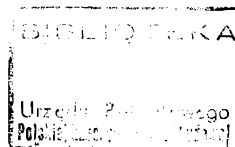


URZĄD PATENTOWY



Cofc 47/20



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14707.

Kl. 12 o 19.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania aldehydu krotonowego.

Zgłoszono 12 grudnia 1928 r.

Udzielono 6 października 1931 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1927 r. (Niemcy).

Znany jest sposób wyrobu aldehydu krotonowego przez kondensację aldehydu octowego zapomocą środków kondensacyjnych, najlepiej alkalicznych, przyczem otrzymywany aldol przy ogrzewaniu przechodzi w aldehyd krotonowy.

Stwierdzono, że na przejście aldolu w aldehyd krotonowy ujemnie wpływa obecność soli kwasów organicznych, wytworzonych działaniem alkalicznych środków kondensacyjnych na kwas octowy, zawarty w aldehydzie octowym lub wytworzony podczas procesu z aldehydu octowego przez utlenienie.

Wiadomo, że zawartość kwasu octowego w aldehydzie octowym, pozostawionym na powietrzu, stale wzrasta. Jeśli poddać

znanemu procesowi kondensacji aldolowej, w celu przeprowadzenia aldehydu octowego w aldehyd krotonowy, rozmaite próbki aldehydu octowego, których skład różniłby się o parę dziesiątych procentu zawartości kwasu octowego, to okaże się, że z normalnego aldehydu, który zawiera parę dziesiątych procentu więcej kwasu octowego, otrzyma się obok 90% aldehydu krotonowego prawie 10% smoły. Zwiększanie zawartości kwasu octowego w aldehydzie o kilka dziesiątych procentu powoduje zatem wzrost tworzenia się smoły, a zatem znaczne zmniejszenie wydajności aldehydu krotonowego. Np. aldehyd, zawierający 1% kwasu octowego, co się często zdarza przy masowym wyrobie, daje 75% aldehy-

du krotonowego obok 25% bezwartościowej smoły.

Pomieważ uświadomiono sobie, że obecność soli organicznych kwasów bardzo ujemnie wpływa na przejście aldolu w aldehyd krotonowy, tedy obecnie prowadzi się reakcję sposobem według wynalazku w nieobecności soli kwasów organicznych.

Przebieg reakcji odbywa się, np., w ten sposób, że aldehyd octowy kondensuje się w obecności alkaliów, jak np. ługu sodowego, poczem do otrzymanego surowego aldolu, zawierającego alkalia, służące do zobojętniania kwasu i jednocześnie jako środek kondensacyjny, dodaje się nieorganicznego kwasu, np. kwasu solnego lub siarkowego, w takiej ilości, by cała zawartość alkaliów przeszła w stan soli nieorganicznych, które, jak się przekonano, są nieszkodliwe.

Dalsze badania wykazały, że można również przerabiać z dobrymi wynikami na aldol, względnie na aldehyd krotonowy, sposobem według wynalazku aldehyd octowy, otrzymany z destylatów drzewnych. Dotychczas otrzymywano aldehyd krotonowy z aldehydu octowego, wytwarzanego z acetylenu lub alkoholu, gdyż nie udawało się przeprowadzić aldehydu octowego, pochodzącego z suchej destylacji drewna, w aldehyd krotonowy technicznie możliwym sposobem.

Blizsze badania wykazały, że przyczyną niemożliwości wykorzystania aldehydu octowego, pochodzącego z suchej destylacji drewna, jest fakt, iż produkt ten zawiera zawsze obok kwasu octowego mrówczan metylowy, zmydlający się po dodaniu alkaliów, czego dotychczas nie brano pod uwagę przy obliczaniu ilości alkaliów, potrzebnych do jego zmydlenia.

Dzięki tym spostrzeżeniom można zupełnie gładko przerabiać aldehyd octowy, również pochodzący z suchej destylacji drewna. Można nawet zrezygnować z uprzedniego usunięcia mrówczanu metylo-

wego lub usunąć tylko część jego, o ile przy obliczaniu alkaliów, stosowanych jako środek kondensacyjny, wzięto pod uwagę zawartość estru w materiale wyjściowym.

Przy dodawaniu alkaliów, służących jako środek kondensacyjny, należy uwzględnić również wolny kwas octowy, obecny w materiale wyjściowym lub powstający podczas procesu przez utlenianie.

Postępuje się, jak poprzednio, z tem zastrzeżeniem, że ogólną ilość alkaliów powiększa się o ilości, konieczne dla zobojętniania obecnego i tworzącego się kwasu oraz dla zmydlenia estru, zawartego w materiale wyjściowym. Do otrzymanego w ten sposób surowego aldolu dodaje się równoważną użytym alkaliom ilość nieorganicznego kwasu, np. solnego lub siarkowego, dzięki czemu organiczne sole zostają przeprowadzone w odpowiednie ilości wolnych kwasów organicznych, alkalia zaś w sole kwasów nieorganicznych. W ten sposób usuwa się szkodliwy wpływ soli kwasów organicznych.

Przy destylacji mieszaniny reakcyjnej, otrzymanej w powyższy sposób, przechodzi najpierw trochę niezmiennego aldehydu octowego, który można znów użyć do wytwarzania aldolu; następnie przechodzi mieszanina aldehydu krotonowego z wodą, dzieląca się w odbiorniku na dwie warstwy. W naczyniu destylacyjnem pozostaje prawie biała sucha sól, wolna od smolistych zanieczyszczeń; w przypadku stosowania kwasu siarkowego jest nią siarczan sodowy. Pracując dotychczasowymi metodami, otrzymywano wskutek zesmalania żółtą pozostałość smół aldehydowych w ilości od 20 do 50% użytego aldehydu octowego.

Sposób wykonania według niniejszego wynalazku posiada tę zaletę, że można przeprowadzać aldehyd octowy dowolnego pochodzenia, np. z suchej destylacji drewna, w aldehyd krotonowy z dobrymi wydajnościami w bardzo prosty sposób. Niekoniecznem jest ściśle obliczanie stosowanych

alkalijów, gdyż na skutek późniejszego dodania równoważnych ilości kwasów nieorganicznych nie jest się skrzepowanym dawnymi poglądami, że najkorzystniej jest stosować bardzo małe ilości alkalicznych dodatków.

Przykład I. Do 150 kg aldehydu octowego, otrzymanego z acetyleny lub alkoholu, zawierającego około 0,1% kwasu octowego, dodaje się wolno w małych porcjach przy stałym chłodzeniu i mieszaniu 4 litry normalnego ługu sodowego, przyczem należy baczyć, by reakcja przebiegała możliwie równomiernie, i by temperatura wzrastała wolno i nie przekroczyła 40°. Kondensacja jest ukończona po 10—20 godzinach. Do otrzymanego w ten sposób surowego aldolu, zawierającego jeszcze około 25 — 30% aldehydu octowego, dodaje się 4 litry normalnego kwasu siarkowego i odpędza w kolumnie przez destylację nadmiar aldehydu octowego. Przy dalszej destylacji przechodzi aldehyd krotonowy i woda, a w kolbie pozostaje prawie biały siarczan sodowy bez smolistych zanieczyszczeń. Wydajność aldehydu krotonowego, obliczając na stosowany do reakcji aldol, jest prawie teoretyczna.

Przykład II. 150 kg dokładnie rektyfikowanego aldehydu octowego, pochodzącego z suchej destylacji drewna, zawierającego 0,15% wolnego kwasu (obliczonego na kwas octowy) i 0,5% estru (mrówczanu metylowego), skondensowano na aldol 14 litrami 2-normalnego ługu sodowego. Do otrzymanego surowego aldolu ($D_{20} = 1,06$) dodaje się 14 litrów 2-normalnego kwasu

siarkowego i przerabia na aldehyd krotonowy sposobem, podanym w przykładzie I, przyczem otrzymuje się również prawie ilościową wydajność, obliczając na aldol.

Przykład III. 150 kg miernie rektyfikowanego aldehydu octowego, pochodzącego z surowej destylacji drewna, zawierającego 0,3% wolnego kwasu, obliczonego na kwas octowy, i 1,2% mrówczanu metylowego, przerobiono zapomocą 22 litrów 2-normalnego ługu sodowego na aldol i dalej zapomocą 22 litrów 2-normalnego kwasu siarkowego na aldehyd krotonowy metodą podaną powyżej. I tutaj wydajność była prawie ilościowa.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania aldehydu krotonowego z aldolu lub aldehydu octowego przez aldolizację, znamienny tem, że przed przekształceniem aldolu na aldehyd krotonowy usuwa się sole kwasów organicznych, dodając kwasów nieorganicznych w ilości równoważnej ilościom alkalijów, jakie użyto jako środek kondensacyjny dla przeprowadzenia aldehydu octowego w aldol, do zobojętniania ewentualnie obecnych kwasów organicznych oraz, w odnośnym przypadku, również i do zmydlenia ewentualnie obecnych estrów.

Deutsche Gold- und
Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.