



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 681** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 37/86, 37/08, 39/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97100166/04, 03.05.1995
(30) Приоритет: 06.06.1994 US 08/254.729
(46) Дата публикации: 20.08.1999
(56) Ссылки: US 3454653 A, 1969. SU 265104 A, 1970. GB 1231991 A, 1971.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 06.01.97
(86) Заявка РСТ:
US 95/05081 (03.05.95)
(87) Публикация РСТ:
WO 95/33703 (14.12.95)
(98) Адрес для переписки:
103104, Москва, Б.Палашевский пер., д.3,
кв.2, "Гаулинг, Страти и Хендерсон",
Дементьеву В.Н.

(71) Заявитель:
Санокко, Инк. (P&M) (US)
(72) Изобретатель: Джечневски Теодор Джон (US),
Крескентини Ламберто (US), Квидер Джеймс
Альфонс (US)
(73) Патентообладатель:
Санокко, Инк. (P&M) (US)

(54) СПОСОБ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТИЛБЕНЗОФУРАНА В ФЕНОЛЕ

(57) Реферат:
Изобретение предназначается для снижения уровня содержания примесей метилбензофурана в феноле, полученном путем разложения кумолгидропероксида. Первоначально фенол обрабатывают амином для снижения концентрации ацетола, затем фенол с низким уровнем содержания ацетола подвергают контакту с кислым полимером, например, с сульфокатионитом в кислой форме или с твердым перекисленным

катализатором при температуре 70-120° и времени контакта, достаточном для снижения уровня содержания метилбензофурана за счет преобразования в соединения с более высокой точкой кипения. Фенол отделяют перегонкой от соединений с более высокой точкой кипения. Обработка амином позволяет понизить концентрацию ацетола до величины не более 200 ppm, а остаточное содержание метилбензофурана достигает величины менее 10 ppm. 8 з.п.ф.-лы, 3 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 681** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 37/86, 37/08, 39/04**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97100166/04, 03.05.1995

(30) Priority: 06.06.1994 US 08/254.729

(46) Date of publication: 20.08.1999

(85) Commencement of national phase: 06.01.97

(86) PCT application:
US 95/05081 (03.05.95)

(87) PCT publication:
WO 95/33703 (14.12.95)

(98) Mail address:
103104, Moskva, B.Palashevskij per., d.3,
kv.2, "Gauling, Strati i Khenderson",
Dement'evu V.N.

(71) Applicant:
Sanoko, Ink. (P&M) (US)

(72) Inventor: Dzenchevski Teodor Dzhon (US),
Kreskentini Lamberto (US), Kvider Dzhejms
Al'fons (US)

(73) Proprietor:
Sanoko, Ink. (P&M) (US)

(54) **METHOD OF REDUCING CONTENT OF METHYLBENZOFURAN IMPURITIES IN PHENOL**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: phenol is obtained by decomposition cumol hydroperoxide. Phenol is first treated with amine to reduce acetol- concentration, phenol with low acetol content is made to contact with acid polymer, e. g. sulfocationite in acid form or with solid peroxidized catalyst at 70-120 C and contact time sufficient to reduce content of

methylbenzofuran due to transformation into compounds having higher boiling point. Phenol is separated by distillation from compounds having higher boiling point. Treatment with amine reduces acetol concentration to volume of not greater than 200 ppm, and residual content of methylbenzofuran is as high as 10 ppm. EFFECT: more efficient title method. 9 cl, 3 tbl

Изобретение имеет отношение к производству чистого фенола, а в особенности к процессу, связанному со снижением уровней содержания метилбензофурана в феноле для получения желательной высокой степени чистоты. Фенол может быть получен из кумола путем его окисления в гидропероксид, с последующим расщеплением или разложением гидропероксида на фенол и ацетон. Продукт реакции вводят затем в систему разделения и восстановления, в которой ацетон отделяют от остального продукта путем перегонки. После этого оставшийся продукт подвергают дополнительной перегонке для отделения кумола. Колонна восстановления кумола может работать, если желают восстановить альфаметилстирол (AMS) с кумолом, или же продукт с выхода колонны восстановления кумола может быть введен в колонну сырого AMS для отделения AMS от остального продукта. Затем оставшийся продукт вводят в колонну восстановления фенола для отделения фенола от остальных образующих с более высокой температурой кипения.

Фенольный продукт, полученный путем фракционной перегонки, содержит много примесей, в том числе AMS, ацетол (гидроксиацетон), ацетофенон, кумилфенолы и 2- и 3-метилбензофуран (совместно или индивидуально MBF). Для некоторых применений важно снижение содержания таких примесей во избежание проблем с обесцвечиванием при старении или же при сульфировании или хлорировании. Так как фенол и MBF имеют одинаковую летучесть, то MBF не может быть эффективно отделен при помощи фракционной перегонки. Применение для уменьшения объема MBF перегонки в присутствии воды или десорбции паром (отпарки) раскрыто в патентах США N 5064507 и N 4857151. Применение такой десорбции паром требует значительного количества энергии для производства необходимого количества пара, а также требует использования больших перегонных колонн для пропускания потоков органических паров и дополнительного водяного пара. Поэтому удаление MBF при помощи десорбции паром является дорогостоящим в эксплуатации и по объему капложений. В патенте США N 3,810,946 раскрыт процесс снижения содержания примесей MBF за счет нагрева фенола с бромистоводородной или иодистоводородной кислотой. Однако обработка галогенированными соединениями ведет к возникновению удорожания коррозии, которые значительно удорожают стоимость материалов технологической установки.

В связи с указанным, существует необходимость в создании эффективного и экономического процесса снижения уровней содержания MBF в феноле для получения желательного фенола высокой степени чистоты.

Процесс восстановления примесей метилбензофурана (MBF) в феноле, полученном из продукта разложения кумол гидрокси пероксида, требует проведения обработки фенола для уменьшения уровня содержания ацетола, контактирования фенола, содержащего низкий уровень ацетола, с кислым полимером при такой температуре и таком времени пребывания, которые достаточны для того, чтобы снизить

уровень MBF путем преобразования в соединения с более высокой точкой кипения, с последующей перегонкой фенола для отделения фенола от соединений с более высокой точкой кипения. Обработка фенола для снижения уровня ацетола может производиться известным образом, например, при помощи обработки амином. После этого фенол, содержащий низкий уровень ацетола, вводят в контакт с концентрированным кислым полимером для снижения уровня MBF.

Фенольный продукт, который может быть очищен по способу в соответствии с настоящим изобретением, получен разложением кумолгидропероксида с образованием фенола и ацетона в качестве основных продуктов, с последующей перегонкой для удаления ацетона, который имеет более низкую точку кипения, чем фенол. Мы обнаружили, что 2- и 3-метилбензофуран может быть эффективно и экономично удален из фенола путем обработки полимером ароматической сульфоновой кислоты или твердым перекисленным каталитическим соединением при умеренных температурах, при условии отсутствия ацетола (гидроксиацетона), иного чем примесь фенола, или же при условии присутствия ацетола в феноле при низком уровне содержания, например, в количествах не более 260 млн^{-1} , а преимущественно, не более 200 млн^{-1} , а предпочтительно, не более 100 млн^{-1} , а еще лучше, не более 5 млн^{-4} . При более высоких концентрациях ацетола эффект обработки полимером уменьшается и постепенно становится экономически менее привлекательным.

Концентрированные кислые полимеры, используемые в соответствии с настоящим изобретением, содержат группы ароматической сульфоновой кислоты и обычно представляют собой гранулы сульфированного сшитого полистирола. Такие полимеры ароматической сульфоновой кислоты могут быть закуплены, например, на фирме Rohm and Haas, в виде гранул катионообменного полимера сульфоновой кислоты Amberlyst 15. Кроме того, могут быть использованы твердые перекисленные каталитические системы. Эти системы созданы в качестве альтернативы жидким кислотным системам, таким как фтористоводородная кислота, которая используется в операциях ацилирования нефти. Некоторые из систем могут быть получены из уже существующих систем (AlCl_3 , SbF_5 , SO_4^{2-} на опорной подложке ZrO_2 или TiO_2), путем присоединения существующих образующих сильной кислоты к оксидным или солевым подложкам (субстратам) для иммобилизации кислотной активности. Другие системы представляют собой более новые гетерополикислоты, изготовленные из кластеров оксида металла (вольфрама или молибдена). Репрезентативные катализаторы обсуждаются в публикации Макото Мисуно и Тошио Окухара "Твердые перекисленные катализаторы", Chemtech, ноябрь 1993 г. В данном описании твердыми перекисленными каталитическими соединениями именуются такие кислые соединения, которые имеют кислотную концентрацию, превышающую

100% H₂SO₄.

Эффективность обработки полимером возрастает с возрастанием температуры в диапазоне стабильности самого полимера, например, в диапазоне от 70 до 120°C, а преимущественно, в диапазоне от 80 до 110 °C. Большее контактное время (большая продолжительность контактирования) также приводит к повышению эффективности, но увеличивает стоимость обработки. Контакт фенола с кислым полимером может быть получен известным образом, например, путем перемешивания гранул полимера с фенолом, или же путем пропускания фенола через слой кислого полимера, что может представлять собой преимущественную коммерческую альтернативу. Эффективность увеличения температуры и контактного времени демонстрируется в следующих примерах. См. пример 1 для определения единицы измерения объемов слоя/час, которые в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно лежат в диапазоне от 1 до 10, а более предпочтительно, от 2 до 6 объемов слоя/час. В указанных примерах анализ 2-MBF проводился при помощи обычной газовой хроматографии, если имелись концентрации около 1 млн⁻¹ или больше. При более низких концентрациях осуществлялась жидкостная хроматография с использованием не полярной октадецилсилановой колонны и УФ-детектора, настроенного на длину волны 254 нм. Раствор метанол/вода был использован как элюант при температуре окружающей среды, с постоянным составом 90/10 по объему. Вычисление концентраций 2-MBF было основано на сравнении площадей под пиками с калибровочными стандартами.

Пример 1

Фенол, содержащий менее 1 млн⁻¹ ацетона и количества MBF, указанные в таблице I в колонке "впуск", пропускался через слой кислого полимера (Amberlyst 15) при указанных в таблице расходах и температурах. Объем слоя представляет собой объем фенола, соответствующий объему использованного полимерного слоя. Единица измерения объем слоя/час обратно пропорциональна контактному времени. Результаты анализа проб на выходе показывают, что обработка протекает более эффективно при более высоких температурах и при более низких значениях объемов слоя/час (при больших контактных временах). Результаты также показывают, что уровни MBF могут быть уменьшены до значений менее 0,1 млн⁻¹.

Пример 2

Фенол, содержащий количества ацетона и MBF, указанные в таблице II в колонке "впуск", пропускался через слой кислого полимера (Amberlyst 15) при расходе 4,0 объема слоя/час. После этого отбирались пробы после полимерного слоя и производился их анализ. Результаты показывают, что хотя ацетон при обработке и удаляется до уровней менее 1 млн⁻¹, но содержание MBF не может быть снижено менее 4 млн⁻¹.

Пример 3

Фенол, содержащий 20 млн⁻¹ MBF и количества ацетона соответственно менее 1.200 и 500 млн⁻¹, пропускался через слой

кислого полимера (Amberlyst 15) при расходе 4,0 объема слоя/час и при различных температурах, указанных в таблице III. После этого отбирались пробы после полимерного слоя и производился их анализ.

Результаты показывают, что ацетон препятствует удалению MBF в процессе обработки, причем при более высоких температурах это происходит в большей степени. При содержании ацетона 500 млн⁻¹ и при температуре 110°C удаления MBF нет.

Формула изобретения:

1. Способ снижения содержания примесей метилбензофурана (MBF) в феноле, полученном из продукта разложения кумолгидропероксида, отличающийся тем, что он предусматривает обработку фенола для снижения уровня содержания ацетона до значения не более 260 млн⁻¹, ввод в контакт фенола, содержащего низкий уровень ацетона, с полимером ароматической сульфоновой кислоты или с твердым перекисленным каталитическим соединением, при температуре и времени, достаточном для снижения уровня MBF за счет преобразования в соединения с более высокой точкой кипения, и затем перегонку фенола для отделения его от соединений с более высокой точкой кипения.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенол обрабатывают для снижения уровня ацетона до значения не более 200 млн⁻¹ с последующим вводом в контакт с кислым полимером или полимером каталитического соединения при температуре от 70 до 120°C.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что уровень MBF снижают до величины менее 10 млн⁻¹.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что уровень MBF снижают до величины менее 1 млн⁻¹.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенол обрабатывают амином для снижения уровня ацетона до значения не более 200 млн⁻¹ с последующим вводом в контакт с полимером ароматической сульфоновой кислоты в полимерном слое при температуре от 70 до 120°C и при расходе от 1 до 10 объемов слоя в час.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что уровень MBF снижают до величины менее 10 млн⁻¹.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что уровень MBF снижают до величины менее 1 млн⁻¹.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенол обрабатывают амином для снижения уровня ацетона до значения не более 10 млн⁻¹ с последующим вводом в контакт с полимером ароматической сульфоновой кислоты в полимерном слое при температуре от 70 до 120°C и при расходе от 1 до 10 объемов слоя в час, в результате чего уровень MBF снижают до величины менее 1 млн⁻¹.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенол обрабатывают амином для снижения уровня ацетона до значения не более 5 млн⁻¹ с последующим вводом в контакт с полимером ароматической сульфоновой кислоты в полимерном слое при температуре от 80 до 110°C и при расходе от 2 до 6

объемов слоя в час, в результате чего
уровень MBF снижен до величины менее 1

млн⁻¹.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 3 4 6 8 1 C 1

ТАБЛИЦА I

**Воздействие температуры и контактного времени на удаление MBF из фенола,
содержащего менее 1 млн⁻¹ ацетол**

Т (°С)	2 объема слоя/час	4 объема слоя/час	6 объемов слоя/час
	Впуск/ Выход	Впуск/ Выход	Впуск/ Выход
65	20 млн ⁻¹ / <0,1 млн ⁻¹	23/ 3	24/ 14
80	16/ < 0, 1	17/ 4	18/ 5
95	17/ < 0, 1	18/ < 0, 1	16/ 1, 0
110	17/ < 0, 1	16/ < 0, 1	16/ < 0, 1

ТАБЛИЦА II

**Воздействие концентрации ацетол на удаление MBF из фенола при помощи
кислого полимера при расходах 4 объема слоя/час**

Т (°С) слоя	MBF	Ацетол
	Впуск / Выход	Впуск / Выход
80	20/ 4 млн ⁻¹	250/ < 1 млн ⁻¹
95	18/ 5	260/ < 1
95	18/ 5	250/ < 1
110	22/ 8	250/ < 1
116	25/11	260/ < 1
95	20/ 10	500/ < 1
110	25/ 25	500/ < 1

ТАБЛИЦА III

**Воздействие температуры и контактного времени на удаление MBF из фенола при
помощи кислого полимера при расходах 4 объема слоя/час**

Ацетол на входе слоя

MBF на выходе

Температура	80°С	90°С	110°С
< 1 млн ⁻¹	4	< 0, 1	< 0, 1
200	4	5	8
500	нет удаления	10	25