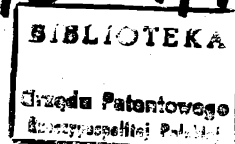


Warszawa, dnia 30 czerwca 1953 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35342

Kl. 12 q, 14/03

Ceskoslovenské chemické závody, národní podnik
(Praga, Czechosłowacja)

Sposób otrzymywania fenoli

Udzielono patentu z mocą od dnia 5 września 1950 r.

Pierwszeństwo: 15 września 1949 r. (Czechosłowacja)

Fenol wydzielany ze smół otrzymywanych przy suchej destylacji węgla kamiennego w wysokich temperaturach, np. ze smół koksowniczych lub gazowniczych, pochodzi, jeśli brać ściśle, nie tylko bezpośrednio ze smoły węgla kamiennego lecz z trzech różnych źródeł. Pochodzi on z samej smoły węgla kamiennego, z benzenu surowego lub z produktu wstępnego wytwarzanego przez wypłukiwanie gazu koksowniczego lub świetlnego olejem płuczkowym i następującą po tym destylację tegoż oleju i wreszcie z wód amoniakalnych, z których ze względów zdrowotnych należy usunąć fenol przed spuszczeniem ich do ścieków.

Fenole, pochodzące z tych trzech różnych źródeł, są w istocie swej identyczne i pod względem jakości równoważeniowe. Wszystkie te fenole przerabia się więc razem i dają one bez względu na to, czy są obrabiane pojedynczo, czy razem w mieszaninie, produkty równoważeniowe. Najdonioślejsza właściwość tych fenoli, które

dziś większość konsumentów przypisuje największą wartość, polega między innymi na tym, aby wykazywały one rozpuszczalność klarowną w rozcieńczonym ługu sodowym.

Również fenole ze smoły, otrzymywanej przy wytłewaniu węgla brunatnego, są zawarte nie tylko w samej smole, lecz i w pozostałych produktach wytłewania węgla brunatnego. Przy smole, otrzymywanej przez wytłewanie węgla brunatnego w stosunku do smoły z węgla kamiennego, sprawa komplikuje się o tyle, że z wytłewaniem węgla brunatnego jest połączone uwodornianie smoły.

W produktach wytłewania węgla brunatnego fenol jest zawarty w smole właściwej, w gazie, ewentualnie w benzynie użytej do płukania tego gazu i wreszcie w wodzie otrzymywanej przy wytłewaniu. Do produktów tych należałoby ewentualnie doliczyć środkową frakcję uwodornionej smoły węgla brunatnego zawierającą fenole

i wreszcie wody tak zwane uwodornione, tworzące się przy uwodornianiu smoły.

Fenole są wytwarzane tylko w poszczególnych przypadkach specjalnych przez bezpośrednią przeróbkę węgla brunatnego, w większości jednak przypadków wydzieła się je dopiero ze środków frakcji produktów uwodornienia smoły, przy czym oczyszcza się je w pewnym stopniu już podczas uwodorniania i wskutek tego stanowią one bezpośrednie materiały wyjściowe; smół węgla brunatnego nie bierze się więc pod uwagę.

Do bezpośrednich materiałów wyjściowych otrzymywanych przy wylewaniu węgla brunatnego, które tu wchodzi w grę, należą przede wszystkim fenole otrzymywane z benzyny, wytwarzanej przez wylewanie węgla, i fenole z wód uwodornionych, które otrzymuje się jednocześnie przy tym sposobie. Z tych wód uwodornienia przed spuszczeniem ich do ścieków wyługowuje się fenole za pomocą benzyny z węgla brunatnego.

Benzynę z węgla brunatnego i benzynę, służącą do ekstrakcji fenoli z wód uwodornionych, łączy się ze sobą i fenole otrzymuje się przez ekstrakcję ługiem sodowym, podobnie jak przy smołę z węgla kamiennego. Natomiast fenole z wód otrzymywanych przy wylewaniu wydzieła się za pomocą benzenu, fosforanu, trójkretylu, przegrzanej pary wodnej lub octanu butylowego.

Wspomniany ostatnio sposób jest najważniejszy, gdyż umożliwia jednoczesne otrzymywanie fenoli dwuwartościowych towarzyszących stale jednowartościowym fenolom węgla brunatnego, np. pirokatechiny i jej homologów. Z mieszaniny fenoli fenole jednowartościowe dają się łatwo oddzielić przez destylację frakcyjną, ponieważ temperatury wrzenia obu rodzajów fenoli różnią się znacznie.

Miedzy fenolami surowymi pochodzącymi z obu różnych źródeł, mianowicie z benzyny z węgla brunatnego i wód wylewania, istnieje jednak pewna różnica.

Fenole występujące w produkcie surowym, bez względu na to czy pochodzą z benzyny, czy z wód wylewania, nie rozpuszczają się w roztworach wodorotlenków potasowcowych przezroczyste, lecz tworzą roztwory mętne.

Podczas gdy fenole, otrzymywane z wód wylewania przez wielokrotne rozpuszczanie w ługu sodowym, klarowanie za pomocą pary wodnej i osadzanie dwutlenkiem węgla (według sposobów stosowanych do smoły z węgla kamiennego) dają się otrzymywać w postaci dających roztwory przezroczyste, to fenole, otrzymy-

wane z produktu wylewania węgla brunatnego ekstrahowane za pomocą benzyny z węgla brunatnego nadspodziewanie nie dają roztworów przezroczystych. Wszelkie wysiłki w celu oczyszczenia tych jednowartościowych fenoli przez wielokrotne rozpuszczanie w ługu sodowym i klarowanie otrzymanych tak fenolanów zawiodą. Fenole te w postaci fenolanów rozpuszczają się mętnie nawet wówczas, gdy pracę prowadzi się tym sposobem nadzwyczaj starannie i nie poddają się w sposób niezrozumiały zresztą tej wypróbowanej metodzie. Im intensywniej i staranniej przeprowadza się to klarowanie stosując jednocześnie bezpośrednią lub pośrednią parę wodną, to jest bardziej zagęszczając roztwór fenolanów lub podwyższając temperaturę klarowania za pomocą pary, tym mętniejsze roztwory dają fenole.

To niespodziewane zjawisko można wytłumaczyć obecnością w roztworze fenolanu pewnych substancji bezpostaciowych. Substancje te przechodzą do roztworu z benzyny surowej i przy wzrastającym stężeniu roztworów poddawanych klarowaniu łączą się jeszcze mocniej.

Próbowano wobec tego zmienić charakter bezpostaciowy tych zanieczyszczeń tak, aby zachowywały się one jak oleje obojętne, które można usunąć w sposób najprostszymi przez klarowanie ługu parą wodną, tak jak usuwa się ługi fenolanowe ze smoły węgla kamiennego.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć, skoro ługi podlegające klarowaniu poddać umiarkowanemu utlenianiu za pomocą powietrza. Fenole rozpuszczone w ługu pozostają przy tym niezmienione, natomiast bezpostaciowe substancje zanieczyszczające ulegają przemianom na oleje obojętne, które nie wykazują względem ługu szczególnego powinowactwa.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowe roztwory fenolanów, otrzymywane przez wyługowywanie benzyny wylewanej z węgla brunatnego, traktuje się przede wszystkim gorącą parą wodną, aby je uwolnić od olejów ulatniających się łatwo z parą wodną. Ilość tych olejów wynosi 1% i więcej. Wystarczy tu użycie pary wodnej o niskim ciśnieniu, przy czym tę parę wodną przepuszcza się w sposób przerywany lub ciągły, w przeciwnym kierunku do ługu dopły, aż skropliny wykażą brak spostrzegalnych ilości olejów. W roztworze fenolanów nie zachodzą przy tym żadne zmiany tak pod względem stężenia, jak i składu, gdyż przy tym zabiegu usuwa się z ługu tylko znacznie większą część lotnych zanieczyszczeń olejowych. Następnie ług fenolanowy ogrzewa się do temperatury 105°C i przepuszcza przez niego dokładnie rozproszony

powietrze gorące dopóty, aż z ługu oddestyluje około 15% wody i stężenie jego podwyższy się o tyle, iż początkowa gęstość roztworu z 1,14—1,15 w temperaturze 20° C wzrośnie w przybliżeniu do 1,22. Przy tym umiarkowanym utlenianiu zużywa się około 75 m³ powietrza na 1 m³ ługu, przy czym ilość powietrza zależy od dokładności rozproszenia powietrza w cieczy.

Podczas utleniania ługu fenolanowego powietrzem odpędza się z tego ługu około 0,1%, a co najwyżej 1,25% lotnych olejów obojętnych. Oleje te tworzą się jako produkt utleniania zanieczyszczeń bezpostaciowych, które przed utlenieniem z takim uporem pozostawały w ługu i nie dały usunąć się za pomocą znanych środków.

Ług poddany utlenianiu jest przezroczysty i wydzielone zeń fenole rozpuszczają się w rozcieńczonym ługu sodowym dając roztwory całkowicie przezroczyste. Ług fenolanowy po utlenieniu doprowadza się przez dodanie około 15% wody destylowanej do jego pierwotnego stężenia, to jest stężenia, jakie wykazywał ług przed utlenianiem. Następnie ług fenolanowy traktuje się, jak zwykle, a mianowicie dwutlenkiem węgla, przy czym fenolany rozpadają się na wolne fenole i węglan sodu. Otrzymywane w ten spo-

sób fenole przerabia się na produkty końcowe w sposób zwykle stosowany do obróbki smoł z węgla kamiennego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania fenoli rozpuszczalnych przezroczysto w rozcieńczonych roztworach wodorotlenków potasowców i otrzymywanych z roztworów fenolanowych wytwarzanych z surowych smoł i produktów wylewania, znamieny tym, że przez roztwór fenolanowy o gęstości 1,14—1,15 w temperaturze 20° C przepuszcza się najpierw parę wodną, aż do odpędzania łatwo lotnych olejów obojętnych, a następnie w temperaturze powyżej 100° C przepuszcza gorące, dokładnie rozproszone powietrze dopóty, aż z roztworu tego oddestyluje co najmniej 15% wody, przy czym gęstość roztworu wzrasta w przybliżeniu do 1,22 w temperaturze 20° C, po czym roztwór fenolanowy po rozcieńczeniu go do pierwotnego stężenia przerabia dalej znanymi metodami.

Československé chemické závody,
národní podnik
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych