



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 968023

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 21.09.79 (21) 2821459/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.10.82. Бюллетень № 39

Дата опубликования описания 23.10.82

(51) М. Кл.³

С 07 С 4/22
С 07 С 11/09

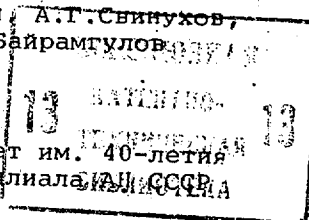
(53) УДК 547.313.
.4(088.8)

(72) Авторы
изобретения

К.С. Минскер, Ю.А. Сангалов, Ю.А. Прочухан, А.Т. Свинухов,
А.П. Кириллов, К.В. Прокофьев и Д.М. Байрамгулов

(71) Заявители

Башкирский государственный университет им. 40-летия
Октября и Институт химии Башкирского филиала АН СССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

1

Изобретение относится к способу получения изобутилена путем деполимеризации его полимеров.

Известны способы термокаталитической деструкции ди- и тримеров изобутилена для получения чистого изобутилена при 200-400°C, давлении 1-7 ати в присутствии минеральных катализаторов природной глины, силикагеля или фосфорной кислоты на диатомовой земле. Получают изобутилен с 80-85%-ным выходом [1].

Недостатком этого способа является недостаточно высокий выход изобутилена и интенсивное коксообразование, требующее постоянной регенерации катализатора.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения изобутилена путем деполимеризации олигомеров и полимеров изобутилена при температуре 200-400°C в присутствии катализатора комплексной соли $Me[RAIGal_3]$,

где R метил, этил;

Me - K, Na, Li;

Gal - Cl, Br,

конверсия полиизобутилена за 60-120 мин достигает 85% [2].

2

Недостатком известного способа является недостаточно высокая скорость процесса, высокая чувствительность катализатора к влаге и кислороду воздуха.

Целью изобретения является увеличение скорости процесса и упрощение его технологии.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения изобутилена путем деполимеризации олигомеров и полимеров изобутилена при температуре 200-400°C в присутствии катализатора комплексной соли общей формулы $MMeGal_4$,

где M - Na, Li, K;

Me - Al, Ga, In, Tl;

Gal - Cl, Br, I;

в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера.

Кроме того, используют катализатор, нанесенный на минеральный носитель при весовом соотношении катализатор: носитель 3:2-5.

Предлагаемый способ позволяет не менее чем вдвое снизить время контакта для достижения конверсии близкой к 100%.

Катализатор получают простым сплавлением солей $MGal$ и $MeGal_3$. Нанесение катализатора на подложки улучшает его

технологические свойства, а также обеспечивает его дополнительную гомогенизацию, препятствует образованию крупных агрегатов.

Пример 1. Опыт проводится в стеклянном реакторе объемом 20 см³, 5 снабженном обратным холодильником и сборником газообразных продуктов, охлаждаемым смесью ацетон-углекислота. В реактор загружается 2 г полимера (молекулярная масса 640), вводится катализатор.

Катализатор готовят спеканием эквивалентных соотношений галогенида щелочного металла с соответствующим галогенидом металла III группы в инертной атмосфере. Нанесенные на минеральные подложки катализаторы получают спеканием соответствующих компонентов в присутствии предварительно прокаленного и отвакуумированного носителя при интенсивном перемешивании. 20 Полученный катализатор NaAlCl₄ в количестве 4·10⁻³ моль/г полимера загружается в реактор, который погружается в баню при 300°C. Через 30 мин получено 2,2 мл изобутилена, степень чистоты 96,7%, конверсия 62,5%. Через 60 мин - 3,1 мл изобутилена, конверсия - 100%.

Пример 2. Опыт проводится аналогично примеру 1, с тем отличием, 30 что в реактор вводят катализатор NaAlCl₄, нанесенный на стерхомол, температура 400°C, в количестве 4·10⁻³ моль/г полимера, молекулярная масса 960.

Через 30 мин реакции для различных соотношений катализатор/носитель получено изобутилена:

Чистый носитель	41,1% (1,4 мл)
3/6	59,0% (2,0 мл)
3/5	63% (2,1 мл)
3/3	70% (2,3 мл)
3/2	95,3% (3,2 мл)

Через 60 мин конверсия для всех случаев кроме первого 100%. Степень чистоты изобутилена - 94,2%.

Пример 3. Опыт производится по методике, описанной в примере 1. Катализатор, нанесенный на цеолиты NaX, предварительно размолотые и просеянные на фракции 0,5-0,25; 1-0,5 мм, вводится в реактор в концентрации 2·10⁻³ моль/г полиизобутилена, молекулярная масса 640.

При температуре 350°C за 30 мин для различного соотношения катализатор/носитель и различной степени зрнения получено изобутилена:

Фракция - 0,5-0,25 мм	
3/5 - 73,0% (2,4 мл)	

3/4 - 89,1% (3,0 мл)

3/3 - 94,2% (3,2 мл)

3/2 - 100% (3,3 мл)

Цеолит - 64,0% (2,1 мл)

Фракция - 1 - 0,5 мм

3/5 - 70,1% (2,3 мл)

3/4 - 84,0% (2,8 мл)

3/3 - 92,1% (3,1 мл)

3/2 - 100% (3,25 мл)

Цеолит - 60% (2,0 мл)

15 Через 60 мин конверсия во всех случаях 100%. Степень чистоты изобутилена 97,0-98,2%.

Пример 4. Опыт проводится аналогично примеру 1. Носитель-цеолит марки NaA. Степень зрнения 0,5-0,25 мм, 1-0,5 мм, NaAlCl₄ = 2·10⁻³ моль/г полимера, молекулярная масса 1000. Через 30 мин получено при температуре 320°C изобутилена:

20 Фракция - 0,5-25 мм

Цеолит - 41,0% (1,3 мл)

3/5 - 59,2% (2,0 мл)

3/4 - 61,1% (2,05 мл)

3/3 - 65,3% (2,2 мл)

3/2 - 95,0% (3,2 мл)

25 Фракция - 1 - 0,5 мм

Цеолит - 40,3% (1,25 мл)

3/5 - 50,5% (1,7 мл)

3/4 - 60,0% (2,0 мл)

3/3 - 7,1% (2,3 мл)

3/2 - 100% (3,3 мл)

45 Через 60 мин конверсия во всех случаях равна 100%. Степень чистоты изобутилена 94,1-96,2%.

Пример 5. Опыт проводится аналогично примеру 1. [NaAlCl₄] = 2,7·10⁻³ моль/г полимера, катализатор/носитель = 1/1. Температура 370°C, молекулярная масса 860. Цеолит NaX. Для определения возможности многократного использования катализатора в колбу каждые 30 мин вводится новая порция полимера (2 г). Получено изобутилена: 96,2% (3,25 мл), 94,3% (3,17 мл), 98,1% (3,25 мл), 95,7% (3,2 мл), 96,8% (3,2 мл), 93,2% (3,1 мл), 97,4% (3,3 мл), 96,1% (3,2 мл), 95,3% (3,2 мл), 96,2% (3,1 мл), 97,0% (3,2 мл), 91,6% (3,0 мл), 95,4% (3,2 мл), 97,7% (3,25 мл).

65 Смолообразование не наблюдается. Степень чистоты изобутилена 97,3%.

Пример 6. Опыт проводится аналогично примеру 1 с тем отличием, что в качестве катализатора используют соединения LiGaF_4 , NaGa_4 , LiGaBr_4 , KGaBr_4 , KGal_4 в индивидуальном виде. Концентрация катализатора $4 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера, молекулярная масса 1200. Через 30 мин получено при температуре 350°C изобутилена с выходом в вес. %: 98,0 (3,25 мл), 96,7 (3,2 мл), 95,2 (3,2 мл), 94,1 (3,1 мл), 95,6 (3,2 мл) для каждой системы соответственно.

При использовании в качестве носителя цеолита марки NaX при отношении катализатор/цеолит - 1/1 при прочих равных условиях, получено изобутилена: 98,7% (3,25 мл), 98,0% (3,2 мл), 97,1% (3,1 мл), 96,2% (3,2 мл), 97,9% (3,2 мл) соответственно. Степень чистоты изобутилена = 92,3-96,2%.

Пример 7. Опыт проводили аналогично примеру 1. В качестве катализатора используют соединение NaTiCl_4 в концентрации $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера изобутилена, молекулярная масса 980. Через 30 мин при 350°C получено 98,6% (3,0 мл) изобутилена. Степень чистоты 86,4%.

Пример 8. Используя методику опыта 1, в полимер (молекулярная масса 2700) вводили в качестве катализатора ($2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера) соединения KJnCl_4 и NaJnCl_4 . Через 30 мин при 350°C получено изобутилена 84,3% (2,8 мл) и 85,7% (2,6 мл) соответственно. Степень чистоты 91,0-93,0%.

Пример 9. Опыт проводили согласно примеру 1 с тем отличием, что в качестве катализатора используют соединения NaAlCl_3Br , NaAlBr_4 ,

NaAlBr_3Cl , KAlBr_3Cl . В полимер (молекулярная масса 1700) при 225°C вводят катализатор в количестве $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера. Через 30 мин реакции получено изобутилена 54,2% (1,8 мл), 59,1% (2,0 мл), 51,2% (1,6 мл), 56,2% (1,8 мл) соответственно, а через 60 мин - 87,2% (2,9 мл), 84,1% (2,8 мл), 87,7% (3,0 мл), 80,0% (2,6 мл). Степень чистоты мономера 84-92%.

Формула изобретения

1. Способ получения изобутилена путем деполимеризации олигомеров и полимеров изобутилена при температуре $200-400^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора комплексной соли на основе галогенидов металлов I и III групп, отличающийся тем, что, с целью увеличения скорости и упрощения технологии процесса, в качестве комплексной соли на основе галогенидов металлов I и III группы используют соединение общей формулы MMeGal_4 , где $\text{M} - \text{Li, Na, K}$;
 $\text{Me} - \text{Al, Ga, In, Tl}$;
 $\text{Gal} - \text{Cl, Br, I}$,
в количестве $2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют катализатор, нанесенный на минеральный носитель при весовом соотношении катализатор-носитель 3:2-5.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Гютербок Г.; Полиизобутилен, Л., 1962, с. 83.

2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2508241/05, кл.С 07С 3/36, 1977 (прототип).

Составитель Н.Кириллова

Редактор Г.Волкова Техред Л.Пекарь

Корректор Н.Король

Заказ 8020/37

Тираж 445

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4