



Patent dodatkowy
do patentu nr 102 988

Zgłoszono: 12.03.79 (P. 214100)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1983

Int. Cl.³ C07C 69/80



Twórcy wynalazku: Lidia Jakubowicz, Albin Szocik

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania ftalanu dwuoktylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ftalanu dwuoktylu przez estryfikację bezwodnika ftalowego oktanolem.

Sposób wytwarzania ftalanu dwuoktylu według patentu nr 102988 polega na wstępnym wytwarzaniu monoestru a następnie dwuestru, przy czym wstępne wytwarzanie monoestru prowadzi się przez stopniowe, kontrolowane dozowanie ciekłego bezwodnika ftalowego do określonej ilości oktanolu, korzystnie przy intensywnym mieszaniu komponentów, tak aby temperatura mieszanki z uwzględnieniem egzotermiczności reakcji nie przekroczyła zakresu 90—130°C, najkorzystniej 100—110°C, po czym mieszaninę monoestru i oktanolu kieruje się do węzła estryfikacji periodycznej lub ciągłej w obecności katalizatora i oktanolu zwrotnego, prowadząc estryfikację z doprowadzeniem do każdego stopnia periodycznego lub ciągłego układu estryfikacyjnego świeżego strumienia gazu obojętnego, korzystnie azotu z niską zawartością tlenu korzystnie w ilości stopniowo wzrastającej i z wyprowadzeniem z każdego stopnia układu estryfikacyjnego, z ominięciem fazy ciekłej w dalszych stopniach estryfikacji, strumienia azotu lub innego gazu wraz z parami wody reakcyjnej, oktanolu oraz ubocznie powstających lotnych zanieczyszczeń chemicznych, wydzielonych następnie wraz z niekondensującym się gazem z mieszaniny gazowo-parowej. Skroplony w separatorze faz

2

oktanol o niskiej zawartości zanieczyszczeń chemicznych, zwłaszcza niepożądanego 2-etyloheksenu, głównie odpowiedzialnego za barwienie estru, zawraca się do estryfikacji.

Alternatywnie ftalan dwuoktylu wytwarza się bezpośrednio z ciekłych substratów przez wprowadzanie do pierwszego człona kaskady reaktorów mieszalnikowych lub na pierwszą półkę kolumny estryfikacyjnej, do znajdującej się w stanie wrzenia mieszaniny reakcyjnej, strumienia ciekłego bezwodnika ftalowego, strumienia oktanolu świeżego i zwrotnego oraz katalizatora, z równoczesnym doprowadzeniem odrębnego strumienia świeżego, obojętnego gazu, do każdego stopnia estryfikacji, z ominięciem fazy ciekłej dalszych stopni estryfikacji i z wyprowadzeniem lotnych zanieczyszczeń poza układ estryfikacyjny.

Sposób ten pozwala otrzymać produkty handlowe pierwszego gatunku, przy czym stwierdzono, że produkt estryfikacji ze skali przemysłowej w odróżnieniu od produktu ze skali laboratoryjnej wymaga dodatkowej rafinacji chemicznymi środkami bielącymi po jego neutralizacji, myciu i odpędzeniu nadmiaru oktanolu w przepływie pary wodnej. Rafinacja powyższym sposobem jest uciążliwa i połączona ze stratami produktu oraz ze zwiększonym zużyciem energii i robocizny.

W celu poprawy produktu estryfikacji pod względem barwy i eliminacji chemicznych środków

bielących w skali przemysłowej wypróbowano różne modyfikacje procesu, podwyższające koszt produkcji, jak dodatek kwasu fosforowego w charakterze stabilizatora barwy do środowiska reakcji oraz zgodnie z rozwiązaniem, chronionym patentem nr 102988, zastosowanie do przedmuchu azotu pozbawionego tlenu a najwyżej zawierającego śladowe ilości rzędu 50–200 ppm.

Do usuwania tlenu z azotu zastosowano znaną metodę polegającą na zmieszaniu azotu z nadmiarem wodoru w stosunku do tlenu i przepuszczaniu mieszanki przez katalizator palladowy. Zabieg dodatku kwasu fosforowego do środowiska reakcji okazał się szkodliwy, ponieważ kwas fosforowy jest znanym katalizatorem dehydratacji 2-etyloheksanolu do 2-etyloheksenu (Beilstein EIV, 1, 884) oraz katalizatorem oligomeryzacji olefin przyspieszając powstawanie niepożądanych zanieczyszczeń i utrudniając ich wyprowadzenie ze środowiska reakcji w strumieniu gazu. Natomiast usuwanie tlenu z azotu daje widoczny efekt tylko w przypadku awaryjnego i stosunkowo rzadkiego przekroczenia zawartości tlenu w azocie powyżej wartości szkodliwej, rzędu 200 ppm.

W rezultacie zabiegi te podwyższają koszt produkcji, bez wyraźnej poprawy efektu barwy, a poza tym konieczne jest nadal stosowanie kosztownej i uciążliwej rafinacji chemicznej dla zapewnienia wysokiego uzysku produktu gatunku I w globalnej produkcji ftalanu dwuoktylu.

W ramach prac nad dalszym udoskonaleniem metody wytwarzania estrów kwasu ftalowego przy wdrożeniu jej do skali przemysłowej stwierdzono nieoczekiwanie, że również w tej skali istnieje możliwość wyprodukowania surowego estru o wysokim standardzie barwy, nie wymagającego dalszej rafinacji chemicznymi środkami bielącymi, jeżeli w procesie sporządzania monoestru i podczas jego przechowywania będzie się przestrzegać ściśle określonych warunków w zakresie temperatury, sposobu i czasu mieszania oraz przechowywania.

Istota wynalazku polega na tym, że przy sporządzaniu jednolitej mieszaniny monoestru i oktanolu w warunkach powolnego mieszania, dalsze mieszanie komponentów prowadzi się w zakresie temperatur 100–30°C, korzystnie 80–50°C w zależności od czasu mieszania, a mieszaninę monoestru i oktanolu przechowuje się w zakresie temperatur 70–25°C, korzystnie w temperaturze 60–40°C, w zależności od czasu jej przechowywania, przy czym im dłuższy jest czas mieszania i/lub przechowywania tym wymagana jest niższa temperatura.

Przebieg procesu w węźle monoestru w skali przemysłowej jest bowiem odmienny niż w skali laboratoryjnej, zwłaszcza w przypadku syntezy monoestru w zbiornikach o bardzo dużych wymiarach, w których zamontowanie mieszadeł mechanicznych zapewniających intensywne mieszanie jest utrudnione.

Stosuje się tam mieszanie pompami obiegowymi przy użyciu których, ze względu na słabszych ruch cieczy w zbiorniku, konieczne jest wydłuże-

nie czasu mieszania dla wyrównania ciężaru właściwego mieszaniny oktanolu i monooktyloftalanu we wszystkich punktach objętości zbiornika.

Stwierdzono również, że dla poprawy efektu barwy w skali przemysłowej, konieczne jest, aby po utworzeniu się monoestru, przy użyciu 1 mola bezwodnika ftalowego i 2 moli oktanolu dalsze mieszanie prowadzić w optymalnie dobranej temperaturze, z przeponowym odprowadzeniem ciepła z układu.

Postępowanie takie konieczne jest zwłaszcza wtedy, jeżeli z uwagi na brak intensywnie pracującego mieszadła w zbiorniku czas mieszania monoestru i oktanolu przedłużony zostanie do kilku godzin. W przypadku 4 godzinnego mieszania konieczne jest prowadzenie tej operacji w temperaturze optymalnie rzędu 70–50°C. Skrócenie czasu mieszania w wyniku poprawy warunków mieszania zawartości zbiornika pozwala na prowadzenie tej operacji w odpowiednio wyższej temperaturze.

Również w czasie długotrwałego magazynowania mieszanki w temperaturze 90–70°C zachodzą reakcje uboczne ujemnie rzutujące na barwę estru. Dlatego też sporządzaną mieszaninę monoestru z oktanolem należy przechowywać w możliwie niskiej temperaturze, przy czym temperatura ta zależy od przewidzianego czasu magazynowania i optymalnie wynosi 40–60°C dla czasu rzędu 7–10 godzin. Skrócenie czasu pozwala na stosowanie odpowiednio wyższej temperatury.

Sposobem według wynalazku osiąga się dalszą poprawę jakości produktu handlowego pod względem barwy i/lub eliminację kosztownej i pracochłonnej rafinacji surowego estru chemicznymi środkami bielącymi, takimi jak nadmanganian potasu, wapno hydratyzowane, wapno chlorowane i inne. Poprawa jakości produktu pod względem barwy obejmuje znaczne zwiększenie udziału produktu zaliczonego do gatunku S, posiadającego wyższą wartość handlową niż produkt gatunku I oraz likwidację produktu gatunku II w globalnej produkcji ftalanu dwuoktylu. Eliminacja chemicznych środków bielących z procesu pociąga za sobą obniżkę kosztu produkcji, dzięki nie tylko zmniejszeniu ilości środków pomocniczych w procesie produkcyjnym, ale również dzięki skróceniu cyklu produkcyjnego, poprawie wskaźników zużycia surowców i mediów energetycznych oraz oszczędności robocizny.

Sposób według wynalazku obrazują przykłady stosowania.

Przykład I. W reaktorze wielkolaboratoryjnym o objętości 80 l z chłodnicą swobodną umieszcza się 200 moli alkoholu 2-etyloheksylowego i ogrzewa do temperatury 40°C. Miesząc powoli pompą obiegową do oktanolu wlewa się w ciągu 30 minut strumień 100 moli ciepłego bezwodnika ftalowego o temperaturze 170°C. Zawartość reaktora ogrzewa się przeponowo węglownicą przez którą przepuszcza się parę wodną tak, aby uwzględniając egzotermiczność reakcji temperatura reakcji dolnej części reaktora nie przekroczyła 110°C.

Pobierając po 15 minutach próbki produktu z

klarownej mieszaniny z dolnej i górnej części reaktora stwierdza się, że ciężar właściwy próbki z dolnej części reaktora wynosi w temperaturze 30°C 0,990 g/cm³, zaś ciężar właściwy próbki z górnej części reaktora wynosi 0,975 g/cm³.

W celu wyrównania ciężaru właściwego w całej mieszaninie zawartość reaktora miesza się powoli dalej w ciągu 4 godzin w stopniowo obniżającym się zakresie temperatur 110—90°C. Po tym okresie stwierdza się, że ciężar właściwy w mieszaninie się wyrównał i wynosi 0,978 g/cm³. Zatrzymuje się mieszadło i utrzymuje zawartość reaktora w ciągu 8 godzin w zakresie temperatury 90—70°C. Otrzymana mieszanina monoalktyloftalanu z oktanolem posiada barwę 60°Hz.

Zawartość ftalanu dwuoktylu w tej mieszaninie wynosi 9,7% wagowych. Otrzymaną mieszaninę estryfikacyjną umieszcza się w estryfikatorze wielokolaboratoryjnym o działaniu periodycznym, uzupełnia oktanolem zwrotnym w ilości 20% nadmiaru oktanolu w stosunku do stechiometrycznie potrzebnej ilości i dodaje 0,16% wagowych stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora.

Następnie przez mieszaninę przepuszcza się strumień 0,8 Nm³/h azotu, z którego wstępnie usunięto tlen znany sposobem, polegającym na dodatku wodoru do azotu i przepuszczeniu przez katalizator palladowy, po czym uruchamia ogrzewanie reaktora. Prowadząc estryfikację w temperaturze 1120—165°C nieprzerwanie w strumieniu gazu stanowiącego azot z śladowymi ilościami wodoru, rzędu 200—50 ppm, po upływie trzech dalszych godzin od chwili pojawienia się wody reakcyjnej osiąga się przereagowanie monoestru do dwuestru na poziomie 99,9% a produkt estryfikacji posiada barwę 250°Hz. Stosując po neutralizacji i myciu oraz po odpędzeniu nadmiaru oktanolu rafinację produktu wapnem hydratyzowanym w temperaturze 150°C znany sposobem, otrzymuje się produkt handlowy o barwie 100°Hz, zaliczony do gatunku I. Ze względu na oporność właściwą niższą od przewidzianej normą, produkt nie został zaliczony do gatunku S. W produkcji stwierdzono śladową zawartość jonów wapna, obniżającą jego oporność właściwą.

Przykład II. Monoester sporządza się jak w przykładzie I z tą różnicą, że po utworzeniu się monoestru w temperaturze 110°C, o czym świadczy klarowność próbki roztworu w temperaturze pokojowej, do węzownicy kieruje się powoli strumień wody chłodzącej i obniża temperaturę w mieszaninie w ciągu 10 minut do 70°C. Następnie dla wyrównania ciężaru właściwego miesza się powoli dalej w ciągu 4 godzin w zakresie temperatury 70—50°C, po czym produkt przechowuje się 5 godzin. Po upływie tego czasu mieszanina monoestru z oktanolem o temperaturze 40°C posiada barwę 40° Hz a zawartość ftalanu dwuoktylu w tej mieszaninie wynosi 3,8%.

Prowadząc następnie estryfikację jak w przykładzie I otrzymuje się surowy produkt estryfikacji o barwie 130°Hz. Produkt ten nie wymagał rafinacji wapnem hydratyzowanym w celu zaliczenia go do I gatunku, a jedynie krótkotrwa-

go potraktowania węglem aktywnym w temperaturze 90°C znany sposobem.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie II z tą różnicą, że zwiększa nieco intensywność mieszania, co podciąga za sobą skrócenia czasu dalszego mieszania monoestru z oktanolem do 2 godzin. Po tym czasie końcowa temperatura mieszaniny wynosi 80°C. Barwa tego półproduktu wynosi 30°Hz a zawartość dwuestru 2,3%. Prowadząc dalszą estryfikację od razu, bez magazynowania monoestru, jak w przykładzie I, otrzymuje się surowy produkt estryfikacji o barwie 110°Hz, który nie wymagał rafinacji chemicznymi środkami bielącymi.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że w otrzymanej mieszaninie monoestru i oktanolu obniża się temperaturę do 50°C i prowadzi dalsze powolne mieszanie w ciągu 4 godzin. Następnie magazynuje się ją do 10 godzin w temperaturze 40—30°C. Otrzymana mieszanina charakteryzuje się barwą 25°Hz i zawartością dwuestru 1,2%, zaś surowy produkt estryfikacji wykazuje barwę 80°Hz, pomimo stosowania azotu o zawartości 200 ppm tlenu, bez jego wstępnego usuwania. Stosując jedynie klarowanie produktu węglem aktywnym otrzymuje się produkt handlowy zaliczony do gatunku S.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ftalanu dwuoktylu przez estryfikację bezwodnika kwasu ftalowego w procesie periodycznym lub ciągłym, z ewentualnym dodatkiem rozpuszczalników aromatycznych lub w atmosferze gazu obojętnego, zwłaszcza azotu, w obecności katalizatora estryfikacji, korzystnie kwasu siarkowego, poprzez stadium wstępnego wytwarzania monoestru z ciekłego bezwodnika ftalowego, przy czym wstępne wytwarzanie monoestru polega na stopniowym kontrolowanym dozowaniu ciekłego bezwodnika ftalowego do określonej ilości oktanolu, korzystnie przy intensywnym mieszaniu komponentów, tak aby temperatura mieszaniny z uwzględnieniem egzotermiczności reakcji nie przekroczyła zakresu 90—130°C, najkorzystniej 100—110°C, po czym mieszaninę monoestru i oktanolu, po dodaniu katalizatora i oktanolu zwrotnego, wprowadza się do układu estryfikacyjnego o działaniu ciągłym lub periodycznym, z równoczesnym doprowadzeniem do każdego stopnia układu estryfikacyjnego świeżego strumienia gazu obojętnego, korzystnie w ilości stopniowo wzrastającej i z wyprowadzeniem z każdego stopnia układu estryfikacyjnego, z ominięciem fazy ciekłej w dalszych stopniach estryfikacji strumienia azotu lub innego gazu wraz z parami wody reakcyjnej, oktanolu oraz lotnych zanieczyszczeń, wydzielonych następnie wraz z niekondensującym się gazem z mieszaniny gazowo-parowej, lub ftalanu dwuoktylu wytwarza się bezpośrednio z ciekłych substratów przez wprowadzenie do pierwszego człona kaskady reaktorów mieszalnikowych lub na pierwszą półkę kolumny estryfikacyjnej strumienia ciekłego bezwodnika ftalowego, stru-

mienia oktanolu świeżego i zwrotnego oraz katalizatora do znajdującej się w stanie wrzenia mieszaniny reakcyjnej z równoczesnym doprowadzeniem odrębnych strumieni świeżego gazu obojętnego do każdego stopnia estryfikacji, z ominięciem fazy ciekłej dalszych stopni estryfikacji i z wyprowadzeniem lotnych zanieczyszczeń poza układ estryfikacyjny, według patentu nr 102988, **znamienny tym**, że w przypadku sporządzania jednolitej mieszaniny monoestru i oktanolu w wa-

runkach powolnego mieszania dalsze mieszanie komponentów prowadzi się w zakresie temperatur 100—30°C, korzystnie 80—50°C w zależności od czasu mieszania, a mieszaninę monoestru i oktanolu przechowuje się w zakresie temperatur 70—25°C, korzystnie w temperaturze 60—40°C, w zależności od czasu przechowywania tej mieszaniny, przy czym im dłuższy jest czas mieszania i/lub przechowywania tym wymagana jest niższa temperatura.