



PATENTNI SPIS ŠT. 6177.

Consortium f. elektrochemische Industrie G. m. b. H., München.

Postopek za izdelovanje kislinskih auhydrov.

Prijava z dne 10. maja 1928.

Velja od 1. oktobra 1928.

Ugotovilo se je, da se dajo vinylestri presnoviti potom razgrevanja s karbonkisljinami ob tvorjenju anhidridov in aldehida. Najbolje je, ako segrejemo reakcijske komponente v navzočnosti katalyzatorjev. Kot katalytično učinkujoče so se pokazale vse snovi, ki so zmožne, da razkoljejo paraldehyd v acetaldehyd, zlasti pa vse več ali manj kislno reagirajoče snovi, kot na primer cinkov chlorid, natrijev bisulfat, živosrebrni sulfat, chlorovo žveplo. Najbolj učinkujoče so močne kisline, kot žveplena kislina, benzolova sulfokislina, sulfo-octokislina, fosforna kislina in pod. Katalyzatorji se uporabljajo lahko tudi kombinirano.

Pri reakciji nastajajoči acetaldehyd se lahko odstranjuje iz reakcijske zmesi periodično ali kontinuirno, n. pr. s pomočjo oddestiliranja ali na kakršenkoli primeren način.

Postopamo lahko na primer tako, da razgrejemo reakcijsko zmes najprej ob povratnem hladilniku, dokler znatno ne naraste njeno vrelišče, in da potem aldehyd kolikor mogoče ostro odfrakcioniramo.

Presnavljanje pa lahko izvedemo tudi s tem, da vodimo pare preko razgretih ploskev, smiselno istotako uporabljajoč katalyzatorje, in sicer tudi kontinuirno n. pr. v krogotoku ob trajnem odsebljenju tvorjenega aldehida.

Lahko pustimo, z ozirom na presnavljanje, da vteka vinylester v razgreto karbonkislino in nastali aldehyd oddestilirira-

mo ali tudi lahko pustimo, da vteka kislina v razgreti vinylester. Katalyzator pri mešamo potem bodisi kislini bodisi estru.

Vinylester se uporablja lahko v stöchiometrijskem razmjerju h kislini, pod gotovimi okoliščinami pa je lahko ugodnejše, da ga uporabljamo v prebitku ali primankljaju. Ugodno je n. pr., da presnavljamo vinylacetat z ocetno kislino pod katalytičnim vplivom žveplene kisline, pri čemer uporabljamo za en mol vinylacetata 0.7—0.8 mola ocetne kisline in 0.7 do 0.9 g žveplene kisline.

Na presnavljanje se lahko vpliva s pomočjo po sebi znanih ukrepov, kot z znižanjem ali zvišanjem delovnega tlaka, z delanjem v plinskem ali parnem toku. Tudi dodatek topilnih in razredčevalnih sredstev za reakcijske produkte in pod. je lahko koristen. Aethylidenester, tvorjen kot postranski produkt, se lahko zopel uporablja v procesu. Odsebimo ga lahko na primer iz reakcijskega produkta kot destilacijsko ostalino in ga lahko pri nadaljnjem presnavljanju uporabljamo namesto odgovarjajoče množine karbonkislne in vinylestra.

Tudi če delamo v tekoči fazi, se da proces izobličiti kontinuirno. Pustimo na primer lahko, da vteka zmes vinylestra, karbonkislne in katalyzatorja v koloni slično aparaturu nad bučo. Pri odgovarjajočem udešenju kurjenja buče, deflegmatorskega hlajenja in dotočne hitrosti od destilira potem acetaldehyd trajno, dočim

odteka iz buče odgovarjajoči surovi anhidrid.

Postopek omogoča tudi izdelovanje mešanih anhidridov.

Primer 1.

V kotlu iz kislinamstalnega železa, z natakjeno frakcijsko kolono se kuha zmes 344 delov vinylacetata, 240 delov oetne kisline in 2 delov žveplene kisline. Acetaldehyd, ki se tvori, se tekom reakcije odfrakcionira. Po končanem odklanju acetaldehyda se podvrže reakcijska zmes destilaciji in se odfrakcionira oetnokisli anhidrid od neizpremenjenega vinylacetata in poleg slednjega tvorjenega aethyldendiacetata. Oetnokisli anhidrid dobimo v izbornem splenu in v koncentraciji od 77 posto kot surovi produkt.

S pomočjo rektifikacije pridobimo iz surovega produkta brez težave 95 postoten anhidrid. Ostalina, ki vsebuje aethyldendiacetat se pri sledečem presnavljanju souporablja z enakim uspehom namesto odgovarjajoče množine oetne kisline in vinylacetata.

Primer 2.

V bakrenom kotlu z natakjeno frakcijsko kolono in burkalno pripravo se kuha 473 težnih delov vinylacetata z 240 težnimi deli oetne kisline in s 4,4 deli žveplene kisline. S pomočjo močnega deflegmatorskega hlajenja se prepreči najprej oddestiliranje acetaldehyda, dokler ni narastlo vrelišče kotelne vsebine na približno 130°. Nato se odžene aldehyd kontinuirno med 22 in 26°. Končno se z ostankom aldehyda odžene vinylacetat, ki je ostal neizpremenjen, žvepleno kislino se topi s pomočjo 8,8 g natrijevega acetata in se surovi anhidrid oddestilira v vakuumu. Pri skoro kvantitativnem materialnem splenu dobimo surovi produkt z 90 posto anhidrida.

Primer 3.

Glasom primera 2 se presnovi 473 težnih delov vinylacetata z 296 težnimi deli propion-kisline. V dobrem splenu nastane mešani anhidrid oetne kisline in propion-kisline.

Primer 4.

Na analogen način kot v primeru 2, dobimo iz 627 g vinylbutyrata in 240 g oetne kisline pri gladkem presnavljanju mešani anhidrid oetne kisline in maslene kisline.

Patentni zahtevi:

1.) Postopek za izdelovanje kislinskih anhidridov, označen s tem, da se pres-

navljajo estri vinylalkohola s karbon-kislinami ob izločenju nastalega aldehyda iz reakcijskega ravnotežja.

2.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da se povzroči presnavljanje potom razgretja in da se odstranjuje odklani aldehyd s pomočjo destilacije.

3.) Postopek po zahtevih 1—2, označen s tem, da se odstranjuje aldehyd kontinuirno.

4.) Postopek po zahtevih 1—3, označen s tem, da se izvrši presnavljanje in odsebljenje aldehyda pod zmanjšanim tlakom.

5.) Postopek po zahtevih 1—4, označen s tem, da se izvrši presnavljanje in odsebljenje aldehyda v toku plinaste snovi.

6.) Postopek po zahtevih 1—5, označen s tem, da se izvrši presnavljanje in odsebljenje aldehyda v toku neke pare.

7.) Postopek po zahtevih 1—6, označen s tem, da se uporablja vinylester v prebitku nad karbon-kislino.

8.) Postopek po zahtevih 1—7, označen s tem, da se pospeši presnavljanje s pomočjo dodatkov, ki so zmožni, da razkoljejo paraldehyd v acetaldehyd.

9.) Postopek po zahtevih 1—8, označen s tem, da se pospeši presnavljanje s pomočjo močnih kislin.

10.) Postopek po zahtevih 1—9, označen s tem, da se zmes, ki naj se presnovi, najprej kuha ob povratnem hladilniku, dokler znatno ne naraste njeno vrelišče, in se šele potem oddestilira aldehyd.

11.) Postopek po zahtevih 1—10, označen s tem, da se iz reakcijske zmesi kot postranski produkt tvorjeni aethyldendiacetate zopet uporablja v procesu, smiselno s tem, da se odsebi kot destilacijska ostalina in se pri nadaljnjem presnavljanju uporablja namesto odgovarjajoče množine karbonkisline in vinylestra.

12.) Postopek po patentnih zahtevih 1—9 in 11, označen s tem, da se zmes, ki naj se presnovi, dovaja kontinuirno aparaturo po načinu kolone, in se pridobiva aldehyd in anhidrid kontinuirno.

13.) Postopek po zahtevih 1—9 in 11 in 12, označen s tem, da se vodijo reakcijske komponente v obliki pare preko razgretih ploskev.

14.) Postopek po zahtevih 1—9 in 11—13, označen s tem, da se vodijo reakcijske komponente v obliki pare ob uporabi katalizatorjev preko razgretih ploskev.

15.) Postopek po zahtevih 1—14, označen s tem, da se dela v krogotoku ob kontinuirnem izločevanju aldehyda.