

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5).

Izdan 1 juna 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11687

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.,
München, Nemačka.

Postupak za spravljanje ketena.

Prijava od 3 jula 1934.

Važi od 1 decembra 1934.

Traženo pravo prvenstva od 16 septembra 1933 (Nemačka).

Poznato je iz jugoslovenskog patenta br. 3929 i drugih patenata da kada se para sirćetne kiseline zagreva na temperaturi od 400—800°C u odsustvu štetnih materija, a korisno u prisustvu katalizatora da se u kondenzatu para nalazi znatna količina anhidrida. Već je tamo izražena verovatnoća da nije primarni proizvod razlaganja anhidrid već keten, koji postaje po jedna-

$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
i tek naknadno gradi anhidrid.

Nadjeno je da se po ovoj pretpostavci prvobitno nagradjeni keten može velikim, tako reći pretežnim delom da zaštiti od tog, da se sjedini sa sirćetnom kiselinom i vodom a anhidrid, odnosno u sirćetnu kiselinu i izoluje time, što se proces razlaganja sirćetne kiseline izvodi pod smanjenim pritiskom sirćetne kiseline i da se sem ovog pri tome proizvod razlaganja, koji se nalazi u obliku pare i pod smanjenim pritiskom brzo kondenzuje pod takvim uslovima da keten nema dovoljno vremena da se jedini sa sirćetnom kiselinom odnosno vodom. Zadanje se može postići na pr. time što se kondenzovanje vrši u ne suviše velikim prostorijama ili time što se razlaganjem dobivene pare brzo provode kroz neku tečnost, koja ili ne rastvara ili samo malo rastvara keten, kao na pr. voda ili što se za ketensko razlaganje upotrebi razblažena sirćetna kiselina već od samog po-

četka. Od anhidrida sirćetne kiseline, sirćetne kiseline i vode ovako odvojeni gasoviti keten, koji stoji pod smanjenim pritiskom može tada da se izoluje apsorbovanjem u jednoj jako razhladjenoj tečnosti ili se može dobiti iz vakum pumpe na strani na kojoj se vrši kompresija. A može keten da se i prevede dejstvujući njime na glacidnu sirćetnu kiselinu u anhidrid ili druga jedinjenja.

Dalje je nadjeno, da se u prostorima, koji se nalaze iza zone razlaganja delimično ponovno jedinjenje ketena sa vodom u sirćetnu kiselinu može dalje time znatno da sprečava što se parama dodaju u malim količinama baze koje sadrže azota na pr. amoniak, dimetilamin, trimetilamin, piridin.

Primer 1.

U jednu bakarnu cev čiji je prečnik 25 mm a dugačka je 1000 mm stavljen je karborundum u komadju veličine zrna graška, koji je prevučen sa natrium metafosfatom. Jedan kraj cevi bio je spojen sa jednim sudom, u kome je isparavala sirćetna kiselina. U drugi kraj cevi ulazila je jedna cev od kvarca neprestano do kontakta, kroz koju su mogli da se odvođe disociacioni proizvodi. Ova kvarcna cev ulazila je u jedan hiebigov kondenzator za koji je bio spojen sa jednim hladjenim

prijemnikom I. Iza ovog dolazila je jedna druga naprava za kondenzovanje II, koja je rashladjena bila na minus 50°. Iz zadnje se gasovi uvodili u dva suda, koja su bila napunjena sa sirčetnom kiselinom III i IV, od kojih je zadnji bio rashladjen na minus 60° a da ne bi zamrzla dodat je bio aceton. Oba zadnja suda služila su za odredjivanje ketena prevodjenjem u anhidrid. Na kraj ovog sistema aparata nalazila se je jedna vakuum pumpa, kojom je održavan vakum od oko 15 mm. Za vreme od jednog sata u cev je uvedeno 105 g pare sirčetne kiseline pri temperaturi kontakta od 650° (mereno na kraju kontaktnog sloja). Od ukupno sagradjenog anhidrida 18.5 g nalazilo se je u prijemnicima I i II 75% u oba prijemnika sa sirčetnom kiselinom 25% kao anhidrid. Ovaj zadnji deo odgovara slobodnom ketenu. Acetilni gubitci usled raspadanja bili su zanemarljivo mali.

Primer 2.

Kroz aparat, koji je opisan u primeru 1 provedeno je za 1 sat 105 g pare sirčetne kiseline koja je sadržavala 0,2% pare piridina pri 650°. Od ukupno ovako nagradjenog anhidrida — 47.85 g — nadjeno je u prijemnicima I i II 83%. 17% je nadjeno u prijemnicima III i IV kao proizvod izmene slobodnog ketena. Gubitaka usled raspadanja praktički nije bilo.

Primer 3.

Radjeno je kao u primeru 2 sa tom razlikom, što je upotrebljena 70% sirčetna kiselina, a bakarna cev bila je napunjena u mesto sa fosfatnim kontaktom sa zrnastim šamotom koji nije sadržavao gvoždje. Provedeno je za 1 sat 105 g glacialne sirčetne kiseline; temperatura kontakta bila je 650° od ukupno dobivenog anhidrida (22.8 g) bilo je u prijemnicima I i II 46.2%, 53.7% koji su postali od slobodnog ketena nalazilo se je u prijemnicima III i IV.

Primer 4.

Aparatura iz primera 1, izmenjena je na taj način, što je umesto Liebig-ovog kondenzatora i prijemnika I upotrebljen jedan sud napunjen sa 100 g vode, koja je rashladjena na 0° i kroz koji su sprovedjene vrele pare proizvoda razlaganja. 105 g koncentrovane sirčetne kiseline dali su za jedan sat pri 650° kontaktne temperature ukupno 19,0 g anhidrida — od kojeg je bilo 11% u prijemnicima I i II, 89% u prijemnicima III i IV, (kao proizvod izmene slobodnog ketena).

Primer 5.

Radjeno je kao u primeru 4, ali je vodi dodato prethodno 1% piridina. Dobiveno je ukupno 55.5 g anhidrida, od tog je bilo u prijemnicima I i II 31.6%, a u prijemnicima III i IV 68.4%.

Primer 6.

Radjeno je po primeru 4 sa tom razlikom, što se nije pustio keten, koji je odlazio iz prijemnika I i II da dejstvuje na sirčetnu kiselinu, nego je rastvaran u dva jako rashladjena, sa po 100 cm³ acetona napunjena prijemnika. Kada se provodilo 105 g koncentrovane kiseline na sat nagradilo se po 100 mola pare sirčetne kiseline 20 mola anhidrida + ketena od čega je bilo 4.4 mola anhidrida u prijemnicima I i II a 15.6 mola čistog ketena u prijemnicima III i IV. Acetilnih gubitaka nije bilo.

Mi smo dalje našli da kada se u mesto smanjivanja totalnog pritiska pare sirčetne kiseline razblaži dodatkom jedne velike količine nekog indiferentnog gasa na pr. azota takodjer dobivaju znatne količine ketena.

Primer 7.

Upotrebljen je u primeru 1 opisani aparat, ali je bila isključena vakuum pumpa. U cev za razlaganje uvedeno je na sat 105 g pare sirčetne kiseline, koja je sadržavala piridina istovremeno sa 100 litara azota pri temperaturi kontakta od 650°. Na oba prva prijemnika došlo je 71.5% od anhidrida na zadnje prijemnike 28.5% kao proizvod izmene slobodnog ketena.

Samo se po sebi razume, da se mogu preduzeti pri izvodjenju ovog postupka sve one mere, koje se pokazale inače kao korisne za spravljanje anhidrida, kao na pr. prethodno zagrevanje pare sirčetne kiseline, upotreba ma kojih istopljenih katalizatora podesnih za spravljanje anhidrida.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje ketena, naznačen time, što se para sirčetne kiseline zagreva na 400—800°C pod smanjenim ili parcijalnim pritiskom na kontaktima, koji grade anhidrid, što se voda, anhidrid i sirčetna kiselina odstranjuju iz razblažene pare ketena kondenzacijom ili na drugi način, i što se keten ili posle tog izoluje na pr. jakim hlađenjem spojenim sa absorpcijom ili izloži nekoj hemijskoj reakciji.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se proizvod razlaganja u obliku pare prvo provodi kroz vodu ili neku drugu tečnost, koja ne rastvara keten i što se keten posle tog izoluje ili izloži hemijskoj reakciji.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se ometa naknadno jedinjenje ketena sa vodom iza zone zagrevanja dodatkom malih količina baza, koje sadrže azota.

4. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se pare proizvoda razlaganja razblaže pre kondenzovanja sa azotom ili nekim drugim indiferentnim gasom ili parama u takvoj količini da zapremina sredstva, kojim se razblažuje, bude višestruko veća od zapremine proizvoda razlaganja.

5. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što se zagrevanju izlaže sirćetna kiselina, koja sadrži vode.
