

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50922

Patent dodatko-
wy do patentu _____

Zgłoszono: 01. IX. 1962 (P 99 611)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. IV. 1966

Kl.

64, 5/02
394, 2500

MKP

C 08 f 5/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Kazimierz Frączek, mgr inż. Teresa
Tęcza, doc. dr Zygmunt Lisicki, mgr inż. Jerzy
Polaczek, mgr inż. Konrad Pytlik

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania żywic kumaronowo—indenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jasnych żywic kumaronowo-indenowych o małej dyspersji ciężarów cząsteczkowych i jednorodnych własnościach fizycznych z surowców koksochemicznych i petrochemicznych przy użyciu ciekłych katalizatorów, zwłaszcza takich jak kwas siarkowy i kompleksy chlorku z węglowodorami aromatycznymi.

Według znanych dotychczas sposobów, żywice kumaronowo-indenowe wytwarza się zazwyczaj w ten sposób, że odpirydynowaną i ofenolowaną oraz odwodnioną przy pomocy 70%-go kwasu siarkowego frakcję kumaronowo-indenową o zawartości około 30% składników żywicotwórczych wprowadza się jednorazowo do polimeryzatora, zaopatrzonego w wężownicę chłodzącą i mieszało a następnie dodaje stopniowo katalizator.

Ponieważ reakcja polimeryzacji jest silnie egzotermiczną reakcją łańcuchową i przebiega z bardzo dużą szybkością, temperatura mieszaniny reakcyjnej szybko wzrasta. Stężenie monomerów w mieszaninie reakcyjnej maleje aż do osiągnięcia stężenia końcowego, określonego ilością wprowadzonego katalizatora oraz składem mieszaniny. Na skutek częstego przekraczania dopuszczalnej temperatury oraz długiego czasu polimeryzacji zachodzą reakcje uboczne, które powodują pogorszenie zabarwienia żywicy.

Po zakończeniu polimeryzacji oddziela się katalizator wraz z niektórymi produktami jego ubocznego działania przez odstawanie połączone zwykłe ze zraszaniem wodą bez mieszania a następnie neutralizuje się kwaśny roztwór żywicy stężonymi roztworami wodorotlenków alkalicznych w periodycznym mieszalniku. Z powodu obecności w mieszaninie poreakcyjnej związków powierzchniowo-czynnych, zwłaszcza sulfokwasów, tworzących się przy stosowaniu kwasu siarkowego jako katalizatora tworzą się w czasie neutralizacji uporczywe emulsje, których dokładne rozdzielanie nawet przy stosowaniu długich czasów odstawania jest niemożliwe i powoduje pozostawienie śladów katalizatora w neutralizowanym polimeryzacie.

2

Oprócz tego w roztworze żywicy pozostają zemulgowane znaczne ilości alkaliów i soli. Otrzymane z takiego roztworu żywice są mętne i posiadają wysoką zawartość popiołu przekraczającą nawet 1%. Również inne znane metody neutralizacji stałymi węglanami i tlenkami alkalicznymi, lub ziemią Fullera, ze względu na małą efektywność ich działania nie zapewniają dokładnego oddzielania substancji kwaśnych, których obecność powoduje ciemnienie żywicy w procesie odpędowej destylacji rozpuszczalnika z roztworu żywicy. Żywice otrzymywane według podanych metod stanowią mieszaninę polimerów o dużym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych składających się z dimerów, trimerów aż do dwudziestomerów, ponieważ tem-

peratura reakcji i stężenie monomerów ulega zmianie w czasie. Posiadają one niezadowalającą rozpuszczalność w olejach mineralnych oraz benzynie, na skutek dużej różnicy rozpuszczalności poszczególnych polimerów o różnym stopniu polimeryzacji. Temperatury mięknięcia tych żywic są niskie i np. kwasu siarkowego wahają się w granicach 50—70°C. Oczywiście nawet nie może być mowy o otrzymywaniu żywic o z góry ustalonej temperaturze mięknięcia.

Wszystkie podane wyżej wady eliminuje sposób według wynalazku polegający na polimeryzacji w przepływającym strumieniu dwufazowej mieszaniny katalizatora i surowca, przy stałym w czasie stężeniu monomerów i w stałej, określonej temperaturze reakcji, którą w zależności od żądanej temperatury mięknięcia żywicy, rodzaju katalizatora oraz gatunku surowca reguluje się szybkością przepływu dwufazowej mieszaniny katalizatora i surowca, przez chłodzony reaktor. Najlepsze wyniki uzyskuje się, jeżeli czas polimeryzacji nie przekracza 30 min. Z otrzymanego produktu usuwa się katalizator, zaś w końcu produkt oczyszcza się i wydziela z roztworu przez destylację z parą wodną. Najkorzystniej jest, jeżeli główną część katalizatora usuwa się przez dekantację, a polimerizat neutralizuje dwustopniowo, najpierw przy użyciu adsorberów stałych, takich jak ziemie odbarwiające, które usuwają zawarte w surowcu i powstałe w czasie polimeryzacji związki powierzchniowo-czynne, a następnie za pomocą rozcieńczonych wodorotlenków lub węglanów alkalicznych.

W stosunku do opisanych dotychczas metod otrzymywania żywic kumaronowo-indenowych, sposób będący przedmiotem wynalazku zapewnia wytwarzanie żywicy o ustalonej z góry temperaturze mięknięcia, dzięki możliwości regulacji temperatury polimeryzacji w dużym zakresie oraz utrzymywania temperatury i stężenia monomerów podczas procesu na stałym poziomie. Dzięki temu otrzymuje się produkty o małej dyspersji ciężarów cząsteczkowych, zawierające polimery o zbliżonym stopniu polimeryzacji i jednorodnych właściwościach fizycznych, co powoduje, że otrzymane żywice w odróżnieniu od żywic otrzymywanych dotychczasowymi metodami wykazują pełną rozpuszczalność w olejach mineralnych.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku dwustopniowej neutralizacji w podanej wyżej kolejności dwu operacji umożliwia dzięki uniknięciu emulgowania się roztworów alkalicznych w roztworach żywicy znaczne zmniejszenie zawartości popiołu w produktach oraz skrócenie czasu trwania operacji, które obok zwiększenia przepustowości aparatury wpływa dodatnio na ograniczenie powstawania, tworzących się w podwyższonych temperaturach barwnych połączeń, pozostających w żywicy. Wytworzone sposobem według wynalazku żywice kumaronowo-indenowe odznaczają się małym rozrzutem ciężarów cząsteczkowych, pełną rozpuszczalnością w olejach mineralnych, jasnością powyżej 401 wg skali dwuchromianowej (DIN) oraz zawartością popiołu poniżej 0,1%. Ży-

wice otrzymane przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora, mają temperatury mięknięcia w granicach 50—110°C, a przy użyciu kompleksów chlorku glinu oraz innych katalizatorów typu Friedel-Craftsa 100—180°C w zależności od temperatury polimeryzacji.

Sposób według wynalazku jest przydatny dla surowców zawierających związki żywicotwórcze takie jak styren, inden, kumaron, ich homologi i inne, wydzielonych z benzolu surowego, smoły węglowej oraz pozostałości po pirolizie ropy naftowej lub jej frakcji. Jako katalizatory mogą być stosowane oprócz kwasu siarkowego i kompleksów chlorku glinu z węglowodorami również kompleksy fluorku boru z eterem, fenolem, kwasem octowym, anizolem i alkoholem etylowym, czterochlorek cyny, oraz bezwodny ciekły fluorowodór.

Wynalazek został bliżej zilustrowany w następującym przykładzie.

Przykład. Frakcję kumaronowo-indenową z oleju karbolowego o zakresie wrzenia 126°C do 200°C, zawierającą 0,9% styrenu, 6,3% kumaronu, 20,8% indenu, 7,5% metylokumaronów i 2,0% metyloindenów podaje się z szybkością 40 kg/godzinę do dolnej części emaliowanego przepływowego polimeryzatora o pojemności 3 l, zaopatrzonego w szybkoobrotowe mieszadło. Do polimeryzatora doprowadza się równocześnie z frakcją 96%-owy kwas siarkowy z szybkością 0,8 kg/godzinę, utrzymując przy pomocy samoczynnego układu regulacji temperaturę reakcji na wysokości 30±0,5°C. Z górnej części polimeryzatora odbiera się w sposób ciągły kwaśny polimerizat, który po oddzieleniu głównej ilości katalizatora w przepływowym emaliowanym odstańniku neutralizuje się dwustopniowo ziemiami odbarwiającymi o składzie: SiO₂ — 84,25%, P₂O₅ — 5,92%, CaO — 0,40%, MgO — 1,78%, wilgoć — 5,15% na filtrze próżniowym i 5%-wym roztworem węglanu sodu w instalacji typu odstożnik — mieszalnik. Ze zneutralizowanego polimerizatu wydziela się na drodze destylacji odpędowej z parą wodną żywicę o temperaturze mięknięcia 92°C według Krämer-Sarnowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic kumaronowo-indenowych o małej dyspersji ciężarów cząsteczkowych oraz określonej ustalonej temperaturze mięknięcia przez polimeryzację surowców kosochemicznych i petrochemicznych, zawierających związki żywicotwórcze takie jak styren, kumaron, inden ich metylowe homologi i inne, w obecności ciekłych katalizatorów, zwłaszcza takich jak kwas siarkowy i (lub) kompleks chlorku glinu, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w przepływającym strumieniu dwufazowej mieszaniny katalizatora i surowca przy stałym w czasie stężeniu monomerów i w stałej temperaturze, którą reguluje się w szczególności szybkością przepływającego strumienia dwufazowej mieszaniny katalizatora i surowca

przez chłodzony reaktor, zaś z otrzymanego produktu usuwa się katalizator, a w końcu produkt oczyszcza się i wydziela z roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w czasie nie przekraczającym 30 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator usuwa się dwustopniowo, najpierw

na adsorbentach stałych a następnie za pomocą rozcieńczonych roztworów wodorotlenków lub węglanów alkalicznych.

- 5 4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako adsorbenty stałe stosuje się ziemie odbarwiające w celu usunięcia z roztworu żywicy zawartych w surowcu i powstałych w czasie polimeryzacji związków powierzchniowo-czynnych.