



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209249
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/16

(22) Přihlášeno 26 06 79
(21) (PV 4404-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(75)
Autor vynálezu

NOSOVSKIJ JURIJ JEFIMOVIC, VIŠŇAKOV MICHAİL VLADIMIROVIC,
BARŠTEJN REMA SAMUJLOVIC, MOSKVA, ŠČERBAKOV VLADIMIR
SERGĚJEVIC, REUTOV, SVERDLIK VLADIMIR LVOVIC a MARTYNOV
STANISLAV FILIPOVIC, MOSKVA (SSSR)

(54) Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin

Vynález se týká způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin s molekulovou hmotností 600 až 8000 přeesterifikací dialkylesterů kyselin dikarboxylových glykoly. Reakční produkty slouží hlavně jako změkčovadla pro různé polymery, zejména pro polyvinylchlorid, nitrát celulosy, kaučuk. Používají se rovněž v kabelových plastech, při výrobě linolea, potrubí pohonných hmot v traktorech a automobilech, odolných proti oleji a benzínu, těsnění chladniček a podobně.

Způsoby výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin jsou známy (viz autorské osvědčení SSSR č. 311 930; B. W. Petuchov, hmoty pro polyesterová vlákna, Moskva, Goschimizdat, 1960, str. 19–22, 41–44). Podle známého způsobu se reakční složky, dialkylester kyseliny dikarboxylové a glykol vnášejí do reaktoru ve stechiometrickém poměru nebo za přebytku glykolu. Když se reakce provádí v přítomnosti přeesterifikačního katalyzátoru, tak se do reaktoru dává navíc katalyzátor, například octan zinečnatý a aktivní uhlí. Podle individuálních vlastností produktů a katalyzátoru se reakční směs zahřívá na teplotu 100 až 300 °C a tlak v reaktoru se udržuje v rozmezí 0,1 MPa absolutního tlaku až 665 Pa zbytkového tlaku. Přeesterifikace představuje vratný pochod, proto se alifatický jednomocný alkohol vznikající jako vedlejší reakční produkt, kontinuálně z reak-

toru addestilovává, aby se rovnováha posunula vpravo. Spolu se jmenovaným alkoholem se nezbytně odhání i glykol. Proto se destilát dělí v alkohol a glykol, alkohol se odebírá z reakce a glykol se do reakce vrací. Zmíněné dělení se provádí ve výplňové koloně umístěné na víku reaktoru. Nástavec kolony je naplněn Raschigovými kroužky, v horní části kolony je chladicí kondenzátor. Páry alifatického jednomocného alkoholu a glykolu se z reaktoru vedou do spodní části kolony. Alkoholové páry stoupají a kondenzují se v chladicím kondenzátoru. Část kondenzovaného alkoholu přichází z chladicího kondenzátoru jako kondenzát ke zkropení kolony, zatímco zbytek se ze systému odtahuje. Glykol se kontinuálně odebírá ze spodní části kolony a vede se zpět do reakce. Dělicí účinek kolony se kontroluje teplotou par na výstupu z kolony a reguluje se změnou rychlosti kondenzace. Tak například v případě výroby polyethyltereftalátu některým známým postupem vzniká jako vedlejší reakční produkt methanol, teplota v horní části výplňové rektifikační kolony se přitom udržuje v rozmezí 65 až 70 °C.

Známe způsoby výroby jmenovaných polyesterů mají značné nevýhody:

1. V míře, jak se reakce prohlubuje, mění se podstatně složení a množství par odháněných při

209249

přeesterifikaci. Na začátku reakce obsahují páry až 90 % glykolu a ke konci reakce asi 98 % alifatického jednomocného alkoholu. Obecně platný dělicí způsob je účinný pouze v úzkém rozmezí změny složení a množství dělené směsi. Jak je dále popsáno v příkladu 1, nezajišťuje proto tento dělicí způsob úplné rozdělení během reakce.

2. Oddestilovaný alifatický jednomocný alkohol (po rektifikaci výplňovou kolonou) obsahuje 4 až 6 % glykolu. Ztráta glykolu vede ke zvětšení spotřeby surovin a k narušení složení reakční směsi. Narušení složení reakční směsi často zcela znemožňuje výrobu kondicionálního produktu.

3. Glykol vedený zpět do reakční zóny obsahuje 15 až 20 % alifatického jednomocného alkoholu. Přítomnost alkoholu v reakční zóně brzdí přeesterifikační reakci a prodlužuje dobu přeesterifikace.

4. Důsledkem prodloužené reakční doby je zhoršená barva konečného produktu (až č. 30 stupnice Fe-Cu-Co) a zvýšené číslo kyselosti na 10 mg KOH/g.

5. Narušování složení reakční směsi ztrátami glykolu unášeného oddestilováváním alifatickým jednomocným alkoholem vede k tomu, že se vyrobí konečný produkt, jehož molekulová hmotnost je 1,5 až 3krát menší než je vypočteno a v důsledku toho má konečný produkt menší hodnotu hustoty a viskozity.

Účelem předloženého vynálezu je odstranění jmenovaných nevýhod.

Úkolem vynálezu je změnit ve způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin, spočívajícím v přeesterifikaci dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly, podmínky při dělení glykolu a alifatického jednomocného alkoholu vznikajícího při reakci, aby se zkrátila doba přeesterifikační reakce, snížila spotřeba surovin a zvýšila se kvalita konečného produktu.

Tento úkol se řeší tím, že se navrhuje způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku s glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, methylová skupina, n je 0 až 2, m je 0 až 2, g je 0 až 8 nebo $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, kde x je 1 až 10, při teplotě 100 až 300 °C za 0,1 MPa absolutního tlaku až 665 Pa zbytkového tlaku v přítomnosti přeesterifikačního katalyzátoru za kontinuální destilace směsi glykolu a alifatického jednomocného alkoholu vznikající během reakce, dělení rektifikací jmenovaných látek, odebrání alifatického jednomocného alkoholu z reakce a vrácení glykolu do reakce. Podle vynálezu se dělení směsi glykolu a alifatického jednomocného alkoholu provádí rektifikací ve dvou stupních. V prvním stupni se získá alifatický jednomocný alkohol a směs glykolu s jednomocným alifatickým alkoholem obsahující 60 až 95 % hmotnostních

glykolu, s výhodou 80 až 90 % hmotnostních. Jmenovaná směs se ve druhém stupni dělí v glykol a směs alifatického jednomocného alkoholu s glykolem obsahující 2 až 40 % hmotnostních glykolu, s výhodou 5 až 10 % hmotnostních a tato směs se vede zpět do prvního dělicího stupně.

Dělení ve druhém stupni se provádí za zahřívání glykolu na jeho teplotu varu nebo na teplotu, která leží nejvýše 20 °C pod teplotou varu glykolu.

Je dokázáno, že tento způsob dělení alifatického jednomocného alkoholu a glykolu umožňuje během celé přeesterifikační reakce odtahovat ze systému prakticky čistý alkohol a obsah alkoholu v glykolu vedeném zpět do reakce snížit na 3 až 5 %.

Je rovněž dokázáno, že způsob podle vynálezu se může navíc zlepšit, když se druhý dělicí stupeň provádí za zahřívání glykolu na teplotu varu nebo na teplotu, která je nejvýše o 20 °C pod teplotou varu glykolu. Obsah alkoholu v glykolu se přitom snižuje na 0 až 0,5 %, čímž se navíc snižuje reakční doba.

Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin podle vynálezu má tedy tyto výhody:

1. Je zajištěno úplné rozdělení alifatického jednomocného alkoholu a glykolu v průběhu celé reakce (viz příklad 1).

2. V oddestilovaném alkoholu není glykol prakticky obsažen, co umožňuje snížení ztrát glykolu o 6 až 12 %, popřípadě spotřeby surovin. Při podmínkách dělení známými způsoby je ztráta glykolu addestilovaným alkoholem 25 %.

3. Obsah alkoholu v glykolu vráceném do reakce se může snížit na rozsah 5 až 0 %. Obsah alkoholu v reakční směsi klesá a reakční doba se 1,2 až 2násobně zkracuje (viz příklad 1).

4. Poněvadž se reakční doba o 1,2 až dvojnásobek zkracuje a nenastává ztráta glykolu, může se color index zlepšit až na č. 2 podle stupnice Fe-Cu-Co a mohou se vyrábět konečné produkty s požadovanou molekulovou hmotností (600 až 8000) a s číslem kyselosti nejvýše 3 mg KOH/g.

Zařízení, ve kterém se způsob podle vynálezu může realizovat, sestává z periodicky nebo kontinuálně pracujícího reaktoru a z dělicího systému směsi glykolu a alifatického jednomocného alkoholu. Složení a množství směsi glykol-alkohol se při synthese při periodické přeesterifikační reakci mění a při kontinuální přeesterifikační reakci se udržuje konstantní.

Jako reaktor k provádění přeesterifikační reakce může sloužit libovolná esterifikační aparatura, například kotlík, vícedílný přístroj nebo kaskáda reaktorů. Dělicí systém je možno provést jako dvě za sebou spojené rektifikační kolony. Podmínky zkrápění v první koloně (první dělicí stupeň) se volí tak, aby se na horním konci kolony odebíral čistý alkohol a na spodním konci kolony aby se odebírala směs glykol-alkohol s obsahem 60 až 95 %, zejména 80 až 90 % glykolu.

Čistý alkohol oddestilovaný v první rektifikační

koloně se z reakce odtahuje a směs glykol-alkohol s obsahem 60 až 95 % glykolu se přivádí do druhé rektifikační kolony (druhý dělicí stupeň). Druhá kolona pracuje tím způsobem, že se ze spodní části kolony odebírá čistý glykol a na horním konci kolony se oddestilovávají páry směsi alkohol-glykol s obsahem 2 až 40 %, zejména 65 až 10 % glykolu. Čistý glykol se vede zpět do přeesterifikační reakce, zatímco směs alkohol-glykol s obsahem 2 až 40 % glykolu se vede do první rektifikační kolony.

Jak bylo dříve uvedeno, je účelné provádět dělení v druhé rektifikační koloně při zahřívání glykolu ve spodní části kolony na teplotu varu nebo na teplotu, která je nejvýše 20 °C pod teplotou varu glykolu. Tím se může obsah alkoholu v glykolu vedeném zpět do přeesterifikační reakce snížit na 0,5 až 0 % a tím zkrátit dobu synthesy.

Dělení se také může uskutečnit v jedné rektifikační koloně, přičemž směs par glykolu a alifatického jednomocného alkoholu se přivádí do místa dělicího kolonu na dvě zóny a jeho poloha se řídí druhem alkoholu a glykolu a provozními podmínkami kolony. Přiváděcí místo par se volí pokusně tak, že se jim rektifikační kolona dělí ve dvě zóny. Horní zóna pracuje při tom jako první dělicí stupeň a spodní zóna jako druhý dělicí stupeň. V prvním dělicím stupni (horní zóna kolony) se dělí surová směs par v alkohol, který se na hlavě kolony odtahuje, a směs glykol-alkohol s obsahem 60 až 95 %, zejména 80 až 90 % glykolu. Jmenovaná směs, která představuje kapalnou fázi, přichází kontinuálně do druhého dělicího stupně (do spodní zóny kolony), tím že odtéká kolonou směrem dolů. Ve druhém stupni se jmenovaná směs dělí v glykol a směs alkohol-glykol s obsahem 2 až 40 %, zejména 5 až 10 % glykolu. Glykol se kontinuálně odebírá ze spodní části kolony a vrací se do přeesterifikační reakce. Směs alkohol-glykol s obsahem 2 až 40 % glykolu, která představuje parní fázi, přichází kontinuálně do prvního dělicího stupně (do horní zóny kolony). Pokusně je dokázáno, že přiváděcí místo pro směs par alkoholu s glykolem dělí kolonu ve výškovém směru v horní a dolní zónu v poměru 2 : 1 až 5 : 1.

Dělí-li se směs glykol-alkohol v jedné rektifikační koloně, je účelné zahřívání glykolu na spodní části kolony na teplotu varu nebo na teplotu, která je nejvýše o 20 °C pod teplotou varu glykolu.

Jako rektifikační kolony se nejlépe hodí výplňové kolony nebo patrové kolony opatřené přehříváči.

Při způsobu podle vynálezu je možno používat jako výchozí dialkylestery dikarboxylových kyselin různé estery alifatických a aromatických kyselin, například kyselin adipové, sebakové, ftalové a alifatických jednomocných alkoholů, například methanolu, butanolu. Jako glykoly se mohou používat například ethylenglykol, diethylenglykol, 1,2-propylenglykol. Jako katalyzátory se mohou používat libovolné přeesterifikační katalyzátory, jako tetra-butoxytitan, octan zinečnatý, n-dibutylcindikapryl-

lát, aktivní uhlí, směs octan zinečnatý-aktivní uhlí, směs n-dibutylcindikaprylát-aktivní uhlí.

K lepšímu porozumění vynálezu se uvádějí dále příklady konkrétního provedení.

Příklad 1

V periodicky pracujícím zařízení obsahujícím kotlík obsahu 10 litrů s míchadlem, vyhřívací a chladicí plášť a dělicí systém sestávající ze dvou rektifikačních kolon, se získá propylenglykol-adipát přeesterifikační dibutyladipátu propylenglykolem v přítomnosti katalytického systému octan zinečnatý-aktivní uhlí.

Do reaktoru se vnese 6200 g dibutyladipátu, 1500 g propylenglykolu, 21 g octanu zinečnatého, 42 g aktivního uhlí. Reakce se provádí při teplotě 200 °C za tlaku 26 600 Pa. Páry butylalkoholu a propylenglykolu vznikající při synthese, přicházejí do prvního dělicího stupně, který tvoří rektifikační výplňová kolona průměru 50 mm a výšky 1000 mm, přičemž rektifikační výplňová kolona je naplněna keramickými Raschigovými kroužky rozměru 8 × 8 × 2 mm a je opatřena chladicím kondenzátorem, jehož výměnná plocha tepla je 0,5 m², kotlíkem obsahu 0,5 litru a destilační předlohou obsahu 2 litry. Směs jmenovaných par se dělí v butylalkohol, který se na hlavě kolony odtahuje, kondenzuje v chladicím kondenzátoru a shromažďuje se v destilační předloze, a ve směs propylenglykolu s butylalkoholem, která se ze spodní části kolony vede do druhého dělicího stupně. Teplota se udržuje v hlavě kolony na 84 °C a ve spodní části kolony na 135 °C. V oddestilovaném alkoholu není propylenglykol prokazatelný. Obsah propylenglykolu ve směsi přicházející do druhého dělicího stupně je 80 %.

Ve druhém dělicím stupni, který tvoří rektifikační výplňová kolona průměru 50 mm a výšky 500 mm, přičemž výplňová kolona je naplněna Raschigovými kroužky rozměrů 8 × 8 × 2 mm a je vybavena kotlíkem obsahu 0,5 litru, se směs přicházející z prvního dělicího stupně dělí v propylenglykol, který ze spodní části kolony odtéká přes vyrovnávací komoru do reaktoru, a směs butylalkohol-glykol, která se z hlavy kolony vede do prvního dělicího stupně. Teplota se udržuje v hlavě kolony na 110 °C a ve spodní části kolony na 145 °C. Propylenglykol, který se vrací do reaktoru, obsahuje 5 % butylalkoholu a obsah propylenglykolu ve směsi vedené do prvního dělicího stupně je 20 %.

Přeesterifikační reakce se ukončí, když reakční směs má hydroxylové číslo 0,3 %. Reakční doba je 360 min.

Pro srovnání se provede stejná synthesa známou technologií. Dělení par směsi propylenglykol-butylalkohol se při tom provádí v rektifikační výplňové koloně, umístěné na víku reaktoru. Kolona má průměr 50 mm a výšku 1500 mm, je naplněna Raschigovými kroužky rozměrů 8 × 8 × 2 mm a opatřena chladicím kondenzátorem, jehož výměnná plocha tepla je 0,5 m² a destilační předlo-

209249

hou obsahu 2 litry. Jmenovaná směs par propylenglykolu a butylalkoholu se přivádí do spodní části kolony. Páry butylalkoholu stoupají a kondenzují v chladicím kondenzátoru. Z chladicího kondenzátoru se část kondenzátu vede do kolony, tím že se teplota v hlavě kolony udržuje na 84 °C a odtahuje zbylý alkohol ze systému. Propylenglykol se kontinuálně odebírá ze spodní části kolony a vrací se do reakce. Čas potřebný k dosažení hydroxylového čísla 0,3 % je v tomto případě 480 min. Oddestilovaný butylalkohol obsahuje 6 % propylenglykolu. Obsah butylalkoholu v propylenglykolu přiváděném do reaktoru činí 20 %.

Ke kvalitativnímu zhodnocení polyesterů získaných známým způsobem podle vynálezu byly odebrány vzorky produktů a kvalitativně analyzovány. Výsledky analýz jsou uvedené v tabulce.

Tabulka

Hodnoty	Známy způsob	Způsob podle vynálezu
Color index podle stupnice Fe-Cu-Co	č. 10	č. 3
Hydroxylové číslo, %	0,3	0,3
Molekulová hmotnost	700	1 500
Viskozita při 25 °C, mPa . s	6,05	2,93

Příklad 2

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polypropylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu propylenglykolem v přítomnosti katalytického systému octan zinečnatý-aktivní uhlí.

Do reaktoru se dá 6200 g dibutyladipátu, 1500 g propylenglykolu, 21 g octanu zinečnatého, 42 g aktivního uhlí. Reakce se provádí při teplotě 200 °C za tlaku 26 600 Pa.

Dělení plynné směsi propylenglykolu a butylalkoholu po opuštění reaktoru, se provádí analogicky příkladu 1. V butylalkoholu oddestilovaném v prvním dělicím stupni nebyl prokázán propylenglykol. Obsah propylenglykolu ve směsi vedené do druhého dělicího stupně je 85 %. Teplota v hlavě kolony v první rektifikační koloně se udržuje na 84 °C a ve spodní části kolony na 138 °C.

Ve druhém dělicím stupni se směs přicházející po prvním dělicím stupni dělí v propylenglykol, který přes vyrovnávací komoru odtéká do reaktoru, a ve směs butylalkohol-propylenglykol, která se z hlavy kolony vede do prvního dělicího stupně. Druhý dělicí stupeň se uskutečňuje za zahřívání propylenglykolu v kotlíku rektifikační kolony na teplotu varu (149 °C/26 600 Pa), přičemž se teplota hlavy kolony udržuje na 120 °C. Propylenglykol přiváděný do reaktoru neobsahuje butylalkohol. Obsah propylenu ve směsi vedené do prvního stupně dělení je 40 %.

Přeesterifikace se ukončí, když reakční směs dosáhne hydroxylového čísla 0,3 %. Reakční doba činí 240 min.

Získá se polyester s následujícími hodnotami:

Color index podle stupnice Fe-Cu-Co je č. 2,5, molekulová hmotnost 1500, viskozita při 25 °C 800 mPa . s, číslo kyselosti 2,35 mg KOH/g.

Příklad 3

V zařízení popsaném v příkladu 1 se přeesterifikací dibutylsebakátu diethylenglykolem získá polydiethylenglykolsebakát v přítomnosti katylytického systému n-dibutylcindikaprylát-aktivní uhlí.

Do reaktoru se dá 6200 g dibutylsebakátu, 1800 g diethylenglykolu, 4,95 g n-dibutylcindikaprylátu a 135 g aktivního uhlí. Reakce se provádí při teplotě 200 °C a tlaku 665 Pa.

Dělení par směsi diethylenglykol-butylalkohol, která opouští reaktor, se provádí analogicky příkladu 1. V butylalkoholu oddestilovaném v prvním dělicím stupni není diethylenglykol prokázán. Obsah diethylenglykolu ve směsi vedené do druhého dělicího stupně je 60 %. Teplota v hlavě kolony první rektifikační kolony se udržuje při 20 °C a ve spodní části kolony 78 °C.

Ve druhém dělicím stupni se dělí směs přicházející po prvním dělicím stupni v diethylenglykol a v butylalkohol-diethylenglykol. Dělení se provádí za zahřívání diethylenglykolu ve spodní části rektifikační kolony na teplotu 100 °C, která leží 20 °C pod teplotou varu diethylenglykolu (120 °C/665 Pa), přičemž se teplota v hlavě kolony udržuje na 45 °C. Diethylenglykol přiváděný do reaktoru obsahuje 0,5 % butylalkoholu. Obsah diethylenglykolu ve směsi, která přichází do prvního stupně dělení je 20 %.

Přeesterifikace se ukončí, když reakční směs dosáhne hydroxylového čísla 0,3 %. Reakční doba je 280 min.

Získá se polyester s následujícími hodnotami: C. i. podle stupnice Fe-Cu-Co činí č. 2, molekulová hmotnost 2000, viskozita při 25 °C 1500 mPa . s, číslo kyselosti 2,55 mg KOH/kg.

Příklad 4

V zařízení popsaném v příkladu 1 se přeesterifikací dimethylftalátu ethylenglykolem v přítomnosti tetrabutoxytitanu jako katalyzátoru získá polyethylenglykolftalát.

Do reaktoru se dá 6200 g dimethylftalátu, 2300 g ethylenglykolu, 8,05 g tetrabutoxytitanu. Reakce se provádí při teplotě 300 °C za absolutního tlaku 0,1 MPa.

Dělení parní směsi ethylenglykol-methylalkohol, která opouští reaktor, se uskuteční analogicky příkladu 1. Teplota v hlavě kolony první rektifikační kolony se udržuje při 68 °C a teplota spodní části kolony při 135 °C. Teplota v hlavě kolony druhé rektifikační kolony je 120 °C a teplota spodní části kolony 142 °C.

Obsah ethylenglykolu v methylalkoholu oddestilovaném v prvním dělicím stupni je 0,05 %. Směs přicházející do druhého dělicího stupně obsahuje 95 % ethylenglykolu. Obsah methylalkoholu v ethylenglykolu, který se vrací do reaktoru, je 3 %.

Směs, která se vede do prvního dělicího stupně, obsahuje 2 % ethylenglykolu.

Přeesterifikace se ukončí po 360 min. Získá se polyester s následujícími hodnotami: C. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 3, molekulová hmotnost 600, viskozita při 25 °C 180 mPa . s.

Příklad 5

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polypropylenglykolesebakát přeesterifikací dibutylsebakátu propylenglykolem v přítomnosti octanu zinečnatého jako katalyzátoru.

Do reaktoru se vnese 6200 g dibutylsebakátu, 1150 g propylenglykolu a 19,5 g octanu zinečnatého. Reakce probíhá při teplotě 100 °C za tlaku 665 Pa.

Dělení směsi par propylenglykolu a butylalkoholu, která opouští reaktor, se provádí analogicky příkladu 1. Butylalkohol oddestilovaný v prvním dělicím stupni neobsahuje žádný propylenglykol. Obsah propylenglykolu směsi přicházející do druhého dělicího stupně je 75 %. Teplota v hlavě kolony první rektifikační kolony se udržuje na 20 °C a teplota ve spodní části kolony na 48 °C.

Ve druhém dělicím stupni se dělí v propylenglykol a směs butylalkohol-propylenglykol směs přicházející po prvním dělicím stupni. Dělení se provádí za zahřívání propylenglykolu ve spodní části rektifikační kolony na teplotu 59 °C, která je o 10 °C nižší než teplota varu (69 °C/665 Pa), přičemž teplota v hlavě kolony se udržuje na 34 °C. Propylenglykol přiváděný do reaktoru obsahuje 0,5 % butylalkoholu. Směs přicházející do prvního dělicího stupně obsahuje 35 % propylenglykolu.

Přeesterifikace se ukončí po 400 min. Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 2,5, molekulová hmotnost 600, viskozita při 25 °C 150 mPa . s.

Příklad 6

V periodicky pracujícím zařízením obsahujícím 10 l velký kotlík s míchadlem, vyhřívací a chladicí plášť a rektifikační kolonu, se získá polydiethylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu diethylenglykolem v přítomnosti katalytického systému n-dibutylcindikaprylát-aktivní uhlí.

Do reaktoru se dá 5800 g dibutyladipátu, 2400 g diethylenglykolu, 5,15 g n-dibutylcindikaprylátu, 145 g aktivního uhlí. Reakce se provádí při teplotě 250 °C za tlaku 3325 Pa. Páry butylalkoholu a diethylenglykolu vznikající během synthese, proudí k dělení do rektifikační kolony průměru 50 mm a výšky 1200 mm, která je naplněna keramickými Raschigovými kroužky 8 × 8 × 2 mm a je vybavena destilačním kotlíkem obsahu 0,5 litru, chladicím kondenzátorem, jehož výměnná plocha tepla je 0,5 m² a 2 litrovou destilační předlohou. Směs jmenovaných par se přivádí do místa dělicího rektifikační kolony na dvě zóny a jeho poloha se volí pokusně. Přitom pracuje horní zóna jako první dělicí stupeň a spodní zóna jako druhý dělicí stupeň. Poměr výšek mezi horní a spodní zónou kolony činí 2 : 1. V prvním dělicím stupni (horní zóna kolony) se dělí výchozí směs par v butylalkohol, který kondenzuje v chladicím kondenzátoru a shromažďuje se v destilační předloze (diethylenglykol není v alkoholu prokazatelný), a ve směs diethylenglykolu s butylalkoholem s obsahem 90 % diethylenglykolu. Teplota v hlavě kolony se při tom udržuje na 46 °C. Jmenovaná směs, která obsahuje 90 % glykolu a představuje kapalnou fázi, přichází do druhého dělicího stupně (do spodní zóny kolony) kontinuálně tím, že kolonou protéká směrem dolů. Ve druhém dělicím stupni se jmenovaná směs dělí v diethylenglykol a směs butylalkohol-diethylenglykol s obsahem 10 % diethylenglykolu. Dělení v tomto stupni se provádí za zahřívání diethylenglykolu v kotlíku kolony na jeho teplotu varu (152 °C/3325 Pa). Diethylenglykol se ze spodní části kolony kontinuálně odtahuje a vede se zpět do přeesterifikační reakce. Diethylenglykol obsahuje 0,05 % butylalkoholu. Výše uvedená směs butylalkohol-diethylenglykol s obsahem 10 % diethylenglykolu, která představuje parní fázi, se kontinuálně vrací do prvního dělicího stupně (do horní zóny kolony).

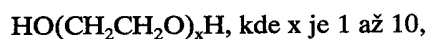
Přeesterifikace se ukončí po 520 min. Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 3, molekulová hmotnost 3000, číslo kyselosti 3 mg KOH/g, viskozita při 25 °C 30 000 mPa . s.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku s glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, methylová skupina, n je 0 až 2, m je 0 až 2, g je 0 až 8 nebo



při teplotě 100 až 300 °C za 0,1 MPa absolutního tlaku až 665 Pa zbytkového tlaku v přítomnosti přeesterifikačního katalyzátoru za kontinuální destilace směsi glykolu a alifatického jednomocného alkoholu vznikající během reakce, dělení rektifikační jmenovaných látek, odebrání alifatického jednomocného alkoholu z reakce a vracení glykolu do reakce, vyznačený tím, že se dělení směsi glykolu a alifatického jednomocného alkoholu provádí rektifikací ve dvou stupních, přičemž se v prvním stupni získá alifatický jednomocný alkohol a směs glykolu s jednomocným alifatickým alkoholem

obsahující 60 až 95 % hmotnostních glykolu, s výhodou 80 až 90 % hmotnostních, jmenovaná směs se ve druhém stupni dělí v glykol a směs alifatického jednomocného alkoholu s glykolem obsahující 2 až 40 % hmotnostních glykolu, s výhodou 5 až 10 % hmotnostních a tato směs se vede zpět do prvního dělicího stupně.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím že se dělení ve druhém stupni provádí za zahřívání glykolu na jeho teplotu varu nebo na teplotu, která leží nejvýše 20 °C pod teplotou varu glykolu.