



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

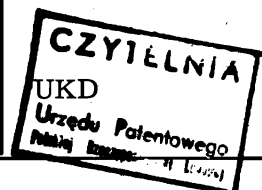
Zgłoszono: 16.XI.1966 (P 117 403)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.IX.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 55/06



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek, prof. dr inż. Czesława Troszkiewicz

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

Sposób wydzielania krystalicznego dwuwodnego kwasu szczawiowego z produktu utleniania węglowodanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania krystalicznego dwuwodnego kwasu szczawiowego z produktu utleniania węglowodanów, takich jak glukoza, fruktoza, sacharoza, maltoza, laktoza, cellobioza, melasa, dekstryna, skrobia, hydrolizaty skrobi, hydrolizaty celulozy, drewna, bawełny i innych materiałów celulozowych.

Produktem utlenienia wyżej wymienionych węglowodanów jest mieszanina różnych kwasów organicznych alifatycznych, składająca się głównie z kwasu szczawiowego, kwasów winowych i kwasów cukrowych których wzajemny stosunek ilościowy zależy od warunków prowadzenia reakcji.

Znany jest sposób wydzielania krystalicznego kwasu szczawiowego z tej mieszaniny przez ochłodzenie roztworu i wykrystalizowanie. Sposobem tym nie można uzyskać całkowitego wydzielania kwasu szczawiowego zawartego w roztworze z uwagi na jego rozpuszczalność.

Pozostałą w roztworze część kwasu szczawiowego łącznie z innymi składnikami tego roztworu można wydzielić przez zadanie wodą amoniakalną lub ługiem sodowym w takiej ilości, aby wartość pH roztworu wynosiła 4,5—5,5.

Po ochłodzeniu roztworu otrzymuje się produkt stały będący mieszaniną krystaliczną soli sodowych lub amonowych różnych kwasów organicznych, między innymi kwasu szczawiowego, kwasu mezoksalowego, dwuoksywinowego, substancji barwnych i innych składników. Sposób wydzie-

2

lania dwuwodnego krystalicznego kwasu szczawiowego z tego surowca nie był dotychczas znany.

Stwierdzono, że z surowca tego można uzyskać krystaliczny kwas szczawiowy przez zmieszanie go z gorącą wodą z dodatkiem małej ilości węgla aktywnego, odsączenie nierozpuszczalnych w tych warunkach składników i przepuszczenie roztworu przez ogrzewaną kolumnę wypełnioną silnie kwasowym kationitem w formie wodorowej.

Wyciek z kolumny, ochłodzony, wydziela krystaliczny dwuwodny kwas szczawiowy, który oddziela się przez odwirowanie i suszy w znany sposób. Przesącz po otrzymanym kwasie szczawiowym, zawierający obok rozpuszczonego kwasu szczawiowego również inne składniki, stosuje się w następnych szarżach w charakterze rozpuszczalnika dalszych partii surowca, do chwili gdy zawartość innych składników wzrośnie w nim i obniży rozpuszczalność kwasu szczawiowego. Wtedy przesącz taki odrzuca się, a na jego miejsce, do rozpuszczania surowca stosuje się wodę.

Dodatek węgla aktywnego zapobiega dezaktywacji kolumny z kationitem. W przypadku nie stosowania węgla przestrzeń międzyziarnista w kolumnie ulega zatkanemu trudnorozpuszczalnymi osadami, a powierzchnia ziaren jonitu ulega zamknięciu na skutek absorpcji na niej różnych substancji. Ponadto do przesączu przechodzą nieraz substancje barwne, które zanieczyszczają krystalizujący kwas szczawiowy.

Przesącz po krystalicznym kwasie szczawiowym mniej się wtedy nadaje do ponownego rozpuszczania następnej porcji surowca.

Sposób wytwarzania kwasu szczawiowego według wynalazku polega na zadaniu wyżej opisanego surowca trzy- do czterokrotną ilością wody i małą ilością (około 1% od ilości surowca) węgla aktywnego w postaci pyłu i mieszaniu z jednoczesnym ogrzewaniem do temperatury 70—80°C. Część osadu ulega wtenczas rozpuszczeniu. Następnie odsączenie osadu nierozpuszczonego w tej temperaturze wraz z węglem aktywnym, który się odrzuca. Gorący, klarowny przesącz skierowuje się do kolumny z uaktywnionym, mocno kwasowym kationitem w formie wodorowej, ogrzanej uprzednio do temperatury 70—80°C i sączy się przez nią. Najlepszy kationit do tego celu jest, jak się okazało, kationit polistyrenosulfonowy, głównie w związku z jego silnie kwasowym charakterem i wysoką odpornością temperaturową. Gorący wyciek z kolumny ochładza się do temperatury możliwie bliskiej 0°C, przy czym wykrystalizowują z niego kryształy kwasu szczawiowego, w ilości zależnej od składu chemicznego surowca, na ogół jednak wynoszącej około połowy masy surowca. Kryształy suszy się w temperaturze podwyższonej, uzyskując gotowy produkt handlowy. Przesącz ogrzewa się do temperatury 70—80°C i wprowadza doń świeżą porcję surowca w ilości około 20—30% w stosunku do ilości przesączu oraz około 1% węgla aktywnego, w stosunku do ilości surowca, po czym powtarza się wyżej opisany cykl operacji. W miarę powtarzania cykli wytwarzania kwasu szczawiowego, w wycieku z kolumny wzbogacają się zanieczyszczenia, powodując pogarszanie się jakości krystalizującego kwasu szczawiowego. Dlatego po pewnym czasie przesącz ten odrzuca się a surowiec miesza się wyłącznie z wodą.

Przykład. W naczyniu szklanym o objętości 5 litrów umieszcza się 3 litry wody, 750 g produktu, stanowiącego mieszaninę różnych soli sodowych między innymi szczawianu sodowego, oko-

ło 5 g węgla aktywnego, po czym uruchamia się mieszadło i ogrzewa roztwór do uzyskania temperatury 75°C. W tej temperaturze zawiesinę miesza się jeszcze około 30 minut, po czym odwirowuje się nierozpuszczony osad na wirówce koszowej tak, aby temperatura roztworu nie uległa zbytniemu obniżeniu. Uzyskany klarowny przesącz utrzymuje się stale w temperaturze około 75°C i przepuszcza przez ogrzaną do tejże temperatury kolumnę, wypełnioną uaktywnionym kationitem polistyreno-sulfonowym, o następujących wymiarach: wysokość 50 cm, średnica 12 cm. Roztwór wyciekający z kolumny ochładza się do temperatury około 0°C, przy czym krystalizują kryształy kwasu szczawiowego. Kryształy odsącza się i suszy w temperaturze 60°C, uzyskując około 400 g czystego kwasu szczawiowego. Kolumna kationitowa służy jeszcze do kilku następnych szarż, dopóki nie zatraci aktywności. Aby kolumnę kationitową uaktywnić i powtórnie przygotować do pracy, przemycza się ją za pomocą trzech litrów wody i przepuszcza przez nią 14 litrów 6% kwasu solnego, po czym wymywa z niej kwas solny za pomocą trzech litrów wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania krystalicznego dwuwodnego kwasu szczawiowego z produktu utleniania węglowodanów **znamienny tym**, że krystaliczny produkt otrzymany przez zadanie wodą amoniakalną lub ługiem sodowym roztworu kwasów organicznych powstałych przez utlenienie węglowodanów miesza się z wodą z dodatkiem małych ilości węgla aktywnego w temperaturze 70—80°C, oddziela nierozpuszczony osad, a przesącz przeprowadza się przez kolumnę uaktywnionego mocno kwasowego kationitu w formie wodorowej, ogrzaną do temperatury 70—80°C, wyciek z kolumny chłodzi się i oddziela wydzielone kryształy kwasu szczawiowego, a przesącz stosuje do rozpuszczania następnych porcji surowca.