

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41110

Kl. 12 q, 14/02

Centralne Laboratorium Chemiczne *)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania fenolu i rezorcyny oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

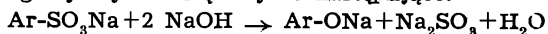
Patent trwa od dnia 7 marca 1957 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fenolu i rezorcyny na drodze suchego spiekania oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Podstawianie grupy sulfonowej w sulfokwasach aromatycznych przez grupę wodorotlenową drogą stapiania z wodorotlenkami metali alkalicznych stosowane już jest od roku 1864 w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej. Od owego czasu po dziś dzień proponowane są najrozmaitsze sposoby przeprowadzania tej reakcji w poszukiwaniu efektów najbardziej korzystnych pod względem ekonomicznym i operatywnym. Trudności napotykane przy prowadzeniu tej reakcji zależą od natury związków wyjściowych oraz od liczby grup sulfonowych, jednakże nawet w przypadku najprostszym i przy jednej tylko grupie sulfonowej nie zdołano dotychczas ustalić w skali technicznej warunków optymalnych, które możnaby uważać za

standartowe, dające się z równym powodzeniem przenosić na wszystkie inne przypadki.

Reakcję powyższą w sposób najbardziej ogólny wyraża się zwykle następująco:



W przypadku najprostszym, więc np. w przypadku wytwarzania fenolu, proces technologiczny obejmuje dwa etapy:

- 1) przygotowanie kwasu benzenosulfonowego oraz jego soli sodowej i
- 2) stapianie tej soli z wodorotlenkiem sodowym.

Schemat reakcji dotyczy jedynie etapu drugiego: etap pierwszy jest problemem zupełnie niezależnym, osobnym i dostarcza tylko półproduktu potrzebnego do wyrobu fenolu.

Zrozumiałe jest, że wynik reakcji, a więc jakość i wydajność końcowego produktu w znacznym stopniu zależy od jakości branych do procesu półproduktów, a więc w omawianym przypadku od benzenosulfonianu sodowego lub od benzeno — m — dwusulfonianu sodowego.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Dr Mieczysław Dominikiewicz.

Trudności techniczne połączone z wyrobem na skalę fabryczną kwasu benzenosulfonowego i kwasu benzeno — m — dwusulfonowego oraz ich soli sodowych różnymi metodami są dostatecznie znane, lecz wciąż jeszcze zaprzatają uwagę technologów ze względów ekonomicznych. Możliwe, że z problemem tym zdołano by się uporać wcześniej, gdyby potraktowano go jako zagadnienie osobne i nie usiłowano związać go bezpośrednio ze stapianiem alkalicznym zmodyfikowanym na sposób mokry, o którym jeszcze będzie wzmianka później. Faktycznie rezygnuje się tu z soli suchej i dostatecznie czystej, od której zależy powodzenie produkcji. Potwierdzają to doświadczenia laboratoryjne, które przecież pozwalają wytwarzać dość czysty benzenosulfonian sodowy, z którego metodą zwykłego stapiania alkalicznego zawsze udaje się uzyskać dobrą wydajność fenolu.

Praktycznie w technice stapianie alkaliczne sulfokwasów zawsze odbiegało od tego, co wyraża równanie chemiczne.

Równanie reakcji nie uzasadnia konieczności stosowania nadmiaru alkali, jeżeli operuje się solą sulfokwasu dostatecznie czystą. Nie zaleca ono również wprowadzania do środowiska reagującego wody, bowiem nie bierze ona udziału w przemianie. Wodę w ilości 10% lub więcej wprowadzano w celu obniżenia temperatury topnienia alkali, rozrzedzenia masy i ułatwienia jej mieszania. Odparowuje ona stopniowo, a wydzielająca się ze stopu para ułatwia mieszanie, czemu sprzyja częściowo wyzwalanie się pary wodnej w reakcji podczas stopniowego zasypywania sproszkowanej soli sulfokwasu. To czysto mechaniczne działanie wody korzystne jest jeszcze i dlatego, że uchodząca para ruguje powietrze spod pokrywy kotła i chroni masę od utleniania. Do rozrzedzenia stopu zachęcała również trudność spuszczenia z kotła zbyt gęstej gorącej masy, skłonnej do zapłonu w zetknięciu z powietrzem.

Stwierdzono, biorąc pod uwagę wszystkie szczegóły i okoliczności prowadzenia klasycznego stapiania alkalicznego oraz połączone z nim trudności operatywne, koszty instalacyjne i energetyczne, że lepsze wyniki można osiągnąć zastępując metodę stapiania metodą spiekania suchego.

Stwierdzono, że warunkiem niezbędnym do możliwie dokładnego przereagowania mieszaniny benzenosulfonianu sodowego i wodorotlenku sodowego w postaci stałej w ustalonej tem-

peraturze, jest zupełna jednorodność tej mieszaniny oraz należyty stopień jej rozdrobnienia.

W tym celu zgodnie z wynalazkiem wysuszony, technicznie czysty, sulfonian sodowy miele się w młynie kulowym ze stechiometryczną ilością ziarnistego wodorotlenku sodowego, o znanej zawartości NaOH . Stosowanie sody kaustycznej w blokach jest niewskazane, gdyż podczas rozbijania go, kawałki szybko wilgotnieją, co wpływa ujemnie na późniejszy proces mielenia. Mielenie składników najlepiej dokonywać w dwóch zabiegach, najpierw zemleć NaOH z równą ilością soli sulfokwasu i dopiero potem dodać resztę soli i przemleć ponownie. Tak przygotowaną mieszaninę, mającą postać subtelnego proszku całkowicie jednorodnego, poddaje się spiekaniu.

Mieszaninę wysypuje się do żelaznego cylindra (uwidocznionego na załączonym rysunku, a którego opis podany jest poniżej).

W celu zabezpieczenia przed wysypywaniem się mieszanki przez otwory blachy perforowanej cylindra w czasie jej zasypywania, należy otwory blachy zakryć przez nałożenie na zewnętrzną powierzchnię cylindra płaszcza w postaci cienkiej sprężynującej blachy o odpowiednich zamknięciach. Należy również zakryć otwory wewnętrznej rury cylindra przez włożenie do wnętrza również sprężynującej blachy. Blachy te po zasypaniu cylindra mieszanką, przed umieszczeniem go w cylindrze zewnętrznym, należy usunąć.

Cylinder zewnętrzny zamyka się żelazną pokrywą niehermetycznie, aby wytwarzająca się podczas reakcji woda mogła w postaci pary swobodnie uciec z cylindra.

Następnie cylinder po zważeniu umieszcza się w piecu gazowym lub innym, ogrzewa początkowo do temperatury 150°C , a po upływie około 1 godziny stopniowo podnosi temperaturę w ciągu 2 godzin do 300°C . Po upływie $1\frac{1}{2}$ godziny stopniowo podwyższa się temperaturę do 325°C i w tej temperaturze ogrzewa się cylinder w ciągu 2 godzin. Koniec reakcji łatwo ustalić po ponownym zważeniu cylindra i obliczeniu ubytku wody (co najmniej 7%), ewentualny większy ubytek wody może pochodzić tylko z wody higroskopijnej, zawartej uprzednio w półproduktach.

Zwykła pokrywa cylindra w zupełności zabezpiecza jego zawartość przed dostępem powietrza i utlenianiem. Po zakończeniu procesu spiekania cylinder pozostawia się do ostygnięcia, najlepiej do następnego dnia.

Gorącego cylindra nie należy otwierać, ponieważ rozgrzana masa w obecności powietrza skłonna jest do samozapalenia. Wystygnięta spieczona masa jest porowata i ziarnista, barwy jasnoróżowej.

Masa ta bardzo łatwo rozpada się na miazgę w gorącej wodzie. W nadmiarze wody rozpuszcza się ona całkowicie tworząc jasnobrązowy roztwór fenolanu sodowego i siarczynu sodowego. Po zakwaszeniu kwasem solnym lub siarkowym wydziela się bezwodnik siarkowy i fenol który wypływa na powierzchnię. Przerabia się go dalej jednym ze stosowanych sposobów.

Proces wytwarzania rezorcyny przez suche spiekanie mieszaniny benzeno — m — dwusulfonianu sodowego z wodorotlenkiem sodowym przebiega analogicznie do produkcji fenolu; z tą jedynie różnicą, że temperatura spiekania wynosi 295°C.

Do prowadzenia procesu spiekania, używa się cylindrów, których wielkość zależy od wielkości produkcji i nie przekracza rozmiarów dogodnych do ręcznej i mechanicznej manipulacji. Najpraktyczniejsze są cylindry o pojemności około 300 litrów.

Urządzenie do spiekania składa się z dwóch cylindrów, umieszczonych jeden w drugim.

Cylinder zewnętrzny 1 sporządzony jest z blachy żelaznej grubości około 1,5 mm i zamykany jest pokrywą niehermetyczną 3 również z blachy żelaznej. Na dnie cylindra 1 umieszczone są trzy wsporniki 4, na których spoczywa wewnętrzny cylinder 2 sporządzony z perforowanej blachy żelaznej. Cylinder wewnętrzny 2 posiada wymiary mniejsze niż cylinder zewnętrzny 1. W cylindrze wewnętrznym 2 umieszczona jest koncentrycznie rura 5 sporządzona również z blachy perforowanej. Zastosowanie blachy perforowanej w cylindrze wewnętrznym ma na celu równomierne przenikanie ciepła do wnętrza

maszyny oraz umożliwienie łatwego wydzielania się pary wodnej, powstającej w czasie reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fenolu i rezorcyny na drodze suchego spiekania, znamienne tym, że bezwodny benzenosulfonian sodowy lub benzeno — m — dwusulfonian sodowy wraz ze stechiometryczną ilością ziarnistego wodorotlenku sodowego mieści się w młynie kulowym, a otrzymaną jednorodną mieszaninę w postaci subtelnej proszku wysypuje się do specjalnych cylindrów z perforowaną blachy żelaznej i ogrzewa w komorze grzewczej do temperatury 325°C lub 285°C aż do całkowitego wydzielania się wody, powstającej w czasie reakcji, po czym ostudzone cylindry z powstałą w nich porowatą masą zawieszają się w wannie z wrzącą wodą, w której rozpuszcza się fenolan sodowy lub sól sodową rezorcyny, a z otrzymanego roztworu przez zakwaszenie wydziela się fenol lub rezorcynę.
2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że stanowi go cylinder z dnem z blachy żelaznej zaopatrzony w niehermetyczną pokrywę wewnątrz którego na wspornikach umieszczony jest cylinder z blachy żelaznej perforowanej, w którym koncentrycznie umocowana jest rura z blachy perforowanej, przechodząca przez całą jego wysokość.

Centralne Laboratorium
Chemiczne

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

