



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.06.68 (P. 127366)

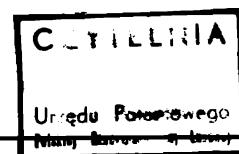
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1978

MKP C07c 73/06

Int. Cl.²
C07C 179/02



Twórcy wynalazku: Władysław Rapicki, Ryszard Piotrowski,
Janusz Brzeski

Uprawniony z patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików, Gdańsk (Polska)

Sposób oczyszczania wodoronadtlenku metyloetyloketonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wodoronadtlenku metyloetyloketonu w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym wytworzonego sposobem według patentu 48 661.

Sposób wytwarzania roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu w rozpuszczalniku organicznym według patentu 48 661 polega na tym, że do mieszaniny perhydrolu i kwasu siarkowego lub fosforowego wkrapla się mieszając roztwór metyloetyloketonu w nietłotnym i niełatwopalnym rozpuszczalniku organicznym, niemieszającym się z wodą, na przykład we ftalanie dwumetylowym, albo innych estrach lub glikolach. Uzyskany roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu w rozpuszczalniku oddziela się od warstwy wodnej i przemywa świeżymi porcjami perhydrolu w celu usunięcia niepożądanych zanieczyszczeń.

Stwierdzono, że nawet wielokrotne przemywanie otrzymanego roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu nie zapewnia otrzymania produktu o pożądanym własnościach użytkowych, gdyż pozostają większe lub mniejsze ilości zanieczyszczeń w zależności od wyjściowych stężeń zanieczyszczeń, temperatury płynów poddanych przemyciu, proporcji użytego do przemycia perhydrolu itp. Zanieczyszczenia te stanowią głównie nieprzereagowane substraty, produkty uboczne reakcji otrzymywania wodoronadtlenku metyloetyloketonu, oraz produkty rozkładu wodoronadtlenku metyloetyloketonu, to jest przede wszystkim woda, której zawartość wynosi

2

od 5—10%. Zanieczyszczenia te ograniczają lub wręcz uniemożliwiają stosowanie wodoronadtlenku metyloetyloketonu jako czynnika inicjującego polimeryzację na przykład nienasyconych żywic poliestrowych, gdyż są powodem zmętnień, pęcherzy, pęknięć, rys, zawężając zakres jego przydatności tylko dla procesów, w których są niskie wymagania techniczne odnośnie produktów polimeryzacji. Usuwanie zanieczyszczeń przez zwielokrotnienie przemywań otrzymanego wodoronadtlenku metyloetyloketonu perhydrole nie tylko nie prowadzi do pozytywnego rezultatu, ale daje ujemne efekty: zmniejszenie wydajności procesu na skutek rozpuszczania się gotowego produktu w perhydrolu, zwiększenie ilości operacji, zwiększenie zużycia samego perhydrolu.

Trudności z oczyszczeniem produktu występują na skutek otrzymania wieloskładnikowej mieszaniny substancji, które w pewnym ograniczonym stopniu mieszają się ze sobą — wodoronadtlenek metyloetyloketonu, nadtlenek metyloetyloketonu, kwas siarkowy lub fosforowy, nadtlenek wodoru, rozpuszczalnik organiczny, woda, metyloetyloketon i inne produkty reakcji utleniania.

Zagadnienie otrzymywania roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu o wysokim i jednolitym stopniu czystości warunkującym jego przydatność techniczną drogą usuwania powyższych zanieczyszczeń bez zbędnej uciążliwości i trudności technicznej, bez wzrostu zagrożenia bezpieczeństwa pracy

jakie stwarzają operacje z nadtlenkami, natomiast z poprawieniem ekonomiczności procesu rozwiązuje sposób oczyszczania będący przedmiotem niniejszego wynalazku. Sposób ten polega na tym, że otrzymany według patentu 48 661 roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu w rozpuszczalniku organicznym jednokrotnie przemyty małą ilością perhydrolu wynoszącą do 10% w stosunku do roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu, poddaje się działaniu suchego powietrza lub innego gazu obojętnego w stosunku do wodoronadtlenku w temperaturze do 30°C.

Proces ten korzystnie jest prowadzić w kolumnie z wypełnieniem, przepuszczając roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu w przeciwnym kierunku z osuszonym gazem. Stosować można również płuczkę z bełkotką. Do osuszania gazu używa się znane środki jak: wodorotlenek sodu lub potasu, chlorek wapnia, silikażel itp. Stopień oczyszczenia wodoronadtlenku kontroluje się przez obserwację wskazań miernika przewodnictwa elektrolitycznego produktu, w przebiegu operacji oczyszczania wskazania te ustalają się na pewnej wartości w stałej temperaturze. Dla pomiaru nie jest istotna bezwzględna wartość odczytywanego przewodnictwa, a jedynie stopniowy spadek do stałej wartości przy określonej wilgotności gazu i temperaturze. Można również kontrolować proces przez pomiar ustalania się współczynnika załamania światła roztworu.

Sposób oczyszczania roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu według wynalazku pozwala na otrzymanie produktu pozbawionego zanieczyszczeń organicznych i zawierającego jedynie śladowe ilości wilgoci uwarunkowane stopniem osuszenia gazu, przy nieznacznym, bo wynoszącym poniżej 1% ubytku wodoronadtlenku. Jest to efekt nieoczekiwany, gdyż strata ta jest mniejsza, niż wynikałoby to z prężności par poszczególnych składników mieszaniny poddawanej oczyszczaniu. Spowodowany jest on dużym powinowactwem wodoronadtlenku metyloetyloketonu do rozpuszczalnika organicznego, który znacznie obniża prężność par wodoronadtlenku, przy minimalnym obniżeniu prężności par pozostałych składników mieszaniny, co umożliwia zastosowanie sposobu według wynalazku. Sposób prowadzenia operacji jest prosty, bezpieczny i ekonomiczny. Wynalazek pozwala również na przywracanie do pierwotnej wartości produktu, który wskutek niewłaściwego przechowywania lub zbyt długiego składowania uległ częściowemu rozpadowi.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do kolumny o wymiarach 35×1000 mm wypełnionej szklanymi pierścieniami o wymiarach 6×6 mm zwilżonymi ftalanem dwumetylu wkrapla się z dozownika znajdującego się w szczycie kolumny roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu we ftalanie dwumetylu. Poniżej wkraplacza kolumna posiada końcówkę odprowadzającą powietrze do ssącej pompy wodnej. Dół kolumny zakończony jest rurką lewarującą. Poniżej wypełnienia kolumny znajduje się końcówka doprowadzająca suche powietrze. Ilość przepływające-

go przez kolumnę powietrza mierzy się przy pomocy zwężki pomiarowej. Powietrze wchodzące do kolumny osusza się przy pomocy wodorotlenku sodowego. Roztwór zanieczyszczony wodoronadtlenku metyloetyloketonu we ftalanie dwumetylu spływa grawitacyjnie po wypełnieniu kolumny w przeciwnym kierunku z suchym powietrzem. Szybkość wkraplania zanieczyszczony roztwór wynosi 0,3 ml/sek, szybkość przepływu osuszonego powietrza 0,2 l/sek. U dołu kolumny odbiera się oczyszczony roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu. Oczyszczanie prowadzi się w temperaturze 20°C. Stopień oczyszczenia roztworu kontroluje się przez ciągły pomiar przewodnictwa elektrolitycznego roztworu, które w końcowym stadium procesu ustala się około 2,10–4 om⁻¹cm⁻¹ przy temperaturze 20°C.

Przykład II. Roztworem wodoronadtlenku metyloetyloketonu w ilości 1000 g przemytym 100 g perhydrolu napełnia się 1500 ml płuczkę gazową wyposażoną w bełkotkę ze szkła porowatego G-1. Płuczkę umieszcza się w łaźni wodnej w temperaturze 30°C. W płuczce zamocowuje się czujnik konduktometru i termometr. Końcówkę bełkotki łączy się z kolumną osuszającą powietrze wypełnioną silikażelem, natomiast przestrzeń nad roztworem z ssącą pompką wodną. Szybkość przepływu powietrza reguluje się tak, żeby nie nastąpiło wyrzucanie roztworu wodoronadtlenku do pompki na skutek pienienia się. Przewodnictwo oczyszczanego roztworu początkowo jest dość znaczne i wynosi około 0,1 om⁻¹cm⁻¹, a pod koniec oczyszczania obniża się do około 2,10–4 om⁻¹cm⁻¹. Pod wpływem odparowania zanieczyszczeń następuje obniżenie temperatury roztworu, która po usunięciu zanieczyszczeń samorzutnie wraca do temperatury otoczenia. W tych warunkach dokonuje się pomiaru przewodnictwa i w wypadku jednakowych odczytów w odstępie 0,5 godziny roztwór uważa się za wystarczająco oczyszczony.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania wodoronadtlenku metyloetyloketonu w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, wytworzonego drogą wkraplania do mieszaniny perhydrolu i kwasu siarkowego lub fosforowego roztworu metyloetyloketonu w nielotnym i niełatwopalnym rozpuszczalniku organicznym niemieszącym się z wodą, korzystnie we ftalanie dwumetylu, oddzielania otrzymanego roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu w rozpuszczalniku od warstwy wodnej i przemycia perhydrolewem według patentu 48 661, **znamienny tym**, że usuwanie zanieczyszczeń w postaci nieprzereagowanych substratów, produktów pośrednich wiązania tlenu przez metyloetyloketon, oraz produktów rozpadu wodoronadtlenku metyloetyloketonu, prowadzi się przez działanie w temperaturze do 30°C na przemyty uprzednio perhydrolewem, korzystnie jednokrotnie, roztwór wodoronadtlenku metyloetyloketonu powietrzem lub innym gazem obojętnym w stosunku do wodoronadtlenku, osuszonym przy pomocy znanych środków wiążących wodę.