



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250949

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 B 15/00

(22) Přihlášeno 22 07 85

(21) PV 5387-85

(40) Zveřejněno 16 10 86

(45) Vydáno 15 02 88

(75)

Autor vynálezu

ČIERNIK JÁN ing. CSc., SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO,
ŠŤASTNÝ MILAN ing. CSc., TŘEBÍČ, AMBROS DUŠAN ing. CSc., BRNO,
PREISLER LADISLAV RNDr., LELEKOVICE,
ŠRÁMEK JAROMÍR ing., RYŠÁNEK PAVEL ing., NERATOVICE

(54) Způsob regenerace matečných louhů po oxidační polykondenzaci 2,6-xylenolu

Řešení se týká způsobu regenerace mědi po oxidační polymeraci 2,6-xylenolu. Matečné louhy obsahující oligomery polyfenylenoxidu, aromatické rozpouštědlo, alkohol aminy a chloridy mědi se extrahují extrakčním činidlem nerozpustným v aromatických uhlovodících a obě fáze, těžká polární a lehká nepolární, se zpracují odpařením.

Vynález se týká způsobu regenerace mědi z matečných louhů po oxidační polymeraci 2,6-xylenolu a izolaci polyfenylenoxidu.

Při oxidační polykondenzaci 2,6-xylenolu na polyfenylenoxid (PFO) má z mnoha vlivů nejvyšší vliv použitý katalytický systém. Proto je převaha pozornosti při studiu průběhu katalytické oxidace věnována výběru látek tvořících katalytický komplex. Byly navrženy katalytické systémy na bázi solí jednomocné mědi a terciárních aminů, komplexů sloučenin jednomocné mědi s primárními nebo sekundárními aminy, sloučenin dvoumocné mědi s terciárními aminy a sloučenin dvoumocné mědi s primárními nebo sekundárními jednoduchými alkylaminy nebo amoniakem.

V technické praxi je polymerační prostředí pro oxidační polymeraci 2,6-xylenolu tvořeno směsí aromatického uhlovodíku s alkoholem, například benzenu nebo toluenu v kombinaci s etylalkoholem nebo metylalkoholem. Nejpoužívanější katalytický systém pak představuje komplex chloridu měďnatého nebo měďného s aminem, například morfolinem, cyklohexylaminem a podobně.

Vyloučený polymer (polyfenylenoxid - PFO) se z polymeračního prostředí izoluje zpravidla filtrací. Filtrát (matečné louhy), obsahující oligomery PFO, aromatický uhlovodík, alkohol, chlorid měďný nebo měďnatý s aminem, je pak předmětem samostatného zpracování.

Zpracování filtrátů - matečných louhů dosud spočívá v tom, že se nastříkují do filmové rotační odparky nebo jiného typu odparky a veškeré těžké podíly se na vhodných rektifikačních kolonách dělí a vrací zpět k novému použití. V odparce zůstává nebo z kontinuálně pracující odparky vytéká směs oligomerů a rozkladných produktů katalytického systému. Pro zlepšení tokových vlastností vytékajících zbytků se někdy přidávají ztekucovadla, například mazut, který je součástí nástřiku matečných louhů do odparky.

Izolace mědi z odparky takto získaného je velmi náročná a neekonomická. Možnost praktického využití tohoto odparku, zvláště obsahuje-li ztekucovadlo, je velmi problematická. Z hlediska jeho množství představuje po ekonomické stránce nezanedbatelnou položku.

Předmětem vynálezu je způsob regenerace matečných louhů po oxidační polykondenzaci 2,6-xylenolu katalyzované komplexy mědi s aminy, obsahujícími aromatické uhlovodíky, alkoholy a alkanolaminy, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že se matečné louhy zpracují kapalinovou extrakcí za použití extrakčního činidla nerozpustného v aromatických uhlovodících, jako je voda, etylenglykol, glycerin, monoetanolamin, dietanolamin a získané fáze, těžká polární a lehká nepolární, se zpracují odpařením.

Při regeneraci podle tohoto vynálezu dojde ke vzniku dvou fází, lehká, obsahující toluen nebo benzen spolu s nízkomolekulárním podílem - oligomery polyfenylenoxidu a těžká fáze, která je tvořena polární sloučeninou obsahující alkohol a komplex chloridu měďného nebo měďnatého s aminem. Spodní vrstva se destilací zahustí a vyloučená kovová měď se izoluje filtrací nebo dekantací. Tímto způsobem je regenerace mědi prakticky kvantitativní.

Z aromatických uhlovodíků se nejčastěji používá benzen nebo toluen. Vždy ve směsi s etanolem nebo metanolem.

Složení matečných louhů je přibližně: 40 až 45 % objemových aromatických uhlovodíků, 55 až 60 % objemových alkoholů, 0,5 až 2,0 % objemových vod, 0,5 až 2,5 objemových aminů a 0,05 až 5 % hmotnostních chlorid měďný nebo měďnatý.

Z polárních sloučenin jsou vhodné pro extrakci voda, etylenglykol, glycerin, monoetanolamin, dietanolamin, tedy sloučeniny rozpustné ve vodě, ale nerozpustné v benzenu nebo toluenu. Polární sloučeniny dispergací s matečnými louhy vyextrahují z nich alkohol a chlorid měďný a měďnatý případně aminy a vytvoří z celého systému dvě fáze - lehkou uhlovodíkovou a těžkou, obsahující téměř kvantitativně komplex měď-amin.

Oddělením těžké vrstvy a jejím zahuštění - oddestilování alkoholu a aminu dojde k vyloučení mědi v kovové formě prakticky v kvantitativním množství (rozkladem komplexu), která se pak izoluje sedimentací nebo filtrací.

Výhodou tohoto postupu je, že k přípravě komplexu použita měď ve formě chloridu měďného nebo hydrátu chloridu měďnatého se získá v procesu regenerace rozpouštědel v kovové formě v prakticky kvantitativním výtěžku, čistá, bez obsahu oligomerů.

Vedle diskontinuálně pracujících extraktorů lze s výhodou použít i kontinuálně pracující protiproudové extraktory spojené se separátory.

Zahušťování spodní vrstvy se může provádět oddestilováním těkavých podílů při atmosférickém tlaku nebo i za vakua. Rovněž lze použít i kontinuálně pracujících odparek.

Další výhodou tohoto postupu je možnost zpracování lehkých toluenových nebo benzenových fází na filmové rotační odparce bez použití ztekucovadel a získat směs oligomerů s p-difeno-chinonem bez obsahu mědi jako druhotných surovin k různým účelům organické syntézy a tím organizovat výrobu PFO jako bezodpadovou.

Vynález osvětlí následující příklady. Procenta v příkladech jsou objemová.

P ř í k l a d 1

1 000 ml matečných louhů obsahujících 43,4 % toluenu, 54,5 % metylakoholu, 1,0 % vody, 1,1 % morfolinu a 1,27 % dihydrátu chloridu měďnatého extrahuje v jednostupňovém extraktoru s 1 000 ml vody. Těžká fáze se oddělí a destilací zahustí na objem 200 ml.

Vyloučená kovová měď se odfiltruje. Získá se 0,47 g mědi.

P ř í k l a d 2

Postupuje se podle příkladu 1, jen vody se použije 500 ml. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 3

Postupuje se podle příkladu 2, jen místo vody se použije stejné množství dietanolaminu. Těžká fáze se zahustí na objem 500 ml. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 4

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo vody se použije stejné množství etylenglykolu a těžká fáze se zahustí na objem 1 000 ml. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 5

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo vody se použije stejného množství glycerinu a těžká fáze se zahustí na objem 1 000 ml. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 6

Postupuje se podle příkladu 1, jen matečné louhy obsahují místo toluenu stejné množství benzenu. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 7

Postupuje se podle příkladu 1, jen matečné louhy obsahují místo toluenu stejné množství benzenu a místo metylalkoholu stejné množství etylalkoholu. Získá se stejné množství mědi.

P ř í k l a d 8

Postupuje se podle příkladu 1, jen matečné louhy obsahují místo morfolinu stejné množství cyklohexylaminu. Získá se stejné množství mědi.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob regenerace matečných louhů po oxidační polykondenzaci 2,6-xylenolu katalyzované komplexy mědi s aminy, obsahujícími aromatické uhlovodíky, alkoholy a alkanolaminy vyznačený tím, že se matečné louhy zpracují kapalinovou extrakcí za použití extrakčního činidla nerozpustného v aromatických uhlovodících, jako je voda, etylenglykol, glycerin, monoetanolamin, dietanolamin a získané fáze, těžká polární a lehká nepochární, se zpracují odpařením.