



PATENTNI SPIS BR. 5639.

Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft, Charottenburg, Nemačka.

Postupak za izradu glicerina iz šećera previranjem u alkalnom mediumu.

Prijava od 20. juna 1927.

Važi od 1. decembra 1927.

Traženo pravo prvenstva od 21. juna 1926. (Nemačka.)

Poznato je dobijanje glicerina previranjem šećera u alkalnom mediumu primenom soli, na pr. sulfita (nem. patent 298593 i dopunski patent, izveštaj Nemačkog Hemijskog Društva 52, strana 1385). Srazmerno velike količine soli, koje se moraju dodati za proizvodjenje neznatne količine glicerina, poskupljavaju poznati postupak tako, da nije više rentabilan usled promjenjenih ekonomskih okolnosti.

Bolje iskorišćavanje za vrenje potrebnih sonjih količina i kvasca izvodi se po patentu 347604 na taj način, što se masi za previranje dodaje još jednom šećer. Kvasac previre šećer pod uslovima ovog patenta, ali iskorišćavanje glicerina gotovo je proporcionalno količini dodatog šećera.

Sada je pronadjeno, da se sa istom količinom soli (na pr. jednog sulfita) i sa gotovo istim procentualnim iskorišćavanjem glicerina (u odnosu na šećer) mogu više puta previrati rastvori šećera, odnosno sirovog šećera ili soka od repe, ako se po završenom vrenju najpre destilišu isparljivi produkti kljuka i u prevrelom kljuku, koji sadrži glicerol, ponovo se rastvara šećer i previre.

Kao isparljivi produkti previranja dolaze u obzir, u glavnom takvi, koji su isparljivi do 100° C. Najzgodnije se preduzima destilisane ovih produkata previranja onda, kada je previranje u glavnom završeno. Prirodno, da se destilisane pod okolnostima može izvesti već u ranijem

stadiumu. Uopšte, pre nego što se destilišu isparljivi produkti previranja, najpre se filtrira kvasac, ali to nije potrebno. Postupak po pronalasku može se ponoviti vrlo često iskorišćavajući istu količinu soli. Za izvodjenje postupka mogu se pri-
meniti predlozi, koji su učinjeni ranije za izradu glicerina iz šećera previranjem u alkalnom mediumu, na pr. mogu raditi u prisustvu katalizatora. Na ovaj način može se samo dodavanjem šećera preduzeti previranje više puta sa istom količinom soli. Iz ovoga se vidi, da na taj način nastaje pojeftinjivanje postupka.

Da bi na tako prost način moglo nastati regenerisanje primenjene soli, a da se ne izoluje, već samo prostim zagrevanjem kljuka, nije se moglo predvideti. Isto tako iznenadjuje to, da u kljuku obrazovani glicerol ne vrši nikakav sprečavajući uticaj na novo obrazovanje glicerina.

Sulfit, koji se na pr. primenjuje pri previranju glicerina, ima zadatak, da veže acetaldehid time, što se pri previranju razvijanjem ugljene kiseline vezuje natrium-bikarbonat i bisulfit. Obrazovana količina glicerina približno je proporcionalna obrazovanoj i vezanoj količini aldehida. Stoga se objašnjava, da se, kao što je gore pomenuto, naknadnim muljanjem šećera za vreme previranja ne vrši nikakovo povećanje obrazovanja glicerina proporcionalno količini dočnije muljanog šećera, jer je obrazovanje i vezivanje aldehida zavisno od koncentracije

sulfita i od hidrolize sulfita, koju vrši ugljena kiselina. Za vreme previranja obrazuje se vrlo dobra hidroliza sulfita i time vrlo dobro obrazovanje aldehida, a prema tome i obrazovanje glicerina, što se znatno ne menja dodavanjem nove količine šećera. Usled toga ne nastaje, ako se dodaju samo nove količine šećera, ali ako se ne uklone isparljivi produkti previranja, znatan suvišak obrazovanja glicerina za vreme ili posle vrenja.

Postupkom po pronalasku regeneriše se so, koja se nalazi u rastvoru usled zagrevanja, ponovo se može vezivati aldehyd i time se stvara osnova za novo obrazovanje glicerina.

Pošto već prostim zagrevanjem prevrelog kljuka na 100 stepeni i to bez dodavanja sode ili tome sl. aldehyd gotovo kvantitativno destiliše, još manje se moglo predvideti, u koliko se analogi formaldehyd iz svog bisulfitnog jedinjenja i u prisustvu veće količine sode mogao ponovo isterati u vrlo maloj količini kuvanjem u razblaženom rastvoru (sравни Centralblatt 1926, I, str. 3137).

Pošto pri destilaciji isparljivih produkata pod izvesnim okolnostima nastaje i ako neznatna oksidacija sulfita, to se za novo previranje može dodati od prilike 10% svežeg sulfita, i istovremeno malo vode, da bi se što je moguće ravnomernije održala koncentracija soli. Ovi dodaci nisu potrebni, oni samo vrlo malo povećavaju dobijanje glicerina. Isto tako nije potrebno, da se uzmu sveže hranljive soli za kvasac ili ponovo katalizator, pri čem dolaze u obzir jedinjenja nikla ili kobalta (na primer sulfati). To se može prirodno raditi, i da se ne šteti vrenju.

Kvasac se može filtrirati pre isparavanja isparljivih produkata i više puta upotrebiti, ili se filtrirani kvasac pri upotrebi pomešati sa nešto svežeg kvasca. Ali se može upotrebiti uvek svež kvasac. Ma kakvo regeneraciono vrenje filtriranog kvasca nije potrebno, ali nije ni štetno.

Izolovanje glicerina, iz prevrelog kljuka vrši se kao i obično. Tako se na pr. može prevreli kljuk najbolje po taloženju ili filtriranju kvasca, pretvoriti u paru dobijanjem obrazovanog alkohola i aldehida, i iz zaostale sone kaše izvlačiti glicerina sa alkoholom ili destilisati sa pregrejanom parom u vakuumu. Isto se tako može, u mesto da se izvlači sa alkoholom, odvojiti glicerina od soli pomoću centrifuga ili filtarskih presa i zatim destilisati, ili se pre isparavanja taloži sulfat sa kalcijum-hloridom i zatim isparava kljuk, koji sadrži so za kuvanje i glicerina, i dobija gli-

cerin kao pri pripremanju lužine za fabricaciju sapuna.

Po sebi se razume, da se za izvođenje ovog postupka mogu uzeti različiti alkalni rastvori, koji sadrže šećer, dakle na pr. i šećerni sirupi odn. melase.

Primer 1.: 100 gr. šećera rastvore se sa 150 gr. kristalnog natrium-sulfita i 1 gr. natrium-fosfata u 1750 sm³. Po rastvaranju dodaje se rastvor od 0.5 gr. amonijum-sulfata, 1 gr. magnezijum-sulfata, 1 gr. niklovog sulfata i 10 gr. kvasca u 250 sm³ vode i smeša se ostavi na temperaturi od prilike 30—35° C. Od prilike posle 2 dana šećer je nestao. Zatim se filtrira kvasac i kuva se prevreli kljuk, dok se ne destilišu aldehyd i alkohol. Zatim se ponovo rastvara u kuvanom kljuku 100 gr. šećera i 15 gr. natrium-sulfita, puni do 2 litara, dodaje filtrirani kvasac i još 5 gr. svežeg kvasca, i ostavi da previre ponovo na 30—35°. Posle 2 dana šećer je ponovo nestao. Sada se destiliše alkohol i aldehyd i ponovo se dodaje, kao što je opisano. Ovaj postupak može se više puta ponoviti. Pošto je prevrelo na pr. 500 gr. šećera, filtrira se kvasac, ispari i izoluje iz ostatka glicerina na pr. izvlačenjem sa alkoholom. Po isparavanju alkohola ostaje 169 gr. sirovog glicerina, koji ima 81.1% prema 137 gr. čistog glicerina.

Primer 2: 1 kgr. šećera rastvara se sa 10 gr. natrium-fosfata i 750 gr. kristalnog natrium-sulfita u 7.5 litara vode i zatim se dodaje rastvor od 5 gr. amonijum-sulfata, 10 gr. magnezijum-sulfata, 10 gr. niklovog sulfata i 100 gr. kvasca u 2.5 litara vode. Ovaj kljuk ostavi se da prevre na 30—35°. Posle 2 dana šećer je prevreo. Filtrira se kvasac, kuva alkohol i aldehyd i ponovo dodaje 1 kgr. šećera i 100 gr. sulfita, filtriran kvasac i 50 gr. svežeg kvasca, i puni do 11 litara. Posle dvodnevno stajanja na 30—35° šećer je isčeznuo. Ova operacija se ponavlja i uvek se dodaje 1 litar vode više. Ako je na pr. 4 kgr. šećera prevrelo na ovaj način i izolovao glicerina, kao što je gore opisano, dobije se 1.2 kgr. sirovog glicerina prema 960 gr. čistog glicerina.

Primer 3: 2 kgr. melase rastvaraju se sa 10 gr. natrium-fosfata i 750 gr. kristalnog natrium-sulfita u 8.5 lit. vode i zatim se dodaje rastvor od 10 gr. magnezijum-sulfata, 10 gr. niklovog sulfata i 100 gr. kvasca u 2.5 lit. vode. Ovaj kljuk ostavi se da prevri na 30—35° C. Posle 2 dana šećer je prevreo. Filtrira se kvasac, prekuva alkohol i aldehyd i ponovo dodaje 2 kgr. melase i 100 gr. sulfita, 5 gr. magnezijum-sulfata, filtriran kvasac i 50 gr. svežeg kvasca i puni do 11 litara. Posle dvo-

dnevnog stajanja na 30—35° C šećer je nestao. Ova operacija ponavlja se i uvek se dodaje 1 lit. vode više. Ako je na pr. 8 kgr. melase prevrelo na ovaj način i izolovao glicerin kao što je opisano, onda se dobije od prilike 2 kgr. sirovog glicerina, koji odgovara 960 gr. čistog glicerina.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu glicerina iz šećera previranjem u alkalnom rastvoru na-

značen time, što se, po potpunom ili delimičnom previranjju, destilišu najpre isparljivi produkti prevrelog kljuka i zaostali kljuk, koji sadrži glicerin, ponovo previre dodavanjem novih količina šećera i ovaj postupak proizvodnje puta ponavlja.

2. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se pre destilisiranja isparljivih produkata najpre filtrira kvasac.

PATENTNI SPIS BR. 5645.

Holzverkohlungs-Industrie A. G., Konstanz i/E., Nemačka.

Postupak za izradu acetona.

Prijava od 4. oktobra 1927.

Važi od 1. februara 1928.

Traženo pravo prevlasti od 4. novembra 1926, (Nemačka).

Postupak se odnosi na izradu acetona iz acetilena.

Već je predlagano, da se aceton izrađuje prevodenjem acetilena sa vodenom parom preko gvoždenog oksida odnosno preko gvoždeno-oksidnih kontakata visokim temperaturama.

Ranije je predlagano i opisano, da je moguće držati se izvesnih propisa postotnog iskoriscenja od 40% acetona, a naime onda, ako se od katalitičnih otrova odobijeni acetilen meša sa 40-stručnom zapreminom vodene pare i ona vodi preko katalizatora, što bogatije gvoždenim oksidom, koji se na pr. dobija, zatvorenjem gvoždenog hidroksida i presuivanjem u amonijak. Ako se upotrebe relativno manje količine Fe O₃, što imamo ako se gvožđeni oksid napose na kontaktni nosioci — onda se, kao što je poznato, ne vrši željeno ubrzanje acetona, već što više postoji u glavnom acetilid.

Pre ranije objavljenim delima upotrebljuju se kao katalizatori prirodne rude sa gvoždjem, pri čem se dobija oko 25—30% acetona. A ovde se radi sa izvanredno velikim suviškom vodene pare nalaze 40 volumenskih delova pare na 1 delu acetilena.

Gore pomenuti postupci, koji iziskuju potpuno oslobađanje acetilena od katalizatorskih otrova i jedan vrlo veliki suvišak u vodenoj pari, a koji su pri tom davali skromna iskoriscenja nisu mogli ući u praksu.

Podrobne studije prijavioca pokazale su, da se iskoriscenja acetona može pope-

ti do vrednosti, koja je vrlo blizu teoritičkom iskoriscenju, i to upotrebom metalnih katalizatora. Naime pokazalo se, da se efikasnost samih katalizatora, kao što je poznato jedinajenja gvoždenog oksida, može mnogo povećati i proširiti uz pomoć pomoćnih katalizatora, na primer, metali a naročito metalna jedinjenja kiseonika. Pri upotrebi gvoždenih oksida mogu se upotrebiti kao pomoćni katalizatori na pr. metalno gvoždje, zatim mangan oksid, aluminijum oksid, barium karbonat, cink karbonat, zatim žveč, magnezija i tome slično.

Vrlo je korisno upotrebiti kombinacije pravih katalizatora — na pr. Fe, O₃, jedni spaja, sa kiseoničnim pomoćnim katalizatorima na pr. mangan oksid, barium karbonat, i t. d. i iz metala na pr. metalnog gvoždja. Korisno se na pr. upotrebljuju i kombinacije pravih katalizatora i kiseoničnih pomoćnih katalizatora na metalnim nosiocima, na pr. tako, što se na površini oksidisanog gvoždja na pr. a obliku zahrdjelih gvoždenih opiljaka posipa tankim slojem pomoćnog katalizatora na pr. mangan oksid, cink oksid ili tome slično.

Pravi katalizatori odlikuju se ravnomernom stabilnošću i trajnošću.

Komparativni opiti su na pr. pokazali, da su se dosadani najbriji katalizatori umarali posle trodnevne upotrebe, dok su katalizatori, po granatiranju bili efikasni čak i posle 30-dnevnih opita, što više ostajali su nepromenjeni.

