

CO81 1128



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45455

64, 1/28
Kl. 39 - ~~6, 25/51~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Sposób stabilizowania rozpuszczalnych metaloorganicznych katalizatorów

Patent trwa od dnia 15 marca 1960 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania rozpuszczalnych katalizatorów utworzonych przez reakcję związku o wzorze AlR_2X , w którym R oznacza grupę alkilową, aryłową lub alkiloaryłową, a X oznacza atom chlorowca ze związkiem MY, w którym Y oznacza anion, a M oznacza metal z grupy VIII, układu periodycznego. Takie katalizatory stosuje się w polimeryzacji sprzężonych dwuolefin, w szczególności 1,3-butadienu.

Jak wiadomo, do polimeryzowania butadienu do 1,4 — cis polimeru stosuje się korzystnie katalizatory rozpuszczalne w węglowodorach, otrzymane przez reakcję rozpuszczalnej soli kobaltowej lub związku kompleksowego np. $CoCl_2 - 2C_5H_5N$, w którym C_5H_5N oznacza pirydynę, z jednohalogenkiem dwualkiloglinu np. $Al(C_2H_5)_2Cl$. Produkt reakcji jest doskonale rozpuszczalny np. w benzenie, przy czym otrzymane roztwory są przezroczyste, jasno-żółte.

Jednakże roztwory te są nietrwałe i po kilku godzinach w temperaturze pokojowej wydzielają się z roztworów czarny produkt stały, wskutek czego stopniowo tracą one swą aktywność.

Na trwałość kompleksów katalitycznych wpływa bardzo temperatura; np. katalizator wytworzony w temperaturze $50^\circ C$ brunatnieje w czasie wytwarzania i traci swą aktywność prawie natychmiast; jeśli jest wytworzony w temperaturze $30-35^\circ C$ pozostaje trwały w ciągu paru minut, zaś wytworzony i utrzymywany w temperaturze pokojowej lub niższej traci zupełnie swą aktywność katalityczną dopiero po 12 godzinach.

To zjawisko wzrasta, jeśli katalizator wytwarza się w naczyniu metalowym, w szczególności jeśli posiada ono szorstką skorodowaną powierzchnię. Zwierciadlana lub conajmniej starannie wygładzona metalowa powierzchnia ma nieznaczne działanie, podczas gdy szorstkie

ściany wywołują bardzo szybko, już po paru minutach, zmianę w roztworze katalizatora. Np. polimeryzacja butadienu za pomocą rozpuszczalnych katalizatorów nie zachodzi lub występuje tylko z bardzo małą szybkością, jeśli prowadzi się ją w znany sposób w żelaznym autoklawie, którego wewnętrzną powierzchnię uczyniono szorstką przez płaskowanie. Stosując te same produkty wyjściowe, reakcja zachodzi normalnie, z całkowitą konwersją, jeśli prowadzi się ją w tym samym autoklawie, który poprzednio wypolerowano.

Wpływ ten jednak jest niewielki, jeśli katalizator jest stosowany w procesach laboratoryjnych, w których ściany autoklawu można wypolerować i czas, od tworzenia się kompleksu katalitycznego do wprowadzenia monomeru do układu reakcyjnego jest rzędu paru minut.

W przypadku ciągłej polimeryzacji w skali przemysłowej czas od wytworzenia do zastosowania katalizatora jest oczywiście dłuższy, zaś katalityczny związek kompleksowy musi przejść przez rury, których wewnętrznej powierzchni nie można wygładzić. Wszystko to wywołuje znaczne zmiany w stanie katalizatora, który nieraz dochodzi do reaktora do polimeryzacji w stanie całkowicie nieaktywnym.

Stwierdzono, że można uniknąć tych zmian w stanie katalizatora, jeśli katalizator wytwarza się w obecności małych ilości dwuolefin.

Sposób według wynalazku polega na dodawaniu dwuolefin do katalizatora natychmiast po wytworzeniu go do jednego lub drugiego ze składników katalizatora w trakcie jego wytwarzania, np. do roztworu związku metaloorganicznego lub związku kompleksowego metalu z grupy VIII.

Mała ilość dodanej dwuolefiny, np. 1,3-butadienu, stabilizuje katalizator do takiego stopnia, że zachowuje on swą początkową aktywność przez dłuższy okres czasu, nawet w ciągu kilku dni.

Aktywność katalizatora można przedłużyć przez przechowywanie roztworu w pomieszczeniu chronionym przed światłem oraz w niższej temperaturze. Na ogół w temperaturze 20°C stabilizowany katalizator zachowuje swą aktywność w ciągu dostatecznie długiego czasu, dla normalnych wymagań.

Dłuższą aktywność katalizatora, aż do kilku dni, można osiągnąć, gdy przechowuje się go w temperaturach poniżej 10°C.

Ilość dwuolefiny, wymagana do stabilizacji,

jest bardzo mała, rzędu około 50—200 moli na mol metalu z grupy VIII, zawartego w katalizatorze.

Większe ilości można stosować bez niebezpieczeństwa, lecz nie są konieczne. Stosowana jako stabilizator dwuolefina nie musi być tą dwuolefiną, która ma być polimeryzowana, lecz korzystnie gdy jest nią.

Katalizator stabilizowany sposobem według wynalazku można przechowywać i stosować w niepolerowanych metalowych naczyniach, pod warunkiem że zostaną one dokładnie osuszone.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. W uprzednio oczyszczonej i wysuszonej kolbie pojemności 6000 cm³, z której usunięto powietrze, zaopatrzonej w mieszadło i w łaźnię z termostatem, o temperaturze 14°C wytwarza się w sposób następujący 5000 cm³ katalitycznego roztworu, zawierającego 166,5 milimoli $Al(C_2H_5)_2Cl$ i 0,52 milimoli $CoCl_2 \cdot 2C_5H_5N$:

515 cm³ roztworu benzenowego, zawierającego 1 milimol $CoCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ na litr dodaje się powoli w ciągu 10—12 minut w temperaturze 14°C, podczas mieszania do 4485 cm³ roztworu benzenowego, zawierającego 37 milimoli $Al(C_2H_5)_2Cl$ na litr

1000 cm³ utworzonego roztworu wlewa się natychmiast do starannie oczyszczonego, wysuszonego i opróżnionego z powietrza autoklawu ze stali nierdzewnej o pojemności 2000 cm³, zaopatrzonego w mieszadło i w łaźnię z termostatem. Natychmiast po tym wprowadza się 100 g butadienu „rubber grade”. Wszystko razem miesza się w ciągu 3 godzin, podczas gdy temperaturę wewnętrzną nastawia się na 16°C. Po zakończeniu procesu autoklaw otwiera się i lepki roztwór polibutadienu usuwa się, polimer wytrąca się za pomocą 500 cm³ metanolu i suszy w próżni, w temperaturze 50°C.

Otrzymuje się 93 g suchego polimeru, posiadającego następujące właściwości:

Cieźar cząsteczkowy wiskozymetryczny 480.000

Analiza w podczerwieni:

trans — 1,4	2,9%
1,2	3,5%
cis — 1,4	93,6%

Jeśli powyższy roztwór katalityczny zastosuje się w 12 godzin po wytworzeniu go i w trakcie tego czasu przechowuje się go w ciemnej szklanej butli, na świetle i w tem-

peraturze 20°C, prowadząc następnie proces w wyżej podany sposób, nie otrzymuje się konwersji monomeru po 3 godzinach.

Jeśli roztwór katalityczny przechowuje się w szklanej butli w temperaturze 6–8°C w ciemni w ciągu 12 godzin, w wyniku polimeryzacji otrzymuje się 21 g suchego polimeru, który badany w podczerwieni wykazuje następujący skład:

trans — 1,4	11,2%
1,2	16,5%
cis — 1,4	72,3%.

Prowadząc proces w takich samych warunkach lecz z katalitycznym roztworem traktowanym 3 g butadienu „rubber grade” natychmiast po wytworzeniu i przechowywanym w metalowym naczyniu w temperaturze 15°C w ciągu 24 godzin, otrzymuje się 97 g suchego polimeru o następujących właściwościach:

Cieężar cząsteczkowy wiskozymetryczny
..... 402.000

Badanie w podczerwieni:

trans — 1,4	3,9%
1,2	2,9%
cis — 1,4	93,2%.

Przykład II. Przygotowuje się 3 litry roztworu katalizatora w sposób opisany w przykładzie I. 1 litr tego roztworu przechowywanego w szklanej butli w ciemni, w temperaturze 16°C, w ciągu 45 godzin, stosuje się do polimeryzacji 100 g butadienu w takich samych warunkach, jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się konwersję monomeru w polimer w 4,7% (badanie w podczerwieni: trans — 1,4 — 2,2%; 1,2—2,2%; cis — 1,4 — 95,6%).

Drugi litr tego roztworu, po dodaniu 0,189 g butadienu (35 moli C_4H_6 na 1 mol Co), przechowuje się w szklanej butli w temperaturze 16°C w ciągu 45 godzin. Następnie stosuje się go do polimeryzacji 100 g butadienu, tak jak w przykładzie I. Następuje konwersja monomeru w polimer w 22,5% (badanie w podczerwieni: trans — 1,4 — 2,2%; 1,2 — 2,1%; cis — 1,4 — 95,7%).

Pozostały roztwór katalizatora dodaje się do 0,378 g butadienu (70 moli C_4H_6 na 1 mol Co) i całość przechowuje się w szklanej butli w temperaturze 16°C w ciągu 45 godzin. Przez

polimeryzację 100 g butadienu tak jak w przykładzie I otrzymuje się konwersję monomeru w polimer w 66,0% (badanie w podczerwieni: trans — 1,4 — 2,9%; 1,2 — 2,5%; cis — 1,4 — 94,6%).

Przykład III. Roztwór katalizatora stabilizowanego butadienem można przechowywać przez nadzwyczaj długi czas, jeśli trzyma się go w niskiej temperaturze. Na przykład jeśli roztwór taki, jak w przykładzie I, stabilizuje się w taki sam sposób i następnie przechowuje w ciemnej szklanej butli w ciemni w temperaturze 6–8°C w ciągu 192 godzin, otrzymuje się, postępując jak w przykładzie I, 98 g suchego polimeru, o następujących właściwościach:

Cieężar cząsteczkowy wiskozymetryczny
..... 400.000

Badanie w podczerwieni:

trans — 1,4	3,2%
trans — 1,2	3,8%
cis — 1,4	93,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania rozpuszczalnych metaloorganicznych katalizatorów utworzonych przez reakcję związku o wzorze AlR_2X , w którym R oznacza grupę alkilową, arylową lub alkiloarylową, a X oznacza atom chlorowca ze związkiem MY, w którym Y oznacza anion a M oznacza metal z VIII grupy układu periodycznego, znamienny tym, że do katalizatora natychmiast po jego utworzeniu lub do jednego albo drugiego ze składników katalizatora w trakcie tworzenia się katalizatora dodaje się dwuolefinę.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dwuolefinę stosuje się 1,3-butadien.
3. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że dodaje się dwuolefinę w ilości 50–200 moli na 1 mol metalu z grupy VIII, obecnego w katalizatorze.

Montecatini Societa Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy