

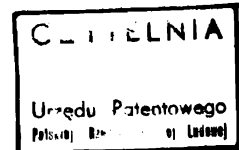
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115423



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.11.79 (P. 219621)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl.³.

C10C 1/20

C07C 39/00

Twórcy wynalazku: Wacław Pietranek, Ludomir Tokarzewski, Zenon Frysztacki
Andrzej Rymarowicz, Józef Bogucki, Andrzej Krztoń

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski, Katowice (Polska)

Sposób wyodrębniania fenoli ze smół wytlewnych i koksowniczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób ekstrakcyjnego wyodrębniania fenolu i fenoli homologicznych z wytlewnych i koksowniczych smół pogazowych.

Dotychczas najczęściej do ekstrakcji fenoli ze smół pogazowych stosuje się klasyczną metodę ługową, polegającą na użyciu jako czynnika ekstrakcyjnego rozcieńczonych, wodnych roztworów wodorotlenku sodowego. Metoda ta ma jednak szereg niedogodności, jak konieczność saturacji dwutlenkiem węgla ługów fenolanowych, bądź ich wykwaszania w inny sposób w celu uwolnienia fenoli. W operacjach tych traci się wodorotlenek sodu. Można go ewentualnie na powrót odzyskać w kolejnym zabiegu konwersji z wodorotlenkiem wapniowym, o ile wykwaszanie ługów fenolanowych odbywało się przez saturację układu dwutlenkiem węgla. Stanowi to jednak dodatkową komplikację i zwiększa koszt całego procesu.

Dodatkową niedogodnością metody ługowej jest, szczególnie w przypadku smół wytlewnych, emulgujący wpływ wodorotlenku sodu, co w konsekwencji utrudnia rozdział faz i powoduje przechodzenie znacznej ilości olejów neutralnych w formie emulsji do fazy ługów fenolanowych.

Znana jest metoda metasolwan, polegająca na użyciu do ekstrakcji fenoli rozcieńczonego nieco metanolu. W wielu przypadkach jest ona jednak za mało selektywna.

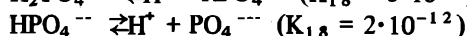
Znana jest również metoda ekstrakcji fenoli ze smół za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu. Operacja ta jednak musi być prowadzona w temperaturze około 170°C, a więc pod ciśnieniem (dopiero w tej temperaturze fenol staje się mocniejszym kwasem, wypierającym kwas węglowy z jego soli). Uzyskane ługi fenolanowe są na zimno saturowane dwutlenkiem węgla. Zmusza to do instalacji kosztownej aparatury ciśnieniowej i komplikuje proces przez konieczność podgrzewania i chłodzenia układu.

Do ekstrakcji fenoli ze smół pogazowych proponowano też na przykład wodne roztwory etanoloamin. Te środki są jednak kosztowne, a nadto wrażliwe na utlenianie i działanie CO₂ z powietrza.

Wymienione niedogodności mogą być wyeliminowane, dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku, istota którego polega na tym, że w pierwszej fazie stosuje się ekstrakcję periodyczną lub ciągłą fenoli ze smół z użyciem jako medium ekstrakcyjnego wodnych roztworów fosforanu trójsodowego, najlepiej o stężeniu od 5

do 10%, w temperaturze od 20 do 80°C, a następnie w fazie drugiej przeprowadza się reekstrakcję fenoli z fazy fosforanowej za pomocą octanu butylu acetalu lub innego rozpuszczalnika organicznego.

Fosforan trójsodowy dwunastowodny ma masę cząsteczkową 360 (w tym 164, to jest 45,55% przypada na właściwą sól). Sól dwunastowodna rozpuszcza się w wodzie ilości 1,47% w temperaturze 0°C, 20,50% w 20°C, 61,00% w 70°C. W temperaturze 100°C traci całą wodę krystalizacyjną. Stałe dysocjacji kwasu orto-fosforowego kształtują się następująco:



Na zasadzie rozważań teoretycznych, między innymi właśnie na odcinku wartości stałych dysocjacji kwasu orto-fosforowego, wysunięto wnioski – potwierdzone doświadczalnie, że fosforan trójsodowy może szczególnie dobrze nadawać się do ekstrakcji fenoli. Pomiędzy fosforanem sodu i fenolami wytwarza się w środowisku wodnym pewna równowaga dynamiczna, zależna między innymi od stężenia reagentów, co pozwala na ekstrakcję fenoli ze środowiska węglowodorowego za pomocą wodnych roztworów Na_3PO_4 .

W procesie periodycznym 3 do 5-krotna ekstrakcja jest w pełni wystarczająca do wyodrębnienia praktycznie całej ilości fenoli zawartych w smołach.

Podobnie efekt całkowitego odfenolowania smoły uzyskuje się w przypadku kolumnowej ekstrakcji ciągłej, już przy jednorazowym, przeciwprądowym przejściu substratów przez aparat ekstrakcyjny. Ługi fosforanowe nie utleniają się, ani nie zużywają w inny sposób. Nie ulegają wpływowi dwutlenku węgla z powietrza. Dzięki temu mogą być używane wielokrotnie, teoretycznie w nieskończoność.

W celu odzyskania fenoli w stanie wolnym, podobnie jak w innych metodach, reekstrahuje się je z ługów fosforanowych za pomocą octanu butylu, octanu amylu, acetalu lub innych rozpuszczalników. Reekstrakcja fenoli z ługów fosforanowych zachodzi również łatwo, o czym świadczy doświadczalnie potwierdzony fakt, że w procesie periodycznym już nawet dwie ekstrakcje wystarczyć mogą do całkowitego odzyskania fenoli. Rozpuszczalnik organiczny z reekstraktu oddestylowuje się.

W opisany sposób można odzyskać fenole w sposób ekonomiczny z prawie ilościową wydajnością.

Przykład I. 100 g oleju smołowego ze smoły wylewnej, zawierającego 9,2% fenoli, poddaje się ekstrakcji za pomocą porcji po 100 cm³ wodnego 5% roztworu fosforanu trójsodowego, w 20°C. Po ekstrakcji I do ługu fosforanowego przeszło 3 g fenoli, tj. 32,6%, a pozostało w oleju 6,2 g. Po ekstrakcji II do ługu przeszło z oleju 3,1 g fenoli czyli 50%, a pozostało jeszcze 3,1 g. Po ekstrakcji III do ługu fosforanowego przeszło 2,8 g fenoli czyli 90,3%, a pozostało jeszcze 0,3 g. Po ekstrakcji IV do ługu fosforanowego przeszło jeszcze 0,25 g fenoli, a w oleju pozostało tylko 0,05 g fenoli. Sumarycznie w wyniku czterech ekstrakcji 5% roztworem Na_3PO_4 wyodrębniono z oleju 9,15 g fenoli, to jest 99,4% ich pierwotnej zawartości w oleju.

Przy kolumnowej, przeciwprądowej ekstrakcji ciągłej i stosunku 5% ługu fosforanowego do oleju = 2,5:1, dzięki stale dużemu gradientowi różnicy stężeń, już przy jednorazowym przejściu przez kolumnę efekt odfenolowania jest 100%.

Czterokrotna reekstrakcja fenoli z ługów fosforanowych sumarycznie równorzędną porcją octanu butylu, pozwala na osiągnięcie reekstrakcji z wydajnością 99%. Przy reekstrakcji ciągłej wydajność wynosi 100%.

Przykład II. 100 g oleju karbolowego wydestylowanego ze smoły koksowniczej, zawierającego 27% fenoli, poddano periodycznej ekstrakcji z użyciem 10% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego, aplikowanego w porcjach po 100 cm³, w temperaturze 40 do 50°C. Po pierwszej ekstrakcji uzyskano stężenie fenoli w ługu fosforanowym 9,5 g co odpowiada 35,2% zawartości fenoli w oleju. Po ekstrakcji drugiej w porcji ługu fosforanowego uzyskano 11 g fenoli czyli 62,8% w odniesieniu do pozostałości po ekstrakcji I. Po ekstrakcji trzeciej uzyskano 5,5 g fenoli czyli 84,6% w odniesieniu do pozostałości po ekstrakcji II. W wyniku ekstrakcji czwartej wydzielono 0,9 g fenoli czyli 90% w odniesieniu do pozostałości po ekstrakcji III. Sumarycznie w rezultacie czterech ekstrakcji wyodrębniono 26,9 g fenoli, co odpowiada 99,6% ich całkowitej zawartości w pierwotnej próbce oleju.

Przy kolumnowej, przeciwprądowej ekstrakcji ciągłej i stosunku 10% ługu fosforanowego do badanego oleju karbolowego = 3:1, już przy jednorazowym przejściu przez kolumnę wynik odfenolowania jest 100%.

Czterokrotna reekstrakcja fenoli z połączonych partii ługów fosforanowych za pomocą sumarycznie równorzędnej ilości acetalu octowobutyloвого pozwala na osiągnięcie wydajności reekstrakcji = 97,5%. Przy reekstrakcji ciągłej wydajność sięga 100%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania fenoli ze smół wylewnych i koksowniczych na zasadzie ekstrakcji, z n a m i e n-

n y t y m, że w pierwszej fazie stosuje się ekstrakcję periodyczną lub ciągłą fenoli ze smół z użyciem jako medium ekstrakcyjnego wodnych roztworów fosforanu trójsodowego, najlepiej o stężeniu 5 do 10%, w temperaturze od 20 do 80°C, a następnie w fazie drugiej przeprowadza się reekstrakcję fenoli z fazy fosforanowej za pomocą octanu butylu, acetalu lub innego rozpuszczalnika organicznego.