

POLSKA
SPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58058

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 32/10

Zgłoszono: 29.IV.1966 (P 114 317)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 e

91/44

Opublikowano: 30.IX.1969

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Adam Korczyński

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Elektrochemii Technicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wyodrębniania p-aminofenolu z elektrolitu po redukcji
katodowej nitrobenzenu

1

Para-aminofenol wytwarza się w skali przemysłowej przez redukcję katodową nitrobenzenu w środowisku kwasu siarkowego. Uzyskuje się przy tym ciecz zawierającą oprócz kwasu siarkowego i p-aminofenolu produkty uboczne pochodne nitrobenzenu w postaci ciemno brunatnych smół.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania p-aminofenolu z tego roztworu znacznie korzystniejszy niż sposoby znane, pozwalający na osiągnięcie produktu o wysokiej czystości ze znacznie wyższą wydajnością.

Znany sposób wyodrębniania p-aminofenolu z elektrolitu polega na selektywnym wytrącaniu zanieczyszczeń i produktu podczas zubożniania mieszaniny reakcyjnej. W pierwszej fazie zubożniania wytrącają się przede wszystkim produkty uboczne, a w końcowej wytrąca się wyłącznie krystaliczny p-aminofenol. Ponieważ jednak nie istnieje ostra granica między wytrącaniem zanieczyszczeń i produktu, znaczna część produktu wytrąca się z zanieczyszczeniami. Wobec tego sposób ten nie prowadzi do otrzymania produktu czystego.

Sposób znany z opisu patentowego nr 46829 stosuje do zubożniania mieszaniny reakcyjnej wprowadzane stopniowo węglany, zwłaszcza wodorowęglan amonowy, aby wydzielający się dwutlenek węgla porywał i niósł w górę cząstki smołowe.

W wyniku tego otrzymuje się pianę zanieczyszczeń, którą można zbierać z powierzchni oczyszczonego roztworu. Sposób ten pozwala na otrzymania

2

nie bardziej czystego p-aminofenolu. Jednakże usuwana piana zawiera duże ilości produktu, którego praktycznie nie można już odzyskać. Obniża to wydajność procesu.

Stwierdzono, że znacznie łatwiej i dokładniej można wydzielić zanieczyszczenia w trakcie lub po neutralizacji, jeżeli do mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się stopniowo amoniak zwłaszcza gazowy. Powstają wówczas dwie oddzielające się od siebie cieczy, z których faza dolna stanowi wodny roztwór p-aminofenolu w kwasie siarkowym, a górna fazę organiczną składającą się z zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia wydzielające się jako górna faza organiczna oddziela się w stanie ciekłym. Stosowanie do zubożniania środków, które wydzielają gazy utrudnia rozwarstwienie cieczy i powstawanie ostrej granicy między fazami.

Ważną korzyść z zastosowania amoniaku do neutralizacji kwasu siarkowego zawartego w mieszaninie poreakcyjnej w porównaniu ze stosowaniem węglanów polega na tym, że reakcja z węglanami jest endotermiczna i powoduje ochłodzenie cieplej lub gorącej cieczy wyprowadzanej z elektrolizera, przy czym substancje smołowe gęstnieją lub nawet zestalają się. Zubożnianie amoniakiem jest reakcją silnie egzotermiczną i znacznie podwyższa temperaturę mieszaniny, sprzyjając rozdziałowi faz ciekłych.

Dalszą korzyścią całkowicie niespodziewaną, która wynika z neutralizacji amoniakiem, jest otrzy-

mywanie p-aminofenolu w postaci grubo krystalicznej, łatwej do filtracji i przemywania. Paraaminofenol otrzymany przy neutralizacji węglanowej jest mikrokryształiczny.

W zależności od sposobu prowadzenia procesu elektroredukcji nitrobenzenu do p-aminofenolu ilości wydzielających się smół i ich konsystencja w określonej temperaturze są różne. W związku z tym, że w przypadku zakłóceń w procesie elektrolizy, substancje smoliste mogą mieć konsystencję zbyt gęstą, utrudniającą działanie urządzeń do rozdzielania faz ciekłych. Wówczas stosuje się odmianę sposobu według wynalazku.

Według odmiany sposobu wynalazku do mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą np. ksylen. Wskutek wprowadzenia rozpuszczalnika fazę organiczną stanowiącą zanieczyszczenia można oddzielić w stanie ciekłym.

Znaczna część p-aminofenolu krystalizuje już w końcowej fazie zobojętniania na gorąco, reszta krystalizuje po ochłodzeniu fazy wodnej. Kryształ otrzymany jest bardzo czysty. Dla osiągnięcia jeszcze większego stopnia czystości, korzystne jest przemycie go alkoholem. Ta ostatnia manipulacja wymaga jednakże dokładnego przemycia go najpierw wodą w celu usunięcia ługu pokryształicznego a dopiero następnie potraktowanie alkoholem. W przeciwnym razie alkohol wytrąca z resztek ługu pokryształicznego siarczany amonowy zanieczyszczający produkt.

Przykład. Do naczynia 10-litrowego (kwasoodpornego) wyposażonego w wymiennik ciepła wprowadza się 5 litrów roztworu otrzymanego po elektroredukcji nitrozwiazku w wodnym roztworze kwasu siarkowego o składzie (w litrze) 100—200 g p-aminofenolu, 200—250 g H_2SO_4 . Następnie porcjami, stale mieszając, dodaje się 1,3—1,6 kg 25%-wej wody amoniakalnej (zależnie od początkowego stężenia kwasu siarkowego). Pod koniec zobojętniania dodaje się nieco (10 g) kwaśnego siarczynu sodowego celem wytworzenia środowis-

ka redukcyjnego. Gdy układ osiągnie wartość $pH = 5,5$, gromadzące się na powierzchni roztworu substancje smoliste zbiera się dokładnie i odzruca.

W przypadku gdy smoły mają konsystencję zbyt gęstą utrudniającą działanie urządzeń do rozdzielania faz dodaje się rozpuszczalnika organicznego na przykład ksylenu. Po oddzieleniu produktów ubocznych i dalszym dodawaniu amoniaku wytrąca się produkt zasadniczy — p-aminofenol. Po doprowadzeniu układu do wartości $pH = 7$ zawartość naczynia chłodzi się wodą, następnie roztwór wraz z wytrąconym p-aminofenolem przenosi do wirówki, odwirowuje ługi macierzyste od produktu, przemycia produkt kolejno 1 litrem wody, a następnie 0,5 l alkoholu metylowego i po odwirowaniu metanolu przenosi do suszarki. Suszenie prowadzi się w temperaturze około $70^\circ C$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania p-aminofenolu z elektrolitu po redukcji katodowej nitrobenzenu w środowisku kwasu siarkowego drogą stopniowego zobojętniania mieszaniny poreakcyjnej, oddzielania zanieczyszczeń i wytrącania krystalicznego produktu, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się przez stopniowe wprowadzanie amoniaku, zwłaszcza gazowego, oddziela w stanie ciekłym zanieczyszczenia wydzielające się jako górna faza organiczna zbierająca się ponad fazą wodną, z której wytrącają się kryształy p-aminofenolu, a następnie fazę wodną chłodzi się, przy czym wytrąca się pozostała ilość krystalicznego p-aminofenolu, po czym otrzymane kryształy p-aminofenolu oddziela się w znany sposób.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1., **znamienna tym**, że w przypadku zbyt gęstej konsystencji fazy organicznej stanowiącej zanieczyszczenia, do mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą np. ksylen