

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30283

Kl. 12 o, 12

COYc 51/48

Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n. M.

Sposób ługowania kwasów alifatycznych, zwłaszcza kwasu octowego, z wodnych roztworów

Zgłoszono 9 listopada 1937

Udzielono 2 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 10 listopada 1936 dla zastrz. 1 — 4; 16 grudnia 1936 dla zastrz. 5 (Niemcy)

Znane jest wylugowywanie kwasów organicznych, jak np. octowego, znajdujących się w roztworze wodnym, w ten sposób, że kwasy te wylugowuje się w postępowaniu ciągłym za pomocą odpowiednich rozpuszczalników stosując zasadę przeciwprądu. Jako rozpuszczalniki stosuje się wszelkie ciecze organiczne, mieszające się z wodą zaledwie w stopniu ograniczonym i wykazujące dużą zdolność rozpuszczania wylugowywanych kwasów, do czego szczególnie odpowiedni jest octan etylu. Środek ten posiada, jak wiadomo, tę zaletę, że podczas destylacji otrzymanego wyciągu zawarta w nim woda zostaje oddzielona azeotro-

powo od kwasu przeznaczonego do stężenia.

Wiadomo, np. z patentu angielskiego nr 283 702 a także z patentu amerykańskiego nr 679 575, że ługowanie rozcieńczonego kwasu, jak np. octowego, octanem etylu wykonywa się w ten sposób, że obie ciecze doprowadza się do górnej względnie dolnej części kolumny do ługowania. Otrzymany wyciąg należy następnie odciągać z górnej części kolumny do ługowania, a wyczerpaną wodę — z dolnej części tej kolumny. Jeżeli zamiast octanu etylu stosuje się środek cięższy od przeznaczonego do wylugowania rozcieńczonego kwa-

su octowego, jak np. w przypadku chinoliny, to rozcieńczony kwas octowy wprowadza się do kolumny do ługowania od dołu, chinolinę zaś wprowadza się do kolumny od góry. W tym przypadku spuszcza się wyciąg odpowiednio z dolnej części, wyczerpane zaś odcieki — z górnej części kolumny.

Proponowano już także stosować kolumny do ługowania (porównać patent amerykański nr 283702) wypełnione kształtkami wypełniającymi, podobnymi do tych, jakie stosuje się w kolumnach destylacyjnych. Jednakże również i tutaj otrzymano wyniki niezadawalające.

Proponowano również (porównać patent niemiecki nr 611 114) przeprowadzać wspomniane ługowanie w kilku zabiegach roboczych, mianowicie tak, żeby dokładne mieszanie się rozcieńczonego kwasu i środka ługującego ze sobą odbywało się w specjalnie umieszczonych komorach zaopatrzonych w mieszadła. Proponowano ponadto (porównać patent niemiecki nr 592119) kwas, przeznaczony do wyługowania, wtryskiwać za pomocą dysz do octanu etylowego. Ten sposób jednakże jest kłopotliwy w wykonaniu.

Obecnie stwierdzono nieoczekiwanie, że w zwykłych wieżach wypełnionych kształtkami bez jakiegokolwiek mechanicznego środka osiąga się doskonałe wyniki podczas ługowania wspomnianych kwasów, jeśli szybkość przepływu składników biorących udział w ługowaniu dobierze się tak dużą, ażeby odcieki spływające z kolumny nie były przezroczyste, lecz mętne.

W celu wyjaśnienia wyników osiągniętych według wynalazku niniejszego podano poniżej następujące przykłady porównawcze.

Przykład I. Doświadczenie wykonano w wieży o wysokości 10 m i o średnicy 550 mm. W tym przypadku, jako materiał wypełniający, użyto pierścieni Raschiga względnie innych kształtek wypełniających

o długości krawędzi 25 mm. Przez aparat przeprowadzano na godzinę 4150 kg octanu etylowego i 1800 kg surowego octu o stężeniu 10,3%. Odpowiadała temu względna szybkość liniowa 0,73 cm/sek. Mętne odcieki zawierały jeszcze zaledwie 0,066 lotnego kwasu, co odpowiada sprawności wynoszącej 99,36%.

Przykład II. Zastosowano 25%-owy kwas octowy z octanem etylu w stosunku ilościowym 1 : 4 przy zachowaniu względnej szybkości liniowej 0,55 cm/sek i otrzymano odcieki zawierające zaledwie 0,08% kwasu, czyli że wynik ługowania wynosił 99,7%.

Jak wynika z powyższych przykładów, przy zwiększonej szybkości przepływu, przy której odcieki i wyciąg nie odpływają przezroczyste, osiągnięto nieoczekiwanie dużą sprawność. Jeżeli natomiast proces wspomniany będzie się przeprowadzało z mniejszymi szybkościami przepływu, jak to było konieczne dotychczas do otrzymania odcieków nie zawierających mętów, to sprawność ługowania znacznie spada. Tak więc np. w tych warunkach przy użyciu 25 milimetrowych pierścieni Raschiga oraz stosunku estru 2 : 1, otrzymano odcieki zawierające 1,7%, a zatem sprawność ługowania wyniosła 84%.

Jeżeli znowu zwiększy się szybkość przepływu rozcieńczonych kwasów oraz środka ługującego, to sprawność również się pogarsza; jak widać z następującego doświadczenia przez taki sam aparat, jak w powyższych przykładach, przeprowadzano na godzinę 400 kg octu drzewnego i 800 kg octanu etylowego. Odpowiadało to względnej szybkości liniowej (bez uwzględnienia materiału wypełniającego) równej 1,2 cm/sek. Przy tym otrzymano odcieki o zawartości 0,24% lotnego kwasu, co odpowiadało sprawności ługowania wynoszącej 97,7%.

Wyników sposobu niniejszego nie można było przewidzieć, należałoby się raczej oba-

wiać, że przy zwiększonej szybkości przepływu cała zawartość cieczy w kolumnie do ługowania zmiesza się ze sobą i że tym samym działanie przeciwprądowe wewnątrz kolumny zostanie przerwane. Jednakże pracując według wynalazku niniejszego niedogodności tej nie stwierdzono.

Wykonywanie sposobu niniejszego w praktyce jest szczególnie proste. Jako kolumnę do ługowania można stosować zwykłą kolumnę wyłożoną znanymi środkami wypełniającymi, jak np. pierścieniami Raschiga, pierścieniami siodełkowatymi lub pierścieniami Pryma. Do górnej części kolumny kwas przeznaczony do wyługowania doprowadza się za pomocą prostego urządzenia rozdzielczego, np. dziurkowanych rur lub talerzy odbojowych, i odprowadza otrzymany wyciąg, w dolnej zaś części kolumny umieszczone są urządzenia doprowadzające i odprowadzające octan etylu względnie odcieki. Jako środek do ługowania w myśl niniejszego wynalazku stosuje się octan etylu. Można jednakże w taki sam sposób stosować inne organiczne estry, etery, alkohole (jak np. alkohol amyłowy), fenole lub etery fenolu, zwłaszcza ich mieszaniny. Na górnym i dolnym wylocie tych kolumn umieszczone są wzierniki szklane, pozwalające na badanie spływających cieczy. Stosunek ilości rozcieńczonego kwasu do ilości środka ługującego przepływającej w jednostce czasu można zmieniać w szerokich granicach. Jednakże szybkość przepływu octanu etylowego powinna być nie mniejsza od szybkości rozcieńczonego kwasu w tym samym czasie. Korzystnie jest na jedną część około 10% -owego rozcieńczonego kwasu stosować 1,5 — 2,5-krotną ilość octanu etylu. Jeżeli kwas przeznaczony do ługowania posiada stężenie większe, np. 25% -owe, to dobrze jest odpowiednio zwiększyć ilość octanu etylu w przybliżeniu 4-o krotnie.

Zgodnie z wynalazkiem, zachowując dany stosunek objętościowy, zwiększa się

szybkość przepływu dopóty, aż ciecz, uchodząca z kolumny, zacznie być mętna. W doświadczeniach według wynalazku niniejszego okazało się, że następuje to, gdy szybkości liniowe przepływu środka ługującego względnie rozcieńczonego kwasu wynoszą względem siebie 0,2 cm/sek i więcej, a korzystnie co najmniej 0,4 cm/sek.

Korzystne działanie według wynalazku osiąga się również, jeżeli szybkość względną przepływu jeszcze znacznie się zwiększy. Jest to korzystne, ponieważ przy pracy w myśl wynalazku niniejszego występujące zawsze zmiany szybkości nie powodują działań szkodliwych. W każdym razie zaleca się unikać nadmiernego zwiększenia szybkości, ponieważ mogłoby to wpłynąć ujemnie na wydajność procesu ługowania.

Względna szybkość liniowa, ustalona w powyższych przypadkach bez uwzględnienia materiałów wypełniających i w myśl wynalazku niniejszego konieczna, aby osiągnąć zmętnienie odcieków, a tym samym szczególnie korzystne ługowanie, zależy od wymiarów użytych kształtek wypełniających. A więc w myśl wynalazku niniejszego przy użyciu kształtek wypełniających o średnicy około 8 — 10 mm albo o długości krawędzi 8 — 10 mm, stosuje się względną szybkość liniową, wynoszącą co najmniej 0,2 — 0,3 cm/sek. W przypadku kształtek wypełniających o długości krawędzi 15 — 25 mm korzystne są szybkości względne 0,4 — 1,2 cm/sek. Przy użyciu kształtek wypełniających o długości krawędzi lub średnicy np. 25 — 70 mm, można szybkości względne zwiększyć znacznie powyżej 1 cm/sek nie pogarszając przez to jakości odcieków.

Aby składniki ługowania przeprowadzić przez kolumnę, wystarczy na ogół istniejące ciśnienie hydrostatyczne kwasu i octanu etylu uwarunkowane odpowiednim umieszczeniem zbiorników zapasowych. Wyniki ługowania można ewentualnie polepszać w ten sposób, że się włącza na za-

sadzie przeciwprądu kolejno za sobą dwie lub większą liczbę kolumn z kształtkami wypełniającymi.

Jeżeli zgodnie z wynalazkiem osiąga się doskonałe wyniki ługowania i to w warunkach dających odcieki mętne, to jednakże zaleca się małe ilości środka ługującego, jak np. octanu etylowego, zawarte w tych odciekach i powodujące ich zmętnienie, odzyskiwać z powrotem przed odrzuceniem odcieków. Odzyskiwanie to skuteczniejsza się na ogół przez destylację odcieków w kolumnie destylacyjnej. Można jednakże, jak stwierdzono dalej, większą część odzyskiwanego środka ługującego oddzielać bezpośrednio w prosty sposób i z powrotem użytkować w procesie ługowania. Osiąga się to najprościej w ten sposób, że mętne odcieki poddaje się działaniu ssącemu świeżego środka ługującego, doprowadzanego do kolumny. W tych warunkach drobne cząstki środka ługującego, zawarte jeszcze w odciekach, zostają łatwo i całkowicie wydzielone i razem z dopływającym świeżym środkiem ługującym odprowadzone z powrotem do aparatury, w której przeprowadza się ługowanie.

Wykonywanie tego procesu rozdzielania można skutecznie np. w ten sposób, że z dolnej części kolumny do ługowania, w której według przykładu I przeprowadza się ługowanie, mętne odcieki przed odprowadzeniem ich do wypustu zmusza się do przepływania tuż poniżej miejsca dopływu świeżego estru do kolumny do ługowania. Przedstawiono to na rysunku, przy czym literą *A* oznaczono dolną część kolumny do ługowania. Świeży ester wprowadza się do kolumny tej od dołu w miejscu *B*, a następnie przepływa on przez otwory *C* do aparatu ługującego. Wokoło tego miejsca wpustowego do środka ługującego wydzielona jest za pomocą przegrody *D* przestrzeń, która odpowiednio do kształtu przegrody *D* może mieć kształt podwójnego pierścienia, może być prostokątna albo też

mieć dowolny inny kształt. Wewnątrz tej przestrzeni świeży ester wznosi się do góry, podczas gdy w przestrzeni zewnętrznej spływają w dół oddzielone, ale jeszcze mętne odcieki. W miejscach *E* przestrzenie wewnętrzna i zewnętrzna łączą się ze sobą. Jeżeli spływające jeszcze mętne odcieki przechodzą przez te miejsca, to wskutek działania ssącego, wytwarzanego przez strumień środka ługującego, wypływającego z przestrzeni wewnętrznej, pozostałe jeszcze cząstki środka ługującego są w pewnym stopniu zasysane do przestrzeni wewnętrznej i wznoszą się znowu razem ze świeżym estrem do kolumny do ługowania. Sklarowane w ten sposób odcieki ściąga się następnie w miejscu *F* i, ewentualnie po przeprowadzeniu przez urządzenie destylacyjne, można pozostawić z nich odrzucić.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ługowania kwasów alifatycznych, zwłaszcza kwasu octowego, z wodnych roztworów za pomocą organicznych środków ługujących, jak np. octanu etylowego, znamienny tym, że szybkość przepływu środka ługującego zwiększa się tak, że odcieki spływające z kolumny stają się mętne.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że względne szybkości liniowe składników stosowanych do ługowania dobiera się co najmniej równe 0,2 cm/sec (bez uwzględnienia objętości materiału wypełniającego).

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, przy użyciu kształtek wypełniających o średnicy 15 — 25 mm, znamienny tym, że szybkości względne składników stosowanych do ługowania dobiera się równe 0,4 — 1,2 cm/sec.

4. Sposób według zastrz. 2, przy użyciu kształtek wypełniających o średnicy 25 — 70 mm, znamienny tym, że względne

szybkości (liniowe) dobiera się od 0,4 — 1 cm/sek i powyżej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że w celu oddzielenia użytego rozpuszczalnika mętne odcieki, otrzymywane podczas ługowania, poddaje się działaniu ssącemu wprowadzanego świeżego rozpuszczalnika, który zabiera rozpuszczalnik

przeznaczony do odzyskania i w ten sposób oddziela go od odcieków.

Deutsche Gold- und
Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler

Zastępca: M. Skrzypkowski

rzecznik patentowy

