



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.05.78 (P. 206920)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.02.80

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1982

Int. Cl.²

C08F 240/00

C08F 244/00



Twórcy wynalazku: Dieter Gornig, Joachim Kiklas, Zofia Pokorska, Józef Hadasik, Bolesław Nowicki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania jasnych niskotopliwych żywic węglowodorowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jasnych, niskocząsteczkowych żywic węglowodorowych z surowców zawierających inden, kumaron, styren oraz metylowe pochodne tych związków drogą dwustopniowej ich polimeryzacji wobec stężonego kwasu siarkowego.

Żywice węglowodorowe otrzymywane wobec stężonego kwasu siarkowego metodami dotychczas opisanymi i stosowanymi posiadają bardzo istotną wadę, wynikającą z ubocznie przebiegających reakcji sulfonowania i siarczanowania węglowodorów. Otrzymywane żywice zawierają zwykle pewną ilość sulfonowanych polimerów, których całkowite usunięcie z produktów reakcji jest bardzo trudne. Zanieczyszczenie to obniża jakość żywicy, zwiększając zawartość popiołu i obniżając wodoodporność.

Poważnym mankamentem stosowania stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora są ponadto trudne do zagospodarowania odpady kwaśne. Przedstawione wady stworzyły potrzebę zastąpienia kwasu siarkowego innymi, lepszymi katalizatorami, takimi jak $AlCl_3$ i BF_3 . Wyeliminowano w ten sposób niepożądany, uboczny proces sulfonowania składników mieszaniny reakcyjnej oraz uproszczono sposób oczyszczania roztworów żywicy, otrzymywanych podczas polimeryzacji.

Mimo wykazanej wyższości tych katalizatorów w stosunku do kwasu siarkowego, mają one rów-

2

niez pewne wady i są wciąż mało rozpowszechnione.

W przypadku trójfluorku boru problem polega na wysokim koszcie katalizatora i związanej z tym konieczności jego regeneracji i zawrotu. Stosowanie chlorku glinowego ogranicza to, że jego użycie wobec surowców bogatych w inden prowadzi do otrzymywania żywic wysokotopliwych, nie można natomiast, stosując $AlCl_3$, otrzymać żywicy niskotopliwej, rozpuszczalnej w oleju mineralnym.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można tak zmodyfikować proces wytwarzania żywic węglowodorowych w oparciu o polimeryzację wobec stężonego kwasu siarkowego, że występujące w tym procesie wady można wyeliminować w takim stopniu, że uzyskana żywica posiadać będzie jakość porównywalną z jakością żywicy uzyskanych wobec innych katalizatorów.

Istota wynalazku polega na dwustopniowej polimeryzacji frakcji żywicotwórczych, pochodzenia karbo- lub petrochemicznego, zawierających takie nienasycone związki jak styren, inden, kumaron i ich pochodne, wobec stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora z zawrotem kwasu siarkowego z drugiego stopnia polimeryzacji do pierwszego stopnia polimeryzacji a w drugim stopniu polimeryzacji stosuje się świeży kwas siarkowy. Żywicotwórcza frakcja węglowodorów nienasyconych zawiera nie więcej niż 24 części wag. sty-

renu i jego pochodnych w stosunku do całkowitej zawartości związków żywicotwórczych a stosunek sumarycznej zawartości indenu i kumaronu do sumarycznej zawartości ich metylowych pochodnych w mieszaninie reakcyjnej wynosi 1,5—7,0:1. Jako surowiec żywicotwórczy stosuje się frakcję przedgonową z destylacji oleju naftalenowego lub mieszaninę tej frakcji z frakcją indenowo-kumaronową z destylacji benzolu ciężkiego. Kwas siarkowy z drugiego stopnia polimeryzacji zawracany jest do pierwszego stopnia polimeryzacji wraz z częścią fazy organicznej, której udział wynosi 5—25 części wagowych w stosunku do ilości zawracanego kwasu siarkowego.

Sposób polimeryzacji frakcji żywicotwórczej według wynalazku, prowadzony wobec stężonego kwasu siarkowego w układzie dwustopniowym w dwóch reaktorach przepływowych pozwolił na znaczne zmniejszenie zawartości związków siarkowych w produktach, co wpłynęło na zmniejszenie zawartości popiołu, obniżenie kwasowości i poprawę wodoodporności żywicy. Uzyskano również lepsze wykorzystanie kwasu siarkowego, stosowanego jako katalizator polimeryzacji i zmniejszenie jego zużycia o około 40%, zmniejszając w ten sposób ilość powstających odpadów kwaśnych.

Efekty te uzyskano dzięki wprowadzeniu do pierwszego stopnia polimeryzacji razem z zawracanym z drugiego stopnia kwasem siarkowym, zawartych tam sulfozwiązków, dzięki czemu nastąpiło korzystne przesunięcie równowagi reakcji chemicznych w kierunku powstawania celowych produktów chemicznych i zahamowanie szybkości reakcji ubocznych. Natomiast w drugim stopniu polimeryzacji, dzięki wprowadzeniu świeżego kwasu siarkowego zachodzi ekstrakcja zawartych w polimeryzacie sulfozwiązków do fazy nieorganicznej, co ma bezpośredni wpływ na zawartość siarki i popiołu w produkcie końcowym.

Przy zastosowaniu kwasu siarkowego jako katalizatora polimeryzacji powstaje żywica niskotopliwa. Do niektórych zastosowań wymaga się, aby żywica była bardzo dobrze rozpuszczalna w olejach mineralnych. Stwierdzono, że rozpuszczalność w olejach mineralnych polepsza się wraz ze wzrostem zawartości metylowych pochodnych indenu i kumaronu w surowcu. Frakcja żywicotwórcza uzyskana z benzolu surowego zawiera niewielkie ilości metylowych pochodnych indenu i kumaronu. Zawartość tych związków nie przekracza zazwyczaj 3—4% wag. Stwierdzono, że wobec wysokiej zawartości indenu i kumaronu w tym surowcu taka ilość metylowych pochodnych jest niewystarczająca i dlatego żywice produkowane na bazie surowca benzolowego wykazują niedostateczną rozpuszczalność w oleju mineralnym.

Stwierdzono doświadczalnie, że warunkiem uzyskania żywicy rozpuszczalnej w oleju mineralnym jest, aby proporcja sumarycznej zawartości indenu i kumaronu do sumarycznej zawartości ich pochodnych metylowych nie była wyższa niż 7:1. Jeżeli wartość tej proporcji przewyższa tę liczbę wówczas, w celu uzyskania żywicy rozpuszczalnej w oleju mineralnym należy podwyższyć udział procentowy metylowych pochodnych indenu i ku-

maronu w surowcu, np. przez dodatek innych frakcji karbochemicznych, bogatych w te składniki. Na podstawie własnych badań stwierdzono, że źródłem tych składników mogą być frakcje z destylacji smoły węglowej np.: olej karbolowy, lub olej naftalenowy. Szczególnie dogodnym komponentem surowcowym do otrzymywania niskotopliwej jasnej żywicy węglowodorowej rozpuszczalnej w oleju mineralnym okazał się przedgon z destylacji oleju naftalenowego, który traktowano dotąd jako produkt odpadowy. Frakcja ta zawiera stosunkowo duże ilości, bo 15—22% wagowych metylowych pochodnych indenu i kumaronu.

Sposób polimeryzacji według wynalazku prowadzi się w układzie dwóch reaktorów, z których każdy połączony jest z odstojnikiem. Aparaty połączone są w szereg. Frakcję żywicotwórczą dozuje się do reaktora pierwszego stopnia polimeryzacji, gdzie zachodzi wstępna polimeryzacja składników żywicotwórczych wobec zawróconego częściowo zużytego kwasu siarkowego, oddzielonego wcześniej w odstojniku.

Mieszanina reakcyjna opuszczająca reaktor pierwszego stopnia polimeryzacji przechodzi do odstojnika, w którym oddziela się odpadowy kwas siarkowy, a polimeryzat podawany jest do reaktora drugiego stopnia polimeryzacji, gdzie zostaje zmieszany z świeżym kwasem siarkowym. Zachodzi tu dalsza polimeryzacja składników żywicotwórczych i dochodzi do uzyskania optymalnej wydajności procesu. Mieszanina opuszcza reaktor drugiego stopnia polimeryzacji i spływa do odstojnika, w którym następuje oddzielanie warstwy kwasowej, zawracanej następnie do reaktora pierwszego stopnia. Polimeryzat opuszcza węzeł polimeryzacji, po czym poddawany jest dalszej obróbce, na którą składają się jego neutralizacja i oddestylowanie z parą wodną rozpuszczalnika.

Przykład I. 1500 g frakcji kumaronowo-indenowej o zakresie temperatur wrzenia 155—200°C, wydzielonej z benzolu ciężkiego, rozcieńczono przez dodatek 1500 g rozpuszczalnika, oddestylowanego z polimeryzatu żywicy kumaronowo-indenowych w procesie wydzielania żywicy, a następnie dodano 1500 g frakcji przedgonowej o zakresie wrzenia 170—210°C, otrzymanej przy destylacji oleju naftalenowego ze smoły węglowej. Otrzymaną mieszaninę, stanowiącą surowiec do produkcji żywicy, oczyszczono w znany sposób od związków fenolowych i zasad pirydynowych. Po oczyszczeniu otrzymano mieszaninę węglowodorów o składzie: 0,8% wag. styrenu i metylo-styrenu, 20,6% wag. indenu, 3,9% wag. kumaronu, 3,9% wag. metyloindenu oraz 70,9% wag. alki-laromatów. Mieszaninę poddano dwustopniowej polimeryzacji realizowanej w kaskadzie dwóch mieszalników przepływowych z odstajnikami. Świeży stężony kwas siarkowy dozowano do drugiego mieszalnika, a po oddzieleniu go od polimeryzatu zawracano go do pierwszego mieszalnika, dokąd jednocześnie dozowano mieszaninę surowcową. Temperatura polimeryzacji w obydwu reaktorach wynosiła 30°C. Polimeryzat po oddzie-

leniu zużytego kwasu zobojętniono 5% roztworem amoniaku, a następnie wydzielono żywicę przez oddestylowanie z parą wodną niespolimeryzowanych części surowca. Otrzymana żywica miała temperaturę mięknięcia 54°C, a 50% roztwór tej żywicy w oleju wrzecionowym mętniał w temperaturach poniżej — 6°C. Zawartość całkowita siarki w żywicy wynosiła 0,03% wagowych.

Przykład II. Mieszaninę węglowodorów o składzie jak w przykładzie I poddano polimeryzacji sposobem znanym i powszechnie stosowanym w mieszalniku przepływowym wobec stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 30°C. Po oddzieleniu kwasu polimeryzatu poddano zobojętnieniu i destylacji z parą wodną jak w przykładzie I. Otrzymana żywica miała temperaturę mięknięcia 58°C, 50% roztwór żywicy w oleju wrzecionowym mętniał przy oziębianiu poniżej — 6°C. Całkowita zawartość siarki w żywicy wynosiła 0,7% wag.

Przykład III. Surowiec do żywicy sporządzono przez wymieszanie 2400 g frakcji kumaronowo-indenowej i 2400 g rozpuszczalnika otrzymanego z odpędu polimeryzatu bez dodatku frakcji przedgonowej z destylacji oleju naftalenowego. Po oczyszczeniu od fenoli i zasad pirydynowych surowiec zawierał 1,1% wag. styrenu i metylostyrenu, 21,1% wagowych indenu, 4,2% wagowych kumaronu, 1,4% wagowych metyloindenu oraz 72,3% wagowych alkiloaromatów. Tak sporządzony surowiec poddano polimeryzacji w warunkach jak w przykładzie I. Po neutralizacji polimeryzatu wydzielono z niego żywicę o temperaturze mięknięcia 55°C. Temperatura zmętnienia 50% roztworu żywicy w oleju wrzecionowym wynosiła +7°C. Zawartość całkowita siarki wynosiła 0,06% wag.

Przykład IV. Jako surowiec do otrzymania żywicy zastosowano frakcję przedgonową z destylacji oleju naftalenowego, która po oddzieleniu fenoli i zasad pirydynowych miała skład następujący: 0,2% wag. styrenu i metylostyrenu, 19,6% indenu, 2,5% kumaronu, 8,9% metyloindenu oraz 68,8% wag. alkiloaromatów. Surowiec poddano polimeryzacji w warunkach jak w przykładzie I. Po neutralizacji z polimeryzatu wydzielono żywicę o temperaturze mięknięcia 57°C, której 50% roztwór w oleju wrzecionowym mętniał w temperaturach poniżej — 15°C. Zawartość całkowita siarki w żywicy wynosiła 0,03% wagowych.

Przykład V. Jako surowiec do otrzymania żywicy zastosowano frakcję benzolu ciężkiego

o zakresie wrzenia 142—190°C. Po oddzieleniu fenoli i pirydyn skład surowca był następujący: 10,1% wagowych styrenu i metylostyrenu, 21,5% wagowych indenu, 4,4% wagowych kumaronu, 2,1% metyloindenu oraz 61,9% wagowych alkiloaromatów.

Surowiec poddano polimeryzacji w warunkach jak w przykładzie I. Po neutralizacji z polimeryzatu wydzielono żywicę o temperaturze mięknięcia 43°C, 50% roztwór tej żywicy w oleju wrzecionowym zmętniał po oziębieniu do temperatury +1°C. Zawartość całkowita siarki w żywicy wynosiła 0,04% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania jasnych niskotopliwych żywic węglowodorowych o temperaturze mięknięcia 50—60°C, rozpuszczalnych w olejach mineralnych, z surowców karbo- i petrochemicznych, zawierających związki nienasycone, takie jak styren, inden, kumaron i ich pochodne, na drodze polimeryzacji wobec stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się dwustopniowo z zawrotem katalizatora z drugiego stopnia polimeryzacji do pierwszego, a w drugim stopniu mieszaninę reakcyjną z pierwszego stopnia polimeryzuje się w obecności świeżego stężonego kwasu siarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywicę węglowodorową o temperaturze mięknięcia 50—60°C, rozpuszczalną w olejach mineralnych, uzyskuje się przez polimeryzację mieszaniny węglowodorów, zawierających nie więcej niż 24 części wagowych styrenu i jego pochodnych metyloowych w stosunku do całkowitej zawartości związków żywicotwórczych, a proporcja sumarycznej zawartości indenu i kumaronu do sumarycznej zawartości ich metyloowych pochodnych w mieszaninie surowcowej wynosi 2,5—7,0:1.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako surowiec do uzyskania jasnych niskotopliwych żywic rozpuszczalnych w olejach mineralnych stosuje się frakcję przedgonową z destylacji oleju naftalenowego lub kompozycję tej frakcji z frakcją indenowo-kumaronową z destylacji benzolu ciężkiego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas siarkowy z drugiego stopnia polimeryzacji zawracany jest do pierwszego stopnia wraz z częścią fazy organicznej, której udział wynosi 5—25% wagowych w stosunku do ilości zawracanego kwasu.