

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32141

Kl. 12 q, 14/03

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n/M.

Sposób otrzymywania fenoli oczyszczonych z fenoli surowych

Zgłoszono 8 lipca 1939
Udzielono 24 sierpnia 1943
Pierwszeństwo: 9 lipca 1938 (Niemcy)

Przy przeróbce olejów ze smoły z węgla kamiennego i brunatnego, jak również przy oczyszczaniu odcieków, otrzymywanych przy koksowaniu, przy suchej destylacji i przy uwodornianiu, otrzymuje się fenole surowe. Przez frakcjonowaną destylację nie można tych fenoli dostatecznie oczyścić, ponieważ ciała zanieczyszczające posiadają prężność par równą lub zbliżoną do prężności par samych fenoli. Nawet o ile przez destylację można osiągnąć pewne oddzielenie, to jednak oddzielenie małych ilości zanieczyszczeń wymaga niewspółmiernie dużych kosztów destylacji przy małej wydajności urządzenia destylacyjnego.

Próbowano już przeto przeprowadzać przed destylacją oczyszczanie na drodze

chemicznej. W przypadku oczyszczania fenoli surowych z oleju ze smoły węgla kamiennego lub z odcieków koksowniczych surowe fenole traktowano skutecznie wodorotlenkiem sodowym, przy czym fenole były rozpuszczane w postaci fenolanów, a pozostające zanieczyszczenia nierozpuszczone, np. węglowodory i zasady, oddestylowywano z parą wodną. Fenole uwalniano następnie z powrotem przez zakwaszenie oczyszczonego roztworu zasadowego dwutlenkiem węgla lub kwasem siarkowym i przez destylację przeprowadzano je w postać zdatną do handlu. Przy tym sposobie wadę stanowi znaczny koszt zużywanych chemikaliów i wymaganych obszernych urządzeń.

Prócz tego sposób powyższy nie daje się stosować do oczyszczania fenoli surowych z olejów ze smoły węgla brunatnego lub z odcieków, otrzymywanych przy suchej destylacji węgla brunatnego, względnie przy uwodornianiu. Mianowicie, niektóre zanieczyszczenia, zawarte w tych fenolach surowych, nie są przy takiej obróbce usuwane i oczyszczanym fenolom nadają właściwości, które wykluczają możliwość stosowania takich fenoli do wielu celów.

Proponowano już także oczyszczanie surowych fenoli za pomocą kwasu siarkowego, dzięki czemu usuwa się zasady, np. zasady pirydynowe, jednak pozostałe zanieczyszczenia usuwa się przy tym tylko częściowo.

Obecnie stwierdzono, że w sposób daleko idący można usunąć z fenoli surowych zanieczyszczenia, niezależnie od tego, z jakiego źródła fenole surowe pochodzą i jakiej wstępnej obróbce były poddawane, jeżeli działa się przez pewien czas, ewentualnie w temperaturze podwyższonej, kondensującymi nieorganicznymi związkami chlorowcowanymi, np. fluorkiem boru, chlorkiem glinu lub chlorkiem cynku, a następnie zobojętnia, ewentualnie w mieszaninie reakcyjnej lub w jej destylacie, substancje kwaśne towarzyszące fenolom, a więc nie same fenole, nielotnymi związkami zasadowymi i oddestylowuje fenole. Jeżeli fenole surowe przed dodaniem substancji, działających kondensująco, zostały dalece rozfrakcjonowane, to można nie stosować dodatkowego traktowania materiałami zasadowymi.

Przy takim traktowaniu, dzięki kondensacji i polimeryzacji, względnie kondensacji lub polimeryzacji zanieczyszczeń, powstają produkty, mające punkty wrzenia znacznie wyższe niż fenole, tak że możliwe jest oddzielenie czystych fenoli przez destylację. W celu zaoszczędzenia środ-

ków kondensujących jest rzeczą korzystną utrzymywanie małej zawartości wody w surowych fenolach. Wpływ zobojętniania polega prawdopodobnie na wiązaniu kwasów organicznych, zawartych uprzednio w surowych fenolach lub wytwarzających się w czasie reakcji oraz kwasów mineralnych, powstających przez odszczepianie ze środków kondensujących. W pewnych warunkach może być rzeczą korzystną także wstępne traktowanie przed dodaniem środka kondensującego małymi ilościami wodorotlenku potasowcowego. Zasadniczą rzeczą jest jednak to, że we wszystkich przypadkach stosuje się znacznie mniejsze ilości wodorotlenku, niż to wymagane jest do przeprowadzenia fenoli w fenolany.

Fenole oczyszczone wyróżniają się znaczną odpornością na działanie światła i nie posiadają żadnego zapachu ubocznego. Podczas gdy fenole, oczyszczone według innych sposobów, rozpuszczają się w wodorotlenku sodowym z zabarwieniem głęboko żółtym do brunatnego lub następnie silnie ciemnieją, to roztwory fenoli, otrzymanych sposobem według wynalazku niniejszego, są jasne i później nie ciemnieją.

Przykład I. Surowe fenole, otrzymane przez wyługowanie odcieku, otrzymywanego przy suchej destylacji węgla brunatnego, destyluje się w próżni z dodatkiem nieznacznych ilości kwasu siarkowego. Przedgon i pozostałość odrzuca się. 100 części wagowych głównej frakcji traktuje się 1 częścią wagową chlorku glinowego i mieszaninę pozostawia się w spokoju na przeciąg 24 godzin, w temperaturze pomieszczenia. Następnie dodaje się 1,2 części wagowych wodorotlenku sodowego w postaci 75%-owego roztworu, a po upływie krótkiego czasu działania oddestylowuje się fenole w próżni. Destylat, jasny jak woda, jest odporny na działanie światła i rozpuszcza się bezbarwnie w wodorotlenku sodowym.

Przykład II. Surowe fenole, otrzymane przez wyługowanie odcieku, powstałego przy suchej destylacji węgla brunatnego, poddaje się wstępnej destylacji. 100 części wagowych głównej frakcji traktuje się 1 częścią wagową chlorku glinowego. Po 12 godzinach stania w temperaturze pomieszczenia, oddestylowuje się fenole w próżni. Do 100 części wagowych tego destylatu dodaje się 2 części wagowe wodorotlenku sodowego, w postaci 75%-owego roztworu i po upływie krótkiego czasu działania oddestylowuje się fenole w próżni. Otrzymany destylat jest odporny na działanie światła i rozpuszcza się bez zabarwienia w wodorotlenku sodowym.

Przykład III. 100 części wagowych frakcji głównej surowych fenoli, otrzymanej według przykładu I, traktuje się 1 częścią wagową fluorku boru. Po 24 godzinach działania w temperaturze pomieszczenia, dodaje się 2 części wagowe wodorotlenku sodowego w postaci 75%-owego roztworu i oddestylowuje fenole w próżni. Otrzymany destylat, jasny jak woda, rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym bez zabarwienia.

Przykład IV. 100 części wagowych frakcji głównej fenoli surowych, otrzymanej według przykładu I, traktuje się 0,2 częściami wagowymi wodorotlenku sodowego, w postaci 75%-owego roztworu i ogrzewa 2 godziny do temperatury 100°C. Następnie dodaje się 1 część wagową chlorku cynku i utrzymuje mieszaninę 4 godziny w temperaturze 100°C. Po tym do mieszaniny dodaje się 0,7 części wagowych wodorotlenku sodowego w postaci 75%-owego roztworu i po pewnym czasie oddestylowuje się fenole. Destylat jest bezbarwny i w

wodorotlenku sodowym rozpuszcza się ze słabym zabarwieniem.

Jeżeli po traktowaniu środkiem kondensującym nie dodać wodorotlenku, to otrzymuje się destylaty zanieczyszczone kwasami, zabarwione żółto, aż do czerwonego, rozpuszczające się w wodorotlenku sodowym z zabarwieniem ciemnym.

Przykład V. Z fenoli surowych, przez daleko posunięte frakcjonowanie, otrzymuje się produkt o punkcie krzepnięcia co najmniej 34°C. 100 części wagowych tej frakcji traktuje się 1—2 częściami wagowymi wody i przy chłodzeniu i mieszaniu krystalizuje i wyciska. Otrzymane kryształy fenolu topi się i traktuje 1 częścią wagową 72%-owego roztworu chlorku cynku. Po kilku dniach działania w temperaturze około 40°C, frakcjonuje się produkt reakcji na kolumnie destylacyjnej. Otrzymuje się czysty fenol doskonałej jakości.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania fenoli oczyszczonych z fenoli surowych, znamieny tym, że fenole surowe lub wstępnie traktowane, np. wstępnie destylowane lub frakcjonowane, o małej zawartości wody traktuje się nieorganicznymi związkami chlorowcowymi, działającymi kondensująco, a mieszaninę reakcyjną lub destylat z niej otrzymany ewentualnie zadaje się zasadowymi substancjami nielotnymi i fenole oddestylowuje się.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy