

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64096

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 30.VII.1966 (P 115.847)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XII.1971

Kl. 12 q, 14/03

MKP C 07

d. 27/60
e. 37/44

UKD

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie
Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wyodrębniania mieszaniny meta i para krezolu z mieszanin fenolowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania mieszaniny m- i p-krezolu z mieszanin fenolowych w szczególności pochodzenia koksowniczego wzbogaconych w m- i p-krezol metodami destylacyjnymi. Mieszaninę m- i p-krezolu stosuje się do wyodrębniania poszczególnych izomerów, do syntezy różnych pochodnych m- i p-krezolu, do sporządzania środków dezynfekcyjnych itp.

Znany jest sposób wyodrębniania mieszaniny m- i p-krezolu z mieszanin fenolowych, na przykład z frakcji fenolowej otrzymywanej ze smoły koksowniczej, polegający na destylacji frakcji fenolowej, następnej rektyfikacji otrzymanych frakcji, w wyniku czego otrzymuje się tak zwany dwukrezol zawierający oprócz m- i p-krezolu około 25% zanieczyszczeń w postaci fenolu, o-krezolu, ksylenoli i innych wyższych fenoli. Wyodrębnienie metodami destylacyjnymi czystej mieszaniny m- i p-krezolu nie jest możliwe ze względu na tworzenie się azeotropów z towarzyszącymi fenolami.

H. Brückner zajmujący się rozdziałem fenolowych frakcji smoły węglowej, w szczególności rozdziałem m-krezolu od p-krezolu rozważał możliwości wyodrębniania poszczególnych fenoli w postaci ich soli sodowych i w tym celu badał rozpuszczalności fenolanów sodowych w roztworach wodorotlenku sodowego o stężeniu 25%, 33% i 50% (Z. Angew. Chem. 41.1044. 1928 r.). Badania te obejmowały fenol, krezole, ksylenole i etylofenole. Według tabeli rozpuszczalności podanej przez H.

2

Brückner'a w 25% roztworze wodorotlenku sodowego wszystkie fenolany sodowe są dobrze rozpuszczalne za wyjątkiem 2,3-ksylenolu i 3,5-ksylenolu, natomiast w 50% roztworze wodorotlenku sodowego rozpuszcza się dobrze jedynie o-krezolan sodowy, zaś pozostałe izomery są bardzo trudno rozpuszczalne.

Większe różnice rozpuszczalności występują w roztworze 33% wodorotlenku sodowego, w którym dobrze rozpuszczają się sole sodowe fenolu, o-krezolu, 2,4-ksylenonu oraz wszystkich trzech etylofenoli, natomiast bardzo trudno m- i p-krezolu i pozostałych pięciu ksylenoli. W wyniku swych badań H. Brückner stwierdził, że możliwości rozdziału składników frakcji fenolowych smoły węglowej w postaci fenolanów sodowych są znikome, ograniczone do wyjątkowych, nielicznych przypadków, tym bardziej, że proces filtracji i mycia osadów w stężonych roztworach wodorotlenku sodowego jest niezwykle trudny i długotrwały.

Z podanej przez H. Brückner'a tabeli rozpuszczalności fenolanów sodowych wynika tylko teoretyczna możliwość oddzielania m- i p-krezolu od części towarzyszących zanieczyszczeń, a mianowicie od fenolu, o-krezolu, 2,4-ksylenolu oraz wszystkich trzech etylofenoli przez krystalizację soli sodowych z 33% roztworu wodorotlenku sodowego, jednak możliwość ta nie została faktycznie stwierdzona, ponieważ nie zdołał on oddzielić, a następnie zbadać składu powstałych kryształów. Dotych-

czas nie udało się wyodrębnić m- i p-krezolu z mieszanin fenolowych przez krystalizację ich soli sodowych z roztworu wodorotlenku sodowego i taki sposób nie jest znany.

Stwierdzono, że istnieją dwie przyczyny powodujące wytrącanie się krezolanów sodowych w postaci bardzo drobnych mikrokryształów co bardzo utrudnia oddzielenie tych kryształów od roztworu. Jedną z nich stanowi specyficzny charakter krystalizacji krezolanów sodowych ze stężonych roztworów wodorotlenku sodowego, a mianowicie krystalizacja ta wykazuje wszystkie cechy krzepnięcia: przebiega gwałtownie, w bardzo wąskim przedziale temperatury i z efektem egzotermicznym. Poszczególne, czyste krezolany sodowe mają określoną temperaturę krzepnięcia, która w roztworach wodorotlenku sodowego o stężeniu 35—45% jest stała, niezależna również od stężenia krezolu w przedziale od 1% do ponad 10% i wynosi 69°C dla czystego m-krezolanu sodowego oraz 60°C dla czystego p-krezolanu sodowego.

Drugą przyczyną wytrącania się mikrokryształów jest nadzwyczajna łatwość tworzenia się przesyconych roztworów krezolanów sodowych sporządzonych przez rozpuszczenie na gorąco krezoli w stężonym roztworze wodorotlenku sodowego. Roztwory takie przy obniżaniu temperatury z reguły ulegają przechłodzeniu, szczególnie w obecności innych fenoli, w wyniku czego samorzutna krystalizacja zaczyna się w roztworze przesyconym, a ponieważ ma charakter krzepnięcia więc przebiega gwałtownie co uniemożliwia wzrost mikrokryształów.

Sposobem według wynalazku wyodrębniania mieszaniny m- i p-krezolu z mieszanin fenolowych, wzbogaconych w te izomery metodami destylacyjnymi, polega na rozpuszczeniu mieszaniny fenolowej na gorąco w 6—14-krotnej wagowo ilości 30—35% NaOH. Otrzymany w ten sposób nasycony roztwór m- i p-krezolanów w ługu sodowym oziębia się i od chwili zapoczątkowania krystalizacji prowadzi się krystalizację izotermicznie utrzymując temperaturę w przedziale $\pm 3^\circ\text{C}$. Temperatura krystalizacji zależy przy tym od stopnia czystości roztworu poddawanego krystalizacji jak też od stężenia ługu.

Krystalizację prowadzi się przy sporadycznym lub ciągłym mieszanii aż do zakończenia egzotermicznej reakcji, po czym roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i oddziela wytworzone kryształy. Kryształy przemywa się 30—35%-owym roztworem wodorotlenku sodowego i oczyszcza przez rozpuszczenie na gorąco w 2—7 krotnej wagowo ilości 30—35%-owego roztworu wodorotlenku sodowego i ponowną izotermiczną krystalizację w oznaczonej uprzednio temperaturze krzepnięcia. Krystalizację powtarza się do czasu uzyskania produktu o temperaturze krystalizacji wynoszącej 54—52°C. Sposobem według wynalazku otrzymuje się duże kryształy dające się oddzielić od roztworu oraz od innych fenoli.

Otrzymane kryształy nie są mieszaniną m-krezolanu sodowego i p-krezolanu sodowego lecz związkiem addycyjnym tych krezolanów sodowych, bowiem różnią się od soli sodowych poszczególnych

izomerów zarówno postacią krystaliczną jak i temperaturą krzepnięcia w 40% roztworze wodorotlenku sodowego, która wynosi 54—52°C dla czystego adduktu. Addukt ten, dotychczas nieznany, nazwano dwukrezolanem sodowym. Dwukrezolan sodowy otrzymany przez krystalizację z roztworów wodorotlenku sodowego zawiera około 50% łącznie m-krezolanu sodowego i p-krezolanu sodowego w stosunku molowym 5:4, oraz około 50% roztworu wodorotlenku sodowego.

Stwierdzono także, że krystalizacja dwukrezolanu sodowego sposobem według wynalazku przebiega w sposób selektywny, dzięki czemu otrzymuje się związek czysty, praktycznie nie zawierający ani trudno rozpuszczalnych soli sodowych pięciu ksylenoli, ani innych fenolanów sodowych.

Z dwukrezolanu sodowego wydziela się w znany sposób mieszaninę m- i p-krezolu, względnie stosuje bezpośrednio do wyodrębniania poszczególnych izomerów.

Sposób według wynalazku umożliwia wyodrębnienie mieszaniny m- i p-krezolu w postaci soli sodowych, dzięki czemu jest prosty zarówno pod względem technologicznym jak i aparaturowym i może być stosowany w dowolnej skali. Czysty produkt zawierający łącznie 98% m- i p-krezolu otrzymuje się z wydajnością 65% w stosunku do analitycznie oznaczonej zawartości tych krezoli w surowcu. Ługi pokrystaliczne mogą być wykorzystane do ekstrakcji fenoli ze smoły węglowej. Dodatkową zaletę sposobu według wynalazku stanowi fakt, że mieszaninę m- i p-krezolu otrzymuje się w postaci dwukrezolanu sodowego, z którego można bezpośrednio wyodrębniać poszczególne izomery, p-krezol w postaci acetonu-p-krezolanu sodowego przez reakcję z acetonem, zaś m-krezol w postaci m-krezolanu sodowego.

Szczegółowo sposób wyodrębniania mieszaniny m- i p-krezolu według wynalazku przedstawiono w przykładzie.

Przykład. 14 kg dwukrezolu o temperaturze wrzenia 199—202°C, fioletowym zabarwieniu i zapachu wyższych węglowodorów oraz następującym składzie (oznaczonym metodą chromatografii gazowej):

m- i p-krezol	— 75,4%
fenol	— 2,8%
o-krezol	— 8,1%
2,6-ksylenol	— 4,6%
2,5- i 2,4-ksylenol	— 5,4%
inne fenole	— 3,7%

w tym m-krezolu około 39% a p-krezolu około 36%, miesza się z 170 kg 35%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego.

W wyniku egzotermicznej reakcji temperatura roztworu wzrasta do 42°C. Po ostygnięciu tego roztworu do oznaczonej uprzednio temperatury krzepnięcia, to jest do 40°C szczepi się go kryształami dwukrezolanu sodowego i krystalizuje przez 8 godzin w temperaturze 40—37°C przy sporadycznym mieszanii, następnie chłodzi do temperatury pokojowej, odwirowuje kryształy i przemywa je 33% roztworem wodorotlenku sodowego. Otrzymany addukt w ilości 18,2 kg o temperaturze krzepnięcia

52—50°C w 40% roztworze wodorotlenku sodowego rozpuszcza się ponownie w 41 kg 30%-owego roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 60°C, chłodzi do ponownie oznaczonej temperatury krzepnięcia, to jest do 45°C, szczepi i krystalizuje przez 6 godzin w temperaturze 45—42°C.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, odwirowaniu i przemyciu kryształów 30%-owym roztworem wodorotlenku sodowego otrzymuje się 16,8 kg adduktu o temperaturze krzepnięcia 53,5—51,5°C w 40%-owym roztworze wodorotlenku sodowego. Zawiera on 41% mieszaniny m- i p-krezolu o składzie 56% m-krezolu i 44% p-krezolu według oznaczeń metodami klasycznymi. Analiza wykonana przy pomocy chromatografu gazowego wykazała następujący skład:

zawartość m-krezolu i p-krezolu	— 97,9%
zawartość o-krezolu	— 0,7%
zawartość fenolu	— 0,6%
zawartość wyższych fenoli	— 0,9%

Ze związku addycyjnego m-krezolanu sodowego z p-krezolanem sodowym wydziela się mieszaninę m- i p-krezolu przez rozkład rozcieńczonym kwasem siarkowym, oddzielenie olejowej warstwy krezolowej i destylację, otrzymując czysty, bezbarwny dwukrezol o charakterystycznym zapachu czystych izomerów, temperaturze krzepnięcia około 0°C,

temperaturze wrzenia 201—203°C i składzie 56% m-krezolu oraz 44% p-krezolu.

Ługi pokrystaliczne zawierające oddzielone fenole w postaci soli sodowych zwraca się do ekstrakcji frakcji fenolowej ze smoły węglowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania mieszaniny meta i para krezolu z mieszanin fenolowych, w szczególności pochodzenia koksowniczego, wzbogaconych w te izomery na drodze destylacji, **znamienny tym**, że mieszaninę fenolową rozpuszcza się na gorąco w 6—14-krotnej wagowo ilości 30—35% roztworu wodorotlenku sodowego, po czym otrzymany nasycony roztwór m- i p-krezolanów w ługu sodowym oziębia się i od chwili zapoczątkowania krystalizacji prowadzi się krystalizację izotermicznie utrzymując temperaturę w przedziale $\pm 3^\circ\text{C}$, a wykrytalizowany produkt oddziela się i oczyszcza na drodze rekrytalizacji z roztworu ługu o wyżej podanym stężeniu od chwili uzyskania produktu o temperaturze krystalizacji 52—54°C, stanowiącego związek addycyjny m- i p-krezolanów sodowych, który następnie rozkłada się znanym sposobem na mieszaninę m- i p-krezolu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rekrytalizację prowadzi się po uprzednim rozpuszczeniu oczyszczanego produktu, na gorąco w 2—7-krotnej wagowo ilości ługu sodowego.