



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

233464

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 07 06 82
(21) (PV 4193-82)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 67/08

(40) Zverejnené 15 02 84

(45) Vydané 15 09 86

(75)
Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA, BOBOK JÁN ing., NOVÁKY,
VANKO MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, ANTALÍK JÁN, KOKAVA NAD RIMAVICOU

(54) Spôsob kontinuálnej výroby esterov

Vynález rieši spôsob kontinuálnej výroby esterov organických kyselín.

Podstatou spôsobu kontinuálnej výroby esterov podľa vynálezu, najmä esterov s počtom uhlíkov v molekule 6 až 12 z organických kyselín a alkoholov je, že do esterifikačného systému sa privádzajú, s výhodou ako zmes, suroviny navyše s vodou a/alebo s vodnou fázou s destilácie esteru v množstve 2 až 90 % hmot. vody na suroviny, s výhodou podľa množstva vody v destiláte zníženej o množstvo vody vznikajúce esterifikáciou.

Vynález rieši spôsob kontinuálnej výroby esterov organických kyselín, najmä s počtom uhlíkov v molekule 6 až 12.

Pre prípravu esterov z organických kyselín a alkoholov sa používajú katalytické i nekatalytické postupy (Beilstein: Handbuch der organischen Chemie, 4. vydanie, tretí doplnok, diel II. 234, Springer Verlag, Berlin 1960). Sú známe diskontinuálne i kontinuálne postupy prípravy. Pri diskontinuálnom spôsobe výroby sa zmes kyseliny, alkoholu a kyslého katalyzátora nadväkuje do varáka kolóny s nadbytkom alkoholu. Po dvoch hodinách refluxovania pri totálnom reflexe sa začne s azeotropickým oddestilovaním vody takou rýchlosťou, aby na hlave kolóny nastúpila koncentrácia kyseliny vo vodnej fáze nad 0,5 % hmot. Vodná vrstva sa odpúšťa a organická sa vedie ako reflux na hlavu kolóny.

Z kolóny destiluje ternár voda, alkohol a ester. Keď prestane destilovať voda, je esterifikácia ukončená a zmes sa po neutralizácii rozdestiluje. Kontinuálna esterifikácia prebieha tak, že zmes kyseliny, prebytku alkoholu a katalyzátora sa vedie do kolóny, ktorá býva kontinuálne etážová. Voda sa odoberá ako azeotrop ternár voda, alkohol, ester na hlave kolóny, zatiaľ čo surový ester sa odoberá zo spodu kolóny. Surový ester sa po neutralizácii rozdestiluje (NSR zverejnený spis 2 756 748). Tento postup sa dá použiť pre kyseliny s 1 až 8 atómami uhlíka v molekule a alifatické alebo cykloalifatické alkoholy s 3 až 10 atómami uhlíka. Zatiaľ čo množstvo tepla potrebné na destiláciu azeotropu je spriahnuté v jednom prípade s tlakom pár v kolóne, v inom prípade podľa množstva vznikajúceho produktu.

Je známy tiež spôsob, kde sa regulácia robí podľa množstva vznikajúcej vody (ZSSR autorské osvedčenie 509 577). Iné kontinuálne postupy na prípravu esterov používajú prebytok kyseliny voči alkoholu. Nezreagovaný alkohol sa odstráni ako azeotrop alkohol - ester, a zvytok obsahujúci zmes esteru, kyseliny a vody bez alkoholu sa frakčne rozdestiluje. (NSR zverejnený spis 2 904 822). V inom kontinuálnom postupe sa dávajú suroviny, alkohol a kyselina do varáku esterifikačnej kolóny, v ktorej je anorganická kyselina, najčastejšie kyselina sírová ako katalyzátor.

Vznikajúci ester spolu s vodou a časťou alkoholu, ako ternár sa kontinuálne oddestiluje. Po oddelení organickej fázy od vodnej sa časť vody vedie ako reflux na obohatujúcu časť kolóny, zatiaľ čo organická fáza sa neutralizuje, suší a destiluje, pričom sa získava vysokokonzentrovateľný ester a zmes esteru s alkoholom. (V. V. Beregovych, V. S. Timofeev, O. V. Vasiljeva, L. A. Serafimov: Chim. prom. No 3, 189 (1973)). Zatiaľ čo pri prvom spôsobe prípravy, t. j. pri použití prebytku kyseliny na prípravu esterov sú značné straty kyseliny, ktorá sa z produktu odstraňuje chemickým spôsobom, t. j. neutralizáciou ako i zvláštna konštrukcia kolóny (NSR pat. 2 756 748), pri druhom spôsobe, t. j. pri použití prebytku alkoholu je potrebné časť vydestilovanej vody po rozdelení ternárneho azeotropu vráť do kolóny, aby sa neposúvalo zloženie destilátu i násady.

V tomto prípade je potrebné spriahnuť regulačnými prístrojmi množstvo vracajúcej sa vody do kolóny s množstvom nástreku a množstvom pary potrebnej na destiláciu. Uvedený spôsob je náročný na meranie a reguláciu (ZSSR autorské osvedčenie 451 679, V. Brit. pat. 1 438 410, ZSSR autorské osvedčenie 619 910, 509 577).

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob kontinuálnej výroby esterov podľa vynálezu, najmä esterov s počtom uhlíkov v molekule 6 až 12; z organických kyselín a alkoholov, tak, že do esterifikačného systému sa privádzajú, s výhodou ako zmes, suroviny navyše s vodou a/alebo s vodnou fázou z destilácie esteru v množstve 2 až 90 % hmot. vody na suroviny, s výhodou podľa množstva vody v destiláte zníženej o množstvo vody vznikajúce esterifikáciou.

Uvedený spôsob zlepšuje celkový technologický postup, nakoľko umožňuje presné dávkovanie jednotlivých zložiek, t. j. zachovanie požadovaného pomeru zložiek, ktoré nezávisí navyše od kolísania celkového prietoku zmesi. Tento systém umožňuje zjednodušenie celého spôsobu dávkovania i regulácie prietoku surovín, čím stabilizuje priebeh esterifikácie, zloženie esterifikačnej zmesi a tým zabezpečuje stabilizáciu podmienok rektifikácie zmesi a zloženie destilátu.

Spôsob prípravy surovinovej zmesi závisí od druhu použitých kyselín a alkoholov. V prípade esterifikácie n-butanolu kyselinou octovou dávkujeme obe suroviny v molárnom pomere blízko jednej, napr. 1,00 až 1,05 ku jednej. Nakoľko azeotropická zmes ester, voda vrije pri 90,2 °C a má zloženie 73,3 % hmot. esteru a 26,7 % hmot. vody, zatiaľ čo reakciou vzniká len 13,4 % hmot. vody je potrebné navyše množstvo vody dávkovať spolu so surovinami, okolo 17 % hmot. v zmesi. V takomto pomere sú zložky zmesi, t. j. kyselina octová, butanol a voda navzájom miešateľné a teda je ju možné pripraviť do dávkovacieho zásobníka a spoločne dávkovať do esterifikačného zariadenia.

Ako esterifikačné zariadenie slúži obyčajne esterifikačná kolóna s varákom, v ktorom je katalyzátor, a to anorganická kyselina, najčastejšie kyselina sírová, alebo ich zmes, prípadne i iné známe esterifikačné katalyzátory s inhibítormi korózie a pod. Vzhľadom k tomu, že v surovinách bývajú rozpustné i keď v malých množstvách rozličné ióny železa, vápnika, horčíka napr. ve forme solí s kyselinou, časť kyslého katalyzátora sa z reakcie postupne odčerpáva.

Z uvedených dôvodov je vhodné určité malé množstvo katalyzátora pridávať priamo do surovín a kontinuálne ho dávkovať do esterifikačného zariadenia, alebo dávkovanie katalyzátorarobiť periodicky. V prípade, že sa pripravuje ester z izobutanolu a kyseliny octovej vzhľadom k nižšiemu obsahu vody v destiláte okolo 20 % je potrebné pridať spolu so surovinami nižšie množstvo vody a to okolo 7 % hmot. V prípade použitia kyseliny propiónovej a n-propylalkoholu azeotrop obsahuje 23 % hmot. vody, zatiaľ čo reakciou vzniká len 13,4 % hmot. vody, t. j. so surovinami sa dávkuje 10 % hmot. vody. V prípade prípravy amylacetátu azeotrop má 41 % obsah vody, t. j. do nástreku je potrebné použiť až 29 % vody.

Nakoľko pri použití kyselín a alkoholov s vyššou molekulovou hmotnosťou je už miešateľnosť s vodou značne obmedzená, v týchto prípadoch je potrebné zabezpečiť stále miešanie zmesi v zásobníku, napr. cirkuláciou celej zmesi výkonným čerpadlom. Prípadne okrem zmesi kyseliny a alkoholu sa voda samostatne dávkuje do reaktora, pritom však musí byť zachovaný pomer medzi vodou a esterifikačnou zmesou. Známe namerané azeotropické zmesi, t. j. s ohľadom na obsah vody je len orientačné a je potrebné pre každý druh použitých surovín si ho upresniť.

Zatiaľ čo zmes do dávkovacieho zásobníka sa zarába z čistých surovín, prípadne surovín získaných z delenia esteru, ako vodu je najvhodnejšie použiť vodnú fázu po oddelení organickej fázy z esterifikačného produktu, najčastejšie destilátu. Ako reflux na hlavu kolóny je možné použiť časť predkondenzátu, alebo tiež vhodnú frakciu z ďalšieho delenia esteru.

Na prípravu esterov podľa tohto vynálezu je vhodné použiť také kyseliny a alkoholy, ktorých estery vytvárajú s vodou azeotropy, v ktorých je obsah vody vyšší, ako množstvo vody vznikajúce reakciou. Sú to najmä estery s počtom uhlíkov 6 až 12.

Ďalšie výhody ako aj spôsob prevedenia je zrejmý z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné spôsoby použitia.

P r í k l a d 1

Do varáku laboratórnej esterifikačnej kolóny sme privádzali kontinuálne zmes kyseliny octovej, butanolu a vody o obsahu 36,5 % hmot., kyseliny octovej, 46,2 % hmot., butanolu a 17,3 % hmot. vody. Vo varáku bola predsaďená zmes 300 g 45 % hmot. kyseliny octovej, 5 % hmot. butanolu, 13 % hmot. vody a 37 % hmot. butylacetátu. Ako katalyzátor sa použila kyselina sírová v množstve 0,5 % hmot. na násadu.

Nástrek surovín bol 170 g/h, vyhrievanie varáku bolo volené tak, aby bola hladina vo varáku konštantná. Počas 100 h kontinuálneho chodu sa zloženie varáku a destilátu prakticky nezmenilo a destilát obsahoval v organickej fáze 90 až 95 % butylacetátu, 5 až 7 % butanolu, menej ako 0,1 % hmot. kyseliny octovej a 1,5 % hmot. vody. Pritom na 4,5 kg zmesi nástreku sme pridávali do nástreku 1 g kyseliny sírovej. Obsah vodnej fázy v destiláte bol 27,5 % hmot.

P r í k l a d 2

Postup v príklade 1 sme modifikovali tým spôsobom, že pri začiatku pokusu sme do varáku predsaďili len butanol, kyselinu octovú a vodu s katalyzátorom. Obsah zložiek v zmesi bol nasledovný: kyselina octová 61 % hmot., butanol 29 % hmot., 9,8 % hmot. vody a 0,2 % hmot. kyseliny p-toluén sulfónovej. Po 30 minútach refluxovania zmesi pri totálnom refluxe sme začali s nástrekom surovín, samospádom zo zásobníka s konštantným tlakom kvapaliny pri výpustnom ventile. Nástrek pozostával zo zmesi kyseliny octovej a butanolu o molárnom pomere 1:1,0. Obsah vody v náseade sme menili od 15 do 22 % hmot., pričom ako vodu sme používali vodnú fázu z destilácie. Pri uvedenom nástreku sme sledovali zloženie varáku a destilátu. Najvýhodnejšie z hľadiska stability koncentrácie jednotlivých zložiek sa javí obsah vody v nástreku 17 až 17,5 % hmot. Po zdávkovaní 5 kg nástreku sa do varáku privádzal jednorázovo gram kyseliny sírovej.

P r í k l a d 3

V zariadení ako v príklade 1 sme pripravovali izobutylacetát esterifikáciou izobutylalkoholu kyselinou octovou. Do varáku sme predsaďili zmes 180 g kyseliny octovej, 82 g izobutylalkoholu, 6 g vody a 1 g kyseliny sírovej a 0,5 g síranu meďnatého. Ako nástrek sme použili zmes izobutylalkoholu a kyselinou octovou v molárnom pomere 1,02 ku 1,00 s prídavkom 7,5 % hmot. vody na násadu. Za uvedených podmienok bolo zloženie varáku i destilátu počas 100 h reakcie približne rovnaké, pričom destilát obsahoval v organickej fáze cca 95 % hmot. izobutylacetátu. Do nástreku na 5 kg zmesi sa pridával 1 g kyseliny sírovej.

P r í k l a d 4

Do varáku sme nasadili zmes isoamylalkoholu a kyseliny propiónovej s obsahom 68 % hmot. kyseliny propiónovej a 32 % alkoholu a 0,2 hmot. kyseliny p-toluénsulfónovej ako katalyzátora a 0,2 % hmot. síranu meďnatého ako inhibítora korózie. Po 1 hodinovom refluxovaní pri totálnom refluxe sme do zmesi varáku začali nastrekovat zmes kyseliny propiónovej a isoamylalkoholu s obsahom 54,5 % hmot. isoamylalkoholu a z ďalšieho zásobníka vodnú fázu z deličky destilátu v množstve 72 % hmot. na nastrekovandú zmes alkoholu a kyseliny. Z hlavy kolóny sme odoberali destilát o obsahu 95 až 97 % hmot. isoamylpropionátu a 2 až 5 % hmot. isoamylalkoholu v organickej fáze.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob kontinuálnej výroby esterov, najmä esterov s počtom uhlíkov v molekule 6 až 12, z organických kyselín a alkoholov, za prítomnosti kyslých katalyzátorov, vyznačujúci sa tým, že do esterifikačného systému sa privádzajú, s výhodou ako zmes, suroviny navyše s vodou a/alebo s vodnou fázou z destilácie esteru v množstve 2 až 90 % hmot. vody na suroviny, s výhodou podľa množstva vody v destiláte zníženej o množstvo vody vznikajúce esterifikáciou.