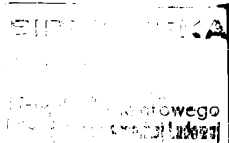


Warszawa, 7 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07 c 3744



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23960.

Kl. 12 q, 14/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania fenoli z ich roztworów wodnych, zwłaszcza z wód ściekowych.

Zgłoszono 15 stycznia 1935 r.

Udzielono 5 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 18 stycznia 1934 r. dla zastrz. 1; 25 lipca 1934 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

W technice częstokroć czynione są usiłowania otrzymywania fenoli z ich roztworów wodnych. Ma to np. miejsce w przypadku usuwania fenoli z technicznych wód ściekowych, z urządzeń do suchej destylacji, z koksowni lub z urządzeń do uwodorniania pod ciśnieniem. Fenol, zawarty w tych wodach ściekowych, winien być z nich usunięty przed odprowadzeniem ich do rzek lub do innego rodzaju ścieków.

Proponowano już, aby w tym celu wody ściekowe wyługowywać nierozpuszczającymi się w wodzie rozpuszczalnikami fenoli,

jak np. benzenem lub fosforanem trójkrezylowym. Jednakże te sposoby wyługowywania, zwłaszcza w przypadku stosowania fosforanu trójkrezylowego, są związane z pewnymi trudnościami wskutek tego, iż pewne substancje o nieznanym bliżej budowie, zawarte w wodach ściekowych, działają jak emulgatory i powodują powstawanie emulsji z cieczy wodnistej i środka, użytego do wyługowywania. Zjawisko to utrudnia bardzo techniczne przeprowadzenie sposobu wyługowywania fenoli, ponieważ zmniejsza stopień sprawności wyługowy-

wania, zmniejsza wydajność urządzenia i powoduje straty środków do wyługowywania.

Obecnie stwierdzono, że fenole można otrzymywać z wszelkiego rodzaju ich rozтворów wodnych, zwłaszcza z wód ściekowych, bez wyżej wymienionych trudności, w ten sposób, że te rozтворы wodne poddaje się destylacji rektyfikującej w kolumnie. Okazało się mianowicie zupełnie niespodziewanie, że z rozтворów wodnych, nawet w przypadku, gdy są one zanieczyszczone znacznymi ilościami soli i innych ciał, można odpędzić całkowicie fenole za pomocą destylacji rektyfikującej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia wody nawet w tym przypadku, gdy punkt wrzenia destylowanej mieszaniny wody i fenoli znajduje się częstokroć mniej, niż o 1°C poniżej punktu wrzenia czystej wody. Jako produkt destylacji otrzymuje się przytem skropliny wodne, stosunkowo bogate w fenol i zawierające znaczną część fenoli, znajdujących się w wyjściowym rozтворze wodnym. Destylację można przeprowadzić w ten sposób, że rozтворы wodne mogą być w dowolnym stopniu pozabawiane zawartych w nich fenoli, tak iż po destylacji można ciecz te bezpośrednio odprowadzać do rzek lub do innego rodzaju ścieków nawet wówczas, gdy stawiane są pod tym względem szczególne wymagania.

Wodne skropliny fenolowe, otrzymywane przy destylacji, są często tak już stężone, że po ochłodzeniu nie tworzą cieczy jednorodnej, lecz rozdziela się na dwie warstwy, z których jedna składa się, praktycznie biorąc, wyłącznie z fenoli, a druga z nasyconego rozтворu wodnego fenoli. Po rozdzieleniu tych warstw otrzymuje się część fenoli bezpośrednio.

Warstwę wodną można bez żadnych trudności uwolnić od zawartych w niej fenoli zapomocą dowolnego ze znanych sposobów wyługowywania, np. stosując do te-

go celu fosforan trójkreślówy. Postępuje się przytem najkorzystniej w ten sposób, że fenoli nie usuwa się z wodnych skroplin możliwie jak najdokładniej, lecz skroplony produkt destylacji, po usunięciu z niego głównej ilości fenoli przez wyługowanie, poddaje się ponownie destylacji wraz z nowymi ilościami rozтворu wodnego, podlegającego obróbce.

Można również postępować w ten sposób, że wodną warstwę skroplin dodaje się bezpośrednio do rozтворu wodnego, poddawane obróbce. Jednakże naogół, z powodu znacznej różnicy w stężeniach wyjściowego rozтворu wodnego i wodnej warstwy skroplin, należy tę warstwę wodną po ponownem ogrzaniu, np. zapomocą wymiany ciepła z gorącą cieczą, opuszczającą chłodnicę kolumny, wprowadzić ponownie bezpośrednio do odpowiedniego miejsca kolumny destylacyjnej.

Sposób opisany można wykonywać pod ciśnieniem zwykłym, zwiększonym lub zmniejszonym. Jako kolumny destylacyjne nadają się wszelkiego rodzaju kolumny znane, np. z ciałami wypełniającymi lub z półkami dzwonowymi.

Przy traktowaniu wód ściekowych, zawierających wolny amonjak lub amonjak w postaci związków lotnych, w niektórych przypadkach daje się w górnej części kolumny rektyfikacyjnej zauważyć znaczne nagromadzenie amonjaku, co zakłóca sprawność procesu. W tym przypadku można znacznie zwiększyć działanie rektyfikujące kolumny przez przeprowadzenie destylacji rektyfikującej w obecności dwutlenku węgla lub zawierających go gazów. Dwutlenek węgla można przytem wprowadzać bezpośrednio do kolumny, bądź też wody ściekowe nasycać dwutlenkiem węgla przed ich wprowadzeniem do kolumny. Dzięki temu nietylko uzyskuje się dokładniejsze usunięcie fenoli z wód ściekowych, niż w przypadku niestosowania dwutlenku węgla, lecz również zmniejsza się znacznie

zużycie pary, niezbędnej do rektyfikacji. Jednocześnie dzięki temu sposobowi pracy uzyskuje się znacznie lepsze wydzielenie fenoli z nasyconych roztworów fenolowych. Wprowadzany dwutlenek węgla wypiera siarkowodór, zawarty ewentualnie w traktowanej cieczy wodnistej; prócz tego fenole otrzymuje się w znacznie czystszej postaci.

Dwutlenek węgla usuwa się wraz z amonjakiem w sposób odpowiedni z obiegu kołowego gorących skroplin. Roztwór węglanu amonu, otrzymywany w ten sposób, można przerabiać na siarczan amonu.

Niniejszy sposób pracy daje szczególnie dobre wyniki przy traktowaniu wód ściekowych, otrzymywanych podczas suchej destylacji węgla brunatnego i przy uwodornianiu węgla brunatnego, gdyż zawierają one bardzo często amonjak, przyczem jednocześnie z otrzymywaniem czystych fenoli można w sposób ekonomiczny odzyskiwać amonjak zawarty w tych wodach.

Przykład I. (Patrz fig. 1 rysunku). Do kolumny destylacyjnej 1 wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości około 6 g fenoli w litrze przez urządzenie do wymiany ciepła 2 i przewód 3. Ciecz tę ogrzewa się do wrzenia zapomocą wężownicy ogrzewczej 4, wbudowanej w dolną część kolumny. Po dokładnem rozfrakcjonowaniu par utworzonych, uchodzą one z kolumny przewodem 5 i dostają się do chłodnicy 6, w której zostają oziębione w takim stopniu, że następuje całkowite ich skroplenie. Większą część utworzonych skroplin kieruje się zpowrotem do kolumny przewodem 7, mniejsza zaś część przepływa chłodnicą 8 do zbiornika 9. W zbiorniku otrzymuje się na godzinę 60 litrów destylatu o zawartości 38,5 g fenoli w litrze, z czego w zwykłej temperaturze rozpuszcza się w wodzie tylko około 30 g, podczas gdy pozostałe 8,5 g wydziela się w postaci oleju, usuwanego przewodem 10. Wodną część skroplin odciąga się ze zbior-

nika 9 zapomocą pompy 11 i doprowadza przez przewód 12 do zwykłego urządzenia do wyługowywania. Wody odpadowe, usuwane z dolnej części kolumny przewodem 16 w ilości 340 litrów na godzinę, zawierają zaledwie 0,3 g fenoli w litrze; ciepło, zawarte w tych wodach, odzyskuje się w urządzeniu do wymiany ciepła 2.

Przykład II. Do kolumny destylacyjnej, opisanej w przykładzie I, wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości około 6 g fenoli w litrze, a więc 2,4 kg fenoli na godzinę, i destyluje w sposób podany powyżej. Do kolumny kieruje się zpowrotem w tym przypadku przewodem 7 mniejszą część utworzonych skroplin, mianowicie 130 litrów na godzinę, podczas gdy większą część doprowadza się chłodnicą 8 do zbiornika 9. W ten sposób otrzymuje się w zbiorniku na 1 godz 270 litrów destylatu o zawartości 38,5 g fenoli w litrze (z czego 8,5 g w litrze w postaci oleju), a więc ogółem 2,3 kg fenolu na godzinę wydziela się pod postacią oleju, usuwanego przewodem 10. Wodną część skroplin o zawartości około 30 g fenoli w litrze przeprowadza się przewodem 13 do urządzenia do wymiany ciepła 14, a następnie przewodem 15 zpowrotem do kolumny.

Przykład III. Aparatura, opisana w przykładzie I, została zmieniona w ten sposób, że zamiast chłodnicy 8, zbiornika 9 i urządzenia do wymiany ciepła 14 umieszczono naczynie osadowe. Do kolumny destylacyjnej wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości około 6 g fenoli w litrze i destyluje w podobny sposób, jak w przykładzie I. Całkowitą ilość skroplin ochładza się w naczyniu osadowem tylko o kilka stopni, a mianowicie tylko o tyle, aby na litr cieczy wydzielala się taka ilość fenolu, jaka jest zawarta w litrze wód doprowadzanych, mianowicie 6 g, a więc temperaturę obniża się np. od 87°C do 84°C. Roztwór skroplin, nasycony na gorąco i zawierający 32,5 g

fenoli w litrze, doprowadza się zpowrotem do kolumny.

Przykład IV. Do kolumny destylacyjnej, opisanej w przykładzie I, wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości około 2,3 g fenoli w litrze (co odpowiada 0,92 kg fenoli na 1 godz.) i destyluje w sposób opisany. Zawartość fenoli w destylacie wynosi 28,5 g w litrze. Część utworzonych kroplin kieruje się do kolumny przewodem 7, podczas gdy reszta, a mianowicie 108 litrów na godzinę, przepływa chłodnicą 8 do zbiornika 9. Wydzielające się przytem ilości fenolu w postaci oleju, czyli 8,5 g fenoli na litr, a więc razem 918 g, oddziela się, podczas gdy nasycony roztwór wodny fenoli wprowadza się ponownie do kolumny przez przewód 13, urządzenie do wymiany ciepła 14 i przewód 15. Z kotła destylacyjnego kolumny odciąga się na godzinę 400 litrów wody, praktycznie biorąc, wolnej od fenoli.

Przykład V. Do kolumny destylacyjnej, opisanej w przykładzie I, wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości około 1/2% amonjaku i 4,8 g fenoli w litrze. Przed wprowadzeniem do kolumny wody ściekowe nasycą się dwutlenkiem węgla, którego doprowadza się na godzinę 1,6 m³. Zapomocą wężownicy ogrzewczej, wbudowanej w dolną część kolumny 1, ogrzewa się do wrzenia wprowadzone wody ściekowe, które traktuje się następnie w sposób, opisany w przykładzie I. Większą część kroplin kieruje się zpowrotem do kolumny, podczas gdy mniejsza część napływa chłodnicą do zbiornika. W zbiorniku otrzymuje się na godzinę 20 litrów destylatu o zawartości 90 g fenoli w litrze, przyczem ilość fenoli, wynosząca ponad 30 g w litrze, wydziela się pod postacią oleju, podczas gdy resztę doprowadza się do urządzenia do wyługowywania.

Jeżeli proces przeprowadza się w tych samych warunkach w nieobecności dwutlenku węgla, wówczas otrzymuje się w

zbiorniku na godzinę 27 litrów destylatu o zawartości tylko 67 g fenoli w litrze, które jednak, w przeciwieństwie do warunków pracy z dwutlenkiem węgla, nie wydzielają się wskutek znacznej alkaliczności roztworu, i cała ich ilość musi być doprowadzona do urządzenia do wyługowywania.

Przykład VI. (Patrz fig. 2 rysunku). Do kolumny destylacyjnej 1 poprzez urządzenie do wymiany ciepła 2 i przewód 3 wprowadza się na godzinę 400 litrów wód ściekowych o zawartości 3 g amonjaku i 6 g fenoli w litrze. Przed wprowadzeniem wód ściekowych do kolumny nasycą się je dwutlenkiem węgla, doprowadzając 1 m³ dwutlenku węgla na godzinę. Ciecz, mającą być destylowaną, ogrzewa się do wrzenia zapomocą wężownicy ogrzewczej 4, wbudowanej w dolną część kolumny. Po dokładnem rozfrakcjonowaniu cieczy pary utworzone opuszczają kolumnę przewodem 5 i dopływają do chłodnicy 6, w której się oziębają o tyle, że następuje całkowite ich skroplenie. Całkowitą ilość kroplin ochładza się w naczyniu 17 o kilka stopni, a mianowicie o tyle, aby na litr wydzielilo się tyle właśnie fenoli, ile ich zawiera litr wody doprowadzonej, mianowicie 6 g. W tym celu wystarczy np. obniżyć temperaturę od 93°C do 90°C. Roztwór skroplin, nasycony na gorąco i zawierający 52 g fenoli w litrze, skierowuje się przez przewód 15 zpowrotem do kolumny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania fenoli z ich roztworów wodnych, zwłaszcza z wód ściekowych, znamienny tem, że roztwory te poddaje się destylacji rektyfikującej w kolumnie tak, iż z jednej strony otrzymuje się ciecz wolną od fenolu lub ubogą weń, z drugiej zaś strony bogate w fenol skropliny mieszaniny woda-fenol, przyczem część fenolu może być wydzielona, jako olej, z nasyczonego jego roztworu wodnego, a tak

otrzymany wodny roztwór fenolu albo uwalnia się od fenoli w znany sposób np. przez wyługowanie, albo też celowo poddaje go się ponownie destylacji rektyfikującej w tym samym urządzeniu.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do obróbki wód ściekowych, zawierających amonjak, znamienny tem, że de-

stylację rektyfikującą przeprowadza się w obecności dwutlenku węgla lub zawierających go gazów.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

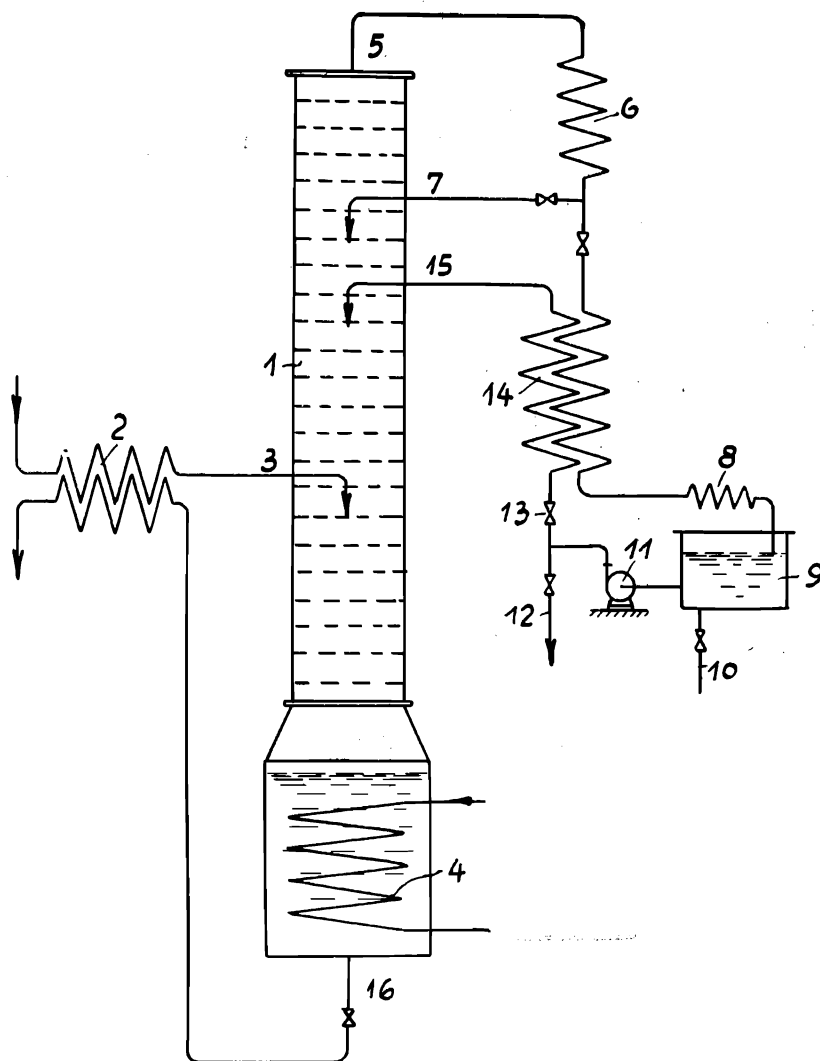


Fig. 2

