



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219618
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 43/00

(22) Přihlášeno 19 11 80
(21) (PV 7834-80)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)

Autor vynálezu

JEŘÁBEK KAREL ing. CSc., BERÁNEK LUDVÍK ing. CSc., SETÍNEK KAREL
ing. CSc., PRAHA, DAVÍDEK BRANISLAV ing., HRADEC KRÁLOVÉ,
ČERVINKA MAX ing. CSc., PARDUBICE, ŠREJBER JOSEF, HOMOLA
VÍTĚZSLAV ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob čištění ionexových katalyzátorů

1

2

Způsob čištění ionexových katalyzátorů tak, že se ionex hydraulicky třídí ve vodě, vodném roztoku nebo v organickém rozpouštědle za účelem odstranění prachových částic. K odstranění nežádoucích nízkomolekulárních složek se ionex vyluhuje organickým rozpouštědlem za zvýšené teploty nebo se převede několikanásobně z cyklu kovového nebo amonného kationtu na H^+ -formu. K odstranění stopových množství kovů se zpracuje nejprve vodným roztokem komplexotvorných činidel a potom se převede do H^+ -cyklu.

Vynález se týká způsobu čištění ionexů, které se používají jako katalyzátory v procesech organické technologie.

Ionexy, především katexy, jsou v organické chemii velice často s výhodou používány pro katalytické ovlivnění nejrůznějších reakcí, probíhajících v kapalně nebo v parní fázi. Z průmyslových realizací lze uvést především kondenzaci fenolů s ketony za vzniku bisfenolů, jak je uvedeno například v popisu vynálezu k čs. AO č. 186 460 nebo 179 824, v patentech SSSR č. 147 591 a 178 825, v polských patentech č. 94 770, 96 346, 96 332, v rumunských patentech č. 49 138, 65 066, v evropském patentu č. 1 863, v DAS č. 2 830 174, 2 830 175, v patentech USA č. 3 049 568, 3 049 569 a dalších. Průmyslově je realizována též alkylace fenolu uhlovodíky, viz například polské patenty č. 93 812, 97 840 a 104 185, esterifikace kyseliny akrylové (jap. pat. č. 8 031 046), tvorba etherů (NSR pat. č. 2 801 793) a další technologie.

Při zahajování reakce s novou náplní ionexového katalyzátoru v reaktoru se zpravidla vyskytuje řada potíží. Protékající reakční směs unáší drobnější částice ionexu a především vyluhuje nízkomolekulární složky polymerní hmoty, které jsou v malém množství v ionexu vždy přítomny. Protože i tyto nízkomolekulární fragmenty obsahují kyselé sulfoskupiny, může jejich přítomnost při dalším zpracování reakční směsi zhoršovat kvalitu výsledného produktu nebo případně i jeho zpracovatelnost. Katex, dodaný výrobcem, je kontaminován stopovým množstvím různých, především těžkých kovů, například olova, arzenu, antimonu, železa apod., které zpravidla podstatně snižují rychlost reakcí, probíhajících za katalýzy ionexy. Analýzami bylo prokázáno, že stopová množství těchto kovů nelze odstranit promytím katexu kyselinami, jak je běžně prováděno při převádění katexů do kyselého cyklu. Pro získání účinného ionexového katalyzátoru je tedy nutné připravit ionex prostý vyplavitelných i vyloužitelných podílů při dosažení maximální počáteční katalytické aktivity.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že požadovaného účinku na zvýšení kvality ionexového katalyzátoru lze dosáhnout odstraněním nízkomolekulárních podílů loužením vhodnými rozpouštědly nebo vícenásobným převedením katexu mezi kyselou a Na^+ -formou a odstraněním těžkých kovů rafinací katexu vodným amoniakem nebo vhodným komplexotvorným činidlem, například roztokem kyseliny vinné, vinnanu amonného, sirnatanu sodného apod. a následujícím převedením do H^+ -formy.

Podstata způsobu čištění ionexových katalyzátorů spočívá podle vynálezu v tom, že se ionex hydraulicky třídí ve vodě, vodném roztoku silných kyselin nebo zásad nebo jejich solí, popřípadě ve vodném roztoku komplexotvorných činidel nebo v organické

kém rozpouštědle jako fenoly, ketony nebo alkoholy, popřípadě za zvýšené teploty a/nebo se několikanásobně převede z cyklu kovového nebo amonného kationtu na H^+ -formu a/nebo se před převedením na H^+ -formu působí na katex vodným roztokem komplexotvorných činidel, výhodně amoniakem, kyselinou vinnou, vinnanem amonným nebo sirnatanem sodným.

Výhodou způsobu čištění ionexových katalyzátorů podle vynálezu je, že při použití nových náplní jednak odpadá unášení drobnějších částic ionexu a jednak vyluhování nízkomolekulárních složek polymerní hmoty protékající reakční směsí.

Vyluhování kyselých podílů z katexu bylo ověřeno porovnáním loužitelnosti několika různých druhů ionexů. Pro jednoduchost byly pokusy prováděny pouze s čistým fenolem jakožto reprezentantem činidel se značnou rozpouštěcí schopností. Bylo postupováno následujícím způsobem:

10 g katexu bylo přelito 100 ml fenolu a mícháno ve vodní lázni při 90°C po dobu 3 hodin. Poté byla směs zředěna 100 ml methanolu, aby se předešlo zatuhnutí, ionex byl odfiltrován a filtrát doplněn na objem 200 ml methanolem. Kyselost výluhů pak byla zjištěna titrací alikvotního podílu (ve většině případů 50 ml) roztokem NaOH [$c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ molu/l}$].

Průběh titrace byl sledován potenciometricky. Výsledky vyjádřené jako miliekvivalenty kyselosti vyloužitelné z jednoho gramu ionexu jsou uvedeny v následující tabulce. Pokusy byly prováděny se silně kyselými katexy na bázi styrendivinylnbenzenových kopolymerů, které byly vyrobeny různými výrobci.

TABULKA

Ionex	Kyselost loužitelná za horka fenolem, mekv/g
Vzorek I	0,0153; 0,0156
Vzorek II	0,0683; 0,0592
Vzorek III	0,0452
Vzorek IV	0,0662

Výběr porovnávaných ionexů zahrnoval ionexové katalyzátory tuzemské výroby a ionexy zahraniční výroby. Jednak ionex doporučený v patentové literatuře jako katalyzátor syntézy dianu a jednak makroretikulární katex doporučený výrobcem jako katalyzátor pro organické syntézy. Reprodukovatelnost stanovení byla ověřena u prvních dvou katexů. Z ověřovaných katexů poskytují nejmenší výluh katex připravený podle čs. AO 191 785. Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

10 g silně kyselého makroretikulárního katexu na bázi styrendivinylnbenzenového

kopolymeru tuzemské výroby s obsahem 8 % divinylbenzenu bylo přelito 100 ml acetonu a mícháno za laboratorní teploty 3 hodiny. Ionex byl odfiltrován a filtrát doplněn na objem 100 ml čistým acetonem. Z tohoto množství pak byl odebrán alikvotní podíl k titraci. Kyselost výluhu byla 0,190 mekv/g [vztaženo opět na jeden gram katexu]. Pro kontrolu byl proveden výluh horkým fenolem postupem uvedeným dříve a nalezen výluh 0,013 mekv/g.

Příklad 2

10 g silně kyselého katexu na bázi styren-divinylbenzenového kopolymeru tuzemské výroby s obsahem 8 % divinylbenzenu bylo zpracováno postupem uvedeným v příkladu 1. Byl nalezen výluh 0,039 mekv/g, kontrolní výluh fenolem byl 0,008 mekv/g.

Příklad 3

10 g silně kyselého makroretikulárního katexu na bázi styrendivinylbenzenového kopolymeru tuzemské výroby s obsahem 8 procent divinylbenzenu bylo extrahováno v Sohletově přístroji náplní 250 ml acetonu po dobu 3 hodin. Po titraci byly odebrány alikvotní podíly z extraktu doplněného na 250 ml. Byl nalezen výluh 0,231 mekv/g, kontrolní výluh extrahovaného katexu fenolem byl 0,003 mekv/g.

Příklad 4

10 g katexu jako v příkladu 2 bylo zpracováno uvedeným postupem jako v příkladu 3. Výluh v acetonu byl 0,050 mekv/g, následný kontrolní výluh fenolem byl 0,004 mekv/g.

Příklad 5

10 g katexu podle příkladu 1 bylo přelito 100 ml fenolu a mícháno 3 hodiny při 90 °C,

výluh byl nalezen 0,592 mekv/g, následný kontrolní výluh fenolem byl 0,028 mekv/g.

Příklad 6

10 g katexu podle příkladu 2 bylo zpracováno postupem uvedeným v příkladu 5. Byly nalezeny výluhy 0,0156 mekv/g a 0,006 mekv/g.

Příklad 7

10 g katexu podle příkladu 1 bylo převedeno do Na⁺-formy roztokem uhličitanu sodného [c(Na₂CO₃) = 1 mol/l] a potom převedeno do H⁺-formy roztokem kyseliny chlorovodíkové. Tento převod byl ještě jednou opakován, takže obě iontové formy byly v tomto příkladu vystřídány celkem 3×. Nakonec byl ionex promyt destilovanou vodou do ztráty reakce na chloridy. Analytická kontrola množství kyselých látek vymytých z ionexu nebyla v tomto případě možná. Při kontrolním loužení horkým fenolem byl výluh 0,005 mekv/g.

Příklad 8

10 g katexu podle příkladu 2 bylo zpracováno postupem uvedeným v příkladu 7. Při kontrolním loužení horkým fenolem byl nalezen výluh 0,005 mekv/g.

Příklad 9

50 g katexu podle příkladu 2 bylo rozplaveno ve skleněné trubici vodou proudící lineární rychlostí 28 až 30 m/h, čímž byly odstraněny prachové a defektní částice ionexu. 40 g takto vytříděného katexu bylo potom zpracováno postupem podle příkladu 7. Při síťové analýze takto upraveného katexu byly nalezeny ve srovnání s původním ionexem následující podíly frakcí různých velikostí částic:

Frakce	Kyselý katex [jako v příkladu 2]	
	tříděný	netříděný
nad 1,0 mm	12,4 %	11,8 %
0,80 až 1,0 mm	10,1 %	12,2 %
0,71 až 0,80 mm	3,7 %	4,6 %
0,63 až 0,71 mm	20,3 %	20,6 %
0,50 až 0,63 mm	17,5 %	11,8 %
0,40 až 0,50 mm	17,5 %	18,7 %
0,31 až 0,40 mm	11,5 %	11,5 %
0,20 až 0,31 mm	2,8 %	5,0 %
pod 0,20 mm	0,5 %	2,7 %
ztráty	3,7 %	1,1 %

Z výsledku síťové analýzy vyplývá, že hydraulickou klasifikací došlo k podstatnému snížení podílu částic pod 0,3 mm, které při zahájení reakce jsou přednostně vyplavovány do technologického systému a znečišťují první operace produktu.

Pro ověření funkce ionexového katexu zpracovaného postupem podle vynálezu bylo použito jako modelové reakce kondenzace fenolu s acetonem za přítomnosti silně kyselého katexu vzhledem k tomu, že reakční produkt 2,2'-bis(4-hydroxyfenyl)propan, tzv. dian, je velice citlivý při izolaci z reakční směsi na přítomnost kyselých složek. Reakce byla prováděna v izotermním reaktoru při nástřiku reakční směsi fenolu s acetonem v molárním poměru 8:1 při teplotě 70 °C, zatížení katexu 3,3 g reakční směsi/g katexu a při lineární rychlosti reakční

směsi 0,76 m/h a toku zdola nahoru. Katex byl vždy částečně zneutralizován 2-aminoethanthiolem.

Z reakční směsi prošlé katexovým ložem byly odebírány v krátkých časových intervalech vzorky 130 až 140 ml a z nich oddestilováním těkavých podílů včetně fenolu za vakua byl izolován dian včetně vedlejších produktů, vzniklých při reakci. Obsah jednotlivých složek byl stanovován plynovou chromatografií metodou popsanou v práci J. Parýzková, D. Šnobl, P. Matoušek: Chemický průmysl, **29/54**, 30—34 [1979]-1. Nyní bylo zjištěno, že za přítomnosti kyselých složek při izolaci se dian částečně rozkládá na řadu vedlejších produktů, z nichž jedna z doposud neidentifikovaných složek je označována jako látka „9“.

Průběh reakce na silně kyselém neupraveném katexu na bázi styrendivinylbenzenového kopolymeru s obsahem divinylbenzenu 8 %.

Čas (h)	Analýza dianu (% hm.)		
	dian	„9“	vedlejší produkty celkem
4	81,75	2,98	18,28
6	88,40	1,37	11,66
8	91,47	0,35	8,55
10	90,20	0,90	9,82
24	91,32	0,59	8,71
50	92,17	0,34	7,86
80	92,92	0,17	7,57
100	93,04	0,05	7,06
170	93,64	—	6,50
240	93,57	—	6,47

Průběh reakce na katexu připraveném v příkladu č. 9:

Čas (h)	Analýza dianu (% hm.)		
	dian	„9“	vedlejší produkty celkem
4	89,93	0,64	10,11
6	91,76	0,20	8,28
8	92,66	—	7,39
10	93,00	—	7,41
25	92,16	0,07	7,88
80	93,02	—	7,03
170	92,91	—	7,10
240	93,56	—	6,48

Kondenzační reakce acetonu a fenolu za vzniku dianu byla též použita na ověření rafinace katexu odstraňující stopová množství kovů vzhledem k tomu, že rychlost této kondenzační reakce je enormně ovlivňována přítomností stopových množství kovů v ionexu. U různě upravených ionexů byla proměřována reakční rychlost tvorby dianu v průtokovém trubkovém mikroreaktoru při 70 °C, s reakční směsí fenolu a acetonu v molárním poměru 8:1. Všechny testované ionexy byly předem modifikovány neutralizací 15 % kyselých aktivních skupin merkaptotoethylaminem.

Příklad 10

Podle čs. AO č. 191 785 byl připraven katex, přičemž základní kopolymer byl sulfonován v laboratorní skleněné aparatuře. Protože tento katex nemohl být při přípravě kontaminován kovy, lze jeho aktivitu považovat za referenční a maximální hodnotu (viz tab. dále).

Příklad 11

Stejný kopolymer jako v příkladu 10 byl sulfonován provozně, přičemž kotle použité

pro ředění reakční směsi po sulfonaci byly vyloženy olovem. Katalytická křivka tohoto ionexu je nižší než u katexu v příkladu 10 (viz tab.).

Příklad 12

15 g ionexu z příkladu 11 bylo v kolonce promyto cca 200 ml 10% kyseliny chlorovodíkové a potom promýváno destilovanou vodou do ztráty reakce na Cl^- . Jak je vidět z hodnot uvedených v tabulce, touto operací se aktivita ionexu oproti příkladu 11 nezvýšila.

Katalyzátor	Zatížení katalyzátoru (g kat. h)/mol acetonu	Konverze acetonu %
příklad 10	65	43
	90	48
	130	53
příklad 11	65	39
	90	44
	130	48
příklad 12	65	39
	90	43
	130	48
příklad 13	65	44
	90	48
	130	53

Z výsledků uvedených kontrolních pokusů je patrné zlepšení funkce ionexového katalyzátoru pro zpracování postupem podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění ionexových katalyzátorů vyznačený tím, že se ionex hydraulicky třídí ve vodě, vodném roztoku silných kyselin nebo silných zásad nebo jejich solí, popřípadě ve vodném roztoku komplexotvorných činidel nebo v organickém rozpouštědle jako fenoly, ketony nebo alkoholy, popřípadě za zvýšené teploty a/nebo se několikaná-

Příklad 13

15 g ionexu z příkladu 11 bylo v kolonce promyto nejprve 200 ml 13% roztoku hydroxidu amonného a potom 200 ml 10% kyseliny chlorovodíkové. Následovalo promytí destilovanou vodou do ztráty reakce na Cl^- . Z dat tabulky je vidět, že takto rafinovaný katex nabyl aktivity stejné, jako v případě přípravy v nekovové aparatuře v příkladu 10.

sobně převede z cyklu kovového nebo amonného kationtu na H^+ -formu a/nebo se před převedením na H^+ -formu působí na katex vodným roztokem komplexotvorných činidel, výhodně amoniakem, kyselinou vinnou, vinnanem amonným nebo sirnatanem sodným.