



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 03.01.77 (P. 195111)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1980

Int. Cl.<sup>8</sup>  
C08G 85/00  
C08F 4/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Badura, Henryk Babiński, Ignacy Lachman,  
Zofia Pokorska

Uprawniony z patentu: Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Syntezy Chemicznej „Prosynchem”, Gliwice (Polska)

## Sposób ciągłego wytwarzania żywic polikondensacyjnych i polimeryzacyjnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic polikondensacyjnych i polimeryzacyjnych zwłaszcza węglowodorowo-formaldehadowych, fenolowo-formaldehadowych-, furfurylowo-formaldehadowych, melaminowo-formaldehadowych, mocznikowo-formaldehadowych, kumaronowo-indenowych i styrenowo-indenowych w ciągłym reaktorze pionowym lub poziomym w fazie ciekłej w obecności katalizatora ciekłego lub w postaci zawiesiny.

Żywice węglowodorowo-formaldehadowe, fenolowo-formaldehadowe, furfurylowo-formaldehadowe, melaminowo-formaldehadowe, mocznikowo-formaldehadowe, kumaronowo-indenowe i styrenowo-indenowe otrzymywane przez kondensację węglowodorów aromatycznych, fenoli, alkoholu furfurylowego, melaminy lub mocznika z formaldehydem w postaci roztworów wodnych lub polimerów, albo przez polimeryzację frakcji kumaronowo-indenowej lub styrenowo-indenowej otrzymuje się głównie w periodycznych reaktorach zbiornikowych z wymuszonym mieszaniem przy pomocy mieszadeł lub przez cyrkulację zewnętrzną.

Sposób produkcji żywic metodą okresową polega na dozowaniu surowców i katalizatora w odpowiednich proporcjach do reaktora zbiornikowego i następnie prowadzeniu procesu w określonych zmiennych w czasie parametrach ruchowych.

Sposób według opisu patentowego nr 99059 dotyczy wytwarzania wysokoreaktywnych żywic rezolowych w periodycznym reaktorze zbiorniko-

2

wym przy dwukrotnym dozowaniu formaldehydu i wodorotlenku metalu stosowanego jako katalizator polikondensacji. Opis patentowy nr 100449 również dotyczy sposobu wytwarzania wysokoreaktywnych żywic rezolowych z tym, że proces kondensacji prowadzi się w reaktorze zbiornikowym z zewnętrzną wymuszoną cyrkulacją i zewnętrzną wymianą ciepła umożliwiającą szybką regulację temperatury, przy periodycznym odbiorze produktu. W rzadko stosowanych ciągłych sposobach kondensacji i polimeryzacji proces prowadzi się w mało wydajnych reaktorach zbiornikowych lub w kaskadzie reaktorów zbiornikowych.

Sposób produkcji metodą ciągłą polega na ciągłym dozowaniu substratów i katalizatora w określonych proporcjach do reaktora zbiornikowego i ciągłym odbiorze mieszaniny poreakcyjnej lub na współprądowym dozowaniu surowców i katalizatora do kaskady reaktorów zbiornikowych z możliwością regulacji parametrów w każdym stopniu kaskady.

Opis patentowy nr 54173 dotyczy sposobu wytwarzania termoplastycznych żywic przez dwustopniową polikondensację węglowodorów aromatycznych z formaldehydem w reaktorach zbiornikowych. Proces prowadzi się w sposób periodyczny lub ciągle stosując w pierwszym stopniu bardziej rozcieńczony roztwór formaldehydu niż w drugim a najlepiej warstwę wodną z drugiego stopnia.

Sposób ten charakteryzuje się dużą ilością od-

padowego kwasu siarkowego oraz małą wydajnością żywicy z objętości reaktora. Znany jest również sposób otrzymywania żywicy toluenowo-formaldehydowej w wielokomorowym reaktorze pionowym opisany w publikacji pt. „Kondensacja toluenu z trioksanem w reaktorze przepływowym”, *Chemia Stosowana* XVII, 2, 157/1973/. Sposób ten polega na dozowaniu surowców i kwasu siarkowego dołem reaktora i odbiorze produktu górą, przy czym szybkość procesu jest funkcją stosunku objętościowego faz i średniego czasu przebywania a stopień przemiany formaldehydu jest funkcją stosunku objętościowego faz i szybkości mieszania. W opisanym w publikacji sposobie nie przeprowadzono badań i nie stwierdzono wpływu sposobu dozowania i stężenia katalizatora na szybkość, wydajność procesu i własności produktu.

Zadaniem technicznym do rozwiązania było opracowanie sposobu umożliwiającego uzyskiwanie wysokiej wydajności żywic z małej objętości reaktora, przy dużej wydajności katalizatora i wysokiej konwersji surowców oraz otrzymywanie żywic o pożądanych właściwościach przy użyciu zarówno reaktora pionowego jak i poziomego.

W czasie badań procesów polikondensacji szczególnie toluenu z formaldehydem nieoczekiwanie stwierdzono, że sposób dozowania katalizatora, lub mieszaniny poreakcyjnej zawierającej katalizator ma istotny wpływ na szybkość i wydajność procesu oraz własności produktu. Dalsze próby prowadzone w tym kierunku wykazały, że wielopunktowy sposób dozowania katalizatora i/lub mieszaniny zawierającej katalizator pozwala na utrzymywanie w każdej komórce reaktora optymalnego stężenia katalizatora i reagentów oraz umożliwia sterowanie procesem w kierunku uzyskania pożądanych własności produktu.

Dotychczasowe rozwiązania dotyczące procesów polikondensacji nie uwzględniają możliwości sterowania stężeniem katalizatora i stosunkami reagentów w czasie prowadzenia ciągłego procesu co jest istotą niniejszego wynalazku. Stosowany w sposobie według wynalazku reaktor pionowy składa się z dwu lub więcej komór reakcyjnych oddzielonych od siebie przegrodami współśrodkowymi lub innymi z mieszadłem wewnątrz komór oraz z możliwością ogrzewania lub chłodzenia mieszaniny reakcyjnej według zaprogramowanego profilu temperaturowego. Mogący znaleźć zastosowanie reaktor poziomy zbudowany jest z dwu lub więcej komór reakcyjnych z mieszaniem wewnętrznym lub przez cyrkulację zewnętrzną z możliwością ogrzewania lub chłodzenia mieszaniny reakcyjnej według zaprogramowanego profilu temperaturowego i konstrukcją przegród umożliwiającą kaskadowy przepływ cieczy między komorami.

W sposobie według wynalazku stosowane katalizatory zasadowe takie jak: NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca/OH<sub>2</sub>, B/OH<sub>2</sub> lub katalizatory kwaśne takie jak: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kwas octowy, kwas mrówkowy itp.

Sposób według wynalazku polega na tym, że w wielokomorowym reaktorze pionowym lub poziomym surowce doprowadzane są do dolnej części reaktora pionowego lub do pierwszej komory

reaktora poziomego w całości lub w części, natomiast mieszanina zawierająca katalizator i ewentualnie substraty o stężeniach dostosowanych do wymagań w miejscach dozowania do reaktora jest wprowadzana w dwu lub kilku jego punktach w postaci mieszaniny poreakcyjnej lub w postaci fazy uzyskanej po rozdzielaniu z mieszaniny poreakcyjnej i regeneracji fazy w części lub w całości.

W przypadku użycia jako katalizatora kwasu siarkowego, zawracana do reaktora w dwu lub więcej punktach faza zawiera 20 do 98% wagowych kwasu. Przy stosowaniu natomiast katalizatorów zasadowych takich jak: NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca/OH<sub>2</sub> czy Na/OH<sub>2</sub> względnie katalizatorów kwaśnych takich jak: HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kwas octowy, kwas mrówkowy itp. Zawracana do reaktora w dwu lub więcej punktach mieszanina poreakcyjna lub faza zawiera 0,1 do 60% wagowych katalizatora. Proces można prowadzić w warunkach bezciśnieniowych lub podwyższonego ciśnienia.

Uzyskiwanie w sposobie według wynalazku wysokiej wydajności z reaktora wynika z dobrych warunków wymiany ciepła i masy oraz ze stworzenia optymalnych warunków dla przebiegu reakcji we wszystkich miejscach reaktora pionowego lub poziomego. Poniżej podano przykłady zastosowania sposobu według wynalazku.

Przykład 1. Figura 1 obrazuje schemat otrzymywania żywicy toluenowo-formaldehydowej z trioksanu.

Proces otrzymywania żywicy toluenowo-formaldehydowej z trioksanu prowadzi się w reaktorze pionowym o pojemności 1,55 m<sup>3</sup> zbudowanym z pięciu komór oddzielonych od siebie przegrodami współśrodkowymi z mieszaniem w komorach przy pomocy mieszadeł turbinowych otwartych, zaopatrzonych w płaszcz grzejny.

Mieszaninę surowców 1 — ok. 14% roztwór trioksanu w toluenie w ilości 460 kg/godzinę wprowadza się do reaktora w punkcie C w temperaturze 80°C. Stosunek molarowy toluenu do trioksanu w mieszaninie wynosi 2:1. Katalizatorem jest roztwór kwasu siarkowego, który dozowany jest do reaktora w punkcie A i w punkcie B. W punkcie A jest dozowany 3 zatężony 60% roztwór kwasu siarkowego w ilości 268 kg/godzinę natomiast w punkcie B jest dozowany 4 roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 58,4% w ilości 100 kg/godzinę. Mieszanina poreakcyjna 5 odbierana jest górą reaktora, a następnie rozdzielana na warstwę organiczną 8 zawierającą żywicę toluenowo-formaldehydową i toluen oraz na warstwę 6 zawierającą kwas siarkowy, która spływa do zbiornika, a następnie pompą jest tłoczona w punkty A i B reaktora.

Zatężanie kwasu wprowadzanego do reaktora w punkcie A odbywa się przez dodatek technicznego 96% kwasu siarkowego 2 do rurociągu przed reaktorem. Nadmiar kwasu siarkowego jest odprowadzany ze zbiornika do ścieków 7. Reakcje prowadzi się w temperaturze ok. 95°C uzyskując stopień przereagowania formaldehydu powyżej 94%.

Przykład 2. Figura 2 przedstawia schemat

otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehydowej z formaliny. Proces otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehydowej z fenolu i formaliny prowadzi się w reaktorze poziomym podzielonym przegrodami na trzy komory. Każda z komór jest zaopatrzona w układ zewnętrznego grzania (chłodzenia) i mieszania. Do pierwszej komory wprowadza się mieszaninę surowców 1 w ilości 1050 l fenolu, 280 l 45% NaOH i 1470 l formaliny na godzinę. Temperatura w pierwszej komorze wynosi 52°C. Do drugiej komory wprowadza się 590 kg/h formaliny 2. W komorze utrzymuje się temperaturę 55°C. W trzeciej komorze utrzymuje się temperaturę 55°C. W trzeciej komorze utrzymuje się temperaturę 90°C. Mieszaninę poreakcyjną schładza się do 70°C i zawraca do drugiej 5 oraz do trzeciej 4 komory reaktora w ilościach 180 kg/h i 400 kg/h. W wyniku tak prowadzonej reakcji uzyskuje się produkt 3 o lepkości ok. 300 cP, rozpuszczalny w wodzie, szybko utwardzalny o zawartości wolnego fenolu najwyżej 1,2% wagowych i zawartości formaldehydu najwyżej 0,8% wagowych.

Przykład 3. Proces otrzymywania żywicy kumaronowo-indenowej prowadzi się w reaktorze pionowym o pojemności 0,5 m<sup>3</sup> złożonym z trzech komór oddzielonych od siebie przegrodami współśrodkowymi z mieszaniami w komorach przy pomocy mieszadeł turbinowych otwartych i zaopatrzonym w płaszcz chłodzący. Do dolnej komory wprowadza się frakcję kumaronowo-indenową zawierającą około 30% wagowych nienasyconych połączeń takich jak kumaron, inden i styren oraz ich pochodne metylowe w ilości 3000 kg/h oraz kwas siarkowy uzyskany z rozdziału mieszaniny poreakcyjnej w ilości 60 kg/h, który zawiera około 50% wagowych związków organicznych. Do górnej komory wprowadza się 15 kg/h 98% kwasu siarkowego.

Mieszanina poreakcyjna o temperaturze 25 do 30°C jest odbierana górną reaktora i rozdzielana na dwie fazy organiczną i kwasową. Dolna faza zawierająca zużyty kwas siarkowy oraz związki organiczne — produkty polimeryzacji związków nienasyconych zawartych we frakcji kumaronowo-indenowej jest zawracana w ilości 60 kg/h do procesu polimeryzacji (do dolnej komory reakcyjnej) a reszta w ilości 30 kg/h jest odprowadzana jako odpad poza układ reakcyjny. (Jednocześnie z dolnej części reaktora odbierane są kwaśne smółki powstające w czasie zakłóceń rozruchowych procesu polimeryzacji). Górna warstwa mieszaniny poreakcyjnej w ilości ok. 3000 kg/h zawierająca żywicę poddawana jest neutralizacji a następnie jest kierowana do odpędu rozpuszczalnika. Ilość otrzymywanej w ten sposób żywicy kumaronowo-indenowej wynosi 29% wagowych w stosunku do użytej frakcji kumaronowo-indenowej. Żywica ta posiada kolor jasnożółty i temperaturę mięknięcia według Kramer-Sarnowa ok. 55°C.

Przykład 4. Proces otrzymywania żywicy mocznikowo-formaldehydowej prowadzi się w reaktorze poziomym o pojemności 5 m<sup>3</sup> podzielo-

nym przegrodami na trzy komory. Każda z komór zaopatrzona jest w węzownicę grzejną (chłodzącą) oraz mieszadło turbinowe otwarte. Do pierwszej komory wprowadza się 2500 kg/h mieszaniny mocznika i 36%-wej formaliny o pH 7. Stosunek molarowy mocznika do formaldehydu wynosi 2:1. Równocześnie do pierwszej komory dozuje się 60 kg/h 40%-ego wodnego roztworu ługu sodowego i 200 kg/h mieszaniny reakcyjnej z trzeciej komory reakcyjnej. Do drugiej komory wprowadza się oprócz mieszaniny z komory pierwszej 300 kg/h mieszaniny reakcyjnej z trzeciej komory.

Temperatury w komorach reakcyjnych są utrzymywane na poziomie 80°C w pierwszej, 90°C w drugiej i 100°C w trzeciej. Część odparowującej wody odbiera się z reaktora co powoduje natężenie roztworu wodnego żywicy mocznikowo-formaldehydowej dożądanego stężenia. Z trzeciej komory odbiera się żywicę, która po schłodzeniu może być stosowana bezpośrednio do dalszego przerobu. Otrzymana żywica zawiera poniżej 1% wagowych formaldehydu, jest jasnym klarownym roztworem a jej czas utwardzania w temperaturze 150°C wynosi ok. 3 minut, sucha masa oznaczana w temperaturze 150°C w ciągu 2 godzin wynosiła 55% wagowych.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania żywic polikondensacyjnych i polimeryzacyjnych zwłaszcza węglowodorowo-formaldehydowych, fenolowo-formaldehydowych, furfurylowo-formaldehydowych, melaminowo-mocznikowych, mocznikowo-formaldehydowych, kumaronowo-indenowych oraz styrenowo-indenowych przy użyciu katalizatorów zasadowych takich jak NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca/OH/2, Ba/OH/2 względnie katalizatorów kwaśnych takich jak: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kwas octowy, kwas mrówkowy w warunkach ciśnieniowych lub bezciśnieniowych, w wielokomorowym reaktorze pionowym lub poziomym, do którego surowce doprowadzane są do dolnej części reaktora pionowego lub do pierwszej komory reaktora poziomego w całości lub części, **znamienny tym**, że mieszanina zawierająca katalizator i ewentualnie substraty o stężeniach dostosowanych do wymagań w miejscach dozowania do reaktora wprowadzana jest w dwu lub kilku jego punktach w postaci mieszaniny poreakcyjnej lub w postaci fazy, uzyskanej po rozdzielaniu z mieszaniny poreakcyjnej i regeneracji fazy w części lub całości.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując jako katalizator kwas siarkowy zawracana do reaktora w dwu lub więcej punktach faza zawiera 20 do 98% wagowych kwasu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując katalizatory zasadowe takie jak: NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, Ca/OH/2, Ba/OH/2 lub katalizatory kwaśne takie jak: HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kwas octowy, kwas mrówkowy zawracana do reaktora w dwu lub więcej punktach mieszanina poreakcyjna lub faza zawiera 0,1 do 60% wagowych katalizatora.

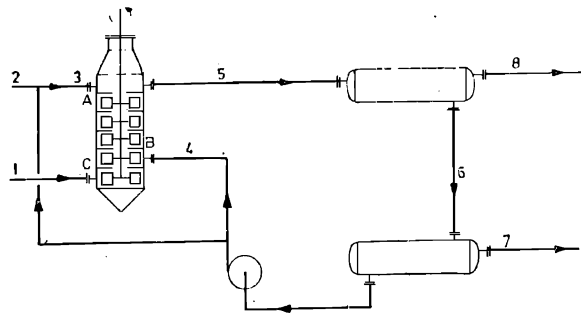


Fig. 1

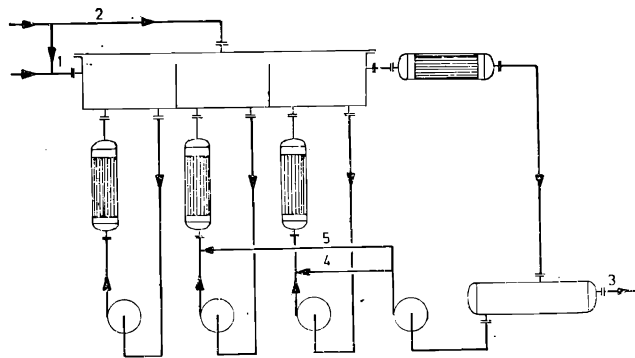


Fig. 2