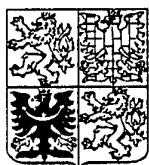


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **7467-84**

(22) Přihlášeno: 02. 10. 84

(30) Právo přednosti:
25. 11. 83 DE 83/3342665

(40) Zveřejněno: 15. 12. 93

(47) Uděleno: 26. 01. 94

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 03. 94

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 07 C 39/04
C 07 C 37/70

(73) Majitel patentu:
RÜTGERSWERKE AKTIENGESSELLSCHAFT,
Frankfurt/Main, DE;

(72) Původce vynálezu:
Spengler Hans dr., Olfen, DE;
Stolzenberg Konrad dr., Waltrop, DE;

(54) Název vynálezu:
Způsob zpracování surového fenolu

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu zpracování surových fenolů, pocházejících z hydrogenace uhlí, jehož podstata spočívá v tom, že se fenoly destilačně oddělí od vysokovroucích podílů, přidá se kyselina, výhodně kyselina sírová, alespoň v množství, odpovídajícím množství potřebnému k neutralisaci přítomných basí, potom se podrobí frakcionované destilaci a získané fenolové a o-kresolové frakce se podrobí krystalisaci, přičemž se výhodně zpracování provádí kontinuálně. Krystalisace se výhodně provádí na chladicích plochách, skloněných k vertikále nebo horizontále a kapalná směs se nachází v klidu, nebo se maximálně pohybuje rychlostí, při které ještě nedochází k odlamování krystalů z krystalové vrstvy.

Způsob zpracování surového fenolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování surového fenolu, získaného fenoraffinovým postupem z frakcí z hydrogenace uhlí, obsahujících fenol.

Dosavadní stav techniky

Pro získávání fenolu při zpracování fosilních surovin, například kamenného uhlí, bylo vyvinuto mnoho postupů (viz H. G. Franck, G. Collin; Steinkohlenteer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968, str. 74-83). Tyto postupy jsou všechny zaměřeny na získávání fenolu z kamenouhelného dehtu a není možné je bez dalšího převádět na příslušné frakce z hydrogenace uhlí. Tak není možné tyto frakce zpracovávat postupem extrakce hydroxidem sodným, poněvadž se při tom tvoří těžko rozrazitelné emulze, které znečišťují náplňové kolony a při působení oxidem uhličitým dochází k rušivému černému zabarvení hydroxidu sodného.

V důsledku toho se fenoly z uvedených frakcí oddělují fenoraffinovým postupem. Surové fenoly při tom získané však obsahují, na rozdíl od surových fenolů získaných fenoraffinovým způsobem z kamenouhelného dehtu, větší množství vysokovroucích sloučenin, organických basí, sloučenin síry, neutrálních olejů a neidentifikovatelných nečistot.

Tyto rušivé příměsi fenolové směsi způsobují, že se dosud nedají technickými postupy v požadované čistotě oddělit hlavní komponenty surového fenolu, totiž fenol, o-kresol a m-/p-kresol.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je tedy vypracování velkovýrobně proveditelného způsobu zpracování surových fenolů, pocházejících z hydrogenace uhlí, při kterém by se daly hlavní komponenty, fenol, o-kresol a m-/p-kresol, získávat s vysokým výtěžkem a ve vysoké čistotě.

Výše uvedený úkol byl vyřešen vypracováním způsobu, jehož podstata spočívá v tom, že se fenoly destilačně oddělí od vysokovroucích podílů, přidá se kyselina, výhodně kyselina sírová, alespoň v množství, odpovídajícím množství potřebnému k neutralizaci přítomných basí, potom se podrobí frakcionované destilaci a získané fenolové a o-kresolové frakce se podrobí krystalizaci.

Výhodně se fenoly, ke kterým byla přidána kyselina, destilují za vakua, na získaný produkt se působí oxidačním prostředkem na basi ozónu nebo peroxidických sloučenin, výhodně peroxidem vodíku, a následuje frakcionovaná destilace a krystalisace, přičemž se výhodně zpracování provádí kontinuálně.

Krystalisace se provádí na chladicích plochách, skloněných k vertikále nebo horizontále a kapalná směs se nachází v klidu, nebo se maximálně pohybuje rychlostí, při které ještě nedochází k odlamování krystalů z krystalové vrstvy, přičemž výhodně se

krystalisace provádí na chladicích plochách, skloněných k vertikále nebo horizontále v úhlu 10 až 45 °.

Bylo zjištěno, že se touto kombinací o sobě známých opatření v pořadí: destilace surového fenolu, působení na fenolovou frakci kyselinou, zejména zředěnou kyselinou sírovou, odpaření za vakua, případné působení peroxidu na získaný destilát, opětovná frakcionovaná destilace a krystalisace hlavních komponent fenolu a o-kresolu za účelem téměř úplného oddělení rušivých nečistot z destilačních frakcí, získají čisté konečné produkty. Současně se ukázalo, že se tyto hlavní komponenty získají s vysokým výtěžkem a uvedený způsob je možno provádět ve velkoprůmyslovém měřítku hospodárně. Kromě toho se ukázalo, že je možno tímto způsobem zpracovávat surové fenoly kontinuálně. Jednotlivá opatření způsobu podle předloženého vynálezu je možno charakterizovat následovně:

Destilace surového fenolu.

V důsledku zvláštního zpracování fenolových frakcí z hydrogenace uhlí není často zpracováván surový fenol destilát, ale zbytek, který při destilačním dělení extrakční směsi vzniká z extrakčního prostředku a fenolů. Vysokovroucí součásti, obsažené v tomto surovém fenolu, se musí v prvním stupni postupu oddestilovat. Proto se za vakua oddestiluje fenolová frakce v rozmezí teploty varu 180 °C až 220 °C. Při tom vysokovroucí fenoly, jakož i díl obsažených basí, zůstávají ve zbytku.

Zpracování fenolové frakce kyselinou.

Fenolová frakce z destilačního stupně obsahuje asi 3 % basí, které působením kyselinou se váží. Zpracování kyselinou se provádí například intensivním mícháním fenolové frakce se zředěnou kyselinou sírovou (10 až 25%).

Destilace.

K oddělení basí, vázaných přidáním kyseliny sírové, se fenolová frakce destiluje za vakua. Při tomto destilačním stupni vzniká až 10 % zbytku, vztaženo na množství vsazené fenolové frakce. Obsah basí v destilátu klesá tím na asi 0,1 % a obsah síry klesá ze 350 ppm na asi 60 ppm. Zvolené pořadí stupňů se jeví odborníkovi neúčelné. Obvyklý postup by byl, provádět zpracování fenolové frakce kyselinou před destilací surového fenolu a tím se vyhnout destilaci. Při tom však nastává silné zpryskyřičnatění, které vede k nepoměrně vysokému množství (více jak 20 %) nežádoucího zbytku. Pro odborníka bylo překvapivé, že velký sklon ke vzniku zbytku, zjištěný při obvyklém postupu, se postupem podle vynálezu podstatně redukuje. Rovněž překvapivé bylo to, že se při tom dosáhlo snížení obsahu síry ze 350 ppm na 60 ppm a méně.

Kdyby se tento stupeň prováděl jako frakcionovaná destilace, tak by se z předčištěné fenolové směsi destilačně o sobě známým způsobem oddělil fenol, o-kresol a m-/p-kresol. Je proto postačující u fenolu a o-kresolu destilovat s refluxním poměrem 5 : 1 a při oddělování xylenolu s refluxním poměrem 20 : 1.

Překvapivě se frakcionovaná destilace oproti destilaci surového materiálu podstatně usnadňuje, poněvadž je destilační násada téměř prosta basí a nemohou se tvořit žádné rušivé azeotropy.

Fenoly prosté basí však ještě obsahují stopy dalších nečistot které působí zbarvení. Bylo nalezeno, že tyto nečistoty se mohou dodatečným zpracováním nefrakcionovaného destilátu oxidačním prostředkem změnit tak, že se již v následné destilaci jako průvodce konečných produktů nevyskytují. Příslušně účinné oxidační prostředky jsou ozón nebo peroxidické sloučeniny, zejména peroxid vodíku, který se k destilátu přidává v množství 0,2 až 3 % jako 30% roztok. Žádaná oxidační reakce nastává během pak ještě nutně prováděné destilace, ve které se frakcionuje fenolová směs.

Krystalisace.

Vlivem zvláštního vzniku surových fenolů obsahují i čištěné fenolové a o-kresolové frakce, získané z frakcionované destilace, ještě rušivé nečistoty, zejména neutrální oleje. Oddělení těchto těžko odstranitelných substancí se dosáhne frakcionovanou krystalisací.

Nyní bylo nalezeno, že optimální oddělení nečistot nastává, když se krystalisace provádí v zařízení, ve kterém jsou chladicí plochy skloněny k vertikále a kapalná směs se nachází v klidu, nebo se pohybuje maximálně rychlostí, při které právě ještě nenastává oddělování krystalů od chladicích ploch a odlamování krystalů z krystalové vrstvy.

Tento nový postup si vynucuje skutečnost, že dentritické, popřípadě jehlicovité krystaly fenolu, popřípadě o-kresolů, rostou obzvláště ve směru kolmém k chladicí ploše. Tento růst nastává vlivem relativně malého rozdílu hustoty mezi pevnou a kapalnou fází téměř nezávisle na přitažlivosti zemské. Na šikmých chladicích plochách rostou tedy krystaly kolmo k chladicí ploše a proto, vztaženo na směr přitažlivosti zemské, šikmo vzhůru popřípadě šikmo dolů. Tato poloha krystalů působí zvláště příznivě na dělení fází mezi krystaly a ulpívající zbytkovou kapalinou. Tento tak zvaný "kapací olej" může u způsobu podle vynálezu v krátké době a ve větším absolutním množství z krystalové vrstvy vytékat.

Způsob se může provádět v krystalizačních přístrojích s paralelně uspořádanými deskami nebo trubkami, stojícími šikmo k vertikále, které musí být jak chladitelné, tak také vyhřívatelné a mohou být opatřené pevnými plochami, ozubením nebo podélně probíhajícím žebrováním.

Je však také možné používat krystalizační přístroje s trubkami, umístěnými šikmo k horizontále, které jsou opatřeny radiálně uspořádanými žebry nebo lamelami, nebo s trubkami, uspořádanými vodorovně, které jsou opatřeny šikmo postavenými žebry nebo křídly.

Žebrové trubky jsou zvláště výhodné při krystalisaci z klidných kapalných směsí, aby se zlepšil přestup tepla. Aby se dosáhlo dobrého dělicího účinku mezi "kapacím olejem" a krystaly, stačí již sklon plochy, přenášející teplo, 5 ° k vertikální ose.

Úhly sklonu přes 70 stupňů podporují sice odtékání kapalně fáze z jednotlivých krystalů, mohou však redukovat rychlost odtékání kapalných fází podél níže uložených ploch. Bylo nalezeno, že optimální úhel sklonu leží mezi 10 a 45 stupni.

Frakcionovaná krystalisace se provádí o sobě známým způsobem. Po oddělení krystalů na přímo chlazených stěnách krystalizační zóny se nejdříve vypustí nekrytalující kapalina. Potom se pomocí programově regulovatelného zvýšení teploty vrstva krystalů odtaví, přičemž se roztavené krystaly mohou odebírat ve frakcích.

Při odtavování jednotlivých frakcí se na základě přívodu tepla přes plochy výměníku tepla přilnavost krystalové vrstvy na těchto plochách silně zmenší. Při svislých plochách výměníku tepla to vede k sesutí celé krystalové hmoty. To má za následek ucpávání uvnitř krystalisatoru nebo výtokového ventilu. Nebezpečí nežádoucího sesutí krystalové vrstvy se rovněž sníží sklonem ploch výměníku tepla. Ucpání výtokového dna se mimo to zamezí zahříváním této části.

Poněvadž pro požadované dělení není jednostupňová krystalisace dostačující, provádí se frakcionovaná krystalisace více-stupňově, aby se dosáhlo vysoké čistoty. Vícestupňová frakcionovaná krystalisace se může provádět postupně v jednom a téže zařízení, přičemž se zbytkové taveniny, popřípadě zbytkové roztoky a jednotlivé frakce odtaveného krystalu z jednotlivých stupňů plní do příslušných nádob. Může se však také provádět v řadě konstrukčně stejných, za sebou napojených krystalizačních přístrojů.

Frakcionovaná krystalisace se provádí v cyklech, přičemž každý cyklus může sestávat z několika stupňů. Zbytková tavenina, jakož i jednotlivé frakce s menší čistotou, získané parciálním odtavováním, se vždy přivádějí do vsázkového produktu toho stupně následujícího cyklu, který odpovídá v té době existující koncentraci. Zbytkový krystal slouží jako vsázkový materiál pro následující stupeň téhož cyklu. K odtavení zbytkového krystalu se obvykle může použít tavenina stejné střední koncentrace z předcházejícího cyklu.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu se dále vysvětluje následujícím příkladem. Všechny procentické údaje jsou údaje ve hmotnostních procentech.

Příklad 1

Destiluje se surový fenol, získaný fenoraffinovým postupem z příslušných frakcí, vznikajících při hydrogenaci kamenného uhlí, přičemž se fenolová frakce získává jako hlavový produkt (89,3 % surového fenolu). U dna zbývá 9,7 % zbytku. K fenolové frakci se přidá 25% kyselina sírová v množství 10 % hmotnosti fenolové frakce a intenzivně se míchá. Potom se fenolová fáze frakcionovaně destiluje za vakua ($150 \cdot 10^2$ Pa). při tomto kombinovaném stupni se dosáhne výsledku:

Vsázka:	směs fenolové frakce a 10 % její hmotnosti 25% kyseliny sírové	2796,- g
Destilace:	destilační předeek	295,7 g
	suma fenolů, zbavených basí	2321,- g
		(0,092 % basí)
	zbytek	172,0 g
	ztráta	7,3 g

Fenolové produkty jsou rozčleněny následovně:

57,8 %	fenolové frakce
17,1 %	o-kresolové frakce
32,8 %	m-/p-kresolové frakce
7,7 %	dimethylfenol, trimethylfenol a výše alkylované fenoly

Fenolová a o-kresolová frakce obsahují ještě neutrální oleje. K dalšímu čištění se oba tyto produkty dělí frakcionovanou krystalisací. Taveniny fenolové a o-kresolové frakce se naplní do kvádrovité krystalizační nádoby, ve které se nacházejí trubky, uspořádané navzájem paralelně, kterými proudí chladicí, popřípadě topné médium. Tyto trubky mají dvě proti sobě ležící, podélně přivařená žebra a jsou uloženy ve skříni tak, aby se podélnými žebry trubky vytvořila velká plocha, přenášející teplo.

Žebra tvoří s vertikálou úhel 10 stupňů. Vzdálenost mezi dvěma proti sobě ležícími plochami činí 60 mm.

Po naplnění fenolové (popřípadě o-kresolové) taveniny do krystalisátoru se během 90 minut sníží teplota chladicí vody ze 40 °C (30 °) na 10 °C (5 °C) gradientem 0,156 °C/min. Po dosažení chladicí teploty se otevře ventil ve dně, aby se nechal vytéci nevykrystalizovaný zbytek. Po době prodlení 30 minut při 10 °C (5 °C) se teplota pomalu, gradientem 0,2 °C/min. zvýší na 37 °C (28 °C). Při 37 °C (28 °C) se teplota udržuje tak dlouho, až vyteče žádané množství kapaliny. Čištěné krystaly se rychle odtaví zvýšením teploty na 60 °C (50 °C). Pro zkrácení odtavovací doby se tavenina nechá v krystalisátoru cirkulovat vnějším oběhem a při tom se přes výměník tepla zahřeje.

Při tomto stupni postupu se získá 93 % fenolu (vztaženo na vsazenou fenolovou frakci) o čistotě 99,9 % a 91 % o-kresolu (vztaženo na o-kresolovou frakci) o čistotě 99,9 %.

Příklad 2

Analogicky, jako je popsáno v příkladě 1, se fenolová frakce smísí s 10 % své hmotnosti 25% kyseliny sírové a intensivně se promísí. Potom se tato směs destiluje. Dosáhne se následujícího

výsledku:

Vsázka:

Směs z fenolové frakce a 10 % hmotnostních 25% kyseliny
sírové: 2800 g

Destilace:

Vodní fáze: 305 g

Fenolová fáze: 2 325 g

Fenolová fáze je žlutavá. Po čtrnáctidenním skladování v uzavřené nádobě se fenolová fáze zbarví hnědě.

Příklad 3

Analogicky, jako je popsáno v příkladě 2, se fenolová frakce smísí s kyselinou sírovou, promísí se a destiluje.

2 000 g získané fenolové fáze se smísí se 40 ml 30% peroxidu vodíku a znovu se destiluje.

Uvedeným způsobem se získá 2 190 g bezbarvé fenolové fáze. Také po tříměsíčním skladování v uzavřené nádobě se fenolová fáze nezbarví.

Příklad 4

Analogicky, jako je popsáno v příkladě 3, se fenolová frakce smísí s kyselinou sírovou, promísí se a destiluje.

2 000 g získané fenolové fáze se smísí se 40 ml čerstvě připraveného 10% vodného roztoku perborátu sodného a frakcionovaně se destiluje.

Získá se takto 2 185 g bezbarvé fenolové frakce, která se rozdělí analogicky, jako je popsáno v příkladě 1.

Také po tříměsíčním skladování v uzavřené nádobě se fenolová fáze nezbarví.

P A T E N T O V É N Á R O K Ý

1. Způsob zpracování surového fenolu, získaného fenoraffinovým postupem z frakcí z hydrogenace uhlí, obsahujících fenol, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se fenoly destilačně oddělí od vysokovroucích podílů, přidá se kyselina, výhodně kyselina sírová, alespoň v množství, odpovídajícím množství potřebnému k neutralisaci přítomných basí, potom se podrobí frakcionované destilaci a získané fenolové a o-kresolové frakce se podrobí krystalisaci.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se fenoly, ke kterým byla přidána kyselina, destilují za vakua, na získaný produkt se působí oxidačním prostředkem na basí ozónu nebo peroxidických sloučenin, výhodně peroxidem vodíku, a následuje frakcionovaná destilace a krystalisace.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracování provádí kontinuálně.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krystalisace provádí na chladicích plochách, skloněných k vertikále nebo horizontále a kapalná směs se nachází v klidu, nebo se maximálně pohybuje rychlostí, při které ještě nedochází k odlamování krystalů z krystalové vrstvy.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krystalisace provádí na chladicích plochách, skloněných k vertikále nebo horizontále v úhlu 10 až 45 °.

Konec dokumentu
