

URZĄD PATENTOWY



CO7c 47/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 1897.

Kl. 12 o 7.

Elektrizitätswerk Lonza
(Gampel, Szwajcaria).**Sposób wyrobu metaldehydu.**

Zgłoszono 19 lipca 1922 r.

Udzielono 17 kwietnia 1925 r.

Pierwszeństwo: 15 lutego 1922 r. dla zastrz. 1; 24 lutego 1922 r. dla zastrz. 2;
26 kwietnia 1922 r. dla zastrz. 3; 20 maja 1922 r. dla zastrz. 4 (Szwajcaria).

Metaldehyd powstaje przy traktowaniu aldehydu octowego w temperaturze poniżej 10°C , najlepiej przy 0°C zapomocą odpowiednich katalizatorów. Literatura (np. Beilsteina: Handbuch der organischen Chemie III Auflage t. 1. str. 917) podaje w tym celu kwasy albo chlorek wapnia w bryłach. Kwasy są jednak jednocześnie katalizatorami przy powstawaniu paraldehydu. Pod ich wpływem z aldehydu octowego powstaje przede wszystkim paraldehyd, a obok niego niewielkie ilości metaldehydu. Czysty chlorek wapnia wydaje również bardzo niewielkie ilości metaldehydu.

Doświadczenie wskazuje, że metaldehydy powstają pod działaniem wolnych chlorowców. Ilość metaldehydów zależy od ilości wolnych kwasów.

Ostateczna równowaga pomiędzy trzema związkami polimerycznymi, a mianowicie: aldehydem octowym, paraldehydem i metaldehydem leży nawet przy niskich temperaturach o tyle na stronie paraldehydu, że ostateczny płyn zawiera 90% paraldehydu wraz z aldehydem octowym z niewielką domieszką metaldehydu, jaką płyn ten utrzymać w roztworze jest zdolny. Jedynie podczas bardzo krótkiego czasu w stosunku do okresu trwania reakcji ilość powstającego metaldehydu przewyższa tę jego ilość, jaka się w mieszaninie może rozpuścić i wówczas metaldehyd wydziela się w postaci osadu, który po pewnym czasie znika. Czas ten należy wyzyskać, aby oddzielić osad od płynu czyli wydzielić go z masy katalizatora. I w ta-

kich jednak warunkach, o ile wiadomo, udało się uzyskać nie więcej nad 0,8 g metaldehydu ze 100 g aldehydu octowego. Nie wystarcza to w zastosowaniu do produkcji przemysłowej.

Chodziło przeto o wynalezienie katalizatorów przyspieszających powstawanie metaldehydu w porównaniu do paraldehydu i to w większym stopniu od znanych dotychczas katalizatorów, zwłaszcza zaś kwasów.

Stwierdzono, że związki bromowe metali alkalicznych, szczególnie zaś związki litu oraz metali ziem alkalicznych, jak np. wapnia, posiadają ową własność. Zapomocą bromku wapnia udało się wydzielić w postaci osadu 6% i więcej metaldehydu. Niektóre chlorki jak np. chlorek tytanu dał znacznie lepsze wyniki od kwasów, np. od kwasu siarczanego.

Kataliza zapomocą soli chlorowcowych przebiega jednak bardzo nierównomiernie. Zdarza się, że reakcja zaczyna się dopiero po upływie większej ilości godzin lub dni, następnie zaś zachodzi tak gwałtownie, że wytwarzające się przytem ciepło nie może być z dostatecznym pośpiechem odprowadzone. Temperatura wzrasta i powstaje obawa wybuchu, a nawet w razie jej usunięcia wydajność reakcji opada nieraz do zera.

Te nieprawidłowości ustają, jeżeli do płynu oprócz np. bromku litu dodać pewną ilość kwasu np. kwasu bromowodorowego lub solnego. Dodatek ten pobudza do pewnego stopnia bromek w ten sposób, że własność wytwarzania metaldehydu góruje nad powstającym pod wpływem kwasu paraldehydem. Bromek działa przytem znacznie prędzej. Podobne wyniki osiągnąć można zapomocą domieszki kwaśnych soli, albo takich soli, które po rozpuszczeniu w aldehydzie octowym albo w paraldehydzie wskutek aldehydozy odznaczają się reakcją kwasową. Mowa tu o chlorku żelaza,

glinu oraz chlorowcowych związkach siarki lub antymonu.

Łatwo było przez porównanie dojść do przeświadczenia, że i chlorek wapnia, znany w literaturze jako katalizator, który jednak ze względu na małą wydajność metaldehydu nie posiada znaczenia technicznego, działać będzie znacznie skuteczniej, jeżeli uda się usunąć przyczyny hamujące reakcję, które w tym wypadku grają jeszcze ważniejszą rolę niż przy bromkach. Okazało się przytem nadspodziewanie, że i tutaj przez dodanie niewielkiej ilości kwasu można było znacznie podnieść własność wytwarzania metaldehydu zapomocą wymienionego katalizatora. Tak samo ma się rzecz z innymi chlorowcowymi związkami metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

Wiele z nich posiada wybitne zdolności katalityczne. Przyspieszają one wydzielanie się metaldehydu tak energicznie, że granice przesycania roztworu zostają rychło przekroczone i metaldehyd wypada w postaci obfitego osadu, który może być oddzielony od masy płynu. Właściwości te przejawiają się jednak jedynie po dodaniu pewnej nieznacznej ilości kwasu.

Najlepsze wyniki otrzymać można przy temperaturach niższych od 10° C.

Przykład. Oziębiony do 0° C aldehyd octowy zmieszany zostaje z kilkoma setnemi procentu katalizatora. Wkrótce powstaje krystaliczny osad, złożony z metaldehydu. Po odcedzeniu osadu, przyczem płyn, złożony przeważnie z paraldehydu, może być pod wpływem katalizatorów i przy wyższej temperaturze znowu przetworzony na aldehyd octowy.

W takich samych warunkach, o ile stosować czysty chlorek wapnia, nie otrzyma się metaldehydu wcale; z domieszką kwasu siarkowego wydajność wyniesie 1,5 do 1,8%, z domieszką bromku wapnia — 4—5%, przy bromku wapnia z domieszką

kwasu bromowodorowego — 8,4%, przy chlorku wapnia z domieszką kwasu solnego — 6%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania metaldehydu znamienny tem, że na aldehyd octowy działa się bromkami ziem alkalicznych w małej ilości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na aldehyd octowy działa się małemi ilościami związków chlorowcowych ziem alkalicznych łącznie z kwasami.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na aldehyd octowy działa się

małemi ilościami związków chlorowcowych magnezu, litu, metali ziem rzadkich i tytanu łącznie z kwasami.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na aldehyd octowy działa się małemi ilościami związków chlorowcowych metali alkalicznych, ziem alkalicznych, metali ziemnych i tytanu łącznie z kwaśnymi solami lub związkami, które, rozpuszczone w aldehydzie octowym lub paraldehydzie, posiadają kwaśny odczyn.

Elektrizitätswerk Lonza.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.