

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

256085
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 69/02

[22] Prihlášené 23 07 86
[21] (PV 5584-86.B)

[40] Zverejnené 13.08 87

[45] Vydané 15 11 88.

[75]
Autor vynálezu

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

[54] Spôsob výroby benzylových esterov alifatických karboxylových
kyselín s počtom uhlíkov 1 až 6

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby benzylových esterov alifatických karboxylových kyselín s počtom uhlíkov 1 až 6 esterifikáciou za prítomnosti uhľovodíkového rozpúšťadla ako vynášadla vody. Podstatou riešenia je, že ako katalyzátor sa použije prírodný a/alebo syntetický zeolit v kyslej forme v množstve 0,1 až 5 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť benzylalkoholu. Uvedené látky sa používajú ako chuťové látky v potravinárstve alebo ako vonné látky v kozmetike.

Vynález sa týka spôsobu výroby benzylových esterov alifatických karboxylových kyselín s počtom uhlíkov 1 až 6.

Pre výrobu benzylových esterov alifatických karboxylových kyselín sa bežne ako katalyzátory používajú silné minerálne kyseliny, najmä kyselina sírová, ktorá pri izolácii esterov, kedy sa tieto vydestilovávajú z reakčnej zmesi medzi esterifikáciami v rámci jedného cyklu po zakoncentrovaní pôsobí dehydratačne a polymerizačne a môže spôsobiť najmä u benzylových esterov nižších karboxylových kyselín s počtom uhlíkov 1 až 3 zoživičnenie reakčnej zmesi v zariadení, čo pri zvýšenej teplote môže viesť k havárii esterifikačného reaktora.

Uvedený nedostatok je odstránený spôsobom výroby benzylových esterov karboxylových kyselín s počtom uhlíkov 1 až 6 reakciou benzylnalkoholu s príslušnými kyselinami za prítomnosti netoxického uhľovodíkového rozpúšťadla ako vynášadla vody. Podstatou spôsobu výroby benzylových esterov je, že sa esterifikácia uskutočňuje za katalýzy prírodných a syntetických zeolitov, v kyslej forme, v množstve 0,1 až 5 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť východiskového benzylnalkoholu.

Podľa navrhovaného postupu sa dosiahne úplná konverzia benzylnalkoholu, alebo kyseliny, alebo obidvoch na ester. Zeolit je možné použiť v práškovej forme, alebo naformovaný.

Pri výrobe uvedených esterov je potrebné pracovať v nadbytku jednej zložky z toho dôvodu, že u esterov kyselín s počtom uhlíkov 1 až 3 s vodou a vynášadlom odchádzajú sčasti aj uvedené kyseliny vo forme azeotropov, pričom kyseliny prechádzajú do vodnej fázy, čím sa strácajú z reakčnej zmesi. Z tohto dôvodu sa u kyselín s počtom uhlíkov 1 až 3 pracuje za nadbytku 1,05 až 2 mólov kyseliny na mól benzylnalkoholu. U kyselín s počtom uhlíkov 4 až 6 je potrebné pracovať v nadbytku 1,01 až 1,5 mólov benzylnalkoholu/mól kyseliny z toho dôvodu, aby kyseliny úplne zreagovali, pretože značne páchnu a nesmú sa ani v malom množstve dostať do esterov, ktoré sa budú používať v potravinárskom priemysle.

Výhodou postupu podľa vynálezu je, že pri izolácii esteru z reakčnej zmesi nenastane spolymerizovanie reakčnej zmesi ani pri vyššej teplote a zeolitický katalyzátor je možné použiť viacnásobne a po ukončení cyklu esterifikácií ho možno odfiltrovať z reakčnej zmesi. Zeolitické katalyzátory sú netoxické, nekorozívne, neleptavé, stále pri vyšších teplotách, ľahko sa regenerujú a môžu sa použiť znovu. Rýchlosť esterifikácie je porovnateľná s katalýzou kyselinou sírovou. Výťažky esterov sa blížia teórii pri čistote vyrobených produktov min. 99,5 %.

Postup prípravy benzylových esterov je v ďalšom opísaný v niekoľkých príkladoch prevedenia, na ktoré sa však neobmedzuje.

Príklad 1

Do esterifikačného reaktora o objeme 500 cm³ opatreného rektifikačnou kolónou (OTP = 5), teplomerom a sifónovým prepacom organickej fázy z deličky fáz do reaktora sa nadávkovalo 108 g (1 mól) benzylnalkoholu, 92 g (2 móly) kyseliny mravčej a 1,1 g (1 % hmot. vzťahované na benzylnalkohol) aktivovaného práškoveho zeolitu H—ZSM—5. Reakčná zmes sa udržiavala pri nekonečnom refluxe 30 minút. Potom sa do reaktora pridalo 40 cm³ n-heptánu a vzniknutá voda sa oddestilovala. Kyselina mravčia sa v reakčnej zmesi doplnila tak, že sa jej pridalo 46 g (1 mól) a v reakcii sa pokračovalo ďalších 30 minút, kedy sa esterifikácia dokončila. Po oddestilovaní reakciou vzniknutej vody vo forme azeotropu s prídavným n-heptánom sa vydestilovala nezreagovaná kyselina mravčia. Potom sa pri tlaku 1,99 kPa vydestiloval pripravený benzylformiát tak, že sa 15 % hmot. vyrobeného esteru a katalyzátor nechalo ako násada pre ďalšiu esterifikáciu. Vyrobený ester mal čistotu 99,5 %.

Príklad 2

V rovnakom zariadení ako v príklade 1 sa uskutočnila esterifikácia kyseliny octovej benzylnalkoholom.

Do reaktora sa nadávkovalo 108 g (1 mól) benzylnalkoholu, 78 g (1,3 mólu) kyseliny octovej, 50 cm³ n-heptánu ako vynášadla a 0,5 gramov (0,47 % hmot.) zeolitu H—ZSM—5. Esterifikácia sa uskutočňovala po dobu 60 min., kedy sa v deličke fáz oddeľovala vznikajúca voda v celkovom množstve 18 g. Heptánová fáza sa nepretržite vracala sifónovým prepacom naspäť do reaktora. Po ukončení esterifikácie sa oddestiloval n-heptán, zvyšok nezreagovanej kys. mravčej a pri tlaku 1,99 kPa 90 % hmot. vyrobeného esteru. Zvyšok esteru a katalyzátor sa ponechali ako násada pre ďalšiu esterifikáciu. Esterifikácia prebehla úplne a vyrobený ester mal čistotu 99,8 %. S jedným katalyzátorom sa dá takto uskutočniť niekoľko esterifikácií, pričom aktivita katalyzátora klesá. V prípade dezaktivácie sa zeolit naaktivuje tak, že sa postupne vyžíha pri teplote 500 až 600 °C, pričom sa spália prítomné organické látky.

Príklad 3

V zariadení ako v príklade 1 a postupom ako v príklade 2 sa uskutočnila esterifikácia kyseliny maslovej benzylnalkoholom za katalýzy aktivovaného syntetického mordenitu v H-forme.

Do reaktora sa nadávkovalo 88,1 g (1 mól) kyseliny maslovej, 113,5 g (1,05 mólu) benzylnalkoholu, 35 cm³ n-heptánu a 2,26 g (2 perc. hmot. vzťahované na benzylnalkohol) syntetického mordenitu. Esterifikácia trva-

la 50 minút. Potom sa z reakčnej zmesi oddestiloval za atmosférického tlaku n-heptán a za zníženého tlaku (1,99 kPa) sa ako prvá frakcia oddestiloval nadbytočný benzylalkohol a ďalej ako hlavná frakcia benzylbutyrát. Ako destilačný zvyšok sa ponechalo 10 % vyrobeného esteru a zeolitický katalyzátor. Esterifikácia kyseliny maslovej bola úplná (oddělilo sa 18 g vody). Čistota vyrobeného esteru bola 99,9 %.

Príklad 4

Postupom ako v príklade 3 sa esterifikovala kyselina valérová benzylalkoholom za katalýzy zeolitom typu Y v H-forme s cieľom výroby benzylesteru kyseliny valérovej.

Do reaktora sa nadávkovalo 102,1 g (1 mól kyseliny valérovej), 110,3 g (1,02 mólu) benzylalkoholu 50 cm³ n-heptánu a 3,3 gramov (3 % hmot.) aktivovaného zeolitu typu Y v H-forme. Esterifikácia prebiehala po dobu 50 minút, kedy sa v deličke oddělilo 18 cm³ vzniknutej vody, čo zodpovedá ukončeniu reakcie. Z vyrobeného esteru sa 95 perc. t. j. 182 g vydestilovalo pri tlaku 1,99 kPa a 5 % hmot. t. j. 10 g sa ponechalo v reaktore ako destilačný zvyšok. Pri ďalšej esterifikácii v rámci jedného cyklu sa k destilačnému zvyšku pridali pôvodné množstvá kyseliny valérovej a benzylalkoholu. V reakcii sa pokračovalo rovnakým spôsobom. Vyrobený ester mal čistotu 99,5 perc.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby benzylových esterov alifatických karboxylových kyselín s počtom uhlíkov 1 až 6 esterifikáciou za prítomnosti uhlíkovodíkového rozpúšťadla ako vynášadla vody, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzá-

tor sa použije prírodný a/alebo syntetický zeolit v kyslej forme v množstve 0,1 až 5 perc. hmot. vztiahnuté na hmotnosť východiskového benzylalkoholu.