



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262090
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 68/02

(22) Přihlášeno 15 05 87

(21) (PV 3514-87.D)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

TOMAN JAROMÍR ing. CSc., TOMOLA LIBOR ing.,
ŽMOLIL PŘEMYSL ing., PARDUBICE

(54) Způsob izolace přebytečného allylalkoholu při výrobě bis-allylkarbonátů polyglykolů

1

2

Řešení se týká způsobu izolace přebytečného allylalkoholu při výrobě bis-allylkarbonátů polyglykolů, připravených reakcí přebytku allylalkoholu s bischlormravenčanem příslušného glykolu v přítomnosti vodných koncentrovaných alkalických hydroxidů, při kterém se přebytečný allylalkohol izoluje z vodných fází rektifikací ve formě azeotropu, vysolením uhličitánem draselným v množství 5 až 50 % hmot., částečně odvodněný allylalkohol se rektifikačně absolutizuje a přední podíl azeotropu se znovu vysoluje. Získá se bezvodý allylalkohol prostý chlóru pro opětné použití v procesu.

Vynález se týká způsobu izolace přebytečného allylalkoholu při výrobě bis-allylkarbonátů polyglykolů obecného vzorce



kde

X je alkylén s 1 až 10 atomy C, popřípadě oxasubstituovaný, symetrický či nesymetrický.

Těchto látek se používá jako monomerů pro výrobu lehčených náhrad skla. Z polyglykolů lze užít širokou paletu, například ethylenglykol, propylenglykoly, butandiolů či jejich polymery apod. Nejběžnějším je bis-allyldiethylenglykolkarbonát.

Je známo větší množství prací popisujících přípravu monomerů tohoto typu. Pouze v jednom případě jsou však uváděny údaje o recyklaci allylalkoholu, který je z odpadních vod izolován ve formě azeotropu s 25 % vody a přímo použit v reakci.

Nedostatek uvedeného postupu spočívá v tom, že výtěžnost produktu klesá s rostoucím obsahem vody v reakční směsi. Protože se allylalkoholu užívá značný přebytek, cca 25 %, znamená to zředění užívaného roztoku hydroxidu o cca 5 %. To však již nelze kompenzovat zvýšením jeho vstupní koncentrace, neboť by docházelo k zatuhávání roztoku. Toto zředění znamená ztrátu výtěžku zhruba několika procent. Při diskontinuální výrobě to znamená nasazovat allylalkohol ze dvou odměrek, jedné pro bezvodý, druhé pro regenerovaný allylalkohol, nebo před každou operací provádět analýzu vody a podle toho upravovat násadu.

Uvedené nedostatky by bylo možné odstranit absolutizací regenerovaného allylalkoholu. K tomu jsou z literatury známy metody azeotropní destilace s toxickým benzenem nebo obtížně dostupným diallyletherem. Protože tyto absolutizační metody jsou vhodné spíše pro velkoproduční výrobu, byla hledána jiná, jednodušší metoda.

Nyní byl nalezen způsob izolace přebytečného allylalkoholu při výrobě bis-allylkarbonátů polyglykolů obecného vzorce



kde

X je alkylén s 1 až 10 atomy C, popřípadě oxasubstituovaný, symetrický nebo nesymetrický, reakcí přebytku allylalkoholu s bischlormravenčanem příslušného glykolu v přítomnosti vodných koncentrovaných alkalických hydroxidů, který je předmětem tohoto vynálezu a jehož podstata spočívá v tom, že se přebytečný allylalkohol izoluje z vodných fází rektifikací ve formě azeotropní směsi, která se vysoluje přidávkou uhlíčitanu draselného v množství 5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 15 až 25 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost azeotropní

směsi, získaný allylalkohol se rektifikačně absolutizuje, a přední podíl azeotropní směsi se podrobí opětovnému vysolení.

Vynález vychází z poznatku, že z azeotropní směsi s obsahem cca 28 % vody lze část vody odstranit vysolením s uhlíčitánem draselným, čímž obsah vody klesne na 5 až 10 procent. To jsou již hodnoty výrazně pod obsahem vody v azeotropní směsi a díky dostatečně rozdílným teplotám varu mezi azeotropní směsí allylalkohol-voda a allylalkohol je pak možno získat část bezvodého allylalkoholu. Přední podíly azeotropní směsi z rektifikace pak recyklují opět do vysolování, vodná fáze odchází spolu s ostatními vodami na destilaci k opětovnému získání azeotropní směsi. S ohledem na nízké potřebné množství uhlíčitanu draselného, cca 20 procent hmotnostních a nízké množství regenerovaného alkoholu z pohledu celkové výše výroby, je spotřeba materiálu a zasolení odpadních vod nevýznamné. Zvláště se zvýšená zasolenost jeví nevýznamná vůči množství solí z vlastní výroby, které je zhruba 20 až 30 krát vyšší.

Předložený postup dle vynálezu přináší značné zjednodušení postupu i výrobního zařízení, výhody čehož vystupují do popředí, zvláště při nízké výrobě diskontinuálním postupem.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu je dále uveden příklad provedení.

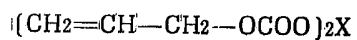
Do míchaného reaktoru o objemu 250 l se předloží 3,8 kg organické fáze ze stripování, 70 l allylalkoholu a 97,7 kg bischlormravenčanu diethylenglykolu. Směs se ochladí na 5 °C a za míchání se dává cca 45 % roztok hydroxidu sodného tak rychle, jak lze odvést reakční teplo. Množství hydroxidu je závislé na podmínkách reakce s požadavkem úplného doreagování chlormravenčanu. Spotřeba při 5 °C je cca 89,5 kg. Po dokončení reakce se reakční směs ředí roztokem 1,1 kg citrónové kyseliny ve 111 l pracích vod z extrakce. Získá se surový produkt, který je veden do extrakce a vodná fáze, cca 160 l, obsahující 7,2 % allylalkoholu.

Surový produkt je spolu s vodnou fází po stripování čerpán do pulsační extrakční kolony. Vypraný je odváděn ke stripování, prací voda je užívána k ředění reakční směsi.

Vodné roztoky, obsahující allylalkohol jsou rektifikovány na náplňových kolonách, čímž se získá 17 kg azeotropní směsi. K ní se přidává 3,4 kg uhlíčitanu draselného a směs se míchá do jeho rozpuštění. Vodná fáze je oddělena, vrácena k vodám po zředění reakční směsi. Organická fáze je opět rektifikována na náplňové koloně. Získá se 5 kg azeotropní směsi, která je užita v příští operaci vysolování a 8,6 kg allylalkoholu s obsahem pod 0,2 % vody. Regenerát neobsahuje kovalentně vázaný chlor, takže je přímo použitelný v další kondenzaci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace přebytečného allylalkoholu při výrobě bis-allylkarbonátů polyglykolů obecného vzorce



kde

X je alkylén s 1 až 10 atomy C, popřípadě oxasubstituovaný, symetrický nebo nesymetrický, reakcí přebytku allylalkoholu s bis-chlormravenčanem příslušného glykolu v

přítomnosti vodných koncentrovaných alkalických hydroxidů vyznačený tím, že se přebytečný allylalkohol izoluje z vodných fází rektifikací ve formě azeotropní směsi, která se vysoluje přidavkem uhličitanu draselného v množství 5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 15 až 25 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost azeotropní směsi, získaný allylalkohol se rektifikačně absolutizuje, a přední podíl azeotropní směsi se podrobí opětovnému vysolení.