



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.10.74 (P. 175232)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.77

MKP C07c 39/04
C07c 15/10
C07c 37/22

Int. Cl.²
C07C 39/04
C07C 15/10
C07C 37/22

CZYTELNIA

Twórcy wynalazku: Matylda Danuta Pawlikowska, Kazimierz Zięborak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania fenolu i α -metylostyrenu z produktów ubocznych procesu kumenowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fenolu i α -metylostyrenu na drodze katalitycznego rozkładu wysoko wrzących produktów ubocznych powstających w procesie kumenowym wytwarzania fenolu. Substancje otrzymane z rozkładu produktów ubocznych stanowią cenny surowiec chemiczny nadający się do ponownego wykorzystania w produkcji fenolu lub do innych celów.

W procesie kumenowym wytwarzania fenolu zachodzi szereg reakcji ubocznych jak: polimeryzacja, kondensacja, utlenianie, dehydratacja. W wyniku tych reakcji powstają substancje wysoko wrzące oddzielane od produktu głównego — fenolu zwykle na drodze destylacji. Pozostałość po oddestylowaniu fenolu, zawierająca produkty wysoko wrzące stanowi 15—20% ilości wytwarzanego fenolu i jest bezużyteczna. Główne składniki pozostałości stanowią: kumylofenol, dimer α -metylostyrenu, acetofenon i fenol.

Znane sposoby przeróbki pozostałości po oddestylowaniu fenolu można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa metod polega na poddaniu pozostałości dalszej destylacji pod obniżonym ciśnieniem w celu usunięcia pozostałego fenolu, przy czym składniki wysoko wrzące praktycznie nie ulegają rozkładowi. Druga grupa sposobów przeróbki polega na termicznym lub katalitycznym rozkładzie składników wysoko wrzących w fazie parowej, w temperaturze 450—570°K pod ciśnieniem normalnym lub obniżonym (30—200 mm Hg).

2

Jako katalizator stosuje się na przykład tlenek glinowy.

Podstawową wadą opisanych sposobów jest niska wydajność procesu wynosząca, zależnie od warunków jego prowadzenia, od 15 do 40% początkowej ilości pozostałości po destylacji fenolu. Zasadnicze reakcje zachodzące w trakcie termicznego lub katalitycznego rozkładu w fazie gazowej polegają na dysocjacji kumylofenolu na fenol i α -metylostyren oraz dimeru α -metylostyrenu na monomer. Równowaga tych reakcji jest w niższych temperaturach przesunięta w stronę substratów. Stąd wynika konieczność stosowania temperatur powyżej 450°K co z kolei powoduje powstawanie dużych ilości smolistych produktów wtórnej polimeryzacji i kondensacji, a w konsekwencji znaczne obniżenie wydajności produktów użytecznych: fenolu i α -metylostyrenu. Produkty smoliste o wysokiej temperaturze krzepnięcia, ulegające łatwo spiekaniu w przypadku ich przegrzania, są przyczyną dużych trudności technicznych w prowadzeniu procesów termicznego lub katalitycznego rozkładu pozostałości w wysokich temperaturach.

Według wynalazku, sposób przerobu wysoko wrzących produktów ubocznych powstających w procesie kumenowym wytwarzania fenolu polega na katalitycznym rozkładzie tych produktów w fazie ciekłej połączonym z ciągłym usuwaniem ze środowiska reakcji lotnych produktów rozkładu na drodze destylacji. Proces prowadzi się w tempera-

3 turze 373—493°K pod ciśnieniem 30—760 mm Hg w obecności katalizatora. Jako katalizatory stosuje się nielotne związki wytwarzające jony wodorowe, a zarazem nie ulegające, lub ulegające jedynie powoli rozkładowi w warunkach prowadzenia reakcji kwasy arylosulfonowe, mocno nielotne kwasy nieorganiczne, sole kwaśne lub żelazowe tych kwasów, zwłaszcza kwas p-toluenosulfonowy, kwas siarkowy, kwas nadchlorowy, kwaśny siarczan amonowy, siarczan żelazowy. Mechanizm działania soli żelazowych polega na ich częściowej hydrolizie w warunkach reakcji, a zatem również wytwarzaniu pośrednio jonów wodorowych. Stężenie katalizatora wynosi 0,05—10% wagowych.

W celu zahamowania wtórnych procesów kondensacji i polimeryzacji produktów lotnych: fenolu i α-metylostyrenu wprowadza się do mieszaniny reagującej inhibitor. Jako inhibitory stosuje się substancje hamujące polimeryzację pochodnych styrenu, zwłaszcza siarkę, hydrochinon, pirogalol, gwajakol, 4-III-butylopirokatęhinę. Stężenie inhibitora wynosi 0,001—1% wag. W warunkach prowadzenia procesu acetofenon nie ulega rozkładowi i jest częściowo oddestylowywany wraz z fenolem i α-metylostyrenem. Otrzymane w wyniku rozkładu lotne produkty poddaje się rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia fenolu i α-metylostyrenu od acetofenonu i ewentualnie nieznacznych ilości kumylofenolu. Destylat złożony z fenolu i α-metylostyrenu zawraca się do głównego ciągu produkcyjnego fenolu; α-metylostyren, wraz z frakcją węglowodorową uwodarnia się do kumenu stanowiącego surowiec wyjściowy do wytwarzania fenolu.

Rozkład katalityczny wysoko wrzących produktów ubocznych na fenol i α-metylostyren sposobem według wynalazku pozwala na użycie do 85% wag. początkowej ilości tych produktów i podnosi wydajność fenolu w procesie kumenowym o 15—20%.

Przykład I. Do reaktora z miesadłem o pojemności 2 l zaopatrzonego w płaszcz grzejny wprowadza się 1000 g pozostałości po oddestylowaniu fenolu zawierającej 50% wag. kumylofenolu, 11% fenolu, 23% dimeru α-metylostyrenu, 13% acetofenonu i 3% substancji smolistych. Następnie dodaje się 12 g kwasu siarkowego o stężeniu 96% wag. jako katalizatora i 1 g gwajakolu — jako inhibitora. Proces prowadzi się w ciągu 1,5 godz. utrzymując temperaturę w płaszczu grzejnym w granicach 433—443°K i ciśnienie we wnętrzu reaktora 50 mm Hg. Lotne produkty reakcji skrapla się w chłodnicy wodnej i gromadzi w odbieralniku. Zawartość reaktora miesza się przez cały czas trwania reakcji. Otrzymuje się 790 g destylatu o składzie: 35% fenolu, 56% α-metylostyrenu, 7,6% acetofenonu i 1,4% kumylofenolu. W reaktorze pozostaje 202 g nieprzereagowanej masy zawierającej 17% kumylofenolu, 9% fenolu, 31% acetofenonu, 11% dimeru α-metylostyrenu i 32% substancji smolistych. Kwas siarkowy ulega stopniowej redukcji do dwutlenku siarki, który wraz z dwutlenkiem węgla i parą wodną jest odprowadzany z układu działaniem pompy próżniowej. Destylat poddaje się

4 rektyfikacji pod ciśnieniem 100 mm Hg, otrzymując 700 g destylatu oczyszczonego zawierającego 37% fenolu i 63% α-metylostyrenu oraz 90 g cieczy wyczerpanej o składzie 22,2% fenolu, 66,7% acetofenonu i 11,1% kumylofenolu. Wydajność produktów nadających się do zawrócenia do ciągu produkcji fenolu wynosi 70%.

10 Przykład II. Do reaktora o pojemności 2 l zaopatrzonego w miesadło i płaszcz grzejny wprowadza się w sposób ciągły 300 g/godz. pozostałości po destylacji fenolu o składzie jak w przykładzie I, do której dodano 3% kwasu p-toluenosulfonowego (katalizator) i 0,1% hydrochinonu (inhibitor). Zapełnienie reaktora wynosi 1 l, temperatura w płaszczu grzejnym 483—493°K, ciśnienie 150 mm Hg. Z reaktora odprowadza się w sposób ciągły produkty lotne w postaci parowej i nieprzereagowana pozostałość w postaci ciekłej. Produkty lotne skrapla się w chłodnicy wodnej uzyskując 270 g/godz. destylatu o składzie 34% fenolu, 56% α-metylostyrenu, 9,5% acetofenonu i 0,5% kumylofenolu. Nieprzereagowana pozostałość, w ilości 39 g/godz., zawiera 35% acetofenonu, 7% fenolu, 8,5% dimeru α-metylostyrenu, 6,5% kumylofenolu i 43% substancji smolistych. Produkty lotne poddaje się rektyfikacji jak w przykładzie I uzyskując 238 g/godz. destylatu oczyszczonego o składzie 36,5% fenolu i 63,5% α-metylostyrenu. Wydajność produktów użytecznych wynosi 79,3%.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 1000 g pozostałości po destylacji fenolu zawierającej 31% fenolu, 19% dimeru α-metylostyrenu, 39% kumylofenolu, 8% acetofenonu i 3% składników smolistych. Następnie dodaje się 80 g kwaśnego siarczanu amonowego i 9 g siarki. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 1 godz. pod ciśnieniem atmosferycznym utrzymując temperaturę 483—493°K w płaszczu grzejnym reaktora i odprowadzając w sposób ciągły produkty lotne jak w przykładzie I. Uzyskuje się 905 g produktów o składzie 51,5% fenolu, 43% α-metylostyrenu, 5% acetofenonu i 0,5% kumylofenolu oraz 184 g nielotnej pozostałości zawierającej 43,5% kwaśnego siarczanu amonowego, 5% siarki, 5,5% fenolu, 4,3% dimeru α-metylostyrenu, 16,1% acetofenonu, 1,1% kumylofenolu, 24,5% substancji smolistych. Po oczyszczeniu produktów lotnych przez rektyfikację jak w przykładzie I uzyskuje się 845 g destylatu oczyszczonego, zawierającego 54% fenolu i 46% α-metylostyrenu. Wydajność produktów użytecznych wynosi 84,5%.

55 Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fenolu i α-metylostyrenu z produktów ubocznych procesu kumenowego na drodze katalitycznego rozkładu tych produktów, 60 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w fazie ciekłej w temperaturze 375—493°K pod ciśnieniem 30—760 mm Hg w obecności katalizatora stanowiącego kwasy arylosulfonowe, mocne nielotne kwasy nieorganiczne, kwaśne sole lub sole żelazowe tych 65 kwasów oraz inhibitora polimeryzacji pochodnych

styrenu, a powstałe w wyniku rozkładu substancje lotne usuwa się ze środowiska reakcji na drodze destylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kwas p-toluenosulfonowy, kwas siarkowy, kwas nadchlorowy lub kwaś-

ny siarczan amonowy, siarczan żelazowy w ilości 0,05—5% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inhibitor stosuje się siarkę, hydrochinon, pirogallol, gwajakol lub 4-III-butylopirokatechinę w ilości 0,001—1% wagowych.