

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32061

Kl. 12 o, 7/01

Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n/M.

CO7c 47/20

Sposób wytwarzania nienasyconych produktów kondensacji aldehydu mrówkowego

Zgłoszono 31 marca 1938

Udzielono 28 lipca 1943

Pierwszeństwo: 1 kwietnia 1937 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania nienasyconych produktów kondensacji, takich jak akroleina, aldehyd hydroakrylowy, metyloakroleina itd., zawierających w cząsteczce zasadniczo 3 lub nie wiele większą liczbę atomów węgla, przy czym kondensację wykonywa się za pomocą środków odszczepiających wodę albo też stosując składniki reakcji w postaci pary.

W ten sposób można wprowadzać w reakcję aldehyd mrówkowy z alkoholami, aldehydami, ketonami, estrami albo eterami w postaci par. Powstają wtedy produkty kondensacji o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym. Można więc z aldehydu mrówkowego i np. aldehydu octowego wytwarzać aldehyd metylo-octowy, tj. alde-

hyd hydroakrylowy, który jednak na ogół w temperaturach reakcyjnych jest nietrwały i odszczepiając wodę tworzy akroleinę. Podobne wyniki otrzymuje się, jeżeli prowadzi się nad katalizatorami aldehyd mrówkowy z paraformaldehydem, metaaldehydem albo acetalami aldehydu octowego względnie izomerami aldehydu octowego, a mianowicie z tlenkiem etylenu, w postaci par i w podwyższonej temperaturze. Zamiast aldehydu octowego można stosować jego homologi, jak np. aldehyd propionowy, masłowy itd. Podobnie jak aldehydy zachowują się również i ketony, przy tym każdorazowo powstają pierwotnie odpowiednie związki metylo-metylowe. Z drugiej strony zamiast aldehydu mrówkowe-

go można stosować jego acetale, np. dwumetyloformaldehyd.

Reakcję w fazie parowej można prowadzić w obecności wody, jak to czyni się np. przy użyciu do reakcji zwykłego handlowego uwodnionego aldehydu mrówkowego. Jednakże w wielu przypadkach, zwłaszcza ze względu na zahamowanie niepożądaney reakcji Canizarro, może być korzystne stosowanie ubogich w wodę względnie bezwodnych mieszanin reakcyjnych. Tak więc np. można zwykły paraformaldehyd albo tak zwany łatwo rozpuszczalny paraformaldehyd rozpuścić w aldehydzie octowym, paraaldehydzie itd. albo też w alkoholu metylowym lub w etylowym, tak otrzymane mieszaniny odparować i otrzymaną mieszaninę par wprowadzić następnie w reakcję w myśl wynalazku niniejszego w wyższych temperaturach. Poza tym nie jest rzeczą konieczną, by mieszanina reakcyjna, przeznaczona do odparowania, znajdowała się w postaci jednorodnej. Można bowiem np. paraformaldehyd, ewentualnie w mieszaninie z innymi składnikami reakcji, bezpośrednio odparowywać w wyższych temperaturach i tak otrzymane pary przerabiać dalej.

Reakcja według wynalazku niniejszego nie jest związana z obecnością katalizatorów. Okazało się jednak, że otrzymuje się lepszą wydajność i większe ilości przerabiane pracując w obecności katalizatorów. Jako katalizatory według wynalazku niniejszego wchodzi w rachubę wszystkie takie materiały, jakie wywierają działanie kondensujące względnie odszczepiają wodę, a mianowicie, z jednej strony materiały o odczynie zasadowym, jak np.: tlenek magnezu, tlenek glinu, tlenek cynku, wapno, tlenek berylu, węglan sodowy, zasadowo reagujące fosforany itd., a z drugiej strony — środki kondensacyjne o odczynie kwaśnym, jak żel krzemionkowy, fosforan glinu albo inne kwaśno reagujące fosforany, jak np. fosforan boru, kwas fosforowy,

na nośnikach, jak np. na węglu aktywnym, a także katalizatory działające w postaci gazu, jak np. tlenochlorek fosforu, dwutlenek tytanu, dalej kwas wolframowy, molibdenowy itd. Zamiast wyżej wyszczególnionych katalizatorów można stosować ich związki względnie mieszaniny, ewentualnie z nośnikami katalizatorów. W niektórych przypadkach zaleca się stosować katalizatory wyżej wyszczególnionego typu, zawierające jednak materiał odwodorniający, jak np. miedź, nikiel, żelazo albo ich tlenki i inne połączenia. W wielu przypadkach dobrze jest wprowadzać w reakcję mieszaninę reakcyjną w obecności obojętnych gazów albo rozcieńczalników parowych, jak np. dwutlenku węgla, azotu lub podobnych, co między innymi daje tę korzyść, iż wytworzone przy tym produkty reakcji, jak np. akroleina, zostają zabezpieczone przed dalszym rozkładem. Podobne wyniki można również osiągnąć prowadząc mieszaninę reakcyjną nad katalizatorem ze szczególnie dużą szybkością. Zaleca się to np. wtedy, gdy się stosuje energiczniejsze warunki reakcji, np. bardzo czynne katalizatory, wyższe temperatury, albo też jeżeli pracuje się pod zwiększonym ciśnieniem.

Dostatecznie szybkie zabezpieczanie wytworzonych produktów reakcji polega z drugiej strony na tym, że reakcję w fazie parowej wykonywa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Jest to szczególnie korzystne wówczas, gdy chce się otrzymać w postaci niezmienionej wytworzone pierwotnie związki metylolowe, zawierające grupę wodorotlenową. Wreszcie w wielu przypadkach okazało się celowym możliwie szybkie ochładzanie otrzymaney mieszaniny reakcyjnej w celu zahamowania reakcji niepożądanych, jak np. polimeryzacji. Niepożądaney polimeryzacji można uniknąć względnie zahamować ją jeszcze i przez to, że do mieszaniny reakcyjnej przed katalityczną przemianą albo po niej dodaje się ulegających kondensacji rozcieńczalników obojętnych,

jak np. wody, wyżej wrzących węglowodórów itd.

Temperatury reakcji, stosowane podczas przeprowadzania reakcji w fazie parowej, mogą się wahać w szerokich granicach. Należy jednak utrzymywać temperaturę tak wysoką, żeby na katalizatorze nie nastąpiło znaczniejsze skraplanie się składników reakcji, a z drugiej strony temperatura reakcji nie powinna być zbyt wysoka, żeby nie następowały niepożądane rozkłady. Odpowiednie okazały się np. temperatury reakcji w granicach 150—400°C. Tak więc np. 30%-owy wodny roztwór aldehydu mrówkowego odparowywano razem z równocząsteczkową ilością aldehydu octowego i tak otrzymaną mieszaninę przeprowadzano w temperaturach 250—300°C nad gliną. Przy tym w mieszaninie reakcyjnej otrzymano zasadniczo akroleinę z wydajnością około 50% teoretycznej. Dzięki wyżej wspomnianym zabiegom można jeszcze dalej zwiększyć wydajność procesu otrzymywania akroleiny. Zależnie od warunków, w jakich przeprowadza się reakcję, produkt reakcji zawiera: aldehyd hydroakrylowy, aldehyd dwumetylooctowy, glicerynę, glikol propylenowy, butanol, acetal względnie związki nienasycone, jak np. akroleinę lub winyloaceton. Przeróbka otrzymanych produktów reakcji może być dokonywana za pomocą destylacji cząstkowej względnie ługowania w znany sposób. Można jednakże poniechać rozdzielania mieszaniny reakcyjnej i bezpośrednio przerabiać ją dalej na inne produkty. Tak więc np. produkt reakcji, zawierający zasadniczo akroleinę, można przez bezpośrednie utlenianie przerabiać na kwas krotonowy względnie jego estry albo też można surową mieszaninę przerabiać od razu na glicerynę, tak samo, jak to opisano poniżej w odniesieniu do reakcji prowadzonej w fazie ciekłej.

Dalej wynalazek polega na tym, że aldehyd mrówkowy kondensuje się z alkoholami alifatycznymi albo ich estrami lub

eterami, przy czym wszystkie składniki stosuje się w fazie ciekłej, za pomocą środków o odczynie zasadowym w nieobecności wody albo w obecności zaledwie małych ilości wody. Jako składniki reakcji w myśl wynalazku niniejszego oprócz aldehydu mrówkowego stosuje się aldehyd octowy, paraaldehyd, następnie etery, jak np. eter dwumetylowy albo eter dwuetylowy, jak również acetale, jak dwumetyloformal, dwuetyloformal lub dwumetyloacetal.

Wykonywanie sposobu według wynalazku niniejszego w fazie ciekłej polega na tym, że wyżej wyszczególnione składniki reakcji wprowadza się w reakcję w obecności substancji o odczynie zasadowym, jak np. wodorotlenku potasowego, wapna nie gaszonego, boraksu, amidku sodowego, fosforanu sodowego, octanu sodowego, etylanu sodowego, sodu metalicznego (w obecności alkoholi), tlenku magnezu lub tlenku wapnia. Na ogół należy ilość i zasadowość środka kondensacyjnego dobrać tak, żeby otrzymywać możliwie najmniej niepożądanych produktów ubocznych, jak np. żywic. Tak więc np. do kondensowania aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym nadaje się np. fosforan trójsodowy. Jeżeli natomiast stosuje się mieszaniny reakcyjne, zawierające zamiast aldehydu octowego jego acetale, to dobrze jest stosować substancje bardziej zasadowe, jak np. wodorotlenek potasu. W takich przypadkach można też zalecić stosowanie zamiast środków zasadowych kwaśnych środków kondensacyjnych, a więc chlorku glinowego, kwasu fosforowego albo jego bezwodnika.

Przy wykonywaniu nowego tego sposobu w fazie ciekłej jest rzeczą ważną, żeby w mieszaninie reakcyjnej znajdowała się możliwie mała ilość wody. Z tego powodu należy stosować do przeróbki aldehyd mrówkowy możliwie bezwodny. Najlepiej jest postępować w ten sposób, że zwykły paraformaldehyd ługuje się alkoholem metyloowym albo etylowym, odsącza od ewen-

tualnie nierozpuszczonej pozostałości i następnie sprzęga się z drugim składnikiem reakcji. Zamiast alkoholu metylowego albo etylowego można również stosować inne, wyżej wrzące alkohole, estry, ketony, etery fenolowe, albo inne rozpuszczalniki względnie rozcieńczalniki. W wielu przypadkach w ogóle korzystne jest przeprowadzanie całej reakcji kondensowania w obecności wyszczególnionych, a zwłaszcza wyżej wrzących rozpuszczalników lub rozcieńczalników, ponieważ w tym przypadku, podobnie jak przy pracy w fazie parowej, zahamowane zostają szczególnie niepożądane procesy polimeryzacji wytworzonej akroleiny. W charakterze wyżej podanych rozpuszczalników stosuje się tu np. butanol, glicerynę, octan butylu, trójoctan gliceryny lub dwuocian glikolu. Zamiast paraformaldehydu można stosować np. łatwo rozpuszczalny w wodzie paraformaldehyd, jaki można otrzymywać przez odparowywanie w próżni szczególnie ubogich w kwas wodnych roztworów aldehydu mrówkowego. Otrzymane roztwory paraformaldehydu w alkoholach zawierają zaledwie niewielkie ilości wody pochodzące z paraformaldehydu. Aby te roztwory dalej wysuszyć, można je w znany sposób mieszać z estrami albo węglowodorami, a następnie poddać destylacji azeotropowej, a poza tym można wodę usunąć również za pomocą środków chemicznych, jak np. sodu metalicznego. Jeżeli zgodnie z wynalazkiem np. zadaje się, dobrze mieszając, kilkoma procentami fosforanu trójsodowego mniej więcej równocząsteczkową mieszaninę, zawierającą zaledwie niewielkie ilości wody, to temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się samorzutnie do 50—60°C. W celu lepszego regulowania reakcji dobrze jest potrzebny aldehyd octowy i ewentualnie także katalizator dodawać porcjami. Mieszaninę reakcyjną dobrze się miesza od czasu do czasu w ciągu kilku godzin, ewentualnie podczas ogrzewania jej, a następnie w

celu przeróbki poddaje się destylacji cząstkowej. Otrzymuje się przy tym oprócz materiałów wyjściowych, które nie uległy przemianie, z dobrą wydajnością akroleinę, podczas gdy produkty uboczne, jak np. aldehyd krotonowy, powstają tylko w niewielkiej ilości. Dobór ilościowy składników reakcji, to jest stosunek ilościowy aldehydu mrówkowego i octowego, może się wahać w szerokich granicach. Jednakże zaleca się nie brać tak dużego nadmiaru aldehydu mrówkowego, który by powodował powstawanie głównie produktów o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak np. pentaerytrytu.

Gdy otrzymywane produkty reakcji, jak np. akroleinę, przerabia się dalej, to częstokroć zupełnie nie należy wydzielać produktu tego z mieszaniny reakcyjnej albo też wydzielanie produktu reakcji uskutecznia się zaledwie częściowo. Można więc np. otrzymany względnie częściowo oczyszczony produkt reakcji przeprowadzać bezpośrednio w kwas akrylowy przez utlenianie albo też w glicerynę, a mianowicie przez bezpośrednie przyłączanie wodoru, albo też przez przyłączanie chlorowca, zmydlanie, a wreszcie redukovanie otrzymanego ostatecznie aldehydu glicerynowego. Jak wspomniano, na ogół wystarcza słabe ogrzewanie, w wielu zaś przypadkach potrzebne są niskie temperatury reakcji, w każdym razie jednak ciekłą mieszaninę reakcyjną należy utrzymywać poniżej temperatury wrzenia. Jednakże czasem trzeba temperatury reakcji znacznie podwyższyć, zwłaszcza wówczas, gdy składniki reakcji kondensacji posiadają zaledwie słabą zdolność reagowania. Aby to osiągnąć, można reakcję przeprowadzać w obecności jednego z wyżej wyszczególnionych wyżej wrzących rozpuszczalników, jak np. eteru fenolowego. Zamiast tego zabiegu albo oprócz niego można mieszaninę reakcyjną ogrzewać pod zwiększonym ciśnieniem, znacznie przewyższającym ciśnienie atmosferyczne.

Stosuje się to zwłaszcza wtedy, gdy zamiast wolnych aldehydów stosuje się ich acetale. Poza tym dobrze jest przeprowadzać reakcję w wyższych temperaturach pod zwiększonym ciśnieniem, jeżeli aldehyd mrówkowy względnie jego acetale wprowadza się w reakcję z alkoholem metylowym lub etylowym względnie ich estrami w środowisku ciekłym. Reakcję tę można przeprowadzać w ten sposób, że praktycznie biorąc ubogi w wodę względnie bezwodny roztwór aldehydu mrówkowego względnie paraformaldehydu albo jego acetalu ogrzewa się w alkoholu metylowym albo etylowym, ewentualnie w obecności wyżej wrzących rozpuszczalników albo rozcieńczalników, ze środkami kondensującymi, jak np. wapnem palonym, barytem albo metylanem sodowym pod ciśnieniem kilku atmosfer. W tym przypadku korzystnie jest oprócz wyszczególnionych katalizatorów zasadowych, względnie odszczepiających wodę, stosować katalizatory odwodniające, jak np. miedź, nikiel lub żelazo, i dodawać ich do mieszaniny reakcyjnej.

Czas trwania reakcji na ogół dobiera się tak, żeby otrzymywać najodpowiedniejszą ilość związków nienasyconych względnie zużywających brom. Aby uniknąć powstawania niepożądanych produktów ubocznych, dobrze jest nieraz przerwać reakcję przez usunięcie lub zubożenie zasadowego katalizatora przez zakwaszenie, zanim ilość związków zużywających brom powstających podczas reakcji osiągnie najdogodniejszą wielkość.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nienasyconych produktów kondensacji aldehydu mrówkowego, znamieny tym, że aldehyd mrówkowy wprowadza się w reakcję razem z alifatycznymi alkoholami, aldehydami lub ke-

tonami w postaci par w wyższych temperaturach.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności katalizatorów powodujących kondensację.

3. Sposób wytwarzania nienasyconych produktów kondensacji aldehydu mrówkowego według zastrz. 1, zwłaszcza produktów zawierających 3 atomy węgla w cząsteczce, znamieny tym, że aldehyd mrówkowy względnie jego polimery lub acetale wprowadza się w reakcję z alifatycznymi alkoholami, aldehydami, acetalami, eterami albo estrami w obecności środków kondensacyjnych oraz w obecności ewentualnie małej ilości wody, zawartej w stosowanych składnikach mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że możliwie ubogie w wodę względnie bezwodne roztwory aldehydu mrówkowego kondensuje się za pomocą środków zasadowych z alkoholem, aldehydem względnie acetalami.

5. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tym, że mieszaninę aldehydu octowego względnie jego acetalu kondensuje się za pomocą środków zasadowych z ilościami równocząsteczkowymi aldehydu mrówkowego.

6. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tym, że mieszaninę aldehydu mrówkowego względnie jego polimerów z alkoholem metylowym względnie dwumetyloformalem albo octanem metylu traktuje się środkami kondensacyjnymi pod zwiększonym ciśnieniem.

Deutsche Gold- und Silber-
Scheidanstalt
vormals Roessler
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy