



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

[22] Přihlášeno 13 03 79
[21] [PV 1658-79]

[40] Zveřejněno 30 04 80
[45] Vydáno 30 03 83

202466

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 63/06

C 07 C 63/06, 51/43

[75]

Autor vynálezu

KUBANT JOSEF, PRAHA

[54] Způsob čištění kyseliny benzoové pro získání kalorimetrického standardu

1

Vynález se týká způsobu čištění kyseliny benzoové pro získání kalorimetrického standardu pomocí rozpouštědel a řeší problém odstraňování látek, které způsobují odchylky hodnot spalného tepla od teoretických hodnot pro kyselinu benzoovou. Vynález je zaměřen i na odstranění heterogenity kalorimetrického standardu, etalonu včetně odstranění vody.

Dosud se rozpouštědlovým způsobem čistí kyselina benzoová trojnásobnou krystalizací z etanolu a pětinasobnou krystalizací z vody, přičemž 1 hmotnostní díl kyseliny benzoové se rozpustí ve 3 hmotnostních dílech etanolu a po odstranění nerozpustných látek se vytěsní kyselina benzoová 15 až 20 násobným množstvím vody. Odvodnění krystalů se provádí sušením v tenké vrstvě na vzduchu a poté nad louhem draselným a nakonec nad chloridem vápenatým, celkem po dobu 52 hodin. Použité poměry rozpouštědel a kyseliny způsobují velkou spotřebu rozpouštědel, velké ztráty kyseliny benzoové a vzhledem k velkým objemům a malým koncentracím matečných louhů nejsou tyto vhodné k regeneraci rozpouštědel. Další nevýhodou tohoto postupu je znečištění odpadní vody. Dosavadní zdoluhavý způsob odvodnění kyseliny benzoové může tak být zdrojem znečištění kyseliny benzoové cizími látkami. Nepoužije-li se kyselina benzoová v předčištěném stavu, vykazují některé z produktů

2

velké odchylky od teoretických hodnot a velkou heterogenitu, která je na závadu použití produktu jako kalorimetrického standardu, tj. etalonu.

Nedostatky odstraňuje vynález, jehož podstata spočívá v tom, že se při teplotě 20 až 25 °C rozpustí 350 až 550 g kyseliny benzoové v 1 litru metanolu nebo etanolu a po odstranění mechanických nečistot se čirý roztok smíchá s vodou v poměru na 1 litr roztoku 1,1 až 2,6 litru vody. Po zhomogenizování směsi se kyselina benzoová separuje od matečného louhu a promyje vodou. Tento postup se podle míry znečištění výchozí kyseliny opakuje až třikrát. Poté se kyselina benzoová rozpustí ve vodě při teplotě 94 až 94,5 °C v poměru 470 g kyseliny benzoové na 10 litrů vody, po rozpouštění se roztok nechá volně zchladnout na teplotu 40 až 50 °C za volné krystalizace kyseliny benzoové a poté se krystalizace dokončí ochlazením roztoku na 10 až 15 °C. Vyloučené krystaly kyseliny benzoové se oddělí od matečného louhu a promyje vodou. Rozpuštění kyseliny benzoové ve vodě a postup krystalizace z vody se opakuje ještě jedenkrát. Po druhé krystalizaci z vody se separovaná kyselina benzoová rozpustí v benzenu za varu v poměru 1 kg kyseliny benzoové na 1 litr benzenu a za varu se oddestiluje voda azeotropickou destilací s benzenem, který se po oddělení vody vrací zpět k roztoku kyseliny

benzoové. Po oddestilování vody se roztok za míchání ochladí na 10 až 15 °C a vyloučené krystaly kyseliny benzoové se oddělí a promývají nasyceným roztokem vyčištěné kyseliny benzoové v benzenu po dobu potřebnou k vymytí cizích látek z vrstvy, jejichž přítomnost se kontroluje vizuálně nebo spektrofotometricky. Krystalizace kyseliny benzoové z benzenu a její vymývání benzenovým roztokem kyseliny benzoové se opakuje až třikrát podle míry znečištění výchozí kyseliny benzoové. Poté se kyselina benzoová oddělí od benzenu například filtrací nebo odstředěním a posledních zbytků benzenu se zbaví prosáváním vysušeného vzduchu nebo inertního plynu za tlaku 12 až 14 kPa a postupně zvyšující se teploty od 40 do 80 °C.

Způsob čištění kyseliny benzoové pro kalorimetrický standard podle předloženého vynálezu vykazuje menší ztráty kyseliny benzoové, a to při použití metanolu 12×, při použití etanolu 6× v první fázi čištění. Ve druhé fázi čištění, tj. při krystalizaci z vody, způsob podle vynálezu vykazuje 6× menší ztráty kyseliny benzoové a 6× menší spotřebu vody. Vyšší účinnost způsobu podle vynálezu spočívá jednak v používání koncentrovanějších roztoků, jednak v kombinaci tří rozpouštědel. Dále je to využití třetího rozpouštědla, benzenu, ze kterého se provádí třetí krystalizace, k odvodnění kyseliny benzoové azeotropickou destilací při jejím rozpouštění v benzenu za varu; tento způsob odvodnění kyseliny benzoové je nejméně 10× rychlejší než dosavadní způsob při možnosti kontroly dokončení odvodňování bez zvláštních zkoušek a bez nebezpečí kontaminace kyseliny benzoové nečistotami. Vyčištěná kyselina benzoová je bezvodá a vyznačuje se homogenitou vyhovující pro kalorimetrický standard. Použití koncentrovaných roztoků kyseliny benzoové při způsobu čištění podle vynálezu je výhodné i tím, že umožňuje regeneraci alkoholů, které jsou v matečných loužích dosti koncentrované — metanol 39 %, etanol 24 %. Regenerace rozpouštědel zamezuje jejich velkým ztrátám a konečně snižuje znečištění odpadních vod.

Příklad provedení

V 1 litru metylalkoholu bylo rozpuštěno 550 g kyseliny benzoové při 23 °C. Roztok byl zbaven mechanických nečistot filtrací přes hustou fritovou nálevku S 4. Filtrát byl za intenzivního míchání pomalu vlit do 2 litrů destilované vody. Po důkladném pro-

míchání a ochlazení na teplotu místnosti (23 °C) byla směs převedena na fritovou nálevku S 4 a odsátím matečného louhu po stlačení vrstvy kyseliny benzoové zbavena převážného množství metanolu. Potom byl produkt promyt ½ litrem destilované vody a opět vysušen stlačením a odsátím. Takto zpracovaná kyselina benzoová byla za míchání rozpuštěna ve 12 litrech destilované vody při 94,5 °C. Potom byl roztok ponechán volnému ochlazování a krystalizaci po dobu 1 hodiny a po ochlazení asi na 50 °C ochlazen studenou vodou zevně na 15 °C. Pak byla vyloučená kyselina benzoová opět zfiltrována fritovou nálevkou S 4 a promyta ½ litrem studené destilované vody. Celý postup byl ještě jednou opakován. Takto získaná kyselina benzoová byla za míchání rozpuštěna v baňce pod zpětným chladičem v 550 cm³ benzenu za varu směsí. Voda zbylá v krystalech byla oddestilována kontinuální azeotropickou destilací s benzenem za současného vrácení v děliči odděleného benzenu zpět ke kyselině benzoové. Po oddestilování vody byla směs za míchání ochlazená asi za 1 hod. na 10 °C. Vykrytalovaná kyselina benzoová byla převedena do válcovité nálevky zakončené fritou S 3 a vrstva kyseliny benzoové bez odsávání byla promývána benzenem ochlazeným na 10 °C tak, až se z vrstvy přestal vymývat růžově zbarvený podíl. Potom byl z vrstvy odsát zbylý benzen po stlačení kyseliny benzoové. Proces, sestávající z rozpouštění v benzenu, krystalizace a vymývání kyseliny benzoové, byl ještě jednou opakován. Nakonec byla takto zpracovaná kyselina benzoová zbavena posledních zbytků benzenu prosáváním vysušeného dusíku vrstvou kyseliny benzoové ve válcovité nálevce za tlaku 13,3 kPa a teploty 45 až 80 °C.

Pro postup podle vynálezu lze použít kyselinu benzoovou prostou kyseliny chlorbenzoové. K čištění se používá jako rozpouštědel vody destilované nebo deionizované, prosté organických látek, bez odparů, dále metanolu nebo etanolu prostého látek nerozpustných nebo těžko rozpustných ve vodě, prostého látek reagujících s kyselinou benzoovou, bez odparů, benzenu prostého látek reagujících s kyselinou benzoovou, bez odparů. Alkoholy mají být bezvodé, protože s obsahem vody stoupá spotřeba alkoholů a zvyšují se ztráty kyseliny benzoové. Použité alkoholy a benzen lze regenerovat destilací. Technicky výhodnější je použití metanolu, etanolu naproti tomu je méně jedovatý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění kyseliny benzoové pro získání kalorimetrického standardu pomocí rozpouštědel, vyznačený tím, že kyselina

benzoová se rozpustí při teplotě 20 až 25 °C v metanolu nebo etanolu v poměru 350 až 550 g kyseliny benzoové na 1 litr metanolu

nebo etanolu, po odstranění nerozpustných nečistot se čirý roztok přimíchává vkapáváním do vody v poměru 1 litr roztoku na 1,1 až 2,6 litrů vody, po homogenizaci a odstranění matečného louhu se tato etapa čištění opakuje až třikrát, poté se takto upravená kyselina benzoová za míchání a zahřívání rozpustí ve vodě při teplotě 94 až 94,5 °C v poměru 470 g kyseliny benzoové na 10 litrů vody, pak se nechá roztok chladnout na teplotu 40 až 50 °C a volně krystalizovat, načež se krystalizace dokončí ochlazením na 10 až 15 °C, vyloučené krystaly kyseliny benzoové se oddělí, promyjí vodou v poměru 1 kg kyseliny benzoové na 1 litr vody, přičemž se tyto operace opakuji dvakrát, posléze se kyselina benzoová za varu rozpustí v benzenu v poměru 1 kg kyseliny benzoové na 1 litr benzenu a současně se

oddestiluje voda zbylá v krystalech kyseliny benzoové azeotropickou destilací s benzenem, který se během destilace po oddělení vody vrací zpět k roztoku kyseliny benzoové, po ochlazení tohoto roztoku za míchání na teplotu 10 až 15 °C se oddělená vrstva vykrystalované kyseliny benzoové promývá nasyceným roztokem vyčištěné kyseliny benzoové v benzenu po dobu potřebnou k vymytí cizích látek z vrstvy čištěné kyseliny benzoové, přičemž operace spojené s rozpouštěním, krystalizací a promýváním benzenem se provádějí až třikrát, načež se kyselina benzoová oddělí od benzenu například filtrací nebo odstředěním a posledních zbytků benzenu se zbaví prosáváním vysušeného vzduchu nebo inertního plynu za tlaku 12 až 14 kPa a postupně zvyšující se teploty od 40 do 80 °C.