

14 M



228517

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de PATENTE DE INVENCION, por veinte años, para España y sus Posesiones, por: "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE FENOLES A BASE DE ACEITES QUE LOS CONTIENEN", a favor de la r.s. VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", de nacionalidad alemana y residente en LEUNA (Kreis Merseburg) Alemania.-

Es frecuente la obtención de fenoles a base de aceites fenólicos de orígenes diversos, por ejemplo de fracciones de alquitrán de hulla, de aceites obtenidos por la destilación lenta de lignito o de productos obtenidos por la hidrogenación directa del carbón, se realiza mediante el tratamiento de éstos aceites con lejías alcalinas, cáusticas, preferentemente lejías de sosa. Los fenoles se transforman entonces en sus correspondientes sales alcalinas, también llamadas fenatos, que son solubles en agua. La so-

14 MA



228517

10 lución acuosa de fenatos alcalinos se llama solución de
fenatos y puede ser separada fácilmente, por ejemplo por
decantación, del aceite defenoleado. Los fenoles son pues
15 tos en libertad mediante acidificación de la solución de
fenatos decantados. En general, para la acidificaciónse
utiliza gas carbónico que se introduce de una manera apro
piada en la solución de fenatos. Entonces, en la fase acuosa
20 se forma una solución de carbonato alcalino, que contiene
más o menos de bicarbonato (lejía carbonatada) y puede
transformarse de manera conocida, por ejemplo por
la caustificación mediante cal caústica, en una solución
de alcali caústico, que es reintroducida en el procedi-
miento de defenolización.

25 El aceite bruto de fenol que se separa de la solución
de fenatos por la acidificación, contiene casi siempre
cantidades más o menos grandes de aceites neutros, ya
que la solución de fenatos es capaz de disolver cantida-
des apreciables de aceites neutros. Estos aceites brutos
de fenoles, conteniendo aceites neutros, no se transfor-
man fácilmente en productos puros, como el ácido carbónico
30 o los cresoles etc. pues, ellos contienen todavía aceites
neutros y no pueden utilizarse en muchas aplicaciones im-
portantes. Por eso, se somete, en general, la solución de
fenatos antes de la acidificación a un procedimiento partico-
35 lular de purificación que consiste en una extracción me-
diante disolventes de bajo punto de ebullición, o, prefe-
rentemente, en un entrenamiento al vapor. La eliminación
de los aceites neutros de la solución de fenatos es posi-
ble en éste caso, por que el aceite neutro está disuelto
40 en la solución de fenatos sólo físicamente. Al contrario,
los fenoles están liados químicamente al estado de fena-
tos y permanecen en la solución de fenatos durante el pro-



45

cedimiento de extracción o el entrenamiento al vapor. Sin embargo, en éstos procedimientos, cantidades considerables de fenol pasan, al lado de aceites neutros, al extracto o al destilado, por que una parte de la solución fenoleada se encuentra descompuesta por hidrólisis. Estas cantidades están, por consiguiente, perdidas para el proceso de recuperación.

50

La regeneración de las lejías carbonatadas, por ejemplo por caustificación, es un procedimiento complicado que ocasiona pérdidas de materias. Por consiguiente se trató repetidas veces a eludir este procedimiento, y se propuso, por ejemplo, utilizar para la defenolización de los aceites, directamente soluciones de carbonatos alcalinos

55

en lugar de las lejías alcalinas, cáusticas. En uno de éstos procedimientos se mezclan, a temperaturas altas, los aceites a defenolear con una solución diluída de carbonato alcalino, particularmente con una solución de carbonato de sodio a 5-10%. En éste caso los fenoles se disuelven entera o parcialmente en la solución de carbonato

60

de sodio. Realizando la extracción en vaso cerrado se evita largamente otra descomposición del bicarbonato en carbonato y ácido carbónico libre. Luego, se realiza la separación de la solución de fenatos del aceite defenoleado en

65

las mismas condiciones de temperatura y de presión que de la extracción. Después de la separación, la solución de fenatos se enfría lo que provoca un trastorno de la descomposición hidrolítica. El bicarbonato de sodio y el fenato de sodio que se encuentran en la solución y forman

70

carbonato de sodio y fenoles libres. Estos últimos se separan de la solución de carbonato de sodio en forma de fase líquido y pueden separarse en forma de aceite bruto de fenoles. Sin embargo, la prueba demostró que el aceite bru



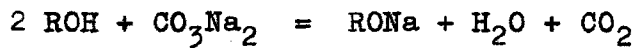
75

to de fenol obtenido de esta manera, contiene todavía -
grandes cantidades de aceites neutros y tiene por consi-
guiente poco valor. Por ésto, dicha proposición no adqui-
rió significación práctica.

80

De otra parte, se propuso realizar la recuperación
delos fenoles a base de aceites, con uha solución de car-
bonato de sodio, bajo presión, calentando el aceite fenó-
lico y la solución de carbonato de sodio en un autoclave
a 170 grados y sustrayendo continuamente el ácido carbóni-
co formado según la ecuación.

85



90

por medio de una válvula de escape colocada a la extremi-
dad superior de un refrigerante a reflujo liado al espa-
cio (a gas) del autoclave. El refrigerante a reflujo tie-
ne como objeto la separación de los vapores condensables
del ácido carbónico antes del escape. El condensado de -
vapores no quita el autoclave sino se mezcla al contenido
líquido no evaporado del autoclave. La válvula de escape
está arreglada de tal manera que mantiene en el autoclave
una presión de 8 atmósferas.

95

Según otro modo de realización de éste procedimien-
to, se utiliza para el procedimiento continuo una columna
a contracorriente llena de anillos Raschig y calentada
indirectamente a 170 grados con vapor por medio de un ca-
ño colocado centralmente en el eje de la columna. El acei-
te conteniendo los fenoles es inyectado a la extremidad
inferior de la columna, mientras que la solución de car-
bonato de sodio entra en la columna por la extremidad su-
perior. El ácido carbónico liberado es continuamente qui-
tado a través de un refrigerante a reflujo colocado a la
extremidad superior de la columna. El condensado de vapo-
res producido en el refrigerante a reflujo vuelve dentro

100

105

228517



110

de la columna. A la extremidad inferior de la columna se trasega una mezcla de aceite defenoleado y de solución de fenatos que puede ser fácilmente separada por decantación. La columna trabaja bajo una presión que corresponde a la tensión de vapor de los líquidos, en éste caso a aproximadamente 8 atmósferas. El trasiego de los productos de la columna se hace mediante válvulas cuidadosamente arregladas.

115

Pero éste procedimiento tampoco fué adaptado en la práctica, y ésto por las razones siguientes:

120

Primera: la hidrólisis de la solución de carbonato no es más que muy incompleta, y la solución de fenatos obtenida contiene, por consiguiente, relativamente pocos fenoles. Por ésto, también la defenolización del aceite es muy incompleta, cuando no se emplea un muy grande exceso de solución de carbonato de sodio. De todos modos, hay que calentar grandes cantidades de líquidos para transformar muy poco fenol en fenatos. Se necesita, por tanto, mucho vapor de calentamiento y el procedimiento resulta poco económico.

125

130

Segunda; la solución de fenatos contiene grandes cantidades de aceite neutro que debe ser eliminado por un entrenamiento al vapor subsiguiente. Para el entrenamiento al vapor se necesita igualmente vapor de calentamiento cuya cantidad se determina por el volumen de la solución de fenatos y por la cantidad de aceite neutro. La solución de fenatos conteniendo, como ya fué mencionado, poco fenol, y mucho aceite neutro, la necesidad en cuanto a vapor de calentamiento es extraordinariamente elevada, en relación a la unidad de su contenido de fenol, y grava el precio del procedimiento de una manera insoportable.

135

Para evitar los inconvenientes arriba descritos, la

228517



140

invención constituye un procedimiento para la obtención de fenoles a base de aceites conteniéndolos, mediante el tratamiento de los aceites con soluciones acuosas de carbonatos alcalinos, preferentemente carbonato de sodio, bajo presión y a temperaturas superiores a 100 grados con escape del ácido carbónico libre, depreso, y formación de soluciones de fenatos, procedimiento con la característica

145

de que el tratamiento bajo presión se realiza en una columna encerrando dos capas de cuerpo de relleno sobrepuestas. La capa superior es cargada con la solución de carbonato alcalino y la capa inferior con el aceite del cual los fenoles han de extraerse. Se inyecta, debajo de

150

la capa de cuerpo de relleno inferior, vapor directo y trasega la mezcla de vapores y gases sin reflujos a la cabeza de la columna, lo que permite la obtención de soluciones de fenatos concentradas y exentas de aceites neutros, en una sola etapa, por consiguiente, la obtención de fenoles

155

de una manera muy económica.

Según un modo de realización, el tratamiento bajo presión de los aceites fenólicos con una solución de carbonato de sodio se hace de la forma abajo descrita.

160

La descripción siguiente del procedimiento de la invención corresponde al esquema adjuntado:

165

1) El procedimiento se realiza en una columna bajo presión 1, pero ésta no posee ningún refrigerante a reflujos al frente (a la cabeza). Al contrario, el ácido carbónico liberado es eliminado junto con los vapores de agua y aceites condensables a través de un caño de vapor 2, y es entonces, fuera de la columna, dirigido a través de un condensador 3. Los vapores condensados en el condensador 3 se separan del ácido carbónico, dentro del recipiente de destilado 4. El ácido carbónico es quitado mediante

228517



170

la válvula de escape 5 unida al espacio libre del recipiente 4, mientras que el condensado líquido compuesto de aceite defenoleado y de agua, puede trasegarse a través de la válvula 6 colocada a la extremidad inferior del recipiente 4. El ácido carbónico depresso puede recogerse y utilizarse para la carbonatación de la solución de fenato formada durante el procedimiento.

175

180

2) La columna bajo presión 1, contiene dos capas de cuerpo de relleno sobrepuestas y separadas. La solución de carbonato es introducida a la capa superior mediante el caño 7. El aceite fenólico es inyectado al frente de la capa de cuerpo de relleno inferior. Al pié de la columna se insufla vapor directo a través del caño 9; Algunas veces, puede ser ventajoso calentar indirectamente mediante el serpentino 10 el líquido que se concentra debajo del caño de vapor 9, al pié de la columna. El líquido se trasiega continuamente por medio de la válvula 11. La regulación apropiada de las válvulas de escape 5, 6 y 11 permite obtener y mantener una constante sobrepresión - cualquiera dentro del aparejo, por ejemplo 10 armósferas.

185

190

3) Contrario a los procedimientos similares conocidos, el aceite defenoleado no es recuperado al mismo tiempo que la lejía de fenatos, al pié de la columna, sino exclusivamente en el recipiente de destilado 4 y es así trasegado, en éste lugar, en un estado largamente defenoleado. Al pie de la columna, no se forma más que la solución de fenatos que es rica en fenoles y completamente exenta de aceite neutro. Por ésto, un entrenamiento al vapor subsiguiente no es necesario. La necesidad en cuanto a vapor de calentamiento, es calculado en relación al contenido de fenol de la solución de fenatos, excesivamente baja comparada con los procedimientos arriba descritos. Por con-

195

200



siguiente, el nuevo procedimiento es particularmente económico.

205

El procedimiento de la invención no está solamente apropiado para la defenolisación de aceites, sino también para eliminar aceites neutros de aceites fenólicos brutos, obtenidos por otro procedimiento, por ejemplo la defenolisación de aguas fenólicas según el procedimiento llamado extracción de fenoles. Tales aceites fenólicos brutos, designados como extracto fenólico, contienen siempre cantidades

210

considerables de aceites neutros, pues la eliminación de su contenido en aceites neutros ha sido, hasta el presente muy difícil. En efecto el aceite neutro contenido en estos extractos fenólicos, se compone por gran parte de compuestos oxigenados no fenólicos y de compuestos axoados

215

que se separan todavía más difícilmente de los fenoles que los hidrocarburos. Para limpiar tales extractos fenólicos de los aceites neutros por el procedimiento de la invención son tratados a una temperatura alta por lejías de carbonatos alcalinos y por vapor de agua. El tratamiento ulterior de la lejía de fenatos obtenida de ésta forma, puede realizarse sin dificultades según los procedimientos arriba descritos.

220

225

Según un modo de realización de los procedimientos conformes a los párrafos precedentes, se varía la proporción sobre las cantidades de solución de carbonato alcalino y de fracción de aceite mineral, por lo cual se realiza una eliminación incompleta pero selectiva de los fenoles de la fracción de aceite mineral.

230

En efecto, al eliminar los fenoles de los aceites, el grado de la eliminación depende de la proporción entre la lejía de carbonato alcalino y los fenoles presentes en los aceites. Si, por ejemplo, se emplea menos de



235

carbonato que necesario para una eliminación prácticamente
cantitativa, se obtiene solamente una eliminación parcial.

240

En el aceite descargado de fenoles, permanecen fenoles de
un punto de ebullición superior a el de los fenoles conte
nidos en la lejía de fenatos. Se produce, por tanto, una
recuperación selectiva de fenoles de un punto de ebulli
ción inferior, lo que es una ventaja por lo que los feno
les de un punto de ebullición bajo son más preciosos que
los de un punto de ebullición elevado. El aceite parcial
mente desembarazado de sus fenoles contiene fenoles de un
punto de ebullición elevado de poco valor, y no necesita

245

un tratamiento especial en una etapa particular de defeno
lisación, sino puede ser dirigido directamente hacia otra
utilización.

250

La invención concierne además otro dispositivo para
la realización de los procedimientos arriba mencionados o
similares, con la característica de que comprende una co
lumna 1 conteniendo dos capas separadas, sobrepuestas, de
cuerpo de relleno, un condensador 3 para la condensación
y un recipiente 4 para la separación de vapores de aceite
y que trae consigo el gas carbónico despresado, órganos de tra
da 7, 8 y 9 para los reactivos y válvulas regulables 5, 6
y 11 para eliminar los productos obtenidos.

255

Ejemplo 1

260

Al frente de la columna 1 representada esquemáticamen
te en el dibujo, se introducen por hora 2.000 partes en
volumen de una solución de carbonato de sodio de (a) 10%.
Al mismo tiempo se introducen encima de la capa de cuerpo de
relleno inferior 3.000 partes en volumen de una fracción
de aceite mineral obtenida durante la hidrogenación direc
ta de lignita en la fase llamada fango (lodo, cieno, barro
etc.); Esta fracción de aceite mineral hierve entre 80

265

220517

14 M



270

y 205 grados y contiene 154,6 gramos de fenoles por litro. A través del caño 9 se introduce vapor bajo presión elevada. Las válvulas de escape son reguladas de manera en la columna una presión de 10 atmósferas. Del recipiente de destilado se trasega una mezcla de aceite desembarazado de fenoles y de agua de condensación. La capa aceite no contiene más que 34,2 gramos de fenoles por litro. A la extremidad inferior de la columna se trasega la solución de fenatos que contiene aproximadamente 16% de fenoles. Por medio de acidificación, puede sacarse de ella un aceite de fenoles completamente exento de aceites neutros.

275

Ejemplo 2

280

Según la manera descrita en ejemplo 1, se inyectan por hora, 1.250 partes en volumen de una solución de carbonato de sodio a 10% y 3.500 partes en volumen de una fracción de aceite mineral, obtenida por destilación fraccionada del sedicente aceite ligero proveniente de la destilación lenta de lignito alemán. Esta fracción de aceite mineral hierve entre 150 y 250 grados y contiene 18% de fenoles en volumen. Del recipiente de destilado, se obtiene el condensado por parte en forma de capa aceitosa y por parte en forma de capa acuosa. La capa aceitosa contiene todavía alrededor de 10% de fenoles, y principalmente si-
loles y fenoles de un punto de ebullición elevado, pero cantidades mínimas de ácido carbónico. La solución de fenatos producida contiene cerca de 20% de fenoles. Por medio de la carbonatación, puede obtenerse un aceite de fenol bruto exento de aceite neutro, muy enriquecido en cresoles, y ante todo, en ácido carbólico. La lejía de carbonato obtenida por la carbonatación es reunida a la capa acuosa y reintroducida en el procedimiento en lugar de una solu-

285

290

295



ción de carbonato de sodio frescal **228517**

Ejemplo 3

300 § Al frente de la columna se inyectan por hora, 2.500
 colúmenes de una solución de carbonato a 10% y en la par-
 te mediana, al mismo tiempo, 1.00 volúmenes de aceite de
 fenoles bruto. El aceite de fenoles bruto ha sido obteni-
 do por la defenolisación de una agua fenólica según el
 305 procedimiento llamado extracción, y contiene 16,5% de -
 aceite neutro. Por lo demás, se procede según ejemplo 1.
 Del recipiente de destilado se trasega una capa superior
 aceitosa y una capa inferior acuosa. La capa aceitosa, que
 es de 216 volúmenes por hora, se compone de 75% de aceites
 310 neutros, de 6,8% de agua y de 18,2% de fenoles. La capa a-
 ceitosa contiene por tanto, menos de 4% de los fenoles con-
 tenidos en el aceite de fenoles bruto inyectado.

La solución de fenatos trasegados a la extremidad
 inferior contiene aproximadamente 24% de fenoles. Es car-
 315 bonatada lo que da como resultado un aceite de fenol exen-
 ta de aceite neutro. La lejía de carbonato obtenida es
 mezclada a la capa condensada acuosa y reintroducida en el
 procedimiento.

En vez de soluciones de carbonato de sodio, se pueden
 320 utilizar también soluciones acuosas de carbonatos de otros
 metales alcalinos, por ejemplo una solución de carbonato
 de potasio de 10%.-

325 NOTA.- Descrita suficientemente cuanto precede, sólo res-
 ta consignar que lo que se declara como nuevo y de propia
 invención de la entidad solicitante, es lo contenido en
 las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento y dispositivo, para la obtención



2285 7

330 de fenoles a base de aceites que los contienen, mediante
el tratamiento de los aceites con soluciones acuosas de
carbonatos alcalinos, preferentemente carbonato de sodio
bajo presión y temperaturas superiores a 100 grados, con
escape del ácido carbónico libre, despresos, y formación
335 de soluciones de fenatos, con la característica de que el
tratamiento se realiza bajo presión dentro de una columna
encerrando dos capas de cuerpo de relleno sobrepuestos,
de que se carga la capa superior con la solución de carbo-
nato alcalino y la capa inferior con el aceite desembara-
340 zador de los fenoles, de que se inyecta, debajo de la ca-
pa de cuerpo de relleno inferior, vapor directa y de que
se trasega la mezcla de vapores y de gas sin reflujos a la
cabeza de la columna, lo que permite, a pocos gastos la
obtención de un aceite de fenoles exento de aceites neu-
345 tros.

2º.- Procedimiento y dispositivo, según reivindicación primera, caracterizado porque se utiliza para la acidificación de la solución de fenatos obtenida, el ácido carbónico desprendido durante las fases precedentes.

350 3º.- Procedimiento y dispositivo, según reivindicación primera y segunda, caracterizado porque la solución de carbonato alcalino obtenido por la acidificación de la solución de fenatos por medio de ácido carbónico es reintegrada en las fases siguientes del procedimiento.

355 4º.- Procedimiento y dispositivo, según reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque la condensación conteniendo fenoles, obtenida después del enfriamiento de los vapores que contienen ácido carbónico, es reintroducido entera y parcialmente en las fases sucesivas del procedimiento.
360

228517



365

5ª.- Procedimiento y dispositivo, según reivindicaciones de 1 á 4, caracterizado porque se varían las proporciones entre las cantidades de solución de carbonato alcalino y de fracción de aceite mineral, por lo que se realiza una eliminación incompleta pero selectiva de los fenoles de la fracción de aceite mineral.

370

6ª.- Procedimiento y dispositivo, segun reivindicaciones de 1 á 5, caracterizado porque se dispone un aparato con una columna conteniendo dos capas separadas, sobrepuestas, de cuerpo de relleno, un condensador para la condensación y un recipiente para la separación de los vapores de aceite y agua que tras consigo el ácido carbónico gaseoso, despreso, órganos de traída para los reactivos y válvulas regulables para la eliminación de los productos obtenidos.

375

7ª.- "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE FENOLES A BASE DE ACEITES QUE LOS CONTIENEN".

380

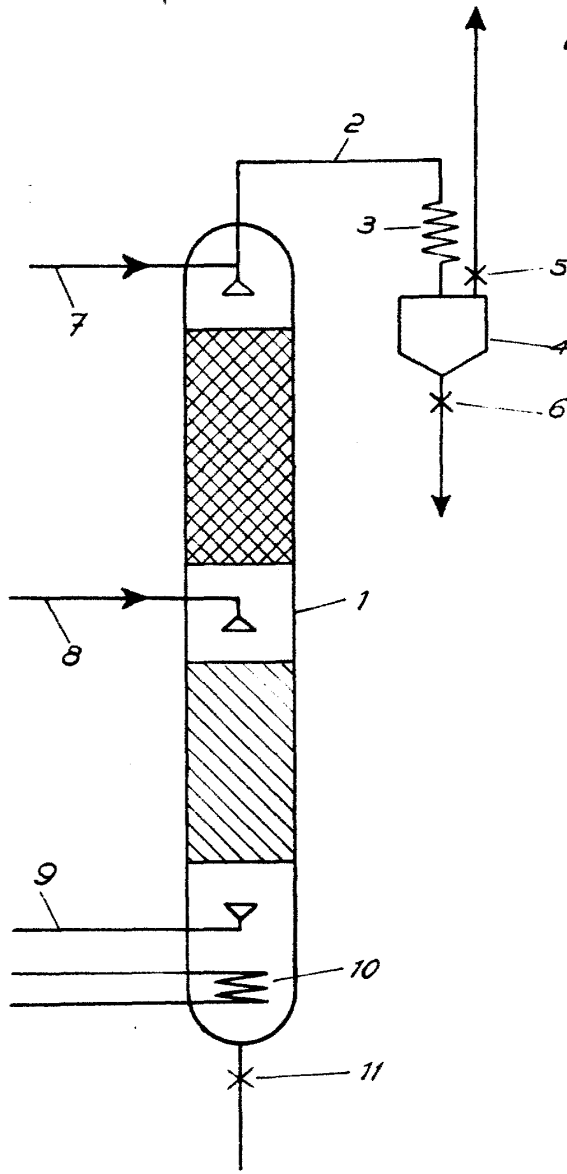
Todo taly como se describe en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara con trescientas ochenta y una líneas y dibujos que se acompañan.-

Madrid, 14 de mayo de 1.956

P.A. *C. Varangó*
EL AGENTE OFICIAL/-



228517



Harango