



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.01.79 (P. 212785)

Pierwszeństwo _____

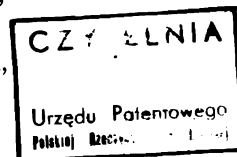
Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1983

Int. Cl.³ C09F 1/00
C09D 3/28

Twórcy wynalazku: Wiesława Orzechowska, Zbigniew Wolniewicz,
Bolesław Nowicki, Edward Mrocheń,
Marian Sasiadek, Janina Makulik, Jan Bubak,
Tomasz Brandner

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)



Sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego na drodze syntezy dwucyklopentadienu z olejami roślinnymi i rybimi ze wstępnym odwodnieniem olejów.

Spoiwo lakiernicze znanym sposobem wytwarza się przez wprowadzanie dwucyklopentadienu do reaktora, zawierającego olej, lub w procesie ciągłym poprzez dozowanie do reaktora obu reagentów z jednoczesnym ciągłym odbiorem gotowego produktu. Synteza przebiega w temperaturze 240°C, w związku z czym reagenty nie mogą zawierać wody gdyż jej obecność w środowisku reakcji w tej temperaturze powoduje poważne zakłócenie procesu.

Ponieważ oleje handlowe są silnie zawadnione przeto przed użyciem do produkcji spoiwa wymagają odpowiedniej obróbki odwadniającej. Zastosowanie do tego celu substancji higroskopijnych lub adsorbentów jest uciążliwe ze względu na konieczność ich regeneracji lub likwidacji.

Powszechnie stosowany sposób odwadniania cieczy organicznych polega na destylacji z udziałem innej cieczy, która tworzy azeotrop z wodą i destylacyjne oddzielenie wody w postaci tego azeotropu. Czynnikiem azeotropującym wodę, przy wydzielaniu jej z cieczy organicznych, może być benzen.

Proces azeotropowego odwadniania wymaga ogrzania mieszaniny do jej temperatury wrzenia, która to temperatura, determinowana składem jakościowym i ilościowym mieszaniny, wzrasta w miarę odbierania destylatu w postaci azeotropu benzen-woda i jak się okazało w przypadku azeotropowego odwadniania oleju temperatura ta stwarza

2 warunki, w których zachodzi niekontrolowany proces termicznej polimeryzacji oleju, powodujący spadek reaktywności jego składników. Wyeliminowanie tego niekorzystnego procesu byłoby możliwe przez obniżenie temperatury wrzenia dzięki zastosowaniu destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, co jednak zwiększa koszt procesu, komplikowanego dodatkowymi trudnościami, powodowanymi pienieniem się destylowanej mieszaniny.

10 Istota wynalazku polega na odwadnianiu olejów na drodze destylacji azeotropowej z benzenem w obecności dwucyklopentadienu, cyklopentadienu lub w obecności obu tych związków, przy czym dwucyklopentadien lub cyklopentadien może być wprowadzony wraz z benzenem w postaci odpadowych frakcji benzen dwucyklopentadien, uzyskiwanych w procesie wydzielania dwucyklopentadienu z przedgonu benzolowego lub w postaci skropelin, uzyskiwanych w procesie produkcji spoiwa lakierniczego.

20 Okazało się bowiem, że obecność cyklo- lub dwucyklopentadienu eliminuje ujemny wpływ polimeryzacji termicznej składników oleju w procesie jego destylacyjnego odwadniania. Dwucyklopentadien i jego monomer reagują z najbardziej reaktywnymi wiązaniami składników oleju, które w przypadku destylacji bez udziału dwucyklopentadienu byłyby związane w wyniku termicznej polimeryzacji.

30 Wiązanie składników oleju z dwucyklopentadienem jest natomiast korzystne, gdyż odwodniony olej kierowany jest wprost do syntezy spoiwa lakierniczego, polegającej wia-

3

nie na takiej reakcji, mamy więc po odwodnieniu do czyszczenia z olejem częściowo już przereagowanym.

Sposób według wynalazku zapewnia pełne warunki efektywnego odwodnienia oleju i jednocześnie przynosi korzystny efekt w postaci odzysku dwucyklopentadienu z odpadowych frakcji stanowiących mieszaninę benzenu i dwucyklopentadienu, który częściowo związany w czasie odwadniania ze składnikami oleju i częściowo w nim rozpuszczony kierowany jest do syntezy spoiwa lakierniczego co zmniejsza zużycie dwucyklopentadienu w syntezie i skraca czas tej syntezy.

Proces odwadniania oleju można prowadzić z zawracaniem do procesu destylacji fazy węglowodorowej destylatu lub bez zawrotu dodając w takim przypadku benzen w ilości koniecznej do związania azeotropowego wody, zawartej w oleju lub w nadmiarze w stosunku do tej ilości.

Przykład I. Do 300 g oleju rzepakowego, zawierającego 1,5% wody, wprowadzono 200 g skroplin uzyskanych z produkcji spoiwa lakierniczego, zawierających 50% wagowych benzenu, 40% wagowych dwucyklopentadienu i 10% wagowych cyklopentadienu, a następnie destylowano otrzymaną mieszaninę z zastosowaniem nasadki destylacyjnej, umożliwiającej zawrót do destylacji fazy węglowodorowej skroplonego destylatu i odprowadzenie z układu jego fazy wodnej. Zawracanie fazy węglowodorowej destylatu prowadzono do momentu, w którym destylat nie wykazywał już obecności fazy wodnej, po czym prowadzono dalej destylację do temperatury wrzenia wynoszącej 130°C. Uzyskano 108 g destylatu, zawierającego 65% wagowych benzenu i 35% wagowych cyklo- i dwucyklopentadienu. Pozostałość w kolbie destylacyjnej wynosiła 386 g w tym 61 g dwucyklopentadienu i 306 benzenu. Zawartość wody w pozostałości wynosiła mniej niż 0,05% wagowych. Pozostałość z kolby stanowiącą mieszaninę odwodnionego oleju z dwucyklopentadienem wprowadzono do reaktora z mieszadłem, ogrzewanego elektrycznie, zaopatrzonego w nasadkę destylacyjną do odbioru skroplin i połączonego z dozownikiem zawierającym 85% frakcję dwucyklopentadienową. Po uzyskaniu temperatury 240°C rozpoczęto dozowanie dwucyklopentadienu z szybkością 30 g/h. Dozowanie prowadzono w ciągu 6 godzin. Uzyskano 430 g spoiwa lakierniczego, zawierającego 30% wagowych związanego dwucyklopentadienu, schnącego, po zasyktywowaniu, w ciągu 12 g oraz 132 h skroplin nieprzereagowanego dwucyklopentadienu i jego monomeru zawierających 43% wagowych benzenu.

Przykład II. Do 300 g oleju odpadowego, stanowiącego mieszaninę oleju rzepakowego, sojowego i rybiego, zawierającego 7% wagowych wody, wprowadzono 300 g frakcji benzen — dwucyklopentadien zawierającej 60% wag. benzenu a następnie destylowano mieszaninę z zawracaniem fazy węglowodorowej destylatu. Po uzys-

4

kaniu zaniku fazy wodnej w destylacie prowadzono destylację bez zawrotu fazy węglowodorowej do temperatury wrzenia 160°C. Uzyskano 235 g destylatu zawierającego 70 % wagowych benzenu i 344 g pozostałości w kolbie destylacyjnej, w tym 15 g benzenu i 49 g dwucyklopentadienu i poniżej 0,05 % wody. Pozostałość tę przeniesiono do reaktora w którym przeprowadzono syntezę spoiwa lakierniczego.

Przykład III. Do 300 g oleju rzepakowego, zawierającego 2,5% wagowych wody, wprowadzono 210 g frakcji benzen-dwucyklopentadien, zawierającej 50% wagowych benzenu, a następnie mieszaninę destylowano do temperatury wrzenia 170°C. Otrzymano 321 g pozostałości w kolbie, w tym 28 g dwucyklopentadienu, zawierającą poniżej 0,05% wody. Faza węglowodorowa destylatu otrzymana w ilości 182 g zawierała 58% benzenu.

Przykład IV. Do dolnej części rektyfikacyjnej kolumny laboratoryjnej wprowadzano w sposób ciągły olej rzepakowy, zawierający 2% wagowych wody zmieszany w stosunku wagowym 3:2,5 z frakcją dwucyklopentadienową, zawierającą 40% wagowych benzenu. Z dołu kolumny odbierano odwodniony olej, ze szczytu destylat, którym po skropleniu i oddzieleniu fazy wodnej flegmowano kolumnę. Faza węglowodorowa odbierająca destylat zawierała 80% wagowych benzenu i 20% wagowych cyklo- i dwucyklopentadienu. Odwodniony olej, zawierający śladowe ilości wody, 10% wagowych benzenu i 30% wagowych dwucyklopentadienu stanowił surowiec do ciągłej syntezy spoiwa lakierniczego. Surowiec ten dozwolano w sposób ciągły do reaktora, w którym w temperaturze 240°C zachodziła synteza spoiwa z jednoczesnym oddestylowaniem nieprzereagowanego dwucyklopentadienu i benzenu zawartego w surowcu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego na drodze syntezy oleju roślinnego lub rybiego z cyklo- lub dwucyklopentadienem w temperaturze około 240°C, **znamienny tym**, że olej przed wprowadzeniem do procesu syntezy poddaje się odwodnieniu przez wprowadzenie do oleju mieszaniny cyklo- i dwucyklopentadienu z benzenem i oddestylowanie zawartej tam wody w postaci azeotropu z benzenem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę benzenu z cyklo- i dwucyklopentadienem stanowią frakcje odpadowe uzyskiwane w procesie wydzielania dwucyklopentadienu z przedgonu benzenowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę cyklopentadienu i dwucyklopentadienu z benzenem stanowią skropliny uzyskiwane w procesie wytwarzania spoiwa lakierniczego.