

Warszawa, 10 kwietnia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY

CO7c 51/46



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16786.

Kl. 12 o 12.

Société Anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres
(Melle, Francja).

Sposób stężenia kwasu octowego.

Zgłoszono 7 września 1928 r.

Udzielono 6 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 10 września 1927 r. dla zastrz. 1—3; 10 listopada 1927 r. dla zastrz. 4;
29 listopada 1927 r. dla zastrz. 5 (Francja).

Wiadomo, że kwas octowy może być wydzielony z roztworów wodnych przez ługowanie rozpuszczalnikami lotnymi, mało rozpuszczalnymi w wodzie, jak eter siarczany, octan etylowy i t. d. Wystarczy odparować z otrzymanej mieszaniny użyty lotny rozpuszczalnik, aby wydzielić z niego, jako pozostałość, kwas octowy więcej lub mniej stężony, zależnie od zastosowanego sposobu. Niedogodnością tej metody jest konieczność odparowywania dużych ilości użytego rozpuszczalnika.

Proponowano ługowanie wodnych roz-

tworów octowych rozpuszczalnikami o wysokim punkcie wrzenia, przyczem kwas octowy oddzielano następnie z rozpuszczalnika przez destylację, jako przedogon. Sposób ten ma tę niedogodność, że do podgrzewania wymaga wysokiej temperatury lub stosowania próżni i nie zapewnia otrzymania dostatecznie czystego kwasu. Poza tem zdolność ekstrakcji kwasu octowego u rozpuszczalników ciężkich jest naogół bardzo słaba, co również znacznie zmniejsza zalety tego sposobu.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest

sposób otrzymywania kwasu octowego, umożliwiające zastosowanie rozpuszczalników o średnim punkcie wrzenia, wyższym niż punkt wrzenia kwasu octowego, jednak niższym od 150°.

Dotychczas rozpuszczalniki tego rodzaju nie były stosowane w przemyśle mimo dostatecznej ich zdolności wyciągowej z powodu złych wyników, jakie otrzymuje się w czasie oddzielania kwasu. Istotnie, gdy po ekstrakcji udało się oddzielić kwas octowy od rozpuszczalnika zapomocą destylacji, otrzymywano kwas zanieczyszczony rozpuszczalnikiem, pomimo dodatkowej rektyfikacji z silną deflegmacją.

Ostatnie badania wykazały, że trudności oddzielania kwasu od rozpuszczalnika wywołuje prawie wyłącznie obecność w mieszaninie małej ilości wody (0,5 do 3%), która tworzy z rozpuszczalnikiem mieszaninę azeotropową. Po uprzednim usunięciu tej małej ilości wody, celem otrzymania mieszaniny bezwodnej, oddzielanie kwasu od rozpuszczalnika uskutecznia się z łatwością pod warunkiem, że jako rozpuszczalnik odbierze się płyn, który nie daje z kwasem octowym mieszaniny azeotropowej.

Według niniejszego wynalazku usunięcie wody uskutecznia się przez zastosowanie pomocniczego płynu porywającego, nierozpuszczalnego lub mało-rozpuszczalnego w wodzie i dostatecznie lotnego, aby mieszanina azeotropowa, którą on tworzy wraz z wodą, zachowywała się jak przedogon w stosunku do mieszaniny azeotropowej, jaka powstaje z wody i rozpuszczalnika, użytego do ługowania kwasu. Płyn porywający może być dodany do rozpuszczalnika przed ługowaniem, o ile wpływa on korzystnie na ługowanie, lub, w przeciwnym razie, — po wyciąganiu.

Z odwodnionej mieszaniny kwasu i rozpuszczalnika oddziela się kwas w zwykłej kolumnie destylacyjnej. Kwas przechodzi w stanie bezwodnym najpierw, a rozpuszczal-

nik odciąga się u dołu kolumny; może on być stosowany do ponownej ekstrakcji.

Rozpuszczalnik o średnim punkcie wrzenia, jak również pomocniczy płyn porywający mogą być produktami czystymi lub mieszaninami.

Sposób według wynalazku daje się zastosować nie tylko do zwykłych wodnych roztworów kwasu octowego, lecz również i do roztworów, zawierających sole mineralne, a nawet pewne składniki organiczne, o ile umiejętnie dobrano używany do wyciągania rozpuszczalnik. W ten sposób można łatwo obrabiać wody octowe, pochodzące z fabrykacji octanów celulozy. Wody te zawierają w roztworze sole i składniki celulozowe. W czasie ługowania kwasu substancje te wydzielają się, skoro tylko kwas jest w niedostatecznej ilości, lecz nie rozpuszczają się w odczynniku wyciągowym i gromadzą się na granicy warstw wyczerpanego wodnego roztworu i rozpuszczalnika. Można je wówczas usunąć zapomocą jakiegokolwiek sposobu mechanicznego.

Przykład I. Wodny roztwór 30%-go kwasu octowego traktuje się w urządzeniu, przedstawionem schematycznie na fig. 1 załączonego rysunku.

Kwas octowy, zawarty w zbiorniku 1, i octan amyłowy, wrzący przy 138° — 140°C, użyty, jako rozpuszczalnik o średnim punkcie wrzenia, zawarty w zbiorniku 2, płyną przeciwnie do siebie przez kolumnę ekstrakcyjną 3. Płyn pozbawiony kwasu uchodzi rurką 4, podczas gdy mieszanina kwasu i octanu amyłowego, zawierająca trochę wody, odpływa rurką 5 i wchodzi do kolumny odwadniającej 6, ogrzewanej pośrednio i zaopatrzonej w skraplacz 7 i rozdzielacz 8. Odwadnianie odbywa się przy pomocy octanu etylowego, jako czynnika porywającego wodę i tworzącego z nią mieszaninę azeotropową, wrzącą przy 70,5°. Mieszanina ta skrapla się w chłodnicy 7 i rozdziela się na dwie warstwy płynne w rozdzielaczu 8.

Warstwa górna, zawierająca octan etylowy, odprowadzana jest w miejscu 16 do góry kolumny 6. Wodę odciąga się rurką 9, podczas gdy bezwodna mieszanina kwasu z rozpuszczalnikiem spływa z kolumny 6 przewodem 10, skąd wchodzi w miejscu 17 do zwykłej kolumny destylacyjnej 11, ogrzewanej pośrednio i zaopatrzonej w skraplacz 12. Kwas bezwodny odciąga się przewodem 13. Przewodem 14 spływa rozpuszczalnik, który może być użyty ponownie po ochłodzeniu go najlepiej zimnym płynem, dostarczonym z kolumny 6.

Do ogrzania kolumny 6 można wyzyskać ciepło, zawarte w parach kwasu octowego, wychodzących z kolumny 11, dzięki czemu zmniejsza się w znacznym stopniu strata pary wodnej, zużywanej do ogrzewania kolumny.

Można tu zastosować urządzenie, przedstawione schematycznie na fig. 2.

Przykład II. Pary kwasu octowego, uchodzące u góry z kolumny 11, zamiast bezpośrednio do skraplacza 12, przechodzą przez grzejnik 20, umieszczony w kolumnie 6. Kwas octowy zgęszczony odpływa przewodami 21 do zbiornika 23, z którego część zawartości odciąga się w postaci bezwodnego produktu końcowego, a drugą część zwraca się do kolumny 11. Nieskroplone pary kwasu octowego unoszą się rurką 18 do skraplacza 12, skąd kondensat spływa również do zbiornika 23 przez przewód 22.

O ile ogrzanie kolumny 6 przy pomocy par kwasu octowego jest niedostateczne, uzupełnia się je od dołu kolumny 6, jak zwykle, zapomocą pary wodnej, przechodzącej przez węzownię 24.

Czasem roztwory wodne kwasu octowego zawierają domieszki organiczne lub mineralne, których obecność przeszkadza wyciąganiu kwasu zapomocą rozpuszczalników średnich.

Ma to, np., miejsce w rozcieńczonych roztworach kwasu octowego, otrzymanych

drogą fermentacji celulozy, zawierających substancje klejowate, przeszkadzające rozdeleniu w kolumnie 3.

Aby zapobiec tej niedogodności, uskutecznia się ługowanie zapomocą rozpuszczalników średnich, działając nimi na pary zamiast na płyny. Stosuje się wtedy urządzenie, przedstawione na fig. 3.

Pary kwaśne, zawierające dużo pary wodnej, wchodzi do środkowej części kolumny 3, wypełnionej rozpuszczalnikiem średnim. Rozpuszczalnik wprowadza się w stanie wrzenia; wznosi się on wraz z parą wodną do górnej części kolumny, tworząc dwuskładnikową mieszaninę azeotropową (woda — rozpuszczalnik średni), która po skropleniu w kondensatorze 26 rozdziela się w rozdzielaczu 27. Dolna, wodna warstwa zostaje z rozdzielacza 27 wypuszczona, warstwa zaś górna rozpuszczalnika średniego powraca stale do górnej części kolumny 3. Pary kwasu octowego zostają rozpuszczone w rozpuszczalniku średnim, opadającym stale z górnej części kolumny; w ten sposób spływają one do dolnej części kolumny 3, gdzie, dzięki słabemu dodatkowemu ogrzewaniu w miejscu 28, otrzymuje się tylko mieszaninę kwasu, rozpuszczalnika średniego i małej ilości wody. Mieszanina ta wchodzi do kolumny 6 i jest odprowadzana w taki sam sposób, jak w poprzednim przykładzie.

Rozpuszczalnik po użyciu zostaje usunięty u dołu kolumny 11 i odprowadzony do kadzi 2, jak w przykładzie ogólnym (fig. 1, 2).

Celem zwiększenia skuteczności oddzielania rozpuszczalnika średniego od bezwodnego kwasu octowego, stosuje się w kolumnie 11 pomocniczy płyn, dający z bezwodnym kwasem octowym mieszaninę dwuskładnikową azeotropową. W tych warunkach, wprowadzony do płynu zasilającego rozpuszczalnik średni, przechodząc rurką 10 z kolumny 6, zostaje raptownie odrzucony

do dolnej części kolumny 11, podczas gdy kwas octowy jest porywany pod wpływem wrzenia do górnej części wraz z użytym płynem pomocniczym.

Mieszanina dwuskładnikowa azeotropowa, zawierająca kwas, jest naogół jednorodna. Rozdziela się ją, ewentualnie, przez wprowadzenie bardzo małej ilości wody. Kwas octowy, zawarty w mieszaninie, przechodzi w większej ilości do jednej z dwóch warstw; warstwa ta zostaje odprowadzona do naczynia 15, gdzie przy słabem wrzeniu pozbawia się ją płynu pomocniczego, który jest w niej rozpuszczony. Destylacja ta zabiera jednocześnie małą ilość dodanej wody, co wyjaśniono wyżej. W ten sposób otrzymuje się na dole naczynia 15 czysty kwas bezwodny.

Pary, uchodzące z kolumnienki 15, przechodzą bezpośrednio do skraplacza 12 w taki sposób, że woda i płyn pomocniczy, dodane jeden raz, krążą bez końca w obwodzie zamkniętym.

W przykładzie wykonania, przedstawionym na fig. 4, do wyciągnięcia kwasu octowego z 30% -go wodnego roztworu zastosowany jest octan amyłowy, jako średni rozpuszczalnik (punkt wrzenia 138° — 140°), jako płyn pomocniczy zaś do kolumny 11 doprowadza się benzynę naftową, wrzącą w bardzo wąskich granicach temperatury, np. 114° — 116°C .

Benzyna ta tworzy z bezwodnym kwasem octowym mieszaninę azeotropową, zawierającą 45% kwasu octowego i wrzącą przy $100,5^{\circ}$.

Oddziela się ona łatwo od octanu amyłowego, który zbiera się jako niedogon w dole kolumny.

Kolumnę 11 napełnia się raz tylko odpowiednią ilością benzyny. Odkwaszony octan amyłowy gromadzi się w sposób ciągły w części dolnej, a dwuskładnikowa mieszanina azeotropowa—kwas—benzyna w części górnej. Mieszanina ta jest jednorodna, lecz

rozdziela się po wprowadzeniu minimalnej ilości wody, np. 1%. Warstwa dolna, składająca się z około 90% kwasu i zawierająca około 10% rozpuszczonej benzyny, zostaje odprowadzona do kolumnienki 15, ogrzewanej pośrednio. Na dole kolumnienki gromadzi się czysty kwas bezwodny. Warstwa górna, zawierająca dużo benzyny, wraca w sposób ciągły do kolumny 11.

Procesy opisane mogą być skuteczniejsze pod ciśnieniem zwykłym, jak również pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób stężania kwasu octowego za pomocą ciągłego lub okresowego wyciągania rozpuszczalnikami, w wodzie nierozpuszczalnymi lub słabo rozpuszczalnymi, a nie tworzącymi z kwasem octowym bezwodnym mieszaniny azeotropowej, oraz usuwania zawartej w wyciągu wody i destylacji, znamienny tem, że celem uzyskania bezwodnego kwasu octowego odwadnianie wyciągu uskutecznia się za pomocą destylacji z cieczą pomocniczą, wytwarzającą z wodą mieszaninę azeotropową, o punkcie wrzenia niższym od punktu wrzenia mieszaniny azeotropowej wody i rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się rozpuszczalniki o punktach wrzenia przypadających powyżej punktu wrzenia kwasu octowego, lecz poniżej 150° .

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że przy zawartości w obrabianym wodnym roztworze kwasu octowego materiałów organicznych, np. pochodnych błonnika, materiały te, gromadzące się na powierzchni granicznej pomiędzy wyczerpanym roztworem a rozpuszczalnikiem, odprowadza się mechanicznie w sposób dowolny.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

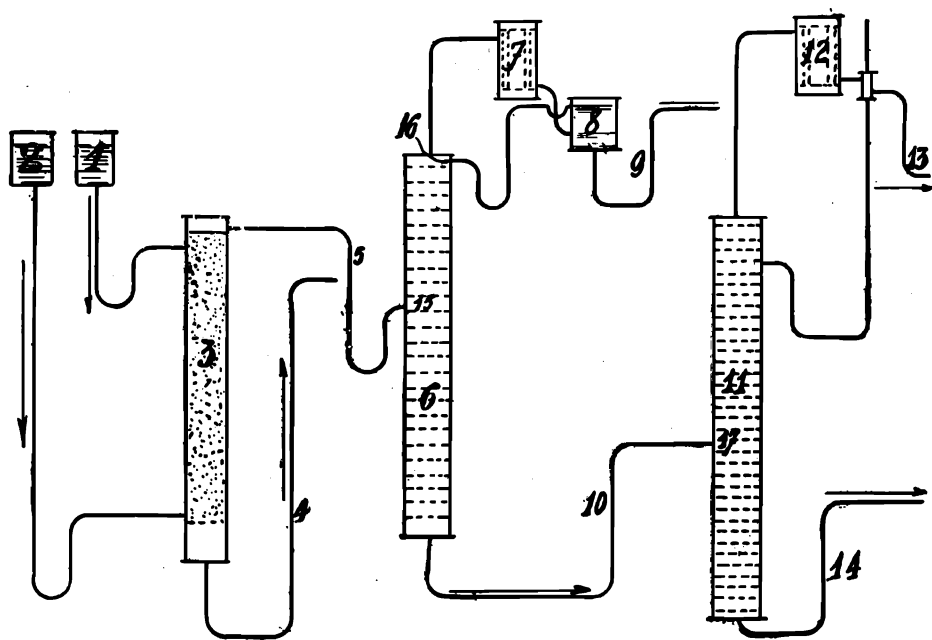
mienny tem, że kolumna odwadniająca ogrzewa się całkowicie lub częściowo oparami kwasu octowego, uchodzącymi z kolumny destylacyjnej.

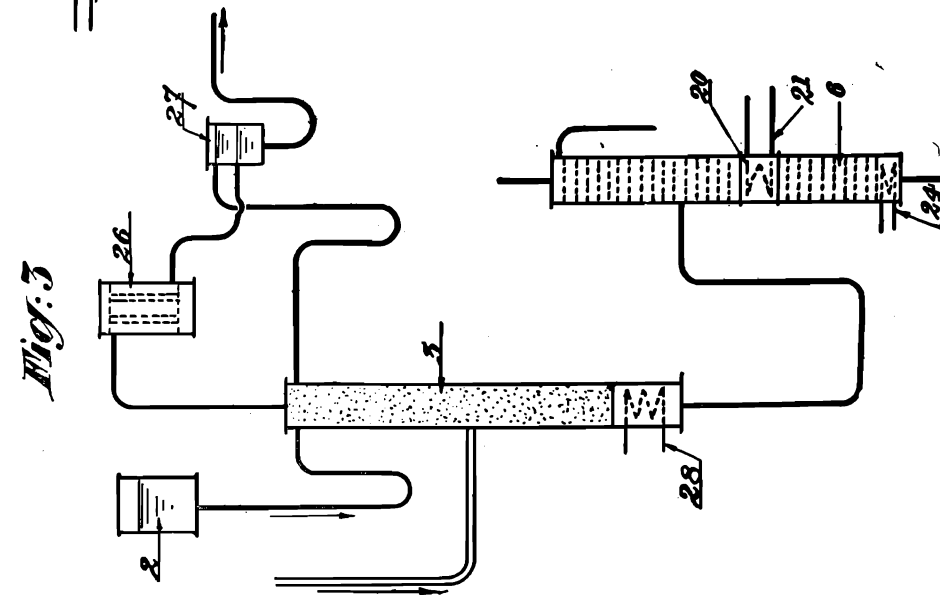
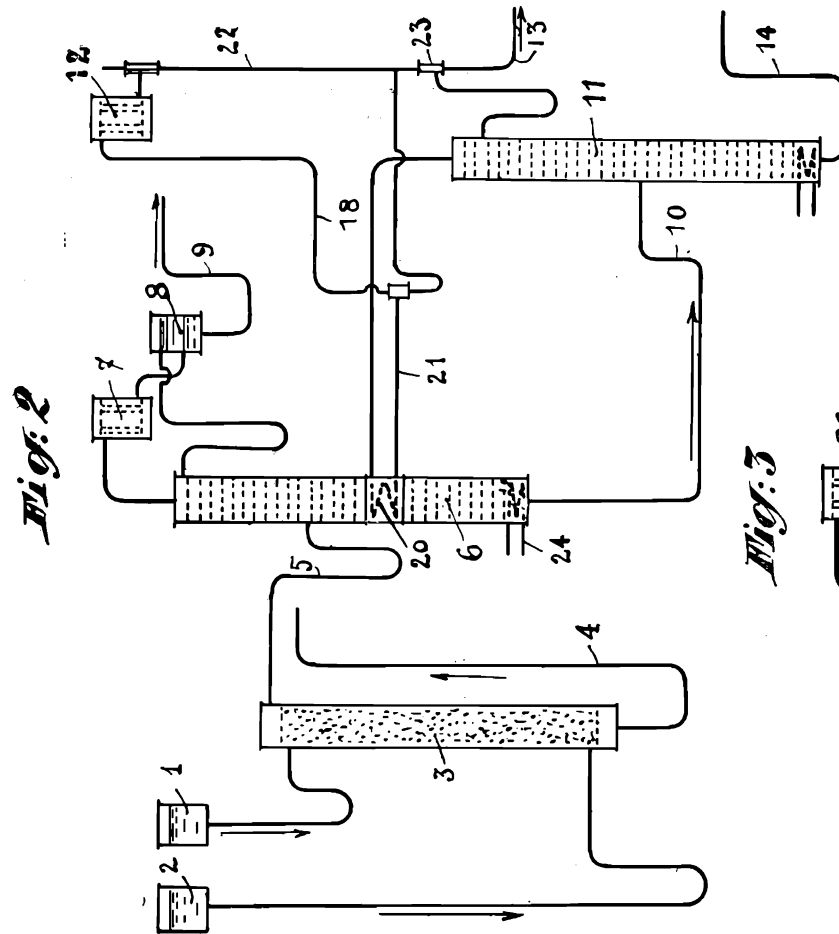
5. Odmiana sposobu według zastrz. 4 w zastosowaniu do mieszanin parowych kwasu octowego i wody, znamienna tem, że mieszaniny te poddaje się bezpośrednio, bez uprzedniego skraplania, wyciąganiu rozpuszczalnikiem o średnim punkcie wrzenia, przyczem wodę z częścią rozpuszczalnika

usuwa się w postaci mieszaniny azeotropowej, a kwas octowy z resztą rozpuszczalnika — w postaci wyciągu, obrabianego następnie według zastrz. 1.

Société Anonyme
des Distilleries
des Deux-Sèvres.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1





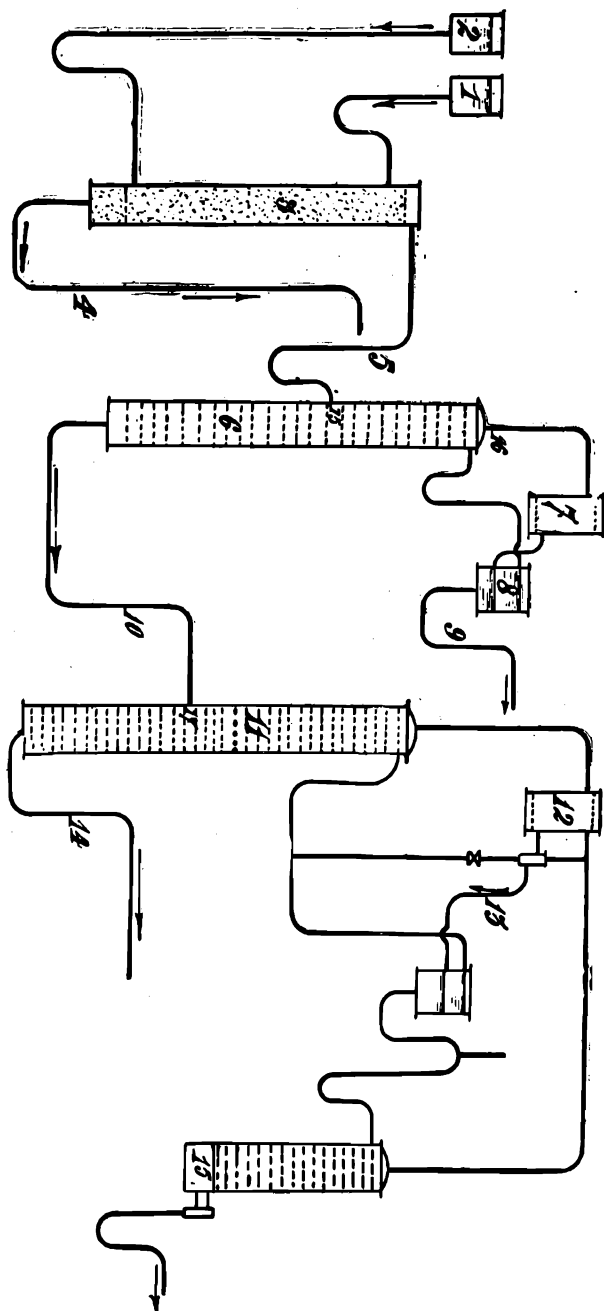


Fig. 1