



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33932 (13) A

(51) 6 C07C67/08, C07C69/80

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФТАЛАТІВ

(21) 99042471

(22) 30.04.1999

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Волохов Іван Васильович, Шатохін Віталій Федорович, Вакуленко Анатолій Леонідович, Ващук Сергій Іванович, Кулік Василь Миколайович, Нагорянський Микола Іванович, Дерев'янка Роза Шерматовна

(73) Северодонецьке державне виробниче підприємство "Об'єднання Азот"

(57) 1. Спосіб одержання фталатів етерифікацією фталевого ангідриду аліфатичним спиртом, в присутності кислотного каталізатору з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії, з рециркуляцією аліфатичного спирту в процесі етерифікації та виділенням аліфатичного спирту і води із реакційної суміші, що містить сирий фталат, **відрізняється** тим, що процес здійснюється циклічно, в декілька повторюваних циклів, послідовно здійснюючи в кожному циклі процес етерифікації з рециркуляцією аліфатичного спирту та наступне виділення аліфатичного спирту і води.

2. Спосіб за п. 1 **відрізняється** тим, що цикл здійснюють таким чином: процес переводять в режим рециркуляції, аліфатичного спирту, добавляють свіжу порцію аліфатичного спирту, здійснюють етерифікацію з рециркуляцією аліфатичного спир-

ту, процес переводять в режим виділення аліфатичного спирту і води, виділяють їх, і знову цикл повторюють.

3. Спосіб за п. 1 **відрізняється** тим, що в якості кислотного каталізатору використовують сірчану або бензолеульфоокислоту.

4. Спосіб за п. 1 **відрізняється** тим, що в якості аліфатичного спирту використовують метиловий спирт.

5. Спосіб за пп. 1-4 **відрізняється** тим, що перший цикл здійснюють, з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 2,2-2,5 моля і температурі 60-110°C, другий цикл здійснюють з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 1,0-1,25 моля і температурі 60-120°C, третій і наступні цикли здійснюють з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 0,25-0,5 моля і температурі 60-120°C.

6. Спосіб за п. 1, **відрізняється** тим, що він додатково включає, по меншій мірі, одну, або декілька наступних стадій: одержаний сирий фталат охолоджують до температури 50-70°C, нейтралізують розчином кальцінованої соди або гідроксиду натрію, відстоюють та відділяють від водно-сольового шару, промивають водою, відстоюють і відділяють від водного шару.

7. Спосіб за п. 1, 6, **відрізняється** тим, що після стадії нейтралізації сирий фталат відбілюють розчином перекису водню.

Запропонований винахід відноситься до органічного синтезу, а саме, до способу одержання складних ефірів, зокрема фталатів, які знаходять широке застосування як пластифікатори різних полімерів та пластичних мас.

Відомий спосіб одержання фталатів етерифікацією фталевої кислоти або її ангідриду аліфатичним спиртом або сумішшю спиртів з надлишком спирту проти стехіометрії в присутності кислих або амфотерних каталізаторів, або без каталізатору. Процес здійснюють безперервним або періодичним способом в кілька стадій: синтез ефіру (етерифікація), нейтралізація кислих компонентів, промивка, отгонка летючих речовин, ректифікація оборотних спиртів, ректифікація і упарка стоків [1].

Недостатком безперервного процесу одержання фталатів є низький коефіцієнт корисної дії

(ККД) апаратів, тому процес здійснюють з великою лінійною швидкістю переміщення реакційної суміші в зоні реакції, використовуючи для цього апарати трубчатого або змієвикового типу, колонні апарати з природним стоком рідких реагентів, а також застосовують різні за формою секційні апарати, що ділять зону реакції на декілька секцій.

Відомий безперервний спосіб одержання ді(2-етил-гексил) фталату, в якому етерифікацію здійснюють в каскаді послідовно з'єднаних реакторів з отгонкою з кожного реактору надлишку спирту і води. Етерифікацію здійснюють при мольному співвідношенні фталевого ангідриду до спирту рівному 1:2,5. Для покращення процесу в перший реактор каскаду вводять фталевий ангідрид і частину спирту в співвідношенні 1:(0,8-1,2), а решту спирту, необхідного для завершення синтезу, до-

(19) UA (11) 33932 (13) A

дають в такі апарати каскаду. З одержаного сирого фталату відганяють, лишок спирту, після чого сирий фталат нейтралізують 5-ти % розчином гідроксиду натрію, відділяють від водно-сольового шару, промивають водою, обробляють гострим перегрітим паром для виведення решти спирту та летючих, відбілюють активним вугіллям 1 фільтрують [2].

Недоліком відомого способу є складність апаратурного обладнання та обслуговування процесу, а також висока енергоємність. Це пояснюється тим, що для одержання високого виходу ефіру використовують секційні зони реакції за допомогою каскаду реакторів.

Відомий також безперервний або періодичний спосіб етерифікації кислот або їх ангідридів одноатомним спиртом або полігідроксі-сполученням, який включає нагрівання вихідних компонентів в присутності або відсутності каталізатору, при підтриманні тиску, для забезпечення кипіння реакційної суміші, отримання складного ефіру і виділення води у вигляді пару при безперервному помішуванні, в якому збільшення швидкості конверсії досягають за рахунок рециркуляції реакційної суміші в середині реактору в кількості щонайменше близько 2,5 об'ємів реакційної суміші на хвилину [3].

Недоліком відомого способу є складність апаратурного обладнання та технологічного обслуговування, зв'язаних з використанням спеціального засобу для перемішування, виконаного у вигляді турбінної мішалки, щонайменше, однієї перегородки та тягової труби або гріючого змійовика, в якому вода перемішується із, щонайменше, однієї не киплячої нижньої зони в верхню киплячу зону за рахунок вимушеної конвекції з використанням вищезгаданої турбінної мішалки, яка здібна понизити до мінімуму внутрішню рециркуляцію реакційної суміші таким чином, що згадана реакційна суміш із нижньої зони реакційного апарату рециркулює в верхню зону до того, як вона вертається до вищезгаданої турбінної мішалки.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягнутому результату є спосіб одержання фталатів етерифікацією фталевого ангідриду аліфатичним спиртом в присутності кислотного каталізатору з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії, з рециркуляцією аліфатичного спирту в процесі етерифікації та виділенням аліфатичного спирту і води із реакційної суміші, що містить, сирий фталат [4].

Відомий спосіб включає також стадії: охолодження, нейтралізації, відділення від водно-сольового шару, промивки та відбілювання сирого фталату.

Недоліком відомого способу є невисокий вихід фталату. Це пояснюється тим, що процес етерифікації закінчується при досягненні конверсії фталевого ангідриду близько 60-64%, тому що в цих умовах досягається рівновага реакції і відсутня рушійна сила процесу. Задача запропонованого винаходу заключається в тому, щоб шляхом зміни умов виконання процесу, забезпечити можливість зрушення досягнутої рівноваги реакції в бік утворення фталату, тобто відновити рушійну силу процесу.

Ця задача вирішується тим, що у відомому способі одержання фталатів - етерифікацією фта-

левого ангідриду аліфатичним спиртом, в присутності кислотного каталізатору з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії, з рециркуляцією аліфатичного спирту в процесі етерифікації, та виділенням аліфатичного спирту і води із реакційної суміші, що містить сирий фталат, процес здійснюють циклічно, в кілька повторюваних циклів, послідовно здійснюючи в кожному циклі процес етерифікації з рециркуляцією аліфатичного спирту та наступне виділення аліфатичного спирту і води.

Поставлена задача вирішується також тим, що цикл здійснюють таким чином: процес переводять в режим рециркуляції аліфатичного спирту, додають свіжу порцію аліфатичного спирту, здійснюють етерифікацію з рециркуляцією аліфатичного спирту, процес переводять в режим виділення аліфатичного спирту і води, виділяють їх і знову цикл повторюють.

В якості кислотного каталізатору використовують сірчану або бензолсульфо-кислоту.

В якості аліфатичного спирту використовують, метиловий спирт.

Перший цикл здійснюють з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 2,2-2,5 моля і температурі 60-110°C, другий цикл здійснюють з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 1,0-1,25 моля і температурі 60-120°C, третій і наступні цикли здійснюють з надлишком аліфатичного спирту проти стехіометрії рівним 0,25-0,5 моля і температурі 60-120°C.

Спосіб додатково включає, щонайменше, одну або кілька таких стадій:

а) одержаний сирий фталат охолоджують до температури 50-70°C;

б) нейтралізують розчином кальцінованої соди або гідроксиду натрію, відстоюють та відділяють від водно-сольового шару;

в) промивають водою, відстоюють і відділяють від водного шару;

г) сушать.

В разі необхідності після стадії нейтралізації сирий фталат відбілюють розчином перекису водню.

Запропонований спосіб забезпечує можливість відновлювати рушійну силу процесу шляхом циклічного повторення в одному і тому ж апараті процесу етерифікації, з рециркуляцією аліфатичного спирту та наступного виділення надлишку аліфатичного спирту і води з реакційної суміші, що містить сирий фталат.

Запропонований спосіб дозволяє кожний цикл здійснювати в найбільш вигідних умовах, змінюючи температуру, тиск, співвідношення реагентів та інші умови, які можна змінювати в кожному циклі, та регулювати вихід фталату.

Запропонований спосіб дозволяє збільшити вихід фталату, який зі збільшенням кількості циклів наближається до 98%.

Пошук, проведений за джерелами науково-технічної та патентної інформації показав, що запропонована сукупність ознак є новою, тому що вона не відома з рівня техніки.

Запропонований винахід має винахідницький рівень, тому що відмітна ознака в такій якості та з таким результатом, які досягнуті заявником в запропонованій сукупності ознак, не використовувалися.

лась ні в способах-аналогах, ні в інших, відомих заявникові, способах.

Таким чином, запропонований заявником спосіб характеризується новою сукупністю ознак, яка забезпечує одержання нового технічного результату, а саме, зрушує досягнуту рівновагу реакції етерифікації в бік утворення фталату, тобто віднолює рушійну силу процесу.

Запропонований спосіб здійснюють в реакційному апараті, який має мішалку, виносний теплообмінник, вихід якого по лінії розчину з'єднаний через вентиль з реакційним апаратом та зі збірником аліфатичного спирту.

В реакційний апарат завантажують аліфатичний спирт, каталізатор - сірчану або бензолсульфо-кислоту, і при перемішуванні та нагріванні додають необхідну кількість фталевого ангідриду.

Процес етерифікації здійснюють циклічно, в кілька повторюваних циклів, послідовно здійснюючи в кожному циклі процес етерифікації, з рециркуляцією аліфатичного спирту та наступне виділення аліфатичного спирту і води. А саме:

- процес переводять в режим рециркуляції аліфатичного спирту, додають аліфатичний спирт із розрахунку його надлишку проти стехіометрії реакції з фталевим ангідридом у кількості 2,2-2,5 моля на один моль фталевого ангідриду і при температурі етерифікації здійснюють етерифікацію фталевого ангідриду, потім процес переводять в режим виділення аліфатичного спирту і води та виділяють їх (перший цикл);

- другий цикл здійснюють так само: процес переводять в режим рециркуляції аліфатичного спирту, додають аліфатичний спирт із розрахунку його надлишку проти стехіометрії реакції з фталевим ангідридом, рівним 1,0-1,25 моля, на один моль фталевого ангідриду і при температурі етерифікації здійснюють етерифікацію фталевого ангідриду аліфатичним спиртом, потім процес переводять в режим виділення аліфатичного спирту і води та виділяють їх;

- третій та наступні цикли здійснюють так само, тільки надлишок спирту проти стехіометрії становить 0,25-0,5 моля на моль фталевого ангідриду та дещо підвищують температуру етерифікації.

Кількість циклів залежить від бажаного виходу фталату та обмежується бажаним кислотним числом складного ефіру - фталату та економічною доцільністю повторювання циклів.

Умови (температура, тиск) етерифікації фталевого ангідриду та виділення аліфатичного спирту повною мірою залежать від виду аліфатичного спирту.

Одержаний таким чином фталат можна використовувати у вигляді сирого фталату або після здійснення, щонайменше, однієї або кількох наступних стадій:

- а) охолодження до температури 50-70°C;
- б) нейтралізація розчином кальцинованої соди або гідроксиду натрію з наступним відстоюванням та відділенням від водно-сольового шару;
- в) промивка водою та відділенням від водного шару;
- г) сушіння.

В разі необхідності, після стадії нейтралізації сирий фталат відбілюють розчином перекису водню.

Запропонований спосіб одержання фталату пояснюється конкретним прикладом одержання складного ефіру - діметилфталату з використанням в якості аліфатичного спирту метилового спирту (метанолу), а в якості кислотного каталізатору - сірчаної або бензолсульфо-кислоти.

Спосіб здійснюють в реакційному апараті, який обладнаний мішалкою та виносним теплообмінником, вихід якого по лінії розчину з'єднаний через вентиль з реакційним апаратом та збірником метанолу.

Приклад.

В реакційний апарат завантажують 1903,5-2163,1 кг метилового спирту з розрахунку 2,2-2,5 моля метилового спирту на 1 моль фталевого ангідриду і 5,9-15,4 кг каталізатору - сірчаної кислоти ($d=1,98 \text{ г/см}^3$) або бензолсульфо-кислоти з розрахунку 0,1-0,25% від реакційної маси. Включають мішалку і при перемішуванні та нагріванні додають 400 кг фталевого ангідриду.

Процес етерифікації здійснюють циклічно, в вісім циклів, послідовно здійснюючи в кожному циклі процес етерифікації з рециркуляцією метилового спирту та наступне виділення метилового спирту і води. А саме, перший цикл здійснюють таким чином: процес переводять в режим рециркуляції метилового спирту, для чого вентиль на лінії виходу метилового спирту із теплообмінника закривають і теплообмінник працює як "обратний", реакційну масу нагрівають до температури слабого кипіння (60-110°C) і здійснюють етерифікацію протягом 5-10 годин. Потім процес переводять в режим виділення метанолу і води, для чого вентиль на лінії виходу метилового спирту з теплообмінника відкривають, тобто з'єднують зі збірником метилового спирту (через холодильник або без нього) і здійснюють виділення метанолу і води з реакційної маси. Теплообмінник при цьому працює як "прямий", тобто метанол і вода стікають в збірник метанолу. Виділення метанолу і води здійснюють шляхом відгону при вакуумі не менше мінус 0,8 кг/см² і температурі 50-140°C. Після виділення метанолу і води вакуум виключають і здійснюють другий цикл.

Процес переводять в режим рециркуляції метанолу, тобто вентиль на виході теплообмінника закривають, додають 865-1081 кг свіжого метанолу, з розрахунку 1,0-1,25 моля на моль фталевого ангідриду, здійснюють етерифікацію при температурі 60-120°C протягом 4-8 годин, після чого процес переводять в режим виділення метанолу та води, тобто вентиль на лінії виходу із теплообмінника відкривають і метанол з водою відганяють при тих же параметрах, що і в першому циклі. Після виділення метанолу і води вакуум виключають і послідовно здійснюють наступні (третій-восьмий) цикли.

При цьому в кожному (третьому-восьмому) циклі додають 216,3-432,6 кг метанолу з розрахунку 0,25-0,5 моля надлишку метанолу на моль фталевого ангідриду і етерифікацію здійснюють при температурі 60-120°C, а відгін метанолу при вакуумі мінус 0,8 кг/см² і температурі 50-140°C.

Починаючи з п'ятого циклу визначають кислотне число реакційної маси. Етерифікацію продовжують до одержання кислотного числа 5 мг КОН/г. Вихід диметилфталату становить 98%.

Одержаний диметилфталат-сирець охолоджують до температури 50-770°C і нейтралізують 10-15% водним розчином кальцинованої соди (Na_2CO_3) або 5% розчином гідроксиду натрію до кислотного числа 0,05-0,07 мг КОН/г і рН не <8,5. Нейтралізацію здійснюють при перемішуванні протягом 1-2 годин. Після закінчення нейтралізації реакційну суміш відстоюють при температурі 50-70°C протягом 0,5-5,0 годин для відділення водно-сольового шару від сирого диметилфталату. Водно-сольовий шар зливають в каналізацію з допомогою сифону. В разі необхідності, відбілювання ефіру диметилфталату, тобто за наявності незначного забарвлення (жовтого кольору), після стадії нейтралізації диметилфталат відбілюють перекисом водню, який додають з розрахунку 0,5-1,5% від маси реакційної суміші і відбілювання здійснюють при температурі 50-70°C протягом 1-3 годин.

Одержаний розчин відстоюють, ефір відділяють від водно-сольового шару за допомогою сифону.

Диметилфталат-сирець промивають однією трьома порціями води, які становлять 5-10% від маси продукту. Промивку здійснюють при перемішуванні та температурі 50-70°C. Після кожної промивки відстоюють, і відділяють водно-сольовий шар. Промитий диметилфталат сушать при вакуумі не менше мінус 0,8 кгс/см² і температурі не більше 140°C до густини не менше 1,191 г/см³, потім охолоджують до температури 20-35°C і використовують як пластифікатор у виробництві полівінілоцтові дисперсії.

Джерела інформації.

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – Москва: Химия, 1982. - С. 21-22.

2. Там само, С. 27-281.

3. РСТ заявка № 95118715 C07C 67/08, опубл. 10.08.97 г., № 22, С. 45, ОБ "Изобретения" Российского агентства по патентам и товарным знакам.

4. Барштейн Р.С. и др. Пластификаторы для полимеров. – Москва: Химия, 1982. - С. 25-27.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
