



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 387

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 8/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 232 294 3

(22) 03.08.81

(44) 25.01.84

- (71) VEB SPRELA-WERKE SPREMBERG BT PLASTA ERKNER;DD;
(72) CONRAD, ALEXANDER,DR. RER. NAT.;HITZER, HANNELORE,DR. RER. NAT.;
ADAMSKI, RUDOLF,DIPL.-CHEM.;LUBISCH, HANS-JUERGEN,DIPL.-ING.;DD;
KREUZIGER, KLAUS,DIPL.-ING.;HAUSCHILDT, GUNTER;DD;
(73) siehe (72)
(74) SCHLIETER, LUTZ FZ DUROPLASTE BT PLASTA ERKNER 1250 ERKNER BERLINER STR. 3-8

(54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG FLUESSIGER RESOLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung flüssiger Resole, welche als Bindemittel für die Herstellung von Span- und Faserplatten, Mineral- und Textilfasermatten, Gießereikernen und Formmasken, Schleifkörpern und Schleifbändern verwendet werden. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer breiten Palette unterschiedlich anwendbarer Produkte, wobei das Verfahren leicht auf die verschiedenen Produkte umgestellt werden kann. Aufgabe der Erfindung ist die Anwendung eines kontinuierlichen Mehrstufenprozesses, der die Molmassenverteilung in enge Grenzen hält und eine Gelbildung auch bei hochkonzentrierten Produkten vermeidet. Erfindungsgemäß erfolgt die Polykondensation in einem vertikalen Mehrkammerreaktor, wo ohne Zwangsumwälzung und bei Normaldruck das eingesetzte Formalin stufenweise unter gleichzeitiger destillativer Aufkonzentration oder in einer Stufe ohne destillative Aufkonzentration bis zu mindestens 80% umgesetzt wird.

232294 3

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung flüssiger Resole

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung flüssiger Resole durch Polykondensation von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren. Die nach diesem Verfahren hergestellten Resole können in verschiedenen Zweigen der Volkswirtschaft eingesetzt werden. Sie finden beispielsweise Anwendung als Bindemittel für die Herstellung von Span- und Faserplatten, Mineral- oder Textilfasermatten, Gießereikernen und Formmasken, Schleifkörpern und Schleifbändern.

Charakteristik der bekannten Lösungen

- Die technische Herstellung von Resolen durch Polykondensation von Phenolen mit Formaldehyd bei Molverhältnissen von 1 : > 1 und in Gegenwart basischer Katalysatoren erfolgt fast ausschließlich im diskontinuierlichen Verfahren in beheizten Rührwerksreaktoren, erforderlichenfalls mit anschließender destillativer Aufkonzentrierung des gebildeten Polykondensates unter Vakuum.
- Die bisher bekannten kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung flüssiger Resole sind meist nur für ein sehr eingegrenztes Sortiment spezieller Typen geeignet oder besitzen verschiedene Nachteile, die ihre technische Nutzbarkeit einschränken.

Die für die kontinuierliche Herstellung flüssiger Resole eingesetzten Apparaturen beinhalten zumeist mehrere zum Teil unterschiedliche Aggregate, deren gegenseitige Abstimmung einen hohen meß- und regeltechnischen Aufwand erfordert und die mit hohen Investitionskosten sowie hohen Betriebs- und Energiekosten für Vakuum- oder Druckerzeugung, Antrieb von Rührwerken, Reinigung und Wartung verbunden sind.

Verfahren, die nur ein sehr beschränktes Sortiment spezieller Resole herzustellen gestatten, werden in US-PS 2688606, DD-AP 82834 und US-PS 3657188 beschrieben.

Verfahren mit hohen Investitions- und Betriebskosten sind in US-PS 2658054, DE-AS 1595035 und DE-AS 1720306 dargestellt.

Ein relativ variables Verfahren unter Verwendung einfacher Apparaturen wird in DD-WP 134354 beschrieben. Nachteilig bei diesen Verfahren sind die zur Erzeugung einer Umwälzung des Reaktionsgemisches erforderlichen mit dem heißen Reaktionsgemisch beaufschlagten Pumpen, wodurch Abdichtungsprobleme entstehen, die erforderliche genaue Steuerung der Ventile zwischen den Reaktionsstufen und das bei der Aufkonzentrierung höherkondensierter Resole erforderliche Vakuum in der zweiten Reaktionsstufe, um Gelbildung zu vermeiden. Außerdem ist wegen der geringen Anzahl der Reaktionsstufen mit einer erhöhten Belastung des Abwassers mit nicht umgesetzten Rohstoffen und einer sehr breiten Molmasseverteilung in den Resolen zu rechnen.

Gemäß DD-WP 311 und DE-AS 2364088 wird die kontinuierliche Herstellung von Phenolharzen in einem liegenden, durch Zwischenwände in mehrere Kammern unterteilten Reaktor vorgenommen. Beide Verfahren haben den Nachteil, daß bei solchen Resolen, die während der Polykondensation oder der destillativen Aufbereitung eine Phasentrennung in eine harzartige und eine wäßrige Phase erleiden, ein kontinuierlicher Durchlauf des Reaktionsgemisches von Kammer zu Kammer nicht gewährleistet werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung flüssiger Resole, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen vermeidet. Insbesondere soll ein
5 Verfahren entwickelt werden, das die Herstellung einer breiten Palette unterschiedlich anwendbarer Produkte gestattet, eine einfache Gestaltung besitzt und mit geringen Betriebs- und Energiekosten betrieben werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- 10 Aufgabe der Erfindung ist es, die Polykondensation und die gegebenenfalls erforderliche Aufkonzentrierung des gebildeten Polykondensates in einem solchen Mehrstufenprozeß durchzuführen, daß eine unvertretbare Verbreitung der Molmassenverteilung und die Gefahr der Gelbildung auch bei hochkonzentrierten Produkten vermieden wird. Eine weitere Aufgabe
15 der Erfindung ist es, ohne die Anwendung von einer Zwangsumwälzung ermöglichenden Aggregaten, z. B. Rührwerken oder Pumpen, einen unbehinderten Durchlauf des Reaktionsgemisches durch alle Verfahrensstufen auch bei solchen Resolen zu gewährleisten, die während ihrer Herstellung eine zeitweise Phasentrennung in eine harzartige und eine wäßrige Phase
20 erleiden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, das Verfahren so zu gestalten, daß es in allen Verfahrensstufen ohne die Anwendung von Vakuum oder erhöhten Druck
25 durchführbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt in einem aus einer beliebigen, dem herzustellenden Produkt angepaßten Anzahl beheizbarer übereinander angeordneter Reaktionskammern bestehenden Mehrkammerreaktor. Jede Reaktionskammer ist
30 mit einem Überlaufrohr ausgerüstet, das zweckmäßig durch den Boden der Reaktionskammer hindurch in die darunterliegende Reaktionskammer führt und dort soweit hineinreicht, daß es in das in dieser Reaktionskammer befindliche Reaktionsgemisch eintaucht. Jede Reaktionskammer besitzt außerdem ei-

nen oberhalb des Überlaufrohres angebrachten Stutzen zur Brüdenabführung, der zweckmäßig seitlich nach außen führt.

Erfindungsgemäß wird das Reaktionsgemisch, bestehend aus Phenol, Formaldehyd in Form seiner wäßrigen Lösung und basischem Katalysator in dem durch die Rezeptur vorgegebenen Gewichtsverhältnis gleichzeitig kontinuierlich in die oberste Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors eingeleitet und durchströmt von dort durch in jeder Reaktionskammer vorhandenen Überlaufrohre nacheinander die einzelnen Reaktionskammern von oben nach unten. Erforderlichenfalls kann das Reaktionsgemisch in einem den Mehrkammerreaktor vorgeschalteten Wärmeaustauscher vorgewärmt werden. Unter Phenol ist im Sinne der Erfindung sowohl das Phenol selbst als auch seine Homologen und Derivate oder Gemische derselben zu verstehen.

In den unter normalen Luftdruck stehenden Reaktionskammern wird das Reaktionsgemisch durch die exotherme Polykondensationsreaktion und erforderlichenfalls durch zusätzliche Beheizung bei einer Temperatur von 373 K beständig am Sieden gehalten, so daß in jeder Reaktionskammer durch die aufsteigenden Dampfblasen eine ausreichende Turbulenz des Reaktionsgemisches erzeugt wird. Tritt während der Polykondensation keine Phasentrennung des Reaktionsgemisches ein, so kann das Reaktionsgemisch in allen oder einem Teil der Reaktionskammern bei einer unter der Siedetemperatur von 373 K liegenden Temperatur zur Reaktion gebracht werden. Die während des Siedens gebildeten Brüden werden bei der Herstellung von flüssigen Resolen, die keiner destillativen Aufkonzentrierung bedürfen, durch die Brüdenstutzen über eine gemeinsame Brüdenleitung einen Wärmeaustauscher zugeführt, dort kondensiert und als Brüdenkondensat in die oberste Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors zurückgeleitet.

Auf diese Weise erfolgt die Polykondensation unter Rückfluß des Brüdenkondensates. Die Einstellung der mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Mehrkammerreaktor erfolgt durch eine auf das Nutzvolumen des Mehrkammerreaktors ab-

gestimmte, konstante Dosierung des Reaktionsgemisches. Die Verweilzeit ist so einzustellen, daß im Mehrkammerreaktor mindestens 80 % des eingesetzten Formaldehyds umgesetzt werden.

5 Das aus der untersten Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors durch das Überlaufrohr austretende fertige flüssige Resol wird in einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher abgekühlt und einem Lagertank zugeführt.

Sollen flüssige Resole hergestellt werden, die einer destillativen Aufkonzentrierung bedürfen, ist eine modifizierte
10 Verfahrensweise notwendig. In diesem Falle werden nur die aus den im oberen Teil des Mehrkammerreaktors gelegenen Reaktionskammern aufsteigenden Brüden nach Kondensation im Wärmeaustauscher in die oberste Reaktionskammer zurückge-
15 führt, während die aus dem in unteren Teil des Mehrkammerreaktors gelegenen Reaktionskammern aufsteigenden Brüden nach Kondensation in einem zweiten Wärmeaustauscher als Abwasser abgeführt werden.

Die im unteren Teil des Mehrkammerreaktors gelegenen Reaktionskammern sind dabei in jedem Fall so zu beheizen, daß
20 ihnen die für die destillative Aufkonzentrierung notwendige Verdampfungswärme zugeführt wird. Je nach dem Grad der in den einzelnen Reaktionskammern im unteren Teil des Mehrkammerreaktors erzielten Aufkonzentrierung steigt dabei die
25 Temperatur in den Reaktionskammern von oben nach unten von 373 K auf maximal 388 K an.

Durch die Dosierung des Reaktionsgemisches und eine zweckentsprechende Teilung des Mehrkammerreaktors auf den oberen, mit Rückfluß des Brüdenkondensates arbeitenden Teil und den
30 unteren, mit Abführung des Brüdenkondensates arbeitenden Teil und die Nutzvolumina in diesen Teilen des Mehrkammerreaktors werden die mittleren Verweilzeiten des Reaktionsgemisches in den Teilen des Mehrkammerreaktors so eingestellt, daß im oberen Teil des Mehrkammerreaktors ein mindestens 50 %iger
35 Umsatz des dosierten Formaldehyds und im unteren Teil des Mehrkammerreaktors ein mindestens 80 %iger Umsatz des dosier-

ten Formaldehyds erreicht wird. Die Aufkonzentrierung des flüssigen Resols kann bis auf einen Festkörpergehalt von 90 % erfolgen, wobei jedoch die Viskosität des flüssigen Resols bei der in der letzten Reaktionskammer herrschenden
5 Temperatur 50 m Pa's nicht übersteigen darf.

Das aus der untersten Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors durch das Überlaufrohr austretende fertige flüssige Resol wird in einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher abgekühlt und einem Lagertank zugeführt.

10 Weitere Modifizierungen des Verfahrens sind dadurch möglich, daß ein Teil der Rohstoffe nicht in die oberste Reaktionskammer sondern in eine oder mehrere beliebige andere Reaktionskammern des Mehrkammerreaktors eindosiert wird.

Ausführungsbeispiele

15 Beispiel 1

Kontinuierliche Herstellung eines flüssigen Resols ohne destillative Aufkonzentrierung

In die oberste Reaktionskammer eines aus vier übereinander angeordneten beheizten Reaktionskammern bestehenden Mehr-
20 kammerreaktors mit einem Nutzvolumen von 0,6 m³ werden stündlich 180 kg eines technischen Kresolgemisches mit einem Gehalt von 32 bis 34 % m-Kresol, 240 kg 30 %iges Formalin und 80 kg 45 %ige Natronlauge in gleichmäßigen Strom eindosiert. Durch die exotherme Reaktion und durch zusätzliche Beheizung
25 wird in allen Reaktionskammern eine Temperatur von 100° C aufrechterhalten. Die aus den Reaktionskammern aufsteigenden Brüden werden in einem Wärmeaustauscher kondensiert und das Kondensat in die oberste Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors zurückgeführt. Die mittlere Verweilzeit des Reak-
30 tionsgemisches im Mehrkammerreaktor beträgt unter den gegebenen Bedingungen 80 Minuten.

Das fertige flüssige Resol fließt aus dem Mehrkammerreaktor durch das Überlaufrohr der letzten Reaktionskammer in einer Menge von stündlich 500 kg. Es wird in einen nachgeschalteten Wärmeaustauscher auf eine Temperatur unter 40°C abge-
5 kühlt und einem Lagertank zugeleitet.

Das Produkt besitzt folgende Kennwerte

Festkörpergehalt	43 bis 45 %
Viskosität bei 20°C	$500 \pm 100 \text{ m Pa}\cdot\text{s}$
Gehalt an freiem Formaldehyd	$1,5 \pm 0,5 \%$

10 und dient als Bindemittel zur Herstellung von Spanplatten.

Beispiel 2

Kontinuierliche Herstellung eines flüssigen Resols mit destillativer Aufkonzentrierung

Für die Herstellung dieses Resols wird ein aus acht übereinander angeordneten, beheizbaren Reaktionskammern bestehender Mehrkammerreaktor eingesetzt. Die obersten fünf Reaktionskammern mit einem Nutzvolumen von $0,75 \text{ m}^3$ sind so geschaltet, daß die aus ihnen während des Betriebes aufsteigenden Brüden in einem Wärmeaustauscher kondensiert und
20 als Kondensat in die oberste Reaktionskammer des Mehrkammerreaktors zurückgeführt werden, während die unteren drei Reaktionskammern mit einem Nutzvolumen von $0,45 \text{ m}^3$ so geschaltet sind, daß die aus ihnen aufsteigenden Brüden in einem zweiten Wärmeaustauscher kondensiert und als Abwasser abge-
25 leitet werden.

In die obersten Reaktionskammern des Mehrkammerreaktors werden stündlich 250 kg einer 87 %igen wäßrigen Phenollösung, 200 kg 37 %iges Formalin und 5,0 kg 45 %ige Natronlauge in gleichmäßigen Strom eindosiert. Durch die exotherme Reaktion und durch zusätzliche Beheizung wird in den obersten fünf Reaktionskammern das eindosierte Reaktionsgemisch bei 100°C beständig am Sieden gehalten und die aufsteigenden Brüden nach Kondensation in die oberste Reaktionskammer zurückgeführt.

Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in den obersten fünf Reaktionskammern beträgt unter den gegebenen Bedingungen 105 Minuten. Das aus dem Überlauf der fünften Reaktionskammer in die sechste Reaktionskammer ablaufende Reaktionsgemisch enthält 4,8 % freies Formaldehyd, was einen Umsatz von 70 % entspricht.

Die unteren drei Reaktionskammern werden so beheizt, daß aus ihnen stündlich 135 kg Abwasser ausdestilliert werden. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch in der letzten Reaktionskammer auf eine Temperatur von 105 bis 106° C. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in den unteren drei Reaktionskammern beträgt unter den gegebenen Bedingungen 75 Minuten.

Das fertige flüssige Resol fließt aus dem Überlaufrohr der letzten Reaktionskammer in einer Menge von stündlich 320 kg ab. Es wird in einen nachgeschalteten Wärmetauscher auf unter 55° C abgekühlt und einem Lagertank zugeleitet. Das Produkt enthält maximal 1,5 % freies Formaldehyd, was einen Umsatz von mindestens 90 % entspricht.

20 Das Produkt besitzt folgende Kennwerte

Festkörpergehalt	74 ± 1 %
Viskosität bei 20° C	3000 ± 200 m Pa's
B-Zeit bei 150° C	200 ± 30 s

und dient als Bindemittel bei der Herstellung von Schleifkörpern.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung flüssiger Resole durch Polykondensation von Phenolen mit Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : >1 in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation in einem aus mehreren übereinander angeordneten, beheizbaren Reaktionskammern bestehenden Mehrkammerreaktor ohne Zwangsumwälzung und unter Normaldruck erfolgt, wobei
 - 10 a) das eingesetzte Formaldehyd zuerst bis mindestens 50 % umgesetzt wird, und die weitere Umsetzung bis zu mindestens 80 % unter gleichzeitiger destillativer Aufkonzentration bis zu einem Festkörpergehalt von maximal 90 % erfolgt,
 - 15 oder
 - b) die Umsetzung des eingesetzten Formaldehyds ohne destillative Aufkonzentrierung bis zu mindestens 80 % erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Rohstoffe kontinuierlich unterhalb der obersten Reaktionskammer einer und/oder mehreren Reaktionskammern zugeführt wird.