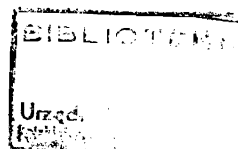


Warszawa, 24 lutego 1939 r. 2

URZĄD PATENTOWY



CO7C 51/42



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27787.

Kl. 12 o, 11.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H.
(Berlin, Niemcy).

**Sposób rozdzielania kwasów tłuszczowych i alkoholi
o siedmiu lub większej liczbie atomów węgla w cząsteczce
względnie materiałów zawierających takie wolne kwasy i alkohole.**

Zgłoszono 11 lipca 1934 r.

Udzielono 28 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 12 lipca 1933 r. dla zastrz. 1 i 4; 14 czerwca 1934 r. dla zastrz. 2, 3, 5 i 6 (Niemcy).

W przemyśle olejów ziemnych stosuje się w coraz większym zakresie selektywne rozpuszczalniki w celu rozkładania frakcji olejów ziemnych na składniki nasycone i nienasycone. Również w przemyśle tłuszczów i wosków proponowano już wyzyskiwanie właściwości rozpuszczalników selektywnych. Próby, prowadzone w tym kierunku, nie doprowadziły jednak dotąd do wyników zadowalających.

Znaleziono obecnie, że można uzyskać zupełnie zadowalające pod względem chemicznym i technicznym wyniki rozdzielania wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych

alkoholi o dużym ciężarze cząsteczkowym oraz substancji zawierających takie wolne kwasy i alkohole na składniki nasycone i nienasycone, jeśli będzie się działało na materiały te rozpuszczalnikiem, który w określonej temperaturze posiada właściwości selektywnego rozpuszczania składników nienasyconych, których roztwór oddziela się od fazy stałej otrzymanych składników nasyconych.

Mieszaninę, podlegającą wspomnianemu procesowi rozdzielania, najprościej podgrzewa się wraz z rozpuszczalnikiem do temperatury, w której rozpuszczalnik

rozpuszcza mieszaninę całkowicie. Następnie powstały roztwór studzi się tak, aż wykrystalizuje składnik nasycony. Wydzielone części stałe oddziela się wówczas za pomocą odpowiednich środków mechanicznych, np. przez sączenie. W celu dalszego oczyszczenia otrzymane składniki wydzielone mogą być w razie potrzeby zadane jeszcze raz lub też kilkakrotnie zadawane i rozpuszczane w nowych ilościach selektywnego rozpuszczalnika i po ochłodzeniu znów oddzielane. W wielu przypadkach jednak wystarcza już jedno-razowe lub wielokrotne przemycanie oddzielonych składników rozpuszczalnikiem selektywnym. Rozpuszczanie i przemycanie mogą być oczywiście stosowane też w różnych zestawieniach ze sobą. W celu oszczędzenia rozpuszczalnika drugi i trzeci przesącz mogą być zastosowane do rozpuszczania świeżych ilości materiału. Przez oddestylowanie rozpuszczalnika z pierwszego przesączu względnie z dalszych przesączów wydobywa się rozpuszczone w nim składniki nienasycone.

Pod nazwą rozpuszczalnika selektywnego należy rozumieć wszystkie te substancje, które w temperaturach około 25 — 50°C łatwo i całkowicie rozpuszczają wyższe kwasy tłuszczowe i wyższe alkohole oraz materiały zawierające takie wolne kwasy i alkohole, a które w temperaturze niższej (około —15°C do +15°C) rozpuszczają łatwiej składniki nienasycone względnie mniej nasycone od składników całkowicie nasyconych. Do rozpuszczalników tych należą takie substancje, które w przemyśle olejów ziemnych są znane jako nadające się do rozkładania frakcji olejów ziemnych na składniki bogate w wodór (parafinowe) i ubogie w wodór (aromatyczne i nienasycone), a więc takie jak: ciekły dwutlenek siarki, fenol, nitrobenzen, eter β , β' - dwuchloro - etylowy, furfuroł, aceton lub mieszanina ciekłego dwutlenku siarki z benzenem, fenol z wodą lub glice-

ryną, furfuroł z benzenem (np. Industrial and Engineering Chemistry 1931, tom 23, nr 7 str. 753).

Jako materiały wyjściowe mogą być użyte naturalne wyższe kwasy tłuszczowe i alkohole o 7-iu lub większej liczbie atomów węgla w cząsteczce oraz otrzymane syntetycznie przez przeróbkę substancji naturalnych, które zawierają jednocześnie składniki nasycone i nienasycone. Również mogą być użyte materiały wyjściowe, zawierające mieszaniny wspomnianych substancji. Jako przykład takich mieszanin kwasów tłuszczowych mogą być wymienione kwasy tłuszczowe, otrzymywane za pomocą różnorodnych sposobów rozszczepiania z łojów zwierzęcych i roślinnych, tłuszczów kostnych, oleju palmowego, tranu utwardzonego lub innych olejów. Wspomniane alkohole np. otrzymuje się przez rozszczepianie olbrotu, lecz mogą one być też otrzymane przez redukcję odpowiednich kwasów tłuszczowych.

Przykład I. 1 kg surowego alkoholu cetylowego, otrzymanego przez zmydlenie olbrotu, rozpuszcza się w 40 litrach ciekłego dwutlenku siarki w temperaturze +40°C. Przy ochłodzeniu do temperatury około 0°C wykrystalizowuje składnik nasycony, który oddziela się przez sączenie. Po odpędzeniu dwutlenku siarki otrzymuje się oczyszczony alkohol cetylowy o liczbie jodowej 13 z wydajnością 53% wagowych, a z przesączu — alkohol oleinowy o liczbie jodowej 87 z wydajnością 47% wagowych.

Przykład II. 1 kg surowego alkoholu cetylowego wykrystalizowuje się, jak w przykładzie I, z 10 000 cm³ ciekłego dwutlenku siarki. Otrzymaną mieszaninę kryształów, pozostałych na sączku, przekryształizowuje się ponownie w dalszych 10 000 cm³ dwutlenku siarki i powtarza się ten zabieg jeszcze po raz trzeci. Otrzymuje się 49% wagowych alkoholu nasyconego o liczbie jodowej 7 i 51% wagowych

alkoholu nienasyconego o liczbie jodowej 83.

Przykład III. 1 kg surowego alkoholu cetylowego wykrystalizowuje się, jak w przykładzie I, z 15 000 cm³ ciekłego dwutlenku siarki. Otrzymaną mieszaninę kryształów, znajdującą się na sączku, przemywa się nową ilością 15 000 cm³ dwutlenku siarki w temperaturze 0°C. Otrzymuje się 45% wagowych alkoholu nasyconego o liczbie jodowej 4 i 55% wagowych alkoholu nienasyconego o liczbie jodowej 84.

Przykład IV. 1 kg surowego alkoholu cetylowego wykrystalizowuje się, jak w przykładzie I, z 1,5 l acetonu. Otrzymaną mieszaninę kryształów przemywa się na sączku nową ilością 1,5 l acetonu w temperaturze -10°C. Otrzymuje się 49% wagowych alkoholu nienasyconego o liczbie jodowej 84 i 51% wagowych alkoholu nasyconego o liczbie jodowej 9.

Przykład V. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 46 wykrystalizowuje się z 1,5 l eteru β , β' - dwuchloro - dwuetylowego w temperaturze +10°C. Otrzymaną mieszaninę kryształów, znajdującą się na sączku, przemywa się nową ilością 1,5 l eteru dwuchlorodwuetylowego w temperaturze +10°C. Otrzymuje się 60% ciekłych nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 77 i 40% stałych nasyconych kwasów tłuszczowych.

Przykład VI. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych wykrystalizowuje się z 1,5 l acetonu w temperaturze -10°C. Otrzymaną mieszaninę kryształów na sączku przemywa się nową ilością 1,5 l acetonu o temperaturze około -10°C. Otrzymuje się 55% ciekłych nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 83 i 45% stałych nasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 3.

Przykład VII. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jo-

dowej 37 wykrystalizowuje się z 1 l furfuru w temperaturze +10°C. Otrzymuje się 38% nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 71 i 62% nasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 17.

Przykład VIII. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 40 wykrystalizowuje się z 2,6 l nitrobenzenu w temperaturze +10°C. Otrzymuje się 64% nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 60 i 36% nasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 4.

Przykład IX. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 46 wykrystalizowuje się z 1,5 l aniliny w temperaturze 0°C. Otrzymuje się 42% nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 86 i 58% nasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 18.

Przykład X. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 45 wykrystalizowuje się z 1,5 l lodowatego kwasu octowego w temperaturze +10°C. Otrzymuje się 58% nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 64 i 42% kwasów nasyconych o liczbie jodowej 19.

Przykład XI. 1 kg technicznej mieszaniny kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 43 wykrystalizowuje się z 1 l bezwodnika kwasu octowego w temperaturze +10°C. Otrzymuje się 66% nienasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 58 i 34% nasyconych kwasów tłuszczowych o liczbie jodowej 15.

Przykład XII. 1 kg surowej mieszaniny kwasów tłuszczowych rozdziela się na składniki przez rozpuszczenie w 1,5 l eteru etylowego i oziębienie do temperatury -10°C, co powoduje wykrystalizowanie się składników nasyconych. Otrzymuje się nasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 19 i nienasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 72.

Przykład XIII. 1 kg surowej mieszaniny kwasów tłuszczowych wykryształizowuje się z 1,5 l cykloheksanonu w temperaturze -10°C , jak opisano w przykładzie XII. Otrzymuje się nasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 19 i nienasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 71.

Przykład XIV. 1 kg surowej mieszaniny kwasów tłuszczowych wykryształizowuje się z 1,8 l octanu amylu w temperaturze 0°C , jak opisano w przykładzie XII. Otrzymuje się nasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 7 i nienasycone kwasy tłuszczowe o liczbie jodowej 55.

Przykład XV. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l eteru etylowego w temperaturze -10°C , jak opisano w przykładzie XII, i przemywa mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l eteru etylowego w temperaturze -10°C . Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 18 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 84.

Przykład XVI. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l alkoholu propylowego w temperaturze -10°C , jak opisano w przykładzie XII, i przemywa mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l alkoholu propylowego w temperaturze -10°C . Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 10 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 74.

Przykład XVII. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l alkoholu metylowego w temperaturze -10°C , jak opisano w przykładzie XII. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 30 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 82.

Przykład XVIII. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l octanu metylowego w temperaturze 0°C , jak opisano w przykładzie XII, i przemywa mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l octanu metylowego w temperaturze 0°C . Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie

jodowej 22 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 79.

Przykład XIX. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l mrówczanu metylowego w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak opisano w przykładzie XII, i przemywa mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l mrówczanu metylowego w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 20 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 78.

Przykład XX. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l octanu metylo - glikolowego w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak opisano w przykładzie XII, i przemywa się otrzymaną mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l octanu metylo - glikolowego w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 6 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 80.

Przykład XXI. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l chlorowęgla etylowego w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak opisano w przykładzie XII, i przemywa otrzymaną mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l chlorowęgla etylu w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 10 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 67.

Przykład XXII. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l chloroacetonu w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak opisano w przykładzie XII. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 9 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 66.

Przykład XXIII. 1 kg surowej mieszaniny alkoholi wykryształizowuje się z 1,5 l jednooctanu etyleno-glikolu w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak opisano w przykładzie XII. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 34 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 74.

Przykład XXIV. 1 kg surowej mieszaniny alkoholu wykryształizowuje się z 1,5 l węglanu etylu w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$, jak

opisano w przykładzie XII, i przemywa otrzymaną mieszaninę kryształów nową ilością 1,5 l węgla etylu w temperaturze $+10^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się alkohole nasycone o liczbie jodowej 9 i alkohole nienasycone o liczbie jodowej 73.

Jak już wyjaśniono we wstępie, znany był sposób rozkładu olejów mineralnych na mniej i więcej nasycone składniki za pomocą rozpuszczalników selektywnych. Ponieważ nie ma ustalonych reguł rozpuszczalności związków organicznych według stosunku ilościowego zawartego w nich węgla i wodoru, nie można było przewidzieć możliwości stosowania rozpuszczalników, proponowanych do przeróbki olejów mineralnych, także do oddzielania zupełnie innego rodzaju związków, jak mieszanin alkoholi i kwasów. Ponieważ jednak działanie rozpuszczalników w zastosowaniu do oddzielania wyżej opisanych kwasów i alkoholi nie było znane, nie można było wobec tego przewidzieć, czy wykrystalizowanie wymienionych skomplikowanych produktów wyjściowych z rozpuszczalników w myśl wynalazku doprowadzi do materiałów, dających się zużytkować na rynku handlowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania kwasów tłuszczowych i alkoholi o siedmiu lub większej liczbie atomów węgla w cząsteczce względnie materiałów zawierających takie wolne kwasy i alkohole, jak np. zmydlonych tłuszczów i wosków, za pomocą rozpuszczalników, znamienny tym, że wspomniane substancje względnie ich mieszaniny rozpuszcza się najpierw całkowicie przez ogrze-

wanie w wyższych temperaturach w rozpuszczalnikach, działających selektywnie, jak w ciekłym dwutlenku siarki, fenolu, nitrobenzenie, eterze β , β' - dwuchloroetylowym, furfurołu, acetonie, mieszaninach ciekłego dwutlenku siarki i benzenu, fenolu i wody lub gliceryny, furfurołu i benzenu, związkach aminowych, a potem wydziela się nasycone, stałe składniki przez ostudzenie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalniki działające selektywnie stosuje się poszczególne alkohole, estry, etery i ketony.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stałe składniki, otrzymywane przy pierwszym wydzieleniu, poddaje się takiej samej przeróbce jeszcze raz lub wielokrotnie.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że do przeróbki kwasów tłuszczowych i alkoholi używa się tych porcji rozpuszczalników, które były już przed tym użyte do przemywania lub oczyszczania poprzednio wydzielonych składników nasyconych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że substancje, które mają być rozdzielone, rozpuszcza się w temperaturze około 25° — 50°C , a otrzymane roztwory chłodzi się do temperatury -15° do $+15^{\circ}\text{C}$.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że wydzielone składniki stałe przemywa się jedno- lub wielokrotnie nowymi porcjami rozpuszczalników.

E d e l e a n u G e s e l l s c h a f t m. b. H.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.