



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.XII.1966 (P 117 820)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.IX.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 59/14

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra
Chemii Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania winianu wapniowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania winianu wapniowego przez utlenianie materiałów węglowodanowych kwasem azotowym i przeprowadzenie otrzymanego kwasu winowego w winian wapniowy.

W czasie utleniania węglowodanów kwasem azotowym w mieszaninie poreakcyjnej występują obok kwasu azotowego i azotawego i nieprzereagowanego węglowodanu, głównie kwas szczawiovowy, kwasy winowe i kwasy sześciowęglowe jedno- i dwukarboksylowe. Zawartość kwasów winowych w tej mieszaninie, a zatem wydajność winianu wapniowego zależy od warunków prowadzenia procesu utleniania. Znane są optymalne parametry utleniania materiałów węglowodanowych kwasem azotowym celem otrzymania maksymalnych wydajności kwasu winowego wydzielanego jako winian wapniowy. Wydajność ta jednak nie przekracza 30% teorii.

Wydzielanie z tej mieszaniny winianu wapniowego metodami podanymi w opisach patentowych nr 43618, 50060 i 51151 polegającymi na wytrąceniu różnych soli przy określonym pH roztworu, powoduje usunięcie również kwasu szczawiovowego, natomiast kwas azotowy i azotawy, kwasy sześciowęglowe i inne, ulegają zobojętnieniu i pozostają w roztworze jako łatwo rozpuszczalne sole wapniowe, sodowe lub amonowe. Roztwór ten stanowi odpad przy produkcji winianu wapniowego i bywa usuwany w postaci ścieków.

2

Znane jest wprowadzić utlenienie kwasem azotowym sześciowęglowych alifatycznych hydroksy-kwasów kabroksylowych celem otrzymania kwasu winowego, jednakże możliwości takiej przeciwdziała obecność w roztworze nawet niewielkiej ilości soli nieorganicznych lub organiczo-nieorganicznych. W związku z tym roztwór odpadowy, pozostały po wydzieleniu winianu wapniowego wyżej omówionymi sposobami, zawierający skomplikowaną i dotychczas jeszcze niezupełnie zbadaną mieszaninę soli nieorganicznych i nieorganiczno-organicznych, a wśród nich znaczne ilości azotanów i azotynów wapnia sodu lub amonu nie nadaje się do dalszego, bezpośredniego utleniania celem otrzymania winianu wapniowego.

Odpad ten znajduje według wynalazku pełne zastosowanie jako pomocniczy surowiec do wytwarzania winianu wapniowego przez dalsze utlenianie kwasem azotowym, co prowadzi do pełnego wykorzystania materiału węglowodanowego i zwiększa znacznie wydajność winianu wapniowego.

Stwierdzono, że z odpadu tego można uzyskać winian wapniowy przez utlenianie kwasem azotowym jeżeli podda się go uprzednio odmineralizowaniu za pomocą silnie kwasowego kationitu. Zachowując odpowiednie stężenia materiałowe i doprowadzając dodatkowe ilości świeżego węglowodanu i katalizatora oraz kwasu azotowego jako utleniacza, utlenianie węglowodanów prowadzi się

w sposób cykliczny, przy czym wydajności winianu wapnia wzrastają o 50—100%.

Wynalazek umożliwia wykorzystanie w pełni materiału węglowodanowego, gdyż roztwór odpadowy po odpowiedniej obróbce zwraca się do następnych szarż produkcyjnych, przy czym recykliczacja ta jest powtarzalna bez ograniczenia, dowolną ilość razy.

Jako materiały węglowodanowe stosuje się w sposobie według wynalazku glukozę o dowolnym stopniu czystości, sacharozę, sorbozę, melasę, skrobię różnego pochodzenia, hydrolizaty sacharozy, skrobi lub celulozy różnego pochodzenia jak np. hydrolizaty celulozy technicznej lub odpadów bawełnianych.

Jako surowiec węglowodanowy rozumie się również szczyściowęglowe kwasy onowe, uronowe, keto-onowe, cukrowe i inne podobne, a w szczególności ich mieszaninę stanowiącą odpad po wydzieleniu winianu wapniowego.

Jako utleniacz stosuje się techniczny kwas azotowy o stężeniu 65% lub wyższym w zależności od rozcieńczenia użytego materiału węglowodanowego, w takiej ilości żeby początkowe stężenie kwasu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 30—75%, przy zachowaniu stosunku wagowego kwasu azotowego do węglowodanu od 0,6 do 2,5.

Katalizatorem tej reakcji jest pięciotlenek wanadu, chociaż również takie pierwiastki jak wolfram, molibden i żelazo katalizują jej przebieg. Wydajność winianu wapniowego zależy od zawartości w roztworze katalizatora. Maksymalne wydajności uzyskuje się, przy ilości 0,001—0,003% pięciotlenku wanadu w stosunku do surowca węglowodanowego. Ponieważ odpad z poprzedniego cyklu produkcyjnego, stosowany do następnego cyklu zawiera część pierwotnej ilości katalizatora, wystarczy każdorazowo dodać brakującą ilość pięciotlenku wanadu, aby jego zawartość w roztworze doprowadzić do wyżej wymienionych wartości.

Przesącz po oddzieleniu winianu wapniowego z poprzedniej szarży produkcyjnej rozcieńcza się odpowiednio wodą, aby koncentracja zawartych w nim składników organicznych spadła do poziomu 10—25%. Rozcieńczanie to jest konieczne z uwagi na to, że odmineralizowanie za pomocą kationitów zachodzi przy wyższych stężeniach opornie i niezupełnie, przy czym powstają duże straty materiałowe powodowane adsorpcją fizyczną substancji organicznych na złożu kationitowym.

W sposobie według wynalazku niekonieczna jest całkowita dekationizacja roztworu. Wystarczy, żeby wszystkie kwasy organiczne i kwas azotawy zawarte w roztworze zostały uwolnione z ich soli oraz większa część azotanów przeszła w kwas azotowy. Odpowiada to stopniowi demineralizacji wynoszącemu co najmniej 90%. Demineralizację prowadzi się przez wymieszanie otrzymanego roztworu z mocnokwasowym kationitem polistyrenosulfonowym będącym w formie wodorowej lub lepiej przez sączenie tego roztworu przez uaktywnioną kolumnę kationitową. Drugi ten sposób umożliwia lepsze wykorzystanie jonitu i łatwiejszą obsługę urządzenia oraz zapewnia uzyskanie wyższego stopnia demineralizacji roztworu.

Wyciek z kolumny kationitowej, pozbawiony kationitów w co najmniej 90% poddaje się odparowaniu, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze nieprzekraczającej 70°C, do uzyskania syropowatego roztworu o stężeniu przeszło 50%. W otrzymanym syropowatym roztworze oznacza się zawartość wanadu, po czym roztwór ten wprowadza się do kwasu azotowego o odpowiednim stężeniu, do którego dodano uprzednio brakującą ilość katalizatora wanadowego. Następnie do roztworu w kwasie azotowym dodaje się jeszcze świeżego węglowodanu w ilości w przybliżeniu równej tej ilości jaka została wprowadzona w syropie z poprzedniego utleniania.

Ilość i koncentracja stosowanego kwasu azotowego powinny być tak dobrane, aby przy uwzględnieniu wody wprowadzonej z syropem początkowe stężenie kwasu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 30—75%, a najkorzystniej 50—60% przy zachowaniu stosunku wagowego kwasu azotowego do węglowodanu od 0,6 do 2,5, a najkorzystniej od 1,6—1,9.

Podczas dozowania surowca węglowodanowego do kwasu azotowego, temperatura roztworu podnosi się samorzutnie, inicjuje się bowiem reakcja egzotermiczna. Poprzez chłodzenie przeponowe należy utrzymywać temperaturę w zakresie 60—75°C. Gdy jednakże egzotermiczna reakcja ustaje, należy poprzez przeponowe ogrzewanie utrzymywać, a nawet podnieść nieco podany zakres temperatury dopóki kwas azotowy wyczerpie się w takim stopniu, że reakcja przestaje praktycznie zachodzić. Ten drugi okres reakcji trwa w przybliżeniu równie długo co pierwszy.

Po ukończeniu reakcji wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej winian wapniowy przez zadanie jej mlekiem wapiennym do wartości pH około 2,5, lub dwustopniowo najpierw do wartości pH około 1, a po oddzieleniu osadu do pH około 2,5, albo też przez zadanie mieszaniny poreakcyjnej wodą amoniakalną lub ługiem sodowym do wartości pH około 5, a następnie po oddzieleniu osadu zadanie roztworem chlorku wapniowego.

Przesącz po winianie wapniowym rozcieńcza się nieco wodą w celu obniżenia koncentracji rozpuszczonych soli, a następnie przesącza przez kolumnę kationitową o odpowiedniej zdolności wymiennej. Wyciek z kolumny zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem 100 mm Hg do uzyskania koncentracji składników organicznych wynoszącej przeszło 50% i oznacza w nim również koncentrację katalizatora wanadowego. Tak uzyskany syropowaty roztwór traktuje się jako surowiec węglowodanowy i stosuje do następnego cyklu produkcyjnego.

Przykład. Cykl zerowy. Do kolby 2 litrowej zaopatrzonej w termometr, mieszadło, łaźnię chłodzącą i ogrzewczą, wprowadzono 4700 ml 60% kwasu azotowego technicznego, dodano 10 mg pięciotlenku wanadu i uruchomiono mieszadło, po czym dozowano stopniowo 2 kg rozdrobnionej glukozy technicznej. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosiła się samorzutnie dość szybko, a gdy osiągnęła poziom 50°C, włączono chłodzenie. Pomimo tego temperatura podniosła się do 74°C i u-

trzymywała się na tym poziomie przez około dwie godziny, po czym zaczęła opadać. Wyłączono więc chłodzenie, a po pewnym czasie włączono ogrzewanie tak, aby temperatura utrzymywała się jeszcze przez około trzy godziny na tym poziomie. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury około 0°C i odwirowano wykrystalizowany kwas szczawiowy. Do przesączu dodano ługu sodowego do uzyskania wartości pH 5,0 chłodząc do temperatury około 0°C. Wydzielony osad zawierający głównie pozostały kwas szczawiowy w postaci soli sodowej odwirowano, a do przesączu dodawano roztwór saletry wapniowej do całkowitego wytrącenia winianu wapniowego, który odwirowano i wysuszono. Otrzymano 758 g winianu wapniowego.

Przesącz po oddzieleniu winianu wapniowego rozcieńczono wodą do uzyskania objętości 10 litrów i przesączono przez 5-cio litrową kolumnę kationitu polistyrenosulfonowego KPS-200, a kolumnę przemyto wodą w ilości 3 litrów. Wyciek z kolumny nie zawierający praktycznie jonów sodu ani wapnia zagęszczono przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem około 100 mm słupa rtęci, w temperaturze do 60°C, aż do uzyskania objętości około dwóch litrów. Otrzymany syrop zawierał około 1100 g substancji organicznej oraz 20 mg V_2O_5 w przeliczeniu na substancję suchą.

Cykl pierwszy. Do kolby takiej samej jak w cyklu zerowym wprowadzono 3500 ml 70% kwasu azotowego oraz 20 mg pięciotlenku wanadu, po czym dozowano syrop otrzymany w cyklu zerowym. Następnie dodano jeszcze 1000 g rozdrobnionej glukozy technicznej i utrzymywano taki reżim temperatury jak w cyklu zerowym. Po zakończeniu reakcji ochłodzono roztwór do temperatury 0°C i odwirowano krystaliczny kwas szczawiowy, przesącz zadano ługiem sodowym do wartości pH około 5, a po ochłodzeniu roztworu do temperatury 0°C odwirowano osad zawierający głównie szczawian sodowy. Do przesączu dodano nasyconego roztworu saletry wapniowej celem całkowitego wytrącenia winianu wapniowego, który odwirowano, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano około 1200 g winianu wapniowego.

Przesącz po odwirowaniu winianu wapniowego rozcieńczono wodą do objętości około 10 litrów i przesączono przez uaktywnioną uprzednio 4% kwasem azotowym kolumnę kationitową z cyklu ze-

rowego. Wyciek praktycznie rzecz biorąc pozbawiony kationów sodowych i wapniowych, poddano zagęszczeniu przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości około trzech litrów. Otrzymany syrop zawierał około 1700 g substancji organicznych oraz 25 mg V_2O_5 w przeliczeniu na masę suchą.

Cykl drugi. Do kolby takiej jak w cyklu zerowym wprowadzono 4000 ml 70% kwasu azotowego, 15 mg V_2O_5 , po czym dodano syrop otrzymany z cyklu poprzedniego, a następnie 1000 glukozy technicznej. Proces prowadzono jak poprzednio, uzyskując około 1400 g winianu wapniowego.

Przesącz po odwirowaniu winianu wapniowego rozcieńczono wodą do uzyskania objętości około 12 litrów, po czym przesączono go przez uprzednio uaktywnioną 4% kwasem azotowym kolumnę kationitową z cyklu zerowego. Wyciek z kolumny pozbawiony w ten sposób praktycznie wszelkich kationów, poddano zagęszczeniu do objętości około 3 litrów i stosowano go do trzeciego cyklu utleniania.

Następnych 7 cykli prowadzono przy takich samych parametrach jak cykl drugi. Globalna ilość uzyskanego winianu wapniowego wynosiła około 3 kg.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania winianu wapniowego przez utlenianie węglowodanów kwasem azotowym w obecności katalizatora i przeprowadzenie otrzymanego kwasu winowego w sól wapniową, **znamienny tym**, że materiał węglowodanowy traktuje się kwasem azotowym, w ilości takiej, żeby początkowe stężenie tego kwasu w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 30—75%, przy zachowaniu stosunku wagowego kwasu azotowego do węglowodanu 0,6—2,5, w obecności pięciotlenku wanadu jako katalizatora, w ilości 0,001—0,003% w odniesieniu do zawartości węglowodanu, po czym otrzymany kwas winowy przeprowadza w znany sposób w winian wapniowy i odsacza, a przesącz zawierający nieprzereagowany węglowodan rozcieńcza do osiągnięcia koncentracji do 10—25% w przeliczeniu na substancję suchą, odmineralizowuje za pomocą mocno kwasowego kationitu i po uzupełnieniu dodatkiem świeżego węglowodanu i katalizatora stosuje do następnego cyklu utleniania.