



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.XI.1966 (P 117 624)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XII.1968

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 54/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin, Bogusław Hoffmann
Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania kwasu sorbowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu sorbowego.

Znana jest metoda wytwarzania kwasu sorbowego przez reakcję ketenu z aldehydem krotonowym w obecności odpowiednich katalizatorów. Produktem tej reakcji jest oleista substancja o wysokiej temperaturze wrzenia, nie posiadająca wolnej grupy kwasowej i nie reagująca ze słabymi zasadami, znana pod nazwą polilaktonu lub poliestru. W stężonym ługu sodowym lub potasowym polilakton rozpuszcza się z jednoczesnym przegrupowaniem, tworząc roztwór soli kwasu sorbowego.

Podobnie podczas kilku lub kilkunastogodzinnego ogrzewania z silnymi kwasami następuje przegrupowanie i stopniowo tworzy się wolny kwas sorbowy.

Podczas tych przegrupowań zachodzą jednocześnie reakcje uboczne, które powodują spadek wydajności oraz zanieczyszczenie otrzymanego kwasu sorbowego.

Powstający w obecności stężonych ługów sorbian sodu lub potasu ulega bardzo szybko utlenianiu i jednocześnie polimeryzacji. Z tego powodu przy stosowaniu znanych metod wytwarzania uzyskuje się przeciętnie 50—60% wydajności kwasu sorbowego, przy czym powstające produkty uboczne powodują zmianę zapachu, smaku i barwy oraz obniżenie temperatury topnienia kwasu

2

sorbowego, co powoduje konieczność dodatkowego oczyszczania.

W przypadku przegrupowania przez długotrwałe ogrzewanie z silnymi kwasami zachodzą równocześnie uboczne procesy polimeryzacji, powodując powstawanie substancji o wyglądzie smółek lub żywic, a nawet typowych mas plastycznych. Z drugiej strony zdarza się również niezupełne przegrupowanie, w produkcie może znajdować się nieprzereagowany polilakton. Bardzo trudno jest ustalić właściwy przebieg reakcji, z tego też powodu mimo pozornie identycznego sposobu postępowania, wydajności silnie się wahają z nieuchwytnych przyczyn.

Przedmiotem wynalazku jest uproszczony i łatwy do wykonania sposób przeprowadzenia polilaktonu w kwas sorbowy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że polilakton, ewentualnie jego roztwór lub otrzymaną w wyniku reakcji aldehydu krotonowego z ketenem mieszaninę poreakcyjną zawierającą polilakton ogrzewa się szybko do temperatury powyżej 100°C i wlewa do roztworu kwasu solnego, ewentualnie miesza jeszcze przez pewien czas i pozostawia produkt do ostygnięcia i ewentualnego skrzepnięcia.

Cechą charakterystyczną sposobu wykonania według wynalazku jest nie tylko łatwość i prostota wykonania, ale przede wszystkim to, że otrzymuje się kwas sorbowy z wysoką wydajno-

ścią i pozbawiony omówionych wyżej zanieczyszczeń.

Produkt przegrupowania otrzymany w ten sposób nie zawiera zupełnie żadnych dostrzegalnych ilości smółek, żywic lub innych polimerów, ani też nieprzereagowanego polilaktonu. Praktycznie można przyjąć, że w wyniku tak prowadzonej reakcji powstaje wyłącznie kwas sorbowy.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku istotne znaczenie ma szybkie ogrzanie polilaktonu i przeprowadzenie operacji w ten sposób, żeby pozostawał on jak najkrócej w wysokiej temperaturze. Najlepiej połączyć to od razu z oddestylowaniem nadmiaru nieprzereagowanego aldehydu krotonowego i ewentualnie innych rozpuszczalników. Przy końcu destylacji należy szybko podnieść temperaturę i następnie zawartość naczynia wlać do kwasu solnego.

W zasadzie do przegrupowania wystarcza równa lub nawet nieco mniejsza wagowo ilość kwasu solnego, oczywiście jednak można też stosować ilości większe. Można stosować kwas solny stężony czysty, technicznych oraz o mniejszych stężeniach. Poniżej około 20% HCl przegrupowanie nie przebiega całkowicie, jakkolwiek zostaje zapoczątkowane przy zastosowaniu kwasu o stężeniu poniżej 15%.

Optymalna temperatura dolewanego polilaktonu wynosi 140–160°C, jednak można też wykonać przegrupowanie, dolewając lakton o niższej temperaturze, na przykład 120°C, a nawet 110°C lub jeszcze nieco niższej, zwłaszcza jeżeli stosuje się równocześnie kwas solny nieco podgrzany na przykład do temperatury 40–50°C. Natomiast podgrzewanie do temperatury wyższej, zwłaszcza ponad 170°C, prowadzi z reguły do powstawania polimeru.

Warunkiem uzyskania dobrego rezultatu przy zastoscwaniu sposobu według wynalazku jest to, że polilakton powinien być podgrzewany możliwie krótko i do niezbyt wysokich temperatur, przy czym warunek ten powinien być także przestrzegany podczas oddestylowania nadmiaru nieprzereagowanego aldehydu i rozpuszczalników. Z tego względu należy stosować albo destylację próżniową, albo możliwie szybką destylację bez próżni, która powinna być zakończona natychmiast po osiągnięciu temperatury 150°C. Normalnie w tak oddestylowanym produkcie pozostaje pewna ilość kwasu octowego, który wytwarza się z ketenu. Stwierdzono, że zawartość 10–15%, a nawet więcej kwasu octowego w laktonie nie tylko nie przeszkadza podczas przegrupowania, ale jest nawet

bardzo korzystne, gdyż ułatwia przenikanie HCl w zawiesinie niemieszających się płynów.

Przykład I. Do 500 g aldehydu krotonowego wobec katalizatora cynkowego wprowadza się 2 mole gazowego ketenu. Roztwór zlewa się z nadmiaru katalizatora i oddestylowuje nadmiar nieprzereagowanego aldehydu krotonowego i ewentualnie innych rozpuszczalników możliwie szybko, przy użyciu dwóch termometrów, w tym jednego zanurzonego stale w płynie.

Po osiągnięciu temperatury 150°C na termometrze zanurzonym, destylację przerywa się i przelewa raptownie zawartość kolby do równej objętościowo ilości 20%-wego kwasu solnego, mieszając w czasie wlewania i jeszcze potem przez około 5 minut. Mieszaninę pozostawia się do ostudzenia i odsącza, przemijając ewentualnie zimną wodą. Surowy kwas sorbowy oczyszcza się przez przekrystalizowanie z wrzącej wody w znany sposób. Otrzymuje się prawie dokładnie teoretyczną ilość około 200 g surowego kwasu sorbowego i około 130–150 g czystego kwasu po krystalizacji.

Przykład II. Do 10 kg aldehydu krotonowego wprowadza się ogółem około 3 kg ketenu w obecności katalizatora cynkowego. Po csadzeniu się katalizatora, roztwór zlewa się i oddestylowuje nadmiar nieprzereagowanego aldehydu krotonowego i ewentualnie nieco innych substancji pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały polilakton w ilości około 7,5 kg przenosi się do otwartego naczynia i ogrzewa szybko, na przykład bezpośrednim płomieniem, do temperatury 140°C, po czym szybko przelewa do 10 litrów około 25%-wego technicznego HCl, podgrzanego do temperatury 40°C i miesza się przez 5–10 minut. Po ostudzeniu odsącza się wydzielony surowy kwas sorbowy i przekrystalizowuje w znany sposób z wody. Otrzymuje się 7,5 kg surowego kwasu sorbowego i około 5–5,5 kg czystego kwasu po krystalizacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu sorbowego przez reakcję aldehydu krotonowego z ketenem i przegrupowanie powstałego polilaktonu za pomocą kwasu solnego, **zuamienny tym**, że polilakton po oddestylowaniu substancji lotnych, głównie nieprzereagowanego aldehydu, ogrzewa się szybko do temperatury ponad 100°C, najkorzystniej 140–160°C i wlewa do co najmniej 15 procentowego kwasu solnego, korzystnie przy zachowaniu stosunku wagowego polilaktonu do kwasu około 1:1 (do 1:2), krótko miesza i pozostawia do ostudzenia, po czym odsącza wydzielony produkt.