

2233

II. Alkohole, Ester, Keton

D. Ester

a 4

B 44

Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Estern.

2234

G

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Darstellung von Estern aus niederen Fettsäuren und Alkoholen.

Bei der Veresterung von Alkoholen mit organischen Säuren erhält man im Allgemeinen vier Stoffe: Ester, Wasser, Alkohol und Säure.

Destilliert man ein derartiges Gemisch, so treten als Destillat je nach der Natur der Komponenten konstant siedende ternäre und binäre Gemische auf, beispielsweise beim Verestern von sec.-Butylalkohol mit Essigsäure ein ternäres azeotropes Gemisch mit einem Siedepunkt von 85°, das aus Ester, Alkohol und Wasser besteht.

Die Aufarbeitung eines solchen Gemisches zu reinem Ester bereitet Schwierigkeiten, da vor allem die Entfernung des Alkohols nur durch mehrfaches Destillieren erreicht werden kann. Alle bekannten Methoden zur Aufarbeitung derartiger Gemische verteuern den gesamten Veresterungsprozess empfindlich, da der Dampf- und Kühlwasserverbrauch zum mehrmaligen Verdampfen und Kondensieren gross ist, oder aber teure Hilfsstoffe angewandt werden müssen. Dazu kommt noch, dass die Aufarbeitung zu einer umfangreichen Anlage zwingt.

Die vorliegende Erfindung macht die teure Aufarbeitung der oben beschriebenen Gemische überflüssig und setzt den Umfang der Gesamtanlage bedeutend herab. Gemäss vorliegender Erfindung wird die Veresterung so geführt, dass nur alkoholfreie binäre Systeme Ester - Wasser abdestilliert werden, die sich in einem Abscheider in eine obere Esterschicht und eine untere Wasserschicht trennen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz muss die Veresterung praktisch quantitativ verlaufen, wenn eine der beiden Komponenten, etwa die Säure, in grossem Überschuss vorhanden ist. Derreingesetzte Alkohol wird in solchem Falle restlos umgesetzt. Es wurde nun schon vorgeschlagen (siehe z.B. FP. 594 580), in eine mit siedender Säure gefüllte Blase langsam ein Gemisch von Alkohol und Säure im molaren Verhältnis fliessen zu lassen, um eine möglichst quantitative kontinuierliche Veresterung zu erreichen. Bei einer solchen Anordnung lässt es sich aber nicht vermeiden, dass in der heissen Säure der Alkohol vor seiner Veresterung teilweise verdampft, da die Veresterung als Molekularreaktion eine typische Zeitreaktion ist. So braucht man beispielsweise beim i.-Propylacetat bei einem Verhältnis von Säure zu Alkohol wie 20 : 1 5 Minuten und bei 100 : 1 immer noch eine Minute zur vollständigen Umsetzung.

Hier setzt nun die vorliegende Erfindung ein, bei der erfindungsgemäß die Veresterung auf zwangsläufig geführtem langem Wege z.B. in einem Röhrensystem oder einer Rohrschlange durchgeführt wird. Die Verweilzeit im System wird der Veresterungsgeschwindigkeit angepasst. Ein hinreichender Säureüberschuss muss vorhanden sein. Die Aufrechterhaltung des ausreichenden Säureüberschusses wird dadurch erreicht, dass eine gewisse Säuremenge mit dem für die Reaktion bekanntlich erforderlichen Katalysator ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KHSO_4$  u.a.), wie später beschrieben in dem Röhrensystem kreist. Hierzu wird kontinuierlich vor dem Eintritt in das System ein Gemisch von Alkohol und Säure im molaren Verhältnis gegeben. Am Austritt des Systems haben sich der eingespeiste Alkohol <sup>Praktisch zu Ester umgewandelt</sup> und die Säure <sup>quantitativ vereinigt</sup>. Die Konzentration der umlaufenden Säure <sup>im Röhren</sup> wurde dadurch nicht verändert. Am Austritt des Systems sind also nur noch Ester, Wasser und Säure. Das Gemisch kommt auf eine Destillierkolonne, wo das binäre Gemisch Ester - Wasser abgetrieben wird. Die Säure und der Katalysator gelangen in den Kreislauf zurück.

Bei der Veresterung entstehen gleichviel Mole, Ester und Wasser. Die binären Gemische Ester - Wasser der verschiedenen Ester enthalten in beiden Komponenten jedoch nicht im molaren Verhältnis. So wird in dem einem Fall die Estermenge nicht ausreichen, um das gesamte bei der Veresterung entstandene Wasser aus der Kolonne als azeotropes Gemisch zu entfernen; im anderen Falle wird die Wassermenge nicht ausreichen, um den Ester zu entfernen. Es darf aber keine der beiden Komponenten in den Kreislauf gelangen, da sonst nach dem Massenwirkungsgesetz die Veresterung zurückgedrängt wird. Um dies zu verhüten, zweigt man vom Abscheider eine ausreichende Menge Wasser oder Ester ab, die man in die Kolonne zurückgibt, um die zweite Komponente völlig als binäres Gemisch herauszuführen. Beispielsweise besteht im Falle des i.-Propylacetat das binäre Gemisch aus 1 Mol Ester und 0,79 Molen Wasser. Hier muss Ester zugegeben werden, um das gesamte gebildete Wasser, also die restlichen 0,21 Mole, herauszubringen. Im Falle des sec.-Butylbutyrat <sup>acetat</sup> besteht das binäre Gemisch aus  $\frac{4,5}{7,7}$  Mole Wasser und 1 Mol Ester. Hier muss viel Wasser zugegeben werden, um die restlichen  $\frac{0,9}{4,3}$  Mole Ester herauszubringen.

Das Verfahren sei an Hand der Abbildung noch einmal kurz erläutert:

Blase 1, Pumpe 2, Röhrensystem 3 und Unterteil der Kolonne 4 mit dem zugehörigen Leitungen bilden das System, in dem eine bestimmte Säuremenge mit Katalysator kreist. Die Beheizung erfolgt indirekt durch Dampf an den Stellen 5 und 6. Im Vorratsbehälter 7 befinden sich Alkohol und Säure im molaren Verhältnis. Dieses Gemisch lässt man kontinuierlich in die kreisende Säure eintreten. Die Umlaufgeschwindigkeit muss der Veresterungsgeschwindigkeit angepasst sein, und wird durch die Pumpe 2 reguliert. Das fertig veresterte Gemisch tritt in der Mitte der Kolonne 4 ein. In der unteren Hälfte der Kolonne werden Ester und Wasser als azeotropes Gemisch abgetrieben. Die Säure kehrt in die Blase 1 zurück. In der oberen Hälfte der Kolonne scheidet sich die mitgerissene Säure von dem azeotropen Gemisch. Das Destillat wird in Kühler 8 kondensiert und gelangt zum Teil als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne zurück. Der andere Teil wird zum Abscheider 9 abgezogen, wo sich der Ester als obere und das Wasser als untere Schicht abscheiden. Je nach der Natur der Ester muss ein Teil der oberen oder unteren Schicht über Hahn 10 oder 11 in die Kolonne zurückgegeben werden.

#### Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Estern aus niederen Fettsäuren und Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Alkohols mit der Säure in Gegenwart eines grossen Überschusses der Säure auf einem zwangsläufig geführtem, für die vollkommene Umsetzung genügend langem, Wege, z.B. einem beheiztem Rohrsystem oder eine Heizschlange, durchgeführt wird, bevor das Gemisch zwecks Abtrennung der Ester in eine Destilliereinrichtung gelangt.

Rheinpfeussen

Tropenpflanzetat

100% Eth

2237

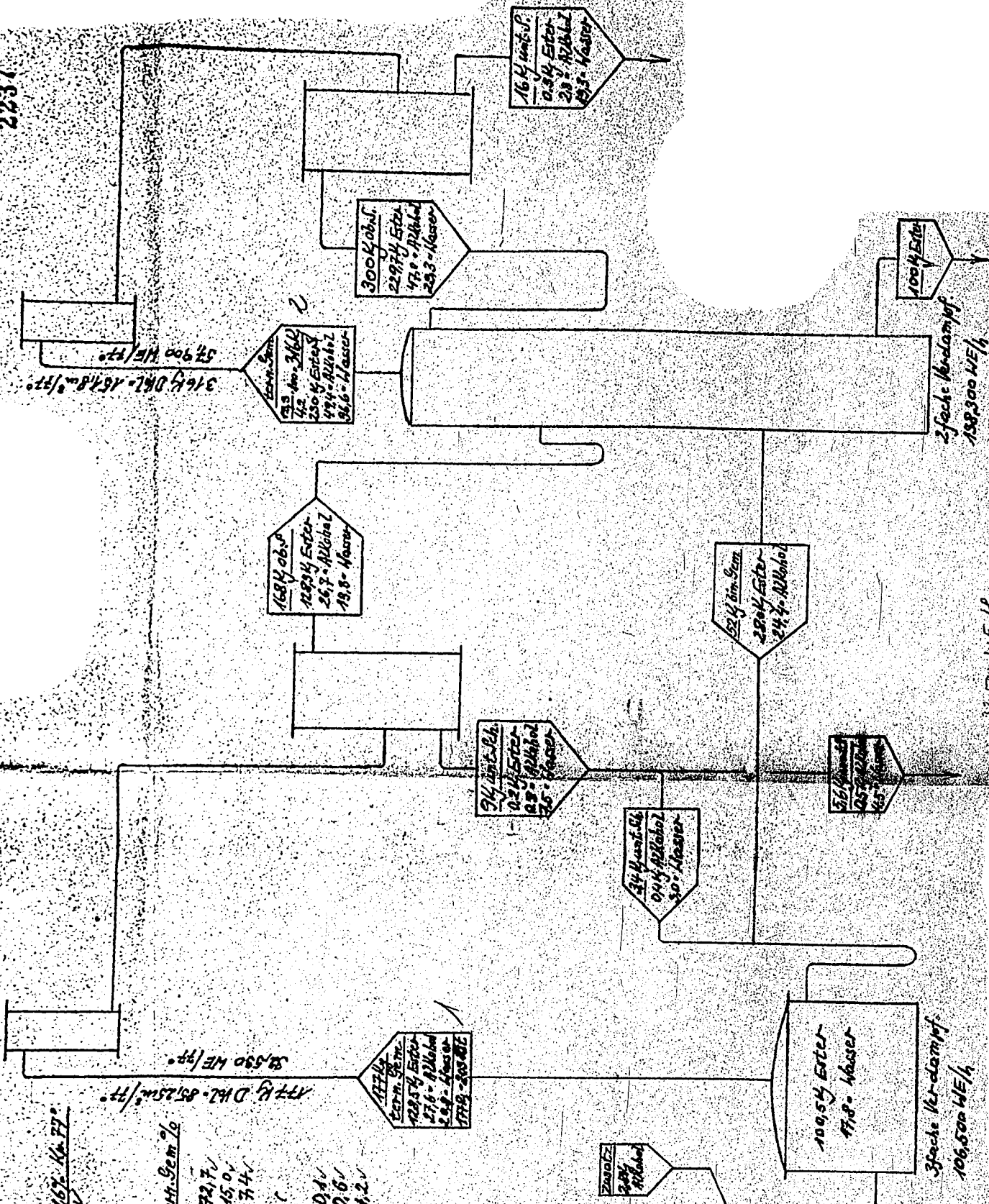
tern. Sem. E 72.8% A 15.6% N 11.6% K 1.0% 77°

oberschicht% tern. Sem %

E 76.5% A 15.7% N 7.4% K 0.4%

unterschicht%

E 23.1% A 12.7% N 85.0% K 4.2%



Alle 100% by binären Gemische (Pro A=2)  
 effect davon 100% by Ester  
 nach univ. Bruchteil (Brennstoff 1.6)  
 aus 100% tern. Gemisch  
 116% by Ester

Ca

32.500 WE/h  
 + 57.300 WE/h  
 = 89.800 WE/h

Rheinpfälzer

sek. Butylacetat Ternär 100% Ester

2238

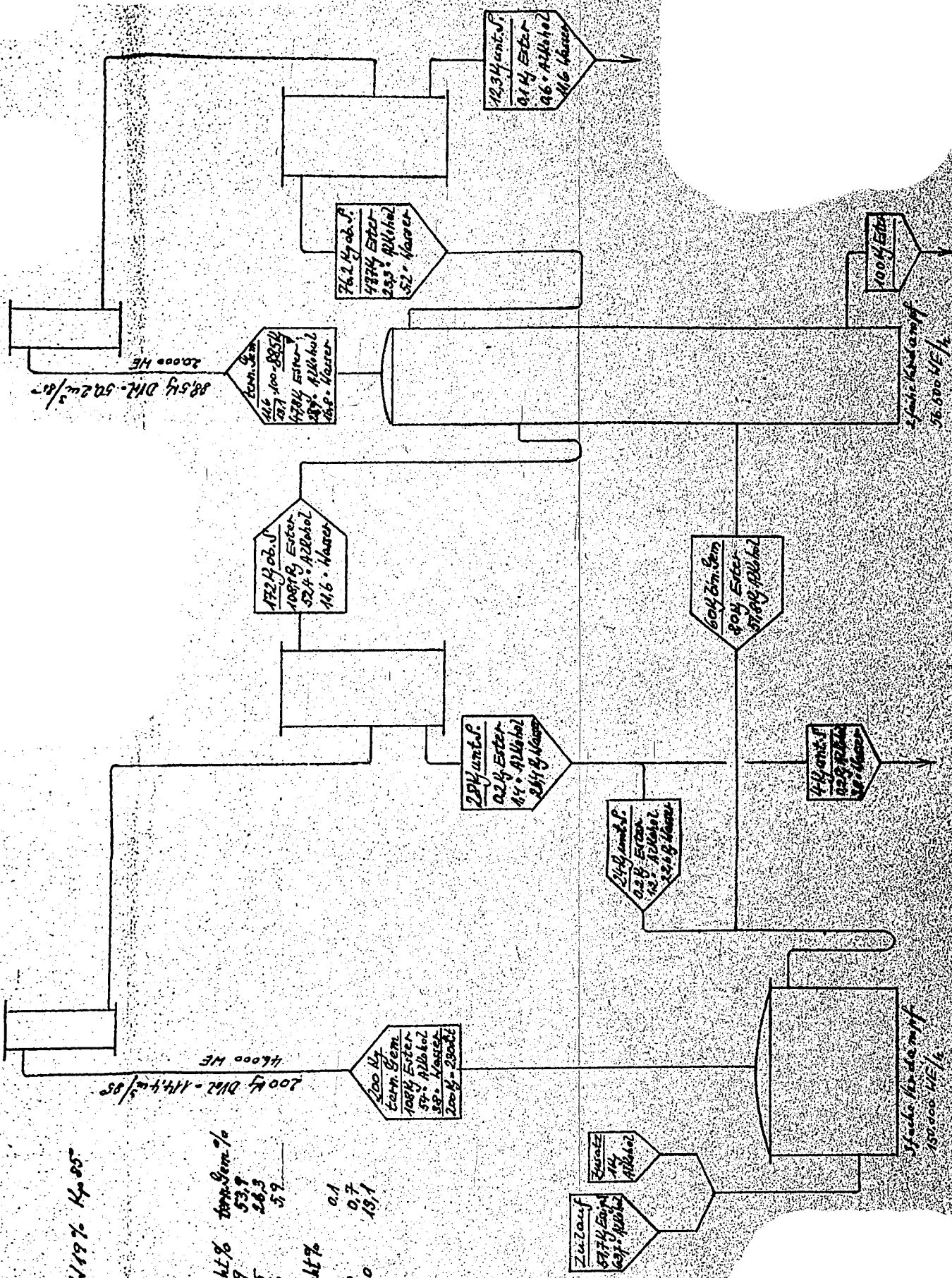
Tern. Gem. E 54,7% A 27% W 19% Kp 85°

ob. Schicht % tern. Gem. %

E 62,9 53,9  
A 30,5 26,3  
W 6,6 19,9

unt. Schicht %

E 40 0,1  
A 50 0,7  
W 94,0 13,1

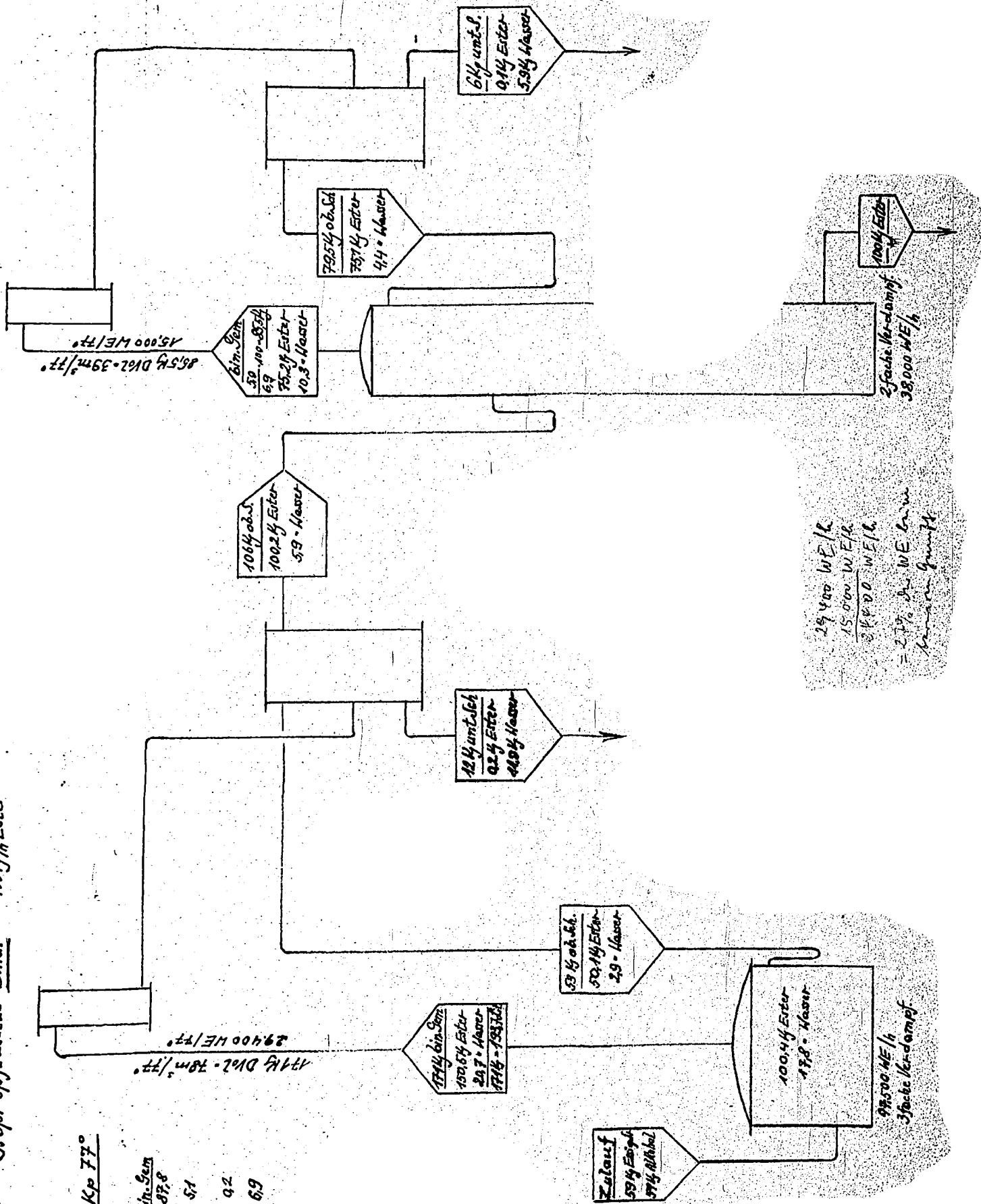


2185 Tern. Gem. 100% Ester / Acetamin  
204,3% Ester extra Reaktor (100% S. 7)

Rheinpfeusert Tropo-onylacetat Binär 100 kg/h Ester

Bin. Sperm. E 88% W 12% Kp 77°

	ob. Sch.	Bin. Sperm
E	94,5%	87,8
W	5,5%	5,1
	unt. Sch.	
E	2,5%	0,2
W	97,4%	6,9



29.400 WE/h  
 15.000 WE/h  
 3.400 WE/h  
 = 27% der WE durch  
 Wasser geht