

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
19



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211 826

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 101/62

(22) Přihlášeno 19 03 80
(21) PV 1871-80

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 31 10 83

{75}

Autor vynálezu MÁLKOVÁ Ivanka, Ing., Pardubice, PSCHIEDT Jiří, Ing., Bohdaneč,
JANDA František, Ing., Pardubice

{54} Způsob esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem

Vynález řeší způsob esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem za katalytického působení kyseliny sírové anebo jejích organických esterů za tlaku 0,15 až 1,5 MPa. Tlakový způsob esterifikace umožňuje použít menší množství kyseliny sírové a metanolu.

(54) Způsob esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem

1

Vynález se týká způsobu esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem za katalytického účinku kyseliny sírové, anebo jejích organických esterů, při zvýšeném tlaku a teplotě. Metylester kyseliny p-aminobenzoové je používán především k výrobě 2-diethylaminoesteru kyseliny p-aminobenzoové, který patří v současné době mezi nejužívanější anestetika.

Jednou z nejužívanějších metod přípravy 2-diethylaminoesteru kyseliny p-aminobenzoové je reesterifikace metyl- (nebo etyl-) esteru kyseliny p-aminobenzoové diethylaminoetanolem. Známé způsoby přípravy metylesteru kyseliny p-aminobenzoové její esterifikací metanolem za přítomnosti kyselých katalyzátorů, jako je kyselina sírová, plynný chlorovodík, fluorid boritý, probíhají za varu reakční směsi při atmosférickém tlaku a při přebytku katalyzátoru, aby bylo dosaženo dostatečné reakční rychlosti. Přbytek kyselého katalyzátoru vyžaduje jeho neutralizaci při dalším zpracování reakční směsi a zvyšuje množství odpadních látek při uvedené reakci vznikajících.

Beztlaková esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem je např. katalyzovaná kyselinou sírovou při molárním poměru 1,6 molu kyseliny sírové a 13 molů metanolu na 1 mol kyseliny p-aminobenzoové. Reakční teplota se udržuje při varu reakční směsi cca při 72 °C; esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,5 %. Přbytek kyseliny sírové je po ochlazení reakční směsi neutralizován vodným roztokem amoniaku a po izolaci metylesteru kyseliny p-aminobenzoové odpadá z výrobního řetězce ve formě síranu amonného do odpadních vod. Při katalýze plynným chlorovodíkem nebo fluoridem boritým vzniká silně korozivní prostředí, manipulace s těmito látkami je náročnější a ekonomické ukazatele nejsou příznivé ve srovnání s použitím kyseliny sírové.

Nevýhody beztlakového způsobu z hlediska ekonomického a ekologického odstraňuje způsob esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem za katalytického působení kys. sírové anebo jejích organických esterů, jako kyseliny metylsírové podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se esterifikace provádí v promíchávaném prostoru za teplot 75 až 155 °C, s výhodou 80 až 100 °C a za tlaku 0,15 až 1,5 MPa působením 8 až 13 molů metanolu. Množství kyseliny sírové použité jako katalysátor je 0,8 až 1,5 molu, výhodně 1,05 až 1,15 molu, na 1 mol kyseliny p-aminobenzoové.

Výhodou navrhovaného způsobu tlakové esterifikace kyseliny p-aminobenzoové je snížení množství používané kyseliny sírové, která odpadá z výroby ve formě síranu

2

amonného do odpadních vod. Rovněž množství používaného metanolu k esterifikaci se způsobem podle vynálezu sníží. Při uvedených reakčních podmínkách je možno dosáhnout stupně konverze 94,5 %. Reakční doba se pohybuje v rozmezí 3 až 5 hodin a je v nepřímé závislosti na množství použitého katalyzátoru a reakční teplotě. Je nutné ji řídit zvolenou teplotou. Reakční směs je za uvedených podmínek homogenní roztok a reakci lze provádět v tlakové nádobě běžné konstrukce s účinným míchadlem.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení:

Příklad 1

Do laboratorního autoklávu o objemu 2,5 l opatřeného míchadlem se předloží 1250 g metanolu a do něho se za míchání postupně dává 295 g kyseliny sírové o koncentraci 100,3 % (min. 96 %) a 410 g kyseliny p-aminobenzoové.

Molární poměr složek, t. j. kyseliny p-aminobenzoové : kyseliny sírové : metanolu je roven 1 : 1 : 13. Reakční směs se po uzavření autoklávu vyhřeje a udržuje na teplotě 75 °C $\pm$ 2 °C; tlak dosažený v reaktoru je v rozmezí 0,15 až 0,16 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 95 % teorie. Po ukončení esterifikace je reakční směs ochlazená na 40 °C, naředěna vodou nadvojnásobek původního objemu a zneutralizována vodným roztokem amoniaku. Po vyhřátí na teplotu 70 °C je roztok po přidávku karborafinu zfiltrován, filtrát ochlazen na +5 °C a vykrystalovaný metylester kyseliny p-aminobenzoové odsát a promyt.

Příklad 2

Do laboratorního autoklávu o objemu 2,5 l, opatřeného míchadlem se předloží 1250 g metanolu a do něho se za míchání postupně dává 314 g směsi kyseliny sírové a kyseliny metylsírové, které jsou v molárním poměru 1 : 1 a 410 g kyseliny p-aminobenzoové. Molární poměr reakčních složek, t. j. kyseliny p-aminobenzoové : směsi kyseliny sírové a metylsírové : metanolu je roven 1 : 1 : 13. Reakční směs se po uzavření autoklávu vyhřeje a udržuje na teplotě 85 °C $\pm$ 2 °C; tlak dosažený v reaktoru je v rozmezí 0,21 až 0,23 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,7 % teorie.

Příklad 3

Postup provedení i molární poměr reakčních látek je stejný jako v příkladě 1. Re-

akční směs se udržuje na teplotě $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; tlak dosažený v reaktoru je v rozmezí 0,20 až 0,22 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,5 % teorie.

Příklad 4

Postup provedení a molární poměr reakčních látek je stejný jako v příkladě 1. Reakční směs se udržuje na teplotě $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; tlak dosažený v reaktoru během esterifikace je v rozmezí 0,26 až 0,29 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,5 % teorie.

Příklad 5

Postup provedení a molární poměr reakčních látek je stejný jako v příkladě 1. Reakční směs se udržuje na teplotě $150^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$; tlak dosahovaný v reaktoru během reakce je v rozmezí 1,38 až 1,45 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 93,0 % teorie.

Příklad 6

Postup provedení je stejný jako v příkladě 1. Množství kyseliny sírové je zvýšeno,

molární poměr p-aminobenzoové : kyselině sírové : metanolu je 1 : 1,2 : 13. Reakční směs je udržována na teplotě $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; tlak dosažený v reaktoru je v rozmezí 0,26 až 0,30 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,5 % teorie.

Příklad 7

Postup provedení je stejný jako v příkladě 1.

Molární poměr kyseliny p-aminobenzoové : kyselině sírové : metanolu je roven 1 : 1 : 10. Reakční směs je udržována na teplotě $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; tlak v reaktoru je v rozmezí 0,26 až 0,28 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,0 % teorie.

Příklad 8

Postup provedení je stejný jako v příkladě 1. Molární poměr kyseliny p-aminobenzoové : kyseliny sírové : metanolu je roven 1 : 0,8 : 13. Reakční směs je udržována na teplotě $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; tlak dosažený v reaktoru je v rozmezí 0,27 až 0,30 MPa. Esterifikace kyseliny p-aminobenzoové na její metylester proběhne na 94,0 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob esterifikace kyseliny p-aminobenzoové metanolem za katalytického působení kyseliny sírové anebo jejích organických esterů, jako kyseliny metylsírové, vyznačený tím, že se esterifikace provádí působením 8 až 13 molů metanolu na 1 mol kyseliny

p-aminobenzoové v promíchaném prostoru za teplot 75 až 155°C a tlaku 0,15 až 1,5 MPa, za katalytického působení 0,8 až 1,5 molu uvedeného katalysátoru na 1 mol kyseliny p-aminobenzoové.