

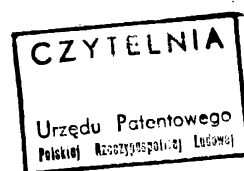
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110645



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.08.78 (P. 208858)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Int. Cl.² C07C 37/22
C07C 39/06

Twórcy wynalazku: Kazimierz Zięborak, Włodzimierz Ratajczak, Halina Kowalska

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

Sposób otrzymywania p-kumylofenolu i kumenu z frakcji węglowodorowej otrzymywanej jako produkt uboczny przy produkcji fenolu metodą kumenową

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p-kumylofenolu i kumenu z frakcji węglowodorowej otrzymywanej jako produkt uboczny przy produkcji fenolu i acetonu metodą kumenową podczas destylacyjnego wydzielania fenolu i acetonu ze zneutralizowanej mieszaniny rozkładczej.

Frakcja węglowodorowa zawiera przede wszystkim alfa-metylostyren i kumen (w sumie 90 ÷ 97% wagowych oraz pewne ilości takich związków jak: fenol, aceton, tlenek mezytylu, acetofenon, benzofurany, alkohol dwuacetonowy, woda. Frakcję tę najczęściej poddaje się uwodornieniu a następnie jako kumen zawraca do produkcji fenolu i acetonu. Proces uwodornienia frakcji węglowodorowej wymaga skomplikowanej aparatury mogącej pracować w warunkach wysokich temperatur i ciśnień. Uwodornienie frakcji węglowodorowej nie zawsze daje zadowalające rezultaty, gdyż możliwe jest uboczne uwodornienie kumenu do izopropylocykloheksanu. Często więc potrzebne są dodatkowe operacje technologiczne w celu uzyskania kumenu o właściwej czystości.

Inny sposób wykorzystania frakcji węglowodorowej polega na rozdestylowaniu jej na czyste podstawowe składniki tj. kumen i alfa-metylostyren. Ten sposób przerobu również napotyka na szereg trudności. Zachodzi mianowicie potrzeba stosowania wysokosprawnych kolumn rektyfikacyjnych i wysokiego refluksu w związku z bliską temperaturą wrzenia kumenu i alfa-metylostyrenu. Wydzielony tym sposobem kumen również zawracany jest do syntezy fenolu, zaś alfa-metylostyren może być wykorzystany do syntezy cennej pochodnej fenolu p-kumylofenolu. Z polskiego opisu patentowego nr 100643 znany jest sposób syntezy p-kumylofenolu z czystych substratów: fenolu i α -metylostyrenu, które kontaktuje się w obecności wielkoporowatego kationitu zawierającego aktywne grupy sulfonowe. Następnie mieszaninę poreakcyjną kontaktuje się z anionitem, celem usunięcia związków kwaśnych by w końcu poprzez destylację uzyskać czysty p-kumylofenol. Według tego sposobu, proces prowadzi się w zakresie temperatur 30–90°C, najlepiej 41–50°C przy użyciu co najmniej trzykrotnego nadmiaru fenolu w stosunku do ilości wymaganej przez stechiometrię reakcji chemicznej. Przekroczenie górnej granicy

zakresu temperatur prowadzi do rozkładu syntetyzowanego p-kumylofenolu, zaś użycie mniejszego nadmiaru fenolu powoduje powstawanie dużej ilości ubocznych produktów-dimerów alfa-metylostyrenu.

Nieoczekiwanie okazało się, że można zagospodarować frakcję węglowodorową nie tylko w celu otrzymania p-kumylofenolu jak w polskim opisie patentowym nr 100643 lecz przede wszystkim można ułatwić destylacyjne wydzielenie kumenu z tej frakcji poprzez zmianę składu mieszaniny węglowodorowej poprzez przekształcenie w wyniku reakcji chemicznej alfa-metylostyrenu w trudnolotny a zarazem cenny produkt p-kumylofenol. Takie rozwiązanie jednoznacznie ułatwiło wydzielenie czystego kumenu z tak zmodyfikowanej mieszaniny poprzez prostą destylację.

Sposobem według wynalazku do frakcji węglowodorowej otrzymanej w czasie destylacyjnego rozdziatu fenolu i acetonu dodaje się fenolu w takiej ilości aby stosunek molowy fenol/alfa-metylostyren utrzymywał się w granicach $1,1 \div 2,0$, po czym otrzymaną mieszaninę kieruje się do reaktora (kolumny) ze złożem makroporowego sulfokationitu w formie wodorowej. Na złożu jonitowym w temperaturze $80-150^{\circ}\text{C}$, korzystnie w temperaturze $90-120^{\circ}\text{C}$ zachodzi reakcja alkilowania fenolu alfa-metylostyrenem w wyniku czego powstaje przede wszystkim p-kumylofenol. Następnie mieszaninę poreakcyjną przepuszcza się przez złożo średnio- lub słabo zasadowego anionitu w temperaturze $60-100^{\circ}\text{C}$. W złożu anionitu wychwycone zostają śladowe ilości kwasów obecne w mieszaninie poreakcyjnej, a wywołujące rozkład p-kumylofenolu w czasie końcowej destylacji, której poddawany jest wyciek z kolumny anionitowej. W efekcie nieskomplikowanej destylacji końcowej uzyskuje się z frakcji węglowodorowej następujące frakcje destylatu: przedgon, kumen, międzyfrakcję, p-kumylofenol i pogon.

Dzięki postępowaniu według wynalazku skład frakcji węglowodorowej ulega dużej modyfikacji. Przede wszystkim nie zawiera on praktycznie alfa-metylostyrenu, który utworzył trudnolotne pochodne. Również inne lotne składniki frakcji węglowodorowej (np. aceton, tlenek mezytylu) w mieszaninie poreakcyjnej są nieobecne, ponieważ ulegały na katalizatorze jonitowym różnorodnym przemianom dając trudniej lotne produkty. Dzięki temu z frakcji węglowodorowej o zmienionym składzie można destylacyjnie wydzielić czysty kumen stosując kolumny o stosunkowo niewysokiej sprawności, poza tym skład wyżej wrzących produktów nie przeszkadza w uzyskaniu z dobrą wydajnością czystego p-kumylofenolu. Z posiadanych danych wynikało, jak już wyżej wspomniano (polski opis patentowy nr 100643), że syntezę p-kumylofenolu można prowadzić w temperaturze $30-90^{\circ}$ stosując nadmiar fenolu nie mniejszy niż 3 mole fenolu na 1 mol alfa-metylostyrenu i używając do syntezy czyste substraty.

Nieoczekiwanie w wyniku prac eksperymentalnych okazało się, że przy przerobieniu frakcji węglowodorowej osiąga się praktycznie całkowite przereagowanie alfa-metylostyrenu zawartego w tej frakcji przy temperaturach rzędu $90-150^{\circ}\text{C}$ poza tym nie obserwuje się zauważalnego rozkładu para-kumylofenolu. Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze znacznie przyspiesza procesy alkilowania i kondensacji, przez co można stosować znacznie wyższe obciążenie katalizatora. Okazało się, że kumen wraz z innymi składnikami frakcji węglowodorowej korzystnie wpływa na selektywność katalizatora w procesie syntezy p-kumylofenolu, przez co staje się możliwe użycie o wiele mniejszego nadmiaru fenolu w porównaniu z warunkami podanymi w polskim opisie patentowym 100643, przy zachowaniu stosunkowo wysokiej przemiany alfa-metylostyrenu w p-kumylofenol.

W zależności od sposobu prowadzenia destylacji acetonu w wytwórni fenolu kumenowego może zmieniać się skład frakcji węglowodorowej. Niekiedy frakcja zawiera podwyższoną ilość acetonu (do kilku procent), z czym wiąże się również wzrost zawartości wody we frakcji (do 0,5%). Okazało się że woda w wysokim stopniu wpływa na selektywność jonitowego katalizatora. Mianowicie stwierdzono, że pod wpływem wody ulega znacznemu zwolnieniu reakcja syntezy para-kumylofenolu, natomiast dominującą rolę zaczynają odgrywać uboczne reakcje dimeryzacji alfa-metylostyrenu. Dlatego też w przypadku frakcji węglowodorowej zawierającej powyżej 1% acetonu i powyżej 0,1% wody celowe jest poddanie jej wstępnej destylacji w celu usunięcia zanieczyszczeń wrzących poniżej 150°C przy ciśnieniu atmosferycznym. Dzięki usunięciu wody procesy na katalizatorze jonitowym bieżą szybko w żądanym kierunku, a w czasie destylacji końcowej uzyskuje się od razu czysty kumen bez potrzeby wycinania frakcji przedgonowej.

Okazało się też, że możliwe jest połączenie procesu syntezy p-kumylofenolu i fazy sorpcji kwaśnych zanieczyszczeń w jednym aparacie, w którym umieszczono dwuwarstwowe złożo jonitowe składające się z warstwy kationitu (dolna warstwa) i anionitu (górną warstwą). Rozwiązanie takie znacznie upraszcza aparaturowe rozwiązanie procesu, jednak w tym przypadku należy obniżyć górną granicę temperatury obróbki do 100°C ze względu na niższą termiczną wytrzymałość anionitu. W czasie końcowej destylacji frakcji węglowodorowej o składzie zmodyfikowanym w wyniku przekształcenia alfa-metylostyrenu w p-kumylofenol uzyskuje się frakcję czystego kumenu i czystego p-kumylofenolu. Frakcję kumenową zawraca się do fazy utleniania kumenu w procesie syntezy fenolu. P-kumylofenol zużywa się do produkcji antyutleniaczy, związków owado- i grzybo-

bójczych, tworzyw sztucznych i innych. Międzyfrakcję, w skład której wchodzi przede wszystkim dimery alfa-metylostyrenu oraz nadmiarowy fenol, kieruje się do kolumny smołowej instalacji produkującej fenol. Pogon łączony jest ze smołami pofenolowymi z wytwórni fenolu. Niewielką frakcję przedgonową można użyć do komponowania paliw. Tak więc przerób frakcji węglowodorowej według wynalazku przebiega z pełnym zagospodarowaniem produktów w nim powstających i jest procesem bezściekowym.

Przykład I. Frakcję węglowodorową uzyskaną w procesie destylacyjnego wydzielania fenolu i acetonu otrzymywanych według technologii kumenowej i zawierającą w % wagowych: 47,5% alfa-metylostyrenu, 40,1% kumenu, 4,0% acetonu, 2,8% fenolu, 1,1% tlenu mezytylu, 0,35% wody i 4,15% innych związków, poddano destylacji na kolumnie mającej ok. 20 pól teoretycznych w celu usunięcia z niej związków o temperaturze wrzenia poniżej 150°C. Do pozostałości o składzie: 51,3% alfa-metylostyrenu, 42,3% kumenu, 0,01% acetonu, 3,0% fenolu, 0,2% tlenu mezytylu, 0,01% wody i 3,18% innych związków dodawano fenol w ilości niezbędnej do uzyskania mieszaniny zawierającej 1,5 mola fenolu na 1 mol alfa-metylostyrenu. Otrzymaną mieszaninę dozowano na dół kolumny jonitowej wypełnionej 25 cm³ kationitu Amberlyst – 15 w formie wodorowej. Proces prowadzono w temperaturze 115°C przy szybkości objętościowej przepływu mieszaniny równej 10 h⁻¹.

Wyciek odbierany ze szczytu kolumny kierowano na dół kolumny następnej wypełnionej 25 cm³ anionitu Wofatit AD – 41 w formie zasadowej. Złoże Wofatit AD – 41 utrzymywano w temperaturze 90°C. Ze szczytu kolumny anionitowej uzyskiwano wyciek o składzie: para-kumylofenol 48,5%, alfa-metylostyren – 0,1, kumen 26,7%, fenol 16,5%, cykliczny dimer alfa-metylostyrenu 4,2%, liniowe dimery alfa-metylostyrenu – 0,3% inne izomery kumylofenolu 1,5% inne związki 2,2%. Wyciek destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem na kolumnie o zdolności rozdzielczej równej trzem półkom teoretycznym. Odbierano kolejno frakcję: kumenową 23,3% licząc na wsad, temperatura wrzenia 84–86°C, przy ciśnieniu 11,7 kPa, międzyfrakcję – 33,4% licząc na wsad temperatura wrzenia 74–191°C przy ciśnieniu 1,5 kPa oraz frakcję kumylofenolową – 40,2% licząc na wsad; temperatura wrzenia 195–199°C, przy ciśnieniu 1,5 kPa. Frakcja kumenowa zawierała kumen o czystości 99,5%, a frakcja kumylofenolowa – parakumylofenol o czystości 99,1%.

Przykład II. Do frakcji węglowodorowej, z której usunięto składniki wrzące poniżej 150°C jak w przykładzie I dodano fenol w ilości ok. 1,2 mola na 1 mol alfa-metylostyrenu. Otrzymaną mieszaninę o składzie (% wagowe): 35,1% alfa-metylostyrenu, 29,0% kumenu, 33,6% fenolu, 0,01% wody i 2,3% innych związków dozowano na dół kolumny jonitowej wypełnionej 25 cm³ kationitu Wofatit OK–80 w formie wodorowej. Proces prowadzono w temperaturze 95°C przy obciążeniu katalizatora mieszaniną równą 3 h⁻¹. Wyciek odbierany ze szczytu kolumny kierowano na dół kolumny następnej ze złożem 25 ml anionitu Wofatit AD–41 w formie zasadowej. Złoże anionitu utrzymywano w temperaturze 90°C. Ze szczytu kolumny anionitowej uzyskano wyciek o składzie: para-kumylofenol 46,0%, alfa-metylostyren 0,1% kumen 29,0% fenol 11,3% cykliczny dimer alfa-metylostyrenu 8,5% liniowe dimery alfa-metylostyrenu 1,2%, inne izomery kumylofenolu 1,3% inne związki 2,6%.

Uzyskany wyciek destylowano w sposób analogiczny jak w przykładzie I, uzyskując między innymi frakcję kumenową (zawierającą 99,6% kumenu) w ilości 25,1% licząc na wsad oraz frakcję kumylofenolową, zawierającą powyżej 99,0% para-kumylofenolu w ilości 38,0% licząc na wsad.

Przykład III. Do frakcji węglowodorowej uzyskanej w procesie rozdestylowania fenolu i acetonu syntetyzowanych metodą kumenową o składzie (% wagowe): 50,0% alfa-metylostyrenu, 48,0% kumenu, 0,2% acetonu, 0,6% tlenu mezytylu, 0,5% fenolu, 0,04% wody i 0,66% innych związków dodano fenol w ilości ok. 1,5 mola na 1 mol alfa-metylostyrenu. Otrzymaną mieszaninę o składzie (% wagowe): 31,4% alfa-metylostyrenu, 30,1% kumenu, 37,5% fenolu, 0,1% acetonu 0,4% tlenu mezytylu, 0,03% wody i 0,5% innych związków dozowano na dół kolumny jonitowej zawierającej 25 cm³ kationitu Amberlyst – 15 w formie wodorowej. Proces prowadzono w temperaturze 120°C przy szybkości objętościowej przepływu mieszaniny równej 4 h⁻¹. Wyciek przepuszczano następnie przez anionit Wofatit AD – 41 jak w przykładzie I. Otrzymaną mieszaninę o składzie: para-kumylofenol 47,3%, alfa-metylostyren 0,1%, kumen 26,8% fenol 16,8%, cykliczny dimer alfa-metylostyrenu 4,5% liniowe dimery alfa-metylostyrenu – 0,6%, inne izomery kumylofenolu – 1,6% inne związki 2,3%.

Wyciek destylowano w warunkach jak w przykładzie I uzyskując kolejno frakcje: a/ frakcję kumenową 22,5% od wsadu, b/ międzyfrakcję 36,6% od wsadu, c/ frakcję kumylofenolową – 38,1% od wsadu. Frakcja kumenowa zawierała 99,3% kumenu, a frakcja kumylofenolowa 99,2% para-kumylofenolu.

Przykład IV. Frakcję węglowodorową z dodatkiem fenolu o składzie jak w przykładzie I przepuszczano przez kolumnę, w której umieszczono dwuwarstwowe złoże jonitowe. Dolną warstwę stanowiło 30 ml kationitu Wofatit Ok – 80, górną zaś – 30 ml anionitu Wofatit AD – 41. Złoże jonitowe utrzymywano w temperaturze 95°C. Mieszaninę przepuszczano przez złoże w kierunku z dołu do góry z szybkością 3,5 h⁻¹. Ze szczytu kolumny jonitowej otrzymywano wyciek o składzie (% wagowe): para-kumylofenol 48,9%, alfa-metylostyren 0,1%, kumen 36,5%, fenol 16,2%, cykliczny dimer alfa-metylostyrenu 3,9%, liniowe dimery alfa-metylo-

styrenu – 0,5%, inne izomery kumylofenolu – 1,2%, inne związki – 2,7%. Dalszą przeróbkę mieszaniny węglowodorowej prowadzono jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania p-kumylofenolu i kumenu z frakcji węglowodorowej otrzymywanej jako produkt uboczny przy produkcji fenolu metodą kumenową, z n a m i e n n y t y m,, że frakcję węglowodorową zawierającą alfa-metylostyren, kumen, aceton, wodę oraz inne produkty uboczne syntezy fenolu kontaktuje się z fenolem w ilości $1,1 \div 2,0$ mola fenolu na 1 mol alfa-metylostyrenu i przepuszcza się w temperaturze $80 \div 150^{\circ}\text{C}$, korzystnie $90 \div 120^{\circ}\text{C}$, przez złożę makroporowatego kationitu z grupami sulfonowymi w formie wodorowej, a następnie wyciek przepuszcza się przez złożę anionitu w formie wodorotlenowej w temperaturze $60 \div 100^{\circ}\text{C}$, po czym uzyskany produkt rozdestylowuje się w znany sposób uzyskując czysty p-kumylofenol oraz kumen.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m,, że frakcję węglowodorową z dodatkiem fenolu kontaktuje się z dwuwarstwowym złożem jonitowym, przy czym dolną warstwę stanowi kationit a górną anionit, zaś strumień mieszaniny przepływa przez złożę w kierunku z dołu do góry korzystnie przy temperaturze $80-100^{\circ}\text{C}$.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m,, że frakcję węglowodorową zawierającą powyżej 1% acetonu i powyżej 0,1 wody poddaje się przed dodaniem fenolu wstępnej destylacji oddzielając związki o temperaturze wrzenia poniżej 150°C .