

URZĄD PATENTOWY



COŹC 53/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 18296.

Kl. 12 o, 11.

Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób stężania wodnego roztworu kwasu mrówkowego.

Zgłoszono 15 lipca 1931 r.

Udzielono 21 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 18 lipca 1930 r. dla zastrz. 1—3 (Niemcy).

Znane jest obecnie stężanie kwasu octowego zapomocą jego ekstrakcji praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie zasadami organicznymi, poczem kwas octowy oddestylowuje się z wyciągu. Znane jest dalej obniżanie rozpuszczalności zasad organicznych w fazie wodnej przez dodatek wysokowrzących węglowodorów. Podobny wynik daje się również osiągnąć przez wprowadzenie pewnej ilości rozpuszczalnych soli do wodnego roztworu kwasu, przeznaczonego do ekstrakcji.

Żaden z tych sposobów nie nadaje się do stężania wodnego roztworu kwasu mrówkowego, ponieważ tworzące się przytem mrówczany trwale pozostają w roztworze wodnym. Jeśli np. 100 g 20%-ego kwasu mrówkowego zadać 100 g chinoliny i 100 g

trójchloroetylenu, to można w ten sposób po jednorazowym wyklóceniu wyciągnąć zaledwie 25% kwasu mrówkowego, zawartego w wodzie, natomiast kwas octowy w tych samych warunkach przechodzi w 75% do środka ekstrakcyjnego.

Obecnie wykryto, że przy pomocy wysokowrzących zasad organicznych można kwas mrówkowy stężyć bezpośrednio w bardzo prosty sposób, a mianowicie zapomocą cząstkowej destylacji tego kwasu w obecności zasady lub zasad bez uprzedniej ekstrakcji.

Jako wysokowrzące zasady organiczne należy stosować zasady, odpowiadające następującym warunkom: muszą one wrzeć wyżej od kwasu mrówkowego, podczas ogrzewania z kwasem mrówkowym nie po-

winni ulegać szkodliwym zmianom, dalej powinny one z kwasem mrówkowym tworzyć obojętne, a jeszcze lepiej kwaśne mrówczany, nierozkładające się w dostroczalnym stopniu podczas oddestylowywania wody pod ciśnieniem zwiększonym, zwykłym lub zmniejszonym; wreszcie zasady te winny z kwasem mrówkowym tworzyć połączenia w rodzaju soli, któreby w nieco wyższej temperaturze lub w znaczniejszej próżni rozpadały się na składniki, to jest na kwas i zasadę albo na kwas i obojętne mrówczany. Takimi zasadami są np.: chinolina, chinaldyna, pikolina, dwumetyloaniolina, dwuetyloaniolina lub ich mieszaniny.

Zgodnie z wynalazkiem okazało się korzystnym prowadzenie destylacji w taki sposób, żeby wodę oddzielać całkowicie albo prawie całkowicie pod ciśnieniem zwykłym, a następnie kwas mrówkowy oddzielać od zasady, względnie zasad, zapomocą destylacji cząstkowej w próżni. W ten sposób obok niewielkiej ilości przedgonu, złożonego z mniej lub więcej rozcieńczonego kwasu mrówkowego, otrzymuje się prawie ilościową wydajność wysokostężonego, około 90 — 99% -owego kwasu mrówkowego.

Wydajność wysokostężonego kwasu, jak się dalej okazało, można jeszcze zwiększyć, jeśli od chwili, w której znaczniejsze ilości kwasu zaczynają przechodzić z parą wodną, wprowadzać do kolumny frakcjonującej, korzystnie przeciwpładowo, wysokowrzące zasady organiczne lub ich mieszaniny albo także odpowiednie ilości jednomrówczanu w ilościach, wystarczających do związania wolnego kwasu.

Przy użyciu dobrej kolumny i przy odpowiednim uwzględnieniu prężności pary wodnej, kwasu i zasady można z łatwością stosunek kwasu i zasady tak uregulować, żeby w praktyce nie mieć ani strat kwasu, ani strat zasady. Pozostałą zasadę można bezpośrednio stosować w nowym zabiegu. Przy użyciu sposobu według wynalazku zarówno zużycie pary do rozdzielania oraz

potrzebna do tego celu ilość zasady jest o wiele mniejsza, niż w stosowanych dotychczas procesach ekstrakcji, względnie stężania.

Jak się okazało dalej, należy unikać nadmiaru zasady ze względu na jej lotność z parą wodną.

Przykład I. 20% -owy roztwór kwasu mrówkowego zadano taką ilością chinoliny, żeby na 3 mole kwasu mrówkowego przypadało około 1 mola chinoliny. Podczas następującej potem frakcjonowanej destylacji pod zwykłym ciśnieniem przeszła najpierw główna ilość wody z bardzo małą ilością kwasu mrówkowego. Następująca potem destylacja w próżni dała około 90 ÷ 99% -owy kwas mrówkowy.

Drugie doświadczenie, w którym zastosowano 1 mol chinoliny na około 2 mole kwasu mrówkowego, dało w tych samych warunkach roboczych prawie wyłącznie wysokoprocentowy kwas.

Przykład II. 385 g 25% -owego kwasu mrówkowego zadano 100 g chinaldyny. Z tej mieszaniny pod ciśnieniem zwykłym, stosując kolumnę zwrotną, oddestylowano większą część wody, a następnie pod ciśnieniem zmniejszonym — stężony kwas mrówkowy. Z użytego kwasu otrzymano około 6% w postaci kwasu 2% -owego, a pozostałość (oprócz małej straty) jako kwas 91,5%.

Przykład III. Można również stosować zasady stałe, np. o-fenyleno-dwuaminy, po przekształceniu jej w bezwodnik przez gotowanie ze stężonym kwasem azotowym (Benzimidazol, Beilstein III wyd. IV str. 868). Około 50% tej anhydrozasady zadano około 260 g 25% -ego kwasu mrówkowego i z tej mieszaniny otrzymano stężony kwas mrówkowy pod zmniejszonym ciśnieniem około 26 ÷ 28 mm. Około 4,5% kwasu mrówkowego (licząc jako kwas 100%) przeszło w postaci roztworu w przybliżeniu 2%; 5% — jako kwas 35% -owy; a 73% jako 82 ÷ 95% -owy. Niewielka część po-

została jeszcze w niedogonie. W związku z danymi liczbowymi, dotyczącymi składu i ilości poszczególnych frakcyj, należy zaznaczyć, że wartości te zależą w każdym poszczególnym przypadku w wysokim stopniu również od sprawności i budowy kolumny destylacyjnej. Przy użyciu dobrych kolumn można praktycznie całkowitą ilość kwasu otrzymać w postaci wysokoprocentowej, to jest około $85 \div 99\%$.

Według jednego ze znanych sposobów stężania kwasu mrówkowego, dodaje się do tego kwasu tak zwanej „cieczy porywającej”, która z wodą, zawartą w kwasie mrówkowym, tworzy mieszaninę dwuskładnikową o punkcie minimum temperatury wrzenia, tak zwaną mieszaninę azeotropową. Podczas następującej potem destylacji przechodzi najpierw woda z dodaną cieczą porywającą, a potem kwas mrówkowy.

W przeciwstawieniu do tego znanego sposobu, w sposobie według wynalazku do rozcieńczonego kwasu mrówkowego dodaje się wysokowrzącą zasadę organiczną, np. w takich ilościach, żeby na 3 mole kwasu mrówkowego przypadało około 1 mola chinoliny, przyczem powstaje połączenie zasady i kwasu w rodzaju soli. Z wytworzonej przytem mieszaniny soli podczas następującej później destylacji cząstkowej, najlepiej pod zwykłym ciśnieniem, przechodzi najpierw główna ilość wody z bardzo małymi ilościami kwasu mrówkowego, a dopiero podczas dalszej, najlepiej próżniowej destylacji, połączonej z rozszczepieniem połączenia w rodzaju soli, przechodzi $90 \div 99\%$ kwas mrówkowy, natomiast dodana wysokowrząca zasada organiczna pozostaje w naczyniu destylacyjnym.

A więc oba te sposoby różnią się od siebie zasadniczo. Główna różnica polega na tem, że w znanym sposobie ciecz porywająca przechodzi razem z wodą i przynajmniej bezpośrednio nie może być ponownie użyta, podczas gdy według niniejszego wynalazku dodana wysokowrząca zasada or-

ganiczna pozostaje w naczyniu destylacyjnym i może być natychmiast użyta ponownie, co stanowi bardzo cenną korzyść techniczną.

Dalej znany jest również sposób otrzymywania wysokoprocentowego kwasu mrówkowego z zawierającego wodę kwasu mrówkowego, polegający na tem, że kwas mrówkowy traktuje się zupełnie odwodnionymi solami, wiążącymi określoną ilość wody jako wodę krystalizacyjną, jak np. siarczanem magnezu i siarczanem miedzi. Soli tych należy użyć takie ilości, żeby wytworzyć trwałe wodziany, poczem odwodniony kwas oddestylowuje się.

Ten sposób nadaje się praktycznie tylko do dalszego stężania już około $90 \div 99\%$ -owego kwasu. Stosowanie tego sposobu do stężania bardziej rozcieńczonych lub zupełnie rozcieńczonych roztworów kwasu mrówkowego byłoby nadzwyczaj nieekonomiczne, ponieważ do związania tak dużej ilości wody potrzebne byłyby ogromne ilości odpowiednich soli, jak siarczanu magnezowego i siarczanu miedzi, któreby bezpośrednio nie były zdatne do ponownego użytku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób stężania wodnego roztworu kwasu mrówkowego, znamienny tem, że kwas poddaje się bezpośrednio destylacji cząstkowej w obecności wysokowrzących zasad organicznych, tworzących z kwasem mrówkowym połączenia o charakterze soli, zwłaszcza kwaśne mrówczany, rozpadające się na zasadę i kwas w wyższej temperaturze lub w próżni, jak chinolina, lub w obecności mieszaniny tego rodzaju zasad.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że najpierw całkowicie lub prawie całkowicie usuwa się wodę pod ciśnieniem zwykłym, a następnie oddziela się kwas mrówkowy od zasady, względnie zasad, za pomocą cząstkowej destylacji w próżni.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, zna-

mienny tem, że podczas oddestylowywania wody, korzystnie od chwili, gdy znacznie-sze ilości kwasu zaczynają przechodzić z parą wodną, wprowadza się do kolumny frakcjonującej, najlepiej w przeciwnym kierunku, wystarczające do związania wolnego kwasu ilości wysokowrzących zasad organicznych lub ich mieszanin albo odpowiednie ilości jednomrówczanu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tem, że jako zasady stosuje się chinaldynę, dwumetyloanilinę, dwuetyloanilinę.

Lonza Elektrizitätswerke
und chemische Fabriken
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.