



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43109

Kl. 12 q, 14/01

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób dodatkowej karbonizacji olejów fenolowych zawierających alkalia oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Patent trwa od dnia 21 marca 1959 r

Wynalazek dotyczy dodatkowej karbonizacji olejów fenolowych, otrzymywanych z ługów fenolanowych albo otrzymywanych przy rafinacji ługów fenolanowych, za pomocą ługów alkalicznych, przy czym alkalia zostają przeprowadzone w kwaśny węglan alkaliczny. W obydwu przypadkach ługi fenolanowe rozkłada się przez obróbkę gazowym kwasem węglowym. Z fenolanu alkalicznego powstają wolne fenole, oraz roztwory węglanów alkalicznych. Na ogół w technice stosuje się roztwory fenolanów sodowych, przy których rozkładzie za pomocą kwasu węglowego powstaje węglan sodowy albo kwaśny węglan sodowy. Ten proces rozkładu określa się zwykle jako karbonizację albo saturację.

Przy karbonizacji traktowanie ługu fenolanowego za pomocą kwasu węglowego, korzystnie prowadzi się tak, że zasadniczo powstaje węglan sodowy, a tylko nieznaczne ilości kwaśnego węglanu sodowego. Jeżeli karboni-

zację prowadziłyby się aż do powstawania większych ilości kwaśnego węglanu sodowego, wystąpiłaby ta niedogodność, że zużyłoby się więcej kwasu węglowego aniżeli potrzeba do rozłożenia fenolanu, i przemiana karbonizowanego ługu w ług sodowy, która na ogół przebiega przez kaustyfikowanie ługiem sodowym jest trudniejsza i wymaga więcej chemikaliów.

Oleje fenolowe, otrzymane z ługów fenolanowych przez karbonizację prowadzoną tylko do stadium węglanowego, zawierają jeszcze znaczne ilości rozpuszczonych alkaliów. Ta zawartość alkaliów jest niekorzystna dla dalszej przeróbki olejów fenolowych, ponieważ prowadzi ona np. przy poddawaniu olejów fenolowych destylacji do tworzenia skorupy i korozji w aparacie destylacyjnym. Oprócz tego pozostałe alkalia rozpuszczone w olejach fenolowych stanowią stratę, ponieważ nie mogą być z powrotem zamienione w ług sodowy.

Proponowano dlatego zmieszanie olejów fe-

nołowych, zawierających alkalia z taką ilością kwasu mineralnego, np. kwasu siarkowego, ażeby zubożyć rozpuszczone w nich alkalia. Tworzą się wówczas obojętne sole alkaliczne kwasów mineralnych, które można łatwo oddzielić od obrabianego oleju fenolowego w postaci ługu dolnego. W ten sposób otrzymuje się wprawdzie oleje fenolowe wolne od alkaliów, jednak i w tym przypadku alkalia zawarte w oleju fenolowym są stracone. Oprócz tego zdarza się często, że obrabiane oleje fenolowe zawierają wolne kwasy mineralne, które nawet w przypadku kiedy występują w ilościach śladowych prowadzą do silnej korozji podczas następującej po tym destylacji. Obróbka kwasami mineralnymi jest szczególnie niekorzystna wtedy, jeżeli oleje fenolowe zawierają kwasy tłuszczowe albo sole alkaliczne kwasów tłuszczowych co się zdarza, szczególnie w przypadku niektórych olejów fenolowych, wytwarzanych z produktów wylewania węgla brunatnego. W czasie obróbki tego rodzaju olejów fenolowych, tworzą się z soli kwasów tłuszczowych wolne kwasy tłuszczowe, które tylko w małej części przechodzą do ługu dolnego, podczas gdy większa część pozostaje w olejach fenolowych. Następnym tego jest to, że podczas destylacji tych olejów występują bardzo silne zjawiska korozji.

Ażeby unikać tych niedogodności proponowano także traktowanie ługów fenolowych, zawierających ługi, nie za pomocą kwasów mineralnych, lecz za pomocą kwasu węglowego. W przeciwieństwie do karbonizacji ługów fenolanowych świadomie dochodzi się przy tym do stopnia kwaśnego węglanu. Występuje przy tym w tak traktowanych olejach fenolowych rzeczywiście silne obniżenie zawartości alkaliów. Również nie posiadają one też korodujących właściwości jak oleje fenolowe, traktowane kwasami mineralnymi. Traktowanie olejów fenolowych, zawierających alkalia za pomocą kwasu węglowego, oznacza się w technice jako dodatkową karbonizację, albo także jako „drugą saturację”. Przeprowadza się ją w ten sposób, że do oleju fenolowego, zawierającego alkalia i znajdującego się w zbiorniku wdmuchuje się gazowy kwas węglowy, korzystnie w postaci dokładnie rozdrobnionej. Pracuje się więc z przerwami i wdmuchiwanie kwasu węglowego prowadzi

się tak długo, aż przestanie się wydzielać kwaśny węglan sodowy. Zamiast tego nieciągłego sposobu pracy próbowano również prowadzić proces dodatkowej karbonizacji w sposób ciągły. Postępowano przy tym tak, że olej fenolowy, zawierający alkalia, spływał z góry na dół w kolumnie z wypełnieniem podczas gdy kwas węglowy, który wdmuchiowano w dolnej części kolumny płynął w przeciwnym kierunku. Ten sposób pracy jest jednak niezadowolający, ponieważ powstający kwaśny węglan sodowy wydziela się w postaci stałej, przy czym przyczepia się do wypełnienia tak, że po krótkim czasie kolumna zatyka się. Kolumnę do karbonizacji dodatkowej trzeba wtedy wyłączyć z ruchu, a wydzielony stały kwaśny węglan wypłukiwać przez przemycie kolumny wodą i (lub) przedmuchiwanie parą wodną.

Ażeby uniknąć tych niedogodności proponowano również przeprowadzanie karbonizacji dodatkowej w kolumnach z wypełnieniem w obecności rozpuszczalnika dla kwaśnego węglanu sodowego. Woda nie nadaje się jako taki rozpuszczalnik, ponieważ powstający roztwór kwaśnego węglanu sodowego z powodu niskiej jego rozpuszczalności w wodzie posiada ciężar właściwy niewiele większy od 1. W związku z tym roztwór kwaśnego węglanu sodowego nie oddziela się od obrabianego oleju fenolowego, którego ciężar właściwy wynosi najczęściej około 1,05. Z tego powodu stosuje się nie czystą wodę lecz roztwór soli obojętnej, np. 10%-owy roztwór siarczanu sodowego, o ciężarze właściwym, wynoszącym co najmniej 1,10. Dalej postępuje się tak, że na górny koniec kolumny do karbonizacji dodatkowej podaje się równocześnie olej fenolowy i roztwór siarczanu sodowego, podczas gdy od dołu wdmuchuje się kwas węglowy. Obydwie cieczki mieszają się przy spływaniu przez wypełnienie, a roztwór siarczanu sodowego, znajdujący się w oleju fenolowym, rozpuszcza tworzący się kwaśny węglan sodowy. W przypadku tym nie występuje zatykanie się na skutek wydzielania się stałego kwaśnego węglanu sodowego. Odbieraną u dołu kolumny mieszaninę oleju fenolowego i roztworu siarczanu sodowego, zawierającego kwaśny węglan sodowy można łatwo rozdzielić przez odstawienie na olej fenolowy i na ług dolny. Jednak również i ten sposób wykazuje wady. Polegają one np. na tym, że proces jest dość kło-

potliwy i że nie można w prosty sposób odyskać kwaśnego węgla sodowego, zawartego w ługu dolnym i przeprowadzić go w ług sodowy.

Stwierdzono, że można przeprowadzić karbonizację dodatkową w sposób prosty i ciągły z uniknięciem opisanych wad, jeżeli zrezygnuje się ze stosowanej dotychczas zasady przeciwności i zamiast tego olej fenolowy i gazowy gaz węglowy doprowadzi się do zetknięcia ze sobą we współprądzie. Nie potrzeba do tego kolumny z wypełnieniem lecz wystarczy prosta, pusta rura. Może ona być ustawiona pionowo albo leżeć poziomo. Korzystnie stosuje się rurę, która wykazuje pewne nachylenie do poziomu. Olej fenolowy i gaz węglowy podaje się wówczas górnym końcem rury. Obydwa media przechodzą przez rurę we współprądzie z góry na dół. Efekt karbonizacji dodatkowej jest tym lepszy im dłuższa jest rura. Na ogół wystarczy rura o długości kilku metrów. Jakkolwiek kwaśny węgiel sodowy wydzielą się w tym układzie w postaci stałej nie dochodzi do zatykania nawet w procesie długo trwającym. Stały kwaśny węgiel sodowy wypada w postaci drobnoziarnistego szlamu, zmieszanego z niewielką ilością wody, który z mieszaniny reakcyjnej po opuszczeniu rury oddziela się praktycznie ilościowo od oleju fenolowego.

Stwierdzono poza tym, że szlam kwaśnego węgla można oddzielić szczególnie łatwo wtedy, kiedy w rurze utrzymuje się temperaturę 30 — 50°C, korzystnie około 40°C. Poza tym korzystne jest wdmuchanie niewielkich ilości pary wodnej przez górny koniec rury, jednakże tylko takich, ażeby wymienione temperatury nie zostały przekroczone. Rura do karbonizacji dodatkowej może praktycznie pracować bez nadciśnienia. Okazało się jednak, że korzystne jest stosowanie nieznacznego nadciśnienia, np. 0,5 — 1,5 atm. W tym przypadku olej fenolowy i kwas węglowy należy wtryskiwać pod ciśnieniem do rury do karbonizacji dodatkowej. Dolny koniec rury do karbonizacji dodatkowej należy wtedy zaopatrzyć w zawór rozprężający, za pomocą którego można utrzymywać pożądane ciśnienie.

Do rury można wprowadzić tak dużo kwasu węglowego w jednostce czasu ile potrzeba do przeprowadzenia znajdujących się w oleju fenolowym alkaliów w kwaśny węgiel. Zaleca

się jednak stosowanie nadmiaru kwasu węglowego, ponieważ wtedy osiąga się szczególnie dobry wynik karbonizacji dodatkowej. W tym przypadku tylko część kwasu węglowego zostaje zużyta do utworzenia kwaśnego węgla, a nie zużyty kwas węglowy przy rozprężeniu uchodzi dolnym końcem rury razem z poddanym karbonizacji olejem fenolowym. Ażeby go nie stracić korzystnie stosuje się go do karbonizacji ługu fenolanowego, np. takiego ługu fenolanowego, z którego wytworzono olej fenolowy, doprowadzany do karbonizacji dodatkowej. Można również cały kwas węglowy, który stosuje się do karbonizacji przeprowadzić uprzednio przez urządzenie do karbonizacji dodatkowej.

Na ogół wystarczy całkowicie pusta rura, korzystne jest jednak zaopatrzyć rurę w elementy wbudowane np. w blachy odpowiednio ukształtowane, albo w inne urządzenia, ułatwiające zmieszanie oleju fenolowego z kwasem węglowym. W tym przypadku można za pomocą krótszej rury osiągnąć taki sam efekt karbonizacji dodatkowej jak w przypadku rury dłuższej i pustej.

Przykład I. Do górnego końca rury nachylonej pod kątem około 10° do poziomu, o długości 12 m i średnicy 50 mm doprowadza się na godzinę 400 litrów oleju fenolowego, zawierającego alkalia i 3000 litrów kwasu węglowego. Obydwa składniki wsadu ogrzewa się uprzednio do temperatury 35°C. Na dolnym końcu rury znajduje się zawór rozprężający, który się tak nastawia, że w rurze panuje nadciśnienie 1 atm. Równocześnie z olejem fenolowym i kwasem węglowym wprowadza się na godzinę 8 kg pary niskociśnieniowej o nadciśnieniu 2 atm. Dzięki temu w przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się temperaturę 40°C. Przez zawór rozprężający odciąga się mieszaninę oleju fenolowego i szlamu kwaśnego węgla sodowego, która rozdziela się łatwo przez odstanie na szlamowaty ług dolny i olej fenolowy, praktycznie nie zawierający mechanicznego dodatku stałego kwaśnego węgla sodowego. Kwas węglowy nie zostaje rozprężony w zaworze rozprężającym w ilościach godnych uwagi, ponieważ cały wprowadzony kwas węglowy zostaje zużyty do utworzenia kwaśnego węgla.

Przykład II. Do takiego samego urządzenia jak w przykładzie I wprowadza się na

godzinę 400 litrów oleju fenolowego, zawierającego alkalia i 20000 litrów kwasu węglowego przy nadciśnieniu 1,5 atm. Olej fenolowy podgrzewano uprzednio do temperatury 35°C, a kwas węglowy do temperatury 40°C tak, że temperatura w przestrzeni reakcyjnej wynosi 35 — 40°C. Przez zawór rozprężający na końcu rury odbiera się olej fenolowy poddany dodatkowej karbonizacji i szlam kwaśnego węglanu sodowego obok rozprężonego kwasu węglowego w ilości około 10000 litrów na godzinę. Ten ostatni doprowadza się do stopnia karbonizacji ługu fenolanowego, podczas gdy olej fenolowy i szlam kwaśnego węglanu sodowego oddziela się przez odstanie. Urządzenie można również obciążyć 600 litrami/godzinę oleju fenolowego i 30000 litrami/godzinę kwasu węglowego, jednak w tym przypadku konieczne jest nieco wyższe ciśnienie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dodatkowej karbonizacji olejów fenolowych, zawierających alkalia przez przeprowadzenie alkaliów w kwaśny glan alkaliczny, znamieny tym, że olej fenolowy i kwas węglowy doprowadza się do zetknięcia ze sobą we współprądzie w podwyższonej temperaturze przy nieznacznym nadciśnieniu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 30 — 50°C, korzystnie w temperaturze około 40°C.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tym, że reakcję prowadzi się przy nadciśnieniu do około 2 atmosfer.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że do mieszaniny reakcyjnej wdmuchuje się nieznaczna ilość pary wodnej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4 znamieny tym, że stosuje się ilość kwasu węglowego większą, aniżeli konieczna jest do przeprowadzenia w kwaśny węglan alkaliów, zawartych w oleju fenolowym, a nie zużyty kwas węglowy stosuje się do karbonizacji ługu fenolanowego.

6. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienne tym, że składa się z pionowej, albo słabo nachylonej do poziomu rury, która na górnym końcu posiada urządzenie, doprowadzające olej fenolowy, kwas węglowy i ewentualnie parę wodną, ewentualnie z wbudowanymi wewnątrz elementami takimi jak odpowiednio ukształtowane blachy, albo tym podobne, a na dolnym końcu ewentualny zawór do regulowania nadciśnienia.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy