



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 205 872

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 04 79
(21) PV 2234-79

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ B 01 J 31/10
(B 01 J 31/10,
23/06, 23/70)
//C 07 C 41/06
(C 07 C 41/06,
43/04)

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 10 83

(75)

Autor vynálezu PROKOP ZDENĚK ing., ŘÍČANY a SETÍNEK KAREL ing. CSc., PRAHA

(54)

Katalysátor pro výrobu éterů a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká katalyzátoru pro výrobu éterů. Konkrétně se vynález vztahuje k úpravě ionexu, používaného jako katalyzátoru pro přípravu éterů reakcí olefinů s alkoholy tak, aby konverse reakce v co nejširším rozmezí podmínek byla nejvyšší a nevznikaly žádné vedlejší produkty.

Jedním ze způsobů výroby organických éterů je adice alkoholu na olefiny. Tato reakce se obvykle zrychluje katalyzátory. Nejčastěji se používá jako katalyzátorů látek, které mají kyselé aktivní skupiny, jako jsou např. kyselina sírová (J.F. Norris, G.W. Rigby: J. Am. Chem. Soc. 54, 2088 (1932)), organické ionexy s kyselými funkčními skupinami (USA patent č. 2 480 940), některé anorganické kysličníky (USA patent č. 3 135 807) a anorganické soli, zvláště chloridy některých kovů (Něm. patent č. 906 453).

Při všech těchto katalytických reakcích vznikají vedlejší produkty, a to zvláště oligomery z výchozího olefinu. Reakce s alkoholem jsou schopny pouze olefiny, jejichž dvojná vazba je v molekule v uspořádání $-C-C=C-$, přičemž olefiny tohoto druhu jsou citlivé k polymeraci, kterou výše uvedené katalyzátory urychlují.

Druhou reakcí je hydratace olefinů uvedeného typu za vzniku terciárního alkoholu. Třetí možnost spočívá v dehydrataci alkoholu, a to podle jeho druhu buď na olefin, na éter nebo na oba produkty.

Obvykle se však dají nalézt podmínky, při kterých reakce alkoholu s olefinem probíhá značně selektivně, tj. kdy vzniká vedlejších produktů jen malé množství nebo nevznikají vů-

bec. Optimální podmínky je však třeba udržovat co nejpečlivěji, což je při průmyslovém provádění reakce dosti obtížné.

Podstatou tohoto vynálezu je katalyzátor pro výrobu éterů, sestávající z kyselého ionexu, tj. organického kopolymeru, výhodně styren-divinylbenzenového, sulfonovaného na nejvyšší výměnnou kapacitu, u nějž je 10 až 30 % z celkového množství jeho sulfoskupin vyměněno ionty přechodného kovu I., II., VI. a VIII. skupiny Mendělejevovy periodické soustavy prvků. Tento katalyzátor se podle vynálezu vyrábí tak, že se kyselý ionex uvede do styků s 1 až 10% vodným roztokem soli přechodného kovu s libovolným aniontem, jež obsahuje takové množství iontu, aby jeho výměnné množství na ionexu bylo v rozmezí 10 až 30 % z celkového množství sulfoskupin, výsledná směs se ponechá při teplotě místnosti 24 až 72 hodin, načež se získaný modifikovaný ionex promývá destilovanou vodou až do negativní reakce na anion a vysuší se ve vakuu 0,1 až 1 kP.

Výsledný pevný katalyzátor katalyzuje reakci olefinu výše zmíněného typu s alkoholy za podmínek, které byly popsány u výše zmíněných katalyzátorů. Katalyzátor, připravovaný podle tohoto vynálezu, však urychluje pouze žádanou reakci, aniž by urychloval ostatní vedlejší reakce, a to v širokém rozmezí podmínek tj. teploty, tlaku a složení reakční směsi. Dosahuje se s ním vyšší konverze výchozích látek na žádaný produkt a eliminuje se nebo silně potlačuje vznik nežádoucích vedlejších produktů.

Příprava katalyzátoru podle tohoto vynálezu a jeho použití je demonstrováno následujícími příklady provedení, které však nevyčerpávají všechny možnosti definované tímto vynálezem.

Příklad 1

1 g ionexu Wofatit Y-37, sulfonovaný styren-divinylbenzenový kopolymer o titrační výměnné kapacitě 4,02 mekv/g se nechá botnat 24 hodin v 5 ml destilované, deionisované vody, načež se přidá roztok chloridu nikelnatého, obsahující takové množství soli (0,0259 g), aby nikelnaté ionty zneutralisovaly 10 % výměnné titrační kapacity ionexu. Po skončení iontové výměny se ionex promývá destilovanou vodou tak dlouho, až je v odcházející vodě negativní test na aniont (chlorid). Ionex se pak vysuší 6 h při 106 °C za vakua vodní pumpy a použije ke katalyzování adice metanolu na isobuten. Isobuten byl použit ve formě petrochemické C₄-frakce, v níž byl obsažen v množství 42 % hmot. Reakce se provádí v průtokovém laboratorním kovovém mikroreaktoru při teplotách 85 a 120 °C, tlaku 1 MPa, molárním poměru metanolu k isobutenu 1,82 a době kontaktu 0,25 g katalyzátoru/(kg/h) metanolu. V případě popisovaném tímto příkladem se dosahuje konverze na metyl-terc.butyléter při 85 °C 35,1 % a při 120 °C 18,5 %. Při teplotě 85 °C nevzniká žádný jiný produkt kromě metyl-terc.butyléteru, při teplotě 120 °C vznikne 8,1 % diisobutenu dimerizací isobutenu. Při teplotách vyšších než 120 °C klesá selektivita reakce, neboť vzniká řada vedlejších produktů, především oligomerů reagujícího olefinu, produktů jeho hydratace a produktů dehydratace reagujícího alkoholu.

Příklad 2

Stejně jako v případě popisovaném v příkladu 1 lze provést řadu analogických pokusů

s různými přechodnými kovy. Jejich výsledky jsou shrnuty v tabulce I. Při teplotách vyšších než 120 °C vznikají stejné vedlejší produkty jako v případě příkladu 1.

Tabulka 1
Výsledky pokusů s modifikovaným ionexem Wofatit Y-37

Výměněný kov	Stupeň výměny %	Reakční teplota °C	Konverse na MTBE ^a %	Konverse na DIB ^b %
bez kovu	0	85	35,1	0
Nikl	10	120	18,5	8,1
		85	45,8	0
		120	31,3	0
		85	26,9	0
Železo	10	120	20,1	0
		85	47,1	0
		120	23,5	2,4
		85	32,9	0
Chrom	10	120	25,7	0
		85	43,2	0
		120	26,2	0
		85	35,2	0
Zinek	10	120	34,8	0
		85	43,6	0
		120	42,0	0
		85	37,3	0
Měď	10	120	27,7	0
		85	41,4	0
		120	37,3	0
		85	37,9	0
Kobalt	10	120	28,9	0
		85	43,1	0
		120	36,3	0
		85	28,8	0
		120	18,6	0

^a metyl-terc.butyléter, ^b diisobuten

Katalyzátor podle vynálezu lze použít při výrobě éterů adicí alkoholů na olefiny, přičemž ve srovnání s nemodifikovaným ionexovým katalyzátorem má výhodu v tom, že reakce probíhá selektivněji a selektivita je zachována i při zvyšování teploty až do 120 °C. Zvláště výhodné je použít tento katalyzátor při adici metanolu na isobuten, obsažený v C4 petrochemické frakci, poskytující metyl-terc.butyléter, který je významnou antidetonační přísadou do benzinu a rozpouštědlem. Podobně lze katalyzátor podle vynálezu použít při analogické reakci etylenglykolu s isobutenem za vzniku vysokovroucího rozpouštědla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro výrobu éterů adicí alkoholů na olefiny sestávající z kyselého ionexu, tvořeného organickým kopolymerem, výhodně styren-divinylbenzenovým, sulfonovaným na nejvyšší výměnnou kapacitu, vyznačený tím, že 10 až 30 % z celkového množství jeho sulfoskupin je vyměněno ionty přechodného kovu I., II., VI. a VIII. skupiny Mendělejevovy periodické soustavy prvků.
2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že se kyselý ionex uvede do styku s 1 až 10% vodným roztokem soli výše uvedeného přechodného kovu s libovolným aniontem, obsahujícím množství kovového iontu, odpovídající výše uvedenému stupni výměny sulfoskupin ionexu, výsledná směs se ponechá při teplotě místnosti 24 až 72 hodin, načež se získaný modifikovaný ionex promývá destilovanou vodou až do negativní reakce na anion a vysuší se ve vakuu 0,1 až 1 kP.