



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 23.08.1966 (P. 116191)

Pierwszeństwo: 25.08.1965 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1976

MKP B01d 11/04

Int. Cl.² B01D 11/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Hans-Werner Gross, Gottfried Schwedler, Eckart Müller

Uprawniony z patentu: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt nad Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób zwiększenia przepustowości procesu ekstrakcji cieczy cieczą

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększenia przepustowości procesu ekstrakcji, opartej na zasadzie mieszania i następnie rozdzielania mieszaniny związków organicznych przy pomocy rozpuszczalników organicznych w układzie ciecz—ciecz.

Podczas ekstrakcji cieczy cieczą wytworzona w mieszalniku zawiesina rozdzielona jest następnie w separatorze. W układzie ekstrakcyjnym składającym się z wielu połączonych ze sobą stopni, wydajność procesu zależy od szybkości rozdziału zawiesiny w separatorze. Mała szybkość rozdziału wymaga przy tym dużego separatora i tym samym dużej ilości rozpuszczalnika do jego wypełnienia.

W sposobie według wynalazku dla zwiększenia szybkości rozdziału zawiesiny podczas ekstrakcji cieczy cieczą wykorzystuje się słabe pole elektryczne, przykładając niskie napięcie np. normalne napięcie sieci elektrycznej.

Pole elektryczne do rozdziału zawiesiny dwóch ciekłych faz stosowano dotychczas jedynie przy odsalaniu surowych olejów i ich rafinacji kwasami i ługami. W tym przypadku problem polegał na tym by oddzielać wodę i roztwory wodne w postaci zawierającej nie więcej niż 10 do 15% olejowej fazy organicznej, gdyż w przeciwnym przypadku istnieje niebezpieczeństwo wytworzenia się, nawet w przypadku przepływu burzliwego, mostka z dobrze przewodzącej fazy wodnej; powoduje to powstawanie zwarć związanych z przepływem prądu,

2 którego natężenie osiąga wtedy wartość do 10 000 razy wyższą od normalnego, wynoszącą od około 2 do około 20 mA na m² powierzchni elektrody.

5 Znany też jest sposób oddzielania wody z emulsji olejowych w polu trójfazowego prądu zmiennego o wysokim napięciu (opis patentowy USA 2 033 429).

Oprócz znanych sposobów polegających na stosowaniu pola elektrycznego do odwadniania surowego oleju i chemicznej obróbki olejów za pomocą związków wodnych, znane są także sposoby ekstrakcji cieczy organicznych przy pomocy rozpuszczalników organicznych. Opisany jest np. sposób, w którym poszczególne frakcje oleju są ekstrahowane polarnymi rozpuszczalnikami. Z polarnych rozpuszczalników stosuje się oczywiście takie, których stała dielektryczna jest przynajmniej dwukrotnie wyższa od stałej ekstrahowanej cieczy. Stosuje się tutaj pole elektryczne o wartości od 100 do 25 000 V/cm, korzystnie 6000—10 000 V/cm, właściwie jednak do zdyspergowania obu faz organicznych, podczas gdy rozdział zawiesiny w separatorze zachodzi tylko na podstawie różnicy w ciężarach właściwych (opis patentowy USA 2 884 375). Znany jest wreszcie sposób (Chem. Ing. Techn. 35, 12(1963), str. 851—853), w którym prowadzi się wielostopniową ekstrakcję cieczy cieczą w kolumnie z wieloma rozmieszczonymi jedno nad drugim mieszadłami, pomiędzy którymi przykładane jest pole elektryczne dla rozdzielania faz. Sposób ten służy

także do ekstrakcji butyloaminy z nafty przy pomocy wody. Przykładowe napięcie pola elektrycznego wynosi tu od 310 do 1000 V i łatwo stąd obliczyć, iż natężenie pola wynosi odpowiednio od 70 do 220 V/cm. Układ taki pracuje z maksymalną sprawnością każdego stopnia wynoszącą 51%.

Współczynnik sprawności będących do dyspozycji znanych sposobów ekstrakcji stanowi więc przeszkodę w ich praktycznym zastosowaniu.

Z tego znanego stanu techniki nie można było wywodzić sposobu dla rozdzielania dwóch niewodnych faz, składających się z organicznych związków, zdyspergowanych jeden w drugim.

Pod pojęciem „niewodna faza organiczna” należy w tym kontekście rozumieć taką mieszaninę, w której w każdej ciekłej fazie znajduje się mniej niż 50%, korzystnie nie więcej niż 20% wody, przy czym ta niewodna część zawiera przynajmniej 90% wyekstrahowanych związków organicznych.

Mieszaniny tego rodzaju mają znaczenie np. podczas rafinacji olejów smarowniczych furfurem, krezolem, nitrobenzenem lub eterem dwuchloroetylowym, podczas odasfaltowania frakcji ropy naftowej lub gazu propanem, podczas ekstrakcji związków aromatycznych glikolem dwuetylenowym, N-metylopirolidonem, sulfolanem lub innymi selektywnymi rozpuszczalnikami podczas oczyszczania alkoholi nitroparafina oraz ekstrakcji aniliny i pirydyny lub ich pochodnych etylenowęglenem.

Przy takich ekstrakcjach rozpuszczalnik stanowiący silniej polarną fazę o wyższej stałej dielektrycznej, stosuje się w równej, a częstokroć nawet w przeważającej ilości. Udział fazy polarnej w zawiesinie wynosi prawie zawsze ponad 20%, jest więc stale znacznie wyższy od zawartości wody wynoszącej 10—15%. W tych zawiesinach, odnośnie których znane jest stosowanie elektrycznego rozdziału faz istnieje wprowadzić możliwość poprawienia sprawności rozdziału przez zmniejszenie udziału fazy polarnej w rozdzielanym układzie dwufazowym, dzięki zastosowaniu obiegu fazy niepolarniej, związane jest to jednak ze zwiększeniem całkowitej ilości mieszaniny. Podwyższenie przepustowości ma wówczas podrzędne znaczenie, jeśli dzięki temu osiągnąć można sprawność rozdziału wynoszącą prawie 100%.

Z doświadczeń z elektroodsalania i tak zwanej elektrorafinacji (electro treating) wynika, że podczas stosowania pola elektrycznego do ekstrakcji mieszaniny związków organicznych należałoby, dla uniknięcia zwarć poprzez fazę polarną, nadać fazie niepolarniej nad polarną tak wielką przewagę, by stanowiła ona przynajmniej 85% całej ilości mieszaniny faz, przepływającej przez separator oraz przykładac silne pola elektryczne, od 100 do 25 000 V/cm.

Zadaniem wynalazku jest stosowanie sposobu podwyższenia przepustowości procesu ekstrakcji cieczy cieczą, który by nie wykazywał wad opisanych znanych sposobów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że rozdział następuje w polu elektrycznym 1 do 60 V/cm, korzystnie od 10 do 30 V/cm przy zastosowaniu prądu stałego lub zmiennego o napięciu

110—220 V. Faza polarna stanowi przy tym 20 do 75%, korzystnie 40—70% całkowitej ilości mieszaniny wsadowej.

Ponadto niespodziewanie stwierdzono, że w powstającej zawieszinie faza polarna jest rozproszona w niepolarniej. Taki stan fazowy musi być w innych przypadkach wymuszany przez zastosowanie nadwyżki faz niepolarnych w ilościach do tego celu niezbędnych.

Jest przy tym obojętnym czy stosuje się prąd stały czy zmienny. Stwierdzono również, że w sposobie według wynalazku faza polarna może stanowić, gdy jest to celowym, 50%, a w określonych warunkach 60—70% całej ilości mieszaniny.

Jak wynika z doświadczeń, najbardziej odpowiednim miejscem dla umieszczenia elektrody jest górna granica przestrzeni zajmowanej przez mieszaninę faz pomiędzy obiema klarownymi fazami. Ekstrakcja związków organicznych w układzie ciecz—ciecz przy pomocy rozpuszczalników organicznych wymaga w przeciwieństwie do elektroodsalania i elektrorafinacji znacznie większej ilości stopni, na ogół od 10 do 30. Poziom granicy faz w poszczególnych stopniach zmienia się podczas rozdziału w następstwie zachodzących zmian gęstości. W związku z tym, w sposobie według wynalazku, przewidziano kilka elektrod wbudowanych jedna nad drugą utrzymujących jednocześnie lub kolejno krótkie impulsy prądowe, tak że w każdym stopniu, każda z elektrod jest czynna podczas optymalnego położenia faz.

Dalej stwierdzono, że elektroda, która jest umieszczona w rozdzielaczu w taki sposób, że zanurza się w polarną fazę, wywołuje 10 do 100-krotnie większą moc prądu, aniżeli elektroda w najkorzystniejszym położeniu.

Dlatego stosowanie do szczególnej postaci wykonania przedmiotu wynalazku, elektrody zaopatruje się w przekątniki, które wyłączają dopływ prądu i ewentualnie jednocześnie uzimniają elektrody, jeśli zostaje przekroczona określona moc prądu, która pozwala zamknąć obwód przez zanurzenie elektrody w fazie biegunowej.

Dalej okazało się, że krótkie impulsy prądu przy niektórych układach dają jeszcze lepsze efekty rozdzielania, aniżeli trwale włączone napięcie. Optymalne czasy włączania reguluje się według obciążenia rozdzielacza względnie według czasu przebywania cieczy w rozdzielaczu. Przy dużym obciążeniu zaleca się krótkie włączenia, przy małym obciążeniu — dłuższe. Okazało się skutecznym włączenie prądu na 0,5 do 1,0 sek., przeważnie na 0,2 do 0,5 sek. i między tym każdorazowo przerwa w przepływie prądu ma 0,1 do 2,0 sekund, najkorzystniej ma 0,3 do 0,5 sekundy. Najkorzystniejsze czasy włączania mogą być ustalane w czasie ruchu, podczas którego bada się próbki odcieków poszczególnych stopni na ich zawartość obcych faz. Opady winny zawierać możliwie mało (0 do 5%) obcej fazy. Wskazane jest aby włączanie następowało za pomocą zegara włączającego.

Elektrody mogą być wykonane z blachy dziurkowanej lub ze szczelinami, z siatki drucianej lub z prętów i rur, i w razie potrzeby w postaci kierownic. Wskazane jest tak je wykonać, ażeby nie posiadały ostrych krawędzi i ostrych końców. Elek-

trody celowo rozciągają się ponad całą powierzchnią rozdzielacza i umieszczone są w równomier-
nych lub nierównomiernych odstępach jedna nad
drugą. Mogą one być połączone z elektrycznym
napięciem równolegle lub na zmianę z napięciem
i ziemią, tak że powstaje kilka elektrycznych pól
jedno nad drugim. W niektórych przypadkach
elektrody mogą być wbudowane w przewód do-
prowadzający od mieszarki do odstajnika, rów-
nież okazała się skuteczna kombinacja elektrod
w przewodzie doprowadzającym i w rozdzielaczu.

Dalsza istotna cecha sposobu według wynalazku
polega na tym, że sprawność procesu rozdziel-
ania za pomocą naturalnych i sztucznych pól siły
ciężkości jest tym lepsza im dokładniej wymiesz-
ane są ze sobą obie fazy stanowiące dyspersję prze-
znaczoną do rozdzielania.

Podczas gdy przy dotychczasowych wielostop-
niowych procesach ekstrakcji starano się o to, aby
tak dostosować pompy między poszczególnymi
stopniami, by mieszały one tylko na tyle, na ile
jest to konieczne do ustalenia równowagi faz, na-
tomiasz przy sposobie według wynalazku korzyst-
nie jest dostosować pompy do możliwie wysokiego
efektu mieszania, przez co jednocześnie wymusza
się konieczny według wynalazku stan dyspersji fa-
zy polarnej w fazie niepolarniej.

Dla objaśnienia wynalazku opisano podwyższe-
nie szybkości rozdzielania przy ekstrakcji substan-
cji aromatycznych z ich mieszanin z innymi wę-
glowodorami za pomocą N-metylopirolidonu
(NMP).

Próby przeprowadzono w urządzeniu uwidocz-
nionym na fig. 1, na którym $\pm$ oznacza pompę do-
prowadzającą i mieszającą, która przez oba prze-
wody 2 i 3 doprowadza obie fazy i która tłoczy
mieszaninę cieczy przez przewód 10 do przestrzeni
rozdzielacza 4. W rozdzielaczu 4 są umieszczone
poziomo trzy elektrody 5a, 5b i 5c jedna nad dru-
gą. Do tych elektrod jest dołączone napięcie ze
źródła prądu 6 (w następującym szeregu prób na-
pięcie sieci 220 V, prąd zmienny) poprzez izolato-
ry 7a, 7b i 7c. Odprowadzenia 8 i 9 służą dla wy-
dzielonej fazy lekkiej względnie ciężkiej.

Elektrody rozdzielacza mogą być według wyboru
dodatkowo lub włącznie umieszczane w przewo-
dzie doprowadzającym 10. Ta postać wykonania
jest przykładowo przedstawiona na fig. 2.

Przykład. Jako środek ekstrakcyjny (faza po-
larna) służy N-metylopirolidon (NMP) o zawar-
tości 12% wody. Jako niepolarną fazę zastosowano
mieszaninę pentanu i toluenu, której stosunek
w mieszaninie był tak nastawiony, że różnica gę-
stości między dwiema fazami wynosiła 0,2. Obie fa-
zy miały następujący skład wyrażony w procen-
tach wagowych:

	Faza ciężka	Faza lekka
NMP	75	15
Woda	10	0
Toluol	13	43
Pentan	2	42
	100	100

Fazy zostały dobrane w stosunku 1:1 i po do-
kładnym wymieszaniu przy pomocy pompy, dopro-

wadzone do rozdzielacza. Odstęp między uziemo-
ną ścianką rozdzielacza, a elektrodami wynosił
10 cm, i tyleż wynosiła wzajemna odległość elek-
trod. Jako źródło prądu zmiennego służyło napię-
cie 220 V z sieci. Napięcie to mogło być przy po-
mocy transformatora obniżone do 10 V lub pod-
wyższone do 500 V. W ten sposób można było uzys-
kać każde żądane natężenie pola.

Jako obciążenie rozdzielacza określono najwięk-
szą dającą się uzyskać przepustowość fazy polar-
nej, w danym przypadku fazy polarnej ciężkiej
(N-metylopirolidonu) na m² powierzchni rozdzie-
lacza. Pomiar wykazały wartości podane w tab-
licy.

Tablica

Natężenie pola	Obciążenie rozdzielacza	Współczynnik wzrostu wydaj- ności procesu rozdzielania
Volt/cm	m ³ /m ² /h	
0	5	1
5	11	2,2
10	22	4,4
20	30	6

Za pomocą dalej wzrastającego natężenia pola
nie można było dalej podwyższać obciążenia roz-
dzielacza. Od 60 volt/cm występowały w odpły-
wach z ekstraktora obce fazy, których ilość zwięk-
szała się wraz ze wzrastającym natężeniem pola.

Przez okresowe krótkie włączanie i wyłączenie
napięcia a mianowicie 0,25 sekund włączania i każ-
dorazowo 0,5 sekundy wyłączania, może być pod-
wyższona wydajność ekstraktora o 20% przede
wszystkim przy wyższych natężeniach pola o 40 do
60 volt/cm.

Przy natężeniu pola o 40 volt/cm, w czasie włą-
czania 0,25 sek. i przerwie przepływu prądu 0,5 sek.
przy stałej zmianie, wydajność rozdzielacza
w przedstawionym przypadku wynosiła 36 cm³/
m² : h co odpowiada wzrostowi współczynnika 7,2
w porównaniu z natężeniem pola 0, to znaczy
w porównaniu z rozdziałem faz bez działania elek-
trycznego pola.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększenia przepustowości procesu
ekstrakcji cieczy cieczą mieszanin związków orga-
nicznych za pomocą rozpuszczalników według za-
sady mieszalnik/rozdzielacz, **znamienny tym**, że
rozdzielenie przeprowadza się w polu elektrycz-
nym o 1—60 volt/cm, najkorzystniej 10—30 volt/cm,
oraz napięciu prądu stałego lub zmiennego o 110
do 220 volt, przy czym w mieszaninie wsadowej
polarne fazy znajduje się w ilości od 20 do 75%
najkorzystniej od 40 do 70% ogólnej ilości.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
prąd do elektrod włącza się okresowo i krótko-

trwale, a mianowicie na 0,1 do 1,0 sekundy, najkorzystniej na 0,2 do 0,5 sekund i następnie wyłącza się na czas od 0,2 do 1,0 sekundy, najkorzystniej od 0,3 do 0,5 sekundy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wyłącza się za pomocą przełącznika te elektrody,

które przez zanurzenie w wyższej polarnej fazie powodują wysoki przepływ prądu.

4. Sposób według jednego z zastrz. 1, **znamienny tym**, że zmieszanie obu cieczy prowadzi się przed rozdzielaczem tak intensywnie, że faza polarna zostaje zdyspersgowana w fazie niepolarnej.

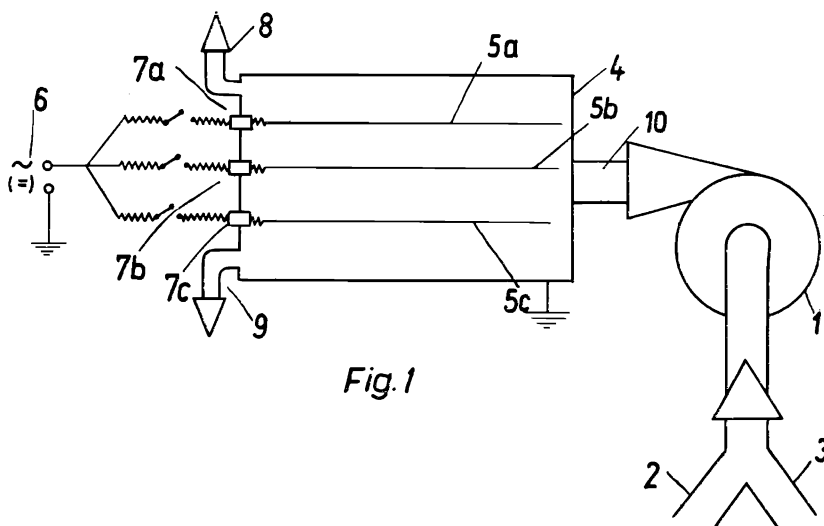


Fig. 1

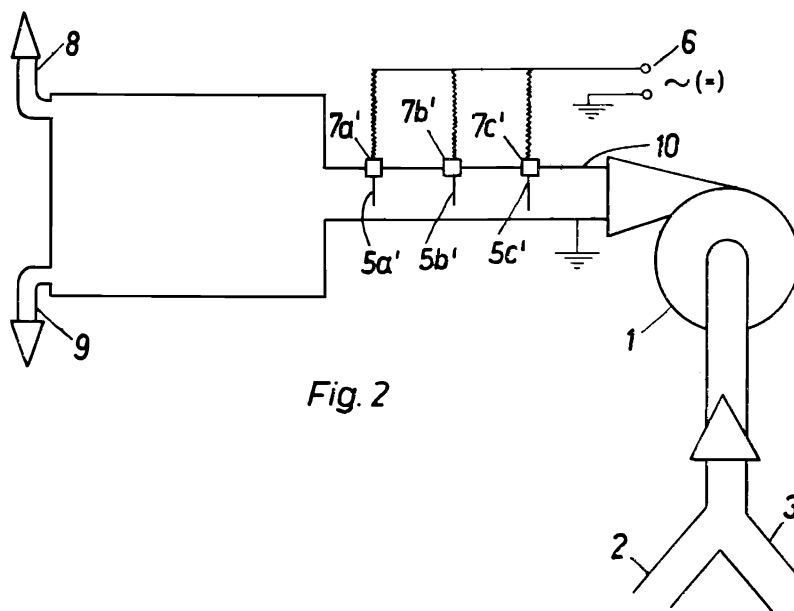


Fig. 2