

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 6 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 avgusta 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10248

**Invention Gesellschaft für Verwaltung und Verwertung chemisch —
technischer Patente G. m. b. H., Berlin, Nemačka.**

Postupak za preradu vodenih rastvora masnih kiselina, naročito sirćetne kiseline.

Prijava od 11 avgusta 1932.

Važi od 1 februara 1933.

Vodeni rastvori masnih kiselina, naročito sirćetne kiseline, dobiveni različitim procesima, stoje industriji u velikim količinama na raspoloženju i u glavnom se preraduju na koncentrisane kiseline. Već je davno predloženo, da se sirćetna kiselina ekstrahuje iz njenih razblaženih rastvora pomoću u vodi teško rastvorljivih alkohola ili etera ili estera a zatim se dobiva u koncentrisanom obliku predestilisavanjem ekstrakcionog sredstva. Poslednjih godina uspelo je da se ove vodene kiseline neposredno prerade u tehnički vrlo važne estre masnih kiselina. Postupci, koji se na ovo odnose, imaju ipak nedostatak, što je potrebna velika količina sumpora i jedna naročita aparatura. Potrošnja sumporne kiseline kod uobičajnih postupaka za esterifikovanje pri upotrebi koncentrisanih kiselina je doista znatno manja, ali ovde su troškovi oko koncentrisanja, kao i oko rukovanja i čuvanja gotovih koncentrisanih kiselina vrlo veliki.

Ovde opisanom postupku uspelo je da udruži prednosti obe metode za esterifikovanje uklanjanjem navedenih nedostataka. Postupak omogućava jednu takvu preradu vodenih rastvora organskih kiselina, da se uz neposredno dobivanje estera istovremeno dobivaju i koncentrisane kiseline, pri čemu se odnos između dobivenih količina kiselina i estera, u zavisnosti od položaja glavnih tržišta, može po volji regulisati. Koncentrisanje i esterifikovanje vrši se pri tome u jednom toku i u jednoj jedinici a

paraturi, a time otpadaju dosadašnji troškovi odvajanja i čuvanja koncentrisanih kiselina, koje se inače u jednom kasnijem postupku i u jednoj separatoj aparaturi dovode do esterifikovanja. Potrošnja sumporne kiseline za esterifikovanje smanjena je pri tome na jedan dosada nikad ne postignuti minimum; i toplota se iskorišćuje vrlo povoljno, pošto između ostalog otpada hlađenje i ponovno zagrevanje koncentrisanih kiselina za esterifikovanje. Nov postupak omogućava i upotrebu sredstava za ekstrakciju, čija je tačka ključanja viša, ali isto tako može biti i niža od tačke ključanja kiselina za preradu.

Iz francuskog patentnog spisa broj 696.496 već je poznat postupak, prema kome je esterifikovanje sa ekstrakcijom kiselina u toliko vezano, u koliko se kiselina iz vrlo razblaženih vodenih rastvora, koji kod poznatog postupka esterifikovanja otpadaju, ekstrahuje jednim, u vodi nerastvorljivim alkoholom. Ovom cilju služi i sam alkohol, koji se uvodi u kolone za esterifikovanje. Alkoholni ekstrakt kiselina, koji u odnosu na njegov sadržaj alkohola sadrži samo vrlo malu količinu kiselina, vodi se zatim u kolonu za esterifikovanje uz istovremeno dovodenje potrebne količine sveže koncentrisane kiselina. Ovaj postupak ne daje dakle čistu koncentrisanu kiselinu, već samo ester a šta više potrebno je dovodenje veće količine koncentrisanih kiselina, da bi se mogao esterifikovati veliki višak alkohola.

Bitnost postupka prema prijavi sastoji se samo u tome, što se najpre kiselina iz njenog vodenog rastvora pomoću istog estra, koji se treba napraviti, na poznat način ekstrahuje. Dobiveni ekstrakt razdvaja se destilacijom na taj način, što se u destilacioni stub za vreme destilacije neprekidno uvodi onaj alkohol, čiji je ester upotrebljen za ekstrakciju. Taj alkohol, u datom slučaju zajedno sa katalizatorom, vodi se u destilaciju u takvoj količini, koja odgovara jednom izvesnom procentu one količine alkohola, koja je ekvivalentna kiselini, koja dolazi iz ekstrakcije u destilaciju. Uvođenje alkohola vrši se celishodno na onom mestu stuba za destilisiranje, gde je količina ekstrakcionog sredstva već smanjena, čime je osiguran povoljan položaj ravnoteže reakcije. Deo kiseline, koji odgovara dovedenoj količini alkohola pretvara se u ester, a istovremeno se koncentriše ostatak kiseline, dok se voda, koja je u maloj količini donešena, kao i ona, koja se stvara prilikom procesa esterifikovanja, na temperaturi, koja je niža od tačke ključanja kiselina, u vidu binarne mešavine estra-vode-pare odlaazi bez prepreke kroz koncentrisanu kiselinu odn. kroz kiselinu za koncentrisanje. Do sada upotrebljivi proces bilo samo za esterifikovanje, bilo samo za koncentrisanje i uredaj, koji je služio za ovo, upotrebiće se na taj način jednovremeno za oba postupka. Kao krajnji rezultat dobivaće se prema tome iz istog stuba za destilisiranje istovremeno koncentrisana kiselina i jedan ester. Sveže obrazovani višak poslednjeg odvojeno se odvodi, a ostatak se vraća za dalju ekstrakciju.

Postupak, kao i njegovi pojedini delovi, može biti voden periodično kao i neprekidno. Omogućuje naročito kružno vodenje katalizatora, sumporne kiselina, čime se može potrošnja sumporne kiselina u velikoj meri smanjiti.

Postupak je pogodan za preradu vodenih rastvora raznih kiselina, na pr. sirćetne, mlečne, valerianske i t. d.

Crtež predstavlja šematički primer izvođenja jednog postrojenja sa neprekidnom radom, koji omogućava slučajnu promenu količine estra odn. kiselina, koja se ima proizvesti i u opšte odnose destilacije.

Primer 1. Dobijanje koncentrisane sirćetne kiselina i sirćetnog etera (etilestra sirćetne kiselina) iz sirćeta koje se dobija previranjem.

Iz suda A vodi se sirće kroz sprovodnik 1 u stub 3 za ekstrakciju, koji je ispunjen materijalima za punjenje velike površine. Etilester sirćetne kiselina, koji je dočekao iz suda B kroz provodnik 2 u donji deo

stuba za ekstrakciju diže se na više, ekstrahuje kiselinu iz sirćeta, koje teče na niže i izlazi iz stuba za ekstrakciju na gornjem delu kroz odvod 4 kao rastvor sirćetne kiselina-etilestra sirćetne kiselina. Voda, koja je oslobođena sadržine sirćetne kiselina ulazi kroz cev 5 u kolonu za destilaciju 6 u koju se kroz cev 7 uduvava para. U vodi rastvoreni etilester sirćetne kiselina vodi se kroz cev 8 u hladnjak 9 i dobije se kod 10. Rastvor sirćetne kiselina-etilestera sirćetne kiselina, koji dolazi sprovednicima 4 i 11 u gornji deo kolone 12 teče ovde na dole; pare etilestra sirćetne kiselina, koje ovde izdestilišu vode se kroz sprovednike 14, 15, 16 u hladnjak 17 i dobiju se kod 18. Željeni deo sirćetne kiselina, koji se skuplja u donjem delu kolone 12, koji je dosta koncentrisan i koji sadrži još nešto estra sirćetne kiselina vodi se sprovednikom 19 u kolonu za destilaciju 20. Izdestilisani ester sirćetne kiselina ulazi kroz cevi 21, 22 natrag u kolonu 12, sirćetna kiselina, koja teče na niže hladi se u hladnjaku 41 i dobije se kod 46. Ne otečeni deo sirćetne kiselina kroz odvod 19 teče iz kolone 12 kroz prelivnik 25 u kolonu 13, meša se sa sumpornom kiselinom, koja je dovedena iz rezervoara C sprovednicima 27 i 28 i teče na dole. Iz rezervoara D dovodi se etilalkohol sprovednikom 30 u sud za isparavanje 31, pare etilalkohola dižu se na više u koloni 13, pretvaraju sirćetnu kiselinu, koja teče na dole u ester sirćetne kiselina, dospevaju kroz prelivnik 25 u kolonu 12 a odavde isto tako u hladnjak 17 i dobijaju se kod 18. Više ili manje razblažena sumporna kiselina teče iz kolone 13 kroz cev 33 u hladnjak 34 i može se prema potrebi voditi natrag u rezervoar za sumpornu kiselinu C. Sveže stvoreni deo estra sirćetne kiselina, koji se dobija kod 18 i 10 odvodi se, a ostatak vraća u rezervoar A za dalju ekstrakciju.

Primer 2. Ponavljanje primera 1 uz znatno smanjenje potrošnje sumporne kiselina.

Ekstrakcija se vrši prema primeru 1. Rastvor sirćetne kiselina-estra sirćetne kiselina dolazi kroz cev 11 ponovo u kolonu 12, u koju se kroz cev 28 uvodi i sumporna kiselina. Izvesan deo mešavine sumporne-, sirćetne kiselina koja teče na dole, oduzima se iz donjeg dela kolone 12 sprovednikom 19; ostatak teče kroz prelivnik 25 u kolonu 13, gde se sirćetna kiselina prema primeru 1 esterifikuje. Sumporna kiselina, koja je usled esterifikovanja postala razblažena, odvodi se iz hladnjaka 35 natrag u rezervoar C. Sprovednikom 19 oduzeta mešavina sumporne i sirćetne kiselina dolazi u kolonu 20, gde se vrši od-

vajanje kiseline; sirćetna kiselina dobija se kao destilat kod 39, dok se sumporna kiselina hladi u hladnjaku 41 i odvodi natrag u rezervoar C. Na ovaj način može se sumporna kiselina više puta upotrebljavati, pošto se u pojedinim postupcima rada samo malo razblažuje a najveći deo vode, koja bi vršila razblaživanje odlazi kao binarna mešavina etra sirćetne kiseline — vode prilikom provođenja kiseline kroz kolonu 12.

Primer 3. Izrada amilacetata i koncentrisane sirćetne kiseline iz sirćeta.

Iz rezervoara A vodi se sirće u ekstrakcioni stub 3 a iz rezervoara B amilacetat. Voda, koja sadrži nešto rastvorenog amilacetata, koja se dole nakupila i koja je oslobođena sadržine sirćetne kiseline dolazi kroz sprovednik 5 u kolonu za destilaciju 6. Amilacetat, koji odatle izlazi dobija se kod 10. Rastvor amilacetata — sirćetne kiseline koja na gornjem delu izlazi iz stuba za ekstrakciju 3 dovodi se sprovednicima 4 i 42 u gornji deo kolone 13, gde teče na dole. Ovde isparava sirćetna kiselina i isto tako i onaj deo amilacetata, koji sa dovedenom vodom stvara binarnu smešu pare. Veći deo amilacetata skuplja se u tečnu fazu u donjem delu kolone 13 i ohlađen u hladnjaku 34, vodi se natrag za ekstrakciju. Pare sirćetne kiseline i amilacetata, vode, koji izlaze iz gornjeg dela kolone 13 dolaze prelivom 25 u kolonu 12, gde se penju na više. U istu kolonu 12 dovodi se mešavina amilalkohola i sumporne kiseline iz rezervoara C sprovednicima 27, 28. Željeni deo para, sirćetne kiseline, koje se penju na više biće ovde esterifikovan amilalkoholom, koji teče na niže; višak para sirćetne kiseline i jedan deo dovedenog amilacetata, poslednji u vidu jedne mešavine amilacetata-, vode-, pare, odlazi iz kolone 12 i dolazi sprovednicima 14, 47 u kolonu 48. Ovde teče naniže kondenzovana koncentrisana sirćetna kiselina, čija tačka ključanja leži visoko i posle proticanja kroz hladnjak 52 dobija se kod 53. Binarna mešavina pare amilacetata i vodene pare odlazi pri tome iz kolone 48, dolazi kroz cevi 50, 16 u hladnjak 17 i amilacetat se dobija kod 18. Kroz cev 49 može se u kolonu 48 udavati nešto pare, da bi se mogli odstraniti u sirćetnoj kiselini zaostali poslednji ostatci amilacetata u vidu jednog binarnog sistema amilacetata — vode sa minimalnom tačkom ključanja. Drugi deo stvorenog amilacetata u koloni 12 teče kao tečna faza zajedno sa sumpornom kiselinom na niže i odvodi se kroz cev 19 u kolonu 20. Ovde se amilacetat predestiliše, kondenzuje u hladnjaku 38 i dobija se kod 39. Stvoreni višak amil-

acetata se odvodi, a ostatak se vraća natrag u ekstrakciju. Sumporna kiselina oslobođena amilacetata teče kroz hladnjak 41 i odvodi se natrag u rezervoar C, gde se meša sa amilalkoholom, koji pritiče kroz cev 45.

Primer 4. Vodeni rastvor kiseline ekstrahuje se pogodnim sredstvom za ekstrakciju. Ekstrakt se vodi sa željenom količinom odgovarajućeg alkohola, eventualno sa jednim katalizatorom, u aparat za esterifikovanje, koji periodično radi. Željeni deo kiseline ovde će se esterifikovati i mešavina će se frakcionom destilacijom razdvajati na svoje sastavne delove.

Postupak se može u specijalnim slučajevima izvoditi na taj način, što se kiselina iz svog vodenog rastvora ne ekstrahuje estrom, koji se ima napraviti, već jednim trećim rastvornim sredstvom. Taj način rada opisać će se radi potpunosti na sledećem primeru.

Primer 5. Dobijanje koncentrisane mlečne kiseline i etilacetata iz vodenog rastvora mlečne kiseline.

U kolonu za ekstrakciju uvodi se od gore iz rezervoara A vodeni rastvor mlečne kiseline a od dole iz rezervoara B dietil-eter. Voda, koja otiče kroz cev 5 isteruje u kolonu 6 rastvoreni eter i izlazi kod 10. Rastvor eter-mlečna kiselina dolazi kroz cevi 4, 11 u kolonu 12, gde eter isparava, izlazi kod 18, a odatle se vodi natrag u stub za ekstrakciju 3. Željeni deo koncentrisane mlečne kiseline, koji u koloni 12 teče na dole vodi se kroz cev 19 u kolonu 20, ohladi se u hladnjaku 41 i dobija se kod 46. Nešto zadržani eter u mlečnoj kiselini isparava u koloni 20 i odvodi se natrag u kolonu 12. Deo mlečne kiseline, koji nije odočen kod 19 teče kroz preliv 25 u kolonu 13, u koju se dovodi para etilalkohola iz suda za isparavanje 31. Pri tome postaje i bez dodatka sumporne kiseline, etilacetat, koji se ohladi u hladnjaku 34 i koji se dobija kod 35. Višak alkohola sa vodom, koja se stvara u toku esterifikovanja dolazi u obliku pare u kolonu 12, odatle u kolonu 48 i dobija se kod 53.

Postupak omogućava preradu i drugih masnih kiselina u različitim kombinacijama. Oba produkta t. j. ester i koncentrisana kiselina mogu se dobiti u međusobnom odnosu po volji.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za preradu vodenih rastvora masnih kiselina, naročito sirćetne kiseline, pri kome se kiselina ekstrahuje jednim njenim estrom a zatim se dobiveni ekstrakt odvoji od ekstrakcionog sredstva destilacijom, naznačen time, što se isti al-

kohol, čiji ester služi kao ekstrakciono sredstvo, i u slučaju potrebe jedan poznati katalizator za esterifikovanje, uvodi neprekidno u destilaciju, celishodno na onom mestu, gde je količina ekstrakcionog sredstva već smanjena, u jednom tako regulisanom odnosu, da njegova količina iznosi samo jedan deo one količine, koja je ekvivalentna pritekljoj ekstrahovanoj kiselini, tako da se iz istog destilacionog stuba u jednom radnom toku dobiju istovremeno dva krajnja produkta u željenom odnosu, naročito koncentrisana kiselina iz jedan ester, čiji se sveže stvoreni višak zasebno

odvodi, dok se ostatak vraća natrag u ekstrakciju.

2. Postupak po zahtevu 1, uz upotrebu jedne mineralne kiseline kao katalizatora, naznačen time, što se katalizaciona kiselina, koja izlazi iz destilacionog stuba i koja je razblažena jednim delom vode, stvorene usled procesa esterifikovanja, ponovo odvodi natrag u stub za destilaciju i to na mestu, gde se nalaze dovoljno obilne količine estera, da bi uzela sobom vodu, koja se nalazi u razblaženoj kiselini, kao binarnu mešavinu estera-vode u vidu pare, tako da se katalizaciona kiselina neprekidno regeneriše i upotrebljuje u stalnom kruženju.



