



PATENTNI SPIS BR. 12420

Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack kod Kölna na Rajni, Nemačka.

Postupak za spravljanje anhidrida organskih kiselina.

Prijava od 28 maja 1935.

Važi od 1 oktobra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 9 juna 1934 (Nemačka).

Odvajanje tečnih smeša, koje sadrže sem anhidrida neke organske kiseline još vode i neku organsku kiselinu, činilo je dosada znatne teškoće, jer kao što je poznato ponovno sjedinjavanje vode i anhidrida ide veoma brzo, naročito kod tehnički najvažnijeg anhidrida, anhidrida sirćetne kiseline, naročito ako se smeša nalazi u tečnoj fazi. Ako se smeša dobija u gasovitoj fazi teškoće su znatno manje, kao što se vidi iz patentne literature, jer je tada potrebno samo kondenzovati anhidrid sirćetne kiseline sa jednim manje ili više velikim delom sirćetne kiseline, da bi se tako lako postiglo odvajanje vodene pare, tim pre, što je tačka ključanja vode znatno niža od tačke ključanja anhidrida sirćetne kiseline. Još je lakše odvajanje vodene pare ako je gasovita smeša razblažena sa indiferentnim gasovima, kao što je to delom slučaj kod termičkog razlaganja sirćetne kiseline u anhidrid.

Ali ako se smeša organske kiseline, anhidrida ove kiseline i vode nalazi u tečnom stanju, dobivaju se tako male količine anhidrida da ih jedva vredi pomenuti, ako se hoće da odvoji voda jednom običnom frakcionom destilacijom, jer voda prevodi anhidrid za vreme destilacije u vrlo velikoj meri u kiselinu. Tako se na pr. iz 100 težinskih delova jedne tečne smeše, koja se sastoji iz 40 težinskih delova anhidrida sirćetne kiseline, 52 težinska dela sirćetne kiseline i 8 težinskih delova vode dobijaju običnom frakcionom destilacijom 3,4 težinska dela anhidrida t. j. samo 8,5% od upo-

trebljenog anhidrida. Najveći deo anhidrida hidrolizuje se pri visokoj destilacionoj temperaturi u sirćetnu kiselinu, tako da se praktički na ovaj način ne može postići izolovanje anhidrida.

Zbog toga je pokušano da se teškoće savladaju time, što se voda iz gore pomenutih smeša odestilovala na što je moguće nižim temperaturama, i što se radilo u jakom vakumu, na primer pri pritisku inanjem od 40 mm živinog stuba.

Međutim nađeno je da se iz reakcione smeše, koja se sastoji iz anhidrida, vode i iz kiseline koja odgovara anhidridu, voda može da odestiluje i na običnom pritisku bez bojazni da će nastati znatni gubici u anhidridu, ako se destilovanje izvodi pod takvim uslovima, da lako isparljivi delovi, kao što je voda i jedan deo kiseline po mogućnosti ispare tako brzo, da voda ne može da hidrolizuje anhidrid. Ovo se može postići na razne načine.

Tečna smeša uvodi se na pr. u snažnu struju vrelih, u danom slučaju pregrejanih para organske kiseline, koja odgovara anhidridu, koji treba izolovati i održava se temperatura ovih para celishodno tako, da voda ispari što je moguće brže. Brzo isparavanje gore opisanih tako isparljivih delova vode i kiseline potpomaže sitna raspodela smeše, koja se lako može postići na pr. uvođenjem kroz dizne (pod nazivom „dizna“ podrazumeva se naprava kojom se smeša tečnosti može rasprašiti), Sitna raspodela smeše može se postići prema prilikama sprašivanjem po-

moću struje inertnih gasova, koji se u danom slučaju zagrevaju na takve temperature, da se još više ubrza isparavanje lakše isparljivih delova.

Brzo isparavanje vode i kiseline može da se poveća još više ako se smeša, koja ulazi u zonu zagrevanja prethodno vodi preko zagrejanih učvršćenih ili pokretanih ploča, koje se drže na takvoj temperaturi, da sva voda sa jednim delom kiseline ispari trenutno.

Ako se radi na navedeni način, uspeva se da se više od 92% anhidrida, koji se prvobitno nalazio u smeši, odvoji od vode. Pošto se postupak može da izvede na običnom pritisku, to isti pretstavlja jedan znatan tehnički napredak prema dosada poznatim postupcima, jer je aparatura bitno uprošćena time, što nisu potrebni vakum pumpa i cecila za pročišćavanje. Postignuto je i jedno vrlo znatno ekonomsko poboljšanje prema dosada poznatim postupcima, jer usled smanjivanja kondenzatora i deflegmatora i usled toga što otpadaju aparati potrebni za dobitanje vakuma, destilacija postaje znatno jeftinija.

Ako bi pored toga bilo poželjno da se radi pri smanjenom pritisku tada se može i sa ovim načinom rada upotrebom gore opisanih mera sa prednošću odvojiti voda i tako jako povećati prinos u anhidridu da se isti kada se hoće da izoluje anhidrid sirćetne kiseline, koji se naročito lako hidrolizuje, sa više od 95% приметно približuje teorijskom prinosu.

I prema poznatim postupcima kod kojih se voda odvaja od anhidrida organske kiseline pomoću azetropske destilacije, ima ovaj postupak velikog preimućstva. Kod ovoga se ne dodaje nikakav stran rastvarač što poskupljuje postupak usled neizbežnih gubitaka, u toliko pre što se i anhidrid, koji treba spraviti i odgovarajuća kiselina zaprljaju često u takvoj meri sa rastvaračem, da se moraju još naknadno priključiti dalji postupci prečišćavanja. Ovo važi pre svega za najčešće upotrebljavani anhidrid sirćetne kiseline i za sirćetnu kiselinu, gde se u pogledu čistoće postavljaju naročito veliki zahtevi.

Primeri:

1. U sud za isparavanje jedne kolone za destilovanje zagreju se do ključanja 500 težinskih delova glacialne sirćetne kiseline i cela se kolona dovede do temperature ključanja sirćetne kiseline. Kroz veći broj sitnih dizni za stvaranje magle, najcelishodnije se u sredini kolone uvode na sat kao fina magla 250 težinskih delova jedne tečne smeše od 38% anhidrida sirćetne kiseline, 55% sirćetne kiseline i 7% vode, kao što se

dobiva na primer oksidacijom od 500 delova tečnog acetaldehida sa kiseonikom u prisustvu 80 delova sirćetne kiseline, 2 dela metalnog bakra i 1 dela metalnog kobalta. Ako se ispravno upravlja zagrevanjem i deflegmacijom destiluje sirćetna kiselina bez anhidrida a sa 8—10% vode koja se odmah u jednoj drugoj koloni može da koncentruje parcijalnim kondenzovanjem i u koliko je potrebno delom ponovo vraća u sud za destilovanje. Smeša sirćetne kiseline i anhidrida sirćetne kiseline, koja se nagomilava u sudu za destilovanje odvaja se frakcionim destilovanjem na poznat način. Dobiva se 81% od anhidrida, koji je smeša sadržavala.

2. Način rada kao u primeru 1, ali se smeša prska na jedan zagrevač, koji je uzidan u kolonu na visini dizni i koji se održava na temperaturi od 300°C. Dobiva se 83% od anhidrida, koji je sadržavala smeša.

3. Način rada kao u primeru 1, ali se na sat uštrcavaju 100 težinskih delova smeše i sem toga uvode se u istoj visini dizni 175 težinskih delova pare sirćetne kiseline, koja je prethodno zagrejana na 300°C. Glacialna sirćetna kiselina, koja se dobiva iz odestilovane razblažene kiseline, delom se vraća u pregrejač. Dobivaju se 90% od anhidrida, koji je smeša sadržavala.

4. Način rada kao i u primeru 1, ali se na sat uštrcavaju kroz sitne dizne za maglu 100 težinskih delova tečne smeše koja se sastoji iz 64% buterne kiseline, 32% anhidrida buterne kiseline i 4% vode, kakva se dobija na primer oksidacijom 300 težinskih delova butir aldehida sa kiseonikom u prisustvu 100 težinskih delova buterne kiseline, 3 dela kobalt acetata i 1 dela acetata bakra i uvode se na sat 175 težinskih delova pare buterne kiseline, koja je prethodno zagrejana na 200°C. Dobiva se 92,5% od anhidrida buterne kiseline koji se nalazio u smeši.

5. Način rada kao u primeru 1—4, ali pod smanjenim pritiskom. U kolonu se kroz dizne uštrcavaju na sat 175 težinskih delova jedne tečne smeše od 55% sirćetne kiseline, 38% anhidrida sirćetne kiseline i 7% vode, kakva se dobija kada se 500 delova tečnog acetataldehida oksiduju sa kiseonikom u prisustvu 80 delova sirćetne kiseline, 2 dela metalnog bakra i 1 dela metalnog kobalta i uvode se na sat 175 težinskih delova pare sirćetne kiseline koja je prethodno zagrejana na 200°C. Sem toga u koloni je vakum od 20 mm žive. Dobivaju se 95,2% od anhidrida, koji se nalazio u smeši.

6. Način rada kao u primeru 2. U sredini kolone se uštrcavaju kao fina magla na sat 200 delova jedne tečne smeše, koja se sastoji iz 35% anhidrida enantične kiseline, 26% enantične kiseline, 36% sirćetne kise-

line i 3% vode kakva se dobiva kada oksiduju 304 dela enantaldehida (94%) sa kiseonikom u prisustvu 200 delova sirćetne kiseline, 6 delova kobaltacetata i 4 dela bakra-acetata; istovremeno se naspram dizna za uštrcavanje uvode u kolonu na sat 150 težinskih delova pare sirćetne kiseline, koja je pregrejana na 300°C. Dobivaju se 80% od upotrebljenog anhidrida enantične kiseline.

7. Način rada kao u primeru 5, pod jako smanjenim pritiskom. 100 delova jedne smeše, koja se sastoji iz 11,5% anhidrida krotanske kiseline, 33% krotanske kiseline, 53% sirćetne kiseline i 2,5% vode koja se dobiva na primer oksidacijom 210 težinskih delova krotonaldehida pomoću kiseonika, kada se upotrebe 300 težinskih delova sirćetne kiseline kao rastvarači u prisustvu 6 težinskih delova kobaltacetata i 2 težinska dela acetata bakra, uštrcavaju se na sat u kolonu kao fina magla. U sudu za destilovanje ove kolone istovremeno se zagrevaju na sat do ključanja 250 težinskih delova glacialne sirćetne kiseline tako, da voda koju sadrži uštrcana smeša pri svom ulazu u kolonu, skoro trenutno ispari pored delova sirćetne kiseline. Ostala sirćetna kiselina u-

tiče sa krotanskom kiselinom i anhidridom krotanske kiseline u sud za destilovanje. Posle se može dobiti anhidrid krotanske kiseline frakcionom destilacijom u prinosu od 85% od upotrebljenog anhidrida u čistom stanju.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobivanje anhidrida organskih kiselina iz njihovih tečnih smeša sa kiselinama, koje odgovaraju ovim anhidridima i vode, naznačen time, što se radi odvajanja vode smeša po mogućstvu tako uvodi u jednu jaku struju vrele ili pregrejanе pare ovih kiselina, da lakše isparljivi delovi ispare trenutno.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se smeša koju treba odvajati upotrebljava u sitno raspodeljenom obliku, na primer u vidu magle spravljene pomoću dizni.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se brzo isparavanje lakše isparljivih delova smeše još dalje povećava, pomoću uzidanih veštački zagrevanih nepokretnih ili pokretnih površina.

