

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 548

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12q, 14/03

Zgłoszono: 28.V.1968 (P 127 233)

Pierwszeństwo: 29.V.1967 Francja

MKP C07c 37/22

Opublikowano: 21.I.1974

Właściciel patentu: Rhône – Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Sposób oczyszczania fenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania fenolu wytwarzanego przez rozkład wodoronadtlenku izopropylbenzenu w obecności katalizatorów kwasowych.

Jest rzeczą znaną, że w procesie wytwarzania fenolu z wodoronadtlenku izopropylbenzenu powstają różne zanieczyszczenia, spośród których najbardziej lotne oddziela się przez frakcjonowaną destylację. Otrzymany w ten sposób fenol odznacza się wprawdzie dostateczną czystością, aby mógł być stosowany do niektórych celów, jednakże zawiera on jeszcze różne zanieczyszczenia uniemożliwiające jego użycie do produkcji niektórych pochodnych.

I tak przez sulfonowanie kwasem siarkowym zanieczyszczenia te, dalej zwane "zanieczyszczeniami chromogennymi" powodują powstawanie niepożądanego zabarwienia produktów sulfonowania. W przypadku pochodnych kwasu fenolosulfonowego, stosowanych jako środki pomocnicze w garbarstwie, obecność tych substancji jest szczególnie niepożądana, ze względu na jakość otrzymywanych produktów.

Występowanie zabarwienia w wyniku sulfonowania tłumaczy się, przynajmniej częściowo, obecnością w fenolu jednego lub kilku związków z grupy benzofuranów, które reagują z wytworzeniem związków o silnym zabarwieniu. Związki benzofuranowe można wprawdzie wyeliminować w stosunkowo łatwy sposób za pomocą pary wodnej, jednakże zastosowanie wyłącznie tego zabiegu nie zapobiega pojawianiu się zabarwienia w wyniku sulfonowania. Stwierdzono, iż obecność związków benzofuranowych w fenolu jest wynikiem procesu kondensacji tego ostatniego z różnymi zanieczyszczeniami obecnymi w produkcie technicznym, a zwłaszcza z hydroksyketonami, takimi jak acetol (hydroksyaceton)

2

i acetoina (metyloacetylokarbinol). Te dwa związki warunkują powstawanie 2-metylobenzofuranu i 2,3-dwumetylobenzofuranu.

5 Spośród innych produktów kondensacji za zanieczyszczenia chromogenne uważa się pochodne hydroksyacetonu, acetoiny i tlenku mezytylu. Duże znaczenie ma więc zagadnienie oczyszczenia fenolu od związków wywodzących się z hydroksyacetonu, które są przyczyną powstawania owych niepożądanych produktów kondensacji. Usunięcie tych związków drogą destylacji jest jednak trudne.

10 W celu wyeliminowania substancji będących przyczyną powstawania zanieczyszczeń chromogennych proponowano stosowanie wielu sposobów. Jeden z częściej stosowanych polega na kondensowaniu tych substancji z fenolem w obecności katalizatorów i usunięciu produktów tej reakcji, stanowiących zanieczyszczenia chromogenne, a zwłaszcza benzofuranów, przez destylację ekstrakcyjną z parą wodną.

15 We francuskim opisie patentowym nr 1 231 070 zaleca się ogrzewanie fenolu do temperatury 100–400°C w obecności katalizatorów, takich jak aktywny tlenek glinowy, aktywny krzemian glinowy, syntetyczne wymiennicze jonowe (kwasowe lub zasadowe) oraz silne kwasy mineralne lub organiczne.

20 W brytyjskim opisie patentowym nr 883 746 opisano sposób oczyszczania fenolu, polegający na ogrzewaniu fenolu do temperatury 50–125°C w obecności zasady użytej w takiej ilości, aby wartość pH środowiska była nie niższa niż 6. Zalecano stosowanie jako zasad wodorotlenków lub węglanów alkalicznych, amin i niektórych związków o budowie heterocyklicznej. Poprawienie czystości fenolu wymaga jednak

w tej metodzie tak długiego czasu reakcji, że nie może mieć ona znaczenia przemysłowego.

W opisie patentowym NRF 1 016 271 opisano proces oczyszczania fenolu polegający na traktowaniu fenolu tlenem lub gazem zawierającym tlen w temperaturze 50–90°C. Proces ten jest stosowany do usuwania zanieczyszczeń siarkowych fenolu otrzymywanego na drodze stapiania kwasu benzenosulfonowego z alkaliem, podczas gdy sposób według wynalazku dotyczy oczyszczania zanieczyszczeń zupełnie innego rodzaju.

Sposób oczyszczania fenolu według niniejszego wynalazku polega na jego traktowaniu tlenem albo mieszaniną gazów zawierającą tlen (na przykład powietrzem), w podwyższonej temperaturze i przy pH środowiska wynoszącym co najmniej 7, a następnie poddaniu go destylacji. Otrzymywany produkt poddawany sulfonowaniu wykazuje słaby stopień zabarwienia.

Fenol poddawany oczyszczaniu sposobem według niniejszego wynalazku może być surowym produktem otrzymywanym bezpośrednio z rozkładu wodoronadtlenku izopropylbenzenu. Korzystniej jest jednak stosować fenol destylowany, uwolniony od znacznej części ubocznych produktów o niskiej temperaturze wrzenia, takich jak aceton, izopropylbenzen, α -metylostyren oraz od produktów o wysokiej temperaturze wrzenia, takich jak acetofenon i fenylodwumetylokarbinol.

Temperatura procesu powinna wynosić 40–250°C, korzystnie 70–180°C.

Proces prowadzi się zazwyczaj pod ciśnieniem atmosferycznym, jednakże można go prowadzić także pod ciśnieniem podwyższonym. Ilość i szybkość przepływu stosowanego gazu nie jest w tym przypadku parametrem znaczącym i może zmieniać się w szerokich granicach.

Czas reakcji zależy od temperatury i stężenia zanieczyszczeń zawartych w wyjściowym surowcu, może więc zmieniać się w szerokich granicach. Jednakże przedłużenie go ponad 5 godzin nie jest uzasadnione. W większości przypadków czas reakcji wynoszący 1–3 godzin jest wystarczający.

Aby doprowadzić pH fenolu do wartości nie niższej niż 7 dodaje się odpowiednią ilość zasady nieorganicznej lub organicznej, np. wodorotlenku sodowego, potasowego, litowego, barowego albo wapniowego, węglanów alkalicznych, amoniaku, amin alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych, hydroksyalkilamin, takich jak etanoloamina lub zasad o budowie heterocyklicznej. Ilość stosowanej zasady może być tak duża, że pH środowiska przekroczy wartość 9; nie jest to jednak konieczne. Zazwyczaj, aby uzyskać odpowiednio wysoki stopień oczyszczenia, wystarcza pH = 7–9. Według wynalazku zasady o których mowa, mogą być stosowane w postaci bezwodnej lub wodnych roztworów. Stosować można także mieszaniny zasad organicznych i nieorganicznych.

Fenol oczyszczany sposobem według wynalazku oddestylowuje się z mieszaniny po procesie utlenienia za pomocą konwencjonalnych metod.

Przed i po utlenieniu poddaje się fenol badaniu na zabarwienie powstające w wyniku sulfonowania, co pozwala ocenić zmianę zabarwienia w wyniku zachodzącej reakcji, w porównaniu z roztworami jodu o rosnących stężeniach, stanowiącymi skalę odniesienia. Badanie to przeprowadza się w sposób następujący: do próbki o średnicy 1,5 cm wprowadza się 1 g fenolu ogrzanego do 50°C, a następnie 10 ml kwasu siarkowego o gęstości 1,83, wolnego od NO₂ i NO₃. Całość miesza się dokładnie i utrzymuje w temperaturze

50°C w ciągu 10 min., po czym porównuje się zabarwienie próbki ze skalą odniesienia sporządzoną z roztworów jodu. Zazwyczaj przyjmuje się, że zabarwienie mniej intensywne niż 1/15.000 n roztworu jodu (to jest roztworu zawierającego w litrze 1/15.000 gramoatomu) jest całkowicie zadawalające. Do niektórych zastosowań wymagania odnośnie zabarwienia są surowsze; musi ono odpowiadać roztworowi jodu wynoszącemu 1/20.000 n–1/30.000 n.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie dobrze do zastosowania w procesie ciągłym.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady opisujące sposoby jego praktycznego wykorzystania. Przykłady te nie wyczerpują jednak wszystkich możliwości zastosowania wynalazku.

Przykład I. Stosowany aparat, wykonany ze szkła, ma kształt walca o długości 600 mm i średnicy wewnętrznej 35 mm, którego dolną część przechodzi w stożek zamknięty szklaną płytką porowatą (wielkość porów 40–90 μ). U dołu reaktora znajduje się króciec, przez który doprowadza się powietrze. Część cylindryczna reaktora zaopatrzona jest w płaszcz, przez który przepływa ciecz grzewcza. Reaktor zaopatrzony jest ponadto w chłodnicę.

Do opisanego aparatu załadowuje się, przy niewielkim przepływie powietrza, 387 g fenolu otrzymanego przez rozkład wodoronadtlenku izopropylbenzenu, poddanego uprzednio destylacji w celu usunięcia niskowrzących zanieczyszczeń oraz odsмоławaniu, w celu pozabawienia go zanieczyszczeń wysokowrzących. Badanie na zabarwienie wykazuje, że surowiec ten odpowiada zabarwieniu 1/1000 n roztworu jodu, a jego skład jest następujący: 93% fenolu, 5,5% wody, 0,2% acetofenonu, 0,1% dwumetylofenylkarbinolu, 0,35% metylostyrenu, 0,08% zanieczyszczeń wysokowrzących oraz ślady hydroksyacetonu, tlenku mezytylu i 2-metylobenzofuranu.

Po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury 90° za pomocą glikolu przepływającego przez płaszcz aparatu, ustala się przepływ powietrza na poziomie 5 l/godz. w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury i wprowadza 12 ml 10% wodnego roztworu węglanu sodowego. pH środowiska reakcji wynosi wówczas 7,8. Proces prowadzi się w tych warunkach w ciągu 2 godzin. Mieszanina reakcyjna, początkowo bezbarwna, zmienia zabarwienie poprzez jasnożółte, pomarańczowe, brunatne, do czarnego. Mieszaninę poreakcyjną przerabia się w sposób następujący:

Do kolby szklanej o pojemności 1 l, zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 4 cm zawierającą wypełnienie ze stali nierdzewnej, wlewa się 200 ml wody destylowanej i ogrzewa do wrzenia. Kiedy para wodna zaczyna dochodzić do szczytu kolumny, rozpoczyna się wprowadzanie mieszaniny poreakcyjnej w ilości 375 g. Miejsce zasilania znajduje się 20 cm poniżej szczytu kolumny, a szybkość zasilania wynosi 250 g/godz. Z kolumny odbiera się pierwszą frakcję wodną, zawierającą 6,5% fenolu oraz część zanieczyszczeń. Po wprowadzeniu pozostałej ilości mieszaniny poreakcyjnej destylacji kontynuuje się aż do chwili kiedy temperatura w kolbie osiągnie wartość 140°C. W ten sposób uzyskuje się drugą frakcję wodną w ilości 239 g zawierającą 15,4 g fenolu.

Zawartość kolby schładza się do temperatury 100°C i destyluje jej zawartość pod ciśnieniem 60 mm Hg. Otrzymuje się w ten sposób trzecią frakcję oraz 144 g pozostałości, którą poddaje się destylacji przy użyciu kolumnki laboratoryjnej (typu Vigreux) o długości 30 cm, zaopatrzonej w kolbę szklaną o pojemności 250 ml, uzyskując czwartą

5

frakcję i 20 g pozostałości. Wydajność procesu pod względem otrzymywania oczyszczonego i odwodnionego fenolu wynosi 79%. Pozostała ilość fenolu może być zawrócona do obiegu. Wyniki badań na zabarwienie po sulfonowaniu przeprowadzone dla każdej z tych frakcji, przedstawia poniższe zestawienie:

Frakcja	Zawartość fenolu (g)	Stopień zabarwienia, wyrażony w gramorównoważnikach J/l
1	61	1/15.000
2	85	1/25.000
3	25	1/25.000
4	124	1/15.000

Przykład II. Do aparatu opisanego w przykładzie I wprowadza się 450 g przedestylowanego i odsмоłowanego surowca zawierającego 88% czystego fenolu, wykazującego stopień zabarwienia po sulfonowaniu odpowiadający 1/1000 n roztworowi jodu. Postępując jak w przykładzie I dodaje się 9 g 20% wodnego roztworu amoniaku, w wyniku czego pH środowiska osiąga wartość 8,2. Szybkość przepływu powietrza wynosi 5 l/godz. a temperatura procesu 90°C. Warunki te utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się 831 g mieszaniny poreakcyjnej, którą traktuje się parą wodną i destyluje jak w przykładzie I. W wyniku destylacji z parą

6

wodną otrzymuje się 322 g frakcji wodnej zawierającej 41 g fenolu i z destylacji pięciu frakcji fenolu. Pozostałość w kolbie wynosi 5 g, zatrzymana zaś w kolumnie 58 g. Wydajność procesu pod względem otrzymywania oczyszczonego i odwodnionego fenolu o stopniu zabarwienia 1/15.000–1/25.000 wynosi 69%. Wyniki badań na zabarwienie po sulfonowaniu, przeprowadzone dla pięciu frakcji fenolowych, przedstawia poniższe zestawienie:

Frakcja	Zawartość fenolu (g)	Stopień zabarwienia wyrażony w gramorównoważnikach J/l
1	44	1/1.000
2	106	1/20.000
3	109	1/25.000
4	142	1/25.000
5	220	1/15.000

Przykład III–IX. Stosując fenol o stopniu zabarwienia po sulfonowaniu odpowiadającym 1/1000 n roztworowi jodu prowadzi się proces oczyszczania w sposób opisany w przykładzie I, zmieniając jednakże niektóre jego parametry, jak to ilustruje poniższa tabela. Produkty przerabia się następnie jak w przykładzie I, poddając poszczególne frakcje badaniom na zabarwienie po sulfonowaniu. W tabeli podano dla każdego doświadczenia średnią wartość stopnia zabarwienia oraz wartość tego wskaźnika dla najlepszej frakcji.

Przykład	Warunki procesu						Stopień zabarwienia wyrażony w gramorównoważnikach J/l	
	Zasada Wzór	Ilość (w % w stosunku do fenolu)	pH	°C temp.	Czas reakcji, godzin	Przepływ powietrza l/godz.	Średni	Najlepszej frakcji
IV	NaOH	0,25	7,6	90	4	130	1/20.000	1/25.000
V	NaOH	0,25	7,6	90	2	130	1/20.000	1/25.000
VI	NaOH	0,5	8,7	110	2	7	1/23.000	1/25.000
VII	Na ₂ CO ₃	0,4	7,8	90	1/2	5	1/27.000	1/30.000
VIII	KOH	0,4	7,8	90	1/2	5	1/19.000	1/20.000
IX	HO.CH ₂ . .CH ₂ .NH ₂	0,4	7,2	90	2	5	1/28.000	1/30.000

Przykład X. Doświadczenia porównawcze przeprowadzone przy użyciu fenolu o stopniu zabarwienia po sulfonowaniu odpowiadającym 1/800 n roztworowi jodu.

Doświadczenie	Warunki procesu						Gaz	Stopień zabarwienia wyrażony w gramorównoważnikach J/l	
	Zasada Wzór	Ilość %	pH	Temp. w °C	Czas reakcji godzinny	Nazwa		Średni	Najlepszej frakcji
A	—	0	4,5	90	2	powietrze	5	1/1100	1/1800
B	Na ₂ CO ₃	0,4	7,8	90	2	—	0	1/1800	1/2000
C	Na ₂ CO ₃	0,4	7,8	90	2	azot	5	1/900	1/1000
D	Na ₂ CO ₃	0,4	7,8	90	2	powietrze	5	1/26000	1/28000

Z przytoczonych danych wynika, że w celu otrzymania fenolu wysokiej jakości niezbędne jest stosowanie zarówno tlenu jak i substancji alkalicznej.

Przykład XI. Proces prowadzi się w autoklawie cylindrycznym o pojemności 3 litrów, ze stali nierdzewnej, wytrzymujący ciśnienie wewnętrzne 160 barów, zaopatrzonym w mieszadło obracające się z prędkością 400 obr/minutę, termometr, manometr, otwór do załadowywania i urządzenie do wprowadzania powietrza pod ciśnieniem. Autoklaw jest ogrzewany gazem. W autoklawie umieszcza się 1000 g przedestylowanego i odsmołowanego fenolu, wykazującego stopień zabarwienia po sulfonowaniu odpowiadający 1/1000 n roztworowi jodu. Do fenolu dodaje się 20 g 20% wodnego roztworu amoniaku, przez co osiąga się wartość pH = 8,2. Autoklaw zamyka się, wprawia w ruch mieszadło i ogrzewa do temperatury 95°C, po czym wprowadza powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia 8 barów. Ciśnienie i temperaturę utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Następnie autoklaw chłodzi się do temperatury 50°C, zatrzymuje mie-

szadło, obniża ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego i usuwa produkty reakcji zabarwione na czarno. Mieszaninę poza reakcyjną traktuje się parą wodną i destyluje jak w przykładzie I. Otrzymuje się 850 g fenolu, wykazującego stopień zabarwienia po sulfonowaniu 1/20.000 gramorównoważników J/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania fenolu otrzymywanego z procesu rozkładu wodoronadtlenku izopropylobenzenu, znamieny tym, że fenol traktuje się tlenem lub gazem zawierającym tlen, w temperaturze 40–250°C, korzystnie 70–180°C, i przy pH środowiska wynoszącym conajmniej 7, a następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się destylacji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pH środowiska ustala się przy pomocy węglanu alkalicznego, amoniaku lub aminy.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamieny tym, że proces prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.