

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 752

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 06 25 /P.225249/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 01 04

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polska

Int. Cl.³ C10G 21/06

Twórcy wynalazku: Wiesława Orzechowska, Dieter Gornig, Zenobia Góral,
Andrzej Kossakowski, Teresa Szuba, Małgorzata
Szybowska-Albin, Antoni Żółtański

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia"
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYDZIELANIA ZASAD ORGANICZNYCH Z SUROWCÓW KARBOCHEMICZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania zasad organicznych z surowców karbochemicznych na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Wydzielanie zasad organicznych takich jak zasady pirydynowe i chinolinowe z surowców karbochemicznych, takich jak oleje smołowe lub ich frakcje, benzol koksowniczy lub jego frakcje ma na celu wyodrębnienie zasad w postaci ich mieszaniny stanowiącej źródło surowcowe czystych homologów lub oczyszczenie oleju i otrzymanie frakcji węglowodorowej nie zawierającej zasad organicznych. To ostatnie zadanie jest bardzo istotne zwłaszcza w wypadku frakcji żywicotwórczych, stosowanych jako surowiec do otrzymywania żywic kumaronowindenowych, ponieważ obecność zasad w tym surowcu uniemożliwia otrzymanie żywicy o ustabilizowanej barwie.

Bardzo efektywnym sposobem wydzielania zasad, stosowanym aktualnie w przemyśle, jest sposób polegający na ich wmywaniu kwasem siarkowym. Ma on jednak poważny mankament. Zasady wydzielane są w postaci siarozanów, których dalszy przerób połączony jest z powstawaniem dużej ilości odpadów. Także likwidacja siarozanów zasad, w wypadku stosowania procesu ich wydzielania tylko w celach oczyszczenia surowca jest uciążliwa i powoduje zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Dlatego też, wobec wzrastających wymagań dotyczących ochrony środowiska, zmiana technologii wydzielania zasad organicznych na technologię opartą o ekstrakcję zasad rozpuszczalnikami organicznymi jest jak najbardziej wskazana.

Do wydzielania zasad organicznych z produktów karbochemicznych stosuje się wprawdzie obecnie kwas siarkowy, niemniej jednak literatura patentowa obfituje w cały szereg innych metod, takich jak ekstrakcja zasad wodą, z wydzieleniem następnie zasad na drodze destylacji azeotropowej, ekstrakcja zasad lotnym kwasem solnym lub mrówkowym lub solami

kwaśnymi, na przykład kwaśnym siarczanem sodu lub kwaśnym fosforanem sodu, z jednoczesnym dodawaniem do środowiska ekstrakcji metanolu /opis patentowy St.Zjednoczonych Ameryki nr 2 541 458 z 1951 r./, usuwanie zasad przez tworzenie ich kompleksów z żelazem, cynkiem lub miedzią.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do ekstrakcji zasad organioznych, rozpuszczalnika wodno-metanolowego zawierającego nie więcej niż 25% wody, wobec węglowodorów alifatycznych w postaci mieszaniny lub indywidualnego związku chemicznego, przy zachowaniu takiego składu węglowodorów w mieszaninie ekstrakcyjnej aby stosunek ilościowy węglowodorów alifatycznych do aromatycznych wynosił od 1 : 2 do 2 : 1, który to stosunek uzyskuje się przez dodanie do środowiska ekstrakcji węglowodorów alifatycznych w postaci mieszaniny, takiej jak frakcja z ropy naftowej lub indywidualnego związku, na przykład heksanu, w mieszaninie z surowcem lub rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym. W toku prac nad oczyszczeniem surowca do produkcji żywie kumaronowo-indenowych stwierdzono, że przy stosowaniu znanej metody wymywania fenoli roztworem wodno-metanolowym, w pewnych warunkach przechodzą do ekstraktu również zasady, w ilości pozwalającej na założenie, że rozpuszczalnik ten może być stosowany również do ekstrakcji zasad. Stwierdzono, ponadto, że nie mamy tu do czynienia z przechodzeniem zasad do ekstraktu w postaci związków czy kompleksów z fenolami, ponieważ jak się okazało obecność fenoli w środowisku ekstrakcji nie jest koniecznym warunkiem do przeprowadzenia efektywnej ekstrakcji zasad. Tak więc ekstrakcję zasad rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym można prowadzić również w zastosowaniu do surowców uprzednio odfenolowanych.

Jak wykazały dalsze prace, dla uzyskania ekonomicznie uzasadnionego procesu ekstrakcji zasad z frakcji węglowodorowych, tj. uzyskania odpowiednio wysokiego współczynnika ekstrakcji zasad przy stosunkowo niedużych ilościach rozpuszczalnika, a także dla uniknięcia nadmiernych strat węglowodorów przechodzących do ekstraktu, tj. zminimalizowania współczynnika ekstrakcji węglowodorów, należy zachować odpowiednią zawartość wody w metanolu i wzbogacić węglowodory zawarte w surowcu, głównie węglowodory aromatyczne, w węglowodory alifatyczne, zachowując odpowiedni stosunek ilościowy węglowodorów alifatycznych do aromatycznych. Parametry te bowiem, zawartość wody w metanolu i stosunek ilościowy węglowodorów alifatycznych do aromatycznych w środowisku ekstrakcji, wpływają poważnie na współczynniki podziału i ekstrakcji zarówno zasad jak i węglowodorów aromatycznych i tym samym mają poważny wpływ na ich stopień wyekstrahowania.

P r z y k ł a d I. 100 g benzolu ciężkiego, odfenolowanego, zawierającego 1,2% zasad pirydynowych i 98% węglowodorów aromatycznych, wymieszano ze 150 g rozpuszczalnika wodno-metanolowego zawierającego 20% wody i z 50 g frakcji heksanowej. /Stosunek węglowodorów alifatycznych do aromatycznych 0,51/. Po oddzieleniu się faz określono ich ilości wagowe i skład. Uzyskano następujące stopnie wyekstrahowania /E/ E zasad= 0,60 E węgl.arom.=0,05. Po oddzieleniu destylacyjnym rozpuszczalników metanolu i wody z frakcji ekstraktowej i heksanu z frakcji rafinowanej otrzymano benzol ciężki, zawierający 0,6% zasad i produkt uboczny, stanowiący mieszaninę zasad pirydynowych i węglowodorów kierowany do dalszego przerobu.

P r z y k ł a d II. 100 g oleju płuczkowego zawierającego 4,5% zasad chinolinowych i 90% węglowodorów aromatycznych zmieszano ze 180 g rozpuszczalnika wodno-metanolowego zawierającego 22% wody i ze 100 g benzyny ekstrakcyjnej. /Stosunek węglowodorów alifatycznych do aromatycznych 1:1/. Po oddzieleniu się faz określono ich ilości i skład i oznaczono stopnie wyekstrahowania. Uzyskano: E zasad = 0,58 E węgl.arom.= 0,04. Po oddzieleniu rozpuszczalników uzyskano olej płuczkowy zawierający 2% zasad i produkt uboczny stanowiący mieszaninę zasad chinolinowych i węglowodorów kierowany do dalszego przerobu.

P r z y k ł a d III. Przeprowadzono ciągłą przeciwprądową ekstrakcję w układzie 7 ekstraktorów, metodą podwójnego przesuwania, wprowadzając do środkowego ekstraktora

surowiec, w postaci odfenolowanego, benzolu ciężkiego, zmieszanego z odfenolowanym przedgonem naftalenowym, zawierający 5% zasad pirydynowych i 94% węglowodorów aromatycznych. Do dwóch krańcowych ekstraktorów wprowadzano heksan i rozpuszczalnik wodno-metanolowy zawierający 18% wody. Ilości wprowadzanych reagentów jednakowe i wynoszące po 30 g /stosunek węglowodorów alifatycznych do aromatycznych 1:1/. Po uzyskaniu stałego składu odbieranych produktów określono ich ilości i wyznaczono stopnie wyekstrahowania E zasad = 0,96, E węgl.arom. = 0,003. Po destylacyjnym oddzieleniu rozpuszczalników uzyskano surowiec zawierający 0,2% zasad i mieszaninę surowych zasad pirydynowych o następującym składzie: 67,6% zasad, 4,2% węglowodorów aromatycznych, 28,2% wody i innych składników.

P r z y k ł a d IV. Przedgon naftalenowy odfenolowany, zawierający 6,1% zasad i 93% węglowodorów aromatycznych zmieszano z frakcją heksanową wprowadzając do mieszaniny na 100 g surowca 60 g frakcji heksanowej. Stosunek węglowodorów alifatycznych do aromatycznych, 0,6. Mieszaninę wprowadzano do kolumny ekstrakcyjnej, do jej dolnej części, z szybkością 2,5 l/h, wprowadzając jednocześnie do górnej części kolumny rozpuszczalnik wodno-metanolowy, zawierający 22% wody z szybkością 1,5 l/h. Wysokość kolumny 1,5 m, średnica 25 mm, wypełnienie pierścieni ceramiczne. Uzyskano następujące wyniki: E zasad = 0,92, E węglowodorów aromatycznych = 0,06. Po oddzieleniu rozpuszczalników uzyskano przedgon naftalenowy zawierający 0,5 % zasad i surowe zasady pirydynowe zawierające 40% zasad, 43% węglowodorów i 17% wody i innych składników.

P r z y k ł a d V. Przeprowadzono ekstrakcję frakcyjną z surowca zawierającego 6,1% zasad i 93% węglowodorów aromatycznych w kolumnie o wysokości 2 m, średnicy 25 mm, wypełnionej pierścieniami porcelanowymi. Do kolumny, w jej dolnej części, wprowadzano frakcję heksanową z szybkością 2 l/h /1,34 kg/h/, surowiec w środkowej części kolumny z szybkością 3 l/h /2,7 kg/h/ i od góry roztwór wodno metanolowy, zawierający 20% wody z szybkością 2 l/h. /Stosunek węglowodorów alifatycznych do aromatycznych 0,53/. W wyniku ekstrakcji otrzymano E zasad = 0,97, E węgl.arom. = 0,01. Po oddzieleniu destylacyjnie rozpuszczalników uzyskano surowiec zawierający 0,2% zasad i surowe zasady pirydynowe o następującym składzie 77,4% zasad, 10,5% węglowodorów aromatycznych, 12,1% wody i innych związków.

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

1. Sposób wydzielania zasad organicznych z surowców karbochemicznych na drodze ekstrakcji, okresowej lub ciągłej, jednostopniowej lub wielostopniowej, w układzie ekstraktorów lub w kolumnie, z n a m i e n n y t y m, że zasady ekstrahuje się rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym, zawierającym nie więcej niż 25% wody wobec węglowodorów alifatycznych, w postaci mieszaniny lub indywidualnego związku chemicznego, użytych w takiej ilości, aby stosunek wagowy węglowodorów alifatycznych do aromatycznych w środowisku ekstrakcji wynosił 1:2 do 2:1.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że węglowodory alifatyczne wprowadza się do środowiska ekstrakcji w mieszaninie z surowcem lub z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym.