

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 144 909

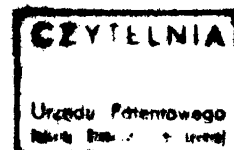
Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 84 11 23 /P. 250563/

Pierwszeństwo: 83 11 25 Republika  
Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 16

Opis patentowy opublikowano: 89.05.31



Int. Cl.<sup>4</sup> C07C 39/04  
C07C 37/70

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Frankfurt/Menam  
/Republika Federalna Niemiec/

## SPÓSÓB PRZERÓBKII SUROWEGO FENOLU POCHODZĄCEGO Z UPŁYNNIENIA WĘGLA

Wynalazek dotyczy sposobu przeróbki frakcji surowego fenolu, który otrzymano metodą rafinacji z zawierających fenol frakcji z upłynnienia węgla.

Znane są liczne sposoby otrzymywania fenolu z przeróbki surowców kopalnych np. węgla kamiennego /por. H. - G. Franck, G. Collin; Steinkohleateer, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1968, str. 74-83/. Te sposoby są wszystkie dostosowane do otrzymywania fenolu ze smoły z węgla kamiennego i nie można ich przenieść bez kłopotów na odpowiednie frakcje z upłynnienia węgla. I tak frakcje te nie mogą być poddawane przeróbce metodą ekstrakcji z ługiem sodowym, ponieważ tworzą się przy tym trudne do rozdrobnienia emulsje, które zanieczyszczają kolumny z wypełnieniem i przy gazowaniu dwutlenkiem węgla występuje przeszkadzające czarne zabarwienie ługu sodowego.

Wskutek tego oddziela się fenole z wymienionych frakcji pochodzących z procesu upłynnienia węgla za pomocą rafinacji. Jednak otrzymane przy tym surowe fenole, w przeciwieństwie do fenoli surowych, które otrzymuje się ze smoły z węgla kamiennego metodą fenorafinacji, zawierają większe ilości związków wysokowrzących, zasad organicznych, związków siarki, olejów obojętnych i nie zidentyfikowanych zanieczyszczeń. Te przeszkadzające substancje towarzyszące w mieszaninie fenoli powodują że dotychczas nie można oddzielać głównych składników surowego fenolu mianowicie fenolu, o-krezolu i m-/p-krezolu o żądanej czystości za pomocą procesów technologicznych. Dlatego zadaniem wynalazku jest znalezienie dającego się przeprowadzić w skali wielkoprzemysłowej sposobu przeróbki surowych fenoli, które pochodzą z upłynnienia węgla, w którym otrzymuje się główne składniki fenol, o-krezol i m-/p-krezol z wysoką wydajnością i czystością.

Zadanie rozwiązano w ten sposób, że fenole oddziela się od wysokowrzących substancji towarzyszących przez destylację, dodaje się rozcieńczony kwas i następnie poddaje się frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymane frakcje fenolu i o-krezolu poddaje się osobno frakcjonowanej krystalizacji.

Destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem korzystnie prowadzi się w obecności środka utleniającego. Korzystnie proces przeprowadza się w sposób ciągły. Krystalizację przeprowadza się korzystnie na powierzchniach chłodzących nachylonych w stosunku do osi pionowej albo poziomej, przy czym ciekle mieszanina znajduje się w spokoju albo jest poruszana maksymalnie z prędkością, przy której nie następuje odrywanie kryształitów z warstwy kryształów. Korzystnie krystalizację przeprowadza się na powierzchniach chłodzących umieszczonych pod kątem  $10-45^{\circ}$  w stosunku do osi pionowej.

Stwierdzono, że przez tę wydającą się uciążliwą kombinację znanych etapów procesu w przepisanej kolejności: destylacja surowego fenolu, obróbka frakcji fenolu za pomocą kwasu, korzystnie rozcieńczonego kwasu siarkowego, odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, ewentualnie destylacja frakcjonowana pod zmniejszonym ciśnieniem prowadzona w obecności nadtlenu, w szczególności nadtlenu wodoru oraz krystalizacja głównych składników fenolu i o-krezolu pozwala oddzielić z frakcji destylatu przeszkadzające zanieczyszczenia prawie całkowicie tak, że otrzymuje się czyste produkty końcowe. Jednocześnie okazało się, że te główne składniki otrzymuje się z dużą wydajnością i że sposób według wynalazku może być przeprowadzony ekonomicznie na skalę techniczną. Poza tym okazało się, że za pomocą tego sposobu można poddawać obróbce surowe fenole w sposób ciągły. Poszczególne etapy procesu można scharakteryzować następująco:

**Destylacja surowego fenolu.** Z powodu szczególnej obróbki frakcji fenolu z upłynięcia węgla przerabiany surowy fenol często nie stanowi destylatu lecz pozostałość, którą otrzymuje się przy destylacyjnym rozdzielaniu mieszaniny ekstrakcyjnej składającej się ze środka ekstrakcyjnego i fenoli. Zawarte w tym surowym fenolu składniki wysokowrzące otrzymuje się jako pozostałość po oddzieleniu fenolu za pomocą destylacji. Oddestylowuje się dlatego frakcję fenolu w zakresie temperatur wrzenia  $180^{\circ}\text{C}-220^{\circ}\text{C}$  pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość poddestylacyjną tworzą wysokowrzące fenole oraz część zasad zawartych w surowym fenolu. Obróbka frakcji fenolu za pomocą kwasu. Frakcja fenolu z etapu destylacji zawiera około 3% zasad, które zostają związane przez obróbkę za pomocą kwasu, np. następuje to przez intensywne wymieszanie frakcji fenolu z rozcieńczonym kwasem siarkowym /10-25%.

**Destylacja frakcjonowana pod zmniejszonym ciśnieniem.** W celu oddzielenia związanych przez dodanie kwasu siarkowego zasad destyluje się frakcję fenolu pod zmniejszonym ciśnieniem. W tym etapie destylacji otrzymuje się do 10% pozostałości, w odniesieniu do ilości użytej frakcji fenolu. Zawartość zasad w destylacie maleje przez to do około 0,1% i zawartość siarki z 350 ppm do około 60 ppm. Wybrana kolejność etapów wydaje się dla specjalisty niecelowa. Zwykłym sposobem postępowania byłoby przeprowadzenie obróbki kwasowej frakcji fenolu przed destylacją surowego fenolu, aby uniknąć w ten sposób drugiej destylacji. Następuje jednak przy tym stosunkowo silna reakcja zżiwienia, która prowadzi do niewspółmiernie wysokiej ilości /więcej niż 20%/ niepożądanego pozostałości. Dla specjalisty było nieoczekiwane, że znaleziona w przypadku zwykłego sposobu postępowania silna skłonność do tworzenia pozostałości zostaje znacznie zredukowana przez etapy postępowania według wynalazku. Również nieoczekiwane było to, że udaje się przy tym również obniżyć zawartość siarki z 350 ppm do 60 ppm i mniej.

Z oczyszczonej wstępnie mieszaniny fenolowej oddziela się destylacyjnie w znany sposób fenol, o-krezol i m-/p-krezol. Dlatego wystarczające jest w przypadku fenolu i o-krezolu przeprowadzenie destylacji przy stopniu deflegmacji 5:1 i przy oddzielaniu ksylenolu przy stopniu deflegmacji 20:1. Nieoczekiwane frakcjonowana destylacja jest znacznie ułatwiona wobec surowego materiału, ponieważ wsad destylacyjny jest w znacznej mierze wolny od zasad i nie mogą się tworzyć przeszkadzające azeotropy.

Niekiedy wolne od zasad fenole zawierają jednak jeszcze ślady dalszych zanieczyszczeń, które prowadzą do zabarwień. Stwierdzono, że te zanieczyszczenia mogą być usuwane przez dodatkową obróbkę niefrakcjonowanego destylatu za pomocą środka utleniającego i nie występują już potem jako składniki towarzyszące w produktach końcowych. Odpowiednio

skuteczne środki utleniające stanowią ozon albo związki nadtlenowe, w szczególności nadtlenek wodoru, który dodaje się w ilości 0,2-3% 30% roztworu do destylatu. Żądana reakcja utleniania następuje podczas prowadzonej destylacji frakcjonowanej, w której rozdziela się mieszaninę fenolową na poszczególne frakcje, to znaczy fenol, o-krezol.

Krystalizacja. Z powodu szczególnego pochodzenia surowych fenoli otrzymane z frakcjonowanej destylacji oczyszczone frakcje fenolu i o-krezolu zawierają również jeszcze przeszkadzające zanieczyszczenia, w szczególności oleje obojętne. Oddzielanie tych trudnych do usunięcia substancji udaje się za pomocą frakcjonowanej krystalizacji. Stwierdzono obecnie, że następuje optymalne oddzielenie tych zanieczyszczeń, jeśli krystalizację przeprowadza się w urządzeniu, w którym powierzchnie chłodzenia są nachylone w stosunku do osi pionowej i ciekła mieszanina znajduje się w spokoju albo jest poruszana maksymalnie z prędkością, przy której nie następuje odłączanie kryształów od powierzchni chłodzenia ani odrywanie kryształitów z warstwy kryształów.

Ten nowy sposób wykorzystuje fakt, że dendrytyczne lub igiełkowate kryształy fenolu lub o-krezolu wzrastają korzystnie w pozycji pionowej do powierzchni chłodzenia. Ten wzrost następuje z powodu stosunkowo niewielkich różnic gęstości między fazą stałą i ciekłą prawie niezależnie od siły przyciągania ziemskiego. Na ustawionych ukośnie powierzchniach chłodzenia rosną zatem kryształy prostopadle do powierzchni chłodzenia i dlatego, w odniesieniu do kierunku przyciągania ziemskiego, ukośnie ku górze lub ukośnie ku dołowi. To położenie kryształów wpływa szczególnie korzystnie na rozdział faz między kryształami i przylegającą cieczą resztkową. Ten tak zwany "olej kroplowy" może w procesie według wynalazku wpływać w krótszym czasie i w większych ilościach absolutnych z warstwy kryształów.

Proces można przeprowadzić w aparatach do krystalizacji z usytuowanymi ukośnie do osi pionowej, umieszczonymi równolegle płytami albo rurami, które muszą być przystosowane do oziębiania jak również do ogrzewania i mogą być zaopatrzone w płetwy, zęby albo przebiegające w kierunku podłużnym żebra. Możliwe jest jednak również stosowanie aparatów krystalizacyjnych z wbudowanymi ukośnie do osi poziomej rurami, które są zaopatrzone w umieszczone promieniowo żebra albo płytki albo z umieszczonymi poziomo rurami, które są zaopatrzone w ukośnie ustawiane żebro albo łopatkę.

Rury żebrowane są szczególnie korzystne przy krystalizacji ze znajdujących się w spoczynku mieszanin cieczy, aby polepszyć przejmowanie ciepła. Dla uzyskania dobrego działania rozdzielającego między olejem kroplowym i materiałem krystalicznym wystarczające jest już nachylenie powierzchni przejmującej ciepło wynoszące  $5^{\circ}$  do osi pionowej. Kąty nachylenia wynoszące powyżej 70 stopni sprzyjają wprawdzie spływaniu fazy ciekłej z pojedynczego kryształu, mogą jednak zredukować szybkość odpływu faz ciekłych wzdłuż głębiej położonych powierzchni. Stwierdzono, że optymalny kąt nachylenia wynosi 10-45 stopni w stosunku do osi pionowej. Krystalizację frakcjonowaną przeprowadza się w znany sposób. Po wydzieleniu kryształów na chłodzonych pośrednio ścianach strefy krystalizacji spuszcza się niewykryształizowaną ciecz. Następnie stapia się warstwę krystaliczną przez sterowane programowanie wzrostu temperatury, przy czym stopiony materiał krystaliczny można odbierać we frakcjach. Przy stopieniu poszczególnych frakcji wskutek dopływu ciepła przez powierzchnie wymiennika ciepła zostają silnie zmniejszone siły przyczepności warstwy kryształów na tych powierzchniach. W przypadku prostopadłych powierzchni wymiennika ciepła prowadzi to do osunięcia się całej masy krystalicznej. Powoduje to zapchanie wewnątrz krystalizatora albo zaworu spustowego. Niebezpieczeństwo niepożądanego osunięcia się warstwy krystalicznej zostaje również zmniejszone przez nachylenie powierzchni wymiennika ciepła. Zapchanie półki spustowej zapobiega się oprócz tego przez ogrzewanie tej części.

Ponieważ dla żądanych zadań rozdzielania jednostopniowa krystalizacja jest niewystarczająca, przeprowadza się krystalizację frakcjonowaną wielostopniowo, aby uzyskać wyższą czystość. Wielostopniową krystalizację frakcjonowaną można przeprowadzić stopniowo w jednym i tym samym urządzeniu, przy czym resztkowe stopy lub roztwory i poszczególne frakcje stopionego kryształu z poszczególnych etapów gromadzi się w odpowiednich zbiornikach.

kach. Można ją jednak przeprowadzić również w szeregu aparatów krystalizacyjnych o jednokowej budowie, połączonych kolejno. Krystalizację frakcjonowaną przeprowadza się w cyklach, przy czym każdy cykl może się składać z kilku etapów. Stop reszkowy jak również poszczególne frakcje, otrzymane przez częściowe stopienie, o niewielkiej czystości doprowadza się każdorazowo do produktu wsadowego etapu następnego cyklu. Kryształ reszkowy służy jako materiał wsadowy do następnego cyklu etapu tego samego cyklu.

Do stopienia kryształu reszkowego można zwykle stosować stop o tym samym średnim stężeniu z poprzedniego cyklu. Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej następujące przykłady. Wszystkie dane procentowe oznaczają procenty wagowe.

**P r z y k ł a d I.** Surowy fenol otrzymany w procesie fenorafinacji z odpowiednich frakcji, które uzyskuje się przy upłynnianiu węgla kamiennego, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem przez kołpak w temperaturze  $180-220^{\circ}$ , przy czym frakcję fenolu otrzymuje się jako produkt szczytowy /89,3% surowego fenolu/. W fazie błotnej pozostaje 9,7% pozostałości. Do frakcji fenolu dodaje się 10% jej ciężaru 25% kwasu siarkowego i poddaje intensywnemu wymieszaniu. Następnie fazę fenolu poddaje się frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem  $/15 \times 10^3 \text{ Pa}/$ . W tym kombinowanym etapie procesu uzyskuje się następujący wynik:

wsad: mieszanina złożona z frakcji fenolu i 10%-25% kwasu siarkowego -  
destylacja - 2796 g,  
wodny przedgon - 295,7 g,  
suma odzasadowanych fenoli - 2321 g /0,092% zasad/,  
pozostałość - 172 g,  
strata - 7,3 g

Produkty fenolowe i zakresy temperatur wrzenia są podzielone następująco:

57,8% frakcji fenolu -  $/131-133^{\circ}\text{C}/$   
17,1% frakcji o-krezolu -  $/136-139^{\circ}\text{C}/$   
32,8% frakcji m-/p-krezolu -  $/145-149^{\circ}\text{C}/$   
7,7% dwumetylo-, trójmetylofenolu i wyżej alkilowanych fenoli -  $/160-175^{\circ}\text{C}/$ .

Frakcje fenolu i o-krezolu zawierają jeszcze oleje obojętne. W celu dalszego oczyszczenia poddaje się te obydwa produkty oddzielnie, każdorazowo frakcjonowanej krystalizacji: Stopy frakcji fenolu i o-krezolu napełnia się każdorazowo do prostopadłościennego zbiornika krystalizacyjnego, w którym znajdują się umieszczone równolegle względem siebie rury, przez które przepływa środowisko chłodzące lub ogrzewające. Te rury mają dwa znajdujące się naprzeciw siebie, przyspawane wzdłuż żebra i są tak zainstalowane w skrzyni, że przez żebra wzdłużne rur utworzona jest duża powierzchnia wymieniająca ciepło. Żebra tworzą kąt  $10^{\circ}$  do osi pionowej. Odstęp między dwoma przeciwległymi powierzchniami wynosi 60 mm.

Po napełnieniu krystalizatora stopem fenolu /lub o-krezolu/ obniża się temperaturę wody chłodzącej z  $40^{\circ}\text{C} /30^{\circ}\text{C}/$  do  $10 /5^{\circ}\text{C}/$  w ciągu 90 minut z gradientem  $0,156^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Po osiągnięciu temperatury chłodzenia otwiera się zawór denny, aby spowodować wypływ nieprzekrystalizowanej pozostałości. Po pozostawianiu w ciągu 30 minut w temperaturze  $10/5^{\circ}\text{C}$  podwyższa się temperaturę powoli z gradientem  $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . do  $37/28^{\circ}\text{C}$ . Utrzymuje się temperaturę  $37/28^{\circ}\text{C}$  tak długo, aż wypłynie żądana ilość cieczy. Oczyszczone kryształy stapia się szybko przez podwyższenie temperatury do  $60/50^{\circ}\text{C}$ . W celu skrócenia czasu stapiania przetłacza się stop przez obieg zewnętrzny w krystalizatorze i przy tym ogrzewa również przez wymiennik ciepła. W tym etapie procesu otrzymuje się 93% fenolu /w odniesieniu do użytej frakcji fenolu/ o 99,9% czystości i 91% o-krezolu /w odniesieniu do użytej frakcji o-krezolu/ o czystości 99,9%.

**P r z y k ł a d II.** Surowy fenol, otrzymany w procesie fenorafinacji z odpowiednich frakcji, które uzyskuje się przy upłynnianiu węgla kamiennego, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem przez kołpak w temperaturze  $180-220^{\circ}\text{C}$ , przy czym frakcję fenolu otrzymuje się jako produkt szczytowy /89,3% surowego fenolu/. W fazie błotnej pozostaje

9,7% pozostałości. Do frakcji fenolu dodaje się 10% jej ciężaru 25% kwasu siarkowego i 2% jej ciężaru 30% roztworu nadtlenu wodoru i poddaje intensywnemu wymieszaniu. Następnie fazę fenolu poddaje się frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem  $/15 \times 10^3 \text{ PA}/$ . W tym kombinowanym etapie procesu uzyskuje się następujący wynik:

wsad: mieszanina złożona z frakcji fenolu, nadtlenu wodoru i 10-25% kwasu siarkowego:

destylacja - 2846 g,

wodny przedgon - 345 g,

suma odzasadowanych fenoli - 2320 g /0,005% zasad/,

pozostałość - 175 g,

strata - 6 g.

Produkty fenolowe i zakresy temperatur wrzenia są podzielone następująco:

57,8% frakcji fenolu -  $/131-133^\circ\text{C}/$ ,

17,1% frakcji o-krezolu -  $/136-139^\circ\text{C}/$ ,

32,8% frakcji m-/p-krezolu -  $/145-149^\circ\text{C}/$ ,

7,7% dwumetylo-, trójmetylofenolu i wyżej alkilowanych fenoli -  $/160-175^\circ\text{C}/$ .

Dalszą przeróbkę przeprowadzono jak w przykładzie I. Dodatek nadtlenu wodoru warunkuje to, że uzyskano fenole jako bezbarwne produkty.

#### Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób przeróbki surowego fenolu, który otrzymano metodą rafinacji z zawierających fenol frakcji z upłynniania węgla, z n a m i e n n y   t y m, że fenole oddziela się od wysokowrzących substancji towarzyszących przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, dodaje rozcieńczony kwas i następnie poddaje się frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymane frakcje fenolu i o-krezolu poddaje się osobno frakcjonowanej krystalizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y   t y m, że frakcjonowaną destylację prowadzi się w obecności środka utleniającego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y   t y m, że proces przeprowadza się w sposób ciągły.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y   t y m, że krystalizację przeprowadza się na powierzchniach chłodzących nachylonych w stosunku do osi pionowej albo poziomej i ciepla mieszanina znajduje się w spokoju albo jest poruszana maksymalnie z prędkością, przy której nie następuje odrywanie krystalitów z warstwy kryształów.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, z n a m i e n n y   t y m, że krystalizację przeprowadza się na powierzchniach chłodzenia umieszczonych pod kątem  $10-45^\circ$  w stosunku do osi pionowej.