



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr. 47058

Kl. 12 o, 11
Kl. internat. C 07 c

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania w jednej operacji roztworu kwasu nadoctowego lub innych nadkwasów organicznych

Patent trwa od dnia 29 lipca 1961 r.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania kwasu nadoctowego i innych nadkwasów organicznych polegały na utlenianiu nadtlutkiem wodoru kwasów organicznych lub ich bezwodników bądź też na kontrolowanym rozkładzie nadtlutku, otrzymanego przez utlenienie odpowiedniego aldehydu.

W pierwszym przypadku sposób prowadzi do otrzymania produktu w postaci roztworu, zawierającego np. obok kwasu nadoctowego także znaczne ilości kwasu octowego i wody oraz nieprzereagowany nadtlutek wodoru i kwas siarkowy. Obecność wody i kwasu siarkowego w produkcie zmniejsza jego wartość i ogranicza zastosowanie.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. Tadeusz Urbański, prof. Juliusz Hackel, mgr inż. Rudolf Kuboszek i mgr inż. Wiesław Kutkiewicz.

W drugim przypadku reakcję prowadzi się dwuetapowo, przy czym najpierw otrzymuje się związek pośredni — nadtlutek na przykład $\text{CH}_3\text{COOOH} \cdot \text{CH}_3\text{CHO}$ a następnie związek ten rozkłada się na aldehyd i nadkwas organiczny. Związek pośredni otrzymuje się działając tlenem na roztwór aldehydu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, w niskiej temperaturze. Czynnikiem przyspieszającym reakcję jest naświetlanie promieniami nadfioletowymi, dodatek ozonu lub obecność odpowiedniego katalizatora. Dane literaturowe podają, że przy otrzymywaniu związku pośredniego maksymalne zużycie tlenu odpowiada zużyciu jednej cząsteczki tlenu na dwie cząsteczki aldehydu, znajdującego się w roztworze reakcyjnym i że dalsze utlenianie aldehydu lub związku pośredniego np. do kwasu nadoctowego jest niemożliwe. Obserwacje te, wykluczające możliwość bezpośredniego utleniania aldehydu w jednej

operacji do kwasu nadoctowego, zdecydowały o konieczności stosowania metody dwuetapowej, w której — jak już wspomniano — drugie stadium operacji polega na kontrolowanym rozkładzie związku pośredniego na aldehyd i nadkwas organiczny. Operowanie łatwo rozkładającym się i posiadającym własności wybuchowe związkiem pośrednim jest kłopotliwe i nastrocza poważne trudności techniczne.

Stwierdzono, że można bezpośrednio utlenić aldehyd do nadkwasu prowadząc proces w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, jak np. w acetonie lub octanie etylu, o ile stosuje się rozcieńczony roztwór odpowiedniego aldehydu o stężeniu do 35% oraz nadmiar środka utleniającego, to jest tlenu lub powietrza i jednocześnie ozon o stężeniu co najmniej 1% wagowego lub intensywne naświetlanie promieniami nadfioletowymi. Według wynalazku korzystne jest łączne stosowanie ozonu i promieni nadfioletowych.

Przykład I. Poddano utlenianiu 180 g 33%-owego roztworu aldehydu octowego w octanie etylowym. Do utleniania użyto tlenu w nadmiarze około 100% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Temperaturę utrzymywano w granicach 0° — 3°C. Masę reakcyjną naświetlano trzema lampami rtęciowymi, wysokociśnieniowymi, o łącznej mocy około 300 W. Po trzech godzinach roztwór reakcyjny zawierał 12,5% wolnego kwasu nadoctowego. Roztwór

ten nadawał się bezpośrednio do epoksydacji dwucyklopentadienu. Wydajność epoksydacji wynosiła powyżej 90%.

Przykład II. Utrzymując warunki jak w przykładzie I, stosuje się zamiast tlenu, tlen ozonizowany, zawierający 8% wagowych ozonu. Po trzech godzinach otrzymano roztwór, który zawierał 16,6% kwasu nadoctowego.

Sposób według wynalazku w stosunku do znanych metod otrzymywania nadkwasów z odpowiedniego aldehydu pozwala na stosowanie prostej i taniej aparatury przy stosunkowo dużej ekonomiczności procesu. W związku z tym jest on opłacalny nawet w małych wytwórniach zużywających nieduże jego ilości.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania w jednej operacji roztworu kwasu nadoctowego lub innych nadkwasów organicznych przez utlenianie aldehydu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, znamieny tym, że stosuje się rozcieńczony roztwór odpowiedniego aldehydu o stężeniu do 35% oraz nadmiar środka utleniającego, to jest tlenu lub powietrza i jednocześnie ozon o stężeniu co najmniej 1% wagowego i(lub) intensywne naświetlanie promieniami nadfioletowymi.

Instytut Chemii Ogólnej

Zastępca: mgr inż. Antoni Sentek
rzecznik patentowy