

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68 503

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,14

Zgłoszono: 08.II.1968 (P. 125 130)

Pierwszeństwo: 09.II.1967 Francja

MKP C07c 67/06

Opublikowano: 29.XII.1973



Współtwórcy wynalazku: Paul Biarnais, Gillert Sitaud

Właściciel patentu: Melle-Bezons S. A., Bezons (Francja)

Sposób oczyszczania trudnolotnych estrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania trudnolotnych estrów o wysokich temperaturach wrzenia, zwłaszcza nadających się do użytku jako plastyfikatory lub smary. Sposób ten dotyczy oczyszczania głównie estrów powstających przez działanie kwasów zwłaszcza dwuzasadowych aromatycznych lub alifatycznych takich jak kwas ftalowy, adypinowy, sebacynowy, azelainowy itd. lub bezwodników tych kwasów na alifatyczne alkohole jednowodorotlenowe pierwszorzędowe lub drugorzędowe, np. butanol, dekanol lub wyższe alkohole na przykład trójdekanol, cykliczne jednowodorotlenowe np. cykloheksanol, jednowodorotlenowe aromatyczne np. alkohol benzylowy, jednowodorotlenowe heterocykliczne np. tetrahydrofurfurylowy.

Wiadomo, że w celu wytworzenia trudnolotnych estrów estryfikuje się kwas lub jego bezwodnik nadmiarem 10–20% alkoholu w celu całkowitego przereagowania reagentu kwasowego. Po estryfikacji zubożeniu się surowy ester wolny od kompleksowych produktów ubocznych powstałych w czasie katalizy i przemycia wodą, dla uwolnienia od soli wytworzonych podczas neutralizacji. Nadmiar alkoholu usuwa się według dwóch metod klasycznych bądź przez destylację próżniową, bądź przez destylację z parą wodną. W przypadku destylacji próżniowej stosuje się zwykle ciśnienie rzędu 0,05–1 mm Hg, a to w celu uniknięcia częściowego rozkładu estru pod wpływem wysokich temperatur, co pociąga za sobą zwiększenie kwa-

2

sowości, zabarwienie, zawartość substancji lotnych i pojawienie się zapachu.

Tak np. ftalan dwubutyłowy zakwasza się począwszy od temperatury 135–140°C a ftalan dwu-2-etylo-heksylowy/ począwszy od temperatury 160–170°C niezbędnym więc jest stosowanie w czasie destylacji pierwszego wymienionego wyżej związku próżnię niższą lub równą 0,5 mm Hg, a w czasie destylacji drugiego związku próżnię niższą lub równą 0,1 mm Hg. W praktyce prowadzi się tę destylację w próżni trochę słabszej rzędu około 1 mm Hg, pod warunkiem prowadzenia destylacji metodą ciągłą w aparacie, w którym ester, przeznaczony do oczyszczenia, jest odparowywany z cienkiej warstewki spływającej na powierzchnię odparowywania, co nie wymaga długiego czasu zetknięcia estru z tą powierzchnią. Ujemna strona tego sposobu postępowania to piętrowe aparaty o znacznej objętości zawierające łatwo niszczące się urządzenia (wirniki, wykładziny, uszczelki) i wymagające kosztownych precyzyjnych generatorów próżni, a więc urządzeń kosztownych i wymagających konserwacji. Z drugiej strony kondensacja par alkoholi odzyskiwanych przy podciśnieniu następuje poważne trudności.

Oddzielenie nadmiaru alkoholu poprzez destylację z parą wodną jest oparte na fakcie, że alkohole o ilości atomów węgla mniejszej od 10 tworzą z wodą mieszaniny azeotropowe o mini-

temperatury wrzenia, co pozwala uniknąć wysokich temperatur dla ich odpędzania.

Jednak rozdzielenie pary wodnej potrzebnej do właściwego rozdzielenia estru od nadmiaru alkoholu jest znaczne i to tym większe im mieszanina azeotropowa alkohol-woda jest uboższa w alkohol.

We francuskim opisie patentowym nr 1296647 opisano zastosowanie nadciśnienia, w celu wydzielania alkoholi C_6-C_{10} . Przez zastosowanie nadciśnienia zmniejszono znacznie zużycie pary, a to dzięki wzbogaceniu w alkohol mieszaniny azeotropowej alkohol-woda.

Praktycznie cała ilość dostarczonego ciepła jest odzyskiwana i wykorzystywana z kolei do ogrzewania innych aparatów urządzenia do wytwarzania estrów i/lub aparatów do odzyskiwania i rektyfikowania alkoholi stosowanych w procesie estryfikacji. Sam sposób destylacji z parą wodną znany z francuskiego opisu patentowego nr 1296647 nie jest doskonały w wypadku, gdy oddzielany jest alkohol o dużej liczbie atomów węgla, np. alkohol o ilości atomów węgla powyżej 10 lub gdy mieszanina azeotropowa alkohol-woda staje się bardzo uboga w alkohol. Niedoskonałość polega na zbyt dużym zużyciu ciepła a nawet na niemożliwości oddzielenia alkoholu. Oprócz tego w sposobie tym nie da się dobrze wyeliminować niektórych zanieczyszczeń, jak np. eterów. Wreszcie ester po usunięciu alkoholu trzeba oddzielać od fazy wodnej i suszyć.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony i ekonomiczny sposób oczyszczania trudnolotnych estrów polegający na oddzieleniu nadmiaru alkoholu użytego do estryfikacji, jak również innych zanieczyszczeń lotnych oraz wody. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest między innymi duża wydajność czystego produktu nawet wtedy, kiedy od estrów oddziela się alkohole o dużej zawartości atomów węgla, w cząsteczce np. 12, 13 lub więcej. Praktycznie sposób według wynalazku dotyczy obróbki estrów alkoholi przynajmniej o 4 atomach węgla, korzystnie przynajmniej o 6 atomach węgla. Inną cechą sposobu według wynalazku jest możliwość prowadzenia procesu w temperaturze stosunkowo niskiej.

Sposób według wynalazku polega na kombinacji kolejno po sobie następujących destylacji z równoczesnym przedmuchiwaniem surowego estru przegrzaną parą wodną i/lub gorącym gazem nośnym, korzystnie gazem obojętnym pod ciśnieniem stopniowo malejącym. Procesy te można prowadzić następująco:

Oczyszczany ester poddaje się destylacji przedmuchując go parą wodną pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym następnie parą wodną i/lub innym gazem nośnym pod zmniejszonym ciśnieniem lub w próżni, albo też według drugiej kombinacji ester najpierw destyluje się z parą wodną i/lub innym gazem pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie z parą wodną i/lub innym gazem nośnym, ale już pod próżnią.

Trzeci wariant oczyszczania obejmuje trójstopniową destylację, a mianowicie pierwszą z parą wodną pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, drugą destylację z parą wodną i/lub in-

nym gazem nośnym pod zmniejszonym ciśnieniem i trzecią destylację również z parą wodną i/lub innym gazem pod próżnią.

W poszczególnych stopniach destylacji zachowuje się określone parametry.

Destylację według sposobu klasycznego pod ciśnieniem atmosferycznym lub też pod zwiększonym ciśnieniem zgodnie ze sposobem opisanym we francuskim opisie patentowym nr 1296647, o którym wspomniano wyżej, prowadzi się w temperaturze 110—175°C, korzystnie 120—140°C, przy czym w przypadku konieczności zwiększenia ciśnienia podnosi się je do 0,5—8 kg/cm², korzystnie do 1—4 kg/cm². W tym stadium procesu destylacyjnego z parą wodną zależnie od tego, jaki alkohol należy usunąć i jakiej czystości ma być ester, można redukując ciśnienie wyeliminować alkohol częściowo lub całkowicie. Destylację pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 30—300 mm Hg, korzystnie około 50 mm Hg, prowadzi się w temperaturze 80—180°C, korzystnie 120—160°C, zwłaszcza estrów pochodnych alkoholi o 6—13 atomach węgla. Przedmuchując surowy ester parą wodną i/lub gazem nośnym, pod dowolnie dobranym zmniejszonym ciśnieniem i w niezbyt wysokiej temperaturze, dochodzi się do całkowitego lub prawie całkowitego oddzielenia alkoholu i części lub nawet całości innych stosunkowo lotnych zanieczyszczeń. Temperatury destylacji dobiera się w ten sposób, aby były niższe zarówno od temperatury wrzenia estru jak i jego rozkładu. Ten proces destylacyjny prowadzi się z niewielką ilością pary przegrzanej i tak dobranym zmniejszonym ciśnieniem, aby łatwo nastąpiła kondensacja całej ilości pary substancji destylowanej.

W czasie destylacji próżniowej rzędu 2—20 mm Hg, korzystnie około 5 mm Hg, i temperaturze 100—160°C podmuch pary wodnej i/lub gazu obojętnego porywa wodę i resztę lotnych zanieczyszczeń, w celu odwodnienia estru. W tym etapie procesu wystarcza wprowadzić niewielką ilość pary wodnej lub gazu obojętnego. Te różne etapy procesu destylacyjnego korzystnie prowadzi się sposobem ciągłym w kolumnach z wypełnieniem, a to ze względu na krótszy okres czasu pozostawiania substancji destylowanej w kolumnie. Sposób oczyszczania opisano w oparciu o schemat urządzenia przedstawiony na rysunku.

Urządzenie składa się z trzech kolumn destylacyjnych, przy czym w kolumnie 1 prowadzi się destylację pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, w kolumnie 2 — destylację pod umiarkowaniem zmniejszonym ciśnieniem a w kolumnie 3 — proces destylacji w wysokiej próżni. Jak już o tym wspomniano wyżej, można korzystać z tych trzech kolumn jednocześnie lub wykorzystywać tylko 2 według następujących możliwych kombinacji: kolumna 1, następnie kolumna 2; kolumna 1, następnie kolumna 3; kolumna 2, następnie kolumna 3; kolumna 1, kolumna 2 i następnie kolumna 3.

W systemie trójkolumnowym wprowadza się surowy ester zawierający alkohol w nadmiarze i inne zanieczyszczenia przez przewód 4 do kolumny 1. Przez przewód 5 u dołu kolumny 1 doprowadza

się parę wodną pod ciśnieniem takim, które zapewnia jednocześnie destylację alkoholu w przedgonie, ogrzewanie kolumny 1 i po przejściu tej kolumny ogrzewanie innych elementów urządzenia do wytwarzania estrów. Większa część ciepła towarzysząca przedgonowi opuszczającemu kolumnę pracującą pod ciśnieniem może być odzyskana i zużytkowana w sposób wyjaśniony we francuskim opisie patentowym nr 1296647. W tym celu z par opuszczających szczyt kolumny 1 przez przewód 7 odprowadza się przewodem 6 część pary, odpowiadającą ilości ciepła niezbędnej do odzyskania dla utrzymania urządzenia estyfikującego w ruchu, resztę pary odprowadza się przewodem 7 do skraplacza (nie przedstawionego na rysunku), przeznaczonego do absorbowania nadwyżki ciepła dostarczonego do kolumny 1. W ten sposób można zapobiec zaburzeniom w pracy urządzenia w przypadku doprowadzenia do kolumny zbyt dużej ilości ciepła.

Zasadą ogólną jest dobranie takiego ciśnienia w kolumnie 1, aby alkohol został oddzielony od estru w warunkach najbardziej ekonomicznych. Zużycie pary jest więc regulowane w ten sposób, że praktycznie cała ilość ciepła wprowadzonego przewodem 5 jest odzyskiwana i zużytkowana w innych fazach wytwarzania estru.

Nawet jeśli oddzielenie alkoholu jest niezupełne, to ilość ciepła wprowadzonego do kolumny 1 może być całkowicie odzyskana i wykorzystana do podtrzymywania pracy innych elementów urządzenia. Można również wykorzystać prowadzenie destylacji pod zwiększonym ciśnieniem lub atmosferycznym w kolumnie 1 do przemycia estru, przez wprowadzenie wody od góry kolumny przez przewód 8, we względnie wysokiej temperaturze bardzo odpowiedniej do usunięcia ostatnich śladów soli pochodzących z neutralizacji kwasów.

Ester zawierający jeszcze zanieczyszczenia jak i woda ewentualnie wprowadzona oraz woda pochodząca ze skroplonych par spływają u dołu kolumny poprzez przewód 9. Woda może być oddzielona od estru w odstoju 10, z którego spuszcza się ją przewodem 11, podczas gdy ester przewodem 12 wprowadza się do kolumny 2 po przejściu przez podgrzewacz 13 (wymienник ciepła) i zawór regulacyjny 14. Kolumnę 2 poprzez przewód 15 zasila się od dołu przegrzaną parą. Pożądanym jest, aby kolumna była dostatecznie izolowana cieplnie i ewentualnie zaopatrzona w płaszcz grzejny 16. W przypadku braku takiego płaszcza kolumna może posiadać jedno lub kilka urządzeń w rodzaju odbieralników, w które są wmontowane węzownice grzejne.

Ester wprowadzony do górnej części kolumny 2 podgrzewa się wstępnie w podgrzewaczu 13 do temperatury o kilka stopni wyższej od temperatury roboczej przewidzianej u szczytu kolumny 2, aby wyrównać stratę ciepła parowania alkoholu oddzielanego w tym przypadku, kiedy urządzenie nie posiada odbieralników cieczy zaopatrzonych w urządzenia grzejne.

Przegrzana para wprowadzona do kolumny 2 przewodem 15 jest przeważnie parą wodną uzyska-

ną przez rozprężenie adiabatyczne pary nasyconej pod odpowiednim ciśnieniem (5—12 barów), tak aby jej temperatura była przynajmniej równa temperaturze roboczej w kolumnie 1. Przepływ pary w przewodzie 15 wynosi 0,5—15 m³, w przeliczeniu w warunkach temperatury i ciśnienia roboczego, na 1 kg estru czystego i zmienia się zależnie od rodzaju estru jak i rodzaju i proporcji alkoholu do zanieczyszczeń innymi związkami oddzielanymi od estru, co odpowiada 20—400 g pary wodnej na 1 kg czystego estru. Pary uchodzące ze szczytu kolumny 2 przewodem 17 wprowadza się do kondensatora 18 w którym skraplają się zarówno pary alkoholu jak i pary wody.

W przypadku kiedy u dołu kolumny wdmuchuje się parę wodną, a nie gaz nośny, łatwiej jest utrzymać próżnię wytwarzaną przewodem 19, ponieważ mało jest gazu do usunięcia, praktycznie tylko powietrze, które przedostało się przez nie szczelności aparatu. Jeżeli alkohol w małym stopniu miesza się z wodą oddziela się go w odstoju 20. Alkohol stanowiący warstwę górną, odprowadza się przewodem 21, wodę przewodem 22. Jeżeli alkohol i woda mieszają się ze sobą tworząc ciecz jednorodną, przesyła się ją z kondensatora 18 do urządzenia, nie pokazanego na rysunku, w którym odzyskuje się alkohol według metod klasycznych poprzez ekstrakcję i/lub destylację. Kiedy kolumna 2 pracuje pod ciśnieniem i w temperaturze określonej nie stwierdza się praktycznie widocznej hydrolizy estru i zawartość wody przy wylocie u dołu kolumny jest względnie mała rzędu 0,03% wagowych lub nawet mniej, a wymagana czystość estru nie jest zbyt rygorystyczna, końcowe suszenie w kolumnie 3 jest zbędne.

Dla usunięcia śladowych zanieczyszczeń z estru oczyszczanego w kolumnie 2 i opuszczającego tę kolumnę przewodem 24, wprowadza się ester do kolumny 3 poprzez podgrzewacz 25 (wymienник ciepła) i zawór regulacyjny 26. Do kolumny 3 wprowadza się parę przegrzaną i/lub gorący gaz nośny przewodem 27. Pożądanym jest aby, podobnie jak kolumna 2, kolumna 3 miała izolację cieplną lub płaszcz grzejny 28, lub też posiadała jedną albo więcej stref odbieralników z węzownicami grzejnymi. Gaz doprowadzany przewodem 27 podgrzewa się do temperatury roboczej, odpowiednio wymaganej. Zużycie gazu na 1 kg estru wynosi 0,5—10 m³ w przeliczeniu do temperatury i ciśnienia roboczego kolumny.

W przypadku stosowania pary wodnej ilość ta jest rzędu 2—30 g na 1 kg estru czystego. Po tej operacji zawartość wilgoci w estrze odbieranym przewodem 29 jest niższa lub równa 0,008% wagowych. Stosując zamiast pary wodnej gaz obojętny zawartość wilgoci w estrze można zmniejszyć do 0,002% wagowych.

Jako gaz nośny można stosować nadmuchiwanie w kolumnie 2 i/lub kolumnie 3 powietrzem atmosferycznym. Niekiedy należy stosować gaz wolny od tlenu, na przykład azot lub wodór zwłaszcza jeśli alkohol lub inne zanieczyszczenie wymagają w celu ich oddzielenia od estru takiej temperatury, w której ester szczególnie jest wrażliwy na utlenianie. W zasadzie nie potrzeba stosować przy gło-

wicy kolumny 3 kondensatora, gdyż usuwanie śladów destylatu ewentualnie skroplonego nośnika odbywa się bezpośrednio w odbieralniku próżniowym, poprzez przewód 30. Jak już o tym wspomniano wyżej, proces z zastosowaniem trzech kolumn jest najbardziej kompletnym sposobem, jednak według wynalazku można posługiwać się również dwoma kolumnami według niżej podanych kombinacji.

Stosowanie kolumny 2 i kolumny 3. Do kolumny 2 doprowadza się bezpośrednio surowy ester przewodem 12. Wydziela się w niej nadmiar alkoholi i część innych zanieczyszczeń. W kolumnie 3 usuwa się z estru resztę zanieczyszczeń lekkich i zanieczyszczenia zapachowe oraz suszy ester. Tę technikę stosuje się dość często, szczególnie wtedy, kiedy oczyszcza się na przykład estry alkilowe o małej lotności, takie jak ftalany dwu-decyłowe i dwu-tridecyłowe lub estry tetrahydrofurfuryłowe, z których w kolumnie 1 pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym można wydzielić tylko niewielkie ilości alkoholu.

Stosowanie kolumny 1 i kolumny 3. Kolumnę 3 zasilą się bezpośrednio przewodem 24 estrem częściowo oczyszczonym, który spływa z odstojuka 10 przewodem 12. W kolumnie 1 oddziela się alkohol i część innych zanieczyszczeń zwykle pod ciśnieniem, a w kolumnie 3 rafinuje się i suszy ester. Tę technikę stosuje się dla estrów bardziej lotnych i takich, które muszą być pozbawione obcych zapachów i są wysuszone. W ten sposób można poddawać obróbce estry takie jak ftalany dwubutyłowe, dwuheksylowe, dwuoktyłowe, o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych.

Stosowanie kolumny 1 i kolumny 2. W kolumnie 1 wydziela się częściowo lub prawie całkowicie alkohol, w kolumnie 2 resztę alkoholu i część innych zanieczyszczeń oraz wodę. Tę technikę stosuje się do estrów, które nie wymagają dokładnego usunięcia zanieczyszczeń i dokładnego suszenia. Stosuje się ją na przykład do oczyszczania ftalanów dwuoktyłowych lub dwudecyłowych, dla których nie stawia się zbyt wysokich wymagań dielektrycznych. Podane niżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku lecz nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. W urządzeniu na skalę przemysłową składającym się tylko z kolumny 1 i 2 poddano obróbce ftalan dwudecyłowy zmieszany z dekanolem w ilości 12,2% wagowych. Zanieczyszczony ester destyluje się z parą wodną w kolumnie 1 wypełnionej pierścieniami Raschig'a, pracującej pod ciśnieniem roboczym 2 kg/cm² i według sposobu podanego we francuskim opisie patentowym nr 1296647. Oczyszczony częściowo ester nie zawierający więcej niż 6% wagowych dekanolu przesyła się przewodem 12 do kolumny 2. Kolumnę 2 wypełnioną pierścieniami Raschig'a, z dobrą izolacją cieplną utrzymywano w podciśnieniu 40 mm Hg mierzonym na poziomie kondensatora 18 i zasilano w górnej części przewodem 12 półsurowym estrem, zawierającym 1730 kg/godz. ftalanu dwudecyłowego, 104 kg/godz. dekanolu i 10 kg/godz. wody. Ester surowy miał kwasowość 0,16 milimola/kg. i zabarwienie, po przefiltrowa-

niu przez bibułę w celu usunięcia zawieszonych wody, około 30 APHA.

Mieszaninę odbieraną dołem z kolumny 1 i posiadającą temperaturę 1050 przed wprowadzeniem do kolumny 2 podgrzewano w podgrzewaczu 13 do temperatury około 160°C. U dołu kolumny 2 wprowadzono 340 kg/godz. pary wodnej przegrzanej do temperatury 177°C. W odstojuku 20, odbierano w temperaturze 25°C rozwarstwiony destylat następujący: w warstwie górnej w ilości 106 kg/godz. — o składzie: 97,5% wagowych dekanolu, 2,3% wody i 0,2% ftalanu dwudecyłowego, w warstwie dolnej (wodnej), w ilości 334 kg/godz. — ślady dekanolu i ftalanu dwudecyłowego. Przewodem 24 z kolumny 2 odbierano w temperaturze 145—150°C 1730 kg/godz. oczyszczonego ftalanu dwudecyłowego, zawierającego w 1 kg mniej niż 1 milimol dekanolu, co stanowi 0,016% wagowych i mniej niż 0,24 g wody, co stanowi 0,024% wagowych. Kwasowość estru wynosiła 0,18 milimola/1 kg, a stopień zabarwienia poniżej 35 APHA. Całkowite zużycie pary potrzebnej na przeprowadzenie tych operacji wynosiło 120 kg/godz. pary doprowadzanej do podgrzewacza 13 i 340 kg/godz. pary, wprowadzanej przewodem 15 do kolumny 2, co stanowiło 0,266 kg pary na 1 kg oczyszczonego ftalanu.

W bilansie cieplnym nie uwzględniono zużycia pary wprowadzonej do kolumny 1, ponieważ jak to wyjaśniono wcześniej oraz we francuskim opisie patentowym nr 1296647, kolumna 1 pracuje pod ciśnieniem wskutek czego można odzyskać całą ilość kalorii dostarczanych u dołu kolumny, a odzyskiwanych w górnej jej części i wykorzystywanych do ogrzewania innych elementów urządzenia, wymagających dla swej pracy równorzędnej ilości ciepła.

Przykład II. W urządzeniu na skalę laboratoryjną zawierającym kolumnę 2 i 3, wypełnioną pierścieniami Raschig'a poddawano obróbce surowy ftalan dwu- (2-etylo-heksylowy) zmieszany z 11,25% wagowych alkoholu 2-etylo-heksylowego. W płaszczu grzejnym 16 cyrkulowało powietrze lub ciecz o temperaturze 128—130°C w kolumnie 2 utrzymywano w podciśnieniu 50 mm Hg mierzone na poziomie kondensatora 18 i wprowadzano do niej przewodem 12 mieszaninę, składającą się z 4000 g/godz. ftalanu dwu- (2-etylo-heksylowego), 450 g/godz. alkoholu 2-etylo-heksylowego i 40 g/godz. wody i uprzednio podgrzaną w podgrzewaczu 13 do temperatury 130°C. Doprowadzana mieszanina miała kwasowość 0,08 milimola/lkg i zabarwienie w wysuszonej próbce w celu usunięcia zmętnienia — 4" APHA. Analiza chromatograficzna wykazała zanieczyszczenia: maślan — 2-etylo-heksylowy — 0,070%, eter dwu- 2-etylo-heksylowy — 0,052%, benzoesan 2-etylo-heksylowy — 0,085% obliczonych w stosunku wagowym do masy estru. U dołu kolumny 2 doprowadzono parę wodną przegrzaną do temperatury 137 ± 2°C. W rozdzielaczu 20, w temperaturze 28°C, otrzymywano w warstwie górnej (organicznej) 463 g/godz. Produktu o następującym składzie w procentach wagowych.

2-etylo-heksanol	96,46
woda	2,6
ftalan dwu- (2-etyloheksylowy)	0,1
maślan dwu- (2-etyloheksylowy)	0,28
benzoesan 2-etylo-heksylowy	0,13

w warstwie dolnej (wodnej) 330 g/godz. wody zawierającej ślady 2-etylo-heksanolu. W przelewie umieszczonym na przewodzie 19 oziębionym do niskiej temperatury rzędu -80°C uzyskiwano 18 g/godz. kondensatu o składzie głównie 17 g wody i 1 g 2-etylo-heksanolu.

Z dolnej części kolumny 2 przewodem 24 odbierano oczyszczony ester o następującym składzie wagowym:

ftalan dwu- (2-etylo-heksylowy) około	99,8%
woda	0,024%
2-etylo-heksanol	0,06%
maślan 2-etylo-heksylowy	0,02%
tlenek dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,02%
benzoesan 2-etylo-heksylowy	0,06%

Kwasowość estru wynosiła 0,09 milimola/1 kg, a zabarwienie — 45 APHA. Oczyszczony ester wprowadzono do kolumny 3, z płaszczem grzejnym 28, w którym cyrkulowało powietrze ogrzane do temperatury $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Kolumna pracowała pod ciśnieniem 5 mm Hg mierzonym na szczycie kolumny. Ester w ilości około 4000 g/godz. wprowadzano do kolumny po uprzednim ogrzaniu go do temperatury 130°C w podgrzewaczu 25 dla wyrównania strat ciepła przez promieniowanie w przewodzie 24. U dołu kolumny 3 wprowadzono 60 g/godz. pary wodnej przegrzanej do temperatury 130°C . Z dolnej części kolumny odbierano przewodem 29, 3993 g/godz. ftalanu dwu- (2-etylo-heksylowego), zawierający śladowe zanieczyszczenia o następującym składzie, podanym w procentach wagowych:

2-etylo-heksanol	0
woda, około	0,007
maślan 2-etylo-heksylowy	0
tlenek dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,001
benzoesan 2-etylo-heksylowy	0,035

Kwasowość estru wynosiła 0,09 milimola/1 kg, a zabarwienie 45 APHA.

Globalne zużycie pary wodnej w obydwu kolumnach, łącznie z parą z podgrzewaczy wynosiło 0,3 kg/1 kg oczyszczonego ftalanu.

Przykład III. W aparaturze, jak w przykładzie II, poddano obróbkę surowy sebacynian dwu- (2-etylo-heksylowy) zmieszany z 11,25% wagowymi 2-etylo-heksanolem i 1,25% wagowymi wody. Mieszaninę w ilości 4,5 kg/godz. wprowadzano przez podgrzewacz 13 o temperaturze 120°C do kolumny 2, w której utrzymywano podciśnienie 45 mm Hg, mierzone na poziomie kondensatora 18. Do kolumny 2 wprowadzano u dołu przewodem 15 450 g/godz. pary wodnej przegrzanej do temperatury 120°C . Sebacynian oddzielony od alkoholu i odprowadzony przewodem 24 z kolumny 2 oznaczony chromatograficznie, miał następujący skład, podany w procentach wagowych:

2-etylo-heksanol	0,06%
woda	0,03%
zanieczyszczenia o dużej lotności	0,02%
o temperaturze wrzenia $190^{\circ}\text{—}235^{\circ}\text{C}$	
maślan 2-etylo-heksylowy	0,025%
tlenek dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,015%
zanieczyszczenia o mniejszej lotności	0,09%
o temperaturze wrzenia $270^{\circ}\text{—}390^{\circ}\text{C}$	
azelainian dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,06%
sebacynian dwu- (2-etylo-heksylowy)	98,3%
undecylan 2-etylo-heksylowy	0,6%
dodecylan 2-etylo-heksylowy	0,8%

Kwasowość mieszaniny wynosiła 0,8 milimola/1 litr, a zabarwienie — 40 APHA.

Oddzielony od alkoholu sebacynian, ogrzany do temperatury 125°C wprowadzono do kolumny 3 w której utrzymywano ciśnienie 5 mm Hg mierzone na szczycie kolumny. W płaszczu grzejnym 28 cyrkulowało powietrze ogrzane do temperatury $125 \pm 2^{\circ}\text{C}$ u dołu kolumny 3 wprowadzono 80 litrów/godz. azotu mierzzonego w temperaturze 20° i pod ciśnieniem 760 mm Hg ogrzanego do około 125° . Przewodem 29 odbierano 3,996 kg/godz. oczyszczonego sebacynianu o następującym procentowym składzie wagowym, ustalonym chromatograficznie:

2-etylo-heksanol	0,005
woda	0,001
zanieczyszczenia o dużej lotności	0
o temperaturze wrzenia $129\text{—}235^{\circ}$	
maślan 2-etylo-heksylowy	0
tlenek dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,002
zanieczyszczenia o przeciętnej	
lotności o temperaturze wrzenia	0,082
$270\text{—}390^{\circ}\text{C}$	
azelainian dwu- (2-etylo-heksylowy)	0,06
sebacynian dwu- (2-etylo-heksylowy)	98,45
undecylan 2-etylo-heksylowy	0,6
dodecylan 2-etylo-heksylowy	0,8

Kwasowość mieszaniny wynosiła 0,9 milimola/1 litr, zabarwienie — 40 APHA.

Przykład IV. W aparaturze, jak w przykładzie II, poddano obróbkę surowy ftalan dwu-tridecylowy o następującym składzie wagowym:

ftalan dwu-tridecylowy	87,26%
tridekanol	12,0%
woda	0,5%
benzoesan tridecylowy	0,1%
pozostałe zanieczyszczenia	0,14%

Kwasowość mieszaniny wynosiła 0,06 milimola/1 litr. W płaszczu grzejnym 16 cyrkulował ciekły wymiennik ciepła o temperaturze $151^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Do kolumny 2 pracującej w podciśnieniu 50 mm Hg mierzonym na poziomie kondensatora wprowadzano 2,6 kg/godz. mieszaniny o wyżej podanym składzie podgrzanej poprzednio w podgrzewaczu 13 do temperatury 145° . U dołu kolumny wprowadzano 600 g/godz. pary wodnej przegrzanej do temperatury $150^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. W rozdzielaczu 20, w temperaturze 26°C odbierano 310,5 g/godz. mieszaniny stanowiącej górną warstwę o następującym składzie, podanym w procentach wagowych:

tridekanol	około 98,3%
woda	„ 1,59%

11

benzoesan tridecyłowy	0,0065%
ftalan dwu-tridecyłowy	0,1%
pozostałe zanieczyszczenia	0,0032%

i 601,4 g/godz. warstwy wodnej zawierającej ślady tridekanolu. Częściowo oddzielony od alkoholu ftalan, odbierany przewodem 24 miał następujący skład wagowy:

ftalan dwu-tridecyłowy	99,4%
tridekanol	0,300%
woda	0,028%
benzoesan tridecyłowy	0,113%
pozostałe zanieczyszczenia	0,159%

Oczyszczany wstępnie ester w ilości około 2282 g/godz. podgrzewano do temperatury 140°C i wprowadzano do kolumny 3, której płaszcz grzejny 28 ogrzewano ciekłym wymiennikiem ciepła o temperaturze $145 \pm 2^\circ\text{C}$. Przewód 30 kolumny 3 był połączony z kondensatorem i rozdzielaczem nie przedstawionym na rysunku. W kolumnie 3 utrzymywano podczas destylacji podciśnienie 5 mm Hg mierzone przy wyjściu z kondensatora. U dołu kolumny wprowadzano 65 g/godz. pary wodnej przegrzanej do 145°C.

Z rozdzielacza, w temperaturze 26°C uzyskiwano 5,64 g/godz. kondensatu o następującym składzie, podanym w procentach wagowych:

tridekanol	73%
woda	1,6%
benzoesan tridecyłowy	9,4%
różne zanieczyszczenia	8%
ftalan dwu-tridecyłowy	8%

Praktycznie cała ilość pary wodnej wprowadzana u dołu kolumny 3 jest wyeliminowana bez kondensacji poprzez kolektor próżniowy.

Przewodem 29 odbierano około 2274 g/godz. oczyszczonego ftalanu, o następującym składzie, podanym w procentach wagowych:

ftalan dwu-tridecyłowy	99,74%
tridekanol	0,023%
woda	0,007%
benzoesan tridecyłowy	0,090%
pozostałe zanieczyszczenia	0,14%

Kwasowość ftalanu wynosiła 0,08 milimola/litr.

Przykład V. W urządzeniu składającym się z kolumny 1 pracującej pod zwiększonym ciśnieniem i kolumn 2 i 3, jak w przykładzie II, poddawano obróbce surowy ftalan dwu- (2-etylo-heksylo-owy) zmieszany z 11,25% wagowych 2-etylo-heksanolu i do 1% wody. Ponadto chromatograficznie stwierdzono obecność następujących zanieczyszczeń: maślanu 2-etylo-heksyloowego 0,070%, tlenu dwu-2-etylo-heksyloowego — 0,052%, benzoesanu 2-etylo-heksyloowego — 0,085%, których ilości podano w procentach wagowych w odniesieniu do ftalanu. 4503 g/godz. tej mieszaniny wprowadzano do kolumny 1, pracującej według sposobu opisanego we francuskim opisie patentowym nr 1296647 i pod ciśnieniem roboczym 2 kg/cm², w temperaturze 130°C.

Ilość wprowadzonej pary do kolumny regulowano w ten sposób, aby odzyskane ciepło kolumny I

12

można było wykorzystać do ogrzewania urządzenia estyfikującego oraz innych operacji wymagających ciepła.

Zużycie pary wynosiło 1,5 kg/l kg ftalanu dwu- (2-etylo-heksyloowego) ostatecznie oczyszczonego.

Wyniki analizy chromatograficznej ftalanu częściowo oczyszczonego i oddzielonego od alkoholu odbieranego przewodem 12 w ilości 4060 g/godz. przedstawiały się następująco:

ftalan dwu- (2-etylo-heksyloowy)	98,52%
2-etylo-heksanol	0,39%
woda	0,90%
maślan 2-etylo-heksyloowy	0,06%
tlenek dwu-(2-etylo-heksyloowy)	0,04%
benzoesan 2-etylo-heksyloowy	0,08%

Oczyszczony częściowo ftalan po podgrzaniu do temperatury 125°C wprowadzano do kolumny 2 pracującej przy podciśnieniu 50 mm Hg. Płaszcz kolumny był ogrzewany do temperatury $129 \pm 1^\circ\text{C}$. Ilość wprowadzanej pary wodnej przegrzanej do temperatury 135°C wynosiła 160 g/godz. W rozdzielaczu 20, w temperaturze 28°C uzyskiwano 17,36 g/godz. mieszaniny, stanowiącej górną warstwę, o następującym składzie wagowym:

2-etylo-heksanol	76,2%
woda	2,52%
maślan 2-etylo-heksyloowy	9,36%
tlenek dwu-(2-etylo-heksyloowy)	4,72%
benzoesan 2-etylo-heksyloowy	4,9%
ftalan dwu- (2-etylo-heksyloowy)	2,3%

i 185,1 g/godz. mieszaniny stanowiącej warstwę wodną zawierającą ślady etyloheksanolu.

Skład oczyszczonego ftalanu odbieranego w ilości około 4007 g/godz. przewodem 24 podany w procentach wagowych przedstawiał się następująco:

ftalan dwu- (2-etylo-heksyloowy)	99,824%
2-etylo-heksanol	0,052%
woda	0,024%
maślan 2-etylo-heksyloowy, około	0,02%
tlenek dwu-(2-etylo-heksyloowy) ok.	0,02%
benzoesan 2-etylo-heksyloowy, około	0,06%

Ester ten poddano następnie obróbce w kolumnie 3, pracującej w takich samych warunkach, jak w przykładzie II, przy czym zużycie pary było jednakowe, jak w przykładzie II. Przewodem 29 odbierano 4001 g/godz. ftalanu ostatecznie oczyszczonego o następującej czystości:

ftalan dwu-/2-etylo-heksyloowy/	99,957%
2-etylo-heksanol	0
woda	0,007%
maślan 2-etylo-heksyloowy	0
tlenek dwu-/2-etylo-heksyloowy/	0,001%
benzoesan 2-etylo-heksyloowy	0,035%

Bilans zużytej pary przedstawiał się następująco:

Kolumna 1: zużycia praktycznie nie ma, ponieważ użyta ilość kalorii jest całkowicie wykorzystana w produkcji estru do ogrzewania urządzenia estyfikującego i innych operacji wymagających ciepła.

Kolumna 2: (łącznie z ogrzewaczem dostarczonego oczyszczonego estru i płaszczem grzejnym 16) 0,47 kg/godz.

Kolumna 3: (łącznie z ogrzewaczem dodatkowego oczyszczanego estru i płaszcza grzejnego) = 0,22 kg/godz.

W całości więc zużywa się 0,69 kg/godz. pary, co stanowi 0,172 kg pary na 1 kg ostatecznie oczyszczanego ftalanu.

Porównując przykład V z przykładem II ustalono, że włączenie do pracy kolumny 1 przy identycznym stopniu oczyszczenia, pozwala zmniejszyć zużycie pary o 0,13 kg na 1 kg oczyszczanego ftalanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania trudnolotnych estrów od towarzyszących zanieczyszczeń, otrzymanych przez estryfikację kwasów lub ich bezwodników nadmiarem alkoholu o zawartości co najmniej 4 atomów węgla w cząsteczce, zobojętnianie, przemycanie wodą i następnie destylację, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się kilkustopniowo, z równoczesnym przedmuchiwaniami parą wodną i/lub gorącym gazem nośnym przy coraz to niższym ciśnieniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się dwustopniowo, przy czym w pierwszym stopniu stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub 0,5–8 kg/cm², korzystnie 1–4 kg/cm² i temperaturę 110–175°C, korzystnie 120–140°C i przedmuchiwanie parą wodną, a w drugim stopniu ciśnienie rzędu 30–300 mm Hg, korzystnie 50 mm Hg i temperaturę 80–180°C, korzystnie 120–160°C, albo utrzymuje się próżnię rzędu 2–20 mm Hg, korzystnie około 5 mm Hg i temperaturę 100–160°C, przy czym drugi etap prowadzi się z równoczesnym przedmuchiwaniami parą wodną i/lub gazem nośnym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się dwustopniowo, przy czym w pierwszym stopniu stosuje się ciśnienie 30–300 mm Hg, korzystnie 50 mm Hg i temperaturę 80–180°C, korzystnie 120–160°C, a w drugim stopniu utrzymuje się próżnię 2–20 mm Hg, korzystnie 5 mm Hg i temperaturę 100–160°C, przy czym obydwa etapy prowadzi się z równoczesnym

przedmuchiwaniami parą wodną i/lub gazem nośnym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się trójstopniowo, przy czym w pierwszym stopniu stosuje się ciśnienie od atmosferycznego do 8 kg/cm², korzystnie 1–4 kg/cm² i temperaturę od 110–175°C, korzystnie 120–140°C i przedmuchiwanie parą wodną, w drugim etapie stosuje się ciśnienie 30–300 mm Hg, korzystnie 50 mm Hg i temperaturę 80–180°C, korzystnie 120–160°C, w trzecim etapie próżnię rzędu 2–20 mm Hg, korzystnie 5 mm, i temperaturę 100–160°C, przy czym dwa ostatnie etapy prowadzi się z równoczesnym przedmuchiwaniami parą wodną i/lub gazem nośnym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczaniu poddaje się estry kwasów dwuzasadowych aromatycznych lub alifatycznych, takich jak kwas ftalowy, adypinowy, sebacynowy lub azelainowy lub ich bezwodniki.

6. Sposób według zastrz. 1 i 5, **znamienny tym**, że oczyszczaniu poddaje się estry alifatycznych alkoholi jednowodorotlenowych pierwszorzędowych lub drugorzędowych na przykład butanolu, dekanolu lub tridekanolu, cyklicznych na przykład cykloheksanolu, aralkilowych, na przykład alkoholu benzyłowego lub heterocyklicznych na przykład alkoholu tetrahydrofurfuryłowego.

7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że proces oczyszczania prowadzi się w kolumnach z wypełnieniem, metodą ciągłą.

8. Sposób według zastrz. 1, 2 i 4 **znamienny tym**, że ciepło odbierane z górnej części kolumny pracującej pod zwiększonym ciśnieniem, wykorzystuje się w całości lub części do ogrzewania innych elementów urządzenia do wytwarzania estrów.

9. Sposób według zastrz. 1, 2, 4 lub 7 **znamienny tym**, że przemycane się estery w temperaturze podwyższonej za pomocą wody doprowadzonej do górnej części kolumny pracującej pod zwiększonym ciśnieniem.

10. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że jako gaz nośny do przedmuchiwania stosuje się powietrze lub inny gaz obojętny, na przykład azot lub wodór.

