



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250 737

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 09 85
(21) PV 6634-85

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/36

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 01 09 88

(75)
Autor vynálezu

MALÍK MILOŠ ing.,
NOVROČÍK JAN ing. CSc.,
PROKŠOVÁ PAVLA,
RŮŽIČKOVÁ DANUŠE, VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ,
KOTLÍKOVÁ SVATAVA, ZAŠOVÁ

(54)

Způsob výroby dietylésteru kyseliny šťavelové

Způsob výroby dietylésteru kyseliny šťavelové esterifikací kyseliny šťavelové etanolem bez použití katalyzátoru. Jeho podstatou je, že se předloží dihydrát kyseliny šťavelové, xylen a benzen v hmotnostním poměru 1 : 1 : 0,1 až 1 : 3 : 1, s výhodou v hmotnostním poměru 1 : 1,2 : 0,10 až 1 : 1,5 : 0,35. Následně se tato směs zahřívá, z kondenzovaného destilátu se odvádí spodní vodní vrstva, kdežto horní benzenová vrstva se v průběhu celého procesu vrací jako zpětný tok. Po dosažení zvolené esterifikační teploty v oblasti 95 až 137 °C, s výhodou v oblasti 110 až 125 °C, se zcela odpuští vodná vrstva z jímáného kondenzovaného destilátu a zahájí se zvolna přerušované dávkování etanolu v jednotlivých množstvích, které vyvolají pokles teploty reakční směsi o 2 až 3 °C, přičemž další dávka etanolu do reakční směsi se přidá až po vyrovnání esterifikační teploty na původní zvolenou hodnotu. Konec esterifikace je indikován trvalým poklesem teploty reakční směsi po jednotlivých dávkách etanolu.

Vynález řeší způsob výroby dietylésteru kyseliny šťavelové esterifikací kyseliny šťavelové etanolem bez použití katalyzátoru.

Dietyléster kyseliny šťavelové a kondenzací z něho připravovaná sodná sůl oxalocetanu-etylnatého jsou důležitými barvářskými polotovary. Dosud se dietyléster kyseliny šťavelové připravuje esterifikací kyseliny šťavelové etanolem tak, že se do destilačního vařáku nadávkuje dihydrát kyseliny šťavelové a dvojnásobný až čtyřnásobný molární přebytek etanolu. Současně se nadávkuje benzen v takovém množství, aby hmotnostní poměr etanolu a benzenu v reakční směsi byl přibližně 1 : 1. Teplota ve vařáku se udržuje na 70 až 75 °C, destilát se rektifikuje v účinné koloně, odtahuje se kondenzát obsahující benzen, etanol a vodu, který se dělí na benzenetanolovou vrstvu, vrácenou jako reflux do kolony, a vodněetanolovou vrstvu, odváděnou k dalšímu zpracování. Po cca 50 hodinách esterifikace se přidá další podíl etanolu v přibližně ekvimolárním množství, vztaženo na nasazenou kyselinu šťavelovou, a v esterifikaci se pokračuje, dokud neklesne obsah vody v jednom litru destilátu pod 6 g. Nevýhodou dosavadního stavu je neúměrně dlouhá esterifikační doba reakce, která se v provozním provedení pohybuje od 80 do 100 hodin. Výroba je proto energeticky značně náročná a kapacita výroby vzhledem k tomuto úzkému článku značně nízká.

Uvedené nevýhody podstatně zmírňuje použití způsobu výroby dietylésteru kyseliny šťavelové podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se předloží dihydrát kyseliny šťavelové, xylén a benzen v hmotnostním poměru 1 : 1 : 0, 1 až 1 : 3 : 1, s výhodou

v hmotnostním poměru 1 : 1, 2 : 0, 10 až 1 : 1,5 : 0,35. Následně se tato směs zahřívá, z kondenzovaného destilátu se odvádí spodní vodná vrstva, kdežto horní benzenová vrstva se v průběhu celého procesu vrací jako zpětný tok. Po dosažení zvolené esterifikační teploty v oblasti 95 až 137 °C, s výhodou v oblasti 110 až 125 °C, se zcela odpustí vodná vrstva z jímaného kondenzovaného destilátu a zahájí se zvolna přerušované dávkování etanolu v jednotlivých množstvích, které vyvolají pokles teploty reakční směsi se přidá až po vyrovnaní esterifikační teploty na původní zvolenou hodnotu. Konec esterifikace je indikován trvalým poklesem teploty reakční směsi po jednotlivých dávkách etanolu.

Použití přídavku xylenu a benzenu při výrobě dietylésteru kyseliny šťavelové podle vynálezu vede k tomu, že obsah esterifikačního vařáku je možno účinně odvodňovat za vyšší teploty než při postupu podle dosavadního stavu. Účinná kolona nad esterifikačním kotlem totiž dělí azeotrop xylen-voda (92 °C) a benzen-voda (70 °C) a vytvoří se stav, kdy hlava kolony je refluxována benzenem a esterifikační vařák je odvodňován xylenem, což se projevuje stoupající teplotou ve vařáku, která by za předpokladu dostatečného příkonu tepla vystoupila až k teplotám varu směsi izomerů xylenu, tj. 135 až 137 °C. Z hlediska zkrácení esterifikační doby je vhodné použití co nejvyšší teploty, z provozních důvodů je nejvhodnější teplotní oblast 110 až 125 °C, protože dosažení vyšších teplot není v provozních podmínkách, kdy se většinou používá nízkotlaké páry jako teplonosného média, vždy možné, navíc se v teplotní oblasti 125 až 137 °C již nepříznivě projevuje počínající sublimace bezvodé kyseliny šťavelové, která při teplotách nad 130 °C může vést i k ucpávání spodní části rektifikační kolony. Způsob výroby dietylésteru kyseliny šťavelové podle vynálezu přináší podstatné zkrácení esterifikační doby ve srovnání s postupem podle dosavadního stavu, zvýšení výťažnosti esteru a snížení nutného molárního přebytku etanolu při esterifikaci. Technologie je jednoduchá, provozně bezpečná, kontrola průběhu a ukončení esterifikační reakce je lehčí a přesnější než u dosavadního postupu. Z uvedených skuteč-

ností vyplývá výrazné snížení energetické náročnosti a zvýšení kapacity výroby u postupu podle vynálezu ve srovnání s dosavadním stavem.

Praktické provedení způsobu výroby dietylésteru kyseliny šťavelové podle vynálezu včetně srovnání s dosud používaným výrobním postupem ukazují pro laboratorní podmínky následující příklady.

Příklad 1

Pro esterifikaci kyseliny šťavelové etanolem postupem podle dosavadního stavu bylo nasazeno 260 g dihydrátu kyseliny šťavelové, 403 g benzenu a 620 g etanolu, z toho jednu třetinu po 18 hodinách esterifikace. Při esterifikační teplotě 78 až 80 °C byla esterifikace prováděna po dobu 30 hodin s následujícím průběhem:

h _{od}	kys. šťavelová %	monoester %	diester %
2	9,7	49,7	40,9
4	7,2	47,4	45,4
6	4,7	41,8	53,6
8	3,8	39,2	54,0
10	2,0	34,3	63,7
12	-	27,9	72,1
14	-	26,9	73,1
16	-	24,0	76,0
18	-	21,6	78,7
20	-	21,1	78,9
22	-	20,1	79,9
24	-	18,7	81,3
26	-	18,5	81,5
28	-	17,6	82,4
30	-	17,4	82,6

Příklad 2

250 737

Esterifikace kyseliny šťavelové etanolem podle vynálezu byla prováděna z výchozí násady 260 g dihydrátu kyseliny šťavelové, 322 g xylenu a 80 g benzenu. Odvodňování kyseliny šťavelové bylo prováděno po dobu 3,5 h, bylo odpuštěno celkem 54 g vodné vrstvy. Dále bylo postupně přidáno 620 g etanolu při základní esterifikační teplotě 105 °C. Průběh esterifikace byl následující:

h	kys. šťavelová %	monoester %	diester %
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 3

Při esterifikaci kyseliny šťavelové etanolem podle vynálezu bylo použito násady 286 g dihydrátu kyseliny šťavelové, 322 g xylenu a 80 g benzenu. Násada byla zahřívána a po dobu 3,5 h odvodňována s odpuštěním 60 g vodné vrstvy destilátu. Následně při základní esterifikační teplotě 110 °C bylo postupně přidáno 620 g etanolu. Celkový průběh esterifikace ukazuje následující tabulka:

h	kys. šťavelová %	monoester %	diester %
3	1,6	13,3	85,1
5	1,1	9,2	89,7
6	0,0	8,5	91,4
7	0,0	7,4	92,6

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

250 737

Způsob výroby dietylésteru kyseliny šťavelové esterifikací kyseliny šťavelové etanolem bez použití katalyzátoru, vyznačující se tím, že se předloží dihydrát kyseliny šťavelové, xylen a benzen v hmotnostním poměru 1 : 1 : 0,1 až 1 : 3 : 1, s výhodou v hmotnostním poměru 1 : 1,2 : 0,10 až 1 : 1,5 : 0,35, načež se tato směs zahřívá, z kondenzovaného destilátu se odvádí spodní vodná vrstva, kdežto horní benzenová vrstva se v průběhu celého procesu vrací jako zpětný tok a po dosažení esterifikační teploty, volené v oblasti 95 až 137 °C, s výhodou v oblasti 110 až 125 °C, se zcela odpustí vodná vrstva z jímaného kondenzovaného destilátu s tím, že do reakční směsi se zvolna začne přerušovaně dávkovat ethanol v takovém množství, které vyvolá snížení její teploty o 2 až 3 °C, a další dávka etanolu do reakční směsi je aplikována až po vyrovnání esterifikační teploty na původní hodnotu, přičemž konec esterifikace je indikován trvalým poklesem esterifikačních teplot po jednotlivých dávkách etanolu.