



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 316

(B 1)

(11)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 12 79
(21) PV 8336-79

(51) Int. Cl.¹ C 08 G 65/44

(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 31 01 82

(75)

Autor vynálezu ŠTASTNÝ MILAN ing. CSc., TŘEBÍČ

(54) Způsob kontinuální výroby polyfenylenoxidu

Vynález se týká kontinuální výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolů v přítomnosti katalytických komplexů kovů s aminy. V kaskádě alespoň tří míchaných reaktorů s rozdílným režimem míchání zajišťuje míchání v prvních členech kaskády optimální aeraci reakční směsi, ve středních členech kaskády vypařování polymerních částic ze směsi polárních a nepochárních rozpouštědel, ve kterých je polyfenylenoxid jen omezeně rozpustný a v posledních členech kaskády růst polymerních částic.

Vynález se týká kontinuální výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolů v přítomnosti katalytických kovů s aminy v kaskádě míchaných reaktorů.

Dosud známé způsoby kontinuální výroby polyfenylenoxidu v kaskádě míchaných reaktorů vedou oxidační polykondenzací jako homogenní reakci. Reakčním médiem je obyčejně nepolární rozpouštědlo, jako je benzen nebo směs rozpouštědel obsahující vysoce účinné rozpouštědlo polyfenylenoxidu.

Vznikající polyfenylenoxid je během celé doby reakce udržován v roztoku a je oddělován teprve po průchodu kaskádou reaktorů ve zvláštních zařízeních. Nevýhodou těchto způsobů je nemožnost ovlivnění velikosti a vlastností částic polymeru, které mají velký vliv na mechanické a zpracovatelské vlastnosti plastické hmoty.

Je rovněž znám způsob kontinuální výroby polyfenylenoxidu heterogenní polykondenzací v kolonách s pístovým tokem, popsáný v čs. autorském osvědčení č. 192 278.

Do hlavy kolonového absorberu s velkým objemem zádrže a asi 50 teoretickými patry se přivádějí dva nástříky, jeden s monomérem a druhý s katalyzátorem a protiproudně se do kolony přivádí proud kyslíku. Nevýhodou tohoto způsobu ve srovnání s kaskádou míchaných reaktorů je nízký specifický výkon kolon.

Nyní se podařilo odstranit dosavadní nevýhody. Předmětem vynálezu je způsob kontinuální výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolů v přítomnosti katalytických komplexů kovů s aminy v kaskádě míchaných reaktorů, ve kterém je reakčním médiem směs polárních a nepolárních rozpouštědel, ve kterých je polyfenylenoxid jen omezeně rozpustný a v kaskádě alespoň tři míchaných reaktorů s rozdílným režimem míchání zajišťuje míchání v prvních členech kaskády optimální aeraci reakční směsi, ve středních členech kaskády vypadávání polymerních částic a v posledních členech kaskády jejich růst.

Podstatou vynálezu je kontinuální způsob oxidativní polykondenzace 2,6 xylenu na kaskádě míchaných reaktorů s paralelní aerací kyslíkem v polymeračním mediu, tvořeném binární směsí polárního a nepolárního rozpouštědla za přítomnosti katalytického systému. Do temperované kaskády reaktorů se přivádí vícesložkovým dávkovacím čerpadlem na vstup zvlášť roztok monomeru (2,6-xylenu) a katalytických komponent takovou nástříkovou rychlostí, aby střední doba zdrže reagující vsádky v kaskádě odpovídala požadované molekulární hmotnosti.

Z praktického hlediska je důležité, že v polymeračním mediu uvedeného typu má reagující systém charakteristický bod precipitace, to je bod určený molekulovou hmotností polymeru, od kterého polymer vypadne z roztoku ve formě suspenze tuhé fáze. Číselná hodnota precipitačního bodu je ovlivněna především polaritou polymeračního media, původní koncentrací monomeru a teplotou. Tato skutečnost má důsledek v tom, že v první části kaskády míchaných reaktorů probíhá reakce ve dvousložkové oblasti kapalina-plyn v režimu vysoké kinetické rychlosti reakce, to je za vysoké měrné spotřeby kyslíku a generování

reakčního tepla. Po bodu precipitace jde o tříložkový systém, kde se již vyskytuje vy-loučená tuhá fáze produktu. Měrné kinetické parametry podstatně klesají (reakční rychlost, generování reakčního tepla a spotřeby kyslíku), objevují se však rizika spojená se stup-něm disperse produktu a s úsadami na vnitřních plochách reaktorů a spojovacích potrubí. Z posledního roztoku kaskády odchází suspenze polyfenylenoxidu do směšovacího členu, na-pojeného na dávkovací čerpadlo pro dákování stop-činidla a dále do míchaného zásobníku před separátorem produktu a matečných louhů (odstředivka nebo kontinuální přetlakový nebo podtlakový filtr).

Stop-činidlo je chemické činidlo, které inaktivuje katalytický systém a tím zasta-vuje polymerační reakci.

Proti analogickému šaržovitému procesu syntézy polyfenylenoxidu na míchaném vsádko-vém reaktoru má kontinuální proces na kaskádě míchaných reaktorů podle vynálezu tyto zásadní přednosti:

- 1) Zvyšuje se podstatně produktivita reaktorové jednotky. Tohoto efektu se dosahuje od-straněním tak zvaných manipulačních časů šaržovitého reaktoru (vyprazdňování, plnění, temperace vsádky, profuky a proplachy), které jsou z hlediska využití reaktoru ztrá-tovým časem.
- 2) Výtěžnost a selektivita reakce je přibližně již od pětičlenné kaskády prakticky shod-ná s šaržovitým procesem a získaný polymer je podle běžných hodnotících kritérií pro polyfenylenoxid stejné kvality jako ten, který byl připraven šaržovitým procesem. V kontinuálním uspořádání polymerace na kaskádě neprobíhá pozorovatelně konkurenční reakce na difenochinon.
- 3) Kontinuální polymerace na kaskádě umožňuje specializaci vybavení jednotlivých členů (vestavby, teplosměnné plochy, míchací zařízení) a specializaci režimu každého členu. U šaržovitého procesu musí mít každý reaktor univerzální vlastnosti, zahrnující celý rozsah provozních podmínek od začátku po konec polymerace. Oproti šaržovitému proce-su pracuje každý reaktor v kaskádě ve stacionárním režimu a s konstantním plněním.
- 4) Zjednodušuje se zde dále problematika regulace teploty, to je dodržení izotermního režimu a totéž platí i pro chemickoinženýrské řešení problému výměny tepla.
- 5) U provozních kapacit se dá předpokládat jistá úspora pracovních sil na obsluhu zaří-zení u kontinualizovaného procesu.
- 6) Vyřešení kontinualizace hlavního technologického uzlu technologie syntézy polyfeny-lenoxidu - polymerace umožňuje kontinualizovat celou technologii jako celek.

Kaskáda reaktorů pro výrobu polyfenylenoxidu dle vynálezu se může skládat ze 4 až 6 členů, nejlépe stejné velikosti, přičemž člen, ve kterém dochází k precipitaci polyfenylenoxidu může být s výhodou zdvojen. Bylo totiž experimentálně nalezeno, že v tomto členu je největší tvorba nánosů a paralelní rezerva odstranění nutnost prostojů kaskády v důsledku rozpouštědlového čištění. Toto čištění se může omezit pouze na rezervní člen za chodu polymerace. Přívod kyslíku do členů kaskády je s výhodou paralelní a celá kaskáda pracuje za mírného přetlaku kyslíku, přetok z členu do následujícího členu samospádem. Pro reaktory v kaskádě, ve kterých je suspenze polyfenylenoxidu (druhá část ve směru toku), jsou přetokové spojovací trubky s výhodou vybaveny mechanickým čistícím zařízením, umožňujícím čištění přetoků za chodu polymerace. Všechny členy mají vybavení v horním víku malou odvzdušňovací armaturou proti hromadění inertu (dusíku) ve volném prostoru nad hladinou.

Je výhodné použití plášťovaných válcových stojatých reaktorů s klenutými dny vybavené z bezpečnostních důvodů míchadly se spodním pohonem. Meziplášťové prostory reaktorů jsou napojeny na regulované temperační okruhy. Pro první členy, pracující ve stacionárním stavu bez vyloučené suspenze polymeru v režimu vysoké reakční rychlosti jsou nejvýhodnější rychloběžná míchadla s axiálním výstupním tokem směřovaným ke dnu nádoby, například vrtulové s konstantním stoupáním šroubovice nebo šesti-, eventuelně třílopatkové s rovnými šikmo skloněnými lopatkami, ve všech případech s narážkami na vnitřních stěnách reaktorů. V této fázi reakce je totiž nejdůležitější zajištění přestupu tepla a hmoty (dispergace kyslíku) a homogenizace teplotního a koncentračního podle vsádky.

Ve členu, kde při stacionárním režimu dochází k precipitaci polyfenylenoxidu je pro míchání kritériem limitování smykových napětí u míchadla pro získání dobře filtrovatelné suspenze, udržení suspenze polymeru ve vznosu a bránění úsadám na vnitřních plochách zařízení.

V posledních členech kaskády se úloha míchání koncentruje hlavně na udržení suspenze ve vznosu. Pro členy, které v ustáleném stavu jsou naplněny suspenzí polyfenylenoxidu, jsou nejvýhodnější výše uvedená rychloběžná míchadla s axiálním výstupním tokem směřovaným ke dnu nádoby, avšak bez narážek na vnitřních stěnách reaktorů.

Kaskáda reaktorů má být napojena na soustavu nejméně čtyř dávkovacích čerpadel (s nutnou rezervou), nejlépe na multikomponentní dávkovací stroj. Do prvního členu kaskády jsou separátně vedeny ze zásobníků:

- a) proud roztoku monomeru (2,6-xylenolu) v polymeračním mediu
- b) proud katalytických komponent v polymeračním mediu
- c) poruchová rezerva

Je přirozeně možné u dvou a vícesložkových katalytických systémů vést jednotlivé komponenty do prvního členu zvlášť.

Do výstupní potrubní části za posledním členem kaskády bude dávkován

d) proud stop-činidla, případně ředěný polymeračním médiem.

Proudy a) b) c) d) musí vyhovovat molárním poměrem účinných látek polymeračnímu předpisu i výsledné koncentraci těchto komponent v reakční směsi, případně musí být zachováno složení polymeračního media. Poměr zádrže systému ve stacionárním stavu (při nastaveném režimu míchání v každém členu) k celkové rychlosti dávkování nástřiku (proudy a) b)) dává střední dobu zdrže, která spolu s koncentračními poměry účinných reakčních komponent a reakční teplotou určuje výslednou molekulovou hmotnost polyfenylenoxidu. Žádoucí váhové molekulové hmotnosti produktu leží v rozmezí 50 000 až 60 000.

Vynález osvětlí následující příklady.

Příklad 1

Do pětičlenné kaskády míchaných reaktorů, která vyhovuje zásadám uvedeným v obecné části, jsou při aeraci čistým kyslíkem při 35 °C s použitím polymeračního media azeotropické směsi etanol-benzen dávkovány roztoky 2,6-xylenolu, dihydrátu chloridu měďnatého a morfolinu tak, aby výsledná koncentrace v reakční směsi byla: 100 g 2,6-xylenolu/l, 1,5 g dihydrátu chloridu měďnatého, 20 g morfolinu/l a 2,035 g dietanolaminu/l jako stop-činidla. dávkovaného do výstupu z kaskády reaktorů a rychlost dávkování taková, aby střední doba zdrže činila 35 minut. Obdržíme produkt polyfenylenoxid o hmotnostní molekulové hmotnosti 50 000 s výtěžností mezi 91 až 93 % (podle čistoty monomeru).

Příklad 2

Do šestičlenné kaskády míchaných reaktorů jsou při 50 °C za aerace čistým kyslíkem s použitím polymeračního media azeotrop etanol-benzen dávkovány roztoky reakčních komponent tak, aby výsledná koncentrace směsi byla: 100 g 2,6-xylenolu/l, 0,85 g dihydrátu chloridu měďnatého, 20 g morfolinu/l, 0,658 g kyseliny octové/l (stop-činidlo dávkované do výstupu z 6 členu) a rychlost dávkování taková, aby střední doba zdrže činila 35 minut. Obdržíme produkt o hmotnostní molekulové hmotnosti 60 000 s výtěžností mezi 92 až 94 %.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob kontinuální výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolů v přítomnosti katalytických komplexů kovů s aminy v kaskádě míchaných reaktorů vyznačený tím, že reakčním médiem je směs polárních a nepochárních rozpouštědel, ve kterých je polyfenylenoxid jen omezeně rozpustný a v kaskádě aspoň tří míchaných reaktorů s rozdílným režimem míchání zajišťuje míchání v prvních členech kaskády optimální aeraci reakční směsi, ve středních členech kaskády vypadávání polymerních částic a v posledních členech kaskády jejich růst.