

Darstellung von Estern.

2. Bericht

(1. Bericht vom 17.11.1939. Zeichen: Ca/Ba)

30. Januar 1941.

Der erste Bericht gab eine zusammenfassende Darstellung unserer Versuche zur Veresterung aliphatischer einwertiger Alkohole mit den niederen Fettsäuren. Einen breiten Raum nahm das Studium der in Frage kommenden azeotropen Gemische ein. Es wurde gezeigt, dass die dort beschriebenen Ester kontinuierlich dargestellt werden können. An einigen Beispielen wurden die theoretischen Überlegungen an einer Laboratoriumsapparatur verwirklicht. Der Weg für die grosstechnische Gewinnung wurde angegeben. Letzterer konnte aber noch nicht völlig befriedigen, da der Dampfverbrauch einer solchen Anlage recht hoch sein würde. Der Gestehungspreis einer solchen Anlage würde durch die Aufstellung vieler Kolonnen und Nebenapparate höher, als wünschenswert.

In der Folgezeit wurde an dem Problem weitergearbeitet, um die oben aufgeführten Mängel zu umgehen und das Verfahren einfacher und billiger zu gestalten. Der vorliegende Bericht gibt die Ergebnisse dieser nunmehr abgeschlossenen Arbeit wieder.

Die Darstellung des 1.-Propylacetat wurde im ersten Bericht besonders ausführlich beschrieben und durch eingehende Laboratoriumsversuche belegt. Nach der Veresterung in einer Blase wurde am Kopf der ersten Kolonne das ternäre Gemisch Ester, Alkohol, Wasser abdestilliert. Die Aufarbeitung dieses ternären Gemisches zu Reinstoff war indes recht kompliziert. Die Rechnung zeigte, dass 100 kg eingesetztes Gemisch aus Alkohol und Säure mindestens 5-6 mal das gesamte Kolonnensystem passieren musste, um völlig in Ester und Wasser umgesetzt zu werden. Der grosse Dampf- und Kühlwasserverbrauch zum sechsmaligen Aufheizen und Kondensieren ist einleuchtend.

Es ist nun bekannt, dass die Veresterung gemäss dem Massenwirkungsgesetz dann quantitativ verläuft, wenn man einen der beiden Reaktionspartner im grossen Überschuss anwendet. Beschickt man z.B. eine Blase mit 100 Mol Säure und 1 Mol Alkohol, so entstehen praktisch quantitativ Ester und Wasser. Unterwirft man jetzt das Gemisch einer Destillation, so destilliert das binäre Gemisch Ester-Wasser ab. Die Aufarbeitung dieses binären Gemisches ist aber wesentlich einfacher, als die des Ternären. Das binäre Gemisch selbst scheidet sich in zwei Schichten, deren untere fast reines Wasser enthält und deren obere aus reinem Ester mit einigen Prozenten Wasser besteht. Die völlige Entwässerung ist an einer einzigen Kolonne durchführbar. Der Gedanke liegt nunmehr nahe, das geschilderte Verfahren dadurch kontinuierlich

zu gestalten, dass man zu einem grossen Säureüberschuss in der Blase langsam Alkohol zulaufen lässt und den entstehenden Ester und das Wasser als binäres Gemisch dauernd entfernt. Der Versuch aber zeigte, dass die Veresterung trotz Anwesenheit von Katalysator nicht so schnell verläuft, als dass kein Alkohol abdestillieren kann. Sobald aber der Alkohol in die Kolonne gelangt, bildet sich wieder das unerwünschte ternäre Gemisch.

Die oben geschilderte Idee der 100-prozentigen Umsetzung lässt sich aber dann verwirklichen lassen, wenn man der Reaktion genügend Zeit lässt und gleichzeitig dafür sorgt, dass kein Alkohol in die Kolonne gelangen kann. Dies kann so verwirklicht werden, dass man eine hinreichende Säuremenge mit wenig Alkohol kontinuierlich durch ein beheiztes Röhrensystem schiebt und dort für eine genügende Verweilzeit sorgt. Am Austritt des Systems erhält man nur noch Ester, Wasser und Säure. Aus diesem Gemisch kann das erwünschte Azeotrope Ester-Wasser abdestilliert werden. Zur Durchführung dieser Betriebsweise muss zunächst die Veresterungsgeschwindigkeit bestimmt werden und der erforderliche Säureüberschuss ermittelt werden.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten.

Die Reaktionskinetik der Veresterung wird durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt:

$$(1) \quad \frac{C_a \cdot C_B}{C_e \cdot C_w} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

In dieser Formel bedeuten:

$C_a \ C_B \ C_e \ C_w$ = die Konzentrationen von Alkohol, Säure, Ester und Wasser in Molen

$k_1 \ k_2$ = die Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung und der Verseifung

K = die Gleichgewichtskonstante.

Bei primären Alkoholen beträgt die Konstante K ungefähr 0,66. Bei sekundären Alkoholen dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit k_1 kleiner, sodass auch K kleiner wird. Die Konstante wurde für

1.-Propylacetat experimentell bestimmt, da in der Literatur keine brauchbaren Angaben zu finden waren.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol Alkohol mit 1 Mol Essigsäure unter Zusatz von etwas H_2SO_4 als Katalysator zwei Stunden lang verestert. Durch Titration der Säuren vor und nach der Veresterung wurde die umgesetzte Menge an Essigsäure ermittelt.

Einsatz: 0,96 Mole Alkohol
 0,97 " Säure
 0,15 " Wasser (aus den eingesetzten Säuren)
 Umsatz: 0,54 " Essigsäure und damit auch 0,54 Mole Alkohol.

In die Formel (1) eingesetzt ergibt dies:

$$\frac{(0,96 - 0,54)(0,97 - 0,54)}{(0,54 + 0,15) \cdot 0,54} = K = 0,465$$

Das Mittel aus mehreren Versuchen ergab für K einen Wert von 0,467.

Bestimmung der Veresterungszeit bei molaren Verhältnissen.

Alkohol und Säure wurden im molaren Verhältnis zusammengemischt. Als Katalysator diente wieder Schwefelsäure. Die Mischung wurde in der Kälte vorgenommen, um eine Reaktion so lange zu verhindern, bis eine Probe zur Bestimmung der Anfangskonzentration der Säuren entnommen war. Während der Veresterung wurden von Zeit zu Zeit kleine Proben entnommen, die rasch abgekühlt wurden, um die Reaktion einzufrieren. Die folgende Tabelle zeigt den Verbrauch an Essigsäure in % in Abhängigkeit von der Zeit.

Zeit Std.	Verbrauch %
1/10	23,6
1/4	48,7
1/2	54,8
2 1/2	54,9

Aus der Tabelle liest man ab, dass nach 1/2 Stunde die Veresterung praktisch beendet ist.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion, zu deren typischen Vertreter die Veresterung gehört, ist eine verwickelte Zeitfunktion folgender Gestalt:

$$(2) \quad k_2 = \frac{1}{t(c_S - c_A)} \ln \frac{(c_S - c_x) c_A}{(c_A - c_x) c_S}$$

in dieser Formel bedeuten:

- k_2 = Geschwindigkeitskonstante
- t = Reaktionsdauer in Stunden
- c_S = Konzentration der Säure
- c_A = Konzentration des Alkohols
- c_x = Konzentration des entstandenen Esters.

Bei molaren Verhältnissen vereinfacht sich die Formel (2) zu folgendem Ausdruck:

$$(3) \quad k_2 = \frac{1}{c_A \cdot t} \left\{ \frac{c_B}{c_A - c_x} - 1 \right\}$$

Bei molaren Verhältnissen ist der Wert für $t = 1/2$, wie experimentell bestimmt. c_x lässt sich aus Formel (1) berechnen unter Zugrundelegung des Wertes 0,467 für die Gleichgewichtskonstante K .

$$\frac{(1 - c_x)(1 - c_x)}{c_x^2} = 0,467 \quad c_x = 0,59 \text{ Mole.}$$

Setzt man die Werte für t und c_x in die Gleichung (3) ein, so erhält man für k_2 einen Wert von 2,88.

Bestimmung des Veresterungsgrades bei verschiedenen Verhältnissen von Säure : Alkohol und verschiedenen Zeiten.

In der Gleichung (2) ist nunmehr das k_2 bekannt. Setzt man für die

Konzentrationen C_B und C_A die gewünschten Werte ein, ebenfalls für die Zeit t , so lässt sich das jeweilige C_x berechnen.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der gefundenen Werte.

Säure : Alkohol

Zeit Min.	100 : 1	20 : 1	10 : 1
1/4	69,8	-	-
1/2	91,0	-	-
1	99,1	61,1	37,5
2	-	84,5	57,8
3	-	91,5	74,8
4	-	94,9	83,9
5	99,9	96,2	94,7
10	-	97,8	95,5

Die Zahlen geben den Grad der Veresterung in % an.

Gemäss den oben angestellten Überlegungen würde eine Veresterungsapparatur konstruiert, die in Abb. 1 dargestellt ist. Die Schlange 12 besteht aus einem 17/2 m langem Kupferrohr von etwa 6 mm lichter Weite und einem Inhalt von 300 ccm. Zur Beheizung ist die Schlange in einem Ölbad 13 befestigt. Das Kupfer ist gegen Essigsäure und Phosphorsäure für unsere Versuche hinreichend beständig. Solange noch Luft in der Apparatur ist, bilden sich Kupferphosphat- und Acetat. Später tritt die Salzbildung jedoch stark zurück. Die Versuchsdauer von zwei Monaten, in denen die Schlange dauernd mit Säure gefüllt war, hat das Kupfer überstanden. Es muss aber betont werden, dass Kupfer als Material für eine grössere Anlage unbrauchbar ist, da die Kupferschlange in zu schmoller Zeit zerstört sein würde. Die entstehenden Salze bilden einen unlöslichen Schlamm, der sich in der Apparatur absetzt und besonders leicht die Pumpe gefährdet.

Die Kolonne ist mit Raschigringen gefüllt, die in verschiedenen Höhen angebrachten Thermometer lassen eine genaue Kontrolle der Zonenbildung

innerhalb der Kolonne zu. Der Destillationsaufsatz ist nach Gesichtspunkten konstruiert, die schon im ersten Bericht mitgeteilt wurden (S.5), um eine einwandfreie Teilung des aus zwei Schichten bestehenden Destillats in Fertigprodukt und Rücklauf zu gewährleisten.

Die Anordnung der Pumpe, die völlig aus Glas besteht und damit korrosionsbeständig ist, wurde der "Chemischen Fabrik" 1930 S.223 entnommen. Der Kühler 6 soll verhindern, dass die heisse Säure innerhalb der Pumpe verdampft. Die Dämpfe aber verschmutzen das Quecksilber sehr rasch bis zur Unbrauchbarkeit. Das Ventil 15 soll ein zurücksteigen des Alkohols, der vom Behälter 10 kommt in den Kolben verhindern. Dies kann dann sehr leicht eintreten, wenn die Ventile der Pumpe einmal vorübergehend aussetzen.

Der Kolben 1, Pumpe P, Schlange 12 und die dazugehörigen Leitungen werden mit 1 kg Säure unter Zusatz von 35 g Phosphorsäure (85 %-ig) als Katalysator beschickt. Bei diesem Ansatz ist der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt.

Das Ölbad wird auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Pumpe ange stellt und der Kolben so stark beheizt, dass die Säuredämpfe etwa bis zu $\frac{3}{4}$ Höhe der Kolonne gelangen. Die heisse Säure läuft so auf dem Wege -- Kolben -- Pumpe -- Rohrschlange -- Unterteil der Kolonne -- Kolben dauernd um. Die Umlaufgeschwindigkeit lässt sich am Hahn 16 regulieren. (etwa 10 Minuten) Das Gefäss 10 wird mit einer Mischung von Alkohol und Säure im molaren Verhältnis gefüllt. Dieses Gemisch wird tropfenweise (etwa 15 Tropfen / Minute) in die kreisende Säure gegeben. Bei dem grossen Säureüberschuss hat der Alkohol hinreichend Zeit sich zu verestern. Das Gemisch von Ester und Wasser tritt zusammen mit der unlaufenden Säure bei 2 in die Kolonne ein. Im unteren Teil der Kolonne werden Ester und Wasser aus der Säure entfernt (Abtreibekolonne). Im oberen Teil der Kolonne scheidet sich die mitgerissene Essigsäure von dem azeotropen Gemisch, sodass am Kopf der Kolonne ein praktisch säurefreies Destillat erscheint. Es ist ersichtlich, dass die Konzentration der unlaufenden Säure bei dieser Arbeitsweise erhalten bleibt, sodass von dem Eintritt in die Pumpe immer genügend Säureüberschuss zur Veresterung zur Verfügung steht. Im unteren Teil der Kolonne müssen der gesamte Ester und das Wasser abgetrieben werden, da sie sonst wieder in die Schlange geraten und dort das Veresterungsgleichgewicht ungünstig verschieben.

Der Abzug an fertigem Destillat muss sich der Zuflussgeschwindigkeit von 10 her anpassen. Im übrigen lässt sich der Abzug einigermaßen genau nach den Temperaturen in der Kolonne steuern.

Bei der Veresterung entstehen Ester und Wasser im molaren Verhältnis. Die binären Azeotropen Ester-Wasser haben aber eine davon abweichende Zusammensetzung. Ist z.B. im Azeotropen Gemisch auf einem Mol Ester mehr als ein Mol Wasser vorhanden, tritt in der Kolonne bald Wassermangel ein. Der Ester wird nicht mehr völlig ausgetragen und gelangt wieder in die Blase zurück. Es ist also erforderlich, der Kolonne noch zusätzlich Wasser zuzuführen, um den gesamten Ester herauszutragen. Dieser Zusatz geschieht an der Laboratoriumskolonne aus dem Gefäß II über den Rücklauf. Bei einer technischen Kolonne wird man den Zusatz durch einen Syphon etwa in der Mitte der Kolonne, ein wenig über den Einspeisestutzen, vornehmen. Als Wasserzusatz kann natürlich ein Teil der anfallenden unteren Schicht verwandt werden. Dies ist bei unseren Laboratoriumsversuchen auch geschehen. Enthält das Azeotrope Ester-Wasser mehr Ester, so treten analog umgekehrten Verhältnisse auf.

1. Versuchsbeispiel. Darstellung von i.-Propylacetat.

Füllung von Kolben und Rohrschlange: 1000 g Eisessig, 35 g H_3PO_4 (85%lg) zulaufendes Gemisch (Alkohol : Säure = 1 Mol : Mol) = 770 ccm

Dauer des Versuches: 37 Stunden

Einspeisegeschwindigkeit: 20 ccm/h

mittlere Temperaturen während des Versuches (unkorrigiert)

Thermometer	Bezeichnung	t°
1	Ölbad	110
2	unterhalb Einlaufstutzen	110
3	oberhalb Einlaufstutzen	83
4		77
5	Kopftemperatur	76,5

Destilliertes binäres Gemisch Ester-Wasser 520 ccm

Analyse der oberen Schicht des Destillats:

87 % Ester 5 % Alkohol 8 % Wasser

Analyse der unteren Schicht des Destillats:

97 % Wasser

3 % Ester

Die einzelnen Versuchsdaten sind aus der obigen Übersicht zu ersehen. Die geringe Ausbeute an Destillat des eingefüllten Gemisch gegenüber liegt daran, dass einmal durch einen Bruch der Apparatur ein Teil verloren ging, zum anderen, dass bei Beendigung des Versuchs noch ein Teil des Esters in der Kolonne verblieben ist.

Das hindere Gemisch 1.-Propylacetat-Wasser enthält weniger Wasser, als es dem molaren Verhältnis entspricht. Nach den bereits aufgeführten Überlegungen ist es daher notwendig, gelegentlich einen Teil des Esters in die Kolonne zurückzugeben. Dies geschah jedesmal beim Ansteigen der Temperatur am Thermometer Nr. 4 in Portionen von etwa 15 ccm.

Ein Gehalt von 5 % Alkohol im Destillat liess sich trotz sorgfältigster Arbeit nicht vermeiden. Der Wassergehalt der oberen Schicht im reinen hindern System beträgt 6 %. Da der Alkohol aber die Rolle eines Lösungvermittlers übernimmt, ist der gefundene Wert von 8 % Wasser verständlich. Das nach den früheren Methode (siehe Bericht I) erhaltene ternäre Gemisch hat eine Zusammensetzung von 77 % Ester, 15 % Alkohol und 8 % Wasser in der oberen Schicht. Der jetzige Wert stellt also schon einen Fortschritt dar.

Zur Entfernung der 5 Teile Alkohol als ternäres Gemisch würde man immer noch 36 Teile Ester abdestillieren müssen. Nun wurden aber einzelne Stichproben gefunden, die genau dem hindern Gemisch Ester-Wasser in ihrer Zusammensetzung entsprachen. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Methode im Prinzip richtig ist und auch die der Theorie entsprechende Leistung aufweist. Es ist aber bei der kleinen Apparatur unmöglich, einen regelmässigen Gang zu unterhalten. Die vorgekommenen Unregelmässigkeiten drückten die teilweise guten Ergebnisse zu einem weniger günstigen Gesamtergebnis herab. Besonders die Rückführung des Esters in die Kolonne zum Herausströmen des gesamten Wassers brachte grosse Unregelmässigkeiten mit sich. Es ist anzunehmen, dass derartige Unregelmässigkeiten sich bei einer grösseren Apparatur leicht vermeiden lassen.

2. Versuchsbeispiel.

Darstellung von sec.-Butylacetat.

Füllung von Kolben und Rohrschlange 1000 ccm Eisessig + 35 g H_3PO_4 (85 %ig).

Zulaufendes Gemisch (Alkohol : Säure = 1 Mol : 1 Mol) 804 g

Dauer des Versuchs: 43,5 Stunden

Einspeisegeschwindigkeit: 21 ccm / h

mittlere Temperaturen während des Versuchs (unkorrigiert)

Thermometer	Bezeichnung	t°
1	Ölbad	115
2	unterhalb Einlaufstutzen	108
3	oberhalb Einlaufstutzen	93
4		88
5	Kopf Temperatur	87

destilliertes binäres Gemisch Ester Wasser 630 ccm

Analyse der oberen Schicht des Destillats:

93,4 % Ester 4,8 % Alkohol 1,8 % Wasser

Analyse der unteren Schicht des Destillats:

99,0 % Wasser 1,0 % Ester

Für diesen Versuch gibt das unter "Darstellung von i.-Propylacetat" gesagte analog.

Die anderen im 1. Bericht aufgeführten Ester lassen sich nicht diesem Verfahren ebenfalls herstellen. Bei den höheren Estern sind keine ternären Gemische bekannt. Dafür müssen aber die binären Gemische Ester-Alkohol oder Alkohol-Wasser überbrückt werden.

Die beiden Versuchsbeispiele zeigten nicht den vollen Erfolg, der angestellten Überlegungen und Berechnungen. Es wurde aber schon betont, dass die Ursachen nicht prinzipieller Natur zu sein scheinen,

sondern dass die Ursachen in der Unvollkommenheit der Apparatur zu suchen sein dürften. Besonders die Dosisierung der kleinen Mengen ist für eine kontinuierliche Arbeitsweise un möglich.

Es wäre daher angebracht, eine entsprechende Apparatur im halb-technischen Maßstab zu bauen, bevor man den Schritt zur technischen Auswertung tut.

Hauptlabor 30/1. 41.

Gertrude Raupen

Für unsere Arbeiten über die Veresterung haben wir die folgenden Patentschriften genau durchgearbeitet:

A.F. 1 421 604 angemeldet: 5. April 1921
Anmelderin: U.S. Industrial Alcohol Co.

Zum Entwässern des ternären Gemisches Alkohol, Ester, Wasser wird ein Hilfslösungsmittel, z.B. Benzol, Toluol, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

F.P. 594 530 angemeldet: 24. Mai 1924
Anmelderin: Societe Ricard, Allenet et C^{ie}.

Die Ester werden in verschiedenen Gruppen eingeteilt, deren Fabrikation jeweils etwas verschieden ist. Wichtig ist, dass nach jeder der angezogenen Methoden ein binäres Gemisch Ester-Wasser abdestilliert.

F.P. 234 458 angemeldet: 29. April 1926

Inhaltsgleich dem obigen F.P.

D.R.P. 552 898 angemeldet: 18. Mai 1930.
Anmelderin: Commercial Solvents Corporation
in Terre-Haute. U.S.A.

Das Wesentliche an diesem Patent ist die Gewinnung von Ester aus verdünnten Säuren.

D.R.P. 639 612 angemeldet: 17. Mai 1931.
Anmelderin: Usines de Melle, France.
Zusatzpatent zu obigem D.R.P.

A.P. 2 147 341 angemeldet: 16. September 1930.
Anmelder: Josef F. Harrington.

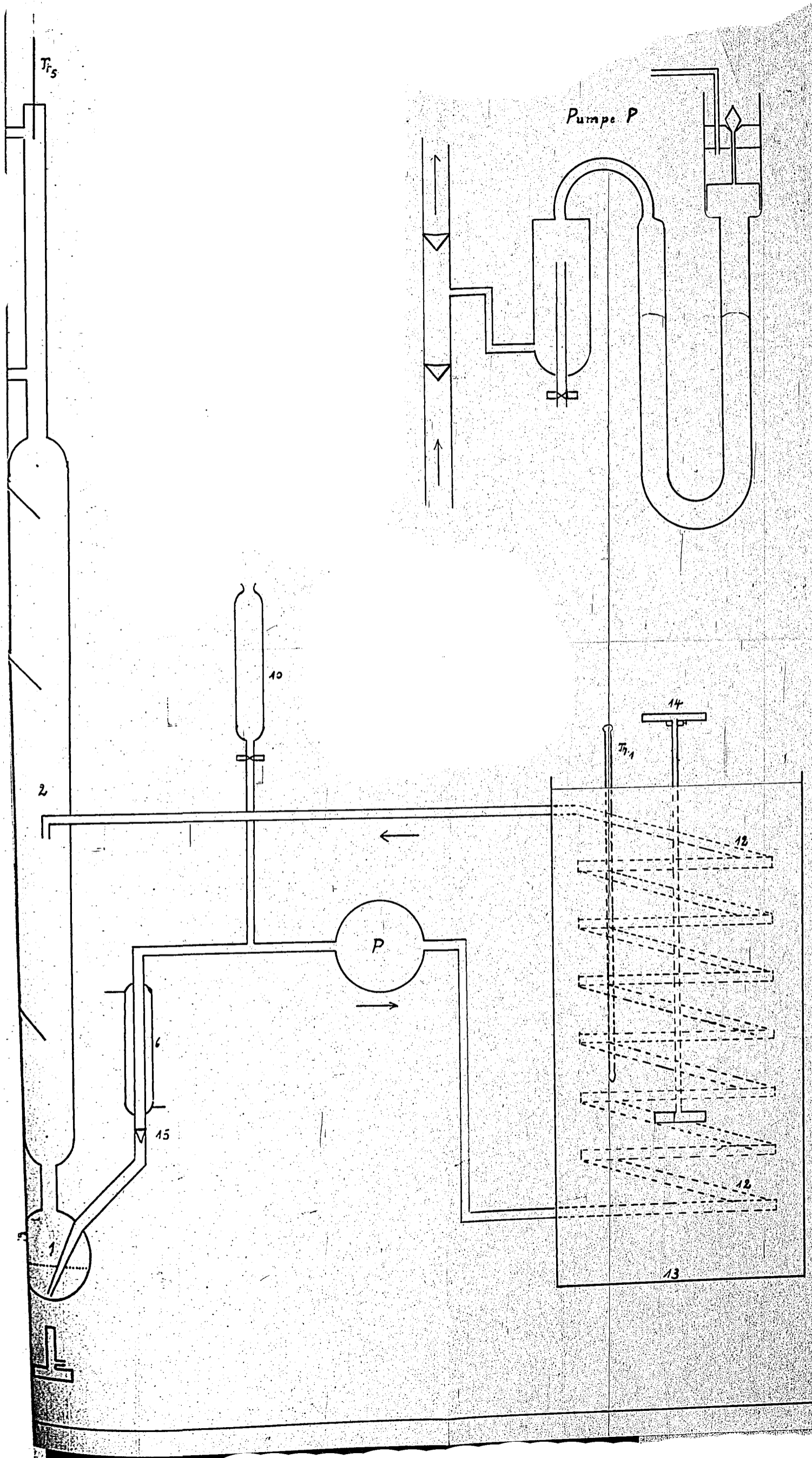
Die Ansprüche beziehen sich in der Hauptsache auf die Art und Menge des Katalysators und auf die Aufarbeitung des ternären Gemisches Ester, Alkohol, Wasser.

A.P. 2 208 769 angemeldet: 15. November 1935.
Anmelderin: Die Pont de Nemours Co.

Veresterung durch Anwendung eines Säureüberschusses
(20-40%) und abdestillieren des binären Gemisches
Ester u. Wasser.

A.P. 2 208 770 angemeldet: 15. November 1935.
Anmelderin: Die Pont de Nemours Co.

Inhaltsgleich mit obigem A.P. Nur die Ansprüche
sind etwas erweitert.



2290A

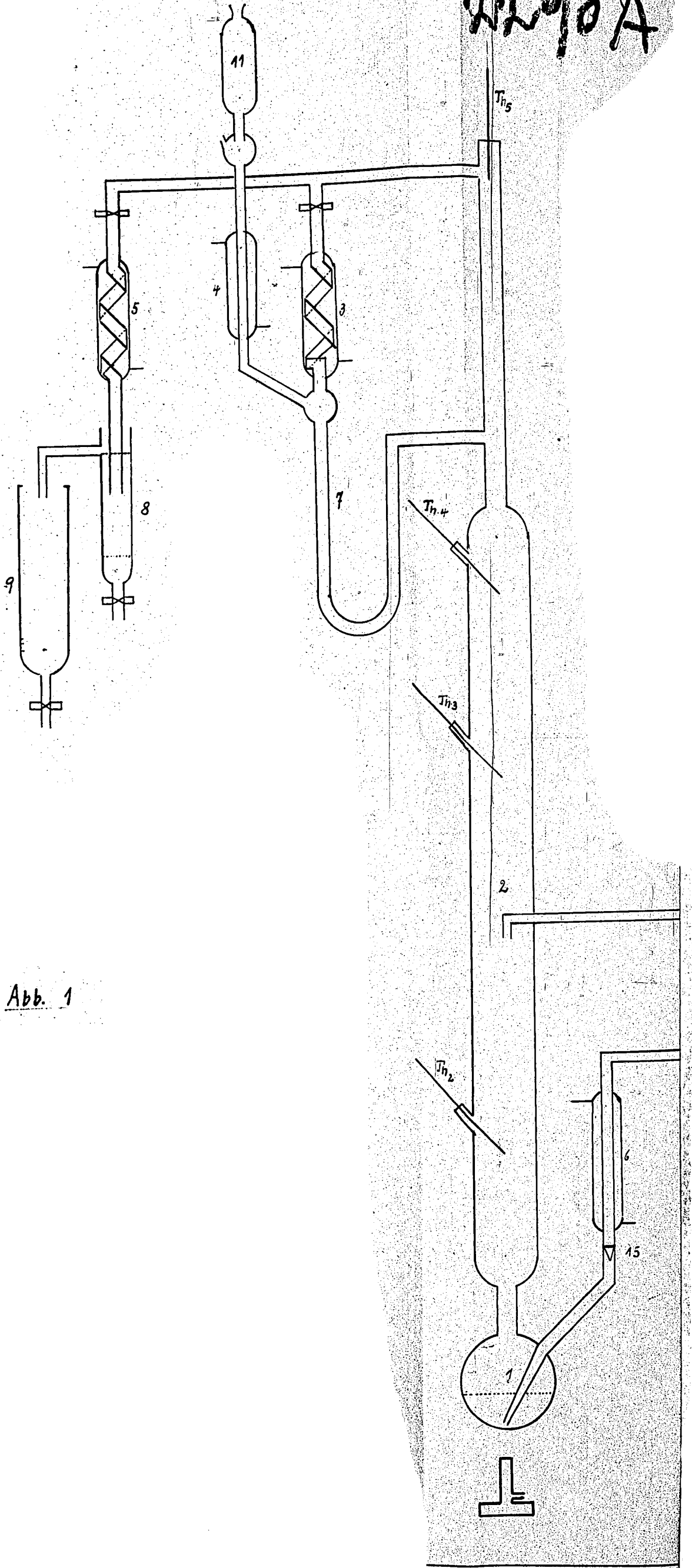


Abb. 1