



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

261076

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 22 12 86

(21) (PV 9696-86.G)

(40) Zverejnené 15 06 88

(45) Vydané 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 27/125
C 08 F 4/12

[75]

Autor vynálezu

MIKULEC JOZEF ing. CSc., HRONEC MILAN ing. CSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy katalyzátora na báze chloridu hlinitého

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy katalyzátora na báze chloridu hlinitého. Jeho podstatou je že na etylchlorid ochladený na 0 až -10°C sa pôsobí chloridom hlinitým v množstve ktoré odpovedá mólovému pomeru AlCl_3 : etylchlorid = 1 : 0,8 až 1,4 za stáleho miešania a chladenia, pričom do vzniknutej suspenzie sa postupne pridáva toluén a následne ďalšia časť etylchloridu, pričom rýchlosť pridávania týchto zložiek je taká, aby teplota vytvárajúceho sa katalytického komplexu mólového zloženia chlorid hlinitý : etylchlorid : toluén sa rovná 1 : 1,9 až 2,2 : 0,8 až 2,0 nepresiahla 0 stupňov Celzia. Katalyzátor na báze chloridu hlinitého je možné využiť na polymerizáciu nenasýtených uhľovodíkových frakcií a/alebo ich zmesí s nenasýtenými polárnymi monomérmi v kvapalnej fáze.

Vynález sa týka spôsobu prípravy katalyzátorov na báze komplexov chloridu hlinitého používaných pre výrobu ropných živíc.

V rozličných rafinérskych ako aj petrochemických výrobných postupoch, napríklad pri krakovaní a pyrolýze, vznikajú ako vedľajšie produkty kvapalné frakcie obsahujúce veľké množstvo nenasýtených uhľovodíkov. Polymerizáciou týchto frakcií, alebo v kombinácii s ďalšími organickými zlúčeninami sa dajú pripraviť ropné živice žiadaných vlastností. Treba len použiť vhodný katalytický systém schopný selektívnej polymerizácie. Pretože väčšina monomérov obsiahnutých v aromatických frakciách sú monoolefiny, polymerizácia je obmedzená na vinylový typ polymerizácie. Frakcie C_4 a C_5 obsahujú zasa značné množstvo konjugovaných diénov a tým dochádza popri lineárnej polymerizácii 1,2-, 3,4-, cis 1,4-, trans 1,4- ku cyklickej polymerizácii. Podľa spôsobu polymerizácie nenasýtených zlúčenín možno v prípade použitia alifatických frakcií získať ropné živice s jedinečnými vlastnosťami. Treba len použiť vhodný katalytický systém. Napríklad keď sa polymerizuje C_5 frakcia v prítomnosti chloridu hlinitého $AlCl_3$, časť konjugovaných diénov polymerizuje cyklicky, takže vzniká živica s vysokou teplotou mäknutia a v produkte zostáva málo dvojitých väzieb. V prípade, že sa na polymerizáciu používa fluorid boritý BF_3 ako katalyzátor, konjugované diény polymerizujú lineárne so zachovaním dvojitej väzby.

Vzniká pastovitá živica s vysokou reaktivitou (jap. patent 74-115188). Ak sa pri príprave katalyzátora na báze chloridu hlinitého katalyzátora používajú ako aktivátory fenoly (jap. patent 74-30483, jap. patent 78-146791), alifatické karboxylové kyseliny (jap. patent 74-30484), aldehydy (jap. patent 74-30485), étery (jap. patent 74-30486) alebo alkylhliník (jap. patent 74-30487), tak vznikajú živice s reaktivitou rovnajúcou sa reaktivite živíc pripravených len pomocou samotného alkylhalogenidu, avšak s lepšími adhéznymi vlastnosťami.

Kombináciou zložiek katalyzátora ako aj samotných katalyzátorov dochádza totiž nielen k zmenám distribúcie molekulovej hmotnosti ale pravdepodobne k vzniku živice s rozdielnou štruktúrou hlavného reťazca.

Účinné katalyzátory polymerizácie nenasýtených uhľovodíkových frakcií je možné pripraviť rozličnými spôsobmi. Tak reakciou bezvodého HCl a kovového hliníka v rozpúšťadle trihalogénbenzéne dochádza ku vzniku $AlCl_3$ katalyzátora s vyššou aktivitou ako má samotný $AlCl_3$ pripravený bežnými metódami (jap. patent 75-17560). Reakciou kovového hliníka, alkylbenzénov a halogénvodíkov je možné pripraviť kvapalný komplexný katalyzátor s vyššou aktivitou, ako má katalyzátor, ktorý vzniká len

zmiešaním chloridu hlinitého $AlCl_3$, alkylbenzénov a halogénvodíkov (jap. patent 74-118786). Neelastoméne živice s vysokou teplotou mäknutia vznikajú polymerizáciou C_4 frakcie, ktorá obsahuje 50 až 70 % butadienu. Reakcia sa uskutočňuje pri 35 až 65 °C s katalyzátorom na báze halogenidu hliníka, ktorý sa pripravil prídavkom chlorovodíka chloridu hlinitého a toluénu (NSR patent 2716877). Výťažok živice je 82 %. Veľmi svetlé živice, ktoré majú dobrú miešateľnosť s inými živicami a olejmi sa pripravujú polymerizáciou frakcií s teplotou varu 100 až 300 °C obsahujúcich aromatické uhľovodíky, v prítomnosti halogenidu hliníka v množstve 0,1 až 10 % počítané na surovinu a 0,2 až 1,5 mólu, počítané na 1 mól halogenidu hliníka, nitroparafínu — jap. patent 78-146792, alebo v prítomnosti chloridu hlinitého $AlCl_3$ v kombinácii s cyklickými étermi — jap. patent 78-138495.

Japonský patent 78-146790 uvádza dvojzložkový katalyzátor obsahujúci 0,1 až 10 perc. halogenidu hliníka počítané na surovinu a 0,2 až 1,5 mólu merkaptánu terc. $C_{12}H_{25}SH$ na 1 mól. Katalyzátor sa používa vo forme roztoku v rozpúšťadle. Nemecký patent 2914039 uvádza ako katalyzátor chlorid hlinitý $AlCl_3$ alebo kombináciu chloridu hlinitého s halogenidmi cínu, kremíka, titánu, bóru, olova, antimónu, astátu alebo inými kovmi. Podľa jap. patentu 79-117591 sa dá polymerizačný katalyzátor pripraviť zmiešaním xylénu, močoviny a chloridu hlinitého $AlCl_3$ v dusíkovej atmosfére a podľa jap. patentu 78-111388 zmiešaním chloridu hlinitého a etanolu, metanolu alebo benzylalkoholu. Podľa jap. patentu 78-111389 katalyzátor sa získa zo zmesi chloridu hlinitého a octanu etylnatého, metylnatého alebo metylvaléranu.

Na polymerizáciu je možné použiť aj komplex chloridu hlinitého alebo $EtAlCl_2$ s meta- a/alebo p-diizookylobenzénmi a chlorovodíka podľa NSR patentu 2716978. Nenasýtené uhľovodíkové frakcie obsahujúce aromáty sa dajú polymerizovať v prítomnosti chloridu hlinitého $AlCl_3$, a ketónov, napríklad metylketónu — jap. patent 78-90396. V prípade, že sa na polymerizáciu takýchto frakcií použije ako katalyzátor disperzia kyseliny fosforečnej H_3PO_4 a chlórétanu v kuméne, tak vznikajú ropné živice s relatívne vysokou teplotou mäknutia a svetlou farbou — jap. patent 78-88896 a 78-73284.

Pre prípravu ropných živíc je možné ako katalyzátor použiť zmes chloridu hlinitého 1,2-butylénoxidu, etylbenzenu a/alebo xylénu. Polymerizáciou pri -50 °C až 100 °C vznikajú živice s vylepšenou farbou — Jap. patent 78-14793.

Vyššie teploty mäknutia živíc sa dosahujú použitím polymerizačných katalyzátorov obsahujúcich chlorid hlinitý a alkoxid hliníka — jap. patent 78-19398. Svetlo

farebné živice sa pripravujú v prítomnosti 0,5 až 5,0 % hmot. chloridu hlinitého, počítané na olefinickú frakciu, 20 až 40 % mól acetanhydridu, počítané na chlorid hlinitý a 100 až 240 % hmot. aromatického uhľovodíka — jap. patent 78-10687 alebo v prítomnosti 0,5 až 3 % hmot. chloridu hlinitého, 20 až 28 % hmot. acetylhalogenidu a 100 až 240 % hmot. aromatických uhľovodíkov napríklad xylénu, zmes etylbenzén-xylén — jap. patent 78-10686. Podľa NSR patentu 2 924 164 a jap. patentu 79-163 988 sa dá ako polymerizačný katalyzátor použiť $EaAlCl_2$ a podľa jap. patentu 80-09616 komplex kovu III. alebo VII. skupiny s viacsýtnym alkoholom, napríklad fluorid boritý — etylenglykol. Pri príprave ropných živíc, ktoré sa používajú ako adhézne prísady uvádzajú japonské patenty 77-80389 a 80-149309 ako katalyzátor fluorid boritý, dietyléterát. Produkt, ktorý sa získava s takýmto katalyzátorom má teplotu mäknutia vyššiu ako 140 °C a brómové číslo menšie ako 30. Ďalšími polymerizačnými katalyzátormi obsahujúcimi bór sú fluorid boritý — fenolát — podľa jap. patentu 79-129085 a komplex fluorid boritý — fenol podľa jap. patentu 79-131-634 a 79-04985. Anglický patent 2 068 005 uvádza polymerizáciu frakcie s teplotou varu 10 až 160 °C s kuménhydroperoxidom a stearátom vápenatým. Živica s priemernou molekulovou hmotnosťou 800 vzniká vo výťažku okolo 15 %. Polymerizácia sa uskutočňuje pri teplote 160 °C po dobu 15 hodín. Uvedené katalytické systémy sa používajú takmer výlučne len pre polymerizáciu nenasýtených uhľovodíkových frakcií. Ak je však požiadavka pripravovať aj ropné živice modifikované polárnymi skupinami napríklad karboxylovými alebo hydroxylovými, tak je nutné používať také katalytické systémy, ktoré sú relatívne stabilné voči dezaktivácii polárnymi zlúčeninami.

Uvedené nedostatky je možné odstrániť spôsobom prípravy katalyzátora na báze chloridu hlinitého pre polymerizáciu nenasýtených uhľovodíkových frakcií a/alebo ich zmesí s nenasýtenými polárnymi monomérmi v kvapalnej fáze, ktorého podstatou je, že na etylchlorid ochladený na 0 až -10 °C sa pôsobí chloridom hlinitým v množstve, ktoré odpovedá mólovému pomeru $AlCl_3$. etylchlorid = 1 : 0,8 až 1,4 za stáleho miešania a chladenia, pričom do vzniknutej suspenzie sa postupne pridáva toluén a následne ďalšia časť etylchloridu. Rýchlosť pridávania týchto zložiek je taká, aby teplota vytvárajúceho sa katalytického komplexu mólového zloženia chlorid hlinitý : etylchlorid : toluén sa rovná 1 : 1,9 až 2,2 : 0,8 až 2,0 nepresiahla 0 °C. Vznik katalytických komplexov chloridu hlinitého s aromatickými uhľovodíkmi a aktivátormi, ktorými sú najčastejšie voda o chlórované zlúčeniny je zložitým dejom, ktorý prebie-

ha cez niekoľko rovnovážnych reakčných krokov. Niektoré rovnovážne reakcie sú pri teplotách vzniku komplexov, obvykle -40 °C až +80 °C, rýchle, iné zasa pomalé.

To indikuje, že spôsob vzniku komplexu určuje jeho výslednú štruktúru a tým aj katalytickú aktivitu. Podľa vynálezu sa vznik katalytického komplexu ovplyvňuje spôsobom pridávania komplexujúcich sa zlúčenín, t. j. etylchloridu a toluénu. Tým, že $AlCl_3$ v prvom štádiu reaguje len s časťou aktivačne pôsobiacej zlúčeniny, etylchloridu a v ďalších krokoch sa pridáva toluén a ostávajúca časť etylchloridu, uľahčuje sa jednak proces premeny tuhého $AlCl_3$ na kvapalnú komplex a hlavne vznikajú komplexy katalyticky aktívnejšie pre polymerizáciu nenasýtených ropných frakcií na ropné živice. Navyše takýmito komplexami je možné katalyzovať aj kopolymerizáciu nenasýtených uhľovodíkov a/alebo ich zmesí s polárnymi monomérmi, napríklad α,β -nenasýtenými dikarboxylovými kyselinami alebo anhydridmi, ktoré väčšinou pôsobia dezaktivačne na Friedel-Craftsove typy katalyzátorov. Postupné pridávanie etylchloridu má výhodu aj v tom, že sa dá lepšie zabezpečiť chladenie reagujúcej zmesi a tým toľko etylchloridu neuniká do chladičov, čím sa znižujú aj jeho straty v procese. Pri príprave komplexu sa jednotlivé zložky, $AlCl_3$, etylchlorid a toluén používajú v mólovom pomere 1 : 1,8 až 2,2 : 0,8 až 2. Obvykle sa toluén používa v ekvimolárnom množstve vzhľadom k $AlCl_3$, nakoľko pri väčších množstvách dochádza k rozvrstveniu katalyzátora na dve nemiešajúce sa fázy, v ktorých je veľmi odlišný obsah aktívneho komplexu. Dôležité je, aby toluén neobsahoval vodu. Chlorid hlinitý používaný na prípravu komplexu má byť jemnej práškovej formy. Množstvo etylchloridu, ktoré sa používa v prvom kroku prípravy komplexu sa pohybuje v mólovom pomere od 0,8 do 1,4 vzhľadom na množstvo chloridu hlinitého.

Bližšie objasnenie vynálezu ukazujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do 200 l smaltovanej nádoby opatrenej miešadlom, chladičom a chladiacim hadom sa zo zásobníka cez odmerku napustí 25 kg etylchloridu. Pomocou chladiaceho média, napríklad glykol — voda sa etylchlorid ochladí na teplotu -5 °C. Za stáleho miešania a chladenia sa k etylchloridu postupne pridá 50 kg práškoveho chloridu hlinitého.

Vznikne hustá kašovitá suspenzia, do ktorej sa po malých dávkach pridá 47 kg toluénu a 25,6 kg etylchloridu. Rýchlosť pridávania týchto komponent je taká, že teplota kvapalnej zmesi nepresiahne 0 °C. Reakciou sa uvoľňuje chlorovodík okolo 7 kg, ktorý strháva časť etylchloridu. Tento sa v

spätnom chladiči kondenzuje a chlorovodík sa pohlcuje vo vode v adsorpčnej kolóne, čím vzniká kyselina soľná. Nezechytaná časť plynného chlorovodíka sa likviduje v kolóne s 10 %-ným vodným roztokom hydroxidu sodného. Katalytický komplex vzniká v množstve 106 dm³ a obsahuje 523 mg chloridu hlinitého na 1 cm³ kvapalnej zmesi. Uchováva sa v inertnej atmosfére za neprístupu vlhkosti.

Z takto pripraveného komplexu sa 40,4 kg použilo na kopolymerizáciu 2 040 kg pyrolýzneho benzínu, vriaceho v intervale teplôt 130 až 190 °C, hustoty 886 kg . m⁻³ so 120 kilogramy maleinanhydridu.

Reakcia prebiehala v 3 m³ miešanom reaktore pri teplote 60 °C. Katalyzátor sa pridal postupne v priebehu 1/2 hodiny a reakčná doba bola 2 hodiny. Po deaktivácii katalyzátora prídavkom 300 kg vody, oddelení vodnej fázy a ďalšej dvojnásobnej extrakcii organickej fázy, 400 a 600 kg vody, sa nezreagované uhľovodíky oddestilovali. Vzniknutá roztevená ropná živica sa podrobila ešte striepekaniu dusíkom a potom ochladila a granulovala. Získalo sa 929 kilogramov živice s teplotou mäknutia (krúžok — guľôčka) 106 °C, číslom kyslosti 37,4 miligramov KOH . g⁻¹, priemernou mólovou hmotnosťou 635 g . mól⁻¹, brómovým číslom 15,1 g Br₂/100 g živice a farbou živice na základe jódového čísla 203 mg I₂ . dm⁻³.

Príklad 2

Množstvá reagentov použité na prípravu

katalyzátora ako v príklade 1, ale práškový chlorid hlinitý sa pridal do celého množstva etylchloridu (50,5 kg) a potom sa dávkoval toluén. Pri tomto postupe rozpúšťania chloridu hlinitého bolo oveľa pomalšie a do chladiča unikalo väčšie množstvo etylchloridu, čo si vyžadovalo intenzívnejšie chladenie. Polymerizácia s týmto katalyzátorom za rovnakých podmienok ako v príklade 1 poskytla 906 kg živice s nižšou teplotou mäknutia, 93 °C, číslom kyslosti 33,9 mg KOH . g⁻¹ a priemernou mólovou hmotnosťou 562 g . mól⁻¹.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1, ale na prípravu komplexu sa v prvej dávke použilo 32 kg etylchloridu. Toluén sa použil v množstve 69 kg. Na polymerizáciu sa použilo 50,1 kg tohoto komplexu, s ktorým sa kopolymerizovalo 2 160 kg frakcie pyrolýzneho benzínu vriacej v intervale teplôt 130 až 170 °C s 81,0 kg maleinanhydridu. Podmienky polymerizácie a spracovania reakčnej zmesi boli rovnaké ako v príklade 1. Ropná živica vznikla vo výťažku 20,7 % hmot., ktorá mala teplotu mäknutia 97 °C, číslo kyslosti 41,7 mg KOH . g⁻¹, priemernú mólovú hmotnosť 672 g . mól⁻¹ a brómové číslo 20,4 g Br₂/100 g živice.

Ropné živice sa používajú pri výrobe gúm, adhézných materiálov, lepidiel, tlačiarenských farbív, farieb a lakov, papierenských glejdiel a v iných fyzikálnych a chemických procesoch.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy katalyzátor na báze chloridu hlinitého pre polymerizáciu nenasýtených uhľovodíkových frakcií a/alebo ich zmesí s nenasýtenými polárnymi monomérmi v kvapalnej fáze vyznačujúci sa tým, že na etylchlorid ochladený na 0 až -10 °C sa pôsobí chloridom hlinitým v množstve, ktoré odpovedá mólovému pomeru AlCl₃ : etylchlorid = 1 : 0,3 až 1,4 za stáleho mie-

šania a chladenia, pričom do vzniknutej suspenzie sa postupne pridáva toluén a následne ďalšia časť etylchloridu, pričom rýchlosť pridávania týchto zložiek je taká, aby teplota vytvárajúceho sa katalytického komplexu mólového zloženia chlorid hlinitý : etylchlorid : toluén sa rovná 1 : 1,9 až 2,2 : 0,3 až 2,0 nepresiahla 0 °C.