

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 14/01

Zgłoszono: 22. XII. 1966 (P 118 098)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c, 37/40

Opublikowano: 30. IV. 1971

UKD

Twórca wynalazku: Józef Szewczyk

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Hajduki” Przedsiębior-
stwo Państwowe, Chorzów—Batory (Polska)**Sposób otrzymywania fenolu, alkilofenoli i paku fenolowego
z pozostałości po destylacji fenoli**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fenolu, alkilofenoli i paku fenolowego z pozostałości po destylacji fenoli z olejów smołowych. Fenole zawarte w olejach smołowych ekstrahuje się za pomocą ługu sodowego, a uzyskane fenolany po uprzednim oczyszczeniu rozkłada się za pomocą gazowego dwutlenku węgla.

Otrzymuje się w ten sposób surową mieszaninę fenolu i jego homologów, zanieczyszczoną pewną ilością nierozłożonych fenolanów (3—5%) oraz węglanu sodowego. Celem rozłożenia fenolanów mieszaninę tę zazwyczaj traktuje się kwasem siarkowym do reakcji kwaśnej, nadmiar wolnego kwasu neutralizuje się roztworem węglanu sodu lub fenolanami, a następnie poddaje się ją destylacji.

Z rozfrakcjonowania tego rodzaju wieloskładnikowej mieszaniny fenoli otrzymuje się fenol, krezole, ksylenole i pozostałości destylacyjne. Zazwyczaj proces rektyfikacji odwodnionych surowych fenoli prowadzi się w ten sposób, że wpierw poddaje się je destylacji odpędowej, podczas której otrzymuje się lotne fenole i główną część pozostałości destylacyjnych. Dalsze ilości pozostałości wypadają podczas rozfrakcjonowania lotnych fenoli przede wszystkim przy rozdzieleniu krezoli i ksylenoli. W pozostałościach z destylacji odpędowej zawartość soli mineralnych, głównie w postaci siarczanu sodowego, wynosi do 15%, natomiast w pozostałościach po destylacji ksylenoli zawartość soli wynosi około 3%.

2

Powyższe pozostałości destylacyjne, pomimo że zawierają znaczne ilości związków typu fenoli, zazwyczaj powyżej 40%, stanowią uciążliwy odpad produkcyjny ze względu na ich mazistą konsystencję, wysoką zawartość soli mineralnych i paku fenolowego. Szczególnie trudne jest uzyskanie pozostałości w stanie płynnym umożliwiającym ich transport.

W znanych sposobach dalszego przerobu pozostałości rozdziela się je na lotne fenole i pak fenolowy w aparatach odpędowych o działaniu ciągłym, pracujących pod niskim ciśnieniem z nieustanną cyrkulacją paku.

Podczas destylacji tego rodzaju pozostałości, ze względu na obecność w nich soli mineralnych, zachodzą procesy wtórne, w wyniku czego następuje kokosowanie paku fenolowego w aparatach wyparnych, zaś odzysk fenoli zawartych w pozostałościach w miarę czasu trwania destylacji maleje.

Otrzymany w ten sposób pak fenolowy, ze względu na znaczną zawartość popiołu nadaje się jedynie w stanie stałym do użycia — jako wypełniacz w produkcji płytek podłogowych, gumy, mas formierskich lub do produkcji brykietów. Inny znany sposób wydobycia fenoli zawartych w pozostałościach, przez kokosowanie tych ostatnich, również nie daje zadowalających rezultatów, gdyż oprócz lotnych fenoli, otrzymuje się jako produkt odpadkowy, niskowartościowy koks o wysokiej zawartości popiołu.

Jeśli scharakteryzowanej poprzednio surowej

mieszaniny fenolu i jego homologów nie traktuje się kwasem siarkowym przed destylacją, to otrzymana w wyniku przerobu tej mieszaniny pozostałość podestylacyjna zawiera znaczne ilości alkaliu rzędu 20%.

W literaturze patentowej opisano sposób przerobu pozostałości destylacyjnych zawierających alkalia, polegający na wymieszaniu pozostałości z równą objętością wody, powolnym dodaniu stężonego kwasu siarkowego do uzyskania odczynu kwaśnego (pH od 4,5 do 6) i następnie na oddzieleniu utworzonej w wyniku powyższych operacji warstwy wodnej od zawierającej 10—15% wody, płynnej pozostałości, którą poddaje się następnie odwodnieniu i destylacji otrzymując fenole oraz tak zwany pak o temperaturze mięknięcia 70°C (opis patentowy NRF nr 931654).

Powyższy sposób nie posiada jednakże znaczenia praktycznego, gdyż usunięcie alkali z surowej mieszaniny fenoli przed jej destylacją okazało się niezbędnym zabiegiem z tego powodu, że w środowisku alkalicznym w podwyższonej temperaturze zachodzą procesy polimeryzacji i polikondensacji fenoli prowadzące do tworzenia się dodatkowych nadmiernych ilości paku fenolowego.

Zastosowanie zaś tego rodzaju sposobu postępowania do pozostałości podestylacyjnych otrzymywanych według powszechnie stosowanej technologii, w której alkalia neutralizuje się przed destylacją, również nie ma znaczenia przemysłowego, ponieważ w celu spowodowania rozdziału warstwy wodnej od warstwy upłynnionej pozostałości i wyekstrahowania tym samym zawartych w nich substancji mineralnych, wymagane jest dodanie do tej pozostałości stężonego kwasu siarkowego, co nie znajduje uzasadnienia innymi czynnikami a powoduje konieczność przerobu zakwaszonej pozostałości oraz dodatkowej neutralizacji ścieków wodnych przed ich odfenolowaniem.

Prowadząc badania nad charakterystyką i utylizacją pozostałości podestylacyjnych, otrzymanych w procesie polegającym na neutralizacji alkali przed destylacją, stwierdzono nieoczekiwanie, że podczas mieszania tych pozostałości z coraz większą ilością wody, przy pewnej określonej ilości wody następuje rozdzielenie się warstw. Dzięki temu, stosując nadmiar wody powyżej tej granicznej ilości wynoszącej około 40% objętościowych w stosunku do masy surowca (poniżej 40% woda jest pochłaniana przez pozostałość powodując jej upłynnienie), można z upłynnionej warstwy organicznej wyekstrahować zawarte w niej sole nieorganiczne.

Stwierdzono, że przy zawartości soli mineralnych około 15% optymalny stosunek dodawanej wody do pozostałości wynosi 2:1. Okazało się również, że pak fenolowy uzyskiwany po oddestylowaniu fenoli z parą wodną z oczyszczonej w powyższy sposób pozostałości, zachowuje płynność w końcowej temperaturze odpędu wynoszącej około 260—285°C i może być poddany preparacji z wysokowrzącymi olejami smołowymi lub plastyfikatorami. Wykorzystując powyższą właściwość paku fenolowego można uzyskać przez dodatek wymienionych wyżej olejów gotowe płynne wyroby, oparte na zastosowaniu paku fenolowego jako środka wiążącego, lub zachow-

wując pak w stanie płynnym — poddać go dalszemu przerobowi.

W sposobie według wynalazku, maziste pozostałości po destylacji odpędowej fenoli zawierające znaczne ilości soli (do 15 % wagowych) miesza się z wodą w stosunku objętościowym wody do pozostałości 2:1. Po wymieszaniu mieszaninę poddaje się odstawianiu, uzyskując w górnej warstwie zafenolowaną i zasoloną wodę a w dolnej warstwie upłynnione pozostałości. Po oddzieleniu upłynnionych pozostałości od wody poddaje się je destylacji w obecności pary wodnej. Destylację prowadzi się do momentu, kiedy temperatura cieczy w aparacie odpędowym podniesie się do 260—285°C.

Wydestylowane z pozostałości fenole, po oddzieleniu od wody, poddaje się łącznemu przerobowi z surowymi fenolami lub odpowiednimi frakcjami fenolowymi. Otrzymany po destylacji pak fenolowy, jeszcze podgrzany do temperatury 260—285°C, poddaje się preparacji z wysokowrzącymi olejami smołowymi, takimi jak olej impregnacyjny i olej opałowy ze smoły generatorowej, lub plastyfikatorami, takimi jak ftalan dwuoktylu lub fosforan trójkreszylu, stosując dwie części wagowe oleju lub plastyfikatora na jedną część wagową paku fenolowego.

W przypadku pozostałości po destylacji ksylenoli, zawierających niewielkie ilości soli — do 3% wagowych — można pominąć ekstrakcję soli nadmiarem wody i wprowadzić jedynie około 40% objętościowych wody, aby uzyskać upłynnione pozostałości, które poddaje się destylacji w obecności pary wodnej do osiągnięcia temperatury 260—285°C, po czym pozostały w aparacie odpędowym pak fenolowy miesza się na gorąco z olejami smołowymi lub zmiekczaczącami, w stosunku: 2 części wagowe oleju lub plastyfikatora na jedną część paku. Oddestylowane fenole, po oddzieleniu od wody, rektyfikuje się w znany sposób.

Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia znaczne zwiększenie uzysku fenoli oraz dodatkowe uzyskanie alkilofenoli wrzących powyżej 230°C z pozostałości, dzięki usunięciu soli mineralnych, powodujących niekorzystne procesy wtórne podczas destylacji. W opisany sposób można wydzielić do 93 % fenoli zawartych w surowcu.

Ponadto sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie niskopopiołowego paku fenolowego i jego dalszą utylizację w kierunku otrzymywania bardziej wartościowych płynnych wyrobów, zamiast stosowania go jako wypełniacza, co wymaga dodatkowo mechanicznej obróbki i transportu zestalonego niskowartościowego paku fenolowego, otrzymanego według dotychczasowych sposobów.

Przez zastosowanie powyższego sposobu uzyskuje się znaczne ułatwienie i uproszczenie uciążliwych dotychczas metod przerobu mazistych pozostałości po destylacji fenoli.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej możliwości otrzymania fenolu, alkilofenoli i paku fenolowego sposobem według wynalazku.

Przykład I. 1000 l mazistych pozostałości destylacyjnych z kolumny odpędowej, o ciężarze właściwym 1,035 g/cm³, zawierających 47% wagowych

fenoli, głównie fenolu, krezoli i ksilenoli, 41% wagowych paku fenolowego oraz 12% wagowych soli mineralnych, traktuje się przy stałym mieszaniu, wodą w ilości 2000 l. Po kilkuminutowym odstaniu odbiera się z dolnej części agitatora warstwę fenolową, a następnie wodę zafenolowaną. Upłynnioną pozostałość zawierającą do 10% wody poddaje się destylacji odpędowej z parą wodną, odbierając destylat do momentu, kiedy temperatura cieczy w aparacie odpędowym osiągnie 260°C.

Z destylatu stanowiącego mieszaninę fenoli i wody oddziela się przez odstawanie zafenolowaną wodę, uzyskując 450 kg fenoli wrzących w zakresie 196–233°C i zawierających 10% wody oraz — w przeliczeniu na bezwodne fenole — 16% fenolu, 11% ortokrezolu, 34% meta- i parakrezoli, 8% 2,4- i 2,5-dwumetylofenoli, 18% 3,5- i 2,3-dwumetylofenoli, 7% 3,4-dwumetylofenolu oraz 6% wyżej wrzących alkilofenoli. Otrzymane fenole poddaje się rektyfikacji w znany sposób. Pozostały w aparacie odpędowym, w ilości 500 kg, płynny pak fenolowy miesza się na gorąco z 1000 kg oleju opałowego ze słomy generatorowej, po czym otrzymaną mieszaninę kieruje się do oddziału preparacji smół.

Przykład II. 1000 l mazistych pozostałości destylacyjnych z kolumny ksilenolowej, o ciężarze właściwym 1,030 g/cm³, zawierających 75% wagowych fenoli, głównie ksilenoli i wyżej wrzących alkilofenoli, 22,5% wagowych paku fenolowego oraz 2,5% wagowych soli mineralnych, miesza się z 400 l wody i otrzymaną w ten sposób jednorodną, upłynnioną pozostałość poddaje się destylacji z parą wodną, odbierając destylat do osiągnięcia w aparacie odpędowym temperatury 285°C. Z destylatu oddziela się wodę zafenolowaną, otrzymując 780 kg

fenoli wrzących w zakresie 221–260°C i zawierających 7% wody oraz — w przeliczeniu na bezwodne fenole 4% fenolu, 2% ortokrezolu, 8% meta-para-krezoli, 3% 2,4 i 2,5-dwumetylofenoli, 36% 3,5- i 2,3-dwumetylofenoli, 20% 3,4-dwumetylofenolu oraz 27% wyżej wrzących alkilofenoli.

Otrzymane fenole rektyfikuje się w znany sposób odbierając dodatkowo alkilofenole wrzące powyżej 230°C. Po oddestylowaniu fenoli w aparacie odpędowym pozostaje 270 kg płynnego w temperaturze 260–285°C paku fenolowego, który bezpośrednio po zakończeniu destylacji poddaje się preparacji z 540 kg ftalanu dwuoktylu, a otrzymaną mieszaninę kieruje się do oddziału preparacji smół.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania fenolu, alkilofenoli i paku fenolowego z pozostałości po destylacji fenoli, w których alkalia zneutralizowano kwasem siarkowym **znamienny tym**, że maziste pozostałości destylacyjne zawierające do 15% wagowych soli mineralnych traktuje się wodą w ilości 2 części objętościowe wody na 1 część objętościową pozostałości, a po rozwarstwieniu i usunięciu fazy wodnej destyluje z parą wodną, lub maziste pozostałości zawierające do 3% wagowych soli mineralnych traktuje się 0,4 częściami objętościowymi wody i bezpośrednio poddaje destylacji z parą wodną, przy czym destylację prowadzi się do momentu, kiedy temperatura cieczy w aparacie odpędowym podniesie się do 260–285°C, a pak stanowiący pozostałość poddestylacyjną miesza się na gorąco z wysokowrzącymi olejami smołowymi albo zmiekczaciami.