

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

73 357

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o,7/03

Zgłoszono: 13.10.1972 (P. 158 265)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 47/12

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1975

Twórcy wynalazku: Andrzej Żmójdzin, Edmund Utecht, Krzysztof Florczak, Ludwik Harwaziński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Asepta”
Spółdzielnia Pracy, Pobiedziska
(Polska)

Sposób wytwarzania glioksalu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania glioksalu przez utlenianie paraldehydu oraz ewentualnie acetaldehydu kwasem azotowym.

Znane dotychczas metody przemysłowe wytwarzania glioksalu z paraldehydu przez utlenianie kwasem azotowym, polegają na prowadzeniu reakcji w obecności tlenków azotu, jako katalizatorów, przy chłodzeniu i mieszaniu, w temperaturze zwykle 30—55°C (np. patent niemiecki 573 721).

Znany jest również sposób według patentu polskiego nr 57 126, polegający na wytworzeniu najpierw i stosowaniu do dalszej reakcji, mieszaniny inicjującej, otrzymanej przez zmieszanie z kwasem azotowym małej ilości paraldehydu (1—2% wagowych).

Sposoby te różnią się przede wszystkim w zakresie zainicjowania reakcji. W większości metod przemysłowych rozpoczęcie reakcji uzyskuje się przez katalityczne działanie tlenków azotu, które ewentualnie wprowadza się również dla utrzymania jej równomiernego przebiegu, względnie w tym samym celu stosuje dodatek azotynów, kwasu azotowego itd. Natomiast w sposobie według patentu polskiego 57 126 reakcję rozpoczyna się przez wprowadzenie najpierw małej ilości paraldehydu do kwasu azotowego, przy czym w znacznym stężeniu kwasu rozpoczęcie reakcji następuje szybko, a następnie przereagowane produkty reakcji zawarte w tym kwasie działają jako

2

katalizatory i dalszy przebieg reakcji jest autokatalityczny.

W dalszym ciągu procesu przy wszystkich znanych sposobach stosuje się stopniowe lub ciągle dodawanie do reagującej mieszaniny, w miarę jej przereagowywania, obu reagentów — paraldehydu i kwasu azotowego — zwykle równych ilości wagowych, względnie równych objętości w przypadku stosowania kwasu o gęstości 1,40.

W sposobach tych uzyskuje się wydajności rzędu 30—40%, gdyż oprócz glioksalu tworzą się inne uboczne produkty utlenienia, zwłaszcza kwasy organiczne: octowy, mrówkowy, glikolowy, glioksalowy, szczawiowy itd. Wyjątkowo w sposobie według patentu polskiego w najlepiej udanych szarżach uzyskiwano czasami wydajności do 45%, praktycznie jednak i tutaj średnia wydajność w skali przemysłowej wynosiła 30—40%.

Różnice pomiędzy najlepiej udanymi szarżami produkcyjnymi a przeciętną wydajnością produkcji fabrycznej wiążą się między innymi z trudnościami zapewnienia równomiernego przebiegu reakcji.

Przy stosowanych dotychczas sposobach zdarzają się poważniejsze wahania szybkości reakcji i w związku z tym również wahania temperatur, polegające na tym, że w przypadku przechłodzenia reakcja ulegała najpierw zahamowaniu, co powodowało nagromadzenie się nieprzereagowa-

nych reagentów; następnie przy większym stężeniu reakcja gwałtownie się przyspieszała, co pociągało za sobą wzrost temperatury i dalsze zwiększenie szybkości reakcji — aż wreszcie po dojściu do pewnej wartości maksymalnej układ udawało się ochłodzić.

W międzyczasie jednak stężenie reagentów znowu tak się zmniejszały, że początkowo dodawanie nowych porcji nie wystarczało do utrzymania szybkości reakcji i w związku z tym stałej temperatury itp. Przy znanych dotąd sposobach, objętość przerabianego roztworu wzrastała stopniowo w toku produkcji kilka — kilkanaście razy, zwłaszcza w początkowym okresie, kiedy ilość reagującego roztworu jest mała i wykorzystuje się tylko niewielki ułamek pojemności aparatury, wystąpienie takich wahań stanowiło dużą niedogodność i trudność obsługi, a oprócz tego mogło również stać się powodem znacznego zmniejszenia wydajności. Wreszcie zasadnicze znaczenie ma sprawa bezpieczeństwa produkcji, co wiąże się z zainicjowaniem reakcji i utrzymaniem jej dalszego przebiegu. Większa ilość nieprzereagowanych reagentów może stać się bardzo niebezpieczna. W zasadzie, zarówno przy metodach katalizowanych tlenkami azotu jak też i w przypadku stosowania mieszaniny inicjującej zapewnione jest rozpoczęcie się reakcji oraz jej dalszy przebieg. Mimo to jednak we wszystkich instalacjach przemysłowych do produkcji glioksalu zdarzały się czasami — być może z powodu nieprzestrzegania instrukcji lub zaniedbań obsługi — poważniejsze wypadki.

Obecnie opracowano nowy sposób rozpoczynania i prowadzenia reakcji utleniania paraldehydu oraz ewentualnie acetaldehydu kwasem azotowym, polegający na tym, że do paraldehydu wprowadza się najpierw tylko niewielką część utleniacza — kwasu azotowego — i dopiero następnie, po rozpoczęciu się i w miarę przebiegu reakcji dodaje się stopniowo resztę kwasu przy jednoczesnym chłodzeniu i mieszaniu. Sposób ten pozornie stanowi niejako odwrotność postępowania opisanego w patencie polskim 57 126, przy którym do kwasu azotowego dodaje się najpierw tylko małą ilość paraldehydu.

W przypadku dodawania kwasu azotowego do paraldehydu, zwykle występują trudności z rozpoczęciem reakcji. Na przykład, jak to opisano w patencie polskim 57 126 przy dodaniu równej ilości kwasu azotowego do paraldehydu, tworzy się najpierw, ze znacznym spadkiem temperatury, bezbarwna ciecz zawierająca prawdopodobnie azotan acetaldehydu. Ciecz ta po bardzo różnych, zwykle długich okresach czasu względnie po zetknięciu się z zanieczyszczeniami lub z nieznanymi powodów, ulega nagle bardzo gwałtownej reakcji, która może przejść w wybuch (mieszaniny o podobnym składzie stosuje się jako propergole, względnie materiały wybuchowe).

Również w przypadku dodania do paraldehydu tylko niewielkiej ilości kwasu azotowego obserwuje się najpierw, odpowiednio mniejszy spadek temperatury, po czym następuje zazwyczaj dość długi okres czasu, w ciągu którego żadna

widoczna reakcja nie zachodzi. Natomiast po rozpoczęciu się procesu utleniania istotną różnicą jest to, że przebieg reakcji nie jest tak gwałtowny. Zależy to od ilości wprowadzonego kwasu azotowego. Przy niewielkim dodatku można taką mieszaninę pozostawić na dłuższy czas nawet bez dozoru — i dopiero na przykład następnego dnia rozpocząć dodawanie reszty kwasu, przy czym stopniowe wznowienie procesu utleniania i jego dalszy przebieg obserwuje się zwykle już bez dalszej zwłoki, jakkolwiek można by wykorzystać taki mechanizm rozpoczynania reakcji, to jednak nie jest on dogodny w warunkach przemysłowych, dlatego też opracowano specjalne metody pozwalające na szybkie i kontrolowane rozpoczynanie biegu reakcji utlenienia przy sposobie według wynalazku.

Na przykład okazało się, że początkowy okres inercji można skrócić, wprowadzając do paraldehydu zamiast kwasu azotowego mieszaninę inicjującą, wytworzoną jak w patencie polskim 57 126. Dalsze badania wykazały, że podobny efekt uzyskuje się też przy zastosowaniu kwasu azotowego wysokostężonego, o gęstości około 1,50, a także kwasu o specjalnie dużej zawartości tlenków azotu na przykład nasyconego odpadowymi tlenkami azotu, wreszcie również przez wprowadzenie osobno do roztworu tlenków azotu, azotynów itd. Przy takim postępowaniu, okres rozpoczynania reakcji skraca się do kilkunastu — kilkadziesiąt minut.

Następnie opracowano sposób jeszcze dogodniejszego i szybszego rozpoczynania procesu polegający na dodaniu kwasu azotowego w taki sposób, żeby pierwsza dodawana porcja utworzyła niezmieszaną warstwę spodnią. Można też w tym celu zastosować osobne naczynie, do którego wlewa się kwas azotowy i które zanurza się całkowicie w paraldehydzie. Na granicy warstw już po krótkim czasie rozpoczyna się burzliwa reakcja, powodująca gwałtowne zmieszanie się reagentów, po czym rozpoczęta w ten sposób reakcja trwa dalej, lecz już w spokojnej formie.

Szczególnie zaś korzystne jest stosowanie jednocześnie kilku różnych sposobów inicjowania reakcji — na przykład wprowadzenie w postaci oddzielnej warstwy, mieszaniny inicjującej lub wysokostężonego kwasu azotowego. Reakcja zaczyna się wówczas praktycznie natychmiast powodując zmieszanie się reagentów i trwa następnie dalej.

Należy odróżnić opisany wyżej sposób rozpoczęcia procesu według wynalazku od najdawniejszych podanych w literaturze sposobów wytwarzania glioksalu, polegających na tym, że w wysokich wąskich naczyniach umieszczano oddzielne warstwy kwasu azotowego, wody oraz warstwę organiczną, alkoholu etylowego, acetaldehydu lub paraldehydu. W ciągu wielu dni lub tygodni następowała powolna dyfuzja i jednocześnie reakcja, prowadząca do powstania roztworu glioksalowego. Przy sposobach tych, o znaczeniu wyłącznie laboratoryjnym, w założeniu nie można było dopuścić do burzliwej reakcji i zmieszania się warstw, a jeśli w wyniku nieszczęśliwego

przypadku takie zmieszanie nastąpiło, doprowadziło ono do bardzo gwałtownej reakcji, zniszczenia przerabianych surowców oraz zwykle i najczęściej (gdyż reagowały wówczas całe ilości reagentów).

Po zapoczątkowaniu reakcji sposobem według wynalazku, dalszy przebieg procesu zależy od ilości dodanego w pierwszym okresie kwasu azotowego: na przykład przy dodatku wynoszącym około 5% wagowych (względnie około 5% objętościowych kwasu o gęstości 1,40) mieszaninę taką można pozostawić w ogóle bez dozoru, przy dodatku około 10% wagowych konieczne jest po rozpoczęciu się reakcji chłodzenie i mieszanie roztworu, przy wyższych dodatkach reakcja przebiega w sposób coraz ostrzejszy i staje się coraz trudniejsza do opanowania, przy 25—50% dodatku kwasu przebieg reakcji bardzo trudno opanować — staje się on coraz niebezpieczniejszy. Wreszcie mieszaniny, otrzymane przez dodanie 80—250% wagowych kwasu azotowego (względnie zawierające 35—85% kwasu azotowego w przeliczeniu na czysty składnik) mogą ulegać prawdziwej detonacji.

Przeprowadzone badania pozwoliły więc na określenie granic składu mieszanin o własnościach wybuchowych, które powinny być wykluczone w celu zapewnienia bezpieczeństwa produkcji.

W warunkach przemysłowych, korzystne jest zwłaszcza wprowadzenie początkowej ilości 5—10% wagowych kwasu azotowego, po czym w miarę przebiegu reakcji i stopniowego zużywania się utleniacza uzupełnia się stężenie tego składnika przez dodawanie dalszych ilości. Sposób według wynalazku umożliwia uproszczenie technologii i obsługi aparatury, gdyż zamiast dwu reagentów dodaje się w zasadzie tylko jeden. Znaczne ułatwienie w produkcji stanowi również fakt, że od początku stosuje się duże wypełnienie reaktora — podczas gdy przy dawnych sposobach z początku wykorzystywano tylko mały ułamek pojemności aparatury, a w trakcie procesu produkcji objętość przerabianych roztworów wzrastała zwykle ponad 10-cio krotnie. Dlatego w metodzie według wynalazku od początku o wiele łatwiej uzyskać równomierny przebieg reakcji, co nie tylko upraszcza obsługę, ale likwiduje też przyczynę znacznych różnic wydajności między poszczególnymi szarżami.

Jak wynika z wyżej wymienionych powodów, w metodzie według wynalazku najbardziej celowe jest umieszczenie w aparaturze od razu całej ilości paraldehydu i następnie prowadzenie reakcji przez dodawanie do niej już tylko utleniacza — kwasu azotowego. Oczywiście, możliwe jest jednak również prowadzenie procesu według wynalazku w ten sposób, że do nadmiaru paraldehydu stanowiącego część ogólnej ilości wprowadza się niewielką ilość kwasu azotowego i w opisany wyżej sposób rozpoczyna reakcję, a następnie dodaje stopniowo pozostałą ilość kwasu azotowego oraz resztę paraldehydu — albo też stopniowo.

Taki sposób nie zapewnia żadnych specjalnych korzyści i właściwie komplikuje niepotrzebnie

proces wytwarzania. Stanowi on kombinację sposobu według wynalazku ze starymi metodami. Mimo to jednak, że przy takim postępowaniu do reagującej mieszaniny formalnie, chociaż właściwie niepotrzebnie, dodaje się obydwa reagenty — a zasadniczo w sposobie według wynalazku najkorzystniej jest wprowadzać tylko jeden, kwas azotowy — oczywiście nie ogranicza to istoty przedstawionego wynalazku.

W sposobie według wynalazku, najbardziej zasadnicze znaczenie ma fakt, że reakcja od samego początku przebiega w środowisku, zawierającym bardzo duży nadmiar aldehydu. Nadmiar ten, stopniowo coraz mniejszy, utrzymuje się aż do końca procesu. Natomiast w znanych dotąd procesach, przy których do reakcji wprowadza się stopniowo oba reagenty — przy czym ilość aldehydu jest z reguły większa od stosunku stechiometrycznego — nadmiar ten powstaje stopniowo dopiero w toku procesu, rośnie i przy końcu osiąga maksymalną wartość, w zasadzie taką samą, jak minimalna przy końcu sposobu według wynalazku (zakładając zużycie tej samej ilości reagentów i podobnie równomierny przebieg reakcji).

Przeprowadzone obecnie badania wykazały, że zawartość acetaldehydu w roztworze reakcyjnym ma zasadniczy wpływ na wydajność reakcji. W zasadzie w roztworze przebiegają obok siebie wszystkie możliwe reakcje utleniania, a powstający przy tym gliksal jest tylko jednym z produktów pośrednich. Stwierdzono, że poniżej pewnego minimum zawartości acetaldehydu — który prawdopodobnie w reagującej mieszaninie znajduje się w postaci związków z gliksalem — dalszy przebieg reakcji utleniania nie zwiększa ilości gliksalu, a przy dalszym zmniejszeniu zawartości acetaldehydu zmniejsza się również ilość gliksalu.

Podobne próby przeprowadzono również z do-reagowaniem roztworów gliksalowych, otrzymanych tradycyjnymi sposobami, z podobnym wynikiem. Dowodzi to, że zawarty w roztworze acetaldehyd chroni przed dalszym utlenianiem gliksal. Normalnie przy stosowanym w produkcji przemysłowej stosunku reagentów: wagowo jedna część aldehydu na jedną część kwasu azotowego, bądź też objętościowo jedna część aldehydu na jedną część kwasu azotowego o gęstości 1,40 uzyskuje się roztwory o zawartości 3—9% acetaldehydu. Według przeprowadzonych badań konieczne minimum wynosi ok. 2%, przy czym pewne różnice występują w zależności od stężenia gliksalu. Znaczny nadmiar acetaldehydu w środowisku reakcji wpływa na ograniczenie reakcji ubocznych i zwiększenie ilości powstającego gliksalu.

Z tego powodu sposób według wynalazku, przy którym przez większą część procesu reakcja przebiega w środowisku o znacznie wyższym stężeniu aldehydu, pozwala już w samym założeniu na uzyskanie wyższej wydajności.

Przy sposobie według wynalazku, pełny efekt tego wzrostu wydajności uzyskuje się zwłaszcza po poważnym rozcieńczeniu reagującej mieszaniny wodą. Normalnie w reakcji utleniania paral-

dehydu kwasem azotowym uzyskuje się roztwory o zawartości glioksalu nie przekraczającej 20%. Przy znanych dotąd sposobach zawartość ta była zwykle niższa, natomiast przy sposobie według wynalazku z reguły dochodzi się do tej górnej granicy. Obecnie niespodziewanie stwierdzono, że przez znaczne rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej wodą otrzymuje się roztwory o niewiele mniejszym stężeniu glioksalu, natomiast całkowita ilość wytworzonego produktu poważnie wzrasta.

Należy zaznaczyć, że również w znanych dotąd metodach do reakcji stosowano pewną ilość wody, którą najczęściej dodawano jeszcze przed rozpoczęciem reakcji. Ilość ta wynosiła zwykle 10—20% w stosunku do przerabianego paraldehydu. Natomiast w procesie według wynalazku stwierdzono obecnie, że można i celowe jest wprowadzanie dużej ilości wody — aż 100—200%, a korzystnie 125—150% w stosunku do paraldehydu. Otrzymuje się przy tym roztwory o stężeniu 15—18% glioksalu, a więc niewiele niższym niż bez dodatku wody, a praktycznie podobnym jak przy znanych uprzednio sposobach, natomiast w znacznie większej ilości. Ogółem w metodzie według wynalazku można uzyskać wydajność glioksalu aż 50—60% w stosunku do przereagowanego acetaldehydu, w porównaniu do 30—40% przy tradycyjnych metodach. Oczywiście, dla istoty wynalazku nie ma znaczenia czy ta dodatkowa ilość wody zostaje wprowadzona jednorazowo, czy też stopniowo, osobno lub razem z jednym z reagentów. Najdogodniej jednak jest zainicjować przebieg reakcji przy użyciu stężonych reagentów i następnie jednorazowo wprowadzić całą ilość wody — przy czym korzystnie można użyć wodę, rozcieńczającą roztwór, do pochłonięcia jednocześnie znacznego efektu egzotermicznego po dodaniu większej porcji kwasu.

Najważniejszą zaletą sposobu według wynalazku jest, oprócz znacznego wzrostu wydajności, osiągnięcie pełnego bezpieczeństwa produkcji.

W nowej metodzie, w ogóle w założeniu wyklucza się powstanie mieszaniny reagentów o składzie odpowiadającym zakresowi granic wybuchowości — gdyż reakcję zaczyna się przy znacznym nadmiarze reduktora i niewielkiej ilości utleniacza, i następnie rozcieńcza się reagującą mieszaninę dużą ilością wody. Ewentualnie możliwy jest, w najgorszym wypadku, tylko nadmierny wzrost temperatury prowadzący do kipienia roztworu. Należy jednak podkreślić, że i taki przypadek, który mógłby się zdarzyć w zasadzie tylko w razie nie zainicjowania reakcji, na przykład z powodu zaniedbania lub błędu obsługi, jest znacznie mniej prawdopodobny z tego powodu, że w metodzie według wynalazku stosuje się jednocześnie kilka mechanizmów, z których każdy niezależnie sam wystarcza do zainicjowania reakcji utleniania.

Dla bliższego wyjaśnienia istoty wynalazku, podaje się następujące przykłady:

Przykład I. W kolbie o pojemności 1 litr umieszcza się 300 g paraldehydu i pod jego powierzchnię zanurza ostrożnie małe naczynko szkla-

ne zawierające 25 ml mieszaniny inicjującej, otrzymanej przez zmieszanie kwasu azotowego o gęstości 1,40 z kilkoma kroplami paraldehydu. Po zanurzeniu naczynka zawartość jego żółknie a na granicy warstw pojawiają się cienkie smużki o barwie zielonej, zmieniającej się na bardzo ciemną, po czym przy gwałtownym burzeniu się w tych miejscach i cichych, lecz wyraźnych trzaskach następuje wymieszanie się roztworów nad silnie zabarwionymi miejscami. Po chwili zielone smugi powstają ponownie i proces się powtarza tak, że w ciągu paru minut zawartość naczynka miesza się z paraldehymdem. Zmieszany roztwór przybiera barwę żółto-zielonkawą lub jasno-zielonkawą, towarzyszy temu wydzielanie się pęcherzyków gazów oraz stopniowy wzrost temperatury. Po zanurzeniu kolby w zimnej wodzie zawartość jej miesza się, utrzymując temperaturę 30°C, a po wyraźnym zmniejszeniu szybkości reakcji i efektu egzotermicznego — co trwało około 15 minut, wprowadzano stopniowo dalsze ilości kwasu azotowego w porcjach po 10—20 ml. Po dodaniu ogółem 300 ml kwasu azotowego o gęstości 1,40 reakcję prowadzi się w stałej temperaturze jeszcze przez 30 minut, następnie podnosi temperaturę do 40°C i utrzymuje tak aż do zaniku efektu egzotermicznego, następnie roztwór pozostawia do następnego dnia. Otrzymuje się 580 g roztworu o zawartości 20% wagowych glioksalu oraz około 5% acetaldehydu.

Przykład II. W kolbie o pojemności 2 l umieszczono 300 g paraldehydu i przy pomocy lejka z długą nóżką wiano ostrożnie na dno kolby 25 ml kwasu azotowego o gęstości 1,40 i 25 ml kwasu o gęstości 1,50. Po rozpoczęciu się w podobny sposób, jak w przykładzie I reakcji, przy czym jednak temperatura mieszaniny podnosiła się znacznie szybciej — po osiągnięciu 30°C dodano 400 ml wody i prowadzono dalej reakcję przy chłodzeniu i mieszaniu, dodając w miarę zmniejszania się efektu egzotermicznego kwas azotowy o gęstości 1,40. Po dodaniu ogółem 300 ml kwasu azotowego podniesiono temperaturę do 40°C i doreagowano w przeciągu 2-ch godzin, po czym roztwór pozostawiono do następnego dnia. Otrzymano ogółem 990 g roztworu, zawierającego 17% glioksalu i około 4% acetaldehydu.

Przykład III. W reaktorze ze stali kwasoodpornej, o pojemności 3500 l, zaopatrzonym w płaszcz i węzownice chłodzące oraz mieszadło umieszczono 1000 l paraldehydu i przez przewód, sięgający do dna naczynia, wiano 100 l mieszaniny inicjującej, otrzymanej przez zmieszanie 99 l kwasu azotowego o gęstości 1,40 i 1 litra paraldehydu. Po rozpoczęciu się reakcji, która daje się łatwo zaobserwować dzięki efektom akustycznym i następnie wzrostowi temperatury, uruchomiono mieszadło i po osiągnięciu 30°C dodano 1200 l wody w taki sposób, żeby osiągnąć i następnie, przy stałym chłodzeniu i mieszaniu utrzymywać temperaturę 35—40°C. Reakcję prowadzono w tych warunkach dalej, dodając stopniowo kwas azotowy o gęstości 1,40 aż do ogólnej ilości 1000 litrów. Roztwór utrzymywano w temperaturze 40°C aż do zaniku efektu egzotermicznego, następnie ostu-

dzono do 30°C i przelano do zbiornika, pozostawiając dla zakończenia reakcji do następnego dnia. Otrzymano 3000 kg roztworu wodnego, o zawartości 17% glioksalu i 4,5% acetaldehydu.

Przykład IV. W reaktorze ze stali kwasoodpornej o pojemności 3500 l, zaopatrzonym w płaszcz i węzownice chłodzące oraz mieszadło, umieszczono 1000 l paraldehydu i rozpoczęto reakcję przez ostrożne dodanie na dno naczynia 50 l kwasu azotowego o gęstości 1,50. Po rozpoczęciu się reakcji i wzroście temperatury dolano 1500 l wody w taki sposób, żeby przy końcu utrzymać temperaturę około 35°C, po czym prowadzono dalej reakcję przy chłodzeniu i mieszaniu, w zakresie 35—40°C. Dodawano stopniowo kwas azotowy o gęstości 1,50 aż do ogólnej ilości 660 litrów (990 kg), po czym mieszaninę nadal utrzymywano w tej samej temperaturze, aż do zaniku efektu egzotermicznego, następnie roztwór ostudzono do 30°C i pozostawiono do drugiego dnia. Otrzymano 2600 l roztworu wodnego (3000 kg) o zawartości 18% glioksalu i około 4% acetaldehydu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania glioksalu przez utlenianie paraldehydu i ewentualnie acetaldehydu kwasem azotowym, **znamienny tym**, że do aldehydu dodaje się najpierw część kwasu azotowego, nie więcej niż 33% wagowych, a korzystnie 5—10%

wagowych w stosunku do paraldehydu i dopiero po rozpoczęciu się reakcji, ujawniającej się znacznym efektem egzotermicznym i w miarę częściowego przereagowania mieszaniny dodaje się stopniowo dalsze ilości kwasu azotowego oraz ewentualnie również paraldehydu, prowadząc reakcję przy jednoczesnym mieszaniu i chłodzeniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla dogodnego zainicjowania reakcji pierwszą porcję kwasu azotowego wprowadza się w taki sposób, żeby utworzyła ona warstwę na dnie naczynia, albo też wprowadza się ją w osobnym mniejszym naczyniu, zanurzone w paraldehdydzie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z kwasu azotowego wytwarza się najpierw mieszaninę inicjującą otrzymaną przez zmieszanie kwasu azotowego o gęstości 1,4 z paraldehdydem bądź też stosuje się kwas o specjalnie dużej zawartości tlenków azotu lub kwas azotowy wysoko stężony, o gęstości około 1,50.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zwłaszcza po zainicjowaniu reakcji, reagującą mieszaninę rozcieńcza się wodą w ilości 100—300%, a korzystnie 125—150% w stosunku do objętości paraldehydu, przy czym najkorzystniej wodę tą wprowadza się w taki sposób, żeby pochłonąć początkowy efekt egzotermiczny i ustabilizować szybkość reakcji.