

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 550
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/06
C 08 K 5/12

(22) Přihlášeno 20 02 81
(21) (PV 1220—81)

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 29 06 84

(75)
Autor vynálezu

MALÍK MILOŠ ing., FIALA MIROSLAV ing., NOVROČÍK JAN ing. CSc.,
RŮŽIČKOVÁ DANA, STRATILOVÁ JANA, Valašské Meziříčí

(54) Katalyzátor pro přípravu organických esterů

Vynález se týká katalyzátoru pro přípravu organických esterů, zejména ftalátových a jiných změkčovadel.

Jeho podstatou je, že je tvořen aktivovaným filtrovatelným gelem na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který se připraví hydrolýzou kyselého vodného roztoku titanylsulfátu, s výhodou z výroby titanové běloby, za varu. Vysrážený hydrolyzát se odfiltruje, promyje se vodou, načež se provede jeho aktivace varem v roztoku alkalického louhu o koncentraci minimálně 35 % hmotnostních po dobu nejméně dvou hodin, s výhodou 10 hodin.

Vynález najde uplatnění při průmyslové výrobě organických esterů.

Vynález se týká katalyzátoru pro přípravu organických esterů, zejména ftalátových a jiných změkčovadel.

Pro katalyzu esterifikačních reakcí se nejčastěji používá jednak alkalického hliníkového katalyzátoru, jenž je nevýhodný hlavně značně dlouhou esterifikační dobou, jednak široké skupiny sloučenin obsahujících titan. Jsou to například sloučeniny typu MX, kde M je titan a X je hydroxy-, alkoxy-, oxialkoxy- nebo aminalkoxy skupina nebo halogen (USA patent 540 242). Další rozšířenou skupinou titanových katalyzátorů jsou katalyzátory typu $Ti(OR)_4$, kde R představuje alkylový zbytek (USA patent 3, 209 021, NSR patent 1, 593 503), a neznámějšími průmyslově používanými katalyzátory uvedeného typu jsou tetra(2-ethylhexyl)titanát a tetrabutyltitanát. Společnou vlastností všech jmenovaných katalyzátorů je jejich jednorázové použití, přičemž katalyzátor zůstává rozpuštěn v hotovém esteru nebo je složitými postupy z esteru separován. Z technického hlediska je zajímavé, že katalytické účinky pro esterifikační reakce mají rovněž produkty hydrolýzy používaných titanových katalyzátorů, což jsou v podstatě gely typu $TiO_2 \cdot xH_2O$. Příprava aktivních gelů na bázi $TiO_2 \cdot xH_2O$ hydrolýzou organotitanátových katalyzátorů je nákladná, vzniklé gely jsou většinou velmi obtížně filtrovatelné a jejich aktivita při opakovaném použití rychle klesá; tato forma titanových katalyzátorů se proto průmyslově nepoužívá.

Uvedené nevýhody odstraňuje esterifikační katalyzátor podle vynálezu. Jeho podstatou je, že je tvořen aktivovaným filtrovatelným gelem na bázi $TiO_2 \cdot xH_2O$, který se připraví hydrolýzou kyselého vodného roztoku titanylsulfátu, s výhodou z výroby titanové běloby, za varu. Vysrážený hydrolyzát se odfiltruje, promyje se vodou, načež se provede jeho aktivace varem v roztoku alkalického louhu o koncentraci minimálně 35 % hmotnostních po dobu nejméně dvou hodin, s výhodou 10 hodin.

Esterifikační katalyzátor podle vynálezu přináší ve srovnání s dosud používanými katalyzátory značné výhody. Je to především zkrácení esterifikační doby a snížení molárního přebytku alkoholu při esterifikaci ve srovnání s použitím alkalického hlinitého katalyzátoru. Ve srovnání s používanými katalyzátory titanovými je gel katalyzátoru podle vynálezu po ukončení esterifikace z esteru dokonale odstraněn filtrací, což spoleh-

livě zabrání pozdějšímu zakalování výrobku a zhoršování jeho elektrické pevnosti, jako tomu bývá při použití organotitanátových katalyzátorů. Hlavní výhodou katalyzátoru podle vynálezu, ve srovnání s ostatními titanovými katalyzátory, je především v tom, že může být při průmyslových esterifikacích vsazen do procesu 20 i vícekrát, přičemž se jeho aktivita prakticky nesnižuje. Ekonomickou výhodnost katalyzátoru podle vynálezu zvyšuje návaznost jeho přípravy na výrobu titanové běloby, neboť část přípravy katalyzátoru podle vynálezu je součástí technologie této výroby.

Praktické vlastnosti katalyzátoru podle vynálezu v závislosti na podmínkách jeho přípravy jsou patrné z následujících příkladů. Příklad 1

Do destilační baňky se navázilo 40 g vodné suspenze alkalického titanátu z výroby titanové běloby s obsahem 4,4 g TiO_2 a 42 g pevného NaOH. Alkalický titanát je získáván hydrolýzou roztoku titanylsulfátu za varu, odfiltrováním a promytím hydrolyzátu a následným povařením s louhem sodným. Uvedená násada byla v destilační baňce pod zpětným chladičem udržována ve varu po dobu 6 hodin. Potom bylo do běloby přidáno 4 g karborafinu, 4 g křemeliny a po promíchání byl katalyzátor zfiltrován a promyt vodou na konečné pH = 9,5. Vzniklý filtrační koláč byl použit jako katalyzátor pro esterifikaci 370 g ftalanhydridu a 813,2 g 2-ethylhexanolu, esterifikace byla ukončena při teplotě 215 °C a číslem kyselosti 0,30 mg KOH/g esterifikační směsi za 3 h 15 min.

Příklad 2

Ve stejném zařízení byla stejná násada TiO_2 a NaOH jako v příkladu 1 vařena po dobu 9 h, načež byla provedena konečná úprava katalyzátoru stejně jako u příkladu 1. Při esterifikaci ftalanhydridu 2-ethylhexanolem za přesně stejných podmínek jako u příkladu 1 byla esterifikace ukončena za 2 h 50 min.

Příklad 3

Stejná násada TiO_2 a NaOH jako u příkladu 1 byla ve stejném zařízení udržována ve varu po dobu 12 h a konečná úprava katalyzátoru byla provedena stejně jako u příkladu 1. Získaný katalyzátor byl použit pro esterifikaci ftalanhydridu 2-ethylhexanolem, při dodržení přesně stejných podmínek jako u příkladu 1 byla esterifikace ukončena za 2 h 45 min.

Předmět vynálezu

Katalyzátor pro přípravu organických esterů, zejména ftalátových a jiných změkčovadel, vyznačený tím, že je tvořen aktivovaným filtrovatelným gelem na bázi $TiO_2 \cdot xH_2O$, který se připraví hydrolýzou kyselého vodného roztoku titanylsulfátu, s výhodou z vý-

roby titanové běloby, za varu, načež se vysrážený hydrolyzát odfiltruje, promyje se vodou a provede se jeho aktivace varem v roztoku alkalického louhu o koncentraci minimálně 35 % hmotnostních po dobu nejméně dvou hodin, s výhodou po dobu 10 hodin.