

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 632

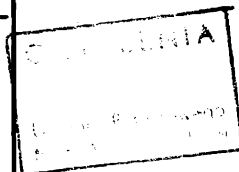
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 01 16 /P.221415/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 24

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 14



Int. Cl.³ C08G 12/00

Twórcy wynalazku: Jerzy Serwatka, Józef Straszewski, Ryszard Klepaczek,
Władysław Jędrzejewski, Wacław Kowalski

Uprawniony z patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne "Organika", Żarów
/Polska/

CIĄGŁY SPOSÓB WYTWARZANIA POLIMERU 1,2-DIHYDRO-2,2,4-TRIMETYLOCHINOLINY

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania polimeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny, stosowanego jako środek zapobiegający tlenowemu starzeniu się gumy.

Jak wynika z publikacji: D. Craig: The Reaction of Acetone with Aniline, Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol 60, 1458-1465, szeroko rozpowszechniana metoda syntezy 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny opiera się na reakcji kondensacji acetonu z aniliną w obecności katalizatorów takich jak jod, kwas toluenosulfonowy, kwas benzenosulfonowy, kwas sulfanilowy, chlorek glinowy. Niekiedy katalizatory stosowane są łącznie z aktywatorami, którymi są chlorowcoalkile lub inne substancje będące źródłem protonów. W wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę monomeru i polimeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny. W celu otrzymania dogodnej, stałej postaci produktu, polimer oddziela się od monomeru na drodze destylacji próżniowej. Monomer poddaje się polimeryzacji różnymi metodami stosując najczęściej bezwodny chlorek glinowy jako katalizator.

Znane sposoby produkcji wymienionego polimeru charakteryzują się dużym ładunkiem ścieków, ponieważ produkt surowy wymaga dokładnej neutralizacji i wymycia katalizatora, gdyż nawet śladowe ilości kwasów w produkcie surowym mogą być przyczyną depolimeryzacji w czasie destylacji.

Z patentu USA nr 3 829 292 znany jest ciągły sposób wytwarzania polimeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny poprzez kondensację amin aromatycznych, w tym aniliny, z acetonem w obecności katalizatorów i ewentualnie aktywatorów, które po zmieszaniu wprowadza się pod ciśnieniem od dołu do reaktora kolumnowego z wypełnieniem, ogrzewanego do temperatury stosowanej do użytych reagentów. Następnie mieszaninę poreakcyjną wprowadza się od góry do

drugiego reaktora kolumnowego z wypełnieniem, gdzie następuje dokończenie reakcji polikondensacji. Końcowy produkt jest mieszaniną monomeru z polimerem i ma postać półpłynną. Stopień konwersji obliczony w stosunku do wprowadzonej aniliny wynosi 45%, a ciężar właściwy produktu 0,9430 g/cm³.

Ze względu na wymagania przemysłu gumowego, w którym produkt znajduje zastosowanie, postać półpłynna jest niedogodna, gdyż utrudnia proces automatycznego dozowania surowców.

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania polimeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny na drodze kondensacji aniliny z acetonem w obecności kwasu benzenosulfonowego jako katalizatora i trójchloroetylenu jako aktywatora, z końcową destylacją monomeru.

Istota wynalazku polega na tym, że prowadzi się równocześnie polikondensację aniliny z acetonem w obecności katalizatora i polimeryzację monomeru w obecności tego samego katalizatora, aktywatora i acetonu, każdy proces w wymuszonym przepływie w odrębnej, liniowo rozciągniętej zamkniętej przestrzeni o strefowo zmieniającej się temperaturze, najpierw wzrastającej a następnie malejącej. Półprodukty polikondensacji i polimeryzacji łączy się ze sobą, po czym rozpuszcza w toluenie i odzyskuje kwas benzenosulfonowy, który się zwraca do obu procesów. Monomer z końcowej destylacji kieruje się na bieżąco do procesu polimeryzacji.

Korzystna jest prowadzenie polikondensacji w 11 strefach temperaturowych, podwyższając temperaturę w pierwszej i drugiej strefie od 413 do 433 K, zaś w dalszych pięciu strefach od 433 do 453 K, a następnie obniżając ją w pozostałych strefach od 453 do 403 K, utrzymując we wszystkich strefach ciśnienie 1,3 - 1,6 MPa.

Korzystne jest prowadzenie polimeryzacji w 11 strefach temperaturowych, podwyższając temperaturę w pierwszej strefie od 413 do 443 K, zaś w dalszych czterech strefach od 443 do 453 K, a następnie obniżając ją od 453 do 393 K w szóstej i siódmej strefie i w następnych strefach od 393 do 383 K, utrzymując we wszystkich strefach ciśnienie 1,3 - 1,6 MPa.

Okazało się, że jeżeli procesy polikondensacji i polimeryzacji prowadzi się w ciągłym przepływie tłokowym, eliminuje się niepożądany efekt mieszania wstecznego produktów z substratami i stwarza dogodne warunki wymiany ciepła, a jeżeli masę reakcyjną prowadzi się przez strefy o zróżnicowanej temperaturze, stopniowo rosnącej i następnie malejącej, uzyskuje się w sumie optymalną wydajność do 95% w przeliczeniu na anilinę, co znacznie przewyższa wydajność znanych procesów, wynoszącą 45-70%. Kierowanie monomeru do procesu polimeryzacji z węzła destylacji końcowej i zastosowanie wspólnego katalizatora dla obu reakcji oraz zwracanie odzyskanego katalizatora do reaktorów, stwarza po pierwsze możliwość łącznej przeróbki półproduktów obu reaktorów oraz po drugie pozwala na zmniejszenie ładunku ścieków o około 90%. Łączna przeróbka obu półproduktów umożliwia ograniczenie liczby aparatów i urządzeń, co zwiększa niezawodność procesu. W rezultacie sposób według wynalazku zapewnia korzystne warunki pracy i współpracy zasadniczych węzłów technologicznych w jednym ciągu produkcyjnym, produkuje polimeru z wysoką wydajnością i o korzystnej postaci, zmniejszenie ładunku ścieków i ograniczenie konieczności interwencji do minimum. Osiągnięto to dzięki sprzężeniu szeregu czynności, które wspólnie prowadzą do realizacji celu jakim jest proces ciągły, typowo wielkoprzemysłowy z minimalizacją ścieków, zmniejszający zagrożenie środowiska naturalnego, znacznie korzystniejszy w porównaniu do znanych procesów wytwarzania tego typu polimerów.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania zilustrowanym rysunkiem, który przedstawia schemat technologiczny sposobu. Do 11-członowego rurowego reaktora 1 z przepływem tłokowym w formie węzłownicy o średnicy rur 200 mm, wyposażonego w piaszoz z doprowadzeniem pary grzejnej o ciśnieniu 2 MPa i indywidualną regulacją temperatury w każdym członie podaje się pompą dozującą 212 kg/h aniliny AN oraz 351 kg/h roztworu przygotowanego z 313 kg acetonu A i 38 kg kwasu benzenosulfonowego K. W pierwszym członie

utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 413 K, w drugim ożlonie w 423 K, w trzecim 433 K, w czwartym w 443 K, a w piątym, szóstym i siódmym 453 K. Począwszy od ósmego ożlonu temperaturę mieszaniny obniża się, w ósmym ożlonie do 443 K, w dziewiątym 423 K, w dziesiątym 413 K, w jedenastym do 403 K. Całą reakcję prowadzi się w czasie 6 godzin przy ciśnieniu około 1,4 MPa. Mieszaninę poreakcyjną po rozprężeniu w zaworze redukcyjnym doprowadza się do kolumny półkowej, wyposażonej w dolnej części w węzownię grzejną, na szczyście kolumny utrzymując temperaturę około 324 K, a w dolnej części 373- 303 K. W kolumnie oddestylowuje się aceton.

Do 11-ożlonowego rurowego reaktora 2 zbudowanego analogicznie jak reaktor 1 podaje się pompą dozującą 252 kg/h monomeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny M, 32 kg/h trójkloroetylenu AK i 195 kg/h roztworu przygotowanego z 150 kg acetonu A i 45 kg kwasu benzenosulfonowego K. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 413 K w pierwszym ożlonie, w 433 K w drugim ożlonie, 443 K w trzecim ożlonie i 453 K w czwartym i piątym ożlonie, a następnie obniża się w szóstym ożlonie do 423 K i w siódmym ożlonie do 393 K, oraz w ósmym ożlonie 380 K, w dziewiątym 388 K, w dziesiątym 383 i jedenastym 383 K. Całą reakcję prowadzi się przy ciśnieniu około 1,5 MPa w czasie około 8 godzin. Mieszaninę poreakcyjną po rozprężeniu w zaworze redukcyjnym doprowadza się do kolumny półkowej wyposażonej w dolnej części w węzownię grzejną, na szczyście kolumny utrzymując temperaturę 360 K, a w dolnej części w zakresie 393 - 433 K. W kolumnie oddestylowuje się aceton i trójkloroetylen.

Strumienie półproduktów z obu reaktorów 1 i 2 pozbawione lotnych rozpuszczalników wprowadza się równocześnie do rozcieńczalnika 3, pracującego w sposób ciągły, wyposażonego w mieszadła i chłodnicę swrotną, do którego podaje się pompą dozującą 2 części masowe toluenu na 1 część masową półproduktów. Roztwór toluenowy masy poreakcyjnej kieruje się do rozdzielacza 4 pracującego w sposób ciągły, gdzie wydziela się wodę kondensacyjną zawierającą rozpuszczony kwas benzenosulfonowy i jego sól anilinową i kieruje do destylatora 5, skąd kwas benzenosulfonowy K zawraca się do reaktorów 1 i 2 jako katalizator. Toluenowy roztwór monomeru i polimeru zawierający resztki kwasu benzenosulfonowego poddaje się ciągłej neutralizacji i przemylaniu w kolumnowym aparacie 6, w przeciwnym kierunku przepływając roztwór monomeru i polimeru od dołu, wodę od góry a 4% roztwór wodorotlenku sodu na wysokości około 1/3 kolumny. Następnie z toluenowego roztworu monomeru i polimeru oddestylowuje się toluen w urządzeniach 7 złożonych z wieży odpędowej, wyparki obiegowej i wyparki cienkowarstwowej pracującej przy obniżonym ciśnieniu do 90%. Następnie rozdziela się monomer M od polimeru w wyparce 8 cienkowarstwowej w temperaturze 513 K i obniżonym ciśnieniu do 95%. Monomer M po schłodzeniu i skropleniu kieruje się do drugiego reaktora 2. Polimer P poddaje się granulacji w urządzeniu 9.

Otrzymuje się produkt w postaci granulek, o temperaturze mięknięcia minimum 343 K, średniej masie cząsteczkowej 450, z wydajnością 95% w przeliczeniu na anilinę.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Ciągły sposób wytwarzania polimeru 1,2-dihydro-2,2,4-trimetylochinoliny na drodze kondensacji aniliny z acetonem w obecności kwasu benzenosulfonowego jako katalizatora i trójkloroetylenu jako aktywatora, z końcową destylacją monomeru, z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się równocześnie polikondensację aniliny z acetonem w obecności katalizatora i polimeryzację monomeru w obecności tego samego katalizatora, aktywatora i acetonu, każdy proces w wymuszonym przepływie w odrębnej, liniowo rozciągniętej i zamkniętej przestrzeni o strefowo zmieniającej się temperaturze, najpierw wzrastającej a następnie malejącej, z tym, że półprodukty polikondensacji i polimeryzacji łączy się ze sobą, po czym rozpuszcza w toluenie i odzyskuje kwas benzenosulfonowy, który się zawraca do obu procesów, natomiast monomer z końcowej destylacji kieruje się na bieżąco do procesu polimeryzacji.

2. Ciągły sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polikondensację prowadzi się w 11 strefach temperaturowych, podwyższając temperaturę w pierwszej i drugiej strefie od 413 do 433 K, zaś w dalszych pięciu strefach od 433 do 453 K, a następnie obniżając ją w pozostałych strefach od 453 do 403 K, przy czym we wszystkich strefach utrzymuje się ciśnienie 1,3 - 1,6 MPa.

3. Ciągły sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację prowadzi się w 11 strefach temperaturowych, podwyższając temperaturę w pierwszej strefie od 413 do 443 K, zaś w dalszych czterech strefach od 443 do 453 K, a następnie obniżając ją od 453 do 393 K w szóstej i siódmej strefie i w następnych strefach od 393 do 383 K, przy czym we wszystkich strefach utrzymuje się ciśnienie 1,3 - 1,6 MPa.

