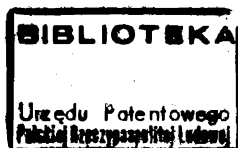




COTE 37/30



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44239

Kl. 12 q, 14/01

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft

Frankfurt n. Menem, Niemiecka Republika Federalna

Sposób otrzymywania pirydyn i fenoli z olejów i frakcji olejowych zawierających je

Patent trwa od dnia 21 lipca 1959 r.

Pierwszeństwo: 16 sierpnia 1958 r. dla zastrz. 1;

16 sierpnia 1958 r. dla zastrz. 3.

7 stycznia 1959 r. dla zastrz. 2 i 4.

(Niemiecka Republika Federalna).

Znane jest ekstrahowanie fenoli z olejów wodnymi roztworami alkaliów, a pirydyny z olejów za pomocą wodnych roztworów kwasów, i zobojętnianie powstałych roztworów soli w celu odzyskania fenoli lub pirydyn. Zobojętnianie wodnych roztworów fenolanów można przeprowadzić za pomocą kwasów, najekonomiczniej za pomocą kwasu węglowego. Zobojętnianie kwasu siarkowego zawierającego pirydynę przeprowadza się wodnym roztworem alkaliów.

Proces ten prowadzi się najczęściej w ten sposób, że z olejów usuwa się najpierw większą część fenoli za pomocą 10–15%-owego roztworu ługu sodowego do zawartości fenoli w oleju około 4–5%, a następnie obojętne oleje zawierające resztę fenoli i wszystkie pirydyny traktuje się około 20%-wym kwasem siarkowym. Do tego dochodzi całkowite usuwanie fenoli z oleju obojętnego, wolnego od pirydyn za pomocą wodne-

go roztworu ługu sodowego. Ta kolejność jest konieczna, ponieważ w jednostopniowym procesie nie można całkowicie usunąć fenoli. Nie jest również możliwe otrzymanie całej zawartości pirydyn przez odfenolowanie na drodze jednorazowej ekstrakcji, ponieważ są one silnie związane z fenolami. Poza tym znane jest wmywanie fenoli z olejów za pomocą wodnego roztworu fenolanu alkalicznego i traktowanie ługu fenolanu przesyconego fenolem za pomocą węglowodorów w celu usunięcia obecnych jeszcze olejów obojętnych. Usuwanie pozostałych przy tym resztek olejów obojętnych, zwłaszcza aldehydów przeprowadzano także przez przedmuchiwanie parą wodną. Nie było jednak dotychczas możliwe otrzymanie zarówno pirydyn jak też fenoli w jednym procesie produkcyjnym. Poza tym w znanych sposobach traciło się wartościowe pirydyny z wodą ściekową.

Według wynalazku oleje zawierające fenole traktuje się wodnym roztworem fenolu i ekstrahuje wodnym roztworem fenolanu z olejów zawierających fenole. Roztwór fenolanu zostaje w ten sposób przesycony fenolami i w celu usunięcia olejów obojętnych, które przeszły do tego roztworu traktuje się najpierw węglowodorem aromatycznym albo benzyną zawierającą aromaty. Wodny ług fenolanu przesycony wyekstrahowanymi fenolami zawiera wtedy jeszcze benzynę i ślady oleju obojętnego. Składniki te usuwa się następnie w kolumnie destylacyjnej przez przedmuchiwanie parą wodną. Ten sposób pracy normalnie oznacza się w technice jako odparowanie do klarownej pozostałości. Pary przechodzące przez głowicę kolumny rozdzielają się po skropleniu na dwie warstwy — na fazę wodną i fazę olejową. Ług fenolanu odparowany do klarownej pozostałości odciąga się z błota w kolumnie i podaje ewentualnie jeszcze obróbce utleniającej. Z tego oczyszczonego ługu fenolanowego otrzymuje się w znany sposób czyste fenole przez ekstrakcję rozpuszczalnikami zawierającym tlen np. eterem izopropylowym. Ług fenolowy uwalnia się od rozpuszczonego eteru i stosuje w obiegu kołowym znowu do ekstrakcji fenoli z oleju zawierającego fenole.

Stwierdzono, że dzięki sposobowi według wynalazku można otrzymać z olejów zawierających fenole zarówno fenole jak też wartościowe pirydyny.

Okazało się, że fenole zostają całkowicie pobrane z olejów albo z frakcji olejów przez ług fenolanowy w czasie ekstrakcji, z jednej strony za pomocą wodnego roztworu ługu fenolanowego, a z drugiej strony za pomocą niskowrzących węglowodorów, zwłaszcza aromatów, i że przy tym równocześnie zostają rozpuszczone wartościowe pirydyny. W oleju pozostają wówczas tylko niewiele znaczące wysokowrzące zasady. Wodny roztwór ługu fenolanowego zawierający fenol i pirydynę, traktuje się następnie parą wodną, przy czym zostają odpędzone za pomocą pary wodnej resztki olejów obojętnych i większa część pirydyn. Do tego dochodzi ekstrakcja ługu fenolanowego zawierającego fenole za pomocą eteru izopropylowego w celu odzyskania fenoli. Niewielkie ślady zasad, które pozostały jeszcze w ługu fenolanowym zostają także wymyte przez eter izopropylowy. Eter izopropylowy zostaje najpierw przemity rozcieńczonym kwasem siarkowym w celu całkowitego usunięcia zasad azotowych. Po oddestylowaniu eteru

izopropylowego i rozfrakcjonowaniu fenoli otrzymuje się frakcje fenolowe rozpuszczalne w ługu i odporne na światło. Fenole określa się jako odporne na światło, jeśli przynajmniej w trzy dni po ich destylacji są jeszcze bezbarwne. Występowanie ścieków zawierających zanieczyszczenia, których nie można z tego powodu spuszczać do kanałów ściekowych stanowi zawsze wadę sposobu. Dlatego dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że zanieczyszczone wody otrzymywane przy odparowaniu do klarownej pozostałości można z powrotem zastosować w procesie. Dotychczas wodny destylat z kolumny odparowującej do klarownej pozostałości zawierał około 10–20 g/litr przeważnie krezoli i ksylenoli. Przy takim sposobie otrzymywania fenoli niedostępna ilość fenoli wynosi 2–4% ilości czystych fenoli, które należy otrzymać.

Według wynalazku strat tych unika się dzięki temu, że ogrzewanie ługu fenolanu odparowywanego do klarownej pozostałości następuje pośrednio, a otrzymywany wodny destylat po skropleniu zwraca się do procesu. Prowadzi się to w tym celu w ten sposób, że destylat zostaje zmieszany z ługiem fenolanowym. Mieszanie to może nastąpić w każdym etapie procesu, przed odprowadzeniem do klarownej pozostałości. Dodawanie destylatu z ługu fenolanowego przed ekstrakcją z węglowodorami, korzystnie benzyną zawierającą aromaty daje szczególne korzyści, ponieważ przez rozcieńczenie za pomocą wodnego destylatu zawierającego fenole zostaje obniżona rozpuszczalność olejów obojętnych w przesyconym ługu fenolanowym. Przez rozcieńczenie ługu fenolanowego zostaje obniżone działanie fenoli jako pośredników przy rozpuszczaniu olejów obojętnych tak, że ekstrakcja węglowodorami przebiega lepiej i potrzeba mniej węglowodorów.

Jeżeli odparowywanie do klarownej pozostałości nie przebiega sposobem według wynalazku przez pośrednie ogrzewanie ługu fenolanowego lecz przez bezpośrednie wdmuchiwanie pary wodnej, wówczas zwracanie destylatu nie jest możliwe, ponieważ w tym przypadku ług fenolanowy zostałby silnie rozcieńczony. W tym przypadku zaleca się opary z odparowywania do klarownej pozostałości wymywać ługiem fenolanowym albo wodnym roztworem ługu alkalicznego. W ten sposób otrzymuje się destylat, który wprawdzie zawiera jeszcze pirydyny, jednak jest wolny od ługu fenolanowego. Ażeby oprócz fenoli otrzymać podczas odparowywania do klarownej pozostałości również wartościowe

pirydyny, zaleca się opary, które mogą powstać zarówno przy pośrednim odparowywaniu, jak też przy wdmuchiwanu pary wodnej przemywać w specjalnej kolumnie albo w samej kolumnie od odparowywania do klarownej pozostałości za pomocą około 20%-owego kwasu siarkowego, który wprowadza się przez głowicę kolumny. Z górnej części kolumny odciąga się wówczas gorący, o temperaturze około 100°C kwas siarkowy, zawierający pirydyny i zobojętnia za pomocą wodnego roztworu alkaliów. Podczas gdy przy znanym sposobie otrzymywania pirydyn za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego zostają rozpuszczone również oleje obojętne, które następnie trzeba usunąć przez odparowywanie do klarownej pozostałości kwasu siarkowego zawierającego pirydyny, nie jest to konieczne w sposobie według wynalazku, ponieważ w wyższej temperaturze wynoszącej 100°C w kwasie siarkowym zawierającym pirydyny nie powstają żadne oleje obojętne. W przypadku kiedy odparowywanie do klarownej pozostałości następuje za pomocą świeżej pary, przemywanie za pomocą ługu sodowego i przemywanie za pomocą kwasu siarkowego można połączyć w taki sposób, że poniżej miejsca odprowadzenia kwasu siarkowego zawierającego pirydyny, do kolumny doprowadza się ług fenolanowy taki, jaki stosuje się w czasie ekstrakcji, albo wodny roztwór ługu sodowego w celu odzyskania fenoli zawartych w parze kolumny do odparowywania do klarownej pozostałości. Przez głowicę kolumny odbiera się wodę, która zawiera w małych ilościach nieznaczne zanieczyszczenie tak, że można ją wprowadzić do kanału ściekowego.

Jeżeli do wymywania fenoli zastosuje się zarówno ług alkaliczny jak też ług fenolanowy, wówczas wodny roztwór ługu alkalicznego, korzystnie doprowadza się o kilka pólek poniżej miejsca odprowadzenia kwasu siarkowego zawierającego pirydyny i regenerowanego ługu fenolanowego. Takie postępowanie wykazuje tę korzyść, że można stosować bardzo małą ilość ługu sodowego.

Ług sodowy do wymywania fenoli można z powrotem odprowadzić z kolumny powyżej miejsca odprowadzenia przesyconego ługu fenolanowego albo odprowadzić obok miejsca, gdzie gromadzi się błoto destylacyjne wspólnie z odparowywanym do klarownej pozostałości przesyconym ługiem fenolanowym. W przypadku kiedy do przemywania par powstających przy odparowywaniu do klarownej pozostałości sto-

suje się ług sodowy i kiedy odprowadza się go z kolumny razem z odparowanym do klarownej pozostałości ługiem fenolanowym, można z ługu prowadzonego w obiegu kołowym po ekstrakcji fenoli za pomocą eteru izopropylowego, ilość fenolanu odpowiadającą ilości ługu sodowego i rozłożyć w zwykły sposób kwasem. w celu uzyskania zawartych w nim jeszcze fenoli.

Sposób według wynalazku wykazuje nie tylko tę zaletę, że zawartość fenolu w wodnym kondensacie z odparowywania do klarownej pozostałości jest znacznie obniżona, lecz również to, że olejowy kondensat zawiera jeszcze tylko 1/6 do 1/5 dptychczas zwykle obecnej ilości fenolu.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że równocześnie z odparowywaniem do klarownej pozostałości bądź przez wdmuchiwanie pary wodnej, bądź przez pośrednie ogrzewanie przesyconego ługu fenolanowego, prowadzi się opróbkę utleniającą za pomocą powietrza albo powietrza wzbogaconego w tlen.

Wartościowe pirydyny, które zostają pobrane w czasie ekstrakcji olejów lub frakcji olejowych, i które przy odparowywaniu do klarownej pozostałości otrzymuje się w destylacie wodnym albo oleistym można również w ten sposób odzyskać, że najpierw skrapla się pary z odparowywania do klarownej pozostałości. Przy tym rozdziela się olej od wody, olej zawraca się do procesu, podczas gdy wodny destylat przeprowadza się w znany sposób przez wymiennicz jonowy. Otrzymuje się w ten sposób ściękową wodę prawie wolną od pirydyn, jednak są w niej rozpuszczone jeszcze fenole. Można je odzyskać przez ekstrakcję rozpuszczalnikami w znany sposób, a otrzymany przy tym ekstrakt fenolowy można przy tym zawrócić do oleju podlegającego odfenolowaniu. Fenole można również odzyskać za pomocą wymiennicza jonowego.

Przykład I. Do pierwszego stopnia dziesięciostopniowego ekstraktora przeciwprądowego składającego się z mieszalników i odstojników wprowadza się około 200 kg 38%-owego (wagowo) ługu fenolanu sodowego, do szóstego — 68 kg frakcji olejowej o temperaturze wrzenia 150 — 225°C, o zawartości fenoli 20% wagowych i zawartości pirydyn 2,5% wagowych. Do dziesiątego stopnia tego ekstraktora wprowadza się 30 kg toluenu. Między pierwszym i szóstym stopniem temperatura wynosi około 80°C, między szóstym i dziesiątym stopniem 60 — 80°C. Odfe-nolowany olej wychodzi z tej strony ekstraktora, z której wprowadzano ług fenolowany. Zawiera

on tylko jeszcze 0,3% fenoli i 1,3% wyżej wrzących pirydyn, których temperatura wrzenia wynosi powyżej 160°C.

Ług fenolowy opuszczający ekstraktor, przesycony fenolem i zawierający pirydynę odparowuje się do klarownej pozostałości w kolumnie destylacyjnej, podczas gdy przez głowicę kolumny odparowuje się pośrednio około 20 kg pary wodnej. Pary, które zawierają fenole i większą część pirydyn wprowadza się do środkowej części dalszej kolumny. Do głowicy tej jedenastopółkowej kolumny wprowadza się około 5 kg 20%-wego kwasu siarkowego w celu wymycia z par pirydyn. Kwas siarkowy zawierający pirydyny odbiera się mniej więcej na wysokości ósmej półki i ze względu na to, że jest wolny od oleju obojętnego, zobojętnia się go bezpośrednio wodnym roztworem ługu alkalicznego w celu otrzymania pirydyn. W ten sposób otrzymuje się około 1,0 kg wartościowych pirydyn. Pary przechodzące przez głowicę kolumny są prawie wolne od pirydyn. Kondensat rozdziela się w rozdzielaczu na warstwę olejową i wodną. Olej dodaje się do leju poddawanego odfenolowaniu, podczas gdy wodny destylat w ilości około 20 kg dodaje się do przesyconego ługu fenolanowego przed ekstrakcją węglowodorami. Przesycony fenolem ług fenolanowy odpływający dołem kolumny do odparowywania do klarownej pozostałości, traktuje się w dalszej kolumnie około 30-krotną ilością powietrza w odniesieniu do otrzymywanych fenoli, a następnie wprowadza do dziesięciostopniowego ekstraktora przeciwpłukowego, w którym w znany sposób odzyskuje się fenole w temperaturze normalnej za pomocą 4–5-krotnej ilości eteru izopropylowego, w odniesieniu do otrzymywanych fenoli. W tym samym ekstraktorze następuje w dwóch stopniach w przeciwpłukaniu jeszcze jedno wymycie resztek pirydyn z eteru zawierającego fenole, za pomocą 0,6 kg wodnego roztworu 20%-wego kwasu siarkowego. Ponieważ ten kwas siarkowy zawiera jeszcze dużo wolnego kwasu stosuje się go do wymywania pirydyn zawartych w parach kolumny do odparowywania do klarownej pozostałości. Po oddestylowaniu eteru w kolumnie destylacyjnej nie omawianej tutaj, i po dokładnym rozfrakcjonowaniu otrzymuje się klarownie rozpuszczalne w ługu kwas karbolowy, krezole i ksilenowe, w których zawartość pirydyny leży poniżej 0,008%. Wydajność rafinowanych wszystkich fenoli wynosi 13,3 kg. Po odzyskaniu eteru izopropylowego rozpuszczonego w ługu fenolanowym, zwraca się ług fenola-

nowy do obiegu kołowego w celu ponownego odfenolowania oleju.

Przykład II. Do dziesięciostopniowego ekstraktora przeciwpłukowego wprowadzono z jednej strony 100 kg 40%-wego (wagowo) ługu fenolanu sodowego, a z drugiej strony 17 kg toluenu, podczas gdy do szóstego stopnia wprowadza się 20 kg frakcji olejowej wrzącej między 150–220°C, o zawartości 24% (wagowych) fenoli i 3,5% pirydyn, a do siódmego stopnia 3 kg surowego fenolu o temperaturze wrzenia 180–225°C zawierającego 1,5% obojętnego oleju, pochodzącego z urządzenia do odfenolowania wody.

Z ekstraktora odprowadza się mieszaninę odfenolowanego oleju i toluenu, które rozdziela się przez destylację. Toluenu zawraca się następnie do procesu rafinacji, podczas gdy odfenolowany olej odprowadza się dołem kolumny do dalszej przeróbki. Zawiera on jeszcze 0,2% (wagowo) fenoli i 1,9% wysokowrzących pirydyn.

Ług fenolanowy przesycony fenolem i zawierający niskowrzące pirydyny odpływające z przeciwnej strony ekstraktora, odparowuje się do klarownej pozostałości przez pośrednie ogrzewanie. Po kondensacji destylat rozdziela się na dwie warstwy: warstwę olejową i warstwę wodną, około 15 kg. Warstwę olejową zawierającą 15% fenoli wprowadza się znowu do siódmego stopnia wymienionego dziesięciostopniowego ekstraktora przeciwpłukowego, podczas gdy wodę doprowadza się do grupy wymienniczy jonowych, gdzie na kwaśnym wymienniczu jonowym zostają zatrzymane pirydyny. Po regeneracji otrzymano 0,4 kg pirydyny. Wodę wolną od pirydyn połączono z przesyconym ługiem fenolanowym w siódmym stopniu wymienionego ekstraktora przeciwpłukowego, a więc przed oczyszczeniem za pomocą węglowodorów. Przesycony ług fenolanowy odpływający z odparowywania do klarownej pozostałości przerabiano dalej w taki sposób jak w przykładzie I, podczas gdy odzyskiwanie fenoli przeprowadzano przez ekstrakcję eterem izopropylowym, a wymywanie ekstraktu fenol–eter izopropylowy za pomocą kwasu siarkowego. W ten sposób otrzymano 7,7 kg fenoli, które po frakcjonowaniu dały fenole klarowne rozpuszczalne w ługu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pirydyn i fenoli z olejów i frakcji olejowych zawierających je, przez ekstrakcję za pomocą alkalicznych ługów fenolanowych, które następnie ekstrahu-

je się niskowrzącymi węglowodorami, odparowuje do klarownej pozostałości, poddaje traktowaniu powietrzem i po ekstrakcji fenoli za pomocą rozpuszczalnika zawierającego tlen znowu stosuje, znamienny tym, że przy odparowywaniu do klarownej pozostałości ług fenolanowy ogrzewa się pośrednio, a wodny destylat zawraca z powrotem do procesu przed ekstrakcją węglowodorami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pary przemywa się rozcieńczonym kwasem, korzystnie kwasem siarkowym.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że opary z odparowywania do klarownej pozostałości przemywa się przy

bezpośrednim wdmuchiwaniu pary wodnej, z jednej strony za pomocą rozcieńczonego kwasu, a z drugiej strony za pomocą wodnego roztworu ługu alkalicznego i (lub) wodnego alkalicznego ługu fenolanowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że przemywanie kwasem i ługiem przeprowadza się w jednej kolumnie, a ciecze przemywające odprowadza się oddzielnie.

M e t a l l g e s e l l s c h a f t
A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy