



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 128 A1**4(51) C 08 F 8/24
C 08 F 4/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 291 527 5	(22)	23.06.86	(44)	30.09.87
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD				
(72)	Weber, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bier, Klaus, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Neef, Werner, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Kreislaufverfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere				

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Kreislauffahrweise der Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere, die zur Herstellung von Anionenaustauschern durchgeführt wird. Ziel der Erfindung war es, den billigen Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 auf eine einfache Weise technisch einzusetzen. Die Aufgabe bestand darin, den Katalysator in einer technisch und technologisch leicht handhabbaren Form in einfacher Weise einzusetzen. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß das FeCl_3 in Form einer 20 bis 45%igen wäßrigen Lösung zum Regenerierungsansatz aus gebrauchtem Monochlordimethylether, Waschmethanol aus der Chlormethylatwäsche und Formaldehyd in einer Menge zugesetzt wird, die zur Einstellung einer FeCl_3 -Konzentration von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l im regenerierten Monochlordimethylether notwendig ist.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 250 128 A1

4(51) C 08 F 8/24
C 08 F 4/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 291 527 5	(22)	23.06.86	(44)	30.09.87
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD				
(72)	Weber, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bier, Klaus, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Neef, Werner, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Kreislaufverfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere				

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Kreislauffahrweise der Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere, die zur Herstellung von Anionenaustauschern durchgeführt wird. Ziel der Erfindung war es, den billigen Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 auf eine einfache Weise technisch einzusetzen. Die Aufgabe bestand darin, den Katalysator in einer technisch und technologisch leicht handhabbaren Form in einfacher Weise einzusetzen. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß das FeCl_3 in Form einer 20 bis 45%igen wäßrigen Lösung zum Regenerieransatz aus gebrauchtem Monochlordimethylether, Waschmethanol aus der Chlormethylatwäsche und Formaldehyd in einer Menge zugesetzt wird, die zur Einstellung einer FeCl_3 -Konzentration von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l im regenerierten Monochlordimethylether notwendig ist.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. ...250 128.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Erfindungsanspruch:

Kreislaufverfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere mit Monochlordimethylether als Chlormethylierungsmittel unter Verwendung von Eisen(III)chlorid als Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß das FeCl_3 als 20- bis 45%ige wäßrige Lösung zum Regenerierungsansatz aus gebrauchtem Monochlordimethylether, Waschmethanol und Formaldehyd in einer Menge zugesetzt wird, die zur Einstellung einer FeCl_3 -Konzentration von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l im regenerierten Monochlordimethylether notwendig ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einführung von Chlormethylgruppen in Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate. Solche chlormethylierten Copolymerisate sind wichtige Ausgangsprodukte für die Herstellung von Anionenaustauschern.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösung

Bei der Chlormethylierungsreaktion, welche zur Einführung von Chlormethylgruppen in vinylaromatische Polymere verwendet wird, handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Reaktion. Hierzu können Katalysatoren, wie z. B. SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, den bei dieser Reaktion eingesetzten Monochlordimethylether im Überschuß einzusetzen. Dadurch wird eine gute Quellung des Polymeren, eine höhere Chlormethylierungsgeschwindigkeit und eine gute Rührfähigkeit der Mischung erreicht. Der nach der Chlormethylierungsreaktion anfallende verunreinigte Monochlordimethylether enthält Dimethylformal und den Katalysator. Aus ökonomischen und Umweltschutzgründen ist eine Beseitigung des gebrauchten Monochlordimethylethers nicht möglich.

Man muß bestrebt sein, den verwendeten Monochlordimethylether zu regenerieren und wieder zu verwenden.

In der DD-PS 27.643 ist ein solches Verfahren beschrieben. Es wurde aber gefunden, daß sich dieses Verfahren zur Regenerierung gebrauchten Monochlordimethylethers nur eignet, wenn bestimmte Chlormethylierungskatalysatoren verwendet werden.

Ein mit SnCl_4 verunreinigter Monochlordimethylether läßt sich gut regenerieren, während dieses Verfahren für FeCl_3 -haltigen Monochlordimethylether wenig geeignet ist, da das FeCl_3 , im Gegensatz zum SnCl_4 , in der Monochlordimethyletherphase verbleibt und dadurch der in der obigen Patentschrift beanspruchte Effekt einer völligen Beseitigung der anorganischen Beimengungen aus dem Monochlordimethylether nicht erreicht wird.

Das im Monochlordimethylether verbliebene FeCl_3 kann sich in seiner katalytischen Aktivität so verändern, daß seine Anwesenheit bei der nachfolgenden Chlormethylierungsreaktion störend ist.

Es existieren zahlreiche Verfahren zur Abtrennung bzw. Aktivierung des im Monochlordimethylether vorhandenen FeCl_3 , wie z. B. Destillation des gebrauchten Monochlordimethylethers (DD-PS 48.593 und CS-PS 2538-63) oder Reduktion des verbrauchten FeCl_3 -Katalysators mit Eisenpulver, die zu im Monochlordimethylether unlöslichen Fe-II-Salzen führt, die mechanisch abgetrennt werden können (DD-PS 106.350). In der DD-PS 113.017 wird die Aktivierung durch Zusatz von Salzen oder Oxiden von Alkali- und Erdalkalimetallen erreicht. Wie bereits beschrieben in den DD-PS (WP CO7C/2758173 und WP CO8F/2758198) wird die Aktivierung des FeCl_3 durch Zusatz von Schwefelsäure erzielt.

Nachteil all dieser Verfahren sind entweder zusätzliche Verfahrensschritte, die auf Grund der Korrosivität und Toxizität des Monochlordimethylethers zahlreiche Probleme mit sich bringen oder der Einsatz von Hilfsstoffen, die das Verfahren ökonomisch ungünstig beeinflussen.

Der Einsatz von FeCl_3 als Chlormethylierungskatalysator wird in der DD-PS 41.586 beschrieben. Der Einsatz von festem wasserfreiem FeCl_3 bereitet technisch große Schwierigkeiten. Festes FeCl_3 ist sehr hygroskopisch und läßt sich daher schwer dosieren. Eine automatische Prozeßführung mit Dosierung von festem FeCl_3 ist sehr schwer möglich. Festes wasserfreies FeCl_3 ist im Verhältnis zum SnCl_4 zwar billiger, jedoch ist der Preis des Produktes noch recht hoch. Außerdem kommt es beim Zusatz von festem FeCl_3 zum Monochlordimethylether zu heftigen Reaktionen.

Es wurde versucht, dieses Problem durch Einsatz hochkonzentrierter FeCl_3 -Lösungen zu umgehen. Von Feistel, L., Popov, G., und Schwachula, G. (in Plaste u. Kautschuk 30 [1983] Nr. 5, S. 250) wird eine hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösung zur Chlormethylierungsreaktion eingesetzt. Aus Cokatalysator und wasserentziehendes Mittel wurde H_2SO_4 eingesetzt. Diese hochkonzentrierten FeCl_3 -Lösungen sind zwar besser handhabbar, als festes FeCl_3 , jedoch gibt es auch hier zahlreiche Probleme in der Anwendung.

Hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösungen erstarren sehr leicht. Sie müssen in heißem Zustand transportiert, gelagert und eingesetzt werden. Heiße hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösungen wirken außerdem außerordentlich korrosiv.

Die Kreislauffahrweise mit FeCl_3 als Chlormethylierungskatalysator gestaltet sich entweder in der Weise, daß das FeCl_3 vor oder nach der Regenerierung des Monochlordimethylethers aus dem Monochlordimethylether entfernt wird. Es wird dann also zu jeder neuen Chlormethylierung die volle benötigte Menge Katalysator neu zugesetzt. Oder das FeCl_3 wird nach der Regenerierung oder während der nächsten Chlormethylierungsreaktion reaktiviert, es erfolgt jeweils nur ein Zusatz an frischem FeCl_3 in der Höhe des Verlustes, der bei der Regenerierung des Monochlordimethylethers aufgetreten ist.

Die Durchführung des Kreislaufverfahrens gestaltet sich also relativ kompliziert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines unkomplizierten Kreislaufverfahrens zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den billigen Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 in einer technisch leicht handhabbaren Form in einfacher Weise bei der Kreislauffahrweise der Chlormethylierungsreaktion einzusetzen und eine Katalysatorinaktivierung während der Regenerierungsreaktion des gebrauchten Monochlordimethylethers zu vermeiden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das FeCl_3 als Chlormethylierungskatalysator in Form einer nur 20- bis 45%igen wäßrigen Lösung zum Regenerierungsansatz aus dem gebrauchten Monochlordimethylether der vorherigen Chlormethylierungsreaktion, Waschmethanol aus der Chlormethylatwäsche und Formaldehyd in einer Menge zugesetzt wird, daß sich im regenerierten Monochlordimethylether eine FeCl_3 -Konzentration von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l einstellt. Anschließend wird HCl -Gas eingeleitet. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere Schicht ist der regenerierte Monochlordimethylether, der den Katalysator FeCl_3 bereits in einer für die nachfolgende Chlormethylierungsreaktion ausreichenden Menge enthält. Der regenerierte Monochlordimethylether kann ohne zusätzliche Verfahrensschritte und ohne zusätzlichen Katalysatorzusatz zur Chlormethylierungsreaktion aller bekannten, für die Chlormethylierung geeigneten Polymerisate mit gel- oder makroporöser Struktur eingesetzt werden. Die erhaltenen chlormethylierten Produkte lassen sich nach den bekannten Methoden in hoher Ausbeute zu stark oder schwach basischen Anionenaustauschern umsetzen.

Die untere Schicht besteht aus konzentrierter HCl und enthält entsprechend dem Verteilungsgleichgewicht ca. 10 bis 20% des eingesetzten FeCl_3 . Dieser Verlust wird durch einen entsprechend höheren Einsatz der FeCl_3 -Lösung ausgeglichen.

Es wird jeweils nur die Differenz aus der erforderlichen FeCl_3 -Menge und dem bereits im Regenerierungsansatz, bestehend aus gebrauchtem Monochlordimethylether, Waschmethanol aus der Chlormethylatwäsche und Formaldehyd, vorliegenden FeCl_3 in Form der 20- bis 45%igen wäßrigen FeCl_3 -Lösung ergänzt.

Überraschenderweise tritt bis zur angegebenen Konzentration keine Inaktivierung des Katalysators ein. Nach der Trennung des regenerierten Chlorethers von der wäßrigen Phase besitzt das im regenerierten Monochlordimethylether enthaltene FeCl_3 eine hohe katalytische Wirksamkeit.

Zur nachfolgenden Chlormethylierungsreaktion wird das zu chlormethylierende Polymerisat vorgelegt. Es erfolgt der Zusatz der entsprechenden Menge regenerierten Monochlordimethylethers, der bereits den Katalysator in entsprechender Menge enthält. Nach einer Vorquellzeit wird die Reaktionsmischung auf eine Temperatur von 50 bis 65°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 10 Stunden wird das Chlormethylat vom gebrauchten Monochlordimethylether getrennt und mit Methanol gewaschen.

Zur Regenerierung wird der gebrauchte Monochlordimethylether mit dem Waschmethanol gemischt, anschließend erfolgt der Zusatz der stöchiometrischen Menge Paraformaldehyd. Von diesem Regenerierungsansatz wird der FeCl_3 -Gehalt bestimmt und die erforderliche Zusatzmenge in Form einer 20 bis 45%igen FeCl_3 -Lösung ergänzt. Durch Einleitung von HCl -Gas bilden sich dann die 2 Phasen, der regenerierte Monochlordimethylether und die wäßrige Phase. Nach Trennung beider Phasen steht der Monochlordimethylether mit entsprechendem Katalysatorgehalt von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l (je nach erforderlichem Chlormethylierungsgrad) für die nächste Chlormethylierungsreaktion zur Verfügung.

Der Zusatz von niedrig konzentrierten FeCl_3 -Lösungen direkt zur Chlormethylierungsreaktion hingegen führt zur Minderung der Qualität der Endprodukte.

Ausführungsbeispiele

Kreislauf A:

In einem 2,5-l-Sulfierkolben werden 920 ml Methanol und 690 g Paraformaldehyd gemischt. Zu dieser Mischung werden 40 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung zugesetzt. Es wird HCl -Gas eingeleitet. Es bilden sich 2 Phasen: 1360 ml 90%iger Monochlordimethylether mit einem FeCl_3 -Gehalt von 13 g/l und 880 ml wäßrige Phase mit einem FeCl_3 -Gehalt von 2,6 g/l.

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 70 g poröses Styren-Divinylbenzenharz (5,5% vernetzt 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 450 ml des Monochlordimethylethers zugesetzt und 1 Stunde (h) bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird unter Rühren 6 h bei 56°C gehalten. Das Chlormethylat wird vom gebrauchten Monochlordimethylether getrennt und mit Methanol gewaschen. Das Chlormethylat besitzt einen Chlorgehalt von 23,6%. Die Aminierung mit Dimethylamin ergab eine Gesamtgewichtskapazität von 4,57 mmol Cl^- /g.

Kreislauf B:

Der gebrauchte Monochlordimethylether und das Waschmethanol wurden in einem 2,5-l-Kolben gemischt. Es lag eine Zusammensetzung von 54,45% CH_3OH , 35,91% $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ und 6,53% Monochlordimethylether vor. Zu dem Ansatz aus 1,2 l wurden 636 g Paraformaldehyd zugesetzt. Der FeCl_3 -Gehalt betrug 7,3 g/l. Es erfolgte der Zusatz von 22,5 ml 40%iger FeCl_3 -Lösung. Anschließend wurde HCl -Gas eingeleitet.

Es wurden 1,66 l 90%iger Monochlordimethylether mit einem FeCl_3 -Gehalt von 11,4 g/l erhalten. Die wäßrige Phase (700 ml) hatte einen FeCl_3 -Gehalt von 1,6 g/l.

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden analog Kreislauf A 70 g poröses Styren-Divinylbenzencopolymerisat mit 450 ml des Monochlordimethylethers 6 h bei 56°C umgesetzt. Es ergab sich ein Chlorgehalt von 22,8%. Nach Aminierung mit Dimethylaminlösung lag eine Gesamtgewichtskapazität von 4,48 mmol Cl^- /g vor.

Auf diese Weise wurden zahlreiche weitere Kreisläufe analog Kreislauf B durchgeführt, die mit C, D, E und F bezeichnet wurden:

Kreislauf	Chlorgehalt(%)	Gesamtgewichts- kapazität (mmol Cl ⁻ /g)
A	23,6	4,57
B	22,8	4,48
C	23,07	4,49
D	21,0	4,40
E	23,2	4,63
F	23,9	4,65

Wie aus den Beispielen zu ersehen ist, findet von Kreislauf zu Kreislauf kein Abfall der Katalysatoraktivität statt.
