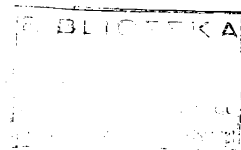




C07c 37/44



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 43827

Kl. 12 q, 14/01

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

### Sposób odfenolowywania olejów, zawierających fenole oraz odolejania olejów fenolowych, zawierających oleje obojętne

Patent trwa od dnia 23 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 19 lutego 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Fenole otrzymuje się na dużą skalę w wylewniach, koksowniach, zakładach uwodorniania i fabrykach olejów mineralnych przez wydzielanie ze smół i olejów, zawierających fenole, jak też z wód fenolowych.

Do wydzielania fenoli ze smół i olejów stosuje się na ogół ług sodowy, za pomocą którego ekstrahuje się składniki fenolowe. Otrzymany ług fenolanowy przedmuchuje się parą wodną do czasu usunięcia rozpuszczonych olejów obojętnych i uzyskania klarownego roztworu, po czym traktuje się go dwutlenkiem węgla. Otrzymuje się przy tym wolne fenole w postaci surowego oleju fenolowego oraz wodny roztwór sody, tak zwany ług węglanowy. Surowy olej fenolowy przerabia się na pożądane produkty fenolowe, natomiast ług węglanowy regeneruje się przez zkaustyfikowanie wapnem palonym na ług sodowy, który

po oddzieleniu szlamu wapiennego, zawraca się do procesu.

Opisany sposób z ługiem sodowym wykazuje jednak znaczne niedogodności. Związane one są przede wszystkim z kłopotliwą i połączoną z dużymi kosztami regeneracją ługu węglanowego. Dlatego też czyniono liczne próby zastąpienia ługu sodowego roztworami soli łatwiej dającymi się regenerować albo też rozpuszczalnikami selektywnymi.

Przy otrzymywaniu fenoli z wód fenolowych zyskał znacznie sposób fenosolwanowy. Polega on na ekstrakcji wód za pomocą mieszaniny estrów zawierającej zasadniczo octan butylu. Otrzymany ekstrakt zawierający fenole przerabia się drogą destylacji. Odzyskuje się przy tym octan butylu, a pozostaje olej fenolowy, który jednakże zawiera jeszcze znaczny procent oleju obojętnego, nie dającego się

oddzielić przez destylację. Ta zawartość oleju obojętnego w ekstraktach fenosolwanowych uniemożliwia ich bezpośrednią przeróbkę na pożądane produkty czyste i czyni koniecznym specjalne odolejanie. Przeprowadzano je dotychczas najpewniej przez rozpuszczenie ekstraktu w ługu sodowym i przedmuchiwanie utworzonego ługu fenolanowego parą wodną do klarowności. W celu wydzielania fenoli trzeba z kolei działać dwutlenkiem węgla, przy czym otrzymuje się ług węglanowy, który regeneruje się w znany sposób przez kaustyfikowanie. Przebieg operacji jest więc mniej więcej taki sam, jak w opisanym wyżej sposobie z ługiem sodowym, to też ta metoda odolejania wykazuje te same niedogodności.

Znaczny postęp w stosunku do opisanych sposobów wykazuje tak zwany sposób sodowo-ciśnieniowy (R. Bemann, „Chemische Technik”, 8 rocznik, zeszyt 10, strony 578—579 1956), „Freiberger Forschungshefte”, A 51, str. 89—105 (1956); również opis patentowy niemiecki nr 1005080, opis patentowy australijski nr 207666, opis patentowy belgijski nr 542919, opis patentowy francuski nr 1136187, opis patentowy polski nr 40191, opis patentowy hiszpański nr 228517 i opis patentowy Unii Południowo-Afrykańskiej nr 3786/55/, w którym obchodzi się bardzo niedogodny etap kaustyfikowania. Sposób ten można stosować zarówno do wydzielania fenoli z olejów zawierających je, jak też do odolejania surowych olejów fenolowych, zawierających oleje obojętne. W sposobie tym fakt, że wodny roztwór sody rozczepia się pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze na  $\text{NaOH}$  i  $\text{CO}_2$ , wykorzystuje się do prowadzenia procesu, przebiegającego ciągle i praktycznie bez zużycia chemikalii.

Olej przeznaczony do odfenolowania albo olej fenolowy przeznaczony do odolejania traktuje się w kolumnie, pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, około 10% - owym roztworem sody. W tych warunkach soda ulega omówionemu wyżej rozczepieniu i powstający ług sodowy reaguje z fenolami dając ług fenolanowy.

Ług fenolanowy zbiera się w kotle u dołu kolumny i zostaje tam ogrzany przeponowo. Powstająca przy tym para wodna przedmuchiwa go do klarowności. Jeśli, tak jak w przypadku odfenolowania oleju, obecny jest duży nadmiar oleju obojętnego, można wspomóc ten zabieg przez wdmuchiwanie pary wodnej do kotła. Pary oleju obojętnego i para wodna

uchodzą razem z odszczepionym dwutlenkiem węgla u góry kolumny i zostają skroplone w chłodnicy. Otrzymany olej obojętny i skropliny pary wodnej odpręża się i rozdziela w rozdzielaczu, podczas gdy dwutlenek węgla, po rozprężeniu, stosuje się do karbonizacji ługu fenolanowego, odciganego w sposób ciągły z kotła. Powstaje przy tym ług węglanowy, który po zmieszaniu z skroplinami pary wodnej, uchodzącej u szczytu kolumny, wprowadza się znów do procesu, zamiast roztworu węglanu metalu alkalicznego.

Dzięki temu sposobowi rozdzielanie fenoli i olejów obojętnych zostaje znacznie uproszczone. Proces przebiega całkowicie w sposób ciągły i odpada zupełnie przykry etap kaustyfikacji. Sposób nie wymaga też wprowadzania z zewnątrz jakichkolwiek substancji pomocniczych ( $\text{CO}_2$  i wapno), a potrzebne jest jedynie doprowadzenie energii w postaci pary. Zamiast roztworu sody można w sposobie tym stosować również inne odpowiednie roztwory węglanów metali alkalicznych.

W zakładach pracujących tym sposobem przekonano się jednakże, że w przypadku odfenolowywania olejów zawierających fenole nie zawsze jest możliwe otrzymanie ługu fenolanowego dostatecznie wolnego od oleju obojętnego. Poza tym stwierdzono, że wskutek wdmuchiwania bezpośredniej pary otrzymuje się dużą ilość wody fenolowej. Z drugiej strony zauważono, że przy odolejaniu tym sposobem ekstraktów fenosolwanowych otrzymuje się w skroplonym oleju spore ilości fenoli.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niepożądanych zjawisk i proces sodowo-ciśnieniowy, prowadzony przy zastosowaniu roztworu węglanu metalu alkalicznego najkorzystniej roztworu sody, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturach powyżej  $100^\circ\text{C}$  — można prowadzić ekonomiczniej i skuteczniej, jeśli dwie kolumny ciśnieniowe, pracujące na tej samej zasadzie, z których w jednej odfenolowuje się oleje zawierające fenole, a w drugiej odoleja się oleje fenolowe zawierające oleje obojętne, uruchomi się obok siebie i zwiąże ze sobą w następujący sposób: Roztwór sody potrzebny do obu kolumn prowadzi się w jednym wspólnym obiegu i otrzymywane w kolumnie do odfenolowywania oleje fenolowe, zawierające olej obojętny, jak też otrzymywane w kolumnie do odolejania skroplone oleje, zawierające olej fenolowy, przerabia się każdorazowo dalej w drugiej kolumnie.

Sposób według wynalazku umożliwia więc otrzymanie oleju wolnego od fenoli z oleju zawierającego je i uwolnienie od olejów obojętnych zawierającego je oleju fenolowego, przy czym oba produkty wyjściowe mogą jednocześnie być przerabiane.

Przebieg nowego sposobu opisano w dalszym ciągu dokładniej w oparciu o załączony rysunek, przedstawiający schemat prowadzonego procesu. Cyframi 1 i 4 oznaczono dwie kolumny ciśnieniowe, pracujące według opisanego wyżej sposobu sodowo-ciśnieniowego.

W kolumnie 1, która pracuje pod zwiększonym ciśnieniem, najkorzystniej 10 atm. i w podwyższonej temperaturze, najkorzystniej 180°C, odbywa się odfenolowywanie oleju zawierającego fenole, np. oleju średniego zawierającego 15—20% fenoli, który doprowadza się do kolumny za pomocą pompy 2 przewodem 3. W kolumnie 4 odoleja się w analogicznych warunkach surowy olej fenolowy, zawierający oleje obojętne, np. ekstakt fenosolwanowy, zawierający 2—3% olejów obojętnych, który za pomocą pompy 5 wprowadza się przewodem 6 do kolumny.

Poprzez głowicę kolumny 1 odchodzą przewodem 7 opary olejów obojętnych oraz para wodna, które zostają skroplone w chłodnicy 8. Oddzielenie oleju od wody dokonywa się w odstoju 9. Dobrze odfenolowany olej obojętny, który można kierować bezzwłocznie do dalszego użytku, wypływa z odstoju przewodem 10. Prócz tego odciąga się bieżąco z błota kolumny 1 do 11 ług fenolanowy, zawierający mniej lub więcej olejów obojętnych.

W kolumnie 4 otrzymuje się ług fenolanowy wolny od olejów obojętnych, który wypływa z kolumny w miejscu oznaczonym na rysunku liczbą 12. Przez skroplenie w chłodnicy 14 wypływających z kolumny 4 przewodem 13 oparów otrzymuje się w odstoju 15 skropliny o znacznej zawartości fenolu. Zarówno odnośnie kolumny 1 jak i kolumny 4 oddziela się w odstoju 9 i 15 dzięki skropleniu wypływającej z kolumn pary wodnej, woda skroplona jako dolna warstwa, którą doprowadza się przewodami 16 i 17 ponownie do ługu węglanowego. Na skutek zastosowania pary bezpośredniej w kolumnie 1 otrzymuje się nadmiar wody skroplonej, która odprowadza się przewodem 18 i stosuje się w naczyniu 19 do przygotowania świeżego roztworu sodu, służącego do wyrównywania niewielkich

strat powstających w ługu obiegowym. Dwutlenek węgla z obydwu kolumn, również odprowadza się przewodami 7 i 13 i po przejściu przez chłodnice 8 i 14 doprowadza przewodami 20 ewentualnie 21 do urządzeń karbonizacyjnych 22 ewentualnie 23, w których odciągnięty z danej kolumny ług fenolanowy zostaje karbonizowany. Powstający przy tym ług węglanowy zostaje doprowadzony przewodami 24 ewentualnie 25 do wspólnego zbiornika 26 ługu obiegowego, skąd za pomocą pomp 29 i 30 zostaje wprowadzony przewodami 27 i 28 znów do kolumn. Wolny od olejów obojętnych olej fenolowy, oddzielony po karbonizacji w urządzeniu 23, przechodzi przewodem 31 do aparatury 32, w której odbywa się dodatkowa karbonizacja, i może być wtedy skierowany przewodem 33 do przeróbki na pożądane produkty czyste. Przy dodatkowej karbonizacji otrzymany ług przepływa przewodem 34 również do zbiornika 26 ługu obiegowego.

W celu wydobycia fenolu z oleju skroplonego z kolumny 4, wprowadza się go przewodem 35 do oleju zawierającego fenol, doprowadzonego do przeróbki do kolumny 1, gdzie zostaje odfenolowany, podczas gdy zawierający oleje obojętne olej fenolowy otrzymany w urządzeniu karbonizacyjnym 22, w celu uwolnienia od oleju obojętnego jest doprowadzany przewodem 26 do produktu wtyskiwanego do kolumny 4.

Sposób nie ogranicza się w żadnym razie do jednoczesnej przeróbki obu produktów wyjściowych. Opisane urządzenie może też pracować wówczas, gdy czasowo jeden lub drugi produkt wyjściowy nie jest dostarczany.

Urządzenie można stosować nawet wtedy, gdy tylko jeden z obu produktów ma być przerabiany. I tak np. w celu odfenolowania oleju zawierającego fenole prowadzi się odfenolowanie w jednej z obu kolumn ciśnieniowych, otrzymywany w tym procesie olej fenolowy, zawierający olej obojętny, odoleja się w drugiej kolumnie, pracującej na tej samej zasadzie i wydzielony przy tym skroplony olej zawierający fenole doprowadza znów do kolumny do odfenolowywania w celu oddzielenia fenoli.

Jeśli znów olej fenolowy zawierający olej obojętny ma być uwolniony od tego ostatniego, wówczas odoleja się ten olej fenolowy w jednej z obu kolumn, otrzymany w tym procesie skroplony olej, zawierający fenole, odfenolowuje się w drugiej kolumnie, pracującej na tej samej zasadzie i wydzielony przy

tym olej fenolowy, zawierający olej obojętny prowadzi znów do kolumny do odolejania w celu uwolnienia go od olejów obojętnych.

W tych przypadkach każdorazowa druga kolumna, która służy bądź do odolejania oleju fenolowego, powstającego przy odfenolowywaniu oleju, bądź do odfenolowywania skroplonego oleju, otrzymanego przy odolejaniu fenoli, posiada wymiary odpowiednio mniejsze.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odfenolowywania olejów zawierających fenole oraz odolejania olejów fenolowych zawierających oleje obojętne przez traktowanie roztworem węgla metalu alkalicznego, zwłaszcza roztworem sody, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturach powyżej 100°C, znamieny tym, że dwie kolumny ciśnieniowe, pracujące na tej samej zasadzie, z których w jednej odfenolowuje się oleje zawierające fenole, a w drugiej odoleja się oleje fenolowe, zawierające oleje obojętne, uruchamia się obok siebie i tak ze sobą wiąże, że roztwór węgla metalu alkalicznego, potrzebny w obu kolumnach prowadzi się we wspólnym obiegu i otrzymywane w kolumnie do odfenolowywania oleje fenolowe, zawierające olej obojętny, jak też otrzymywane w kolumnie do odolejania skroplone oleje, zawierające

olej fenolowy, przerabia się każdorazowo dalej w drugiej kolumnie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że oleje zawierające fenole odfenolowuje się w jednej z obu kolumn ciśnieniowych, otrzymywany w tym procesie olej fenolowy zawierający olej obojętny, odoleja się w drugiej kolumnie i wydzielony przy tym skroplony olej, zawierający fenole, doprowadza znów do kolumny do odfenolowywania w celu oddzielenia fenoli.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że oleje fenolowe, zawierające olej obojętny, uwalnia się od oleju obojętnego w jednej z obu kolumn, otrzymywany w tym procesie skroplony olej, zawierający fenole, odfenolowuje się w drugiej kolumnie i wydzielony przy tym olej fenolowy, zawierający olej obojętny, prowadzi znów do kolumny do odolejania, w celu uwolnienia go od olejów obojętnych.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że otrzymywany przy odfenolowywaniu nadmiar skroplonej wody stosuje się do sporządzenia roztworu węgla metalu alkalicznego, potrzebnego do uzupełnienia ługu obiegowego.

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński  
rzecznik patentowy

