



Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.

C 07 c 69/36



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34610

Kl. 12 o, 11

Spolek pro chemickou a hutní výrobu
narodni podnik
(Praga, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania obojętnych estrów z kwasu szczawiowego i alkoholów

Udzielono z mocą od dnia 31 grudnia 1947 r.
Pierwszeństwo: 27 września 1939 r. (Niemcy)

Stosunkowo duża łatwość, z jaką rozkłada się kwas szczawiowy, jest powodem, że wytwarzanie estrów tego kwasu jest połączone z trudnościami i z tego względu nie daje się przeprowadzać na skalę techniczną znanymi sposobami.

Czyniono wiele prób mających na celu znalezienie sposobu nadającego się do wytwarzania takich estrów na skalę techniczną w sposób oszczędny. Proponowano przeprowadzać reakcję alkoholu z kwasem w obecności środka pomocniczego nierozpuszczalnego w wodzie, którego zadaniem było stałe usuwanie z mieszaniny estryfikacyjnej wody tworzącej się w czasie reakcji. Wada tego sposobu polega przede wszystkim na tym, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się substancję obcą, którą należy po zakończeniu reakcji usunąć z produktu całkowicie.

Z tego względu proponowano do usuwania wody poestryfikacyjnej wykorzystywać sam alkohol reakcyjny, który w tym przypadku stosuje się w nadmiarze.

Sposób taki jest znany, zwłaszcza przy wytwarzaniu estrów z kwasów łatwo lotnych. Do wytwarzania estrów kwasu szczawiowego sposób ten okazał się nieprzydatny, ponieważ w temperaturach wysokich, koniecznych do oddestylowania mieszaniny alkoholu z wodą, następuje rozkład kwasu szczawiowego, wskutek czego otrzymuje się obok estrów kwasu szczawiowego znaczne ilości bezwartościowego estru kwasu mrówkowego.

Stwierdzono, że można uniknąć rozkładu kwasu szczawiowego, jeżeli estryfikację kwasu szczawiowego z alkoholem nie mieszającym się z wodą przeprowadza się przez ogrzanie pod

zmniejszonym ciśnieniem w odpowiednio niskich temperaturach przy użyciu małego nadmiaru alkoholu, wziętego w ilości około 10% większej od ilości teoretycznie potrzebnej do estryfikacji, przy czym nadmiar ten służy do usuwania wody poestryfikacyjnej. W taki sposób udaje się powstrzymać w znacznej mierze rozkład kwasu szczawiowego i uzyskiwać estry kwasu szczawiowego z wydajnością wynoszącą ponad 80% wydajności teoretycznej.

Przykład I. 504 g kwasu szczawiowego oraz 1000 g metylocykloheksanolu ogrzewa się w naczyniu próżniowym pod ciśnieniem absolutnym stopniowo wzrastającym od 20 do 115 mm Hg do wrzenia. Odparowujące przy tym pary alkoholu, porywające ze sobą tworzącą się podczas reakcji wodę, wprowadza się po skropleniu i oddzieleniu od wody z powrotem do naczynia reakcyjnego. Po upływie 5 godzin estryfikacja jest ukończona, co poznaje się po tym, że nie następuje już dalsze wydzielanie wody.

Z całej ilości pierwotnie wprowadzonego kwasu szczawiowego pozostało niezmienione w mieszaninie reakcyjnej 86% i wytworzyło ester kwasu szczawiowego, a reszta jego uległa przemianie na kwas mrówkowy i wytworzyła ester kwasu mrówkowego.

Pod ciśnieniem zwykłym i przy zachowaniu poza tym tych samych warunków reakcji otrzymuje się tylko 68% estru kwasu szczawiowego oraz 32% estru kwasu mrówkowego, w odniesieniu do ilości zużytego kwasu szczawiowego.

Przykład II. 252 g krystalicznego kwasu szczawiowego i 390 g alkoholu izoamylowego ogrzewa się w naczyniu próżniowym z nasadzoną kolumną i chłodnicą, pod ciśnieniem absolutnym stopniowo wzrastającym od 17 do 160 mm Hg, do wrzenia.

Pary alkoholu amylowego oraz pary wody poestryfikacyjnej przepływające przez chłodnicę skrapla się, wodę oddziela, a alkohol stale doprowadza z powrotem do naczynia reakcyjnego.

Już po jednogodzinnym gotowaniu, podczas którego temperatura w naczyniu reakcyjnym wzrasta od 31°C do 140°C, zostaje zestryfikowanych około 97,6% użytego kwasu szczawiowego na szczawian izoamylowy, licząc według liczby estrowej. Jeśli destylację kontynuuje się dalsze pół godziny, otrzymuje się wydajność nawet 99% szczawianu izoamylowego.

Jeśli natomiast pracuje się bez zmniejszonego ciśnienia z chłodnicą zwrotną, to znaczy nie odprowadza stale wody poestryfikacyjnej z mieszaniny reakcyjnej, otrzymuje się, przy zachowaniu poza tym tych samych warunków pracy, ester kwasu szczawiowego z wydajnością wynoszącą 42 — 45% w odniesieniu do pierwotnie wprowadzonego kwasu szczawiowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania obojętnych estrów z kwasu szczawiowego i alkoholów nie mieszających się z wodą, przez ogrzanie kwasu z nadmiarem danego alkoholu, znamienny tym, że przy zastosowaniu nadmiaru alkoholu, wynoszącego około 10% w stosunku do ilości potrzebnej teoretycznie do estryfikacji, gotuje się mieszaninę reakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem, a pary alkoholu skrapla, oddziela od wody poestryfikacyjnej i stale doprowadza z powrotem do mieszaniny reakcyjnej.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik
Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy