



PATENTNI SPIS BR.12326

Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack b. Köln, Nemačka.

Postupak za spravljanje anhidrida organskih kiselina

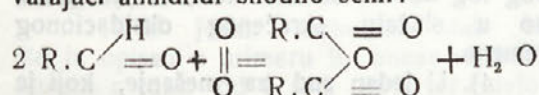
Prijava od 15 novembra 1934.

Važi od 1 septembra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 16 novembra 1933 (Nemačka).

Oksidovanjem aldehida sa kiseonikom ili gasovima, koji sadrže ozona u prisustvu ili odsustvu dodatih materija dosada su se mogle dobiti samo odgovarajuće kiseline.

Nadeno je, da kada se ispune izvesni uslovi oksidacije aldehida može da se tako izvodi da umesto kiseline postanu odgovarajući anhidridi shodno šemi:



Pronalazak se sastoji u upotrebi svih mera za preradu reakcionog proizvoda, dobivenog po gornjoj jednačini, na način uslovljen osobinama reakcionog proizvoda, naročito upotrebom svih mera, koje služe za što je moguće brže odvajanje vode od anhidrida, što se na pr. može postići ekstrakcijom, destilacijom ili aceotropskom destilacijom. Time se nagrađeni anhidrid zaštićuje od razlaganja sa vodom, koja postaje istovremeno.

Pronalazak se sastoji dakle u tome, što se voda učini neškodljivom vezivanjem za sredstva koja oduzimaju vodu ili što se anhidrid izvuče od štetnog uticaja vode organskim rastvaračima koji ne primaju vodu. Dalje se brzim prehladjenjem reakcionog proizvoda jako usporava saponifikaciona brzina; brzom oksidacijom upotrebljenog aldehida imamo mogućnosti da reakcionim komponentama ne pružimo vremena za dalju reakciju.

Nadeno je da se po ovom pronalasku mogu spravljati anhidridi svih organskih ki-

selina iz odgovarajućih aldehida na pr. aldehidi zasićenih i nezasićenih jedno — i više — baznih kiselina alifatičnog i aromatičnog reda i anhidridi odgovarajućih supstituisanih kiselina.

Jedan dalji oblik izvođenja ovog postupka sastoji se u tome, što se dodatkom izvesnih materija sa katalitičkim dejstvom pri oksidaciji povećava i ubrzava postajanje anhidrida. Ovakve materije, koje potpomažu reakciju pre svega su jedan niz metala ili njihovih jedinjenja i to se sa naročitim preimućstvom upotrebljavaju takvi metali ili njihova jedinjenja, koji lako prelaze iz jednog stupnja valentnosti u drugi stupanj. Sem u primerima pomenutih metalnih jedinjenja dobiva se i sa dodatkom jedinjenja srebra, olova, kalaja, cinka, magnezijuma, žive aluminijuma, kalijuma, titana, vanadijuma, bizmuta, hroma, platine i urana i t. d. ili pojedinačno ili u kombinaciji jedan manje ili više visok prinos u anhidridu. Na mesto metalnih jedinjenja mogu se pod izvesnim okolnostima primeniti i odgovarajući metali.

Često se pokazuje i da relativna količina dodatih metala ili njihovih jedinjenja tako utiče na postajanje anhidrida da pod inače istim uslovima povećani dodatak ovih materija takode bitno povećava prinos u anhidridu (dok je na pr. prinos kod oksidacije aldehida u kiseline potpuno nezavisan od relativne količine materije, koja se dodaje.)

Dalje naročito je korisno kad se istovremeno dodaju različiti metali ili njihova jedinjenja i to dolaze u pitanje pri tome kombinacije dveju, tri ili više materija.

Svaka od ovde opisanih mera za sebe daje dovoljan prinos u anhidridu ali se prema prilikama može postići jedno dalje povećanje prinosa u anhidridu, kada se istovremeno primene više takvih mera, koje služe za postojanje i dobijanje anhidrida. Tako se na pr. lako uspeva pri upotrebi povoljnih materija za dodavanje i dovoljno kratkog vremena za oksidaciju čak i kod anhidrida sa malom molekulskom težinom, koji se lako saponifikuje da se dobije prinos od preko 80% od teoriskog, koji se još i da poveća oduzimanjem vode ili anhidrida za vreme oksidacije ili ako se odmah rashladi oksidaciona smeša posle oksidacije.

Pod jednim „dovoljno kratkim vremenom oksidacije“ kao što je gore navedeno, podrazumeva se što se oksidaciono sredstvo pušta da deluje na aldehyd za jedno vreme, koje nije duže od oko polovine vremena, koje bi potrebno bilo da oksiduje aldehyd u kiselinu. Što je brža oksidacija time je u opšte uzev, prinos u aldehydu veći. Prema tome treba se starati, da se trajanje oksidacije skрати što je moguće više. Pri oksidaciji acetaldehida na pr. uspeva se da se oksidacija izvede za oko 15 minuta. Reakciona toplota, koja se u povećanoj meri pojavljuje pri skraćenom vremenu oksidacije i njen štetan uticaj odstranjuje se postavljanjem naročitog uređaja za hlađenje.

Oksidovati može se tako čist aldehyd kao i jedan rastvor aldehyda u jednom odgovarajućem rastvaraču, na pr. u anhidridu, koji se gradi ili u kiselini, koja postaje saponifikacijom iz njega.

Za oksidovanje aldehyda mogu se upotrebiti gasovi koji sadrže kiseonika, na pr. vazduh ili čist kiseonik, gasovi sem tog mogu sadržavati i ozona. Reakciona temperatura može se odabrati u širokim granicama, oksidacija ide već u sobnoj temperaturi i ispod tog, ali se mogu upotrebiti i više temperature, ali tada treba uzeti u obzir da saponifikacija anhidrida nastaju na višoj temperaturi mnogo lakše, naročito pri spravljanju niže molekularnih anhidrida. Oksidacija se može izvoditi na običnom ili povećanom pritisku.

Način rada može da bude kako diskontinualan tako i kontinualan, pri tom naročito je povoljan sa spravljanje anhidrida kontinualan način rada.

Primeri:

1). U jedinom sudu za mešanje snabdevenom sa jednim uređajem za hlađenje nalaze se glacialna sirćetna kiselina sa 0.1% mangan-acetata kao dodatak materije i 1200 tež. delova acetaldehida, uz mešanje uvode

se za vreme od 2 sata 437 tež. delova kiseonika. 15% od upotrebljenog acetaldehida dobijaju se kao anhidrid sirćetne kiseline. Ostatak se sastoji iz sirćetne kiseline i vode.

2). U jedan sud za mešanje snabdeven sa uređajem za hlađenje stavljena je glacialna sirćetna kiselina sa 0.1% mangan acetata kao dodate materije i 1200 tež. delova acetaldehida, uz mešanje uvode se 437 tež. delova kiseonika za vreme od 30 minuta. Radi se pod pritiskom od oko 2 atm. n. pr. i pri 42° C.

25% od upotrebljenog aldehyda dobivaju se kao anhidrid sirćetne kiseline. Upoređenjem sa trajanjem oksidacije u primeru 1) na skraćivanje vremena oksidacije, povoljno utiče na postojanje anhidrida sirćetne kiseline.

3) U jedan sud za mešanje, koji je snabdeven uređajem za hlađenje u koji je stavljena glacialna sirćetna kiselina sa 0.1% mangan acetata kao dodate materije i 150 tež. delova kuprisulfata unose se 1200 tež. delova acetaldehida u toku 2 sata uz mešanje i istovremeno se uvode i 437 tež. delova kiseonika. Radi se pod jednim pritiskom od oko 2 atm. n. p. i pri 25° C.

Od upotrebljenog aldehyda dobivaju se oko 25% kao anhidrid sirćetne kiseline. U sravnjenju sa uslovima rad u primerima 1 i 2 oduzimanjem vode pomoću kuprisulfata sprečava saponifikaciju anhidrida i zbog tog dobiva se ista količina anhidrida kao u slučaju skraćenog oksidacionog vremena.

4). U jedan sud za mešanje, koji je snabdeven uređajem za hlađenje stave se 70 tež. delova glacialne sirćetne kiseline sa 1 tež. delom mangan acetata i 3 tež. dela kobaltacetata kao dodate materije i ovome se dodaju 400 delova acetaldehida. Pri jednom pritisku od 2 atm. i 30—50° temperature uvodi se toliko dugo kiseonik dok se oksidacija ne završi. Od upotrebljenog acetaldehida 30% pretrpe izmenu.

5). Način rada kao u primeru 4, kao dodatak uzeto je 2 tež. dela mangan-acetata, 2 tež. dela kobaltacetata, 2 tež. dela nikl-acetata; prinos 40% anhidrida.

6). Način rada kao u primeru 4, ali se prethodno stavljaju u sud 400 tež. delova glacialne sirćetne kiseline sa 1.5 tež. dela mangan acetata, 6 tež. delova kobaltacetata 0.1 tež. dela merkuri acetata i 0.2 tež. dela natrium-acetata i dodaju 100 tež. delova acetaldehida; prinos 49% anhidrida.

7). Način rada kao u primeru 4, za dodatak uzimaju se 2 tež. dela metalnog kobalta i 1 tež. deo metalnog bakra, oba u najsitnijem raspoređenju. 55% aldehyda dobivaju se kao anhidrid,

8). U jedan sud za mešanje, koji je snabdeven sa uređajem za hlađenje prethodno se stave 410 tež. delova sirćetne kiseline sa 2 tež. dela kobaltacetata i 6 tež. delova kupriacetata i ovome se dodadu 200 tež. delova acet-aldehida. Pri jednom pritisku od 3 atm. i temperaturi od 42° C uvodi se jedna tako brza struja kiseonika da se oksidacija završi za 14 minuta. 80.2% od upotrebljenog acet-aldehida transformišu se u anhidrid sirćetne kiseline, ostatak se sastoji iz sirćetne kiseline i vode. Prinos materijala u anhidridu i sirćetnoj kiselinu iznosi 99.5%.

9). U jedan reakcioni stub, koji je snabdeven sa odgovarajućim uređajem za hlađenje unosi se kontinualno u toku jednog sata jedna smeša od 264 tež. delova acetaldehida i 1600 tež. delova glacijalne sirćetne kiseline, u kojoj je rastvoreno 6 tež. delova kobalt-acetata i istovremeno kontinualno se uvode 96 tež. delova kiseonika uz dobro mešanje. Oksidacija se vrši na običnom pritisku i pri temperaturi od oko 44° C. 45.5% oksidovanog acet-aldehida dobivaju se u obliku anhidrida.

10). Način rada kao kod primera 9 ali se radi pri jednom pritisku od 8 atm. uz upotrebu vazduha; za dodatak se uzimaju 0.74 tež. delova kobalt-acetata i 0.74 tež. delova nikel acetata; prinos 52% od oksidovanog acet-aldehida u obliku anhidrida. Gas, koji se odvodi sastoji se iz praktički čistog azota.

11). U jedan reakcioni stub kao što je opisan u primeru 9, unose se kontinualno u toku od 1 sata 264 tež. delova acetaldehida i 600 tež. delova glacijalne sirćetne kiseline i istovremeno uz dobro mešanje 96 tež. delova kiseonika, koji sadrži na 100 l kiseonika 3 g ozona. Oksidacija se vrši pod običnim pritiskom i pri temperaturi od 44° C. 5.4% oksidovanog acetaldehida dobijaju se u obliku anhidrida.

Pri upotrebi čistog kiseonika dobija se nešto manji prinos.

12). U jedan sud za mešanje, koji može da se hladi, stave se prethodno 150 tež. delova propionske kiseline sa 1 tež. delom mangan-acetata 3 tež. dela kobalt-acetata i 1 tež. delom bakra-acetata kao dodatkom, i ovom se dodaju 300 tež. delova propion-aldehida. Pri pritisku 2 atm. i temperaturi od 45° uvodi se toliko dugo jedna brza struja kiseonika, dok se oksidacija ne završi; trajanje 40 minuta. 47% upotrebljenog propion aldehida transformišu se u anhidrid propionske kiseline.

13). U jedan sud za mešanje koji može da se hladi, stave se prethodno 30 tež. delova buterne kiseline sa 3 tež. dela kobalt-acetata i 1 tež. deo kupri acetata

kao dodatkom i tome se dodadu 500 tež. delova butiraldehida. Pri jednom pritisku od 2 atm. i temperaturi 45° uvodi se kiseonik dok se oksidacija ne završi; trajanje 10 minuta 46% upotrebljenog butiraldehida transformišu se u anhidrid buterne kiseline.

14). Način rada kao u primeru 4; u sud se prethodno stave 106 tež. delova glacijalne sirćetne kiseline, 279 tež. delova acetaldehida. Za dodatak uzimaju se 5 tež. delova kobalt-acetata i 2 tež. dela nikel acetata i ovome dodadu 159 delova benzaldehida. Pri pritisku od 1.7 atm. i pri temperaturi od 42—46° C uvodi se kiseonik toliko dugo dok se ne završi oksidacija. 31.1% upotrebljenog benzaldehida transformišu se u anhidrid benzoove kiseline. Ostatak se sastoji iz benzoove kiseline.

15). Način rada kao u primeru 4. Ali se u sud za mešanje stavi kao rastvarač 200 tež. delova sirćetne kiseline sa 6 tež. delova kobalt-acetata i 2 tež. dela bakra-acetata. Po dodatku od 304 tež. dela enant-aldehida (90%) uvodi se pri 54° C za vreme od 15 minuta oko 42 g kiseonika pri temperaturi od 15 minuta i radi se na pritisku od oko 2.5 atm. n.p. Dobija se 64% od teorijske količine u anhidridu enant-ske kiseline.

16). Način rada kao u primeru 4. Ali se kao rastvarač uzimaju 300 tež. delova sirćetne kiseline sa 6 delova kobalt acetata i 2 tež. dela kupriacetata. Po dodatku od 210 tež. delova krotionaldehida uvodi se kiseonik pri temperaturi od 30° C i pritisku od 2.5 atm. n.p. tako da se oksidacija završi posle jedno 6 sati. Dobija se 31% od teorijske količine u anhidridu krotonske kiseline.

Patentni zahtevi:

1 Postupak za spravljanje anhidrida organskih kiselina, naznačen time, što se odgovarajući aldehidi tretiraju sa gasovima, koji sadrže kiseonik ili ozon i što se reakcioni proizvod preraduje na način, koji zavisi od osobina nagrađenog anhidrida, t. j. što se ovaj uklanja ekstrakcijom, destilacijom ili azeotropskom destilacijom, i na taj način štiti od saponifikujućeg dejstva vode, koja istovremeno postaje.

2. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što su pri reakciji prisutni kao dodate materije metali ili njihova jedinjenja, preimućstveno njihove soli, naročito metali, koji imaju više stupnjeva valentnosti. na pr. bakar, srebro, magnezium, cink, živa, aluminijum, talijum, titan, kalaj, vanadium, bizmut, brom, uran, mangan, kobalt, nikal i platina,

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se skraćuje trajanje reakcije.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se reakcija izvodi uz hlađenje reakcionih komponenta.

5. Oblik izvođenja postupka po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se pri reakciji upotrebljavaju sredstva koja oduzimaju vodu.