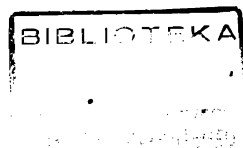


C07C 37/24



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 39773

Kl. 12 q, 14/01

Jerzy Kowalski

Zabrze, Polska

Maria Strzeszewska

Bytom, Polska

Sposób ekstrahowania fenoli ze smół i olejów smołowych

Patent trwa od dnia 6 maja 1955 r.

W celu wyodrębnienia fenoli z olejów smołowych lub samej smoły ekstrahuje się je ługiem sodowym. Odfenolowanie prasmoły z węgla brunatnego przeprowadza się także za pomocą selektywnych rozpuszczalników organicznych. Ostatnia metoda pozwala na uproszczoną regenerację środka ekstrakcyjnego. Ekstrakcja za pomocą ługu sodowego jest mało ekonomiczna, gdyż straty przy regeneracji ługu są duże i wynoszą w najlepszym razie około 25%. Poza tym regeneracja ługu jest niemożliwa, jeżeli fenole nie dają się wytrącić z fenolanów za pomocą CO_2 .

Stosowanie metody selektywnej ekstrakcji do smoły wysokotemperaturowej (koksoowniczej i gazowniczej) oraz smoły średniotemperaturowej lub olejów z nich otrzymanych dotychczas nie było możliwe, gdyż używane rozpuszczalniki mieszały się w każdym stosunku z tymi smołami lub olejami, a w przypadku gdy nastąpiło rozwarstwienie, co wymagało dodawania bardzo dużych ilo-

ści wody, warstwa środka ekstrakcyjnego praktycznie nie zawierała fenoli.

Według wynalazku stwierdzono, że wszystkie smoły lub oleje można ekstrahować za pomocą selektywnych rozpuszczalników, jeżeli doda się do nich rozpuszczalnika pomocniczego w postaci węglowodorów alifatycznych lub naftenowych albo ich mieszanin. Jako rozpuszczalniki selektywne do ekstrakcji stosuje się organiczne związki tlenowe, np. alkohole, ketony, kwasy tłuszczowe, estry, poza tym SO_2 , NH_3 lub ich mieszaniny zawierające wodę. Najczęściej stosuje się najniższe człony wspomnianych homologów, a więc metanol, etanol, aceton itd.

Ilość wody, dodawanej podczas ekstrakcji, zależy od rozpuszczalnika, struktury fenoli i warunków w jakich prowadzi się ekstrakcję. W przypadku stosowania np. mieszaniny metanolu z wodą, zawartość wody powinna wynosić 10–30%. Ze wzrostem stosowanej ilości wody zwiększa się stopień czystości ekstrahowanych fenoli. Zakres

temperatur, w których można przeprowadzić ekstrakcję jest bardzo szeroki. Górną granicą, przy prowadzeniu procesu bez użycia ciśnienia, jest temperatura wrzenia rozpuszczalnika. Dolną granicę stanowi temperatura, w której następuje krzepnięcie olejów albo rozpuszczalnika, lub w której wiskoza reagentów jest zbyt duża. Zwykle odpowiednia do ekstrakcji jest temperatura pokojowa, jakkolwiek obniżanie temperatury wpływa korzystnie na przebieg ekstrakcji.

Ilość, skład i czystość węglowodorów stosowanych jako rozpuszczalniki pomocnicze w czasie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników selektywnych, może wahać się w szerokich granicach. Zależy to od składu i struktury olejów fenolowych, od środka ekstrahującego i warunków ekstrakcji. Rozpuszczalniki pomocnicze powinny być ciekłe w warunkach ekstrakcji i wolne od parafiny stałej. Mogą one zawierać pochodne tlenowe, siarkowe i azotowe, lepszy efekt dają jednak gdy są wolne od tych związków lub są nimi tylko nieznacznie zanieczyszczone. Najlepsze wyniki osiąga się przy zastosowaniu węglowodorów alifatycznych, a między nimi parafinowych. Doskonałym rozpuszczalnikiem pomocniczym są ciekłe węglowodory z syntezy Fischer-Tropscha, przede wszystkim nad katalizatorem kobaltowym. Węglowodory te można wprowadzić albo do rozpuszczalników selektywnych, albo też bezpośrednio do olejów fenolowych. Użycie kogazyny z syntezy Fischer-Tropscha jako rozpuszczalnika pomocniczego ma tę zaletę, że mieszaninę od-fenolowanego oleju z kogazyną można użyć bezpośrednio jako olej dieslowy.

Warunki ekstrakcji, a więc potrzebną ilość rozpuszczalników selektywnych, wody, węglowodorów, jak i temperaturę, należy ustalić w próbach laboratoryjnych. Oleje fenolowe bogate w fenole, a o niskiej zawartości składników krystalizujących, nie należących do fenoli, ekstrahuje się szczególnie dobrze.

Ekstrakcję można przeprowadzić w sposób periodyczny lub ciągły, najlepiej w przeciwną, w mieszalnikach, kolumnach, komorach, pompach itp. Najbardziej ekonomiczna, ze względu na zużycie rozpuszczalnika selektywnego, jest ekstrakcja stopniowa, przeciwną. Zdolność ekstrakcyjna rozpuszczalników selektywnych za-

wierających rozpuszczalniki pomocnicze jest tak duża, że w odpowiednich warunkach wystarcza nawet jednorazowa ekstrakcja okresowa w mieszalniku.

P r z y k ł a d . Olej karbolowy ze smoły koksowniczej zawierający 30% fenolu i krezolu miesza się z kogazyną I z syntezy Fischer-Tropscha (praktycznie wolna od olefin) w stosunku 30:70. Mieszaninę wytrząsa się jednorazowo z 100 częściami metanolu zawierającego 20% wody i pozostawia do odstania. Po pewnym czasie mieszanina rozdziela się na dwie warstwy, z których jedną stanowi metanol zawierający fenole, drugą mieszanina odfenolowanego oleju karbolowego i kogazyny (z małą ilością metanolu). Druga warstwa jest praktycznie wolna od fenoli. Metanol odzyskuje się drogą destylacji lub innymi sposobami. Zastosowanie ekstrakcji stopniowej przeciwną umożliwia obniżenie ilości metanolu do około 30%.

Odfenolowany olej karbolowy można oddzielić łatwo (drogą destylacji) od rozpuszczalników użytych do ekstrakcji w tym przypadku, gdy rozpuszczalniki te mają niższą lub wyższą temperaturę wrzenia od temperatury wrzenia oleju karbolowego.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób ekstrahowania fenoli ze smół lub olejów smołowych za pomocą rozpuszczalników selektywnych, znamienny tym, że do znanych rozpuszczalników, a mianowicie organicznych związków tlenowych, SO₂, NH₃ lub ich mieszanin, stosowanych w obecności wody, dodaje się rozpuszczalnika pomocniczego w postaci węglowodorów alifatycznych lub nftenowych albo ich mieszanin.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako węglowodory alifatyczne stosuje się produkty z syntezy Fischer-Tropscha.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że smoły lub oleje smołowe miesza się z olejami alifatycznymi, naftenowymi lub ich mieszaninami i ekstrahuje znanymi rozpuszczalnikami selektywnymi zawierającymi wodę.

J e r z y K o w a ł s k i

M a r i a S t r z e s z e w s k a