

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 059

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.V.1969 (P 133 450)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1971

Kl. 1 c, 8/01

MKP B 03 d, 1/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Bukała, Jerzy Arct

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania olei flotacyjnych z odpadów terpenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania olei flotacyjnych, to jest wysokoprocentowych koncentratów trzeciorzędowych alkoholi terpenowych, z odpadów terpenowych w postaci odpadowej terpentyny bezpinenowej, którą uzyskuje się po wydzieleniu na drodze destylacji frakcyjnej koncentratu pinenowego z takich krajowych terpentyn sosnowych jak ekstrakcyjna, balsamiczna lub siarczanowa.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania trzeciorzędowych alkoholi terpenowych oparte są na alfa-pinie jako substracie wyjściowym. Sposoby te nie nadają się do przerobu krajowych terpentyn sosnowych z tego względu, że terpentyny te są ubogie w alfa-pinen.

Znany jest również sposób otrzymywania alkoholi terpenowych z pozostałości po wyfrakcjonowaniu pinenów z terpentyny siarczanowej. Sposób ten polega na działaniu na substrat terpenowy gazowym chlorowodorem w temperaturze 30—50°C. Otrzymany ciekły produkt chlorowodorowania poddaje się odchlorowodorowaniu ogrzewając go przez 10 godzin w temperaturze 140—160°C z nadmiarem mleka wapiennego.

Sposób ten w zastosowaniu do krajowych odpadowych terpentyn bezpinenowych, zawierających jako główny składnik dwupierścieniowy węglowodór terpenowy 3-karen, wykazuje szereg wad. Chlorowodorowanie krajowej odpadowej terpentyny bezpinenowej gazowym chlorowodorem w tem-

2

peraturze 30—50°C prowadzi do powstawania dużej ilości substancji smolistych i polimerycznych, które utrudniają następny proces hydrolizy alkali-
5 chlorowodorków terpenowych oraz obniżają wydajność alkoholi terpenowych. Ponadto w temperaturze 30—50°C 3-karen pod wpływem chlorowodoru przechodzi w większości w chlorowodorki szeregu p-mentanu, które po alkalicznej hydrolizie dają mieszaninę alkoholi terpenowych pochod-
10 nych p-mentanu, głównie zaś alfa-terpineol.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania olei flotacyjnych, to jest wysokoprocentowych koncentratów trzeciorzędowych alkoholi terpenowych z
15 krajowych odpadowych terpentyn bezpinenowych, nie posiadających wad i niedogodności dotychczas znanych i stosowanych sposobów.

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że na odpadową terpentynę bezpinenową w roztworze organicznego rozpuszczalnika działa się gazowym chlorowodorem w temperaturze nie przekraczają-
20 cej +10°C, po czym produkty chlorowodorowania pod ciśnieniem normalnym i w temperaturze 80°C poddaje się alkalicznej hydrolizie przy pomocy 5—

25 —6 procentowego roztworu ługu sodowego stosując bardzo energiczne mieszanie reagentów.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu otrzymywania według wynalazku jest to, że olej flotacyjny otrzymuje się
30 z wysoką wydajnością przy znacznie skróconym

czasie reakcji chlorowodorowania i obniżonej do minimum ilości tworzących się substancji smolistych i polimerycznych. Dodatkową korzyścią techniczną jest to, że otrzymany tym sposobem olej flotacyjny charakteryzuje się wysoką selektywnością wzbogacania rud miedziowych, cynkowych i ołowianych oraz nadaje się do flotacji rud bez dodatkowej przeróbki i wzbogacania w alkohole przez oddestylowanie nie przereagowanych węglowodorów terpenowych i zawrócenie ich z powrotem do procesu chlorowodorowania.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Przykład. W szklanym reaktorze o pojemności 750 cm³, zaopatrzonym w barboter chlorowodoru, mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i płaszcz chłodzący, umieszcza się 136 g krajowej odpadowej terpentyny bezpinenowej, zawierającej 70—85% 3-karenu, i 136 g acetonu. Z kolei włącza się mieszadło i zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 5—10°C, a następnie rozpoczyna się wprowadzanie chlorowodoru, uprzednio osuszonego w dwóch płuczkach ze stężonym kwasem siarkowym. Szybkość wprowadzania chlorowodoru i chłodzenie reagentów reguluje się tak, aby temperatura cieczy w reaktorze nie przekroczyła +10°C. Zasadniczy proces chlorowodorowania jest zakończony po 1—3 godzinach, gdy w odgazach uchodzących z reaktora pojawia chlorowodór. Od tego momentu chlorowodór wprowadza się jeszcze przez 15—30 minut aż produkt w reaktorze, po odpędzeniu rozpuszczalnika, zawiera 30—32% związanego chloru.

Otrzymany po chlorowodorowaniu roztwór chlorowodorków terpenowych w acetonie poddaje się bezpośrednio alkalicznej hydrolizie. W tym celu do szklanego reaktora o pojemności 3.000 cm³, za-

opatrzonego w mieszadło, chłodnicę, termometr i płaszcz grzejny, wprowadza się 2.000 g 5-procentowego wodnego roztworu NaOH i całą ilość otrzymanego roztworu chlorowodorków terpenowych w acetonie. Następnie włącza się mieszadło i zawartość reaktora ogrzewa się. W początkowym okresie z mieszaniny oddestylowuje się aceton, który regeneruje się i zawraca do następnej syntezy. Po oddestylowaniu acetonu mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 80°C przez 8—10 godzin przy ciągłym mieszanii. Za koniec procesu hydrolizy przyjmuje się moment gdy zawartość chloru związanego w produkcji oleistym spadnie poniżej 0,5%.

Po wyłączeniu mieszadła zawartość reaktora pozostawia się do rozwarstwienia i oddziela warstwę oleistą stanowiącą surowy olej flotacyjny. W ten sposób otrzymuje się 144 g ciemnożółtego oleju, który nadaje się do bezpośredniego stosowania w procesie flotacji rud lub wzbogacania w alkohole terpenowe na drodze destylacji frakcyjnej. Otrzymany produkt końcowy zawiera około 70% alkoholi terpenowych, przy czym ponad 60% tych alkoholi stanowią sylweterpineole pochodne m-mentanu, charakteryzujące się selektywnością działania flotacyjnego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania olei flotacyjnych z odpadów terpenowych, **znamienny tym**, że na odpadową terpentynę bezpinenową w roztworze organicznego rozpuszczalnika działa się gazowym chlorowodorem w temperaturze nie przekraczającej +10°C, po czym produkty chlorowodorowania pod ciśnieniem normalnym i w temperaturze 80°C poddaje się alkalicznej hydrolizie przy pomocy 5—6 procentowego roztworu ługu sodowego stosując bardzo energiczne mieszanie reagentów.