

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 325

ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

- (21) Číslo přihlášky: **128-90**
(22) Přihlášeno: 10. 01. 90
(40) Zveřejněno: 16. 07. 91
(47) Uděleno: 25. 11. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 01. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 09 D 9/00
// **C 07 C 67/08**

(73) Majitel patentu:
Slovenská technická univerzita, Bratislava,
CS;

(72) Původce vynálezu:
Mravec Dušan doc. ing. CSc., Bratislava, CS;
Macho Vendelín prof. ing. DrSc. člen
korešp. SAV, Partizánske, CS;
Vojtko Ján ing. CSc., Bratislava, CS;
Čihová Milina ing. CSc., Bratislava, CS;
Ilavský Ján prof. ing. DrSc., Bratislava, CS;
Jílek Ján ing., Olomouc, CS;
Hanzelka Prokop, Ostrava, CS;

(54) Název vynálezu:
Rozpúšťadlo a spôsob jeho výroby

(57) Anotace:
Rozpúšťadlo hlavne náterových hmôt pozostáva z 80 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch octanov a/alebo mravčanov alkylnatých a/alebo cykloalkylnatých a zvyšok 1 až 20 % hmot. tvorí aspoň jedna ďalšia organická látka, ako je napr. toluén, alifatické alkoholy, alifatické ketóny, cyklopentanóny. Vyrába sa modifikovanou esterifikáciou, pričom donórom alkoholických komponentov sú vedľajšie produkty z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprocesom, z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu alebo katalytickou hydrokondenzáciou zmesi vodíka s oxidom uhoľnatým. Donórom kyseliny mravčej a kyseliny octovej, resp. acetanhydridu okrem komerčných surovín môže byť jej ťažký podiel z regenerácie kyseliny octovej vo výrobe vinylacetátu z kyseliny octovej a acetylénu alebo z jej výroby oxidáciou acetaldehydu. Využitie má chemickom priemysle, najmä však vo výrobe náterových hmôt.

CS 277 325 B6

Vynález sa týka organického rozpúšťadla atypického zloženia, zvlášť vhodného pre náterové látky, ako aj spôsobu jeho výroby na základe netradičných, technicky dosiaľ nízko využívaných východiskových surovín.

V priemysle náterových látok sa používajú organické rozpúšťadlá, ktoré predstavujú jedno alebo viackomponentné prchavé zmesi kvapalín. Rozpúšťadlá sa používajú aj na odstraňovanie starých náterov, odmasťovanie povrchov pred nanosením náterových látok apod. Podľa chemickej povahy sa organické rozpúšťadlá rozdeľujú na alifatické a nafténické uhľovodíky (lakový benzín a i.), aromatické uhľovodíky (toluén, xylény a i.), terpénové uhľovodíky (teprenín), chlórované uhľovodíky (chlórbenzén, dichlóretán, trichlóretylén a i.), alkoholy (etanol, butanol a i.), nitroparafíny (nitropropán a i.), étery (tetrahydrofuran, etylglykoléter a i.), estery (etylacetát, butylacetát a i.), ketóny (acetón, metyletylketón, metylizobutylketón) a furánové (furfurylalkohol, tetrahydrofurfurylalkohol). Podľa teploty varu sa triedia na nízkovriace, s teplotou varu do 100 °C; strednovriace s t. v. 100 až 150 °C a vysokovriace a t. v. nad 150 °C /Goldberg M.M. (red.): Syre i poloprodukty dlja lakokrasočnych materialov, s. 440 až 470. Izdatelstvo "Chimija", Moskva (1978)/. Avšak viaceré skupiny rozpúšťadiel majú len značne obmedzené použitie, pretože väčšinu spojív náterových látok len málo alebo vôbec nerozpúšťajú, ako sú alifatické a nafténické uhľovodíky, alkoholy a používajú sa viac - menej ako riedidlá. Iné sú zasa nevhodné z hygienických dôvodov pre svoju toxicitu (chlórované uhľovodíky, nitroparafíny), ďalšie z technických alebo surovinových dôvodov (furánové rozpúšťadlá). Nedostatkým býva tiež formulácia zmesi rozpúšťadiel, keď spravidla ide o zmesi "reprezentantov" skupín rozpúšťadiel, ako cyklohexanónu s toluénom, etylglykoléteru s propylénkarbonátom, alifatických uhľovodíkov s toluénom a etylénglykolacetátom ap. A tak, z hľadiska dobrej, pomerne univerzálnej rozpúšťacej účinnosti na používané a potenciálne spojívá náterových látok prichádzajú do úvahy hlavne éterové, esterové a ketonické rozpúšťadlá. Z významných esterových rozpúšťadiel je to najmä butylacetát a izobutylacetát, ktoré sa vyrábajú kontinuálnou alebo diskontinuálnou esterifikáciou (Serafinov L.A.: Chim. promysl. No. 3, 189 (1973); NSR patent č. 2 756 748; V. Brit. patent č. 1 438 410; autorské osvedčenie USSR 509 577; Vanko a iní: čs. autorské osvedčenia 254 048 a 276 466). Ich nedostatkom je zvyčajne potreba ďalšieho komponentu ako aj limitované surovinové zdroje. Ďalší postup (patentová prihláška NSR 2 904 822 rieši zasa prípravu esterov z prebytku kyselín voči alkoholom. Avšak nevyužíva možnosti technického zhodnotenia ďalších potenicálnych i technicky dostupných komponentov východiskových surovín.

Avšak podľa tohoto vynálezu rozpúšťadlo hlavne náterových hmôt so syntetickým makromolekulovým spojívom a/alebo modifikovaným prírodným makromolekulovým spojívom, na základe najmenej dvoch octanov a/alebo mravčanov alkylnatých s alkylmi o počte uhlíkov 2 až 12 a/alebo cykloalkylmi C₅ až C₆, je pripraviteľné esterifikáciou najmenej jednej karboxylovej kyseliny C₁ až C₂ a /alebo acetanhydridu so zmesou najmenej dvoch alifatických alkoholov C₂ až C₁₂ a/alebo cykloalifatických alkoholov C₅ až C₆ na

obsah 80 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch octanov a/alebo mravčanov alkylnatých a/alebo cykloalkylnatých so zvyškom 1 až 20 % hmot., tvoreným najmenej jednou ďalšou organickou látkou zo skupiny toluén, alifatické alkoholy C_2 až C_{12} , alifatické ketóny C_3 až C_7 , cyklopentanón, cyklohexanón, alkylakryláty s alkylom C_2 až C_8 , alifatické aldehydy C_4 až C_8 , etylidéndiacetát, acetáty C_8 až C_{32} a dioly C_4 až C_{12} .

Spôsob výroby rozpúšťadla charakterizovaného aj v návrhu 1, katalyzovanou a/alebo nekatalyzovanou esterifikáciou v kvapalnej fáze najmenej jednej karboxylovej kyseliny C_1 až C_3 a/alebo acetanhydridu a alifatickými alkoholmi C_2 až C_{12} a/alebo cykloalifatickými alkoholmi C_5 až C_6 pri teplote 60 až 200 °C a mólovom pomere karboxylovej kyseliny/alkoholy 0,25 až 2 za súčasného oddeľovania reakčnej vody podľa vynálezu sa uskutočňuje tak, že najmenej jedna karboxylová kyselina C_1 až C_2 a/alebo acetanhydrid sa esterifikuje so zmesou najmenej dvoch alifatických alkoholov C_2 až C_{12} a/alebo cykloalifatických alkoholov C_5 až C_6 , s najmenej jednou ďalšou kyslíkatou organickou zlúčeninou, získanou ako vedľajší produkt z organochemického procesu alebo procesov, ako katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, výroby hexanolov a 2-etylhexanolu oxoprosesom z propénu, oxidu uhoľnatého a vodíka, hydrokondenzácie syntézneho plynu a fermentatívnej výroby etanolu a/alebo zmes najmenej dvoch karboxylových kyselín C_1 až C_3 a/alebo acetanhydridu, s prímiesou najmenej jednej ďalšej organickej zlúčeniny, získanej ako vedľajší produkt ťažší podiel z výroby kyseliny octovej, z výroby kyseliny akrylovej a jej alkylderivátov, regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu. Pritom reakčná a so surovinou privedená voda sa oddestilováva a po ukončení esterifikácie kyselín a/alebo acetanhydridu sa oddeľia neskonvertované alkoholy a vedľajšie uhľovodíkové a/alebo kyslíkaté organické komponenty s účinnosťou 30 až 100 % a destilačný zvyšok a/alebo surový destilát rozpúšťadla, tvorený hlavne zmesou mravčanov a/alebo octanov alkylnatých a/alebo cykloalkylnatých sa upravuje, ako neutralizáciou, rafináciou, destiláciou alebo rektifikáciou.

Výhodou rozpúšťadla podľa tohto vynálezu je vyššia rozpúšťacia účinnosť prírodných a syntetických spojív náterových hmôt, ako jednotlivých esterov, širšie možnosti použitia na väčší sortiment spojív a technické využitie aj neesterových komponentov rozpúšťadla.

Prednosťou spôsobu je zasa vedenie esterifikácie a úpravy produktu, umožňujúce využiť vedľajšie produkty organochemických procesov, technicky zhodnotiť nielen alkoholické komponenty, ale aj ostatné uhľovodíkové a najmä kyslíkaté organické zložky.

Ďalej technicky využiť vedľajšie, prevažne alkoholické produkty organochemických výrob, ktoré účinkom prítomných ďalších prímies s intenzívnym nepríjemným zápachom sa nedajú použiť ani ako riedidlo a využívajú sa len ako komponent palív. Podobne zme-

si kyselín a ďalších kyslíkatých organických látok ako vedľajších produktov z výroby kyseliny octovej, vinylacetátu, alebo kyseliny akrylovej a jej derivátov, okrem kyseliny octovej, acetanhydridu, prípadne kyseliny mravčej a kyseliny akrylovej, obsahujú tak isto prenikavo páchnuce komponenty, takže sú určené len na spaľovanie.

Avšak spôsobom podľa tohto vynálezu sa v procese esterifikácie i preesterifikácie aj primárne nežiadúce prímеси konvertujú na neškodné produkty, minimálne s účinkom riedidla v rozpúšťadle.

Spôsob sa dá uskutočňovať na štandardom esterifikačnom zariadení a nevyžaduje si osobitnú úpravu východiskových surovín.

Okrem zmesi esterov, ktoré sú podstatou rozpúšťadla, prítomné bývajú aj ďalšie uhľovodíkové a najmä kyslíkaté organické komponenty. Z nich najvhodnejšie sú ketóny, étery a esteralkoholy, ale vhodné sú aj alkylbenzény, poloacetály, acetály, alkoholy a dioly.

Pri uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu kyselina mravčia, kyselina octová alebo acetanhydrid sa esterifikujú zmesou najmenej dvoch alifatických alkoholov C_2 až C_{12} , najvhodnejšie s C_2 až C_3 a/alebo cykloalifatických alkoholov C_5 až C_6 , najvhodnejšie cyklopentanolom a cyklohexanolom, za prítomnosti aj ďalších uhľovodíkových alebo kyslíkatých organických zlúčenín. Donorom zmesí takých alkoholov je vedľajší alkoholický produkt z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, obsahujúci 35 až 95 hmot. % zmesi alkoholov C_3 až C_6 , prípadne tiež prímеси metanolu. Najviac však obsahuje zmesi alkoholov C_4 až C_5 a ďalšie kyslíkaté organické látky, ako ketóny, estery, étery a ketály. Potom pribudlina z fermentačnej výroby etanolu, najmä z nej získaná tzv. stredná frakcia alkoholov.

Ďalším takým donorom sú vedľajšie produkty z výroby butanolu, izobutanolu a 2-etylhexanolu oxoprocesom z propylénu a syntézneho plynu a spravidla ešte aj čistého vodíka. Takým vedľajším produktom je napr. ľahký podiel (2-EHLP) a ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylalkoholu. Ľahký podiel (2-EHLP) tvorí hlavne zmes butanolu a 2-etylhexanolu, spolu s ďalšími kyslíkatými organickými látkami a ťažký podiel zmes 2-etylhexanolu, 2-etylhexanal, dodekanolu, ako aj diolu C_{12} spolu s ďalšími kyslíkatými organickými zložkami. Z procesu oxosyntézy ďalším hodnotným vedľajším produktom je z odpadových vôd vystripovaná zmes (Stripol) butanolu, izobutanolu, butyraldehydu, izobutyraldehydu, toluénu, vody a prímеси ďalších kyslíkatých i dusíkatých organických látok.

Donorom môže byť aj zmes alkoholov pripravená hydrokondenzáciou syntézneho plynu, resp. modifikovanou Fischerovou-Tropschovou syntézou, ako aj izosyntézou, či Synolprocesom.

Ako kyseliny C_1 až C_5 podľa tohto vynálezu prichádzajú do úvahy kyselina mravčia, kyselina octová, prípadne i s prímesami

kyseliny akrylovej, metakrylovej. Okrem komerčných jednotlivých týchto kyselín, možno využiť aj vedľajšie produkty z organochemických výrob, obsahujúce ako významný komponent aspoň jednu z karboxylových kyselín C₁ až C₂ alebo acetaldehyd. Takou nízkozhodnocovanou zmesou kyselín je frakcia zmesi kyselín z výroby kyseliny akrylovej a alkylakrylovej a alkylakrylátov oxidáciou propénu na akroleín a s následnou dooxidáciou na kyselinu akrylovú a prípadne ešte s esterifikáciou alkanolmi na alkylakryláty. Ďalším takým donorom je ťažká frakcia alebo destilačný zvyšok z regenerácie kyseliny octovej vo výrobe vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén. A v neposlednom rade, destilačný zvyšok z destilácie alebo rektifikácie "surovej" kyseliny octovej, vyrobenej oxidáciou acetaldehydu.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polopretržite a nepretržite.

Ďalšie údaje o rozpúšťadle, ako aj spôsobe jeho výroby, ako aj ďalšie prednosti sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do esterifikačného reaktora o objeme 1 dm³ opatreného ohrevom, teplomerom, rektifikačnou kolónou o účinnosti 4 TP a prívodom organickej fázy prepacom z deličky fáz sa nadávkovalo 120 g (2 mól) kyseliny octovej, 3,13 g kyseliny sírovej o koncentrácii 95 hmot. %, tj. 1,6 mol. % na kyselinu octovú. Ďalej 209 g vedľajšieho alkoholického produktu z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol. Vedľajší alkoholický produkt (FK-102) o špecifickej hmotnosti pri 20 °C = 866 kg.m⁻³; s obsahom OH = 13,54 hmot. %; CHO = 4,87 hmot. %; číslom kyslosti = 3,96 mg KOH/g; brómovom čísle = 22,5 g Br/100 g; obsahu H₂O = 3,3 hmot. %; s obsahom (hmot. %) metanolu = 0,13; 2-propanolu = 0,14; 1-propanolu = 0,74; n-butanolu = 11,75; izobutanolu = 8,35; sek. butylalkoholu = 0,65; n-amylalkoholu = 41,43; izoamylalkoholu = 3,15; cyklopentanolu = 17,4; cyklohexanolu = 0,55; cyklohexánu = 1,34; propylacetátu = 0,17; amylacetátu = 0,18; zvyšok tvoria neidentifikované organické látky.

Tak prítomné alkoholy predstavujú 2,105 mólov, pričom mólový pomer kyseliny octovej/zmes alkoholov = 0,95.

Esterifikácia kyseliny octovej prítomnými alkoholmi sa uskutočňovala počas 3 h, pričom sa oddestilovaná voda vo forme heterogénneho azeotropu, ktorý sa rozdeľoval v deličke fáz. Vodná vrstva sa odpúšťala a organická sa vracala prepacom späť do reaktora. Po 3 h sa prestala oddeľovať voda, čím reakcia skončila. Vyrobená zmes esterov obsahovala najmä propylacetát, n-butylacetát, izobutylacetát, amylacetát, izoamylacetát, cyklopentylacetát, cyklohexylacetát, ako aj cyklohexanón a cyklohexán. Táto sa ďalej vydestilovala z reakčnej zmesi, neutralizovala vodným roztokom uhličitanu sodného, preprala vodou a predestilovala. Získala sa tak zmes hlavne esterov - rozpúšťadlo tohto zloženia (v hmot. %): propylacetát = 1,5; izobutylacetát = 9,2; n-butylacetát = 14,0; izoamylacetát = 2,1; n-amylacetát = 56,2; cyklo-

pentylacetát = 5,6; cyklohexylacetát = 0,5; cyklohexanón = 2,0; cyklohexán = 0,5; ostatné bližšie neidentifikované organické zlúčeniny = 8,4.

Celkove sa získalo 250 g rozpúšťadla, vhodného najmä pre náterové hmoty.

Destilačný zvyšok obsahujúci aj katalyzátor sa ponechal v reaktore a po pridaní kyseliny octovej a vedľajšieho produktu (FK-102) sa uskutočnila ďalšia esterifikácia podobne ako predtým, ale s tým rozdielom, že sa vydestilovalo celé vyrobené množstvo esterov, tj. 290 g. K destilačnému zvyšku sa znova pridala podobná násada a uskutočnila sa ďalšia esterifikácia. Takto je možné uskutočniť minimálne 5 opakovaní s tým istým katalyzátorom.

Takto získané rozpúšťadlo aj bez úpravy je vhodné pre nitrocelulóзовé a kopolymérne náterové hmoty a na formuláciu odlakovača nechťov v kozmetike.

Príklad 2

V esterifikačnom zariadení charakterizovanom v príklade 1 sa uskutočnila esterifikácia kyseliny octovej zmesou zväčša butanolu a izobutanolu vystripovanou z odpadových vôd z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprocesom. Táto vystripovaná zmes ako vedľajší produkt (Stripol) mala priemernú mólovú hmotnosť $118,6 \text{ g.mól}^{-1}$; OH = 18,2 hmot. %; CHO = 0,89 hmot. %; číslo kyslosti = 1,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 5,1 mg KOH/g. Obsahovala (v hmot. %) 11,25 % vody; 4,08 % n-butyraldehydu; 1,02 % izobutyraldehydu; 32,7 % izobutanolu; 45,82 % n-butanolu; 4,92 % toluénu; 0,13 % organických dusíkatých látok a prímiesí ďalších organických látok (acetály, étery, estery).

Do reaktora sa nadávkovalo 120 g (2 mól) kyseliny octovej, 199 g uvedenej vystripovanej zmesi Stripol, takže mólový pomer kyselina octová/zmes alkoholov bol 0,95. Ďalej sa pridali 3 g kyseliny sírovej o koncentrácii 98 hmot. %. Pri esterifikácii sa potom postupovalo podobne ako v príklade 1. Esterifikácia sa ukončila po 3 h, kedy sa prestala vylučovať reakčná voda. Surová zmes esterov sa ďalej vydestilovala z esterifikačného reaktora, zneutralizovala vodným roztokom uhličitanu sodného, premyla vodou a znovu sa predestilovala. Získaný destilát - rozpúšťadlo v množstve 250 g malo toto zloženie (v hmot. %): izobutylacetát = 33; n-butylacetát = 54; zmes acetálov, aldehydov C_4 a toluénu = 13.

Táto zmes esterov je vhodným rozpúšťadlom najmä pre náterové hmoty na báze nitrocelulóзовých a kopolymérnych vinylacetát/akrylátových spojív. S jednou násadou katalyzátora je možné uskutočniť esterifikácie opakovane.

Príklad 3

Do prevádzkového esterifikačného reaktora o objeme 7 m^3 opatreného destilačným nastavcom (náplňová kolóna o účinnosti 5 TP), kondenzátorom, chladičom destilátu, deličkou fáz a prepacom organickej fázy sa predloží 1 800 kg (30 kg.mól) kyseliny oc-

tovej, 47 kg kyseliny sírovej o koncentrácii 95 hmot. % a 2 985 kg vedľajšieho produktu Stripol, špecifikovaného v príklade 2. Esterifikácia sa uskutočňovala tak, že sa od vyhriatia reakčnej zmesi do varu oddestilovávala azeotropicky vznikajúca voda, ktorá sa oddeľovala v deličke fáz a organická fáza sa vracala prepadom naspäť do reaktora. Po ukončení esterifikácie sa vydestilovalo 2 745 kg surovej zmesi esterov a 1 500 kg spolu aj s kyselinou sírovou sa ponechalo v reaktore ako predloha pre následovnú esterifikáciu.

Vyrobená zmes zväčša esterov sa zneutralizovala vodným roztokom uhličitanu sodného, preprala dôkladne vodou a predestilovala. Takto získané rozpúšťadlo obsahovalo 33 hmot. % izobutylacetátu, 54 hmot. % n-butylacetátu a zvyšok do 100 % tvoria acetály, toluén a aldehydy.

Takto získané rozpúšťadlo plne substituuje čistý butylacetát a izobutylacetát ako rozpúšťadlo náterových látok a navyše je účinnou zložkou formulácií pre odstraňovanie starých náterov na báze prírodných a syntetických makromolekulových látok.

Príklad 4

Do esterifikačného zariadenia charakterizovaného v príklade 1 sa nadávkuje 120,1 g (2 mól) kyseliny octovej a 184,5 g predného alkoholického podielu z rektifikácie 2-etylhexanolu, vyrobeného z n-butyraldehydu z procesu oxosyntézy, aldolizáciou s následnou dehydratáciou a hydrogenáciou 2-etylhexanolu na 2-etylhexanol. Predný alkoholický ľahký podiel z rektifikácie 2-etylhexanolu (2-EHLP) predstavoval frakciu o t.v. 109 až 182,5 °C/101 kPa a mal špecifickú hmotnosť (d_4^{20}) = 812,2 kg.m⁻³. Ďalej OH = 19,4 hmot. %; CHO = 0,25 hmot. %; číslo zmydelnenia = 2,5 mg KOH/g; číslo kyslosti = 1,26 mg KOH/g; brómové číslo = 1,3 g Br/100 g. Obsahoval (v hmot. %): 20,7 % izobutanolu; 51,7 % n-butanolu; 4,1 % izoamylakoholu; 15,3 % 2-etylhexanolu; 4,1 % heptanónu; 2 % 2-etylhexanolu, pričom zvyšok do 100 % tvorili ďalšie kyslíkaté organické zlúčeniny (estery, étery, acetály a aldoly).

Ďalej sa do reaktora pridalo 3,1 g kyseliny sírovej o koncentrácii 95 hmot. %. Esterifikácia sa uskutočňovala počas 2,5 h. Po ukončení reakcie sa vydestilovala zmes esterov a ďalších látok (zväčša 3-heptanón a 2-etylhexanal). Zmes vydestilovaných látok sa zneutralizovala vodným roztokom uhličitanu sodného a znovu predestilovala. Získalo sa rozpúšťadlo náterových látok tohto zloženia (v hmot. %): izobutylacetát = 23; n-butylacetát = 54; izoamylacetát = 4; 2-etylhexylacetát = 12; zvyšok do 100 % tvorili 3-heptanón, 2-etylhexanol, acetály, étery a aldoly.

Príklad 5

Postupovalo sa podobne ako v príklade 4, len miesto ľahkého podielu (2-EHLP) z rektifikácie 2-etylhexanolu sa aplikoval ťažký podiel (2-EHTP) z rektifikácie 2-etylhexanolu. Ťažký podiel (2-EHTP) mal priemernú mólovú hmotnosť 150 a hustotu pri 20 °C = 901,9 kg.m⁻³; n_D^{20} = 1,4530. Obsahoval 36,3 hmot. %

2-etylhexanolu; dodekanolu spolu s diolom C_{12} 44,1 hmot. %; buš tyraldehyddiizobutylacetátu 0,7 hmot. % a ďalších 7 kyslíkatých organických látok po 1 až 6 hmot. %; OH = 12,9 hmot. %; brómové číslo = 4,7 g Br/100 g; číslo kyslosti = 0,9 mg KOH/g a číslo zmydelnenia = 22,1 mg KOH/g. Doba esterifikácie však bola 4,0 h a ako "vynášač" reakčnej vody sa aplikovala zmes orto- a para-xylénu. Získané rozpúšťadlo je aplikovateľné najmä ako komponent vypaľovacích náterových látok. Ďalej ako komponent zmäkčovadiel pást PVC, zvlášť na základe mikrosuspenzného PVC, ale aj ako komponent "odlakovačov" starých náterov a tiež v kozmetike.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len miesto ľahkého podielu (2-EHLP) z rektifikácie 2-etylhexanolu sa aplikovala zmes alkoholov C_2 až C_4 , izolovaná z produktu modifikovanej Fischerovej-Tropschovej syntézy, uskutočnenej zo syntézneho plynu (mól. pomer $H_2:CO = 1,8:1$) na Fe-Zn-Cr katalyzátore. Z destilačného zvyšku rektifikácie hlavne metanolu z hydrokondenzácie syntézneho plynu obsahovala 49,3 hmot. % etanolu, 37,1 hmot. % propanolu, 6,9 % butanolu a 6,7 hmot. % izobutanolu.

Získané rozpúšťadlo je vhodné pre širokú paletu náterových látok, najmä so spojivami na základe nitrocelulózy, polyvinylacetátu, kopolyméru vinylacetátu, kopolymérov alkylakrylátov, polystyrénu a alkydalov.

Príklad 7

Postupovalo sa podobne ako v príklade 2, len miesto 2 mól kyseliny octovej sa aplikovalo ekvivalentné množstvo destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej vo výrobe vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén. Destilačný zvyšok z rektifikácie kyseliny octovej obsahoval 57,3 hmot. % kyseliny octovej; 26,7 hmot. % acetanhydridu a zvyšok do 100 % tvoril etylidéndiacetát a ďalšie bližšie neidentifikované organické zlúčeniny. Ekvivalentné množstvo kyseliny sa počítalo len z obsahu kyseliny octovej a acetanhydridu. Pri esterifikácii, ktorá trvala 3,5 h sa okrem reakčnej vody oddelili ešte aj organické prchavé podiely, ako acetaldehyd, krotónaldehyd a ďalšie.

Získané rozpúšťadlo je vhodné na prípravu náterových hmôt, na báze syntetických makromolekulových látok ako spojív, ako aj na odstraňovanie starých náterov.

Podobným postupom, ale s použitím destilačného zvyšku z rektifikácie kyseliny octovej, obsahujúcej 73,4 hmot. % kyseliny octovej, 3,7 hmot. % acetanhydridu, pričom zvyšok do 100 % tvorili aldoly, krotónaldehydy a bližšie neidentifikované organické produkty, sa tak isto získalo dobré rozpúšťadlo náterových hmôt. Destilačný zvyšok esterifikácie sa však aplikoval len dvakrát a po druhej esterifikácii sa využil už len ako komponent kvapalných palív.

Príklad 8

Postupovalo sa podobne ako v príklade 2, len miesto 2 mól kyseliny octovej sa aplikovalo 158,8 g (2,61 mól) zmesi kyselín - odpadovej frakcie organických kyselín z výroby kyseliny akrylovej a alkylakrylátov. Odpadová frakcia organických kyselín obsahovala (v hmot. %): 85 % kyseliny octovej, 10 % kyseliny mravčej, 1 % kyseliny akrylovej, 0,5 % ketónov a 4,0 % vody. Získaná zmes esterov je kvalitným rozpúšťadlom náterových hmôt na báze modifikovaných prírodných makromolekulových a syntetických makromolekulových spojív, tiež odstraňovanie starých náterov hlavne na báze uvedených spojív.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, ale sa nadávkuje 200 g (2,118 mól alkanolov) zväčša zmesi butanolu a izobutanolu označenej ako Stripol, vystripovanej z odpadových vôd výroby butanolov a 2-etylhexanolu a miesto kyseliny octovej sa aplikovalo 122 g (2,012 mól odp. kyselín) odpadovej zmesi kyselín - frakcie organických kyselín z výroby kyseliny akrylovej a alkylakrylátov, špecifikovanej v príklade 8. Ďalej sa pridali 3,2 g kyseliny sírovej o koncentrácii 95 hmot. % (1,5 mol. % na prítomné organické kyseliny). Esterifikácia sa uskutočňovala počas 3,5 h. Po jej ukončení sa vydestilovala surová zmes esterov v množstve 250 g. Táto sa po zneutralizovaní vodným roztokom uhličitanu sodného a prepraní vodou predestilovala. Získalo sa tak rozpúšťadlo pozostávajúce (v hmot. %) z 3 % izobutylformiátu, 7 % butylformiátu, 31 % izobutylacetátu, 52 % butylacetátu, pričom zvyšok (7 %) do 100 % tvorili ďalšie kyslíkaté organické látky (acetály, nezreagované alkoholy, toluén a i.).

Vyrobené rozpúšťadlo je kvalitným rozpúšťadlom náterových hmôt a v kombinácii s acetónom "odlakovačom" v kozmetike.

Príklad 10

Do esterifikačného zariadenia charakterizovaného v príklade 1 sa nadávkovalo 212 g frakcie "odpadovej" kyseliny octovej (zmes destilačných zvyškov z výroby kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu a z regenerovanej kyseliny octovej z výroby vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén), pozostávajúci z 56 % hmot. kyseliny octovej, 5,5 % hmot. acetanhydridu, 7,8 % hmot. etylidénacetátu, 8,9 % krotónaldehydu, ďalej acetaldehydu, kooligomérov vinylacetátu i ďalších kondenzačných produktov a vody. Ďalej sa pridalo 333 g (4,5 mól) izobutylalkoholu a 4,5 g kyseliny sírovej o koncentrácii 98 % hmot. Esterifikácia sa uskutočňovala za priebežného oddeľovania vody počas 4 h. Po ukončení esterifikácie sa z reakčnej zmesi vydestiloval "surový ester" (zmes hlavne izobutylacetátu a izobutylalkoholu), ktorý sa po zneutralizovaní uhličitanom sodným predestiloval na rektifikačnej kolóne, pričom sa získalo 248 g izobutylacetátu.

Zvyšok po esterifikácii sa spracoval tak, že sa k nemu pridala voda a prítomný izobutylacetát sa vydestiloval vo forme azeotropu. Destilačný zvyšok (viskózný, obsahujúci živočíšne látky)

sa alkalicky zneutralizoval (páleným dolomitom) a zlikvidoval spálením.

Príklad 11

Postupuje sa podobne ako v príklade 10, len miesto 4,5 mól izobutylalkoholu sa použije 4,5 mólov technického izopropylalkoholu (8,5 % hmot. izopropylalkoholu, 0,9 % hmot. acetónu a 0,2 % hmot. diacetónalkoholu a zvyšok do 100 % je voda).

Výťažok izopropylacetátu dosiahol 91 % teórie.

Príklad 12

Do zariadenia charakterizovaného v príklade 1 sa nadávkuje 60 g (1 mól) kyseliny octovej, 86,6 g strednej frakcie z liehovarnickej príbudliny (1,11 mól prítomných alkoholov) a 1,5 g kyseliny sírovej (1,5 % mól) o koncentrácii 96 % hmot. ako esterifikačného katalyzátora. Použitá stredná frakcia príbudliny obsahuje (v % hmot.) 1,5 etanolu, 11,1 n-propanolu, 40,1 izobutylalkoholu a 46,2 izoamylalkoholu.

Esterifikácia sa uskutočňuje podobne ako v predchádzajúcich príkladoch. Esterifikáciou sa získa zmes prevažne esterov zloženia (v % hmot.): 3,9 etylacetátu, 12,4 propylacetátu, 37,5 izobutylacetátu, 39,5 izoamylacetátu a 6,7 nezreagovaných alkoholov.

Výťažok zmesného esteru je 92 % teoretického množstva. Takto pripravený zmesný ester je výborným rozpúšťadlom pre náterové hmoty so spojivovým komponentom na báze syntetických makromolekulových látok a modifikovaných prírodných makromolekulových látok, ako nitrocelulózy, používaný ako na prípravu náterových hmôt, tak odstraňovanie poškodených náterov, vrátane formulovaných odlakovačov v kozmetike (napr. odlakovač na nechty) apod.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Rozpúšťadlo hlavne náterových hmôt so syntetickým makromolekulovým spojivom a/alebo modifikovaným prírodným makromolekulovým spojivom, na základe najmenej dvoch octanov a/alebo mravčanov alkylnatých s alkylmi o počte uhlíkov 2 až 12 a/alebo cykloalkylmi C₅ až C₆ pripraviteľné esterifikáciou najmenej jednej karboxylovej kyseliny C₁ až C₂ a/alebo acetanhydridu so zmesou najmenej dvoch alifatických alkoholov C₂ až C₁₂ a/alebo cykloalifatických alkoholov C₅ až C₆ na obsah 80 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch octanov a/alebo mravčanov alkylnatých a/alebo cykloalkylnatých, so zvyškom 1 až 20 % hmot., tvoreným najmenej jednou ďalšou organickou látkou zo skupiny toluén, alifatické alkoholy C₂ až C₁₂, alifatické ketóny C₃ až C₇, cyklopentanón, cyklohexanón, cyklopentanol, cyklohexanol, alkylakryláty s alkylom C₂ až C₈, alifatické aldehydy C₄ až C₈, etylidénacetát, acetály C₈ až C₃₂ a dioly C₄ až C₁₂.
2. Spôsob výroby rozpúšťadla podľa nároku 1, prípadne katalyzovanou esterifikáciou v kvapalnej fáze najmenej jednej karboxylovej kyseliny C₁ až C₃ a/alebo acetanhydridu s alifatickými alkoholmi C₂ až C₁₂ a/alebo cykloalifatickými alkoholmi C₅ až C₆ pri teplote 60 až 200 °C a mólovom pomere karboxylovej kyseliny/alkoholy 0,25 až 2 za súčasného oddeľovania reakčnej vody, vyznačujúci sa tým, že najmenej jedna karboxylová kyselina C₁ až C₂ a/alebo acetanhydrid sa esterifikuje so zmesou najmenej dvoch alifatických alkoholov C₂ až C₁₂ a/alebo cykloalifatických alkoholov C₅ až C₆, s najmenej jednou ďalšou kyslíkatou organickou zlúčeninou, získanou ako vedľajší produkt z organickochemického procesu alebo procesov, ako katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprosesom z propénu, oxidu uhoľnatého a vzduchu, hydrokondenzácie syntézneho plynu a fermentatívnej výroby etanolu a/alebo zmes najmenej dvoch karboxylových kyselín C₁ až C₃ a/alebo acetanhydridu, s prímiesou najmenej jednej ďalšej organickej zlúčeniny, získanej ako vedľajší produkt, ťažší podiel z výroby kyseliny octovej, ťažší podiel z výroby kyseliny akrylovej a jej alkylderivátov, regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu, pričom reakčná a so surovinami privedená voda sa oddestilováva a po ukončení esterifikácie kyselín a/alebo acetanhydridu sa oddeľia neskonvertované alkoholy a vedľajšie organické uhlíkové a/alebo kyslíkaté organické komponenty s účinnosťou 30 až 100 % a destilačný zvyšok a/alebo surový destilát rozpúšťadla, tvorený hlavne zmesou mravčanov a/alebo octanov alkylnatých a/alebo

cykloalkylntých sa upravuje, ako neutralizáciou, rafináciou, destiláciou alebo rektifikáciou.

3. Spôsob výroby podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že sa použije vedľajší produkt z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón obsahuje 35 až 95 hmot. % zmesi alkoholov C_3 až C_6 a zvyšok do 100 % hmot. tvoria prímеси hlavne ketónov C_5 až C_7 , esterov, éterov a ketálov.
4. Spôsob výroby podľa nároku 2 a 3, vyznačujúci sa tým, že sa použije vedľajší produkt z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprocesom, ktorý tvorí ľahký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu, pozostávajúci z 5 až 95 % hmot. zmesi n-butanolu, izobutanolu, izoamlyalkoholu a 2-etylhexanolu, pričom zvyšok do 100 % hmot. tvorí 2-etylhexanol, 3-heptanón a ďalšie kyslíkaté organické zlúčeniny a/alebo ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu, pozostávajúci z 50 až 99 % hmot. zmesi 2-etylhexanolu, oktándiolu, dodekanolu, dodekándiolu a zvyšok do 100 % hmot. tvoria acetály, estery, étery a ďalšie kyslíkaté zlúčeniny.
5. Spôsob výroby podľa nárokov 2 až 4, vyznačujúci sa tým, že sa použije vedľajší produkt z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxoprocesom, ktorý tvorí vystripaná zmes hlavne butanolov z odpadových vôd z výroby, pozostávajúca zo 60 až 90 hmot. % zmesi n-butanolu s izobutanolom, 1 až 10 hmot. % n-butyraldehydu s izobutyraldehydom, 2 až 15 hmot. % vody a zvyšok do 100 % hmot. tvorí toluén, dusíkaté organické látky, acetály, estery a étery.
6. Spôsob výroby rozpúšťadla podľa nároku 5, vyznačujúci sa tým, že sa použije zmes alkoholov C_2 až C_8 , ktorú tvorí katalytický produkt hydrokondenzácie syntézneho plynu, s výhodou za prítomnosti metanolu, obsahujúci zmes alkanolov C_2 až C_4 v množstve od 40 do 96 % hmot., pričom zvyšok do 100 % hmot. tvorí metanol, étery a alkanoly C_5 až C_{10} .
7. Spôsob výroby podľa nárokov 2 až 6, vyznačujúci sa tým, že sa ako karboxylová kyselina C_1 až C_2 , použije vedľajší produkt z výroby kyseliny octovej, izolovaný ako ťažší podiel a/alebo z výroby kyseliny akrylovej a alkylakrylátov a/alebo regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu.
8. Spôsob výroby podľa nárokov 2 až 7, vyznačujúci sa tým, že sa použije karboxylová kyselina C_1 až C_2 , ktorá obsahuje najmenej jednu ďalšiu kyslíkatú organickú zlúčeninu, vybranú spomedzi acetanhydridu, etylidéndiacetátu, krotónaldehydu, acetaldehydu, kyseliny krotónovej, kyseliny akrylovej, vinylacetátu, oligomérov i kooligomérov vinylacetátu, alkylakrylátov a kondenzačných produktov krotónaldehydu.