



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 97-01500	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 14.02.1996	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 23.02.1995 DE 195 06 280.9;	(86) Cerere internațională PCT: Nr. EP 96 / 00633 14.02.1996
(41) Data publicării cererii: 30.12.1998 BOPI nr. 12/1998	(87) Publicare internațională: Nr. WO 96/26173 29.08.1996
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.08.2002 BOPI nr. 8/2002	(56) Documente din stadiul tehnicii: US 2533754; 2889375; 3689371; 3960672
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant:	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN, DE;
(73) Titular:	CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH, FRANKFURT AM MAIN, DE;
(72) Inventatori:	ZGORZELSKI WOLFGANG, OBERHAUSEN, DE; LAPPE PETER, PLANO, US; SCHALAPSKI KURT, OBERHAUSEN, DE; GICK WILHELM, DUISBURG, DE;
(74) Mandatar:	CABINET M. OPROIU - CONSILIERE IN PROPRIETATE INTELECTUALĂ S.R.L., BUCUREȘTI;

(54) **PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA PRIN DISTILARE A
ALCOOLILOR C₃-C₁₀ IMPURIFICAȚI CU ALDEHIDE**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru purificarea prin distilare a alcoolilor C₃-C₁₀ impurificați cu aldehide, care constă în aceea că, respectivii alcooli sunt supuși

distilării la 150...200°C, în prezența a 10...1000 ppm hidroxid de metal alcalin, o distilare extractivă fiind exclusă.

Revendicări: 3

RO 117845 B



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru purificarea prin distilare a alcoolilor C_3 - C_{10} impurificați cu aldehide, utilizabili ca solvenți în industria lacurilor și vopselelor, precum și materii prime pentru sinteze în industria chimică.

Prepararea acestor alcooli decurge, de preferință, prin hidroformilarea olefinelor urmată de hidrogenarea aldehydelor formate ca intermediari (de exemplu: *n*-propilenă → izo-butiraldehidă → *i*-butanoli) sau prin aldolizarea aldehydelor alifatice lineare cu obținerea aldehydelor respective nesaturate și hidrogenarea ulterioară (de exemplu: *n*-butiraldehidă → 2-etilhexenal → 2-etilhexanol). Astfel de procedee de preparare sunt dezvăluite, de exemplu, în Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: „Alcohols, Aliphatic”, vol. A1, „2-Ethylhexanol”, vol. A10 și „Butanols”, vol. A4.

Butanolul normal, în afară de utilizarea sa ca solvent mai ales, în industria lacurilor și vopselelor, este folosit la obținerea esterilor acizilor carboxilici, în special, a acrilatului de *n*-butil și a ftalatului de di-*n*-butil (DPB).

În mod primordial, 2-etilhexanolul este necesar în calitate de component alcoolic la obținerea ftalatului de di-2-etilhexil (DEHP) și a acrilatului de 2-etilhexil.

Pentru aceste domenii de aplicare, în special, pentru obținerea esterilor acizilor acrilici, este imperios necesar să se utilizeze alcooli de înaltă puritate.

Așa cum se arată în brevetul **US 2533754**, se cunoaște un procedeu de purificare a unei soluții apoase brute de aldehydă conținând etanol, în prezența a 0,1...3% în greutate hidroxid de metal alcalin.

Din brevetul **US 2889375** se cunoaște un procedeu pentru purificarea prin distilare a oxialcoolilor dintr-un amestec cu aldehide în prezență de 1% în greutate oxid, hidroxid sau carbonat de metal alcalino-pământos.

Brevetul **US 3689371** prezintă un procedeu de recuperare prin distilare a *n*-butanolului și izobutanolului dintr-un amestec, care constă în tratarea amestecului brut conținând în principal *n*-butanol și izobutanol cu o soluție apoasă de hidroxid de metal alcalin, la o temperatură de 80...200°C și o presiune de 1...50 at. În acest procedeu hidroxidul de metal alcalin este îndepărtat înaintea distilării.

În brevetul **US 3960672** este prezentată distilarea extractivă a alcoolilor C_1 - C_3 în prezență de soluții apoase de hidroxizi de metale alcaline.

La obținerea pe cale tehnică a alcoolilor, în toate cazurile se aplică o purificare a acestora în mai multe trepte de distilare fracționată. Alcoolii vor fi supuși, în acest caz, pentru un interval de timp de mai multe ore la o sarcină termică în care, de regulă, temperaturile de palier ajung, de la 150 până la 200°C. Ca urmare a aplicării acestor tratamente, rezultă că la distilarea alcoolilor alifatici C_3 - C_{10} precum butanolul și 2-etilhexanolul se formează aldehidele corespunzătoare care, conform condițiilor uzuale aplicate în industrie, nu vor putea fi separate decât numai prin operații dificile, cu costuri ridicate.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că alcoolii C_3 - C_{10} sunt supuși distilării la 150 până la 200°C, în prezență de 10 până la 1000 ppm hidroxid de metal alcalin, o distilare extractivă fiind exclusă.

Invenția prezintă avantaje prin aceea că, prin adăugarea unor cantități reduse de hidroxid de metal alcalin este reprimată formarea pe parcursul distilării a respectivelor aldehide și, de asemenea, vor fi îndepărtate și aldehidele preexistente în alcoolii supuși distilării.

Alcoolii C_3 - C_{10} pot fi liniari sau ramificați. În special, alcoolii C_3 - C_{10} importanți, la care este aplicabil procedeul, conform invenției, sunt *n*-butanolul și 2-etilhexanolul.

Ca hidroxizi de metale alcaline care vor fi adăugați se vor utiliza, de preferință, KOH sau NaOH. Cantitatea de hidroxid de metal alcalin este cuprinsă, în general, între 10 și

1000 ppm, de preferință, de la 10 până la 200 ppm, cantitate de fiecare caz raportată la cantitatea de alcool utilizat. De preferință, hidroxizii de metale alcaline vor fi adăugați sub formă de soluții apoase.

Dacă la distilare se folosesc coloane, acestea vor avea, în general, 20 până la 80 de talere.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a procedeului, conform invenției.

Așa după cum se arată în exemplele următoare, prin adăugarea de hidroxid de metal alcalin, formarea aldehydelor în timpul distilării alcoolilor va fi puternic redusă sau chiar va fi complet împiedicată, fără ca să apară alte reacții secundare nedorite sau să conducă la o reducere importantă a conținutului de alcool. În mod frecvent, va fi, de asemenea, îndepărtat conținutul inițial de aldehydă existent în alcoolul utilizat.

În exemple, se prezintă noțiunea de „component care fierbe la temperatură joasă” cu referire la componente care nu conțin 2-etilhexanal și care, în mod esențial fierb la temperaturi mai joase (cel puțin mai jos de 20 până la 40°C) decât 2-etilhexanol și care, ca urmare, sunt ușor de separat prin distilare de 2-etilhexanol. În mod analog, în respectivele exemple se prezintă noțiunea de „component care fierbe la temperatură înaltă” cu referire la componente care nu conțin 2-etilhexanal și care în mod esențial fierb mai sus (cel puțin mai sus de 20 până la 40°C) decât 2-etilhexanolul și care, prin urmare, sunt ușor de separat de acesta, prin distilare.

Exemplul de comparație 1. Se încălzește, timp de o oră, la 180°C, fără adaos de hidroxid de metal alcalin o șarjă de 2-etilhexanol având un conținut de 60 ppm (0,006% în greutate) 2-etilhexanal. După 10, 30 și 60 min s-a preluat de fiecare dată câte o probă care a fost analizată. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1. După 60 min, conținutul de 2-etilhexanal s-a ridicat la 140 ppm (0,014% în greutate).

Exemplul 1. Se procedează în aceleași condiții ca în exemplul de comparație 1 cu unica excepție că mai înainte de începerea încălzirii s-au adăugat 50 ppm KOH la 2-etilhexanol. Rezultatele sunt prezentate tot în tabelul 1. După 30 min, conținutul de 2-etilhexanal se situa deja sub limita constatată a probelor analitice, de 0,001% în greutate.

Tabelul 1

	Material inițial înainte de începere	Exemplu de comparație Timp de la începere (fără hidroxid de metal alcalin)			Exemplul 1 (50 ppm KOH) Timp de la începere		
		10 min	30 min	60 min	10 min	30 min	60 min
Component care fierbe la temperatură joasă (% gr.)	0,216	0,212	0,211	0,212	0,208	0,209	0,207
2-etilhexanal (% gr.)	0,006	0,011	0,013	0,014	0,002	< 0,001	< 0,001
2-etilhexanol (% gr.)	99,646	99,644	99,643	99,640	99,616	99,616	99,616
Component care fierbe la tempera- tură înaltă (% gr.)	0,132	0,133	0,133	0,134	0,174	0,175	0,177

RO 117845 B

Exemplul de comparație 2. Într-o coloană de laborator cu corpuri de umplutură având înălțimea umpluturii de 1 m și care este executată din spire de oțel VA de 3 mm, a fost introdusă într-un blaz de distilare cu volumul de 2 l, o cantitate de 663 g 2-etilhexanol cu următoarea compoziție dată în procente în greutate:

Component care fierbe ușor 0,099
 2-etilhexanal 0,001
 2-etilhexanol 99,770
 component care fierbe la temperatură înaltă 0,130

La o presiune în coloană de 100 mbar și la un raport de refluxare de 3:1 au fost preluate la vârful coloanei, la o temperatură de 118°C, patru fracțiuni de distilare, fiecare de 130 g și a cincea fracțiune de 65 g. Fiecare fracțiune a fost examinată prin cromatografie în gaz.

Tabelul 2

Fracțiunea	1	2	3	4	5
Component care fierbe la temperatură joasă	0,010	0,006	0,003	0,011	0,008
2-etilhexanal (% gr.)	0,013	0,009	0,008	0,010	0,011
2-etilhexanol (% gr.)	99,863	99,980	99,986	99,975	99,977
Component care fierbe la temperatură înaltă (% gr.)	0,114	0,005	0,003	0,004	0,004

În reziduul de distilare (78 g) conținutul în 2-etilhexanal este situat sub limitele probelor analitice.

Exemplul 2. S-a lucrat în aceleași condiții ca în exemplul 2 de comparație, cu singura excepție că la 2-etilhexanol s-au adăugat înainte de începerea distilării 66 mg dintr-o soluție apoasă 50% KOH. Fracțiunile individuale au fost, de asemenea, examinate prin cromatografie în gaz.

Tabelul 3

Fracțiunea	1	2	3	4	5
Material care fierbe la temperatură joasă (% gr.)	0,010	0,006	0,003	0,11	0,008
2-etilhexanal (% gr.)	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
2-etilhexanol (% gr.)	99,893	99,987	99,993	99,984	99,987
Material care fierbe la temperatură înaltă (% gr.)	0,124	0,005	0,003	0,004	0,004

În reziduul de distilare (78 g) conținutul de 2-etilhexanal s-a situat sub limitele probelor analitice.

Revendicări

1. Procedeu pentru purificarea prin distilare a alcoolilor C_3-C_{10} impurificați cu aldehide, **caracterizat prin aceea că**, respectivi alcoolii sunt supuși distilării, la 150 până la 200°C, în prezență de 10 până la 1000 ppm hidroxid de metal alcalin, o distilare extractivă fiind exclusă.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se folosesc drept alcoolii C_3 - C_{10} , *n*-butanol sau 2-etilhexanol.

150

3. Procedeu, conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**, alcoolii se distilă în prezență de 10 până la 200 ppm hidroxid de metal alcalin.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**

Examinator: **ing. Bondar Daniela**

