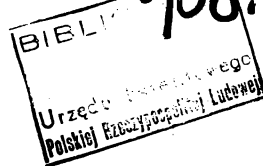
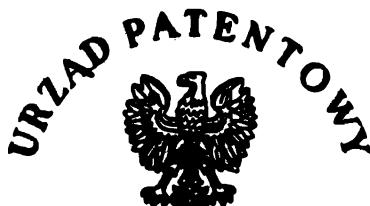


Wpłacono 24/58.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45667

Kl. 12 p. 2

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla*)

Zabrze, Polska

Sposób otrzymywania indolu

Patent trwa od dnia 22 września 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania indolu ze smoł koksowniczych na drodze stapiania odpowiedniej frakcji olejowej ze stałym wodorotlenkiem potasowym i odolejenie produktu surowego za pomocą małej ilości niskowrzącej benzyny alifatycznej.

Znany jest szereg metod wzbogacania i oczyszczania indolu ze smoły koksowniczej. Część z nich to metody fizyczne, oparte na azeotropowej destylacji z glikolami i węglowodorami alifatycznymi, oraz na ekstrakcji uwodnionym alkoholem metylowym, a także węglanem dwuetylowym.

Wyżej wymienione metody odznaczają się względną prostotą prowadzenia procesu, ale z praktycznego punktu widzenia nie mają znaczenia, ponieważ otrzymane azeotropy lub wyciągi zawierają do 30% wagowych indolu, a wydajności jego w stosunku do zawartości w surow-

wcu wyjściowym nie przekraczają 60%, za wyjątkiem metody posługującej się węglanem dwuetylowym, gdzie wydajność ta dochodzi do 95%.

Na uwagę zasługuje metoda łącząca ekstrakcję indolu z oleju przy użyciu węglanu dwuetylowego z destylacją azeotropową wyciągu z węglowodorami alifatycznymi, ale i tą drogą nie otrzymuje się indolu czystego, a tylko produkt wzbogacony do około 80% oczyszczanego składnika. W celu dalszego oczyszczenia otrzymany produkt krystalizuje się z azeotropu, a następnie przemycza heptanem i rekrystalizuje z alkoholu metylowego. Wymienione operacje prowadzą do dużych strat indolu. Ponadto wysoka cena węglanu dwuetylowego nie pozwala na stosowanie tej metody w skali przemysłowej.

Metody chemiczne otrzymywania indolu są oparte na słabo kwaśnym charakterze tego związku, zdolnego do tworzenia soli z metalicznym sodem, amidkiem sodowym i wodorotlenkiem potasowym. Pierwsze dwie metody posiadają charakter laboratoryjny ze względu na duże niebezpieczeństwo pracy z wymienionymi surow-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Leon Lewicki i mgr inż. Krystyna Lewicka.

camii. Dane w literaturze odnośnie metody wyodrębniania indolu przez stapianie z wodorotlenkiem potasowym są skąpe i nie zawsze zgodne. Według nich do wyodrębniania indolu ze smoły można stosować zarówno wodorotlenek potasu bezwodny jak i jego 50%-wy wodny roztwór.

W pierwszym przypadku 700 kg oleju ogrzewa się z 50 kg wodorotlenku potasowego przy mieszaniu w temperaturze 190—200°C w ciągu 5 do 6 godzin, w drugim zaś zawartość reaktora ogrzewa się wolno do temperatury 200°C (5—6 godzin), a następnie utrzymuje się ją przez dalszych 6—8 godzin w temperaturze 200—220°C. Powstały indolan potasu hydrolizuje się wodą, a wydzielony wolny indol ekstrahuje benzenem i oczyszcza wstępnie na drodze destylacji do produktu technicznie czystego. Stosunek ilości 50% ługu potasowego do oleju nie jest bliżej określony.

Według przeprowadzonych doświadczeń 50% ług potasowy w podanych warunkach nie wiąże indolu z oleju. Wyodrębnienie indolu przy użyciu bezwodnego wodorotlenku potasowego (technicznie czysty 96%) nie może być prowadzone w opisanych parametrach w sposób ekonomiczny, gdyż, jak wykazały doświadczenia w temperaturze powyżej 155°C indolan potasu rozkłada się z wydzielaniem amoniaku. Ponadto tworzą się produkty polimeryzacji o zapachu indolu przypominające pak węglowy. Wydajność procesu nie przekracza 25% w stosunku do zawartości indolu w surowcu wyjściowym. Prócz tego długi czas ogrzewania zawartości reaktora w procesie stapiania — w sumie do 14 godzin — powoduje małą przepustowość aparatury.

Sposób według wynalazku usuwa wady znanej metody otrzymywania indolu ze smoły koksowniczej za pomocą wodorotlenku potasowego. Polega on na zastosowaniu w procesie stapiania czteropięciokrotnego nadmiaru molowego wodorotlenku potasu w stosunku do indolu, co pozwala na prowadzenie procesu w stosunkowo niskiej temperaturze, w której praktycznie rozkład indolu nie następuje i zachodzi prawie ilościowe odindolowanie oleju. Zastosowanie stosunku molowego KOH do indolu jak 5:1 powoduje trzy a nawet czterokrotne skrócenie czasu procesu wyodrębniania w porównaniu z czasem potrzebnym do tego celu w opisanej wyżej metodzie. Nadmiar wodorotlenku potasowego oddziela się w prosty sposób od powstałego indolanu potasu. Służy on do wiązania wydzielającej się wody w procesie stapiania i je-

go roztwór stanowi dolną warstwę. Po odwodnieniu, z powrotem może być stosowany do reakcji.

Proces oczyszczania indolu technicznego do produktu czystego według danych w literaturze jest skomplikowany i prowadzi do dużych strat produktu oczyszczonego i łatwo lotnego rozpuszczalnika używanego w wielkich ilościach. Oczyszczanie to polega na powtórным stapianiu z wodorotlenkiem potasowym produktu technicznie czystego, po uprzednim usunięciu durenolu metalicznym sodem, a następnie destylacji oczyszczającej i krystalizacji z niskowrzącej benzyny, przy czym stosuje się 12—15 kg benzyny na 1 kg. surowego indolu.

Według wynalazku indol surowy, uzyskany przez hydrolizę indolanu potasu wodą i destylację wyciągu benzenowego, nasycza się niskowrzącą benzyną alifatyczną i krystalizuje się w temperaturze 0°C., przy czym stosuje się tylko około 0,16 kg benzyny na 1 kg produktu. W ten sposób uzyskuje się całkowite odolejenie i produkt odpowiadający warunkom podanym w literaturze dla czystego indolu.

Wydajność wyodrębniania i oczyszczania indolu proponowaną metodą jest bardzo wysoka, gdyż dochodzi do 82%. Dalszą zaletą sposobu oczyszczania według wynalazku jest fakt stosowania małej ilości łatwo lotnego rozpuszczalnika. Ponadto odpada konieczność wydzielania durenolu za pomocą metalicznego sodu, ponieważ przechodzi on do wyciągu benzynowego, który stanowi surowiec do otrzymywania durenolu.

Przez ponowne stopienie indolu czystego z wodorotlenkiem potasowym i oczyszczenie jak wyżej otrzymuje się produkt czysty odpowiedni do analiz. Powtórne stapianie można ominąć, stosując krystalizację indolu czystego z dużej ilości benzyny, a otrzymany produkt jest o czystości odpowiedniej do analiz.

Według wynalazku proces otrzymywania indolu ze smół koksowniczych ma następujący przebieg.

Frację oleju koksowniczego o temperaturze wrzenia 230—260°C uwalnia się od składników zasadowych i kwaśnych za pomocą około 15% kwasu siarkowego i 20% wodorotlenku sodowego, a następnie poddaje się rektyfikacji na kolumnie o około 30-tu półkach teoretycznych, odbierając frakcję o temperaturze wrzenia 235—250°C. Oczyszczoną w powyższy sposób frakcję olejową stapia się ze stałym wodorotlenkiem potasowym. Do tego celu stosuje się czteropięciokrotny nadmiar wodorotlenku potasowego w stosunku molowym do zawartości in-

dolu w surowcu wyjściowym. Po osiągnięciu temperatury stopu powyżej 110°C rozpoczyna się reakcja tworzenia się indolanu potasu, która jest praktycznie zakończona w temperaturze około 125°C przy zachowaniu warunków dobrego mieszania. Następnie temperaturę podnosi się i po osiągnięciu około 160°C proces stapiania uważa się za zakończony. Czas ogrzewania w zasadzie równa się czasowi potrzebnemu do osiągnięcia tej temperatury przez ładunek reaktora. Jednakże w zakresie temperatur 115–130°C szybkość ogrzewania nie może przekroczyć 1° na minutę, ponieważ reakcja tworzenia się indolanu potasu w wymienionym zakresie temperatur przebiega gwałtownie, co wpływa ujemnie na wydajność i jakość produktu. Ponadto w miarę postępu reakcji wydziela się i oddestylowuje pewną ilość lekkich składników, które przy zbyt szybkim wzroście temperatury mogą ulec przegrzaniu i spowodować przerzucenie zawartości reaktora na zewnątrz.

Stop indolanu potasu po kilkudziesięciu minutach odstawiania odpuszcza się i oddziela od nadmiaru nieprzereagowanego wodorotlenku potasowego, a po oziębieniu i zmieszeniu poddaje hydrolizie wodą w temperaturze 60–65°C. Dodaje się półtora lub więcej części wagowych wody na 1 część wagową indolanu potasu. Wydzielony wolny indol ekstrahuje się benzolem. Wyciąg benzenowy indolu surowego poddaje się destylacji, a odebraną frakcję indolową miesza z niskowrzącą alifatyczną benzyną na ciepło (w stosunku wagowym, 1 część destylatu na około 0,16 części benzyny) i krystalizuje w temperaturze około 0°C. Następnie wydzielony produkt odwirowuje się, przemywa na wirówce małą ilością niskowrzącej benzyny, a resztki benzyny usuwa pod próżnią. Otrzymany w powyższy sposób indol z bardzo dobrą wydajnością, charakteryzuje się wysokim stopniem czystości.

Indol do celów analitycznych otrzymuje się z dobrą wydajnością przez powtórne stopienie otrzymanego indolu czystego z dodatkiem świeżo przedestylowanego odindolowanego oleju (z poprzednich stopień) w stosunku wagowym koło 1:1.

Przykład. W reaktorze żeliwnym ogrzewanym gazem zaopatrzonym w mieszało mechanicznie umieszcza się 50 kg oleju, oczyszczonego jak wyżej, o zawartości 8% indolu i 8,6 kg granulowanego wodorotlenku potasowego. Następnie uruchamia się mieszało i ogrzewa do temperatury 155°C, bacząc jednocześnie, by

temperatura w zakresie 115–130°C nie podnosiła się szybciej niż 1° na minutę. Po osiągnięciu temperatury 155°C, wylacza się mieszało i zawartość reaktora pozostawia się w spokoju w ciągu 15 minut. Następnie spuszcza się stop indolanu potasu do żeliwnego naczynia, zbierając osobno nadmiar nieprzereagowanego wodorotlenku potasowego zawartego w dolnej warstwie, a oddzielnie indolan potasu z warstwy środkowej. Po oziębieniu oddziela się resztki oleju od indolanu potasu przez dekantację i przemywa dwukrotnie małymi porcjami benzenu. Oczyszczony w powyższy sposób stop indolanu potasu w ilości 6,8 kg poddaje się hydrolizie w reaktorze zaopatrzonym w mieszało przez zadanie 15 kg wody w 60–65°C. Po 20 minutach ogrzewania i mieszania dodaje się 1 kg benzenu, miesza się dalej w ciągu 20 minut, a następnie pozostawia do rozwarstwienia.

Wyciąg benzenowy surowego indolu poddaje się z kolei destylacji, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 200–265°C. Otrzymany destylat w ilości 3,9 kg na ciepło (około 35°C) miesza się z 0,5 kg niskowrzącej benzyny alifatycznej i krystalizuje w temperaturze 0°C. Wydzielone kryształy odwirowuje się, przemywa na wirówce dwukrotnie po 0,5 kg benzyny, po czym resztki rozpuszczalnika usuwa pod próżnią. Otrzymany produkt w ilości 3,4 kg jest bezbarwny, o temperaturze topnienia 51–53°C.

Przez powtórne stopienie indolu o temperaturze topnienia 51–53°C z wodorotlenkiem potasowym w 20 kg świeżo przedestylowanego uprzednio odindolowanego oleju otrzymuje się produkt, który topnieje w temperaturze 53°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania indolu z frakcji oleju koksowniczego, uwolnionej od składników zasadowych i kwaśnych i poddanej rektyfikacji przez stapianie ze stałym wodorotlenkiem potasowym, hydrolizę utworzonego indolanu i oczyszczenie wyosobnionego indolu, znamieny tym, że stapianie prowadzi się z czteropięciokrotnym nadmiarem molowym wodorotlenku potasowego w stosunku do indolu, w temperaturze do 155°C, przy czym ogrzewanie reguluje się tak, żeby w zakresie 115–130°C temperatura podnosiła się nie szybciej niż o 1° na minutę.

Instytut Chemicznej
Przeróbki Węgla

Zastępca: mgr Tadeusz Szczepanik
rzecznik patentowy