

5 kwietnia 1930 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 53/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 364.

Kl. 12 o 12.

Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft  
(Radebeul, Niemcy).

**Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego.**

Zgłoszono 17 marca 1920 r.

Udzielono 14 lipca 1924 r.

Pierwszeństwo: 31 stycznia 1914 r. dla zastrz. 1, 2; 2 lutego 1914 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Przy dotychczasowym sposobie wytwarzania bezwodnika kwasu octowego używano najczęściej takich środków odwadniających, jak chlorki siarki i fosforu. We francuskim patencie Nr 17674, dodatkowym do patentu głównego Nr 448342 podany jest sposób otrzymania bezwodnika kwasów tłuszczowych ze soli tychże kwasów zapomocą bezwodnika kwasu siarkowego. Ponieważ ten ostatni mało nadaje się do użycia, gdyż działa zbyt silnie na sole kwasów tłuszczowych, proponuje więc francuski patent dodawanie środków rozcieńczających. Ten dodatek ma tę złą stronę, że otrzymany produkt reakcji jest stosunkowo ubogi w bezwodnik kwasu octowego i roz-

kłada się wskutek frakcjonowania na swe części składowe. Znalezione, że rozpuszczając bezwodnik kwasu siarkowego w ciałach, które same z octanami dają bezwodnik kwasu octowego, otrzymuje się bezpośrednio wieloprocentowy bezwodnik kwasu octowego. Takimi ciałami są, np., chlorki siarki i fosforu lub chlorki sulfonowe. Równie często używany w technice produkt otrzymuje się, stosując olej handlowy z bezwodnika kwasu siarkowego, rozpuszczony w kwasie siarkowym. Przy reakcji pomiędzy kwasem siarkowym i octanami powstaje wtedy jednocześnie kwas octowy. Przy takim postępowaniu pomimo obecności ciał, które same biorą udział w reakcji,

siła reakcji, zachodzącej pomiędzy bezwodnikiem kwasu siarkowego a octanami, zostaje znacznie zmniejszona. Chcąc jeszcze bardziej umiarkować reakcję, dobrze jest dodać do octanów bezwodnika kwasu octowego. Otrzymanie bezwodnika kwasu octowego zapomocą bezwodnika kwasu siarkowego zostało zaproponowane w innym miejscu, ale wówczas punktem wyjścia były nie sole kwasu karbonowego, lecz wolne kwasy karbonowe, produktami zaś przejściowymi bezwodniki kwasu siarkowego i węglowego. Doświadczenia porównawcze wykazują, że zwykle dodawanie kwasu karbonowego przez jego sole nie prowadzi do pożądanego wytwarzania się bezwodnika kwasu octowego, że przeto dany sposób jest zasadniczo różny od poprzednich.

Przykład I. Do 382 kg wysuszonego drzewnego wapna i 164 kg stopionego octanu sodu, wymieszanych w dobrze ochłodzonej kotle z 1000 kg bezwodnika octowego dodajemy stopniowo, przy około 5° C, roztworu 85 kg bezwodnika kwasu siarkowego w 140 kg chlorku sulfonowego, mieszamy wszystko przez krótki czas, oddestylowujemy w próżni i otrzymujemy bezwodnik octowy.

Przykład II. Mieszamy, dobrze ochładzając, 445 kg stopionego octanu sodu z 1000 kg bezwodnika octowego i do otrzymanej mieszaniny dolewamy zimnego roztworu 190 kg bezwodnika kwasu siarkowego w 68 kg chlorku siarki. Mieszamy wszystko jeszcze parę godzin, aż do skończenia reakcji, a otrzymany bezwodnik octowy destylujemy w próżni.

Przykład III. 750 kg bezwodnego octanu sodu mieszamy z 1250 kg bezwodnika octowego i wolno, przy 0° C, dodajemy do 337 kg 62% oleju. Po oddestylowaniu w próżni otrzymujemy mieszaninę bezwodnika kwasu octowego i lodowego kwasu octowego.

Przykład IV. Do 500 kg wysuszonego kwaśnego octanu wapnia, rozmieszanego z

1500 kg bezwodnika octowego, dodajemy, dobrze mieszając, w temperaturze poniżej 0° roztworu bezwodnika kwasu siarkowego w 130 kg chlorku sulfonowego. Wreszcie dla zakończenia reakcji mieszamy wszystko parę godzin przy 20—36° C i oddestylowujemy w próżni. Produkt zawiera jeszcze chlorek acetylu i może być oczyszczony znany sposóbem.

Przykład V. Do mieszaniny 550 kg wysuszonego octanu wapnia, 142 kg rozżarzonego siarczanu sodu i 1500 kg bezwodnika octowego dolewamy powoli przy temperaturze 0°, dobrze mieszając, roztworu 120 kg bezwodnika kwasu siarkowego w 153 kg tlenochlorku fosforu. Po wielogodzinnem mieszaniu przy 20—30° destylujemy i otrzymujemy bezwodnik. Można również stosować bezwodnik kwasu siarkowego w postaci połączenia z chlorowodorem, jako tak zwany kwas chloro-sulfonowy. Stosowanie kwasu chlorosulfonowego do wytwarzania bezwodnika kwasu octowego jest opisane we francuskim patencie Nr 17674, dodatkowym do patentu głównego Nr 448342. Przytem używa się środków rozcieńczających i otrzymuje mieszaniny bezwodnika kwasu octowego i lodowego kwasu octowego. Według podanego obecnie sposobu nie dodaje się środków rozcieńczających, lecz przeważnie chlorki lub bezwodniki siarki i fosforu, albo mieszaniny ciał te wytwarzające, to znaczy dodajemy ciała, przetwarzające octany w bezwodnik kwasu octowego, a zatem zwiększające jego ilość. Odpowiedniami bezwodnikami i chlorkami są, np., bezwodnik kwasu siarkowego, chlorek sulfonowy, chlorek pyrosulfonowy, chlorek siarki i trójdychlorek fosforu. Ciała te wpływają zwalniająco na przebieg reakcji. Jeżeli jednak chcemy jeszcze bardziej umiarkować działanie reakcji, celowo jest zastosować środki rozcieńczające, w szczególności bezwodnik kwasu octowego.

Przykład VI. W odpowiednim kotle

mieszamy 483 kg wysuszonego octanu wapnia, 142 kg wyprażonego siarczanu sodu i 1250 kg bezwodnika kwasu octowego. Wolno dolewamy do mieszaniny przy 2—3° poniżej zera 233 kg kwasu chloro-sulfonowego, poczem w znany sposób zapomocą destylacji otrzymujemy bezwodnik kwasu octowego i lodowy kwas octowy.

Przykład VII. Do mieszaniny 466 kg bezwodnego octanu wapnia, 82 kg octanu sodu i 117 kg bezwodnika kwasu octowego dodajemy wolno, przy mniej więcej 5° niżej zera, 277 kg mieszaniny złożonej z 2 cząstek bezwodnika kwasu siarkowego i 1 cząstki kwasu chloro-sulfonowego. Destylujemy aż do skończenia reakcji.

Przykład VIII. Do 370 kg stopionego octanu sodu i 550 kg bezwodnika octowego dodajemy wolno, przy mniej więcej 3° poniżej zera, mieszaninę, złożoną z 58 kg kwasu chloro-sulfonowego i 100 kg chlorku pyro-sulfonowego. Po skończeniu reakcji mieszamy jeszcze przez pewien czas. Otrzymaną mieszaninę lodowego kwasu octowego i bezwodnika kwasu octowego destylujemy znany sposób.

Przykład IX. Do 580 kg stopionego octanu sodu, zmieszanego z około 900 kg bezwodnika kwasu octowego, dolewamy wolno przy 0° mieszaninę, złożoną z 135 kg chlorku sulfonowego i 116 kg kwasu chloro-sulfonowego. Po skończeniu reakcji destylujemy.

Przykład X. Do 418 kg stopionego octanu sodu i 750 kg bezwodnika octowego dolewamy, dobrze mieszając i ochładzając, mieszaninę 116 kg kwasu chloro-sulfonowego i 135 kg chlorku siarki. Otrzymany produkt mieszamy przy zwykłej temperaturze dla zakończenia reakcji jeszcze przez

kilka godzin, poczem destylujemy go w próżni.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania bezwodnika kwasu octowego przez działanie w niskiej temperaturze bezwodnikiem kwasu siarkowego na:

a) bezwodny octan metali alkalicznych,

b) bezwodny octan metali ziem alkalicznych,

c) mieszaninę octanów metali alkalicznych i soli metali ziem alkalicznych,

d) mieszaninę octanów metali alkalicznych z nieorganicznymi solami sodu, znamienny tem, że rozpuszczamy bezwodnik kwasu siarkowego w takich ośrodkach, które tworzą z octanami bezwodnik kwasu octowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosujemy bezwodnik kwasu siarkowego w obecności jednowodzianu kwasu siarkowego, zamiast w obecności ciał tworzących bezwodnik kwasu octowego, otrzymując mieszaninę bezwodnika kwasu octowego i lodowego kwasu octowego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosujemy bezwodnik kwasu siarkowego, w postaci połączenia z chlorowodorem jako tak zwany kwas chloro-sulfonowy, i kwasem tym w niskiej temperaturze w mieszaninie z bezwodnikiem kwasu siarkowego, chlorkiem sulfonowym, pyro-sulfonowym, chlorkiem siarki działamy, najlepiej w obecności bezwodnika kwasu octowego, na octany.