



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.12.75 (P. 186229)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1980

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C07C 103/36

Twórcy wynalazku: Zdzisław Maciejewski, Stanisław Trybuła, Elżbieta Rutkowska, Włodzimierz Bunikowski, Jerzy Miszka, Henryk Grała, Jerzy Okorowski, Stefan Jabłoński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób regeneracji dwumetyloformamidu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji dwumetyloformamidu z wodnych roztworów powstających w procesie produkcji włókien poliuretanowych.

Dwumetyloformamid stosowany jest przy produkcji całego szeregu tworzyw i włókien sztucznych, skąd wypada w postaci produktu ubocznego, stanowiącego wodny jego roztwór, zanieczyszczony kwasem mrówkowym, dwumetyloaminą, substancjami barwnymi i smolistymi oraz zawiesinami ciał stałych w postaci kłaczkowatych koagulatów.

Z uwagi na wysokie wymagania odnośnie czystości zregenerowanego dwumetyloformamidu, w którym zawartość głównego produktu winna wynosić powyżej 99,9% wagowych, wody poniżej 0,1% wagowych i kwasowość w 25% roztworze wodnym powyżej pH=5, przy braku związków barwnych oraz zawiesin i ciał stałych, konieczne było przeprowadzenie całego szeregu operacji fizycznych i fizykochemicznych, by uzyskać zamierzony efekt.

Dostępne z literatury technicznej i patentowej dane na temat regeneracji dwumetyloformamidu z wodnych roztworów dotyczą w większości roztworów odpadowych z innych technologii niż interesująca nas technologia wytwarzania włókien poliuretanowych, gdzie z natury rzeczy występują inne zanieczyszczenia i dlatego też stosowanych tam metod nie można przenieść wprost do procesu utylizacji odpadowego dwumetyloformamidu, pocho-

2

dzącego z procesu wytwarzania włókien poliuretanowych.

Jedynie z opisu patentowego NRD nr 92913 znany jest sposób regeneracji dwumetyloformamidu z jego wodnego roztworu, zawierającego podobne zanieczyszczenia, jak w procesie wytwarzania włókien poliuretanowych.

Sposób ten polega na destylacyjnym wydzieleniu dwumetyloformamidu z jego wodnego roztworu na dwóch kolumnach rektyfikacyjnych, przy czym wodę i składniki niżej wrzące wydziela się na jednej kolumnie, a na drugiej kolumnie oddziela się dwumetyloformamid od składników wyżej wrzących.

Proces rektyfikacji prowadzi się pod ciśnieniem obniżonym rzędu 50—200 mm Hg, przy czym dla zapewnienia samoczynnego przepływu cieczy wy-czerpanej z kolumny 1. do kolumny 2. ciśnienie w kolumnie 2. jest nieco niższe niż w kolumnie 1. Regeneracja dwumetyloformamidu w układzie dwukolumnowym według tego ostatniego rozwiązania nie zapewnia pełnego odzysku celowego produktu, gdyż duże jego ilości traci się bezpowrotnie wraz z wywarem wyprowadzonym z drugiej kolumny.

Uwarunkowane jest to brakiem teoretycznej możliwości wydzielenia dwumetyloformamidu z nadziętego roztworu zawierającego 30% wagowych kwasu mrówkowego i 70% dwumetyloformamidu, stanowiącego jak wiadomo ujemny azeotrop, wrzący w stałej temperaturze. Poza tym dwumetylofor-

mamid otrzymany jako produkt szczytowy z kolumny 2 musi zawierać składniki lotne jak dwumetyloamid, H_2O i CH_3OH , pochodzące z rozkładu dwumetyloformamidu lub wprowadzone wraz z surówką.

Otrzymanie produktu o wysokiej czystości rzędu 99,9% wag. związane jest więc z koniecznością użycia wysokosprawnej kolumny rektyfikacyjnej i odwadniającej, pracującej pod obniżonym ciśnieniem w celu przeciwdziałania wzrostowi ciśnienia w dole kolumny rektyfikacyjnej, prowadzącemu do rozkładu dwumetyloformamidu w wyższych temperaturach.

Istota wynalazku polega na tym, że z surowego wodnego roztworu usuwa się przez filtrację lub odwirowanie zanieczyszczenia stałe a następnie przez destylację pod ciśnieniem od 100 do 760 mm Hg, najkorzystniej w układzie dwustopniowym i pod ciśnieniem atmosferycznym, wydziela się wodę i dwumetyloaminę.

Zatężony roztwór dwumetyloformamidu, zawierający do 0,5% wagowych wody oraz do 2% wagowych kwasu mrówkowego, poddaje się rektyfikacji na kolumnie pod ciśnieniem około 50–150 mm Hg, najkorzystniej 100 mm Hg i ze szczytu kolumny odbiera się frakcję wodną, którą zawraca się do układu odwadniania, zaś jako frakcję boczną odbiera się produkt główny zawierający poniżej 0,1% wagowych wody i związki kwaśne w takiej ilości, że pH 25% roztworu produktu wynosi powyżej 5, natomiast z dołu kolumny wyczerpaną ciecz, zawierającą związki smoliste i barwne oraz kwas mrówkowy w zmiennych ilościach. Wywar ten poddaje się neutralizacji wodorotlenkiem sodu lub potasu, względnie węglanem sodu aż do zaniku odczynu kwaśnego, po czym zneutralizowany roztwór poddaje się destylacji, destylat kieruje do układu odwodnienia a pozostałość rozcieńcza się wodą i kieruje do ścieków.

Okazało się bowiem nieoczekiwanie, że przez wyprowadzenie produktu głównego odbiorem bocznym z kolumny uzyskuje się wysoką jego czystość dzięki równoczesnemu usunięciu w tej samej operacji, wprowadzanych razem z surówką i powstających w wyniku rozkładu dwumetyloformamidu zanieczyszczeń przez wyprowadzenie ich w strumieniu odbieranym ze szczytu kolumny oraz dzięki neutralizacji kwasu mrówkowego, zawartego w wywarze z kolumny i odzyskaniu zawartego tam dwumetyloformamidu.

Sposobem według wynalazku surowy roztwór dwumetyloformamidu wprowadza się na filtr dla oddzielenia zawieszin, po czym wprowadza się go na kolumnę dla odwodnienia i usunięcia dwumetyloaminy. Wodny destylat kieruje się do mycia włókna, zaś odwodniony dwumetyloformamid kieruje się na kolumnę destylacyjną dla oddzielenia resztek wody i wydzielenia czystego produktu. Pozostałość zawierająca całą ilość kwasu mrówkowego oraz związki barwne i smoliste przetraca się do wyparki, gdzie po zneutralizowaniu roztworem ługu lub węglanem sodu czy potasu, oddestylowuje się wodny roztwór dwumetyloformamidu i kieruje go do procesu odwadniania, zaś pozostałość z wyparki po rozpuszczeniu w wodzie kieruje się

do ścieków.

Sposobem według wynalazku regeneruje się 90–97% dwumetyloformamidu zawartego w kierowanej do przeróbki surówce.

Przykład I. 20,0 kg surówki pochodzącej z procesu syntezy włókna poliuretanowego zawierającej 17,97% wagowych dwumetyloformamidu, 0,2% wag. dwumetyloaminy, 0,11% wagowych kwasu mrówkowego, resztę stanowi woda, związki barwne i zawiesziny, po wstępnym oddzieleniu z niej kłaczeków zawiesziny, poddano dwustopniowemu odwadnianiu.

Proces odwadniania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym na kolumnie szklanej Φ 100 mm, wypełnionej na wysokość 2 m ceramicznymi pierścieniami Raschiga $15 \times 15 \times 2$ mm, o rozdzielczości równej 7,3 półkom teoretycznym. W I stopniu odwadniania otrzymano 16,02 kg destylatu o składzie: 0,48% wagowych dwumetyloformamidu, 0,23% wag. dwumetyloaminy, 99,29% wagowych H_2O . 3,98 kg wywaru pozbawionego dwumetyloaminy o składzie: 88,51% wag. dwumetyloformamidu, 10,93% wag. H_2O i 0,56% wagowych kwasu mrówkowego stanowiło surówkę dla II stopnia odwadniania. Destylat z tej operacji w ilości 0,7 kg zawierający 60% wag. H_2O i 40% wagowych dwumetyloformamidu stanowił frakcję nawrotową na I stopień odwadniania, zaś 3,28 kg wywaru o składzie 98,94% wagowych dwumetyloformamidu, 0,37% wagowych H_2O , 0,69% wagowych kwasu mrówkowego i związki barwne skierowano do końcowej rektyfikacji wydzielającej dwumetyloformamid jako produkt. Operację tę prowadzono pod próżnią 100 mm Hg na kolumnie szklanej Φ 35 mm, wypełnionej na wysokość 2,5 m zwijkami metalowymi z drutu kantowego o średnicy zwoju 4 mm. Rozdzielczość tej kolumny wynosiła 16 półek teoretycznych. Surówkę (wywar z II stopnia odwadniania) wprowadzono na 5 półkę licząc od dołu kolumny, z 10 półki odebrano, przy $R=3$, 2,74 kg produktu o zawartości 99,9% wagowych dwumetyloformamidu, zaś ze szczytu przy $R=1$ odebrano 0,24 kg destylatu zawierającego 5% wagowych resztkowej wody, 95% wagowych dwumetyloformamidu i zawrócono go razem z destylatem z II stopnia odwadniania do surówki kierowanej do I stopnia odwadniania.

W kubie kolumny próżniowej pozostało 0,28 kg zatężonego do 8% wag. roztworu kwasu mrówkowego i dwumetyloformamidu wraz ze związkami barwnymi. Zneutralizowano go 40% wodnym roztworem NaOH w ilości 0,05 kg. Po zneutralizowaniu oddestylowano 0,26 kg wodnego roztworu dwumetyloformamidu i skierowano go na początek procesu odwadniania, zaś pozostały mrówczan sodu, ślady dwumetyloformamidu i związki barwne w ilości 0,07 kg rozpuszczono w wodzie i skierowano do ścieków. W ten sposób zregenerowano 96% dwumetyloformamidu zawartego w wyjściowej surówce.

Przykład II. Otrzymany jak w przykładzie I wywar (0,28 kg roztworu o zawartości 8% wagowych kwasu mrówkowego) zneutralizowano 25% wodnym roztworem KOH w ilości 0,11 kg. Po oddestylowaniu 0,29 kg wodnego roztworu dwumetyloformamidu pozostało 0,1 kg mrówczanu potasu,

ze śladami dwumetyloformamidu i związków barwnych.

W powyższy sposób odzyskano 95% dwumetyloformamidu zawartego w roztworze wyjściowym.

Przykład III. Roztwór otrzymany jak w przykładzie II poddano neutralizacji 25% wodnym roztworem Na_2CO_3 w ilości 0,1 kg. Tym sposobem zregenerowano również 95% dwumetyloformamidu zawartego w wyjściowej surówce.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób regeneracji dwumetyloformamidu z jego wodnych roztworów przez rektyfikację pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem po uprzednim usunięciu zanieczyszczeń stałych i wody na jednej lub dwóch kolumnach, znamienny tym, że zateżony roztwór dwumetyloformamidu zawierający do

0,5% wagowych H_2O i do 2% wagowych kwasu mrówkowego, poddaje się destylacji pod ciśnieniem 50—150 mm Hg, korzystnie 100 mm Hg, odbierając ze szczytu kolumny frakcję wodną wraz z innymi lotnymi zanieczyszczeniami i kierując ją do układu odwadniania, a jako frakcję boczną z kolumny odbiera się dwumetyloformamid zawierający poniżej 0,1% wag. H_2O i związki kwaśne w ilości takiej, że pH 25% roztworu produktu wynosi powyżej 5, zaś z dołu kolumny odbiera się ciecz wyczerpaną, zawierającą związki smoliste i barwne oraz kwas mrówkowy w ilościach zmiennych, którą poddaje się neutralizacji wodnym roztworem wodorotlenku sodu, potasu lub węglanem sodu aż do zaniku odczynu kwaśnego, po czym zneutralizowany roztwór oddestylowuje się na wyparce, destylat kieruje do układu odwadniania, a pozostałość podestylacyjną rozcieńcza się wodą i odprowadza do ścieków.