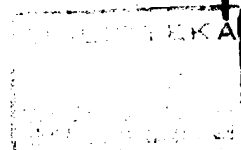


URZĄD PATENTOWY



607c 99/12



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22583.

Kl. 12 q, 6/01.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.
(Dortmund, Niemcy).

Sposób oddzielania łatworozpuszczalnych w wodzie kwasów aminowych od siarczanu amonowego.

Zgłoszono 23 stycznia 1935 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 18 maja 1934 r. dla zastrz. 1; 10 października 1934 r. dla zastrz. 2—6 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oddzielania łatworozpuszczalnych w wodzie kwasów aminowych od siarczanu amonowego.

Znane jest otrzymywanie kwasów aminowych przez zmydlanie ich aminonitrylów. Do zmydlania stosowano dotychczas przeważnie wodorotlenek barowy. W zastosowaniu do celów laboratoryjnych jest to sposób prosty i pewny, jednak zastosowaniu go w przemyśle stoi na przeszkodzie wysoka cena wodorotlenku barowego i zbyt wielkie ilości bezwartościowego siarczanu barowego, otrzymywanego jako produkt uboczny. Zmydlanie kwasem siar-

kowym i usuwanie tego kwasu przez traktowanie zmydlonej mieszaniny wapnem nie jest łatwe i wyniki korzystne otrzymuje się tylko wówczas, gdy przerabia się bardzo stężone roztwory aminonitrylów, do których należy dodać co najmniej taką ilość kwasu siarkowego, jaka jest potrzebna do wytworzenia mieszaniny, składającej się z kwasu aminowego i dwusiarczanu amonowego. Ponadto przy zmydlaniu roztworu aminonitrylu, zadanego kwasem siarkowym, należy baczyć, aby nie cała mieszanina lub większa jej część została ogrzana odrazu, w przeciwnym bowiem razie zmydlanie zaczyna się burzliwie i wy-

buchowo. Najkorzystniejszy sposób pracy polega na powolnem przepuszczaniu cieczy, zadanej kwasem siarkowym, przez odpowiednio ogrzaną aparaturę przepływową np. przez węzownicę lub przyrząd podobny.

W tych warunkach zmydlanie zapomocą kwasu siarkowego i usuwanie siarczanu przez strącenie kwasu wapnem nie następuje żadnych trudności. Koszty są niskie, wytwarzający się gips stanowi jednak zawsze uciążliwy produkt odpadkowy.

Wykryto obecnie, że można znacznie zmniejszyć ilość wapna, potrzebną do strącenia kwasu siarkowego, jeżeli po ukończeniu opisanego powyżej zmydlania zapomocą kwasu siarkowego roztwór zadaje się taką ilością amonjaku w postaci gazu lub roztworu wodnego, aby dwusiarczan aminowy i dwusiarczan amonowy został przekształcony na wolny kwas aminowy i siarczan amonowy. W odpowiednich warunkach stężenia część siarczanu amonowego wydziela się w postaci stałej. Sól tę odsącza się i do przesączu, ewentualnie z zastosowaniem ochładzania, wprowadza się dalej amonjak gazowy dopóty, aż ciecz pochłonie go w ilości 25%. Otrzymuje się drugą porcję siarczanu amonowego w ilości bardzo znacznej, którą również się odsącza. Wówczas ilość jeszcze obecnego w przesączu siarczanu amonowego wynosi tylko 10% ilości pierwotnej i można ją usunąć w jakikolwiek sposób odpowiedni, jak np. przez strącenie wodorotlenkiem barowym, wapniowym lub materiałem podobnym i odsączenie nierozpuszczalnego siarczanu.

Wykryto również, że można całkowicie pominąć stosowanie wapna do usuwania resztek siarczanu, jeżeli opisany powyżej sposób zmieni się następująco:

Roztwór wodny, zawierający kwas aminowy, jak np. glicynę, i siarczan amonowy, nasycy się amonjakiem gazowym. Wydzielający się przytem siarczan amonowy oddziela się i przesącz, uboższy obecnie w

siarczan amonowy, po odpędzeniu zeń amonjaku, zadaje się nową ilością roztworu, zawierającego wspomniany powyżej kwas aminowy i siarczan amonowy, przyczem zależnie od warunków pracy, ciecz doprowadza się zpowrotem do pierwotnej objętości przez zagęszczenie jej lub przez rozcieńczenie wodą. W ten sposób otrzymuje się roztwór, nienasycony siarczanem amonowym, przesycony jednak kwasem aminowym, z którego to roztworu wydziela się tylko część czystego kwasu aminowego. Kwas aminowy odsącza się i przesącz nasycy ponownie amonjakiem, następnie odsącza się siarczan amonowy, odpędza z przesączu amonjak, dodaje nowe ilości mieszaniny kwasu aminowego i siarczanu amonowego w postaci stałej lub w postaci roztworu i otrzymaną ciecz doprowadza zpowrotem, jak podano powyżej, do pierwotnej objętości, przyczem wydziela się kwas aminowy w postaci stałej, który się odsącza, a przez ponowne nasycenie przesączu amonjakiem wydziela dalsze ilości siarczanu amonowego i t. d.

W ten sposób całą ilość kwasu siarkowego udaje się wydzielić bezpośrednio jako cenny siarczan amonowy, stosując tylko amonjak, który okresowo odpędza się i stosuje do strącania siarczanu amonowego w następnej porcji cieczy; amonjak więc jest utrzymywany w obiegu kołowym, unika się całkowicie stosowania wapna oraz tworzenia się gipsu i otrzymuje się wolny kwas aminowy bez jakiegokolwiek bądź zabiegu dodatkowego.

W opisanym powyżej sposobie stosuje się, jako materiał wyjściowy, wodny roztwór wolnego kwasu aminowego i siarczanu amonowego. Przy zmydlaniu aminonitrylów zapomocą kwasu siarkowego otrzymuje się jednak roztwór, w którym kwas aminowy i amon znajdują się w postaci ich dwusiarczanów. Można by wprowadzić te dwusiarczany przeprowadzić, zobojętniając amonjakiem, w wolny kwas aminowy i siar-

czan amonowy i roztwór, otrzymany w ten sposób, poddać naprzemian traktowaniu, opisanemu w poprzednim ustępie.

Wykryto jednak ponadto, że sposób niniejszy można znacznie uprościć, jeżeli stosuje się jako materiał wyjściowy roztwór zasadniczy, który zawiera wolny kwas aminowy i do którego nowe ilości kwasu aminowego i siarczanu amonowego wprowadza się, dodając do niego roztworu dwusiarczanu kwasu aminowego i dwusiarczanu amonowego, otrzymanego bezpośrednio przy zmydłaniu amino-nitrylu kwasem siarkowym, i jednocześnie lub zaraz potem nasycając mieszaninę amonjakiem. Otrzymuje się w ten sposób roztwór wolnego kwasu aminowego i siarczanu amonowego; z roztworu tego, wskutek obecności znacznych ilości wolnego amonjaku, wydziela się większa część siarczanu amonowego, który można oddzielić.

Do wyjaśnienia sposobu według wynalazku niniejszego służą następujące przykłady jego wykonania.

Przykład I. 500 g glicyny i 500 g siarczanu amonowego rozpuszcza się, mieszając, w temperaturze pokojowej w 1300 cm³ wody, poczem roztwór, ochładzając do 10°C, nasycza się amonjakiem gazowym. Zostaje pochłoniętych mniej więcej 400 g NH₃, przyczem wydziela się siarczan amonowy, który po dwukrotnym przemyciu (za każdym razem zapomocą 100 cm³ nasyconego roztworu siarczanu amonowego w celu usunięcia obecnego w nim ługu macierzystego) jest praktycznie wolny od glicyny. Otrzymuje się go w ilości 430 g.

Po połączeniu wód, użytych do przemycania, z ługiem macierzystym, uboższym już w siarczan amonowy, odpędza się z tego roztworu przez ogrzewanie amonjak, który ewentualnie doprowadza się do drugiej porcji takiegoż roztworu w celu strącenia siarczanu. Następnie do roztworu wprowadza się 250 g glicyny i 250 g siarczanu amonowego i doprowadza ciecz do

pierwotnej objętości, dodając ewentualnie wody. Po krótkim wymieszaniu i ochłodzeniu cieczy do temperatury mniej więcej 20°C odsacza się wydzieloną glicynę, przeemywa dwukrotnie nieznacznymi ilościami nasyconego roztworu glicyny i następnie suszy. Otrzymuje się 450 g glicyny o zawartości mniej więcej 99,4 — 100% czystej substancji.

Ług macierzysty, połączony z wodą, użytą do przemycania glicyny, nasycza się, ochładzając, ponownie amonjakiem, przyczem otrzymuje się następne 280 g siarczanu amonowego (suchego) o zawartości 99,5 — 100% czystego (NH₄)₂SO₄.

Po odpędzeniu amonjaku z przesączu i dodaniu 250 g glicyny i 250 g siarczanu amonowego otrzymuje się 260 g glicyny w stanie stałym.

W ten sposób, osadzając naprzemian siarczan amonowy przez nasycanie cieczy amonjakiem i wydzielając glicynę przez dodanie nowych ilości mieszaniny: glicyna-siarczan amonowy, można czynności te powtarzać dowolną ilość razy.

Do przemycania każdej z wydzielonych substancji stosuje się kolejno kilka porcyj wody przemycającej, z których wody, użytej najpierw, dodaje się zpowrotem do odpowiedniego roztworu zasadniczego, ponieważ praktycznie stanowi ona nasycony roztwór glicyny względnie siarczanu amonowego. Do przemycania ostatecznego każdej z obu substancji stosuje się małą ilość wody.

Zabieg ten zapewnia usunięcie najdrobniejszych śladów zanieczyszczeń oraz roztworu macierzystego, przyczem ciecz przemycająca zachowuje stale swą zdolność przemycania, gdyż wzbogaciwszy się nawet najbardziej w substancje przy obróbce nowego ładunku, powraca do procesu.

Ewentualne różnice objętości wyrównywa się przez dodanie wody czystej lub użytej już do przemycania, co uskutecznia się najkorzystniej przed wprowadze-

niem amonjaku lub po dodaniu mieszaniny: kwas aminowy — siarczan amonowy. Zamiast stosowania kwasu aminowego i siarczanu amonowego w stanie stałym można rozumie się użyć również wodnego roztworu tych ciał; w tym przypadku należy usunąć przez odparowanie wodę, wprowadzoną wraz z roztworem.

Zaleca się wyzyskanie rozpuszczalności tych ciał w wodzie, zmieniającej się szybko wraz ze wzrostem temperatury, jak to uskuteczniło w pewnym stopniu przy wykonywaniu sposobu niniejszego według powyższego przykładu. Ponieważ wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność siarczanu amonowego wzrasta szybciej niż rozpuszczalność kwasu aminowego, osadzanie więc siarczanu amonowego korzystnie jest przeprowadzać w temperaturze niższej, zmniejszając w ten sposób jeszcze bardziej rozpuszczalność tej soli, zmniejszoną już przez wprowadzenie amonjaku. Jeżeli po odpędzeniu amonjaku i dodaniu nowych ilości mieszaniny obydwóch substancji uskutecznia się strącanie kwasu aminowego w temperaturze wyższej, wówczas roztwór, ubogi w siarczan amonowy, wykazuje w większym stopniu zdolność rozpuszczania soli, tak iż można, stosując jednakowe objętości cieczy, rozdzielić dokładnie nawet większe ilości mieszanin, niż to wskazano w podanym przykładzie. Wobec tego przeznaczone do przeróbki ilości wymienionych produktów mogą być, rozumie się, tem większe, im większa będzie różnica temperatur, w których uskutecznia się osadzanie tych substancji.

Podobnie należy dążyć do wytworzenia większych różnic temperatur, gdy trzeba rozdzielić mieszaninę, bogatą w siarczan amonowy.

Z drugiej zaś strony osadzanie obydwóch substancji korzystnie jest uskuteczniać w jednakowych temperaturach, gdy ma się do czynienia z mieszaninami, ubogimi w siarczan amonowy. Przy miesza-

ninach szczególnie ubogich w siarczan amonowy temperatura strącania glicyny winna być nawet niższa od temperatury, w której następuje strącanie siarczanu.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 500 g alaniny i 500 g siarczanu amonowego, rozpuszcza się, mieszając, w 2 — 3 litrach wody.

Roztwór ten, ochładzając stale, nasycy się amonjakiem gazowym, przyczem przed zakończeniem tego procesu należy utrzymywać temperaturę 10 — 15°C. Wydzielony siarczan amonowy odsącza się i w celu usunięcia zawartego w nim ługu macierzystego przemywa dwukrotnie, za każdym razem zapomocą 100 cm³ nasyconego roztworu siarczanu amonowego. Otrzymuje się 390 g czystego siarczanu amonowego.

Po połączeniu wody, użytej do przemywania, z ługiem macierzystym odpędza się amonjak i doprowadza go w celu strącenia siarczanu amonowego do innej porcji mieszaniny, poczem do cieczy dodaje nową dawkę mieszaniny, składającą się z 350 g alaniny i 250 g siarczanu amonowego. Ewentualną różnicę objętości uzupełnia się w sposób już wspomniany. Następnie ciecz, mieszając, ochładza się do 20°C, poczem wydzieloną alaninę odsącza się i przemywa dwukrotnie zapomocą 100 cm³ nasyconego roztworu alaniny. Otrzymuje się 420 g alaniny zupełnie wolnej lub prawie wolnej od siarczanu.

Różne porcje alaniny, otrzymane po przemywaniu wodą, łączy się z roztworem zasadniczym, który, ochładzając ponownie, nasycy się amonjakiem. Wydziela się 350 g siarczanu amonowego o zawartości 99,6—100% (po przemyciu) czystej substancji.

Po oddestylowaniu amonjaku i dodaniu nowych 500 g wspomnianej mieszaniny otrzymuje się 350 g alaniny o zawartości mniej więcej 99,6% czystej substancji.

Przykład III. Jako materiał wyjściowy stosuje się wodny roztwór, zawierający 10% alaniny i 12% siarczanu amonowe-

go; roztwór ten otrzymuje się przez zmydlenie nitrylu aminopropionowego kwasem siarkowym i następujące potem traktowanie zmydlonego roztworu amonjakiem w celu usunięcia głównej ilości siarczanu amonowego.

2500 cm³ tego roztworu (zawierającego 250 g alaniny i 300 g siarczanu amonowego) dodaje się do wytworzonego według przykładu II ługu macierzystego, z którego, po nasyceniu go amonjakiem, usuwa się i odsącza siarczan amonowy oraz oddestylowuje amonjak. Ciecz, otrzymana w ten sposób, doprowadza się do pierwotnej objętości przez zagęszczenie i ochładza ponownie do 25 — 30°C, poczem odsącza się alaninę i przemywa, jak podano powyżej. Po wysuszeniu otrzymuje się czystą alaninę.

Po dodaniu roztworu zasadniczego do pierwszej porcji wody, użytej do przemywania, doprowadza się go do pierwotnej objętości i nasycza amonjakiem. Przytem odzyskuje się zpowrotem całą ilość użytego siarczanu amonowego (mniej więcej 300 g), który po przemyciu wodą, otrzymuje się w stanie czystym.

Następnie odpędza się amonjak ponownie, dodając jednocześnie lub zaraz po tym zabiegu roztworu, zawierającego alaninę i siarczan amonowy. Wprowadzoną przytem wodę odparowuje się i t. d.

Przykład IV. Roztwór, zawierający siarczan amonowy i glicynę, z jednoczesnym ochładzaniem, mieszaniem i wprowadzaniem amonjaku, którego część można stosować w postaci wodnego roztworu amonjaku, zadaje się roztworem, zawierającym dwusiarczan glicyny i dwusiarczan amonowy. Zależnie od ilości wody, zawartej w mieszaninie (a ilość ta winna być możliwie najmniejsza), można strącić 90% całkowitej ilości siarczanu amonowego, zawartej w roztworze, jeżeli wprowadzanie amonjaku uskutecznia się aż do nasycenia roztworu, to jest jeżeli jego zawartość wy-

nosić będzie 20 — 25% wolnego amonjaku, dającego się miareczkować. Z roztworu amonjakalnego wydziela się, przy użyciu zamkniętej wirówki, siarczan amonu i przemywa ponownie wodą. Z wód, użytych kolejno do przemywania, skierowuje się do obiegu, przed wprowadzeniem amonjaku, wodę, użytą najpierw i najbogatszą w siarczan amonowy.

Zaraz po tym zabiegu z roztworu, zawierającego obecnie tylko kilka procentów siarczanu amonowego, odpędza się amonjak i doprowadza go do nowej porcji roztworu, gotowej do wprowadzenia amonjaku. Ciecz, uwolnioną od amonjaku, stanowi w temperaturze pokojowej prawie że nasycony roztwór glicyny, ubogi w siarczan amonowy. W celu otrzymania glicyny, roztwór ten odparowuje się, najkorzystniej w próżni, do stanu, przy którym zawartość siarczanu amonowego jest odsunięta daleko od granicy rozpuszczalności. Podczas odparowywania wody, a zwłaszcza podczas ochładzania roztworu wydziela się prawie że czysta glicyna, zawierająca tylko ślady siarczanu amonowego, pochodzącego z ługu macierzystego. Glicynę tę można, przemywając ją kolejno porcjami wód, użytych do przemywania (z których pierwsza, najzasobniejsza w glicynę, wraca do parownika), lub przekrystalizowując, przeprowadzić w czystą glicynę.

Roztwór, otrzymany po oddzieleniu glicyny, skierowuje się jako roztwór zasadniczy zpowrotem do procesu i zadaje się go, zobojętniając i nasycając amonjakiem, nową ilością roztworu dwusiarczanów.

Roztwór dwusiarczanów, wprowadzany do roztworu zasadniczego, jest stale nieco zabarwiony i zawiera nieznaczne ilości zanieczyszczeń, pochodzących z procesu wytwarzania. Ług macierzysty staje się wobec tego coraz zasobniejszy w zanieczyszczenia, które powodują z jednej strony konieczność użycia od czasu do czasu węгла oczyszczającego, z drugiej zaś strony —

usunięcia tego roztworu po dłuższym użyciu. Roztwór ten usuwa się najprościej w ten sposób, iż roztwór, odsączony od glicyny, odparowuje się dopóty, aż utworzą się kryształy. Pozostałości syropowatej nie używa się, kryształy zaś, składające się z glicyny i siarczanu amonowego, dołącza się do roztworu dwusiarczanów.

Zamiast oczyszczania roztworu zasadniczego dopiero po przerobieniu licznych ładunków dwusiarczanów, to jest dopiero wówczas, gdy nagromadzą się znaczne ilości zanieczyszczeń, przeszkadzających strącaniu się czystej glicyny, można oczyszczanie, polegające na odparowywaniu roztworu, uskutecznić również po każdorazowym wydzieleniu glicyny, poczem syropowatą pozostałość usuwa się z obiegu, mieszaniny zaś krystalicznej, ewentualnie po rozpuszczeniu w wodzie, do czego można użyć bezpośrednio wody, którą przemysłowo siarczan amonowy, dodaje się, nasycając amonjakiem, do roztworu dwusiarczanów.

Usuwanie amonjaku z roztworu, uwolnionego od stałego siarczanu amonowego, uskutecznia się bądź w ogrzewanym aparacie przepływowym, bądź w ogrzewanym mieszalniku, do którego można wdmuchiwać w celu łatwiejszego wydzielenia amonjaku powietrze lub parę. Stosując parę, należy przed wydzieleniem glicyny odparować również i wodę, skroploną w roztworze.

Ostatnie resztki amonjaku można usunąć z roztworu tylko przez silne ogrzewanie, czego niektóre kwasy aminowe nie znoszą i co nie jest wskazane pod względem gospodarczym. W razie pozostawienia resztek amonjaku w roztworze, zostałyby one odpędzone podczas odparowywania, niezbędnego do wydzielenia glicyny, przy czem otrzymuje się tylko bardzo rozcieńczoną wodę amonjakalną, którą jednak można zużyć do przemysłowego siarczanu amonowego. Okazało się jednak, że najko-

rzystniej jest, gdy resztę amonjaku, pozostałą w cieczy po oddestylowaniu z niej amonjaku, zobojętnia się, dodając nieznaczne ilości roztworu dwusiarczanów, poczem dopiero otrzymany roztwór kwasu aminowego i siarczanu amonowego wprowadza się do parownika.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oddzielania łatworozpuszczalnych w wodzie kwasów aminowych od siarczanu amonowego, znamienny tem, że do wodnego roztworu obu ciał wprowadza się naprzemian z jednej strony amonjak aż do nasycenia i wydzielony przytem siarczan amonowy oddziela, z drugiej zaś strony do roztworu, odsączonego od siarczanu amonowego, po odpędzeniu amonjaku dodaje się, mieszając, nowe ilości mieszaniny kwasu aminowego i siarczanu amonowego, ewentualnie przywracając pierwotną objętość, i oddziela wydzielony kwas aminowy w postaci stałej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że nowe ilości mieszaniny kwasu aminowego z siarczanem amonowym wytwarza się w samym roztworze zasadniczym przez zadanie go roztworem dwusiarczanu kwasu aminowego i dwusiarczanu amonowego, jaki otrzymuje się przy zmydłaniu roztworu aminonitrylu kwasem siarkowym, i amonjakiem — w postaci gazu lub roztworu wodnego, a wprowadzoną przytem wodę usuwa się przez odparowanie przed oddzieleniem kwasu aminowego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że do roztworu zasadniczego, zawierającego kwas aminowy i siarczan amonowy, wprowadza się z jednoczesnem albo następniem nasycaniem amonjakiem, roztwór dwusiarczanu kwasu aminowego z dwusiarczanem amonowym, oddziela strącony w ten sposób siarczan amonowy, odpędza zbyteczny amonjak, odparowuje dodatkową wodę, wprowadzoną do roztworu

zasadniczego, oddziela wydzielony stały kwas aminowy i do oddzielonego od kwasu tego roztworu zasadniczego wprowadza się ponownie roztwór dwusiarczanu kwasu amonowego z dwusiarczanem amonowym i t. d.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że proces uskutecznia się za pomocą dwóch lub większej liczby niestykających się ze sobą roztworów zasadniczych, przyczem, amonjak, odpędzony z jednego z tych roztworów, wraz ze świeżym amonjakiem wprowadza się bezpośrednio do innego roztworu zasadniczego lub do jednego z następnych roztworów zasadniczych, zadanego roztworem dwusiarczanu kwasu aminowego i dwusiarczanu amonowego.

5. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tem, że za każdym razem po wy-

dzieleniu kwasu aminowego usuwa się z roztworu zasadniczego zanieczyszczenia barwiące, wprowadzone wraz z roztworem dwusiarczanu kwasu aminowego i siarczanu amonowego, i otrzymaną przytem mieszaninę kwasu aminowego i siarczanu amonowego skierowuje zpowrotem do obiegu, ewentualnie po rozpuszczeniu jej w wodzie.

6. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tem, że po odpędzeniu głównej części nadmiaru amonjaku pozostałe w roztworze jego resztki zobojętnia się, dodając roztworu dwusiarczanu kwasu aminowego i dwusiarczanu amonowego.

Gesellschaft
für Kohlentchnik m. b. H.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.