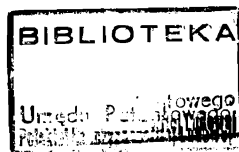


Warszawa, 25 maja 1934 r.

COTc 51/42

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19846.

Kl. 12 o, 11.

Invention Gesellschaft für Verwaltung und Verwertung
chemisch-technischer Patente G. m. b. H.
(Berlin, Niemcy).

Sposób przeróbki wodnych roztworów kwasów tłuszczowych na kwas stężony i ester.

Zgłoszono 24 sierpnia 1932 r.

Udzielono 28 lutego 1934 r.

Wodne roztwory kwasów tłuszczowych, zwłaszcza kwasu octowego, rozmaitego pochodzenia znajdują się w bardzo dużej ilości w przemyśle i zostają głównie przetwarzane na kwasy stężone. Próbowano już dawno ługować kwas octowy z jego rozcieńczonych roztworów zapomocą trudno-rozpuszczalnego w wodzie alkoholu, eteru lub estru, otrzymując stężony kwas po oddestylowaniu czynnika ługującego. W ostatnich latach udało się przerabiać wodne roztwory kwasów bezpośrednio na technicznie ważne estry kwasów tłuszczowych. Jednakże dotychczasowe sposoby posiadają tę wadę, że zużywa się w nich zbyt wie-

le kwasu siarkowego, a poza tem wymagają stosowania specjalnej aparatury. Zużycie kwasu siarkowego przy estryfikacji stężonych kwasów jest znacznie mniejsze, jednakże koszty stężenia i magazynowania gotowego stężonego kwasu są bardzo znaczne.

Niniejszy sposób łączy korzyści obu wspomnianych sposobów estryfikacji, a jednocześnie usuwa wspomniane wady. Sposób według wynalazku umożliwia taką przeróbkę wodnych roztworów kwasów organicznych, że przy bezpośrednim otrzymywaniu estrów otrzymuje się jednocześnie stężone kwasy, przyczem wzajemne

stosunki ilościowe kwasu i estru można dowolnie ustalać w zależności od stanu rynku. Stężanie i estryfikacja przebiegają w jednym procesie roboczym i w tym samym aparacie, przez co odpadają dotychczasowe koszty, związane z oddzielaniem i magazynowaniem stężonego kwasu, poddawanego estryfikacji. Zużycie kwasu siarkowego zostało w tym sposobie zmniejszone do ilości dotychczas nieosiągalnych — również i gospodarka cieplna przedstawia się bardzo korzystnie, gdyż między innymi odpada oziębianie i ponowne ogrzewanie kwasu stężonego, podlegającego estryfikacji. Nowy sposób umożliwia stosowanie środków ługujących, których punkt wrzenia może być wyższy lub niższy od punktu wrzenia przerabianego kwasu.

W patencie francuskim Nr 696496 opisano sposób, w którym kwas ługuje się z bardzo rozcieńczonych roztworów, będących produktami odpadowymi w znanych sposobach estryfikacji, zapomocą nierozpuszczalnego w wodzie alkoholu. W tym celu doprowadza się alkohol do kolumny służącej do estryfikacji. Alkoholowy wyciąg kwasu, który zawiera tylko niewiele kwasu w stosunku do zawartości alkoholu, przeprowadza się następnie, przy jednoczesnym doprowadzaniu niezbędnej ilości świeżego stężonego kwasu, do kolumny, służącej do estryfikacji. Sposób ten nie daje czystego stężonego kwasu, lecz jedynie ester, przyczem wymaga doprowadzania dużych ilości stężonego kwasu, aby można było zestryfikować duży nadmiar alkoholu.

W sposobie według wynalazku kwas ługuje się w znany sposób z jego wodnych roztworów zapomocą tego estru, który ma być otrzymany. Otrzymany wyciąg poddaje się destylacji, przyczem do kolumny destylacyjnej doprowadza się w sposób ciągły ten alkohol, którego ester został użyty do ługowania. Alkohol, ewentualnie wraz z katalizatorem, doprowadza się do destyla-

cji w ilości, odpowiedniej do ilości kwasu, dopływającego do destylacji. Doprowadzanie alkoholu odbywa się celowo w takim miejscu kolumny destylacyjnej, w którym ilość czynnika ługującego jest znacznie zmniejszona, dzięki czemu zapewnia się korzystne ustalenie równowagi reakcji. Część kwasu, odpowiadająca ilości doprowadzanego alkoholu, zostaje przemieniona w ester, a jednocześnie pozostały kwas zostaje stężony, przyczem doprowadzona w nieznacznej ilości i tworząca się podczas procesu estryfikacji woda uchodzi bez przeszkody przez stężony, względnie podlegający stężaniu, kwas pod postacią dwuskładnikowej mieszaniny par ester-woda w temperaturze niższej od temperatury wrzenia kwasu. Z tej samej kolumny destylacyjnej otrzymuje się jednocześnie stężony kwas i ester.

Cały zabieg, jak również poszczególne jego okresy robocze, można przeprowadzić w sposób okresowy lub ciągły. Umożliwia on również doprowadzanie w sposób kołowy katalizatora (kwasu siarkowego), dzięki czemu zmniejsza się znacznie ilość zużytego kwasu siarkowego.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykład wykonania urządzenia, pracującego w sposób ciągły, które umożliwia wprowadzanie zmiany w otrzymywanych ilościach kwasu, względnie estru.

Przykład I. Otrzymywanie stężonego kwasu octowego i estru octowego z fermentacyjnego octu.

Ze zbiornika *A* przepływa ocet fermentacyjny przez przewód *1* do ługującej kolumny *3*, wypełnionej ciałami wypełniającymi o dużej powierzchni. Dopływający ze zbiornika *B* przez przewód *2* do dolnej części kolumny ługującej ester octowy wznosi się ku górze, ługuje kwas z płynącego wdół octu fermentacyjnego i wypływa z kolumny ługującej przez przewód *4*, jako mieszanina kwasu octowego i estru octowego. Woda, uwolniona od kwasu octo-

wego, przepływa przez przewód 5 do kolumny destylacyjnej 6, do której wdmuchuje się parę przez rurę 7. Ester octowy, rozpuszczony w wodzie, przepływa przez rurę 8 do oziębialnika 9, z którego otrzymuje się go u wylotu 10. Mieszanina kwasu octowego i estru octowego, dopływająca przez przewody 4 i 11 do górnej części kolumny 12, spływa wdół; destylujące przytem pary estru octowego zostają odprowadzone przez przewody 14, 15 i 16 do oziębialnika 17 i otrzymywane u wylotu 18. Odpowiednia część średnio stężonego kwasu octowego, zbierającego się w dolnej części kolumny 12 i zawierającego jeszcze nieco estru octowego, przepływa przez przewód 19 do kolumny destylacyjnej 20. Destylujący z niej ester octowy przepływa zpowrotem przez rury 21, 22 do kolumny 12, zaś spływający wdół kwas octowy zostaje oziębiony w oziębialniku 41 i otrzymywany u wylotu 46. Część kwasu octowego, nie odprowadzona przez przewód 19, przepływa z kolumny 12 przez przeLOT 25 do kolumny 13, miesza się z kwasem siarkowym, dopływającym ze zbiornika C przez przewody 27 i 28, i spływa wdół. Ze zbiornika D doprowadza się przez przewód 30 alkohol etylowy do parownika 31. Pary alkoholu etylowego wznoszą się w kolumnie 13 ku górze, przemieniają spływający wdół kwas octowy w ester octowy, przedostają się przez przeLOT 25 do kolumny 12, a stamtąd do oziębialnika 17, gdzie zostają chwywane u wylotu 18. Mniej lub bardziej rozcieńczony kwas siarkowy przepływa z kolumny 13 przez rurę 33 do oziębialnika 34 i może być zpowrotem skierowany do zbiornika C z kwasem siarkowym. Świeżo otrzymana u wylotów 18 i 10 część estru octowego zostaje odprowadzona, a pozostałość estru zostaje skierowana zpowrotem do zbiornika B i służy do następnych ługowań.

Przykład II. Postępowanie podobne do tego, które podano w przykładzie I,

lecz ze znacznie zmniejszonym zużyciem kwasu siarkowego.

Ługowanie przeprowadza się zgodnie z przykładem I. Mieszanina kwasu octowego i estru octowego zostaje skierowana przez rurę 11 do kolumny 12, dokąd przez rurę 28 dopływa również kwas siarkowy. Określona część spływającej wdół mieszaniny kwasu siarkowego i kwasu octowego zostaje przez przewód 19 spuszczone z dolnej części kolumny 12. Pozostałość przepływa przez przeLOT 25 do kolumny 13, gdzie kwas octowy zostaje zestryfikowany według przykładu I. Kwas siarkowy, który skutkiem estryfikacji został rozcieńczony, zostaje skierowany z oziębialnika 34 do zbiornika C. Część mieszaniny kwasu siarkowego i kwasu octowego, odprowadzona przez przewód 19, przepływa do kolumny 20, gdzie następuje rozdzielenie kwasów; kwas octowy otrzymuje się jako destylat u wylotu 39, a kwas siarkowy po oziębieniu w oziębialniku 41 zostaje odprowadzony do zbiornika C. W ten sposób można ten sam kwas siarkowy stosować poraz drugi, przyczem w poszczególnych fazach roboczych kwas ten zostaje tylko nieco rozcieńczony, zaś największa ilość wody rozcieńczającej ulatnia się pod postacią dwuskładnikowej mieszaniny estru octowego i wody podczas przepływu kwasu przez kolumnę 12.

Przykład III. Otrzymywanie octanu amylu i stężonego kwasu octowego z octu fermentacyjnego.

Do kolumny ługującej 3 przepływa ze zbiornika A ocet fermentacyjny, a ze zbiornika B octan amylu. Woda, zbierająca się w dół, uwolniona od kwasu octowego i zawierająca nieco rozpuszczonego octanu amylu, przepływa przez przewód 5 do kolumny destylacyjnej 6. Otrzymany z niej octan amylu zostaje zebrany u wylotu 10. Mieszanina octanu amylu i kwasu octowego, wypływająca z górnej części kolumny ługującej 3, przepływa przez przewody 4

i 42 do górnej części kolumny 13, gdzie spływa wdół. Kwas octowy ulatnia się wraz z tą częścią octanu amylu, która tworzy z doprowadzoną wodą dwuskładnikową mieszaninę par. Większa część octanu amylu zbiera się, jako faza ciekła, w dolnej części kolumny 13 i po oziębieniu w oziębialniku 34 zostaje użyta do ługowania. Pary mieszaniny kwasu octowego-octanu amylu-wody, wypływające z górnej części kolumny 13, przepływają przez przelot 25 do kolumny 12, gdzie wznoszą się ku górze. Do tej kolumny 12 doprowadza się przez przewody 27, 28 ze zbiornika C mieszaninę alkoholu amylowego i kwasu siarkowego. Odpowiednia część wznoszących się ku górze par kwasu octowego zostaje przytem zestryfikowana przez spływający wdół alkohol amylowy. Nadmiar par kwasu octowego i część doprowadzonego octanu amylu, ten ostatni pod postacią mieszaniny par octanu amylu-wody, uchodzą z kolumny 12 i przedostają się przez przewody 14, 47 do kolumny 48. W kolumnie tej płynie wdół skraplający się wyżej wrzący i stężony kwas octowy, który po opuszczeniu oziębialnika 52 zostaje zbierany u wylotu 53. Dwuskładnikowa mieszanina par octanu amylu i wody uchodzi przytem z kolumny 48, przepływa przez rury 50, 16 do oziębialnika 17, przyczem octan amylu odbiera się u wylotu 18. Przez rurę 49 wdmuchuje się nieco pary do kolumny 48, ażeby usunąć resztki octanu amylu, pozostałe w kwasie octowym pod postacią dwuskładnikowego układu octan amylu-woda o minimum temperatury wrzenia. Pozostała część octanu amylu, utworzonego w kolumnie 12, spływa wdół jako faza ciekła wraz z kwasem siarkowym i przepływa przez rurę 19 do kolumny 20. W tej kolumnie oddestylowuje się octan amylu, który skroplony w oziębialniku 38 odbiera się u wylotu 39. Nadmiar octanu amylu odprowadza się, a resztę skierowuje zpowrotem do ługowania. Kwas siarkowy, uwol-

niony od octanu amylu, przepływa przez oziębialnik 41 i wraca do zbiornika C, gdzie miesza się z alkoholem amylowym, dopływającym przez rurę 45.

Przykład IV. Wodny roztwór kwasu ługuje się zapomocą odpowiedniego czynnika ługującego. Wyciąg wraz z pożądaną ilością odpowiedniego alkoholu, ewentualnie też z katalizatorem, przeprowadza się do urządzenia estryfikującego, pracującego okresowo. Odpowiednia ilość kwasu ulega estryfikacji, a mieszanina przez frakcjonowaną destylację rozkłada się na części składowe.

Sposób ten w specjalnych przypadkach uskutecznia się tak, że kwas z jego wodnego roztworu ługuje się nie zapomocą estru, który ma być otrzymany, lecz zapomocą trzeciego środka rozpuszczającego. Taki sposób postępowania został opisany w niżej podanym przykładzie.

Przykład V. Otrzymywanie stężonego kwasu mlekowego i mleczanu etylu z wodnego roztworu kwasu mlekowego.

Do kolumny ługującej doprowadza się od góry ze zbiornika A wodny roztwór kwasu mlekowego, a od dołu ze zbiornika B ester etylowy. Z wypływającej z rury 5 wody odpędza się w kolumnie 6 rozpuszczony w niej ester, który otrzymuje się u wylotu 10. Mieszanina estru i kwasu mlekowego przepływa przez rury 4, 11 do kolumny 12, gdzie ester zostaje odparowany, następnie otrzymany u wylotu 18 i skierowany zpowrotem do kolumny ługującej 3. Pewną część stężonego kwasu mlekowego, płynącego wdół w kolumnie 12, przeprowadza się przez rurę 19 do kolumny 20 i oziębioną w oziębialniku 41 odbiera u wylotu 46. Ester, zawarty w niewielkiej ilości w kwasie mlekowym, po odparowaniu w kolumnie 20 wraca do kolumny 12. Część kwasu mlekowego, nieodprowadzona u wylotu 19, przepływa przez przelot 25 do kolumny 13, do której doprowadza się pary alkoholu etylowego z parownika 31. Po-

wstaje przytem, nawet bez dodawania kwasu siarkowego, mleczan etylowy, który po oziębieniu w oziębialniku 34 odbiera się u wylotu 35. Nadmiar alkoholu wraz z wodą, tworzącą się podczas estryfikacji, dostaje się przez rurę parową do kolumny 12, a stąd do kolumny 48, gdzie odbiera się go u wylotu 53.

Niniejszy sposób umożliwia przeróbkę i innych kwasów tłuszczowych w rozmaitych kombinacjach. Oba produkty, to znaczy ester i stężony kwas można otrzymać w dowolnych wzajemnych stosunkach ilościowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki wodnych roztworów kwasów tłuszczowych na kwas stężony i ester, w którym kwas ługuje się zapomocą jednego z jego estrów, a następnie otrzymany wyciąg rozdziela przez destylację, znamienny tem, że do tego miejsca kolumny destylacyjnej, w którym znajduje się zmniejszona już ilość czynnika ługującego, wprowadza się ten sam alkohol, którego ester służy jako czynnik ługujący, oraz, w razie potrzeby, znany katalizator

estryfikujący w ilości, odpowiadającej tylko części dopływającego ługowanego kwasu, dzięki czemu pożądana część kwasu otrzymywana jest w stanie stężonym, pozostała zaś część zostaje przeprowadzona w ester, oddzielany następnie od tej ilości estru, która w obiegu kołowym wraca do ługowania.

2. Sposób według zastrz. 1, przy zastosowaniu kwasu mineralnego jako katalizatora, znamienny tem, że kwas służący jako katalizator, wypływający z kolumny destylacyjnej i rozcieńczony częścią wody, tworzącej się podczas procesu estryfikacji, skierowuje się zpowrotem do tego miejsca kolumny, gdzie znajdują się dostatecznie duże ilości estru, aby zawartą w kwasie wodę odprowadzić w postaci pary jako dwuskadnikową mieszaninę estru i wody, zregenerowany zaś kwas skierowuje się zpowrotem do obiegu kołowego.

Invention Gesellschaft für
Verwaltung und Verwertung
chemisch-technischer Patente
G. m. b. H.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

