

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

142971

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 12 02 /P. 247648/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 16

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Int. Cl.⁴ C07C 69/80
C07C 67/56

Twórcy wynalazku: Hanna Trzmielawska, Zbigniew Sadiłowski, Eugeniusz Sługocki,
Czesław Masal, Marek Lewicki, Krzysztof Budzyński,
Bogdan Zarychta, Stefan Fuks, Zygmunt Dobber,
Wacław Białek

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe "Kędzierzyn",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ESTRÓW KWASU FTAŁOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu ftałowego, zwłaszcza ftałanu dwuoktylowego, o oporności właściwej zwiększonej do wartości powyżej $2 \cdot 10^9$ $\Omega \cdot m$ w temperaturze 20°C.

Ester kwasu ftałowego otrzymany w reakcji bezwodnika kwasu ftałowego lub kwasu ftałowego z alkoholem alifatycznym, w obecności katalizatora, poddaje się oczyszczaniu poprzez neutralizację 2-3% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, mycie wodą i oddestylowanie nadmiarowego alkoholu, następnie rafinacji za pomocą np. wodorotlenku wapnia, w temperaturze 100-250°C /polski opis patentowy nr 101 578/. Tak otrzymany ester zawiera jeszcze szereg zanieczyszczeń takich jak: związki nienasycone, elektrolity, wpływające na obniżenie wartości parametru oporności właściwej. Na oporność właściwą estru wpływają głównie zanieczyszczenia w postaci jonów wodorowych, sodowych, ftałowo-oktylowych i ftałowych /Przem.Chem. 1978, 57, 21/.

Znane są następujące metody oczyszczania estrów ftałowych, mające na celu podwyższenie ich oporności właściwej takie jak: wielokrotne mycie wodą, sorpcja zanieczyszczeń na węglu aktywnym lub silnie kwaśnym kationicie. Metody te nie zapewniają usunięcia wszystkich różnorodnych pod względem fizyko-chemicznym zanieczyszczeń występujących w estrach ftałowych a wpływających na wartość oporności właściwej. Niewielkie ilości zanieczyszczeń, które nie dają się usunąć za pomocą dotychczas znanych sposobów oczyszczania, znacznie obniżają wartość oporności właściwej gotowego produktu nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu z wartościami teoretycznie możliwymi do osiągnięcia.

Ftałan dwuoktylowy oczyszczony za pomocą dotychczas znanych metod, nawet wyprodukowany ze specjalnie oczyszczonych surowców, posiada oporność właściwą około $2 \cdot 10^8$ $\Omega \cdot m$ w temperaturze 20°C. Wartość ta jest niższa od wymaganej przez przemysł elektrotechniczny i znacznie niższa, niż jest to możliwe do osiągnięcia sposobem według wynalazku.

W trakcie badań nieoczekiwanie stwierdzono, że dopiero łączne działanie mieszaniny gazu obojętnego i tlenu oraz odpowiedniego stałego sorbentu na ester ftałowy daje pożądany

efekt, to znaczy podnosi oporność właściwą estru powyżej wartości $2 \cdot 10^9$ om.m w temperaturze 20°C .

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego o zwiększonej oporności właściwej.

Sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego według wynalazku polega na tym, że ester ftalowy otrzymany w reakcji bezwodnika kwasu ftalowego lub kwasu ftalowego z alkoholem alifatycznym, w obecności katalizatora, neutralizuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, przemycia wodą pozbawioną soli mineralnych a po oddzieleniu nadmiarowego alkoholu, poddaje się równocześnie działaniu fazy gazowej zawierającej gaz obojętny i tlen oraz odpowiedniego stałego sorbentu w ilości powyżej 0,005 % wagowych w stosunku do estru, w temperaturze powyżej 40°C . Istotnym jest aby stały sorbent posiadał odpowiednią strukturę porowatą tj. powierzchnię właściwą nie mniejszą jak $100 \text{ m}^2/\text{g}$ i średni promień porów powyżej 2,5 nm. Stosowany sorbent winien posiadać centra aktywne o charakterze kwaśnym. Zawartość tlenu w fazie gazowej nie może być mniejsza jak 5 % objętościowych. Jedynie w powyższym układzie zachodzi szybko proces destrukcji i usuwania zanieczyszczeń odpowiedzialnych za oporność właściwą estrów ftalowych, ponieważ w temperaturze powyżej 40°C następuje rozkład związków nienasyconych, które wraz z gazem są częściowo wyprowadzane ze środowiska reakcji, a częściowo wraz z jonowymi zanieczyszczeniami usuwane na stałym sorbencie.

Następujące przykłady wyjaśniają istotę wynalazku:

P r z y k ł a d I - porównawczy. Reaktor o pojemności 5 dm^3 /model aparatu przemysłowego/ wyposażony w mieszadło mechaniczne, węzownicę grzejącą i bełkotkę gazową, napełniono 4 dm^3 ftalanu dwuoktylowego o oporności właściwej $3,1 \cdot 10^7$ om.m w 20°C . Układ ogrzano do temperatury 65°C i przy ciągłej pracy mieszadła przepuszczano przez ciecz tlen z szybkością $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ przez 20 min, a potem azot z szybkością $60 \text{ dm}^3/\text{h}$ przez 30 min. Równocześnie z azotem dodano do reaktora 20 g/tj. 0,49 % wagowych w stosunku do estru/ żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej $385 \text{ m}^2/\text{g}$ i o średnim promieniu porów 4,0 nm. Po oddzieleniu żelu, schłodzeniu estru do temperatury 20°C zmierzono jego oporność właściwą, która wynosiła $3 \cdot 10^8$ om.m.

P r z y k ł a d II. W temperaturze jak w przykładzie I przeprowadzono oczyszczanie ftalanu dwuoktylowego w następujący sposób. Do 4 dm^3 estru o oporności właściwej $3,1 \cdot 10^7$ om.m w 20°C ogrzanego do temperatury 85°C wprowadzono 10 g/tj. 0,25 % wagowych w stosunku do estru/ żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej $385 \text{ m}^2/\text{g}$ i średnim promieniu porów 4,0 nm i równocześnie przepuszczano mieszaninę gazową zawierającą 95 % azotu i 5 % tlenu z szybkością $60 \text{ dm}^3/\text{h}$ w ciągu 30 min. Po oddzieleniu żelu i schłodzeniu estru do temperatury 20°C zmierzono jego oporność właściwą, która wynosiła $5 \cdot 10^9$ om.m.

P r z y k ł a d III - porównawczy. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadzono 4 dm^3 ftalanu dwuoktylowego o oporności właściwej $3,1 \times 10^7$ om x m w 20°C , ogrzano do temperatury 80°C , dodano 20 g /tj. 0,49 % wagowych w stosunku do estru/ węgle aktywne o powierzchni właściwej $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ i średnim promieniu porów równym 1,5 nm i równocześnie przepuszczano azot z 5,8 % tlenu z szybkością $65 \text{ dm}^3/\text{h}$ przez 60 min. Po oddzieleniu węgla aktywnego i chłodzeniu estru do temperatury 20°C zmierzono jego oporność właściwą, która wynosiła $1,8 \times 10^8$ om x m.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora technicznego o pojemności 15 m^3 załadowano 12 m^3 ftalanu dwuoktylowego o oporności właściwej $3,1 \times 10^7$ om x m. Po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury 60°C wprowadzono 700 g/ tj. 0,0058 % wagowych w stosunku do estru/ żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej $385 \text{ m}^2/\text{g}$ i średnim promieniu porów 4,0 nm i równocześnie przepuszczano mieszaninę gazową zawierającą 95 % azotu i 5 % tlenu z szybkością $200 \text{ m}^3/\text{h}$ w ciągu trzech godzin. Po schłodzeniu estru do temperatury 20°C i przepuszczeniu przez pręgę filtracyjną zmierzono jego oporność właściwą, która wynosiła $2,1 \times 10^9$ om x m.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego, a zwłaszcza ftalanu dwuoktylu, poprzez estryfikację bezwiednika ftalowego lub kwasu ftalowego alkoholem alifatycznym w obecności katalizatora, a następnie neutralizację i mycie otrzymanego estru, z n a m i e n n y t y m, że ester poddaje się równocześnie działaniu fazy gazowej zawierającej gaz obojętny i tlen oraz stałego sorbentu w ilości powyżej 0,005 % wagowych w stosunku do stosowanego estru, w temperaturze powyżej 40°C, przy czym stały sorbent posiada powierzchnię właściwą nie mniejszą niż 100 m²/g i średni promień porów powyżej 2,5 nm.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stężenie tlenu w fazie gazowej jest nie mniejsze niż 5 % objętościowych.