

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

RAZRED 6 (5).

IZDAN 1 AVGUSTA 1936.

PATENTNI SPIS ŠTEV 12522

Société des Produits Chimiques de Clamecy, Clamecy (Nièvre) in Etablissements
Lambiotte Frères, Prémary (Nièvre), Francija.

Postopek za koncentracijo vodenih raztopin ocetne kisline in rasporedbe za uporabo.

Prijava z dne 13. julija 1935.

Velja od 1. januarja 1936

Predlagani so bili že različni postopki za koncentracijo ocetne kisline, katera je vsebovana v svojih vodenih raztopinah. Eden izmed teh postopkov, opisan po Goeringu leta 1884, obstoja v tem, da se kislina ekstrahira v tekoči fazi s pomočjo topil z nizkim vreliščem, kakor z etil-acetatom, etil-oksidi, amil-alkoholom etc., nakar se ta topila od kisline ločijo po znanih destilacijskih metodah. Ta postopek, ki bi se zdel a priori enostaven in ekonomičen, pa ni enako ugoden v kaloričnem pogledu, kot bi se zdelo, kajti izkustvo kaže, da je treba uporabljati — ako nočemo uporabljati pretirano opsežne ekstrakcijske aparature — množine topila, ki znašajo nekočkratno volumen rastopine, ki naj se izžrpa, in katerih izparitev in tej sledeča deflegmacija zahtevajo znatno porabo toplote. Drugi postopki obstojajo v tem, da se v koloni obdeluje zmes vode in kisline v parni fazi s pomočjo prikladnega tretjega telesa, katero deluje kod topilo kisline. Med temi postopki je treba zlasti omeniti koncentracijo azeotropskim potom, pri kateri ima tretje telo vlogo odstranjevalca vode in katera zahteva popolno izparitev razredčeno rastopine in odstranjevalca.

V smislu predmetnega izuma pa se je našlo, da se more doseči znaten prihranek pare, ako se na pameten način kombinirata ekstrakcijski postopek v tekoči fazi potom topila in postopek obdelave v parni fazi.

V to svrhu obstoja izum v bistvu v tem, da se v prisotnosti nekega tretjega telesa destilira en del raztopine, ki naj se koncen-

trira, in da se ostali del obdeluje v tekočem stanju s pomočjo prikladnega topila pri čemer sta izparitev in deflegmacija tega topila zasigurana deloma po kalorijah, ki so na razpolago pri vrhu destilacijske kolone, katera služi za obdelavo prvega dela raztopine.

Ako se dela pri atmosferskem tlaku, se kot topila kisline v tekoči fazi prednostno uporabljajo telesa z nizkim vreliščem kakor metil-propionat, etil-acetat, izopropil-oksidi, etil-oksidi, i propil oksidi, ali zmesi teh snovi. Ako se vrši izparitev ekstrakcijskega topila pri tlaku, kateri je nižji od obdelovalnega tlaka pri parni fazi, tedaj se morejo vzeti topila, katera imajo višja vrelišča.

Ekstrakcija kisline potom topila se more izvesti v aparatu na protitok katerekoli tipe, statične ali dinamične.

V slučaju, ker se izum aplicira z destilacijo enega dela raztopine, ki naj se koncentrira, azeotropskim potom, so telesa, ki so sposobna za uporabo kot odstranjevalci vode, zlasti ta-le: butil-acetat, mezil-oksidi, lahka lesna olja, butil-alkohol, amil-alkoholi, etil-butirat, ali zmesi teh snovi, ali druga telesa, ki so sposobna tvoriti z vodo eutektiko, katere kondenzacijska temperatura je pri tlaku, pri katerem se vrši obdelava, zadosti visoka, da povzroči izparitev topila, ki služi za ekstrakcijo kisline v tekoči fazi.

Frakcije raztopine kisline, ki naj se koncentrira, katere so namenjene deloma za obdelavo potom destilacije in deloma potom topila v tekoči fazi, so določene prednostno tako, da kalorije, ki se morejo dobiti nazaj

pri obdelavi prve frakcije, v pistvu odgovarjajo kalorijam, ki so potrebne za obdelavo druge frakcije.

V slučaju koncentracije rastopine nečiste kiseline, kakor je na primer surovi lesni očet, ki izvira od descilacije lesa, se more celokupna rastopina, ki naj se koncentrira, pustiti destilirati, in tekom te destilacije ona zapuša nepuhtljive nečistoče, pri čemer se ona frakcija rastopine, ki naj se odbeluje s topilom v tekoči fazi, odvesane v prikladnem trenutku destilacije.

Kot primer, ki naj ne bo limitativen, sta na priloženem načrtu shematično pokazani dve rasporedbi za izvedbo izuma.

V tem načrtu kaže:

sl. 1 rasporebo, ki je namenjena za koncentracijo vodene rastopine očetne kiseline, katera ne poseduje nečistoč;

sl. 2 varijanto te rasporedbe, aplicirane za obdelavo rastopine, vsebujoče lesni očet.

Pri primeru glasom sl. 1 je z 1 označena rezervna posoda, katera vsebuje rastopino, ki naj se obdeluje. En del rastopine je napeljen po cevodu 2, opremljenem z ventilom 3, v ogrevalnik 4 za popolno izparitev, od koder se pare kiseline potom cevovoda 5 vodijo v dehidrationsko kolono 6, katera vsebuje butil-acetat. Zmes par vode in butil-acetata odhaja domala prosta kisline pri vrhu kolone 6 skozi cev 7, dočim kondenzirana kislina in voda otekata iz spodnjega dela navedene kolone v kolono 8, ki je spodaj kurjena po ogrevalniku 9. Pri 10 izteka koncentrirana kislina.

Drugi del razredčene očetne kisline, vsebovane v rezervni posodi 1, je napeljen po cevovodu 11, opremljenom z ventilom 12, v ekstrakcijski aparat 13 na protitok, na primer v aparat na turbino. Ta aparat dobiva z druge strani topilo očetne kisline, kakor etil-acetat, katero se dovaja po cevovodu 14 in prihaja iz florentinke 15. Voda odhaja, domala prosta kisline, v cev 16, kateraj o vodi v majhno kolono 17, kjer se oprosti raztopljenega etil-acetata, ki se po cevovodu 18 vodi naprej h kondenzatorju 19, dočim se voda odstranjuje skozi 20. Etil-acetat, nasičen s kislino, se vodi skozi cevovod 21 v podnožje kolone 22, katera ima ogrevalnik 23, ki prejema po cevi 7 pare, katere odhajajo pri vrhu destilacijske kolone 6, in služi slednji koloni kot kondenzator.

Pri vrhu kolone 22 odhaja zmes pare etil-acetata in vode, ki gre potom cevovoda 24 v kondenzator 19. Raznoliki kondenzat, ki se proizvaja v slednjem kondenzatorju, odteka v florentinko 15, kjer se dekantira in odkoder se etil-acetat iznova pošlje v ekstrakcijski aparat 13, dočim se voda napelje po cevi 25 v majhno kolono 17, ki že

vsebuje male množine izčrpane vode, izvirajoče od ekstrakcijskega aparata 13.

Podnožje kolone 22 nosi ogrevalnik 23, ki brez stroškov izpari en del rastopine, ki je nasičena s kislino in prihaja po cevi 21 iz ekstrakcijskega aparata 13; kalorije tega ogrevalnika dobavljajo pare iz kolone 6, prihajajoče skozi cev 7. Neizparjena tekočina v ogrevalniku 23 odteka v ogrevalnik 27 skozi cev 26 in nova partija tekočine se izpari potom pare eutektike, ki v prebitku uhaja iz ogrevalnika 23.

Neizparjena zmes topila, vode in kisline odteka iz ogrevalnika 27 po cevi 28 v kolono 29, ki je spodaj kurjena potom zavite cevi 30 in ki oddeli kislino od etil-acetata in vode. Pare etil-acetata in vode se po cevi 31 pošiljajo zopet nazaj v podnožje kolone 22, dočim koncentrirana kislina odteka v 32. Kolona 22 prejema potom cevi 33 florentinke 15 retrogradacijo etil-acetata, katera je regulirana tako, da se zasigura zelo šibek titer kisline za zopet dobljeno topilo.

Binarna zmes butil-acetat-voda, katera prihaja iz kolone 6 za azeotropsko dehidracijo in katera teče skozi ogrevalnika 23 in 27, se v slednjih kondenzira, nato pa še v varnostnem hladilniku 34. Kondenzat je napeljen po cevi 35 v florentinko 36, katera vrača butil-acetat nazaj v kolono 6, dočim je neutralna voda napeljena po cevi 37 v majhno kolono 38, katera je oddeli od raztopljenega butil-acetata in ta produkt v obliki pare pošilja nazaj po cevi 39 v vrh kolone 6. Izčrpana voda odhaja pri 40.

Pri primeru glasom sl. 2 je 41 čeber, kateri vsebuje zalogo surovega lesnega očeta, ki se napelje po cevi 42, opremljeni z regulacijskim ventilom 43, v ogrevalnik 44, ki je kurjen po parah, katere se sproščajo pri vrhu kolone 45 in katerih vloga je bila že prej obrazložena. Po zopetnem segretju se vodi lesni očet po cevi 46 v vrh neke kolone 47, katera je namenjena za izčrpanja surovega metil-alkohola in je spodaj kujena potom ogrevalnika 48. Da se izžene ves surovi alkohol, je treba v koloni 47 ispariti 20 do 30% lesnega očeta. Pare, katere se sproščajo pri vrhu kolone 47, prihajajo skozi cev 49 v spodnji del kolone 45, kjer se koncentrirajo. Pare, katere uhajajo iz te slednje kolone, kondenzirajo deloma v ogrevalniku 44, ostanek pa v kondenzatorju 50. Surovi alkohol se odvzema iz kondenzatorja 50 potom cevi 51, opremljene z ventilom 52, dočim se retrogradacije povračajo na vrh kolone 45 potom cevi 53. Tekočina, ki se je nabrala na dnu kolone 45, se vrača nazaj v kolono 54, v kateri se odtegne alkohol, in v 55 odteka bistra kislina s 6—8% kisline, katera predstavlja 75 do 85% teže pare, katero oddaja kolona 47.

Dealkoholizirani lesni očet odteka iz ogrevalnika 48 po cevi 56, katera ga vodi v ogrevani izparilnik 57.

Katran, ki odteka iz slednjega izparilnika po cevi 58, se more napeljati v drug ogrevalnik ali v ločilno kolono, dočim gredo pare lesnega oceta v spodnji del dehidrationske kolone 6', katera v zgornjem delu prejema nek odstranjevalec vode, kakor so isvestne frakcije lesnega olja z vreliščem med 110 in 150°C. katere dajejo z vodo eutektiko z vreliščem pri 92°C. Eutektična zmes pare odhaja, domala prosta kisline, pri vrhu kolone 6' po cevi 7' in retrogradacije te kolone, katere so oproščene odstranjevalca vsled izčrpanja v spodnjih partijah, odtekajo pri dnu imenovane kolone. Tako dobijena bistra tekočina se doda tekočini, katera odteka po cevi 55, in zmes, ki vsebuje vso kislino, destilirano od lesnega oceta, se napelje po cevi 59 v rezervni čeber 1'.

Iz tega čebra 1' se napelje ta bistra tekočina po cevovodu 11', opremljenem z ventilom 12', v ekstrakcijski aparat 13' na protitok, ki obstoja tu iz zbiralne kolone. Tekočina, ki naj se obdeluje, prihaja v zgornji del te kolone in topilo (na primer metil-propionat) prihaja v spodnji del skozi cev 14'. Voda odhaja, skoro prosta kisline, skozi cevovod 16' in je napeljena v ogrevalnik 60 ogkoder odteka v majhno kolono 17', v kateri se oprosti raztopljenega metil-propionata. Slednji se vodi dalje skozi cevovod 18' v kondenzator 19', voda pa se odstranjuje pri 20'. Z druge strani pa metil-propionat, ki je nasičen z očetno kislino, kontinuirno odhaja iz ločilne kolone 13' po cevi 21' in je napeljen v izparilno pripravo 23', ki vsebuje vodoraven sveženj cevi, kateri je razdeljen v oddelke 23^a, 23^b ... 23^f v katerih pasirajo pare eutektike, prihajajoče skozi cev 7' iz destilacijske kolone 6'.

Pare metil-propionata, očetne kisline in vode, katere se proizvajajo v izparilniku 23', se vodijo skozi cev 61 v spodnji del kolone 22', iz katere zgornjega dela odhaja smes par metil-propionata in vode, katera je napeljena po cevi 24, v kondenzator 19'. Heterogeni kondenzat, ki se proizvaja v slednjem kondenzatorju, odteka v florentinko 15', kjer se dekantira in odkoder se metil-propionat vodi naprej po cevi 14' v ločilno kolono 13'. Voda, katera odteka skozi 25' iz florentinke 15', se vodi v cev 16', kjer se zopet združi z majhnimi množinami izčrpane vode, katere odhajajo iz protitočne kolone 13' in gredo v ogrevalnik 60.

Pri dnu kolone 22' odteka trojna zmes metil-propionata, očetne kisline in vode, katera se napelje po cevi 31' v kolono 29', k prijem po cevi 62 tudi neizparjeno teko-

čino, katera vsled prebitka odteka iz zadnjega oddelka 23^f izparilnika 23'. Ta kolona 29' odtegne kislino od metil-propionata in vode, pot pare teh snovi pa se vodijo naprej po cevi 30 28' v podnožje kolone 22', dočim se kon- 2 centrirana očetna kislina odteka v 32' 230b 1330f

Para eutektike, tvorjene od vode in lesnih olj, katera prihaja iz (dehidrationske) 2 kolone 6' in teče skozi izparilnika 23', vse 1 v slednjem deloma kondenzira. Nekonden- 1 zirana para se vodi po cevi 63 skozi ogre- valnik 60 za majhne množine vode, nasi- 2 čene z metil-propionatom, nato pa v kon- 1 denzator 34'. Tekočina, kondenzirana v apa- 1 ratih 23', 60 in 34', se vodi po ceveh 35' 1 35^a, in 35^b v florentinko 36', kjer se de- 1 kantira. Odstranjevalec vode se po cevi 64 1 kontinuirno povrača na vrh dehidrationske 1 kolone 6', im majhne množine vode, nase- 1 sičene s odstranjevalcem, gredo skozi cev 65 v ločilno kolono 66. Izčrpana voda, je 1 napeljena k iztoku po cevi 67; pare ostra- 1 njevalca in vode, oproščene pri vrhu kolone 66, odhajajo skozi cev 68 v kondenzator 34'.

Da se zasigura ekstrakcija izvestnih ne- čistoč očetne kisline, katere se nahajajo v bistri tekočini, dobljeni iz čebra 1' pri izstopu iz dehidrationske kolone 6', in zlasti višje kisline, katere posedujejo višji poraz- delitveni koeficijent kot očetna kislina, se more izvršiti najpred ekstrakcija z majhno količino topila v protitočni koloni, razpore- jeni pred kolono 13'. Nasičeno topilo se nato destilira s pomočjo par, prihajajočih iz ko- lone 6', pod enakimi pogoji kakor nasičeno topilo, katero odteka iz kolone 13'.

Patentni zahtevi :

1) Postopek za koncentracijo vode- nih raztopin očetne kisline, označen s tem, da se vodene pare očetne kisline, izvirajoče od izparitve enega dela raztopine, napeljejo v spodnji del kolone, skozi katero teče od zgoraj navzdol topilo očetne kisline, in da se drugi del raztopine obdeluje v tekočem stanju s pomočjo prikladnega topila, pri čem- er sta izparitev in deflegmacija tega to- pila zasigurani v večjem delu po kalorijah, katere so na razpolago pri vrhu destilacijske kolone, ki služi za obdelavo prvega dela rastopine.

2) Postopek po zahtevu 1), označen s tem, da so frakcije raztopine, ki naj se koncentrira, katere so namenjene deloma za obdelavo potom destilacije in deloma potom topila v tekoči fazi, dolčene tako, da kalo- rije, ki se morejo zopet pridobiti pri obde- lavi prve frakcije, v bistvu odgovarjajo ka- lorijam, ki so potrebne za obdelavo druge frakcije.

7) Rasporedba za izvedbo postopka po zahtevu 1), označena s kombinacijo dahidracijske kolone z izparilnim aparatom, ki v parnem stanju vsebuje frakcijo, ki je namenjena za obdelavo v tej koloni, nadalje ekstrakcijskega aparata na protitok, ki prejema po eni strani frakcijo rastopine, namenjene za obdelavo v tekoči fazi, in po drugi strani topilo, ki služi za obdelavo navedene frakcije, in skupa ogrevalnikov-kondenzatorjev, ki prejemajo pare, oproščene pri vrhu dehidracijske kolone, in zasigurajo izparitev ter deflegmacijo omenjenega topila, pri čemer so nadalje predvidena sredstva, katera zasigurajo zopetno pridobivanje tretjega telesa, v prisotnosti katerega se vrši dehidracija v parni fazi, in topila, katero je služilo za obdelavo v tekoči fazi.

7) Rasporedba za izvedbo postopka po zahtevu 1), označena s kombinacijo dahidracijske kolone z izparilnim aparatom, ki v parnem stanju vsebuje frakcijo, ki je namenjena za obdelavo v tej koloni, nadalje ekstrakcijskega aparata na protitok, ki prejema po eni strani frakcijo rastopine, namenjene za obdelavo v tekoči fazi, in po drugi strani topilo, ki služi za obdelavo navedene frakcije, in skupa ogrevalnikov-kondenzatorjev, ki prejemajo pare, oproščene pri vrhu dehidracijske kolone, in zasigurajo izparitev ter deflegmacijo omenjenega topila, pri čemer so nadalje predvidena sredstva, katera zasigurajo zopetno pridobivanje tretjega telesa, v prisotnosti katerega se vrši dehidracija v parni fazi, in topila, katero je služilo za obdelavo v tekoči fazi.

Fig. 1

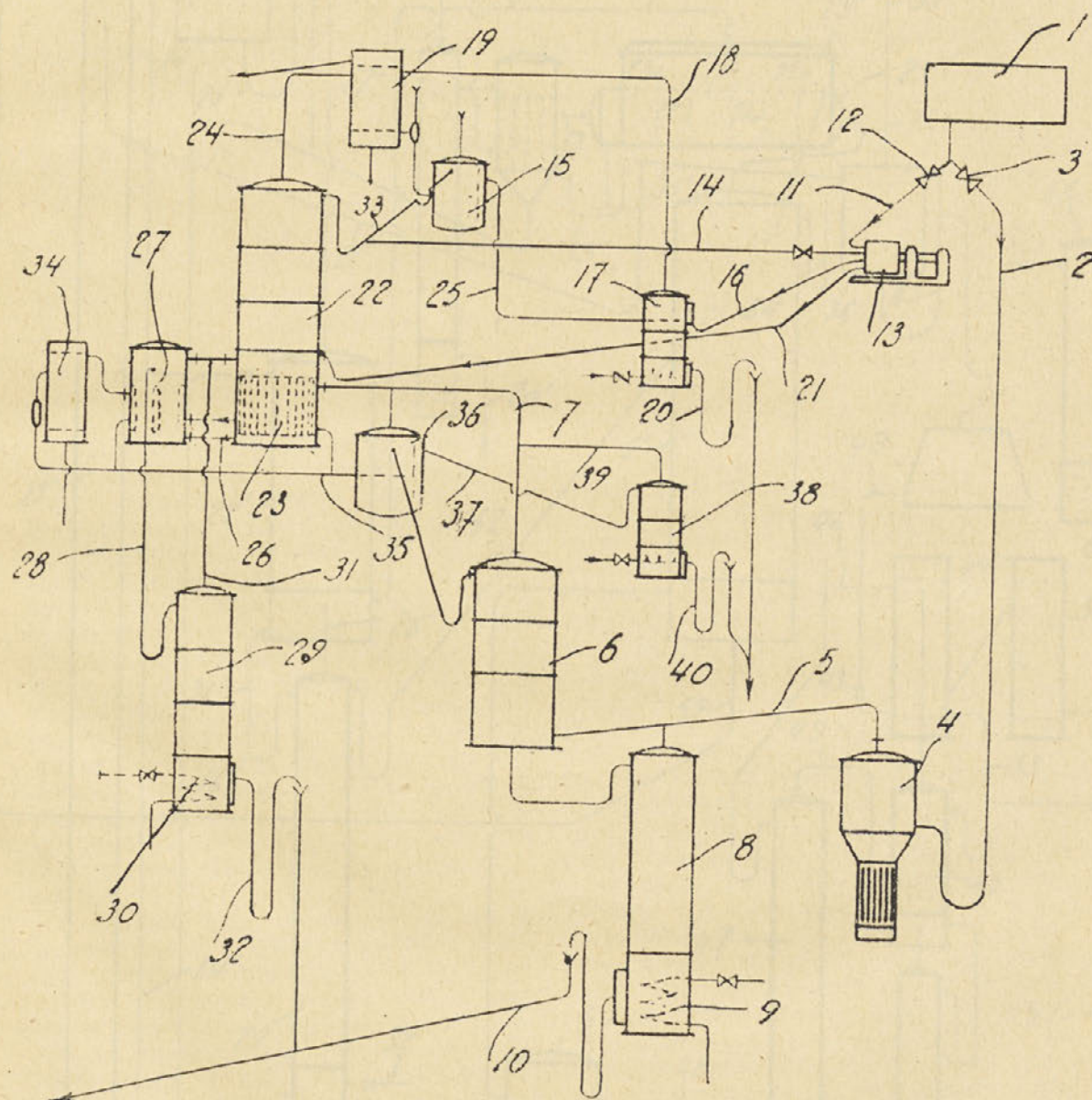


Fig. 2

Ad pat.br:12522

