



**Patent dodatkowy
do patentu**

Zgłoszono: 23.III.1962 (P 98 554)

Pierwszeństwo: 08.V.1961

Opublikowano: 22.VI.1965

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

UKD

64/CC

Właściciel patentu: Les Usines de Melle, Melle (Francja)

Sposób wytwarzania estrów o wysokiej temperaturze wrzenia

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów o wysokiej temperaturze wrzenia, stosowanych głównie jako plastyfikatory i produkty smarownicze. Estry te wytwarza się z kwasów aromatycznych lub alifatycznych, takich jak kwas ftalowy, adypinowy, azelainowy, sebacynowy itd. i pierwszorzędowych alkoholi, o co najmniej 4 atomach węgla w cząsteczce. Mogą to być alkohole alifatyczne (korzystnie o 6 atomach węgla, np. alkohole heksylowy, oktylowy itd.) lub alkohole cykliczne, jak cykloheksanol lub metylocykloheksanol, lub alkohole aralifatyczne, np. alkohol benzylowy, bądź alkohole heterocykliczne jak alkohol tetrahydrofurfurylowy.

Wynalazek nie dotyczy sposobu wytwarzania estrów alkoholi o niskim ciężarze cząsteczkowym, gdyż sposób ten nie jest wówczas tak korzystny, jak w przypadku stosowania alkoholi o wyższym ciężarze cząsteczkowym i w konsekwencji o wyższej temperaturze wrzenia.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów z monokwasów o długich łańcuchach, takich jak kwas stearynowy lub kwas oleinowy i wyżej zdefiniowanych alkoholi.

W celu osiągnięcia prawie całkowitego zestryfikowania stosuje się nadmiar alkoholu w stosunku do kwasu, przy czym nadmiar ten wynosi na ogół 10 — 20% molowych.

2

Oddzielenie nieprzereagowanego alkoholu, znajdującego się w surowym estrze prowadzi się na ogół przez odpędzanie alkoholu z parą wodną.

Zużycie pary potrzebnej do odpędzenia alkoholu zależy od rodzaju alkoholu, sposobu oddzielania, ciągłego lub okresowego i pożądanego stopnia usunięcia alkoholu. Obecność małych ilości alkoholu w otrzymanym estrze warunkuje zawartość w nim substancji lotnych, można tę zawartość oznaczyć przez określenie OH. Na ogół wymagana jest zawartość alkoholi rzędu 5 — 10 milimoli na kg estru.

Stwierdzono, że odpędzanie z parą wodną alkoholu o wysokim ciężarze cząsteczkowym, znajdującego się w surowym estrze można znacznie ułatwić przez stosowanie ciśnienia wyższego od atmosferycznego, wynoszącego 0,5 — 8 ata, korzystnie 0,5 — 4 ata. W tych warunkach osiąga się usunięcie alkoholu przy znacznym zmniejszeniu zużycia pary, a w konsekwencji rozmiarów urządzeń stosowanych w tym celu, ponieważ tworzące się pod zwiększonym ciśnieniem heteroazeotropy są bogatsze w alkohol, niż heteroazeotropy, które tworzą się przy destylacji pod zwykłym ciśnieniem, a zatem potrzebna jest mniejsza ilość pary wodnej do wydzielenia alkoholu.

Znaczne korzyści z wynalazku osiąga się przy stosowaniu w procesie estryfikacji wszystkich alkoholi, lecz największe, gdy stosowany alkohol ma

wysoką temperaturę wrzenia. A więc w przypadku alkoholu heksoowego zmniejszenie zużycia pary jest słabe, lecz staje się znaczniejsze przy stosowaniu alkoholu oktylowego (izooktylowego lub etyloheksoowego) i bardzo znaczne dla alkoholu decyloвого i alkoholi o wyższym ciężarze cząsteczkowym.

Sposób według wynalazku nie wymaga specjalnej aparatury ciśnieniowej. Wystarczy ogrzać dostatecznie reaktor i pozwolić aby żądane ciśnienie ustaliło się samo, regulując je wypuszczaniem par z kolumny. Takie postępowanie jest oczywiście bardziej ekonomiczne od stosowania kosztownych urządzeń próżniowych niezbędnych w dotychczas znanych sposobach.

Dodatkowa korzyść z destylacji pod ciśnieniem polega na tym, że z powodu ciśnienia, temperatura par przechodzących z kolumny odpędzającej alkohol jest wyższa od 100°C; można więc wykorzystać ciepło tych par dla ogrzewania, które prowadzi się zwykle parą o niskim ciśnieniu.

To wykorzystanie ciepła można osiągać w różny sposób np. przez pośrednią wymianę termiczną z tymi parami uzyskując parę wodną o niższym ciśnieniu, którą następnie stosuje się do innych celów ogrzewniczych lub przez wymianę bezpośrednią w urządzeniach ogrzewniczych, zastępując parę zwykle do tego stosowaną.

Wynika z tego, że odzyskiwanie ciepła jest łatwiejsze, jeżeli odpędzanie alkoholu prowadzi się w sposób ciągły.

Naturalnie najbardziej pożądane jest odzyskiwanie ciepła w urządzeniu do wytwarzania ciężkich estrów.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. Ftalan oktylu. Produkt, z którego należy usunąć alkohol, zawiera alkohol oktylowy w nadmiarze, wynoszącym 10% molowych. Oddzielanie prowadzi się w sposób ciągły w kolumnie destylacyjnej. Należy doprowadzić do podstawy tej kolumny 2,5 kg pary na 1 kg ftalanu, żeby otrzymać ftalan zawierający mniej niż 5 milimoli alkoholu na kg.

Prowadząc operację według wynalazku, pod ciśnieniem 2 ata, zużycie pary przy otrzymywaniu ftalanu o wyżej podanej jakości wynosi nie więcej niż 1,5 kg na 1 kg ftalanu, co stanowi oszczędność 1 kg pary na 1 kg traktowanego ftalanu.

Z drugiej strony inne części urządzenia zużywają w sumie 1,4 kg pary na 1 kg ftalanu, para ta jest dostarczana do części grzejnych, w których temperatura wynosi 100 — 105°C.

W przypadku, gdy destylację prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, para wychodzi z głowicy kolumny o temperaturze 98 — 100°C, wymiana cieplna nie jest możliwa w częściach grzejnych innych części urządzenia. Przeciwnie, w przypad-

ku, gdy proces prowadzi się pod ciśnieniem 2 ata temperatura par w głowicy kolumny wynosi 125°C, co pozwala na użytkowanie jej do ogrzewania innych części urządzenia, których temperatura wynosi 100 — 105°C.

Dzięki temu odzyskiwaniu ciepła dodatkowa oszczędność wynosi 1,4 kg pary na 1 kg ftalanu. W sumie w stosunku do sposobu prowadzonego pod ciśnieniem atmosferycznym oszczędność wynosi 2,4 kg pary na 1 kg ftalanu.

Oprócz tego, część kolumny, w której następuje oddzielenie alkoholu sposobem według wynalazku może być zmniejszona o 40%.

Pod ciśnieniem 3 ata, zużycie potrzebnej pary jest nie większe od 1,6 kg na kilogram ftalanu, daje więc dodatkową oszczędność 0,2 kg w stosunku do poprzedniego przypadku.

Dalsze zwiększanie ciśnienia jest nie wskazane, ze względu na ryzyko hydrolizy ftalanu w temperaturze bardzo podwyższonej.

Stosowanie sposobu według wynalazku w wytwarzaniu adypinianu, sebacynianu i azeilanu oktylu, biorąc ogólnie wszystkich ciężkich estrów oktylowych daje te same korzyści jak przy ftalanie oktylu, przy czym warunki odpędzania alkoholu z parą są określane przez właściwości alkoholu, a nie tylko wytworzonego estru.

Przykład II. Ftalan dodecyłu, o zawartości nieprzereagowanego alkoholu dodecyłowego w ilości 10% molowych.

W celu oddzielenia pod ciśnieniem atmosferycznym i pozostawienia w otrzymanym ftalanie maksymalnie 5 milimoli alkoholu potrzebne jest zużycie 8 kg pary na 1 kg ftalanu.

Pod ciśnieniem 3 ata, zużycie pary jest nie większe od 3,5 kg pary na 1 kg ftalanu, stanowi to oszczędność 4,5 kg pary na 1 kg ftalanu.

Poza tym z możliwości wykorzystania odzyskanego ciepła w innych częściach urządzenia destylacyjnego, może być zrealizowana dodatkowa oszczędność 1,5 kg co stanowi razem oszczędność 6 kg.

W przypadku wytwarzania innych estrów decyłowych uzyskuje się podobną oszczędność zużycia pary przy prowadzeniu analogicznego procesu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów o wysokiej temperaturze wrzenia przez reakcję kwasów alifatycznych lub aromatycznych z alkoholami pierwszorzędowymi, o co najmniej 4 atomach węgla w cząsteczce, przy zastosowaniu nadmiaru alkoholu i odpędzenie z parą wodną nieprzereagowanego alkoholu, znajdującego się w surowym estrze, **znamienny tym**, że oddzielanie alkoholu prowadzi się pod ciśnieniem 0,5 — 8 ata, korzystnie 0,5 — 4 ata.