



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

229 760

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 26 03 82

(21) PV 2132-82

(51) Int. Cl. C 07 C 69/02,
C 07 C 69/76

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 01 05 86

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
BOBOK JÁN ing., NOVÁKY,
VANKO MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
ANTALÍK JÁN, KOKAVA NAD RIMAVICOU,
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby esterov organických kyselín

Vynález rieši spôsob výroby esterov organických kyselín s novým katalytickým systémom.

Pre prípravu esterov z organických kyselín a alkoholov sa používa celý rad katalyzátorov, no sú známe tiež postupy, v ktorých sa katalyzátory nepoužívajú (Beilsteins: Handbuch der Organischen Chemie, 4. vydanie, tretí doplnok, diel II. 234, Springer Verlag, Berlin 1960). Tak tu sa uvádza príprava esterov vedením pár kyseliny a alkoholu pri teplote 170°C nad aktívnym uhlím (NSR pat. č. 434 279). Napojenie aktívneho uhlia kyselinou fosforečnou umožňuje znížiť teplotu reakcie na 150°C (Turova, Ž. priřl. chim. 7, 1954 (1934)). Varením bez katalyzátora (Liston, Delin, Am. Soc. 60, 1264 /1938/), alebo za prítomnosti kyseliny fosforečnej (Flord, Pr. Irish. Acad B, 51, 197; CA 1194 /1948/), vzniká ester, pričom rovnováha sa posúva oddestilovaním vody. Na esterifikáciu sa tiež používa kyselina chlorovodíková (Sogel, Soc. 629 /1948/), kyselina sírová (Behringer, Ullman 6, 800 /1955/), Leyes, Othmer, Ind. Eng. Chem. 37, 969 /1945/), (USA pat. č. 2 208 769, 2 208 770, Franc. pat. č. 1 068 367). V technickej praxi sa ako katalyzátory esterifikácie používajú výhradne kyselina sírová, v malej miere aromatické sulfónové kyseliny, resp. ionomeniče (NSR pat. č. 882 091, Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, tretie vydanie, zväzok 1, John Willey and Sons, New York /1978/). Paládium, prípadne jeho soli alebo komplexy sa používajú ako katalyzátory esterifikácie pri teplotách 100 až 250°C za zvýšeného tlaku (USA pat. č. 3 714 228). Kontaktovanie roztokov organických kyselín v alkohole na pevných kontaktoch, a to hydroxid^m/alkalického kovu, alkoholát^m/alkalického kovu, alebo kyselina sírová, p-toluénsulfónová nanesené na poréznom nosiči^{ay}/chráni^{enl} Jap. pat. č. J7 8006161. Zmes pyridínu, alebo alkylpyridínu a silnej kyseliny (Belg. pat. č. 862 453), kyselina o-titaničitá alebo jej derivát (NSR pat. č. 2 729 627), chloridy

dvoj- a trojmocných katiónov (Jap. pat. č. J5 4032414), prípadne benzaldehysulfonová kyselina a fenolová zlúčenina (Jap. pat. č. 4117417) a zmes kyseliny fosforečnej, boritej a sírovej, p-tolénsulfónovej a ionexov (Jap. pat. č. J5 4132502) sú tiež chránené ako esterifikačné katalyzátory.

Nevýhodou uvedených katalyzátorov, resp. katalytických systémov je v prvom rade ich malá aktivita (ionexy, kyselina fosforečná), dehydratačné a korózne účinky (kyselina sírová a arylsulfónové kyseliny), resp. korozívne účinky (kyselina chlorovodíková, resp. jej soli).

Uvedené nevýhody odstraňuje použitie spôsobu výroby esterov organických kyselín esterifikáciou organických karboxylových kyselín C_1 až C_{10} s alkoholmi C_1 až C_{12} , najmä za prítomnosti kyseliny sírovej a/alebo sulfonových kyselín podľa vynálezu, pričom esterifikácia sa uskutočňuje za prídavkov 0,0001 až 5 % hmot. na násadu aspoň jedného prvku a/alebo aspoň jednej zlúčeniny z prvkov oínu, antimónu, arzenu, medi, železa a chrómu.

Uvedený katalytický systém nielen že sa vyznačuje v plnej miere vysokou katalytickou aktivitou, a ochráni organické látky pred oxidačnými účinkami kyseliny sírovej, resp. kyselín sulfonových, ale tiež umožňuje predĺžiť dobu kontinuálneho esterifikačného cyklu, zvyšuje kvalitu vzniknutých esterov a predlžuje životnosť esterifikačného zariadenia.

Uvedený katalytický systém je možné dávkovať podľa použitého esterifikačného zariadenia. V prípade, že esterifikácia prebieha v esterifikačnej kolóne, je vhodné dávkovať ich jednorázove do varáku kolóny, kde je najdlhšia doba^a styku kyseliny s použitým alkoholom, prípadne časť priamo do jednej zo surovín, alebo ich zmesi. Pritom aj kyselinu aj zlúčeninu prvku prechodného kovu, najmä medi a železa, je možné dávkovať do systému buď koncentrované alebo vo forme roztoku a to najmä ako vodné roztoky buď jednorázove, alebo kontinuálne. Zo zlúčenín prechodných kovov sa skúšali zlúčeniny mangánu, niklu, železa, chrómu a medi. Je jedno, v akej forme sa uvedené zlúčeniny do systému dávkujú, no vzhľadom na bodovú koróziu spôsobovanú chloridmi uvedených prvkov je vhodnejšie použitie vo forme síranov, ďalej

kysličníkov, hydroxidov, fosforečňanov, resp. soli organických kyselín, ktoré i tak za prítomnosti kyseliny sírovej, resp. sulfokyselín poskytujú príslušné soli. Ako najvhodnejšie sa

preukázali síran železitý a meďnatý, ktorý už v koncentrácii 0,01 % hmot. na násadu vykazoval vplyv na priebeh esterifikácie. Destilačný zvyšok v tomto prípade bol vodojasný až slabo hnedý, na rozdiel od prípadu, keď sa používala iba samotná kyselina sírová, resp. kyseliny sulfonové. Esterifikácia za použitia uvedeného katalytického systému sa vyznačovala zníženou spotrebou kyseliny sírovej, resp. kyselín sulfonových, resp. vyššou reakčnou rýchlosťou v kontinuálnych aparátoch.

Konkrétne prevedenie esterifikácie vidieť z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

Príklad 1

Do sklenej banky o obsahu 500 cm³ opatrenej spätným chladičom a teplomerom sa naváži 300 g zmesi kyseliny octovej a n-butanolu v molárnom pomere 1 : 1 a katalytické množstvo kyseliny sírovej, resp. prídavky zlúčenín prechodných kovov. Súčasne s násadou sa do banky vpraví nerezový pliešok v rozmeroch cca 6,0 x 1,45 x 0,11 cm o hmotnosti cca 6 g. Materiál je triedy 17246.4. Priebeh esterifikácie sa sleduje analyzovaním odoberaných vzoriek v určitých časových intervaloch, na základe stanovovania čísla kyslosti.

Výsledky esterifikácie s rôznym množstvom kyseliny sírovej a síranom meďnatým sú zoradené do tabuľky 1.

Tabuľka 1

Esterifikácia kyseliny octovej butanolom za katalytického účinku kyseliny sírovej a prídavku síranu meďnatého.

Molárny pomer kyselina octová - butanol 1 : 1; reakčná teplota 95 °C.

Číslo várky	Reakčná doba /h/	Koncentrácia katalyzátora na násadu			Konverzia kyseliny octovej /%/	Úbytok hmotnosti nerezu 17246.4 Povrch 19,04 cm ² /g/
		H ₂ SO ₄ /hmot./	Prídavok /druh/	Množstvo /hmot./		
1	1,0	2,25	CuSO ₄	1,0	73,7	0,003
2	1,0	1,12	CuSO ₄	1,0	71,0	0,002
3	1,0	0,45	CuSO ₄	1,0	67,1	0,001
4	1,0	0,11	CuSO ₄	1,0	63,1	0,001
5	1,0	0,01	CuSO ₄	1,0	39,5	0,001
6	1,0	0,001	CuSO ₄	1,0	35,3	0,001
7	5,0	2,25	CuSO ₄	1,0	80,3	0,003
8	5,0	1,12	CuSO ₄	1,0	73,1	0,002
9	5,0	0,45	CuSO ₄	1,0	69,7	0,001
10	5,0	0,11	CuSO ₄	1,0	69,5	0,001
11	5,0	0,01	CuSO ₄	1,0	57,9	0,001
12	5,0	0,001	CuSO ₄	1,0	47,4	0,001
13	4,0	1,12	bez prídavku		72,1	0,315
14	44,0	1,12	CuSO ₄	1,0	73,2	0,0045

Vzorka 14, t.j. po teplotnom namáhaní zmesi kyseliny octovej a butanolu je i po 44,0 h namodralá, zatiaľ čo vzorka 13 bez prídavku síranu meďnatého je nahnedlá. Na nerezovom pliešku je vidno korozívne zmeny.

Vplyv rôznych prídavkov kovov prechodných prvkov na esterifikačný účinok a koróziu nerezu je zrejmy z tabuľky 2.

Tabuľka 2

229 780

Esterifikácia kyseliny octovej butanolom, molárny pomer 1 : 1; reakčná teplota 95 °C, katalyzátor 1 % hmot. kyseliny sírovej; povrch nerez 10,19 cm² (4,03 x 1,124 x 0,11).

Číslo várky	Reakčná doba /h/	Prídavok		Konverzia kyseliny octovej / % /	Úbytok hmotnosti /g/	Poznámka
		druh	množ- stvo na násadu / % hmot. /			
1	10	bez	0,0	72,5	0,2195	Nerez 17246.4
2	10	MnSO ₄	1,0	72,5	0,2435	
3	10	NiSO ₄	1,0	73,0	0,2044	
4	10	KCr/SO ₄ /2	1,0	72,8	0,2041	
5	10	Na ₂ B ₄ O ₇	1,0	73,2	0,1909	
6	10	CuSO ₄	1,0	75,0	0,0000	
7	10	CuSO ₄	0,5	74,5	0,0056	
8	10	CuSO ₄	0,1	73,0	0,0000	
9	10	CuSO ₄	0,01	73,0	0,0001	
10	10	Fe ₂ /SO ₄ /3	1,0	73,9	0,0002	
11	10	bez	0,0	72,5	0,179	Nerez 17347.4 10,19 cm ² povrch
12	10	CuSO ₄	1,0	74,5	0,0027	
13	10	CuSO ₄	0,5	73,5	0,0031	
14	10	CuSO ₄	0,1	73,0	0,0042	
15	10	CuSO ₄	0,01	73,2	0,0055	
16	10	Fe ₂ /SO ₄ /3	1,0	74,0	0,0015	
17	40	bez	0,0	72,0	0,7475	Menená es- terifikač- ná zmes i katalyzá- tor
18	40	CuSO ₄	1,0	74,0	0,0010	
19	40	CuSO ₄	0,5	73,0	0,0006	
20	40	CuSO ₄	0,1	72,5	0,0000	
21	40	CuSO ₄	0,01	72,5	0,0000	
22	40	Fe ₂ /SO ₄ /3	1,0	73,5	0,0031	
23	15	CuSO ₄	0,001	72,5	0,0287	
24	15	CuSO ₄	0,0001	72,0	0,0311	

Ako z výsledkov tabuľky 2 vidno, zatiaľ čo síran nikelnatý a chromitý vykazujú čiastočne zvýšené esterifikačné a minimálne antikorozívne účinky, síran meďnatý i v množstve 0,01 % hmot. na násadu a síran železitý prakticky úplne potláčajú koróziu a

zvyšujú aj konverziu kyseliny octovej na butylacetát. 229 780

Pokusy 1 až 10 sa robia za prítomnosti nerez 17246.4 a 11 až 22 za prítomnosti nerez 17347.4. Pokusy od 17 do 22 sa robia tým spôsobom, že po každých 8 hodinách sa mení esterifikačná násada, ale s tým istým nerezovým materiálom.

Príklad 2

Esterifikácia butanolu kyselinou octovou sa robí v zariadení podľa príkladu 1.

Odkúšavajú sa rôzne kombinácie katalyzátorov a ich vplyv na konverziu kyseliny octovej v uzavretom systéme bez oddestilovania reakčnej vody.

Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Vplyv druhu a množstva katalyzátorov esterifikácie na rýchlosť esterifikácie kyseliny octovej butanolom.

Číslo násady	Reakčná doba /min χ /	Katalyzátor		Konverzia kyseliny octovej /%/
		Druh	Množstvo na násadu /% hmot $\checkmark$ /	
1	5	Kyselina pTS	2,24	64,5
2	5	Kyselina pTS	1,12	64,0
3	5	Kyselina pTS	0,45	57,9
4	5	Kyselina pTS	0,11	44,8
5	5	Kyselina pTS	0,01	8,0
6	5	Kyselina pTS	0,001	3,0
7	60	Kyselina pTS	2,24	66,3
8	60	Kyselina pTS	1,12	66,3
9	60	Kyselina pTS	0,45	66,3
10	60	Kyselina pTS	0,11	62,4
11	60	Kyselina pTS	0,01	32,9
12	60	Kyselina pTS	0,001	22,4
13	5	Kyselina pTS + CuSO ₄	0,1+0,9	48,2
14	60	Kyselina pTS + CuSO ₄	0,11+0,9	68,4
15	10	Kyselina NMS	1,0	58,0
16	10	Kyselina NS ++CuSO ₄	1,0+1,0	62,0
17	5	Kyselina sírová	0,5	50,0
18	20	Kyselina sírová	0,5	63,7
19	40	Kyselina sírová	0,5	68,5
20	120	Kyselina sírová	0,5	68,5
21	5	Kyselina sírová+CuSO ₄	0,5+1,0	51,0
22	20	Kyselina sírová+CuSO ₄	0,5+1,0	67,1
23	40	Kyselina sírová+CuSO ₄	0,5+1,0	69,2
24	120	Kyselina sírová+CuSO ₄	0,5+1,0	72,4

Poznámka: pTS = p-toluénsulfónová

NS = β -naftalénsulfónová

Ako z výsledkov zhrnutých v tabuľke 3 vyplýva, kyselina p-toluénsulfónová za prítomnosti síranu meďnatého nielen že urýchľuje katalytickú aktivitu esterifikačnej reakcie, ale aj zvyšuje rovnovážnu konverziu kyseliny p-toluénsulfónovej, pričom sa s 0,11 % hmot. kyseliny p-toluénsulfónovej a 0,9 % sí-

ranu meďnatého dosahuje vyššia konverzia ako s 20 násobným množstvom samotnej kyseliny p-toluénsulfónovej. Podobne je to aj s kyselinou β -naftalénsulfónovou násady 15, 16 aj s kyselinou sírovou v kombinácii so síranom meďnatým, kde sa dosahuje cca o 4 % vyššia konverzia ako bez síranu meďnatého.

Ešte výraznejšie je to pri použití iných síranov prechodných kovov. Tak pri odskúšaní katalyzátora síranu chromitého, resp. meďnatého samotných a ich zmesí sa dosahujú výsledky zoradené do tabuľky 4.

Tabuľka 4

Vplyv organických síranov na priebeh esterifikácie kyseliny octovej butanolom. Molárny pomer 1 : 1; reakčná teplota 95 °C.

Číslo násady	Reakčná doba /min/	Katalyzátor		Konverzia kyseliny /%/
		Druh	Množstvo na násadu % hmot.	
1	5	CuSO_4	2,2	15,8
2	20	CuSO_4	2,2	23,7
3	40	CuSO_4	2,2	30,3
4	60	CuSO_4	2,2	34,2
5	5	$\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	13,1
6	20	$\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	17,1
7	40	$\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	21,0
8	60	$\text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	26,3
9	5	$\text{CuSO}_4 + \text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	13,1
10	20	$\text{CuSO}_4 + \text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	34,2
11	40	$\text{CuSO}_4 + \text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	55,3
12	60	$\text{CuSO}_4 + \text{Cr}_2/\text{SO}_4/3$	2,2	61,8
13	5	FeSO_4	2,2	6,6
14	20	FeSO_4	2,2	7,9
15	40	FeSO_4	2,2	17,1
16	60	FeSO_4	2,2	22,4
17	5	$\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$	2,2	7,8
18	20	$\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$	2,2	19,7
19	40	$\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$	2,2	27,6
20	60	$\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$	2,2	34,2

Ako z výsledkov zhrnutých v tabuľke 4 vidno, prídavok síranu meďnatého do síranu chromitého podstatne zvyšuje jeho katalytický účinok. Na porovnanie sa uvádza zmes síranu železnatého so síranom meďnatým, ktorá má katalytickú účinnosť prakticky na úrovni samotného síranu meďnatého.

Príklad 3

Odskúšava sa vplyv zmesi katalyzátorov na priebeh esterifikácie kyselín a alkoholov a na korozívne vlastnosti nerezových materiálov. Výsledky sú zoradené do tabuľky 5.

Tabuľka 5

Vplyv katalytického systému kyselina sírová + sol' prechodného kovu na esterifikáciu organických kyselín a alkoholov (≤ 200 g), úbytok nerezu 17347.4 povrchu $10,19 \text{ cm}^2$.

Reakčná doba [h]	Esterifikačná násada		Teplo- [°C]	Katalyzátor		Konver- zia ky- seliny [%]	Úbytok hmotnosti nerezu [g]
	druh	mol. pomer		druh	množstvo [% hmot.]		
20 h	kyselina mravčia etylalkohol	1 : 2	50	H ₂ SO ₄	0,5	82	0,0631
20 h	- " -	1 : 2	50	H ₂ SO ₄ + mravčan Cu	0,5 + 0,5	85	0,0002
10 h	kyselina maslová etylalkohol	1 : 3	80	PTS	0,5	89	0,0520
10 h	- " -	1 : 3	80	PTS + FeSO ₄	0,5 + 0,5	91	0,0000
10 h	kyselina izova- lerová izoamylalkohol	1 : 1	100	H ₂ SO ₄	0,2	95	0,0215
10 h	- " -	1 : 1	100	H ₂ SO ₄ + CuSO ₄	0,2 + 0,2	96	0,0001
10 h	kyselina mliečná butylalkohol	1 : 1	100	H ₂ SO ₄	0,5	65	0,2030
10 h	- " -	1 : 1	100	H ₂ SO ₄ + mliečan Cu	0,5 + 0,1	68	0,0002
10 h	kyselina octová butylalkohol	1 : 1	100	H ₂ SO ₄		66	0,2530
10 h	- " -	1 : 1	100	H ₂ SO ₄ + octan Cu	0,5 + 0,1	67	0,0001

Príklad 4

229 760

Esterifikácia zmesi kyseliny adipovej a ftalovej sa robí v esterifikačnom zariadení pri teplote 150°C s 2-etylhexanolom, pod atmosférou dusíka. Ako katalyzátor sa používa zmes kyseliny *p*-toluénsulfonovej a sírovej v pomere 10:1 v množstve 0,5 % hmot. na násadu.

Ako prídavky zlúčenín prvkov prechodných kovov sa odskúšavajú síran zinočnatý, kysličník hlinitý, cín práškový, kysličník arzenitý a kysličník antimonitý, v množstve 0,1 % hmot. na násadu. Zatiaľ čo za 8 hodín reakcie sa dosiahne bez prídavkov, resp. so síranom zinočnatým a hlinitým zbytok nerezovej triedy 17246 a povrchu 1673 mm^2 0,15 g, ubytok nerezovej za použitia prídavkov cínu, alebo zlúčeniny arzenu, alebo zlúčeniny antimónu je menej ako 0,005 g.

Za uvedenú dobu sa dosiahne 100 % konverzia kyseliny adipovej a ftalovej na diizooktyléstery.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

229 760

Spôsob výroby esterov organických kyselín esterifikáciou organických karboxylových kyselín C_1 až C_{10} s alkoholmi C_1 až C_{12} , najmä za prítomnosti kyseliny sírovej a/alebo sulfonových kyselín, vyznačujúci sa tým, že esterifikácia sa uskutočňuje za prídavkov 0,0001 až 5 % hmot. na násadu aspoň jedného prvku a/alebo aspoň jednej zlúčeniny z prvkov cínu, antimónu, arzenu, medi, železa a chrómu.