

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67974

Patent dodatkowy
do patentu _____

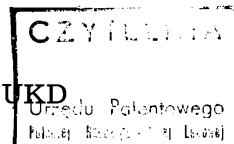
Zgłoszono: 26.VII.1968 (P 128 339)

Pierwszeństwo: 27.VII.1967 Szwajcaria

Opublikowano: 25.VI.1973

KL. 12o, 11

MKP C07c 69/72



Współtwórcy wynalazku: Othmar Marti, Willi Zimmerli
Właściciel patentu: Lonza A.G., Gampel (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania estrów kwasu acetylooctowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu acetylooctowego.

Znane jest wytwarzanie estrów kwasu acetylooctowego przez reakcję dwuketenów z alkoholami, zwłaszcza niższymi alkoholami alifatycznymi, w obecności kwaśnych katalizatorów.

Znana jest również metoda polegająca na poddawaniu reakcji dwuketenu i alkoholu w obecności katalizatora w środowisku reakcyjnym z powstającego produktu reakcji będącego równocześnie rozcieńczalnikiem, składającego się głównie z estru kwasu octowego i estru kwasu β -alkoksykrotonowego, ogrzewanym do temperatury reakcyjnej. Reakcja tworzenia się estru zachodzi w zakresie od 90°C do temperatury wrzenia utworzonego estru kwasu octowego. Jako kwaśne katalizatory reakcji stosuje się, np. kwas siarkowy, kwas fosforowy i/lub kwasy sulfonowe w stosunku 1 mol na 300—600 moli dwuketenu. Powstające w reakcji estyfikacji produkty uboczne, o temperaturze wrzenia niższej od temperatury reakcyjnej oraz nieprzereagowany alkohol oddziela się od utworzonego produktu reakcji za pomocą destylacji.

Proces ten jednak ma poważną wadę wynikającą z tego, że jako produkt uboczny powstają znaczne ilości estru kwasu β -alkoksykrotonowego.

Wynalazek eliminuje tę wadę, umożliwiając wytwarzanie estru kwasu acetylooctowego z znacznie większą wydajnością, przez przeprowadzenie

2 co najmniej połowy ilości tworzącego się w czasie reakcji estru kwasu β -alkoksykrotonowego w ester kwasu acetylooctowego i zawracanie do środowiska reakcyjnego nieprzereagowanej części estru kwasu β -alkoksykrotonowego.

Według wynalazku ester kwasu acetylooctowego wytwarza się w następujący sposób.

Dwuketen, alkohol i kwaśny katalizator wprowadza się do utrzymywanego w temperaturze od 90°C do temperatury wrzenia produktu reakcji, składającego się głównie z estru kwasu acetylooctowego przy równoczesnym oddzielaniu na drodze destylacji wrzącego poniżej temperatury reakcji produktu ubocznego i nieprzereagowanego alkoholu. Produkt reakcji oddziela się od katalizatora i od żywicznych substancji przez oddestylowanie. Destylat poddany rektyfikacji daje czysty ester kwasu acetylooctowego, a tworzący się w czasie reakcji ester kwasu β -alkoksykrotonowego 10 przeprowadza się w ester kwasu acetylooctowego przez dodanie 1—3 korzystnie 1 mola wody na 1 mol estru kwasu β -alkoksykrotonowego. Wodę dodaje się w trakcie rektyfikacji produktu reakcji, a przedgon i pogon uzyskiwany przy otrzymywaniu estru acetylooctowego przez destylację zawraca się z powrotem do mieszaniny wyjściowej.

Produkty wyjściowe wprowadza się do środowiska reakcyjnego oddzielnie lub zmieszane. W przypadku stosowania mieszaniny produktów, wyjściowych, wprowadza się ją w temperaturze, w

której nie zachodzi żadna między składnikami jej reakcja, np. w temperaturze 10–40°C.

Jako alkohole, stosuje się alkohole alifatyczne, takie jak metanol, etanol, alkohol izopropylowy, korzystnie dwuketen i alkohol poddaje się reakcji w stosunku takim, żeby z jednej strony utworzył się ester kwasu acetylooctowego, a z drugiej strony powstające jako produkty uboczne kwasy β -alkoksykrotonowy i octowy zostały również zestryfikowane. Z tego względu celowym jest stosowanie nadmiaru alkoholu w stosunku do dwuketenu w ilości 15% molowych.

Jako katalizatory stosuje się np. kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwasy sulfonowe, jak kwas p-toluenosulfonowy itp. w ilości 1 mola na 300–600 moli dwuketenu.

Tworzenie się estru występuje w temperaturze od 90°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Reakcję można prowadzić w zależności od okoliczności przy podciśnieniu, pod ciśnieniem normalnym lub przy nadciśnieniu.

Niezbędne ciepło dla utrzymania, ewentualnie osiągnięcia temperatury reakcyjnej i dla usunięcia lotnych produktów ubocznych z produktu reakcji uzyskuje się z egzotermicznej reakcji dwuketenu z alkoholem.

Optymalne warunki reakcji utrzymuje się przez dokładne dozowanie jeszcze niereagującej mieszaniny w stosunku do gorącego produktu reakcji. Korzystnie proces według wynalazku prowadzi się tak, żeby do 0,3–0,7 litra środowiska reakcyjnego, wprowadzać na 1 godzinę 1 litr mieszaniny wyjściowej, składającej się z alkoholu i dwuketenu i ewentualnie 0,002–0,005 litra wody.

Proces można prowadzić w sposób ciągły lub periodyczny.

Niżej opisana postać wykonania sposobu według wynalazku ma na celu bliższe jego wyjaśnienie.

Mieszaninę wyjściową wytwarza się na bieżąco w temperaturze pokojowej przez zmieszanie dwuketenu alkoholu i kwaśnego katalizatora i w sposób ciągły wprowadza do urządzenia zaopatrzonego w kolumnę rektyfikacyjną, utrzymywanego w temperaturze reakcyjnej i zawierającego produkt reakcji jako środowisko reakcyjne. W urządzeniu tym tworzy się ester kwasu acetylooctowego oraz ester kwasu β -alkoksykrotonowego, przy czym powstające jako produkt uboczny reakcji łatwo lotne produkty, jak np. ester kwasu octowego, aceton razem z nieprzereagowanym alkoholem oraz z tworzącą się przy powstawaniu estru kwasu β -alkoksykrotonowego z estru kwasu acetylooctowego oddestylowują się z głowicy kolumny.

Według jednej z postaci wynalazku wodę dodaje się podczas tworzenia się estru. Wówczas utworzony przez odszczepienie wody z estru kwasu acetylooctowego ester kwasu β -alkoksykrotonowego zostaje zmydlony lub równowaga przesuwa się na korzyść powstawania estru kwasu acetylooctowego. Pozostający w urządzeniu produkt składający się głównie z estru kwasu acetylooctowego, ciężkoletnych substancji i katalizatora odprowadza się na zewnątrz i ewentualnie, np. ogrzewając do temperatury 90–140°C w ciągu 1–20 minut poddaje się dodatkowo reakcji dla umożliwienia nieprzere-

gowanemu dwuketenowi jeszcze wejścia w reakcję z alkoholem.

Według szczególnie korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku dwuketen, alkohol i katalizator utrzymywane w temperaturze od 90°C do temperatury wrzenia wprowadza się do produktu reakcji, składającego się głównie z estru kwasu acetylooctowego i estru kwasu β -alkoksykrotonowego, jako środowiska reakcyjnego i równocześnie oddziela się na drodze destylacji, tworzące się produkty uboczne, wrzące poniżej temperatury reakcji oraz nieprzereagowany alkohol. Produkt reakcji po oddzieleniu przez destylację od katalizatora i żywicowych pozostałości, poddaje się rektyfikacji w obecności wody, przy czym ester kwasu β -alkoksykrotonowego zmydla się do estru kwasu acetylooctowego, który odzyskuje się razem z eestrem kwasu acetylooctowego, pochodzącym z estryfikacji.

Korzystnie uzyskany z rektyfikacji przedgon i pogon, zawierający jeszcze ester kwasu β -alkoksykrotonowego doprowadza się do wyjściowej mieszaniny.

W ten sposób możliwe jest prowadzenie procesu w takich warunkach temperaturowych, że osiąga się wysoką prędkość reakcji, co umożliwia nie tylko stosowanie stosunkowo niedużych urządzeń, lecz również czas reakcji w podwyższonej temperaturze jest tak krótki, że nie występują żadne straty wydajności powstające w znanych procesach wskutek polimeryzacji lub rozkładu wrażliwych na temperaturę produktów wyjściowych lub końcowych ani zmydlenie estru kwasu acetylooctowego do kwasu acetylooctowego i jego rozszczepienie.

Sposób według wynalazku nadaje się do prowadzenia zwłaszcza na drodze ciągłej, chociaż można go również prowadzić w sposób periodyczny.

Przykład I. Do kotła destylacyjnego, zaopatrzonego w kolumnę frakcjonującą, w sposób ciągły wprowadza się na godzinę mieszaninę składającą się z 1690 g 97–99,5% dwuketenu, 875 g metanolu i 3,4 g stężonego kwasu siarkowego do znajdującego się w kotle 1000 cm³, uprzednio ogrzanego do temperatury 125°C produktu reakcji, to jest surowego, 92–95% estru metylowego kwasu acetylooctowego, co odpowiada około 40 cm³/minutę prędkości dopływu, przy czym utrzymuje się stałą temperaturę 125°C bez doprowadzenia dodatkowego ciepła wskutek wydzielającego się ciepła z reakcji. Równocześnie z głowicy kolumny frakcjonującej odprowadza się w temperaturze 50–60°C 68 g/godzinę niskowrzącej mieszaniny, składającej się z około 40% acetonu, 40% octanu metylu, 20% metanolu i niewielkich ilości wody. Potrzebne ciepło do ogrzewania mieszaniny wyjściowej do temperatury reakcyjnej oraz do destylacji łatwoletnych produktów ubocznych początkowo doprowadza się z zewnątrz. Dopływ ciepła z zewnątrz przerywa się, po rozpoczęciu reakcji między alkoholem i dwuketenem, która dostarcza wystarczającą ilość ciepła do ogrzania mieszaniny wyjściowej i destylacji.

Odprowadzoną mieszaninę reakcyjną poddaje się dodatkowo działaniu temperatury około 100°C

w ciągu około 10 minut celem umożliwienia prze-
reagowania całkowitego reagentów. Otrzymuje się
2305 g surowego estru o zawartości 95% estru me-
tylowego kwasu acetylooctowego. Z produktu tego
przez jednorazową destylację frakcyjną, prowa-
dzoną z dodatkiem 12 g wody, pod ciśnieniem
15 mm Hg, w łaźni glicerynowej o temperaturze
115°C otrzymuje się bezpośrednio 99,9% czysty es-
ter, wolny od kwasów.

Przykład II. W podobny sposób jak w przy-
kładzie I 1690 g dwuketenu poddaje się reakcji z
675 g metanolu w środowisku z 1000 cm³ produktu
reakcji. Otrzymuje się na godzinę 2305 g surowego
estru, składającego się w ilości do 95% estru kwa-
su octowego i do 4% estru kwasu β-metoksykroto-
nowego. Surowy ester poddaje się rektyfikacji i
otrzymuje ester metylowy kwasu octowego o czys-
tości 99,5% z wydajnością 87%. O ile do surowego
estru doda się pozostałość z poprzedniej rektyfika-
cji zawierającą do około 20% estru metylowego
kwasu β-metoksykrotonowego i 13 g wody, wów-
czas otrzymuje się ester metylowy kwasu acetylo-
octowego również o czystości 99,5% z wydajnością
89%.

Przykład III. Dwuketen, etanol i kwas siar-
kowy miesza się w stosunku wagowym 72 : 39,3 :
0,3 w temperaturze 20°C i z prędkością 325 kg/go-
dzinę wprowadza się z 100 l/godzinę przedgonu i
pogonu otrzymywanych z kolumny rektyfikacyj-
nej, do urządzenia, składającego się z kotła desty-
lacyjnego, zaopatrzonego w kolumnę rektyfikacyj-
ną o 7 półkach teoretycznych. W kotle znajduje się
200 litrów mieszaniny reakcyjnej, utrzymywanej
w temperaturze 130°C. Z głowicy kolumny odpro-
wadza się 18 kg/godzinę przedgonu, składającego
się z około 40% acetonu, 40% estru etylowego kwa-
su octowego, 15% etanolu i niewielkiej ilości wody.
Z kotła destylacyjnego utworzony surowy ester o
temperaturze 110°C przeprowadza się do kolumny
destylacyjnej, z której głowicy w temperaturze

100°C odpędza się ester i usuwa pozostałość skła-
dającą się z katalizatora i utworzonych żywic. Fra-
kcję produktu otrzymywanego z głowicy kolumny,
składającą się z 92% estru etylowego kwasu ace-
tylooctowego i 6% estru etylowego kwasu β-etoksy-
krotonowego poddaje się w sposób ciągły rektyfi-
kacji prowadzonej z dodatkiem 2,9 l/godzinę wody,
wprowadzanej do dolnej części kolumny rektyfika-
cyjnej o 5 teoretycznych półkach, Pogon, wynoszą-
cy około 80 l/godzinę składa się z 88% estru etylo-
wego kwasu acetylooctowego, przedgon — z 90%
estru etylowego kwasu acetylooctowego. Na wyso-
kości 3 półki odbiera się 290/godzinę czystego 99,5%
estru etylowego kwasu acetylooctowego, z wydaj-
nością 89% w stosunku do wyjściowego dwuketenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasu acetylooc-
towego przez reakcję dwuketenu i alkoholu w obe-
cności kwaśnego katalizatora, w środowisku z pro-
duktu reakcji, składającego się głównie z estru
kwasu acetylooctowego, utrzymywanym w tempe-
raturze od 90°C do temperatury wrzenia tego pro-
duktu, z jednoczesnym oddzielaniem na drodze
destylacji niżej wrzących produktów ubocznych re-
akcji i nieprzereagowanego alkoholu, oraz oddes-
tylowanie produktu reakcji od katalizatora i żywi-
covej pozostałości i rektyfikację produktu reakcji,
znamienny tym, że tworzący się podczas reakcji
ester kwasu β-alkoksykrotonowego przeprowadza
się w ester kwasu acetylooctowego przez dodanie
wody w ilości 1—3, korzystnie 1 mola wody na 1
mol estru kwasu β-alkoksykrotonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
wode dodaje się w trakcie rektyfikacji produktu
reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
przedgon i pogon z destylacji estru kwasu acetylo-
octowego zawraca się z powrotem do mieszaniny
produktów wyjściowych.