



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑳ Numer zgłoszenia: 306329

㉑ Data zgłoszenia: 16.12.1994

㉒ Patent dodatkowy do patentu:
175504 04.11.1994

㉓ IntCl⁶.

C07C 39/04

C07C 37/68

⑤4

Sposób wydzielenia fenolu

④3 Zgłoszenie ogłoszono:
24.06.1996 BUP 13/96

④5 O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.1999 WUP 05/99

⑦3 Uprawniony z patentu:
Instytut Chemii Przemysłowej
im.Prof.Ignacego Mościckiego,
Warszawa, PL

⑦2 Twórcy wynalazku:
Włodzimierz Ratajczak, Warszawa, PL
Marek Plesnar, Warszawa, PL
Miroslaw Karabin, Płock, PL
Stanisław Szablewski, Płock, PL
Michał Żebrowski, Płock, PL

⑦4 Pełnomocnik:
Królikowska Anna, Instytut Chemii Przemysłowej
im.Prof.Ignacego Mościckiego

- ⑤7 1. Sposób wydzielenia fenolu z mieszaniny rozkładczej powstałej po kwasowym rozkładzie wodorotlenku kumenu, polegający na tym, że z mieszaniny rozkładczej, zneutralizowanej do pH 7,5-8,5, ekstrahuje się sole, stosując jako ekstrahent fazę wodną destylatu z kolumny destylacji azeotropowej, usuwającej z fenolu niżej wrzące zanieczyszczenia, następnie, po uzyskaniu z mieszaniny frakcji fenolowej i po oddzieleniu fenolu od wyżej wrzących zanieczyszczeń, poddaje się go destylacji azeotropowej, wydzielając niżej wrzące zanieczyszczenia, przy czym jako orosienie kolumny używa się kondensat, powstający w smoczkach parowych w trakcie operacji zateżania wodoronadtlenku kumenu, a uzyskany destylat w całości wyprowadza się poza układ kolumny, przy czym fazę wodną heterogenicznego destylatu wykorzystuje się do ekstrakcji soli z mieszaniny rozkładczej, zaś fenol, uzyskiwany z dołu tej kolumny, kieruje się bezpośrednio na złożę silnie kwasowego, makroporowatego kationitu poddając go rafinacji katalitycznej i końcowej rektyfikacji według patentu nr 175 504, **znamienny tym**, że frakcję acetofenonową, uzyskaną w trakcie operacji oddzielania wyżej wrzących zanieczyszczeń od fenolu, przepuszcza się przez złożę silnie kwasowego makroporowatego kationitu w formie wodorowej, w temperaturze 60-120°C, pod ciśnieniem 50-150 kPa, przy czasie kontaktu 0,5-3 godzin, a następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje destylacji pod ciśnieniem 12-16 kPa i otrzymany destylat kieruje się do wspólnego przerobu z frakcją fenolową, wydzieloną z mieszaniny rozkładczej, a z pozostałości podestylacyjnej wydziela się acetofenon.

Sposób wydzielenia fenolu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia fenolu z mieszaniny rozkładczej powstałej po kwasowym rozkładzie wodorotlenku kumenu, polegający na tym, że z mieszaniny rozkładczej, zneutralizowanej do pH 7,5-8,5, ekstrahuje się sole, stosując jako ekstrahent fazę wodną destylatu z kolumny destylacji azeotropowej, usuwającej z fenolu niżej wrzące zanieczyszczenia, następnie, po uzyskaniu z mieszaniny frakcji fenolowej i po oddzieleniu fenolu od wyżej wrzących zanieczyszczeń, poddaje się go destylacji azeotropowej, wydzielając niżej wrzące zanieczyszczenia, przy czym jako orosienie kolumny używa się kondensat, powstający w smoczkach parowych w trakcie operacji zateżania wodoronadtlenku kumenu, a uzyskany destylat w całości wyprowadza się poza układ kolumny, przy czym fazę wodną heterogenicznego destylatu wykorzystuje się do ekstrakcji soli z mieszaniny rozkładczej, zaś fenol, uzyskiwany z dołu tej kolumny, kieruje się bezpośrednio na złożę silnie kwasowego, makroporowatego kationitu poddając go rafinacji katalitycznej i końcowej rektyfikacji według patentu nr 175 504, **znamienny tym**, że frakcję acetofenonową, uzyskaną w trakcie operacji oddzielania wyżej wrzących zanieczyszczeń od fenolu, przepuszcza się przez złożę silnie kwasowego makroporowatego kationitu w formie wodorowej, w temperaturze 60-120°C, pod ciśnieniem 50-150 kPa, przy czasie kontaktu 0,5-3 godzin, a następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje destylacji pod ciśnieniem 12-16 kPa i otrzymany destylat kieruje się do wspólnego przerobu z frakcją fenolową, wydzieloną z mieszaniny rozkładczej, a z pozostałości podestylacyjnej wydziela się acetofenon.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że frakcją acetofenonową po przepuszczeniu przez złożę kationitu dzieli się na dwa strumienie, z których jeden, stanowiący 40-80% tej frakcji zawraca się i łączy ze strumieniem frakcji acetofenonowej, podawanej na złożę kationitu, zaś drugi strumień, stanowiący 20-60% frakcji, poddaje destylacji próżniowej.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielenia fenolu z mieszaniny powstałej po kwasowym rozkładzie wodoronadtlenku kumenu, stanowiący ulepszenie sposobu według patentu nr 175 504.

Sposób wydzielenia fenolu z mieszaniny rozkładczej powstałej po kwasowym rozkładzie wodoronadtlenku kumenu przedstawiony w opisie patentowym nr 175 504 polega na tym, że z mieszaniny rozkładczej, zneutralizowanej do pH 7,5-8,5, ekstrahuje się sole, stosując jako ekstrahent fazę wodną destylatu z kolumny destylacji azeotropowej, usuwającej z fenolu niżej wrzące zanieczyszczenia, a następnie, po wydestylowaniu z mieszaniny rozkładczej frakcji fenolowej i po destylacyjnym oddzieleniu fenolu od wyżej wrzących zanieczyszczeń, fenol poddaje się destylacji azeotropowej, wydzielając z niego niżej wrzące zanieczyszczenia, przy czym jako orosienie kolumny stosuje się kondensat, powstający w smoczkach parowych w trakcie operacji zateżania wodoronadtlenku kumenu, a uzyskany destylat w całości wyprowadza się poza układ kolumny, przy czym fazę wodną heterogenicznego destylatu wykorzystuje się do ekstrakcji soli z mieszaniny rozkładczej, zaś fenol, uzyskiwany z dołu tej kolumny, kieruje się bezpośrednio na złożę silnie kwasowego, makroporowatego kationitu, poddając go w znany sposób rafinacji katalitycznej i końcowej rektyfikacji.

W czasie wydzielenia fenolu z mieszaniny rozkładczej według opisu patentowego P-305 699, w trakcie destylacyjnego odzysku fenolu ze smoły fenolowej, zawierającej trudno lotne składniki mieszaniny rozkładczej, uzyskuje się jako produkt uboczny frakcję zwaną frakcją acetofenonową, której głównymi składnikami, występującymi zazwyczaj w stężeniu od 20 do 40% wagowych są: acetofenon, fenol i dwumetylofenylokarbinol. Frakcję acetofenonową wykorzystuje się jako

surowiec, z którego wydziela się czysty acetofenon i produkuje techniczny p-kumylofenol, na przykład sposobem według polskiego opisu patentowego nr 163 469, polegającym na tym, że frakcję acetofenonową miesza się innym produktem ubocznym z procesu wytwarzania fenolu i acetonu metodą kumenową: z frakcją α -metylostyrenową, zawierającą głównie α -metylostyren i kumen, i powstałą mieszaninę kontaktuje z katalizatorem jonitowym, na którym z fenolu i α -metylostyrenu powstaje p-kumylofenol, po czym mieszaninę poreakcyjną destylacyjnie dzieli się na frakcję acetofenonową i kumylofenolową, a następnie z frakcji acetofenonowej usuwa się fenol, wiążąc go w fenolan za pomocą ługu sodowego, po czym z reszty frakcji wydestylowuje się czysty acetofenon.

Pewną wadą sposobu wydzielania fenolu według opisu patentowego nr 175 504 jest fakt, że wraz z frakcją acetofenonową wyprowadza się istotne ilości fenolu obniżając wydajność całego procesu wydzielania fenolu z mieszaniny rozkładczej. Równocześnie obecność około 30%, a nawet więcej fenolu we frakcji acetofenonowej niekorzystnie wpływa na przydatność jej jako surowca do otrzymywania acetofenonu. Fenol bowiem przy przerobieniu frakcji acetofenonowej na acetofenon i p-kumylofenol, według wcześniej wymienionego opisu patentowego, utrudnia wydzielenie czystego acetofenonu, gdyż:

- po pierwsze tworzy on azeotropy z acetofenonem i dwumetylofenylokarbinolem, przez co nie daje się usunąć z tej frakcji na drodze destylacyjnej,

- po drugie zaś wiązanie fenolu w fenolan przy użyciu ługu sodowego zgodnie ze sposobem przedstawionym w opisie patentowym nr 163 469, prowadzi do dużych strat acetofenonu, który rozpuszcza się w powstającym wodnym roztworze fenolanu sodowego.

Inną wadą tak otrzymywanej frakcji acetofenonowej jest obecność znacznych ilości dwumetylofenylokarbinolu (nawet do 40%). W trakcie przerobu frakcji acetofenonowej na acetofenon i p-kumylofenol obecny w niej dwumetylofenylokarbinol ulega odwodnieniu na katalizatorze używanym do syntezy p-kumylofenolu. Powstająca przy tym woda inhibituje katalizator i w efekcie znacznie pogarsza efektywność syntezy p-kumylofenolu.

Okazało się, że opisanych wyżej problemów technologicznych można uniknąć, o ile frakcją acetofenonową podda się dodatkowej obróbce w sposób, stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku.

Postępując według wynalazku przepuszcza się frakcję acetofenonową w temperaturze 60-120°C pod ciśnieniem od 50-150 kPa, przez złożę makroporowatego silnie kwasowego kationitu, będącego w formie wodorowej, przy czasie kontaktu obrabianej frakcji z katalizatorem w granicach od 0,5 do 3 godzin, a następnie kieruje uzyskaną mieszaninę poreakcyjną na rozdestylowanie na kolumnie destylacyjnej, pracującej pod obniżonym ciśnieniem rzędu 12-16 kPa, i odbiera ze szczytu kolumny destylat, zawierający głównie fenol i α -metylostyren, który zawraca się następnie do głównego ciągu destylacji fenolu, zaś dołem kolumny wyprowadza się produkt, będący wzbogaconą frakcją acetofenonową, o niskiej zawartości dwumetylofenylokarbinolu i znacznie obniżonej zawartości fenolu.

Okazało się, że korzystnie jest stosować częściowy recykl strumienia frakcji acetofenonowej przez złożę silnie kwasowego kationitu. W tym celu, frakcję acetofenonową opuszczającą złożę kationitu dzieli się na dwa strumienie, z których jeden, stanowiący 40-80% tej frakcji zawraca się i łączy ze strumieniem frakcji acetofenonowej podawanej na złożę kationitu, zaś drugi strumień, stanowiący 20-60% frakcji, poddaje destylacji próżniowej w warunkach opisanych wyżej. W efekcie uzyskuje się podwyższoną selektywność reakcji odwadniania dwumetylofenylokarbinolu do α -metylostyrenu.

Destylat fenolowo- α -metylostyrenowy, uzyskiwany według wynalazku, przerabiany następnie wraz z głównym strumieniem fenolowym, zwiększa ogólną wydajność całego procesu wydzielania fenolu.

Dwumetylofenylokarbinol pod wpływem kwaśnych katalizatorów ulega zazwyczaj przemianom, których końcowymi produktami są dimery α -metylostyrenu, a także, w przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej fenolu, kumylofenole. Nieoczekiwanie okazało się, że postępując zgodnie z wynalazkiem, przemiany dwumetylofenylokarbinolu udaje się zatrzymać na stadium jego dehydratacji, dzięki czemu głównymi produktami jego przemian są lotniejsze

od fenolu α -metylostyren i woda, które dają się łatwo usunąć z frakcji acetofenonowej w trakcie destylacji.

Frakcja acetofenonowa uzyskiwana sposobem według wynalazku zawiera do 70% acetofenu, niewielką ilość dwumetylofenylokarbinolu (poniżej 4%) oraz do 10% fenolu. Frakcja o takim składzie nie stwarza wyżej opisanych problemów przy wydzielaniu z niej czystego acetofenu.

P r z y k ł a d 1. Frakcję acetofenonową o temperaturze 70°C, pod ciśnieniem 50 kPa w ilości 0,3 tony/godz. podaje się na dół reaktora jonitowego, załadowanego złożem 0,5 m³ makroporowatego kationitu Amberlyst 15 w formie wodorowej. Frakcja acetofenonowa ma skład przedstawiony w tabeli 1 (kolumna 2). Frakcja acetofenonowa po przejściu przez złożę jonitowego katalizatora ma skład podany w tabeli 1 (kolumna 3). Frakcję tę bezpośrednio po opuszczeniu reaktora poddaje się destylacji na pięćdziesięciopółkowej kolumnie destylacyjnej pod ciśnieniem 13 kPa uzyskując ok. 0,16 tony/godz. destylatu o składzie przedstawionym w tabeli 1 (kolumna 4) oraz ok. 0,14 tony/godz. pozostałości podestylacyjnej o składzie przedstawionym w tabeli 1 (kolumna 5).

P r z y k ł a d 2. Frakcję acetofenonową o temperaturze 110°C, pod ciśnieniem 150 kPa w ilości 0,3 tony/godz. podaje się na dół reaktora jonitowego, załadowanego złożem 0,5 m³ makroporowatego kationitu Amberlyst 15 w formie wodorowej. Frakcja acetofenonowa ma skład przedstawiony w tabeli 2 (kolumna 2). Frakcja acetofenonowa po przejściu przez złożę jonitowego katalizatora ma skład podany w tabeli 2 (kolumna 3). Frakcję tę bezpośrednio po opuszczeniu reaktora poddaje się destylacji na pięćdziesięciopółkowej kolumnie destylacyjnej pod ciśnieniem 16 kPa uzyskując ok. 0,15 tony/godz. destylatu o składzie przedstawionym w tabeli 2 (kolumna 4) oraz ok. 0,15 tony/godz. pozostałości podestylacyjnej o składzie przedstawionym w tabeli 2 (kolumna 5).

P r z y k ł a d 3. Frakcję acetofenonową o temperaturze 90°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, w ilości 1,0 tony/godz. podaje się na dół reaktora jonitowego, załadowanego złożem 0,5 m³ makroporowatego kationitu Amberlyst 15 w formie wodorowej. Frakcję tę pobiera się pompą ze zbiornika, do którego spływa około 0,3 tony/godz. frakcji acetofenonowej o składzie przedstawionym w tabeli 3 (kolumna 3). Frakcja acetofenonowa po przejściu przez złożę jonitowego katalizatora ma skład podany w tabeli 3 (kolumna 2) oraz około 0,7 t/godz. wycieku z reaktora jonitowego. Frakcję tę dzieli się na dwa strumienie, z których jeden w ilości 0,7 t/godz. zawraca się do zbiornika wsadowego, zaś drugi, w ilości około 0,3 t/godz. bezpośrednio po opuszczeniu reaktora poddaje się destylacji na pięćdziesięciopółkowej kolumnie destylacyjnej pod ciśnieniem 13 kPa uzyskując ok. 0,12 tony/godz. destylatu o składzie przedstawionym w tabeli 3 (kolumna 4) oraz ok. 0,18 tony/godz., pozostałości podestylacyjnej o składzie przedstawionym w tabeli 3 (kolumna 5).

T a b e l a 1 (do przykładu 1)

Składniki strumienia (zawartość w % wagowych)	Frakcja acetofenonowa		Destylat fenolowy	Frakcja acetofenonowa wzbożona
	surowa	po rafinacji		
Fenol	37,40	33,70	55,30	13,10
Acetofenon	21,40	21,70	4,45	47,80
Dwumetylofenylokarbinol	31,70	1,55	0,25	3,10
α -Metylostyren	0,30	18,40	31,10	0,40
Kumylofenole	3,55	8,30	-	15,60
Dimery α -metylostyrenu	3,05	8,10	-	13,50
Woda	-	3,90	7,40	-
Inne	2,60	4,35	1,50	6,50

T a b e l a 2 (do przykładu 2)

Składniki strumienia (zawartość w % wagowych)	Fracja acetofenonowa		Destylat fenolowy	Fracja acetofenonowa wzbogacona
	surowa	po rafinacji		
Fenol	38,40	34,70	59,40	11,30
Acetofenon	32,10	31,70	6,10	60,40
Dwumetylofenylokarbinol	21,90	0,50	0,20	0,90
α -Metylostyren	0,40	15,40	28,00	0,50
Kumylofenole	2,50	5,80	-	11,30
Dimery α -metylostyrenu	2,80	6,80	-	12,40
Woda	-	2,80	5,30	-
Inne	1,90	2,00	1,00	3,20

T a b e l a 3 (do przykładu 3)

Składniki strumienia (zawartość w % wagowych)	Fracja acetofenonowa		Destylat fenolowy	Fracja acetofenonowa wzbogacona
	surowa	po rafinacji		
Fenol	12,40	10,10	13,60	7,10
Acetofenon	30,30	31,00	6,30	52,20
Dwumetylofenylokarbinol	38,90	0,30	0,05	0,50
α -Metylostyren	0,30	30,40	67,50	0,30
Kumylofenole	9,70	11,80	-	20,40
Dimery α -metylostyrenu	4,50	7,20	-	12,60
Woda	-	4,80	10,80	-
Inne	3,90	4,40	1,75	6,90

176 259