

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56 330

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.XI.1966 (P 117 179)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1968

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 54/10

UKD

Twórca wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania kwasu sorbowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu sorbowego.

Znane są różne sposoby wytwarzania kwasu sorbowego, na przykład na drodze utleniania aldehydu sorbowego, utleniania ketonu metylosorbowego, kondensacji aldehydu krotonowego z kwasem malonowym (metoda Döbnera), lub na drodze reakcji aldehydu krotonowego z estrem bromooctowym i cynkiem i następnego zmydlenia powstałego estru (reakcja Reformackiego) itd. Metody te są jednak kosztowne, a wydajność na ogół niezadowalająca.

Obok utleniania aldehydu sorbowego wobec katalizatora srebrowego, największe znaczenie przemysłowe ma sposób wytwarzania kwasu sorbowego przez reakcję aldehydu krotonowego z ketenem. Produktem reakcji w tym przypadku jest lakton lub raczej mieszanina wielolaktonów (tak zwanych poliestrów) kwasu sorbowego, które następnie przegrupowuje się przez działanie silnych zasad lub kwasów na kwas sorbowy.

Reakcja samych czystych składników — aldehydu krotonowego i ketenu przebiega z tak małą szybkością, że praktycznie jest w ogóle niezauważalna. Realny przebieg reakcji następuje dopiero przy zastosowaniu odpowiednich katalizatorów.

Dotychczas stosowano dwie grupy katalizatorów, z których jednak każda wykazuje pewne wady.

Katalizatory kwaśne, na przykład trójfluorek boru, dodaje się do dokładnie obliczonej ilości reagen-

2

tów w obojętnym rozpuszczalniku. Nadmiar każdego ze składników jest szkodliwy, gdyż katalizator powoduje polimeryzację aldehydu krotonowego lub reakcje wtórne. W obu przypadkach powstają trudne do oddzielenia żywicowate produkty uboczne. Oprócz tego także oczyszczenie produktu od pozostałego katalizatora następuje duże trudności. Katalizatory te są też trudno dostępne i drogie, a sposób prowadzenia reakcji niedogodny.

Katalizatory typu soli słabych kwasów, zwłaszcza sole metali II—VIII podgrupy układu okresowego i kwasów organicznych jak na przykład octan cynku stosuje się zazwyczaj w ten sposób, że w mieszaninie aldehydu krotonowego i ewentualnie rozpuszczalnika rozpuszcza się odpowiedni katalizator i doprowadza w sposób ciągły gazowy keten. Sposób taki nie powoduje w zasadzie polimeryzacji aldehydu krotonowego. Katalizatory te działają na ogół znacznie słabiej, przy czym przebieg reakcji jest znacznie wolniejszy niż przy użyciu katalizatorów kwaśnych, jednak główną trudnością jest zabezpieczenie dobrego wykorzystania wprowadzonego gazowego ketenu. Oprócz tego i te katalizatory powodują tworzenie się pewnej ilości produktów ubocznych, które uparczywie towarzyszą kwasowi sorbowemu, obniżając jego temperaturę topnienia, przy czym oddzielenie tych substancji jest trudne. Ponadto produkt reakcji zawiera rozpuszczone katalizatory i trzeba go od nich oczyścić.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku

lazu nie ma wad dotychczas znanych katalizatorów.

Według wynalazku wytwarza się kwas sorbowy przez reakcję aldehydu krotonowego i ketenu wobec nowego katalizatora, którym jest metaliczny cynk. Stwierdzono, że metaliczny cynk nawet w postaci blachy, granulek, rurek itp. zapoczątkowuje wyraźnie przebieg reakcji. Zwłaszcza jednak pył cynkowy okazał się nadzwyczaj aktywnym katalizatorem, przy czym powoduje on intensywne pochłanianie ketenu i gwałtowny przebieg kondensacji połączony z tak znacznym wydzielaniem się ciepła, że zwłaszcza przy większych szarżach konieczne jest nawet zainstalowanie specjalnego chłodzenia. Poza tym katalizator ten jest bardzo tani i łatwo dostępny oraz wygodny w stosowaniu.

Katalizator ten wymaga mieszania podczas prowadzenia reakcji. Przerwanie mieszania powoduje szybkie zahamowanie reakcji z powodu osadzenia się katalizatora.

Wprowadzony katalizator można bardzo łatwo, praktycznie ilościowo oddzielić przez osadzenie na dnie naczynia i dekantację. Nie stwierdzono przy tym żadnego dostrzegalnego zużycia, zaś produkt reakcji nie zawiera żadnych wykrywalnych ilości metalu. W zasadzie ten sam katalizator można stosować kilka razy, jednak jego aktywność stopniowo maleje i dlatego dogodniej jest stosować zawsze świeży pył cynkowy do każdej szarży.

Przy użyciu świeżego pyłu cynkowego, intensywny przebieg reakcji obserwuje się już przy dodaniu poniżej 0,1% katalizatora. Można również stosować bardzo duże ilości katalizatora, ponieważ jego oddzielanie jest bardzo proste. Najkorzystniejsze jest stosowanie katalizatora w granicach od 0,5—2%.

Przykład I. Do 140 g aldehydu krotonowego umieszczonego w kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się gazowy keten przez rurkę szklaną z końcówką ze szkła porowatego. Reakcja nie przebiega. Natomiast przy użyciu rurki z blachy ocynkowanej zakończonej ocynkowanym siłkiem zachodzi reakcja połączona z rozgrza-

niem się zawartości kolby i pochłanianiem wprowadzonego ketenu. Po doprowadzeniu około 45 g ketenu, zawartość kolby przenosi się do naczynia destylacyjnego i oddestylowuje około 70 g nieprereagowanego aldehydu krotonowego. Pozostaje około 110 g polilaktonu, z którego na drodze hydrolizy alkalicznej i następnego zakwaszenia otrzymuje się 70 g surowego kwasu sorbowego o zawartości około 88%. Tak otrzymany kwas sorbowy oczyszcza się następnie przez krystalizację z wrzącej wody z 5 g dodatku węgla aktywnego otrzymując zupełnie czysty, bezbarwny produkt o właściwym smaku i zapachu.

Przy wielokrotnym użyciu tego samego katalizatora nie stwierdza się żadnej różnicy na wadze użytego elementu ocynkowanego.

Przykład II. Do 15 kg aldehydu krotonowego, umieszczonego w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną oraz dodatkowe chłodzenie płaszczem, wsypuje się 100 g pyłu cynkowego i doprowadza gazowy keten. Reakcja rozpoczyna się w sposób wyraźny po uruchomieniu mieszadła. Temperaturę utrzymuje się maksymalnie do 45°C zaś reakcję kończy po wprowadzeniu około 5 kg ketenu. Niezużyty aldehyd krotonowy oddestylowuje się otrzymując około 12 kg polilaktonu. Przegrupowanie polilaktonu prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie I uzyskując wydajność 8,6 kg około 85% kwasu sorbowego, który następnie oczyszcza się przez przekrystalizowanie z wrzącej wody, z dodatkiem węgla aktywnego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu sorbowego przez kondensację aldehydu krotonowego i ketenu, w obecności katalizatora i następne przegrupowanie otrzymanego produktu **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się wobec katalizatora w postaci cynku metalicznego, zwłaszcza pyłu cynkowego, korzystnie w ilości 0,5—2%, po czym otrzymany produkt poddaje się przegrupowaniu w znany sposób.