

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238464**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428104**

(22) Data zgłoszenia: **10.12.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 67/08 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania estrów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.06.2020 BUP 13/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.08.2021 WUP 21/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL

DAWID LISICKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda

PL 238464 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów.

Otrzymane estry mają zastosowanie jako plastyfikatory w produkcji tworzyw sztucznych, takich jak np. polichlorek winylu.

Plastyfikatory to substancje zmniejszające oddziaływanie między cząsteczkowe oraz zwiększające ruchliwość łańcuchów polimerowych. Przyczyniają się do obniżenia temperatury zeszklenia, wpływają na wytrzymałości, twardości i elastyczność polimerów.

Dotychczas znany jest na skalę przemysłową sposób otrzymywania estrów, należących do grupy plastyfikatorów monomerycznych, polega na estryfikacji moni- di- i trikwasów karboksylowych lub bezwodników: tereftalowego, adypinowego, sebacynowego, glutarowego, ftalowego z alkoholami jednowodorotlenowymi takimi jak butanol, izobutanol, 2-etyloheksanol, izononanol, izodekanol, 2-propyloheksanol w podwyższonej temperaturze w obecności kwaśnych katalizatorów takich jak kwas siarkowy(VI), p-toluenosulfonowy, zeolitów.

W europejskim opisie patentowym **EP 0513 470** przedstawiono proces otrzymywania mieszaniny estrów na bazie kwasu adypinowego oraz alkoholu n-hyksylowego i cykloheksanolu.

Proces utleniania cykloheksanu prowadzony jest w skali przemysłowej w podwyższonej temperaturze w obecności soli metali przejściowych takich jak 2-etylokapronian kobaltu (II) i żelaza (II), powietrzem z przepływem, w wielokomorowym reaktorze ciśnieniowym. Wielkoprzemysłowy proces utleniania cykloheksanu opisano między innymi w polskich patentach **PL152429**, **PL148651**, oraz europejskim **EP 1720641**. Globalnie w 2018 roku w wyniku tego procesu otrzymano około 7 milionów ton mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. Niedogodnością przemysłowego rozwiązania jest powstawanie znacznych ilości odpadów, powstających na skutek reakcji ubocznych. Szacuje się że rocznie nawet 1,5 miliona ton cykloheksanu przereagowuje do produktów odpadowych. Ze względu na ograniczony rynek zbytu odpad w głównej mierze utylizuje się poprzez spalanie.

Strumień odpadowy z procesu utleniania cykloheksanu to mieszanina składająca się głównie z kwasów dwukarboksylowych o liczbie atomów węgla nie przekraczających 12, takich jak: kwas adypinowy, glutarowy, bursztynowy, korkowy. W strumieniu odpadowym z procesu utleniania cykloheksanu mogą się również pojawiać kwasy monokarboksylowe, estry kwasów mono- i dwukarboksylowych oraz nasycone alkohole cykliczne lub liniowe.

Celem wynalazku jest otrzymanie mieszaniny estrów, z strumienia odpadowego pochodzącego z procesu utleniania cykloheksanu, które znajdują zastosowanie, jako plastyfikatory w produkcji tworzyw sztucznych.

Cel ten osiągnięto poprzez prowadzenie procesu estryfikacji odpadowego strumienia pochodzącego z procesu utleniania cykloheksanu, wobec katalizatora kwaśnego, w podwyższonej temperaturze.

Istotą rozwiązania jest sposób otrzymywania estrów charakteryzujący się tym, że jako surowiec stosuje się strumień odpadowy z procesu utleniania cykloheksanu, który poddaje się reakcji z alkoholem w stosunku objętościowym od 1:100 do 1:1, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze w zakresie od 0 do 200°C, korzystnie w temperaturze 110–130°C.

Jako surowiec stosuje się strumień odpadowy oczyszczony lub nieoczyszczony.

W sposobie stosuje się strumienie odpadowe z procesu utleniania cykloheksanu, korzystnie strumień, w którym zawartość kwasów dwukarboksylowych jest największa.

Jako alkohol stosuje się monohydroksylowe alkohole alifatyczne o ilości węgla od 1 do 20 takie jak butanol, heksanol, dodekanol, alkohole rozgałęzione takie jak izo-butanol, izo-nonanol, 2-etyloheksanol.

Jako alkohol stosuje się monohydroksylowe alkohole cykliczne takie jak cykloheksanol, cyklooktanol, cyklododekanol.

Jako alkohol stosuje się alkohole wielowodorotlenowe takie jak glikol etylenowy lub gliceryna. Jako alkohol stosuje się mieszaniny alkoholi wielowodorotlenowych i monohydroksylowych. Sposób prowadzi się go z przedmuchem gazu inertnego w postaci azotu, argonu, dwutlenku węgla przez mieszaninę reakcyjną lub nad strumieniem cieczy.

Sposób prowadzi się korzystnie w obecność katalizatorów kwaśnych takich jak: kwasy mineralne w postaci kwasu siarkowego, kwas fosforowego(V), kwasy sulfonowe, p-toluenosulfonowy, metanosulfonowy, polifosfiny, zeolity, kwasy lewisa, związki tytanoorganiczne i związki cyrkony i cyny oraz

modyfikowane żele krzemionkowe. Obecność katalizatorów kwaśnych wynosi w ilości od 0,0001 do 50% mas., korzystanie 1–5% mas. w przeliczeniu na ilość stosowanego surowca.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie mieszaniny estrów z strumienia odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu. Zastosowanie odpadowego surowca, wiąże się z poprawą wskaźników ekonomicznych, ze względu na niską cenę stosowanego surowca oraz ekologicznych związanych z wykorzystaniem przemysłowego odpadu.

Zastosowanie podwyższonej temperatury w zakresie od 40 do 200°C w znaczący sposób wpływa na wzrost szybkości reakcji. Nie mniej jednak korzystanie jest prowadzić proces w temperaturze 110–130°C.

Przedmuch gazu inertnego np. azotu, argonu, dwutlenku węgla przez mieszaninę reakcyjną lub -nad strumieniem cieczy wpływa na znaczący wzrost szybkości reakcji oraz przesunięcie stanu równowagi reakcji w kierunku estru.

Na wzrost szybkości reakcji wpływa obecność w mieszaninie reakcyjnej katalizatorów kwaśnych takich jak: kwasy mineralne np. kwasie siarkowy, kwas fosforowy(V), kwasy sulfonowe np. p-tolueno-sulfonowy, metanosulfonowy, polifosfiny, zeolity, kwasy lewisa, związki tytnanoorganiczne i związki cyrkonu i cyny oraz modyfikowane żele krzemionkowe, korzystanie kwas siarkowy(VI), w ilości od 0,0001 do 50% mas., korzystanie 1–5% mas.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do reaktora o objętości 500 ml wprowadzono 100 g nieoczyszczonej frakcji odpadowej z procesu utleniania cykloheksanu oraz 250 ml 2-etyloheksanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 120°C i wprowadzono 5 g 95% kwasu siarkowego(V). Reakcję prowadzono 2 godziny, przy intensywnym mieszaniu 1200 obr./min. mieszadła kotwicowego z przedmuchiem 50 l/h azotu. W trakcie trwania procesu estryfikacji odbierano azeotropowo wodę. Po przeprowadzeniu reakcji z mieszaniny odparowano związki wrzące poniżej 280°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując mieszaninę estrów. W produktach reakcji obserwowano głównie adypinian bis(2-etyloheksanolu) w ilości 60% mas., oraz glutaronian i bursztynian bis(2-etyloheksanolu) w ilościach odpowiednio, 15 i 6% mas. Pozostałe 19% mas. stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu.

Przykład 2

500 g nieoczyszczonego surowca odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu poddano separacji, w wyniku której, otrzymano 350 g fazy ciekłej oraz 150 g osadu. Proces sączenia prowadzono w temperaturze otoczenia, pod zmniejszonym ciśnieniem 0,001 bar. Otrzymane 150 g oczyszczonego osadu wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml, wraz z 250 ml 2-etyloheksanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 120°C i wprowadzono 5 g 95% kwasu siarkowego(V). Reakcję prowadzono 2 godziny, przy intensywnym mieszaniu 1200 obr./min. mieszadła kotwicowego z przedmuchiem azotu 50 l/h. W trakcie trwania procesu estryfikacji odbierano azeotropowo wodę. Po przeprowadzeniu reakcji z mieszaniny odparowano związki wrzące poniżej 280°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując mieszaninę estrów. W produktach reakcji obserwowano głównie adypinian bis(2-etyloheksanolu) w ilości 80% mas., oraz glutaronian i bursztynian bis(2-etyloheksanolu) w ilościach odpowiednio, 10 i 2% mas. Pozostałe 8% mas. stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu.

Przykład 3

500 g nieoczyszczonego surowca odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu poddano separacji, w wyniku której, otrzymano 350 g fazy ciekłej oraz 150 g osadu. Proces sączenia prowadzono w temperaturze otoczenia, pod zmniejszonym ciśnieniem 0,001 bar. Otrzymane 150 g osadu poddano procesowi krystalizacji z wykorzystaniem 150 g lodowatego kwasu octowego, otrzymując 100 g oczyszczonego osadu, który wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml wraz z 250 ml 2-etyloheksanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 120°C i wprowadzono 5 g 95% kwasu siarkowego(V). Reakcję prowadzono 2 godziny, przy intensywnym mieszaniu 1200 obr./min. mieszadła kotwicowego z przedmuchiem azotu 50 l/h. W trakcie trwania procesu estryfikacji odbierano azeotropowo wodę. Po przeprowadzeniu reakcji z mieszaniny odparowano związki wrzące poniżej 280°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując mieszaninę estrów. W produktach reakcji obserwowano głównie adypinian bis(2-etyloheksanolu) w ilości 85% mas., oraz glutaronian i bursztynian bis(2-etyloheksanolu) w ilościach odpowiednio, 7 i 2% mas. Pozostałe 6% mas. stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu.

Przykład 4

500 g nieoczyszczonego surowca odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu poddano separacji, w wyniku której, otrzymano 350 g fazy ciekłej oraz 150 g osadu. Proces sączenia prowadzono w temperaturze otoczenia, pod zmniejszonym ciśnieniem 0,001 bar. Otrzymane 150 g osadu poddano procesowi krystalizacji z wykorzystaniem 150 g lodowatego kwasu octowego, otrzymując 100 g osadu, który poddano następnie krystalizacji z wykorzystaniem 100 g wody otrzymując 80 g oczyszczonego osadu, który wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml wraz z 250 ml 2-etyloheksanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 120°C i wprowadzono 5 g 95% kwasu siarkowego(V). Reakcję prowadzono 2 godziny, przy intensywnym mieszaniu 1200 obr./min. mieszadła kotwicowego z przedmuchem azotu 50 l/h. W trakcie trwania procesu estryfikacji odbierano azeotropowo wodę. Po przeprowadzeniu reakcji z mieszaniny odparowano związki wrzące poniżej 280°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując mieszaninę estrów. W produktach reakcji obserwowano głównie adypinian bis(2-etyloheksanolu) w ilości 90% mas., oraz glutaronian i bursztynian bis(2-etyloheksanolu) w ilościach odpowiednio, 1 i 1% mas. Pozostałe 8% mas. stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu.

Przykład 5

500 g nieoczyszczonego surowca odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu poddano separacji, w wyniku której, otrzymano 350 g fazy ciekłej oraz 150 g osadu. Proces sączenia prowadzono w temperaturze otoczenia, pod zmniejszonym ciśnieniem 0,001 bar. Otrzymane 150 g osadu poddano procesowi krystalizacji z wykorzystaniem 150 g roztworu lodowatego kwasu octowego i wody (w stosunku masowym 1:1), otrzymując 100 g osadu, który poddano następnie krystalizacji z wykorzystaniem 100 g wody otrzymując 80 g oczyszczonego osadu, który wprowadzono do reaktora o objętości 500 ml wraz z 250 ml 2-etyloheksanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 120°C i wprowadzono 5 g 95% kwasu siarkowego(V). Reakcję prowadzono 2 godziny, przy intensywnym mieszaniu 1200 obr./min. mieszadła kotwicowego z przedmuchem azotu 50 l/h. W trakcie trwania procesu estryfikacji odbierano azeotropowo wodę. Po przeprowadzeniu reakcji z mieszaniny odparowano związki wrzące poniżej 280°C pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując mieszaninę estrów. W produktach reakcji obserwowano głównie adypinian bis(2-etyloheksanolu) w ilości 81% mas., oraz glutaronian i bursztynian bis(2-etyloheksanolu) w ilościach odpowiednio, 9 i 1% mas. Pozostałe 8% mas. stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu.

W wyniku procesu estryfikacji otrzymuje się jako ester mieszaninę plastyfikatorów. Po oczyszczeniu produkty te wykorzystuje się w produkcji w produkcji tworzyw sztucznych takich jak polichlorek winyliczny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się strumień odpadowy z procesu utleniania cykloheksanu, który poddaje się reakcji z alkoholem w stosunku objętościowym od 1:100 do 1:1, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze w zakresie od 0 do 200°C, korzystnie w temperaturze 110–130°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się strumień odpadowy oczyszczony lub nieoczyszczony.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się strumień odpadowy z procesu utleniania cykloheksanu, korzystnie strumień, w którym zawartość kwasów dwukarboksylowych jest największa.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się monohydroksylowe alkohole alifatyczne o ilości węgla od 1 do 20 takie jak butanol, heksanol, dodekanol, alkohole rozgałęzione takie jak izo-butanol, izo-nonanol, 2-etyloheksanol.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się monohydroksylowe alkohole cykliczne takie jak cykloheksanol, cyklooktanol, cyklododekanol.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohole wielowodorotlenowe takie jak glikol etylenowy lub gliceryna.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się mieszaniny alkoholi wielowodorotlenowych i monohydroksylowych.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się go z przedmuchem gazu inertnego w postaci azotu, argonu, dwutlenku węgla przez mieszaninę reakcyjną lub nad strumieniem cieczy.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się korzystnie w obecność katalizatorów kwaśnych takich jak: kwasy mineralne w postaci kwasu siarkowego, kwas fosforowego(V), kwasy sulfonowe, p-toluenosulfonowy, metanosulfonowy, polifosfiny, zeolity, kwasy le wisa, związki tytanoorganiczne i związki cyrkony i cyny oraz modyfikowane żele krzemionkowe.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że obecność katalizatorów kwaśnych wynosi w ilości od 0,0001 do 50% mas., korzystanie 1–5% mas. w przeliczeniu na ilość stosowanego surowca.