



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41201

Kl. 12 q, 14/01

VEB Leuna - Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania oczyszczonych fenoli

Patent trwa od dnia 25 września 1956 r.

Materiałem wyjściowym do otrzymywania czystych fenoli jest surowy olej fenolowy.

Powstaje on w czasie przerobu olejów smołowych z węgla kamiennego lub brunatnego jak również przy odfenolowywaniu wód ściekowych z koksowni, wytłewni i urządzeń do uwodorniania i stanowi skomplikowaną mieszaninę fenolu (kwasu karbolowego), krezoli, ksylenoli, wyższych homologów fenolu oraz małych ilości zanieczyszczeń częściowo organicznych, częściowo nieorganicznych.

Dotychczas w różny sposób usiłowano oddzielić od surowego oleju fenolowego, zwłaszcza zanieczyszczenia organiczne. Dużą część surowych olejów fenolowych oczyszczano na przykład wstępnie wytwarzając z nich ługi fenolanowe, które odparowywano do klarownej cieczy i następnie karbonizowano.

Proponowano również mieszać surowe oleje fenolowe z nielotnymi kwasami mineralnymi i destylaty otrzymane przez destylację tej mie-

szaniny po dodaniu małych ilości stężonych lub odpowiedniej ilości rozcieńczonych ługów alkalicznych, poddawać ponownej destylacji.

Dalej otrzymywano oczyszczone fenole przez traktowanie ubogich w wodę, uprzednio predestylowanych lub przefracjonowanych fenoli, działającymi kondensującymi halogenkami nieorganicznymi albo też organicznymi substancjami, jak ketony, aldehydy itd. i następną destylację po zalkalizowaniu.

Przy wszystkich tych sposobach, przy dodatku alkaliów nawet w małych ilościach daje się zaobserwować ich szkodliwe działanie, ponieważ na skutek oddestylowania większej części fenolu gromadzą się one w pozostałości destylacyjnej, której lepkość wybitnie wzrasta, osiadają w postaci inkrustującej soli na wewnętrznej powierzchni naczyń destylacyjnych i na aparatach grzejnych, jak węzownice grzejne lub podgrzewacze, co silnie zmniejsza przewodnictwo cieplne i powoduje przegrzewanie, a przez to nawet skokowanie.

Redestylacja destylatów z surowych olejów fenolowych, po dodaniu substancji alkalicznych, na skutek tej wady nie zyskała praktycznego znaczenia. Dlatego rozwój przerobu surowych olejów fenolowych ponownie skierował się na skuteczną wstępną obróbkę tego oleju.

Tak więc nie rafinowano już więcej surowych olejów fenolowych przez destylację razem ze stężonymi kwasami mineralnymi, lecz przez mieszanie ich z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi i oddzielenie powstałego roztworu siarczanu sodowego, uwalniano je od obecnych jeszcze alkaliów, które jak przypuszczano, działają szkodliwie ze względu na swe właściwości kondensujące, przy czym ulegały usunięciu również pewne organiczne związki, między innymi zasady pirydynowe.

Surowe oleje fenolowe obrobione w ten sposób destyluje się wstępnie i z otrzymanego destylatu można otrzymać za pomocą frakcjonowanej destylacji czysty fenol, ortokrezol, mieszaninę meta- i parakrezoli, jak również mieszaninę ksilenoli.

Ten sposób przerobu oleju fenolowego ma tę wadę, że przez wymienioną wstępną obróbkę surowych olejów fenolowych, to znaczy ogólnej mieszaniny kwasu karbolowego, krezoli i ksilenoli, występują dodatkowe straty. Powstają one przez to, że w roztworze siarczanu sodowego rozpuszczają się poszczególne fenole, odpowiednio do ich rozpuszczalności, a najwięcej cenny kwas karbolowy, jako najłatwiej rozpuszczalny fenol.

Próbowano już uniknąć tej wady w ten sposób, że wstępną obróbkę oleju fenolowego, przeprowadzano dopiero po wstępnej destylacji, przy czym jednak tę wstępną destylację dzielono na dwa stopnie. W pierwszym stopniu przede wszystkim zwrócono uwagę na odpędzenie pod próżnią fenolu i części krezoli, przy czym temperatura masy nie powinna przekraczać 120—160°C, najkorzystniej 130—150°C, a w drugim stadium oddestylowuje się resztę krezoli i ksilenole.

Pozostałość podestylacyjna po pierwszym stopniu destylacji, a więc produkt wyjściowy do drugiego stopnia destylacji, poddaje się jednak uprzednio traktowaniu rozcieńczonym kwasem mineralnym. Na skutek tej zmiany od razu zostały wybitnie zmniejszone ogólne straty fenolu, ponieważ obrabia się mniejszą ilość mieszaniny fenolowej, po wtóre unika się praktycznie całkowicie strat cennego kwasu karbolowego, po-

nieważ zostaje on już uprzednio oddestylowany. Również przy tym sposobie pracy można otrzymać przez następne frakcjonowanie destylatów czysty fenol, orto-krezol, meta- i para-krezole, jak również mieszaninę ksilenoli.

Stwierdzono niespodziewanie, że ten sposób pracy można wydatnie poprawić, jeśli pozostałość podestylacyjną z pierwszego stopnia wstępnej destylacji, po potraktowaniu jej rozcieńczonym kwasem mineralnym ponownie zadać określoną ilością ługu alkalicznego, na przykład ługu sodowego i wtedy poddać ją drugiemu stopniowi wstępnej destylacji.

Efekt tej prostej operacji pozornie sprzecznej z uprzednią obróbką, polega na tym, że przez dodatek określonej ilości ługu sodowego do zadanej rozcieńczonym kwasem mineralnym pozostałości podestylacyjnej z pierwszego stopnia wstępnej destylacji, pozostałe w niej jeszcze lotne zanieczyszczenia o charakterze kwaśnym przeprowadza się w sole sodowe i przez to nie mogą one przedostać się do destylatów drugiego stopnia wstępnej destylacji.

Otrzymuje się więc destylat, który nie jest już więcej zanieczyszczony przez kwaśne związki i jednocześnie nie dopuszcza się do silnie korodującego działania tych kwaśnych substancji na całą aparaturę destylacyjną, co stanowi dalszą wybitną zaletę tego nowego sposobu. Dzięki temu przedłuża się znacznie trwałość urządzeń destylacyjnych zarówno do surowych olejów fenolowych, jak też do destylatów fenolowych i wyraźnie podnosi się ich przepustowość.

Dla skuteczności tego nowego sposobu ważne jest, aby dodatek ługu sodowego do zakwaszonej pozostałości podestylacyjnej z pierwszego stopnia wstępnej destylacji był tak odmierzony, aby wynosił 2,5—5-krotną ilość ługu, potrzebną do zobojętnienia kwaśnych zanieczyszczeń. Dodatek ten może być w postaci rozcieńczonego lub stężonego ługu, a także w postaci stałego wodorotlenku sodowego.

Przykład. 1 kg pozostałości podestylacyjnej pochodzącej z wstępnej destylacji surowego oleju fenolowego, potraktowanej rozcieńczonym kwasem siarkowym i przemysłową wodą, która to pozostałość zawiera w kilogramie jeszcze 8,6 g kwaśnych substancji (w przeliczeniu na kwas octowy), miesza się z 25 g wodorotlenku sodowego w postaci 50% ługu sodowego, co stanowi 4,37-krotną ilość w stosunku do ilości potrzebnej do zobojętnienia substancji kwaśnych i mieszaninę tę poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem absolutnym 100 mm Hg.

Otrzymuje się 175 g wodnego przedgonu, wolnego od kwasów i 410 g destylatu fenoli, który zawiera w 1 kg już tylko 0,66 g kwaśnych substancji (w przeliczeniu na kwas octowy), podczas gdy główna ilość substancji kwaśnych pozostaje w postaci soli metalu alkalicznego w powstającej pozostałości podestylacyjnej.

Destylat zanieczyszczony jest przeto tylko jeszcze 0,66 kwaśnych substancji, co stanowi 3% ilości znajdującej się początkowo w produkcie wyjściowym, podczas gdy reszta znajduje się w powstającej pozostałości podestylacyjnej.

Bez tej obróbki destylat fenolowy byłby zanieczyszczony 75% substancji kwaśnych, a wodny przedgon 2%-ami, podczas gdy tylko 23% zostałoby w pozostałości podestylacyjnej.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania oczyszczonych fenoli z produktów destylacji oleju fenolowego, które otrzymuje się z pozostałości podestylacyjnej po wstępnej destylacji przez następną obróbkę rozcieńczonym kwasem mineralnym, znamieny tym, że zadaje się ją około 2,5—5-krotną ilością ługu sodowego w stosunku do ilości potrzebnej do zobojętnienia znajdujących się w niej kwaśnych zanieczyszczeń i następnie poddaje destylacji próżniowej.

V E B L e u n a - W e r k e
„ W a l t e r U l b r i c h t ”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych