



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220739
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 53/128

(22) Přihlášeno 01 07 81
(21) (Pv 5091-81)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 12 85

[75]

Autor vynálezu

MÁLEK JAROSLAV dr. ing. CSc., ŠPIRKOVÁ BOŽENA ing., NONDEK
LUBOMÍR ing. CSc., PRAHA

[54] Způsob výroby 2-ethylhexanoátu sodného

1

2

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2-ethylhexanoátu sodného, při němž se směs, obsahující jako hlavní složky alespoň 80 % hmot. 2-ethylhexanolu, do 15 % hmot. 2-ethylhexanolu a do 5 % hmot. 2-ethylhexylesteru 2-ethylhexanové kyseliny, smíchá s hydroxidem sodným v poměru 1 až 1,6 molu na 1 mol hydroxidu sodného a dále se 4 až 20 mmoly oxidu zinečnatého na 1 mol zmíněné výchozí organické směsi, načež se vzniklá reakční směs míchá pod refluxem za atmosférického tlaku a postupného zvyšování teploty až na 250 °C až do žádané konverze 2-ethylhexanolu. Organické látky destilující z reakční směsi spolu s vodou se kondenzují a kondenzací odloučená voda se oddělí a vrstva organických látek se vrací zpět do reakční směsi. Reakční směs se za míchání ochladí na teplotu 90 až 200 °C a uvede pod refluxem po dobu nejméně 10 minut ve styk s vodou nebo vodní parou, podrobí destilaci s vodní parou a tím se získá vodný roztok 2-ethylhexanoátu sodného, který se zpracuje obvyklým způsobem.

Produkt získaný postupem podle vynálezu je cennou surovinou k výrobě solí těžkých kovů, například 2-ethylhexanoátu kobaltnatého a nikelnatého, které jsou důležitými katalyzátory v organické syntéze.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy 2-etylhexanoátu sodného; 2-Etylhexanoát sodný je cennou surovinou k výrobě solí těžkých kovů, například 2-etylhexanoátu kobaltnatého a nikelnatého, které jsou důležitými katalyzátory v organické syntéze; kobaltnatá sůl je též urychlovačem ve výrobě syntetických nátěrových hmot; 2-Etylhexanoát sodný je i výchozí surovinou k výrobě 2-etylhexanové kyseliny, která je významným organickým meziproduktem. Příprava solí kyseliny 2-etylhexanové s alkalickým kovem nebo samotné kyseliny 2-etylhexanové je obvykle založena na vysokotepeelném tavení 2-etylhexanolu s hydroxidem alkalického kovu. Některé ze známých postupů vychází z použití směsi hydroxidu sodného a draselného k dosažení žádané homogenity směsi během reakce [USA patenty číslo 1 934 648 a č. 2 196 581], ekonomicky méně výhodného hydroxidu draselného (USA patent č. 1 856 263) nebo dokonce směsi hydroxidu alkalického kovu se solí vznikající kyseliny s alkalickým kovem (britský pat. číslo 1 358 235, USA patent č. 2 196 581). Podle jiného postupu se míchání reakční směsi usnadňuje přidáním vysokovroucího inertního uhlovodíku (zveřejněná japonská pat. přihláška č. 35247/1974). V nepřítomnosti katalyzátorů se k dosažení zvýšené reakční rychlosti reakce provádí za teplot až 400 °C a tlaku až 20 MPa (USA patent č. 1 856 286), popřípadě v přítomnosti aktivního uhlí (USA patent č. 3 365 476) nebo vody (USA patent č. 3 370 074). Popsány byly i způsoby kontinuální nekatalytické přípravy karboxylových kyselin tavením vyšších alkoholů s hydroxidy alkalických kovů při zvýšené teplotě a tlaku (například USA patent č. 2 926 182). Kromě vysoké aparativní náročnosti je nevýhodou způsobů přípravy při takto zvýšených teplotách i okolnost, že nedovolují získat přímo čistou sůl 2-etylhexanové kyseliny s alkalickým kovem nebo samotnou kyselinu. Podle jiných způsobů lze připravit soli karboxylových kyselin s alkalickým kovem, tavením alkoholů s alkáliemi za atmosférického tlaku provedením reakce v přítomnosti katalyzátorů.

Např. NDR patent č. 76 493 doporučuje ke zvýšení reakční rychlosti směs oxidu zinečnatého s oxidem vápenatým nebo manganičitým, nebo směs oxidu zinečnatého s oxidem vápenatým a manganičitým, popřípadě vanadičitým.

Avšak jak vyplývá ze zveřejněné japonské pat. přihlášky č. 35247/1974, reakce 2-etylhexanolu s hydroxidem alkalického kovu probíhá řadou mezistupňů a tvorba 2-etylhexanoátu alkalického kovu je nezbytně doprovázena i tvorbou 2-etylhexanolu a popřípadě 2-etylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny jako vedlejších produktů. Nyní bylo zjištěno, že 2-etylhexanoát sodný lze připravit ve vysoké čistotě a s vysokým výtěžkem za atmosférického tlaku i ze směsi 2-etylhexanolu, 2-etylhexanalu a popřípadě 2-etyl-

hexylesteru kyseliny 2-etylhexylhexanové způsobem, který se provádí tak, že směs, obsahující jakožto hlavní složky alespoň 80 procent hmot. 2-etylhexanolu, do 15 % hmot. 1-etylhexanolu a do 5 % hmot. 2-etylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny, se smísí s hydroxidem sodným v poměru 1 až 1,6 molu, s výhodou 1,1 až 1,2 molu na 1 mol hydroxidu sodného a dále se 4 až 20 mmoly oxidu zinečnatého na 1 mol shora zmíněné výchozí organické směsi, načež se vzniklá reakční směs míchá pod refluxem za atmosférického tlaku vývoje vodíku a postupného zvyšování teploty až na 250 °C, s výhodou na 210 °C až do žádané konverze 2-etylhexanolu, přičemž organické látky destilující z reakční směsi spolu s vodou se kondenzují, azeotropicky oddestilovaná voda se oddělí a vrstva organických látek se vrací zpět do reakční směsi, reakční směs se za míchání ochladí na teplotu 90 až 200 °C, s výhodou na teplotu 140 až 170 °C a uvede pod refluxem po dobu alespoň 10 minut ve styk s vodou nebo vodní parou a poté podrobí destilaci s vodní parou, přičemž se jako destilační zbytek získá vodný roztok 2-etylhexanoátu sodného, který se zpracuje obvyklým způsobem, a jako destilační produkt se získá vodný kondenzát, který se oddělí a organická směs, obsahující jakožto hlavní složky nezreagovaný 2-etylhexanol, 2-etylhexanal a 2-etylhexylester 2-etylhexanové kyseliny, se smísí s 2-etylhexanolem v poměru odpovídajícím vzniku výchozí směsi 2-etylhexanolu, 2-etylhexanalu a 2-etylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny výše uvedeného složení, která se vrací zpět do reakce. Z ekonomického i ekologického hlediska je přitom účelné, aby se reakční směs ochlazená na teplotu 90 až 200 °C, s výhodou na teplotu 140 až 170 °C uvedla pod refluxem po dobu alespoň 10 minut ve styk, na místo s čistou vodou nebo vodní parou, s azeotropicky oddestilovanou vodou a s vodným kondenzátem z destilace s vodní parou oddělenými v předchozím reakčním cyklu.

Charakteristická pro způsob přípravy podle vynálezu je okolnost, že i když se destilační produkt obsahující vedle 2-etylhexanolu i 2-etylhexanal, popřípadě spolu s 2-etylhexylesterem kyseliny 2-etylhexanové vrací stále zpět do reakce, nestoupá množství tohoto aldehydu a popřípadě esteru v konečné reakční směsi, z níž se izoluje po každém cyklu 2-etylhexanoát sodný. Naopak obě sloučeniny, tj. aldehyd a popřípadě ester, se úměrně tomu jak vznikají, přemění v podmínkách uvedeného způsobu přípravy v žádaný 2-etylhexanoát sodný a jde v podstatě o uzavřený proces, do něhož vstupují jako suroviny 2-etylhexanol a hydroxid sodný a z něhož vystupuje žádaný čistý 2-etylhexanoát sodný jako produkt. Nejúčinnějším katalyzátorem způsobu přípravy 2-etylhexanoátu sodného podle vynálezu je oxid zinečnatý. Použití oxidu zinečnatého ve směsi s oxidem

vápenatým nebo manganičitým nepřineslo žádné podstatnější výhody; oxid kademnatý jako katalyzátor není vhodný a během reakce se redukuje na kov. Místo oxidu zinečnatého by bylo možné použít například i acétát zinečnatý nebo hydroxid zinečnatý, tyto sloučeniny jsou však méně snadno dostupné, ekonomicky méně výhodné a jejich přítomnost by komplikovala způsob přípravy 2-etylhexanoátu sodného.

Dále uvedené příklady dokládají způsob přípravy 2-etylhexanoátu sodného podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly jeho platnost.

Příklad 1

Do 1 litrového nerezového reaktoru opatřeného termočlánkem, rámovým míchadlem a vzestupným chladičem s odvodem vodíku a azeotropickým nástavcem se vsadí 80 g (2 moly) pevného hydroxidu sodného, 416 g (3,2 moly) směsi obsahující 375 g (90,1 % hmot.) 2-etylhexanolu, 39 g (9,4 % hmot.) 2-etylhexanalů a 2 g (0,5 % hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny, přidá se 3,6 g (0,014 molu na 1 mol zmíněné směsi alkoholu, aldehydu a esteru) oxidu zinečnatého a směs se za míchání zahřívá pod zpětným chladičem za atmosférického tlaku a postupného zvyšování teploty. Jakmile teplota směsi v reaktoru dosáhne 170 až 175 °C, dojde k varu reakční směsi, páry se kondenzují v chladiči, voda v kondenzátu se oddělí pomocí azeotropického nástavce a organická vrstva se vrací do reaktoru. Teplota reakční směsi se postupně zvyšuje až na 210 °C a vznikající vodík se odvádí hlavou chladiče. Po 1 1/2 hodině se reakční směs ochladí na 100 °C, během 20 minut se přidá 40 ml vody a poté dalších 100 ml vody. Vzniklý roztok se podrobí destilaci s vodní parou a jako destilační zbytek se získá vodný, alkalický a slabě nažloutlý roztok obsahující 299 g čistého 2-etylhexanoátu sodného (podle konduktometrické analýzy výtěžek na vsazený hydroxid sodný je 89,5 %; výtěžek na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru je 56 procent). Jako destilační produkt se získá směs (183,5 g) obsahující 142 g (77,4 % hmot.) 2-etylhexanolu, 39,7 g (21,6 % hmot.) 2-etylhexanalů a 1,8 g (1 % hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny (podle plynové chromatografické analýzy); tato směs se smísí se 233,3 g 2-etylhexanolu a výsledná směs obsahující 90 % hmot. 2-etylhexanolu, 9,6 % hmot. 2-etylhexanalů a 0,4 % hmot. 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny se vsadí do reaktoru a podrobí reakci shora uvedeným způsobem. V deseti takto opakovaných cyklech se výtěžek 2-etylhexanoátu sodného pohyboval v rozmezí 88 až 92 % na vsazený hydroxid sodný a 55 až 57,5 % na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru, množství organického produktu z destilace s vodní parou kolísalo v rozmezí 180 až 186 g a tento produkt obsahoval 140

až 145 g 2-etylhexanolu, 36 až 40,5 g 2-etylhexanalů a 1,5 až 2,5 g 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny.

Příklad 2

Do reaktoru popsaného v příkladu 1 se vsadí 80 g (2 moly) pevného hydroxidu sodného, 286,4 g (2,2 moly) směsi obsahující 284,5 g (99,3 % hmot.) 2-etylhexanolu, 1,8 g (0,6 % hmot.) 2-etylhexanalů a 0,1 g (0,03 procent hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny, přidá se 1,4 g (0,007 molu na 1 mol zmíněné směsi alkoholu, aldehydu a esteru) oxidu zinečnatého a směs se pod zpětným chladičem za míchání zahřívá za atmosférického tlaku a postupného zvyšování teploty. Jakmile teplota směsi v reaktoru dosáhne 170 až 175 °C, dojde k varu reakční směsi, páry se kondenzují v chladiči, voda v kondenzátu se oddělí pomocí azeotropického nástavce a organická vrstva se vrací do reaktoru. Teplota reakční směsi se postupně zvyšuje na 210 °C a vznikající vodík se odvádí hlavou zpětného chladiče. Po 2 hodinách se reakční směs ochladí na 150 až 155 stupňů Celsia, během 40 minut se přidá 40 mililitrů vody a poté dalších 100 ml vody. Vzniklý roztok se podrobí destilaci s vodní parou a jako destilační zbytek se získá vodný, alkalický a slabě nažloutlý roztok obsahující 280,6 g čistého 2-etylhexanoátu sodného (výtěžek na vsazený hydroxid sodný je 84 % a na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru je 76,4 %). Jako destilační produkt se získá směs (67,5 g) obsahující 66,1 g (97,9 % hmot.) 2-etylhexanolu, 1,3 g (1,9 % hmot.) 2-etylhexanalů a 0,05 g (0,07 % hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny. Tato směs se smísí s 219 g 2-etylhexanolu a výsledná směs obsahující 99,5 % hmot. 2-etylhexanolu, 0,45 % hmot. 2-etylhexanalů a 0,02 % hmot. 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny se vsadí do reaktoru a podrobí reakci shora uvedeným způsobem. V sedmi takto opakovaných cyklech se výtěžek 2-etylhexanoátu sodného pohyboval v rozmezí 82 až 84,5 % na vsazený hydroxid sodný a 74,5 až 77 % na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru, množství organického produktu z destilace s vodní parou kolísalo v rozmezí 66 až 68,2 g a tento produkt obsahoval 65 až 66,3 g 2-etylhexanolu, 1,2 až 1,8 g 2-etylhexanalů a 0,01 až 0,3 g 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny.

Příklad 3

Do reaktoru popsaného v příkladu 1 se vsadí 80 g (2 moly) pevného hydroxidu sodného, 416 g (3,2 moly) směsi obsahující 375 gramů (90,1 % hmot.) 2-etylhexanolu, 39 g (9,4 % hmot.) 2-etylhexanalů a 2 g (0,5 % hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny, přidá se 3,6 g (0,014 molu na 1 mol

zmíněné směsi alkoholu, aldehydu a esteru) oxidu zinečnatého a směs se za míchání zahřívá pod zpětným chladičem za atmosférického tlaku a postupného zvyšování teploty. Jakmile teplota směsi v reaktoru dosáhne 170 až 175 °C, dojde k varu reakční směsi, páry se kondenzují v chladiči, voda v kondenzátu se oddělí v azeotropickém nastavci a organická vrstva se vrací do reaktoru. Teplota reakční směsi se postupně zvyšuje až na 210 stupňů Celsia a vzniklý vodík se odvádí hlavou chladiče. Po 105 minutách se reakční směs ochladí na 100 °C, během 20 minut se přidá 40 ml vody a poté dalších 100 ml vody (použije se vodný kondenzát z destilace s vodní parou a azeotropická voda oddělená v předchozím reakčním cyklu). Vzniklý roztok se podrobí destilaci s vodní parou a jako destilační zbytek se získá vodný, alkalický a slabě nažloutlý roztok obsahující 299 g čistého 2-etylhexanoátu sodného (výtěžek podle analýzy na vsazený hydroxid sodný je 89,5 %, (výtěžek na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru je 56 %). Jako destilační produkt se získá vodný kondenzát (ob-

sah 2-etylhexanolu, 2-etylhexanal a 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny méně než 1 % hmot.), který se oddělí, a organická směs (183,5 g) obsahující 142 g (77,4 % hmot.) 2-etylhexanolu, 39,7 g (21,6 % hmot.) 2-etylhexanal a 1,8 g (1 % hmot.) 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny (plynová chromatografická analýza); tato směs se smísí s 233,3 g 2-etylhexanolu a výsledná směs obsahující 90 % hmot. 2-etylhexanolu, 9,6 % hmot. 2-etylhexanal a 0,4 % hmot. 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny se vsadí do reaktoru a podrobí reakci shora popsaným způsobem. V pěti takto opakovaných cyklech se výtěžek 2-etylhexanoátu sodného pohyboval v rozmezí 88 až 92 % na vsazený hydroxid sodný a 55 až 57,5 % na vsazenou směs alkoholu, aldehydu a esteru, množství organického produktu z destilace s vodní parou kolísalo v rozmezí 180 až 186 g a tento produkt obsahoval 140 až 145 g 2-etylhexanolu, 36 až 40,5 g 2-etylhexanal a 1,5 až 2,5 g 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2-etylhexanoátu sodného, vyznačený tím, že směs, obsahující jakožto hlavní složky alespoň 80 % hmot. 2-etylhexanolu, do 15 % hmot. 2-etylhexanal a do 5 % hmot. 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny, se smísí s hydroxidem sodným v poměru 1 až 1,6 molu, s výhodou 1,1 až 1,2 molu na 1 mol hydroxidu sodného a dále se 4 až 20 mmoly oxidu zinečnatého na 1 mol zmíněné výchozí organické směsi, načež se vzniklá reakční směs míchá pod refluxem za atmosférického tlaku vývoje vodíku a postupného zvyšování teploty až na 250 °C, s výhodou na 210 °C, až do žádané konverze 2-etylhexanolu, přičemž organické látky destilující z reakční směsi spolu s vodou se kondenzují, azeotropicky oddestilovaná voda se oddělí a vrstva organických látek se vrací zpět do reakční směsi, reakční směs se za míchání ochladí na teplotu 90 až 200 °C, s výhodou na teplotu 140 až 170 °C a uvede pod refluxem po dobu alespoň 10 minut ve

styk s vodou či vodní parou a poté podrobí destilaci s vodní parou, přičemž se jako destilační zbytek získá vodný roztok 2-etylhexanoátu sodného a jako destilační produkt se získá vodný kondenzát, který se oddělí, a organická směs, obsahující jakožto hlavní složky nezreagovaný 2-etylhexanol, 2-etylhexanal a 2-ethylhexylester 2-etylhexanové kyseliny, se smísí s 2-etylhexanolem v poměru odpovídajícím vzniku výchozí směsi 2-etylhexanolu, 2-etylhexanal a 2-ethylhexylesteru 2-etylhexanové kyseliny výše uvedeného složení, která se vrací zpět do reakce.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se azeotropicky oddestilovaná voda a vodný kondenzát z destilace s vodní parou vrací zpět do reakce, přičemž se na místo vody či vodní páry uvede pod refluxem po dobu alespoň 10 minut ve styk s reakční směsí ochlazenou na teplotu 90 až 200 °C, s výhodou na teplotu 140 až 170 °C.