

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 23 (2)

Izdan 1 aprila 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9935

Société Anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres, Melle (Deux-Sèvres), Francuska.

(Pronalazači: Guinot Henri Martin inženjer-hemičar, Tapis-Vert, Melle (Deux-Sèvres), Francuska i Parant André Marie, inženjer-hemičar, Melle (Deux-Sèvres), Francuska).

Postupak i uređaj za koncentraciju alifatičkih kiselina i njihovu eventualnu esterizaciju
Prijava od 8 septembra 1931. Važi od 1 avgusta 1932.

Pravo prvenstva od 8 septembra 1930 (Francuska).

Koncentracija octene kiseline iz vodene rastopine bila je već predmet mnogobrojnih radova.

Od predloženih postupaka onaj, koji momentano imade najviše prednosti u industriji sastoji se u tome, da se u prvoj fazi octena kiselina, koja je sadržana u vodenoj rastopini, izvuče pomoću jednoga sredstva, koje je u vodi netopivo ili malo topivo. Na ovaj način dobije se jedna smjesa od tri tijela: od rastapala, kiseline, i relativno malo vode.

U drugoj fazi operacije ova se smjesa rastavlja u svoje elemente jednostavnom destilacijom ili raznim metodama (Upoređi jugoslovenske patente firme 5.899 i 7.378).

Svrha predležećeg pronalaska, ostvarenog saradnjom g. Henri Martin Guinota i g. André Marie Paranta, u prvom redu je poboljšanje faze izvlačenja.

Faza ekstrakcije već je bila izvedena primjenom principa metodičnog izvlačenja pomoću suprotne struje. Među ostalim tu se radi o principu stupova za ispiranje sa ili bez unutrašnjeg punjenja, koji su bili prekomjerno visoki, a da se pri tome nije mogla postići potpuna ekstrakcija.

Sistem suprotne struje usavršio se upotrebom serije elemenata poredanih u ba-

teriju. U svakom od ovih elemenata izmješaju se jako dobro kiselina i rastapalo, a zatim se dekantiraju. Pošto kiselina i rastapalo teče iz elementa u element pre- ma sistemu suprotne struje, to se dobiva potpuno odstranjivanje vode iz rastvora octene kiseline.

Firma prijaviteljica pronašla je (jugoslovenski patent 7.130) da se cirkulacija tečnosti mora nužno provesti mehaničkim sredstvima.

Svrha predležećeg pronalaska je u prvom redu važno pojednostavljenje ovog posljednjeg postupka. Njegova glavna karakteristika je u tome, da se gibanje u sudovima za mješanje ne izvodi mehaničkim sredstvima nego pomoću mjehuriča izvedenih parom. Ovaj postupak ima važne tehničke prednosti, ako se upotrebe shodne kombinacije uređaja, o kojima će se kasnije govoriti.

Iz toga će se vidjeti, da ovaj postupak omogućuje ekstrakciju kod temperature vrenja, što u većini slučajeva ima prednosti. Dekantacija se također može izvesti u toplom stanju.

U sudu za mješanje svakog elementa do vode se obe faze u tješnji doticaj pomoću pare, koja dolazi iz suda za mješanje predhodnog elementa; najbolje se radi po

principu stupova na plate, dobro poznatog u destilacionoj tehnici.

Provedba pronalaska izvodi se najzgodnije, da se posude za mješanje poredaju u obliku kolona, koje su napravljene od jedne plate poznate izvedbe. Posude za odvajanje ili se pridodaju pripadnoj plati ili se istodobno izvedu u obliku kolone, pri čem je između svake posude za mješanje i pripadne posude za odvajanje predviđen spoj koji je opisan u jugoslovenskom patentu sirme prijaviteljice 7.130.

U ovom slučaju teče sredstvo za otapanje pod uticajem sile teže. Otopina cirkulira u suprotnom smjeru penjući se od elementa do elementa podizanjem slojeva kako je opisano u opisu jugoslovenskog patenta 7.130. Na podnožju kolone sudova za mješanje mora biti predviđen uređaj za grijanje, koji može da proizvede paru, koja na svakoj plati izvodi dovoljno gibanje.

Ako se upotrebi otapalo, koje s kiselinom ne stvara smjesu sa minimalnom tačkom vrenja, to se pare, koje izlaze na vrhu kolone, sastoje isključivo iz otapala i vode. One se kondenziraju i kondenzat se vodi natrag u aparaturu.

Voda, koja je u početku sadržana u razređenoj kiselini, odjeljuje se u sudu za odvajanje posljednjeg elementa. Treba spomenuti, da je ta količina vode bila mehanički uzdizana od elementa do elementa.

U stvari može se opaziti, da se eventualne nečistoće, koje su bile u prvotnoj kiselini, u suspendiranom ili otopljenom obliku, sve skupa opet nalaze u ovoj izlučenoj vodi. Svakako je jedan mali dio vode bio azeotropskim povlačenjem uzdignut sa otapalom, koje je imalo podređenu ulogu kao sredstvo za izlučivanje vode.

Druga svrha predložene pronalaska je kombinacija prve, upravo opisane faze, sa destilacijom, koja pruža mogućnost, kako je već rečeno, da se bilo kojim načinom odvoji kiselina, otapalo i mala količina zaostale vode.

Ako se radi sa otapalom, kojega vrelište leži iznad vrelišta octene kiseline, onda se obrađuje ekstrakt, koji izlazi iz uređaja za odvajanje, na koji god poznati način, pa kondenzatori ovoga dijela aparature mogu služiti kao isparivači, koji proizvode paru, potrebnu za rad uređaja za odvajanje.

Pronalazak pruža mnogo veću prednost, ako se radi sa otapalom, čije je vrelište niže od vrelišta kiseline.

U ovom slučaju ide otapalo u drugoj fazi rada t. j. za vrijeme destilacije zajedno sa vodom na vrh kolone, dok kiselina bez vode zaostaje. Dovoljno je dakle postaviti uređaj za odvajanje direktno iznad uređa-

ja za destilaciju, a da se pri tom ne mora upotrebiti kondenzator-sparač kao međustanica.

Još znatnija prednost uređaja sastoji se u tome, da se cijela aparatura snabdije jednom za uvijek vrlo malom količinom otapala, koja praktički dozvoljava neograničeno odvajanje kiseline, a da se pri tome ne mora stalno dodavati otapalo na vrhu uređaja za odvajanje.

Može se do izvjesnog stepena povisivati količina otapala u odnosu na dodavanje razvodnjene kiseline tim, da se djeluje na zagrijavanje a tim i na volumen, koji se umanjuje. Tako se dobije potpuna ekstrakcija, pa smo u stanju da prilagodimo moć odvajanja upotrebljenog otapala, upotrebljenom broju elemenata.

U ovom obliku ima postupak važnu primjenu kod esterizovanja razrijeđenih alifatičkih kiselina. Sa aparaturom predložene pronalaska mogu se vrlo dobro izvesti poznati postupci, kod kojih se ekstrahuje kiselina sa alkoholom za esterizovanje.

Da bi se postupak predložene pronalaska i njegovo provadanje provelo u praksu, upotrebljava se koje god otapalo, koje je do sada preporučeno za ekstrakciju alifatičkih kiselina. Predloženi pronalazak sastoji se u novom postupku a ne u primjeni jednog izvjesnog otapala.

Ako se upotrebljavaju otapala sa višim vrelištem, koja samo teško tvore s vodom smjesu minimalnog vrelišta, onda se može u aparaturu za odvajanje uvesti sredstvo za odvajanje vode. Tada pare smjese sredstva za odvajanje i vode proizvode potrebno gibanje u sudima za mješanje.

Primjer I.

Ekstrakcija 25%-ne otopine octene kiseline pomoću methylcyclohexanona (vrelište 164°).

Aparatura prikazana na sl. 1 sastoji se od jedne kolone A sa izvjesnim brojem dvostrukih plata, od kojih svaka imađe jedno dno dekantacije ($D_1, D_2, \dots, D_n$), nad kojima se obično nalazi ploča ($P_1, P_2, \dots, P_n$) koje su providene s jednim ili više zvona. Pretačne cijevi ($T_1, T_2, \dots, T_n$) omogućuju oticanje tekućine od P u D. Pretačne cijevi $M_1, M_2, \dots, M_n$ omogućuje osim toga oticanje gornjega sloja jednog dna za dekantaciju u slijedeće niže dno P. Za uzdizanje pare nalaze se kanali $C_1, C_2, \dots, C_n$ koji prolaze kroz dna za dekantaciju. Svaka dvostruka plata spojena je napokon prema vani sa jednim recipientom R na pr. pomoću tri voda $b_1, c_1, d_1, b_2, c_2, d_2, \dots, b_n, c_n, d_n$, koji služe za izjednačenje nivoa gornjeg i donjeg sloja i za izravnanje tlaka, koji vlada u posudi za odvajanje i pripadnom re-

recipientu. Donji sloj može se ukloniti iz recipienta R pomoću cijevi $e_1, e_2, \dots$ en sa upravljivim pipcem f_1, f_2, f_3 . Ovaj sloj se uzdiže povoljnim, na nacrtu ne naznačenim sredstvom (napr. duvanjem pare) na dno P gornjeg elementa.

Pogon aparature teče u normalnom slučaju na slijedeći način: methylcyclohexanom (200 volumnih dijelova) uvodi se na gornje dno Pn kroz cijev s. Ražrijeđena otopina octene kiseline (100 vol. dijelova) dolazi kroz cijev g na donje dno P₁, gdje se ona sastaje sa methylcyclohexanomom, koji je već snabdjeven kiselinom, te teče uslijed težine kroz pretačnu cijev M₂ suđa za odvajanje D₂.

U donjem dijelu kolone ugrađen je spiralni zagrijač V. Pare, koje se razvijaju, dižu se u koloni kanalom C₁ i dolaze na dno P₁, gdje dovode obe tekućine u živogibanje. Smjesa kiseline, otapala i vode teče kroz pretačnu cijev T₁ na dno dekantacije D₁ i tamo se dijeli u dva sloja. Gornji sloj ima ovaj sastav:

Methylcyclohexanon	86%
octena kiselina	11,2%
voda	2,8%

Ova smjesa teče iz M₁ u donji dio, odakle se kontinuirano otače kroz cijev a. Dalje se na koji od poznatih načina obrađuje smješa da se odjeli kiselina i da se ponovno dobije otapalo. Otapalo se kružno vraća natrag da ponovno započne ekstrakciju.

Donji sloj, koji se sastoji od vode, koja je oslobođena od jednog dijela sadržine kiseline i koja sadrži nešto otopljenog rastapala, dolazi u recipient R₁, a tu je uređaj za podizanje primi i dopremi kroz cijev h u drugi ekstrakcioni element do P₂. Tu ona dolazi u dodir sa otapalom, koje potječe iz D₃ i sa parama razvijenim iz tekućine P₁, koje se sastoje iz otapala i vode skoro bez kiseline. Tekućina sa dna P₂ teče na dno dekantacije D₂ i tu se dijeli u 2 sloja; gornji sloj otapala teče prema P₁, dok se donji vodnjasti sloj uzvlači prema P₃ itd. Vidimo, da otapalo, otičući ozgor od elementa do elementa i udarajući na sve koncentrovaniju kiselinu, postepeno se zasićuje kiselinom, a obratno vodena rastopina, koja se uzdiže od jednog elementa drugome, postaje neprestance siromašnija na kiselini, dok se potpuno ne oslobodi kiseline; ovaj se rezultat može postići sa relativno ograničenim brojem dvostrukih dna. Donji sloj, koji se stvara na zadnjem dnu dekantacije Dn, sastoji se iz vode bez kiseline i malo rastopljenog methylcyclohexanona, koji se može, ako je poželjno, ponovno dobiti destilacijom u jednoj pomoćnoj ko-

loni, koja nije na sl. prikazana. Na vrhu kolone iznosi temperatura kojih 96—97°. Pare, razvijene iz tekućine zadnjeg dna Pn, sastoje se isključivo iz otapala i vode i imaju skoro tačni sastav binarne smjese naime:

methylcyclohexanon	38,3
voda	61,7

Pare se kondenziraju u E i teku natrag u glavnom kroz cijev t na isto dno Pn.

Možemo nabrojati više primjera za upotrebu otapala sa visokim vrelištem: iznad 118° vrijući esteri, alifatički ili aromatički ketoni, fenoli i njihovi acyl-derivati itd.

Primjer II. (sl. 2)

Uklanjanje vode iz razvodnjene 10%-ne otopine octene kiseline. Kao otapalo upotrebljava se izopropylacetat sa vrelištem od 89°. Sa 10 do 12 već opisanih elemenata može se iz otopine praktički potpuno odstraniti kiselina, udešavajući tako grijanje, da za 100 l ulivene razrijeđene kiseline dobijemo oko 200 l povratne smjese. Temperature iznose oko 76° na vrhu, a oko 93—94° na dnu kolone. Uz ove uvjete sadrže oko 3% acetata ocedine bez kiseline, koje se izvlače iz gornjeg dijela. Kondenzat, koji teče natrag na vrh kolone, praktično je bez kiseline i sadrži 10% vode, smjesa koja odgovara binarnoj azeotropnoj smjesi. Ekstrakt, koji otiče sa gornje prve plate 6 zone za uklanjanje vode Z, ima slijedeći sastav:

Izopropylacetat	91,8%
kiselina	4,4%
voda	3,8%

Izopropylacetat, jedno dobro sredstvo za izvlačenje vode (10%), dovoljan je za uklanjanje ukupne vode, sadržane u ekstraktu. Bezvodna smjesa otapala i kiseline, koja se spušta u rastavnu zonu Z a zatim u malu pomoćnu kolonu X lako se rastavlja na sastavne dijelove radi razlike vrelišta od 30°. Bezvodna octena kiselina, koja se sabire u w na dnu male kolone, apsolutno je bez acetata.

Mjesto izopropylacetata može se postupak provesti sa svakim drugim esterom sa vrelištem ispod 118° ili sa ketonom, lakim drvenim ili katranovim uljima, eteroksidima itd.

Ako se radi o obradi već prilično koncentrovane otopine octene kiseline može se na poznati način dodati otapalu na zgodan način odabrani ugljikovodik u svrhu, da se otkloni potpuno rastvaranje.

Primjer III (sl. 2).

Odvajanje vode iz 25%-ne otopine octene kiseline, u kojoj se acetati otapaju u znatnim količinama. Kao otapalo upotrebljava se smjesa od:

aethylacetata	90%
benzola	10%

Sa osam dvostrukih dna postizava se lako potpuno uklanjanje kiseline za povratnu masu od 200 l na 100 l uvedene razrijeđene kiseline. Ekstrakt, koji otiče na gornju platu 6 zone za uklanjanje vode, sadrži svu kiselinu i ima sljedeći sastav:

aethylacetat-benzol	80%
kiselina	10,5%
voda	9,5%

Pošto 90% otapala nije dovoljno za uklanjanje cjelokupne vode, to se odvodi na dno 4 kroz cijev 1 jedan dio para i kondenzira u kondenzatoru Y. Gornji u K formirani sloj vraća se natrag na dno 4 kroz cijev m, a vodeni sloj dolazi kroz n natrag na jedno zgodno mjesto zone za ekstrakciju. Na vrhu kolone vlada temperatura od oko 70—71°. Pare, koje tu izmiču i iza kondenzacije se povraćaju sadrže 8—9% vode. Uklonjena voda, koja se izvlači iz najgornjeg dna dekantacije, je bez kiseline i sadrži oko 4,5% smjese acetat-benzola, koji se čepet jednostavnom destilacijom dobije.

Bezvodna smjesa otapala i kiseline, koja napušta glavnu kolonu, u čijem donjem dijelu vlada temperatura od oko 90°, rastavlja se u maloj koloni X s jedne strane u smjesu acetat-benzola, koja se kroz cijev p povraća u zonu čišćenja, a s druge strane u bezvodnu kiselinu, koja se u w uklanja prelivanjem.

U ovome primjeru može se nadomjestiti benzol najraznolikijim ugljikovodicima ili njihovim klor-derivatima.

Primjer IV.

Kroz cijev g (sl. 1) uvodi se razrijeđena 20%-na rastopina octene kiseline i kroz cijev s dvostruki volumen amilnog alkohola. Kondenzirana smjesa u E ima gotovo sastav binarne smjese vode i amilnog alkohola, naime:

amilnog alkohola	50,4%
vode	49,6%

Smjesa je potpuno bez octene kiseline. Ekstrakt, koji napušta uređaj u a, sastoji se gotovo isključivo iz amil-alkohola i sadrži samo malo kiseline i vode. Sadržina estera je vrlo mala, jer velika količina vode na dnu spriječava esterizovanje alkohola pomoću kiseline. Ali u toku kasnijega ponovnog dobivanja amilnog alkohola, može se postupati na taj način, da se kiselina potpuno esterizuje po bilo kojoj poznatoj metodi esterizacije. Tako dobijemo čisti amilacetat, ali tada moramo dodavati u kružni ekstrakcioni proces stalno samo

onu količinu amilnog alkohola, koja odgovara upotrebljenoj količini kod esterizacije.

Ovaj primjer može se ponoviti sa najrazličitijim esterima organskih kiselina.

Za sve prethodne primjere bila je odabrana octena kiselina, jer ona dolazi najčešće u industriji, ali u tome ne leži nikakvo ograničenje za pronalazak. Da ne izademo iz okvira pronalaska možemo izvesti promjene na primjerima razjašnjenom uređaju i postupku ako se držimo općih principa, koji sačinjavaju osnovicu pronalaska. Za stručnjaka postoji bez daljnega mogućnost da primjeni pronalazak na slična područja. Da ne ograničimo pronalazak, možemo navesti na pr. ekstrakciju drvenog octa jednim otapalom, ekstrakciju ulja ili parfuma i razdvajanje dvaju kojih god tijela pomoću nekog trećeg.

Ovaj uređaj je vrlo zgodan za pogon pod pritiskom, koji je različit od atmosferskog.

Opisani uređaji mogu se primijeniti također za dobivanje smjese otapala i kiseline, nadalje za dobivanje smjese alkohola i kiseline te konačno za otklanjanje katrana iz drvenog octa pomoću jednog otapala.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za kontinuiranu ekstrakciju jednog tijela iz njegove otopine u jednoj tekućini, pri čem se pušta da u suprotnoj struji djeluje na ovu otopinu topitelj ili smjesa topitelja, a ekstrakcija se izvodi u više radnih faza, koje slijede jedna za drugom miješanjem i dekantacijom, naznačen time, što se u svakom sudu za miješanje dobiva smjesa strujanjem praa, koje potječu iz predhodnog suda za miješanje.

2. Uređaj za izvedbu postupka po zahtjevu 1, naznačen time, što su posude za miješanje izvedene u obliku jedne kolone s običnim dnima, u kojoj svako dno djeluje kao sud za miješanje i priključen je na pripadni sud za odvajanje pomoću poznatih spojeva.

3. Uređaj za izvedbu postupka po zahtjevu 1, naznačen time, što se isti sastoji iz kolone sa dvostrukim dnima, pri čemu se svako dvostruko dno sastoji iz običnog dna sa zvonom (sud za miješanje) i iz dna bez zvona velikog kapaciteta (dno za dekantaciju), a koja imade centralno položene kanale, koji omogućuju da pare dođu iz donjega direktno u gornje dno za miješanje.

4. Uređaj po zahtjevima 1 do 3 koji se primjenjuje za koncentraciju alifatičkih ki-

selina, a po potrebi i za njihovu esterizaciju, naznačen time, što je isti uređaj priključen na jednu kolonu za destilaciju ili otklanjanje vode, pri čem se potrebna ko-

ličina pare za pogon sudova za miješanje proizvodi direktnim ili indirektnim ponovnim dobivanjem topline na vrhu kolone za destilaciju i otklanjanje vode.

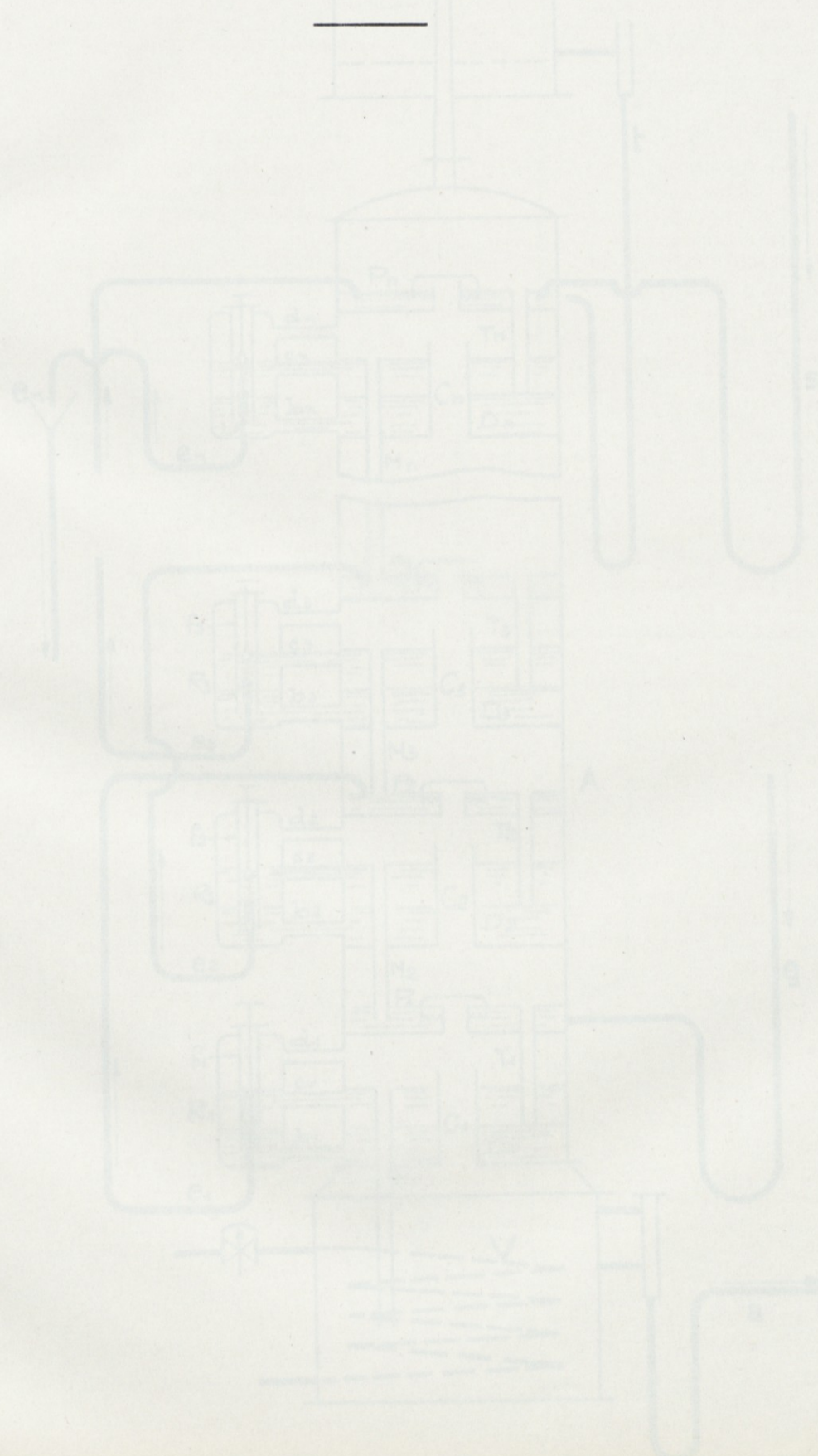


Fig.1

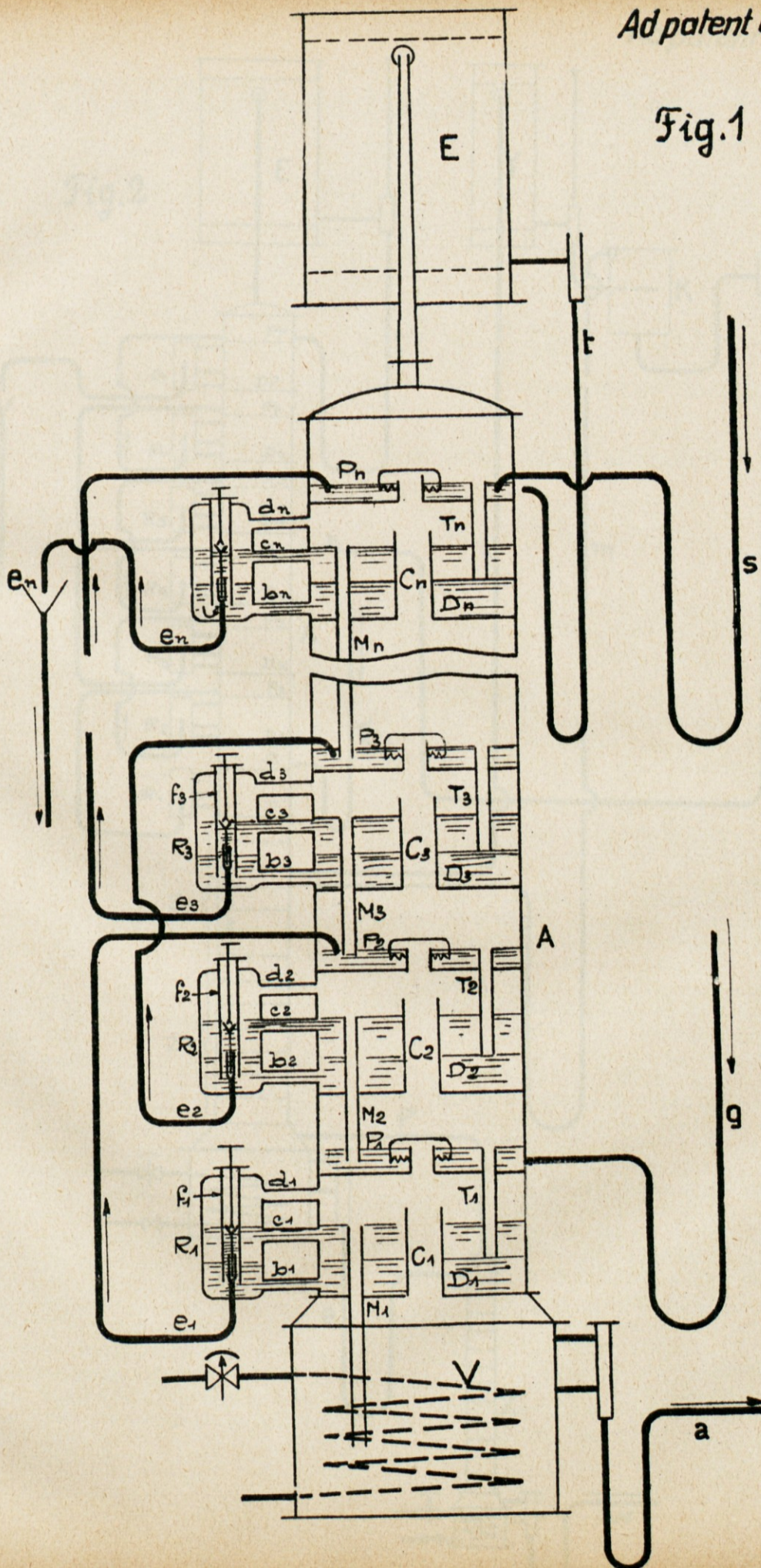


Fig. 2

