C do zawartości około 20—25% hydronadtlenków. Stosuje się przepływ powietrza w ilości 10—11 l/godz. Czas utleniania wynosi około 7—8 godzin. Przez destylację próżniową z parą wodną przy ciśnieniu 10—80 mm Hg. odpędza się taką ilość nieprze-

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji do produkcji syntetycznego kauczuku przez uwodornienie a następnie utlenianie terpenów do hydronadtlenków według patentu nr 48660, **znamienny tym**, że terpentyne balsamiczną lub siarczanową, najkorzystniej o zawartości około 50% węglowodorów grupy pinenu oraz około 40% karenu, lub terpentyne ekstrakcyjną, najkorzystniej o zawartości około 60% węglowodorów grupy pinenu oraz około 30% karenu lub frak-

cję α -pinenową, najkorzystniej i zawartości około 80% α -pinenu oraz około 15% β -pinenu i Δ -3-karenu lub frakcję Δ -3-karenową, najkorzystniej o zawartości około 75% Δ -3-karenu i około 8% β -pinenu poddaje się uwodornieniu pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 200—220°C w obecności katalizatora nikłowo-miedziowo-chromowego, osadzonego na kaolinie, a następnie utlenianiu tlenem powietrza lub czystym tlenem w temperaturze 105—120°C do zawartości 20—25% hydronadtlenków i z otrzymanego produktu oddestylowuje się nieprzereagowany surowiec do uzyskania produktu końcowego, zawierającego ponad 50% hydronadtlenków.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces uwodornienia prowadzi się w obecności katalizatora nikłowo-miedziowo-chromowego, osadzonego na kaolinie, w którym wzajemny stosunek niklu, miedzi i chromu wynosi 10:2,5:1, zaś łączna zawartość tych metali w katalizatorze wynosi 10—14%.