



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 032 656** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 39/04, 37/72**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5042551/04, 23.04.1992
(46) Дата публикации: 10.04.1995
(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 22551, кл. C 07C 37/44, 1977.

(71) Заявитель:
Дыкман А.С.,
Горовиц Б.И.,
Сомов А.М.,
Тараненко С.А.,
Поляков С.А.
(72) Изобретатель: Дыкман А.С.,
Горовиц Б.И., Сомов А.М., Тараненко
С.А., Поляков С.А., Малиновский А.С., Петров
Ю.И., Сорокин А.Д., Краснов Л.М.
(73) Патентообладатель:
Дыкман Аркадий Самуилович

(71) Заявитель (прод.):
Малиновский А.С., Петров Ю.И., Сорокин А.Д., Краснов Л.М.

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА
КУМОЛЬНЫМ МЕТОДОМ

(57) Реферат:
Использование: при совместном производстве фенола и ацетона, экстракции фенола из фенольной смолы. Сущность изобретения: смолу двукратно обрабатывают 3 - 5 мас.% водного раствора аммиака в воде при массовом соотношении смолы и раствора 1:(1,5 - 4) и перемешивания. Водный слой отделяют от органического слоя и выдерживают при температуре кипения в течение 2 - 4 ч. Выделяющийся при

нагревании аммиак направляют на насыщение исходного аммиачного раствора, включающего 50 - 95 мас.%, рециркулирующего в системе водного слоя со стадии экстракции фенола с добавлением свежей воды до 100 %. Полученный фенол экстрагируют из водного раствора органическим растворителем, разделяют слои и регенерируют экстрагент перегонкой органического слоя. 1 табл.

RU 2 0 3 2 6 5 6 C 1

RU 2 0 3 2 6 5 6 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 032 656** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 39/04, 37/72**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5042551/04, 23.04.1992

(46) Date of publication: 10.04.1995

(71) Applicant:
Dykman A.S.,
Gorovits B.I.,
Somov A.M.,
Taranenko S.A.,
Poljakov S.A.

(72) Inventor: Dykman A.S.,
Gorovits B.I., Somov A.M., Taranenko
S.A., Poljakov S.A., Malinovskij A.S., Petrov
Ju.I., Sorokin A.D., Krasnov L.M.

(73) Proprietor:
Dykman Arkadij Samuilovich

(71) Applicant (cont.):
Malinovskij A.S., Petrov Ju.I., Sorokin A.D., Krasnov L.M.

(54) PROCESS FOR RECOVERY OF PHENOL FORM PHENOL RESIN RESULTING FROM PRODUCTION OF PHENOL AND ACETONE BY CUMOL METHOD

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: resin is treated two times with 3-5 wt % ammonia aqueous solution in water in a resin to solution weight ratio of 1.5-4 and stirred. The aqueous layer is separated from the organic layer and maintained at the boiling point for 2-4 hours. Ammonia evolving on heating is directed for the saturation of the original ammonia solution

comprising 50-95 wt % aqueous layer recirculating in the system from the stage of extraction of phenol with the addition of fresh water up to 100%. The resulting phenol is extracted from the aqueous solution with an organic solvent, the layers are separated and the extracting agent is regenerated by distillation of the organic layer. EFFECT: improved process. 1 tbl

RU 2 0 3 2 6 5 6 C 1

RU 2 0 3 2 6 5 6 C 1

Изобретение относится к нефтехимической технологии, а именно к производству фенола и ацетона кумольным методом.

В процессе получения фенола и ацетона из изопропилбензола (ИПБ) образуются высококипящие побочные продукты, которые обычно называют фенольной смолой. В состав фенольной смолы входит большое количество компонентов: фенол, ацетофенон, диметилфенилкарбинол (ДМФК), димеры α -метилстирола, паракумилфенол (ПКФ), а также неидентифицированные продукты и небольшие количества соли Na_2SO_4 . Фенольная смола имеет следующий усредненный состав, мас. фенол 10,11; ацетофенон 16,35; ДМФК 8,23; димеры α -метилстирола 31,99; кумилфенолы 24,13; сумма неидентифицированных 8,11; соли 1,08.

До настоящего времени фенольная смола не нашла квалифицированного применения в полном объеме и в основном сжигается в качестве котельного топлива. Однако в связи с обострением экологической обстановки в ряде регионов страны использование фенольной смолы в качестве котельного топлива затрудняется, и, как следствие, отход не находит сбыта. Трудности при сжигании фенольной смолы в большой степени обусловлены наличием в ней фенола. Кроме того, в соответствии с ТУ 38.10286-87 фенольная смола содержит до 8 мас. фенола, что приводит к потерям фенола и соответственно к увеличению удельного расхода ИПБ. Более глубокое исчерпывание фенола из фенольной смолы при помощи ректификации не позволяет получить достаточно чистый фенол. Таким образом, извлечение фенола из фенольной смолы является важнейшей технической задачей.

Известен способ выделения фенола из легких масляных фракций продуктов сухой перегонки угля экстракцией водным раствором метанола или водой (метод Метасольван). К числу недостатков этого метода следует отнести громоздкость установки, жесткие условия проведения процесса: температура 160°C, давление 20 атм и кроме того, невозможность выделения фенола высокой чистоты.

Известен способ выделения фенолов из органических смесей посредством последовательной обработки растворами щелочи, а затем кислотами с последующим выделением фенолов отстаиванием. К числу недостатков этого способа относятся главным образом наличие большого числа химически загрязненных сточных вод, коррозия оборудования и т.д. Выделение чистого фенола из фенольной смолы методом ректификации (при относительно небольшом содержании фенола по сравнению с ацетофеноном) затруднено наличием азеотропа с максимумом температуры кипения в системе фенол-ацетофенон.

Известен способ выделения фенолов, в частности паракумилфенола из фенольной смолы путем обработки ее водным раствором щелочи с дальнейшей обработкой водного слоя раствором сильной минеральной кислоты до нейтральной реакции и разделением слоев (прототип). К числу недостатков этого способа также относятся наличие большого количества химически

загрязненных сточных вод, коррозия оборудования и т.д.

Целью изобретения является извлечение чистого фенола, получение обесфеноленной фенольной смолы, ликвидация большого количества сточных вод, сокращение расходов реагентов и обессоливание фенольной смолы.

Предлагаемый способ переработки фенольной смолы включает взаимодействие фенольной смолы с водным раствором аммиака с образованием фенолята аммония, выделении фенола термическим разложением фенолята, экстракцией фенола из водного раствора и последующим отделением фенола от экстрагента.

Первую стадию процесса осуществляют путем обработки фенольной смолы 2-5%-ным водным раствором аммиака. Образующийся фенолят аммония переходит в водную фазу. Очищенная таким образом от фенола фенольная смола может быть дальше направлена на выделение чистого ацетофенона, либо на каталитическое разложение или на сжигание.

На второй стадии процесса образовавшийся фенолят аммония подвергается термическому разложению. Образующийся при этом аммиак направляется в рецикл, а водный раствор фенола отправляется на экстракцию, осуществляемую обычным способом. В качестве экстрагента могут быть использованы эфиры, углеводороды и т.д. После экстракции 50-95% водного раствора насыщается аммиаком и направляется в рецикл на контактирование со смолой.

Отличительным признаком предлагаемого способа является то, что в качестве щелочного агента используется аммиак при соотношении фенольной смолы и водного раствора аммиака 1,0 (1,5-4,0), получение фенола при термическом разложении фенолята аммония и рецикл 50-95% воды после экстракции фенола на стадию обработки фенольной смолы.

При осуществлении предлагаемого способа используют водные растворы аммиака с концентрацией 2-5%. Понижение концентрации аммиака ниже 2% приводит к необходимости увеличения реакционных объемов, а увеличение концентрации выше 5% ухудшает раздел между водной и органической фазами. При увеличении рецикла воды сверх 95% снижается степень извлечения солей из фенольной смолы. При снижении рецикла ниже 50% увеличивается количество воды, вовлеченной в процесс.

Преимущества предлагаемого способа, достигаемые за счет отличий от известного, состоят в следующем:

предлагаемый способ практически не требует расхода реагентов (минимальный расход обусловлен только технологическими потерями);

в процессе, осуществляемом согласно предлагаемому способу, сокращено количество сточных вод;

из-за отсутствия кислоты, коррозия оборудования незначительна.

Пример 1. 30 г фенольной смолы смешивают с 3%-ным водным раствором аммиака в массовом соотношении 1 1,5 соответственно. Смесь перемешивается в течение 60 мин. После 45-минутного

отстаивания отделяют масляный слой от водного слоя, содержащего фенолят аммония и соли. Масляный слой, полученный после экстракции смешивают с 3%-ным водным раствором аммиака в массовом соотношении 1 1,5 соответственно. Далее повторяют все операции описанные выше. После отделения масляного слоя от водного последний подсоединяют к первому водному слою. Полученный масляный слой снова смешивают с 3%-ным водным раствором аммиака в массовом соотношении 1 1,5 соответственно. Далее повторяют все операции описанные выше. Водный слой объединяют с водными слоями, полученными после 2-х экстракций. Объединенные водные слои кипятят в течение 4 ч для разрушения фенолята аммония на фенол и аммиак. Выделившийся газообразный аммиак используют для приготовления 3%-ного раствора аммиака.

Охлажденный водный раствор, содержащий фенол и соли, смешивают с диэтиловым эфиром при объемном соотношении 1 1,5 соответственно, перемешивают в течение 30 мин. После отстаивания смеси отделяют водный слой от органического, содержащего фенол. Водный слой далее используют для приготовления раствора аммиака. Эфир отгоняют от фенола, который далее подвергают очистке известным способом.

Полученные данные по выделению фенола приведены в таблице.

Пример 2. 30 г фенольной смолы смешивают с 3%-ным водным раствором аммиака, приготовленном на воде, содержащей 95% регенерированной и 5% свежей воды, при массовом соотношении 1 4 соответственно. Далее проводят опыт также, как описано в примере 1.

Полученные данные по выделению фенола приведены в таблице.

Пример 3. 30 г фенольной смолы смешивают с 5%-ным водным раствором аммиака, приготовленном на воде,

содержащей 50% регенерированной и 50% свежей воды, в массовом соотношении 1 3 соответственно. Далее опыт проводят также, как описано в примере 1.

Полученные данные по выделению фенола приведены в таблице.

Пример 4. 30 г фенольной смолы смешивают с 3%-ным водным раствором аммиака, приготовленном на воде, содержащей 95% регенерированной и 5% свежей воды, при массовом соотношении 1 4 соответственно. Перемешивают смесь 30 мин. Далее опыт проводят также, как описано в примере 1, отличие состоит в том, что водный слой для разложения фенолята аммония кипятят 2 ч и экстракцию фенола из водного слоя проводят при объемном соотношении воды и эфира 1 1 соответственно, смесь перемешивают 20 мин.

Полученные данные по выделению фенола приведены в таблице.

Формула изобретения:

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА КУМОЛЬНЫМ МЕТОДОМ обработкой смолы водным раствором основания с получением феноксидной соли, растворенной в водном слое, при последующем разложении соли на фенол и исходное основание с выделением фенола экстракцией органическим растворителем, отличающийся тем, что в качестве основания используют 3-5% -ный раствор аммиака и обработку ведут при перемешивании и массовом отношении смола: раствор, равном 1:(1,5-4,0), после чего образовавшийся водный слой отделяют и выдерживают при температуре кипения 2-4 ч, а выделяющийся при этом газообразный аммиак направляют на приготовление исходного аммиачного раствора, включающего 50-95 мас. рециркулирующего в системе водного слоя со стадии экстракции фенола из водного раствора и свежую воду до 100%

45

50

55

60

Продолжение таблицы

Компонент	Содержание компонента			
	в фенольной смоле до обесфеноливания		в водном растворе аммиака	
	%	г	%	г
Пример 3				
ИПБ	0,02	0,006		
Ацетофенон	19,19	5,757		
ДМФК	6,37	1,911		
Фенол	5,71	1,713		
Сумма димеров	26,87	8,061		
Сумма кумилфенолов	19,78	5,934		
Сумма неидентифицированных	8,90	2,670		
Тяжел. остаток	12,92	3,876		
Соли	0,24	0,072		
Аммиак			5,00	13,50
Вода			47,50	128,250
Регенериров. вода			47,50	128,250
Фенолят аммония				
Эфир				
Итого	100,00	30,000	100,00	270,00
Пример 4				
ИПБ	0,02	0,006		
Ацетофенон	19,19	5,757		
ДМФК	6,37	1,911		
Фенол	5,71	1,713		
Сумма димеров	26,87	8,061		
Сумма кумилфенолов	19,78	5,934		
Сумма неидентифицированных	8,90	2,670		
Тяжел. остаток	12,92	3,876		
Соли	0,24	0,072		
Аммиак			3,00	8,10
Фенолят аммония				
Вода			4,79	17,26
Регенериров. вода			92,21	331,94
Эфир				
Итого	100,00	30,000	100,00	360

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1

Компонент	Содержание компонента			
	в фенольной смоле до обесфе- ноливания		в водном растворе аммиака	
	%	г	%	г
Пример 3				
ИПБ	0,02	0,006		
Ацетофенон	19,19	5,757		
ДМФК	6,37	1,911		
Фенол	5,71	1,713		
Сумма димеров	26,87	8,061		
Сумма кумилфенолов	19,78	5,934		
Сумма неидентифициро- ванных	8,90	2,670		
Тяжел. остаток	12,92	3,876		
Соли	0,24	0,072		
Аммиак			5,00	13,50
Вода			47,50	128,250
Регенериров. вода			47,50	128,250
Фенолят аммония				
Эфир				
Итого	100,00	30,000	100,00	270,00
Пример 4				
ИПБ	0,02	0,006		
Ацетофенон	19,19	5,757		
ДМФК	6,37	1,911		
Фенол	5,71	1,713		
Сумма димеров	26,87	8,061		
Сумма кумилфенолов	19,78	5,934		
Сумма неидентифициро- ванных	8,90	2,670		
Тяжел. остаток	12,92	3,876		
Соли	0,24	0,072		
Аммиак			3,00	8,10
Фенолят аммония				
Вода			4,79	17,26
Регенериров. вода			92,21	331,94
Эфир				
Итого	100,00	30,000	100,00	360

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1

Компонент	Содержание компонента		Съем фенола на 1 стадии, %	Содержание компонента		
	в фенольной смоле после обесфеноливания			в водном слое до термообработки		в водном слое после термообработки
	%	г		%	г	%
Пример 1						
ИПБ	0,021	0,006	95,0			
Ацетофенон	19,924	5,647		0,08	0,110	0,08
ДМФК	6,108	1,731		0,13	0,180	0,14
Фенол	0,303	0,086				1,23
Сумма димеров	28,442	8,061				
Сумма кумилфенолов	20,514	5,814		0,09	0,120	0,09
Сумма неидентифицированных	9,421	2,670				
Тяжел. остаток	13,676	3,876				
Соли	0,004	0,001		0,05	0,071	0,05
Аммиак				2,75	3,756	
Вода	1,587	0,450		95,49	130,500	98,41
Фенолят аммония				1,41	1,921	
Эфир						
Итого	100,00	28,342		100,00	136,658	100,00
Пример 2						
ИПБ	0,021	0,006	95,4			
Ацетофенон	19,598	5,505		0,07	0,252	0,07
ДМФК	5,771	1,621		0,08	0,290	0,08
Фенол	0,281	0,079				0,47
Сумма димеров	28,698	8,061				
Сумма кумилфенолов	20,453	5,745		0,05	0,189	0,05
Сумма неидентифицированных	9,506	2,670				
Тяжел. остаток	13,800	3,876				
Соли	0,003	0,001		0,02	0,071	0,02
Аммиак				2,90	10,504	
Фенолят аммония				0,53	1,930	
Регенериров. вода	1,869	0,525		96,35	348,675	99,31
Вода						
Эфир						
Итого	100,00	28,089	100,00	361,911	100,00	

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1

Компонент	Содержание компонента		Съем фенола на 1 стадии, %	Содержание компонента		
	в фенольной смоле до обесфеноливания			в водном слое до термообработки		в водном слое после термообработки
	%	г		%	г	%
Пример 3						
ИПБ	0,021	0,006	97,0			
Ацетофенон	19,763	5,547		0,08	0,210	0,08
ДМФК	5,882	1,651		0,10	0,260	0,10
Фенол	0,182	0,051				0,64
Сумма димеров	28,721	8,061				
Сумма кумилфенолов	20,430	5,734		0,07	0,200	0,08
Сумма неидентифицированных	9,513	2,670				
Тяжел. остаток	13,820	3,876				
Соли	0,007	0,002		0,03	0,070	0,03
Аммиак						
Регенериров. вода	} 1,671	} 0,469		} 94,15	} 256,031	} 99,07
Вода						
Фенолят аммония				0,72	1,963	
Эфир						
Итого	100,00	28,067	100,00	271,933	100,00	
Пример 4						
ИПБ	0,021	0,006	95,4			
Ацетофенон	19,677	5,535		0,06	0,225	0,06
ДМФК	5,905	1,661		0,07	0,250	0,07
Фенол	0,281	0,079			0,46	
Сумма димеров	28,658	8,061				
Сумма кумилфенолов	20,444	5,751		0,05	0,183	0,05
Сумма неидентифицированных	9,492	2,670				
Тяжел. остаток	13,779	3,876				
Соли	0,003	0,001		0,02	0,071	0,02
Аммиак				2,16	7,805	
Фенолят аммония				0,53	1,927	
Вода	} 1,740	} 0,490		} 97,11	} 351,410	} 99,34
Регенериров. вода						
Эфир						
Итого	100,00	28,130	100,00	361,871	100,00	

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1

Компонент	Содержание компонента					Съем фенола на II стадии, %
	в водном слое после термообработки	в эфирном растворе		в водном слое после экстракции фенола		
		г	%	г	%	
Пример 1						
ИПБ						
Ацетофенон	0,110	0,08	0,110			95,0
ДМФК	0,180	0,13	0,180			
Фенол	1,627	1,11	1,546	0,06	0,081	
Сумма димеров						
Сумма кумилфенолов	0,120	0,09	0,120			
Сумма неидентифицированных						
Тяжел. остаток						
Соли	0,071					
Аммиак						
Вода	130,500			93,66	130,500	
Фенолят аммония						
Эфир		98,59	137,052	6,28	8,748	
Итого	132,608	100,00	139,008	100,00	139,329	
Пример 2						
ИПБ						
Ацетофенон	0,252	0,07	0,252			94,8
ДМФК	0,290	0,08	0,290			
Фенол	1,634	0,42	1,549	0,02	0,085	
Сумма димеров						
Сумма кумилфенолов	0,189	0,05	0,189			
Сумма неидентифицированных						
Тяжел. остаток						
Соли	0,071					
Аммиак						
Фенолят аммония						
Регенериров. вода	348,675			93,71	348,675	
Вода						
Эфир		99,38	365,472	6,27	23,328	
Итого	351,111	100,00	367,752	100,00	372,088	

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1

Компонент	Содержание компонента					Съем фенола на II стадии, %
	в водном слое после термообработки	в эфирном растворе		в водном слое после экстракции фенола		
	г	%	г	%	г	
Пример 3						
ИПБ						
Ацетофенон	0,210	0,08	0,210			
ДМФК	0,260	0,09	0,260			
Фенол	1,662	0,58	1,604	0,02	0,058	96,5
Сумма димеров						
Сумма кумилфенолов	0,200	0,07	0,200			
Сумма неидентифицированных						
Тяжел. остаток						
Соли	0,070					
Аммиак						
Вода	} 256,031			} 93,58	} 256,031	
Регенериров. вода						
Фенолят аммония						
Эфир		99,18	274,100	6,40	17,500	
Итого	258,433	100,00	276,374	100,00	273,589	
Пример 4						
ИПБ						
Ацетофенон	0,225	0,09	0,225			
ДМФК	0,250	0,10	0,250			
Фенол	1,634	0,64	1,577	0,02	0,077	96,5
Сумма димеров						
Сумма кумилфенолов	0,183	0,07	0,183			
Сумма неидентифицированных						
Тяжел. остаток						
Соли	0,071					
Аммиак						
Фенолят аммония						
Вода	} 351,410			} 95,74	} 351,410	
Регенериров. вода						
Эфир		99,10	243,65	4,24	15,550	
Итого	353,871	100,00	245,885	100,00	367,037	

RU 2032656 C1

RU 2032656 C1