



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.02.1969 (P. 131945)

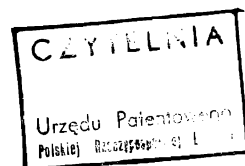
Pierwszeństwo: 26.02.1968 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1974

Kl. 12o,11

MKP C07c 67/06



Twórca wynalazku: Paul Biarnais

Uprawniony z patentu: Melle — Bezons, Bezons (Francja)

Sposób oczyszczania wyższych estrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wyższych estrów, szczególnie o wysokich temperaturach wrzenia, stosowanych jako plastyfikatory lub smary. Są to najczęściej estry kwasów jedno- lub wielozasadowych, a więc kwasów dwu, trój- lub czterokarboksylowych, aromatycznych lub alifatycznych, na przykład kwasów ftalowych, kwasu 2-etylopentanokarboksylowego, adypinowego, sebacynowego, azelainowego, trójmellitowego, cyklopentanocetokarboksylowego itp., oraz alkoholi jednowodorotlenowych na przykład butanolu, 2-etyloheksanolu, dekanolu, triadekanolu itd.

Najczęściej wyższe estry otrzymuje się przez estryfikację alkoholu kwasem lub bezwodnikiem kwasowym w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. Proces prowadzi się wobec nadmiaru alkoholu, aby reakcję estryfikacji doprowadzić do końca. Mieszanina reakcyjna, po zakończeniu estryfikacji, ma nadal odczyn kwaśny wywołany obecnością kwaśnych siarczanów alkilowych, powstających w częściowej estryfikacji alkoholu kwasem siarkowym. Znany jest sposób dalszej obróbki mieszaniny reakcyjnej w tym stadium, polegający na neutralizacji, a następnie przemycaniu warstwy olejowej za pomocą wody. Zubożenie prowadzi się za pomocą czynnika alkalicznego, zazwyczaj węglanu amonowego lub sodowego. Kwaśny siarczan alkilowy, jeśli zostanie bezpośrednio zneutralizowany, przekształca się w siarczan mieszany, będący solą metalu alkalicznego (na przykład sodu) i zostaje ostatecznie usunięty z wodami przemycanymi.

2

W tym sposobie postępowania nieuchronnie traci się pod postacią siarczanu alkilowego część alkoholu użytego do estryfikacji; związanego w ten sposób alkoholu nie opłaca się odzyskiwać. Ilość utraconego alkoholu jest związana z ilością użytego do reakcji katalizatora i może przekroczyć 1,5% ilości alkoholu użytego do reakcji.

Inna niedogodność tego sposobu wynika stąd, że mieszany siarczan alkilowy ma zazwyczaj właściwości środka powierzchniowo czynnego i emulgatora, szczególnie, jeśli atomem metalu w mieszanym siarce jest atom sodu, a rodnik alkilowy zawiera wystarczającą dużą liczbę atomów węgla, co zazwyczaj ma miejsce przy wytwarzaniu zmiękczaczy, często w oparciu o alkohole C₈ lub wyższe. Ta właściwość mieszaniny siarczanów alkilowych utrudnia znacznie operacje rozdzielania warstw i dekantacji, niezbędne w procesie neutralizacji i przemycania estrów. Wywołuje ona straty wartościowego produktu w postaci estru w stanie zemułgowanym oraz utrudnia rozdział pomiędzy fazami organiczną i wodną w czasie dekantacji. Prócz tego, mieszany siarczan alkilu i metalu alkalicznego, nawet w ilościach śladowych, szczególnie niekorzystnie wpływa na właściwości dielektryczne estru, które są zazwyczaj bardzo istotne w przypadku zmiękczaczy estrowych.

Obecność śladowych nawet ilości siarczanu alkilowosodowego wywołuje znaczne pogorszenie (obniżenie) oporności skrośnej estru. Należy pamiętać, że mieszany siarczan jest tym bardziej szkodliwy im jest silniejszym środkiem powierzchniowoczynnym, a więc

jeśli zawiera większą liczbę atomów węgla, ponieważ im dłuższy łańcuch węglowy, tym trudniej jest go odmyć. Jeżeli stężenie siarczanu jest wyższe, to może on być źródłem nietrwałości i rozkładu zmiękczacza pod wpływem ciepła w procesach przetwórstwa tworzywa, w którego skład wchodzi zmiękczacze estrowe.

Stwierdzono, że można tak prowadzić proces, aby rozłożyć kwaśny siarczan, obecny w mieszaninie powstałej w rezultacie estryfikacji kwasów karboksylowych lub ich bezwodników w obecności kwasu siarkowego wymienionymi powyżej alkoholami. Sposób według wynalazku polega więc na hydrolizie kwaśnego siarczanu alkilowego przez ogrzewanie go w obecności wody w środowisku surowego produktu estryfikacji przed zastosowaniem klasycznych metod neutralizacji i przemywania estru.

Kwaśny siarczan rozpada się na kwas siarkowy i alkohol, powstaje w ten sposób faza wodna zawierająca kwas siarkowy. Można ją oddzielić od fazy estrowej przez dekantację lub bezpośrednio zneutralizować w mieszaninie z estryem. W tym przypadku powstaje obojętny siarczan metalu alkalicznego i ta sól, w przeciwieństwie do mieszanego siarczanu alkilowosodowego, nie ma właściwości emulgujących, lecz ułatwia rozdział faz i dekantację. Prócz tego, w małych ilościach sól ta praktycznie nie ma wpływu na przewodnictwo estru i na jego odporność cieplną.

Tak więc, postępując zgodnie ze sposobem według wynalazku ogranicza się w poważnym stopniu straty alkoholu odpowiadającego siarczanowi alkilowemu, i w rezultacie uniemożliwia się powstanie mieszanego siarczanu alkilu i metalu alkalicznego. W związku z tym ogranicza się i eliminuje w poważnym stopniu straty produktów wywołane powstawaniem emulsji i straty czasu wynikające z powolnego rozdziału faz. Do innych zalet sposobu według wynalazku należy podwyższona odporność cieplna estrów otrzymanych tym sposobem oraz znacznie lepsza oporność skrośna, istotna w przypadku użycia estrów jako zmiękczaczy w zastosowaniach dielektrycznych.

Praktyczne przeprowadzenie procesu sposobem według wynalazku polega na wymieszaniu surowego produktu estryfikacji, zawierającego kwaśny siarczan alkilowy, z wodą w podwyższonej temperaturze i w ciągu wystarczającego czasu.

Objętość stosowanej wody powinna, w celu właściwego przeprowadzenia procesu, stanowić 1—50% objętości fazy organicznej, najkorzystniej 2—15%. Korzystnie jest również prowadzić proces w temperaturze 80—150°C i pod ciśnieniem od około 300 mm Hg do około 10 barów. W podanych warunkach hydroliza kwaśnego siarczanu alkilowego przebiega zazwyczaj z wydajnością 85—100% w czasie zawartym w granicach od 10 sekund do 90 minut. Wystarczy wówczas przerwać mieszanie, aby faza wodna, która zawiera nieomal prawie całą ilość kwasu siarkowego wydzielonego w rezultacie hydrolizy, oddzieliła się łatwo od fazy organicznej zawierającej ester. Fazę wodną można wówczas usunąć metodą dekantacji. Współczynnik podziału, wyrażany za pomocą stosunku:

$$\frac{\text{stężenie kwasu siarkowego w fazie wodnej}}{\text{stężenie kwasu siarkowego w fazie estrowej}}$$

wynosi co najmniej 15, a może nawet przekraczać 40. Kwas zawarty w małych ilościach w oddzielonej fazie estrowej można zneutralizować następnie metodami tradycyjnymi bez większych trudności. Jednakże, jak już wspomniano wcześniej, można również zneutralizować obydwie fazy jednocześnie, co w niektórych przypadkach upraszcza proces.

Kiedy stosuje się małe ilości wody, na przykład około 2%, można otrzymać fazę wodną zawierającą kwas siarkowy w wyższym stężeniu, dochodzącym do 23% wagowo. Tę wodną fazę, zawierającą kwas siarkowy, można ponownie zawrócić do procesu estryfikacji, dzięki czemu zmniejsza się ilość ścieków kwasowych i zasolonych.

Na ogół wydajność hydrolizy kwaśnego siarczanu alkilowego bliska około 80% wystarcza aby w praktyce wyeliminować trudności związane z dekantacją i straty w wyniku emulgowania, nawet w przypadku układów szczególnie podatnych na tworzenie emulsji, na przykład estrów decylowych i estrów wyższych alkoholi. Postępowanie zgodne ze sposobem według wynalazku pozwala na przekroczenie podanej powyżej wydajności bez wyraźnej zauważalnej hydrolizy pożądanego produktu reakcji — estru kwasu karboksylowego.

Jest rzeczą zrozumiałą, że urządzenie niezbędne do przeprowadzenia procesu sposobem według wynalazku musi zabezpieczać dobre wymieszanie obydwu faz ciekłych, a użyty materiał konstrukcyjny musi być odporny na korozję w środowisku gorącego kwasu siarkowego. Wszystko to jednak dotyczy problemów występujących w znanych procesach.

Sposób może być praktycznie zrealizowany zarówno metodą ciągłą jak i periodyczną.

W metodzie periodycznej może być zastosowany aparat typu autoklawu Grignarda, wyłożony ołowiem, wyszlakony lub emaliowany z typowym wyposażeniem zawierającym urządzenie z mieszadłem, urządzenie do ogrzewania oraz urządzenie destylacyjno-kondensacyjne z możliwością podziału destylatu, a więc zawrotu jego części lub odbioru jego reszty. Produkty lotne, które oddestylowuje się w procesie, składają się z wody oraz substancji organicznych, zawierających głównie alkohol stosowany w nadmiarze w procesie estryfikacji i ułatwiający usunięcie wody użytej w procesie. Produkty organiczne oraz wodę można częściowo odbierać i częściowo zwracać do procesu.

Metodę ciągłą korzystnie przeprowadza się w reaktorze opartym na zasadzie współprądowej, przy czym strumieniami są surowy ester i woda, utrzymywane w zetknięciu ze sobą w wybranych warunkach doświadczalnych za pomocą metod, spośród których niektóre podane są poniżej.

Figury 1 i 2 na załączonym rysunku przedstawiają dwa typy urządzeń pozwalających na zrealizowanie sposobu według wynalazku metodą ciągłą.

Urządzenie przedstawione na fig. 1 stanowi reaktor 1 w postaci spirali otoczonej płaszczem grzejnym lub wydajną grzałką 2. Najkorzystniej stosuje się spiralę wykonaną z ołowiu lub ze szkła. Do środka spirali poddaje się za pomocą przewodu 3 dokładnie wymieszane ze sobą wodę i surowy produkt estryfikacji, przy czym mieszanina ta jest wstępnie wytworzona w mieszalniku 4. Mieszalnik zasila się gorącą wodą pod ciśnieniem wprowadzoną przewodem 5 z umieszczono-

nym na nim zaworem regulującym 6, oraz surowym produktem estryfikacji dostarczonym przewodem 7.

Produkt estryfikacji odbiera się bezpośrednio u dołu kolumny estryfikacyjnej 8, przesyła za pomocą pompy 10 przewodem 11 do wymiennika ciepła 12, w którym strumień surowego produktu ogrzewa się lub chłodzi w zależności od potrzeby. W wymienniku ciepła podtrzymuje się taką temperaturę, aby termometr 13, umieszczony na wysokości lustra cieczy mieszałnika 4, wskazywał wybraną temperaturę reakcji.

W mieszałniku wytwarza się emulsję fazy ciekłej z fazą estru, na przykład za pomocą nadania cieczom takiej szybkości liniowej przy przechodzeniu przez reaktor, aby płynięcie miało charakter turbulentny; emulsja nie powinna rozwarstwiać się na całej długości reaktora (spirala 1). Wyznaczenie niezbędnej szybkości jest możliwe; jest ona funkcją średnicy spirali 1 oraz czasu pobytu składników w reaktorze — niezbędnego aby reakcja przebiegała z żadaną wydajnością.

Produkty po przejściu przez reaktor usuwa się przewodem 14, zaopatrzonym w zawór regulujący i/lub w zawór spustowy 15. Stąd produkty odprowadza się do dekantacji, po uprzednim schłodzeniu, lub do neutralizacji (urządzeń tych nie pokazano na rysunku).

Opisane urządzenie może być modyfikowane w różny sposób, przy czym nie ulega zmianie istota sposobu stanowiąca przedmiot wynalazku. Istotnym elementem jest materiał, z którego wykonane jest urządzenie, który musi być odporny na działanie gorącego wodnego roztworu kwasu siarkowego oraz konstrukcja aparatury zapewniająca dobre wymieszanie obydwu faz ciekłych przy wybranej dogodnej dla procesu szybkości przepływu. Zamiast spirali można również stosować aparat cylindryczny zawierający wypełnienie w postaci pierścieni szklanych lub ceramicznych, ziaren piasku kwarcytowego, ziarenek ołowiu itp. Reaktor można zasilać składnikami w części górnej zamiast w dolnej i w tym przypadku składniki odbywają drogę z góry na dół; droga ta nie musi być jednak koniecznie w pionie, lecz na przykład może być w płaszczyźnie horyzontalnej.

Proces prowadzi się pod takim ciśnieniem aby mieszanina dwu faz ciekłych nie była w stanie wydzielać produktów lotnych w temperaturze reakcji w czasie pobytu we właściwym reaktorze.

W urządzeniu przedstawionym na fig. 2 reaktor stanowi kolumna destylacyjna 16. Może nią być kolumna z półkami pod postacią pierścieni perforowanych lub kolumna z wypełnieniem; lub też, najkorzystniej, jak przedstawiono na rysunku, kolumna o budowie mieszanej, składająca się z części z perforowanymi pierścieniami oraz części wypełnionej. Ta ostatnia najkorzystniej stanowi górną część kolumny i dzięki temu służy do ułatwienia szybkiego rozdziału w głowicy wody wprowadzonej w celu hydrolizy oraz wydzielonej w procesie estryfikacji. W tym przypadku w części kolumny zawierającej półki traktowaniu poddawana jest mieszanina, której faza organiczna składa się głównie z estru i ewentualnie alkoholu użytego w nadmiarze w estryfikacji.

Surowy ester do dalszej obróbki załadowuje się u góry kolumny 16 przewodem 17 połączonym z dołem

kolumny estryfikacyjnej 18 przez przewód 19 i pompę 20. Od dołu kolumny 16 dopuszcza się natomiast żywą parę przewodem 21, zaopatrzonym w zawór regulujący 22.

Prowadzony w ten sposób proces z jednoczesną destylacją pozwala na bezpośrednie usunięcie wprowadzonej wody oraz całości lub części wprowadzanego w nadmiarze do estryfikacji alkoholu, a jednocześnie zapewnia dobre wymieszanie obydwu faz ciekłych na płytach perforowanych lub na nasadce kolumny.

Opary z głowicy kolumny 16 odprowadza się przewodem 23 i kondensuje w skraplaczu 24. Kondensat przewodem 25 doprowadza się do rozdzielacza 26. Warstwa górna składająca się z całości lub części wprowadzonego do estryfikacji nadmiaru alkoholu i rozpuszczonej w nim wody; odprowadza się przewodem 27. Fazę dolną natomiast (fazę wodną) częściowo odprowadza się przewodem 28, zaopatrzonym w zawór regulacyjny 29, a pozostałość zawraca się do wlotu kolumny 16 przewodem 30.

W czasie pracy kolumny destylacyjnej stosunek fazy wodnej do fazy estrowej najkorzystniej wynosi 1 : 20 objętościowo. Stosunek ten można łatwo regulować przez odbiór wymaganej ilości z warstwy wodnej w odstojniku przewodem 28, natomiast cały nadmiar tej warstwy wodnej zawraca się do kolumny przewodem 30.

Ester, który jest pożądanym produktem reakcji, oraz wodny roztwór kwasu siarkowego, powstający w wyniku hydrolizy kwaśnego siarczanu alkilowego, odbiera się od dołu kolumny przewodem 31, wyposażonym w zawór regulujący 32.

Na fig. 2 t_1 , t_2 i t_3 oznaczają termometry pozwalające na pomiar temperatury odpowiednio: na dole kolumny, na ostatniej półce oraz w oparach, w głowicy.

Kolumna jej półki i wypełnienie są wykonane z materiałów odpornych na działanie gorącego kwasu siarkowego, z ołowiu, szkła ceramiczki, teflonu, grafitu lub stali, wyłożonej jednym z tych materiałów.

Niżej podane przykłady wyjaśniają różne możliwe metody realizacji wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W urządzeniu typu reaktora Grignarda, wyposażonym jak podano wyżej, prowadzi się proces w sposób periodyczny, poddając obróbce wodnej surowy produkt estryfikacji z produkcji ftalanu butylu. Produkt ten ma następujący skład podany w procentach wagowych:

Ftalan butylowy	55,0
Butanol (zawierający ślady tlenu butylenu)	44,45
Kwaśny siarczan butylu	0,55

Skład ten odpowiada kwasowości 0,0357 równoważnika na kg.

Przeprowadzenie procesu polega na ogrzewaniu w reaktorze mieszaniny otrzymanej po zakończeniu estryfikacji w obecności wody, pod ciśnieniem atmosferycznym przy ciągłym mieszaniu, podtrzymując słabe wrzenie. W tabeli 1 poniżej podano wyniki dwu doświadczeń (doświadczenia 1 i 2).

Tabela 1

Nr doświadczenia	Temperatura °C	Stosunek woda	Czas kontaktu		Wydajność hydrolizy	
		surowy produkt %	Do uzyskania stałej temp. min.	W ustalonej temp. min.	kwaśnego siarczanu %	ftalanu %
1	2	3	4	5	6	7
1	92-99	2,7	5	5	75	≠ 0,03 ≠ 0,26
			5	15	82	
			5	30	≠ 100	
			5	60	100	
2	95-98	10	6	0	68	0,03
			6	25	80	
			6	60	90	
			6	120	99	
3	89-91	10	5	15	58,5	0,03
4	100-103	2	6	15	81	0,35
5	100-103	5	6	15	94,3	0,12
6	100-103	10	6	15	97,5	0,08
7	100-103	20	6	15	96	0,05
8	100-103	10	6	25	99,6	0,08
9	80	10	4	2	18	≠ 90
			4	17	75	
			4	30	84	
			4	90	90	
10	94-96	10	5	3	25	0,05 ≤ 0,12
			5	7	≠ 80	
			5	15	≠ 84	
			5	30	86	
			5	60	90	
			5	120	90,5	
11	94-96	5	5	30	86,3	0,15
			5	90	90	
12	94-96	20	5	30	86,2	0,10
			5	90	90	
13	100-103	10	5	8	87,9	0,08
			5	30	88,5	0,10
			5	60	90,3	
14	114-120	10	9	5	95	0,135

Przykład II. W urządzeniu takim, jak w przykładzie I, działa się w sposób periodyczny wodą na surowy produkt estryfikacji z produkcji ftalanu dwu-(2-etyloheksylowego), wytworzonego z następującej mieszaniny wyjściowej, której skład podano w częściach

Ftalan dwu(2-etyloheksylowy)	80,0
2-Etyloheksanol	6,4
Cykloheksan (do usunięcia wody)	12,4
Kwaśny ftalan 2-etyloheksylowy	0,15
Kwaśny siarczan 2-etyloheksylowy	1,05

Sposób postępowania jest taki sam, jak w przykładzie I. Wymaganą temperaturę wrzenia osiąga się przez dodanie (w celu uzyskania temperatury 89—91°C) lub usunięcie (w celu uzyskania temperatury 100—103°C) części cykloheksanolu. W tabeli 1 zestawiono wyniki sześciu doświadczeń (doświadczenia 3 do 8).

Przykład III. W urządzeniu takim, jak w przykładzie I, działa się w sposób periodyczny wodą na surowy produkt estryfikacji z produkcji ftalanu dwu-tridecylowego, wytworzonego z następującej mieszaniny wyjściowej, której skład podano w częściach wagowych:

ftalan dwu-tridecyłowy	80,67
Tridekanol	6,1
Cykloheksan	11,9
Kwaśny ftalan tridecyłowy	0,05
Kwaśny siarczan tridecyłowy	1,28

Obróbkę prowadzi się tak samo jak w przykładzie II z tą jednak różnicą, że w ostatnim doświadczeniu (nr 14) zamiast prowadzić proces pod ciśnieniem atmosferycznym podwyższa się ciśnienie o 2,1 do 2,7 barów w celu uzyskania wyższej temperatury.

W tabeli 1 podano wyniki sześciu doświadczeń (doświadczenia 9 do 14).

Przykład IV. W urządzeniu takim jak w przykładzie I działa się w sposób periodyczny wodą na

surowy produkt estryfikacji z produkcji 2-etylopentanokarboksylanu 2-etyloheksylu; wyjściowa mieszanina miała następujący skład, podany w częściach wagowych:

2-Etylopentanokarboksylan 2-etyloheksylu	78,3
2-Etyloheksanol	7,96
Cykloheksan	12,3
2-Etyloheksanol (nie przereagowany)	0,06
Kwaśny siarczan 2-etyloheksylu	1,38

Sposób postępowania jest identyczny, jak w przykładzie II. W tabeli 2 podano wyniki trzech doświadczeń przeprowadzonych według przykładu.

Tabela 2

Nr doświadczenia	Temperatura °C	Stosunek woda surowy produkt %	Czas kontaktu		Wydajność hydrolizy	
			Do uzyskania stałej temp. min.	W ustalonej temp. min.	kwaśnego siarczanu %	ftalanu %
15	80-83	10	5	15	22,4	0,008
16	90-92	10	6	15	77,3	0,015
17	100-101	10	6	15	99,77	0,023

Przykład V. Proces prowadzi się metodą ciągłą w urządzeniu przedstawionym jako fig. 1 na rysunku, z tą różnicą, że reaktor nie ma postaci spirali lecz cylindra szklanego, zawierającego jako wypełnienie piasek kwarcytowy, zajmujący 57% pełnej objętości roboczej aparatu. W urządzeniu tym poddano obróbce ten sam surowy produkt estryfikacji, o którym mowa w przykładzie III, a działanie urządzenia opisano szczegółowo powyżej.

W serii doświadczeń zmieniano temperaturę procesu, za każdym razem dostosowując ciśnienie w ten sposób, aby mieszanina reakcyjna nie wydzielala w obrębie reaktora produktów gazowych. Zmieniano również stosunek faz woda/produkt surowy oraz czas pobytu mie-

szaniny reakcyjnej w reaktorze. Czas pobytu określa się przez stosunek V/D , w którym V oznacza całkowitą wewnętrzną objętość reaktora, a D stanowi wydajność w przeliczeniu na sumę obydwu faz ciekłych, przy czym wszystkie wartości są wyznaczone dla temperatury 20°C.

Pomiary i analizy wykonuje się każdorazowo dla średniej próbki emulsji odbieranej w czasie zawsze przekraczającym 20 minut i po uzyskaniu w urządzeniu warunków równowagowych, w rezultacie kilkugodzinnej pracy przy ustalonych parametrach.

W tabeli 3 zestawiono wyniki dziewięciu doświadczeń (doświadczenie 18 do 26). Dla sześciu ostatnich doświadczeń podano jedynie wartości graniczne parametrów i wyników.

Tabela 3

Nr doświadczenia	Temperatura °C	Ciśnienie efektywne kg/cm ²	Szybkość całkowita podawania (l/godz.cm ² przekroju reaktora)	Całkowity czas pobytu	Stosunek woda surowy produkt %	Wydajność hydrolizy	
						kwaśnego siarczanu %	ftalanu %
18	116	2,6	1,94	6 min 42 sek	12,2	99	0,01
19	120	2,9	3,48	3 min 45 sek	15	≠ 100	0,05
20	127	3,9	7,60	1 min 43 sek	6,6	100	0,02
21	132		10,4	1 min 15 sek	6,6	95	0,02
do	do	5	do	do	do	do	do
26	134		13	1 min	7,2	100	0,04
27	125	5	10,9	1 min 12 sek	5	87	
28	135	6	11,05	1 min 11 sek	1,94	94	0,03
29	135	6	11,65	1 min 7 sek	5,2	94	< 0,008
30	135	6	11,05	1 min 11 sek	8	97	0,003
31	135	6	11,05	1 min 11 sek	10,8	95	
32	135	6	11,05	1 min 11 sek	12,6	80	0,003
33	135	6	11,05	1 min 11 sek	20	35	

Ciśnienie mierzono przy wylocie ze spirali stanowiącej reaktor.

Przykład VI. Proces prowadzi się w sposób i w urządzeniu, takim jak w przykładzie V, poddając ob-

robce ten sam surowy produkt estryfikacji, o którym mowa w przykładzie II. Wykonuje się również serię doświadczeń, w których zmienia się temperaturę, ciśnienie oraz stosunek objętości faz i czas pobytu.

W tabeli 3 zestawione są wyniki siedmiu doświadczeń (doświadczenia 27 do 33).

Przykład VII. Obróbkę prowadzi się w sposób ciągły w urządzeniu przedstawionym na rysunku jako fig. 2. Korpus kolumny wykonany jest ze szkła. W części górnej (średnica 75 mm i 75 cm wysokości) zawarte jest wypełnienie, które stanowi szklane pierścienie Raschiga, w części środkowej (50 mm średnicy, 110 cm wysokości) znajduje się 10 perforowanych półek wykonanych z polichloroetylenoetylen (teflonu). Kub kolumny ma objętość 4 l, wykonany jest ze szkła i napełniony jest cieczą do połowy. Obróbce poddaje się ten sam surowy produkt estryfikacji, o którym była mowa w przykładzie II.

Warunki procesu są następujące:

Szybkość wprowadzania produktu surowego przewodem 17	5,5 l/godz.
Szybkość wprowadzania pary wodnej w temperaturze 100°C przewodem 21	2,05 kg/godz.
Odbiór warstwy wodnej przewodem 28	1,47 l/godz.
Odbiór warstwy organicznej cykloheksan/2-etyloheksanol przewodem 27	0,84 l/godz.
Odbiór wody przewodem 31	0,58 l/godz.
Odbiór ftalanu przewodem 31	4,66 l/godz.
Temperatura u dołu kolumny (t_1)	101°C
Temperatura na najwyższej półce (t_2)	98 — 99°C
Temperatura na szczycie (t_3)	96,5 — 97°C
Łączny czas pobytu cieczy na 10 półkach, około	9 minut
Pełny czas pobytu cieczy w kolbie, około	21 minut

Po upływie kilku godzin pracy w warunkach równowagi rozpoczęto odbiór próbek warstwy estrowej oraz warstwy wodnej, odprowadzanych przewodem 31. Analiza tych próbek wskazuje, że wydajność hydrolizy kwaśnego siarczanu 2-etyloheksylu przekracza 95%, oraz że straty ftalanu dwu-(2-etyloheksylowego) na skutek hydrolizy nie przekraczają 0,025%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania wyższych estrów otrzymanych przez estryfikację alkoholu kwasem karboksylowym lub bezwodnikiem kwasowym w obecności kwasu siarkowego od powstającego ubocznie w procesie estryfikacji kwaśnego siarczanu alkilowego, **znamienny tym**, że hydrolizuje się ten siarczan przez ogrzewanie surowego produktu estryfikacji w temperaturze 80—150°C, w obecności 1—50%, korzystnie 2—15% objętościowych wody w stosunku do fazy organicznej; pod ciśnieniem wynoszącym 300 mm Hg do 10 barów w czasie 10 sekund — 90 minut, przed przeprowadzeniem znanych operacji, takich jak neutralizacja i przemywanie estru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się periodycznie w urządzeniu, zaopatrzonym w środki do mieszania, ogrzewania, destylacji i kondensacji oparów, z możliwością zawrotu części kondensatu oraz odbioru pozostałości.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w reaktorze metodą ciągłą współprądowo lub w przeciwnie.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces ciągły prowadzi się w reaktorze w postaci spirali umieszczonej w płaszczu grzejnym lub otoczonej grzejnikiem, przez którą składniki przepływają współprądowo.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces ciągły prowadzi się w urządzeniu w postaci cylindra zawierającego wypełnienie.

6. Sposób według zastrz. 4 lub 5 **znamienny tym**, że sprawne wymieszanie faz ciekłych w obydwu typach reaktorów przeprowadza się przez zapewnienie przepływu turbulentnego.

7. Sposób według zastrz. 4 lub 6, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem, które wyklucza możliwość wydzielania się w reaktorze oparów z mieszaniny obu faz w temperaturze reakcyjnej.

8. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w reaktorze wyposażonym w kolumnę destylacyjną, zawierającą półki i/lub wypełnienie, do której wprowadza się do jej górnej części surowy produkt estryfikacji, a od dołu podaje się żywą parę.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w reaktorze wyposażonym w kolumnę destylacyjną zawierającą jednocześnie półki i wypełnienie umieszczone ponad strefą zajęta przez półki.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji hydrolizy oddziela się fazę wodną zawierającą kwas siarkowy od fazy organicznej zawierającej ester przez dekantację.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że po dekantacji zobojętnia się fazę wodną zawierającą kwas siarkowy.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że rozdzielaniu poddaje się mieszaninę fazy wodnej i fazy organicznej w której ilość wody jest rzędu 2% objętościowo w stosunku do fazy organicznej i fazę wodną zawierającą kwas siarkowy skierowuje się bezpośrednio do strefy estryfikacji.

13. Sposób według zastrz. 1-9, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji hydrolizy zobojętnia się bezpośrednio mieszaninę fazy wodnej, zawierającą kwas siarkowy i fazy estrowej.

14. Sposób według zastrz. 8 lub 9, **znamienny tym**, że w mieszaninie fazy wodnej i fazy estrowej utrzymuje się stosunek fazy wodnej do fazy estrowej wynoszący objętościowo ponad 5% przez regulowanie ilości odbieranej fazy wodnej oddzielonej w czasie dekantacji destylatu, przy czym resztę zwraca się na szczyt kolumny.

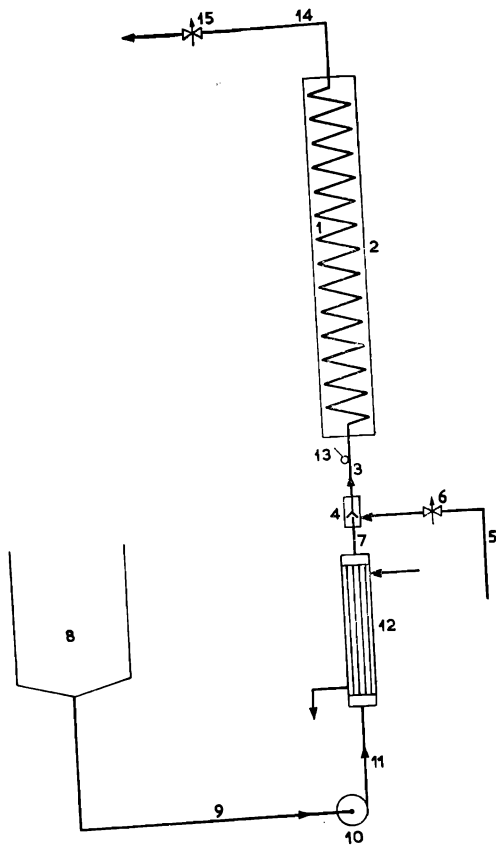


Fig. 1

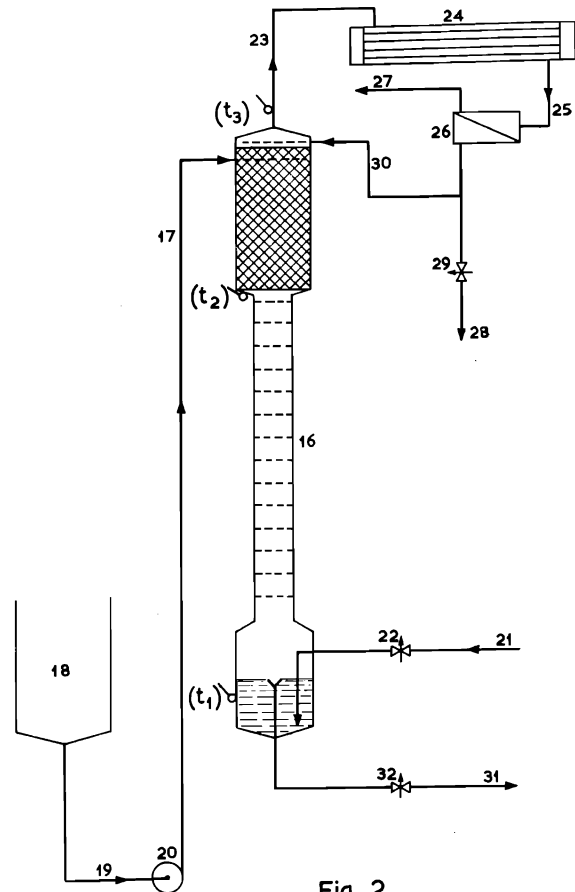


Fig. 2