

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 282

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 03405**

(54) Procédé de séparation de crésol de l'o-éthylphénol et du 2,6-xylénol.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 39/07, 37/68.

(22) Date de dépôt..... 15 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 2 juillet 1979, n° 053.968.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

(71) Déposant : KOPPERS COMPANY, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Nicholas P. Greco.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé & Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne un procédé de séparation de crésol d'autres phénols.

Dans le procédé Lurgi, où l'on gazifie le charbon, on obtient comme sous-produits des huiles de goudron comprenant de l'o-crésol, du p-crésol, du m-crésol, de l'o-éthylphénol, du 2,6-xylénol, du 2,4-xylénol et du 3,5-xylénol. Alors que les crésols sont utiles, on jette les huiles acides de goudron à cause de la difficulté de séparer les crésols de l'o-éthylphénol et du 2,6-xylénol. Etant donné qu'ils ont approximativement le même point d'ébullition, on ne peut pas les séparer par distillation.

De façon similaire, dans l'industrie du pétrole, on extrait des produits phénoliques par un agent caustique mais on n'arrive pas à séparer les phénols les uns des autres.

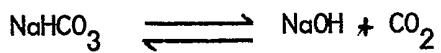
On a trouvé que l'on peut récupérer les phénols tels que ceux qui sont contenus dans les effluents industriels et que l'on jette. Plus particulièrement, on a trouvé que l'on peut séparer les crésols de l'o-éthylphénol et du 2,6-xylénol, ce qui n'est pas actuellement faisable commercialement.

Selon la présente invention, on traite les huiles acides de goudron ou toute solution ou tout effluent contenant les phénols ci-dessus par un carbonate ou bicarbonate alcalin aqueux à haute température pendant un temps suffisant pour former préférentiellement le sel alcalin d'une partie au moins du crésol et le rendre soluble dans la solution aqueuse mais insuffisant pour former une quantité appréciable de sel alcalin du 2,6-xylénol ou de l'o-éthylphénol. On peut analyser périodiquement des échantillons pendant la réaction pour déterminer la composition. Des études cinétiques indiquent que 32% des crésols se transforment en sel de sodium en 5 minutes et 60% en 10 minutes. On peut transformer au moins 50% des crésols en sel alcalin sans formation appréciable de sels de 2,6-xylénol ou d'o-éthylphénol mais, généralement, on peut transformer 90% ou

davantage des crésols sans aucune formation appréciable de sous-produits salins.

Le carbonate alcalin que l'on utilise pour traiter les crésols peut être le carbonate de potassium, le bicarbonate de potassium, le carbonate de sodium ou le bicarbonate de sodium, mais les sels de sodium, et particulièrement le bicarbonate de sodium, sont préférés. De préférence, on utilise un excès stoechiométrique de 19 à 30% étant donné que cela aide à séparer les produits inaltérés de ceux qui sont en solution, par décantation ou extraction.

On peut avantageusement conduire la réaction en utilisant un réacteur muni d'une chemise de chauffage et d'un réfrigérant à eau. On introduit dans le réacteur les phénols, de l'eau et un carbonate alcalin (indiqué ci-après en tant que bicarbonate de sodium pour des raisons de commodité). On conduit de préférence la réaction sous pression pour obtenir une réaction rapide. On peut avantageusement mettre en oeuvre la réaction à une température de 100 à 197°C environ et sous une pression relative d'environ 0 à 12,6 kg/cm². Pour avoir les meilleurs résultats, on élimine le dioxyde de carbone formé au moyen d'une purge d'air ou de gaz inerte tel que l'azote. On peut utiliser un tube plongeur pour amener le gaz de purge sous les réactifs. Il est nécessaire d'éliminer le dioxyde de carbone, faute de quoi la réaction ne se produit pas car le dioxyde de carbone réagit sur la soude caustique en formant du bicarbonate de sodium selon la réaction d'équilibre:



Avec l'élimination du dioxyde de carbone, on fait réagir la soude caustique sur les crésols. On peut recueillir le dioxyde de carbone ou l'amener à un deuxième réacteur pour acidifier le sel de sodium des crésols (voir plus loin). L'eau ne se perd pas sous forme de vapeur parce qu'on la condense dans le réfrigérant à chemise de refroidissement par eau et

qu'on la ramène au réacteur.

Avant que le dégagement de dioxyde de carbone ne se calme et pendant qu'il reste du crésol libre comme l'indique l'analyse par chromatographie gazeuse, on met fin à la réaction 5 et on peut séparer les phénols insolubles dans l'eau des sels de sodium de crésols, hydrosolubles, et injecter du dioxyde de carbone dans ces derniers pour former les crésols libres et du bicarbonate de sodium. On peut alors utiliser le bicarbonate de sodium pour traiter des huiles acides de goudron 10 fraîches ou une autre solution contenant des phénols.

On peut injecter dans les sels de crésol du dioxyde de carbone ou des acides forts comme les acides chlorhydrique ou sulfurique. Toutefois, le dioxyde de carbone est préférable et on peut l'utiliser pour régénérer le carbonate alcalin.

15 On utilise du CO₂ sous pression en quantité voulue pour qu'il ne soit plus absorbé ou, si l'on ne conduit pas la réaction sous pression, on en utilise assez pour obtenir une solution ayant un pH acide.

20 On peut séparer les sels alcalins hydrosolubles de crésol des phénols insolubles dans l'eau et les crésols insolubles dans l'eau du carbonate alcalin aqueux par décantation, distillation à la vapeur d'eau ou extraction au moyen d'un solvant.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention. Toutes les parties et tous les pourcentages indiqués dans les exemples et par ailleurs dans la description sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE I

Dans un réacteur du genre décrit plus haut, on introduit 30 50g de goudron Lurgi (contenant des huiles acides qui ont un point d'ébullition de 190 à 230°C), 84g de bicarbonate de sodium et 350 ml d'eau. On introduit de l'azote dans le réacteur au-dessus du niveau de liquide sous une pression de 12,3kg/cm²

pour purger le CO₂ et on chauffe le réacteur à 196°C pendant 1 heure 50 minutes.

On extrait par l'éther les corps insolubles dans l'eau pour obtenir 27g (54%) de phénols présentant la répartition indiquée dans le tableau ci-après. On acidifie avec du CO₂ la solution aqueuse contenant le sel de sodium des huiles acides de goudron restantes (soluble) jusqu'à ce qu'un échantillon de la solution soit acide au point de faire apparaître les fractions acides, et on récupère les fractions en extrayant à l'éther la phase non aqueuse. Le rendement en produits solubles (extrait 2) est de 10 de 23g (46%) avec la répartition suivante:

<u>Insolubles, %</u>	<u>Huiles acides de goudron</u>	<u>Solubles, %</u>
57,1	crésols	91,3
1,2	o-éthylphénol	0,1
15 5,6	2,6-xylénol	0,45
18,1	xylénols 2,4 et 2,5	1,5
15,0	p - éthylphénol	6,4
2,8	xylénols 2,3 et 3,5	0,1

A partir de l'analyse, on peut voir la difficulté de séparer l'o-éthylphénol et le 2,6-xylénol qui sont principalement dans la fraction insoluble de la première extraction, de sorte que les crésols récupérés de la deuxième extraction soluble sont relativement exempts d'impuretés.

EXEMPLE II

25 En utilisant un appareil comme celui qui a été décrit, on introduit dans le réacteur 86g d'huiles acides de goudron ("Cresylic Acid M/p88" de Ferro Corp. Productol) ayant la composition suivante:

crésols	91,0%
2,6-xylénol et o-éthylphénol	6,3%
2,4-xylénol et autres xylénols	2,7%

Outre les huiles acides de goudron, on introduit dans le réacteur 70g d'eau et 84g de bicarbonate de sodium, et on chauffe le mélange à 194°C sous une pression d'azote de 11,9 kg/cm². Le dioxyde de carbone commence à se dégager à 105°C. Au bout de 1
 5 heure quinze minutes, on met fin à la réaction pour analyser le mélange par chromatographie gazeuse, on laisse le produit de réaction refroidir à la température ambiante (30°C) puis on extrait la phase non aqueuse par l'éther pour éliminer les huiles acides de goudron qui ne sont pas en solution, soit 31g ou 36% de celles qui ont été
 10 introduites. La répartition de ces corps insolubles est indiquée au tableau ci-après. On acidifie au CO₂ la solution aqueuse contenant le sel de sodium des huiles acides de goudron restantes jusqu'à ce qu'un échantillon de la solution soit acide au point de faire apparaître les fractions acides et on récupère les fractions acides
 15 de la phase non aqueuse en extrayant par l'éther pour obtenir 55g, soit 64% des huiles acides de goudron chargées. La composition des produits insolubles d'huiles acides de goudron (extrait 1) et solubles (extrait 2) dans la solution de bicarbonate de sodium est la suivante :

<u>Insolubles,%</u>	<u>Huiles acides de goudron</u>	<u>Solubles,%</u>
83,2	crésols	98,9
0,9	o-éthylphénol	0,1
13,0	2,6-xylénol	0,8
0,3	autres xylénols	0,3

25 On voit donc d'après la fraction soluble que les crésols sont récupérés à l'état pratiquement exempt d'impuretés.

On a décrit l'invention à propos de modes de réalisation préférés, mais de nombreuses variantes évidentes apparaîtront au praticien moyen et rentrent dans le cadre de la présente
 30 invention.

-REVENDICATIONS-

1. Procédé de séparation de crésol de l'o-éthylphénol et/ou du 2,6-xylénol, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter lesdits phénols par un carbonate ou bicarbonate alcalin aqueux à température élevée en quantité suffisante et pendant un temps suffisant pour former préférentiellement le sel alcalin d'au moins 50% du crésol mais insuffisant pour former une quantité appréciable de sel alcalin du 2,6-xylénol ou de l'o-éthylphénol, à séparer des phénols insolubles dans l'eau le sel alcalin hydrosoluble de crésol, à acidifier ce sel alcalin pour faire apparaître le crésol 10 et à séparer le crésol de la solution aqueuse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le crésol est un mélange d'isomères ortho, méta et para et en ce que les phénols sont contenus dans un mélange d'huiles acides de goudron de houille.

15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin est le potassium.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal alcalin est le sodium.

20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite les phénols par le carbonate ou bicarbonate alcalin jusqu'à ce que le sel alcalin d'environ 90% du crésol soit formé.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température élevée est de 100 à 197°C environ.

25 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en contact le carbonate ou bicarbonate alcalin avec les phénols à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise du CO₂ pour acidifier les sels alcalins de crésol.

30 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on traite les phénols par le carbonate alcalin en présence d'un gaz pour purger le dioxyde de carbone formé comme sous-produit.