

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

146137

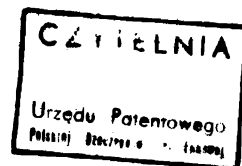
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 03 18 /P.258495/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 14

Opis patentowy opublikowano: 89 05 31



Int. Cl.⁴ C07C 67/48
C07C 69/16

Twórcy wynalazku: Stanisław Trybuła, Kazimierz Terelak, Maria Majchrzak,
Łukasz Sieczkowski, Irena Dobosz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB ODKWASZANIA WYSOKOWRZĄCYCH ROZPUSSZCZALNIKÓW OCTANOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób odkwaszania wysokowrzących rozpuszczalników octanowych. Do grupy rozpuszczalników stosowanych w przemyśle farb i lakierów należą wysokowrzące estry kwasu octowego i glikolu etylenowego lub jego alkiloeterów. Należą do nich między innymi: monoctan glikolu, dwuocan glikolu, octan eteru etylowego glikolu itp. Estry te posiadają temperatury wrzenia w zakresie od 150 do 200°C i wyżej i wytwarzane są najczęściej na drodze bezpośredniej estryfikacji kwasu octowego jednym ze wspomnianych wyżej alkoholi wobec katalizatora kwaśnego oraz niżej wrzącego czynnika odprowadzającego wodę reakcyjną. Ważnym wymogiem stawianym wysokowrzącym rozpuszczalnikom octanowym przez przemysł farb i lakierów jest niskie stężenie wolnego kwasu octowego, nie przekraczające 0,02% wagowych. Warunek ten jest możliwy do spełnienia przez zastosowanie kombinowanej metody obróbki roztworami neutralizującymi i destylacji, aczkolwiek wymaga to stworzenia zachowawczych warunków, to znaczy możliwie niskiej temperatury i wysokiej próżni oraz przeprowadzenia operacji destylacyjnych w możliwie krótkim czasie. Uzyskuje się w ten sposób frakcje destylatu odpowiadające kwasowością stawianym wymaganiom, a pozostała jego ilość musi być zawrócona do ponownego przerobu. Trudność w uzyskaniu nie kwaśnego, czystego rozpuszczalnika octanowego wynika z dużej skłonności estrów do hydrolizy bądź to w wyniku podwyższonej temperatury i długiego czasu trwania destylacji, bądź też pod wpływem alkalicznego środowiska wodnego, które to warunki powodują ustalanie się równowagowych stężeń wolnego kwasu powyżej dopuszczalnej granicy. Procesowi neutralizacji zawartego w rozpuszczalniku estrowym kwasu przy pomocy alkaliów towarzyszy zawsze równoległa hydroliza estru, wywołana obecnością wody i katalizujących tę hydrolizę alkaliów. Hydroliza przebiega tym intensywniej, im więcej wody zawarte jest w środowisku estrów.

Istota wynalazku polega na odkwaszaniu wysokowrzących rozpuszczalników octanowych przy pomocy rozpuszczalnych w wodzie węglanów alkalicznych. Odkwaszanie prowadzi się wobec zawartej w rozpuszczalniku w ilości 0,5-1,5% wagowej wody, przy czym wodę wprowadza się do rozpuszczalnika lub też obecna w rozpuszczalniku woda pochodzi z procesów poprzedzających odkwaszanie. Stwierdzono bowiem, że w przypadku zastosowania rozpuszczalnych w wodzie alkalicznych węglanów jako czynnika neutralizującego, przebieg odkwaszania rozpuszczalnika octanowego o zawartości wolnego kwasu około 0,1% wagowego uzależniony jest wyraźnie od ilości wody zawartej w tym rozpuszczalniku. W przypadku, gdy stężenie wody wynosi około $1 \pm 0,5\%$ wagowych, równowaga neutralizacji ustala się przy stężeniu kwasu poniżej 0,02% wagowych w okresie od kilku do kilkudziesięciu godzin, w zależności od intensywności mieszania. Po uzyskaniu wymaganej kwasowości stężenie wody obniża się poprzez odwodnienie mocnymi osuszaczami hydratyzującymi, jak CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , po czym rozpuszczalnik octanowy poddaje się filtracji w celu oddzielenia zawiesiny wprowadzonych soli. Zabieg odwodnienia ma na celu osiągnięcie wymaganego normą dopuszczalnego stężenia wody oraz równoczesne obniżenie stężenia rozpuszczonych soli, tak aby osiągnąć zgodną z normą wartość pozostałości substancji nielotnych w otrzymanym po filtracji produkcie finalnym.

Sposobem według wynalazku, wydestylowany z roztworu po estryfikacji rozpuszczalnik octanowy o zawartości około 0,1% wagowych wolnego kwasu octowego uzupełnia się wodą tak, aby jej stężenie wynosiło 0,5 do 1,5% wagowych, a następnie wsypuje się bezwodny węgiel alkaliczny w ilości odpowiadającej jego 3-4 krotnemu nadmiarowi molowemu w odniesieniu do stechiometrii, jak na przykład przy zastosowaniu węglanu sodu:



Tak przyrządzoną zawiesinę utrzymuje się w warunkach ciągłego lub sporadycznego mieszania, kontrolując spadek kwasowości. Po osiągnięciu wymaganej normy zawartości wolnego kwasu octowego poniżej 0,02% wagowych /po kilku do kilkudziesięciu godzinach/ rozpuszczalnik octanowy odwadnia się w znany sposób przy pomocy osuszacza hydratyzującego i odfiltrowuje od zawiesiny wprowadzonych soli.

Effekt odkwaszania wysokowrzących rozpuszczalników octanowych sposobem według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

P r z y k ł a d I. Do 100 ml rozpuszczalnika octanowego o składzie /w % wagowych/ 90% dwuocetanu glikolu i 10% monoocetanu glikolu, zawierającego 0,19% wolnego kwasu octowego oraz 0,05% wody, wprowadzono 1,3 g bezwodnego Na_2CO_3 i utrzymywano przy sporadycznym mieszaniu. Kwasowość neutralizowanego roztworu zmieniała się następująco: po 4,5 godzinach: 0,09% kwasu octowego, po 24 godzinach 0,08%, po 48 godzinach 0,06%, po 72 godzinach 0,06%.

P r z y k ł a d II. Do 100 ml rozpuszczalnika octanowego jak w przykładzie I, dodano 0,8 ml wody i 1,3 g bezwodnego Na_2CO_3 i utrzymywano przy sporadycznym mieszaniu. Kwasowość neutralizowanego roztworu zmieniała się następująco: po 4,5 godzinach 0,08%, po 24 godzinach 0,03%, po 48 godzinach 0,009%.

P r z y k ł a d III. Do 100 ml rozpuszczalnika octanowego, jak w przykładzie I, zawierającego 0,083% wolnego kwasu octowego oraz 0,78% wody, wprowadzono 0,5 g bezwodnego Na_2CO_3 i utrzymywano przy ciągłym mieszaniu. Kwasowość roztworu zmieniała się następująco: po 3 godzinach 0,01%, po 6 godzinach 0,009%, po 30 godzinach 0,006%.

P r z y k ł a d IV. Próbkę przygotowaną jak w przykładzie III mieszano sporadycznie. Kwasowość zmieniała się następująco: po 6 godzinach 0,04%, po 24 godzinach 0,013%, po 72 godzinach 0,007%.

P r z y k ł a d V. Do 100 ml rozpuszczalnika jak w przykładach III i IV dodano razem z taką samą ilością Na_2CO_3 równocześnie 1 g CaCl_2 . Kwasowość roztworu zmieniała się następująco: po 3 godzinach 0,075%, po 21 godzinach 0,064%, po 45 godzinach 0,056%, po 69 godzinach 0,041%.

P r z y k ł a d VI. Do 100 ml rozpuszczalnika jak w przykładzie III wprowadzono 0,8 g bezwodnego K_2CO_3 i sporadycznie mieszano. Kwasowość roztworu zmieniała się następująco: po 3 godzinach 0,045%, po 24 godzinach 0,01%,

P r z y k ł a d VII. Do 100 ml rozpuszczalnika octanowego o zawartości około 95% octanu eteru etylowego glikolu, zawierającego ponadto 0,1% wolnego kwasu octowego i 0,03% wody dodano 0,6 g Na_2CO_3 i sporadycznie mieszano. Kwasowość roztworu zmieniała się następująco: po 4 godzinach 0,07%, po 24 godzinach 0,05%, po 48 godzinach 0,04%.

P r z y k ł a d VIII. Próbkę przygotowaną jak w przykładzie 7 uzupełniono jeszcze o 1 ml wody i mieszano sporadycznie. Kwasowość zmieniała się następująco: po 4 godzinach 0,035%, po 24 godzinach 0,023%, po 30 godzinach 0,015%.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób odkwaszania wysokowrzących rozpuszczalników octanowych przy pomocy rozpuszczalnych w wodzie węglanów alkalicznych, z n a m i e n n y t y m, że odkwaszanie prowadzi się wobec zawartej w rozpuszczalniku w ilości 0,5-1,5% wagowego wody.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodę wprowadza się do rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że woda obecna w rozpuszczalniku pochodzi z procesów poprzedzających odkwaszanie.