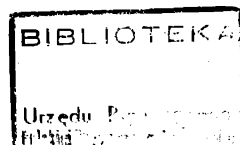


26 października 1931 r.

COTC 3428

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14345.

Kl. 12 q 14.

Huiles, Goudrons, Dérivés Société Anonyme
(Lens, Francja).

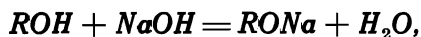
Sposób ługowania fenoli z fenolowych olejów smołowych.

Zgłoszono 12 września 1929 r.

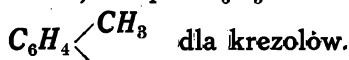
Udzielono 31 sierpnia 1931 r.

Sposób, stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku, nadaje się do wysoko- i niskowrzących olejów smołowych oraz do olejów smoły drzewnej.

Wiadomo, że ekstrakcja (ługowanie) fenoli, zawartych w olejach, odbywa się przez mieszanie tychże z wodnym roztworem sody żrącej. Powstaje fenolan sodowy według poniższego równania:

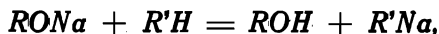


gdzie R oznacza rodnik aromatyczny w rodzaju np. C_6H_5 — dla fenolu, a



Roztwór fenolanu zlewa się z nad wy-

cierzanego oleju i poddaje go działaniu pary w celu usunięcia węglowodorów, a wreszcie zakwasza się kwasem siarkowym lub węglowym, aby uwolnić fenole



gdzie R' oznacza rodnik kwaśny, jak np. SO_4 , CO_3 i t. d.

Taka ekstrakcja jest zawsze bardzo uciążliwa, zwłaszcza w przypadku, gdy zakwasza się kwasem siarkowym, ponieważ stosowana do ługowania soda oraz kwas siarkowy zostają całkowicie stracone w postaci nienadającego się do użytku siarczanu sodowego.

W razie zakwaszania kwasem węglowym można zregenerować sodę żrącą, poddając utworzony węgiel sodu działaniu wapna. Ten jednak zabieg nie jest wolny od strat, nadto podnosi on koszty robocizny oraz energii.

Poszukiwano na rozmaitych i licznych drogach tańszych metod ługowania fenoli; jednakże nie znaleziono nic odpowiedniego i w przemyśle stosuje się nadal jedynie sposób z sodą. Wspólne główne wady tych rozmaitych metod są następujące:

1. ługowanie fenoli nie jest całkowite (pozostają fenole w olejach),

2. otrzymane fenole zanieczyszczone są węglowodorami, które nie dają się całkowicie usunąć, a czynią fenole niezdatnymi do użytku handlowego.

Sposób usuwania fenoli według wynalazku niniejszego nie posiada powyższych wad i umożliwia ekstrakcję fenoli z tą samą wydajnością i czystością, co i klasyczny sposób z sodą. Poza tem posiada i tę wyższość, że zapomocą tego sposobu unika się uciążliwej operacji działania wapnem żrącym.

Zasada niniejszego sposobu polega na wyzyskaniu odwracalności reakcji działania dwutlenku węgla na roztwory fenolanu sodu.

Reakcja dwutlenku węgla na fenolan przebiega według poniższych równań:



lub



Reakcja odwrotna przebiega w sposób następujący:



Reakcja opisana, przebiegająca w tym kierunku, nie jest znana, względnie jest

uważana za nienadającą się do wyzyskania, gdyż zostaje ona ograniczona przez reakcję przebiegającą w kierunku odwrotnym.

Stwierdzono, że staje się ona jednak możliwą i dobiega do końca przy zastosowaniu środków odpowiednich do przeprowadzenia jej w temperaturze powyżej 100°C (np. 170—250°) pod ciśnieniem (np. 8—25 atm) przy bezustannem wydzielaniu się powstającego dwutlenku węgla. Sposób ten zapewnia ustawiczne przesuwanie się równowagi w kierunku pożądanym.

Należy zaznaczyć, że reakcja (3) rozpoczyna się już w temperaturze wrzenia roztworu węglanu sodu pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz szybkość jej jest wówczas tak nieznaczna, że reakcja jest zaledwie dostrzegalna. Można ją poniekąd przyspieszyć, bełkocąc płyn gazem obojętnym (np. azotem), nie w tym jednak stopniu, aby można ją było wyzyskać w praktyce.

Reakcja (3) wymaga obecności wody i nie zachodzi z suchym węglanem; przebiega ona tem lepiej, im bardziej rozcieńczony jest roztwór węglanu. Zachodzi ona równie dobrze z węglanem potasu jak z węglanem sodu.

Reakcja ta dostarczająca czystego kwasu węglowego umożliwia wyzyskanie go bez kosztów do zakwaszania fenolanów, a to w celu wydzielenia fenolów.

Stosowanie czystego kwasu węglowego pozwala uniknąć strat, spowodowanych wprowadzaniem gazu obojętnego, co ma miejsce w przypadku zakwaszania kwasem węglowym z pieców wapiennych.

Reakcja przebiega z rozmaitymi ciałami o charakterze fenolowym z aktywnością rozmaita; wskutek niedoboru węglanu daje się oddzielić przedewszystkiem kwas fenolowy, a następnie krezole.

Proces ekstrakcji fenoli z olejów smołowych można prowadzić rozmaitemi spo-

sobami, stosując autoklawy lub kolumny o przeciwwprądzie, pracujące pod ciśnieniem.

Przykład. W autoklawie umieszcza się 2 litry oleju fenolowego i 2 litry 10%-ego roztworu węglanu sodowego i ogrzewa w ciągu 3 godzin do 180°C, usuwając wydzielający się podczas reakcji kwas węglowy zapomocą kurka, umieszczonego na górnym końcu stalowej chłodnicy zwrotnej, którego zadaniem jest skraplać i zawracać parę wodną, nasycającą usuwany kwas węglowy.

Po odstaniu zlewa się pod ciśnieniem dolną warstwę fenolanu sodowego; para, wydzielająca się na skutek parowania roztworu fenolanu, wywołanego przejściem ze 180° do 100°C (ciśnienie atmosferyczne), unosi z sobą rozpuszczone w fenolanie węglowodory. Fenolan zakwasza się kwasem węglowym zapomocą bełkotania. Fenole wyługiwane zlewa się z roztworu zregenerowanego węglanu sodowego i węglan zużywa się ponownie w autoklawie do drugiego, a później i trzeciego ługowania oleju pozostałego w aparacie. Każde z ługowań prowadzi się w sposób opisany powyżej. Fenole wydzielone podczas każdego z trzech ługowań łączy się razem. W fenolu tym określa się zawartość węglowodorów, w oleju zaś fenolowym zawartość pozostałego w nim fenolu. Wyniki tych badań są przedstawione w następującej tablicy.

Próba	Zawartość fenolu w oleju pierwotnym	Zawartość fenoli pozostałych w oleju po wyługowaniu	Ilość fenoli wyługowanych	Ilość węglowodorów wyługowanych
I serja	25%	2%	23%	ślady
II serja	18%	3%	15%	ślady

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ługowania fenoli, zawartych w olejach fenolowych, znamienny tem, że zamiast sody żrącej stosuje się roztwory węglanów alkalicznych, pracując w wysokiej temperaturze, np. 170—250°C, pod ciśnieniem, np. 8—25 atm, i usuwając przytem stale wydzielający się dwutlenek węgla, przyczem fenole ługuje się pod postacią fenolanów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że powstający kwas węglowy stosuje się do zakwaszenia otrzymanego fenolanu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zregenerowany roztwór węglanu alkalicznego stosuje się ponownie do ługowania fenoli.

Huiles, Goudrons,
Dérivés S-té A-me.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.