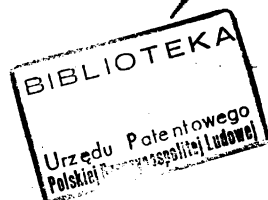




C 07c 58/12



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39494

Kl. 12 o, 11

Czesława Troszkiewicz

Gliwice, Polska

Romuald Bogoczek

Chorzów, Polska

Sposób otrzymywania kwasów czterooksydipinowych

Patent trwa od dnia 26 marca 1955 r.

Proces utleniania węglowodanów do kwasów cukrowych kwasem azotowym jest bardzo złożony. Nawet przy użyciu stechiometrycznej ilości HNO_3 , w mieszaninie poreakcyjnej znajdują się poza kwasami cukrowymi zarówno substancje częściowego tylko utleniania węglowodanów, jak też produkty zbyt daleko posuniętego utleniania to jest kwasy winowe i kwas szczawiowy. Podczas utleniania wydziela się z roztworu dwutlenek węgla. W świetle tych faktów staje się jasne, że wydajność czterooksydipinowych zależy nie tylko od stężenia kwasu azotowego użytego do utleniania, ale również od jego stosunku do węglowodanów. Znamionną rzeczą jest fakt, że maksymalna wydajność tych rozpuszczalnych w środowisku reakcyjnym kwasów jest niższa od 50%. Gdyby wytwarzające się kwasy czterooksydipinowe usuwać z roztworu na bieżąco, to możnaby je uchronić przed dalszym utlenieniem i w ten sposób zwiększyć wydajność. Jest to sprawa trudna, której dotychczas nie udało się zrealizować. Duży wpływ na dalsze utlenienie

kwasów czterooksydipinowych ma stężenie HNO_3 . Im wyższe jest to stężenie, tym łatwiej zachodzi utlenianie. Stwierdzono, że przy utlenianiu w warunkach jakie podaje literatura to jest 25%-owym kwasem azotowym powstaje dużo kwasów winowych i szczawiowych, podczas gdy utlenianie węglowodanów do kwasów cukrowych zachodzi już 3%-owym kwasem azotowym.

W czasie utleniania aldoheksoz np. 10%-owym kwasem azotowym, w ilości np. 100 części wagowych HNO_3 na 100 części wagowych węglowodanów, w mieszaninie poreakcyjnej znajdują się tylko kwasy czterooksydipinowe i substancje niedotlenione. Z mieszaniny poreakcyjnej można wydzielić kwasy cukrowe w sposób opisany w patencie nr 37644, uzyskując 40–50% wydajności. Pozostały roztwór można w dalszym ciągu utleniać po uprzednim podgrzaniu i dodaniu kwasu azotowego w ilości około 50 części wagowych tak, ażeby wytworzył się znów około 10%-owy roztwór kwasu azotowego. W ten sposób uzyskuje się dalsze 20–30% kwasów czte-

rooksyadipinowych. Przesącz po oddzieleniu produktów z drugiego utleniania można utleniać po raz trzeci.

W związku z tym, że do każdorazowego utleniania używa się znacznie mniej kwasu azotowego niż to wynika z teorii, można reakcję poprowadzić tak, że zużyje się w niej prawie cały kwas azotowy a wtedy odpada potrzeba oddestylowania cieczy, co zmniejsza koszty produkcji.

Zamiast, jak było wyżej wspomniane, podgęszczać roztwór, można do przesączu po oddzieleniu kwasów czteroooksyadipinowych dodać węglowodany w ilości odpowiadającej ilości wydzielonych kwasów czteroooksyadipinowych. W takim przypadku należy do drugiego utleniania dodać tyle samo kwasu azotowego co do pierwszego. Takie roztwory można utleniać wielokrotnie do ostatecznego wyczerpania się surowców.

Stosowanie do utleniania minimalnej ilości kwasu azotowego o określonym stężeniu i prowadzenie reakcji do wyczerpania się tego kwasu określa przy danym rodzaju węglowodanów i temperaturze — czas reakcji i umożliwia prowadzenie jej w sposób ciągły. W tym przypadku wprowadza się do wieży reakcyjnej roztwór węglowodanów i kwasu azotowego, odprowadza zaś roztwór kwasów czteroooksyadipinowych i substancji niedotlenionych.

Jako surowców można użyć skrobi, aldoheksosów lub hydrolizatów substancji zawierających celulozę, otrzymanych np. według patentu nr 37643.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasów czteroooksyadipinowych, znamienny tym, że do utle-

niania stosuje się kwas azotowy o stężeniu mniejszym niż 25%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na 100 części wagowych węglowodanów stosuje się mniej niż 170 części wagowych kwasu azotowego (w przeliczeniu na 100%-owy).
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że utlenienie prowadzi się do chwili wyczerpania się kwasu azotowego w środowisku reakcyjnym.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że kwasy czteroooksyadipinowe usuwa się ze środowiska reakcji bez uprzedniego odparowywania lub oddestylowywania cieczy.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że przesącz po oddzieleniu kwasów czteroooksyadipinowych zawierający jeszcze produkty niedotlenione poddaje się ponownemu utlenianiu do kwasów czteroooksyadipinowych po uprzednim podgęszczaniu go lub bez.
6. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że do przesączu po oddzieleniu produktów z pierwszego utleniania dodaje się nową porcję węglowodanów w ilości odpowiadającej ilości wydzielonych kwasów czteroooksyadipinowych oraz kwasu azotowego w ilości jak w zastrz. 1—2, i postępuje w ten sam sposób wielokrotnie.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że utlenianie przeprowadza się w sposób ciągły.

Czesława Troszkiewicz
Romuald Bogoczek