

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64943

Patent dodatkowy
do patentu

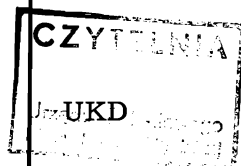
Kl. 12q,14/03

Zgłoszono: 20.V.1968 (P 127 057)

Pierwszeństwo:

MKP C07c 37/22

Opublikowano: 5.X.1972

**Współtwórcy wynalazku:** Marian Ścigacz, Harry Piechowiak, Henryk Marciniak, Edward Konopka, Leonard Kortylewski, Tadeusz Witkowski, Zenon Tomaszewski**Właściciel patentu:** Zakłady Chemiczno-Farmaceutyczne „Farmapol”
Spółdzielnia Pracy, Poznań (Polska)**Sposób wyodrębnienia gwajakolu z jego roztworów wodnych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębnienia gwajakolu z jego roztworów wodnych otrzymywanych zwłaszcza w procesie wytwarzania gwajakolu z ortoanizydyny, jednakże sposób ten może być również stosowany w przypadkach dowolnego, wodnego roztworu zawierającego gwajakol.

W znanym procesie wytwarzania gwajakolu opartym na hydrolizie związku dwuazoniowego ortoanizydyny stosuje się odparowanie gwajakolu ze środowiska reakcji pod normalnym ciśnieniem w postaci azeotropu wodno-gwajakolowego. Pary wykrapla się całkowicie a z kondensatu, zawierającego oprócz wody i gwajakolu również uboczne produkty reakcji, wyodrębnia gwajakol w następujący sposób: kondensat alkalizuje się roztworem wodorotlenku sodu lub potasu przeprowadzając gwajakol w nielotną sól sodową lub potasową i odparowuje część wody oraz niereagujące z alkalicznymi i lotne z parą wodną zanieczyszczenia. Zagęszczony, wodny roztwór gwajakolanu sodu lub potasu zakwasza się kwasem mineralnym i oddziela oleistą warstwę gwajakolu od wodnego roztworu soli nieorganicznych.

Opisany sposób zakłada periodyczność operacji, dwukrotne odparowanie i kondensację znacznych ilości wody stosowanej w procesie jako środowisko reakcji oraz wymaga aparatury o dużych pojemnościach.

Istota zgłoszonego wynalazku polega na prowadzeniu procesu odparowania gwajakolu ze środowi-

2

ska reakcji przy podciśnieniu rzędu 200—300 mm słupa wody oraz selektywnego wykraplania i wiązania gwajakolu w alkalicznym roztworze bez konieczności wykraplania pary wodnej i ubocznych zanieczyszczeń, przede wszystkim anizolu. W warunkach podciśnienia, powstający w procesie hydrolizy gwajakol wcześniej opuszcza środowisko nie wchodząc w reakcje uboczne, dzięki czemu proces przebiega z wydajnością około 5% wyższą aniżeli w procesie prowadzonym pod normalnym ciśnieniem.

Sposobem według wynalazku pary zawierające głównie gwajakol, wodę oraz nieznaczną ilość zanieczyszczeń, ogrzane do temperatury wrzenia wprowadza się od dołu do kolumny z wypełnieniem zraszanej w przeciwnym kierunku 15% roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego o temperaturze 97°—100° przy czym w kolumnie utrzymuje się podciśnienie 200—300 mm słupa wody i temperatura 97°—100°, tak że para wodna i zanieczyszczenia oraz niewielka ilość gwajakolu nie ulegają wykopleniu i zostają odprowadzone u wierzchołka kolumny. Gwajakol przereagowuje do nielotnej soli sodowej lub potasowej, którą wraz z nadmiarem ługu odprowadza się z dna kolumny i zwraca do procesu jako roztwór zraszający. Po wyczerpaniu się ługu sól sodową lub potasową gwajakolu rozkłada się w znany sposób za pomocą kwasu do gwajakolu. Pary odprowadzone z kolumny zawierające parę wodną, zanieczyszczenia oraz niewielkie

ilości gwałakolu odprowadza się do drugiej kolumny zraszanej w przeciuprądzie ługiem sodowym lub potasowym o stężeniu początkowym 15%, przy czym warunki temperatury i ciśnienia utrzymuje się takie same jak w kolumnie pierwszej.

U dołu kolumny odbiera się roztwór ługu zawierający sól sodową lub potasową gwałakolu, a u góry kolumny odprowadza się parę wodną oraz zanieczyszczenia w stanie pary, które ewentualnie kondensuje się i rozdziela w rozdzielaczu w celu wyodrębnienia zanieczyszczeń zawierających głównie anizol. Roztwór ługu z kolumny drugiej, zawierający sól sodową lub potasową gwałakolu, zwraca się do kolumny pierwszej jako roztwór zraszający. Wymianę roztworów w kolumnie pierwszej i drugiej przeprowadza się jednocześnie. Do kolumny drugiej wprowadza się świeży, 15% roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego. Eksploatowany uprzednio roztwór z kolumny drugiej kieruje się na kolumnę pierwszą, a roztwór z kolumny pierwszej zawierający wyłącznie sól sodową lub potasową gwałakolu przerabia się w celu uzyskania gwałakolu.

Sposób według wynalazku został bliżej objaśniony za pomocą schematu przedstawionego na rysunku. Proces wyodrębnienia gwałakolu zachodzi w dwóch szeregowo połączonych kolumnach 1, 2, wypełnionych pierścieniami Raschiga. W kolumnie 1 następuje wyodrębnienie przeważającej ilości gwałakolu, zaś w kolumnie 2 wiąże się pozostała jeszcze ilość gwałakolu. Pary azeotropu wodno-gwałakolowego o temperaturze 97°—100° są wprowadzane przez króciec 9, znajdujący się w dolnej części pierwszej kolumny. W przeciuprądzie do pary spływa grawitacyjnie ze szczytu kolumny, zraszając wypełnienie, wodny roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego o temperaturze 97°—100°, podawany w sposób ciągły pompą 7 ze zbiornika 3.

Temperatura pracy obu kolumn jest określona przez temperaturę par azeotropu wodno-gwałakolowego oraz temperaturę roztworu wodorotlenku i wynosi 97°—100°. Wysokość podciśnienia również analogiczna dla obu kolumn może się wahać w granicach 200—300 mm słupa wody. Pary gwałakolu przereagowują z ługiem z wytworzeniem nielotnej soli sodowej lub potasowej, rozpuszczalnej w roztworze ługu, a nieskondensowana para wodna ze śladami gwałakolu oraz zanieczyszczeniami jest kierowana przewodem 10 do kolumny 2. Po przejściu przez drugą kolumnę, działającą analogicznie jak pierwsza, parę wodną można wykorzystać jako parę grzewczą względnie skropić całkowicie oddzielając anizol od wody w odstojniku w sposób ciągły.

Każda z kolumn posiada własny obieg roztworu zraszającego, własną pompę zasilającą 7 i 8 oraz po dwa zbiorniki 3, 4 i 5, 6 na roztwory zawierające gwałakolan, ogrzewane parą. Wszystkie cztery zbiorniki są jednakowo wyposażone lecz ich zastosowanie jest okresowo różne i zmienne. Ponieważ obie kolumny są identyczne, wystarczy wyjaśnić wykorzystanie zbiorników 3, 4 należących do kolumny pierwszej. Jeśli aktualnie do zbiornika 3 spływa z kolumny roztwór ługu wraz z gwałakolanem i jest cyklicznie zwracany na kolumnę 1

przy pomocy pompy 7, to zbiornik 4 napełnia się zapasowym roztworem ługu. Ponieważ w trakcie procesu następuje wyczerpanie ługu z eksploatowanego roztworu odcina się, za pomocą zaworów 13, 15, połączenie zbiornika z kolumną 1 oraz pompą 7 i włącza do obiegu zapasowy roztwór ze zbiornika 4. Roztwór soli gwałakolu nie zawierający już ługu kieruje się ze zbiornika 3 do zakwaszenia i wydzielenia gwałakolu, opróżniony zaś zbiornik 3 napełnia się świeżym roztworem ługu. Według podanej zasady odbywa się wymiana roztworów równolegle w obu kolumnach z zachowaniem ciągłości procesu.

Różnica między warunkami pracy obu kolumn polega na tym, że pierwsza jest zasilana roztworami, które już eksploatowano w drugiej kolumnie, natomiast kolumna druga pracuje na świeżych roztworach ługu. Wyeksploatowane roztwory z kolumny pierwszej zawierają wyłącznie wodny roztwór wodorotlenku z niewielką zawartością gwałakolanu. W kolumnie 2 prowadzi się proces analogicznie jak w kolumnie 1, z tym, że uchodząca z kolumny 2 króćcem górnym 12 odlotowa para wodna pozbawiona gwałakolu, lecz zawierająca anizol, ulega całkowitej kondensacji po przejściu przez skraplacz 17. Skropliny spływają do typowego urządzenia pozwalającego rozdzielać w sposób ciągły dwie niemieszające się ciecze o różnych gęstościach. Przy zastosowaniu wydajnego skraplacza temperatura kondensatu nie przekracza 30° wobec czego anizol jako składnik cięższy stanowi warstwę dolną, woda zaś górną. Przelewem 18, którego poziom można dowolnie regulować, spływa anizol, króćcem 19 odcieka woda. Czas eksploatacji roztworu pracującego w kolumnie pierwszej, od chwili wprowadzenia zapasowego roztworu na kolumnę aż do całkowitego zużycia wodorotlenku, stanowi pewien cykl wymiany roztworów ługu w obu kolumnach, z zachowaniem zasad przeciuprądowości oraz ciągłości procesu. Stopień wykorzystania roztworu można doraźnie ustalić pobierając w czasie pracy próbkę i analizując na zawartość wodorotlenku względnie gwałakolu.

Umiarkowane ogrzewanie roztworów w zbiornikach ma na celu wyrównanie strat cieplnych, w konsekwencji przeciwdziałając wykropleniu się większej ilości pary wodnej i powiększeniu objętości roztworów.

Przedstawiony układ periodycznej wymiany roztworów w układzie dwóch kolumn gwarantuje całkowite wykorzystanie wodorotlenku oraz wyklucza możliwość straty gwałakolu. Nawet przy bardzo niskim i zanikającym stężeniu wodorotlenku, czyli w niekorzystnych warunkach dla powstawania gwałakolanu w kolumnie pierwszej, pary gwałakolanu muszą przejść przez kolumnę drugą i zetknąć się z roztworem wodorotlenku o wysokim stężeniu.

Stężenie roztworów wodorotlenku używanych w procesie może się wahać w granicach 1—20%. Roztwory o wyższym stężeniu wodorotlenku, po związaniu gwałakolu i oziębieniu do temperatury pokojowej, krzepną z wydzieleniem gwałakolanu sodu lub potasu.

W procesie prowadzonym periodycznie nie są potrzebne roztwory zapasowe, wobec czego każda ko-

lumna posiada tylko jeden zbiornik. Pozostałe elementy aparatury są zachowane bez zmian. Wyjściowa ilość wodorotlenku zawarta w roztworze w pierwszej kolumnie winna być z pewnym niedoborem równoważna ilości gwajakolu oddestylowanego w ciągu całego procesu. W czasie okresowej przerwy roztwór nasycony kieruje się do zakwaszenia i wydzielenia gwajakolu, roztwór z kolumny drugiej przetłacza do zbiornika kolumny pierwszej, a zbiornik kolumny drugiej napełnia świeżym roztworem wodorotlenku.

Jak wspomniano, w parach destylującego azeotropu wodno-gwajakolowego występuje uboczny produkt syntezy gwajakolu anizol. Ilość anizolu może stanowić do 10% wagi gwajakolu. Anizol nie tworzy soli z roztworem wodorotlenku, a ponieważ jest lotny z parą wodną, wraz z nią uchodzi z kolumny. Skraplając całkowicie parę odlotową, można ze skroplin wyodrębnić warstwę anizolu, który nie miesza się z wodą. W temperaturach powyżej 50° anizol jest lżejszy od wody i tworzy warstwę górną, w temperaturach poniżej 30° — warstwę dolną. W zakresie temperatur 30°—50° gęstości są zbliżone i trudno przeprowadzić wyraźny rozdział.

Korzystniejszy rozdział i uzysk gwajakolu można osiągnąć w temperaturach poniżej 30°.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębnienia gwajakolu z jego roztworów wodnych otrzymanych zwłaszcza w procesie wytwarzania gwajakolu z ortoanizydyny na drodze destylacji, **znamienny tym**, że ogrzane do temperatury wrzenia pary zawierające głównie gwajakol i wodę oraz nieznaczną ilość zanieczy-

szczeń wprowadza się od dołu do kolumny z wypełnieniem zraszanej w przeciwwprądzie 15 procentowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego ogrzanym do temperatury 97°—100° przy czym w kolumnie utrzymuje się podciśnienie 200—300 mm słupa wody i temperaturę 97°—100° tak, że para wodna i zanieczyszczenia oraz niewielka ilość gwajakolu nie ulegają wykropleniu i zostają odprowadzone u wierzchołka kolumny, zaś gwajakol przereagowuje do nielotnej soli sodowej lub potasowej, którą wraz z nadmiarem ługu odprowadza się z dna kolumny i zawraca do procesu jako roztwór zraszający, po czym po wyczerpaniu się ługu sól sodową lub potasową gwajakolu odprowadza się z układu i następnie rozkłada w znany sposób za pomocą kwasu do gwajakolu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pary odprowadzane z kolumny zawierające parę wodną, zanieczyszczenia oraz niewielkie ilości gwajakolu odprowadza się do drugiej kolumny zraszanej w przeciwwprądzie ługiem sodowym lub potasowym o stężeniu początkowym 15%, przy czym warunki temperatury i ciśnienia utrzymuje się takie same, jak w kolumnie pierwszej, i u dołu kolumny odbiera się roztwór ługu zawierający sól sodową lub potasową gwajakolu, a u góry kolumny odprowadza się parę wodną oraz zanieczyszczenia w stanie pary, które ewentualnie kondensuje się i rozdziela w rozdzielaczu w celu wyodrębnienia zanieczyszczeń zawierających głównie anizol.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że odprowadzany z kolumny drugiej roztwór ługu, zawierający sól sodową lub potasową gwajakolu, zawraca się do kolumny pierwszej jako roztwór zraszający.

