

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

83989

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 27.08.73 (P. 164879)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C07c 37/38

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 37/38

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie  
Odczynniki Chemiczne, Gliwice (Polska)

## Sposób oczyszczania pirogalolu

Przedmiotem wynalazku jest destylacyjny sposób oczyszczania pirogalolu wytworzonego przez dekarboksylację kwasu galusowego.

Surowy pirogalol zawiera ciemno zabarwione nietolne zanieczyszczenia, które najefektywniej oddziela się na drodze destylacji próżniowej lub sublimacji, jednakże zwykła znana metoda destylacji pirogalolu posiada dwie niedogodności utrudniające otrzymanie czystego, bezbarwnego produktu. Destylacji próżniowej towarzyszy równoczesna sublimacja pirogalolu powodująca powstawanie krystalicznej mgły, która nie zatrzymuje się w odbieralniku, lecz jest wciągana do przewodów próżniowych powodując ich zatykanie, zwłaszcza zaworów, oraz straty produktu. Wrzący pod próżnią pirogalol ulega ponadto częściowemu rozpylaniu i przegrzewaniu w wyniku czego do odbieralnika przedostaje się trochę nie przedestylowanej cieczy co poważnie utrudnia otrzymanie bezbarwnego produktu.

Metoda sublimacyjna jest wprawdzie bardziej skuteczna niż destylacja, jednak proces sublimacji jest powolny i bardziej skomplikowany pod względem technologicznym, i aparaturowym.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu destylacji próżniowej surowego pirogalolu, który zapobiegałby równoczesnej sublimacji i rozpylaniu wrzącej cieczy, umożliwiając otrzymanie bezbarwnego produktu w wyniku jednorazowej destylacji.

Stwierdzono nieoczekiwanie że dodatek do destylowanego pirogalolu estrów dwualkilowych kwasu o-ftalowego z alkoholami alifatycznymi  $C_1-C_4$  eliminuje niedogodności występujące przy zwykłej destylacji próżniowej, a mianowicie uniemożliwia sublimację pirogalolu i rozpylanie wrzącej cieczy, zapobiega przegrzewaniu a ponadto zapewnia równomierne wrzenie. Stwierdzono również, że ftalan dwualkilowe w szczególności ftalan dwumetylowy, ftalan dwuetylowy, i ftalan dwubutyłowy wykazują w stosunku do pirogalolu szczególną właściwość, a mianowicie mieszają się ze stopionym pirogalem w każdym stosunku i w bardzo niewielkim stopniu, liniowo obniżają temperaturę jego krzepnięcia. Przykładowo dodanie do pirogalolu 50% wagowych ftalanu dwumetylowego obniża jego temperaturę krzepnięcia do  $106^{\circ}\text{C}$ , ftalanu dwuetylowego do  $110^{\circ}\text{C}$ , zaś ftalanu dwubutyłowego do  $115^{\circ}\text{C}$ , natomiast temperatura krzepnięcia pirogalolu ze 100% dodatkiem ftalanu wynosi dla ftalanu dwumetylowego  $85^{\circ}\text{C}$ , ftalanu dwuetylowego  $90^{\circ}\text{C}$ , zaś dla ftalanu dwubutyłowego  $103^{\circ}\text{C}$ .

Dzięki tym własnościom ftalany dwualkilowe, posiadające zbliżone do pirogalolu temperatury wrzenia destylują razem z nim, umożliwiając wydzielenie z wysoką wydajnością pirogalolu z destylatu przez krystalizację oraz całkowite usunięcie ftalanów przez przemycie kryształów niepolarnym rozpuszczalnikiem, nie rozpuszczającym pirogalolu, takim jak benzen, chlorek etylenu lub czterochloroetan.

Istota wynalazku polega na próżniowej destylacji mieszaniny pirogalolu z dwualkilowymi estrami kwasu o-ftalowego z alkoholami alifatycznymi  $C_1 - C_4$ , korzystnie z ftalanami: dwumetylowym, dwuetylowym i dwubutylowym lub z ich dowolnymi mieszaninami dodanymi w ilości od 5% do 150% wagowych w stosunku do ilości destylowanego pirogalolu, oraz krystalizacji pirogalolu z destylatu i następnym przemyciu go czterochloroetanem lub innym rozpuszczalnikiem o podobnych własnościach. Korzystne jest stosowanie dodatku 20–30% ftalanów a zwłaszcza mieszaniny ftalanu dwumetylowego lub/i dwuetylowego z ftalanem dwubutylowym, bowiem ten ostatni jako wyżej wrzący od pirogalolu ułatwia całkowite jego wydestylowanie z surowca.

Destylację prowadzi się w temperaturze poniżej  $200^{\circ}\text{C}$  pod ciśnieniem nie przekraczającym 25 mm Hg, korzystnie pod ciśnieniem 5–10 mm Hg, w układzie zamkniętym z zastosowaniem dodatku porowatej substancji, na przykład żelu krzemionkowego wąskoporowatego jako zarodnika wrzenia. Odbieralnik należy utrzymywać w temperaturze nieco wyższej od temperatury krzepnięcia destylowanej mieszaniny.

Do przemywania pirogalolu otrzymanego metodą bezciśnieniowej dekarboksylacji stosuje się czterochloroetan z niewielkim dodatkiem kwasu octowego celem usunięcia małych ilości amoniaku pochodzących z częściowego rozkładu katalizatora.

Sposób według wynalazku umożliwia ekonomiczną produkcję czystego, bezbarwnego pirogalolu o następującej jakości:

|                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| Zawartość pirogalolu     | powyżej 99,5%               |
| Rozpuszczalność w wodzie | bezbarwny, klarowny         |
| Pozostałość po prażeniu  | 0,01–0,02%                  |
| Temperatura topnienia    | $131 - 133^{\circ}\text{C}$ |
| Zawartość chlorków       | 0,001%                      |
| Zawartość siarczanów     | 0,0005–0,002%               |
| Zawartość wolnych kwasów | 0–0,02%                     |
| pH wodnego roztworu      | 4,5–5,0                     |
| Zawartość azotu          | 0,002–0,01%                 |

Wydajność czystego produktu wynosi 80–90% w stosunku do użytego surowca. Rozpuszczalnik regeneruje się przez destylację z odcieku po pirogalolu, zaś pozostałość po regeneracji rozpuszczalnika zawierająca ftalany dwualkilowe i resztki pirogalolu zwraca się do następnej szarży. Jedynym produktem odpadowym jest prawie sucha pozostałość po destylacji surowego pirogalolu, zawierająca nietlotne, ciemno zabarwione zanieczyszczenia oraz małe ilości ftalanów alkilowych.

**Przykład I.** 100 g technicznego pirogalolu ogrzewa się do stopienia z dodatkiem mieszaniny 10 g ftalanu dwumetylowego i 20 g dwubutylowego, dodaje się 1 g wąskoporowatego żelu krzemionkowego, po czym włącza pompę próżniową i destyluje przez chłodnicę powietrzną do ogrzewanego do  $110 - 120^{\circ}\text{C}$  odbieralnika pod ciśnieniem 10 mm Hg w temperaturze  $170 - 190^{\circ}\text{C}$ . Jasno żółty destylat w ilości 120 g miesza się na gorąco z 120 g bezbarwnego, czystego czterochloroetanu, chłodzi do temperatury pokojowej, oddziela kryształy i przemywa je czterochloroetanem, po czym suszy przez 16 godz. w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się 85 g bezbarwnego pirogalolu o temperaturze topnienia  $132 - 133^{\circ}\text{C}$ . Z żółtego odcieku oddestylowuje się pod próżnią czterochloroetan, zaś pozostałość dołącza do następnej szarży względnie regeneruje z niej ftalany przez mycie wodą i destylację.

**Przykład II.** 50 g technicznego pirogalolu destyluje się z dodatkiem 75 g ftalanu dwuetylowego i 1 g żelu krzemionkowego wąskoporowatego pod ciśnieniem 5 mm Hg otrzymując 2 g przedgonu do temperatury  $158^{\circ}\text{C}$ , 110 g prawie bezbarwnego oleju o odcieniu seledynowym w przedziale  $158 - 172^{\circ}\text{C}$ , oraz 7 g czarnej pozostałości. Destylat ochładza się do temperatury pokojowej, a po wykrystalizowaniu pirogalolu miesza się z 100 g chlorku etylenu, oddziela kryształy, przemywa chlorkiem etylenu i suszy. Otrzymuje się 40 g bezbarwnego pirogalolu o temperaturze topnienia  $131 - 132^{\circ}\text{C}$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania pirogalolu wytworzonego na drodze dekarboksylacji kwasu galusowego przez destylację próżniową, z n a m i e n n y t y m, że pirogalol destyluje się z dodatkiem 5–150% wagowo, korzystnie 20–30% estrów dwualkilowych kwasu o-ftalowego i alkoholi alifatycznych o 1 do 4 atomach węgla pod ciśnieniem nie przekraczającym 25 mm słupa rtęci w temperaturze poniżej  $200^{\circ}\text{C}$ .

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako estry kwasu o-ftalowego korzystnie dodaje się do zanieczyszczonego pirogalolu ftalan dwumetylowy lub ftalan dwuetylowy lub ftalan dwubutyłowy lub mieszaninę tych ftalanów.