

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 decembra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9363

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft,
Gampel—Basel, Švajcarska.**

Postupak za koncentrovanje vodenih rastvora mravlje kiseline.

Prijava od 18 jula 1931.

Važi od 1 januara 1932.

Traženo pravo prvenstva od 18 jula 1930 (Nemačka).

Poznato je, da se vodeni rastvori sirćetne kiseline koncentruju na taj način, što se ona ekstrahuje sa u vodi praktično nerastvornim organskim bazama, a zatim se sirćetna kiselina iz ekstrakta oddestiluje. Dalje je poznato da rastvorljivost organskih baza u vodenoj fazi time smanjuje, što im se dodaju ugljovodonici sa visokom tačkom ključanja. Jedan sličan efekat, kao što je poznato postizava se i time, što se u vodeni rastvor kiseline koju treba ekstrahovati, unosi neka količina rastvornih soli.

Ovi postupci nisu podesni za koncentrovanje vodenih rastvora mravlje kiseline, jer soli mravlje kiseline, koje se pri tome grade, voda u tako jakoj meri zadržava, da se ekstrahovanje sa organskim bazama vrlo mučno može da izvodi. Stavi li se na pr. u 100 grama 20% mravlje kiseline 100 g hinolina i 100 g trihlor-etilena jednim umetanjem sa ovim mogu se samo oko 25% od mravlje kiseline, koje se nalazila u vodenom rastvoru ekstrahovati, dok na isti način so sirćetne kiseline prelazi u sredstvo za ekstrahovanje 75%.

Nadeno je, da se pomoću organskih baza sa visokom tačkom ključanja mravlja kiselina može direktno da koncentruje na vrlo jednostavan način, ako se radnja u prisustvu baze odnosno baza podvrgne frakcionom destilovanju bez prethodnog destilovanja.

Pod organskim bazama sa visokom tačkom ključanja podrazumevaju se u smislu predstojećeg pronalaska one, koje ispunjavaju sledeće uslove: treba da ključaju na

višoj temperaturi od mravlje kiseline. Pri zagrevanju sa mravljom kiselinom ne sme da nastane nikakva štetna promena. Sa vodenom mravljom kiselinom treba da daju neutralne ili još korisnije kisele formiate, koji se ne razlažu primetno, kada se voda destilovanjem tera pod pritiskom na normalnom pritisku ili pod smanjenim pritiskom. Na koncu sa mravljom kiselinom treba da grade solima slična jedinjenja, koja se na nešto višoj temperaturi ili u jačem vakuumu razlažu na komponente t. j. na kiselinu i bazu odnosno na kiselinu i neutralne formiate. Kao takve baze dolaze u obzir na pr.: hinolin, hinaldin, pikolin, dimetil-anilin, dietil-anilin it.d. ili smeše ovakvih.

U okviru ovog postupka pokazalo se je kao korisno da se destilovanje izvodi tako, da se prvo odvoji voda potpuno ili skoro potpuno pri običnom pritisku a zatim da se frakcionim destilovanjem u vakuumu odvoji mravlja kiselina od baze odnosno od baza. Tako se dobija pored jedne male predhodne frakcije od manje ili više razblažene mravlje kiseline skoro sa kvantitativnim prinosom jedna jako koncentrovana t. j. jedna 90—99% mravlja kiselina.

Prinos u jako koncentrovanoj kiselini, kao što je dalje nadeno, može da se poboljša još i time što, celishodno od momenta rada počnu sa vodenom parom da odlaze i primetne količine kiseline u frakcionu kolonu u vode, celishodno po principu suprotnih struja, podesne organske baze sa visokom tačkom ključanja ili smeše ovakvih u za vezivanje slobodne kiseline,

odgovarajući količinama ili u danom slučaju i odgovarajuće količine monoformiata.

Pri upotrebi jedne dobre kolone i ako se kao što treba uzmu u obzir tensije para vode, kiseline i baze može da se odnos baze prema kiselinu tako reguliše, tako da praktički ne nastanu gubitci ni u kiselinu ni u bazi. Ostatak baza može da se upotrebi bez ikog daljeg za jednu novu operaciju. Pri ovom načinu rada je kako utrošak para za rad odvajanja, kao i za ovo, potrebna količina baza mnogo manja nego kod do sada uobčajnih odnosa koncentracionih postupaka.

Višak baza, kao što je dalje nadeno, celishodno je izbegavati sa obzirom na njihovu ispravljujivost sa vodenom parom kod predstojećeg postupka.

Primeri:

1. Jednoj 20% mravljoj kiselini dodato je toliko hinolina, da na 3 mol mravlje kiseline dođe oko jedan mol hinolina. Pri sledećoj destilaciji pod običnim pritiskom prelazi prvo gro vode sa vrlo malo mravlje kiseline. Zatim sledujuća vakum destilacija liferuje jednu oko 90—99% kiselinu.

Jedan drugi ogled, pri kome je upotrebljen 1 mol hinolina na oko 2 mola mravlje kiseline, dao je skoro najkoncentrovaniju kiselinu pri istom načinu rada.

2. 385 g 25% mravlje kiseline pomešaju se sa 100 g hinaldina. Iz ove smeše pri običnom pritisku upotrebom uspravne kolone oddestiluje se glavna količina vode a zatim destiluje koncentrovana mravlja kiselina pod pritiskom od 26 mm. Od upotrebljene kiseline dobilo se oko 6% kao 2% mravlje kiseline a ostatak, izuzimajući jedan mali gubitak, kao 91.5% kiselina.

3. Mogu se upotrebiti i čvrste baze, na pr. orto-fenildiamin posle prevodenja u anhidrobazu kuvanjem sa koncentrovanom azotnom kiselinom (Benzimidazol, Beilstein III izdanje IV sveska 868 str.).

Oko 55 g ove amidrobaze pomešaju se sa oko 260 g 25% mravlje kiseline i iz ove smeše dobivena je koncentrovana mravlja kiselina pri smanjenom pritisku od 26—28 mm. Oko 4,5% od upotrebljene mravlje kiseline (računato kao 100%) prelazi kao približno 2% kiselina. 5% kao 35%-na, 73% kao 82—95%-na kiselina. Jedan mali deo zaostaje još u ostatku.

Što se tiče navedenih brojnih vrednosti količine i sastava pojedinih frakcija treba napomenuti, da ove vrednosti u velikoj meri zavise naročito i od celishodnosti i od vodnog efekta svagda upotrebljene kolone. Pri upotrebi dobre kolone može da se tako radi, da se praktički celokupna količina ki-

selina dobije u obliku visoko procentne kiseline t. j. kao 95—99%-ne.

Po jednom poznatom postupku za koncentrovanje mravlje kiseline dodaje se istoj jedna tako zvana tečnost povlakač, koja sa vodom, koja se nalazi u mravljoj kiselini, gradi jednu binernu smešu sa minimalnom tačkom ključanja, jednu tako zvanu azeotropnu smešu. Pri naknadno sledujućem destilovanju prvo prelazi voda zajedno sa dodatim povlakačem a zatim mravlja kiselina.

Na suprot ovom poznatom postupku, dodaje se po predstojećem postupku razblaženoj, odnosno vodenoj mravljoj kiselini jedna organska baza sa visokom tačkom ključanja. Na pr. u takvim količinama da se na 3 mola mravlje kiseline dodaje oko 1 mol hinolina, pri čemu nastaje jedno solima slično jedinjenje od baze sa kiselinom. Iz pri ovom nagrađene smeše soli prelazi pri naknadnom frakcionom destilovanju, prvenstveno na običnom pritisku, prvo glavna količina vode, samo sa vrlo malim količinama mravlje kiseline i tek pri destilovanju, celishodno u vakumu, koja sleduje posle tog, prelazi jedna 90—99% mravlja kiselina pri razlaganju solima sličnog jedinjenja, dok dodata organska baza sa visokom tačkom ključanja preostaje u destilacionom sudu.

Oba se postupka prema tome u osnovi razlikuju. Glavna razlika sastoji se prema gornjem u tome, što se po poznatom postupku t. zv. tečnosti povlakača prelazi za vreme destilovanja zajedno sa vodom i ne može se baza neposredno ponovo da upotrebi, dok kod pretstojećeg postupka dodate organske baze sa visokom tačkom ključanja preostaje u sudu za destilovanje i odmah se može ponovo upotrebljavati što predstavlja jedno tehničko preimućstvo, koje ne treba potcenjivati.

Dalje je pak poznat jedan postupak za dobivanje visoko procentne mravlje kiseline iz mravlje kiseline, koja sadrži vodu, po kome se zadnjoj dodaju potpuno anhidrovane soli, koje vezuju kristalnu vodu, koje kao na pr. magnezijumsulfat i bakar-sulfat čvrsto vezuju određene količine vode. Od ovih soli treba upotrebiti takve količine da se grade stabilni hidrati ovih, nastaje se oddestiluje kiselina, kojoj je oduzeta voda.

Ovaj poznati postupak dolazi u obzir praktički samo za dalje koncentrovanje 90—98% mravlje kiseline. Primena ovog postupka na koncentrovanje razblaženih ili čak i vrlo razblaženih mravljih kiselina bila bi neobično odnosno više nego neekonomična, jer bi bile za vezivanje prisutne vode potrebne vrlo velike količine soli kao

magnezium-sulfat i bakar-sulfat, koje dolazi u obzir, a koji se ne mogu bez ičeg dalje ponovo upotrebljavati.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za koncentrovanje razblaženih mravljih kiselina naznačen time, što se kiseline u prisustvu organskih baza ili ovakvih smeša, sa visokom tačkom ključanja kao što je hinolin, direktno frakciono destiluje.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se frakciono destilovanje izvodi tako, da se odvoji prvo voda potpuno ili skoro potpuno na običnom pritisku ali zatim od-

vaja frakcioniranjem u vakumu mravlja kiselina od baze odnosno baza.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se za vreme destilovanja vode, celishodno od momenta kada počne da prelaze i primetne količine kiseline za vodenom parom vode u volonu za frakcioniranje, celishodno po principu suprotnih struja, podesne organske baze sa visokom tačkom ključanja ili smeše takvih u količini, koja je dovoljna za vezivanje slobodne kiseline ili odgovarajuće količine monoformiata.

4. Postupak po zahtevu 1, 2 ili 3, naznačen time, što se radi bez viška organskih baza sa visokom tačkom ključanja.

