

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57126

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.VI.1965 (P 109 672)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.III.1969

Kl. 12 o, 7/03

MKP C 07 c

47/12

UKD

Twórca wynalazku: mgr Andrzej Żmójdzin

Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)

Sposób wytwarzania glioksalu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania glioksalu przez utlenianie acetaldehydu, paraldehydu lub ich mieszanin za pomocą kwasu azotowego.

Znany jest sposób otrzymywania glioksalu przez utlenianie acetaldehydu, paraldehydu lub etanolu za pomocą stężonego kwasu azotowego polegający na tym, że w wąskim, wysokim naczyniu reakcyjnym na warstwę kwasu azotowego nalewa się ostrożnie warstwę paraldehydu, acetaldehydu lub etanolu tak by warstwy te nie ulegały zmieszaniu. W sposobie tym reakcja przebiega bez użycia katalizatorów na granicy warstw. Proces trwa kilka dni lub nawet tygodni. Nie ma ona żadnego znaczenia przemysłowego.

Do wytwarzania glioksalu na skalę przemysłową stosuje się powszechnie sposób według niemieckiego opisu patentowego nr 573721 polegający na utlenianiu acetaldehydu kwasem azotowym w mieszaninie w obecności tlenków azotu jako katalizatorów. Do utleniania stosuje się wodne 20 — 66% roztwory kwasu azotowego, przy czym utlenianie prowadzi się korzystnie w temperaturze 30—60°C.

Małe znaczenie przemysłowe mają również sposoby wytwarzania glioksalu przy użyciu katalizatorów takich jak węgiel aktywny, ziemia okrzemkowa itp.

Poza wyżej opisanym procesem utleniania substratów na granicy warstw nie opisano w literaturze sposobu wytwarzania glioksalu z acetaldehydu i kwasu azotowego bez użycia katalizatorów.

2

Doświadczalnie stwierdzono, że przy wprowadzeniu kwasu azotowego do aldehydu octowego i zmieszaniu tych reagentów występuje najpierw znaczne obniżenie temperatury mieszaniny reakcyjnej, która jest praktycznie bezbarwna. Tworzy się prawdopodobnie azotan acetaldehydu, który jak wiadomo jest substancją wybuchową, trwałą jedynie w niskich temperaturach. W temperaturze pokojowej, zwłaszcza w obecności innych substancji organicznych ulega on po odpowiednio różnych okresach czasu gwałtownemu lub nawet wybuchowemu rozkładowi. Przypuszczalnie z tego powodu do otrzymania glioksalu nie stosowano dotąd w praktyce utleniania acetaldehydu kwasem azotowym bez użycia katalizatorów. Jedynie użycie katalizatorów, a zwłaszcza tlenków azotu pozwalało dotąd na prowadzenie reakcji w sposób kontrolowany. Stosowanie tlenków azotu wymagało jednak odrębnych środków do ich wytwarzania.

Obecnie stwierdzono, nieoczekiwanie, że proces utleniania aldehydu octowego kwasem azotowym można zapoczątkować w zasadzie bezzwłocznie i prowadzić bez użycia katalizatorów w sposób całkowicie kontrolowany jeżeli według wynalazku najpierw wprowadza się do kwasu azotowego małą ilość aldehydu nie przekraczającą 5% objętościowych, zwłaszcza 1—2% objętościowych w stosunku do kwasu i dopiero następnie zwłaszcza po upływie co najmniej jednej minuty do tak uzyskanej mieszaniny wprowadza się przeznaczoną do

reakcji resztę aldehydu, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu jednego lub obydwu substratów; mieszaninę reakcyjną miesza się przy tym, a prędkość reakcji reguluje się w znany w zasadzie sposób przez chłodzenie lub rozcieńczanie mieszaniny, tak aby temperatura reakcji nie przekroczyła 55°C, zwłaszcza utrzymywała się w zakresie 30—50°C.

Przez zmieszanie sposobem według wynalazku w pierwszej fazie tylko do 5% objętościowych aldehydu z każdą wprowadzoną do reakcji ilością kwasu azotowego uzyskuje się mieszaninę inicjującą łagodny dalszy przebieg reakcji. Powyższa mieszanina inicjująca reakcję może być do dalszej reakcji użyta po praktycznie dowolnym czasie od jej wytworzenia, na przykład od 1 minuty do 1 miesiąca.

Jak stwierdzono przy zastosowaniu mieszaniny inicjującej według wynalazku dalszy przebieg reakcji utleniania następujący po wprowadzeniu reszty aldehydu octowego do mieszaniny jest łagodny i łatwy do kontrolowania jedynie przy jednoczesnym chłodzeniu lub rozcieńczeniu. Sposób według wynalazku jest więc z punktu widzenia technicznego bardzo korzystny, gdyż bez wprowadzenia jakichkolwiek dodatkowych substancji uzyskuje się efekt, jaki dotąd był osiągalny jedynie przy zastosowaniu katalizatorów.

Sposób według wynalazku może być zastosowany zarówno w procesie ciągłym jak i okresowym.

Po dodaniu pozostałej ilości aldehydu a więc przy wprowadzeniu reszty aldehydu do mieszaniny inicjującej zachodzą następujące zjawiska: z początku występuje spadek temperatury, a barwa mieszaniny jest jasno-żółtawa. Następnie występuje charakterystyczna zmiana barw — mieszanina staje się coraz intensywniej żółta, potem jej kolor zmienia się na zielono-żółty, wreszcie na zielony i intensywnie zielony. Zjawisku temu towarzyszy początkowo powolny wzrost temperatury, który staje się coraz szybszy wraz ze wzrastającą szybkością reakcji. W razie dopuszczenia do wzrostu temperatury do około 55°C reakcja przebiega tak szybko, że grozi niebezpieczeństwo wyrzucenia mieszaniny reakcyjnej z naczynia.

W celu uzyskania kontrolowanego przebiegu procesu należy więc utrzymywać temperaturę na niższym poziomie niż 55°C, przy czym ze względu na szybkość reakcji w warunkach przemysłowych najdogodniejszy jest zakres temperatury 30—50°C.

W celu utrzymania temperatury na pożądanym poziomie można stosować albo chłodzenie, albo rozcieńczanie mieszaniny reakcyjnej, lub też oba te zabiegi równocześnie.

Po zakończeniu procesu utleniania można dowolnie podnieść temperaturę mieszaniny poreakcyjnej.

W miarę przebiegu procesu zmniejsza się bowiem możliwość wystąpienia zakłóceń technologicznych przy wyższych temperaturach.

Odnosnie sporządzania mieszaniny inicjującej nadmieniamy, że jednoprocentowy dodatek aldehydu octowego do stężonego kwasu azotowego powoduje wzrost temperatury o mniej więcej 10°C. Dlatego ze względu na bezpieczeństwo do miesza-

niny inicjującej używa się nie więcej niż 5% aldehydu. Praktycznie najdogodniej jest stosować dodatek 1—2% aldehydu, co powoduje tylko niewielki wzrost temperatury o 10—20°C i nie łączy się z żadnym niebezpieczeństwem.

Ponieważ reakcja utleniania przebiega dość szybko, aż do końcowego stężenia HNO_3 w mieszaninie reakcyjnej wynoszącego 0,5—1,0%, więc w procesie według wynalazku można stosować do reakcji także rozcieńczone, na przykład 20% roztwory wodne kwasu azotowego i/lub aldehydu octowego. W tym przypadku prędkość reakcji jest mniejsza i łatwiej jest kontrolować przebieg procesu a zwłaszcza utrzymać właściwy pożądaný zakres temperatury.

Do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej lub substratów reakcji stosuje się wodę, lub mieszaninę poreakcyjną z uprzedniego procesu.

Proces według wynalazku objaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Do kolby o pojemności 1000 ml wprowadzono 100 ml kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,40. Mieszając dodano 2 ml paraldehydu. Po 3 minutach dodano stopniowo podczas mieszania pozostałe 98 ml paraldehydu. Roztwór oziębił się samorzutnie do temperatury około 10°C, przy czym był on na początku w tej temperaturze jasno-żółtawy, a po upływie kilku minut temperatura wzrosła i nastąpiła zmiana barwy roztworu poprzez żółtą, zielono-żółtą do ciemnozielonej. Wzrost temperatury był początkowo powolny — dojście do temperatury pokojowej trwało 5 minut, po czym temperatura wzrastała oraz szybciej. Gdy temperatura osiągnęła 30°C dolano do mieszaniny reakcyjnej 300 ml wody o temperaturze pokojowej i prowadzono reakcję dalej mieszając i chłodząc kolbę zewnątrz wodą. W ciągu reakcji trwającej 40 minut wydzielaly się intensywnie pęcherzyki gazu. Mieszaninę poreakcyjną odstawiono na okres 24 godzin, po czym dodano 250 g kwaśnego siarczynu sodowego. Wytrącił się dwusiarczyn glioksalu. Wydajność wynosiła 45% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do kotła o pojemności 600 l wyposażonego w mieszadło, węzownicę oraz płaszcz wodny wprowadzono 10 litrów kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,4, do którego dodano uprzednio 100 ml paraldehydu. Następnie dodano 10 litrów wody oraz 10 litrów paraldehydu. Całość mieszano.

Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 30°C dodano stopniowo jeszcze 20 litrów wody i prowadzono reakcję dalej w tej temperaturze przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu. Po zmniejszeniu się efektu termicznego, co nastąpiło po upływie 50 minut trwania reakcji, dodano do mieszaniny poreakcyjnej 5 litrów kwasu azotowego, który zmieszano uprzednio z 50 ml paraldehydu. Następnie dodano do reaktora 5 litrów paraldehydu i prowadzono reakcję dalej utrzymując przez chłodzenie temperaturę w zakresie 30—40°C aż do zmniejszenia efektu termicznego. Cykl dodawania substratów i prowadzenia reakcji powtarzano aż do uzyskania 400 litrów mieszaniny poreakcyjnej, z której wydzielono glioksal. Wy-

dajność reakcji wynosi około 38% w stosunku do przereagowanego paraldehydu.

Przykład III. Do kotła o pojemności 1000 litrów zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono mieszaninę 10 litrów kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,42 i 150 ml paraldehydu. Następnie dodano 10 litrów uprzednio wytworzonej jak w przykładzie II mieszaniny poreakcyjnej o temperaturze pokojowej i 10 litrów paraldehydu i mieszano. Z chwilą osiągnięcia przez mieszaninę temperatury 30°C dodano 90 litrów mieszaniny poreakcyjnej z poprzedniego procesu o temperaturze pokojowej, zmieszano całość i pozostawiono w spokoju w ciągu 6 godzin. W tym czasie nastąpiło samorzutne ogrzanie, a następnie oziębienie mieszaniny reakcyjnej, przy czym jej temperatura nie przekroczyła 50°C. Następnie wprowadzono okresowo co 6 godzin dalsze porcje substratów, z tym że każda porcja łącznie nie przekroczyła 10% objętości mieszaniny poreakcyjnej znajdującej się w kotle. Wprowadzony do kotła kwas azotowy zawierał zawsze dodatek 1,5% objętościowych paraldehydu. Mieszadło uruchomiono tylko w czasie dodawania reagentów. Z kotła pobierano okresowo część mieszaniny poreakcyjnej do dalszego przerobu, przy czym napełnienie kotła utrzymywano na poziomie 700—800 litrów. Wydaj-

ność gliksalu wynosiła około 33% w stosunku do przereagowanego paraldehydu.

Zastrzeżenia patentowe

- 5 1. Sposób wytwarzania gliksalu przez utlenianie paraldehydu, acetaldehydu lub ich mieszanin kwasem azotowym, korzystnie o ciężarze właściwym 1,30—1,44, **znamienny tym**, że do kwasu azotowego najpierw wprowadza się małą 10 ilość aldehydu nie przekraczającą 5% objętościowych, zwłaszcza 1—2% objętościowych w stosunku do kwasu, następnie zwłaszcza po upływie co najmniej jednej minuty do tak uzyskanej mieszaniny wprowadza się przeznaczoną do reakcji pozostałą ilość aldehydu, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu jednego lub 15 obydwu substratów, i miesza, przy czym prędkość reakcji reguluje się w znany sposób przez chłodzenie i/lub rozcieńczanie mieszaniny, tak aby temperatura reakcji nie przekroczyła 55°C, zwłaszcza utrzymywała się w zakresie 30—50°C.
- 20 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej i/lub substratów stosuje się wodę albo mieszaninę poreakcyjną z poprzedniego procesu.
- 25