

A KATIONCSERÉLŐ GYANTÁKKAL KATALIZÁLT OLEFIN

HIDRATÁLÁS TANULMÁNYOZÁSA

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

N O T H E I S Z F E R E N C

okl. vegyész

Készült

József Attila Tudományegyetem

Szerves Kémiai Intézet

1 9 7 0

S z e g e d

Diss.

B 414



TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS.....	1. oldal
II. A HETEROGÉN REAKCIÓRENDSZER KIMÉLETI ANALIZISE....	5. oldal
III. FÁZISEGYENSÚLY ÉS KÉMIAI EGYENSÚLY.....	17. oldal
IV. AZ IRODALMI ÉS KISÉRLETI ADATOK DISZKUSSZIÓJA	23. oldal
1./ KIMÉLETI RÉSZ	
a.) a hatékonyság	23. oldal
b.) szemcsén belüli diffúzió	24. oldal
c.) film-diffúzió	25. oldal
2./ A HIDRATÁLÁS GYAKORLATI KIVITELEZÉSE.....	28. oldal
a.) a katalizátor	28. oldal
b.) a hidratálás optimális paraméterei	30. oldal
c.) olefin elegyek hidra- tálása	37. oldal
3./ A KATIONCSERÉLŐ GYANTÁK STABILITÁSA	40. oldal
4./ KONKLÚZIÓK	53. oldal
V. KISÉRLETI RÉSZ	55. oldal
VI. ÖSSZEFOGLALÁS....	64. oldal
VII. FÜGGELÉK.....	66. oldal
VIII. IRODALOM.....	70. oldal

I. B E V E Z E T É S

As utóbbi időben világszerte nagy fejlődésnek indult a petrolkémiai ipar, mivel az olefin-kémia a nagyipari fejlesztés sarkalatos pontjává vált. Ahogy a huszas-harmincas években a Haber-Bosch eljárás és a Fischer-Tropsch szintézis létrehozása és kiépítése jelentette a korszerű fejlődés irányvonalát, úgy ma az olefin-kémia kialakulása a modern vegyipar egyik jellemzője.

Hazánkban a polietilén gyártásának jelentős növelése céljából vált szükségessé az etilén termelés erőteljes fejlesztése. A Tiszai Vegyikombinátban az etilént benzin pirolízisével állítják elő.

A pirolízisgázok szétválasztása után jelentős mennyiségű C_3 és C_4 frakció képződik. Ismeretes, hogy az etiléntermelés - és egyuttal a polietilén gyártás - gazdaságosságát nagy mértékben a melléktermékek hasznosításának mértéke határozza meg. Egy évi 450000 tonna termelési kapacitású etilén üzem, mely az összes melléktermékeket tüzelőanyag áron értékesíti, azonos etilén termelési öntöltséggel rendelkezik, mint egy

olyan 45000 tonna/év kapacitású üzem, amely melléktermékeiért felárat képes elérni.

A C_3 frakció döntő többségét propilén alkotja. Szennyezésként néhány % propánt tartalmaz.

A C_4 frakció összetétele már lényegesen bonyolultabb.

Ezen frakció feldolgozásának első lépése a butadién kinyerése. A további feldolgozás során a butadiéntől mentesített frakcióval dolgoznak.

A hidratálás alkalmasnak látszik mind a C_3 , mind pedig a C_4 frakció feldolgozására. A C_3 frakció hidratálásával előállítható izopropilalkohol keresett termék, első sorban azért, mivel dehidrogénezésével aceton állítható elő. A C_4 frakció hidratálásával nyerhető alkoholok közül a tercier-butilalkohol a kevésbé jelentős. Többnyire oldószerként, illetve egyes esetekben tiszta izobutilén előállítására használják fel az ipari gyakorlatban. Lényegesen értékesebb a 2-butanol, mivel a dehidrogénezésével nyerhető metil-etilketon kiváló kénmentesítő oldószer.

A hidratálási iparban sokáig egyeduralkodó

volt a kénsavas eljárás. Az utóbbi husz évben vált ezen eljárás versenytársává - elsősorban az etilén, és részben a propilén esetében - a heterogén gőzfázisú katalízis. A magasabb szénatomszámú olefinok hidratálására ez az eljárás a nagymérvű krakkolás miatt alkalmatlan.

Cseppfolyós halmazállapotú víz jelenlétében a magasabb szénatomszámú olefinok is hidratálhatók, mivel ebben az esetben a víz-olefin molarány korlátlanul növelhető és így a mellékreakciók visszaszoríthatók. A szokásos hidratáló katalizátorok azonban cseppfolyós víz jelenlétében gyorsan dezaktiválódnak. Az ilyen közegben nem dezaktiválódó, wolframoxid típusú katalizátorok viszont eléggé kis aktivitásúak. Ennek következtében magas hőmérséklet, emiatt pedig nagyon magas nyomás alkalmazása válik szükségessé.

Az utóbbi időben előtérbe került a hidratálásra igen aktív kationcserélő műgyanták vizsgálata azzal a céllal, hogy az olefinok hidratálásánál a folyamat végrehajtásához szükséges hőmérsékletet jelentősen csökkenteni lehessen.

1. táblázat

A benzinpirolízis termékmegoszlása

frakció	hozam %
C ₂	25-30
C ₃	15-16
C ₄	5-10
aromás	15-20

2. táblázat

A C₄ frakció átlagos összetétele

összetevők	mól %
bután és izobután	30-35
izobutilén	20-25
butén-1	10-15
transz-2-butén	6-7
cisz-2-butén	5-6
butadién	10-12

II. A HETEROGÉN REAKCIÓRENDSZER ELMÉLETI ANALIZISE

Az ioncserélő műgyanták polielektrolit gélek, amelyek duzzadt állapotban pórusos szerkezetet vesznek fel, míg szárazon nem mutatnak ilyen strukturát, és emiatt nagy ellenállást jelentenek a diffúzióval szemben. A hidratálás során emiatt mindig gondoskodni kell arról, hogy a gyanta teljesen duzzadt állapotban legyen.

A műgyanta váza tartalmazza a rögzített ionokat, míg a víz és a szolvatált ellenionok a pórusokban találhatóak. Az ellenionok a katalízis szempontjából alapvető fontosságúak. A szerves kémiában számos olyan reakció ismert, amelyet oldott ionok katalizálnak. A legtöbb ilyen esetben használható katalizátorként olyan ioncserélő gyanta, amely katalitikusan aktív iont ellenionként tartalmazza. Az ellenionok állapota a pórusokban a szolvatációt és a mozgékonytságot tekintve nem különbözik alapvetően a megfelelő homogén oldatbeli állapottól. Kézenfekvő a feltevés, hogy lényegében azonos mechanizmus szerint megy végbe a folyamat homo-

gón fázisban, oldott ionok, valamint az ioncserélő gyanták párusaiban oldott ellenionok katalizáló hatására. Lényeges különbséget jelent viszont a valódi homogén katalizációhoz képest az, hogy az ioncserélő gyanták esetében a kiindulási anyagoknak be kell diffundálniuk a szemcsé belsejébe a párusokba zárt ellenionokhoz, míg a termékeknek el kell távoznik a szemcséből. Különbséget jelent az is, hogy a víz és a rögzített ionok befolyásolhatják a folyamatot. Az eddigieknek megfelelően az ioncserélő gyantákkal katalizált folyamat alapjának a valódi homogén oldatbeli reakció tekinthető, és a tárgyalásnál elegendő a két folyamat különbségeire szorítkozni.

A kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálásnál általában három fázist tudunk a reakcióterben megkülönböztetni: a szilárd halmazállapotú gyanta fázist, a cseppfolyós halmazállapotú vizes fázist és a gáz vagy cseppfolyós halmazállapotú olefinben gazdag fázist. Ismeretes, hogy abban az esetben, ha az ioncserélő gyantákon kétfázisú folyadékelegy áramlik át, a gyanta fázisban a polárosabb komponens feloldul. Ez a komponens a hidratálásnál a vizes fázis, és így a gyanta szemcsé felületén kialakul egy vékony -

főleg vizet tartalmazó - folyadékfilm, amelyen keresztül csak diffúzió révén lehetséges anyagtranszport.

Azanyiben elérjük, hogy az olefinben dúsz fázis belseje és a gyanta szemcsé felületét nedvesítő folyadékfilm között koncentrációgradiens ne alakuljon ki, a hidratálási reakció sebességét négy tényező fogja befolyásolni:

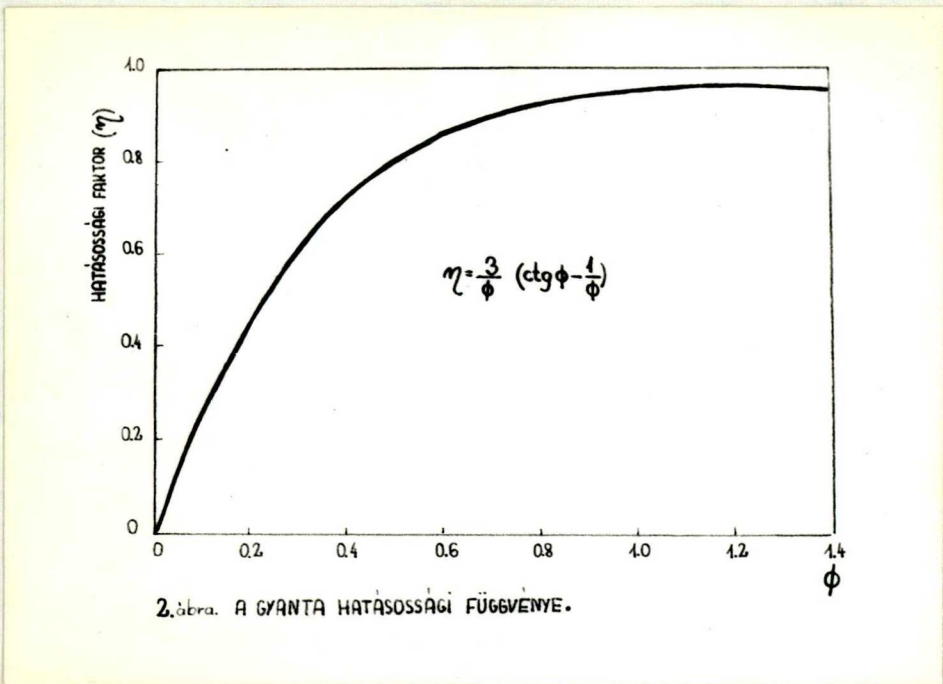
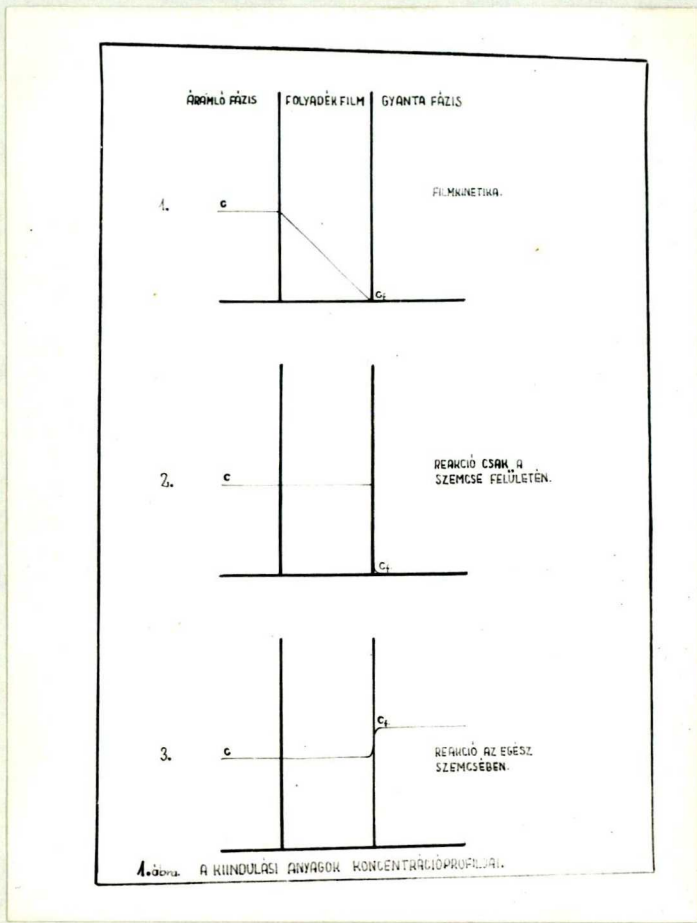
- 1./ a kiindulási anyagok és a reakciótermékek diffúziója a gyanta szemcsét nedvesítő folyadékfilmen át
- 2./ a kiindulási anyagok és a reakciótermékek diffúziója a gyanta szemcsé belsejében
- 3./ a kiindulási anyagok adszorpciója az ioncserélő gyantán és a termékek deszorpciója
- 4./ a kiindulási anyagok kémiai reakciója a katalitikusan aktív ellenionokkal

Ha a fenti négy faktor közül egy sokkal lassabb, mint a másik három, akkor az alábbi határesetek jönnek létre:

- 1./ film-kinetika: a leglassabb rész-
folyamat a film-diffúzió
- 2./ reakció csak a szemcsé felületén:
a leglassabb részfolyamat vagy a
szemcsén belüli diffúzió, vagy a
kiindulási anyagok adszorpciója
- 3./ reakció az egész szemcsében:
a leglassabb részfolyamat vagy a
kémiai reakció, vagy a termékek
deszorpciója

Látható, hogy a szemcsén belüli diffúzió képes befolyásolni a reakciósebességet, de soha- sen tudja azt egyedül meghatározni. A sebesség- meghatározó lépés természetét befolyásolja az ioncserélő gyanta szemcsenagysága és térhálós- sága, az oldószer típusa és minden olyan faktor, amely befolyásolja a kémiai reakció sebességét.

A határesetek közötti különbségtevésre lehetőséget ad az a tény, hogy az egész szem- csében végbemenő reakció esetén a sebesség a gyanta tömegével, míg a másik két esetben a gyan- ta felületével arányos. További különbségtételt tesz lehetővé az, hogy a film-diffúzió, az ad- szorpció (az utóbbi bizonyos határon belül), és a de-



szorpció egyaránt kevésbé érzékeny a katalitikusan aktív ellenionok egy részének ebben a tekintetben inaktív ellenionokkal történő lecserélésére. Végül a kiindulási anyagok adszorpciójának sebessége sokkal kevésbé érzékeny a térsebesség változására, mint a film-diffúzió.

Gyakorlati szempontból az a fontos, hogy egy adott tömegű ioncserélő gyantával minél nagyobb reakciósebességet lehessen elérni. A maximális reakciósebesség akkor érhető el, ha a kiindulási anyagok a katalizátor teljes tömegével képesek reagálni. Csökken a reakciósebesség akkor, ha akár a film-diffúzió, akár a szemcsén belüli diffúzió akadályt jelent. Mérsékelhető a diffúzió befolyásoló hatása a gyanta szemcseméretének és térhálóságának csökkentésével, azonban ennek határt szabnak az áramlási és stabilitási követelmények.

Elméleti szempontból a homogén és a gyanta fázisú kémiai reakció sebességének összehasonlítása jelent érdekességet. E célból el kell vonatkoztatni a zavaró körülményektől. A film-diffúzió befolyásoló hatását ki lehet küszöbölni azáltal, hogy a méréseket olyan nagy

áramlási sebességeknél végzik, ahol a sebességi állandók már függetlenek ettől. Mivel a hidratálásnál a sebességi egyenletek felállítására a rendszer bonyolult volta miatt általában nincs lehetőség, azzal a meggondolással élnék, hogy a két fázis áramlásával működő reaktornál a reakciósebességet nem befolyásolja a két fázis arányának megváltozása, feltéve, hogy a film-diffúzió elhanyagolható. Attól az áramlási sebességtől kezdve, amelytől a fenti meggondolás érvényessé válik, a reakciósebességi adatok már nem tartalmazzák a film-diffúziót. A vizsgálatok szerint a hidratálásnál mind a kiindulási anyagok adszorpciója, mind pedig a termékek deszorpciója figyelmen kívül hagyható a reakciósebességi meggondolásoknál. Erre utal az a tény, hogy a hidratálási reakció sebessége arányos a gyanta aktív hidrogén tartalmával.

A gyanta fázisú kémiai reakciósebesség megállapításához külön kell tudni választani a teljes reakciósebességből a valódi kémiai reakciósebességet és a szemcsén belüli diffúziót. A szemcsében végbemenő egyidejű diffúzió és kémiai reakció problémájának kezelésére használatos általános módszer szerint a sebességi egyen-

letet modifikálják a hatásossági faktorról, amely az átlagos térfogati reakciósebesség arányát adja meg a gyanta felületén végbemenő reakció sebességéhez képest. Más szóval, a hatásossági faktor a reakciósebesség és a szemcsén belüli diffúzió közötti viszonyt adja meg. Elosztva a mért értékeket ezzel a faktorról, egy adott reakciósebességet át lehet számolni arra az állapatra, ahol a reakció az egész szemcsében azonos sebességgel megy végbe.

A hatásossági faktor megállapítására Saletan és White (21) dolgozott ki egy elég általánosan használható módszert. Mindemellett az alkalmazott egyszerűsítő feltevések miatt bonyolultabb rendszerek esetében a teljes eljárás nem alkalmazható. Ennek ellenére a módszer egyik oldala - nevezetesen a hatásossági faktor változása a gyanta sugár függvényében - alkalmazható marad a teljes analízis elvégzésének akadályai ellenére is (15).

A hatásossági függvény / 2.ábra / felhasználásával két különböző szemcseméret mellett meghatározott kezdeti reakciósebességből a hatásossági faktor értéke megállapítható.

Ujabbán Gupta és Douglas foglalkozott a hatásosság vizsgálatával (8). Levezetésük szerint egy izoterm, gömbalaku szemesében lejátszó kintikailag elsőrendű, irreverzibilis reakció sebessége a stacionárius állapot beállta után az alábbi egyenlettel jellemezhető:

$$\Theta = 4\pi R_c k D_e (\phi \operatorname{ctg} \phi - 1)$$

Két olyan kísérletből, ahol csak a szemesméret változik:

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{R_1}{R_2} \frac{\phi_1 \operatorname{ctg} \phi_1 - 1}{\phi_2 \operatorname{ctg} \phi_2 - 1}$$

Ebből az egyenletből a k/D_e próbálgatással megkapható. Ennek ismeretében a klasszikus egyenlet

$$\eta = \frac{3}{\phi} (\operatorname{ctg} \phi - \frac{1}{\phi})$$

segítségével a hatásossági faktor bármely szem-
cséméretre kiszámítható. A ϕ ismeretében az
(1) egyenletből a c_{f0} határozható meg. Amennyi-
ben a k , D_0 és c_f közül bármelyiket valamilyen
független módszerrel meghatározzuk, a másik
kettő értéke kiszámítható. Általában a felületi
koncentráció értékét szokás meghatározni.

A hatásossági faktor segítségével lehető-
vé válik a homogén és a heterogén fázisú kémiai
reakciósebességek összehasonlítása. Egy kineti-
kailag elsőrendű, oldott ionok által homogén
fázisban katalizált folyamatra a

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

nig az ioncsereálgyantákkal katalizált hete-
rogén folyamatra a

$$-\frac{dc}{dt} = k_{gy} \eta h c$$

sebességi egyenlet írható fel. Valamely ioncserélő gyanta hatékonyságán a két sebességi állandó hányadosát értik:

$$q = \frac{k_{gy}}{k}$$

Ebben a megfogalmazásban a hatékonyság csak a két kémiai reakciósebesség viszonyát jelenti, feltéve, hogy az aktivitási koeficienszek a homogén és a gyanta fázisban azonosak.

Az abszolút reakciósebességi elméletből

$$q = \frac{K_{gy}^\ddagger}{K^\ddagger}$$

Eznek megfelelően

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{gy}^\ddagger - \Delta G^\ddagger = \Delta\Delta H^\ddagger - T\Delta\Delta S^\ddagger = -RT \ln q$$

Ezerint valamely ioncserélő gyantával katalizált folyamat akkor hatékosabb a homogén fázisú folyamatnál, ha

$$|\Delta\Delta H^\ddagger| > |T\Delta\Delta S^\ddagger|$$

A kiindulási anyagok adszorpciós erőik révén kötődnek az ioncserélő gyanta vázához vagy a rögzített ionokhoz és ez egyúttal a szabadsági fokok csökkenésével is jár. Egy sok belső szabadsági fokkal rendelkező - és így nagy entrópiájú - molekula számára az adszorpciónál nagy entrópiacsökkenés állhat elő, ami azután csekély hatásossághoz vezet. Poláros kiindulási anyag és poláros oldószer esetében az entrópiacsökkenés elhanyagolható, mivel itt a kiindulási anyag entrópiatartalma az oldószerrel való kölcsönhatás miatt általában csekély. Ilyen esetekben az adszorpciós hő miatt a hatékonyság egynél nagyobb is lehet.

A fenti elképzeléseket kvalitatíve bizonyították a kationcserélő gyantákkal katalizált észterhidrolíziseknél (11). Az elmélet kvantitatív bizonyítása nehéz a rendszer komplex volta miatt.

III. FÁZISGEYENSÜLY ÉS KÉMIAI GEYENSÜLY

A fázisgeyensuly viszonyok szempontjából alapvetően különböznek a C_3 és C_4 olefinek. A propilén hidratálásánál a hőmérséklet minden esetben magasabb az olefin kritikus hőmérsékleténél. Emiatt a reaktorban két fázis jön létre: egy vízben gazdag folyadék fázis és egy propilénben dúsz gőzfázis. Az isobutilén hidratálásánál a hőmérséklet jóval alacsonyabb a kritikus hőmérsékleténél. A rendszer egy alkoholtartalmú vízes fázisból, és egy - a nyomástól függően gáz vagy cseppfolyós halmazállapotú - olefin fázisból áll.

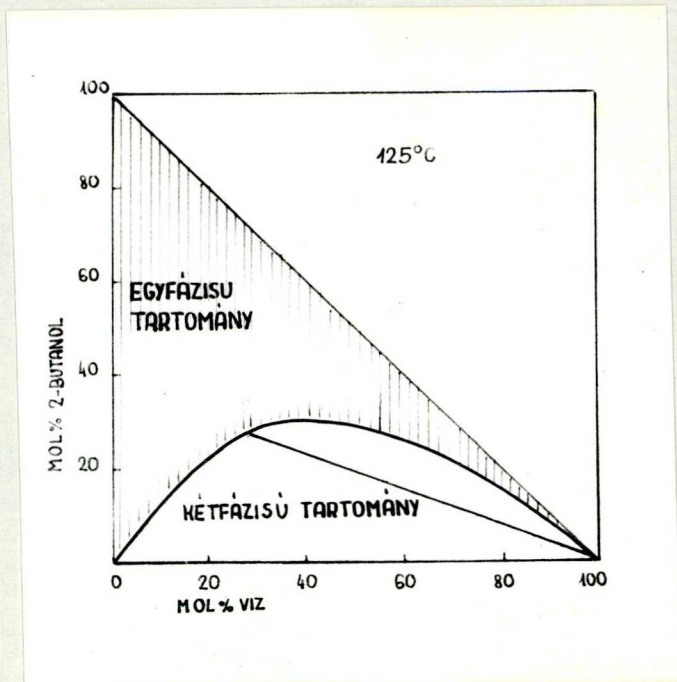
A normál-butilének hidratálási hőmérséklete valamivel alacsonyabb kritikus hőmérsékletükénél. A 2-butanol rossz vízoldékonysága miatt a folyadék gyakran két fázisra esik szét. A reaktortérben a szokásos viszonyok mellett alacsonyabb nyomáson egy gáz és általában két cseppfolyós fázis, magasabb nyomáson pedig két folyadék fázis lép fel. A 3. ábra tanúsága szerint az olefinben gazdag folyadékfázisban lényegesen magasabb a 2-butanol koncentrációja, mint a vízes fázisban.

As olefinek hidratálásánál a folyamat értékeléséhez feltétlenül szükségesek az egyensúlyi konverzió adatok. A gőzfázisú hidratálásnál az egyensúlyi konverziót könnyen ki lehet számolni az egyensúlyi állandók értékeiből:

$$\text{konv.}\% = 100 \frac{b - \sqrt{b^2 - 4a(a-1)m}}{2a}$$

Magasabb nyomáson természetesen figyelembe kell venni a fugacitási koefficienseket is. A 4. ábra tanulmányozása révén megállapítható, hogy a hidratálás egyensúlyi konverziója csökken a hőmérséklet és az olefin szénatomszámának növekedésével.

A folyadék és gőzfázis egyidejű jelenlétében végzett hidratálási folyamatok egyensúlyi konverzióinak az egyensúlyi állandókból történő kiszámításához szükségesek a gőz-folyadék egyensúlyi adatok az adott hőmérséklet tartományban. Amennyiben rendelkezésünkre állnak legalább az alkohol-víz binár elegyre a megfelelő gőz-folyadék egyensúlyi adatok, Cope és Dodge (3) eljárásával kiszámíthatjuk mindkét fázis egyensúlyi összetételét az adott hőmérsékletre vonat-



3. ábra

A 2-butanol-víz-n-bután terner rendszer folyadék
fázisú diagramja (6)

3. táblázat

Olefinék egyensúlyi állandóinak hőmérséklet-
függése

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B$$

olefin	A	B
propilén	1920	5,88
izobutilén	2654	7,683
n-butén	1845	6,395

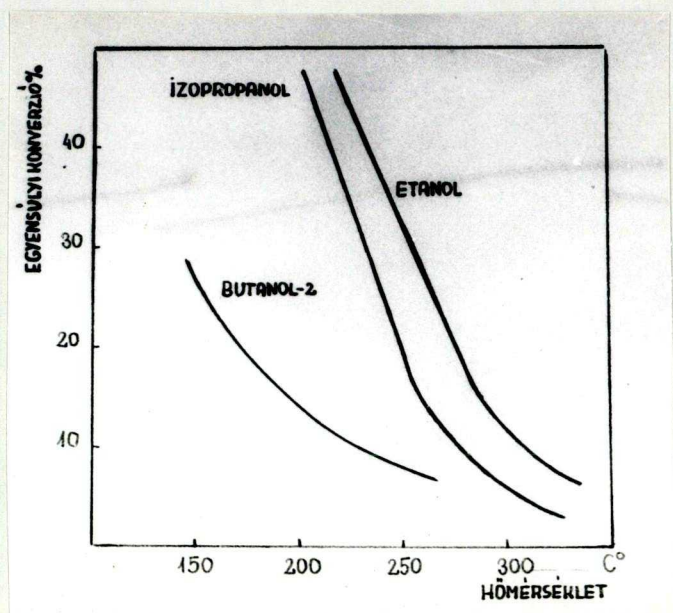
közé egyensúlyi állandóból. Az egyensúlyi összetétel ismeretében bármely kiindulási mólarányhoz kiszámítható a megfelelő egyensúlyi konverzió:

$$\text{konv. \%} = 100 \frac{y_a \delta + \alpha}{\gamma}$$

A C_3 és C_4 alkoholok közül eddig csak az isopropanol esetében közöltek binár gőz-folyadék egyensúlyi adatokat magasabb hőmérsékletre és nyomásra (1). Ezek felhasználásával közöl Cope (4) számított adatokat a propilén hidratálás egyensúlyi összetételére. Kaiser és munkatársai (14) kísérletileg meghatározott egyensúlyi konverziókat adnak meg ugyanezre a rendszerre (5. és 6. ábra).

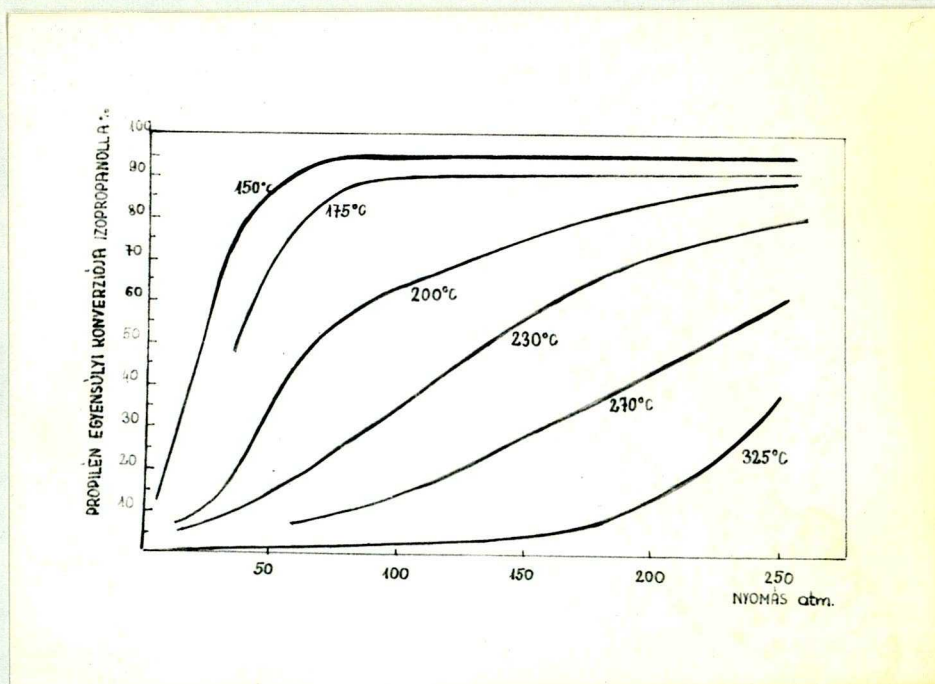
A mért és számított adatok elég jól egyeznek, habár az összehasonlíthatóságot csökkenti, hogy a méréseknél a kísérleti körülményeket teljes pontossággal nem adták meg.

A C_4 olefinok esetében a helyzet lényegesen rosszabb. Magasabb hőmérsékletre gőz-folyadék egyensúlyi adatokat eddig nem közöltek. Az adatok hiányában az izobutilén hidratálásánál csak az egyensúlyi folyadékösszetételt lehetett meghatározni (5).



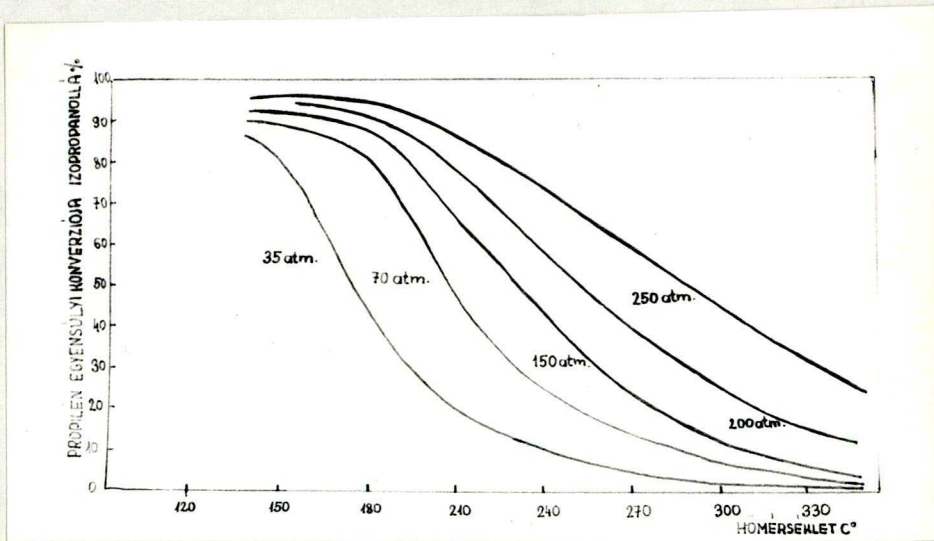
4. ábra

Olefinék egyensúlyi konverziója alkohollá (23)



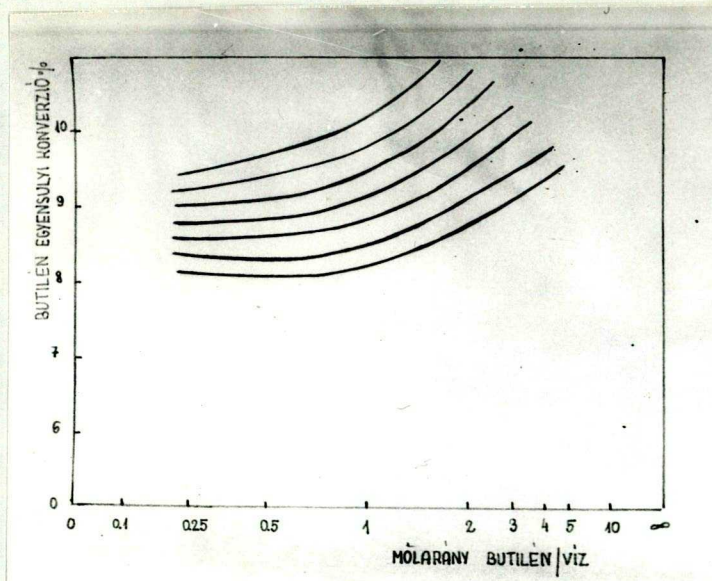
5. ábra

Izopropanol egyensúlyi konverziója a nyomás függvényében



6. ábra

Izopropanol egyensúlyi konverziója a hőmérséklet függvényében



7. ábra

A n-butilén elegy egyensúlyi konverziója (6)

IV. AZ IRODAIMI ÉS KISÉRLETI ADATOK

DISZKUSZIÓJA

1./ KIMÉRLETI RÉSZ

a.) a hatékonyság

A kísérleti adatok alapján lehetőség nyílik a kationcserélő gyanták hatékonyságának megállapítására az izobutilén hidratálásánál. A kationcserélő gyanták sav koncentrációját a felvett viszkenységre kell vonatkoztatni. A mérési adatok szerint egy teljesen duzzadt polistírol alapú szulfonált kationcserélő gyanta hozzávetőlegesen 290 ml/g. ekv. vizet tartalmaz. Ebből az ilyen típusú gyanták átlagos savtöménysége 3,2 normálnak adódik. Hammett (10) adatai szerint egy ilyen töménységű kénsav oldatra:

$$H_0 = -0,195$$

Gupta és Douglas (9) egyrészt megmérte a gyantával katalizált folyamat sebességi állandóit, másrészt ábrázolta a homogén fázisú, oldott savval katalizált folyamat sebességi állandóit a H_0 függvényében. Ebből

$$q_{25^\circ\text{C}} = \frac{4,53}{2,13} = 2,12$$

illetve

$$\Delta\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = -0,45 \text{ Kcal/mól}$$

A homogén fázisú folyamat aktiválási energiája az irodalmi adatok átlagolásával:

$$\Delta H^\ddagger = 22,3 \pm 1,2 \text{ Kcal/mól}$$

Mivel a kationcserélő gyantával katalizált folyamatra

$$\Delta H_{\text{gy}}^\ddagger = 22,7 \text{ Kcal/mól}$$

adódott, a relatív aktiválási entrópia a mérési hibák nagysága miatt nem számítható ki.

b.) szemcsén belüli diffúzió

Alacsonyabb hőmérsékleten egyértelműen a kémiai reakció sebessége a meghatározó tényező a hidratálási folyamat teljes sebessége számára. Magasabb hőfokon azonban a diffúzió is befolyást gyakorolhat. Az izobutilén szemcsén belüli diffúzióját Gupta és Douglas (9) tanulmányozta. Megállapították, hogy az izobutilén effektív diffuzivitása a gyanta szemese belsejében meglepően magas és hőmérsékleti koefficiense negatív. Az izobutilén effektív diffuzivitásának magas voltát mutatja az a tény, hogy összevethető a víz effektív diffuzivitásával, a molekula nagy-

ságban mutatkozó nagy különbség ellenére is. Ez a magas diffuzivitás magyarázza meg az izobutilén igen alacsony gyanta fázisbeli koncentrációja ellenére fellépő viszonylag magas reakciósebességet. A diffuzivitás magas értékét azszal magyarázzák, hogy a gyanta által adszorbeált izobutilén legnagyobb része a vázon adszorbeálódik. Ennek azután az a legfontosabb következménye, hogy az adszorbeálódott izobutilén molekulák szemcsén belüli diffúziója végbemehet a felületi diffúzió mechanizmusa révén a mátrix láncok mentén. A szemcsén belüli olefin diffúzió a propilén és a normál-butilén esetében is hasonlóan gyors. Erre mutatnak a viszonylag magas hatásossági faktorok is. / 4.táblázat/

A hatásossági faktorok relative magas volta arra is rámutat, hogy a termék alkohol szemcsén belüli diffúziója szintén elhanyagolható a reakciósebességi vizsgálatoknál, amint ez az oldékony-sági viszonyok alapján várható is volt.

c.) film-diffúzió

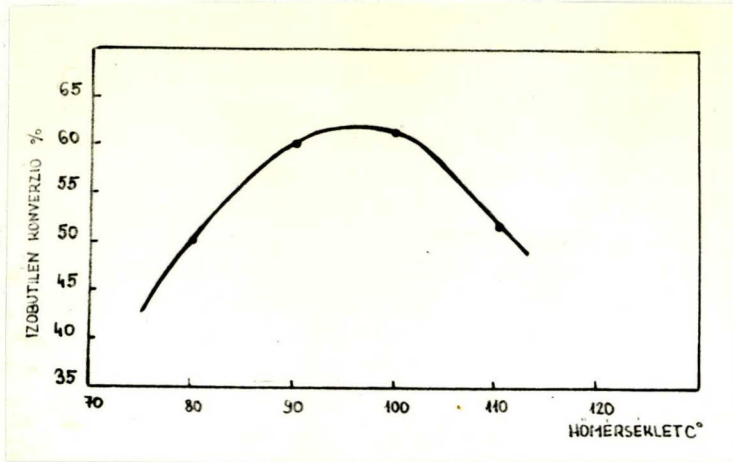
A gyakorlati jelentőségű vizsgálatoknál az áramlási sebesség lényegesen alacsonyabb, mint az a kinetikai vizsgálatoknál szokásos. Ilyen esetekben lényeges szerephez juthat a film-

ságban mutatkozó nagy különbség ellenére is. Ez a magas diffuzivitás magyarázza meg az izobutilén igen alacsony gyanta fázisbeli koncentrációja ellenére fellépő viszonylag magas reakciósebességet. A diffuzivitás magas értékét azzal magyarázzák, hogy a gyanta által adszorbeált izobutilén legnagyobb része a vázon adszorbeálódik. Ennek azután az a legfontosabb következménye, hogy az adszorbeálódott izobutilén molekulák szemcsén belüli diffúziója végbemehet a felületi diffúzió mechanizmusa révén a mátrix láncok mentén. A szemcsén belüli olefin diffúzió a propilén és a normál-butilén esetében is hasonlóan gyors. Erre mutatnak a viszonylag magas hatásossági faktorok is. / 4. táblázat/

A hatásossági faktorok relative magas volta arra is rámutat, hogy a termék alkohol szemcsén belüli diffúziója szintén elhanyagolható a reakciósebességi vizsgálatoknál, amint ez az oldékony-sági viszonyok alapján várható is volt.

c.) film-diffúzió

A gyakorlati jelentőségű vizsgálatoknál az áramlási sebesség lényegesen alacsonyabb, mint az a kinetikai vizsgálatoknál szokásos. Ilyen esetekben lényeges szerephez juthat a film-



8. ábra

Isobutilén konverziója tercier-butilalkohollá

4. táblázat

A hatásossági faktor értékei olefinek hidratálásánál

olefin	°C	mm.	hatásossági faktor		
			0,1-0,15	0,15-0,3	0,3-0,5
propilén	140	-	-	0,97	0,86
n-butén	130	-	-	0,97	0,89
izobutén	80	0,75	0,52	-	-
	95	0,58	0,36	-	-

5. táblázat

A hidratálás optimális hőmérséklet értékei

olefin	°C
izobutilén	95-96
n-butén	140-145
propilén	145-150

-diffúzió is. Mivel az alkoholok visoldékonyasága jóval nagyobb az olefinek oldékonyaságánál, logikus feltételezés, hogy a film-diffúzióban a döntő szerepet az olefin molekuláknak a gyanta szemcsé felületéhez történő eljutása játssza a szemcsét nedvesítő folyadék filmen át. Az olefin molekuláknak a szénhidrogénben dua fázis belsejéből a folyadék film külső felületéhez történő eljutása a koncentráció viszonyok, illetve a diffúzió sebességeiben mutatkozó nagy különbségek miatt lényegesen gyorsabb, mint a folyadék filmen való átjutása.

A nagyon rosszul oldódó olefineknél a film-diffúzió gátló hatása olyan nagy mértékű lehet, hogy a hidratálás víz beadagolása mellett nem is hajtható végre elfogadható sebességgel. Ugyanakkor nedves gyantával a hidratálás kitűnően végrehajtható. Ez a helyzet pl. a 2-etil-butének hidratálásánál.

A C_3 és C_4 olefinek hidratálásánál ilyen extrém eset nem áll elő, de a film-diffúzió befolyásoló hatásával itt is találkozhatunk. Mindemellett a vizsgálatok arra utalnak, hogy a film-diffúzió hatása a propilénnél elhanyagolható, és a butilénnél is csak kis mértékben kell figyelembe venni.

2./ A HIDRATÁLÁS GYAKORLATI KIVITELEZÉSE

a.) a katalizátor

Mivel a hidratálás sebessége arányos a sav töménységével, a folyamat katalizálására csak az erősen savas típusú kationcserélő gyanták jöhetnek szóba. Ebben a kategóriában a legjobban kifejlesztett és legáltalánosabban használt típust a divinil-benzollal térhálósított, polistírol alapvázu szulfonált készítmények képezik. Mivel pedig egyttal ezek mutatják a legnagyobb stabilitást is a jelenleg kereskedelmi forgalomban lévő, erősen savas kationcserélő gyanták közül, ezidőszert a legalkalmasabbnak mutatkoznak a hidratálás katalizálására. A továbbiakban kationcserélő gyanta alatt mindig a fentebb leírt típusú szulfogyantákat értjük.

A kationcserélő gyanták térhálósítottságának fokát a névleges divinil-benzol (DVB) tartalommal jellemzik. 4 % DVB tartalom alatt a gyanta erősen duzzad és fizikai stabilitása alacsony. 12 % DVB tartalom felett a gyanta már alig duzzad, ami a szemcsén belüli diffúzióval szembeni ellenállás jelentős növekedéséhez és ezen keresztül a reakciósebesség csökkenéséhez vezet.

Ezekből a kinetikai és stabilitási megfontolásokból a 8 % DVB tartalmu gyanta használata látszik a legelőnyösebbnek.

Bár a 8 % DVB tartalmu kationcserélő gyanták fizikai stabilitása általában kielégítő, lehetőség van növelésre makropórusos gyanták felhasználásával (16). Ez a gyantatípus a szokásos gél szerkezetüektől eltérően szárítás után is megtartja pórusszerkezetét. A hidratálás viszonyai között a két gyantatípus kinetikailag azonos értékű, azonban a makropórusos gyanták fizikai stabilitása magas DVB tartalmuk miatt nagyobb.

A kationcserélő gyanták viszonylag magas hatásossági faktorai és a film-diffúzió általában elhanyagolható volta miatt a szemcseméret effektust nem jelentős. A propilén hidratálásánál a kereskedelmi forgalomba általánosan használatos 0,3-0,8 mm. közötti szemcseméretű gyanták kitűnően alkalmazhatók. Az izobutilén esetében a hatásossági faktor alacsonyabb volta miatt ajánlatos kisebb szemcseméretű katalizátort használni, célszerűen 0,15-0,25 mm. közötti átmérőjűeket.

b.) a hidratálás optimális paraméterei

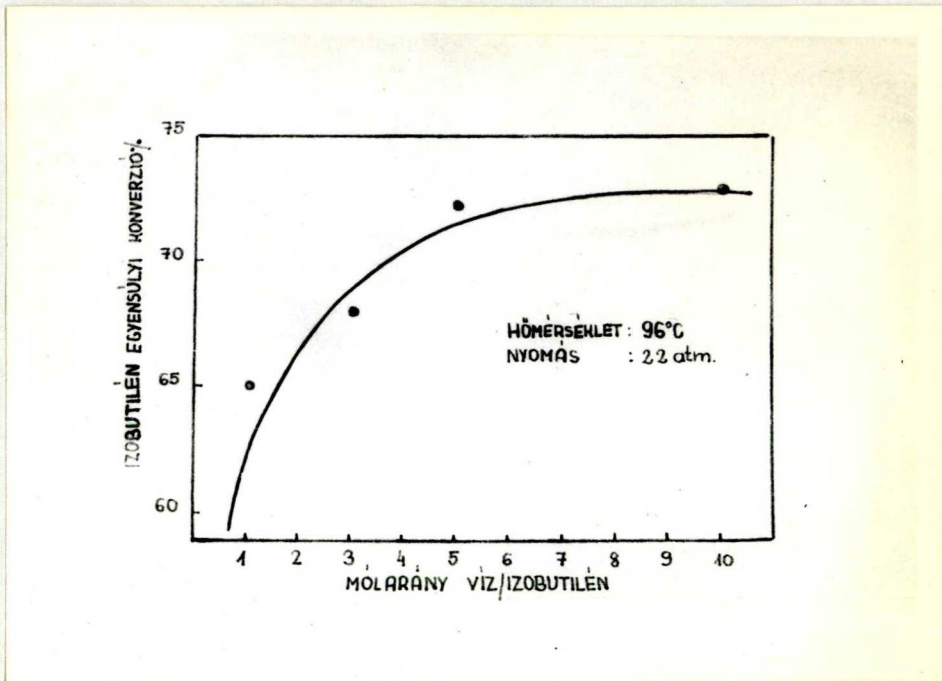
A korábban már említett adatok szerint az olefin hidratálás egyensúlyi konverziója a hőmérséklet emelkedésével csökken. Emiatt alapvető fontosságú a konverzió és a hőmérséklet közötti összefüggés tanulmányozása és a hidratálás optimális hőmérséklet tartományának megállapítása. A 8. ábra a hőmérséklet függvényében ábrázolja az izobutilén konverzióját tercier-butilalkohollá. Nyilvánvaló, hogy alacsonyabb hőfokon a lassú kémiai reakció, magasabb hőmérsékleten viszont a kémiai egyensúly jelent korlátozó tényezőt a konverzió számára.

Az optimális hőmérséklet tartomány (5. táblázat) kijelölésénél az a tény is szerepet játszik, hogy magasabb hőmérsékleten polimerizáció és egyéb mellékreakció is felléphet. Így pl. a propilén hidratálásánál 150°C felett erőteljesen megnövekszik a diizopropiléter mennyisége. Az 5. táblázat adatainak analíziséből kiderül, hogy a tercier szénatomot tartalmazó olefinek lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten hidratálhatók, mint a szekundér szénatomot tartalmazók. Ennek azután az a következménye, hogy az izobutilén jóval magasabb konverzióval alakítható át alkohollá, mint a propi-

lén, annak ellenére, hogy azonos hőmérsékleten az izopropanol egyensúlyi állandója a magasabb.

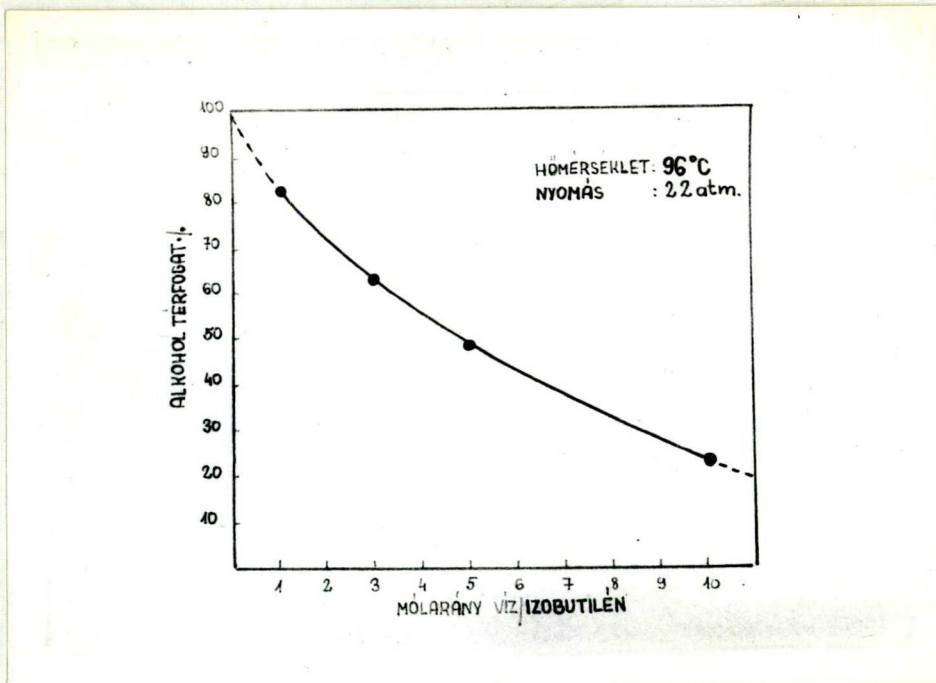
A hőmérséklet mellett lényeges befolyást gyakorol a hidratálási folyamatra a térsebesség, a víz-olefin mólarány és a nyomás is. Mivel a kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálási folyamat igen szelektív, és emellett a gyan-
ta szemcsében a víz koncentrációja három nagyság-
renddel felülmúlja az olefin koncentrációját,
a reakciót kinetikailag elsőrendűnek tekinthet-
jük és a sebességi egyenletet az olefin konverzió
segítségével is felírhatjuk. Ennek következtében
a térsebességet mint változót figyelmen kívül
lehet hagyni. Extrém alacsony térsebességekre
ez természetesen nem vonatkozik.

A víz-olefin mólarány hatása kettős. Egy-
részt a mólarány növelésével nagyobb egyensúlyi
konverziót lehet elérni, másrészt a polimerizációt
is visszalehet szűritani. A 9. ábra tanulmányosá-
sával megállapíthatjuk, hogy alacsony víz-olefin
mólaránynál jelentős mértékben nő az egyensúlyi
konverzió a mólarány növekedésével. Azonban $n=5$
felett a konverzió növelő hatás jelentéktelenné
válk. Mivel pedig a mólarány növelése a végtermék-



9. ábra

Isobutilén egyensúlyi konverziója a molarány függvényében

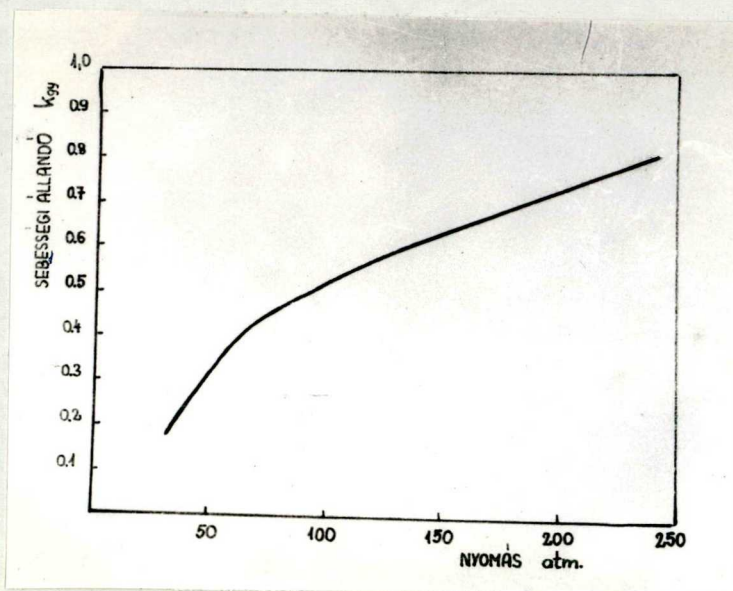


10. ábra

A tercier-butanol koncentrációja a molarány függvényében isobutilén hidratálásánál

ként kapott alkoholos oldat töménységét csökkenti (10. ábra) a mólarány értékét nem gazdaságos 5 fölé emelni. Figyelembevéve azonban a polimerizáció visszaszorításának követelményét is, a hidratálás szokásos körülményei között a mólarány optimális értéke 5-10. A mólarány konverziónövelő hatása azokban az esetekben érvényesül erőteljesen, ahol a hidratálás során megközelítjük az egyensúlyt - ez az eset áll elő a C_4 olefinok esetében - míg ellenkező esetben hatása jórészt elhanyagolható, amint ezt a propilén hidratálásánál tapasztalni is lehet.

A hidratálás egyensúlyi konverziója a nyomás emelésével nő. Ezért azokban az esetekben, ahol a hidratálási reakció végrehajtása során az egyensúlyt megközelítjük, a nyomás növelése előnyös lehet. Az izobutilén hidratálásánál nagyobb előnyt várni a nyomás növeléséül nem lehet, mivel a konverzió már eleve is magas. Ezzel szemben a normál butilén esetében az alacsony egyensúlyi konverzió a nyomás emelésével növelhető. A propilén hidratálásánál a nyomás egyensúlyi konverzió növelő hatása nem játszik szerepet, mivel a szokásos körülmények között a konverzió meg sem közelíti az egyensúlyi konverziót. Azonban a



11. ábra

A propilén hidratálás sebességi állandójának nyomásfüggése

6. táblázat

Az olefin hidratálás optimális körülményei

Olefin	Hőmérséklet °C	Nyomás, atm.	Mólarány	I-es	II-es	III-as	IV-es
propilén	150	70	8-10	3,0	35	55-60	99
izobutilén	95-96	15-16	5-10	2,5	60-70	110-130	100
n.butén	140	50	5-6	2,0	10	10-15	100

nyomás mégis befolyást gyakorol a propilén konverziójára is, mivel a nyomás növelésével nő a sebességi állandó. / 11. ábra/

Az olefin hidratálás optimális körülményeit a 6. táblázat foglalja össze. Az izobutilén - nagy reakciókészsége miatt - viszonylag alacsony hőmérsékleten magas konverzióval hidratálható. A normál-butilének hidratálásánál a konverzió nagyon kicsi. Ennek oka elsősorban az alacsony egyensúlyi konverzióban keresendő. A propilén hidratálásánál a kedvezőbb termodinamikai viszonyok miatt lényegesen jobb konverziót lehet elérni, mint a normál-butilénéknél.

A propilén hidratálásánál a folyamat paramétereinek variálására sokkal nagyobb lehetőség van, mint a C_4 olefineknél. Az izobutilénénél az optimális körülményeken változtatni nem célszerű, mivel viszonylag enyhe körülmények között amúgy is elég magas konverziót lehet elérni. A normál butilének hidratálásánál is legfeljebb a nyomás növelése jelenthet némileg előnyös változtatást. Ezzel szemben a propilén esetében a megadott optimális viszonyoktól - amennyiben a gazdaságossági követelmények úgy kívánják -

el lehet térni. A hőmérsékleten változtatni nem célszerű, mivel magasabb hőfokon megnő a diizopropil-éter képződésének veszélye, alacsonyabb hőfokon viszont csökken a reakció sebesség.

Egyensúlyi szempontból ugyanekkor a hőmérséklet csökkentése nem jelent előnyt, mivel 150°C -on már viszonylag alacsony nyomáson is elég magas az egyensúlyi konverzió értéke. A nyomás további növelése célszerűtlennak látszik, csökkentése ellenben megfontolható, ha a konverzió csökkenéséből származó hátrányokat a kisebb nyomás következtében jelentkező konstrukciós előnyök kompenzálják.

A kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálás igen szelektív folyamat. A 6. táblázatban megadott optimális körülmények között polimerizáció nem mutatható ki. A propilén hidratálásánál csakély mértékben oxigéntartalmu melléktermékek is keletkeznek, elsősorban aceton, kisebb mértékben propanol-1 és diizopropil-éter.

A 7. táblázatból kitűnik, hogy a hőmérséklet emelése mellett a nyomás növelése is nagy mértékben elősegíti a polimerizációt. Ez a tény újabb korlátozó tényezőt jelent a nyomás növelése számára.

c.) olefin elegyek hidratálása

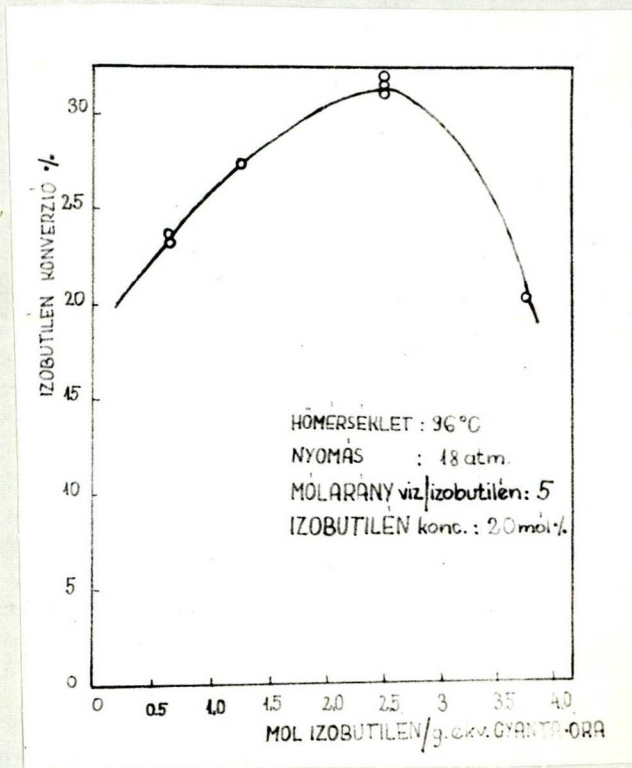
Az olefin elegyek hidratálásánál a közömbös gáz higitó hatása az egyensúlyi konverzió csökkenéséhez vezet. Annál nagyobb ez az effektus, minél higabb az adott olefinre az elegy. A kisebb konverzió miatt többszörös visszacirkuláltatás szükséges. Amennyiben az olefin koncentrációja nagyon alacsony, a lefuwatás jelentős olefin veszteséget okozhat. A C_3 frakció magas propilén tartalma miatt a fentebb említett problémák kevésbé jelentkeznek, és ezen frakció hidratálhatósága lényegében véve azonos a propilén hidratálhatóságával.

A C_4 frakció esetében a helyzet már lényegesen bonyolultabb, hiszen egymástól erősen eltérő tulajdonságu olefineket tartalmaz. A vizsgálatok azt mutatták, hogy 110°C alatt a C_4 frakció hidratálásánál 2-butanol nem keletkezik, és polimerizáció sem lép fel. Ily módon a hidratálás révén az izobutilén a C_4 frakcióból szelektíven eltávolítható.

A 12. ábra mutatja a higulás hatására fellépő konverzió csökkenést. Mivel a C_4 frakció izobutilén tartalma 25 mol %, a valóságos gáz áramlási sebesség a reaktorban négyszer akkora,

mint a tiszta izobutilénnre megadott érték. Ez jól mutatja azt a tényt, hogy az izobutilén felhígulása következtében a diffúzió gátlás, amely a tiszta olefinnél csak nagyon alacsony térsebességnél jelentkezett, itt már a szokásos áramlási sebességek mellett is fellép.

A kationcserélő gyanták segítségével lehetőség nyílik a C_4 frakció komplex feldolgozására. Első lépésként a frakció izobutilén tartalmának nagy részét a megadott körülmények között tercier-butilalkohollá hidratáljuk. A frakció izobutilén tartalma a hidratálással nem nyerhető ki teljes mértékben, viszont a normál-butilének hidratálásának hőmérsékletén az izobutilén erősen polimerizálódik és ugyanakkor a normál-butilének polimerizációját is iniciálja, valamint egyes alkilálási folyamatok lefutását is lehetővé teszi. A maradék izobutilén hatásosan eltávolítható a száraz kationcserélő gyantákkal katalizált polimerizáció révén. A légszáraz gyantán a polimerizáció $70^{\circ}C$ felett indul meg. Az optimális hőmérséklet $150^{\circ}C$. A polimerizáció főterméke trimer. A hőmérséklet és a térsebesség megfelelő változtatásával elérhető, hogy az összes izobutilén átalakuljon - ebben az esetben a normál-butilén egy része is polimerizálódik -



12. ábra

Konverzió optimum a C₄ frakció hidratálásánál
 a térszebesség függvényében

7. táblázat
 A polimerizáció megjelenésének paraméterei olefinek
 hidratálásánál

olefin	hőmérséklet °C	nyomás atm.
izobutilén	100	30
propilén	180	70
	230	30

és a termékben a dimer mennyisége maximális legyen. A termék hidrogénezése után jó oktánszám javító adalék anyag nyerhető.

Az izobutilén mentes elegy a normál-butilén hidratálásának optimális körülményei között 2-butanollá alakítható. A C_4 frakció esetében fellépő hígító hatás lényegesen csökkenthető, ha a butántartalmat butiléné dehidrogénezzük.

3./ A KATIONCSERÉLŐ GYANTÁK STABILITÁSA

A kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálási reakció gyakorlati megvalósíthatósága nagymértékben attól függ, hogy milyen stabilitást mutatnak a rendelkezésre álló ioncserélő gyanták a hidratálás körülményei között. A termikus stabilitás vizsgálata ma már egy új és gyorsan fejlődő ága a makromolekulás polielektrolitok fizikai-kémiai vizsgálatának. Egy kationcserélő gyanta stabilitását három részre bonthatjuk: a fizikai, a kémiai és hidrotermikus stabilitásra. A fizikai stabilitás alatt a gyanta szemcsének a széttöréssel szembeni ellenálló képességét értik. A kémiai stabilitás fogalomkörébe tartoznak a közeg és az ioncserélő

gyanta váza, illetve funkciós csoportjai közötti kémiai reakciók. A szulfogyanták hidrotermikus stabilitása alatt a gyanta ellenálló képességét értjük a funkciós csoport hidrolízisével szemben.

A hidratálásnál használatos kationcserélő gyanták fizikai stabilitása általában megfelelő az adott hőmérséklet és nyomás tartományban.

A legnagyobb fizikai stabilitást a Dowex 50 W jelzésű gyanták mutatják. Ezt a típust nagyon kontrollált körülmények között szulfonálják, és a kisebb mértékű elszénesedés miatt világosabb színűek, a csokélyobb belső foszultódégek miatt pedig mechanikailag ellenállóbbak, mint a szokásos módon előállított gyanták. Ugyancsak növelhető a fizikai stabilitás makropórusos gyanták alkalmazásával.

A hidratálási reakció során a résztvevő anyagok általában nem támadják meg a gyanta vázát. Amennyiben azonban a reaktorba oxigén jut, a viszonylag magas hőmérséklet miatt ez a vas elszénesedését okozhatja. A kiindulási anyagoknak, a termékeknek és a relative jelentéktelen melléktermékeknek a funkciós csoportokkal való reakciója sem mutatható ki. Ugyancsak elhanyagolható a funkciós csoportokból kialakuló szul-

fon térhálók mennyisége is. Hémiképpen a kémiai stabilitás körébe sorolható a gyanták ioncsere kapacitásának csökkenése a beadagolt elegyben szennyezősként jelenlévő, illetve a korróziós folyamatok révén magában a reaktorban keletkező fém ionok és a gyanták aktív hidrogéntartalmának ioncsereje következtében. A vizsgálatok arra mutatnak, hogy a gyanták 96°C- hőmérsékleten 1 óra alatt hozzávetőlegesen 10 mg.ekv./g.ekv. gyanta fém iont képesek a saválló acélból kioldani. A kationcserező gyanta eközben bekövetkező sötétedését a Ni^{2+} ionok okozzák. Az ilyen típusú dezaktiválódás általában megszüntethető egyszerű savas mosással. Figyelembe kell venni azonban azt, hogy egyes fémek - ilyen pl. nikkel - nehezen távolíthatók el a gyantából. A kémiai stabilitáshoz tartozik a vas depolimerizációjának problémája is. Megállapították (2), hogy a deszulfonálódás megelőzi a depolimerizációt. A gyanta deszulfonálódása a különbözőértéknek tekinthető 180°C felett nagyon meggyorsul. Ez feltehetően a kezdődő depolimerizációval kapcsolatos. 240°C-on a gyanta teljes deszulfonálódást és depolimerizációt szenved.

A hidratálás körülményei között az aktivitás csökkenésének fő oka a termikus deszulfonálódás:



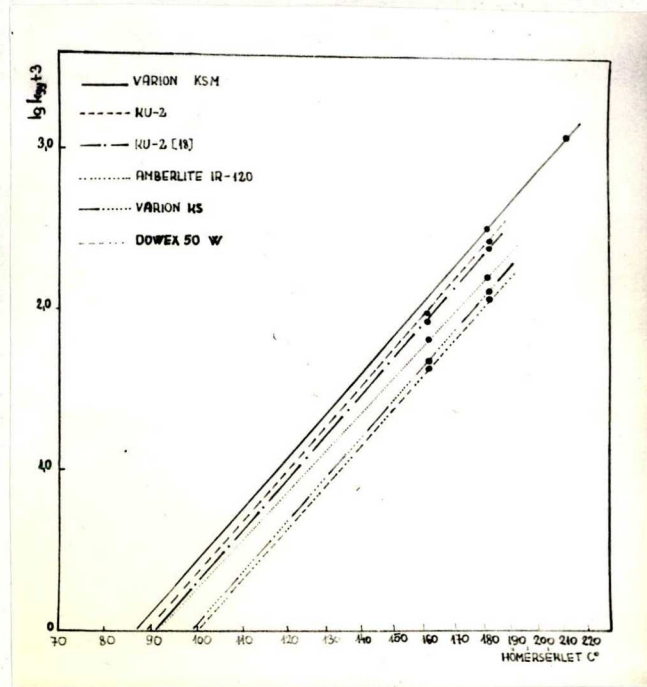
A deszulfonálódás végbemehet minden termikus behatásnál. Nem vizes közegben is teljesen hasonló folyamat játszódik le a gyantán kötve maradt víz hatására. Ezt bizonyítja az a tény is, hogy a folyamat aktiválási energiája független a közeg természetétől (20). Karbónium kationok kialakulása esetén a fellépő elektroneltolódás miatt a deszulfonálódás sebessége megnő. Ennek következtében a gyanták stabilitása alkoholokban és a megfelelő olefinekben közel azonos, és sokkal kisebb, mint vízben. A karbónium kation kialakulásának könnyűsége miatt a stabilitás tercier alkoholokban és tercier szénatomot tartalmazó olefinekben a legkisebb. Az olefin közeg nem tekinthető inertnek, a titrálható sav mennyisége sok esetben kisebb, mint ami a gyanta kénvesztéséből következne:



Emellett még igen sok mellékreakció is lefut (19). Mivel a gyantával katalizált polimerizációnál

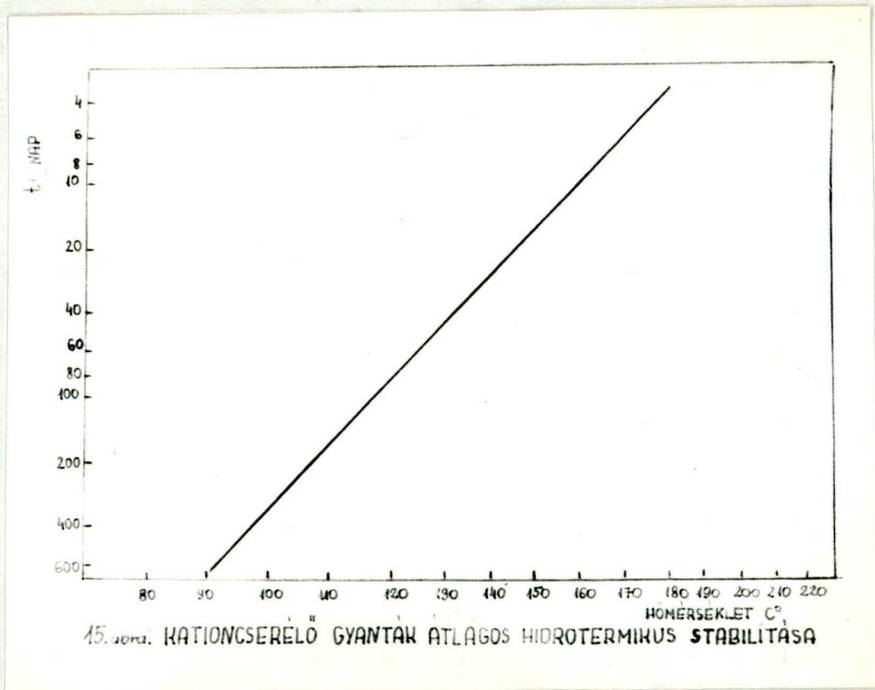
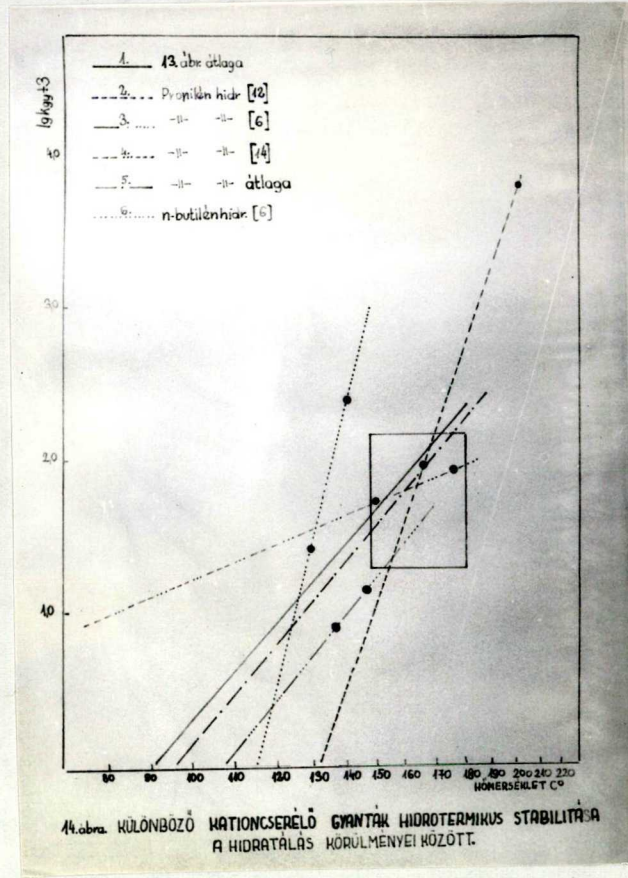
szénhidrogén közegben megy a folyamat, az ilyen közegben mutatott stabilitás ismeretére is szükség van. A stabilitási adatokat Tulupov (22) közleménye alapján adjuk meg. Látható a 8. táblázatban, hogy 150°C -on a kénsav redukciója már nagymértékű. Kiderül az adatokból az is, hogy a száraz gyanta stabilitása a polimerizációs reakcióban elég alacsony.

A hidratálás során a víz a szulfocsoportokhoz képest nagy feleslegben van jelen, így a reakció a funkciós csoportokra nézve kinetikailag elsőrendűnek tekinthető. Ez természetesen csak közelítőleg igaz, többek között azért is, mivel a deszulfonálódás csökkenti a gyanta duzzadását, ezáltal a víztartalmát és ezen keresztül végül magának a deszulfonálódásnak a sebességét is. Mindemellett ez a közelítés elég jól alkalmazható és lehetőséget nyújt a gyanta felezési idejének megállapítására már néhány kísérlet segítségével is. Mivel az előzetes vizsgálatok szerint 180°C felett a deszulfonálódás sebessége rohamosan nő, a stabilitás tanulmányozására a $150\text{-}180^{\circ}\text{C}$ közötti tartomány látszik a legmegfelelőbbnek.



13. ábra
 Különböző kationcserélő gyanták hidrotermikus
 stabilitása vízben való melegítésnél

3. táblázat			
Kationcserélő gyanták termikus stabilitása szénhidrogén közegben			
hőmérséklet °C	idő óra	ΔE_1	ΔE_2
125	24	3,1	3,3
	48	3,9	3,8
	120	5,5	3,7
150	24	13,1	5,0



A 13. ábra vizsgálatával megállapítható, hogy a különböző kationcserélő gyanták hidrottermikus stabilitása a hibahatáron belül megegyezik. A Varion KS termikus stabilitása legalábbis eléri az ismert külföldi gyantatípusok stabilitási értékeit.

A 14. ábra a kationcserélő gyanták hidrottermikus stabilitásának adatait foglalja össze a hidratálás körülményei között. Az adatok vizsgálatánál abból a tényből kell kiindulni, hogy az aktiválási energia erősen különböző közegek esetében is azonosnak adódott. A hidratálás viszonyai és a vízben való melegítés körülményei között alig van különbség. Így legfeljebb a sebességi állandók nagyságában lehet eltérés, az egyenesek meredeksége azonban meg kell egyezzen a vízben való melegítéskor kapott meredekséggel.

A propilén hidratálásánál a 3. egyenes meredeksége jól egyezik az 1. egyenes meredekségével. A második egyenes nagyobb meredekséget az a tény okozza, hogy 200°C -on a reakció már nem tekinthető elsőrendűnek. A 4. egyenes kisebb meredeksége az alkalmazott módszer nagy hibalehetőségeivel magyarázható. Ugyanakkor meg-

állapítható, hogy a tulajdonképpen különösebben érdekes 150-180°C közötti hőmérséklet tartományban a propilén hidratálására vonatkozó összes kísérleti adat jól egyezik egymással és a vízben való melegítésénél kapott egyenessel. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy a hidratálás során a gyanták hidrotermikus stabilitása gyakorlatilag megegyezik a vízben mutatott stabilitással.

A normál butilének hidratálásánál Douglas (6) szerint a gyanta hidrotermikus stabilitása mintegy három nagyságrenddel nagyobb a vízben mérhető értéknél. Ez a magas stabilitás a mérési eljárás hibás voltának tulajdonítható. A kapacitásvesztést a reaktorból eltávozó vizes oldat pH-jának mérésével állapították meg. Amennyiben a keletkező kénsavat valamilyen mellékreakció fogyasztja a stabilitás nagynak adódik. Mivel a propilén hidratálásánál ilyen probléma nem adódott, fel lehet tételezni, hogy a normál butilének hidratálásánál a cseppfolyós olefin fázis jelenléte a felelős a kénsav fogyásáért. Abban az esetben, amikor a gyanta nem volt az acél reaktor falától izolálva, jelentős mennyiségű szulfátot is ki lehetett mutatni a vizes

fázisban. A stabilitás ilyenkor lényegesen kisebbnek bizonyult, és ezt az Fe^{2+} ionok katalitikus hatásának tulajdonították. Mivel ilyen nagymértékű hatást kimutatnunk nem sikerült, fel kell tételeznünk, hogy a fémszulfát ellenállóbb a mellékreakciókkal szemben, mint a kénsav és így a szulfát tartalomtól az ebben az esetben bizonyosan fellépő kénsav redukció ellenére is jobban lehet a deszulfonálódás valódi mértékére következtetni.

A 6. egyenes - a meredekségtől eltekintve - elég jól egyezik a többi egyenessel. Figyelembe véve a meredekségről fentebb elmondottakat, valamint mérlegelve a hibalehetőségeket, megállapíthatjuk, hogy a normál butilének hidratálásánál is megegyezik a stabilitás - a hibahatáron belül - a vízben mérhető értékekkel.

A makropórusos gyanták termikus stabilitása 180°C alatt azonos a klasszikus gyantákéval. Az erősebb vásstruktúra miatt azonban a deszulfonálódás meggyorsulásának küszöbértéke kitolódik 200°C -ig. Ily módon a 180 - 200 - $^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklet tartományban a makropórusos gyanták hidrotérmius stabilitása nagyobb a szokásos gyantáknál, azonban a hidratálás hőmérsékletén ebből a szempontból nem jelentenek előnyt.



9. táblázat

Fajlagos kationcserélő gyanta szükséglet a hidratálásnál

olefin	$t_{1/2}$ nap	\bar{v} .	effektivitás mól alkohol/g.ekv. gyanta
isobutil- én	430	0,5	30 000
propilén	14	30	600
n-buti- lén	25	100	140

10. táblázat

Az IFOH-1 kationcserélő gyanta termikus stabilitása vizben

hőmérséklet 150°C

	k_d	$t_{1/2}$
KU-2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	12
IFOH-1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	50

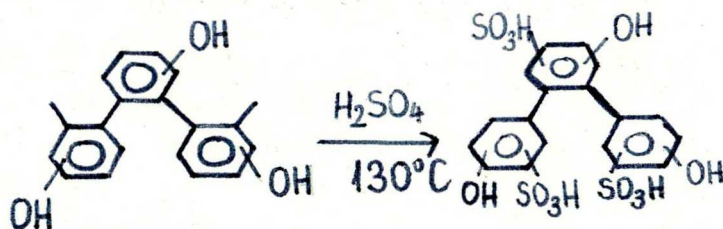
A 9. táblázat megadja a fajlagos kationeserőlő gyanta szükségletet a hidratálásnál. A fajlagos gyanta felhasználás az izobutilénnél elhanyagolható, a propilénnél mérsékelten magasnak tűnik, a normál-butiléneknél pedig már igen magas. Megjegyzendő, hogy a fajlagos gyanta szükséglet csökkentése céljából megfontolható a hőmérséklet csökkentése és a térsebesség növelése. Ennek gazdaságossági kihatásait azonban csak a konkrét számítások dönthetik el.

A dezaktiválódott gyanta regenerálásának módja a dezaktiválódás típusától függ. Amennyiben ionosere történt, hig savval kell a gyantát mosni. Ha polimerizációs szennyezések rakodtak a gyanta szemcsére, oldószeres kezelésnek lehet alávetni. Amennyiben a dezaktiválódás oka deszulfonálódás és a hőmérséklet nem haladta meg a 180°C -ot - azaz a gyanta vázát károsodás nem érte - célszerű a gyantát regenerálni, mivel a szulfonálás költsége csak kis részét teszi ki az előállítási költségnek. Ezáltal a dezaktiválódásból adódó többletköltség mértékét elsősorban a regenerálás költségei szabják meg. Egyes eljárásoknál a regenerálást magában a reaktorban végzik. A gyantát száraz gázzal megszárit-

ják, majd kéntrioxiddal szulfonálják (7).
Ez az eljárás azonban a gyanta idfelőtti
felaprózódásához vezethet.

A kationeserelő gyanták katalizátorként
történő felhasználása miatt megindultak a
kutatások a termikus stabilitás növelésére.
Jerofejev és munkatársai (13) a poli-1,3-
-ciklohexadién szulfonálásával IFOH-1 jelzé-
sű, kémiailag és termikusan stabil kationese-
relő gyantát állítottak elő. Ez a típusu
gyanta magasabb hőmérsékleten a makropórusos
gyantákhoz hasonlóan viselkedik, ami a sta-
bil vázszerkezettel magyarázható./ 10. táblá-
zat/.

Ujabbán poli-oxifenil származékok szul-
fonálásával igen hőálló kationeserelő gyantá-
kat állítottak elő:



Az ily módon előállított szulfokationit egészen
 $300^\circ C$ -ig stabil.

4./ KONKLUZIÓK

Az irodalmi és kísérleti adatok áttanulmányozása után megállapíthatjuk, hogy a normál butilének hidratálása kationcserélő műgyanták segítségével elsősorban a kedvezőtlen egyensúlyi viszonyok, másrészt a nagy fajlagos gyantaszükséglet miatt nem reménykeltő folyamat.

Az izobutilén kinyerése a C_4 frakcióból gyantákkal katalizált hidratálás révén reális lehetőség, különös tekintettel a katalizátor ebben az esetben mutatott nagy stabilitására. A száraz gyantákkal katalizált polimerizációhoz a katalizátor stabilitása nem elegendő.

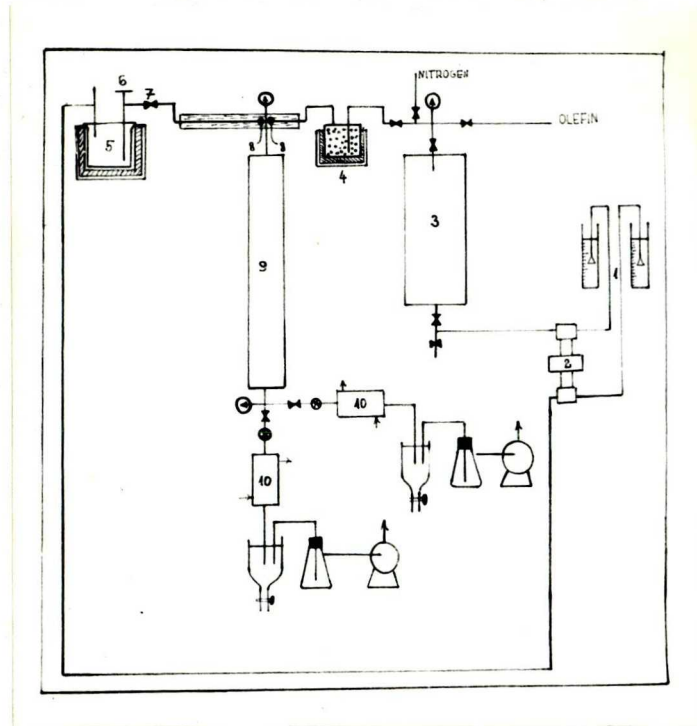
A gyantákkal katalizált hidratálási folyamatok közül a propilén hidratálása tűnik a legnagyobb jelentőségűnek, mind a C_3 frakció magas propiléntartalmát, mind pedig az izopropanol gazdasági jelentőségét tekintve. Mindamellet a gyanta hidrolízis sebessége ebben a folyamatban mérsékelten magasnak látszik és a többletköltség mellett technológiai problémát is okoz. Jelenleg úgy tűnik, hogy a propilén kationcserélő gyantákkal katalizált

hidratálásának ipari megvalósítása akkor lesz nagyon előnyös, ha 200°C-ig termotabil kationcserélő szulfogyanták kerülnek kereskedelmi forgalomba.

V. KISÉRLETI RÉSZ

1./ Folyamatábra

A folyamatábrát a 16. ábra tünteti fel. Az olefin egy 10 lit. térfogatú zárt nyomásedényben tároltuk, amelyben adagoló pumpa segítségével bejuttatott víz révén az olefin telített nyomását meghaladó nyomást létesítettünk. A cseppfolyós olefin vizel szorítottuk ki a nyomásedényből. A beadagolt víz mennyisége egy menzurán volt leolvasható. A beadagolandó vizet az eltömődés megakadályozása céljából egy zsugorított üvegszűrőn keresztül szívta a pumpa. Az olefin egy elektromos fűtésű, üveg-golyókkal töltött előmelegítőn haladt keresztül. Mind az olefin, mind pedig a víz egy szűk nyíláson keresztül jut a reaktorba, amely elősegíti a jó elegyedést. A vizet közvetlenül adagoltuk egy előmelegítőn át a reaktorba. A víz előmelegítő belsejében egy zománczott edényt helyeztünk el, amely a cseppfolyós víz tárolására szolgált. Mindkét előmelegítőt elektromos kemencével fűtöttük. A kemencék belső fala és a nyomásedények közötti teret homokkal



16. ábra
folyamatábra

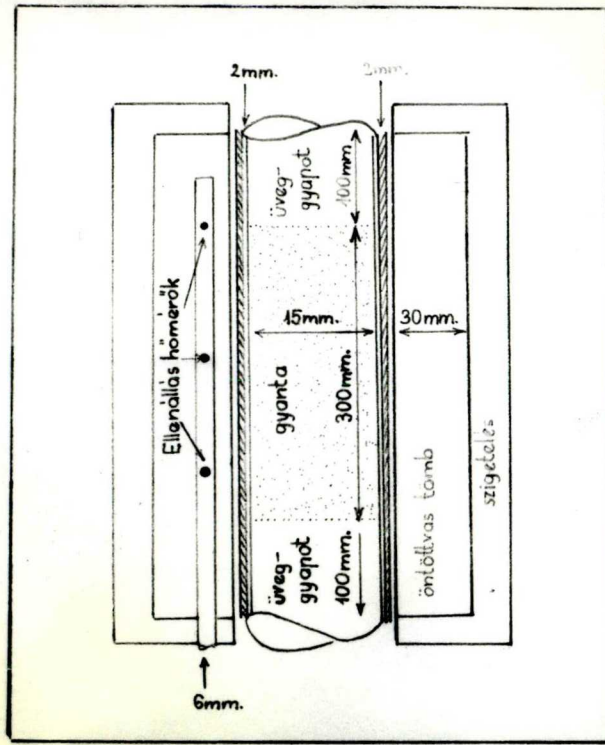
Jelmagyarázat

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. menzurák | |
| 2. adagoló pumpa | zárószelep |
| 3. olefin tartály | szabályozó szelep |
| 4. olefin előmelegítő | nyomásmérő |
| 5. víz előmelegítő | |
| 6. hasadótárcsa | |
| 7. hőszigetelés | |
| 8. termoelemek | |
| 9. reaktor | |
| 10. kisnyomású hűtők | |

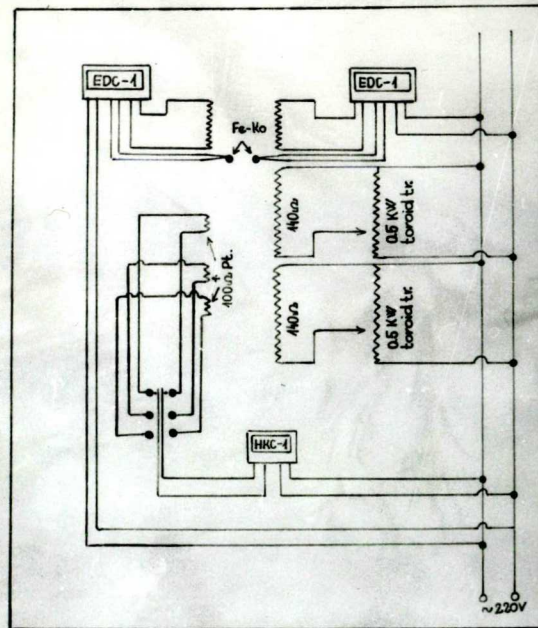
töltöttük ki. Az olefin tartály és a víz előmelegítő egyuttal pufferedényként is szolgált, és biztonsági szerepet is betöltött. A reaktánsok felülről lefelé haladtak át a reaktoron. A szabályozó szelepek segítségével a reaktor nyomását légköri nyomásra redukáltuk. A kisnyomású hűtő segítségével a termékeket lehűtöttük. A cseppfolyós fázist összegyűjtöttük, a gáznemű termékek mennyiségét a gázórán átvezetve mértük.

2./ A reaktor felépítése

A reaktorcső saválló acélból készült; hossza 50 cm. Mivel a tapasztalat szerint a gyanta magas hőmérsékleten viszonylag gyorsan lecseréli aktív hidrogén tartalmát a saválló acélból származó fém ionokkal, a reaktor belső felületét üvegcsővel béleltük. A bélelt reaktorcső belső átmérője 15 mm volt. Ily módon 50 ml nedves kationcserélő gyanta elhelyezésére nyílt lehetőség a reaktorban. A reaktor előtt és után elhelyezett nyomásmérők segítségével a nyomás esés nagyságát lehetett megállapítani, ebből pedig következtetni lehetett a katalizátor esetleges felaprózódására. A reaktor aljához csatlakozó elágazás segítségével lehetőség nyílt a cseppfolyós és gáznemű termékek szétvá-



17. ábra. A REAKTOR KERESZTMETSZETE.



18. ábra. KAPCSOLÁSI RAJZ.

lasztására. A reaktor csatlakozások tömitésére
alum tömitőgyűrűket használtunk.

2./ A reaktor fütése és a hőmérséklet mérése

A reakció exoterm, azonban a reakció-
hő nagyságrenddel kisebb, mint a szigetelés elle-
nőre fellépő hőveszteség. Ily módon az előme-
legítés mellett a reaktor kis mértékű fütésére
is szükség volt. A reaktorcsövet 30 mm vastagsá-
gu öntött vas köpeny vette körül. Ennek a köpeny-
nek a nagy hőkapacitása megakadályozta a jelen-
tősebb hőmérséklet eltérések kialakulását a reak-
torcső mentén. Az öntött vas tömb egyik oldalán
furat található. Ebben helyeztük el a hőmérsék-
let mérésre és ellenőrzésre szolgáló három
ellenállás hőmérőt. Az öntött vas tömböt két,
kerámiába ágyazott fütőspirál, ezeket pedig üveg-
gyapot szigetelés vette körül (17. ábra).

Az előmelegített kiindulási anyagok hőmér-
sékletét két termoelem segítségével szabályoztuk.
A termoelemeket a nyomóvezetékekhez forrasztottuk,
közvetlenül a reaktorba történő becsatlakozás
előtt.

Az előmelegítők fűtését két EDC-1 típusu ejtőkengyeles hőmérséklet szabályozóval vezéreltük a reaktor hőmérsékletét egy HKC-1 típusu hőmérséklet leolvasóval ellenőriztük, amelyhez egy mérőhely átkapcsoló segítségével mindhárom platina ellenállás csatlakoztatható volt. A reaktor fűtését - a leolvasott adatok alapján - két toroid transzformátorral szabályoztuk (18. ábra).

4./ A reaktor működtetése

A kísérleti vizsgálatok azt mutatták, hogy a kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálási folyamatnál sokkal magasabb konverziót lehet kapni felülről adagolva, mint az alulról történő adagolásnál. Csökken a konverzió a felülről történő adagolásnál is, ha a gyanta oszlop egy részét víz borítja. Felülről adagolva a rendszer szivárgó reaktornak tekinthető, alacsony folyadék térsebességgel, jól gázeloszlással és a vékony folyadékfilm kialakulása miatt kis diffúziós ellenállással. Az alulról történő adagolásnál a folyadékfázisú diffúziós ellenállás jelentős, mivel a gáz effektív térsebessége nagy és oldódása csekély mértékű. Ezért az ada-

golást minden esetben felülről végeztük és gondoskodtunk arról, hogy a víz ne lephesse el a gyantáság alsó részét sem.

Indulásmál a reaktort nedves gyantával töltöttük meg, majd lezártuk. Ezután nitrogénnel néhányszor megnyomattuk a rendszert az oxigén eltávolítása céljából. A nitrogén palack segítségével felvittük a nyomást az üzennyomás háromnegyed részéig. Elzártuk a vizadagoló rendszer zárószelepét, és a reaktort üzennyomásig terheljük nitrogénnel. Megindítottuk a víz adagolását. Amint a vizadagoló rendszer nyomása elérte a reaktor nyomását, kinyitottuk a bal oldali zárószelepet. A reaktor nyomását a szabályozószelepek segítségével konstans értéken tartottuk. A víz előmelegítőt és a reaktort felfutóttuk. Ezután megindítottuk a víz adagolását az olefin oldalon is. Az olefin előmelegítőt felfutóttuk. A reaktornyomás elérésekor kinyitottuk a jobb oldali zárószelepet. Az adagoló pumpákat be- szabályoztuk a kívánt értékekre.

A szabályozó szelepeket úgy állítottuk be, hogy az alsón tulnyomóan folyadék, a felsőn tulnyomóan gáz áramoljon át. A stacionárius álla-

pot körülbelül 2 óra konstans működtetés után érhető el.

5./ A termékek analízise

A gáznemű termékek mennyiségét a gáz-
órák leolvasásával állapítottuk meg. Az eltávo-
zó víz és alkohol mennyiségét elhanyagoltuk. A
vizes fázis alkohol koncentrációját tiszta olefi-
nek esetében a törésmutató mérésével állapítottuk
meg, az először felvett törésmutató-koncentrá-
ció görbék felhasználásával. Olefin elegyek ese-
tében a gáz-folyadék kromatográfia módszerét al-
kalmaztuk.

6./ A kationcserélő gyanta előkezelése és vizsgálata

A só-formában lévő gyantából nedves
szitálással eltávolítottuk a porszerű szemce-
méret frakciót. A gyantát oly módon vittük
H-formába, hogy 6N.sósav oldatot adtunk hozzá
az ekvivalens értékhez képest háromszoros feles-
legben. 12 óra át állni hagytuk, majd desztil-
lált vízzel klorid mentesre mostuk. A gyantát
mindig teljesen duzzadt állapotban töltöttük
a reaktorba. A használt kationcserélő gyantát

eltávolítottuk a reaktorból, desztillált vízzel szulfátmentesre mostuk, majd nedves állapotban térfogatra bemértük. Ezután NaCl oldat hozzáadása mellett 0,1 N. NaOH oldattal meg-titráltuk. A gyanták hidrotornikus stabilitásának tanulmányozásánál a vizsgálandó mintát leforrasztott üvegcsőben természetáltuk, majd az ismertetett módon feldolgoztuk.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Irodalmi adatok és kísérleti vizsgálatok alapján tanulmányoztuk a C_3 és C_4 olefinek hidratálását kationcserélő gyanták felhasználásával. Tanulmányoztuk a heterogén reakciórendszer kinetikai és egyensúlyi viszonyait. Megállapítottuk a hidratálási reakció kivitelezésének optimális körülményeit és vizsgáltuk a gyanta katalizátor termikus stabilitását. Az adatok értékelése során arra a megállapításra jutottunk, hogy a C_4 frakcióból az izobutilén gazdaságosan kinyerhető a kationcserélő gyantákkal katalizált hidratálási folyamat révén, a normál butilénnek esetében azonban a folyamat ipari megvalósítása nem lehetséges. A propilén hidratálásának ipari megvalósítása a kationcserélő gyanták segítségével akkor látszik reálisnak, ha 200°C -ig termotabil szulfoganták kerülnek kereskedelmi forgalomba.

VII. F Ü G G E L É K

1./ A leggyakrabban használatos polistírol alapvázu szulfogyanták						
A gyanta jelzése	Gyártó ország	E_t	E_s	Átmérő mm	DVD%	megj.
Amberlite IR-120	USA	2,20	4,40	0,3-1,0	8	-
Dowex 50W	"	2,15	4,35	0,3-0,8	8	-
KU-2	Sz.U.	2,20	4,50	0,4-1,4	8	-
Varion KS	magyar	1,95	4,40	0,3-1,3	8	-
Amberlyst 15	USA	1,75	4,30	-	-	makr.
Varion KSH	magyar	-	-	0,35-1,0	-	"

2./ A C_3 és C_4 olefinek fizikai állandói			
vegyület	fp. °C	krit.hőm. °C	sűrűség 25°C-on
propilén	-47,7	91,9	0,505
butén-1	- 6,25	147,4	0,589
c.butén-2	3,72	-	0,615
t.butén-2	0,88	-	0,598
izobutén	- 6,9	144,7	0,588

3./ Jelölések

$$a = PK_p + 1$$

$$b = (n+1)a + n_k$$

e = a kiindulási anyag koncentrációja a folyadék fázisban a gyanta szemcse közvetlen közelében móll/lit.

ef = a kiindulási anyag koncentrációja a gyanta szemcse felületén móll/lit.

k = a homogén fázisú reakció sebességi állandója

k_d = a deszulfonálódás sebességi állandója

k_{cy} = a kationcserélő gyantával katalizált heterogén reakció sebességi állandója

n = kezdeti mólarány; víz/olefin

n_k = kezdeti mólarány; kőszén gáz/olefin

r = reakciósebesség móll/óra.g.ekv.gyanta

$t_{1/2}$ = felezési idő amely a kationcserélő gyanta 50 %-os deszulfonálódásához szükséges; nap

x_A = az alkohol egyensúlyi móltörtje a folyadék fázisban

x_V = a víz egyensúlyi móltörtje a folyadék fázisban

y_A = az alkohol egyensúlyi móltörtje a gőzfázisban

y_0 = az olefin egyensúlyi móltörtje a gőzfázisban

- y_V = a víz egyensúlyi móltörtje az gőzfázisban
 q = az ioncserelés gyanta hatékonysága k_{gy}/k
 A = állandó
 B = állandó
 D_e = az olefin effektív diffúziós koefficiense
 E_t = térfogati kapacitás g.ekv./l. teljesen duzzadt gyanta
 E_g = súlykapacitás g.ekv./kg. száraz gyanta
 ΔE_1 = a gyanta teljes kapacitásvesztése
 ΔE_2 = a titrálható kénsvéből számított kapacitásvesztés
 K_p = az olefin hidratálás parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandója
 P = össznyomás; atm.
 R = a gyanta szemcse sugara; cm
 T = hőmérséklet $^{\circ}K$
 α = egyensúlyi molarány a folyadékfázisban; x_A/x_V
$$\beta = \frac{y_A + y_V}{y_A + y_0}$$

$$\gamma = \frac{\alpha(1-\beta)+1}{n-\beta}$$

$$\delta = \frac{\gamma-\alpha}{y_A+y_0}$$

 η = hatásossági faktor

λ = az olefin megoszlási koeficiense; c_f/c

$$\phi = R \sqrt{\frac{k_{gh}}{D_e}}$$

Θ = egy szemcsőre vonatkoztatott reakciósebesség
r/g.ekv. szemcseszám

I = térsebesség; mol olefin/g.ekv.gyanta.óra

II = olefin konverzió %

III = fajlagos alkohol termelés g.alkohol/g.ekv.
gyanta.óra

IV = szelektivitás %

V = fajlagos gyanta szükséglet mg.ekv.gyanta/kg.
alkohol

VI = az egyensúlyi konverzió megközelítésének
mértéke %

VIII. I R O D A L O M

- (1) Harr-David, F.H. - B.F. Dodge: J. Chem. Eng. Data 4, 107 (1959).
- (2) Boyd, G.E. - B.A. Soldano - O.D. Bonner: J. Phys. Chem. 58, 456 (1954).
- (3) Cope, C.S. - B.F. Dodge: A. I. Ch. E. Journal 5, 10 (1959).
- (4) Cope, C.S.: J. Chem. Eng. Data 11, 379 (1966).
- (5) Csaplic, D.H. - K.D. Szamohvalova - I.J. Tyurjev: Him. Prom. 41, 653 (1965).
- (6) Douglas, W.J.M.: D. A. 19, 3258 (1959).
- (7) Friedman, B.S. - F.L. Morris - C.D. Keith - R.H. Chambers - J.L. Gring: U.S.P. 2 992 189 (1961).
- (8) Gupta, V.P. - W.J.M. Douglas: Can. J. Chem. Eng. 45, 117 (1967).
- (9) Gupta, V.P. - W.J.M. Douglas: A. I. Ch. E. Journal 13, 883 (1967).
- (10) Hammett, L.P. - A.J. Dyrup: J.A.C.S. 54, 2721 (1932).

- (11) Haskell, V. - L.P. Hammett: J.A.C.S.
71, 1284 (1949).
- (12) Hiestand, J.H.: D. A. 22, 2321 (1962).
- (13) Jerofejev, B.V. - Sz.P. Naumova - M.I.
Makoveckij: Vesci Akad. Navuk
Belarusskaj SzSzR, Szer.Fiz.-
-Tehn. 1964, 48.
- (14) Kaiser, J.R. - H. Beuther - L.D. Moore -
- R.C. Odioso: I. E. C. Prod. Res.
Develop. 1, 296 (1962).
- (15) Klein, F.G. - J.T. Banchoff: Ind. Eng.
Chem. 48, 1278 (1956).
- (16) Kunia, R. - E.F. Meitzner - J.A. Oline -
- S.A. Fischer - H. Frisch:
I. E. C. Prod. Res. Develop.
1, 140 (1962).
- (17) Odioso, R.C. - A.M. Henke - H.C. Stauffer -
- K.J. Frech: Ind. Eng. Chem. 53, 209
(1961).
- (18) Poljanszkij, N.G.: Zs. P. H. 32, 735
(1959).
- (19) Poljanszkij, N.G. - P.E. Tulupov -
- G.K. Szadovskaja - N.A. Szlovohotova:
Zs. P. H. 38, 910 (1965).

- (20) Poljanskij, B.G. - P.E. Tulupov - M.A.
Szaburov: Szb. "Issledovanie svojestv
ionoobmennih materialov"
Moskva, 1964, Nauka.
- (21) Saleten, D.I. - R.R. White: Chem. Eng.
Progr. Symp. Ser. 48, 59 (1952).
- (22) Tulupov, P.E.: Zs. F. H. 39, 2708 (1965).
- (23) Vachez, F.: Rev. Inst. Franc du Petrole
18, 724 (1963).

Ezen a helyen mondok köszönetet

**Dr. Kovács Kálmán egyetemi tanárnak, hogy
lehetővé tette disszertációm elkészítését
az általa vezetett intézetben.**

**Köszönettel tartozom Dr. Bartók
Mihály egyetemi docensnek a témaválasztásért,
valamint hasznos tanácsaiért.**

**Köszönet illeti Hrisik Rezső
elektrotechnikust munkámhoz nyújtott segít-
ségeért.**

