

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 64836

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 09.XII.1968 (P 130 498)

MKP C 07 c, 67/00

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 29. II. 1972

CZYTELNIA

UKD  
Urzedu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej L

**Twórca wynalazku:** Włodzimierz Daniewski

**Właściciel patentu:** Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

## Sposób prowadzenia estryfikacji

1

Znane są sposoby estryfikacji metodą azeotropową polegające na tym, że do alkoholu i kwasu mających ulec estryfikacji wprowadza się katalizator oraz czynnik azeotropujący, który z powstającą w reakcji wodą tworzy azeotrop o temperaturze niższej od temperatury wrzenia kwasu i alkoholu. Stosowanie dowolnych czynników azeotropujących takich jak benzen, ksylen, toluen nie zawsze jest korzystne, gdyż zwłaszcza dla niżej wrzących alkoholi tworzą się azeotropy o zbyt niskich temperaturach wrzenia, powodujące obniżenie temperatury reakcji a tym samym wydłużenie czasu trwania reakcji, co z kolei rzutuje na jakość estrów zwłaszcza tych stosowanych w perfumerii oraz na koszty. W niektórych przypadkach nie obserwuje się powstawania wyraźnego azeotropu.

Stwierdzono, że można skrócić czas estryfikacji przy takiej samej a nieraz i większej wydajności, jeżeli do wytworzenia określonego estru dobierze się odpowiedni czynnik azeotropujący oraz zachowa odpowiednią kolejność dodawania reagentów.

Sposobem według wynalazku postępuje się następująco: Dobiera się czynnik azeotropujący wrzący tak wysoko by temperatura reakcji była dostatecznie wysoka dla pożądaney szybkości reakcji. Takim czynnikiem azeotropującym może być węglowodór aromatyczny, np. toluen, ksylen, kumen. Przy tym temperaturę procesu ustala się wyższą od najniższego punktu wrzenia azeotropu lecz

2

o 5—15°C niższą od temperatury wrzenia czynnika azeotropującego.

Ważną rolę odgrywa również kolejność dodawanych reagentów. W przypadku jeżeli kwas jest trudniej lotny niż alkohol, wprowadza się go najpierw wraz z węglowodorem do reaktora i doprowadza do temperatury reakcji, następnie wkrapla się powoli mieszaninę alkoholu z węglowodorem tak, aby temperatura reakcji utrzymywała się na jednakowym poziomie aż do zakończenia estryfikacji. Fakt zakończenia procesu estryfikacji można zaobserwować po tym, że w nasadce azeotropowej przestają rozdzielać się fazy.

Otrzymany w roztworze węglowodoru ester odmywa się i wyodrębnia w znany sposób. W przypadku estryfikacji trudno lotnego alkoholu z lotnym kwasem ten ostatni dodaje się powoli wraz z węglowodorem do roztworu alkoholu w węglowodorze. Usuwanie wody z mieszaniny reakcyjnej nie w temperaturze równej najniższemu punktowi azeotropu, jak w typowej estryfikacji azeotropowej, ale wyższej ma jeszcze tę zaletę, że oszczędza się na wprowadzanych reagentach, to jest na lotnych alkoholach lub kwasach.

Przykład I. 136 g kwasu fenylooctowego, 400 ml ksylenu zadaje się 9 g kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa w kolbie z chłodnicą zwrotną i nasadką azeotropową do 125°C i powoli wkrapla mieszaninę 100 ml alkoholu etylowego i 100 ml ksy-

lenu utrzymując temperaturę 125°C tak długo aż w nasadce przestanie oddzielać się wodny alkohol. Oziębła się i wyodrębni ester etylowy kwasu fenyllooctowego w znany sposób w ilości 150 g, co stanowi wydajność 90%. Z warstwy wodnej z nasadki można odzyskać 30 ml alkoholu etylowego. Cały proces trwa 2 godziny.

Konwencjonalny sposób otrzymywania tego estru polegał na wprowadzaniu od razu całej ilości alkoholu etylowego do kwasu. Temperatura reakcji obniżała się do 75°C (temperatura wrzenia azeotropu: woda-alkohol-ksylen), wskutek czego reakcja trwała około 12 godzin przy stosowaniu sprawnej kolumny destylacyjnej. Mimo to następowały straty alkoholu i wydajność nie przekraczała 80%.

Przykład II. 137 g kwasu antranilowego i 400 ml ksylenu zadaje się w kolbie z mieszałką, termometrem i nasadką azeotropową z chłodnicą zwrotną powoli 105 g kwasu siarkowego, ogrzewa do 120°C i dodaje powoli jak w przykładzie I 80 ml alkoholu metylowego rozcieńczonego 120 ml ksylenu. Po zakończeniu reakcji dodaje się po ostudzeniu wody, oddziela ksylen od roztworu siarczanu estru, który wyodrębnia się znanymi metodami. Uzyskuje się wydajność 130 g antranilanu metylu czyli 88%. Proces trwa około 5 godzin.

W tym przypadku nie tworzy się wyraźnie azeotrop. Metodą konwencjonalną prowadzi się estryfikację w nadmiarze metanolu gotując przez 16 godzin z kwasem siarkowym, po czym wyłewa się do nadmiaru wody. Cały nadmiar użytego metanolu (około 200% faktycznie zużytego) zostaje rozcieńczony wodą i praktycznie stracony. Wydajność estryfikacji wynosi zaledwie 75%.

Przykład III. 88 g alkoholu izoamyłowego, 400 ml toluenu zadaje się 3 g kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa w kolbie jak w poprzednich przykładach. Po ogrzaniu do 110°C wkrapla się

ponad 60 g kwasu mrówkowego 95% w roztworze 100 ml toluenu utrzymując temperaturę 110°C. Temperatura wrzenia azeotropu wynosi 95°C. W nasadce zbiera się woda, toluen i niewielka ilość kwasu mrówkowego.

Po zakończeniu reakcji i ostudzeniu wyodrębnia się w znany sposób 110 g mrówczanu izoamylu, co stanowi 95% wydajności. Czas trwania reakcji wynosi 2½ godziny.

W tym przypadku konwencjonalna metoda polega na gotowaniu w 2—3-krotnym nadmiarze kwasu mrówkowego około 7 godzin i wylaniu zawartości do wody. Tutaj również traci się nadmiar kwasu mrówkowego otrzymując 95 g mrówczanu izoamylu czyli 80% wydajności.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia estryfikacji metodą azeotropową, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się wobec takiego czynnika azeotropującego, którego temperatura wrzenia jest jak najbardziej zbliżona do temperatury, w której szybkość reakcji danego estru jest optymalna, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze wyższej od najniższego punktu wrzenia azeotropu, ale w temperaturze o 5—15°C niższej od temperatury wrzenia czynnika azeotropującego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że niżej wrzący reagent zmieszany z czynnikiem azeotropującym dodaje się do reagenta wyżej wrzącego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako czynnik azeotropujący stosuje się węglowodór aromatyczny.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako węglowodór aromatyczny stosuje się toluen, ksylen lub kumen.