

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30755

Kl. 89 i, 1/02

Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co., Löwenberg

Sposób usuwania chlorowcowodoru z produktów hydrolizy

Zgłoszono 30 grudnia 1939

Udzielono 9 lipca 1942

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1938 (Niemcy)

Usuwanie chlorowcowodoru z produktów hydrolizy jest związane ze znacznymi trudnościami. Im bardziej zawartość chlorowcowodoru w produkcie spada, tym trudniejszym staje się jego usuwanie. Ogrzewanie nawet nieznaczne może ewentualnie wyrzucić ujemny wpływ na produkt hydrolizy. Usuwanie chlorowcowodoru z materiału, który go zawiera, uskutecznia się zwykle tak, że substancję traktuje się w odpowiednich przyrządach znaczną ilością powietrza, które przepędza się poprzez materiał. Jeżeli ogrzewa się powietrze lub traktowany materiał, to występują łatwo zjawiska rozkładu, zwłaszcza wtedy, gdy ogrzewanie i traktowanie przeciąga się czas dłuższy, jak to jest

konieczne w celu możliwie daleko posuniętego usunięcia chlorowcowodoru z produktu.

Stwierdzono obecnie, że wypędzenie chlorowcowodoru można przeprowadzić daleko lepiej, jeżeli produkt hydrolizy pokryje się warstwą wysoko wrzącej cieczy organicznej i następnie będzie się podgrzewało. Obecność cieczy organicznej zapobiega przy tym burzeniu utworzonej substancji.

Odpędzenie chlorowcowodoru można w tych warunkach przyspieszyć jeszcze bardziej, przeprowadzając ogrzewanie przy zmniejszonym ciśnieniu powietrza. Chlorowcowodór odciąga się przy tym z produktu hydrolizy nie tylko bardzo

szybko, lecz również w bardzo dużym stopniu i usuwa w postaci gazu.

Pomiędzy cieczami organicznymi, nadającymi się do przeprowadzania sposobu, należy wspomnieć w pierwszej linii dekahydronaftalinę. Punkt wrzenia cieczy tej leży tak wysoko, że odpędzanie chlorowodoru skutecznia się bez jakiejkolwiek trudności, a jednocześnie ciecz ta chroni produkt hydrolizy od rozpadu.

Produkt uzyskany przez hydrolizę kwasową jest substancją redukującą, otrzymywaną przez traktowanie materiału zawierającego celulozę za pomocą chlorowodoru. Gaz ten jest uporczywie przytrzymywany przez produkt reakcji i daje się tylko z trudem wypędzić. Jeżeli produkt ogrzeje się, następują przemiany zmniejszające wartość produktu. Jeżeli jednak produkt pokryje się warstwą wysoko wrzącej cieczy organicznej, na przykład dekahydronaftaliny, to przy umiarkowanym ogrzaniu, na przykład do 60° C, można chlorowódór usunąć z produktu prawie całkowicie, nie wywołując szkodliwej przemiany produktu. Produkt można następnie przerabiać w zwykły sposób dalej, otrzymując glukozę z doskonałą wydajnością.

Z korzyścią samą hydrolizę można przeprowadzać od razu w obecności wysoko wrzącej cieczy organicznej. Na przykład przy traktowaniu materiałów zawierających celulozę chlorowodorem wprowadza się je, ewentualnie po uprzednim traktowaniu kwasem solnym, do wysoko wrzącej cieczy organicznej, na przykład dekahydronaftaliny, a następnie traktuje chlorowodorem. Produkt pozostawia się w cieczy organicznej i ogrzewa do mniej więcej 60° C. Chlorowódór zostaje przy tym wypędzony i może być odzyskany ponownie.

W celu przeprowadzania sposobu tego w praktyce bierze się na przykład 80 do 120 kg wiórów sosnowych, które rozdrab-

nia się na kawałki o wymiarach nie większych niż 5 — 10 mm. Wióry poddaje się najlepiej suszeniu. Następnie zwilża się je stężonym kwasem solnym i wprowadza do dekahydronaftaliny. Ciecz ta ma ciężar gatunkowy 0,882. Środek zawieszony ochładza się tak dalece, aby jego temperatura wynosiła 0° — 5° C, i wprowadza wtedy gaz chlorowodorowy przy zwiększonym ciśnieniu do około 2 atm. Po krótkim czasie, wynoszącym zależnie od materiału 1/2 godziny do 1 1/2 godziny, zmniejsza się ciśnienie i zbiera uchodzący suchy chlorowódór. Następnie ogrzewa się przez kilka minut i zbiera odchodzący chlorowódór w podobny sposób. Następnie całe urządzenie poddaje się z korzyścią zmniejszonemu ciśnieniu powietrza, po czym ułatwiają się dalsze ilości chlorowodoru. Produkt reakcji nie ulega przy tym żadnym niepożądanym przemianom. Ogólny czas trwania ogrzewania wynosi na ogół nie więcej niż 20 — 30 minut.

Po dokonanym odpędzeniu chlorowodoru materiał filtruje się i zbiera produkt zawierający już tylko nieznaczne ilości chlorowodoru.

Aby przy odgazowywaniu uniknąć strat wysoko wrzącej cieczy organicznej, gaz chlorowcowodorowy można prowadzić przez chłodnicę, w której zostaje oddzielona porwana z gazem niewielka ilość pary cieczy. No ogół jest rzeczą celową osuszać pary chlorowcowodorowe. Prowadzi się je zatem np. przez wieżę suszącą, zraszaną kwasem siarkowym. Traktowanie to wystarcza do oddzielenia od gazu par wysoko wrzącej cieczy organicznej.

Przy przeprowadzaniu procesów chemicznych wytwarzane są mieszaniny gazowe, zawierające chlorowcowódór w stosunkowo małych ilościach. Obecność chlorowcowodoru przeszkadza bądź dalszemu stosowaniu gazu, bądź też ze względów gospodarczych jest rzeczą konieczną usunięcie chlorowcowodoru z gazu całkowi-

cie. Aby rozwiązać to zadanie, nie wystarczy już chłodzenie gazu lub zraszanie wodą, ponieważ rozcieńczenie jest na ogół tak wielkie, że tego rodzaju środki nie pomagają, ostatnie więc ślady chlorowodoru usuwa się za pomocą żrących alkaliów. Chlorowcowodór otrzymuje się wtedy w postaci soli, z której może on być uwolniony z powrotem tylko za pomocą środka chemicznego. Obróbka jest zatem kosztowna.

Obecnie wykryto, że można w prosty sposób usunąć chlorowcowodór z gazów również przy wielkim rozcieńczeniu, jeżeli gazy poprowadzi się poprzez zdolne do pęcznienia materiały organiczne, jak np. nawilgocone drzewo, torf, wilgotną słomę itd. Zdolne do pęcznienia substancje organiczne, które przyjęły przez nawilżenie niewielkie ilości wody, utrzymują wilgoć w przestrzeniach włóskowatych. W przestrzeniach takich następuje wszakże, jak wiadomo, bardzo silne zniżenie prężności pary. Jeżeli tedy gazy zawierające chlorowcowodór będzie się przeprowadzało przez w ten sposób przygotowane substancje organiczne, chlorowcowodór zostaje chciwie pochłonięty przez mieszczącą się w kanałach włóskowatych wodę, pomimo tego, że w istniejącej temperaturze prężność pary roztworu chlorowodoru w wodzie jest większa lub równa prężności pary, którą wykazuje chlorowodór w gazie. W ten sposób chlorowodór można usunąć z gazu całkowicie, zwłaszcza wtedy, gdy prąd gazu wprowadza się stale w styczność ze świeżą substancją organiczną. Można np. postępować tak, że kilka naczyń ze zdolną do pęcznienia substancją organiczną włącza się w szereg, a prąd gazu przepuszcza kolejno przez te naczynia. Jeżeli jako zdolną do pęcznienia substancję stosuje się na przykład nawilżone wióry i prowadzi przez nie gaz zawierający chlorowcowodór, np. chlorowodór, to w miarę wchła-

niania chlorowodoru występuje zielone zabarwienie cząstek drzewa i z postępu zabarwienia można łatwo poznawać, w jakim stopniu działanie wypełniacza odnośnego naczynia zostało już wyczerpane.

Sposób pozwala nie tylko na zatrzymywanie chlorowodoru z gazu nośnego, lecz po dokonanej absorpcji w zdolnej do pęcznienia substancji na ponowne odpędzenie go w prosty sposób w postaci gazu bez potrzeby dokonywania przy tym reakcji chemicznych.

Wysoka zdolność chłonna wymienionych materiałów na skutek zmienionego częściowego ciśnienia kwasu solnego da się zwiększyć jeszcze i przez to, że zniża się temperaturę podczas absorpcji. Absorpcja sama przez się nie prowadzi do wzrostu temperatury, ponieważ rozcieńczenie chlorowodoru w gazie nośnym jest na ogół bardzo daleko posunięte. Jeżeli ochłodzi się materiał absorbujący do niskiej temperatury, to zwiększy się przez to jego siła absorpcyjna. Celowiej i prościej jest jednak ochładzać gaz nośny. Uzyskuje się wtedy w sposób wyjątkowo prosty wyjątkowo szybkie i praktycznie biorąc zupełne usunięcie chlorowcowodoru.

Nowy ten sposób da się na przykład stosować przy usuwaniu chlorowodoru z powietrza. Mieszaniny takie powstają przy suszeniu produktu, otrzymywanego przy hydrolizie chlorowodorem materiału zawierającego celulozę. Produkt reakcji składa się z substancji redukujących i zatrzymuje chlorowodór w znacznych ilościach. Produkt poddaje się zatem wystarczającemu przewietrzaniu, aby przez to usunąć chlorowodór. Ponieważ produkt jest bardzo wrażliwy na ciepło, trzeba pracować w stosunkowo niskiej temperaturze, a przewietrzanie przeprowadzać w mniej więcej 40° C. Otrzymuje się wskutek tego znaczne ilości powietrza, zawierające chlorowodór tylko w zupełnie nieznacznym rozcieńczeniu. Na przykład

przy próbie z prądem powietrza o 40° C otrzymano w ten sposób gazy, które zawierały pojemnościowo 0,005 do 0,61% wagowo zaś 0,006 do 0,77% *HCl*. Przez wprowadzenie powietrza do słabo zwilżonych wiórów chlorowodor został usunięty z prądu powietrza. Przed wejściem mieszaniny gazu do zbiornika odbiorczego podjęto ochłodzenie do 12° C. Udało się przy tym usunąć chlorowodor z prądu powietrza tak dalece, że w gazach odchodzących nie można już było wykazać dostrzegalnych ilości chlorowodoru.

Jeżeli do absorpcji stosuje się materiały zawierające celulozę, to można połączyć z tym osiągnięcie dalszej korzyści. Przez absorpcję chlorowodoru w uprzednio zwilżonym surowcu następuje wstępne traktowanie celulozy, które przy następującej hydrolizie pociąga za sobą przyspieszenie procesu. Można zatem nie tylko zatrzymać w sposób niezwykle ekonomiczny nawet ostatnie resztki chlorowodoru i wprowadzić je w obieg kołowy, lecz uniknie się przez to poza tym stosowanego zwykle przewilgocenia surowca za pomocą kwasu solnego przed traktowaniem w naczyniu do rozszczepiania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania chlorowcowodoru z produktów hydrolizy, znamieny tym, że produkt wprowadza się do wysoko wrzącej cieczy organicznej i poddaje ogrzewaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ogrzewa się przy zmniejszonym ciśnieniu powietrza.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako wysoko wrzącą ciecz organiczną stosuje się dekahydronaftalinę.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że produkt poddaje się hydrolizie w wysoko wrzącej cieczy organicznej w niskiej temperaturze, a następnie ogrzewa w celu odpędzenia chlorowcowodoru.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że hydrolizę przeprowadza się w mniej więcej 0° — 5° C, przy czym w celu usunięcia chlorowcowodoru stopniowo ogrzewa się do 60° C.

6. Sposób według zastrz. 4 — 5, znamieny tym, że pary powstające przy ogrzewaniu prowadzi się po przez zdolne do pęcznienia substancje organiczne, które są słabo zwilżone.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że ochładza się substancję organiczną lub mieszaninę gazów względnie jedno i drugie.

8. Sposób według zastrz. 6 — 7, znamieny tym, że substancję absorpcyjną stosuje się jako materiał wyjściowy dla hydrolizy kwasowej.

Chemische Fabrik Löwenberg

Dr. Warth & Co.

Zastępca: inż. W. Römer

rzecznik patentowy