

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 6 (5)

IZDAN 1 MARTA 1937

## PATENTNI SPIS BR. 13000

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

Postupak za spravljanje anhidrida sirćetne kiseline.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 11687.

Prijava od 7 januara 1936.

Važi od 1 aprila 1936.

Traženo pravo prvenstva od 16 januara 1935 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 30 novembra 1949.

U patentu br. 11687 opisan je postupak za spravljanje ketena, koji je naznačen time, što se para sirćetne kiseline zagreva na visokoj temperaturi pod smanjenim pritiskom uz upotrebu katalizatora za anhidrid, posle čega se voda, anhidrid i sirćetna kiselina kondenzuju hladenjem i zatim se keten, kojeg ima u znatnim količinama, izoluje ili upotrebi za neku hemisku reakciju, prvenstveno za reakciju za građenje anhidrida dejstvom na sirćetnu kiselinu.

Spravljanje anhidrida ovim putem izvodi se sa naročitom prednošću na niže opisani način. Karakteristično je za ovaj oblik izvođenja upotreba sirćetne kiseline, koja se kod postupka po patentu br. 11687 istovremeno sa vodom hladenjem kondenzuje, za reakciju sa ketenom i to pošto je oslabljena voda pomoću kontinualne frakcije destilacije, koja se izvodi posle kondenzacije. Slikom 1 pretstavljen je ovaj postupak.

Sirćetna kiselina koja se dovodi kroz vod x i koja služi kao polazna materija isparava u sudu a i zagreva se na visokoj temperaturi u peći za razlaganje b. Ovaj i sledeći postupci izvode se pod smanjenim pritiskom, koji proizvodi pumpa i na kraju aparature. U postrojenju za hladenje c kondenzuje se što je moguće potpunije negrađena voda pored sirćetne kiseline i anhidrida dobrim hladenjem. Kondenzat otiče neposredno u kolonu za frak-

cionisanje d, koja radi kontinualno, iz njenog gornjeg kraja, odlazi usled destilacije voda sa još nešto kiseline. Ona se kondenzuje u g i otiče kroz cev h. Keten gas se odvodi kroz vod y ispod naprave za hladenje c i odvodi se u stub e. U njemu nalazi keten na sirćetnu kiselinu, koja se oslobođena vode u koloni d i gradi anhidrid. Zbog toplote, koju proizvodi reakcija u e ispari jedan deo sirćetne kiseline. Para sirćetne kiseline i ostaci indiferentnih gasova, koji sadrže keten dolaze kod ovog načina izvođenja u d. Toplota koju sadrži para sirćetne kiseline iskorišćava se za frakcionisanje u d. Pumpa za tečnosti f odstranjuje iz stuba e kroz vod z nagrađeni anhidrid.

Pri izvođenju postupka može da se upotrebi i uređaj koji je predstavljen slikom 2. Kod ovog uređaja ne reflektuje se na iskorišćavanje reakcione toplote, koja se oslobađa u e za frakcioni rad u d. Prostori za gas d i e nisu u međusobnoj vezi kao u slici 1, nego se ostatak gasa posle apsorpcije ketena u e odvodi kroz w neposredno vakum pumpi. Reakciona toplota u e odvodi se ovde sa pločama za hladenje, pri čemu je celishodno sirćetnu kiselinu, koja otiče iz d hladiti još pre stupanja u e. Jedna prednost ovog uređaja je poboljšavanje vakuma usled snižavanog pritiska pare u e kao i poboljšavanje frakcionog rada u d zbog te činjenice, što kroz kolonu d prolazi osta-

tak gasa. Toplota iz e može se naravno odvoditi i tako što se smeša anhidrida sirćetne kiseline kružno vodi upotrebom jedne pumpe i jednog sistema za hlađenje, koji se nalazi izvan prostora e ili na neki drugi način. Umesto da se pusti da sirćetna kiselina, koja je oslobođena vode dotiče u e u sirovom stanju, može se isto odvoditi i iz donjeg prostora za paru d, u jednom posebnom kondenzatoru kondenzovati i tako u čistom stanju uvoditi u e radi apsorpcije ketena.

Sa naročitom prednošću upotrebljavaju se pri izvođenju postupka za razlaganje sirćetne kiseline kao katalizatori isparljive materije, koje sadrže fosfora shodno patentu br. 11820. Pari sirćetne kiseline, koja se proizvodi u a, pri ovom dodaju se male količine ili trietilfosfata, čije se dejstvo sem tog može da poveća dodatkom isparljivih azotovih baza u znatnim količinama kao što je amonijak ili piridin. Pri razlaganju sirćetne kiseline u vakumu, moguće je naročito pri upotrebi pomenutih gasovitih katalizatora temperaturu razlaganja terati preko 800° i time postići razlaganje sirćetne kiseline bez i suviše velikog raspadanja u takvoj meri da ne nedostaje sirćetna kiselina da sav keten pretvori u anhidrid. Manjak sirćetne kiseline može da nastane i tako, ako vodeni destilat iz d odvodi sobom i znatne količine sirćetne kiseline. U ovom slučaju treba u e uvoditi kroz vod v još i posebnu sirćetnu kiselinu, koja ne sadrži vode. Ova se celishodno tako dozira da se sav keten prevede po mogućstvu u jako koncentrovani anhidrid.

#### Primeri.

Radilo se sa aparaturom, koja je prestatljena slikom 2 propuštajući 1000 delova pare sirćetne kiseline uz dodatak od 3% trietilfosfata i 1% amonijaka kroz jednu cev od neke legure, koja sadrži hroma, pri 780° i trajno održavajući pritisak od 30—40 mm. žive na kraju aparature. Pare su kondenzovane vodom i rastvorom za hlađenje i rashlađenje na 0°. Kondenzat — 655 delova na sat — sadržavao je 17,6% vode, 67% sirćetne kiseline 15,4% anhidrida. Kondenzat se stalno odvodio u kolonu za frakcionisanje d. Sa gornjeg dela ove odlazio je destilat od oko 255 delova jedne smeše sa oko 45% vode i 55% sirćetne kiseline. Istovremeno oticalo je sa dna ove kolone na sat 400 delova jedne smeše od oko 75% sirćetne kiseline i 25% anhidrida. Ova zadnja smeša pošto je dobro hladena odvojena je u stub za apsorpciju e; sem ovog uvodeno je u ovaj

stub još 70 delova čiste kiseline na sat. U stub za apsorpciju e uvodeno je odozdo istovremeno pri razlaganju nagradeni keten — 247 delova — koji je sadržao još 60 delova pare sirćetne kiseline, koja nije kondenzovana u c. Toplota, koja se oslobađa pri reakciji ketena sa sirćetnom kiselinom u e odvođena je pomoću uspravnog kondenzatora l. Iz e je odvođeno 770 delova 90% anhidrida sirćetne kiseline na sat.

Preimućstva postupka za spravljanje anhidrida termičkim razlaganjem sirćetne kiseline pod smanjenim pritiskom shodno opisanom pronalasku prema starijem postupku je sledeća: najveći deo dobivenog anhidrida nije potrebno odvajati od vode, dok je na suprot ovom kod starijeg postupka potrebno bilo odvajati celokupni anhidrid od vode, pri čemu su kao što je poznato neizbežni gubici u anhidridu zbog ponovnog postojanja sirćetne kiseline. Po našem postupku šta više moguće je ne preduzimajući dalje mere, dobivanje jednog anhidrida, koji sadrži malo sirćetne kiseline. Voda može da se odvaja od sirćetne kiseline malim utroškom toplote za frakcionisanje jer se nalazi u kondenzatu proizvoda razlaganja u većoj koncentraciji. Ali pre sveg pokazalo se je da su gubici kod ovog postupka naročito mali (kao što je to već istaknuto u glavnom patentu) usled toga moguća je bila upotreba visoke temperature i time postizavanje dobrog prinosa u anhidridu.

#### Patentni zahtevi:

1. Oblik izvođenja postupka za spravljanje ketena i anhidrida sirćetne kiseline termičkim razlaganjem sirćetne kiseline pomoću katalizatora, koji grade anhidride pod smanjenim pritiskom po patentu 11687, naznačen time, što se rashlađivanje proizvoda razlaganja dobiveni kondenzat, koji sadrži anhidrida pored sirćetne kiseline sa mnogo vode, stalno odvodi u jednu kolonu za frakcionisanje, koja kontinualno radi pod smanjenim pritiskom i što se u zadnjoj dobivena sirćetna kiselina, koja ne sadrži vode a sadrži nešto anhidrida pusti da dejstvuje na gasoviti keten, koji je dobiven pri razlaganju u danom slučaju uz dodatak nove sirćetne kiseline.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se kao katalizatori za disociaciju sirćetne kiseline upotrebljavaju isparljive materije, koje sadrže fosfora u malim količinama celishodno uz istovremenu upotrebu malih količina isparljivih azotovih baza u danom slučaju na temperaturama iznad 800°.

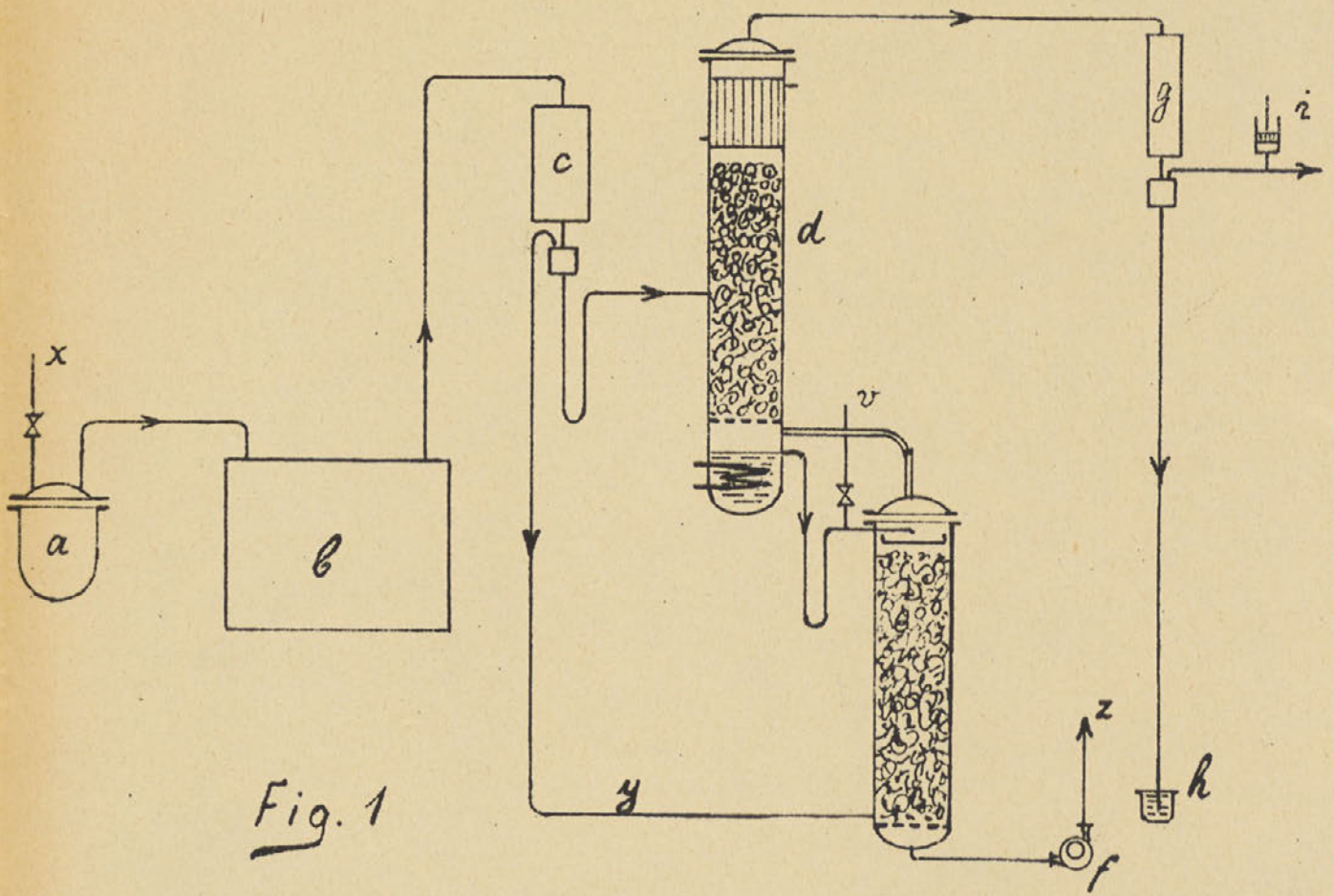


Fig. 1

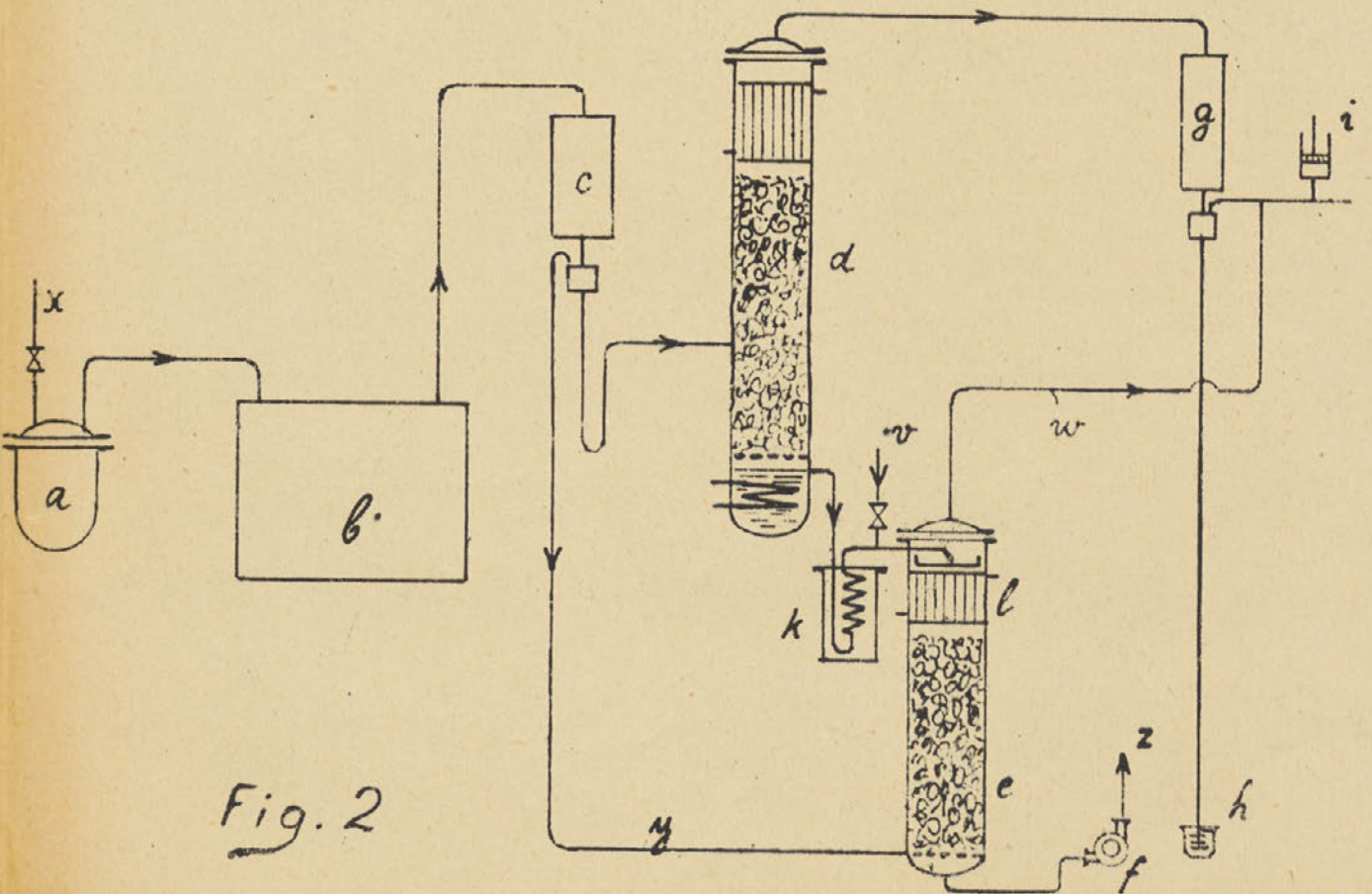


Fig. 2

