



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196149

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 24 03 78
/21/ /PV 1905-78/

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(51) Int. Cl.³
B 01 J 31/06
B 01 J 37/08

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy formovaných iontoměníčů, zejména pro katalytické účely, za použití termoplastických hmot

1

Předmětem tohoto vynálezu je způsob formování práškových a jemně zrněných iontoměníčů do tvaru mechanicky pevných porézních částic vhodného tvaru a velikosti pro katalytické účely za použití termoplastických hmot.

Běžně průmyslově vyráběné jemnozrnné iontoměníče, převážně ve tvaru kuliček průměru 0,1 až 0,8 mm se dají použít pro katalytické účely pro reakce probíhající v kapalně fázi jen v omezeném měřítku nebo s určitými komplikacemi, použijí-li se v pevně uložené vrstvě v reaktoru. Použití jemnozrnných iontoměníčů v reaktorech nebo kolonách je omezeno použitím jen ve velmi nízkých vrstvách z důvodů značných hydraulických odporů, vyžaduje komplikované měření a speciální aparatury, neboť dochází k nerovnoměrnému průchodu reagujících složek, čímž se výrobní chod procesu silně narušuje.

Lze sice použít jemnozrnných iontoměníčů v práškové formě v míchaných reaktorech, což vyžaduje oddělení katalyzátorů od reakčních produktů, případně jejich recyklaci do procesu, to však často komplikuje výrobu a zvyšuje nároky na výrobní zařízení. Byla provedena řada pokusů připravit ionexy větších rozměrů a velké porozity, avšak nebylo dosaženo dostatečné mechanické pevnosti jak v tlaku, tak otěru.

Bylo však nyní zjištěno, že je možno iontoměníče ve formě prášku nebo jemnozrnné ionexy formovat do tvaru mechanicky pevných a porézních částic požadovaného tvaru i velikosti i katalytické aktivity za použití termoplastických látek nebo

2

jiných syntetických pryskyřic nebo vláknitých látek inertního charakteru, nebo majících takové vhodné vlastnosti, jimiž se podílejí na probíhající reakci a zvyšují tak ještě aktivitu celého katalyzátoru. Tyto hmoty však nesmí snižovat nebo omezovat přístup k povrchu částic ionexu, nebo jinak překrývat nebo blokovat povrch katalyzátoru.

Způsob přípravy formovaných iontoměníčů, zejména pro katalytické účely za použití termoplastických hmot, případně vláknitých látek, spočívá podle vynálezu v tom, že se homogenní směs práškového nebo jemnozrnného iontoměníče s přídavkem 10 až 90 % hmot. termoplastické hmoty zahřeje pod teplotu slinutí směsi a vzniklá tvárná hmota se tváří, výhodně protlačováním za tlaku 0,1 až 5,0 MPa do tvaru extrudátů, nebo se nejprve tváří a potom zahřeje k teplotě slinutí. Iontoměníč i termoplastická hmota mohou být sulfonovány. Přidání termoplastické hmoty se může provést při kopolymeraci nebo sulfonaci nebo k meziprojektu výroby iontoměníče.

Spojení iontoměníče s termoplastickou hmotou se provede zahřátím na takovou teplotu, při níž nedojde k slinutí ionexu s termoplastickou hmotou a tak k blokování povrchu iontoměníče. Formování lze provést také tak, že k iontoměníči se přidá vedle termoplastické hmoty ještě plnidlo, jako např. NaCl apod. Vlastní formování se provádí buď extrudací při zahřátí a tlaku, nebo tabletací, nebo lisováním za tepla a tlaku.

Je důležité, aby množství termoplastické hmoty, tvořící jakousi kostru částice, bylo dostatečné a ne přebytkové, tak aby její pružnost vyrovnávala bobtnání ionexu a zajišťovala dokonalý styk reakčních látek s povrchem ionexu. V případě použití lehkých nebo objemných látek pro tvorbu kostry částice může být přidáno větší množství ionexu při formování, aniž by došlo bobtnáním k jejich narušení. Vzájemný poměr mezi ionexem a plastickou hmotou tvořící kostru částice může být 10:1 až 1:10, nebo ve speciálních případech může být použito i jiného poměru. Vzájemný poměr plastických hmot k ionexu závisí od značné míry od použitého zrnění obou výchozích složek, případně plnědla. Velmi dobrých výsledků lze dosáhnout s práškovými nebo jemnozrnnými látkami v rozmezí 0,001 až 1,0 mm.

Z termoplastických hmot jsou pro formování vhodné polyethylen, polypropylen, jejich kopolymer, polybuten-1, kopolymer ethylenu a butenu-1, polyvinylchlorid, polystyren atd. Jako iontoměniče jsou vhodné silně kyselé ionexy na bázi sulfonovaných nebo fluorovaných polystyrenových pryskyřic jako divinylbenzenem zesítěné polystyreny obsahující 0,5 až 20 % hmot. divinylbenzeny obsahující -SO₃H, COOH nebo F-skupiny.

Z vláknitých látek může být použito skleněných vláken, skelné vlny, azbestu, celulózy, polyesterů a jejich sulfonovaných nebo chlorovaných derivátů. Je vhodné, aby vlákna měla menší průměr než částice ionexu, aby nemohlo docházet k jejich vypadávaní z vláknitého materiálu. Pro formování lze také použít sulfonovaného polyethylen, sulfonovaného polypropylen, sulfonovaného polyvinylchloridu, sulfonovaného polystyrenu, sulfonovaných fenolových pryskyřic.

Thermoplastické hmoty použité pro formování mohou být použity v práškové formě jako polyethylen, polypropylen, polybuten, kopolymer ethylenu s propylenem nebo butylenem. Thermoplastické hmoty mohou být sulfonovány jako např. sulfonovaný polyethylen, sulfonovaný polypropylen, sulfonovaný polybuten, sulfonované kopolymer ethylenu s propylenem nebo butylenem nebo propylenem s butylenem atd.

Termoplastickou hmotu lze přidávat k ionexu buď v některé mezifázi výroby, při polymeraci nebo sulfonaci, nebo až k hotovému ionexu. Vzájemného spojení lze dosáhnout za tepla a tlaku, případně přidavkem kapalného pojidla. Také lze zformované částice z ionexu a termoplastické hmoty dodatečně nasulfonovat a tak zvýšit jejich katalytickou aktivitu. Spojení ionexů s termoplastickými hmotami lze provést také s kapalnými monomery nebo předpolymerovanými produkty, které se zpevní dodatečnou polymerací nebo polykondenzací, polyaddicí, zesítěním nebo kopolymerací styrenu, divinylbenzenu, epoxidických pryskyřic, akrylátů, polyurethanů, polyesterů, polyamidů, aminoplastů atd.

Polyaryl-sloučeniny mohou být polymerovány za přítomnosti plastických látek, sulfonovaných termoplastických hmot za tepla, za použití polymeračních katalyzátorů za normálního nebo zvýšeného tlaku. Jako polyaryl sloučeniny může být použito divinylbenzen, divinyltoluen, divinylchlorbenzen, divinylxylen atd. Vhodnými monovinylaryl-sloučeninami pro tyto účely jsou styren, vinyltoluen, vinylthylebenzen, vinylxylen atd., dále sulfonované fenolformaldehydové pryskyřice, sulfonované polymery kumaronu-indenu s cyklopentadienem nebo furfurem. Během polymerace polyvinylaryl-sloučenin nebo po jejím dokončení lze

dispergovat termoplastickou hmotu a produkty sulfonovat vhodným sulfonačním činidlem, jako konc. kyselinou sírovou, oleem, chlorsulfonovou kyselinou atd. Sulfonaci lze provádět při teplotě 0 až 150 °C a formování tak, aby nedocházelo k slnutí obou složek a blokování povrchu ionexu. Tvar a velikost formovaných částic je dán jejich použitím v reakčním zařízení a může být různý, např. kuličky, válečky, tabletky, extrudáty apod. různého průměru a délky. Formování lze provádět např. tak, že se smíchají ionexy zrnění 0,001 milimetrů až 0,5 mm s termoplastickou hmotou 0,001 mm až 2,0 mm, směs se promícháním homogenizuje, pak se zahřeje na teplotu 100 až 200 °C, čímž vznikne tvárná hmota, která se lije, lisuje do forem nebo tabletuje nebo protlačuje za tepla a tlaku do extrudátů za použití hydraulického nebo šnekového protlačovávku, opatřeného formovací maticí s otvory 1 až 20 mm, výhodně 2 až 5 mm.

Tlak při tváření se volí kolem 0,1 až 50 MPa, aby se tvárná hmota snadno vytlačovala otvory matrice. Formované částice připravené podle uvedeného postupu mohou být použity pro všechny reakce katalyzované kationto- nebo anionto-měníči, např. acetylaci, adiční reakce, hydrolýzu, esterifikaci, etherifikaci, kondenzaci, isomeraci, hydrogenaci, epoxidaci, polymeraci, dimeraci, hydrataci, alkylaci, např. benzenu ethylenem na ethylbenzen, nebo benzenu propylenem nebo hydrataci propylenu na isopropylalkohol atd. Formované ionexy s termoplastickými hmotami lze použít jako náplně do reaktorů, destilačních kolon apod., v nichž se reakční produkty nacházejí jak v plynné, tak kapalné fázi a mohou být použity buď v pevně uložených vrstvách souvislých, nebo nad sebou různě oddělených.

Ionexy použité pro formování mohou být buď v H⁺ formě nebo Na⁺ formě, mohou se před formováním nebo po formování aktivovat zředěnou HCl nebo zředěným roztokem NaOH a pak proprat dokonale vodou, aby byly prosté alkálií nebo se mohou tepelně zpracovat, aby se před použitím zbavily vody. Mohou se také aktivovat propráním s methanolem apod.

P ř í k l a d 1

Dokonalým promícháním termoplastické hmoty a ionexu byla připravena homogenní směs skládající se z 0,7 kg kationtoměniče na bázi sulfonovaného kopolymeru 8 % divinylbenzenu a styrenu ve formě jemného zrnění pod 0,2 mm a z 0,3 kg práškového polyethylen. Tato směs byla nasypána do plastifikátoru, kde byla zahřata na teplotu 140 °C, až vznikla tvárná hmota, která byla pod tlakem šnekovým protlačovákem protlačena otvorem matrice průměru 5 mm a vystupující extrudát z plastifikátoru byl sekán na výtlačky délky cca 5 mm.

P ř í k l a d 2

Homogenní směs připravená smícháním 0,5 kg sulfonovaného katechu zrnění pod 0,2 mm s 0,5 kg práškového sulfonovaného polyethylen byla zahřata v plastifikátoru na teplotu 160 °C, až vznikla tvárná hmota, která byla protlačována do tvaru válečkového extrudátu průměru 2,5 mm a sekána na nudličky délky cca 5 mm.

P ř í k l a d 3

Homogenní směs připravená z 0,5 kg

sulfonovaného katexu a 0,5 kg práškového polypropylenu byla zahřáta v plastifikátoru na teplotu 165 °C, až vznikla tvárná hmota, která byla protlačována matricí průměru otvoru 5 mm do tvaru válečkovitého extrudátu, který se pak lámal na nudle velikosti 5 až 10 mm.

P ř í k l a d 4

Homogenní směs připravená z 0,5 kg sul-

fonovaného katexu a 0,5 kg práškového ethylenu byla zformována tlakem tabletací do tabletek, rozměrů 5x5 mm, načež byla zpevněna tepelným zpracováním na teplotu 140 °C po dobu 1 až 2 hod.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy formovaných iontoměničů, zejména pro katalytické účely, za použití termoplastických hmot, případně vláknitých látek, vyznačený tím, že se homogenní směs práškového nebo jemnozrnného iontoměniče s přídavkem 10 až 90 % termoplastické hmoty zahřeje pod teplotu slinutí směsí a vzniká tvárná hmota se

tváří, výhodně protlačováním za tlaku 0,1 až 5,0 MPa do tvaru extrudátů, nebo se nejprve tváří a potom zahřeje k teplotě slinutí.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že iontoměniče a/nebo termoplastická hmota tvořící homogenní směs jsou sulfonovány.