

300351

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de SPENCE & GREEN CHEMICAL CO.

con domicilio en TEJAS (EE.UU.) - 16503 Ramsey Road, Crosby
de nacionalidad Norteamericano

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UNA MEZCLA
LIQUIDA DE MATERIAS ORGANICAS QUE TIENEN PUNTOS
DE EBULLICION INTIMAMENTE ASOCIADOS".

de la que es inventor, Sr. Andrew Spence.

Reivindicandose la prioridad de la Patente depositada
en Estados Unidos el 26 de Diciembre de 1.962 bajo el
nº 248.830.

300351



5 La presente Memoria se refiere, como indica su enunciado, a un procedimiento para destilación al alto vacío y rectificación de materiales de alto punto de ebullición y materiales sensibles al vapor, y particularmente a un proceso para la destilación fraccionaria de tales materiales de manera que se evite cualquier descomposición térmica importante, polimerización u otro daño importante de calor para los destilados o residuos resultantes.

10 En uno de sus aspectos, este invento se refiere a un proceso mejorado para producir, a partir de resina aceitosa cruda, una resina sustancialmente libre de ácidos grasos y compuestos no saponificables. Se refiere también a un proceso mejorado para producir a partir de ácido graso crudo de semilla de algodón, una fracción ácido palmítico exenta de ácidos grasos olefínicos y materiales no saponificables y una fracción ácido graso olefínico sustancialmente exenta de ácido palmítico y materiales no saponificables.

20 Para apreciar mejor la utilidad y ventajas del proceso al que se refiere este invento, sigue una exposición de las técnicas para producir resina y ácidos grasos a partir de resina aceitosa cruda y de las ventajas de este invento sobre los métodos existentes. Esta exposición es ilustrativa y un experto en la materia verá que las mismas ventajas se aplicaron a la rectificación de otros materiales con teniendo ácido graso, y a la destilación fraccionaria de otros materiales sensibles al calor y de al-

320351

22 111



to punto de ebullición:

La resina aceitosa cruda es un material crudo y, como tal, es de uso limitado y valor marginal. Dependiendo de su origen contiene del 35% al 65% de ácidos resinosos, del 25% al 60% de ácidos grasos, y del 5% al 30% de compuestos no saponificables. Por un proceso de refinamiento de ácidos, puede extraerse una parte de los no saponificables y el color y olor de la fracción restante quedan muy mejorados y resulta un producto más valioso, generalmente puesto en el mercado como aceite refinado de resina aceitosa cruda. Sin embargo, en los últimos años, el principal interés industrial en la resina aceitosa cruda ha sido como materia prima para la producción de resina de trementina y ácidos grasos. La práctica comercial casi universal para separar la resina aceitosa cruda en sus componentes individuales es por destilación fraccionaria. Debido a que este material es sensible al calor, debe ser destilado a temperaturas más baja de su punto de ebullición a presión atmosférica. Por tanto, la destilación a presión reducida en la práctica comercial universal. Sin embargo, como los puntos de ebullición de los componentes individuales son muy próximos, se requieren columnas de rectificación de placas múltiples convencionales (o sus equivalentes) para efectuar la separación. Dichas columnas, en funcionamiento, tienen una alta caída de presión desde el fondo al tope, equivalente a 40 mm. ó 50 mm. de mercurio, de manera que si se mantiene un vacío muy el-

30351

27 MAY



to, en el tope de la columna (digamos a una presión absoluta de 1 mm. de mercurio), la presión en el fondo y en el depósito de alambique o rehervidor sera de 40 mm. ó 50 mm. de mercurio. A fin de evitar el resultado de una elevación del punto de ebullición, la práctica universal es inyectar vapor en el depósito lo que
5 baja lo necesario los puntos de ebullición de los componentes de la resina aceitosa en virtud de la ley de Presiones Parciales, según se continúa inyectando a razón de 0,18 a 0,91 Kgs. de vapor por cada 0,45 Kg. de resina aceitosa cruda alimentada. Esta adición de vapor aumenta mucho el coste del procedimiento y los gastos de su funcionamiento. Por ejemplo, el calor necesario para evaporar una libra de ácido graso es
10 aproximadamente de 120 Btu, mientras que la evaporación de agua exige aproximadamente 1.000 btu por libra. Así, la adición de vapor aumenta las necesidades de calor para la destilación de 3 a 15 veces. Además, el vapor inyectado debe ser manejado por el sistema generador de vacío, aumentando enormemente su tamaño y el coste de funcionamiento.
15

Uno de los objetos principales del invento, es aportar un proceso sencillo, para lograr con una caída de presión muy bajo entre dos puntos, que la presión máxima en cualquier zona sujeta a altas temperaturas pueda mantenerse en el orden de 5mm. ó menos de mercurio. Aportar también suficientes superficies de intercambio de calor, de manera que proporcionen evaporación y condensación sucesivas o alternas suficientes, por medio del cual, pueda alcanzarse el
20
25
30



300351

5 grado de funcionamiento y rectificación necesario para cualquier grado de separación deseado de dos fracciones de ebullición aproximada, tales como el componente ácido resinoso y el componente ácido graso de la resina aceitosa cruda.

10 Otro objeto de este invento es producir una fracción residual adecuada para ser usada con disolventes como antiespumante, por ejemplo para liberar de espuma la acidulación de roca de fosfato.

15 Otro objeto de este invento es dejar la resina aceitosa cruda más libre de sus ácidos grasos y ácidos resinosos que lo logrado hasta ahora y producir un material residual sustancialmente libre de resina de trementina, ácidos grasos y materiales polimerizados, de forma que la posterior separación del residuo en compuestos valiosos no se complique por la presencia de cantidades importantes de ácidos grasos, resina de trementina y materiales polimerizados.

20 Otro objeto de este invento es aportar un proceso para el pretratamiento de resina aceitosa cruda por secado al vacío primero, de desaeración y evaporación de una pequeña fracción de color y olor, después blanqueamiento y filtrado para eliminar esencialmente todos los sólidos y la mayor parte de la fracción color olor, y de la fracción corrosiva; y mejorar un
25 aparato para extraer la resina aceitosa pretratada sustancialmente libre de resinas de trementina y ácidos grasos de una película de resina aceitosa fluyendo a través de una placa plana cambiadora de calor, produciendo una resina aceitosa destilada de alta pu-
30

300351

21



reza y color brillante, y material residual purificado más adecuado para la separación en sus componentes que el producido hasta ahora, y un residuo más brillante en color que el producido hasta ahora.

5

Otro objeto de este invento es aportar un proceso que funcione bajo condiciones anhidrosas y a temperatura más baja que los aparatos comerciales existentes hasta ahora, reduciendo así la corrosión resultante de la humedad a alta temperatura en presencia de materiales acídicos.

10

Otro objeto de este invento es aportar un proceso en los que el requisito de inyección de vapor sobrecalentado no es necesaria, eliminado por tanto el efecto de corrosión.

15

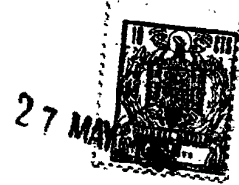
Otro objeto de este invento es aportar técnicas para separar diversos componentes de materiales iniciales de diferentes fracciones de composición múltiple, retirando cada una de dichas fracciones individualmente en un punto particular diferente del proceso donde la concentración de un componente seleccionado sea máxima en tal fracción particular de componentes múltiples.

20

25

Otro objeto de este invento es aportar técnicas para separar diversos componentes de materiales iniciales del carácter descrito en una pluralidad esencial de fracciones diferentes de componentes múltiples en una pluralidad de unidades múltiples, por evaporación diferencial y condensación, siendo por lo menos una porción de dichas unidades individuales esencialmente idénticas en disposición modular y re-

30



300351

lación mútua con respecto al flujo líquido y al de vapor a través de dicha disposición de aparatos.

5

Otro objeto de este invento es aportar técnicas para separar materiales iniciales del carácter descrito en una pluralidad de fracciones diferentes de componentes múltiples, en una fase de proceso, teniendo cada fracción una concentración deferente de un componente seleccionado de ella, y reintroduciendo después dichas fracciones individualmente en una

10

segunda fase de proceso para rectificación posterior y separación de los componentes individuales en tales fracciones de componentes múltiples.

15

Otro objeto de este invento es aportar técnicas para separar materiales iniciales del carácter descrito en una pluralidad de fracciones diferentes de componentes múltiples en una fase del proceso, y reintroducir después por lo menos una de dichas fracciones en una fase de proceso subsiguiente para rectificación y separación de sus componentes, siendo dichas fracciones introducidas en la subsiguiente fase de proceso en diferentes puntos de éste según la concentración particular del componente en las fracciones individuales de componentes múltiples.

15

20

25

Con el fin de que el procedimiento, objeto de la invención pueda comprenderse con mayor facilidad, a continuación, se hará una detallada descripción con referencia a los planos que se acompañan, en los que se representa, o simple título de ejemplo, no limitativo, una forma preferente de realización, susceptible de todas aquellas variaciones que no

30

300351

27



alteren fundamentalmente las características esenciales del procedimiento.

En dichos diseños se ilustra:

5

En la figura 1 : Representación esquemática de la forma de llevar a cabo el proceso.

10

En la figura 2 : Representación diagramática del proceso para poner en práctica este invento en el tratamiento de la resina aceitosa líquida para su separación en una pluralidad de resina de trementina, ócido greso y otras fracciones componentes intermedias, rectificadas ó combinadas.

15

En la figura 3 : Ilustración diagramática similar a la figura 1 de una realización de componentes de rectificación y para puesta en práctica del procedimiento en una disposición como lo indicado en la figura 3.

20

Según el ejemplo de ejecución representado, el procedimiento que se preconiza, puede comprenderse siguiendo la siguiente descripción.

25

El material que se somete a proceso, como resina aceitosa cruda, se introduce por medio de la tubería 48 en un secador de vacío 49 que puede ser de construcción convencional y mantener un alto vacío por medio de un sistema evacuador 50. En el secador 49 se elimina prácticamente todo el agua y gran parte de los no condensables. El crudo seco y desecado resultante fluye a través de la tubería 51 y la bomba 52 al tanque de blanqueado 53 que puede ser de construcción convencional y poseer medios adecuados para el calentamiento y agitado. Aquí, el crudo se trata

30



3^~351.

5 con un agente blanqueador adecuado. El crudo blanqueado se pasa después por la bomba 54 a través de la tubería 54 por medio de la tubería 55 y del filtro 56, que pueden ser de construcción convencional, y después a través de la línea 57 para alimentar el tanque de alimentación 58. La resina aceitosa cruda se alimenta entonces por medio de la bomba 59 a través de la tubería 60 para llenar el precalentador 61.

10 En este precalentador, el crudo puede calentarse a la temperatura deseada, aunque para el proceso de la resina aceitosa es preferible calentarla a una temperatura algo inferior a la mantenida en el evaporador-condensador diferencial 10. Desde el precalentador, el material alimentador es conducido a través de la tubería 62 a un ritmo predeterminado al evaporador condensador diferencial 10 y se descarga en la plancha calefactora. El punto exacto de la descarga es cuestión de diseño y depende del tipo de material alimentado y del grado deseado de separación de sus componentes. En el caso de la resina aceitosa, en que se desea la separación máxima, el punto óptimo de entrada en la realización ilustrada se ha encontrado a una distancia aproximada de un tercio L en sentido de la corriente desde el extremo contra corriente (donde L es la longitud total del recipiente). Una vez sobre la plancha calefactora, el material se extiende en una película de un milímetro aproximado de grosor, según determina la altura del tubo de salida de líquido 34, y comienza a fluir en sentido

15

20

25

30

300351

27 MA



de la corriente hacia la salida.

5 Como el material introducido se encuentra cercano a la temperatura de vaporización, este comienza casi inmediatamente en la entrada y continúa con ritmo uniforme según la película sigue en sentido de la corriente, con arreglo al diseño, el ritmo de alimentación y la temperatura de la plancha se controlan de manera que se efectue solamente la evaporación de un pequeño incremento del material alimentado por cada unidad de longitud de la plancha sobre la que pasa. La longitud y área total de la plancha son de diseño tal que consiguen la evaporación total deseada. Se ve así en cada punto sucesivo en sentido de la corriente, que los vapores destilados y la corriente líquida se hacen cada vez más ricos en componentes de alta ebullición como resultado de las destilaciones diferenciales en los puntos sucesivos; y a la inversa, en cada punto sucesivo en sentido contrario a la corriente los vapores destilados y la corriente de líquido son progresivamente más pobres en componentes de alta ebullición.

10

15

20

La superficie condensadora aportada en la parte contra corriente del evaporador-condensador diferencial actúa para reforzar esta condensación de componentes de la manera siguiente, el vapor formado en este área tiende a fluir contra corriente hacia la salida de vapor 15 y en la superficie condensadora se condensa diferencialmente de forma notable en su recorrido, cayendo el condensado a la plancha, a contra corriente desde el punto de evaporación original,

25

30

300351



5 y el procedimiento se repite de nuevo. El área y temperatura del condensador pueden controlarse para lograr que el ritmo deseado de condensación que, en cualquier caso debe ser menor que la capacidad de evaporación de la plancha. En el caso ilustrativo, el grado de condensación se mantiene mejor hacia la mitad del grado de evaporación en el extremo en sentido de la corriente del condensador y variando gradualmente hacia un décimo del grado de evaporación cerca del extremo contra corriente del condensador. Bajo dichas condiciones prácticamente todos los vapores formados en la plancha bajo el condensador fluirán hacia la salida contra corriente 15 del vapor de baja ebullición, y los vapores formados bajo la parte atalada fluirán hacia la salida en sentido de la corriente 13 de vapor de alta ebullición.

10
15
20 Con estos procesos complementarios simultáneos de evaporación diferencial y condensación diferencial se consigue un alto grado de separación de los componentes del material alimentado. Por ejemplo, al someter a proceso una resina aceitoso crudo medio, conteniendo el 42% de resina de trementina, bajo las condiciones y fases del proceso arriba descritas, aproximadamente el 40% del peso del material alimentado pasará a la tubería de vapor 15 como ácido graso conteniendo no más del 1% al 2% de resina de trementina; sobre el 40% pasará a la tubería de vapor 13 como vapor de resina de trementina conteniendo un 15% de ácidos grasos,

25
30

300351



mientras menos del 20% pasará por la salida del líquido 34 como brea exenta de ácidos grasos o de productos de descomposición térmica. Los vapores de ácido graso que penetran en el condensador 17 son condensados excepto en una pequeña fracción. conteniendo la mayoría de los cuerpos de color y olor que, siendo de más baja ebullición, pueden pasar al condensador 18 donde son condensados, estando ajustadas las temperaturas de los dos condensadores para conseguir la proporción deseada de condensación en cada uno, los condensadores se retiran a través de los tubos 63 y 65.

Si se desea, por ejemplo cuando se trata un crudo de alto contenido de resina de trementino, la válvula de retirada del tubo 65 de salida del condensador puede ajustarse para hacer que una parte del condensado del condensador 17 regrese al evaporador-condensador 10, mejorando así la separación a través de los efectos de evaporación condensación diferencial y aportando la cantidad deseada de líquido para mantener la película contra corriente, de grosor y composición deseados.

Los vapores conteniendo aproximadamente el 85% de resina de trementino al pasar la salida de vapor 13 fluyen en el condensador 12 que funciona a una temperatura controlada de forma que alcance la condensación parcial del 10% al 20% de los vapores que entran, siendo el condensado de un contenido aproximado del 95% de resina de trementino que se retira. Se ha hallado que los cuerpos colo-



300351

5

rantes en la resina de trementina pueden concentrarse y retirarse de esta manera en el componente de ebullición más alta. Los vapores que pasan a través del condensador 12 son conducidos a través del tubo de vapor 13 en la parte superior del evaporador-condensador diferencial 11, donde fluyen hacia la salida de vapor 16, pasando a lo largo de la superficie de condensación 45 y allí son condensados diferencialmente.

10

15

20

El condensado cae en la plancha calefactora y fluye hacia la salida de líquido 47, y el proceso de evaporación diferencial simultánea repetida y de condensación diferencial se desarrolla como se ha descrito anteriormente. Todos los vapores entran en la salida de vapor 16 y pasan al condensador 19 donde son condensados y el condensado se retira a través de la línea 67, siendo ajustada la válvula 66 para que regrese una parte del condensado, a través de la tubería de vapor 16 al evaporador-condensador diferencial para mejorar la separación y mantener la película.

25

30

La película de líquido de la plancha se hace así más rica en el componente de alta ebullición (resina de trementina) y es retirado a través de la salida de líquido 47. Por el proceso así descrito, aproximadamente un 80% de los vapores que entran en el evaporador-condensador diferencial 11, son retirados en forma de líquido a través de la salida de líquido 47, y contiene alrededor del 97% de resina de trementina esencialmente libre de cuerpos no



30351

saponificables y colorantes, mientras que un 20% de retira como líquido del condensador 19 como destilado de resina aceitosa conteniendo un 25% de brea.

5 Si se desea un producto para la emulsión
polimerización del butadieno y estireno. Los á-
cidos grasos extraídos de la tubería 65 se hi-
drogenan para convertir preferentemente los áci-
dos linoleicos en oleicos, después de lo cual,
10 los ácidos grasos se convierten en un jabón de
sodio o de potasio para usarlo como emulsifco-
dor en la reacción de emulsión polimerización,
siendo este un proceso razonablemente económi-
co originario de un jabón de título bajo para
15 la polimerización a baja temperatura en la manu-
factura del caucho. Los jabones de título bajo
de otros materiales grasos oleicos son tan cos-
tosos, que hacen su uso en la manufactura del
caucho casi prohibitivo.

20 Si se desea producir resina de trementina
desproporcionada en la fase de vapor, se alimen-
tan vapores de todo a la unidad en el punto 70,
y después, durante la operación del aparato, se
producen simultáneamente ácidos grasos que se ex-
traen a través de las tuberías 63 y 65, un corte
25 bajo de resina de trementina desproporcionada que
se extrae a través de la tubería 71, un corte me-
dio de resina de trementina desproporcionada que
se extrae a través de la tubería 47, y un corte
30 superior de ácido graso-resina de trementina que

21 MAY



300351

5

10

15

20

25

30

se extrae a través de la tubería 67. El despropor-
cionamiento en la fase de vapor se realiza casi ins-
tantáneamente, no resultando por tanto descomposi-
ción como en el proceso de fase líquida que lleva
varias horas en la temperatura de descomposición
de los ácidos grasos y la resina de trementina. La
resina de trementina desproporcionada extraída por
la tubería 47., cuando se hace jabón, es un jabón
de emulsión muy satisfactorio para la polimerización
del butadieno y el estireno en los procesos del cau-
cho sintético. La resina de trementina desproporcio-
nada y los ácidos grasos estabilizados de hidróge-
no pueden combinarse en proporción para hacer ja-
bón para la reacción de polimerización de emulsión,
dando por tanto posibilidad a un amplio grado de
temperaturas de operación para esta reacción, va-
riando así el tipo de caucho conseguido finalmen-
te. Por medio del Ensayo de Reserva de Caucho LM.
250.3., se han conseguido tiempos de reacción de
7 horas.

Cuando se opera para la producción de ácidos
grasos refinados de los residuos de refinado del
aceite de semilla de algodón, el evaporador 11 y
el condensador 19 funcionan como condensadores to-
tales, sin que se aplique calor al recipiente 11,
la fracción palmítica de baja ebullición se extrae
de la tubería 63 y 65, la fracción olefínica de al-
ta ebullición de la salida de descarga 47, y el re-
siduo de la salida de descarga 34.

Si se desea producir ésteres de metilo y de ó-



300351

5

10

15

20

25

30

cidos grasos de resina acétosa, se introduce alcohol anhidrico en los puntos 68 ó 69 y en lo demás la operación es la misma descrita anteriormente para el ácido graso y separación de resina de trementina. El éster de ácido graso y de metilo se forma en la fase de vapor, resistiendo la resina de trementina la esterificación. Si el alcohol metílico se introduce en el punto 69, los ésteres de ácido graso se retiran por medio de la tubería 67 y pueden refinarse de álcalis por los métodos convencionales para eliminar los rastros finales de resina de trementina libre. La producción y separación simultáneas de ácidos grasos, éster de ácido graso, resina de trementina, y residuo puede obtenerse introduciendo alcohol en los puntos 68 ó 69. La introducción del alcohol en el punto 68 produce éster que se extrae de la tubería 63 ó 65; la introducción del alcohol en el punto 69 produce éster que se retira de la tubería 67 y ácido graso que se extrae de las tuberías 63 y 65.

Como se evidenciará de lo antecedente, las disposiciones y técnicas de acuerdo con el presente procedimiento producen una rectificación muy conseguida con el mínimo de descomposición del calor inducido, resinificación, polimerización y reacciones no deseables o costosas, En gran medida, tales ventajas resulten principalmente de la evaporación y condensación diferencial con los flujos de vapor y líquido a contra-corriente de



300351

5 forma que se obtiene una concentración variable con respecto a la corriente de líquido y el flujo de vapor a contracorriente. Así, siendo calentada la fase de líquido no alcanza una concentración de equilibrio como con las técnicas de destilación habituales, y el enriquecimiento constante de ella permite el regreso selectivo a la corriente de líquido de las fracciones de vapor condensadas en determinados puntos, dando la separación de sus componentes puede hacerse máxi-
10 ma más rápidamente con un mínimo de sostenimiento de los componentes sensibles al calor en la fase líquida.

15 Además, las restantes ventajas resultan de la utilización de acuerdo con lo presente de películas relativamente finas de líquido calentadas sobre las planchas calentadas. Así, especialmente bajo alto vacío hay un efecto pronunciado de vaporización según se evapora la fina película de líquido, resultando un intenso rocío o nube
20 de gotitas dirigidas constantemente de forma directa sobre las superficies calentadas, extendiéndose quizás hasta 8 ó 10 pulgadas en el espacio de vapor. Estas gotitas proporcionan una tremenda superficie de líquido quizás 1.500 veces la de la
25 película original, en contacto íntimo con el vapor, promoviendo así un alto grado de difusión térmica y transferencia máxima resultantes en una alta eficiencia de rectificación. Además de permitir la separación de los componentes de una mezcla
30

27



300351

líquida en fracciones, en un plano teórico, la liberación de fracciones de vapor en medios de condensación diferencial de acuerdo con el presente proporciona más eficacia en la separación y fraccionamiento, Retornando o añadiendo dichas diversas fracciones de vapor a una película líquida evaporante y móvil, por condensación diferencial y flujo a contra corriente, se incrementa más la rectificación según las fracciones son de nuevo introducidas en la película de líquido móvil y evaporante en un punto de su flujo donde la composición de la película de líquido se empareja con la composición de la fracción retornada o previamente vaporizada. Así, se consigue la retirada diferencial de los componentes de la mezcla inicial con la consiguiente separación o rectificación de los componentes individuales de las fracciones evaporadas y la división de una mezcla líquida en una pluralidad de diferentes fracciones continuamente para más rectificación en puntos diferentes o lo largo del sistema de acuerdo con la composición particular de cada fracción individual.

Si dicha acumulación y división, de acuerdo con lo presente, se consigue en una sola unidad, como un evaporador-condensador diferencial 10, o en una pluralidad de unidades individuales conectadas entre sí, es cuestión relacionada principalmente con el material particular tratado, con la composición y pureza de las fracciones particulares que se desean separar, y con factores si-



30351

5 milares. También, si los vapores divididos son extraídos y condensados a través de condensadores tales como los 12 ó 17 ó a través de otros e adicionales medios de condensación instalados en otros puntos del aparato, son también factores determinados en gran parte por los materiales particulares tratados y por los resultados determinados deseados. Parcialmente, como resultado del rociamiento y de la acción de expansión violenta advertida durante la evaporación de las películas muy
10 finas de líquido y en parte, quizás, como resultado de haber impuesto un alto vacío en el sistema, los materiales evaporados tienen suficiente velocidad de elevación de vapor desde la plancha calentada para proseguir directamente a la superficie de condensación más cercana con un mínimo de difusión, con vapores en inmediatos incrementos del aparato, y tales factores de velocidad son similarmente aptos para proporcionar por separado la dirección de
15 un flujo de los vapores en la disposición de condensación más próxima, ya sea meramente la superficie de condensación enfriada 45 ó un condensador de retirada como el 12 ó el 17. Similarmente, si se logra una separación o alteración en la dirección del flujo del vapor interrumpiendo físicamente el
20 paso de flujo de vapor por la aportación de unidades individuales con flujo continuo de líquido entre ellas, se obtiene también de acuerdo con lo presente, el deseado alto grado de separación y rec-
25 tificación.
30



300351

5 Como ilustración particular de lo presedente se indica en las Figs. 5 y 6 una aplicación de este invento o una plancha de tratamiento de resina aceitosa utilizando una pluralidad de unidades más o menos modulares de evaporación-condensación diferencial o divisoras y acumuladoras, para separar los componentes de la resina aceitosa en una pluralidad esencial de fracciones cada una de las cuales está más rectificada y acumulada para proporcionar finalmente dos o tres fracciones altamente concentradas purificadas de resina de trementina, ácido graso, e intermedias.

15 Respecto a tal sistema y a los resultados a alcanzar con el, debe advertirse que el tratamiento de la resina aceitosa, de acuerdo con lo presente para recuperar de este producto esencialmente de desecho un producto comercialmente útil o fracciones o componentes purificados valiosos, puede influir la separación del material resina aceitosa inicial en las subsiguientes fracciones de materiales comercialmente útiles, o eliminar los contaminantes no deseables tales como (a) una fracción productora de color, (b) componentes no saponificables de baja ebullición, (c) componentes de ácido palmítico, (d) componentes de ácido graso, oléico, linoléico, etc., (e) componentes de resina de trementina, (f) componentes de esterol y (g) breas residuales.

25
30 La cuestión del color, que puede ser de gran importancia comercial para los productos resultan-



30351.

5

10

15

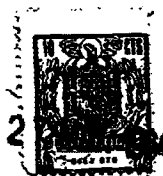
20

25

30

tes, se debe a la presencia en la resina aceitosa, cruda de pequeñas cantidades de materiales que tienden a sufrir descomposición térmica bajo condiciones de destilación al alto vacío. Preferiblemente, éste se acomoda antes a la fracción principal calentando el material crudo durante algunas horas bajo alto vacío y a una temperatura más baja que el punto de ebullición de los componentes ácidos grasos (aproximadamente de 112º a 148,9º C. dependiendo del vacío), como se advierte más adelante, cuyo tratamiento retira los materiales colorantes y o estabiliza o "corporiza" los materiales inestables hasta donde ya no son volátiles y, de aquí, se produce una contaminación mínima en las fracciones rectificadas útiles últimas de los materiales de resina de trementina ó ácido graso a separar.

Entones, las mencionadas fracciones de ácido palmítico, ácido de resina de trementina y ácido graso olefínico se separan de las resinas residuales y esteroides en una secuencia de fases de evaporación y condensación diferencial en, preferiblemente varias unidades individuales aunque conectadas entre sí en serie en las que se efectúan las diversas fases de evaporación y condensación diferencial por rectificación o separación de una pluralidad de fracciones de diferentes composiciones, la acumulación de las fracciones relacionadas y la reintroducción de ellas en fases subsiguientes de rectificación a lo largo de diversos puntos donde la com-



300351

posición de la fracción intermedia se empareja con la composición de la fase líquida en el punto particular de reintroducción. Así, la rectificación última se efectúa por destilación diferencial o simple a través del contacto íntimo mejorado de los vapores con la vaporización de la fase película líquida, por condensación diferencial o simple, por contacto íntimo mejorado de los vapores con el condensado, y por acumulación de las diversas fracciones y su reintroducción individual en puntos a lo largo del aparato, donde los vapores formados por la evaporación de la película de líquido están esencialmente en equilibrio con el incremento particular de la fase de película líquida de la que se derivan los vapores.

Como se entenderá, la composición última deseada de cada fracción final particular puede ser controlada o dictada en gran medida por las condiciones variables del mercado para un material determinado en un grado de pureza particular, y la composición particular o pureza de cualquier fracción últimamente separada se controla efectivamente según el punto del sistema en que tal fracción se separa totalmente en un producto. A modo únicamente ilustrativo a partir de una resina aceitosa cruda comprendiendo originalmente aproximadamente un 3% de ácido palmítico, doce placas teóricas en las diversas fases del proceso según lo presente (incluyendo las fases de evaporación diferencial y condensaciones diferencial y rectificadora o separadora) producirán una fracción.



300351

palmítica de un 90% aproximado de pureza, el cual es un reconocido artículo de comercio que puede ponerse en el mercado como tal y o más purificada o rectificada según se desee.

5 También, en lugar de verificar una rectificación entera o separación en una sola unidad (tal como la 10 en la Fig. 1), puede preferirse utilizar un número de unidades individuales (tales como las de las Figuras 5 y 6 descritas más adelante),
10 de forma que el material líquido que entra en las unidades, donde ocurre la mayor parte de la separación de la resina de trementina y del ácido graso olefínico, habrá sido ya liberado sustancialmente de los componentes más volátiles de baja ebullición no saponificables y una fracción palmítica de la deseada pureza. Entonces puede separarse una fracción rica en ácidos de resina de trementina (constituyendo quizás un tercio aproximadamente del material crudo original) conteniendo hasta el
15 15% de resina de trementina mezclada con ácidos grasos olefínicos.

20 Dicha mezcla puede ponerse directamente en el mercado como un productos de resina de trementina de baja destilación según se reconoce comercialmente, o más rectificada por la separación
25 adicional de los componentes de resina de trementina y ácido graso. En cualquier caso, después de la extracción sustancialmente completa de los componentes palmíticos y más volátiles de baja ebullición,
30 los componentes resina de trementina y ácido graso



300351

5 se son evaporados hasta que el número ácido del residuo se reduce a 50-100, dependiendo de la composición original del material crudo y del grado de reflujó proporcionado para producir los productos comerciales deseados de la pureza deseada. Por ejemplo, catorce placas teóricas (después de la separación palmítica y de los compuestos más volátiles) producen la separación de fracciones de resina de trementina y ácido graso de un 98% de pureza cada una, y los resultados satisfactorios de acuerdo con lo presente han logrado una fracción de ácido graso final considerablemente pura, y un producto acabado de resina de trementina del 95% de grado comercial vendible (tal como la resina de trementina "WG" o "N"). Los residuos con números ácidos de 50 a 100 son rectificadas después, dando como destilado una resina de trementina oscura, suave y un residuo final con un número ácido aproximado de 4.

20 Los antedichas operaciones, pues, dan una resina virtualmente libre de ácido por separación esteroidea en, por ejemplo, un alambique molecular para retirar los materiales esteroides no polimerizados, no esterificados, vendible como material esteroide crudo reconocido, mientras que el residuo resultante se saponifica satisfactoriamente, se acidula, lava y neutraliza de forma que pueden retirarse los materiales esteroides adicionalmente refinados en posterior destilación molecular. Alternativamente, como puede entenderse, la resina de número

25

30

300351



ro ácido de 50 a 100 puede venderse como tal producto comercial reconocido, y cada una de las fracciones esteroideas primera o segunda tiene utilidad comercial individual.

5 Como ilustración adicional de la aplicación de este invento o tal proceso de la resina aceitosa, puede verse la Fig. 5, en la que se indica una secuencia operativa de fases de proceso. En ella, se indica una pluralidad de divisores o unidades de
10 evaporación condensación diferencial 101-106, cada una con uno o más condensadores desflegmadores contruidos generalmente de acuerdo con la descripción de más adelante, particularmente perteneciente a la Fig. 6, y conectados todos en la serie deseada o
15 secuencia, con respecto al flujo de una fase líquida a través de las seis unidades. Dispuesta en la línea del flujo del material en tratamiento hay una unidad de pretratamiento 107 para deshidratar, desacerar y descomponer térmicamente los materiales colorantes en un material de resina aceitosa crudo a partir de una provisión de éste, indicada en 100.

 En el diagrama de la Fig. 5 debe entenderse que los conductos de los materiales de resina aceitosa que se van a tratar en el sistema y los productos derivados de ellos se representan por medio de
25 líneas sólidas, mientras que la disposición del flujo del vacío del sistema se indica por líneas dobles y el flujo de fluido calefactor a los diversos elementos indicados del aparato se representa por medio de líneas de puntos y guiones, siendo indicados
30



300351

los dirección del flujo de los respectivos materiales a través de las correspondientes conducciones por medio de flechas señalados en las mismas líneas.

5 Aunque el funcionamiento del sistema diagramado será continuo, es conveniente, como se indica arriba, tratar el material crudo durante unas ocho horas a una temperatura (bajo el punto de ebullición del ácido graso) de 112° o 148,98C,
10 y bajo muy alto vacío (Presiones inferiores a 2mm. de mercurio o menos) para estabilizar la ruptura térmica que puede esperarse de los materiales colorantes, así como para realizar las funciones de deshidratación y precalentamiento anteriormente
15 descritas por el secador al vacío 61 en la disposición de la Fig. 1. Para conseguir esto, la unidad de pretratamiento 107 comprende una cámara de vaporización evacuada 110, conectada al sistema de vacío por medio de la tubería 111, y comprendiendo una boquilla de vaporización 112 para recibir y vaporizar o calentar un material de resina
20 aceitosa cruda expansivo procedente de la entrada 100 de ella, y en la escala de flujo deseada en todo el sistema (por ejemplo, 1.361 Kgs./hr), para la
25 introducción del material como vaporización en una cámara de vaporización evacuada 110 y una columna de vacío 113 dependiente de éste. Sin embargo, para retener el material en la unidad de pretratamiento 107 durante ocho horas, antes de introducir
30 la resina aceitosa cruda en las unidades consiguien-



300351

tes del sistema, se proporcione un sistema de recirculación que comprende una columna cambiadora de calor 114 con una bomba de recirculación 115 y una boquilla de recirculación de vaporizado 116 configurado y dimensionado para una capacidad de recirculación de ocho veces la de la boquilla de vaporizado 112. Las válvulas 117 y 118 tienen como misión controlar el flujo de material a través de la unidad 107 a recircular a través del cambiador de calor 114 ó a través de una boquilla cambiadora paralela 119 desde la cual el líquido alimentado entra en la primera unidad de evaporador-condensador diferencial 101 a través de la tubería 120.

Como se entenderá, se aporta un sistema moéstro para calentar los diversos elementos del aparato diagramado con fluido calefactor y se indica de forma general como un sistema calefactor convencional bien conocido "Dowtherm", con una fuente de calor 125 desde la cual o a través de la cual se hace circular el fluido calefactor a través de un sistema de suministro y regreso múltiple indicado en las tuberías 126 y 127, por medio de la bomba 128, para suministrar diversos elementos de la disposición según indica la Fig. 5 por medio de las líneas de flujo de puntos y guiones. Una parte de este sistema calentador, como se puede apreciar, se utilizo para calentar los cambiadores de calor 114 y 119 (a través de las líneas de suministro 129 y 130 y las líneas de regreso 131 y 132 para el fluido calefactor). Como también se enten-

300351



5. derá las diversas tuberías de retorno de los flui-
dos calefactores desde los diversos elementos del
aparato se acumulan en un control múltiple 135 de
éste y el flujo de fluido calefactor del sistema
completo se controla por medio de las diversas vól-
vulas indicadas como un grupo por el número 136,
con los medidores de flujo respectivos indicados
en 137 para controlar toda la tubería de regreso al
"Dowtherm" del flujo de retorno que vuelve por la
10 múltiple 127.

Como se verá por lo precedente, después, la
resina aceitosa que se va a tratar se introduce en
100 en la unidad 107 donde es precalentada, secada
y retenida durante 5 a 8 horas a una alta tempera-
15 tura (aunque inferior al punto de descomposición
térmica de los componentes útiles deseados a sepa-
rar finalmente) y bajo las condiciones de alto vó-
cfo del sistema. Desde la unidad 107, el material
se introduce a través de la conducción 120 en la
20 entrada de alimentación de líquido de la unidad
divisora evaporador-condensador diferencial 101, que
comprende (como se indica más claramente en la Fig.
6) una zona o porción evaporadora condensadora e-
sencialmente alargada horizontal con una plancha ca-
25 lentada 140 a lo largo de la cual fluye una fina pe-
lícula de líquido y desde la cual se consigue una
evaporación diferencial, y una superficie de con-
densación diferencial superior 141, sobre la plan-
cha calentada 140, para la condensación diferencial
30 de los materiales evaporados desde la plancha 140.



300351

5 En el extremo corriente arriba del flujo del líquido a través de la unidad 101, hay un condensador desflegmador 145, con una pluralidad de tomas de condensado 146 y 147, en diferentes niveles para retirar el condensado como se describe más adelante. La plancha 140 de la unidad 101 se calienta por circulación de fluido calefactor desde el sistema "Dowtherm", según se indica por medio de la línea de suministro 148 y la línea de retorno 149.

15 Por economía y sencillez de explicación y descripción, puede advertirse aquí que cada una de las unidades adicionales 102-106 comprende planchas esencialmente horizontales y alargadas de evaporación diferencial (150-154, respectivamente) y uno o más condensadores rectificadores (160-166) como se indica) situados en ellas en los extremos corriente arriba del flujo del líquido a lo largo de las planchas horizontales respectivas (excepto en los condensadores adicionales 162 y 163 de la unidad 103), con una pluralidad de tomas de condensado como se advierte más abajo en cada condensador.

25 Debe entender que todas las planchas de evaporación diferencial 150-154 son calentadas por una circulación de fluido calefactor del sistema "Dowtherm" como se indica por las líneas de puntos y guiones de la Fig. 5, aunque no se cree aquí necesaria una referencia específica y explicación de cada línea como se hace evidente por

30

300351



5 el diseño. También debe advertirse que la cabeza de cada uno de los condensadores 145 y 160-166 esté conectada (según las tuberías de vacío 170-177, respectivamente) al vacío múltiple principal 178 para mantener el alto vacío deseado en el sistema y o auxiliar a la tubería de vacío 179 a mantener el deseado estado de presión reducido en la unidad de pretratamiento 107.

10 También, únicamente como ilustración y para simplificación de la explicación esta vez, se han logrado resultados satisfactorios en una tal disposición del aparato para acomodar un ritmo de resina aceitosa de unas 1,361 Kgs/hr. con unidades 101-104 con sus planchas calentadas respectivas de unos 5,47 mts. de largo y 1,219 mts. de ancho, con las superficies condensadores superiores a unos 0,914 mts. sobre las planchas. Las dimensiones apropiadas comparables de 15 las unidades 105 y 106 son 9,12 mts de largo y 1,219 mts. de ancho y 0,914 mts. de altura.

20 Similarmente, se logran resultados satisfactorios con condensadores desflegmadores 145 y 160 de aproximadamente 6,40 mts. de altos y 0,914 mts. de diámetro, con las respectivas tomas de condensado a las alturas apropiadas según se describe más abajo para lograr el propósito intentado y con anillos arrastradores de condensado en torno al interior de 25 los condensadores y espaciados verticalmente a intervalos de 0,45 mts. Similarmente, las dimensiones de los condensadores 161-163 tienen 5,47 mts. de altos y 0,914 de diámetro, con la misma disposición de a-

30

300351



5 nillos; mientras que el condensador 164 tiene aproximadamente 6,40 mts. de alto y 1,21 mts. de diámetro, y los condensadores 165 y 166 tienen 7,30 mts. de alto y 1,21 mts. de diámetro, incluyendo cada una una camisa de agua 185 y 186, respectivamente, en forma conocida y para la circulación del enfriante a fin de aumentar el efecto condensador deseado, estando dispuestas dichas camisas de agua en la mitad superior de la altura del condensador, sin llegar a su cúspide.

10 Tomando de nuevo el diagrama de la Fig. 5 del flujo de los materiales, del condensador 145 de la unidad divisora 101 se retiran dos cortes de condensado por las tomas 146 y 147. De estos cortes, los de ebullición más baja se introducen en el condensador 15 160 de la unidad 102 en 190, mientras el de más alta ebullición de la unidad 101 se introduce como líquido alimentador en el extremo de entrada de líquido corriente arriba de la unidad 102 para formar una fase de película líquida sobre la plancha calentada 150 en 20 la unidad 102. El condensado, del condensador 160 se toma en 192 comprendiendo, esencialmente componentes más volátiles de baja ebullición y no saponificables, que se introducen, junto con otros componentes de baja ebullición superiores de las unidades 105 y 106 ó 25 acumulados de otra manera, en el múltiple superior 193 en el tanque de almacenamiento de componentes más volátiles 194, preferiblemente a través de una placa de agua obturadora barométrica 195 y un control de flujo 30 196, en forma totalmente conocida.



300351

El líquido efluente de la unidad 101 existe en el extremo en sentido de la corriente del flujo en 199 y se introduce en el extremo de flujo de líquido corriente arriba 200 de la unidad 103. Como se verá de lo antecedente, si las unidades 101 y 103 son completamente individuales o separadas no es de gran importancia en relación a esto, dando solamente que el flujo de la fase líquida a través de la unidad 101 y 103, etc. sea continuo, mientras el flujo de vapor es contra corriente al flujo del líquido en los tramos designados de las fases de reacción o rectificación de la secuencia. Como se advirtió previamente, de acuerdo con la Fig. 1, en el evaporador diferencial 10 se mantiene un flujo líquido sustancialmente continuo de izquierda a derecha, mientras que el flujo de vapor a contra corriente se divide. Es decir, el aislamiento que impide la condensación en la parte derecha de la unidad 10 hace que los vapores de la izquierda de la porción aislada se difundan (por el sistema de vacío u otras condiciones parciales de presión) al condensador 17, mientras los vapores de la parte aislada toman la dirección opuesta hacia el condensador 12. Disponiendo unidades modulares individuales separadas puede conseguirse alguna simplificación de instalación y, quizás de funcionamiento, tales como 101 y 103 contentiendo y controlando el flujo de vapor dirigido opuestamente, mientras el flujo de la fase líquida continua se mantiene. Como se advierte, desde luego, el control adecuado de la



300351

5 dirección del flujo del vapor, etc., puede conseguirse por medio termodinámicos o de gas, así como por obturación física o separación de las fases de vapor sobre la película de líquido continuamente flu-

10 En este punto particular de la secuencia de separación y rectificación de los antes señalados diversos componentes de la resina aceitosa, la función principalmente deseada de la unidad 103 es la acumulación de una pluralidad de fracciones de composiciones variables. Según esto, lo que aquí se desea principalmente es la separación o rectificación log-
15 Segun esto, se prefiere tener aislados todos los superficies horizontales externas de la unidad 103 (o controladas en cuanto a la temperatura) de forma que se reduzca al mínimo la condensación, sobre la superficie horizontal 156 de los componentes evapora-
20 dos de la plancha calentada 151 de la unidad 103, con el resultado de que los componentes evaporados se condensan en los diversos condensadores 161-163 para formar una pluralidad finita y separable de fracciones en lugar de la composición infinita logtable con la condensación diferencial de las otras unida-
25 des de superficie horizontales condensadoras superiores no aisladas o enfriadas. Así, se aporte una pluralidad de tomas o varias alturas en los diversos condensadores 161-163 (y tambien, en el 164 de la u-
30 nidad 104), de forma que se separe un número de fro-

27



300351.

cciones intermedias o parcialmente rectificadas, cada una con una composición diferente y con más o menos de los materiales resina de trementina y ácido graso deseados para ser rectificadas y separados completamente.

5

10

15

20

25

30

En la realización ilustrada, cada uno de los condensadores 161-164 comprende dos tomas de condensado (201-208, según se indica en la Fig. 6). Es de advertir que, como ninguna de las fracciones separadas en las tomas de condensado 201-208 es (o se intenta que sea) una rectificación última de un componente final particular deseado de la mezcla original, la composición particular de cada fracción (o, también, el número particular de fracciones individuales) no es esencialmente crítica de acuerdo con lo presente. El principal resultado deseado es la separación de fases de vapor condensable en este punto del proceso, en una pluralidad sustancial de fracciones diferentes con diferentes proporciones o composiciones de los diversos productos de resina de trementina ó ácido graso particularmente deseados, y no es tampoco esencial que tales fracciones se separen en las unidades 103 y 104 en puntos de proporción de vapor que hagan máxima la concentración del producto deseado particular. El punto aquí principal es proporcionar una pluralidad de fracciones intermedias diferentemente constituidas que pueden ser reintroducidas entonces cada una en la unidad 105, en un punto determinado de ésta donde la composición de los vapores evaporados de la fase líquida de la

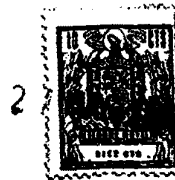


300351.

5 unidad 105 se empareje exactamente con la composición
de la fracción separada de las unidades 103 y 104
reintroducida en aquel punto. Así, la eficiencia de
rectificación mejorada o la fidelidad lograda de ac-
uerdo con lo presente por los resultados o fases
acumuladores-separadores de las unidades 103, 104 y
105 parecen producirse más por la segunda fase de
rectificación de una pluralidad de cortes introdu-
cidos en el sistema de líquido vapor de la unidad
10 105, en el punto precisamente apropiado, que re-
lacionarse de alguna manera con la eficacia de una
separación o rectificación particular en las unida-
des 103 y 104.

15 Así, las diversas fracciones separadas 202-208
de los condensadores 161-164 de las unidades 103 y
104 se introducen en la evaporación y condensación
diferencial horizontal alargada de la unidad 105
o través de su superficie superior de condensación
diferencial 158 de ella en los diversos puntos dife-
20 rentes u horizontalmente espaciados según se advier-
te en la Fig. 6 donde cada uno de los cortes conden-
sados de las unidades 103 y 104 se introduce en la
unidad 105 en el punto particular de ella donde la
composición del corte se empareja con la fase de va-
25 por de atmósfera en el punto de la unidad 105 donde
se introduce cada uno de los cortes 202-208. El cor-
te de más baja ebullición 201, como indica la Fig. 6,
puede ser introducido preferiblemente en el conden-
sador 165 de la unidad 105, mejor que en su zona de
30 evaporación.

300351



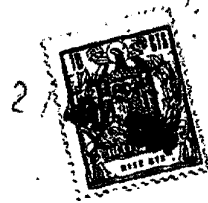
5
10
15
20
25
30

Similarmente, como se entenderá, hay un flujo continuo de fase líquida entre las unidades 103 y 104, conduciendo el efluente líquido de la unidad 103, por la tubería 210 a la entrada de flujo líquido corriente arriba de la unidad 104. Como se ha expuesto antes con respecto a las unidades 101 y 103, la provisión de las unidades separadas 103 y 104 es principalmente cuestión de conveniencia en comparación con la disposición apropiadamente alternativa de obstrucción del flujo de vapor por una diversidad de medios mientras el flujo de la fase líquida se mantiene continuamente a través de las unidades 101, 103 y 104.

15
20
25
30

Respecto al flujo líquido a través de las unidades 101-104, la separación evaporación (aunque, quizás, no completa rectificación) de los componentes vaporizables del líquido original crudo, se habrá completado en la unidad 104, de manera que el líquido efluente de ella, existente en su extremo en sentido de la corriente a través de la tubería 215 puede considerarse como la brea ya mencionado, sea o no esta brea separada después o refinada o tratada para dar fracciones de esteroles, etc., y se indicará como fuente en el tanque de brea 216 preferiblemente a través de la placa de agua obturadora barométrica 217 y las válvulas y aparatos reguladores del flujo indicados en forma general en 218. Similarmente, el líquido efluente de 102 (en que se obtuvo la separación final o rectificación de las fracciones de los componentes más volátiles) se dirige des-

300351



de el extremo corriente abajo de la unidad 102 en
el flujo de la fase líquida corriente arriba a lo lar
go de la unidad 105 a través de la tubería 220 para
proporcionar una fase de película líquida en la u-
5 nidad 105 por evaporación diferencial en ella en
diversos puntos de su longitud y en varias composi-
ciones de vapor en las cuales se introducen los cor-
tes condensados parejos 202-208. El efluente líqui-
do de la unidad 105 es el último corte de resina de
10 trementina deseado, proveniente del extremo corrien-
te abajo de la unidad 105 a través de la tubería
225 en el tanque de resina de trementina 226, con,
preferiblemente, placa de agua obturadora barométrica
227 y aparato regulador o registrador de flujo
15 228. Hay una rectificación adicional y separación
de lo que puede considerarse esencialmente una mez-
cla binaria de componentes de ácido graso y los com-
ponentes de ácido de resina de trementina introdu-
cidos en una variedad de puntos diferentes del pro-
ceso se logra sustancialmente entonces, con un cor-
te condensable rico en ácidos grasos retirado del
20 condensador 165 de la unidad 105 por la tubería de
toma de condensados 230, y otra fracción de extre-
mos ligeros retirado de la parte superior del con-
densador 165 a través de la tubería 231 para combi-
narse con otras fracciones de mayor volatilidad en
25 el acumulador múltiple 193.

Dependiendo de la última rectificación deseada
(según se advirtió más arriba respecto a los
30 componentes ácido graso y o fracciones ricas en e-

300351



5 llos) la fracción retirada del condensador 165 ó
unidad 105 a través de la línea 230 puede ser se-
parada más, rectificada o purificada por reintro-
ducción en la unidad 106, por ejemplo, siendo intro-
ducida en el condensador 166 para formar fracciones
refluyentes y condensables para proporcionar otra
fase de película de líquido, a lo largo de la plan-
cha calentada 154 de la unidad 106 y fluyendo en sen-
tido de la corriente sobre ella desde la posición
10 de un condensador 166, para formar otra fracción lí-
quida efluente conteniendo resina de trementina, y
recogida en el tanque 235 por medio de la tubería
236 desde el extremo en el sentido de la corriente
de la unidad 106 y con la antedicha disposición pre-
15 ferida de placa de agua obturante barométrico 237
y aparato de flujo 238. También, según es deseable
e indicado como optativo, por la línea de puntos y
guiones pueden introducirse reactantes adicionales
tales como anhídrido ftálico y o anhídrido maleico,
20 etc. en la parte evaporadora y condensadora diferen-
cial horizontal de la unidad 106 para reacción en
la fase de vapor anhídrico con los componentes de la
unidad 106 para proveer, de acuerdo con lo presente,
otro mejoramiento del producto final formando aduc-
25 ciones que ayuden en otra separación de los diversos
componentes y o mejoren el número ácido y reaccione
con los fenoles del sistema, etc., como se describe
más abajo.

30 La última fracción deseada rica en ácidos grasos
es separada del condensador 166 de la unidad 106 en



300351

5 el punto apropiado de ella como se indica por medio de la tubería 240, y conducida por ella al tanque de ácido grosó 241, de nuevo a través de la placa de agua barométrica 242 y el mecanismo de flujo 243. También es retirado un corte superior de componentes más volátiles, si es necesario, de la parte superior del condensador 166 por la tubería 245 y se acumula con otros cortes volátiles en el múltiple 193. Simplemente para 10 completar la descripción de la Fig. 5, se aporta preferiblemente una línea de goteo 250 para acumular el condensado del sistema múltiple de vacío 178, y conducir tales gotas al tanque 251, a través de la placa de agua barométrica 252 y el control de flujo 253. 15

Ilustrando las consideraciones particulares para determinar de acuerdo con la presente el emplazamiento exacto de las entradas para las fracciones 201-208 de la unidad acumuladora 105, 20 deben tenerse en cuenta que es deseable que cada una de estas fracciones entre en la porción o fase de evaporación-condensación diferencial de la unidad 105 en un punto a lo largo de ella donde la composición particular entrante es esencialmente la misma que la de la fase líquida en ese 25 punto a lo largo de la unidad 105, y particularmente con respecto al contenido de resina de trementina de las diversas fracciones entrantes. De la explicación anterior se advertirá que el condensado de la toma 201 tiene el contenido de re- 30

27



300351

5 sina menor (un 30% aproximado) y es así, introdu-
cido directamente en el condensador 165 junto con la
mezcla de vapor producida en el evaporador dife-
rencial 153 de la unidad 105 (por ejemplo, a unos
0,914 mts. sobre la superficie condensadora hori-
zontal 158). El efluente líquido de la unidad 102
que entra en la unidad 105 a través de la tubería
220 contiene aproximadamente un 38,7 de resina
de trementina y es, así, introducido como se ha
10 indicado para la evaporación virtual inmediata
en el condensador 165.

15 Las proporciones de resina de trementino de
los restantes condensados alimentados 202-208 son
como se advierte arriba, aproximadamente y en or-
den ascendente: 52,5% para el 204, 55,0% para el
202, 63,0% para el 203, 72,0% para el 207, 80,0%
para el 205, 84,0% para el 206 y 89,0% para el 208,
Según esto, estas diversas composiciones se intro-
ducen a lo largo del evaporador condensador hori-
zontal 158, 153 de la unidad 105 en el orden expre-
sado, leyendo desde el condensador 165 hacia el ex-
tremo opuesto de la unidad 105 y considerando la
extensión horizontal de la unidad como 9,12 mts.
aproximadamente.

25 Como se advertira de lo antecedente, y se com-
prenderá bien en este arte, hay una variedad de
productos finales (cada uno de los cuales es, des-
de luego, una mezcla) producidos a partir de resi-
na aceitosa según lo presente, dependiendo de las
30 condiciones particulares de operación, aditivos,



21 MAR

300351

etc. por esta razón la designación particular de las fracciones producto según se usan aquí, no debe considerarse como restrictiva. Así, según se entiende normal y generalmente en el comercio de resina aceitosa hay un número de categorías o designaciones bien reconocidas de diversas fracciones últimas obtenibles por destilación la resina aceitosa. Por ejemplo, "resina de trementina de resina aceitosa" se considera generalmente, como un grado o producto comercial, como una mezcla de resina de trementina que comprende no más de un 5% de ácido grasos, mientras que "ácidos grasos de resina aceitosa" puede considerarse generalmente como un producto mezcla comercial de ácidos grasos olefinicos conteniendo no mas del 5% de resina de trementina, y la designación "resina aceitosa destilado" se refiere generalmente a un tercer producto de destilación de la resina aceitosa comprendiendo una mezcla de ácido graso olefinicos y resina de trementina con más del 5% de resina pero siendo predominantemente ácidos grasos.

Así, en una forma de hablar, la fracción "resina de trementina" o (ácidos de trementina), es utilizable comercialmente como fuente de resina de trementina en aplicaciones donde la contaminación de ácido graso de más del 5% no tiene importancia, mientras que el producto "ácido graso" es utilizable similarmente como fuente de ácidos graso olefinicos para aplicaciones donde la contaminación por resinas de trementina más pesadas no

27 MAR



300351

5 superior al 5% no tienen importancia. La fracción "tercera" o "intermedia" también tiene su propia aplicación comercial en situaciones que no requieren ácidos grasos relativamente puros o resina de trementina relativamente pura. Habrá consideraciones
10 generales de economía comercial que determinen que esfuerzo o gasto conviene para minimizar la producción (o rectificación o separación) de dicho tercer producto destilado que es, en realidad, una mezcla que tiene demasiada resina de trementina por ser "ácido graso" y demasiado "ácido graso para ser considerado como "resina de trementina".

15 Es este tercer producto el que se retira de la salida de líquido de la unidad 106 en la tubería 236. Si dicho producto reúne las especificaciones de "aceite destilado" o de "resina de trementina fortificada" et., depende de la composición de la mezcla en ese punto y, así principalmente, de la operación de las unidades 105 y 106 y, particularmente,
20 de la utilización de un reactante en la unidad 106 a través de la tubería 238. Así, bajo ciertas condiciones de mercado u objetivos operativos, se puede vender la fracción media destilada tomada de la tubería 230 de la unidad 105 como "ácido graso intermedio" o "resina aceitosa destilada" y vender el líquido efluente de la unidad 105 como "resina de trementina" comercial. Alternativamente, como se ha indicado, se obtiene una posterior rectificación de dicha mezcla de ácido graso en la unidad
25 30 106 con un producto ácido graso más puro disponible

300351

27



en la toma 240 y un tercer producto, de valor comercial como eluente líquido a través de la tubería 236.

5 Como se ha advertido, las composiciones particulares de estos productos de la unidad 106 pueden ser alteradas en una variedad importante de formas, una de las cuales indicada arriba es por medio de la utilización de un reactante. Es decir que un material como anhídrido ftálico, ácido ftálico u otros
20 materiales que reaccionan con componentes fenólicos de la mezcla mejorarán las características últimas de color de los materiales ácidos grasos retirados a través de la tubería 240 (muchos de cuyos materiales colorantes son fenólicos y entran
15 dentro de la escala de ebullición de los ácidos grasos) formando con ello productos de más alta ebullición que son, así, retirados de la fracción "ácido graso" retirado a través de la tubería 240. Similarmente, el anhídrido maleico, el ácido malei-
20 co y los reactantes igualmente conocidos, al tener un doble nexo reactivo en una estructura similar, reaccionan perfectamente en la fase de vapor anhídrico en la unidad 106 para producir materiales de más alta ebullición de sus componentes, purifi-
25 cando por medio de ello el contenido de ácido graso del destilado retirado a través de la tubería 240.

30 En el grado en que los productos de dicha reacción en la unidad 106 dan productos más pesados o de más alta ebullición para ser incluidos en el efluente líquido por medio de la tubería 236, no sola-

27



300351

mente aumentan la pureza del destilado de ácido
graso, sino que también aumenta el contenido más
pesado (o por lo menos no ácido grasos) del liqui-
do efluente para producir, si se desea, un producto
5 comercial conocido como "resina de trementina for-
tificada" a partir de la tubería 236, de valor
comercial mejorado para algunas aplicaciones. Co-
mo también se entenderá de lo antecedente, y de
una variedad de otras reacciones químicas cono-
10 cidas, los diversos componentes de material intro-
ducidos en la unidad 106 están perfectamente y suf-
ficientemente adecuados en forma de fase de vapor
anhídrico para alterar la composición particular
de los dos productos últimos finalmente separa-
15 dos en la unidad 106, cada uno de los cuales, des-
de luego, puede ser más rectificado o separado en
fases subsiguientes, si se desea, y en forma co-
nocida.

Como también se entenderá de lo antecedente,
20 las diversas dimensiones ilustrativas y disposi-
ciones aquí expuestas se refieren al ejemplo de
destilación de resina aceitosa, y no deben consi-
derarse como limitadoras o de aplicación univer-
sal a todas las mezclas líquidas orgánicas con
25 las que se logran resultados satisfactorios de
acuerdo con este invento. Más ampliamente, por
ejemplo, la capacidad del sistema completo está
limitado en primer lugar por la capacidad de las
primeras unidades para retirar completamente los
30 volátiles y materiales no saponificables, cuales-

30035



quiera que sean, en la primera alimentación.

5 Además, las condiciones de temperatura mantenidas, particularmente en las planchas calentadas, pueden variar en amplio grado. Considerando los diversos componentes de la resina aceitosa del ejemplo ilustrativo las fracciones de ácido graso olefínico pueden considerarse como poseedoras de escalas de ebullición en el punto aproximado de los 170° C, bajo estas condiciones de vacío, mientras que la
10 resina de trementina hierve a unos 204,4 C. bajo tales circunstancias, las escalas de temperaturas están entre 204,4° y 303,78° C, y preferiblemente 243,78° a 259° C, produciendo resultados satisfactorios prevista suficientemente superficie de condensación de la unidad. Como se entenderá, desde luego, el grado de entrada de calor (y o la diferencia de temperatura entre la misma plancha calentada y el punto de ebullición de las diversas mezclas líquidas de nuevo evaporadas) puede tener un efecto importante sobre el grado de vaporización.

15 Como se entenderá de lo antecedente, la rectificación y separación mejoradas de acuerdo con lo presente, pueden atribuirse en gran medida a las condiciones de vaporización y de condensación parcial, así como al mantenimiento de graduación de concentración a lo largo de diversas superficies condensadoras horizontales y o en los vapores fluyentes horizontalmente. Al mismo tiempo, aún en vacíos extremadamente altos, la disposición descrita mantiene tales graduaciones de concentración en los flujos de vapor y sin
20
25
30



300351

la difusión o mezcla no deseada de la corriente de vapor que se mueve horizontalmente, manteniendo mientras también grados favorables de transferencia interfase normales a la superficie de condensación. Aunque la realización ilustrativa se muestra operando a alto vacío, también se alcanzan resultados mejorados a más altas presiones, quizás principalmente a causa de la transferencia masiva interfásica al efecto tobi. En cualquier caso, la vaporización parcial y la condensación parcial de acuerdo con lo presente proporciona un enriquecimiento continuado de las fases respectivas, ya en vacío extremadamente alto o a presiones atmosféricas o más altas, según el flujo de vapor ocurre paralelo al flujo líquido y normal a la dirección de evaporación de la fase líquida o la de vapor. Au

Aunque los métodos aquí descritos representan realizaciones preferentes, éste invento no se limita a las mismas, y pueden hacerse cambios en ellas sin salirse del objetivo de este invento que se definió en los siguientes reivindicaciones:

NOTA

Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, reivindicándose la prioridad de la Patente depositada en Estados Unidos el 26 de Diciembre de 1.962 bajo el nº 248.830, los puntos siguientes:

1º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tiene puntos de ebullición íntimamente asociados, en por lo menos una fracción de alta pureza, caracterizado por las fases



300351

de evaporar continuamente dicha mezcla líquida para proporcionar una corriente de vapores, dividir dicha corriente de vapores para proporcionar una pluralidad de fracciones de vapor, teniendo cada una de dichas fracciones de vapor una concentración diferente de componentes de mayor y menor ebullición que el resto de dichas fracciones de vapor, condensando dichas fracciones de vapor, introduciendo dichas fracciones de vapor condensado en relación oparte longitudinalmente espaciada en una zona horizontal alargada de evaporación, fluyendo continuamente dichas fracciones de vapor condensado a lo largo de dicha zona de evaporación, calentando continuamente dichas fracciones de vapor condensado fluyentes para efectuar la evaporación diferencial de componentes de las mismas en puntos sucesivos a lo largo de dicha zona de evaporación, para formar una corriente esencialmente continua de segundos vapores a través de una zona horizontal alargada de condensación colocada encima y esencialmente paralela a dicha zona de evaporación, efectuando la condensación sucesiva de los componentes en dichos vapores segundos en puntos sucesivos a lo largo de dicha zona de compensación conforme dichos segundos vapores fluyen a través de ellos, dicho paso de los segundos vapores fluyendo a contracorriente del paso del líquido dentro de la zona de evaporación, retornando dichos componentes condensados de dicha zona de condensación a dicha zona de condensación a dicha zona

27 MAR



300351

5 de evaporación en puntos corriente arriba de los puntos en que dichos componentes condensados se vaporizan, retirando continuamente de dicha zona de condensación vapores ricos en componentes de menor ebullición, y retirando continuamente de dicha zona de evaporación en el extremo de la corriente descendente de lo mismo, el residuo sin vaporizar, rico en componentes de alta ebullición.

10 2º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 1, que también incluye la fase de mantener todas las zonas referidas bajo alto vacío durante todas las fases indicadas de evaporación, condensación y retirada.

15 3º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en que dichos vapores ricos en componentes de baja ebullición se retiran de dicha zona de condensación en puntos corriente arriba de los puntos donde son introducidos dichas fracciones de vapor condensado.

20 4º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 1ª o 3ª, en que dichas fracciones de vapor condensado se introducen en dicha zona de evaporación en secuencia predeterminada, con la fracción de vapor condensado más rica en compo-

30

300351.

27



5 nentes de mayor ebullición hallándose en la corriente descendente de la corriente del paso del vapor y estando dispuestas las restantes fracciones corriente arriba con el fin de disminuir la riqueza de los componentes de mayor ebullición.

10 5º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde por lo menos una de dichas fracciones de vapor se condensa diferencialmente para producir, por lo menos, dos subcomponentes, siendo uno de dichos subcomponentes más rico en hervidores que el otro, y con dichos subcomponentes introduciéndose en dicha zona de evaporización en dicha secuencia correspondiente en dicho orden de disminución de riqueza de componentes de mayor ebullición.

20 6ª.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 5ª, donde todas las indicadas fracciones de vapor se condensan diferencialmente para producir por lo menos dos subcomponentes.

25 7ª.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 1 a 6, donde las fases de evaporar continuamente la mezcla líquida en una corriente de vapores en una pluralidad de fracciones de vapor tienen lugar en una zona horizontal, aler-

30

370351

27



gada, de evaporación.

5 8e.- Procedimiento para la separación de una
mezcla líquida de materias orgánicas que tienen
puntos de ebullición íntimamente asociados, según
la reivindicación 7 donde la mezcla líquida fluye
continuamente a través de la zona horizontal y alar-
gada de evaporación, mientras es continuamente co-
alentada en dicha zona, para efectuar la vaporiza-
ción diferencial de los componentes vaporizables de
10 la misma en puntos sucesivos a lo largo de dicha
zona de evaporación, formando con ello una corrien-
te continua de vapores que fluyen contra corriente
del paso del líquido, y retirando dichos vapores
de dicha zona de evaporación a intervalos espacio-
15 dos, para proporcionar la pluralidad de fracciones
de vapor que tienen diferentes concentraciones de
componentes de mayor y menor ebullición.

20 9e.- Procedimiento para la separación de una
mezcla líquida de materias orgánicas que tienen
puntos de ebullición íntimamente asociados, según
la reivindicación 8, donde el componente no vapo-
rizado de dicha mezcla líquida es retirado en el
extremo de la corriente abajo del paso del líquido,
dicho componente se evapora ulteriormente en una
25 zona horizontal, alargada, retirando por lo menos
una fracción de vapor más de dicha zona, conden-
sando dicha fracción de vapor e introduciendo dis-
ta fracción de vapor condensado en la misma zona
de evaporación mientras el vapor previamente con-
30 densado se fracciona.



300351

102.- Procedimiento para la separación de una
mezcla líquida de materias orgánicas que tienen
puntos de ebullición íntimamente asociados, se-
gún las reivindicaciones 1 a 9, donde la mezcla
5 líquida de materias orgánicas que tienen puntos de
ebullición íntimamente asociados, antes de ser
sometido al procedimiento definido en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 9, inclusive, fluye p
primeramente a través de una zona horizontal alar-
10 gada de evaporación, mientras es calentada con-
tinuamente para efectuar la vaporización diferen-
cial de componentes vaporizables de la misma, en
puntos sucesivos a lo largo de la zona de evapo-
ración, formando con ello una corriente continua
15 de vapores, fluyendo continuamente dichos vapo-
res a través de una zona horizontal alargada de
condensación encima y esencialmente paralela a
dicha zona de evaporación, efectuando la conden-
sación diferencial de los componentes en dichos
20 vapores en puntos sucesivos a lo largo de dicha
zona de condensación conforme dichos vapores flu-
yen totalmente, dicho paso de vapor fluyendo e-
contracorriente de dicho paso del líquido, vol-
viendo dichos componentes condensados desde dicha
25 zona de condensación a dicha zona de evaporación
en puntos corriente arriba de los puntos en que
dichos componentes condensados se vaporizan,
retirando continuamente los vapores de dicha zona
de condensación, corriente abajo de dicho paso del
30 líquido, para producir una fracción rica en compo-

27 MAR



300351

5 nentes de mayor ebullición, manteniendo todas las referidas zonas bajo alto vacío a través de dichas fases de evaporación y de condensación y sometiendo después esta fracción retirada al procedimiento indicado en las reivindicaciones 1 a 9.

10 11.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 10 donde los vapores son continuamente retirados de la parte de corriente arriba de dicha zona de evaporación, dichos vapores condensan y después se separan en sus componentes de mayor y de menor ebullición.

15 12.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 11, donde los componentes de mayor ebullición se introducen después en la parte de corriente arriba de la misma zona de evaporación en que la pluralidad de fracciones de vapor condensado se añaden.

20 13.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 12 o 10 donde la mezcla líquida es resina líquida aceitosa y teniendo las materias orgánicas puntos de ebullición íntimamente asociados que se encuentran en la mezcla, incluyendo la resina de trementina y los ácidos grasos.

25 14.- Procedimiento para la separación de



300351

5 una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados según la reivindicación 13 donde el residuo no vaporizado rico en componentes de alta ebullición retirados del extremo de la corriente abajo de la zona de evaporación en que la mencionada pluralidad de fracciones de vapor condensado se introdujo, es resino de trementina.

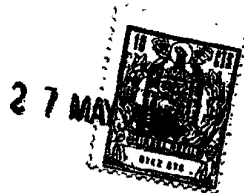
10 15^a.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 13, donde los vapores retirados de la zona de condensación en puntos de la corriente arriba de los puntos donde dichas fracciones de vapor condensado se introducen, son vapores de ácidos grasos.

20 16^a.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 15 donde dichos ácidos grasos condensados son purificados después.

25 17^a.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 1^a a 10 y 13 ó 15^a, donde la mezcla líquida de materias orgánicas se precalleanta antes de ser introducida en la zona de primera evaporación.

30 18^a.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen

300351



5 puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 13ª a 17ª, donde la resina líquida aceitosa, antes de ser separada en fracciones, se mantiene bajo vacío y a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica de los componentes útiles deseados de la resina líquida aceitosa, durante el tiempo suficiente para estabilizar la rotura térmica que debe esperarse de materias colorantes en la resina líquida aceitosa.

10 19ª.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 18, donde la temperatura a que la resina líquida aceitosa se mantiene dentro de la escala de aproximadamente 112º a 148,9º C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 a 8 horas.

15 20ª.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 18 y 19, donde el vacío se mantiene a una presión no superior a unos 2mm. de mercurio.

20 21ª.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según los reivindicaciones 13 y 18-20, donde un reactivo de alcohol se introduce continuamente en la zona de evaporación para su reacción en ella con dichos vapores de ácidos grasos esterificados de dicha zona de condensación en el extremo de corriente arriba de dicha zona de evaporación, y condensando dichos va-

25

30

27 MAY



300351

pores retirados para producir dicha fracción de ester de ácidos grasos.

5 22º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según la reivindicación 21 donde dicho alcohol es un alcohol monohídrico alifático y polihídrico.

10 23º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 13 y 18 a 20, donde el vapor de yodo se introduce en dicha zona de evaporación en el extremo de la corriente abajo de la misma durante la reacción de fase del vapor continuo, con
15 los componentes de mayor ebullición evaporados de dicha resina líquida aceitosa.

20 24º.- Procedimiento para la separación de una mezcla líquida de materias orgánicas que tienen puntos de ebullición íntimamente asociados, según las reivindicaciones 9 y 13 donde los residuos líquidos restantes después de que la fracción de vapor es retirada del extremo de la corriente arriba de la zona de evaporación, son compuestos no saponificables, y retirando dichos compuestos no saponificables desde el extremo de la corriente abajo de dicha zona de evaporación.
25

30 25º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE MATERIAS ORGANICAS QUE TIENEN PUNTOS DE EBULLICION INTIMAMENTE ASOCIADOS".

Todo conforme se describe en la memoria que

300351

27



antecede, se ilustra como ejemplo de ejecución en los planos unidos a ella y se reivindica en su Nota.

Esta memoria consta de cincuenta y seis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y planos que la acompañan.

Madrid, 27 de Mayo de 1.964

P.A. DE SPENCE & GREEN CHEMICAL CO.

ERNESTO ESTELA MONTOYA
 Madrid
 27 MAY 1964
 BREVETE VARIABLE

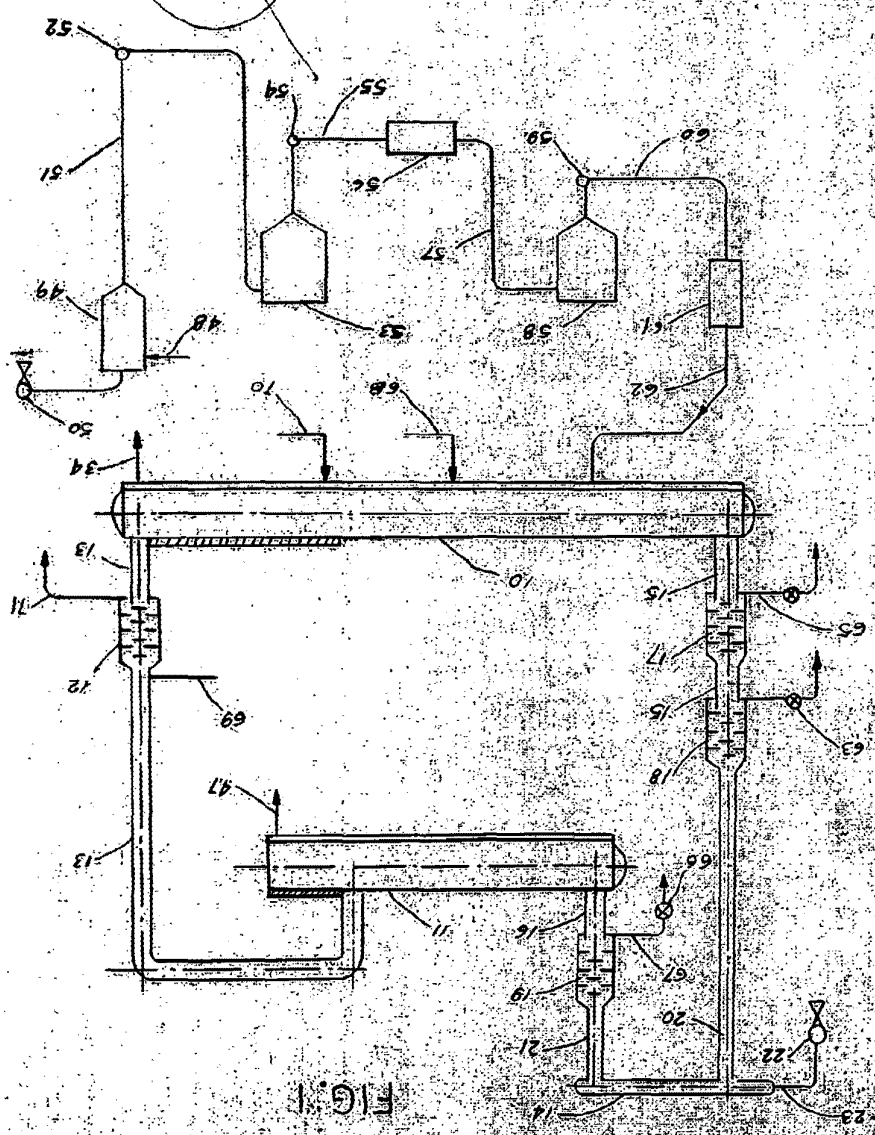


FIG. 1

300351

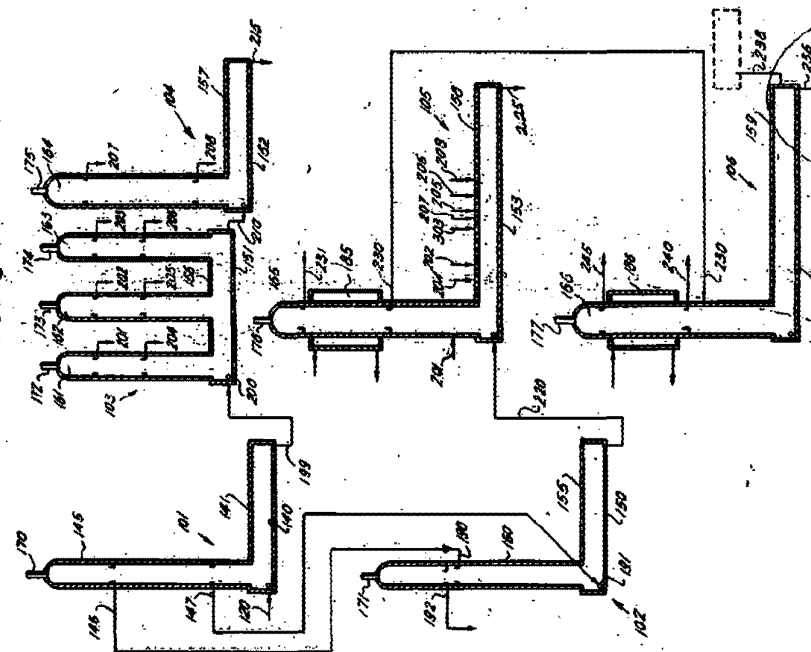


HOJA I/II

SPENCE & GREEN CHEMICAL CO.

30351

FIG. 3



ESGALA VARIABLE
 Madrid P. A. 27 MAY 1986
 INGENIO ROSSELLA MONTIJOYA

FIG. 2

