



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09. IX. 1965 (P 110 806)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. I. 1968

Kl. 12 a, 8

MKP C 07 c

47/54

UKD

Współtwórcy wynalazku: Narcyz Włodarczyk, Edward Kozłowski, Jerzy Obara, Witold Bandała, Romuald Nakonieczny, Zdzisław Werstak

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „BENZYL”, Skarżysko-Kamienna (Polska)

Sposób odzyskiwania aldehydu benzoowego z pozostałości poreakcyjnej w procesie wytwarzania aldehydu benzoowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania aldehydu benzoowego z pozostałości poreakcyjnej w procesie wytwarzania aldehydu benzoowego.

Znany sposób otrzymywania aldehydu benzoowego polega na chlorowaniu toluenu do chlorku benzylidenu, hydrolizie chlorku benzylidenu do aldehydu benzoowego w wodnym roztworze sody amoniakalnej oraz oczyszczaniu aldehydu benzoowego przez destylację z parą wodną i następnie przez rektyfikację próżniową. Pozostałość po rektyfikacji próżniowej aldehydu benzoowego, stanowi oleistą ciecz, w skład której wchodzi głównie dwubenzylowy acetal aldehydu benzoowego i znajdujące się w nim w stanie równowagi alkohol benzylowy i aldehyd benzoowy oraz, w mniejszych ilościach, eter dwubenzylowy i smoliste produkty kondensacji chloropochodnych toluenu.

Podejmowane dotychczas próby odzyskiwania aldehydu benzoowego z pozostałości podestylacyjnej, przez działanie rozcieńczonym kwasem siarkowym, a następnie przez rozdestylowanie pod próżnią otrzymanej mieszaniny alkoholu benzylowego i aldehydu benzoowego, dawały w skali technicznej wyniki negatywne, ponieważ w trakcie destylacji zarówno pod próżnią jak i z parą wodną, produkty te ulegały ponownej kondensacji acetalowej.

Również niemożliwe było wyodrębnienie aldehydu benzoowego w postaci związku addycyjnego

2

z kwaśnym siarczynem sodowym, ponieważ wskutek silnego zanieczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej nie nadawała się ona do rozdzielania znanymi sposobami.

5 Z tych samych powodów nie powiodły się próby wyodrębnienia alkoholu benzylowego jako produktu głównego, po potraktowaniu zhydrolizowanej pozostałości stężonym roztworem sody kaustycznej i dysproporcjonalnym rozkładzie aldehydu benzoowego na alkohol benzylowy i benzo-
10 esan sodu według reakcji Cannizzaro. Sposób odzyskiwania aldehydu benzoowego drogą traktowania kwasem solnym i dochlorowywania pozostałości podestylacyjnej oraz dalszego przetwarzania tak otrzymanego chlorku benzoilu jest
15 nieopłacalny.

Sposób według wynalazku umożliwia odzyskiwanie z wysoką wydajnością aldehydu benzoowego z pozostałości podestylacyjnej, nie przedstawiającej
20 dotychczas wartości użytkowej. Sposób ten polega na hydrolizie pozostałości podestylacyjnej, równoczesnym utlenianiu jej wodnym roztworem kwasu azotowego o stężeniu 2—15% wagowych w tem-
25 peraturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej oraz oddestylowaniu produktu reakcji z parą wodną. Wodę oddzieloną od kondensatu zawraca się do reaktora w celu wydestylowania reszty aldehydu benzoowego.

W sposobie według wynalazku proces hydrolizy
30 acetalu aldehydu benzoowego i utleniania po-

wstałego alkoholu benzyłowego prowadzi się w układzie dwóch faz ciekłych, przy czym fazę wodną stanowi roztwór kwasu azotowego w wodzie. Hydroliza acetalu zachodzi na granicy faz, natomiast utlenianie alkoholu benzyłowego, znacznie łatwiej rozpuszczalnego w wodzie niż aldehyd benzoowy, przebiega również w fazie wodnej. Jednocześnie aldehyd benzoowy oddestylowuje z parą wodną. Alkohol benzyłowy, wykazujący znacznie niższą prężność par w porównaniu z aldehydem benzoowym, pozostaje w środowisku reakcji.

Według wynalazku hydrolizę acetalu aldehydu benzoowego, zawartego w pozostałości podestylacyjnej i równoczesne utlenianie powstającego na skutek tej hydrolizy alkoholu benzyłowego prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, pod ciśnieniem atmosferycznym lub zbliżonym do atmosferycznego, stosując mieszanie z szybkością od około 150 do 400 obrotów na minutę. Kwas azotowy stosuje się w ilości stechiometrycznej lub w niewielkim nadmiarze w stosunku do całkowitej ilości alkoholu benzyłowego zawartego we wsadzie tak związanego, jak i wolnego, przy czym wprowadza się go do reaktora z taką szybkością, aby stężenie kwasu azotowego w fazie wodnej w reaktorze nie przewyższało około 15% wagowych.

Przekroczenie tego stężenia powoduje przechodzenie kwasu azotowego do par i konieczność zbudowania układu odbieralniczego z materiałów kwasoodpornych. Spadek stężenia kwasu azotowego poniżej 2% wagowych powoduje zwolnienie tempa reakcji.

Korzystne jest utrzymanie stałego poziomu cieczy w reaktorze w tym celu, aby powstały aldehyd benzoowy mógł całkowicie lub przynajmniej w większości oddestylować z parą wodną.

Zebrany w odbieralniku kondensat rozdziela się na dwie fazy, z których jedną stanowi aldehyd benzoowy, drugą zaś, wodna, jest nasycona aldehydem benzoowym. Fazę wodną po zakończeniu procesu hydrolizy i utleniania zwraca się do reaktora w celu oddestylowania w trakcie procesu resztek aldehydu w niej pozostałych, przy czym wprowadza się ją z taką szybkością, aby poziom cieczy w reaktorze pozostawał stały. Sposobem według wynalazku odzyskuje się aldehyd benzoowy z wydajnością od około 55% do około 65% wagowych w stosunku do wyjściowej ilości pozostałości podestylacyjnej.

Wynalazek wyjaśnia bliżej, nie ograniczając jego zakresu, następujący przykład.

Przykład. 350 kg pozostałości po destylacji aldehydu benzoowego i 150 l wody wprowadza

się do reaktora ze stali nierdzewnej o pojemności 1000 l, wyposażonego w płaszcz grzejny, ogrzewany parą wodną, mieszadło skrzydełkowe, przewód doprowadzający roztwór kwasu azotowego lub wodę z dozownika oraz przewód odprowadzający opary do chłodnicy.

Mieszaninę podgrzewa się do temperatury 100°C po czym wprowadza się stopniowo z dozownika 900 kg 12% kwasu azotowego. Jednocześnie rozpoczyna się destylację aldehydu benzoowego z parą wodną. Destylat doprowadza się przez aluminiową chłodnicę typu „rura w rurze” do odbieralnika-rozdzielacza, o pojemności 500 l, połączonego przelewem ze zbiornikiem do oddzielającej się wody o pojemności 1000 l.

Wydzielające się podczas reakcji tlenki azotu odprowadza się przewodem na zewnątrz. Kwas azotowy wprowadza się w ciągu około 24 godzin, po czym przez dalsze około 24 godziny doprowadza się z dozownika wodę (oddzieloną od kondensatu) z taką samą szybkością, jak uprzednio kwas azotowy czyli tak, aby utrzymać stały poziom cieczy w reaktorze. Obecność aldehydu benzoowego w destylacie sprawdza się w rozdzielaczu kontrolnym, podłączonym równolegle do przewodu odprowadzającego skropliny do odbieralnika rozdzielacza. Proces destylacji przerywa się po całkowitym oddestylowaniu aldehydu benzoowego z mieszaniny poreakcyjnej. Otrzymuje się 244 kg 79% surowego aldehydu, który następnie rektyfikuje się pod próżnią.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania aldehydu benzoowego z pozostałości poreakcyjnej w procesie wytwarzania aldehydu benzoowego, **znamienny tym**, że pozostałość tę, zawierającą głównie dwubenzyłowy acetal aldehydu benzoowego, aldehyd benzoowy i alkohol benzyłowy traktuje się kwasem azotowym o stężeniu 2%—15% wagowych, w ilości stechiometrycznej lub w niewielkim nadmiarze w stosunku do całkowitej ilości alkoholu benzyłowego, zawartego w pozostałości tak w postaci wolnej, jak i związanej, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, przy czym następuje hydroliza acetalu do alkoholu benzyłowego z jednoczesnym utlenieniem utworzonego alkoholu benzyłowego, jak i alkoholu, zawartego w surowcu wyjściowym, do aldehydu benzoowego, który wraz z resztkami tego aldehydu, znajdującymi się w surowcu, równocześnie oddestylowuje się z parą wodną.