

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 329

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 28.VII.1969 (P 135 078)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 13/20

Opublikowano: 20.II.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Bukała, Aleksy Pasternak, Janina Rulińska

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania technicznych koncentratów terpenowych z surowych terpentyn siarczanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania technicznych około 95% koncentratów terpenowych, zwłaszcza takich jak pinenowy, karenowy i monocykliczny, z surowych terpentyn siarczanowych, zawierających 0,01—0,03% siarki pod postacią związków organicznych siarki. Koncentraty terpenowe, jak pinenowy, karenowy i monocykliczny, są surowcami dla przemysłowych syntez związków terpenowych, a mianowicie farmaceutyków, środków ochrony roślin, katalizatorów — inicjatorów procesów polimeryzacyjnych, substancji zapachowych, żywic lakierniczych, odczynników flo-tacyjnych, barwników i innych.

Dotychczas znany sposób wytwarzania mieszaniny węglowodorów terpenowych polega na destylacyjnym wydzielaniu z surowych terpentyn siarczanowych frakcji lotnych związków siarkowych. W sposobie tym destylację prowadzi się w kolumnie destylacyjnej o efektywności wynoszącej 10 pólk teoretycznych, początkowo pod ciśnieniem normalnymi, i odbiera się pierwszą frakcję, destylującą do temperatury około 90°C, w ilości około 15% wsadu, a następnie pod ciśnieniem zmniejszonym 550—600 mm Hg w temperaturze 110—130°C i odbiera się drugą frakcję, to jest główny destylat, stanowiący oczyszczoną terpentynę siarczanową, w ilości około 60% wsadu. Ostatnią, trzecią frakcję w ilości około 18—20% wsadu oraz frakcję pierwszą poddaje się powtórnej rektyfikacji, w takich samych warunkach, dla wy-

2

dzielenia lotnych związków siarkowych i otrzymania pozostałości, którą dołącza się do drugiej frakcji to jest głównego destylatu.

Surowy destylat zawiera jeszcze 0,05% siarki i powyżej, w zależności od ilości i charakteru (lotności) związków organicznych siarki zawartych w terpentynie przed destylacją. Tak otrzymany destylat w ilości 78—80% wsadu, stanowiący mieszaninę wszystkich węglowodorów monoterpenu-
5 wch, pozbawia się związków siarkowych na drodze rafinacji chemicznej roztworami podchlorynu sodowego o stężeniu do 160 g Cl/l w temperaturze do 80°C, przemywa słabym roztworem ługu sodowego w tej samej temperaturze, a następnie
10 poddaje się wtórnej destylacji frakcyjnej dla wydzielania koncentratów poszczególnych węglowodorów terpenowych, będących składnikami terpentyn siarczanowych.

Niedogodnością znanego sposobu wytwarzania jest konieczność stosowania wielokrotnych destylacji frakcyjnych, powodujących duże straty składników terpenowych na skutek powstawania produktów polimeryzacji, oksydacji i dehydratacji tych składników, oraz powstawanie w wyniku
20 działania stężonymi roztworami podchlorynu sodowego znacznych ilości związków chloro- i oxychloro-terpenowych, obniżających w zasadniczy sposób jakość oczyszczonej terpentyny.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania technicznych około 95%-owych koncen-
30

tratów terpenowych, zwłaszcza pinenowego, karenowego i monocyklicznego, zawierających 0,01—0,03% siarki pod postacią związków organicznych siarki, a nie posiadający wad i niedogodności dotychczas znanego sposobu.

Zagadnienie to zostało rozwiązane przez poddanie surowej terpentyny siarczanowej destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem normalnym, która początkowo przebiega przy całkowitym orosieniu, a następnie przy stopniu orosienia 30, oraz odbieranie destylatu w temperaturze nie wyższej niż 140°C, po czym odsulfonowaną terpentynę poddano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem dla wydzielenia poszczególnych koncentratów terpenowych, które następnie rafinowano jednokrotnie lub dwukrotnie roztworem podchlorynu sodowego o stężeniu do 30 g Cl/l, użytego w ilości 25 części wagowych rafinowanego koncentratu.

Zasadniczą korzyścią techniczną sposobu według wynalazku jest otrzymywanie technicznych około 95% koncentratów terpenowych, zawierających 0,01—0,03% siarki pod postacią związków organicznych siarki, przy czym koncentraty te jako surowce chemiczne odpowiadają wymogom technologii związków terpenowych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania. Do kolby destylacyjnej instalacji frakcjonującej o efektywności 20 pól teoretycznych wprowadza się 1000 g surowej terpentyny siarczanowej o następującym składzie, a mianowicie: 55,5% alfa i beta pinenów, 0,81% kamfenu, 32,56% karenu, 4,71% monocykli, 4,15% alkoholi, 0,97% polimeru i 0,898% związków siarki, po czym włącza się ogrzewanie kolby i płaszcza kolumny, a po ustaleniu stanu równowagi międzyfazowej prowadzi się przez 2 godziny proces destylacji pod ciśnieniem normalnym i przy całkowitym orosieniu z równoczesnym odbieraniem oddestylowanych z terpentyny najbardziej lotnych organicznych związków siarki do chłodzonego solanką odbieralnika destylatu. Następnie prowadzi się proces destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem normalnym przy stopniu deflegmacji 30 odbierając destylat w temperaturze nie wyższej niż 140°C, który łącznie z oddestylowanymi związkami siarkowymi stanowi tak zwaną frakcję sulfanową, zawierającą 75% siarki występującej w surowej terpentynie siarczanowej. Następnie zawartość kolby destylacyjnej schładza się do temperatury 70°C i podłącza instalację frakcyjną do źródła próżni, ustalając ciśnienie $p=80$ mm Hg.

Po ustaleniu nowego stanu równowagi fazowej odbiera się frakcje destylatu, początkowo przy stopniu deflegmacji 20, a następnie od momentu uzyskania stałej temperatury na głowicy kolumny przy stopniu deflegmacji 30. W frakcjach tych oznacza się analitycznie procentową zawartość związków siarkowych oraz składników terpenowych. W zależności od wyników analiz frakcje te dołącza się do frakcji sulfanowej, lub jako przed-

gon pinenowy dodaje się do następnej partii surowej terpentyny siarczanowej, kierowanej do destylacji. Następnie zmniejsza się stopień deflegmacji do 10 i kolejno odbiera się destylaty, a mianowicie 95,1% koncentrat pinenowy w ilości 56,3% wsadu, pogon pinenowy (który dodaje się do destylacji następnej partii odsulfonowanej terpentyny), 94% koncentrat karenowy w ilości 32,5% wsadu, 97,7% koncentrat monocykliczny w ilości 4,7% wsadu. Koncentraty te zawierają 0,03—0,05% siarki.

Pozostałość w kolbie destylacyjnej poddaje się destylacji prostej (odpędowej), przy ciśnieniu $p=20$ mm Hg w celu odebrania frakcji alkoholi terpenowych, po czym redukuje się próżnię w aparaturze i na gorąco spuszcza się do zbiornika produktów gotowych pozostałość destylacyjną, stanowiącą polimery terpenowe i wysokowrzące związki siarkowe. Koncentraty poddaje się procesowi rafinacji chemicznej dla uzyskania właściwych surowców o zawartości nie większej niż 0,03% siarki.

Do rafinatora zaopatrzonego w mieszałko wprowadza się 100 części wagowych surowego koncentratu terpenowego i 25 części wagowych wodnego roztworu podchlorynu sodowego o stężeniu 30 g Cl/l. Po uruchomieniu mieszałki prowadzi się proces rafinacji w temperaturze pokojowej w czasie 20 minut, a następnie wyłącza się mieszanie i po odstaniu dekantuje się warstwy. Warstwę dolną stanowiącą ługi porafinacyjne oddziela się, a pozostawiony w rafinatorze substrat terpenowy przepłukuje się dwukrotnie wodą w ilości 2×25 części wagowych w temperaturze pokojowej w czasie 2×10 minut.

Po dekantacji warstw otrzymuje się oczyszczone około 95% koncentraty terpenowe zawierające 0,019—0,028% siarki. Jednokrotnie rafinowane koncentraty poddaje się powtórnej rafinacji w opisany powyżej sposób i otrzymuje się 95% koncentraty terpenowe o zawartości 0,008—0,010% siarki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania technicznych koncentratów terpenowych z surowych terpentyn siarczanowych, polegający kolejno na destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem normalnym, destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem zmniejszonym, oraz rafinowaniu roztworem podchlorynu sodowego, **znamienny tym**, że destylacja frakcyjna przebiega początkowo przy całkowitym orosieniu, a następnie przy stopniu orosienia 30, zaś destylat odbiera się w temperaturze nie wyższej niż 140°C, po czym odsulfonowaną terpentynę poddaje się destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem zmniejszonym dla wydzielenia poszczególnych koncentratów terpenowych, które następnie rafinuje się jednokrotnie lub dwukrotnie roztworem podchlorynu sodowego o stężeniu do 30 g Cl/l użytego w ilości 25 procent wagowych rafinowanego koncentratu.

Cena zł. 10,—