

Warszawa, 14 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24597.

Kl. 23 b, 1/05.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H.
(Berlin, Niemcy).

Sposób odzyskiwania rozpuszczalników użytych do ekstrakcji.

Zgłoszono 23 sierpnia 1934 r.

Udzielono 27 lutego 1937 r.

Pierwszeństwo: 26 sierpnia 1933 r. (Niemcy).

Przy rozdzielaniu mieszanin związków organicznych na poszczególne składniki za pomocą rozpuszczalników selektywnych zaczęto ostatnio stosować zamiast jednego rozpuszczalnika mieszaninę rozpuszczalników; które są całkowicie lub częściowo rozpuszczalne jedne w drugich i z których przynajmniej jeden działa selekcyjnie. Przy odzyskiwaniu takiej mieszaniny rozpuszczalników albo jej składników z otrzymywanych przy tym roztworów napotyka się często trudności uwarunkowane właściwościami poszczególnych składników mieszaniny rozpuszczalników, np. punktem wrzenia, rozpuszczalnością w wodzie.

Zwłaszcza duże znaczenie posiada to zagadnienie przy rafinowaniu węglowodorów za pomocą ciekłego dwutlenku siarki. W celu polepszenia wyniku rafinowania do-

daje się do tego rozpuszczalnika rozpuszczalników pomocniczych, np. benzenu albo jego homologów, chloroformu, eteru, siarczku węgla albo ich mieszaniny. Przy usuwaniu z roztworów ekstrakcyjnych lub rafinacyjnych mieszaniny rozpuszczalników lub jej składników bardzo ważne jest odzyskiwanie tych rozpuszczalników bez strat, jak również unikanie zbyt wysokich temperatur odparowywania mogących szkodliwie oddziaływać na materiał przerabiany. Jednak dotychczasowe sposoby nie dawały wyników zadowalających pod tym względem.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób, który pokonywa te trudności.

Wynalazek polega na tym, że za pomocą jednego ze składników mieszaniny rozpuszczalników wypędza się z produktów

ekstrakcji składniki pozostałe, przy czym jest rzeczą zupełnie obojętną, który ze składników mieszaniny rozpuszczalników jest stosowany do tego celu, czy składnik najniżej wrzący, najwyżej wrzący, czy też składnik o pośrednim punkcie wrzenia. Na przykład, przy rafinowaniu węglowodorów za pomocą mieszaniny dwutlenku siarki i rozpuszczalnika pomocniczego można do wypędzania użyć zarówno dwutlenku siarki, jak i rozpuszczalnika pomocniczego, a jeśli rozpuszczalnik ten jest mieszaniną, to jednego ze składników tej mieszaniny. Przy przedmuchiwaniu jednym składnikiem mieszaniny rozpuszczalników pozostałe składniki zostają usunięte całkowicie, natomiast w produkcie pozostaje pewna ilość rozpuszczalnika użytego do przedmuchiwania. Wskutek tego też do przedmuchiwania celowym jest wybór takiego składnika, którego pozostałość można usunąć z produktów środkami prostymi i przy małym nakładzie pracy, albo też takiego, który może pozostać w produktach nie wpływając ujemnie na dobroć wytworzonych produktów i na ekonomiczność sposobu.

Najniżej wrzący składnik mieszaniny rozpuszczalników stosuje się na ogół wtedy, gdy łatwo można usunąć jego resztki przez proste odparowywanie w wyższej temperaturze albo przez zastosowanie próżni. Wyżej wrzące składniki mieszaniny rozpuszczalników, np. benzen, stosuje się do przedmuchiwania wtedy, gdy posiadają one szczególnie korzystne właściwości w stosunku do innych tanich środków przedmuchujących, powszechnie w technice destylacyjnej stosowanych, np. do pary wodnej. Wybór składników mieszaniny rozpuszczalników zależy w każdym poszczególnym przypadku od wysokości kosztów pary i prądu. Jeśli do przedmuchiwania stosuje się benzen, to wzrasta zużycie pary, ponieważ odzyskiwanie benzenu skutecznia się najlepiej przez przedmuchiwanie

parą wodną. Jeżeli natomiast przedmuchuje się dwutlenkiem siarki, to resztki SO_2 muszą być usuwane z produktów ekstrakcji za pomocą pomp próżniowych. Zatem w tym przypadku wzrośnie zużycie prądu, a zużycie pary będzie mniejsze.

Przedmuchiwanie jednym ze składników mieszaniny rozpuszczalników można skutecznie pod ciśnieniem rozmaitym, zależnym od tego, czy poszczególne składniki mieszaniny rozpuszczalników mają być skroplone za pomocą wody chłodzącej razem, czy oddzielnie. W pierwszym przypadku, to jest przy skraplaniu jednocześnie, wybiera się tak wysokie ciśnienie, aby nawet najłatwiej wrzący składnik mógł być skroplony za pomocą wody chłodzącej; przy odzyskiwaniu oddzielnym poszczególnych składników mieszaniny rozpuszczalników w celu ułatwienia rektyfikacji stosuje się ciśnienia mniejsze.

Przedmuchiwanie najniżej wrzącym składnikiem mieszaniny rozpuszczalników, np. dwutlenkiem siarki, skutecznia się w ten sposób, że wdmuchuje się go w stanie pary do wyparnika przedmuchowego. Przy wypędzaniu niżej wrzących składników rozpuszczalnika za pomocą wyżej wrzących składników, podczas odparowywania lżejszych składników, nagromadzają się w wyparnikach wyżej wrzące składniki, które odpędza się dopiero wtedy, gdy niżej wrzące składniki znajdują się w roztworach w ilościach bardzo małych. Jeżeli roztwory zawierają niedostateczną ilość wyżej wrzących składników, to w odpowiednim wyparniku można dodać jeszcze pewne ilości tego składnika.

Ponieważ ilość wyżej albo niżej wrzących składników mieszaniny rozpuszczalników użytych do przedmuchiwania jest zależna od ilości składników mieszaniny rozpuszczalników zawartych jeszcze w ekstraktach, zwłaszcza przy ekstrahowaniu za pomocą dużych ilości rozpuszczalnika, to celowe jest umieszczenie przed wypar-

nikiem przedmuchowym wyparników zwykłych. Podczas ogrzewania w tych wyparnikach ulatnia się większa część składników mieszaniny rozpuszczalników, wskutek czego przez wielostopniowe odparowywanie z ewentualnym podgrzewaniem par odlotowych uzyskuje się oszczędność na ciepło w porównaniu z jednostopniowym odparowaniem w wyparniku przedmuchowym.

Przy użyciu wyparnika dwustopniowego, np. wyparnika, znajdującego się pod ciśnieniem panującym w skraplaczu, ciepło parowania lub skraplania może być wykorzystane w ten sposób, że pary z wyparnika drugiego stopnia, zawierające wyżej wrzące składniki, a więc skraplające się w stosunkowo wyższej temperaturze, zostają poprowadzone przez grzejnik wyparnika pierwszego stopnia, w którym wyparowuje niżej wrzący rozpuszczalnik. Przy tym sposobie oba stopnie pracują przy praktycznie jednakowym ciśnieniu.

Poszczególne składniki mieszaniny rozpuszczalników stosowane do przedmuchiwania, niezależnie od tego, czy są to niżej, czy wyżej wrzące składniki, wytwarza się najlepiej przez częściowe skraplanie za pomocą deflegmatorów par ulatniających się z poszczególnych wyparników. Dotychczas stosowano sposób odzyskiwania poszczególnych składników przez rektyfikację ciekłej mieszaniny rozpuszczalników, ale do tego celu są potrzebne jednak znaczne ilości ciepła, ponieważ ciecz musi być ponownie zamieniona w parę w kolumnie rektyfikacyjnej.

Wraz z rafinowanymi węglowodorami w większości przypadków wprowadza się do urządzenia wodę, która nagromadza się następnie w rozpuszczalniku krążącym w urządzeniu, wobec czego należy nagromadzoną wodę usuwać w pewnym miejscu urządzenia. Takie odwodnienie mieszaniny rozpuszczalników można korzystnie połączyć z kilkustopniowym wyparowywaniem

rozpuszczalnika. Woda wychodzi przeważnie razem z tą częścią rozpuszczalnika, której punkt wrzenia jest najbardziej zbliżony do punktu wrzenia wody. Pary rozpuszczalnika zawierające największą ilość pary wodnej wprowadza się celowo do kolumny rektyfikacyjnej, której deflegmator chłodzony wodą albo mieszaniną oziębiającą pozwala na wydzielenie czystej wody albo przynajmniej mieszaniny wzbogaconej w wodę. W niektórych przypadkach wystarcza odwodnienie tylko części rozpuszczalnika przez przeprowadzenie częściowego strumienia rozpuszczalnika przez urządzenie rektyfikacyjne; odwodnioną masę rozpuszczalnika łączy się bowiem ponownie z resztą rozpuszczalnika, wskutek czego w całości rozpuszczalnika uzyskuje się średnią zawartość wody, bez wątpienia większą od zawartości, którą otrzymałoby się po odwodnieniu całej ilości rozpuszczalnika. Jednak uzyskany w powyższy sposób nieznaczny stopień wilgotności zapewnia unikanie korozji wewnątrz urządzenia.

Jeżeli niektóre składniki mieszaniny rozpuszczalników są nierozpuszczalne w wodzie, to zbędne jest oddzielanie ich od wody przez rektyfikację, ponieważ oddzielają się one od wody same przez osadzanie się.

Poniżej opisane są dwa przykłady ekstrakcji mieszanin cieczy za pomocą mieszaniny rozpuszczalników. W przykładach tych odzyskuje się mieszaninę rozpuszczalników przez przedmuchiwanie za pomocą jednego z jej składników, a mianowicie w pierwszym przykładzie stosuje się do przedmuchiwania rozpuszczalnik niżej wrzący, a w drugim przykładzie rozpuszczalnik wyżej wrzący. Rafinowaną mieszaniną jest tutaj destylat ropy, a środkiem ekstrahującym — mieszanina benzenu z dwutlenkiem siarki.

Przykład I (fig. 1). Materiał przerabiany, np. destylat ropowy, ogrzany lub oziębiony do odpowiedniej temperatury prze-

róbki, wprowadza się z dołu za pomocą pompy 1 do mieszalnika wieżowego 2, do którego wprowadza się również z góry mieszaninę rozpuszczalników za pomocą pompy 3 po uprzednim oziębieniu w oziębiaczu 4 albo ogrzaniu do wymaganej temperatury w podgrzewaczu 5. Z tych obydwóch cieczy prowadzonych w przeciwnym kierunku wydziela się w sposób ciągły w górnej części mieszalnika wieżowego stosunkowo lekki roztwór rafinatu, a w dolnej części — cięższy roztwór ekstraktu. Roztwór rafinatu spływający z górnej części mieszalnika 2 przechodzi przez wymiennik ciepła 6 i grzejnik 7 do pierwszego wyparnika 8, w którym pod ciśnieniem panującym w skraplaczu odprowadza się większą część mieszaniny rozpuszczalników. Pary rozpuszczalnika skraplają się w skraplaczu 9 i spływają do zbiornika 10. Pozostały roztwór przechodzi z wyparnika 8 przez grzejnik 11 do wyparnika przedmuchowego 12. W wyparniku tym roztwór rafinatu ścieka po wbudowanych wkładkach, np. po półkach z dzwonami albo pierścieniami Raschig'a, w przeciwnym kierunku zaś przedmuchiwany jest czysty dwutlenek siarki w stanie gazowym. Ciśnienie w tym wyparniku może być np. równe atmosferycznemu. Przez przedmuchywanie dwutlenkiem siarki z roztworu rafinatu usuwa się całkowicie benzen. Po dalszym podgrzaniu roztworu w grzejniku 14 dostaje się on do wyparnika 13, w którym przez zastosowanie próżni odciąga się pozostające jeszcze w rafinacie ślady SO_2 . Gotowy już rafinat odciąga się z wyparnika za pomocą pompy 15 i wyprowadza z urządzenia przez wymiennik ciepła 6 do zbiornika.

Z dolnej części mieszalnika 2 spływa roztwór ekstraktów i przechodzi przez wymiennik ciepła 16 i grzejnik 17 do wyparnika 18. Grzejnik 17 jest ogrzewany parami odlotowymi z wyparnika 19, wobec czego w wyparniku 18 panuje stosunkowo

niska temperatura; natomiast wyparnik 19 posiada grzejnik 20 ogrzewany z zewnątrz za pomocą obcego czynnika grzejnego, np. pary wodnej.

W wyparniku 18 usuwa się z roztworu ekstraktów tylko łatwo wrzący dwutlenek siarki. Część benzenu, ewentualnie parującą razem z SO_2 , zatrzymuje się przez skroplenie za pomocą czystego SO_2 pobieranego ze zbiornika 27. W wyparniku 19 odprowadza się przeważnie benzen, który ulega skropleniu w ogrzewaczu 17 wyparnika 18. Z wyparnika 19 roztwór ekstraktów płynie przez grzejnik 21 do wyparnika przedmuchowego 22, a stąd przez grzejnik 24 do wyparnika próżniowego 23. W tych dwóch wyparnikach usuwa się benzen albo SO_2 w taki sam sposób, jak w wyparnikach 12 i 13. Ekstrakt uwolniony od rozpuszczalników usuwa się z urządzenia przez wymiennik ciepła 16 za pomocą pompy 25 do zbiornika.

Dwutlenek siarki wypędzony z wyparnika 18 jest używany częściowo do przedmuchiwania benzenu w wyparnikach 12 i 22, a częściowo zostaje skroplony w skraplaczu 26, z którego płynie już do zbiornika 27.

W wyparniku 19 wraz z większą częścią wyżej wrzących składników mieszaniny rozpuszczalników ulega wypędzeniu również woda wprowadzona do urządzenia razem z przerabianym destylatem. W celu usunięcia wody częściowy strumień par wychodzących z wyparnika 19 prowadzi się przez kolumnę 28, w której przez częściowe skraplanie za pomocą deflegmacji czystym SO_2 zatrzymuje się wodę wraz z benzenem. W dolnej części tej kolumny uwalnia się mieszaninę benzenu i wody od skroplonego jednocześnie dwutlenku siarki; mieszanina spływa do rozdzielacza 29 i w nim się rozdziela. Benzen odprowadza się do zbiornika 10, wodę zaś usuwa się z urządzenia.

Wyparniki przedmuchowe 12 i 22 pra-

cuja pod ciśnieniem atmosferycznym, a pary ich oziębia się w chłodnicy 30; osadzającą się ciecz zbiera się w rozdzielaczu 31 i za pomocą pompy 32 przetłacza do zbiornika 10. Pary nieskroplone w chłodnicy 30 zagęszcza się za pomocą sprężarki 33 i skrapla w skraplaczu 9, skąd skropliny spływają do zbiornika 10.

Pary wychodzące z wyparnika 13 i 23 zagęszcza się za pomocą pompy próżniowej 34 do ciśnienia atmosferycznego i tłoczy za pomocą sprężarki 33 do skraplacza 9, skąd skropliny spływają do zbiornika 10.

Przykład II (fig. 2). Przeróbka destylatu w mieszalniku wieżowym odbywa się tak samo, jak w przykładzie I, wobec czego niżej podany jest tylko inny sposób odzyskiwania mieszaniny rozpuszczalników.

Roztwór rafinatu idący z mieszalnika przepływa przez wymiennik ciepła 35 i grzejnik 36 do wyparnika 37, w którym wypędzona zostaje przeważna część mieszaniny rozpuszczalników. Z wyparnika 37 przerabiany destylat przechodzi przez grzejnik 41 do wyparnika 40. Grzejnik ten jest połączony ze swym wyparnikiem w ten sposób, że zachodzi w nich obieg termosyfonowy. Benzen zawarty w roztworze rafinatu wystarcza zwykle do całkowitego wypędzenia łatwo wrzącego SO_2 . W przeciwnym razie wprowadza się do grzejnika 41 benzen otrzymywany w innym miejscu urządzenia. W sąsiadującym wyparniku 42, do którego górnej części przechodzi roztwór rafinatu po opuszczeniu wyparnika 40, wydmuchuje się za pomocą pary wodnej resztki benzenu pozostałe w roztworze. Pompa 43 ssie gotowy rafinat z wyparnika 42 i przetłacza go przez wymiennik ciepła 35 do nie uwidoczionych na rysunku zbiorników. Spadek ciśnienia między wyparnikami 40 i 42 dobiera się w ten sposób, aby ciecz mogła przejść do wyparnika 42 bez pomocy pompy.

Roztwór ekstraktów płynący z mieszalnika przechodzi przez wymiennik ciepła

44 i grzejnik 45 do wyparnika 46. Grzejnik 45 jest ogrzewany parami odlotowymi z wyparnika 47, wobec czego w wyparniku 46 panuje stosunkowo niska temperatura. Wskutek tego też wypędzane są przeważnie pary SO_2 łączące się z parami odlotowymi z wyparnika rafinatu 37 i razem z nimi skraplane w skraplaczu 38. Skropliny przechodzą do zbiornika 39. Wyparnik 47 posiada grzejnik 48 ogrzewany parą, która ogrzewa roztwór ekstraktów do stosunkowo wysokich temperatur, wobec czego wypędzane są znaczne ilości benzenu skraplające się, jak już wspomniano, w grzejniku 45. Skropliny z grzejnika 45 płyną do zbiornika 39.

Po wyjściu z wyparnika 47 roztwór ekstraktów przechodzi przez grzejnik 50 do wyparnika 49 oraz do wyparnika 51, w których roztwór ten zostaje uwolniony od SO_2 i benzenu w taki sam sposób, jak roztwór rafinatu w odpowiednich wyparnikach 40 i 42. Pompa 52 przetłacza ekstrakt uwolniony od rozpuszczalników przez wymiennik ciepła 44 do zbiorników.

W wyparniku 47 wypędza się razem z parami rozpuszczalnika duże ilości wody, które dostają się do urządzenia razem z destylatem. Częściowy strumień par wypędzonych z wyparnika przechodzi do kolumny rektyfikacyjnej 53, w której zatrzymuje się wodę i benzen za pomocą deflegmatora 54 oziębianego wodą albo ewentualnie chłodzonego do niższej temperatury.

W dolnej części kolumny rektyfikacyjnej wypędza się SO_2 z wody i benzenu, wobec czego we włączonym dalej rozdzielaczu 55 oddziela się od siebie wodę i benzen.

Woda zostaje usunięta z urządzenia, benzen zaś przechodzi do grzejnika 50 w celu wzmocnienia działania przedmuchiwania SO_2 zawartego w ekstrakcie, zwłaszcza wtedy, gdy zawarty w roztworze ekstraktów benzen nie wystarcza do tego celu.

Pary z wyparników 40 i 49 wypędzane pod ciśnieniem mniej więcej atmosferycznym przechodzą przez oziębioną wodą chłodnicę 56, w której skrapla się przeważna ilość benzenu. Benzen wydziela się w rozdzielaczu 57 i za pomocą pompy 58 jest przeprowadzany do zbiornika 39. Pary nieskroplone zagęszcza się za pomocą sprężarki 59 i przetłacza w stanie pary do skraplacza 38, w którym ulegają skropleniu, a skropliny spływają do zbiornika 39.

Pary benzenu i wody wypędzone z wyparników przedmuchowych 42 i 51 przechodzą przez chłodzoną wodą chłodnicę 60, w której ulegają zupełnemu skropleniu. W rozdzielaczu 61 włączonym za chłodnicą benzen oddziela się od wody. Woda zostaje usunięta z urządzenia, benzen zaś zostaje przeprowadzony do rozdzielacza 57, skąd pompa 58 przetłacza go do zbiornika 39.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odzyskiwania rozpuszczalników użytych do ekstrakcji np. mieszanin węglowodorów, znamienny tym, że z roztworów rafinatów i ekstraktu otrzymanych przy ekstrakcji materiałów przerabianych wypędza się jeden składnik rozpuszczalnika za pomocą drugiego składnika rozpuszczalnika znajdującego się w stanie gazowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wyżej wrzące składniki rozpuszczalnika, np. benzen, wydymuje się niżej wrzącym składnikiem rozpuszczalnika, np. dwutlenkiem siarki.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wyżej wrzące składniki rozpuszczalnika, np. benzen, nagromadza się początkowo, a następnie przez ich wyparowywanie wypędza się niżej wrzące składniki rozpuszczalnika, np. SO_2 .

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tym, że poszczególne składniki mieszaniny rozpuszczalników wychodzące z wyparników w stanie gazowym i stosowane do przedmuchiwania odzyskuje się przez częściowe skraplanie za pomocą deflegmatorów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że resztkę środka przedmuchującego pozostającą w rafinacie i ekstrakcie po przedmuchiwaniu wypędza się przez ogrzewanie, przez zastosowanie próżni albo przez jedno i drugie, albo też za pomocą środka przedmuchującego nie stosowanego przy rafinowaniu.

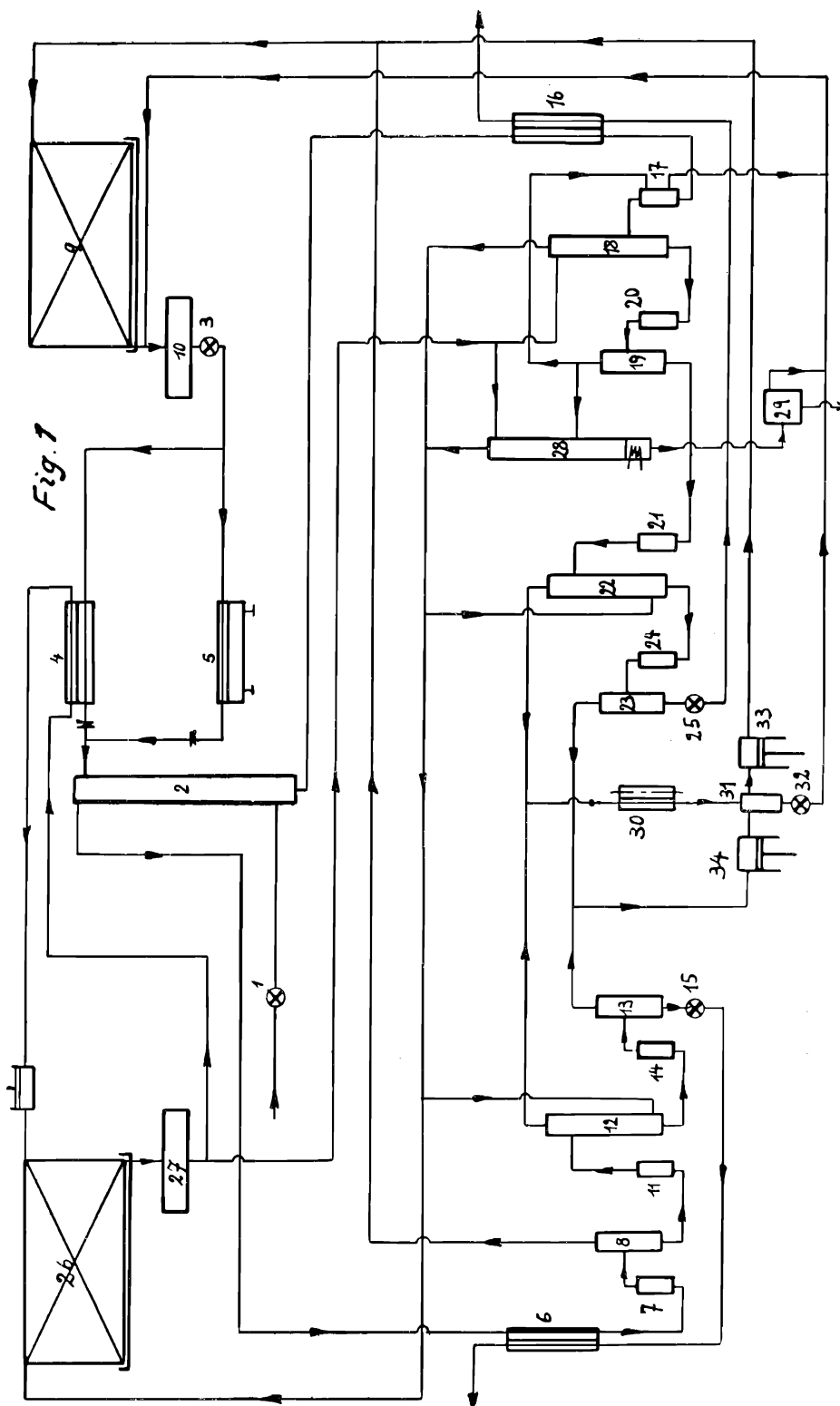
6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do rafinatu i ekstraktu po dokonanej ekstrakcji dodaje się wyżej wrzących składników mieszaniny rozpuszczalników w odpowiednim wyparniku przedmuchowym.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że rafinat i ekstrakt zagęszcza się początkowo w zwykłym wyparniku, a następnie przeprowadza się do wyparnika przedmuchowego.

8. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że pary wychodzące z wyparnika i składające się przeważnie z wyżej wrzących składników mieszaniny rozpuszczalników zużytkowuje się do ogrzewania w ogrzewaczu poprzedzającym wyparnik.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że wodę wprowadzoną do urządzenia razem z rafinowanym produktem usuwa się z par mieszaniny rozpuszczalników wychodzących z wyparników, najlepiej z częściowego strumienia tych par, przez skroplenie ich w kolumnie rektyfikacyjnej.

Edeleanu
Gesellschaft m. b. H.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.



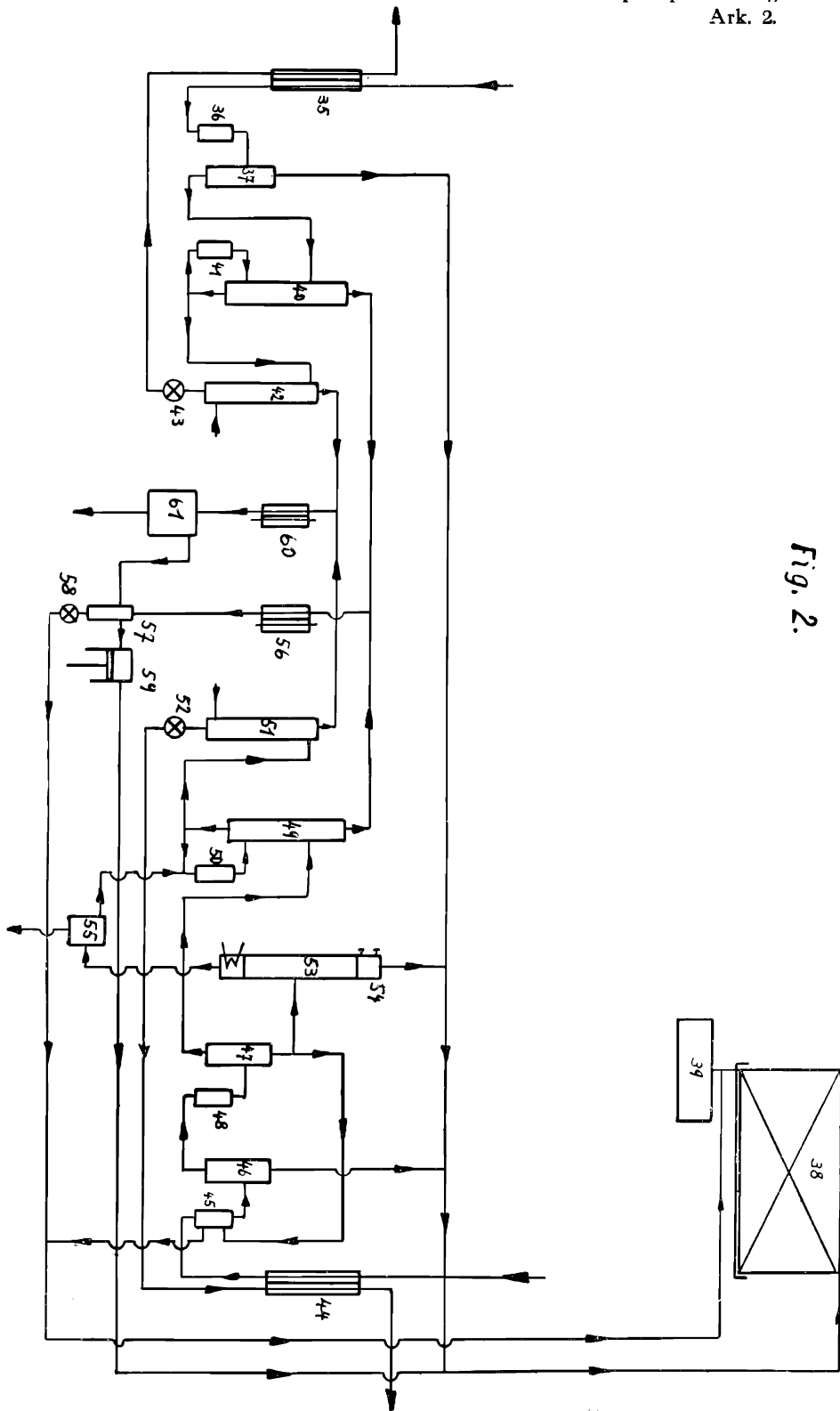


Fig. 2.