



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231828

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 6/08

(22) Přihlášeno 07 06 82
(21) (PV 4192-82)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

ŠŤUPÁREK JAROMÍR ing. CSc., ČERNÝ JAROSLAV ing., DRÁBEK JAN ing.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., MAKOVSKÝ LEOPOLD ing., SMRČKA JINDŘICH ing.,
PARDUBICE

(54) Způsob odstraňování katalyzátorů reakce fenolu s formaldehydem
z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv

Vynález se týká způsobu odstraňování katalyzátorů reakce fenolu s formaldehydem z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv, a to stykem těchto roztoků s větším než ekvivalentním množstvím karboxylového měniče iontů na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny po dobu potřebnou k dosažení hodnoty pH roztoku pojiva 8,0 až 6,6 a následným oddělením roztoku pojiva od iontoměníče. Jeho podstata spočívá v tom, že po oddělení roztoku pojiva se zbytkové množství pojiva ulpělé na povrchu a v pórech iontoměníče odstraní 3 až 10násobnou extrakcí vodou nebo směsí vody a destilátem vznikajícím při konečném zahusťování extraktu, vedenou při bodu varu extrakčního činidla za teploty 40 až 70 °C, dosaženého odpovídajícím snížením atmosférického tlaku.

Vynález se týká způsobu odstraňování katalyzátorů používaných pro reakce fenolu s formaldehydem z vodných roztoků pojiv na bázi fenolformaldehydových rezolů.

Pojiva na bázi fenolformaldehydových pryskyřic, vhodná zejména k pojení a k impregnaci vláknitých materiálů organických i anorganických, se připravují v širokém sortimentu a s rozličnými vlastnostmi. Jednotlivé typy se liší navzájem například druhem rozpouštědla, viskozitou, koncentrací, obsahem volných složek, tj. fenolu a formaldehydu, druhem a množstvím katalyzátoru, reaktivitou atp. Pro některé speciální účely je požadována nepřítomnost elektrolytů a minimální obsah popela. U těchto typů musí být katalyzátor odstraněn.

Syntéza fenolformaldehydových pryskyřic používaných jako pojivo spočívá v podstatě v reakci fenolu s formaldehydem v molovém poměru 1 : 1 až 1 : 3 za přítomnosti alkalického katalyzátoru, nejčastěji NaOH, Ba(OH)₂ nebo Ca(OH)₂. Podle použitého molového poměru fenolu k formaldehydu a podle ostatních reakčních podmínek (množství katalyzátoru, reakční doby a reakční teploty) se získají produkty s různým strukturně chemickým složením a tedy i s různými vlastnostmi. Použije-li se vysoký molový přebytek formaldehydu vůči fenolu, vysoký obsah katalyzátoru a nízká reakční teplota, má reakční produkt malou průměrnou molekulovou hmotnost, vysoký obsah methylolových skupin a dobrou snášlivost s vodou. V krajním případě, je-li reakční produkt složen jen z jednojaderných a dvojjaderných methylolovaných sloučenin, obecně řečeno polymethylolfenolových sloučenin, někdy označovaných také jako "jednoduché rezoly", je mísitelný s vodou neomezeně. V takovém případě velký obsah alkálií v reakční směsi je nezbytný, protože funguje jako stabilizátor reakcí vzniklých polymethylolfenolových sloučenin zabráňující jejich kondenzaci na vyšemolekulární produkty, které by způsobily pokles snášlivosti s vodou. Po ukončení reakce je účelné alkálie zneutralizovat a je-li třeba i vzniklou sůl odstranit, protože ve většině případů aplikací alkálie korodují nebo jinak poškozují vláknitý pojený materiál a také proto, že příliš urychlují proces tepelného vytvrzování, což je pro běžné aplikace nevýhodné.

Odstraňování alkalického katalyzátoru z produktu se nejnázším způsobem provádí neutralizací vhodnou kyselinou, organickou nebo anorganickou. Vzniklá sůl je buď rozpustná a zůstane rozpuštěna v pojicím roztoku, nebo je nerozpustná a buď se ponechá v roztoku jako suspenze, nebo se odstraní filtrací, sedimentací nebo odstředěním.

Rozpustné soli, ponechají-li se v roztoku pryskyřice, má-li být tato použita například pro pojení vláken na izolační materiály, zhoršují tepelné izolační vlastnosti výrobku v důsledku své hygroskopičnosti. Ponechá-li se suspenze nerozpustné soli katalyzátoru v pojicím roztoku, způsobuje zpravidla provozní potíže v důsledku vzniku sedimentů v potrubí, v zásobnících, ve stříkacích tryskách a podobně. Odstraňování nerozpustných solí z roztoku filtrací nebo odstředěním je obtížné vzhledem k tomu, že ve filtračním koláči zůstává velký zbytek pojiva a promýváním vzniká velké množství značně zředěného roztoku pojiva s těžko řešitelným problémem jeho zužitkování nebo likvidace.

Celá řada patentů popisuje rozmanité postupy k neutralizaci nebo k odstranění katalyzátoru. Například patent NSR č. 2 343 401 používá k neutralizaci alkalického katalyzátoru kyselý lignosulfonát amonný. Patent USA č. 3 704 199 navrhuje neutralizovat katalyzátor Ba(OH)₂ kys. sírovou a vysrážená jemná suspenze síranu barnatého velikosti 1 nm až 1 μm se přitom ponechá v pojivu. Čs. patent č. 112 703 uvádí postup, spočívající v neutralizaci katalyzátoru Ba(OH)₂ síranem amonným. Vysrážením suspenze síranu barnatého zůstává v roztoku a uvolněný amoniak reaguje s přítomným formaldehydem na hexamethylentetramin, který při vytvrzování váže volný fenol. Franc. patent č. 2 130 025 navrhuje odstraňovat Ca⁺⁺ ionty z pojiva působením alkalického roztoku amonné soli. Čs. patent č. 149 787 navrhuje odstraňovat hydroxid vápenatý nebo barnatý působením uhličitanu resp. hydrogenuhlitanu amonného. Belg. patent č. 819 777 chrání způsob výroby pojiva na bázi fenolformaldehydových pryskyřic za použití katalyzátoru hydroxidu nebo kysličníku vápenatého neutralizací směsí kys. fosforečné a kys. sírové. V brit. patentu č. 1 439 027 se katalyzátor Ca(OH)₂ nebo Ba(OH)₂ neutralizuje lignosulfátem amonným, hořečnatým nebo sodným a konečné pH se nastaví kyselinou

fosforečnou, mravenčí nebo octovou. Brit. pat. č. 1 382 963 ponechává kyselinou sírovou vysrážený síran barnatý v pojivu za přídavku dispergátoru na bázi aminů mastných kyselin z kokosových ořechů.

Patent SSSR 537 058 chrání způsob výroby izolačních materiálů na bázi minerálních vláken a navrhuje odstranit alkalický katalyzátor z fenolformaldehydového pojiva filtrací přes silně kyselý iontoměnič (sulfonový kopolymer styrenu), čímž se původní pH 8,7 až 8,9 sníží na 5,0 až 5,5. Filtr se promyje destilovanou vodou, potom regeneruje 3% kys. solnou a opět promyje destilovanou vodou. Bylo také navrženo odstraňovat alkalický katalyzátor z fenolformaldehydového pojiva slabě kyselým karboxylovým měničem iontů na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny v množství, jehož teoretická výměnná kapacita přesahuje nejméně 1,5násobně množství v pojivu přítomných kationtů. Důsledkem značného stechiometrického přebytku iontoměniče je rychlejší výměna iontů, uskutečňovaná potom převážně na povrchu iontoměničů s omezenou difúzí fenolových sloučenin do pórů, a proto snadnější vymývání zbytků pojiva z iontoměniče po ukončeném procesu výměny.

Aplikace měničů iontů k odstraňování katalyzátoru z pojiva nese s sebou nezbytnost dokonalého odstranění zbytků pojiva ulpělých na povrchu a v pórech iontoměniče po oddělení hlavního podílu deionizovaného pojiva o sobě známým způsobem, například prostým odtokem, filtrací, odstředěním nebo podobně, protože v opačném případě při regeneraci iontoměniče, tj. při jeho zpětném převedení do H^+ -formy účinkem silné minerální kyseliny, by se vysrážela pryskyřice, zalepila póry a iontoměnič znehodnotila. Odstranění zbytků pojiva z iontoměniče vyžaduje mnohonásobné promytí vodou a tím vzniká značné množství promývacích vod s postupně zmenšujícím se obsahem pojiva.

Zpracování a zužitkování vody z promývání iontoměniče, obsahující podle okolností větší nebo menší množství polymethylolfenolových sloučenin a nezreagovaných zbytků výchozích surovin (fenolu a formaldehydu), popřípadě jejich ekonomicky přijatelná likvidace, může za jistých okolností představovat nesnadný problém. Bylo navrženo například zpracovat promývací vodu tak, že se podrobí alkalické kondenzaci za teploty 80 až 100 °C po dobu, odpovídající dosažení takového kondenzačního stupně vznikající pryskyřice, při kterém okyselením reakční směsi vznikne oddělitelná forma vysrážené pryskyřice, kterou je potom možno rozpustit v organickém rozpouštědle nebo ve vodě za přídavku alkálií na roztok s vícestrannou využitelností. Ovšem při malé koncentraci pryskyřice v odpadající promývací vodě se tento postup nemusí vždy jevit jako ekonomicky přijatelný.

Předložený vynález představuje dokonale vyhovující řešení tohoto problému. Týká se způsobu, odstraňování katalyzátorů reakce fenolu s formaldehydem z vodných roztoků fenolformaldehydových rezolových pojiv stykem těchto roztoků s větším než ekvivalentním množstvím karboxylového měniče iontů na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny po dobu potřebnou k dosažení hodnoty pH roztoku pojiva 8,0 až 6,6 a následným oddělením roztoku pojiva od iontoměniče. Podstata vynálezu spočívá v tom, že po oddělení roztoku pojiva se zbytkové množství pojiva ulpělé na povrchu a v pórech iontoměniče odstraní 3 až 10násobnou diskontinuální nebo kontinuální extrakcí vodou nebo směsí vody s destilátem vznikajícím při konečném zahušťování extraktu, vedenou při bodu varu extrakčního činidla za teploty 40 až 70 °C, dosaženého odpovídajícím snížením atmosférického tlaku.

Technický účinek vynálezu nutno spatřovat v tom, že jednak jsou využity prakticky bezzbytku všechny základní suroviny - fenol a formaldehyd - a jednak nevznikají žádné odpadní látky s ekologickými problémy jejich likvidace.

Na iontoměniči po mechanickém oddělení hlavního podílu fenolformaldehydového pojiva zůstává ještě poměrně velké množství pojiva (20 až 40 %, počítáno na hmotnost iontoměniče), což souvisí s jeho velkým povrchem a porovitostí. V reálných případech, kdy se používá výrazného stechiometrického přebytku iontoměniče v zájmu rychlejší výměny, bývá poměr objemu roztoku pojiva o koncentraci sušiny asi 40 až 50 % hmot. k objemu iontoměniče na bázi

polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny v závislosti na množství použitého katalyzátoru asi 3 : 1 až 6 : 1. V takovém případě je zbytkové množství pojiva na iontoměniči 10 až 5 % z celkové hmotnosti deionizovaného pojiva.

Proces vymývání polymethylolfenolových sloučenin z povrchu a z pórů iontoměniče je závislý na rychlosti difúze, který se s teplotou zvyšuje. Iontoměniče na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny jsou stabilní až do teploty 100 °C a polymethylolfenolové sloučeniny pojiva po odstranění katalyzátoru, tedy v neutrálním prostředí, se při teplotě 40 až 50 °C, tj. při teplotě bodu varu extrakčního činidla za příslušně sníženého tlaku, po dobu trvání extrakce v rozmezí přibližně 1 až 2 hodiny prakticky nemění. Proto extrahované zbytky pojiva se svým chemickým složením a vlastnostmi neliší od složení hlavního podílu pojiva. Praktické pokusy prokázaly, že k potřebnému vymytí zbytků pojiva z iontoměniče dostačuje 5 až 10 objemů extrakčního činidla, vztaženo na objem iontoměniče. Uvažuje-li se provádění násobné extrakce diskontinuálním nebo kontinuálním postupem pomocí cirkulujícího extrakčního činidla destilovaného z jímky extraktu přes chladič par a nátokem na iontoměnič, dostačují k procesu extrakce jen asi 2 objemy extrakčního činidla na 1 objem iontoměniče. Po ukončení extrakce, tj. po průtoku 5 až 10násobného objemu extrakčního činidla iontoměničem, se extrakt oddestilováním extrakčního činidla zahustí s výhodou na 20 až 40% koncentraci polymethylolfenolových sloučenin a může být přidán k hlavnímu podílu pojiva.

Oddestilované extrakční činidlo obsahující jen malé množství bromovatelných látek a malé množství formaldehydu (řádově v desetinách procenta) se po doplnění příslušným množstvím vody s výhodou použije jako extrakční činidlo pro další nový proces extrakce. Praktické zkoušky opět ukázaly, že složení oddestilovaného extrakčního činidla se po dosažení rovnovážného stavu ani po mnohanásobném použití nemění, protože závisí na složení extraktu, které je u každé operace přibližně stejné, protože obsah s vodní parou těkavých látek ve zbytku pojiva na iontoměniči je menší, než odpovídá nasycení k destilátu přidávané vody na koncentraci těchto látek v destilátu.

P ř í k l a d 1

a) Reakční směs, sestávající z 94 g fenolu, 243 g 37% formaldehydu a 8 g NaOH, se vloží do tříhrdlé laboratorní baňky obsahu 0,5 l, opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a destilačním chladičem s předlohou, zahřeje se na 60 °C a při této teplotě se udržuje po dobu 6 hodin. Potom se za sníženého tlaku cca 10 kPa oddestiluje při teplotě 50 až 55 °C 50 ml destilátu. Získá se 293 g roztoku polymethylolfenolových sloučenin s vlastnostmi: obsah sušiny 49 % hmot., obsah volného fenolu 1,9 % hmot., obsah volného formaldehydu 4,0 % hmot., pH 9,1, reaktivita (na bloku při 130 °C) 170 s, obsah NaOH 2,72 % hmot., mísitelnost s vodou neomezená.

b) Do laboratorní skleněné aparatury znázorněné na obr. 1 v přibližně poměrných rozměrech, sestávající ze 3 dílců, navzájem spojených zábrusy:

z dílce A - deionizátoru - v podstatě válce o $\varnothing$ 6 cm, výšky 25 cm, opatřeno přepadovou trubicí s výškou přepadu odpovídající objemu 120 ml s kohoutem 1 a s odbočnou trubicí s kohoutem 2, s přestupní trubicí opatřenou širokopráhčným kohoutem 3, s hrubou fritovou vložkou umístěnou u dna válce 4, s náplní 100 ml iontoměniče na bázi kopolymeru kyseliny methakrylové s divinylbenzenem v H^+ formě v nabobtnatém stavu umístěnou na fritě a s plnicí trubicí s nálevkou a kotoutem 5 v horní části válce;

z dílce B - destilační baňky - obsahu 400 ml, s odbočnou odsávací trubicí a kohoutem 6;

z dílce C - Dimrothova chladiče - opatřeno trubicí k napojení na vývěvu a trojcestným kohoutem 7,

se napustí na iontoměnič plnicí trubicí 5 280 g roztoku polymethylolfenolových sloučenin

připravených postupem podle odstavce a) a ponechá se v deionizátoru 1 hodinu za občasného promíchání několika bublinami vzduchu nasávaného pootevřením kohoutu 2 po předchozím snížení tlaku v aparatuře zapojením vývěvy kohoutem 7. Potom se po vyrovnání tlaku v aparatuře kohoutem 7 otevřením kohoutu 1 vypustí deionizovaný roztok polymethylolfenolových sloučenin do baňky B, uzavře se kohout na přestupní trubici 3 a napojením vývěvy na odsávací trubici na baňce 6 se odsají do baňky zbytky roztoku z meziprostorů kuliček iontoměniče. Hmotnost roztoku v baňce je 262 g, koncentrace 46 % hmot. sušiny, pH 6,9.

c) Vymění se baňka B a na iontoměniči se napustí plnicí trubicí s kohoutem 2 50 ml destilátu vzniklého postupem podle odstavce a). Po 15minutovém působení se roztok přepadovou trubicí připustí do baňky a stejným postupem jako je uvedeno v odstavci a) se zbytky roztoku odsají. Získaný zředěný roztok polymethylolfenolových sloučenin o hmotnosti 52 g koncentraci 28 % hmot. sušiny se přidá k hlavnímu podílu deionizovaného roztoku připraveného postupem podle odstavce b). Po smíchání má produkt hmotnost 314 g, koncentraci 43,5 % hmot., pH 6,9.

d) Vymění se baňka B, plnicí trubicí s kohoutem 2 se na ionex napustí 150 ml vody, aparatura se napojí kohoutem 7 na vývěvu, tlak se nastaví na 10 kPa a otevřením kohoutu 1 se voda přepustí do baňky B, podstaví se ohřívací lázeň a zahřívá se takovou intenzitou, aby kapalina v baňce vřela. Páry přecházející přestupní trubicí otevřeným kohoutem 3 kondenzují v chladiči C, kondenzát stéká na iontoměnič a po dosažení příslušné výše hladiny přeteče zpět do baňky. Po sedminásobném přetoku kondenzátu se uzavře kohout 1 a jakmile hladina destilátu dostoupí výše, odpovídající objemu destilátu 110 ml, destilace se přeruší odstavěním zahřívací lázně a zrušením podtlaku v aparatuře kohoutem 7. Baňka s extraktem se ochladí a vymění se za novou baňku, do které se přepadovou trubicí 1 vypustí destilát. Extrakt v baňce má hmotnost 40 g, koncentraci 24 % hmot., pH 6,9 a je neomezeně mísitelný s vodou. Je přidán k hlavnímu podílu pojiva, připravenému postupem podle odstavců b) a c), takže konečný produkt – roztok polymethylolfenolových sloučenin – má hmotnost 364 g, koncentraci 40,5 % hmot., pH 6,9, obsah volného fenolu 1,8 % hmot., obsah volného formaldehydu 3,8 % hmot., obsah popela 0,02 % hmot., reaktivitu (na bloku při 130 °C) 8 1/2 min. a je neomezeně mísitelný s vodou. Destilát po zahuštění extraktu má hmotnost 110 g, obsah bromovatelných látek 0,25 % hmot., obsah formaldehydu 0,31 % hmot., okyselením kyselinou solnou nedává žádnou sraženinu.

P ř í k l a d 2

a) Reakční směs, sestávající z 94 g fenolu, 204 g 37% formaldehydu a 10 g NaOH, se vloží do tříhrdlé sulfurační baňky opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem a zahřeje se na 65 °C, při této teplotě se nechá reagovat 4 hodiny, ochladí se na 40 °C. Získá se 308 g roztoku polymethylolfenolových sloučenin o koncentraci 44 % hmot. sušiny s vlastnostmi: obsah volného fenolu 2,2 % hmot., obsah volného formaldehydu 4,0 % hmot., pH 9,4, reaktivita na bloku při 130 °C 180 s, obsah NaOH 3,25 % hmot., mísitelnost s vodou neomezená.

b) 300 g roztoku polymethylolfenolových sloučenin připraveného podle odstavce a) 40 °C teplého se napustí do deionizátoru a postupuje se dále obdobně jako v příkladu 1 odstavec b), s tím rozdílem, že se ponechá působit 50 minut. Získá se 282 g roztoku polymethylolfenolových sloučenin o koncentraci 41,5 % hmot., pH 7,2, mísitelnosti s vodou neomezené.

c) Vymění se baňka E, na iontoměniči se napustí směs 100 ml destilátu získaného postupem podle příkladu 1 odstavec d) s 50 ml vody a dále se postupuje obdobně jak uvedeno v příkladu 1 odstavec d). Získaný roztok polymethylolfenolových sloučenin (zbytek v baňce) o hmotnosti 50 g má koncentraci sušiny 36 % hmot. a přidá se k hlavnímu podílu získanému postupem podle odstavce b).

Konečný produkt o hmotnosti 332 g má obsah sušiny 40,4 % hmot., obsah volného fenolu 2,1 % hmot., obsah volného formaldehydu 3,9 % hmot., pH 7,1, reaktivitu na bloku při 130 °C 520 s, obsah popela 0,2 % hmot., mísitelnost s vodou neomezenou. Zbývající destilát o hmotnosti 100 g obsahuje 0,23 % hmot. bromovatelných látek, 0,30 % hmot. formaldehydu a s kyselinou solnou nedává sraženinu.

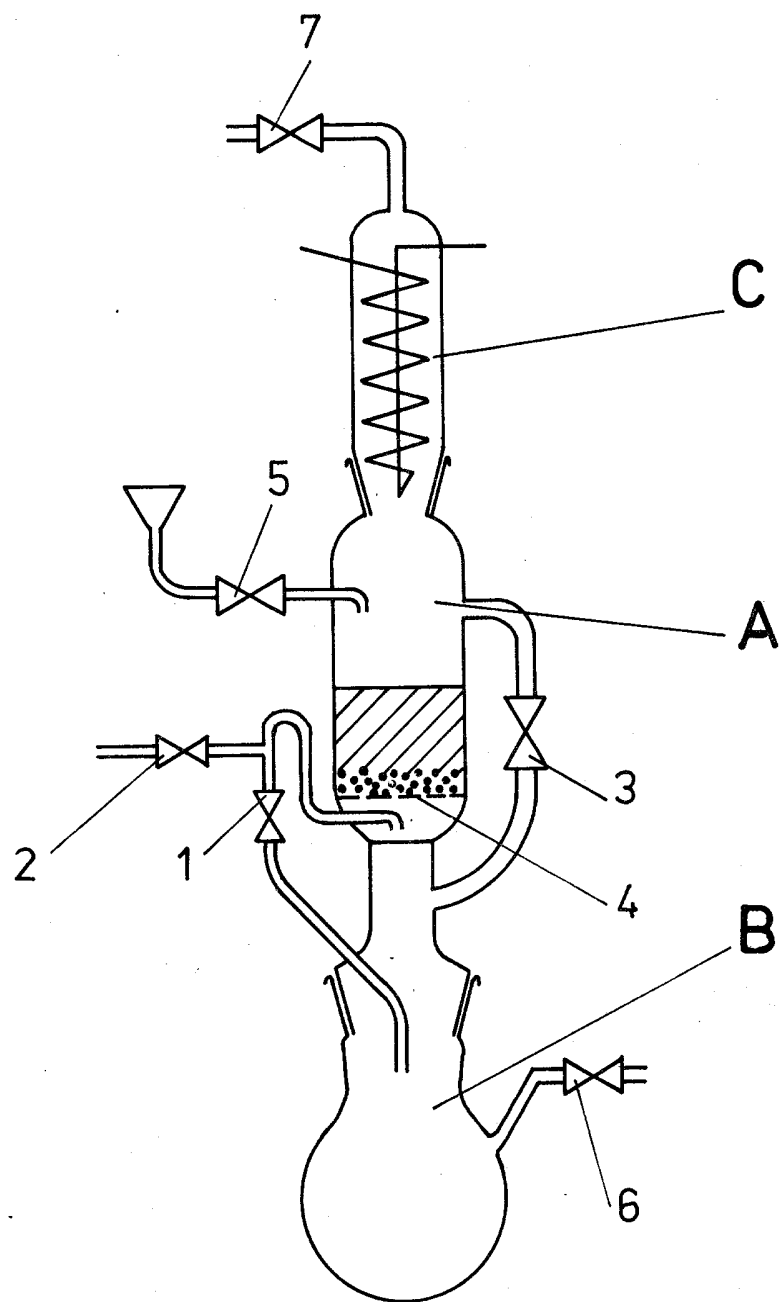
P ř í k l a d 3

Fenolformaldehydové rezolové pojivo se vyrobí na zařízení znázorněném na obr. 2, sestávajícím z reaktoru 1 obsahu 13 m³, opatřeného zpětným chladičem, z deionizátoru 2 obsahu 15 m³ s náplní 2 m³ iontoměniče na bázi kopolymeru kyseliny methakrylové s divinylbenzenem v H⁺ formě v nabobtnalém stavu, z destilačního kotlíku 3 obsahu 3 m³, z chladiče par 4, z předlohy 5 o velikosti 3 m³ naplněné 2 400 litry destilátu z předešlé šarže a napojené na vývěvu a z homogenizátoru 6.

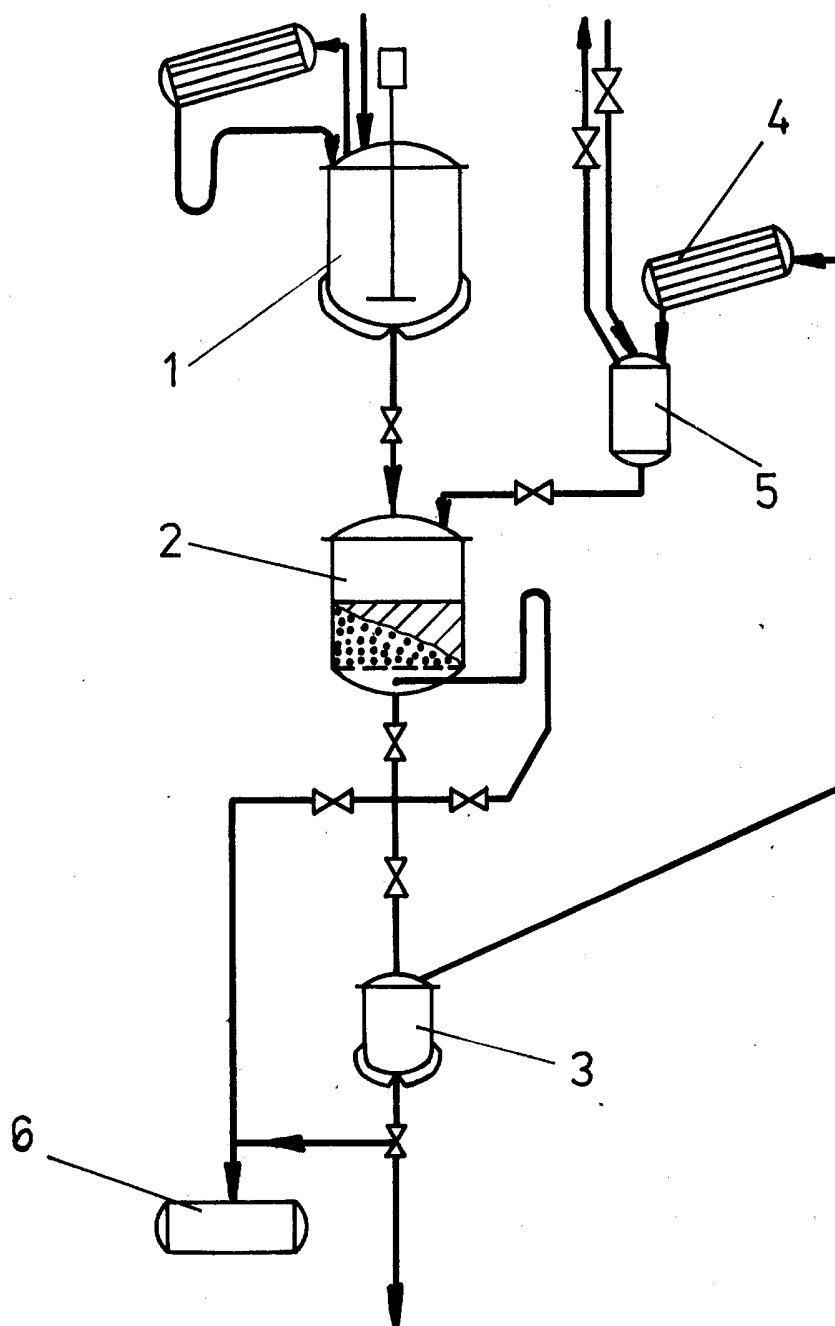
Do reaktoru 1 se vpraví 3 760 kg fenolu, 7 320 kg 43% formaldehydu, 160 kg NaOH a zahřívá se po dobu 8 hodin při teplotě 55 °C, potom se ochladí na 40 °C. Reakční produkt o koncentraci sušiny 47,2 % hmot. se vpusť do deionizátoru 2, kde se ponechá 120 minut a potom vypustí po ochlazení pod 20 °C do homogenizátoru 6. Zbytek pojiva na iontoměniči se odsaje do destilačního kotlíku 3, na iontoměniči se vypustí destilát z předlohy 5, přidá se 600 l vody a po 15 minutách stání se kapalina z iontoměniče vypustí do destilačního kotlíku 3. Deionizátor 2 s destilačním okruhem se napojí na vývěvu, destilační kotlík 3 se zahřívá na teplotu varu extrakčního činidla při tlaku 10 kPa a destiluje se 90 minut. Za tuto dobu celkové množství destilátu proteklé ionexem v pěti vymývacích cyklech je 10 tun. Destilace se zastaví po nahromadění 2 400 l destilátu v předloze 5, tj. při zahuštění extraktu v destilačním kotlíku na objem 600 l. Zahuštěný extrakt se zavádí po ochlazení pod 20 °C do homogenizátoru 6. Po homogenizaci má konečný produkt hmotnost 11 620 kg, obsah sušiny 40,4 % hmot., pH 7,0, obsah popela 0,08 % hmot., obsah volného fenolu 2,1 % hmot., obsah volného formaldehydu 4,4 % hmot., reaktivitu na bloku při 130 °C 515 s a mísitelnost s vodou neomezenou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstraňování katalyzátorů reakce fenolu s formaldehydem z vodných roztoků fenol-formaldehydových rezolových pojiv stykem těchto roztoků s větším než ekvivalentním množstvím karboxylového měniče iontů na bázi polyakrylové nebo polymethakrylové kyseliny po dobu potřebnou k dosažení hodnoty pH roztoku pojiva 8,0 až 6,6 a následným oddělením roztoku pojiva od iontoměniče, vyznačující se tím, že po oddělení roztoku pojiva od iontoměniče se zbytkové množství pojiva ulpělé na povrchu a v pórech iontoměniče odstraní 3 až 10násobnou diskontinuální nebo kontinuální extrakcí vodou nebo směsí vody s destilátem vznikajícím při konečném zahušťování extraktu, vedenou při bodu varu extrakčního činidla za teploty 40 až 70 °C, dosaženého odpovídajícím snížením atmosférického tlaku.



Obr. 1



Obr. 2