

C04e 37/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40191

Kl. 12 q, 14/03

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania fenoli z olejów zawierających fenole

Patent trwa od dnia 24 października 1955 r.

Pierwszeństwo: 5 stycznia 1955 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Otrzymywanie fenoli z zawierających fenole olejów różnego pochodzenia, np. z frakcji smoły węgla kamiennego, z olejów z wylęgnięcia węgla brunatnego i z produktów z bezpośredniego uwodorniania węgla, polega przeważnie na traktowaniu tych olejów ługami, zwłaszcza ługiem sodowym. Fenole przechodzą przy tym w odpowiednie sole metali alkalicznych rozpuszczalne w wodzie noszące nazwę fenolanów.

Wodny roztwór fenolanów nazywany ługiem fenolanowym daje się łatwo oddzielić od oleju odfenolowanego, np. przez odstawanie. Z oddzielonego ługu fenolanowego wydziela się z powrotem fenole przez zakwaszenie.

Zazwyczaj do zakwaszenia stosuje się gazowy dwutlenek węgla, który w odpowiedni sposób wprowadza się do ługu fenolanowego.

W tym przypadku powstaje jako faza wodna roztwór węglanów alkalicznych o mniejszej lub większej ich zawartości, który w sposób znany kaustyfikuje się wapnem palonym na ługi i zwraca do procesu odfenolowywania. Otrzymany przy zakwaszaniu ługów fenolanowych surowy

olej fenolowy zawiera zawsze większe lub mniejsze ilości oleju obojętnego, ponieważ ług fenolowany może rozpuścić znaczne ilości tego oleju. Takie surowe oleje fenolowe, zawierające olej obojętny, nie dają się bezpośrednio przerobić na czyste produkty, jak np. kwas karbolowy, krezol D A B IV, krezol D A B VI itd. i nie nadają się do wielu ważnych zastosowań w produkcji.

Dlatego też ługi fenolanowe przed ich zakwaszeniem podaje się specjalnemu procesowi oczyszczania, który polega na ekstrakcji za pomocą nisko wrzących rozpuszczalników, najkorzystniej jednak stosuje się tak zwane odparowanie do klarownej pozostałości (Klardampfung).

Usunięcie oleju obojętnego z ługu fenolanowego na tej drodze jest możliwe dlatego, że olej obojętny jest w ługach fenolanowych tylko fizycznie rozpuszczony. Fenole zaś przeciwnie są związane chemicznie w postaci fenolanów i w czasie procesu ekstrakcji lub odparowania do klarownej pozostałości, pozostają w ługu fenolanowym. Zawsze przy tych procesach obok oleju obojętnego przechodzą do ekstraktu lub

destylatu znaczne ilości fenolu, ponieważ ług fenolanowy ulega hydrolizie.

Te więc ilości fenolu są stracone dla produkcji. Regeneracja ługów węglanowych na przykład przez kaustyfikację jest czynnością uciążliwą i połączoną ze stratą materiałów.

Dlatego też wielokrotnie próbowano ominąć tę czynność.

Proponowano więc do odfenolowywania stosować roztwory węglanów zamiast ługów.

Według jednej z tych propozycji próbowano mieszać oleje poddawane odfenolowywaniu w wysokiej temperaturze z rozcieńczonymi roztworami węglanów alkalicznych, zwłaszcza z 5%—10%-owym roztworem węglanu sodowego.

Fenole powinny przy tym częściowo lub całkowicie rozpuścić się w roztworze ługu sodowego, który obok dwuwęglanu sodowego powstaje w trakcie procesu przez rozszczepienie pewnej części węglanu sodowego. Przez zastosowanie ekstrakcji w naczyniach zamkniętych dalszy rozkład dwuwęglanu sodowego na węglan i dwutlenek węgla został znacznie zmniejszony.

Oddzielenie ługu fenolanowego od odfenolowanego oleju przeprowadza się w temperaturze i pod ciśnieniem stosowanym w procesie ekstrakcji.

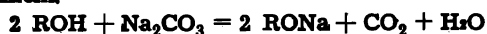
Po rozwarstwieniu się ług fenolanowy studzi się, co powoduje cofnięcie się hydrolitycznego rozpadu. A więc ze znajdującego się w roztworze dwuwęglanu sodowego i fenolanu sodowego powstaje z powrotem węglan sodowy i wolne fenole.

Te ostatnie wydzielają się z roztworu węglanu sodowego w postaci ciekłej warstwy i mogą być wyodrębnione jako surowy olej fenolowy.

Jak należało się spodziewać, okazało się, że otrzymany w ten sposób surowy olej fenolowy zawiera dużo oleju obojętnego i dlatego jest mało wartościowy.

Z tego powodu sposób ten (według patentu niemieckiego nr 417971) nie zyskał praktycznego znaczenia.

Następnie proponowano otrzymywać fenole z olejów przy użyciu roztworu sody pod ciśnieniem w ten sposób, że olej, zawierający fenole i roztwór sody podgrzewa się w autoklawie do temperatury 170° C i wydzielony zgodnie z równaniem.



dwutlenek węgla w czasie trwania reakcji na bieżąco wypuszcza się na zewnątrz za pomocą zaworu (zawór bezpieczeństwa), który jest umieszczony na końcu chłodnicy zwrotnej, połączonej z przestrzenią gazową autoklawu.

Chłodnica zwrotna ma za zadanie oddzielenie dwutlenku węgla od dających się skroplić oparów przed jego rozprężeniem.

Skropliny oparów nie opuszczają autoklawu lecz łączą się z ciekłą jego zawartością. Zawór bezpieczeństwa jest uregulowany w ten sposób, że utrzymuje w autoklawie dokładnie stałe ciśnienie 8 atm.

Według innej odmiany omawianej metody proces prowadzi się w sposób ciągły przeciwprądowo w kolumnie, która wypełniona jest pierścieniami Raschiga i którą ogrzewa się parą bezpośrednią do temperatury 170° za pomocą umieszczonej współśrodkowo rury.

Olej, zawierający fenol wtryskuje się u spodu kolumny, podczas gdy roztwór sody wpływa u górnego jej końca.

Wydzielony dwutlenek węgla ulatnia się stale z chłodnicy zwrotnej, umieszczonej na górnym końcu kolumny.

Powstałe w chłodnicy zwrotnej skropliny oparów spływają z powrotem do kolumny. Z dołu kolumny odciąga się mieszaninę odfenolowanego oleju i ługu fenolanowego, która łatwo rozdziela się przez odstawianie.

Kolumna pracuje pod ciśnieniem, które odpowiada prężności pary znajdującej się w niej cieczy i przeważnie wynosi około 8 atm.

Odciąganie produktów z kolumny odbywa się za pomocą starannie wyregulowanych zaworów. Również ten sposób w żadnym z jego wariantów nie znalazł zastosowania w praktyce z poniżej podanych przyczyn.

Przed wszystkim rozszczepienie roztworu sody jest niezupełne, a w związku z tym otrzymane ługi fenolanowe zawierały stosunkowo mało fenolu.

Z tego powodu odfenolowanie oleju jest niezupełne jeśli nie pracuje się z dużym nadmiarem sody. Prócz tego muszą być ogrzewane duże ilości cieczy, przy czym tylko mała ilość fenolu zamienia się na fenolan.

Dlatego też zapotrzebowanie pary jest bardzo duże, a sposób nieekonomiczny.

Jeśli ługi fenolanowe zawierają duże ilości oleju musi być on usunięty przez odparowanie do klarownej pozostałości. Do procesu odparowania od klarownej pozostałości musi być również użyta para, której ilość zależna jest od objętości ługu fenolanowego oraz ilości oleju obojętnego.

Ponieważ ługi fenolanowe, jak to już wspomniano, przy wyżej opisanym sposobie zawierają małe ilości fenolu zaś dużo oleju obojętnego przeto zapotrzebowanie pary w odniesieniu

do ilości fenolu jest szczególnie duże i podraża niezmiernie całkowity proces produkcji.

Stwierdzono obecnie, że można otrzymać w jednej tylko operacji stężone i wolne od oleju obojętnego ługi fenolanowe, przy jednoczesnym wyeliminowaniu wyżej wykazanych niedogodności, jeżeli oleje zawierające fenole obrabiać roztworem sody w sposób, niżej opisany w urzędzeniu przedstawionym schematycznie na rysunku.

Proces prowadzi się również w kolumnie ciśnieniowej, oznaczonej na rysunku cyfrą 1, która jednak nie posiada na głowicy chłodnicy zwrotnej.

Wydzielony dwutlenek węgla odprowadza się razem z oparami oleju i wody za pomocą przewodu 2 do kondensatora 3 oddzielonego od kolumny. Skroplone w kondensatorze 3 opary oddzielają się w odbieralniku 4 od dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla ulatnia się poprzez zawór bezpieczeństwa 5 połączony z przestrzenią gazową odbieralnika 4, podczas gdy kondensat składający się z odfenolowanego oleju i wody odciąga się za pomocą zaworu 6, umieszczonego na dolnej części odbieralnika 4. Odprowadzony dwutlenek węgla może być złapany i użyty do zakwaszania ługów fenolanowych, powstających w czasie procesu.

Kolumna ciśnieniowa 1 posiada dwie oddzielone od siebie i umieszczone jedna nad drugą warstwy wypełniaczy.

Roztwór sody doprowadza się za pomocą przewodu 7 do górnej warstwy wypełniaczy. Olej, zawierający fenol wtryskuje się za pomocą przewodu 8 na górną powierzchnię dolnej warstwy wypełniaczy.

U spodu kolumny wdmuchuje się parę bezpośrednią przez przewód 9. Przy tym rzeczą korzystną jest, aby ciecz, zbierającą się u spodu kolumny poniżej przewodu parowego 9 ogrzewać parą pośrednią za pomocą węzownicy 10. Ciecz odprowadza się nieprzerwanie za pomocą zaworu 11.

Za pomocą zaworów 5, 6 i 11 można w kolumnie nastawić dowolne stałe ciśnienie, np. 10 atmosfer. W przeciwieństwie do znanego podobnego sposobu odfenolowany olej nie zbiera się razem z ługami fenolanowymi na spodzie kolumny lecz wyłącznie w odbieralniku 4 i stąd odpuszcza się go na zewnątrz. Natomiast na spodzie kolumny zbiera się tylko ług fenolanowy, bogaty w fenol i całkowicie wolny od oleju obojętnego. Dlatego też stosowanie odparowania do klarownej pozostałości jest zbędne.

Zużycie pary w przeliczeniu na fenol zawarty

w ługach fenolanowych w porównaniu ze sposobami wyżej wymienionymi jest szczególnie niskie. Dlatego sposób według wynalazku jest bardzo ekonomiczny.

Stwierdzono poza tym, że sposób według wynalazku nadaje się nie tylko do odfenolowywania olejów ale również do usuwania oleju obojętnego z surowego oleju fenolowego, który otrzymuje się na przykład przy odfenolowywaniu wód fenolowych według sposobu tak zwanej ekstrakcji fenosolwanowej.

Te surowe oleje fenolowe, nazwane ekstraktami fenosolwanowymi, zawierają zawsze znaczne ilości oleju obojętnego; którego usunięcie z tych ekstraktów jest dotychczas szczególnie trudne.

Mianowicie okazało się, że olej obojętny znajdujący się w ekstraktach fenosolwanowych i składający się przeważnie ze związków niefenolowych, zawierających tlen, jak również ze związków niefenolowych zawierających azot, jest jeszcze trudniej oddzielić od fenoli niż węglowodory. Aby z takich ekstraktów fenosolwanowych usunąć olej obojętny, traktuje się je roztworem węglanów alkalicznych i parą o podwyższonej temperaturze. Otrzymane w ten sposób ługi fenolanowe przerabia się dalej w sposób wyżej podany.

W końcu stwierdzono, że stopień odfenolowania olejów zależy od zużytych ilości węglanów alkalicznych w stosunku do zawartych w tych olejach fenoli.

Jeżeli na przykład użyje się mniej węglanu alkalicznego aniżeli jest to potrzebne do praktycznie całkowitego odfenolowania oleju, to następuje częściowe tylko jego odfenolowanie. W częściowo odfenolowanym oleju pozostają wtedy fenole o wyższej temperaturze wrzenia, natomiast fenole o niższej temperaturze wrzenia znajdują się w ługu fenolanowym.

Sposób ten pozwala na selektywne otrzymywanie niżej wrzących fenoli, bardziej wartościowych od wyżej wrzących.

Ponieważ częściowo odfenolowany olej zawiera mało wartościowe wyżej wrzące fenole, nie wymaga on dodatkowego odfenolowania i może znaleźć bezpośrednie wielostronne zastosowanie.

Przykład I. Przez głowicę uwidocznioną na rysunku kolumny 1 wprowadza się 2000 części objętościowych 10%-owego roztworu sody. Jednocześnie wpuszcza się ponad dolną warstwę wypełniaczy 3000 części objętościowych frakcji oleju mineralnego, który został otrzymany w postaci tak zwanej brei z bezpośredniego wysokociśnieniowego uwodornienia węgla brunatnego. Ta frakcja oleju mineralnego wrze w gran-

cach 80°—205° i zawiera w 1 litrze 154,6 g fenolu.

Przez przewód 9 wpuszcza się parę o wysokim ciśnieniu. Zawory bezpieczeństwa są uregulowane w ten sposób, że ciśnienie w kolumnie wynosi 10 atm. Z odbieralnika destylatu odciąga się mieszaninę odfenolowanego oleju i wody kondensacyjnej, która łatwo ulega rozwarstwowaniu przez odstawanie. Warstwa olejów zawiera tylko 34,2 g fenolu w 1 litrze. Ze spodu kolumny odciąga się ługi fenolanowe, które zawierają 16% fenolu.

Przez zakwaszenie tych ługów można otrzymać fenol, który całkowicie wolny jest od oleju obojętnego.

Przykład II. W sposób podany w przykładzie I do kolumny wtryskuje się 1250 części objętościowych 10%-owego roztworu sody i 3500 części objętościowych frakcji oleju mineralnego, który otrzymany został przez frakcjonowaną destylację lekkiego oleju, pochodzącego z wytłewania środkowo-niemieckiego węgla brunatnego.

Ta frakcja oleju mineralnego wrze w granicach 150—250° i zawiera 18% objętościowych fenoli. Z odbieralnika destylatu otrzymuje się z jednej strony warstwę olejową z drugiej zaś warstwę wodną pochodzącą z kondensacji.

Warstwa olejowa zawiera jeszcze około 10% fenoli, przede wszystkim ksylolę i wyżej wrzące fenole, oraz małe ilości fenolu.

Powstałe ługi fenolanowe zawierają około 20% fenoli.

Przez zakwaszanie można otrzymać z nich surowy olej fenolowy, wolny od oleju obojętnego i wzbogacony pełnowartościowymi krezolami, a zwłaszcza fenolem. Powstające przy zakwaszaniu ługi węglanowe łączy się z warstwą wody kondensacyjnej z odbieralnika destylatu i zwraca do procesu zamiast świeżego roztworu sody.

Przykład III. Do górnej części kolumny wtryskuje się na 1 godzinę 2500 części objętościowych 10%-owego roztworu sody i jednocześnie do jej środkowej części 1000 części objętościowych surowego oleju fenolowego, zawierającego 16,5% oleju obojętnego i otrzymanego przez odfenolowanie wód fenolowych według tak zwanego sposobu fenosolwanowego. Dalej proces prowadzi się zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie I.

Z odbieralnika odpuszcza się górną warstwę olejową i dolną — wodną.

Warstwa olejowa, którą otrzymuje się w ilości 216 części objętościowych na 1 godzinę zawiera około 75% oleju obojętnego, 6,8% wody i 18,2%

fenoli. Na warstwę olejową kondensatu przypada więc mniej niż 4% fenolu, zawartego w surowym oleju fenolowym, wtrysniętym do kolumny.

Ług fenolanowy spuszczone z dołu kolumny zawierał około 24% fenolu. Po zakwaszeniu go wydzielony fenol wolny był od oleju obojętnego. Powstający ług węglanowy po zmieszaniu z kondensatem wodnym z odbieralnika zwracano do procesu. Zamiast roztworu sody można stosować wodne roztwory innych metali alkalicznych, na przykład 10%-owy roztwór węglanu potasowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fenoli z olejów zawierających te fenole, przez traktowanie olejów wodnych roztworem węglanów alkalicznych, najkorzystniej roztworem sody pod ciśnieniem i w temperaturze powyżej 100° przy odpuszczaniu wydzielonego dwutlenku węgla, przy czym powstają ługi fenolanowe, które rozkłada się przez zakwaszenie, znamienny tym, że proces prowadzi się w kolumnie, pracującej pod ciśnieniem i zaopatrzonej w dwie, leżące jedna nad drugą warstwy wypełniaczy, przy czym na górną warstwę wypełniacza doprowadza się roztwór węglanów alkalicznych zaś na dolną warstwę olej poddawany odfenolowaniu, podczas gdy pod spód dolnej warstwy wypełniaczy wdmuchuje się parę bezpośrednią, a powstałą mieszaninę pary i gazu odprowadza u góry kolumny bez stosowania chłodnicy zwrotnej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wydzielony w procesie dwutlenek węgla stosuje się do zakwaszania ługów fenolanowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że roztwór węglanów alkalicznych powstający w procesie zakwaszania ługów fenolanowych dwutlenkiem węgla zwraca się do obiegu kołowego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że zawierający fenol kondensat, powstały na skutek schłodzenia par zawierających dwutlenek węgla zwraca się częściowo lub całkowicie do procesu.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się roztwór węglanu alkalicznego w różnych stosunkach ilościowych, przy czym osiąga się niepełne lecz za to selektywne odfenolowanie frakcji oleju mineralnego.

VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht“

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

