



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 362

(21) PV 3382-87.M
(22) Přihlášeno 12 05 87

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 22.6.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/96

(75)
Autor vynálezu

TOMAN JAROMÍR ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob čištění surového bis-allyldiethylenglykol-karbonátu

(57) Surový bis-allyldiethylenglykol-karbonát s obsahem oligomerů a méně těkavých nečistot se čistí destilací ve vakuu 10 až 200 hPa v přítomnosti vodní páry v poměru 0,2 : 20 k surovému produktu při teplotě 80 až 180 °C. Pro dosažení tekutosti zbytkových podílů je možné použít netěkavých přísad, tyto zbytky rozpouštějících jako například polyethylenglykoly nebo zbytek produktu po předchozím stripování.

Vynález se týká způsobu čištění surového bis-allyl-dietylglykolkarbonátu, obsahujícího oligomery a méně těkavé nečistoty, destilací.

Tato látka se užívá jako monomer pro výrobu lehčených náhrad skla. Je publikováno větší množství prací popisujících přípravu uvedeného monomeru a to nejčastěji fosgenací dietylglykolu a následnou reakcí vzniklého bis-chlormravenčanu dietylglykolu s allylalkoholem v přítomnosti base. Další, technicky reálné metody spočívají na reesterifikaci dimetylkarbonátu allylalkoholem a další reesterifikací diallylkarbonátu dietylglykolem, poslední z možností je katalyzovaná reakce dietylglykolu, allylchloridu a uhličitánových iontů pod tlakem. Ve všech těchto případech vzniká produkt 2 až 15 % oligomerů a dalších méně těkavých látek vedle určitého podílu těkavých, snadno odstranitelných nečistot. Méně těkavé nečistoty mohou být v závislosti na jejich množství a užití produktu buď v něm ponechány, nebo je nutno je odstranit. Principiálně je možné užití prakticky jedině destilace s tím, že méně těkavé složky zůstanou v destilačním zbytku.

Prostá destilace ve vakuu vyšším než 2,5 hPa s bodem varu 162 °C je navrhována k čištění produktu ve starších pracích. Protože však při takovéto destilaci nastává do značné míry oligomerace produktu, až ze 45 %, byly výrobní postupy dopracovány tak, aby poskytovaly produkt s minimálním obsahem méně těkavých látek. Nedaří se však režimem reakce po odstranění vodorozpustných a těkavých podílů dosáhnout obsahu žádané látky v produktu nad 95 až 97 %, což je pro některé účely nedostatečné.

Z toho důvodu se projevila snaha o zlepšení podmínek vakuové destilace tak, aby se minimalizovalo množství termicky vzniklých méně těkavých látek. K tomu byla navržena filmová odparka, která zahrívá prakticky jen momentálně destilující množství látky. Nevýhodou však bylo, že žylé vysoce

viskózní oligomery zůstávaly na stěnách odparky a rychle zhoršovaly přestup tepla. Tento problém byl vyřešen užitím přísady netěkavé látky, která tyto viskózní zbytky rozpouští a s nimi odtéká. Osvědčil se polyetylenglykol v množství cca 10 % vůči nasazovanému monomeru. Jiná možnost je nedestilovat úplně.

Bis-allyldietylenglykol-karbonát je běžným způsobem čištěn tak, že po vyprání vodorozpustných podílů jsou těkavé nečistoty odstraněny stripováním vodní parou ve vakuu. Bylo zjištěno, že intenzita stripování prakticky nezávisí na tlaku v rozsahu 15 až 150 kPa a je i poměrně málo závislá na množství vodní páry, resp. při dosažení stavu, kdy jsou již těkavé látky odstraněny, zvyšováním množství páry stoupá obsah produktu v destilátu jen pomalu. S ohledem na zajištění maximálního styku vodní páry s monomerem, je odstraňování těkavých podílů prováděno v kontinuálně pracující protiproudé koloně, pára postupuje zdola, stripovaný monomer natéká shora.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že skutečnost pomalého vzrůstu obsahu produktu v destilátu při zvyšování množství páry platí pouze do teploty 90 °C, kdy nastává prudký nárůst destilujícího množství bis-allyldietylenglykol-karbonátu. Tento poznatek byl využit pro způsob čištění bis-allyldietylenglykol-karbonátu destilací, který je předmětem vynálezu a jehož podstata spočívá v tom, že se surový produkt destiluje ve vakuu 10 až 200 hPa, s výhodou 60 hPa v přítomnosti vodní páry v poměru 0,2 : 20 k surovému produktu při teplotě 80 až 180 °C, s výhodou 150 °C a za případného přídavku netěkavých látek, například polyetylenglykolu nebo zbytku bis-allyldietylenglykol-karbonátu po předchozím stripování.

Teploty jsou pro destilaci podle vynálezu z hlediska termické polymerace podstatně příznivější, z energetického hlediska je však destilace nákladnější. Destilace podle vynálezu se výhodně provádí kontinuálně protiproudě.

Jistou nevýhodou tohoto uspořádání je poměrně nízká separační účinnost, což je však společný problém destilací ze stejného filmu proti klasické rektifikaci. Problém může být

částečně řešen tak, že se takto fungující destilace s vodní parou užije jako ochuzovací část kontinuální kolony a aparatura se doplní obohacovací částí a děličem refluxu. Jako reflux se užije jen vrstva destilujícího produktu. Účinnost však ani takto nedosahuje účinnosti běžné destilace, navíc roste energetická náročnost. Metoda se tedy hodí spíše pro odstranění prakticky netěkavých polymerů, ne látek s řádově podobnou těkavostí. Aby se dosáhlo tekutosti zbytkových podílů, je možno užít netěkavých přísad tyto zbytky rozpouštějících, např. polyetylenglykolů.

Pokud se týče podmínek destilace podle vynálezu, je možno užít tlaku s výhodou 40 až 100 hPa, poměr pára : produkt s výhodou 0,5 až 4 a teploty s výhodou 95 až 130 °C.

Po kondenzaci destilátu, oddělení organické fáze a vysušení, například stripováním dusíkem ve vakuu, se získá produkt, neobsahující netěkavé podíly. Z hlediska celé výroby je možno provést buď nejprve odstranění těkavých podílů a následně destilaci podle předmětu vynálezu, nebo lze postupovat obráceně.

Význam destilace tímto způsobem je v možnosti jednoduchého provedení s minimálními investičními nároky, nevýhody, které byly výše uvedeny, nevystupují při menší tonáži do popředí. Kvalita získaného produktu je řádově vyšší než konvenční destilací, pohybuje se nad 99,5 %.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

V destilační aparatuře je stripován surový produkt s obsahem 96 % bis-allyletylenglykolkarbonátu po předchozím odstripování těkavých podílů. Nátok 100 g/h produktu, pára 400 g/h, teplota teplonosného média 100 °C, tlak 55 hPa. Získá se destilát, ze kterého se po separaci vody a vysušením získá 70 g/h produktu 99,5 %, obsahujícího podle TLC jen stopy netěkavých podílů. Po 200 hod. nepřetržitého provozu nedošlo k zalepení destilačním zbytkem.

Příklad 2

V destilační aparatuře podle obr. 1 je stripován produkt s obsahem 82 %, obsahující 5,1 % diallylkarbonátu a 3,0 % allylalkoholu. Nátok 70 g/h, pára 300 g/h, teplota 130 °C, tlak 110 hPa. Získá se destilát, ze kterého se po separaci vody a odstranění těkavých podílů stripováním za běžných podmínek získá 56 g/h produktu 99 %ního. Zbytek je velmi viskózní kapalina, jen obtížně vytékající z kolony. Po 1 hodině provozu bylo nutno snížit prosazení aparatury na 1/2, kdy ještě zbytek stačil odtékat. Výhodnějším řešením bylo přidat 15 % polyetylenglykolu 2000, přičemž nátok produktu byl zachován na 70 g/h. Po 300 h nepřetržitého provozu nedošlo k zalepení destilačním zbytkem, výtěžnost klesla jen o 0,5 % na 97,5 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob čištění surového bis-allyldiethylenglykolkarbonátu destilací, vyznačený tím, že se surový produkt destiluje ve vakuu 10 až 200 hPa, s výhodou 60 hPa, v přítomnosti vodní páry v poměru 0,2 : 20 k surovému produktu při teplotě 80 až 180 °C, s výhodou 150 °C, a za případného přidavku netěkavých látek, například polyetylenglykolu nebo zbytku bis-allyldiethylenglykolkarbonátu po předchozím stripování.