



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 130

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 08 83
(21) PV 6200-83

(51) Int. Cl.³

C 07 C 69/80 ✓

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 08 87

(75)
Autor vynálezu

PRŮŠA ZBYNĚK ing., ROŽNOV POD RADHOŠTĚM,
MALÍK MILOŠ ing.,
KRUPÍČKA JOSEF ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54)

Způsob přípravy esterů kyseliny ftalové

Vynález se týká způsobu přípravy esterů kyseliny ftalové s alkoholy, obsahující 7 nebo více atomů uhlíku, za přítomnosti katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, při kterém se esterifikace provádí s přebytkem alkoholu, s jeho následným odstraněním vakuovou destilací a stripováním vodní parou, s odvodněním esteru za vakua a s filtračním oddělením katalyzátoru pro jeho opětné použití v dalším výrobním cyklu. Jeho podstatou je, že se esterifikace vede jen do čísla kyselosti pod 3,0 mg KOH/g esterifikační směsi a že se po zahájení stripování přidá vodný roztok alkalického hydroxidu v množství 0,01 až 0,5 % hmotnostních bezvodého NaOH vztaženo na celkové množství esteru.

Vynález se týká způsobu přípravy esterů kyseliny ftalové s alkoholy, obsahujícími 7 nebo více atomů uhlíku, za přítomnosti katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, při kterém se esterifikace provádí s přebytkem alkoholu, s jeho následným odstraněním vakuovou destilací a stripováním vodní parou, s odvodněním esteru za vakua a s filtračním oddělením katalyzátoru pro jeho opětové použití v dalším výrobním cyklu.

K přípravě organických esterů se nejčastěji používají jako katalyzátory esterifikačního procesu organické sloučeniny titanu. Mezi nejužívanější katalyzátory tohoto druhu patří sloučeniny typu $\text{Ti}(\text{OR})_4$, jako je např. tetra(2-etylhexyl)titanát či tetra(n-butyl)titanát (US patent č. 3 209 021). Použití těchto katalyzátorů umožňuje provedení esterifikace v dostatečně krátké době, je však podmíněno několikanásobným vypíráním katalyzátoru z esteru. Odstranění vypírání katalyzátoru z esteru umožňuje příprava ftalátů za přítomnosti hlinitanového katalyzátoru, např. podle ČS AO č. 175 612, nevýhodou je však prodloužení esterifikační doby. Zkrácení esterifikační doby přináší použití esterifikačního katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ podle ČS AO č. 214 216 a 214 550, kdy se esterifikace provádí do čísla kyselosti 0,30 mg KOH/g esterifikační směsi, načež se odstraní přebytečná esterifikační složka vakuovou destilací a stripováním vodní parou, katalyzátor se nakonec odfiltruje a použije v dalším výrobním cyklu. Přes významná zlepšení zůstává tento výrobní postup energeticky náročný, celková délka jednoho pracovního cyklu je stále poměrně dlouhá a zejména operaci, sloužící k odstranění přebytečného alkoholu ze surového esteru, se nedaří zvládnout v dostatečně krátkém čase. Stripování surového esteru vodní parou je často nutno prodloužit na 2 až 3 hodiny, aby bylo dosaženo předepsaných hodnot čísla kyselosti a odpařivosti vyrobeného esteru.

Zlepšení dosavadního stavu přináší využití způsobu přípravy esterů kyseliny ftalové podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se esterifikace vede jen do čísla kyselosti ^{3,0} 3,0 mg KOH/g esterifikační směsi a že se po zahájení stripování přidá vodný roztok alkalického hydroxidu v množství 0,01 až 0,5 % hmotnostních bezvodého NaOH vztaženo na celkové množství surového esteru. Výhodné je použití 40 % vodného roztoku hydroxidu sodného v množství 0,1 % hmotnostních bezvodého NaOH vztaženo na celkové množství surového esteru.

Z laboratorních i provozních poznatků vyplynulo, že přidávek malého množství vodného roztoku hydroxidu sodného ihned po zahájení stripování umožňuje nejenom ukončit příkon tepla pro vlastní esterifikaci a přejít k vakuovému oddestilování přebytečného alkoholu již při hodnotě čísla kyselosti ³ 3 mg KOH/g esterifikační směsi, ale rovněž podstatně zkrátit stripovací dobu. Přídavkem louhu v kombinaci se stripovací parou okamžitě hydrolyzuje katalyzátorový komplex, což přináší jednak okamžité výrazné snížení čísla kyselosti, jednak částečnou regeneraci titanátového katalyzátoru s pozitivním vlivem při jeho použití v dalších výrobních cyklech. Přínosem způsobu přípravy esterů kyseliny ftalové podle vynálezu je tedy zkrácení výrobního cyklu, snížení energetické náročnosti výroby a zvýšení aktivity i životnosti katalyzátoru.

Následující příklady přinášejí srovnání způsobu výroby ftalátových změkčovadel podle dosavadního způsobu (příklad 1 a 3) se způsobem přípravy esterů kyseliny ftalové podle vynálezu (příklad 2 a 4) v praktickém provedení.

Příklad 1

Navážka 943 g 2-etylhexanolu, 370 g ftalanhydridu, 21 g suspenze katalyzátoru na bázi $TiO_2 \cdot xH_2O$ s 1 g křemelinou a 1 g karborafinu byla předložena do esterifikační baňky, načež byla po dobu 2,5 hodiny prováděna esterifikace s konečnou teplotou 220 °C. Po uvedené době, kdy hodnota čísla kyselosti činila 1,23 mg KOH/g esterifikační směsi, byl zastaven příkon tepla a zahájilo se odstraňování přebytečného 2-etylhexanolu, nejprve vakuovou

destilací, následně stripováním vodní parou. Celá tato operace trvala 2,5 hodiny. Po vysušení esteru za vakua a odfiltrování katalyzátoru bylo získáno 890 g di(2-etylhexyl)ftalátu, který měl následující parametry:

číslo kyselosti : 0,08 mg KOH/g esteru
odpařivost (160 °C, 2 hod.) : 0,46 %

Příklad 2

Pro esterifikaci byly použity stejné navážky jako v příkladě 1, esterifikace byla prováděna po dobu 2,3 hodiny s konečnou teplotou 220 °C, kdy hodnota čísla kyselosti činila 2,78 mg KOH/g esterifikační směsi. Příkon tepla byl odstaven a přebytečný alkohol byl po dobu 0,5 hodiny odstraňován vakuovou destilací. Následovalo stripování vodní parou, přičemž po jeho zahájení bylo přidáno do proudu stripovací páry 2,23 g 40 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Po 0,5 hodiny bylo stripování ukončeno, za vakua ester vysušen a katalyzátor odfiltrován. Bylo získáno 890,3 g di(2-etylhexyl)ftalátu s následujícími vlastnostmi:

číslo kyselosti : 0,01 mg KOH/g esteru
odpařivost (160 °C, 2 hod.) : 0,40 %

Příklad 3

Směs lineárních alkoholů C₇ až C₉ v množství 910,7 g, 370 g ftalanhydridu, 20,9 g suspenze katalyzátoru na bázi TiO₂·xH₂O s 1 g karborafinu a 1 g křemeliny bylo předloženo do esterifikační baňky a esterifikace byla vedena po dobu 2,5 hodiny do teploty 220 °C, kdy při čísle kyselosti 1,38 mg KOH/g esterifikační směsi byl odstaven příkon tepla. Přebytek směsi alkoholů byl odstraňován vakuovou destilací a následně stripováním vodní parou po dobu 2,5 hodiny, načež byl ester za vakua vysušen a oddělen filtrací od katalyzátoru. Bylo získáno celkem 927,1 g esteru s hodnotou čísla kyselosti 0,09 mg KOH/g a s odpařivostí 0,48 % (160 °C, 2 hod.).

Příklad 4

Do esterifikační baňky byla navážena násada podle příkladu 3. Esterifikace byla vedena do teploty 220 °C po dobu 2,25 hodiny, kdy hodnota čísla kyselosti činila 2,92 mg KOH/g esterifikační směsi, a příkon tepla byl zastaven. Přebytek směsi alkoholů byl

po dobu 0,5 hodiny odstraňován vakuovou destilací a následně stripováním vodní parou, přičemž ihned po zahájení stripování bylo přidáno 2,32 g 40 % vodného roztoku NaOH do proudu stripovací páry. Po 0,5 hodiny bylo stripování ukončeno, ester za vakuu vysušen a odfiltrován katalyzátor. Výtěžek esteru činil 927,5 g s hodnotou čísla kyselosti 0,02 mg KOH/g esteru a s odpařivostí 0,43 % (160 °C, 2 hod.).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

236 130

Způsob přípravy esterů kyseliny ftalové s alkoholy, obsahujícími 7 nebo více atomů uhlíku, za přítomnosti katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, při kterém se esterifikace provádí s přebytkem alkoholu, s jeho následným odstraněním vakuovou destilací a strippingem vodní parou, s odvodněním esteru za vakua a s filtračním oddělením katalyzátoru pro jeho opětné použití v dalším výrobním cyklu, vyznačující se tím, že se vlastní esterifikace vede do čísla kyselosti 3,0 mg KOH/g esterifikační směsi a že se po zahájení strippingu přidá vodný roztok alkalického hydroxidu v množství 0,01 až 0,5 % hmotnostních bezvodého NaOH vztaženo na celkové množství surového esteru, s výhodou 40 % vodný roztok hydroxidu sodného v množství 0,1 % hmotnostních bezvodého NaOH vztaženo na celkové množství surového esteru.