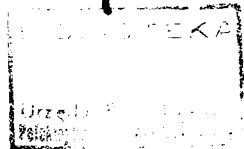


3 listopada 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 51/48



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3955.

Kl. 12 o 12.

Hermann Suida
(Mödling, Austria).

Sposób zgęszczania kwasu octowego.

Zgłoszono 14 czerwca 1924 r.

Udzielono 16 stycznia 1926 r.

Pierwszeństwo: 26 czerwca 1923 r. (Austria).

Jak wiadomo rozcieńczony kwas octowy dowolnego stopnia czystości, tak jak ocet fermentacyjny, odpadkowy kwas octowy przy acetylowaniu w przemyśle preparatów organicznych i farb, surowy kwas octowy drzewny, pochodzący z destylacji drzewa nie daje się zgęszczać, aż do stężenia 80% przez frakcjonowaną destylację, bo różnica ciśnienia pary wodnej i kwasu octowego jest zbyt mała. Chcąc uniknąć okrojonej drogi przez sole kwasu octowego ma się już tylko jedną możliwość uzyskania kwasu, mianowicie przez ekstrakcję. Próby robione w tym kierunku, znane z literatury, polegają wszystkie na ekstrakcji kwasu octowego zapomocą organicznych rozpuszczalników, które w wodzie są rozpuszczalne bardzo mało, albo wcale nie, natomiast

odznaczają się wielką zdolnością rozpuszczania kwasu octowego, przyczem ich punkt wrzenia jest niższy, niż kwasu octowego; podawano dotąd, jako takie rozpuszczalniki, np. eter etylowy, eter octowy, benzol, chloroform i t. d. Z roztworu uzyskuje się kwas octowy przez frakcjonowaną destylację, przyczem rozpuszczalnik odparowuje, a kwas octowy jest pozostałością.

Starano się zwykle oddzielenie kwasu octowego i wody przy ekstrakcji uzupełnić przez dodatek nieorganicznych soli do rozcieńczonego kwasu solnego, aby sole te zmniejszały rozpuszczalność kwasu octowego w wodzie. Mimo to mniejsze lub większe ilości wody zawsze przechodzą do środka ekstrakcyjnego, tak, że ostateczne zgęszczenie pozostałego kwasu octowego nigdy nie

było zadowalające. Żaden z tych próbowanych sposobów nie znalazł technicznego zastosowania, co łatwo wytłumaczyć małą wydajnością i wysoką ceną stosowanych rozpuszczalników.

Stwierdzono, że metodą ekstrakcji można osiągnąć znacznie lepsze wyniki, jeżeli się używa takich rozpuszczalników dla ekstrakcji rozcieńczonego kwasu octowego, które rozpuszczając się w wodzie bardzo mało i rozpuszczając w sobie kwas octowy bardzo wydatnie mają punkt wrzenia znacznie wyższy, niż czysty kwas octowy. Jeżeli w tych warunkach zastosuje się jedną ze znanych metod ekstrakcji (np. w aparacie kolumnowym) i według zasady przeciwprądu odciągnie się całą ilość kwasu octowego z jego rozcieńczonego roztworu zapomocą rozpuszczalnika, to w czasie następującej potem destylacji ekstraktu nie odparowuje się, jak dotąd, rozpuszczalnika, lecz przeciwnie, odparowuje kwas octowy, a rozpuszczalnik pozostaje. W ten sposób powstaje nie tylko nowa metoda, zasadniczo różna od znanych dotąd metod, lecz także techniczny skutek jest zupełnie nowy. Wprawdzie i nową metodą nie można uzyskać bezpośrednio 100%-go kwasu octowego, lecz o ile przy stosowaniu dawnych metod usunięcie wody, która przeszła do rozpuszczalnika, nie było możliwe przez destylację rozpuszczalnika, to przy przeróbce mieszaniny ekstrakcyjnej według nowej metody woda wydzieliła się w dużym stopniu, czyli następuje dalsze zgęszczanie kwasu octowego.

Przyczyną tego jest to, że w potrójnej mieszaninie kwasu octowego, wody, wysoko wrzącego rozpuszczalnika, ciśnienie par kwasu octowego jest bardzo zmniejszone, a pary wodnej—bardzo nieznacznie, bo para wodna rozpuszcza się w rozpuszczalniku bardzo nieznacznie, natomiast para kwasu octowego rozpuszcza się bardzo silnie. (Porównaj Nernst „Teoretyczna chemia” 8—10, względnie str. 116) warunki takie nie istnie-

ją, o ile nie ma rozpuszczalnika o wysokim punkcie wrzenia w jednolitej mieszaninie wody i kwasu octowego, bo tak para kwasu octowego w wodzie, jak też para wodna w kwasie octowym rozpuszcza się bardzo silnie. Można zatem z takiego trudnowrzącego rozpuszczalnika, zawierającego np. tylko 30%-wy kwas octowy, uzyskiwać przez destylację kwasy octowe o różnym stężeniu, podczas gdy rozpuszczalnik przy odpowiedniej deflegmacji pozostaje, jako resztką.

Według innego sposobu przeprowadzenia nowej metody, powoduje przepływanie wodnego roztworu kwasu octowego w stanie pary w przeciwprądzie względem płynnego jeszcze w tej temperaturze rozpuszczalnika ten skutek, że kwas octowy oddziela się od swej wodnej domieszki jeszcze dokładniej, niż przy zastosowaniu ekstrakcji w obecności obu faz w stanie płynnym, w warunkach jednakowych i przy jednakowej wysokości kolumny ekstrakcyjnej.

Przykład I. 10%-wy pozbawiony alkoholu kwas octowy i surowy krezol smołowy prowadzi się przeciw sobie w stosownej kolumnie ekstrakcyjnej, przyczem gatunkowo lżejszy składnik, zawierający wodę płynie od dołu w górę, a krezol odwrotnie. Odpływający, zawierający wodę składnik, zawiera kilka setnych procentów kwasu octowego, jest zatem praktycznie wolny od niego, natomiast krezol, odpływający z aparatu, odciąga kwas octowy całkowicie, przyczem chłonie jednak nieco wody. Krezol, obciążony kwasem octowym, poddaje się destylacji w retorcie z kolumną rektyfikacyjną, przyczem wskutek wielkiej różnicy temperatur wrzenia kwasu octowego i krezolu, ten ostatni pozostaje, praktycznie biorąc, całkowicie w aparatach, podczas gdy kwas octowy, wraz z wodą, zawartą w krezolu, odparowuje. Przez stosowny podział destylatu na dwie frakcje można otrzymać w pierwszej frakcji 7—10%-wy, w drugiej 70—75%-wy kwas octowy. Podczas gdy druga frakcja

nadaje się bezpośrednio do technicznej przeróbki na lodowaty kwas octowy, to pierwszą frakcję wprowadza się znowu w proces ekstrakcji i przerabia z świeżym kwasem 10%-wym.

Przykład II. Jeżeli w analogiczny sposób odciąga się 25%-wy roztwór wodny kwasu octowego przy pomocy hydrokrezolu smołowego, to praktycznie kwas octowy oddziela się również całkowicie od wody, o ile przeprowadza się ekstrakcję dość energicznie. Odpyływający hydrokrezol oddaje przy destylacji destylat, który chwyta się w dwóch frakcjach: pierwsza ma zawartość kwasu octowego 23—24%, druga 80—85%.

Jeżeli np. hydrokrezol pochodzący z ekstrakcji i nasycony kwasem octowym destyluje się w aparacie, działającym sposobem ciągłym, niedozwalającym na oddzielne chwytywanie różnych frakcji, to uzyskuje się z jednej strony uwolniony od kwasu sześciohydrokrezol a z drugiej strony 60% wodny roztwór kwasu octowego.

Przykład III. Jeżeli do ekstrakcji 25% kwasu użyje się oleju smołowego z drzewa bukowego wrzącego przy 220—245°, to metodą podług przykładu I uzyskuje się 25%-wy kwas octowy, powracający do ekstrakcji i 80%-wy kwas octowy, dający się przerabiać bezpośrednio na krystaliczny kwas octowy.

Przykład IV. Jeżeli do ekstrakcji 10%-go kwasu octowego użyje się mieszaniny 4 części surowego krezolu z 1 częścią trudno wrzącego oleju węgla kamiennego (antracenowego), to uzyskuje się przy praktycznie całkowitej ekstrakcji kwasu octowego przez destylację 8—10%-wy kwas rozcieńczony, powracający do ekstrakcji i 70—80%-wy kwas octowy, natomiast środek ekstrakcyjny, uwolniony od kwasu octowego wraca do ekstrakcji. Opisany przebieg można przeprowadzić korzystnie ze względu na ekonomję ciepła w ten sposób, że przeprowadza się destylację częściowo lub

całkowicie w próżni i tak środek ekstrakcyjny uwolniony od kwasu octowego, jako też pary odparowanego kwasu spożytkowuje się do podgrzewania rozpuszczalnika przychodzącego z ekstrakcji i wzbogaconego kwasem octowym.

Przykład V. Rozcieńczony wodą, kwas octowy ogrzewa się aż do wrzenia w retorcie, zasilanej bez przerwy świeżym, rozcieńczonym kwasem octowym, a uchodzące pary kwasu octowego wchodzą do ustawionej z boku kolumny destylacyjnej dowolnej konstrukcji. Na pary wznoszące się w kolumnie natryskuje się celowo podgrzany środek ekstrakcyjny o wyższym punkcie wrzenia, doprowadzany do głowicy kolumny zapomocą natryskiwacza. Para wodna, uwolniona prawie całkowicie od kwasu octowego, uchodzi górnym końcem kolumny i zgęszcza się w dołączonej chłodnicy, albo też ma zastosowanie do ogrzewania. Środek ekstrakcyjny, który pochłoniął z par kwas octowy płynie obciążony tym kwasem do dolnego końca kolumny, pod rurą doprowadzającą parę i uchodzi ogrzany syfonem, poczem przechodzi wprost do przeróbki na zgęszczony kwas octowy, mimo temperatury panującej w kolumnie, przechodzi w środek ekstrakcyjny w stanie płynnym. Stosowanie środka tego polega na tem, że ciśnienie pary kwasu octowego w cieczach o dużej zdolności rozpuszczania i wyższym punkcie wrzenia, znacznie się zmniejsza, podczas gdy ciśnienie pary wodnej nie ulega znaczniejszemu zmniejszeniu, bo para wodna nie rozpuszcza się w znaczniejszym stopniu w stosowanych tu rozpuszczalnikach.

Jako rozpuszczalniki nadają się w tym wypadku przedewszystkiem organiczne ciecze, zawierające tlen względnie organiczne substancje, zawierające grupy wodorotlenowe i mające temperaturę wrzenia wyższą od 150°. Wymieniamy tu: jednowartościowe fenole z wyłączeniem kwasu karbolowego np. krezole, wielowartościowe fenole, zwłaszcza

w postaci swych eterów np. gwajakol, homologi i podobne fenole, hydro fenole np. sześćcio-hydro krezole, trudno wrzące, alifatyczne i cykliczne ketony, trudno wrzące kwasy tłuszczowe, wreszcie naturalne i sztuczne mieszaniny wyżej wymienionych typów związków, zwłaszcza ciężkie oleje smołowe drzew (krezoty), oleje smołowe węgla brunatnego i kamiennego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu zgęszczonego i rozcieńczonego kwasu octowego, znamienny tem, że rozcieńczony kwas octowy dowolnego pochodzenia poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikami, nierozpuszczalnemi w wodzie zupełnie lub tylko bardzo nieznacznie i

posiadającemi punkt wrzenia wyższy niż czysty kwas octowy, uzyskując z wymienionego rozpuszczalnika kwas octowy o zgęszczeniu umożliwiającem jego bezpośrednią przeróbkę na krystaliczny kwas octowy, przyczem rozpuszczalnik powstały z destylacji i uwolniony od kwasu octowego wprowadza się zpowrotem w proces ekstrakcji.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że rozcieńczony kwas octowy, doprowadzany do ekstrakcji, poddaje się całkowitemu wyparowaniu, a z mieszaniny par odciąga się kwas octowy przy pomocy rozpuszczalnika danego typu.

H e r m a n n S u i d a.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.