



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 166

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 08 83
(21) (PV 5970-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 69/80,
C 08 F 2/44

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu PRŮŠA ZBYNĚK ing., ROŽNOV POD RADHOŠTĚM
MALÍK MILOŠ ing.,
VALA JAROSLAV,
FIALA MIROSLAV ing.,
ŠPANIHELOVÁ JARMILA, VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

(54) Způsob výroby esterů kyseliny ftalové

Vynález řeší způsob výroby esterů kyseliny ftalové s alkoholy o šesti až deseti atomech uhlíku, katalyzovaný titanátovým katalyzátorem typu $TiO_2 \cdot H_2O$, při němž se esterifikace provádí do určité hodnoty čísla kyselosti esterifikační směsi a přebytková esterifikační složka se odstraňuje vakuovou destilací s následným stripováním vodní parou a izolací esteru od katalyzátoru. Jeho podstatou je, že se při použití katalyzátoru na bázi $TiO_2 \cdot x H_2O$ vede vlastní esterifikační proces pouze do čísla kyselosti 1,5 mg KOH/g esterifikační směsi.

Uvedené estery kyseliny ftalové jsou jako změkčovadla významnou složkou ve výrobě plastických hmot.

Vynález řeší způsob výroby esterů kyseliny ftalové s alkoholy o šesti až deseti atomech uhlíku, katalyzovaný titanátovým katalyzátorem typu $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, při němž se esterifikace provádí do určité hodnoty čísla kyselosti esterifikační směsi a přebytečná esterifikační složka se odstraňuje vakuovou destilací s následným stripováním vodní parou a izolací esteru od katalyzátoru.

Estery kyseliny ftalové s alkoholy o šesti až deseti atomech uhlíku jsou jako změkčovačla významnou složkou v oboru výroby plastických hmot. Jedná se o málo těkavé kapalné látky, které poskytují organickým polymerům ohebnost, tvárnost a zvětšují jejich termoplastičnost tím, že snižují viskozitu taveniny, teplotu zaskelnění a elastický modul produktu. Jako katalyzátoru se při výrobě esterů kyseliny ftalové často používají organické sloučeniny titanu, jejich halogenderiváty či produkty jejich hydrolýzy. Jedním z nejrozšířenějších typů titanátového katalyzátoru je $\text{Ti/OR}/_4$, kde R představuje buď alkylový zbytek nebo zbytky sloučenin vanadu /US patent č. 3 209 021/. Mezi nejužívanější katalyzátory tohoto typu patří tetra/2-etylhexyl/titanát a tetra/n-butyl/titanát. Technologie zpracování surového esteru těmito katalyzátory je založena na dokonalém odstranění zbytků katalyzátoru několikanásobným vypíráním, aby se zabránilo následnému zakalování výrobku a zhoršování jeho elektrických vlastností. Řešení tohoto postupu je předmětem DE patentu č. 2 612 365 a jeho principem je vytvoření emulze s vodným roztokem NaOH po zchlazení surového esteru pod 100°C . Odstranění operace neutralizace a praní umožňuje použití hlinitanového katalyzátoru na bázi $\text{Al}_2/\text{SO}_4/_{3+}$ + NaOH, ovšem za cenu prodloužení esterifikační doby a příslušného zvýšení energetických nároků. Výhodnější je postup výroby organických esterů za použití katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, při kterém se esterifikace provede do čísla kyselosti nejvýše

0,30 mg KOH/g esterifikační směsi, načež se vakuově redestiluje přebytečný alkohol, jehož zbytky se ještě vystripují vodní parou, a filtrací se od esteru oddělí katalyzátor k použití v následujících výrobních cyklech. Přes uvedená zlepšení je i tento výrobní postup poměrně zdlouhavý a energeticky náročný.

Další zlepšení přináší využití způsobu výroby esterů kyseliny ftalové podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se při použití katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ vede vlastní esterifikační proces pouze do čísla kyselosti 1,5 mg KOH/g esterifikační směsi.

Na základě poznatků o mechanismu esterifikace a vlivech na reakční rychlost v konečné fázi esterifikace bylo laboratorně i provozně dokázáno, že podmínky při odstraňování přebytečné esterifikační složky destilací jsou i po odstavení příkonu tepla takové /absolutní tlak kolem 0,01 MPa, teplota nad 200 °C/, že dokončení reakce spojené s poklesem čísla kyselosti na žádanou hodnotu, t.j. nejméně 0,10 mg KOH/g esteru, proběhne již samovolně a rychleji vzhledem k intenzivnějšímu a dokonalejšímu odstraňování reakční vody. Přínosem způsobu výroby esterů kyseliny ftalové podle vynálezu je proto zkrácení výrobního cyklu, projevující se ve snížení energetické náročnosti výroby esterů a ve zvýšení kapacity výrobního zařízení.

Praktické provedení způsobu výroby esterů kyseliny ftalové podle vynálezu i jeho srovnání s dosavadním způsobem přípravy je patrné z následujících příkladů.

Příklad 1

Do esterifikační baňky bylo předloženo 943,3 g 2-etylhexanolu, 370,0 g ftalanhydridu, 21 g suspenze katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ s 1 g karborafinu a 1 g křemeliny. Esterifikace s konečnou teplotou 220 °C proběhla za 3 hodiny do čísla kyselosti 0,08 mg KOH/g esterifikační směsi. Po odstranění příkonu tepla byl nezreagovaný 2-etylhexanol odstraněn vakuovou destilací při tlaku snižovaném postupně z 0,1 MPa až na 0,02 MPa a následně stripováním vodní parou při teplotě 180 °C. Celková doba vakuové destilace a stripování činila 2,5 hodiny. Po vysušení esteru za

vakua při tlaku 0,02 MPa a odfiltrování katalyzátoru měl hotový ester číslo kyselosti o hodnotě 0,06 mg KOH/g esteru. Výtěžek esteru činil 890,1 g.

Příklad 2

Při navážkách podle příkladu 1 byla esterifikace ukončena odstavením příkonu tepla po 2,5 hodinách při čísle kyselosti 1,23 mg KOH/g esterifikační směsi. Odstraňování přebytečného 2-etylhexanolu vakuovou destilací při tlaku snižovaném postupně z 0,1 MPa až na 0,02 MPa a následné stripování vodní parou bylo prováděno po dobu 2,5 hodiny. Po vysušení za vakua při tlaku 0,02 MPa a oddělení katalyzátoru filtrací byl vyroben čistý di/2-etylhexyl/ftalát ve výtěžku 890,5 g a s hodnotou čísla kyselosti 0,08 mg KOH/g esteru.

Příklad 3

Do esterifikační baňky bylo naváženo 910,7 g směsi lineárních alkoholů C_6 až C_{10} , 370,0 g ftalanhydridu, 20,9 g suspenze katalyzátoru na bázi $TiO_2 \cdot x H_2O$ s 1 g karborafinu a 1 g křemeliny. Esterifikace s konečnou teplotou 220 °C proběhla za 3 hodiny. Číslo kyselosti surového esteru mělo hodnotu 0,10 mg KOH/g. Nezreagovaný přebytek směsi alkoholů byl následně vakuově oddestilován při tlaku snižovaném postupně z 0,1 MPa až na 0,02 MPa a zbytky byly odstraněny stripováním vodní parou při teplotě 180 °C po dobu 2,5 hodiny. Po vysušení za vakua při tlaku 0,02 MPa a odfiltrování katalyzátoru mělo číslo kyselosti hodnotu 0,08 mg KOH/g esteru. Výtěžek esteru činil 927,3 g.

Příklad 4

Do esterifikační baňky předložená směs lineárních alkoholů C_6 až C_{10} , ftalanhydridu a katalyzátoru na bázi $TiO_2 \cdot x H_2O$ o navážkách podle příkladu 3 a esterifikace byla vedena po dobu 2,5 hodiny do teploty 220 °C, kdy při čísle kyselosti 1,38 g KOH/g esterifikační směsi byl odstaven příkon tepla. Přebytek alkoholů byl odstraňován vakuovou destilací při tlaku snižovaném postupně z 0,1 MPa až na 0,02 MPa a následně stripováním vodní parou po dobu 2,5 hodiny, načež byl ester za vakua vysušen při tlaku 0,02 MPa a oddělen filtrací od katalyzátoru. Bylo získáno celkem 927,1 g esteru s hodnotou čísla kyselosti 0,09 mg KOH/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

233 166

Způsob výroby esterů kyseliny ftalové s alkoholy o šesti až deseti atomech uhlíku, katalyzovaný titanátovým katalyzátorem typu $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, při němž se esterifikace provádí do určité hodnoty čísla kyselosti esterifikační směsi a přebytečná esterifikační složka se odstraňuje vakuovou destilací s následným stripováním vodní parou a izolací esteru od katalyzátoru, vyznačující se tím, že se vlastní esterifikační proces vede do čísla kyselosti 1,5 mg KOH/g esterifikační směsi.