



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 260

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/36

(21) PV 1706-87.C

(22) Přihlášeno 13 03 87

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 1.10.1990

(75)
Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc.,
MALÍK MILOŠ ing.,
NOVROCÍKOVÁ MARTA ing.,
PROKŠOVÁ PAVLA,
ZEMANOVÁ MARIE, VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

Způsob výroby diethyloxalátu

(54)

(57) Způsob výroby diethyloxalátu esterifikací dehydratované kyseliny šťavelové ethanolom při teplotě 100 až 125 °C. Jeho podstatou je, že se esterifikace dehydratované kyseliny šťavelové ethanolom provede za přítomnosti 1 až 5,2 % hmot., vztaženo na celkovou násadu, sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru jako katalyzátoru s iontově výměnnou kapacitou 0,8 až 1,2 mekv.g⁻¹ a s molekulovou hmotností 3 000 až 20 000. Po esterifikaci se katalyzátor oddělí, nejvýhodnější je jeho odsazení.

265 260

Vynález řeší způsob výroby diethyloxalátu esterifikací dehydratované kyseliny šťavelové ethanolem při teplotě 100 až 125 °C.

Diethyloxalát je důležitým barvářským polotovarem a základním komponentem v řadě tzv. oxalátových syntéz. Podle současné technologie je tato sloučenina připravována esterifikací kyseliny šťavelové ethanolem tak, že se do destilačního vařáku předloží dihydrát kyseliny šťavelové, dvoj- až čtyřnásobný přebytek ethanolu a benzen v takovém množství, aby hmotnostní poměr ethanolu a benzenu v reakční směsi byl přibližně 1 : 1. Teplota ve vařáku se udržuje na 70 až 75 °C, destilující podíl je rektifikován na účinné koloně, z jejíž hlavy se odebírá destilát, který se dělí na benzenethanolovou vrstvu, vrácenou jako reflux do kolony, a vodně ethanolovou vrstvu, zpracovávanou odděleně. Další podíl ethanolu v přibližně ekvimolárním množství, vztaženo na nasazenou kyselinu šťavelovou, se přidá po cca 50 hodinách esterifikace a v esterifikaci se pokračuje, dokud neklesne obsah vody v jednom litru destilátu pod 6 g. V provozním provedení trvá esterifikační proces 80 až 100 hodin, s výtěžností diesteru do 82 % hmot., energetická náročnost výroby je neúměrně vysoká, kapacita výroby naopak nízká. Podle československého autorského osvědčení č. 250737 je doba potřebná k esterifikaci zkrácena na 7 až 8 hodin a výtěžnost zvýšena na 89 až 91 % hmot. tím, že se v esterifikátoru, opatřeném účinnou rektifikační kolonou, provede nejprve dehydratace dihydrátu kyseliny šťavelové směsí xylenu s benzenem (hmotnostní poměr kyseliny šťavelové, xylenu a benzenu 1 : 1 : 0,1 až 1 : 3 : 1), přičemž se voda vydestilovaná ve formě azeotropu s benzenem po ochlazení oddělí a benzenová vrstva se vrací zpět jako reflux

na kolonu. Po ukončení dehydratace, kdy stoupne teplota v esterifikátoru na 95 až 137 °C, se po částech dávkuje ethanol tak, aby esterifikační teplota neklesla o více než 2 až 3 °C, a další dávka ethanolu se přidá po vyrovnání teploty na původní hodnotu. Přestože tento postup přinesl značné zefektivnění přípravy diethylesteru kyseliny šťavelové, zůstává při provozním využití výtěžnost stále na poměrně nízké úrovni při relativně dlouhé reakční době.

Další pokrok přináší využití způsobu výroby diethyloxalátu podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se esterifikace dehydratované kyseliny šťavelové ethanolem provede za přítomnosti 1 až 5,2 % hmot. sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru jako katalyzátoru s iontovou výměnnou kapacitou 0,8 až 1,2 mekv.g⁻¹ a s molekulovou hmotností 3 000 až 20 000. Přídavek katalyzátoru je vztažen na celkové množství esterifikační násad. Následně se katalyzátor oddělí, například odsazením, filtrací nebo odstředěním, a je možno jej použít opakovaně pro další esterifikaci dehydratované kyseliny šťavelové ethanolem. Bylo zjištěno, že takto je možno katalyzátor recyklovat 15 až 20 krát. Po snížení účinnosti je možno katalyzátor regenerovat tak, že se postupně promyje ethanolem, destilovanou vodou, 0,5 procentním roztokem hydroxidu alkalického kovu, destilovanou vodou, 0,3 až 1 procentním roztokem anorganické kyseliny a nakonec opět destilovanou vodou.

Výhodou způsobu výroby diethyloxalátu podle vynálezu je významné zkrácení esterifikační doby a zvýšení výtěžku esteru. Významné je, že katalyzátor je možno jednoduše oddělit od produktu prostým odsazením a použít ho bez jakékoliv úpravy opakovaně v dalších esterifikačních násadách. Využití způsobu výroby diethyloxalátu podle vynálezu přináší výrazné snížení energetické náročnosti, zvýšení kapacity a snížení ztrát při výrobě diethyloxalátu.

Praktické provedení způsobu výroby diethyloxalátu kyseliny šťavelové podle vynálezu a srovnání s postupem bez katalyzátoru v laboratorních podmínkách je patrné z následujících příkladů.

Příklad 1

265 260

Do esterifikační baňky objemu 2 l, umístěné na elektrickém hníz-
dě a opatřené teploměrem, míchadlem, kapačkou a rektifikační
kolonou o délce 30 cm naplněnou Berlovými sedly, se zpětným
chladičem bylo předloženo 260 g dihydrátu kyseliny šťavelové,
322 g xylenu a 80 g benzenu. Dehydratace kyseliny šťavelové by-
la provedena 3,5 hodinovým zahřevem směsi za současného míchání
a vydestilovávání vody ve formě azeotropu s aromatickými uhlo-
vodíky, přičemž bylo odděleno 54 g vodné vrstvy. K dehydratova-
né kyselině šťavelové bylo postupně po částech přidáno 620 g
ethanolu při základní esterifikační teplotě 105 °C. Průběh este-
rifikace charakterizovaný obsahem nezreagované kyseliny šťave-
lové a jejího monoesteru (obě složky stanoveny chromatografií
plyn-kapalina po předchozí derivatizaci na methylestery diazo-
methanem) byl následující:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	2,6	22,0	75,4
5	0,9	16,5	82,4
6	0,3	12,3	87,4
7	0,2	10,5	89,3
8	0,15	10,5	89,35

Příklad 2

Esterifikace byla provedena způsobem uvedeným v příkladu 1 pou-
ze s tím rozdílem, že do násady bylo přidáno 8,8 g (tj. 1,0 %
hmot., vztaženo na násadu dihydrátu kyseliny šťavelové a etha-
nolu) sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru s ion-
tově výměnou kapacitou 1,15 mekv.g⁻¹ a s molekulovou hmotností
5 350. Průběh esterifikace byl následující:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	0,0	14,5	85,5
5	0,0	7,3	92,7
6	0,0	3,5	96,5

Příklad 3

265 260

Esterifikace byla provedena způsobem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že do násady bylo přidáno 46 g (tj. 5,2 % hmot., vztaženo na násadu dihydrátu kyseliny šťavelové a ethanolu) sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru s iontově výměnnou kapacitou $0,87 \text{ mekv.g.}^{-1}$ a s molekulovou hmotností 18 720. Průběh esterifikace byl následující:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	0,0	14,2	85,8
5	0,0	7,1	92,9
6	0,0	3,4	96,6

Příklad 4

Esterifikace kyseliny šťavelové ethanolem byla provedena způsobem uvedeným v příkladech 2 a 3 pouze s tím rozdílem, že jako katalyzátoru bylo použito sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru 8krát recyklovaného v opakovaných esterifikacích provedených podle příkladů 2 a 3, zakončených odsazením katalyzátoru a oddělením reakčního produktu, v množství 3,1 % hmot., vztaženo na esterifikační násadu. Průběh esterifikace byl následující:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	0,0	19,4	80,6
5	0,0	8,8	91,2
6	0,0	4,9	95,1

Příklad 5

Esterifikace kyseliny šťavelové ethanolem byla provedena způsobem uvedeným v příkladech 2 a 3 pouze s tím rozdílem, že jako katalyzátoru bylo použito sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru 19krát recyklovaného v opakovaných esterifikacích provedených podle příkladů 2 a 3 a zakončených odstředěním katalyzátoru od reakčního produktu, v množství 2,6 % hmot., vztaženo na esterifikační násadu. Průběh esterifikace byl následující:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	0,0	21,6	78,4
5	0,0	10,9	89,1
6	0,0	6,8	93,2

Příklad 6

Esterifikace kyseliny šťavelové ethanolem byla provedena způsobem popsaným v příkladech 2 a 5 pouze s tím rozdílem, že jako katalyzátoru bylo použito sulfonovaného styren-divinylbenzového kopolymeru, který byl po předchozích 20 aplikacích v esterifikačních pokusech s týmiž komponenty regenerován postupným promytím 10 ml ethanolu, 10 ml vody, 15 ml 0,5 procentním vodným roztokem hydroxidu sodného, 50 ml destilované vody, 20 ml 1 procentním vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a konečně 50 ml destilované vody. Průběh esterifikace je patrný z následující tabulky:

čas hod	kyselina šťavelová % hmot.	monoethyloxalát % hmot.	diethyloxalát % hmot.
4	0,0	15,3	84,7
5	0,0	8,4	91,6
6	0,0	4,9	95,1

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby diethyloxalátu esterifikací dehydratované kyseliny šťavelové ethanolem při teplotě 100 až 125 °C, vyznačující se tím, že se esterifikace dehydratované kyseliny šťavelové ethanolem provede za přítomnosti 1 až 5,2 % hmot., vztaženo na celkovou násadu, sulfonovaného styren-divinylbenzového kopolymeru jako katalyzátoru s iontově výměnnou kapacitou 0,8 až 1,2 mekv.g⁻¹ a s molekulovou hmotností 3 000 až 20 000, načež se katalyzátor oddělí.