

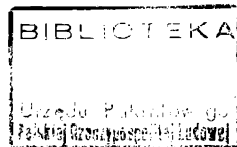
Warszawa, 9 grudnia 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO7c 51/42



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18928.

Kl. 12 o, 11.

Usines De Melle
(Melle, Deux-Sevres, Francja).

Sposób ciągłego stężania kwasów alifatycznych lub ewentualnej ich estryfikacji i urządzenie do wykonywania tego sposobu.

Zgłoszono 5 września 1931 r.

Udzielono 11 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 8 września 1930 r. (Francja).

Stężanie wodnych roztworów kwasu octowego stanowiło już przedmiot wielu prac.

Z pomiędzy zalecanych metod najkorzystniejszą jest do celów przemysłowych ta, której pierwsza faza polega na ługowaniu kwasu octowego z roztworów wodnych zapomocą rozpuszczalnika, nierozpuszczającego się wcale lub rozpuszczającego się bardzo słabo w wodzie. W ten sposób otrzymuje się mieszaninę, składającą się z trzech składników: z rozpuszczalnika, kwasu i nieznacznej ilości wody.

Druga faza tego sposobu polega na rozdzielaniu otrzymanej mieszaniny na poszczególne składniki bądź zapomocą zwy-

kłej destylacji, bądź zapomocą rozmaitych sposobów (patent francuski Nr 636825, patent polski Nr 16786, patenty francuskie Nr 667031, Nr 668935).

Celem wynalazku niniejszego, opracowanego przy współudziale pp. Guinot i Parant, jest przedewszystkiem ulepszenie fazy ługowania.

Właściwie faza ługowania została już opracowana, przyczem zastosowano do tego celu zasady racjonalnego ługowania w przeciuprądzie. Znana jest np. zasada płóczek kolumnowych z wypełnieniem lub bez, lecz całkowite wyługowanie uzyskuje się jedynie wtedy, gdy płóczkom nadaje się wielką wysokość.

Sposób przeciwwądowy został ulepszony przez zastosowanie szeregu członów, połączonych w jedną baterję. W każdym członie kwas i rozpuszczalnik zostają dokładnie zmieszane, a następnie rozdzielone przez dekantację. Kwas i rozpuszczalnik przepływają z członą do członą według zasady przeciwwądu, dzięki czemu uzyskuje się całkowite wyczerpanie ługów.

Stwierdzono, że krązenie płynu musi być wykonywane zapomocą środków mechanicznych.

Celem niniejszego wynalazku jest znaczne uproszczenie tego sposobu, przy czem wynalazek polega na zastosowaniu mieszania w poszczególnych mieszalnicach nie zapomocą środków mechanicznych, lecz przez wprowadzanie par przez bełkotkę.

Należy zaznaczyć, że ten sposób umożliwia ługowanie w temperaturze wrzenia, co w większości przypadków jest bardzo korzystne. Dekantację można również uskutecznić na gorąco.

Dokładne stykanie się obu faz w mieszalnicy każdego z członów baterji zapewnia się zapomocą pary, płynącej z mieszalnicy członą poprzedniego, przy czem proces uskutecznia się zgodnie z zasadą działania kolumn talerzowych, stosowanych do destylacji.

Do wykonania tego wynalazku stosuje się najkorzystniej mieszalnice pod postacią kolumny, przy czem każda mieszalnica jest utworzona przez talerz znanego rodzaju. Aparaty do dekantacji są bądź połączone z odpowiednim talerzem, bądź też umieszczone pod postacią oddzielnej kolumny, przy czem pomiędzy każdą mieszalnicą i odpowiednim aparatem do dekantacji umieszcza się odpowiednie połączenia, opisane w patencie polskim Nr 14729.

W tym przypadku rozpuszczalnik spływa pod działaniem własnego ciężaru, a roztwór krąży w kierunku przeciwnym, wznosząc się z jednego członą na drugi

przez podnoszenie warstw, jak to opisano w powyższym polskim patencie. Dolną część kolumny mieszalnicy należy ogrzewać dostatecznie silnie, aby spowodować odpływ pary, mogącej zapewnić odpowiednie mieszanie cieczy na każdym talerzu.

Jeżeli zastosowano rozpuszczalnik, nie tworzący z kwasem mieszaniny azeotropowej, wówczas pary, uchodzące z wierzchołka aparatu, składają się wyłącznie z rozpuszczalnika i wody. Pary te następnie skrapla się, a ciecz skroploną skierowuje zpowrotem do aparatu.

Woda, zawarta początkowo w kwasie rozcieńczonym, przepływa do aparatu do dekantacji z ostatniego członą baterji. Należy zaznaczyć, że woda ta podnosi się mechanicznie z jednego członą do drugiego, przy czem zanieczyszczenia, zawieszone lub rozpuszczone w kwasie surowym, znajdują się następnie wyłącznie w wyczerpanych ługach. Nieznaczna jednak ilość wody wznosi się do góry skutkiem powstawania mieszaniny azeotropowej z rozpuszczalnikiem, który w tym wypadku stanowi jakgdyby czynnik, porywający wodę.

Drugim celem wynalazku jest połączenie pierwszej, powyżej opisanej fazy z destylacją, która, jak już to zaznaczono, umożliwia w jakikolwiek znany sposób rozdzielanie kwasu, rozpuszczalnika i nieznacznej ilości wody odpadkowej.

Jeżeli stosuje się rozpuszczalnik, którego punkt wrzenia jest wyższy od punktu wrzenia kwasu octowego, wówczas wyciąg, wypływający z aparatu do ługowania, traktuje się w jakikolwiek znany sposób, zaś skraplacze tej części aparatury mogą służyć do odparowywania, koniecznego do racjonalnego działania aparatu do ługowania.

Wynalazek niniejszy jest jeszcze korzystniejszy w przypadku stosowania rozpuszczalnika o punkcie wrzenia niższym od punktu wrzenia kwasu octowego.

W tym przypadku podczas drugiej fa-

zy traktowania, to jest podczas destylacji, przede wszystkim odpływa rozpuszczalnik z wodą, a jako pozostałość otrzymuje się kwas bezwodny. Wystarczy umieścić w tym przypadku aparat destylacyjny bezpośrednio nad aparatem, służącym do ługowania, bez stosowania skraplacza, służącego również do odparowywania.

Tego rodzaju rozmieszczenie aparatów jest szczególnie korzystne, gdyż wystarczy w tym przypadku raz na zawsze wprowadzić do zespołu aparatów nieznaczna ilość rozpuszczalnika, by nią ługować praktycznie nieskończenie wielkie ilości kwasu bez zastosowania ciągłego doprowadzania rozpuszczalnika u wierzchołka aparatu do ługowania.

Przez zmianę stopnia ogrzewania, a tem samem objętości nawracanej cieczy, można w pewnej mierze zwiększyć wydajność rozpuszczalnika w stosunku do ilości doprowadzanego kwasu rozcieńczonego; w ten sposób przeprowadza się bardziej dokładne ługowanie, a moc ługowania rozpuszczalnika dostosowuje się do ilości członów, stanowiących baterję.

W tej postaci niniejszy sposób może być zastosowany do estryfikacji rozcieńczonych kwasów tłuszczowych. Kwas ługuje się zapomocą alkoholu, który służy następnie do jego estryfikacji, jak to opisano w patentach francuskich Nr 696496 oraz Nr 711175. Opisane w tych patentach sposoby można z korzyścią wykonywać zapomocą aparatury, opisanej w niniejszym patencie.

Do wykonania sposobu i według niniejszego wynalazku stosuje się jeden z rozpuszczalników, używanych dotychczas z korzyścią do ługowania kwasów tłuszczowych. Niniejszy wynalazek polega tedy na sposobie ługowania, a nie na zastosowaniu rozpuszczalnika.

Jeżeli używa się rozpuszczalniki o wysokim punkcie wrzenia, które z wodą tworzą z trudnością mieszaniny azeotropowe,

wówczas do aparatu do ługowania dodaje się czynnik, który porywa wodę. W tym przypadku pary mieszaniny woda — czynnik porywający powodują konieczne mieszanie w mieszalnicach.

Przykład I. Ługuje się 25% -wy roztwór kwasu octowego zapomocą metylocykloheksanonu (o punkcie wrzenia 164°).

Aparat (fig. 1) składa się z kolumny A, posiadającej pewną ilość podwójnych talerzy, z których każdy składa się z talerza do dekantacji ($D_1, D_2 \dots D_n$) i umieszczonego nad nim zwykłego talerza $P_1, P_2 \dots P_n$, zaopatrzonego w jeden lub kilka dzwonów. Rury przelewowe ($T_1, T_2 \dots T_n$) umożliwiają przepływ cieczy z płyty P na płytę D , a rury przelewowe $M_1, M_2 \dots M_n$ umożliwiają spływanie górnej warstwy z płyty, służącej do dekantacji, na umieszczoną bezpośrednio pod nią płytę P . Pary przepływają przez kanały $C_1, C_2 \dots$, przechodzące przez talerze do dekantacji. W końcu każdy podwójny talerz jest połączony nazewnątrz ze zbiornikiem $R_1, R_2 \dots$, np. zapomocą trzech przewodów $b_1, c_1, d_1, b_2, c_2, d_2 \dots$, służących jednocześnie do wyrównywania poziomów warstwy dolnej i warstwy górnej oraz do wyrównywania ciśnień, panujących w aparacie do dekantacji i w odpowiednim zbiorniku. Dolną warstwę usuwa się ze zbiornika $R_1, R_2 \dots$ przez rurę e_1, e_2 , zaopatrzoną w zawór pływakowy $f_1, f_2 \dots$, i podnosi ją zapomocą jakiegokolwiek nieprzedstawionego środka (np. przez wprowadzanie pary) na płytę P górnego członu.

Przy normalnym biegu aparat działa w następujący sposób: metylocykloheksanon (200 objętości) dopływa przez rurę s na górny talerz P_n . Rozcieńczony kwas octowy (100 objętości) doprowadza się przez rurę g na dolny talerz P_1 , gdzie spotyka się z metylocykloheksanonem, nasyconym kwasem, wypływającym pod działaniem własnego ciężaru przez rurę M_2 z urządzeniem do dekantacji D_2 .

Do dolnej części kolumny doprowadza się przez węzownicę V pewną ilość ciepła. Wydzielające się pary wznoszą się w kolumnie przez kanał C_1 , i dopływają do talerza P_1 , gdzie powodują energiczne mieszanie obu cieczy. Mieszanina kwasu, rozpuszczalnika i wody spływa przez rurę przelewową T_1 na talerz D_1 , służący do dekantacji, na którym rozdziela się na dwie warstwy. Górna warstwa ma następujący skład:

metylocykloheksanon	86%
kwas octowy	11,2%
woda	2,8%

Ta mieszanina przelewa się przez rurę M_1 do dolnej części kolumny, skąd się ją stale usuwa przez rurę a . Następnie traktuje się ją w znany dowolny sposób w celu oddzielenia kwasu i odzyskania rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik wraca do obiegu, gdzie użyty jest ponownie do ługowania.

Dolna warstwa, składająca się z wody, pozbawionej części kwasu, i zawierająca nieco rozpuszczonego rozpuszczalnika, przepływa do zbiornika R_1 , zostaje pobrana przez urządzenie do podnoszenia i przesłana przez rurę e_1 na talerz P_2 drugiego członka, służącego do ługowania. Tam styka się ona z rozpuszczalnikiem, płynącym z D_3 , i z parami cieczy z talerza P_1 , które składają się z rozpuszczalnika i wody, prawie pozbawionych kwasu. Ciecz z talerza P_2 spływa na talerz D_2 , służący do dekantacji, gdzie rozdziela się na dwie warstwy, przyczem górna warstwa rozpuszczalnika spływa na talerz P_1 , a dolna warstwa wodna wznosi się na talerz P_3 , i tak dalej.

Łatwo zrozumieć, że rozpuszczalnik, przepływając z jednego członka do drugiego i stykając się z coraz bardziej bogatym kwasem, nasycy się stopniowo kwasem, a przeciwnie roztwór wodny, wznosząc się z

człona do członka, staje się coraz uboższy aż do całkowitego wyczerpania, przyczem taki wynik uzyskuje się przy zastosowaniu względnie nieznacznej liczby talerzy podwójnych. Dolna warstwa, utworzona na ostatnim talerzu D_n , służącym do dekantacji, składa się z wody pozbawionej kwasu i zawierającej nieco rozpuszczonego metylcykloheksanonu, który można w razie potrzeby odzyskać przez destylację w nieprzedstawionej na rysunku kolumnie pomocniczej. U wierzchołka kolumny panuje temperatura $96^\circ \div 97^\circ$. Pary cieczy z ostatniego talerza P_n składają się wyłącznie z rozpuszczalnika i wody i posiadają dokładnie skład mieszaniny dwuskładnikowej, a więc:

metylcykloheksanonu	38,3%
wody	61,7%

Pary te skrapla się w skraplaczu E i skierowuje przez rurę t na ten sam talerz P_n .

Możnaby przytoczyć wiele przykładów z rozpuszczalnikami o wysokim punkcie wrzenia, jak estry wrzące powyżej 118° , ketony tłuszczowe i aromatyczne, fenole i ich związki acylowe lub tym podobne.

Przykład II. (fig. 2). Odwadnia się 10%-wy roztwór kwasu octowego. Jako rozpuszczalnik stosuje się octan izopropylowy, wrzący w 89° . Przy zastosowaniu od 10 do 12 wyżej opisanych członów można z łatwością uskutecznić praktycznie prawie całkowite wyczerpanie ługów, regulując w ten sposób ogrzewanie, aby na 100 litrów rozcieńczonego kwasu przypadało 200 litrów cieczy nawracanej. W górnej części kolumny panuje temperatura 76° , a w dolnej $93^\circ \div 94^\circ$. W tych warunkach ługi są wyczerpane i zawierają około 3% octanu. Skropliny, powracające do górnej części kolumny, są praktycznie pozbawione kwasu i zawierają 10% wody, przyczem taki skład odpowiada dwuskładnikowej mie-

szanie azeotropowej. Wyciąg, który spływa z pierwszego górnego talerza 6 ze strefy odwadniającej Z_1 , posiada skład następujący:

octan izopropylowy	91,5%,
kwask	4,3%,
woda	3,7%

Ponieważ octan izopropylowy jest dobrym środkiem, porywającym wodę (10%), wystarcza więc on do całkowitego usunięcia wody, zawartej w wyciągu. Odwodniona mieszanina rozpuszczalnika i kwasu spływa do strefy rozdzielczej Z_2 , a następnie do pomocniczej kolumny X , przyczem z łatwością się rozdziela na swe składniki dzięki temu, że ich punkty wrzenia różnią się o 30° . Bezwodny kwas octowy, zebrany w rurze w , umieszczonej u podstawy kolumny X , jest całkowicie pozbawiony octanu.

Zamiast octanu izopropylowego można stosować w sposobie niniejszym inne estry, wrzące powyżej 118° , albo ketony, lekkie oleje drzewne lub smołowe, etery tlenowe lub tym podobne rozpuszczalniki.

Jeżeli traktuje się roztwory kwasu octowego stosunkowo dość stężone, wówczas dodaje się w znany sposób do rozpuszczalnika odpowiednio dobranego węglowodoru, służącego do zapobiegania całkowitemu rozpuszczeniu.

Przykład III. (fig. 2). Odwadnia się 20%-wy roztwór kwasu octowego, w którym octany rozpuszczają się w dość znacznych ilościach. Jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę, składającą się z:

octanu etylowego	90%
i benzolu	10%

Przy zastosowaniu ośmiu podwójnych talerzy można przeprowadzić całkowite wylugowanie, stosując do zasilania 100 litrów kwasu rozcieńczonego oraz otrzymu-

jąc 200 litrów cieczy powrotnej. Wyciąg, który spływa na górny talerz 6 ze strefy odwadniającej, zawiera wszystkie kwas i posiada następujący skład:

octan etylu i benzol	80%,
kwask	10,5%,
woda	9,5%.

Ponieważ 80% rozpuszczalnika nie może porwać wszystkiej wody, więc część pary usuwa się z talerza 4 przez rurę G i skrapla w skraplaczu Y . Górna warstwa, powstała w zbiorniku K , wraca na talerz 4 przez rurę m , zaś warstwa wodna przepływa przez rurę n do odpowiedniego punktu strefy lugowania. W górnej części kolumny panuje temperatura około $70^\circ - 71^\circ$. Uchodzące z kolumny pary, powracające do niej ponownie po skropleniu, zawierają $8 - 9\%$ wody. Ługi płynące z górnego talerza, służącego do dekantacji, są pozbawione kwasu i zawierają około 4,5% mieszaniny octan-benzol, którą odzyskuje się następnie zapomocą destylacji.

Bezwodna mieszanina rozpuszczalnik-kwas, wypływająca z głównej kolumny, w dolnej części której panuje temperatura około 90° , rozdziela się w kolumnie X z jednej strony na mieszaninę octan-benzol, którą przez rurę p skierowuje się zpowrotem do strefy oczyszczającej, a z drugiej strony na czysty kwas bezwodny, który usuwa się przez rurę w .

W powyższym przykładzie można zastąpić benzol przez rozmaite węglowodory lub ich pochodne chlorowcowe.

Przykład IV. Do rury g (fig. 1) wprowadza się w sposób ciągły 20%-wy roztwór kwasu octowego, a przez rurę s podwójną objętość alkoholu amyłowego. Mieszanina skroplona w skraplaczu E posiada dokładnie skład mieszaniny dwuskładnikowej woda-alkohol amyłowy, to znaczy

alkohol amyłowy	50,4
i woda	49,6.

Mieszanina ta jest całkowicie pozbawiona kwasu octowego.

Wyciąg, wypływający z aparatu przez rurę *a*, składa się prawie całkowicie z alkoholu amyłowego, przyczem zawiera nieznaczne ilości kwasu i wody. Zawiera on również bardzo nieznaczne ilości estru, gdyż znaczna ilość wody, znajdująca się na talerzach, uniemożliwia estryfikację alkoholu zapomocą kwasu, lecz podczas następującego potem odzyskiwania alkoholu amyłowego postępuje się w ten sposób, że można przeprowadzić całkowitą estryfikację kwasu, stosując którykolwiek bądź ze znanych sposobów estryfikowania. Otrzymuje się tedy czysty octan amylu; należy jedynie do obiegu ługowania wprowadzić w sposób ciągły ilość alkoholu amyłowego, odpowiadającą tej ilości, którą zużyto do estryfikacji.

Ten przykład można powtórzyć w zastosowaniu do rozmaitych estrów kwasów organicznych.

We wszystkich poprzednich przykładach stosowano kwas octowy, gdyż stosuje się go najczęściej w przemyśle, lecz nie ogranicza to w niczem niniejszego wynalazku.

Ważnem jest również dla technika, że wynalazek niniejszy można stosować do ługowania smół drzewnych zapomocą rozpuszczalnika, ługowania olejków lub perfum, rozdzielania dwóch ciał zapomocą trzeciego i t. d.

Należy zaznaczyć, że opisana aparatura nadaje się do wykonywania tych sposobów również pod ciśnieniem różnem od atmosferycznego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ciągłego stężania kwasów alifatycznych, polegający na tem, że roz-

twór wodny ługuje się rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników w kilku fazach zapomocą kolejnego mieszania i dekantacji, znamienny tem, że mieszanie w w każdej poszczególniej mieszalnicy uskutecznia się zapomocą wprowadzonej przez bełkotkę pary z poprzedniej mieszalnicy.

2. Sposób stężania kwasów alifatycznych według zastrz. 1, a w razie potrzeby ich estryfikacji, znamienny tem, że parowanie, niezbędne do odpowiedniego działania mieszalnic, uskutecznia się bezpośrednio lub pośrednio zapomocą ciepła odzyskiwanego w górnej części kolumny destylacyjnej lub odwadniającej, przyłączonej do urządzenia ługującego.

3. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 2, znamiennie tem, że mieszalnice w postaci talerzy, zebranych w kolumnę, połączone są z talerzami dekantacyjnymi, zebranymi również w kolumnę, zapomocą łączników opisanych w patencie Nr 14729.

4. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 2, znamiennie tem, że posiada kształt kolumny o podwójnych talerzach, przyczem każdy podwójny talerz składa się z talerza zwykłego z dzwonem, służącego jako mieszalnica, oraz z talerza bez dzwona o dużej objętości, służącego do dekantacji i zaopatrzonego w kanał środkowy, przez który pary z dolnego talerza mieszalnego przepływają bezpośrednio na sąsiedni górny talerz mieszalny, przyczem sposób łączenia mieszalnic z talerzami, służącymi do dekantacji, jest wykonany zgodnie z patentem polskim Nr 14729.

Usines De Melle.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

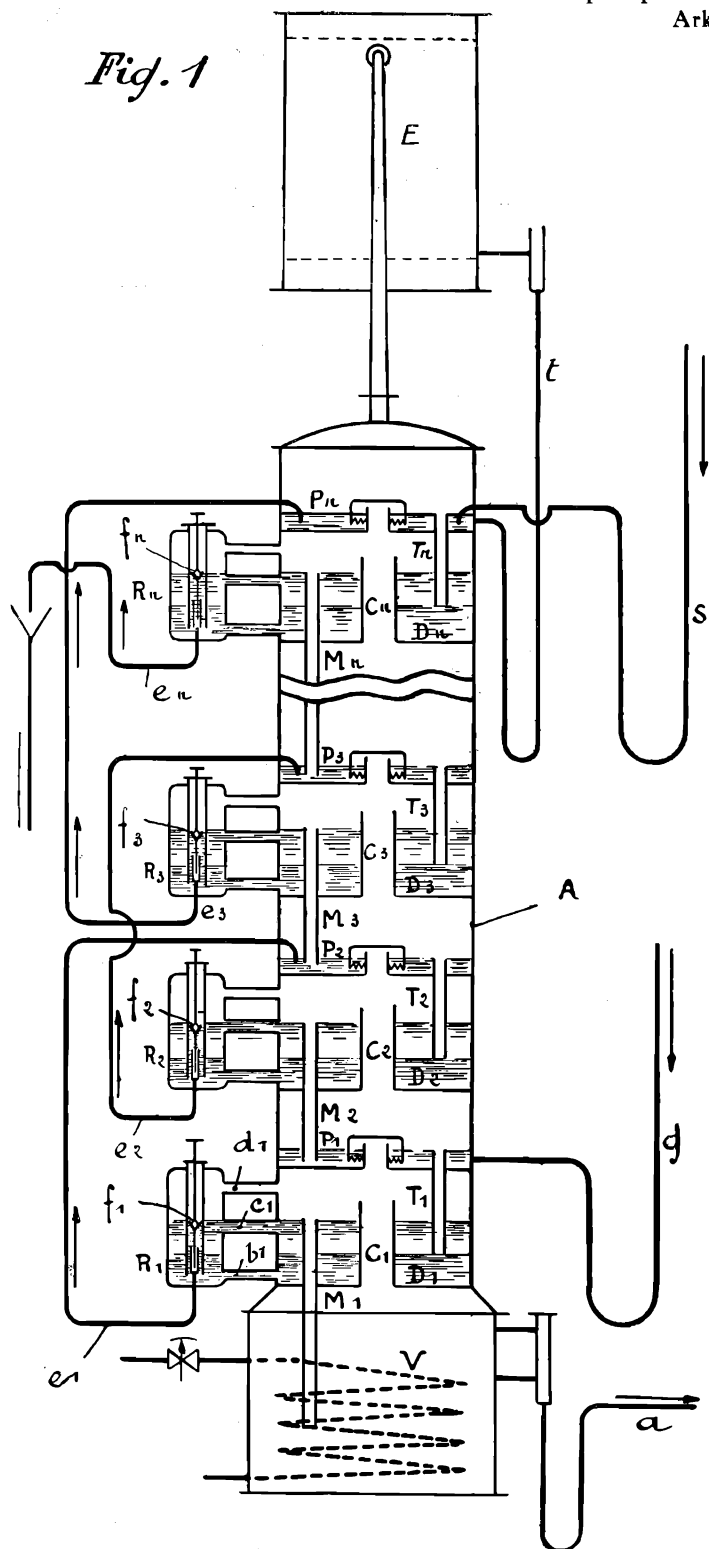


Fig. 2

