



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46093

Kl. 12 p, 1/01

Instytut Chemii Ogólnej *)

Warszawa, Polska

MKP cotd 33/26

MK

Sposób usuwania zanieczyszczeń z siarczanów zasad organicznych

Patent trwa od dnia 19 lipca 1960 r.

Zasady organiczne pirydynowe, chinolinowe itp., zawarte w ciekłych surowcach organicznych, jak w olejach otrzymanych z rektyfikacji smół węglowych, wyodrębniane są zazwyczaj przez ekstrakcję wodnymi roztworami kwasu siarkowego, a następnie przez rozkładanie otrzymanych siarczanów zasad organicznych za pomocą amoniaku lub ługu. Dla dobrego przebiegu ekstrakcji stosuje się pewien nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do ilości stechiometrycznej potrzebnej do związania zasad.

W otrzymanych kwaśnych roztworach siarczanów zasad obecne są również pewne ilości innych składników wchodzących w skład ekstrahowanego oleju, jak węglowodory aromatyczne, substancje o charakterze kwaśnym, jak fenol i jego homologi, związki amfoteryczne.

Po zobojętnieniu roztworu siarczanów zasad organicznych np. amoniakiem rozpuszczone w siarczanach substancji niezasadowe przechodzą w przeważającej części do wydzielonej warstwy zasad, stanowiąc ich zanieczyszczenie, na ogół bardzo trudne do usunięcia.

W celu usunięcia z roztworu siarczanów zasad, zawartych w nim szkodliwych zanieczyszczeń stosuje się zazwyczaj w przemyśle koksochemicznym proces tak zwanego klarowania, polegający na przepuszczaniu pary wodnej przez ogrzany do wrzenia roztwór. Proces ten jest długotrwały (trwa zazwyczaj 3—6 dni), uciążliwy i wymaga znacznych ilości ciepła. Sposób ten prowadzi poza tym tylko częściowo do zadowalających rezultatów, ponieważ niektóre zanieczyszczenia, jak np. inden, kumaron, indol, polimeryzują w czasie długotrwałego ogrzewania w obecności kwasu siarkowego i pozostają na powierzchni siarczanów w postaci żywic. Również innych, a zwłaszcza wyżej wrzących węglodorów aromatycznych, jak naftalen i jego homologi, nie można na tej drodze całkowicie usunąć. Niedogodnością tego procesu jest poza tym częściowy rozkład zasad, zwłaszcza chinolinowych, oraz konieczność stosowania znacznej nadmiar kwasu siarkowego, w celu uniknięcia strat zasad oddestylowujących z parą wodną na skutek rozkładu siarczanów.

Oprócz klarowania parą wodną znany jest sposób oczyszczania siarczanów niskowrzących zasad pirydynowych otrzymanych z benzolu su-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr Stanisław Malanowski.

rowego, względnie z ługów posytnikowych przez dwustopniową saturację amoniakiem (niemiecki opis patentowy nr 720 969). Proces ten polega na dodawaniu do roztworu siarczanów zasad takiej ilości amoniaku, aby wydzieliły się najpierw wszystkie zanieczyszczenia, po czym klarowny roztwór siarczanów powtórnie zadaje się amoniakiem w celu wydzielenia czystych zasad pirydynowych.

Metoda ta nie daje zadowalających rezultatów, zwłaszcza w przypadku roztworów siarczanów z olejów smołowych, gdyż obecne w nich składniki niezasadowe, jak węglowodory aromatyczne, zwłaszcza wyżej wrzące, oraz fenole, rozpuszczają się w pewnym stopniu w roztworze siarczanów zasad organicznych i całkowite ich wydzielenie jedynie przez wprowadzenie amoniaku jest niemożliwe.

Stwierdzono, że można uniknąć wymienionych wad, jeżeli saturację roztworów siarczanów zasad organicznych przeprowadzi się za pomocą silnej zasady, zwłaszcza amoniaku przy zachowaniu takiego pH środowiska, przy którym zanieczyszczenia zawarte w roztworze wykazują minimum rozpuszczalności. Według wynalazku, pierwszy etap procesu prowadzi się przez zadanie roztworów siarczanów zasad organicznych amoniakiem lub inną mocną zasadą do wartości $\text{pH} = 3-4$. W warunkach tych oddzielają się od roztworu nie tylko składniki niezasadowe, lecz również obecne, zwłaszcza w roztworach siarczanów otrzymanych z wyżej wrzących olejów smołowych, składniki słabo zasadowe, jak indol i jego pochodne. Po zobojętnieniu otrzymanego roztworu amoniakiem, prowadzi się następnie ekstrakcję zanieczyszczeń za pomocą odpowiednio dobranej rozpuszczalnika, nie mieszającego się z siarczanami i łatwego do usunięcia. Jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się niskowrzące węglowodory, benzen i tym podobne. W czasie wstępnego zobojętnienia roztworu siarczanów zasad organicznych może wytworzyć się emulsja zanieczyszczeń w siarczanach. W takim przypadku w celu rozbicia emulsji należy roztwór ogrzać do temperatury $70-80^\circ\text{C}$, a potem oddzielić warstwę zanieczyszczeń. Następnie przeprowadza się krótkotrwałą destylację z parą wodną w celu usunięcia niewielkiej ilości łatwo lotnego rozpuszczalnika pozostałego w warstwie siarczanowej.

Otrzymany w ten sposób roztwór siarczanów zasad organicznych, wolny od zanieczyszczeń, poddaje się następnie dalszemu wysyceniu amo-

niakiem lub działaniu innej silnej zasady do pH około 8,5 w celu wydzielenia wolnych zasad organicznych, które przerabia się następnie jednym ze znanych sposobów.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny przy oczyszczaniu zasad chinolinowych od substancji o charakterze słabo zasadowym, które dotąd znanymi metodami nie dają się usunąć.

Przykład. Otrzymany w wyniku ekstrakcji olejów smołowych siarczan zasad chinolinowych, po dokładnym oddzieleniu go od olejów poddaje się zobojętnieniu za pomocą amoniaku, aż do osiągnięcia $\text{pH} = 3-4$. Do tak zobojętnionego siarczanu dodaje się benzenu w ilości 10% objętościowych siarczanu i poddaje dokładnemu wymieszaniu. Gdyby po wymieszaniu powstała emulsja oleju w siarczanach, ogrzewa się ją do temperatury około 75°C . Po rozbiciu emulsji oddziela się warstwę siarczanów od warstwy rozpuszczonych w benzenie zanieczyszczeń. Następnie usuwa się pozostałe resztki rozpuszczalnika przeprowadzając krótkotrwałą destylację z parą wodną. Tak oczyszczone siarczany poddaje się zobojętnieniu do pH około 8,5 w celu wydzielenia zasad chinolinowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania zanieczyszczeń z roztworu siarczanów zasad organicznych przez dwustopniową saturację za pomocą zasad nieorganicznych, znamieny tym, że zanieczyszczony roztwór siarczanów zasad organicznych doprowadza się za pomocą amoniaku lub innej mocnej zasady nieorganicznej do wartości $\text{pH} = 3-4$, po czym po dodaniu rozpuszczalnika organicznego i wymieszaniu oddziela się warstwę rozpuszczalnika wraz z zawartymi w niej zanieczyszczeniami, a pozostały roztwór w celu oddzielenia resztek rozpuszczalnika poddaje krótkotrwałej destylacji z parą wodną, a następnie alkalizuje amoniakiem lub inną mocną zasadą nieorganiczną do wartości pH około 8,5 w celu wydzielenia czystych zasad organicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik do usunięcia zanieczyszczeń stosuje się benzen.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że roztwór po wstępnym traktowaniu zasadą i po wymieszaniu go z rozpuszczalnikiem ogrzewa się do temperatury $70-80^\circ\text{C}$ w celu rozbicia powstałej emulsji.

Instytut Chemii Ogólnej