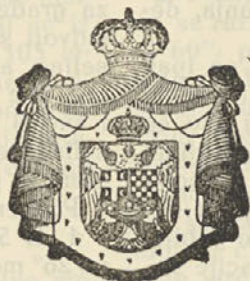


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 6 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Marta 1931.

PATENTNI SPIS BR. 7718

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a./M., Nemačka.

Postupak za dobijanje glacijalne sirćetne kiseline iz vodenih rastvora sirćetne kiseline.

Prijava od 11. maja 1929.

Važi od 1. marta 1930.

Traženo pravo prvenstva od 18. maja 1928. (Nemačka).

Poznata je činjenica da sirćetna kiselina gradi sa jednim čitavim nizom materija dvoguba jedinjenja. Činjani su pokušaji da se sirćetna kiselina, iskorišćujući njena molekulska jedinjenja, izdvoji iz njenih vodenih rastvora dodatkom jedne vrlo velike količine ovih soli ili da se voda iz ovih rastvora frakcionom destilacijom istera. Zajednički ekonomski nedostatak svih ovih postupaka je taj, što se jedan vrlo znatan deo sirćetne kiseline, zbog i suviše velikog razblaženja kao otpadak, gubi ili se mora podvrći ponovnoj, vrlo skupoj regeneraciji.

Ovom na suprot, ovim pronalaskom problem koncentrovanja sirćetne kiseline rešen je upotrebom jednog procesa, koji se sastoji iz dva dela. Zapaženo je da se molekularna jedinjenja: sirćetna kiselina — dodate materije mogu korisno upotrebiti za ponovno dobijanje sirćetne kiseline iz njenih vodenih rastvora samo kod koncentrovanih kiselina, celishodno onih sa preko 40%. Do sada su se alkalni acetati direktno dodavali razblaženoj sirćetnoj kiselini, onakvoj, kakva se u praksi najčešće pojavljuje a to je 10% do najviše 20%. Ako se htela sirćetna kiselina da izdvoji sa bar upola snošljivim prinosom, morale su se toliko velike količine acetata dodavati, na pr. 2 mola acetata na 1 mol sirćetne kiseline, pa i više, pa se time destilovanje glacijalne sirćetne kiseline iz staloženih smesa soli neobično otežalo. No poslednje količine sirćetne kiseline ne mogu se od vode od-

vajiti ni destilovanjem ni kristalizacijom čak ni pri upotrebi velikog viška acetata.

Nađeno je, da ako se sirćetne kiseline, razblaženije od 50% delimično izdvajanjem vode skoncentrišu na približno 60%, lako mogu da odvoje od vode, sa dodatkom stehiometričke količine zato podesnih materija na primer karbamidom, amidima, alkalnim acetatima p-toluidinom i tako dalje, tačno definisana dvoguba jedinjenja ovakvog tipa: 1 mol dodate materije i 1 mol sirćetne kiseline ili još bolje 1 mol dodate materije: 2 mola sirćetne kiseline, koja se sa malim utroškom energije celishodno u vakuumu lako razlaže na sirćetnu kiselinu i dodatu materiju. Količina prethodne frakcije kod destilovanja, kao i količina tečnosti, koja preostaje posle kristalizacije tako je mala, da se kod ovog procesa od dva stepena može odmah dodati prvom stepenu, pošto se u ovom voda kontinualno izdvaja.

Dalje je nađeno da se razblaženije sirćetne kiseline od 50% mogu celishodno koncentrovati izdvajanjem vode u obliku leda sve do eutektične tačke sistema voda-sirćetna kiselina. Poznato je (Comptes rendus, Svezka 178, S. 39) da je eutektična tačka sistema voda-sirćetna kiselina okruglo na 26° C a da odgovarajuća tečna faza sadrži približno 60% sirćetne kiseline. Ali ako se žele razblažene sirćetne kiseline od 10—30% da koncentruju hlađenjem na 26° C da se na taj način oslobode najvećeg dela vode izdvajajući je kao led, dobija se

jedna gusta kaša ledenih kristala, koji sadrže još otprilike 1/3 od upotrebijene sirćetne kiseline delom usled prijanjanja, delom pak okludovano.

Mimo očekivanja nađeno je, da se ipak može na ovaj način raditi, ako se hlađenje pri jakom mešanju i polako vrši i ako se stara da načinom hlađenja i eventualnim kalemljenjem sa kristalima leda izbegne svako prehlađenje, a da izdvojeni led dobije jednu podesnu površinu. Pošto gubitci kod ispravno sprovedene kristalizacije nastaju samo usled prijanjanja sirćetne kiseline uz kristale, to se izdvojeni kristali leda iz oblasti viših koncentracija ispiraju prethodno hlađenom polaznom kiselinom.

Ovako dobiveni kristali leda mogu se praktično potpuno osloboditi sirćetne kiseline, ako se još malo isperu ledenom vodom ili ako se izlože pritisku. Pokazalo se, da se kod postepenog presovanja ne okludovana sirćetna kiselina potpuno odvaja od kristala leda, a ovi pokoravajući se regelacionom fenomenu spoje u jednu kompaktnu masu leda. Ova činjenica iznenađuje i nije se mogla predvideti. Pomoću nje svedeni su gubitci u sirćetnoj kiselini na minimum.

Iz prethodno koncentrovane sirćetne kiseline može se sirćetna kiselina lako odvojiti ako se dodaju izvesne materije, koje su tako izabrane, da njihova dvoguba jedinjenja sa sirćetnom kiselinom i voda grade jednu binernu smešu. Količina dodate materije treba da je manja no što bi bilo potrebno da se celokupna količina sirćetne kiseline izdvoji i pazi se da stehiometrički odnos prema sirćetnoj kiselini bude očuvan. Protivno do sada predloženim postupcima u našem slučaju ne ide se na to, da se celokupna količina sirćetne kiseline izdvoji kao dvogubo jedinjenje — jer se sa filtratom posle kristalizacije lako može da vrši kružni proces — nego na to, da diagram tačaka topljenja sistema dvogubo jedinjenje-voda, ima eutekličnu tačku na što višoj temperaturi i takav sastav, da se izolovanje jednog, u sirćetnoj kiselini bogatog dvogubog jedinjenja racionalno može vršiti. Mi nalazimo da karbamid, natrium i kaliumacetat odgovaraju ovim uslovima.

Iz vodenih rastvora ovih dvogubih jedinjenja pri hlađenju do euteklične tačke, izdvaja se na pr. ako, se upotrebio karbamid-dvogubo jedinjenje, 1 mol karbamida 2 mola sirćetne kiseline, a ako se upotrebi alkalni acetat jedinjenje, 1 mol acetata, 1 ili 2 mola sirćetne kiseline prema uslovima rada u dobro razvijenim kristalima. Ovi se izoluju i celishodno zagrevanjem u vakuum razlažu na njihove komponente, sirćetnu kiselinu i dodatu materiju.

Ako se upotrebi veća količina materije, koja se dodaje, nego što je stehiometrički za građenje dvogubih jedinjenja potrebno, izdvoji se istina veća količina sirćetne kiseline, ali telo, koje se taloži nije jedinjenje, već smeša soli i dvogubog jedinjenja i sadrži relativno mnogo vode. Sirćetna kiselina se iz ove smeše vrlo teško može da otera a pored tog sadrži uvek i vode.

Primeri:

1. U 5000 delova 50% sirćetne kiseline na 26° mešajući uvedemo 1600 delova jedne 20% sirćetne kiseline, izdvojene i centrifugirane kristale prelijemo prvo sa prethodno hlađenom 20% polaznom sirćetnom kiselinom a zatim sa ledenom vodom. Od 1500% delova 20% kiseline dobija se 500 delova 60% sirćetne kiseline, i ovu količinu odvajamo.

U ovih 500 delova 60% kiseline mešajući dodaje se 150 delova karbamida. Pri mešanju i hlađenju odprilike od 0° C počevši izdvaja se jedinjenje $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ u dobrim kristalima. Euteklična tačka je na — 17° C. Centrifugiranjem na — 17° C dobija se 271 težinski deo soli, koja u vakuumu razblažena daje okruglo 177 težinskih delova glacialne sirćetne kiseline. Natrag dobiveni karbamid sadrži samo male ostatke sirćetne kiseline i rastvara se u, posle centrifugiranja, zaostaloj tečnosti. Ovaj rastvor sadrži tada 150 težinskih delova karbamida na 323 težinska dela jedne okruglo 38% sirćetne kiseline. On se u vakuumu ukuvava dok na 150 težinskih delova karbamida ostanu okruglo 143 težinska dela 60% sirćetne kiseline. Ovaj koncentrovani rastvor direktno se dodaje drugom stepenu sledeće operacije. Destilat, okruglo 180 težinskih delova 20% sirćetne kiseline dodaje se gore opisanoj prethodnoj koncentraciji.

2. 100 težinskih delova 20% sirćetne kiseline ohladiti postepeno na — 26° C, vodeći računa o opisanim uslovima. Posle odvajanja kristala leda preostaju 300 težinskih delova jedne 60% sirćetne kiseline.

Centrifugirani kristali posle ispiranja sa 20% polaznom kiselinom sadrže još 3% sirćetne kiseline. Sada se kristali, u zato podesnoj presi, zbiju, postepenim povećavanjem pritiska, u jednu kompaktnu masu leda, starajući se pri tom da sirćetna kiselina, koja se sa njih odvaja, slobodno može da otiče. Presovanjem dobiveni led sadrži okruglo 0.1% sirćetne kiseline a to odgovara gubitku manjem od 1/2% od upotrebijene sirćetne kiseline.

U 300 težinskih delova 60% sirćetne kiseline rastvoriti 150 težinskih delova kaliumacetata bez vode. Pri jakom mešanju i hlađenju do — 24° C izdvoje se 202 težinska dela dvogubog jedinjenja: CH_3COOK ,

$2\text{CH}_3\text{COOH}$, ovo se centrifugira i u vakuumu destilacijom rastvori u kalium acetat i glacialnu sirćetnu kiselinu. Posle centrifugiranja preostala tečnost sastoji se iz 50 težinskih delova kaliumacetata i 105 težinskih delova okruglo 36% sirćetne kiseline i može se dodati ovde opisanom prethodnom koncentrovanju na 60% kiselinu, jer na ovaj način dodat kaliumacetat ne utiče na izdvajanje leda.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje glacialne sirćetne kiseline, naznačen time, što se razblažene sirćetne kiseline delimično izdvajanjem vode prethodno koncentruju i dodatkom za to podesnih materija kao na pr. karbamida, amida, alkalnih acetata, p-toluidina i t. d. prevedu u dvoguba jedinjenja, koja se od rastvarača destilovanjem ili kristalizovanjem odvajaju i razlažu u sirćetnu

kiselinu i dodatnu materiju tako, da se ostatci kiseline povrate procesu.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se razblažene sirćetne kiseline sa manje od 60% prethodno koncentruju izdvajanjem vode u obliku leda sve do eutektične tačke sistema sirćetna kiselina-voda, starajući se jakim mešanjem i izbegavanjem svakog prehladivanja, da se nagrade kristali a da praktično ništa ne okluduju i da se izdvojeni kristali leda posle odgovarajućeg prethodnog čišćenja pritiskom ili pranjem oslobode sirćetne kiseline.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se upotrebi manja količina dodatke materije kao na pr. karbamida, amida, alkalnih acetata, p-toluidina i t. d. nego što bi potrebno bilo da se celokupna količina sirćetne kiseline izdvoji, a tečnost, koja posle odvajanja dvogubog jedinjenja preostaje, natrag vraća procesu.

Postupak za dobijanje glacialne sirćetne kiseline iz vodenih rastvora sirćetne kiseline.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 7718.

Važi od 1. marta 1930.

Prijava od 11. maja 1929.

Tražnja prema pravnicima od 14. jula 1928. (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 25. februara 1945.

Kod daljeg razrađivanja u patentu broj 7718 opisanog postupka za dobijanje glacialne sirćetne kiseline iz vodenih rastvora sirćetne kiseline nađeno je, da se on — u prvom stepenu izdvajanjem vode u obliku leda dobivenu 60% sirćetnu kiselinu ovom opisanom metodom građenja kristalnih jedinjenja, kojom mogu upotrebiti i drugi poznati postupci koncentrovanja sirćetne kiseline, to dobijanje glacialne sirćetne kiseline.

I ovde je bitno, da se prema promišljanju problema koncentrovanja sirćetne kiseline razlika postojom jednog procesa u dva stepena. Prvo se sirćetna kiselina od 10% do najviše 30% razlaže u praktično lakše dodati materije sa selektivnom deluju izdvajanjem vode u obliku leda do 60% prethodno koncentruju u prvom stepenu, posle čega se može prihvatiti jedan drugi ili dva poznata postupka za koncentrovanje sirćetne kiseline, a koji sami primenjeni na razblažene sirćetne kiseline nisu rešavajući.

Tako se mogu približno 60% sirćetne kiseline na primer korlano primeniti blagde ekstrakcije, kao što su i dodaci podesnih materija kao na pr. benzola, kloroforma, acetona, toluola, ksilola, trichloroetana ili za pročišćenje azetropički smesla od jednog deljstva. Ako se 60% sirćetna kiselina upari, iz smesle paru može se puni sirćetna

kiselina na poznati način u ekstrakcionim sredstvima sa visokom tačkom ključanja — a koja ne prelaze ili vrlo malo prelaze, sa vodenom parom — sa skandinavski način odobrovati. Dalje se mogu 60% sirćetna kiselina dodatno lakše materije, koje mogu ispariti ili lakoći ispariti, tako da se koncentrovana sirćetna kiselina sa utroškom male količine toplote može odnositi.

Primer:

1. U ledu ekstrakcionu kolonu puši se da po principa suprotnih struje pritiče od gore kloroform a odozdo 60% sirćetna kiselina. Dobija se jedan ekstrakt sa otpadom 22% sirćetne kiseline. Kod brzotoplog destilovanja prva prelozi kloroform sa zanemalom količinom vode a preostaje skoro 100% glacialna sirćetna kiselina.

2. U ledu — sa principa suprotnih struje odloženo ekstrakcionu kolonu puši se da pritiče od gore 60% sirćetna kiselina a odozdo etilhidrid. Kod odgovarajućih — prema veličini kolone podelelih brzina, dobija se jedan razbliven ekstrakt sa 20% sirćetna kiselina, a iz ovog se etilhidrid — koji na -13 C ključa — tako može da odnosi sa kondenzovanjem etilhidrida ponovo upotrebljava a kao stepeni ostale sirćetna kiselina sa ovom ovom razdvajanjem palezna prethodno sa 60% koncentruje.

3. U ledu vode padetno ekstrakcionu ko-

