



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **a 2000 00027**

(22) Data de depozit: **10.01.2000**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.2001 BOPI nr. **7/2001**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4143072; 5672768

(71) Solicitant: **S.C. OLTCHIM S.A., RÂMNICU VÂLCEA, RO;**

(73) Titular: **S.C. OLTCHIM S.A., RÂMNICU VÂLCEA, RO;**

(72) Inventatori: **STRATULA COSTICĂ, BUCUREȘTI, RO; ROIBU CONSTANTIN, RÂMNICU VÂLCEA, RO;**
PREOTEASA VERONICA, RÂMNICU VÂLCEA, RO; BEJENARIU IONEL, RÂMNICU
VÂLCEA, RO;

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE DEZODORIZARE A POLIETER POLIOLILOR**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de dezodorizare a polieter polioliilor bruți prin distilare în contracurent cu abur, care constă în aceea că, amestecul de polieter polioli bruți, supus dezodorizării, este preîncălzit și apoi alimentat în mod continuu pe la partea superioară a unei coloane de stripare în contracurent cu aburul, după care,

amestecul format din abur și compuși odorizanți este condensat, polieter polioli dezodorizați rezultați putând fi supuși îndepărtării avansate a ionilor alcalini prin procedee convenționale.

Revendicări: 1
Figuri: 1

RO 116893 B1

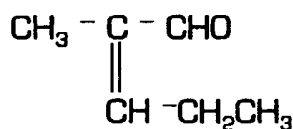


Prezenta invenție se referă la un procedeu de dezodorizare a polieter polioliilor utilizați la obținerea spumelor poliuretane flexibile, destinate industriei mobilei și tapițeriilor pentru autoturisme, precum și în industria produselor cosmetice, farmaceutice și alimentare.

Polieter polioli se obțin prin poliadiția propilenoxidului (PO) sau (și) etilenoxidului (EO) la un inițiator de lanț care conține în structura sa atomi de hidrogen activ (grupe hidroxil, grupe aminice primare sau secundare, grupe fenolice, grupe tiolice etc) precum: propilenglicolul, glicerina, trimetilolpropanul, sorbita, zaharoza, etilendiamina, dietilentriamina etc., în cataliza bazică (ex. Hidroxid de potasiu). Polieter polioli bruti alcalini, obținuți în cataliza bazică, au fără excepție un miros neplăcut, caracteristic, datorat unor compuși volatili aflați în cantități mici, de max. 1...1,5 % și care provin fie din unele impurități ale materiilor prime utilizate, fie ca rezultat al unor reacții secundare ce au loc în timpul reacției de polimerizare anionică a alchilenoxizilor. Polieterii polioli sunt supuși după reacția de polimerizare a PO sau (și) EO unei etape de purificare, de înlăturare avansată a catalizatorului alcalin până la un nivel de maximum 10 ppm ioni alcalini, fie prin tratare cu adsorbenti (silicați de aluminiu, silicați de mangan) în prezența apei, fie prin neutralizarea cu un acid (ca soluție apoasă) a catalizatorului alcalin, cristalizarea sărurilor formate, distilarea apei urmată de filtrare. În urma procesului de purificare, intensitatea mirosului menționată anterior se micșorează datorită înlăturării parțiale prin distilare a compușilor volatili care prezintă miros, fără a înlătura însă total mirosul din polieterii purificați. În cazul polieter polioliilor utilizați la spumele poliuretane bloc (continuu sau discontinuu), în procesul de obținere a spumelor poliuretane, datorită exotermei ridicate a reacției izocianatilor cu apa și grupele hidroxil ale polioliilor, temperatura în centrul blocului de spumă crește foarte mult, ajungând la valori de 150...170°C. La această temperatură, compușii cu miros neplăcut, existenți în masa de polieter sau generați din descompunerea unor compuși macromoleculari labili la temperatură, sunt volatilizați, generând în hala de producție un miros extrem de neplăcut, greu de suportat. Mai mult, acest miros persistă mult timp în spumele poliuretane obținute, iar utilizarea lor în domeniul tapițeriilor pentru industria mobilei (pernelor, articole de camping, saltele etc), devine extrem de neplăcută pentru utilizatorul obiectelor finite. Polieter polioli pentru produse farmaceutice și cosmetice (pentru alifii, creme etc.), precum și cei utilizați în industria alimentară (înlocuitori de grăsimi naturale), trebuie să fie total lipsiți de miros. În acest context, este clar că înlăturarea mirosului din polieter polioli mărește valoarea comercială a acestor produse.

Natura chimică a produșilor mirositori din polieter polioli a fost determinată prin cromatografie de gaze, aceștia fiind: aldehide, alcool alilic, eteri alilici ai mono-propilenglicolului, dipropilenglicolului, tripropilenglicolului precum și compuși ciclici de tip dioxan și dioxolan.

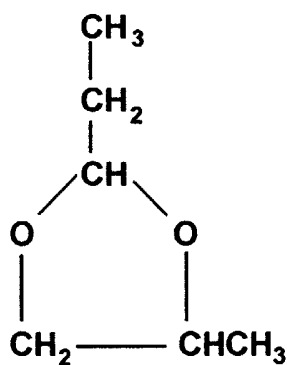
Aldehidele cele mai întâlnite sunt: acetaldehida (CH_3CHO), provenită ca impuritate din etilenoxid, propionaldehida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$), provenită ca impuritate din propilenoxid (sau formată în procesul de purificare prin hidroliza grupelor terminale nesaturate de tip propenil eter) și 2-metil-2 pentenalul (I) care este produsul de condensare (probabil în cataliza bazică) a propionaldehidei cu ea însăși:



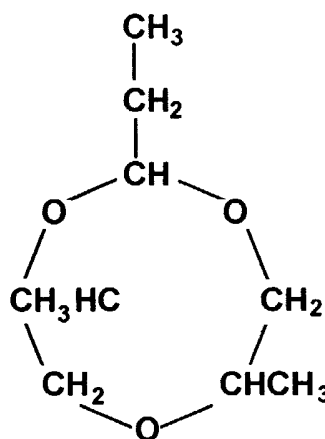
(I)

O impuritate cheie este alcoolul alilic ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) format prin izomerizarea propenoxidului în cataliza bazică, reacție care nu poate fi înlăturată, fiind paralelă cu reacția de polimerizare a PO. Este cunoscut mirosul neplăcut al alcoolului alilic precum și proprietățile lui lacrimogene. Alcoolul alilic reacționează cu PO sau (și) EO alături de celelalte grupe hidroxil din sistem formând eterul alilic al monopropilenglicolului [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$], eterul alilic al dipropilenglicolului [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$] sau eterii alilici ai oligopropilenglicolilor. Termenii inferiori ai seriei: eterul alilic al monopropilenglicolului și eterul alilic al dipropilenglicolului sunt volatili și la fel ca și alcoolul alilic, contribuie la mirosul neplăcut al polieterilor.

O altă grupă de compuși care conferă miros pregnant polieter poliolilor, chiar și în concentrații mici, sunt compușii de tip dioxolan (acetali ciclici), care se formează numai în procesul de purificare, în special când aceasta se realizează prin tratare cu silicați de aluminiu sau magneziu. Doi compuși importanți din această categorie sunt acetalul ciclic al propionaldehidei cu propilenglicolul (II) și mai ales acetalul ciclic al propionaldehidei cu dipropilenglicolul (III):



(II)



(III)

Se cunosc procedee de dezodorizare a polieter poliolilor. Astfel, unul dintre cele mai utilizate procedee constă în vaporizarea la echilibru în evaporatoare în film la presiuni foarte mici (1...10 mbari), evaporatoare descrise în **US 4394221**, **4599143** și **4810330**. În **US 4143072** este descris un procedeu aplicat polieterilor purificați, după neutralizarea catalizatorului alcalin și îndepărtarea sărurilor formate, prin vaporizarea la echilibru în prezență de abur ca gaz inert, într-o serpentină încălzită cu abur la presiuni de 20...80 mbari. Din polieterul purificat se înlătură și 1...2 % solvent organic. În **JP 56/104,936** este descris un procedeu de înlăturare a compușilor volatili prin barbotarea de abur sau azot prin masa de polieter brut alcalin, aflat într-un reactor de purificare, sub presiune redusă și la temperatură ridicată. Acest procedeu nu înlătură total mirosul din polieterii poliol. Un procedeu eficient este descris în **US 5672768**, care constă în injecția de particule foarte fine de apă, de dimensiuni controlate în masa de polieter poliol, cu ajutorul unor dispozitive speciale precum: tuburile capilare, duzele sub presiune, duzele pneumatice cu două fluide, urmată de distilarea apei și a substanțelor odorizante timp de 1 - 5 h la presiune redusă de 10...70 mbari și temperaturi de 110...150°C.

Procedeele menționate au o serie de dezavantaje dintre care menționăm următoarele: costul ridicat al evaporatoarelor în film, cheltuielile și dificultățile legate

de generarea și menținerea vidului avansat (dificultăți de etanșare, de condensare a fracțiunilor volatile etc.), fie în nerealizarea unor grade avansate de îndepărtare a substanțelor odorizante, fie complicațiile legate de realizarea picăturilor foarte fine de apă în masa de polioliol urmată de distilarea discontinuă a acestora timp de 1...5 h, distilare ce necesită un aport substanțial de căldură dacă se ține seama că aceste picături reprezintă 15...30 % în greutate față de cantitatea de polioliol. În plus, aceste procedee asigură un singur echilibru termodinamic de separare prin vaporizare a volatilelor odorizante.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea condițiilor de îndepărtare avansată a mirosului din polieter poliolioli bruti, cu consum mic de energie.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele prezentate și constă în aceea că amestecul de polieter poliolioli bruti supus dezodorizării conținând 0,15...0,3 % catalizator alcalin și 0,1...1,5 % compuși volatili odorizanți, preîncălzit la 115°C, este alimentat în mod continuu pe la partea superioară a unei coloane de stripare în contracurent cu aburul, într-un raport în greutate polieter polioliol brut/abur de 3:1, după care amestecul format din abur și compuși odorizanți este condensat, polieter poliolioli dezodorizați rezultați putând fi supuși îndepărtării avansate a ionilor alcalini prin procedee convenționale până la un conținut de maximum 0,0005 % catalizator alcalin și 0,0014 % compuși volatili odorizanți.

Ca o observație interesantă este faptul că, prin realizarea stripării cu abur a polieterului brut, alcalin (și nu a celui purificat), are loc o substanțială îmbunătățire a culorii polieterului stripat și a celui final purificat. Astfel, prin contactul direct al aburului cu polieterul brut, culoarea descrește de la 80...100 grade Hazen (culoarea inițială a polieterului brut) la cca. 40...50 grade Hazen, ceea ce reprezintă o substanțială îmbunătățire a calității și competitivității polieterilor stripați cu abur. O altă calitate îmbunătățită este o scădere a nesaturării polieterilor, prin eliminarea din sistem a unor compuși cu dublă legătură precum: alcoolul alilic și eterii alilici ai mono-propilenglicolului și dipropilenglicolului. Astfel, dacă la un polieter cu masă moleculară $M = 3000-3600$, nestripat cu abur, nesaturarea este de 0,4...0,45 mechevalenți/g, polieterii omologi stripați cu abur au nesaturarea cuprinsă între 0,35 și 0,4 mechevalenți/g. Este cunoscut faptul că polieterii cu nesaturare mai mică conduc la spume poliuretane cu proprietăți superioare spumelor provenite din polieteri cu nesaturare ridicată, în special rezistență la comprimare (portanță).

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este simplu și necesită o investiție mică;
- utilajul cheie este o coloană convențională de distilare, cu talere sau umplutură, utilizată curent în industria petrochimică;
- realizează un grad avansat de îndepărtare a mirosului din polieteri, substanțele odorizante nefiind decelabile organoleptic (max. 10...15 ppm compuși odorizanți);
- are loc o substanțială îmbunătățire a culorii polieterilor și a calității acestora (de exemplu o reducere a nesaturării terminale), poliolioli tratați conform invenției având o, competitivitate și o valoare comercială ridicată;
- are o distribuție de masă strânsă și o uniformitate a structurii macromoleculare;

- asigură mai multe echilibre de eliminare a substanțelor volatile odorizante (este, de asemenea, posibilă formarea cu compușii odorizanți de amestecuri azeotrope omogene sau (și) eterogene cu apa, cu scăderea probabil a punctului de fierbere a substanțelor organice odorizante, facilitându-se eliminarea lor din sistem mai ales în condiții de vid);

145

- fiind un proces continuu, are o productivitate ridicată și este ușor de automatizat și de condus;

- prin injecția directă a aburului supraîncălzit în masa de polieter alcalin, umiditatea acestuia nu crește peste 0,05 % ceea ce nu necesită eforturi energetice suplimentare pentru uscarea polieterului în etapa de purificare.

150

Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedurii conform invenției care nu este limitativ, în legătură și cu figura care reprezintă schema tehnologică a procedurii de dezodorizare a polieter poliolilor.

Exemplu comparativ. Un polieter de masă moleculară $M=3600$, indice de hidroxil $IOH=46.8$ mg KOH/g și o alcalinitate de 0.26 % KOH (2,6 mg KOH/g) este supus purificării direct, fără stripare cu abur, printr-un procedeu convențional de tratare cu 2...3 % silicat de aluminiu (bentonită calcică), 1 % adjuvant de filtrare (tufuri vulcanice, diatomite etc) în prezența apei (1%), 1...2 h la 85...100°C. După distilarea apei la vid și îndepărtarea fracțiunii solide, prin filtrare se obține un polieter cu $IOH=46.2$ mg KOH/g, aciditate 0.06 mg KOH/g, conținut în apa de 0.03 %, culoare 50 grade Hazen, nesaturare 0.44 miliechivalenți/g și un conținut în sodiu și potasiu de 6 ppm. Polieterul prezintă un miros slab. Analiza gaz-cromatografică a compușilor odorizanți indică următoarea compoziție:

155

Acetaldehidă	7.0 ppm
Propionaldehidă	12.0 ppm
Alcool alilic	2,5 ppm
Alil eteri	5.0 ppm

165

Total	26.5 ppm
-------------	----------

Exemplul conform invenției. Se supune purificării același polieter brut conform exemplului comparativ. Fluxul de poliol contaminat cu compuși odorizanți este preluat de pompa **P1** din vasul **V1** și împins la partea superioară a coloanei de stripare (cu talere sau umplutură) **CL-1**. În vederea măririi eficienței transferului de masă și pentru a preîntâmpina utilizarea părții superioare a coloanei pentru încălzirea produsului, polieterul poliol este preîncălzit într-un schimbător de căldură până la 115°C înainte de intrarea în coloana **CL-1**. Polieterul poliol cu o alcalinitate de 2,6 mg KOH/g alimentează coloana cu un debit de 3 mc/h în contracurent cu aburul care se injectează direct pe la partea inferioară a coloanei, în raport de 3:1 față de abur. Striparea are loc la 120°C și vacuum de 120 mbar. Aburul de stripare (flux ascendent) care circulă în contracurent cu fluxul de poliol (flux descendent) acționează ca un gaz inert și desorbe compușii volatili odorizanți din fluxul de poliol, astfel că pe la vârful coloanei rezultă un amestec de vapori format din abur și volatile odorizante. Acest amestec trece prin condensatorul barometric **CB**, de unde partea condensată este eliminată din sistem prin piciorul barometric **PB**, iar partea necondensată, prin dispozitivul de vacuum **DV**. Poliolul dezodorizant este preluat de pompa **P2** din baza coloanei **CL-1** și trimis din vasul **V2**.

170

175

180

185

După stripare și purificare, polieterul nu are nici un fel de miros decelabil organoleptic (10.4 ppm, total compuși odorizanți). În tabelul de mai jos sunt prezentate câteva caracteristici ale polieterului brut inițial și ale aceluiași polieter după stripare cu abur și purificare. Pentru comparație, se prezintă caracteristicile aceluiași polieter purificat convențional, prin tratare cu adsorbanti, fără faza de stripare cu abur intermediară din exemplul comparativ. Se observă culoarea și nesaturarea, excelente, ale polieterilor stripați cu abur, superioare polieterilor purificați convențional (fără stripare cu abur). De asemenea, se observă nivelul foarte redus al compușilor odorizanți din polieteri, după stripare cu abur și purificare.

Caracteristica (UM)	Polieter brut, nestripat	Polieter stripat și purificat conform invenției	Polieter purificat nestripat
Indice de hidroxil (mg KOH/g)	46.8	46.2	46.2
Aciditate (mg KOH/g)	-	0.043	0.06
Conținut în apă (%)	-	0.045	0.038
Culoare (grade Hazen)	80	30	50
Nesaturare (mechiv/g)	-	0.035	0.44
Acetaldehida, ppm	173	2.3	7
Propionaldehida, ppm	142	1.3	12
Alcool alilic, ppm	14	2,0	2,5
Alil eteri, ppm	19	1.8	5
Total compuși odorizanți, ppm	348	10.4	26.5

Revendicare

Procedeu de dezodorizare a polieter polioliilor brute prin distilare în contracurent cu abur, la o presiune cuprinsă între 5 și 200 mbar și o temperatură cuprinsă între 100 și 200°C, **caracterizat prin aceea că** amestecul de polieter polioli brut supus dezodorizării conținând 0,15...0,3 % catalizator alcalin și 0,1...1,5 % compuși volatili odorizanți, preîncălzit la 115°C, este alimentat în mod continuu pe la partea superioară a unei coloane de stripare în contracurent cu aburul într-un raport în greutate polieter poliol brut/abur de 3:1, după care amestecul format din abur și compuși odorizanți este condensat, polieter polioli dezodorizați rezultați putând fi supuși îndepărtării avansate a ionilor alcalini prin procedee convenționale, până la un conținut de maximum 0,0005 % catalizator alcalin și 0,00104 % compuși volatili odorizanți.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Gruia Amelia**

Examinator: **ing. Cernat Daniela**

