

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 15. DECEMBRA 1923.

PATENTNI SPIS BR. 1601.

Elektrizitätswerk Lonza, Gampel-Basel.

Postupak za spravljanje metaldehida.

Prijava od 15. jula 1922.

Važi od 1. aprila 1923.

Metaldehid postaje, kad se na acet-aldehid dejstvuje katalizatorima na temperaturama ispod 10° , najbolje na 0° i nižim. Kao katalizatore imenuje literatura kiselina i kalcijum-hlorid u grumenju. Kiseline su međutim istovremeno i u prvom redu katalizatori za dobijanje paraldehida; pod njihovim dejstvom postaje iz acetaldheida u glavnome paraldehid, pored toga metaldehid u veoma malim količinama. I sa čistim kalcijum-hloridom dobija se samo vrlo malo metaldehida.

Nadjeno je sad, da su i slobodne halogene katalizatori za dobijanje metaldehida, koji se dobija u istom randmanu kao i pri upotrebi slobodnih kiselina.

Konačna ravnoteža između ova tri polimera acet-aldehid, paraldehid i metaldehid leži, čak i na niskim temperaturama, toliko na strani paraldehida, da tečnost na kraju reakcije sadrži preko 90% paraldehida i acet-aldehida, a samo tako malo metaldehida, da ovaj ostaje rastvoren. Samo u jednom ograničenom vremenu za vreme reakcije ima ga toliko mnogo, da prelazi granicu svoje rastvorljivosti u smeši, te se izdvaja u čvrstom obliku, ali posle dužeg dejstvovanja nestane opet. Ovo vreme treba iskoristiti, da se metaldehid odvoji od tečnosti, t. j. da se ne izlaže uticaju katalizatora. Međutim i posle gornjih objavljivanja, nije se moglo dobiti više od 0,8 gr. metaldehida iz 100 gr. acet-

aldehida. A to je za tehničko spravljanje i suviše malo.

Stoga je postavljen zadatak, da se nadju takvi katalizatori koji će srazmerno više ubrzati dobijanje metaldehida no paraldehida, i to u većoj meri no što to čine poznati katalizatori, naročito do sada gotovo isključivo upotrebljavane kiseline.

Učinjeno je sad zapažanje, da ovu osobinu imaju bromidi alkalnih metala, naročito litijuma, kao i bromidi zemno-alkalnih metala na pr. kalcijuma. Uspelo se da sa kalcijum-hloridom izdvoje 6% i više metaldehida u čvrstom obliku, koji se na taj način dobija. I hlorid jedan, a to je titan-hlorid, dao je mnogo bolji randman nego na pr. sumporna kiselina.

Kataliza sa haloidnim solima razvija se međutim nekad tako nepravilno, da ima slučajeva, kod kojih reakcija počinje tek posle nekoliko sati ili dana, ali tada često tako burno, da toplotna energija, koja se pri tome razvija, ne može dosta brzo da se odvodi; temperatura rasti i postoji opasnost da se reakcija razvije u obliku eksplozije; ali baš i ako se to spreči, postaje randman usled odveć visoke temperature mnogo manji ili ravan nuli.

Našli smo, da ove pojave usporavanja izostaju i nastupa mirno, raznomerno pretvaranje, kad se tečnosti na pr. sem litijum-bromida doda mala količina kiselina, na pr. bromovodonične ili hlorovodonične kise-

line. Tim dodatkom aktivije se tako reći brom, tako, da njegovo dejstvo, koje povlašćuje dobijanje metaldehida ne bude maskirano dejstvom kiseline, koja povlašćuje dobijanje paraldehida, ali da se ipak otkloni sporo dejstvo bromida. Isto se dejstvo postiže naravno i sa kiselim solima i takvim solima koje, rastvorene u acetaldehidu ili paraldehidu, usled alderidolize imaju kisele osobine. kao feri-hlorid, aluminum-hlorid, sulfo- i antimon-haloidi.

Prirodno je bilo zaključiti iz analogije, da je i kod kalcium-hlorida, koji se u literaturi spominje kao katalizator, ali koji za tehničko spravljanje ne dolazi u obzir, jer se s njim dobija mali randman u metaldehidu, baš taj rdjav randman posledica pojava usporavanja koje se ovde pojavljuju još mnogo lakše, nego kod bromida i naišlo se na neočekivano zapažanje, da i ovde ista sitnica izaziva specifično katalizatorsko dejstvo kalcium-hlorida za dobijanje metaldehida a to je dodavanje malo kiseline. Isto se tako ponašaju i drugi haloidi alkalija, zemnoalkalija i zemljanih metala, mnogi od njih su specifični katalizatori za metaldehid, jer ubrzavaju stvaranje metaldehida tako, da se brzo predje granica rastvorljivosti metaldehida u tečnosti, te se ovaj u srazmerno velikim količinama taloži i na taj način dobija. Ali se ova njihova osobina razvija u potpunosti tek pošto im se doda neznatna količina kiseline.

Svi ovi katalizatori daju najbolji randman, kad se reakciona tečnost održava stalno na temperaturama ispod 10° .

Primer:

Acetaldehidu, rashladjenom na 0° od prilike doda se katalizator i to nekoliko stotih od procenta. Uskoro se pojavi kristalast talog, koji se sastoji iz metaldehida. Ovaj se filtriranjem odvoji od tečnosti i filtrat, koji se u glavnom sastoji iz paraldehida, može se na višoj temperaturi i pod uticajem katalizatora pretvoriti opet u acetaldehid.

Pod inače istim uslovima nije se dobijao na pr. sa čistim kalcijum-hloridom nikakav metaldehid, sa sumpornom kiselinom dobijao se randman od 1,5 do 1,8% sa kalcium-bromidom 4 do 5%, dalje sa kalcium-bromidom i nešto bromovodonične kis. 8,4% sa kalcium-hloridom i hlorovodoničnom kiselinom 6%.

Patentni zahtev:

Postupak za spravljanje metaldehida, naznačen time, što se na acetaldehid dejstvuje malim količinama bromida litijuma i zemnoalkalija ili malim količinama haloida alkalnih, zemnoalkalnih zemljanih metala i titana a istovremeno kiselinama ili haloidima alkalnih, zemnoalkalnih ili zemljanih metala a istovremeno kiselim solima odn. takvim jedinjenjima, koja rastvorena u acet-aldehidu ili paraldehidu, imaju kisele osobine.