



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254657
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 67/08

(22) Prihlášené 27.12.84
(21) (PV 10395-84)

(40) Zverejnené 11.06.87

(45) Vydané 15.11.88

(75)

Majitel patentu

VOJTKO JÁN ing. CSc., ČÍHOVÁ MILINA ing. CSc.,
MRAVEC DUŠAN doc. ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy etylpropionátu

1

2

Podstata spôsobu prípravy etylpropionátu, pripraviteľného pôsobením etanolu na kyselinu propiónovú za katalýzy kyslých katalyzátorov prídavkom látok odstraňujúcich reakčnú vodu, spočíva v tom, že ako látka odstraňujúca reakčnú vodu sa použije cyklohexán v množstve 15 až 50 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť reakčnej zmesi.

Cyklohexán možno využívať v potravinárskom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu prípravy etylpropionátu (kyseliny propionovej).

Príprava esterov jednosýtnych organických zlúčenín s primárnymi, respektíve sekundárnymi alkoholmi je v podstate jednoduchá. Obvykle spočíva v zahriatí reagujúcich substrátov (kyselín + alkoholov) za prídavku kyslého katalyzátora do reakčnej zmesi. Reakcia prebieha podľa obecnej schémy:



kde

R_1 je alkyl, cykloalkyl alebo aryl

R_2 je alkyl, cykloalkyl.

Ak je R_2 aryl, reakcia prebieha v nízkom výťažku a potom je potrebné použiť obvykle anhydrid, alebo halogenid kyseliny.

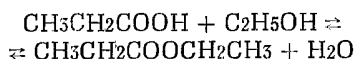
Keďže reakcia esterifikácie je reakciou rovnovážnou, rýchlosť reakcie sa zastaví, ak reakcia prebieha v uzavretom systéme a dosiahne sa rovnovážnej koncentrácie, charakterizovanej rovnovážnou konštantou:

$$K_c = \frac{R_1\text{COOR}_2 \text{ H}_2\text{O}}{R_1\text{COOH} \text{ R}_2\text{OH}}$$

Preto v technologických podmienkach sa reakcia uskutočňuje tak, aby sa niektorá zo zložiek z reakčnej zmesi plynule odstraňovala, (obvykle to býva reakčná voda) a tým sa dosiahne úplná konverzia kyseliny, alkoholu, prípadne oboch.

Najväčším problémom pri esterifikácii nebýva teda príprava samotného esteru, ale odstraňovanie niektorej reakčnej zložky a izolácia žiadaného produktu, t. j. esteru, obecné deliace procesy.

Podobne je to pri príprave etylpropionátu z kyseliny propionovej a etanolu, ktorý je možné pripraviť reakciou:



pričom zložky reakčnej zmesi majú tieto teploty varu:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (azeotróp s vodou) = 78,15 °C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ = 140,96 °C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ = 99,1 °C

H_2O = 100,0 °C.

Z uvedeného je vidieť, že esterifikáciou 96 %-ného etanolu s kyselinou propionovou nie je možné dosiahnuť úplnú konverziu reagujúcich zložiek, pričom žiadaný produkt má nižšiu teplotu varu (a veľmi blízku ako voda, a aj ako kyselina propionová).

Uvedený nedostatok možno odstrániť spôsobom prípravy etylpropionátu pôsobením

etanolu na kyselinu propionovú za katalýzy kyslých katalyzátorov prídavkom látok odstraňujúcich reakčnú vodu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že ako látka odstraňujúca reakčnú vodu sa použije cyklohexán v množstve 15 až 50 % hmot., vztiahnuté na hmotnosť reakčnej zmesi. Etanol do reakčnej zmesi možno pridať jednorazovo alebo postupne.

Pri použití cyklohexánu sa získa etylpropionát využiteľný v potravinárskom priemysle, vzhľadom na jeho relatívne nízku toxicitu. Použitie iných látok odstraňujúcich reakčnú vodu, napr. n-heptánu je nevhodné z hľadiska oddelenie n-heptánu od etylpropionátu, nakoľko teplota varu etylpropionátu je 99,1 °C a n-heptánu 98,4 °C.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky, opatrenej rektifikačnou kolónou, teplomerom a prepacom destilátu (cez sifón) sa nadávkuje 111,1 g kyseliny propionovej (1,5 mólu), 108,5 g 95,6 %-ného etanolu (2,25 mólu), 38 g cyklohexánu (0,45 mólu) a 1,5 g H_2SO_4 98 %-nej ako katalyzátora. Reakcia sa uskutočňuje pri bode varu reakčnej zmesi. Do deličky fáz, do ktorej steká kondenzát z deflegnátora rektifikačnej kolóny sa predloží také množstvo cyklohexánu, aby až prvé podiely destilátu spôsobili prepád cyklohexánu cez sifónový uzáver naspäť do reakčnej banky. Po oddelení 45 g vodnej fázy, obsahujúcej 30 g reakčnej vody (a vody z etanolu), 3 g etylpropionátu a 12 g etanolu sa z reakčnej zmesi oddestiluje cyklohexán, nezreagovaný etanol a potom sa oddestiluje vzniknutý ester. Z esteru sa dá získať cca 90 — 95 %, t. j. 135 až 143 g o čistote 99,8 % hmot., $12_D^{20} = 1,3850$, $n_D^{20} = 0,889$. Ostatok spolu s H_2SO_4 zostáva ako destilačný zvyšok.

Príklad 2

Za podmienok opísaných v príklade 1, sa do uvedeného zariadenia nadávkuje 111,1 g kyseliny propionovej (1,5 mólu) a 72,3 g (1,5 mólu), prepočítaného na 100 %-ný, 95,6 %-ného etanolu. Množstvo cyklohexánu a H_2SO_4 je rovnaké ako v príklade 1. Po vydestilovaní vodnej fázy a vyčistení reflexu sa do reakčnej zmesi pridá 18 g 95,6 %-ného etanolu a opäť sa oddestiluje vodná fáza. Znovu sa pridá 18 g 95,6 %-ného etanolu a opäť sa vydestiluje vodná fáza. Napokon po oddestilovaní cyklohexánu a etanolu sa dá získať z reakčnej zmesi 130 až 140 gramov etylpropionátu o čistote 99,8 % hmot., $12_D^{20} = 1,3850$, $n_D^{20} = 0,889$. Zvyšok zostáva opäť vo forme destilačných zbytkov, obsahujúcich okrem etylpropionátu kyselinu sírovú.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy etylpropionátu pôsobením etanolu na kyselinu propiónovú za katalýzy kyslých katalyzátorov prídavkom látok odstraňujúcich reakčnú vodu vyznaču-

júci sa tým, že ako látka odstraňujúca reakčnú vodu sa použije cyklohexán v množstve 15 až 50 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť reakčnej zmesi.