

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261026

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 31/10
C 07 C 41/05

(22) Přihlášeno 09 06 86
(21) PV 4228-86.A

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)
Autor vynálezu

SETÍNEK KAREL ing. CSc., PRAHA, PROKOP ZDENĚK ing., ŘÍČANY,
JEŘÁBEK KAREL ing. CSc., PRAHA, ŠREJBER JOSEF, MUSIL VÁCLAV,
JIRÁSEK STANISLAV ing., JEŘÁBEK OLDŘICH ing., ŮSTÍ nad Labem,
TESÁŘIK JAROSLAV, DOSTÁL ANTONÍN, KRALUPY nad Vltavou,
ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, PRAŽÁK VÁCLAV ing.,
SPOŘICE u Chomutova

(54) Ionexový katalyzátor pro výrobu alifatických éterů a způsob jeho výroby

Ionexový katalyzátor je sulfonovaný styren-divinylbenzenový makroporézní kopolymer se specifickými vlastnostmi, hlavně pokud se týká struktury makromolekulárního gelu a textury částic. Těchto specifických vlastností se dosahuje určitým způsobem výroby. Tento ionexový katalyzátor je vhodný pro katalyzování reakcí organických sloučenin vyžadujících kyselé vlastnosti katalyzátoru, ale především je vhodný pro výrobu alifatických éterů adicí alkoholů na rozvětvené alifatické olefiny zvláště methyl-terc.butyléter a terc.amylmethyléter.

Vynález se týká ionexového katalyzátoru pro výrobu alifatických éterů a způsobu jeho výroby.

Jedním ze způsobů výroby alifatických éterů je adice alkoholů na olefiny. Obvykle jde o nižší alifatické alkoholy, např. metanol a etanol a olefiny s rozvětvením řetězce v místě dvojné vazby, např. isobuten, isoamyleny. V těchto případech jsou hodnoty reakční rychlosti i rovnováhy reakce vhodné pro uplatnění těchto reakcí v průmyslové praxi. V případě vyšších alkoholů a vyšších olefinů a zvláště u olefinů s rozvětvením řetězce vzdáleným od místa dvojné vazby nebo v případě normálních olefinů je reakční rychlost adice značně nízká.

Adice alkoholů na olefiny jsou katalyzovány kyselými katalyzátory a probíhají při teplotách v rozmezí 40 až 150 °C. Pokud je třeba je provádět s kapalnými reakčními složkami, aplikuje se zvýšený tlak v rozmezí 0,2 až 1,5 MPa.

Adice alkoholů na olefiny probíhá sice při mírných reakčních podmínkách, při tom ale může být provázena řadou vedlejších reakcí, vedoucích k jiným produktům než k éterům. Je to především polymerace, resp. oligomerace olefinů, dehydratace použitého alkoholu a hydratace olefinu. Rozsah vedlejších reakcí závisí na reakčních podmínkách a rovněž na vlastnostech použitého katalyzátoru.

Jako katalyzátorů se pro adici alkoholů s olefiny používá takových látek, které obsahují kyselé funkční skupiny nebo kyselé místa na svém povrchu. Z hlediska tohoto vynálezu budou uvažovány pouze pevné, heterogenní katalyzátory. Z nich nejčastěji používané jsou alumosilikáty, zeolity přírodní i syntetické, alumina, modifikovaná alumina, organické ionexy (katexy) a jiné pevné látky tohoto charakteru. Z těchto katalyzátorů jsou zvláště vhodné organické silně kyselé katexy, které se vyznačují definovanou kyselostí svých funkčních skupin, převážně sulfoskupin a katalytickou inertností organické molekuly. Požadavky na vlastnosti ionexů vhodných jako katalyzátory se poněkud liší od požadavků na ionexy pro jiné, např. sorpční účely. Pro katalýzu je třeba maximalizovat počet aktivních skupin podílejících se na procesu katalytické reakce za specifických podmínek určitého reakčního prostředí.

Převážná většina silně kyselých organických ionexů je připravována na bázi sulfonovaných kopolymerů styrenu a divinylbenzenu. V reakčním prostředí směsi alkoholů s olefiny však tyto látky málo botnají a proto je třeba pro účely syntézy éterů z alkoholů a olefinů použít ionexy s makroporézním skeletem. Makroporézní skelety se vyznačují určitou porozitou i v suchém nezbotnalém stavu, takže je u nich přístup k aktivním skupinám uvnitř zrn značně usnadněn i při nízkém stupni zbotnání. Pro katalytické účely však nesmějí být poloměry pórů v polymerní hmotě příliš malé, protože se tím zpomaluje transport reakční směsi do zrna a ze zrna, což znamená snižování rychlosti katalyzované reakce. Dalším faktorem, který může katalytické vlastnosti ionexů ovlivnit jsou botnací vlastnosti vrstvy polymerní hmoty, která tvoří stěny pórů. Katalytická reakce totiž ani na makroporézním ionexovém katalyzátoru neprobíhá pouze na stěnách pórů, ale účastní se jí i kyselé aktivní skupiny uložené až do určité hloubky botnavé polymerní hmoty, jejíž tloušťka závisí na způsobu přípravy ionexového katalyzátoru. Informace o charakteru této vrstvy lze získat zkoumáním buď výchozího styren-divinylbenzenového kopolymeru nebo sulfonovaného ionexu pomocí inverzní sterické exkluzní chromatografie.

Nyní bylo zjištěno, že ionexový katalyzátor vhodný zejména pro přípravu alifatických éterů adicí alkoholů na olefiny na základě sulfonovaných kopolymerů styrenu a divinylbenzenu je podle vynálezu charakterizován tím, že jeho částičky mají porézní strukturu s průměrem pórů v maximu distribuce v rozmezí 10 až 20 nm, přičemž stěny pórů jsou vytvořeny povrchovou vrstvou permeabilní pro reagující látky i v nevodných prostředcích a tato permeabilní vrstva obsahuje 10 až 30 % kyselých aktivních skupin z celkového jejich množství v ionexovém katalyzátoru.

Optimalizace vlastností výsledného ionexového katalyzátoru lze dosáhnout volbou obsahu

divinylbenzenu jako zesíťujícího činidla, dále určitým vedením kopolymerace styrenu a divinylbenzenu, zvláště použitím přísad do polymerační směsi působících jako srážedlo nebo botnadlo pro vznikající kopolymer, případně jejich směsi, vhodnou volbou disperzního prostředí, teplotním režimem kopolymerace, tvarem kopolymeračního reaktoru a způsobem míchání kopolymerační směsi. Dále je nutné volit podmínky pro sulfonaci získaného skeletu tak, aby byl vnesen dostatek kyselých skupin, aniž by však byl polymerní skelet při sulfonaci porušen.

Způsob výroby ionexového katalyzátoru kopolymerací styrenu a divinylbenzenu spočívá podle vynálezu v tom, že směs monomerů určená pro výchozí polymerní skelet obsahuje 15 až 25 % divinylbenzenu a 75 až 85 % styrenu a do polymerní směsi se přidává 50 až 120 % hmot. (počítáno na směs výchozích monomerů) alkoholů s 1 až 10 atomy uhlíku buď samotných nebo ve směsi s přísadou až 20 % (počítáno na množství alkoholů) aromatických uhlovodíků s 6 až 12 atomy uhlíku nebo/a alifatických halogenovaných uhlovodíků s 1 až 4 atomy uhlíku nebo/a halogenovaných derivátů benzenu a vzniklý polymerní skelet se po případném předbotnění v rozpustidle, např. 1,2-dichlorethanu, sulfonuje kyselinou sírovou o počáteční koncentraci 96 až 98 % při teplotách nepřesahujících 95 °C.

Sulfonace musí být vedena tak, aby při jejím provádění nedošlo k porušení polymerního skeletu, zejména narušení relativně málo zesíťené polymerní hmoty pokrývající stěny pórů. Na rozdíl od přípravy ionexů pro sorpční účely není zde cílem dosažení co nejvyšší výměnné kapacity. Kyselé skupiny zavedené v posledních fázích velmi energické sulfonace jsou ukládány u tohoto typu polymerních skeletů již do tak hustých částí polymerní hmoty, že pro vlastní katalytickou reakci jsou bezcenné. Sulfonace by měla být vedena pouze do tak vysokého stupně, aby bylo omezeno pnutí na rozhraní mezi sulfonovanou a nesulfonovanou částí polymeru, které by mohlo ohrožovat osmotickou stabilitu výsledného katalyzátoru.

Tomuto požadavku dobře vyhovují sulfonační postupy využívající k usnadnění vstupu sulfonačního činidla do hmoty polymerního skeletu částečné nebo úplné nabotnění tohoto skeletu vhodným organickým rozpustidlem před nebo v průběhu vlastní sulfonace, která pak může být vedena za relativně mírných podmínek. V případě, že se jako sulfonační médium použije kyselina sírová, postačí i koncentrace 96 % hmot. při sulfonační teplotě kolem 90 °C k zavedení dostatečného množství sulfoskupin. Organické rozpustidlo se v průběhu sulfonace oddestiluje nebo se nasulfonuje a odstraní se promýváním vodou. Vhodným botnadlem může být např. 1,2-dichlorethan nebo chlorbenzen. Usilovnou sulfonací stejného materiálu 100% kyselinou sírovou při teplotě 120 až 140 °C by bylo možné dosáhnout výměnnou kapacitu výsledného ionexu o cca 5 % vyšší než výše popsáným způsobem, avšak za cenu určitého narušení polymerního skeletu.

Při aplikaci ionexů jako katalyzátorů, zejména v počáteční fázi životnosti náplně katalytického reaktoru, může docházet k určitým potížím, způsobovaným loužením barevných nebo kyselých látek z katalyzátoru. Dalším, pro katalytické použití ionexů důležitým problémem, může být kontaminace ionexového katalyzátoru ionty těžkých kovů v důsledku koroze výrobní aparatury ve fázi sulfonace a ředění sulfonační směsi. I malé snížení výměnné kapacity vlivem kontaminace kovovými kationty může aktivitu ionexového katalyzátoru, zejména v reakcích probíhajících v prostředí s nízkou koncentrací vody, podstatně snížit. Syntézy alifatických éterů adicí alkoholů na olefiny jsou reakce právě tohoto typu. Výše zmíněné potíže mohou být odstraněny nebo alespoň podstatně sníženy přečišťováním ionexu určeného pro katalytické účely několikanásobnou cyklací mezi kyselou a solnou formou a důkladnou extrakcí demineralizovanou vodou nebo organickým rozpustidlem, tak jak je popsáno v čs. AO 219 618.

V dalším uvádíme některé příklady provedení vynálezu.

P ř í k l a d 1

Do polymeračního reaktoru o obsahu 2 m³ opatřeného míchadlem se vloží komponenty disper-

gačního prostředí obsahující 900 l deionizované vody, 4 kg škrobu, 1 kg polyvinylalkoholu a směs se v reaktoru přehřívá na 70 °C. Do této směsi se za míchání přidá směs složená ze 198,2 kg styrenu, 76,3 kg 61,55% divinylbenzenu, 137,5 kg n-butanolu, 18 kg toluenu a 3 kg dibenzoylperoxidu. Po vytvoření disperze, jejíž velikost se nastaví frekvencí míchání, se směs polymeruje 4 hodiny při 80 °C a 3 hodiny při 90 °C. Po této době se z reakční směsi parou oddestilují těkavé látky a kopolymer se pak promývá, suší, třídí a sulfonuje.

P ř í k l a d 2

Do polymeračního kotlíku o obsahu 15 l opatřeného míchadlem se vloží 7 l deionizované vody, 30 g škrobu, 7,7 g polyvinylalkoholu a směs se přehřívá na 70 °C. Za míchání se do kotlíku vnese polymerační směs složená z 1,1 kg styrenu, 0,5 kg technického divinylbenzenu (obsah divinylbenzenu 63,5 %), 1,25 kg n-butanolu a 16,6 g dibenzoylperoxidu. Po vytvoření disperze, jejíž velikost se nastaví rychlostí míchání, se směs polymeruje 4 hodiny při 80 °C a pak se na další 3 hodiny teplota zvýší na 90 °C. Po této době se z reakční směsi oddestilují těkavé látky proháněním parou. Po promytí vodou a vysušení se z kopolymeru vytřídí požadovaná frakce zrnění.

P ř í k l a d 3

Do sulfonačního kotle se nasadí postupně: 260 kg kopolymeru připraveného některým ze způsobů uvedených v příkladech 1 a 2, 0,9 m³ kyseliny sírové (96 % hmot.) a 0,07 m³ 1,2-dichlorethanu. Směs se za míchání vyhřívá na 94 °C a na této teplotě se udržuje 3,5 hodiny. V průběhu první hodiny sulfonace oddestiluje větší část 1,2-dichlorethanu. Sulfonace se ukončí naředěním směsi plynulým přídatkem 0,3 m³ zředěné kyseliny sírové (30 % hmot.). Zředěná reakční směs se vypustí do filtračního zařízení, kde se postupně vymyje demineralizovanou vodou od kyseliny. Získá se tak 1,2 až 1,4 m³ porézního ionexu vhodného pro katalytické účely s těmito základními vlastnostmi: specifický povrch 30 až 55 m²/g suchého ionexu, titrační výměnná kapacita 4,2 až 5,0 mekv. H⁺/g, což odpovídá 1,3 až 1,8 mekv. H⁺/g vlhkého ionexu, porézní struktura s maximem pórů o průměru okolo 100 až 200 nm, částečky o průměru 0,3 až 1,5 mm.

P ř í k l a d 4

Z kopolymerů vyrobených postupem popsaným v příkladech 1 a 2 byly sulfonací postupem uvedeným v příkladu 3 připraveny ionexové katalyzátory. K hodnocení jejich textury ve zbotnalém stavu, která je pro jejich katalytické využití důležitá, byla využita nová porozimetrická metoda založená na inverzní sterické exkluzní chromatografii. Metoda je popsána v: Jeřábek K., Studium porézní struktury organických iontoměníčů, Porometrie a její použití VII, usp. S. Modrý, Dům techniky ČSVTS Plzeň, Praha 1985. Výsledky této metody poskytují informaci o objemovém zastoupení různě hustých frakcí polymerní hmoty ve skeletu ionexů. Hustota polymerní hmoty je charakterizována koncentrací polymerních řetězců v jednotkách délky na jednotku objemu (nm⁻²). Pro výše zmíněné ionexy jsou výsledky uvedeny v tab. 1.

T a b u l k a 1

Výsledky hodnocení textury ionexů připravených z kopolymerů vyrobených podle příkladu 1 a 2

Koncentrace polym. hmoty nm ⁻²	Objem polym. hmoty cm ³ /g	
	Ionex z kopol. podle př. 1	Ionex z kopol. podle př. 2
0,1	0	0,26
0,2	0,13	0
0,5	0	0
1,0	0	0
1,5	0,73	0,96

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Ionexový katalyzátor vhodný zejména pro přípravu alifatických éterů adicí alkoholů na olefiny, připravený na základě sulfonovaných kopolymerů styrenu a divinylbenzenu vyznačený tím, že jeho částičky mají porézní strukturu s průměrem pórů v maximu distribuce v rozmezí 10 až 20 nm, přičemž struktura jeho makromolekulární hmoty je utvářena tak, aby stěny pórů byly tvořeny povrchovou vrstvou permeabilní pro reagující látky i v nevodných prostředcích a tato permeabilní vrstva obsahuje 10 až 30 % kyselých aktivních sulfonových skupin z celkového jejich množství v ionexovém katalyzátoru.

2. Způsob výroby ionexového katalyzátoru podle bodu 1, při němž se kopolymeruje styren s divinylbenzenem vyznačený tím, že směs monomerů, určená pro výchozí polymerní skelet obsahuje 15 až 25 % divinylbenzenu a 75 až 85 % styrenu a do polymerační směsi se přidá 50 až 120 % hmot., počítáno na výchozí směs styrenu a divinylbenzenu, alkoholů s 1 až 10 atomy uhlíku buď samotných nebo ve směsi s přísadou až 20 %, počítáno na množství alkoholů, aromatických uhlovodíků s 6 až 12 atomy uhlíku nebo/a alifatických halogenovaných uhlovodíků s 1 až 4 atomy uhlíku nebo/a halogenovaných derivátů benzenu a vzniklý polymerní skelet se po případném předbotnění v rozpustidle, např. 1,2-dichloreтанu sulfonuje kyselinou sírovou o počáteční koncentraci 96 až 98 % při teplotách nepřesahujících 95 °C.