

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30058

Kl. 12 q, 14/03

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft, Berlin-Schöneberg

MKP cofc 371

Sposób oczyszczania fenoli

Zgłoszono 28 marca 1938

Udzielono 4 września 1941

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1937 (Niemcy)

Przy wydzielaniu fenoli z olejów dziegciowych i podobnych materiałów oraz z ich wyciągów, wody odciekowej i produktów krakowania, uwodorniania itd. za pomocą ługów potasowcowych ługi te oprócz właściwych składników kwaśnych pochłaniają również stale i część olejów obojętnych, a w pewnych przypadkach nawet znaczne ilości tych olejów. Do usunięcia tych domieszek stosowano różne sposoby, zwłaszcza tak zwane oczyszczanie ługu tego przez odparowywanie i wyciąganie go rozpuszczalnikami łatwowrzącymi.

Te sposoby oczyszczania posiadają jednak tę wadę, że zużywają znaczne ilości ciepła, a ponadto oczyszczanie to jest nie-

dostateczne, zwłaszcza przy oczyszczaniu kreoizotów otrzymywanych z dziegciu z węgla brunatnego.

Przy odzyskiwaniu czystych fenoli z pierwotnego oleju dziegciowego z węgla kamiennego proponowano zamiast przedmuchiwanie oczyszczającego stosować obróbkę materiałami adsorpcyjnymi, np. ziemią folarską, ziemią florydzką, ziemią okrzemkową, węglanami i wodorotlenkami wapiencowymi lub węglem roślinnym. Sposób ten również nie prowadzi do otrzymania produktów rozpuszczalnych całkowicie klarownie w ługu sodowym, co jest potrzebne zwłaszcza do wytwarzania żywic sztucznych lub do celów farmaceutycznych

lub też prowadzi do tego celu tylko przy użyciu dużych ilości materiałów adsorpcyjnych. Zachodzi to zwłaszcza wówczas, gdy sposobem tym ma się oczyszczać kreozoty powstałe z dziegciu otrzymywanego z węgla drzewnego.

Stwierdzono, że można otrzymać produkt całkowicie rozpuszczalny w ługach, jeśli olej dziegciowy, z którego ma się usunąć kreozoty, albo też surowy kreozot wzbogaci się w niskowrzące fenole, a więc we frakcję kreozotową wrzącą poniżej 220°C, które następnie za pomocą wodnych roztworów zasadowych przeprowadza się w roztwór i tak otrzymany zasadowy roztwór fenolanów poddaje się obróbce środkami adsorpcyjnymi. Wzbogacanie w niskowrzące fenole można przeprowadzać w ten sposób, że z poddanego przeróbce oleju dziegciowego wydziela się przez destylację wyżej wrzące składniki, np. składniki wrzące powyżej 240°C, a tylko destylat wylugowuje się wodorotlenkiem potasowcowym, lub też w ten sposób, że przed obróbką wodorotlenkiem potasowcowym lub przed obróbką materiałem adsorpcyjnym dodaje się niskowrzących fenoli lub zawierających je frakcji olejowych. W ten sposób można oczyścić fenole od zanieczyszczeń powodujących nieprzezroczystość lub barwiących za pomocą stosunkowo nieznacznych ilości środków adsorpcyjnych. Zwłaszcza skuteczne, jako dodatek, okazały się fenole wrzące poniżej 200°C. Zamiast wolnych fenoli niskowrzących można ewentualnie dodawać wytworzonych z nich potasowcowych roztworów fenolanowych. O ile się nie zastosuje sposobu wzbogacania w niskowrzące fenole przez destylację, jak to opisano wyżej, można sposób według wynalazku urzeczywistniać za pomocą zabiegów następujących:

a. Dodawania niżej wrzących fenoli, np. kwasu karbolowego, do oleju zawierającego kreozot lub krezol lub też do surowego kreozotu.

b. Dodawania roztworów fenolanowych do oleju zawierającego kreozot lub do surowego kreozotu.

c. Dodawania wspomnianych fenoli do zasadowego wyciągu kreozotowego.

d. Dodawania roztworu fenolanowego do zasadowego wyciągu kreozotowego.

Środkiem oczyszczającym o bardzo dobrym działaniu adsorpcyjnym oprócz ziemi folarskiej, ziemi okrzemkowej i podobnych substancji okazał się przede wszystkim węgiel aktywny, np. w postaci aktywowanych pozostałości po zwęgleniu drzewa, węgla brunatnego itd.

Środki adsorpcyjne można stosować w postaci proszku lub ziarenek. W pierwszym przypadku bierze się zasadowy wyciąg kreozotowy z materiałem adsorpcyjnym i następnie przez osadzanie, odwirowywanie lub filtrowanie oddziela od tego materiału. W drugim przypadku, to jest przez zastosowanie drobnych cząstek materiału adsorpcyjnego oczyszczanie zasadowego wyciągu kreozotowego uskutecznia się przez filtrowanie poprzez dostatecznie grube warstwy materiału adsorpcyjnego.

Ilość materiału adsorpcyjnego, niezbędna do całkowitego praktycznie biorąc wchłonięcia olejów obojętnych, a zatem usunięcia ich i otrzymania przez to roztworów fenolanowych klarownie rozpuszczających się przy największym nawet rozcieńczeniu, zależy od materiału wyjściowego, zwłaszcza od granic jego wrzenia lub też zawartości w nim fenoli niskowrzących, a mianowicie zużycie materiału adsorpcyjnego jest tym mniejsze, im niższe są granice wrzenia fenoli poddawanych oczyszczaniu, lub też im większa jest zawartość fenoli w mieszaninie. Najczęściej potrzeba mniej niż 5% środka adsorpcyjnego, a przy zastosowaniu frakcji wrzących poniżej 220°C — nawet mniej niż 2%.

Szczególne działanie materiału adsorpcyjnego można spotęgować wielokrotnie i równocześnie zaoszczędzić na nim, o ile

przeprowadza się obróbkę w temperaturach podwyższonych, najkorzystniej między 60°C a 100°C.

Można poza tym surowy roztwór fenolanu pozostawić w spokoju przez czas pewien przed obróbką materiałem adsorpcyjnym. Gdyby wskutek tego pojawić się mia-

ły wydzieliny tłuste lub smołowe, to należy je usunąć przed obróbką materiałem adsorpcyjnym, np. przez dekantowanie lub odwirowywanie.

Znaczenie sposobu według wynalazku jest uwidocznione w następującej tabelce.

Frakcja	poniżej 200°C wrze:	poniżej 220°C wrze:	zużycie węgl aktywnego	zawartość oleju obojętnego w czystym kreoźocie	rozpuszczalność czystego kreoźotu
170—225°C	75%	95%	< 1,5%	0	roztwór:
180—256°C	25%	74%	4%	0	przezroczysty
212—264°C	—	5%	> 100%	> 2	przezroczysty
212—264°C	Dodatek 25% czystej frakcji kreoźotowej wrzającej mniej więcej w granicach wrzenia fenolu		5%		zmącony
					przezroczysty

Podczas gdy do oczyszczania roztworu fenolanowego z oleju dziegciowego, otrzymywanego z węgla brunatnego, wrzącego w granicach 170 — 220°C, wystarczyło załedwie nieco więcej niż 1% węgla aktywnego, to przy oleju wrzącym w granicach 212 — 264°C nie wystarczało nawet więcej niż 100%.

Sposób według wynalazku wykonywa się np. tak, że 1000 kg frakcji oleju dziegciowego, o temperaturze wrzenia 170 — 240°C i o zawartości kreoźotu wynoszącej około 20%, otrzymanej przez destylację węgla brunatnego, miesza się z 750 kg 10%-owego wodorotlenku sodowego, pozostawia aż do utworzenia się osadu i odciąga utworzony roztwór fenolanowy. Roztwór ten doprowadza się do wieży filtrującej, pośrednio ogrzewanej parą do około 80 — 90°C i wypełnionej około 30 kg aktywowanego koksu z węgla brunatnego. Do odpływającego oczyszczonego roztworu fenolanowego wprowadza się w znany sposób bezwodnik

kwasu węglowego aż do nasycenia. Dzięki temu wydzielają się fenole, które zostają usunięte. Fenole te przez ogrzewanie zostają uwolnione od zawartej w nich wody i ewentualnie przedestylowane. W celu zabezpieczenia przed rozkładem zaleca się przeprowadzać destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Zamiast destylacji zwykłej można także stosować destylację frakcjonowaną.

Opisany sposób można oczywiście zastosować nie tylko do olejów dziegciowych, lecz także i do surowych kwasów dziegciowych, jak również do fenoli jednokrotnie destylowanych lub do fenoli otrzymywanych przez ekstrakcję, np. do tak zwanego frezolu i do podobnych produktów. Do wydzielania fenoli z roztworu fenolanowego zamiast bezwodnika kwasu węglowego można zastosować np. kwas solny, kwas siarkowy lub też mieszaninę kilku tych kwasów. Oczywiście jest rzeczą możliwą także zastosowanie ługowania rozpuszczalnikami

organicznymi, np. eterem lub benzenem.

Fenole, obróbine w wyżej opisany sposób, są jeszcze często zabarwione lub przynajmniej ciemnieją przy staniu, zwłaszcza na świetle. Ponadto posiadają one przykry zapach. Wady te, ogólnie spotykane w olejach fenolowych, frakcjach kwasu dziegciowego, a także w oddzielanych fenolach, zwłaszcza w wyższych homologach fenolu, a przede wszystkim w tych produktach, które otrzymuje się z dziegciów pierwotnych, dotychczas bardzo utrudniały ogólne stosowanie tych produktów.

Stwierdzono ponadto, że zapach i barwę opisanych materiałów można poprawić tak, iż można uzyskać dobre produkty końcowe, jeśli do otrzymywanych w powyższy sposób fenoli lub frakcji fenolowych doda się małe ilości aldehydu mrówkowego lub wydzielających go substancji, a następnie podda się destylacji, korzystnie pod ciśnieniem mniejszym od 100 mm słupa rtęci. Zasadniczo wystarcza 1% aldehydu mrówkowego, a bardzo często wystarcza nawet znacznie mniejsza ilość, np. 0,3 — 0,6%. W ten sposób otrzymuje się jasny, przezroczysty jak woda produkt destylacji pozbawiony zapachu. Rozpuszczalność fenoli nie zostaje w ten sposób wcale pogorszona, lecz raczej polepszona. Jeśliby się okazało, że obróbka ta nie wystarcza do całkowitego usunięcia substancji zapachowych i barwiących, to obróbkę tę można powtórzyć przez dodanie małych ilości aldehydu mrówkowego.

Próbowano wprawdzie usuwać substancje zapachowe i barwiące przez wielokrotną destylację, między innymi poprzez wiórki żelazne, i przez przedmuchiwanie powietrzem lub parą. Zabiegi te zabierają jednak dużo czasu, a przy oczyszczaniu wyżej wrzających fenoli w ogóle nie osiąga się w ten sposób trwałego polepszenia barwy.

Proponowano również ogrzewanie wspomnianych fenoli lub olejów fenolowych w ciągu dłuższego czasu z kwasem lub

zasadą i aldehydem mrówkowym, następnie przedmuchiwanie powstałej mieszaniny parą wodną i destylowanie oddzielonych fenoli pod normalnym ciśnieniem.

Tego rodzaju obróbka jest jednak połączona z dużymi stratami, gdyż we wspomnianych warunkach aldehyd mrówkowy reaguje tak samo łatwo z fenolem, jak i z zanieczyszczeniami. Poza tym otrzymywane produkty posiadają zawsze pewien odcień czerwony i przykry zapach; zwłaszcza zachowują one charakterystyczny zapach aldehydu mrówkowego.

W przeciwieństwie do powyższego sposób według wynalazku wyróżnia się szybkim i trwałym działaniem oraz dużą prostotą wykonywania, a ponadto jest korzystniejszy od sposobów znanych ze względu na zaoszczędzenie środków chemicznych, pary i czynników podobnych. Sposób niniejszy przede wszystkim umożliwia otrzymywanie wysokowartościowego materiału, np. do celów farmaceutycznych, z wyżej wrzających frakcji kreoizotowych, np. z frakcji wrzających w temperaturze 220°—240°C, które posiadają specjalne właściwości przeciwnie i których dotychczas używano tylko w ograniczonym stopniu ze względu na ich zapach.

Opisana obróbka aldehydem mrówkowym według wynalazku nie przewiduje, aby proces oczyszczania, a więc rozpuszczanie fenoli w wodorotlenkach potasowych, obróbka tych roztworów za pomocą materiałów adsorpcyjnych i uwalnianie fenoli od roztworów fenolanowych, odbywał się przed nią, jakkolwiek oczywiście przy zastosowaniu tej kolejności osiąga się szczególnie dobre wyniki przy najmniejszym zużyciu materiału. Materiał wyjściowy, a więc oleje dziegciowe, frakcje olejów dziegciowych, frakcje fenolowe, surowe kwasy dziegciowe, wyciągi fenolowe itd., można zatem już przed dalszą obróbką za pomocą aldehydu mrówkowego obrabiać w odpowiedni znany sposób. Także i w tym przy-

padku osiąga się już znaczne polepszenie właściwości otrzymywanych produktów, zwłaszcza pod względem barwy i zapachu.

W każdym razie jest rzeczą korzystną, zwłaszcza pod względem zużycia aldehydu mrówkowego, jeśli jako materiał wyjściowy stosuje się już raz destylowane względnie frakcjonowane fenole lub oleje fenolowe. Na przykład obróbkę aldehydem mrówkowym można uskutecznić po wyżej opisanym wzbogaceniu w niżej wrzące frakcje przez destylację.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania fenoli, zwłaszcza otrzymywanych z olejów dziegciowych z węgla kamiennego, zwłaszcza brunatnego, z ich wyciągów, wody podestylacyjnej, surowych kwasów dziegciowych lub ich frakcji, przez traktowanie ługiem potasowcowym i obróbkę materiałem adsorpcyjnym, znamieny tym, że wspomniane materiały wyjściowe wzbogaca się w niżej wrzące fenole i poddaje dalszej przeróbce w znany sposób przez obróbkę ługiem potasowcowym, traktowanie otrzymywanego roztworu fenolanowego materiałem adsorpcyjnym, przez zakwaszanie lub ługowanie pozostałego roztworu rozpuszczalnikami i ostatecznie ewentualną destylację.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zawartość niskowrzących frakcji w materiale wyjściowym zwiększa się przez jego destylację, a mianowicie przez usunięcie frakcji wyżej wrzących.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zawartość niskowrzących frakcji w materiale wyjściowym zwiększa się przez dodawanie doń lub do otrzy-

manego zeń zasadowego wyciągu kreozotowego fenoli niskowrzących, np. kwasu karbolowego, lub zawierających je roztworów.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako materiał adsorpcyjny stosuje się węgiel aktywny.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że surowy roztwór fenolanowy pozostawia się przez pewien czas w spokoju, wydzielające się przy tym substancje oddziela się, a następnie pozostały roztwór traktuje materiałem adsorpcyjnym.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że traktowanie roztworu fenolanowego materiałem adsorpcyjnym uskutecznia się w temperaturze podwyższonej, najlepiej w temperaturze 60 — 100°C.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że oczyszczone fenole zadaje się małą ilością aldehydu mrówkowego, wziętego np. w ilości 1%, a następnie destyluje, najlepiej w próżni.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tym, że aldehydem mrówkowym traktuje się oleje smołowe, zawierające fenole, lub też surowe kwasy smołowe przed dalszą obróbką, które następnie destyluje się.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 8, znamienna tym, że oleje smołowe lub też surowe kwasy smołowe wzbogaca się przez destylację, we frakcje niskowrzące, a następnie zadaje je małymi ilościami aldehydu mrówkowego i destyluje.

Deutsche Erdöl-
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy