



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 091

(11) (B1)

(61) Autorské osvědčení je závislé na autorském osvědčení č. 191785

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 07 80
(21) PV 5200-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 31/06
// B 01 J 19/00
// C 07 C 39/16

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75) Autor vynálezu JEŘÁBEK KAREL ing.CSc., BERÁNEK LUDVÍK ing.CSc., SETÍNEK KAREL ing.CSc., PRAHA, ČEŠKA VÁCLAV ing., JEŘÁBEK OLDŘICH ing., ŠREJBER JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Ionexový katalyzátor

Vynález se týká ionexového katalyzátoru, jehož polymerní skelet je tvořen kopolymerem styrenu s případnou příměsí ethylvinylbenzenu a divinylbenzenem jako zesilující složkou. Zesilující složka je heterogenně rozložena v objemu zrn ionexového katalyzátoru účinkem rozpustidel typu alkoholů s 1 až 10 C buď samostatných nebo ve směsi s aromatickými uhlovodíky s 6 až 9 C, alifatickými halogenovanými uhlovodíky s 1 až 4 C nebo halogenovanými deriváty benzenů, přidávaných do polymerační směsi při přípravě polymerního skeletu.

Postup podle vynálezu umožňuje především snadné odstranění alkoholů z výsledného polymeru. Kromě toho lze u alkoholů změnou délky uhlíkového řetězce regulovat lipofilní charakter molekuly a dosáhnout požadované modifikace polymerní struktury bez příměsí bůtnání.

Podstata vynálezu a možnosti jeho použití vyplývají nejlépe z příkladů použití.

Vynález se týká ionexového katalyzátoru. Autorské osvědčení je závislé na autorském osvědčení č. 191 785.

Silně kyselé organické iontoměníče jsou ve stále větší míře využívány jako katalyzátory značného počtu průmyslově důležitých reakcí, jako esterifikace, hydratace, alkylace, kondensace a jiných. Jejich výhodou proti rozpustným kyselinám je snadná separace od reakční směsi, možnost provozování reakce v kontinuálním uspořádání a eliminace korozních problémů. Na rozdíl od klasických katalyzátorů s anorganickým skeletem neprobíhá s ionexy katalyzovaná reakce na povrchu, ale převážně v gelu polymerní hmoty. Charakter struktury polymerní hmoty má proto na katalytickou aktivitu iontoměníčů určující vliv. Katalyzovaná reakce může s vysokou rychlostí probíhat pouze v dobře permeabilní, nízko zesítěné polymerní hmotě, která však mívá malou mechanickou pevnost. Zvýšení obsahu zesítující složky, které mechanické vlastnosti zlepšuje, má však za následek citelné snížení katalytické aktivity.

V čs. autorském osvědčení A0 191 785 byl popsán způsob přípravy ionexů zvláště vhodných pro katalytické účely, u kterých bylo dobré katalytické aktivity dosaženo při zachování vyhovujících mechanických vlastností vytvoření heterogenní struktury zesítěného polymerního skeletu. Podstatná část aktivních skupin je u těchto ionexů uložena v permeabilním, nízko zesítěném polymeru a výše zesítěný zbytek polymerní hmoty slouží jako mechanicky zpevňující prvek. Dosahuje se toho přidáním rozpustidel do polymerační směsi při přípravě polymerního skeletu ionexového katalyzátoru. Využívají se k tomu dvě skupiny rozpustidel nebo jejich směsi. První skupinu tvoří taková rozpustidla, ve kterých vznikající polymer nebotná. Jako vhodná rozpustidla tohoto typu jsou uváděny alifatické uhlovodíky s 5 až 13 C a mastné kyseliny s 15 až 20 C. Druhou skupinu tvoří rozpustidla, ve kterých vznikající polymer botná - jako vhodná rozpustidla jsou uváděny aromatické uhlovodíky s 6 až 9 C, alifatické halogenované uhlovodíky s 1 až 4 C a halogenované deriváty benzeny. Důvodem pro použití přísady rozpustidel do polymerační směsi není snaha o vytvoření porézní struktury výsledného polymeru, tak jak to popisují např. čs. pat. 102 478 nebo brit. pat. 849 122, ale modifikace struktury vlastní polymerní hmoty zvýrazněním přirozené tendence kopolymerů styrenu a divinylbenzeny k nerovnoměrnému rozložení zesítující složky. Výsledné katexy proto mají malý specifický povrch, méně než $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Určitou nevýhodou rozpustidel jmenovitě zmíněných v A0 191 785 je obtížné odstraňování některých těchto rozpustidel, zejména srážedel, z hotového polymeru. Mastné kyseliny je nutné extrahovat a alifatické uhlovodíky zůstávají částečně absorbovány ve hmotě polymeru. Předmětem tohoto vynálezu je příprava silně kyselých iontoměníčů zvláště vhodných pro katalýzu, obdobných těm, jaké popisuje A0 191 785, vyznačená tím, že jako modifikační rozpustidla přidávaná do výchozí směsi při polymeraci jejich skeletů jsou použity alkoholy s 1 až 10 C buď samostatně, nebo ve směsi s aromatickými uhlovodíky s 6 až 9 C, alifatickými halogenovanými uhlovodíky s 1 až 4 C nebo halogenovanými deriváty benzeny. Přísada alkoholů, zejména nižších s 1 až 4 C může být použita jako srážedlo ve smyslu požadovaných účinků podle A0 191 785 a popřípadě doplněna příměsí zmíněných botnadel. Oproti srážedlům doporučeným v uvedeném autorském osvědčení je odstranění alkoholů z výsledného polymeru

podstatně snazší. Kromě toho lze u alkoholů změnou délky uhlíkového řetězce regulovat lipo-
filní charakter molekuly a dosáhnout požadované modifikace polymerní struktury i jednoslož-
kovou přísadou bez zvláštní příměsi botnadel, což může být z technologického hlediska vý-
hodné.

V dalším uvádíme příklady přípravy ionexových katalyzátorů.

Příklad 1

Směs 21,75 g styrenu a 2,33 g technického divinylbenzenu (61,5 % DVB), 0,15 g diben-
zoylperoxidu (81 % účinné složky) a 15,5 g n-butanolu se disperguje ve 100 ml 0,12% roztoku
polyvinylalkoholu, ve kterém bylo rozpuštěno 0,35 g bramborového škrobu. Polymeruje se
za neustálého míchání 4 h při 80 °C a 2 h při 90 °C, poté se destilací s vodní párou odstra-
ní inerty a nezreagované složky. Kopolymer se promyje vodou a suší 10 h při 80 °C. Ze su-
chého kopolymeru se oddělí frakce 0,25 až 1 mm. Vytříděný kopolymer se po předbotnění
v 1,2-dichloretanu sulfonuje osminásobným přebytkem 98% hmot. kyseliny sírové při 80 až
125 °C po dobu 6 h. Nadbytečná kyselina se po skončení sulfonace postupně odmyje vodou.
Získá se silně kyselé katex s výměnnou kapacitou 5,23 meq/g.

Příklad 2

Směs 209 g styrenu, 30,7 g divinylbenzenu (62,5 % DVB), 196,2 g 2-ethylhexanolu a 1,5 g
dibenzoylperoxidu (80 % účinné složky) se disperguje v 1200 g 0,15% roztoku polyvinylalko-
holu, ve kterém bylo rozpuštěno 4,5 g bramborového škrobu. Polymeruje se 5 h při 76 °C a
5 h při 90 °C, pak se inerty a nezreagované složky oddestilují s vodní párou. Kopolymer se
suší 6 h při 40 °C a 6 h při 80 °C. Vytříděná frakce 0,25 až 1,2 mm se sulfonuje postupem
podle příkladu 1. Získá se silně kyselé katex o výměnné kapacitě 5,12 meq/g.

Příklad 3

Homogenní směs 180,5 g styrenu, 19,5 g divinylbenzenu (61,5 % DVB), 100 g n-butanolu,
100 g toluenu a 1,2 g dibenzoylperoxidu (80 % účinné složky) se disperguje v 800 g 0,2%
roztoku polyvinylalkoholu. Polymeruje se 4 h při 80 °C a 6 h při 90 °C. Inerty a nezreago-
vané složky se oddestilují s vodní párou, kopolymer se promyje vodou a suší 10 h při 80 °C.
Frakce zrn o velikosti 0,25 až 1 mm se sulfonuje postupem podle příkladu 1 a získá se tak
silně kyselé katex o výměnné kapacitě 5,20 meq/g.

Příklady použití

Všechny katalyzátory uvedené v příkladech postupu přípravy 1 až 3 byly testovány pro
reakci syntézy 4,4-(1-metylidene)bisfenolu (komerční názvy bisfenol A, dian) v průtokovém
trubkovém mikroreaktoru při 70 °C s reakční směsí fenolu a acetonu v molárním poměru 8 : 1.
Do testu byly zahrnuty i komerční katexy A a B, které jsou výrobcem deklarovány jako spe-
ciální ionexy pro katalýzu. Všechny testované ionexy byly předem modifikovány neutralizací
15 % kyselých aktivních skupin merkaptoetylaminem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Výsledky testu aktivity ionexových katalyzátorů.

Syntéza bisfenolu A, teplota 70 °C, reakční směs fenolu a acetonu 8 : 1

Katalyzátor	Zatížení katalyzátoru (g kat.h/mol acetonu)	Konverze acetonu (%)
Příklad 1	65	45
	90	49
	130	55
Příklad 2	65	43
	90	51
	130	55
Příklad 3	60	50
	90	53
	130	61
A	250	26
	500	50
B	130	39
	260	44
	550	58

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Ionexový katalyzátor, jehož polymerní skelet je tvořen kopolymerem styrenu, s případnou příměsí etylvinylbenzenu a divinylbenzenu jako zesíťující složkou podle A0 č. 191 785, vyznačený tím, že zesíťující složka je heterogenně rozložena v objemu zrn ionexového katalyzátoru rozpustidly typu alkoholů s 1 až 10 atomy uhlíku, buď samotných, nebo ve směsi s přísadou 0 až 60 % hmot. aromatických uhlovodíků s 6 až 9 atomy uhlíku, alifatických halogenovaných uhlovodíků s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogenovaných derivátů benzenu, přidávaných do polymerační směsi při přípravě polymerního skeletu.