



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42164

Kl. 12 o, 14

Edward Chodkowski

Łódź, Polska

Sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego

Patent trwa od dnia 18 marca 1958 r.

Liczne estry kwasu ftalowego stosowane są jako plastyfikatory w produkcji tworzyw sztucznych. Są one otrzymywane z bezwodnika kwasu ftalowego i alkoholi w procesie katalitycznym, bez stosowania zwiększonego ciśnienia, lub bez użycia katalizatorów pod zwiększonym ciśnieniem. Jako katalizatory estryfikacji są stosowane najczęściej kwasy siarkowy lub solny. Powoduje to zakwaszenie produktów reakcji, powstawanie zesmołęń o ciemnym zabarwieniu oraz działanie korodujące na aparaturę. Metody wytwarzania estrów kwasu ftalowego bez użycia katalizatorów, pod zwiększonym ciśnieniem, wymagają stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej. Surowe produkty reakcji otrzymane w procesie ciśnieniowym mają zwykle brunatną lub bardzo ciemną barwę i następują wiele trudności podczas oczyszczania i odbarwiania.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie siarczanu glinowego oraz podwójnych siarczanów glinu i innymi metalami (alunów) jako katalizatorów do otrzymywania estrów kwasu

ftalowego. Znane jest zastosowanie siarczanu glinowego w procesie estryfikacji alifatycznych kwasów tłuszczowych. (Senderens i Aboulenc Ann Chim 18, 145, 1922) lecz estry kwasów aromatycznych, a w szczególności estry kwasu ftalowego, nie były otrzymywane na tej drodze. Sposób według wynalazku, polegający na ogrzewaniu bezwodnika kwasu ftalowego z odpowiednim alkoholem, względnie mieszaniną alkoholi w obecności wymienionych bezwodnych lub krystalicznych siarczanów, pozwala na otrzymywanie estrów kwasu ftalowego z wydajnością do 97% teoretycznej. Na tej drodze możliwe jest również otrzymywanie mieszanych estrów kwasu ftalowego. W tym celu na kwaśny ftalen określonego alkoholu działa się w odpowiedniej temperaturze innym alkoholem w obecności wymienionych siarczanów. Czas prowadzenia reakcji przy użyciu 20—30% mowych nadmiaru alkoholu oraz przy stosowaniu bezwodnego siarczanu glinowego, w ilości 1—3% wagowych w stosunku do użytego bezwodnika ftalowego, dla rozmaitych alkoholi

wynosi 3—10 godzin. Wytwarzająca się w procesie woda jest usuwana ze środowiska reakcji w postaci mieszaniny azeotropowej. Otrzymane w ten sposób estry są bezbarwne lub lekko zabarwione i przy dalszej ich przeróbce możliwe jest pominięcie destylacji próżniowej bez obniżenia jakości produktów. Użycie wymienionych siarczanów w formie uwodnionej, przedłuża proces estryfikacji o czas niezbędny do ich azeotropowej dehydratacji, lecz nie wpływa na jakość i wydajność produktów. Estryfikacja przebiega pomyślnie, gdy proces przebiega w temperaturze wyższej od temperatury dehydratacji użytego siarczanu, na przykład dla $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ powyżej $86,5^\circ C$. Reaktor do prowadzenia procesów estryfikacji, przy użyciu wymienionych soli jako katalizatorów, może być wykonany z żeliwa, względnie ze zwykłej stali.

Przykład. 148 części wagowych bezwodnika ftalowego, 192,5 części wagowych n-butanolu i 7,4 części wagowych krystalicznego siarczanu glinu, wprowadza się do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i nasadkę azeotropową, umożliwiającą oddestylowanie mieszaniny azeotropowej wodno-butanolowej i zwracanie n-butanolu do reaktora. Podczas ogrzewania zawartości reaktora, mieszanina azeotropowa n-butanolu i wody o temperaturze wrzenia $93^\circ C$ skrapla się w separatorze nasadki azeotropowej. Estryfikacja przebiega w ciągu 10,5 godzin. Temperatura cieczy w reaktorze winna wynosić w końcowej fazie reakcji około $180^\circ C$. Koniec reakcji estryfikacji rozpoznaje się po ustaniu wydzielania się wody. Surowy ester oddziela się na filtrze od katalizatora i odpęda z niego pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar n-butanolu. Surowy produkt reakcji ma kolor lekko żółtawy. Odbarwienie ftalanu dwubutyłu następuje na drodze jednorazowego ogrzania w ciągu 0,5—1 godziny z węglem aktywowanym. Po przemyciu na zimno rozcieńczonym roztworem ługu sodowego, następnie wodą i osuszeniu otrzymuje się produkt bezbarwny i przezroczysty, o liczbie kwasowej poniżej 0,1, ciężarze właściwym 1,048 i temperaturze wrzenia $340^\circ C$ ($206^\circ C$ przy 20 mm Hg). Wydajność ftalanu dwubutyłu wynosi 87—92% w stosunku do teoretycznej.

W podobny sposób prowadzi się acylowanie bezwodnikiem ftalowym alkoholi n-amyłowego, izoamyłowego, n-heksylowego, n-heptyłowego, n-oktyłowego i pierwszorzędowego 2-etylobutanolu, które tworzą mieszaniny azeotropowe z wodą o temperaturach wrzenia odpowiednio: $96^\circ C$; $95^\circ C$; $97,8^\circ C$; $98,7^\circ C$; $99,4^\circ C$; $96,7^\circ C$. Reakcja estryfikacji przy użyciu wymienionych alkoholi przebiega prędzej, aniżeli z n-butanolem. Dla alkoholi n-amyłowego, pierwszorzędowego 2-etylobutanolu oraz alkoholu izoamyłowego, proces estryfikacji trwa 5—6 godzin, dla n-heksylowego i n-heptyłowego 4—5 godzin, zaś dla n-oktanolu 3—4 godzin. Równie szybko jak z n-oktanolem przebiega proces estryfikacji dla alkoholi benzylowego, cykloheksanolu i etoksyetanolu, które tworzą z wodą mieszaniny azeotropowe o temperaturach wrzenia odpowiednio: $99,9^\circ C$; $97,8^\circ C$; $92,2^\circ C$. Ftalany wymienionych alkoholi, otrzymane przy użyciu siarczanu glinu jako katalizatora i przy azeotropowym usuwaniu wody ze środowiska reakcji są w minimalnym stopniu zabarwione. Przeróbka surowych produktów estryfikacji w sposób podany dla ftalanu dwubutyłu z zachowaniem temperatur w zależności od temperatury krzepnięcia określonego ftalanu pozwala na otrzymywanie estrów wymienionych alkoholi całkowicie bezbarwnych i klarownych, o liczbie kwasowej poniżej 0,1 oraz wysokim stopniu czystości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasu ftalowego przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego z odpowiednimi alkoholami i odpędzenie tworzącej się wody jako azeotropu, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się siarczan glinowy albo siarczany podwójne glinu i innych metali (aluny), w postaci bezwodnej lub uwodnionej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że estryfikację przeprowadza się w aparaturze żeliwnej lub wykonanej ze zwykłej stali.

. Edward Chodkowski