

6C. Epoxide additiereacties - Alkoxylaat carbonaat polymeren

Chemie

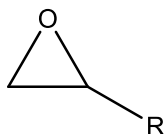
✓ Inleiding

Alkoxylaat carbonaat copolymeren worden verkregen door een reactie van een alkyleenoxide (een epoxide-groep bevattende verbinding) een CO₂ molecuul of een carbonzuur houdende molecuul of een anhydride houdend molecuul, met een reactief waterstof atoom bevattende verbinding. Voorbeelden van een alkyleenoxide zijn ethyleenoxide en propyleenoxide, voorbeelden van (carbon)zuur houdende moleculen zijn melkzuur en azijnzuur, voorbeelden van anhydride houdende moleculen zijn maleinezuur anhydride en adenosine triphosphate (ATP).

De reacties vinden plaats in apparatuur die geütiliseerd zijn om alkoxylatie reacties uit te voeren (dedicated reactoren), waarbij bovenbenoemde additieven ingebouwd kunnen worden.

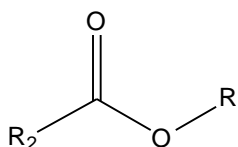
✓ Reactievergelijkingen

Structuurformule alkyleenoxide:



R = H (EO) of CH₃ (PO)

Structuurformule carbonzuur:

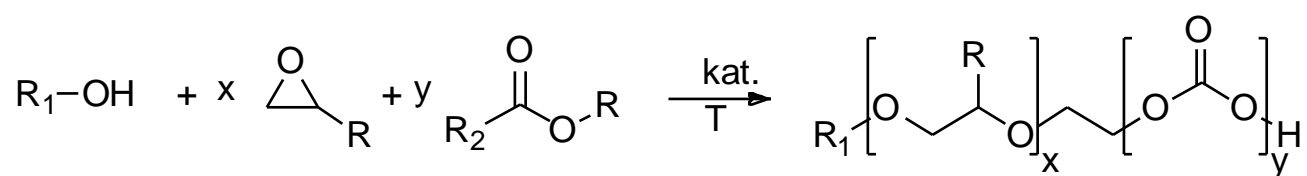


R = H of COCH₂R₂

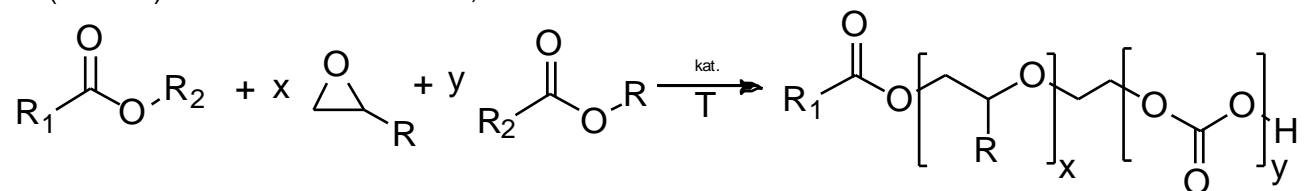
R₂ = alkyl of aromaat

Enkele voorkomende productgroepen met een reactief waterstof atoom welke met een alkyleenoxide en bovengenoemde additieven worden behandeld zijn:

- Alcoholen (waaronder alkylfenolen, alkylolamides en polyalkylfenol-formaldehyde condensaten, etc.)

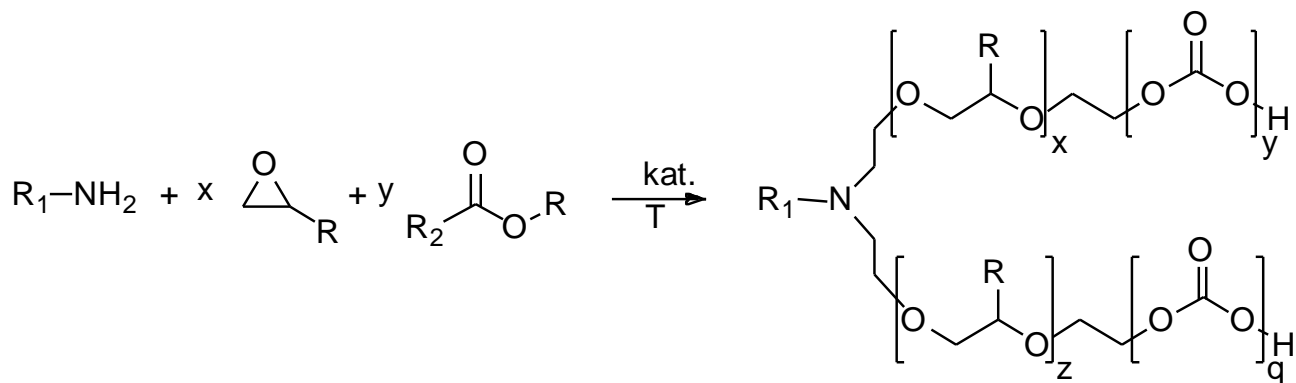


- (Carbon)zuren en esters hiervan, waaronder oliën en vetten



R₂ = H of alkyl

- Aminen:



De alkoxylatiereacties verlopen exotherm, het inbouwen van additieven is een endotherm proces. Het overall proces is exotherm. De volgorde waarin het additief wordt ingebouwd is over het algemeen random.

Ethyleenoxide heeft een polymerisatiewarmte ΔH_p van 92,1 kJ/mol.

✓ Grondstoffen

- De grondstoffen die worden gealkoxylerd zijn zeer divers. Voorbeelden uit deze groep zijn alcoholen, carbonzuren, esters en amines.
- Katalysatoren. Voorbeelden uit deze groep zijn metaal of metalen gebaseerde katalysatoren die samen of alleen de reactieactivatie energie verlagen of zeer specifieke fysieke producteigenschappen introduceren.
- Alkyleenoxiden. De belangrijkste en tevens ook in potentie de gevaarlijkste uit deze groep zijn ethyleenoxide en propyleenoxide.
- Additieven. Voorbeelden van in dit proces gebruikte additieven zijn: carbondioxide (CO₂) of een carbonzuur houdende molecuul of een anhyride houdend molecuul.
- Neutralisatiemiddelen. Afhankelijk van de ingezette katalysator kan dit een zuur of een base zijn. (een voorbeeld is azijnzuur)
- Oplosmiddelen. Deze worden ingezet als de grondstof en of het eindproduct 100%ig een te hoge viscositeit bezit. In de meeste gevallen zijn dit inerte hoog kokende organische oplosmiddelen. Een voorbeeld hiervan is ethyleen carbonaat.
- Overige additieven zoals reductoren, antioxidanten, bleekmiddelen, etc.

Proces

✓ Reactie condities

De reacties worden in gesloten reactoren batchgewijs uitgevoerd bij een temperatuur van max. 130°C en max. 15 barg, meestal onder invloed van katalysatoren. Waar mogelijk wordt in verband met de noodzaak tot reinigen van de apparatuur, campagnegewijs geproduceerd.

Voor de procesvoering wordt altijd de grondstof met het reactieve waterstofatoom voorgelegd. Als de reactie condities en het reactieprotocol daar om vragen wordt aansluitend het reactiemengsel geconditioneerd bij max. 190°C, m.b.v. doorleiden van stikstof en evt. onder vacuüm, met als doel een inert en waterarm of methanolarm startmateriaal. De katalysator of katalysatoren worden gedoseerd, al dan niet over tijd, waarbij gekozen kan worden om elders in de procesvoering nogmaals een katalysator of katalysatoren toe te voegen.

Daarna wordt een alkyleenoxide, al dan niet in combinatie met een of meer boven beschreven additieven gedoseerd. De reacties verlopen overall exotherm, waarbij koelwater en verwarmingsmethoden worden gebruikt om de juiste reactietemperatuur te handhaven. Ook kan de doseersnelheid van de alkyleenoxide en of de additieven worden aangepast om de reactiewarmte goed te kunnen blijven afvoeren. Na de reactie wordt, indien nodig, nog onder vacuüm gedestilleerd om eventuele rest alkyleenoxide, bijproducten, oplosmiddelen of overtollig additieven te verwijderen. Andere scheidingstechnieken, zoals filtratie, worden ook toegepast indien dit voor het product noodzakelijk is. Tijdens productwisselingen en ten behoeve van onderhoud worden schoonmaakprocedures toegepast.

✓ **Beveiligingssystemen**

In verband met opstelling in explosiegevaarlijk gebied is de apparatuur explosie veilig uitgevoerd. Procesparameters worden handmatig en/of elektronisch gecontroleerd. Tevens is het besturingssysteem uitgerust met interlocks.

Het productiesysteem is uitgevoerd met diverse mechanische overdrukbeveiligingen.

In verband met de giftigheid en reactiviteit van ethyleenoxide en propyleenoxide zijn bij de bereiding van alkoxylenen uitgebreide veiligheidsmaatregelen getroffen. De procesvoering is zodanig opgezet, dat altijd gestreven wordt naar een zo veilig mogelijke situatie.

De procesapparatuur is op vele punten intrinsiek beveiligd en voorzien van interlocks en alarmeringen. Indien alkoxyleringsreagentia of brandbare stoffen vrijkomen wordt, via een gasdetectie-systeem, alarm gegeven door middel van een akoestisch signaal en registrerende meters. Daarnaast wordt het gehele systeem automatisch in een veilige toestand gebracht.

✓ **Nevenstromen**

Als het vocht- of methanolgehalte van de in de reactor voorgelegde grondstof te hoog is kan er gekozen worden voor een destillatie om het gehalte te verlagen. Dit proces zal uitgevoerd worden voordat gestart wordt met alkoxylering, al dan niet onder invloed van additieven. Er ontstaat er een nevenstroom die grotendeels uit water of methanol bestaat.

✓ **Emissies naar lucht**

Bij de processtappen waarbij de ontluchting geopend is, worden de afgassen die in de reactor ontstaan middels een waterstraler gewassen. De afgassen die via het vacuümsysteem worden afgevoerd, worden middels de waterringpomp gewassen.

✓ **Emissies naar water**

Het destillatiewater en het schoonmaakwater worden geloosd op de afvalwaterzuiveringsinstallatie. Waar mogelijk wordt, om de hoeveelheid geproduceerd schoonmaakwater te reduceren, campagnegewijs geproduceerd.