

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58111

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 23 d, 1

Zgłoszono: 21.IV.1967 (P 120 133)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 11 b

13/02

Opublikowano: 31.I.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Andrzej Grecki, mgr inż. Michał
Otowski, mgr inż. Stanisław WitkowskiWłaściciel patentu: Instytut Przemysłu Tłuszczowego, Warszawa (Pol-
ska)Sposób otrzymywania kwasów tłuszczowych z mydeł
porafinacyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania surowych kwasów tłuszczowych z mydeł porafinacyjnych, powstających w wyniku alkalicznej rafinacji olejów glicerynowych, czyli z tak zwanych soapstoków.

Przez surowe kwasy tłuszczowe rozumie się mieszaninę zawierającą różne rodzaje kwasów tłuszczowych spotykane w olejach glicerydowych. Mieszanina ta zawiera również niedużą ilość substancji ubocznych i zanieczyszczeń, takich jak glicerydy, substancje śluzowe, woda i nieorganiczne związki siarki, które można usunąć w dalszych procesach rafinacyjnych.

Według znanych sposobów kwasy tłuszczowe z mydeł porafinacyjnych otrzymuje się na drodze kwaśnej hydrolizy, przez traktowanie wodnego roztworu mydeł kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze i przy intensywnym mieszaniu, a następnie przez oddzielenie z mieszaniny poreakcyjnej powstających w wyniku hydrolizy kwasów tłuszczowych, tworzących fazę ciekłą nie mieszającą się z fazą wodną. Proces ten prowadzi się metodą periodyczną, w dużej objętości cieczy, pod ciśnieniem atmosferycznym, lub metodą ciągłą, w przepływającym strumieniu reagentów, pod ciśnieniem większym od atmosferycznego jedynie o niewielki opór przepływu przez elementy aparatury. W obu przypadkach stosuje się znaczny nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do ilości stechiometrycznej, wynikającej z bilansu hydrolizy. Obok

2

ogrzewania przeponowego i mieszania mechanicznego stosuje się często ogrzewanie i mieszanie substratów za pośrednictwem pary wodnej bezpośredniej. Rozdział faz ciekłych prowadzi się sposobem periodycznym, przez odstawanie, lub sposobem ciągłym, przez odwirowanie, wykorzystując różnicę ich gęstości.

Znane sposoby, w których stosuje się kwas siarkowy, wykazują wiele niedogodności. Najpoważniejszą z nich jest fakt niekorzystnego oddziaływania kwasu siarkowego na niektóre substancje towarzyszące mydlom porafinacyjnym, zwłaszcza na białkowe i żywiczne substancje śluzowe. Substancje te podlegają podczas procesu hydrolizy mydeł nieodwracalnym zmianom, powodującym niekorzystne ciemne zabarwienie otrzymywanych kwasów tłuszczowych, obniżające ich wartość techniczną i handlową. Usunięcie niepożądanego zabarwienia kwasów tłuszczowych wymaga złożonych zabiegów i wiąże się ze znacznymi stratami surowca. Sam kwas siarkowy jest kłopotliwy w stosowaniu ze względu na swoją agresywność, bardzo silne właściwości korozyjne i wydzielanie podczas procesu szkodliwych oparów. Manipulacja stężonym kwasem siarkowym, jako jednym z surowców, jest trudna i niebezpieczna, z uwagi na stosowane szklane opakowanie i brak odpowiednio wytrzymałych urządzeń do jego przesyłania.

Stwierdzono, że można uniknąć wielu niedogodności i uzyskiwać kwasy tłuszczowe o jasnej bar-

wie jeśli prowadzi się hydrolizę, traktując wodny roztwór mydeł porafinacyjnych dwutlenkiem siarki, korzystnie w postaci ciekłej. W przestrzeni reakcyjnej zachodzi wtedy szereg procesów, z których najważniejszymi są: absorpcja dwutlenku siarki w wodzie z powstawaniem kwasu siarkowego, zobojętnianie obecnego zazwyczaj w roztworze mydeł wolnego ługu sodowego, kwaśna hydroliza mydeł, prowadząca do otrzymywania kwasów tłuszczowych i soli kwasu siarkowego, oraz działanie dwutlenku siarki i kwasu siarkowego na substancje towarzyszące, a zwłaszcza na związki barwne znajdujące się w mieszaninie reakcyjnej.

Reakcja hydrolizy mydeł w powyższych warunkach przebiega całkowicie już przy niewielkim nadmiarze dwutlenku siarki w stosunku do ilości stechiometrycznej. Nie zachodzą przy tym szkodliwe oddziaływania na substancje towarzyszące. Nadmiar dwutlenku siarki powoduje odbarwianie zawartych w mieszaninie związków barwnych, dzięki czemu uzyskuje się surowe kwasy tłuszczowe o jasnym zabarwieniu. Operowanie dwutlenkiem siarki w postaci ciekłej umożliwia, dzięki wyeliminowaniu szeregu procesów dyfuzyjnych, prowadzenie hydrolizy z dużą szybkością i pozwala na zmniejszenie przestrzeni reakcyjnej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wodnego roztworu mydeł porafinacyjnych wprowadza się dwutlenek siarki, korzystnie w postaci ciekłej, i po upływie czasu potrzebnego do przebiegnięcia reakcji kwaśnej hydrolizy mydeł i reakcji dwutlenku siarki ze związkami barwnymi oddziela się uwolnione w wyniku hydrolizy kwasy tłuszczowe, które tworzą odrębną fazę ciekłą, od pozostałości zawartych w fazie wodnej.

Warunkiem prawidłowego przebiegu procesu jest bardzo intensywne mieszanie reagentów, między innymi w tym celu, aby wolny dwutlenek siarki mógł podzielać na rozproszone w przestrzeni reakcyjnej cząsteczki związków barwnych jeszcze przed przemianą na kwas siarkawy.

Proces może być prowadzony w szerokim zakresie temperatur, najbardziej jednak celowe jest stosowanie temperatur w zakresie 20—130°C, ponieważ przy temperaturach niższych następuje znaczne zmniejszenie szybkości przemian, a przy temperaturach wyższych konieczne jest, dla utrzymania ciekłego charakteru mieszaniny reakcyjnej, stosowanie stosunkowo wysokich ciśnień.

W przytoczonym wyżej zakresie temperatur 20—130°C wystarczające jest w ogólności stosowanie ciśnień w zakresie 0—40 atn.

Przy korzystnym stosowaniu dwutlenku siarki w postaci ciekłej, dla zapobiegnięciu jego przejściu w stan gazowy przed zakończeniem pożądaných przemian, proces prowadzi się zawsze pod zwiększonym ciśnieniem. Na przykład w przypadku prowadzenia procesu z zastosowaniem dwutlenku siarki w postaci ciekłej, w korzystnym zakresie temperatur 70—110°C, stosuje się ciśnienie w zakresie 4—25 atn, zależnie od temperatury i możliwości do osiągnięcia intensywności mieszania.

W mniej korzystnym przypadku wprowadzania dwutlenku siarki w postaci gazowej, proces można prowadzić również pod ciśnieniem atmosferycz-

nym, jeśli tylko temperatury procesu nie przekraczają temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej pod tym ciśnieniem, wynoszącej około 100°C. Zaleca się w tym przypadku stosowanie temperatur procesu w zakresie 80—100°C.

Niezbędna dla prawidłowego przebiegu procesu ilość stosowanego dwutlenku siarki wynosi, w przeliczeniu na kwas siarkawy, 100—130% ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości mydeł i ilości wolnego ługu w roztworze mydeł porafinacyjnych, zależnie od właściwości tego roztworu takich jak rodzaj i stężenie mydeł, zawartość wolnego ługu, rodzaj i zawartość substancji towarzyszących itp. Zazwyczaj jednak dobre efekty osiąga się już przy zastosowaniu dwutlenku siarki w ilości 100—110% w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Niezbędny czas trwania procesu wynosi, zależnie od stosowanych parametrów, a zwłaszcza zależnie od temperatury, od kilkudziesięciu sekund do kilkunastu minut, przy czym w przypadku wprowadzania dwutlenku siarki w postaci gazowej czas ten jest stosunkowo najdłuższy, ze względu na dominujący dyfuzyjny charakter przemian.

W celu zniwelowania przyrostu temperatury mieszaniny reakcyjnej, wynikającego z egzotermiczności przemian, przestrzeń reakcyjna może być w trakcie procesu chłodzona.

Po zakończeniu hydrolizy mydeł, a przed oddzieleniem utworzonych kwasów tłuszczowych, usuwa się z mieszaniny reakcyjnej ewentualny nadmiar dwutlenku siarki przez odpowiednie ogrzanie i/lub rozprężenie tej mieszaniny przy możliwie dużym rozwinięciu powierzchni. Następnie doprowadza się mieszaninę do temperatury optymalnej dla przyjętego sposobu separacji. Sposób ten może być w zasadzie dowolny, przy wykorzystaniu sił grawitacji lub siły odśrodkowej.

Proces można prowadzić zarówno sposobem periodycznym, jak i ciągłym.

Proces periodyczny prowadzi się w autoklawie ciśnieniowym, wyposażonym w elementy do wprowadzania i rozdzielania dwutlenku siarki, w elementy mieszające i w elementy do wymiany ciepła, lub w podobnie wyposażonym zbiorniku otwartym.

Proces ciągły można prowadzić na przykład w urządzeniu składającym się z mieszalnika strumieniowego, ciśnieniowego reaktora rurowego, elementu redukcyjnego, deaeratora, wymienników ciepła i separatora wirówkowego lub grawitacyjnego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się wysokogatunkowe kwasy tłuszczowe o jasnej barwie i małej ilości zanieczyszczeń. Proces może być całkowicie hermetyzowany. Manipulacja ciekłym dwutlenkiem siarki jest łatwa, gdyż może on być dostarczany w butlach stalowych i nie wykazuje silnych właściwości korozyjnych.

Przykład I. Roztwór wodny mydeł porafinacyjnych z neutralizacji alkalicznej oleju rzepakowego, zawierający około 7% mydeł sodowych wyższych kwasów alifatycznych, pewną ilość nadmiaru wodorotlenku sodowego i znaczną ilość słuzowych substancji towarzyszących, zwłaszcza białkowych i fosfatydowych, ogrzewa się do temperatury 90°C i przepuszcza się z prędkością 1000 kg/godzinę przez mieszalnik strumieniowy pracu-

jący na przeciwcisnienie 12 atn, w którym miesza się go z ciekłym dwutlenkiem siarki, doprowadzanym w ilości 14,4 kg/godzinę. Mieszaninę reakcyjną przeprowadza się następnie sposobem ciągłym przez przepływowy reaktor rurowy, w którym utrzymuje się ciśnienie 12 atn i temperaturę 95°C. W czasie przebywania mieszaniny w reaktorze, wynoszącym około 6 minut, zachodzi hydroliza mydeł. Mieszaninę poreakcyjną, zawierającą uwolnione kwasy tłuszczowe, przeprowadza się przez zawór redukcyjny, rozprężając ją do ciśnienia atmosferycznego i podaje na deaerator ociekowy, w którym następuje samoodparowanie nadmiaru dwutlenku siarki. Pozbawioną nadmiaru dwutlenku siarki i ochłodzoną do temperatury 80°C mieszaninę poreakcyjną kieruje się na separator wirówkowy typu talerzowego, w którym oddziela się surowe kwasy tłuszczowe, tworzące fazę oleistą, od odpadowej fazy wodnej, zawierającej głównie siarczyn sodowy, a także produkty otrzymane w wyniku przemian substancji towarzyszących mydlom.

Otrzymywane w powyższy sposób z wydajnością 68 kg/godzinę surowe kwasy tłuszczowe wykazują jasną barwę i mogą być stosowane do celów mydlarskich.

Wydzielony w deaeratorze dwutlenek siarki można pochłaniać w absorbentach zasadowych lub zawracać ponownie do procesu, na przykład absorbując go wstępnie w roztworze mydeł porafinacyjnych.

Przykład II. Roztwór wodny mydeł porafinacyjnych z neutralizacji alkalicznej oleju kokosowego, w ilości 2,5 tony, zawierający około 11% mydeł sodowych wyższych kwasów alifatycznych, pewną ilość wodorotlenku sodowego i niewielką ilość śluzowych substancji towarzyszących, ogrzewa się w zbiorniku otwartym, pionowym, z dnem stożkowym, do temperatury 80°C, a następnie rozpoczyna się wprowadzanie do tego roztworu gazowego

dwutlenku siarki. Dwutlenek siarki wprowadza się u dołu zbiornika przez belkotki posiadające sita ze stałej substancji mikroporowatej, na przykład z płyty filtracyjnej Schotta. Szybkość wprowadzania dwutlenku siarki utrzymuje się na poziomie około 160 kg/godzinę, umożliwiającą całkowitą jego absorpcję w roztworze mydeł. W czasie wprowadzania dwutlenku siarki utrzymuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej na poziomie 80°C i poddaje się ją intensywnemu mieszananiu. Po wprowadzeniu 40 kg dwutlenku siarki, w ciągu około 15 minut, następuje wyraźne zmniejszenie zdolności absorbowania go przez mieszaninę, uwiadczniające się jego przechodzeniem do przestrzeni gazowej ponad warstwę cieczy. Pojawienie się w tej przestrzeni silnego, charakterystycznego zapachu dwutlenku siarki jest sygnałem do zakończenia hydrolizy. Po zakończeniu dozowania dwutlenku siarki wyłącza się mieszadło i pozostawia mieszaninę poreakcyjną w zbiorniku na 45 minut do odstania, w czasie którego zachodzi rozdział faz ciekłych. Następnie spuszcza się ze zbiornika, przez króciec denny, fazę wodną, stanowiącą substancję odpadową, i kolejno fazę oleistą, zawierającą kwasy tłuszczowe. Po przemyciu fazy oleistej gorącą wodą i ponownym odstaniu i rozdzieleniu faz, otrzymuje się 260 kg surowych kwasów tłuszczowych o bardzo jasnej barwie i słabym zapachu, nadających się do różnych zastosowań technicznych. Otrzymane kwasy zawierają poniżej 1% zanieczyszczeń.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasów tłuszczowych z mydeł porafinacyjnych na drodze kwaśnej hydrolizy, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się traktując wodny roztwór mydeł porafinacyjnych dwutlenkiem siarki, korzystnie w postaci ciekłej, w temperaturze 20—130°C i pod ciśnieniem 0—40 atn.