



BREVET DE INVENTIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00295**

(22) Data de depozit: **28.02.94**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 52106

(71) Solicitant: **S. C. "ZECASIN" S.A. București, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Vlad Iulin, Mercaș Marcela, Strătuță Costică, Cheța Ilie, Oprea Florin, RO**

(54) **Procedeu unitar, de recuperare a fenolului din apele fenolice și din produsele secundare, rezultate din procesul de fabricare a fenolului**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu unitar, de recuperare a fenolului din apele fenolice și din hidrocarburi, produse secundare, în procesul de fabricare a fenolului din cumen, ce realizează defenolarea apelor fenolice, prin extracția fenolului

cu un flux de hidrocarburi, existent în instalație, iar recuperarea fenolului din hidrocarburi se face prin extracție cu un solvent de tip glicolic.

Revendicări: 2

RO 109191 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu unitar, de recuperare a fenolului din apele fenolice, precum și din hidrocarburile ce rezultă, ca produse secundare, din procesul de fabricare a fenolului, prin procedeul Hock.

Este cunoscut faptul că în procesul de fabricare a fenolului din cumen, se obține, ca produse secundare, un amestec de hidrocarburi (cumen-*alfa*-metilstiren) cu un conținut de 4 ... 10 % fenol, precum și ape fenolice cu 0,2 ... 1,5 % fenol.

Pentru recuperarea fenolului din aceste produse secundare, se cunosc mai multe procedee : unele care rezolvă, parțial, fie recuperarea fenolului din apele fenolice, fie din hidrocarburi.

Un procedeu de recuperare a fenolului, numai din apele fenolice, se realizează prin extracție cu benzen, acetat de butil, diizopropileter, metilizobutylcetona. Prin acest procedeu, separarea fenolului de solventul de extracție se face prin rectificare, solventul fiind reintrodus la extracție, iar fenolul recuperat trimițându-se în fluxul tehnologic existent, conform brevetelor RO 82.026 și U.S. 4.374.283.

Principalul dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că recuperarea fenolului se face numai din apele fenolice.

Un alt procedeu de recuperare a fenolului, din apele fenolice, utilizează drept solvent, cumenul proaspăt, iar separarea fenolului de cumen se face prin trecerea acestuia în fenolat de sodiu, procedeul descris în brevetul RO 52106.

Dezavantajul acestui procedeu este dat de faptul că necesită faze suplimentare de tratamente chimice, cu consumuri de hidroxid de sodiu și acid sulfuric. Tratamentele chimice, suplimentare, introduc deci consumuri de substanțe deficitare și energofage, care, în soluții apoase, ridică și probleme de corosiune avansată.

Un alt procedeu asemănător, de recuperare a fenolului din apele fenolice, utilizează, drept solvent, un amestec de hidrocarburi (cumen-*alfa*-metilstiren).

În ceea ce privește recuperarea fenolului din hidrocarburi, se cunoaște procedeul prin care recuperarea fenolului se face prin transformarea fenolului în fenolat de sodiu, trecerea fenolatului de sodiu într-o fază

apoasă, urmată de regenerarea fenolului, prin tratare cu acid sulfuric.

Dezavantajele acestui procedeu constau în : consumuri mari de sodă și acid sulfuric, produse deficitare și energofage, care, în soluții apoase, produc corosiune avansată, a utilajelor ; fenolul regenerat prin reacția cu acid sulfuric se recuperează din apă, la limita de solubilitate corespunzătoare temperaturii de lucru, generându-se astfel ape fenolice, cu concentrații mari de circa 1 %, conform brevetului RO 52106.

Procedeul elimină dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că realizează defenolarea apelor fenolice, cu 0,8 ... 5 % fenol, utilizând, drept solvent de extracție, un flux de hidrocarburi, constituit din cumen și 5 ... 40 % *alfa*-metilstiren existent în instalație, în raport 0,9 ... 1,5 ape fenolice/hidrocarburi, la temperatura de 15 ... 40°C și presiunea de 1 ... 1,5 at, până la un conținut de fenol, în ape, de cel puțin 400 ppm, simultan cu defenolarea hidrocarburilor, 1 ... 10 % fenol prin extracție cu glicol din care rezultă un flux de hidrocarburi defenolate, până la limita de maximum 100 ppm fenol, care se spală cu apă, în vederea eliminării urmelor de glicol și un flux de glicol îmbogățit cu fenol, care se separă în două trepte de distilare, în prima treaptă separându-se azeotropul fenol-hidrocarburi, care se recirculă la extracția cu glicol, iar în a doua treaptă separându-se fenolul și glicolul care se recirculă la extracția fenolului din hidrocarburi.

Avantajele procedurii sunt următoarele :

- asigurarea recuperării simultane a fenolului atât din apele fenolice cu 0,08 ... 5 % fenol, cât și din hidrocarburile cu 2 ... 10 % fenol printr-un procedeu unitar ;

- micșorarea conținutului de fenol din apele fenolice care merg la stația de epurare biologică ;

- eliminarea instalației de defenolare cu sodă și acid sulfuric, care ridică probleme de corosiune avansată a utilajelor și consumuri mari de produse deficitare și energofage și sursă de impurificare a apelor reziduale ;

- utilizarea, drept solvent de extracție pentru fenolul din apele fenolice, a unui amestec de hidrocarburi existente în instalația industrială, de fabricare a fenolului ;

- folosirea, drept solvent de extracție, pentru fenolul din hidrocarburi, a unui solvent uzual, de tip glicolic ;

- degradarea solventului de extracție, a fenolului din hidrocarburi (glicolul) este 5
diminuată de prezența, în solventul recirculat, a urmelor de fenol ;

- prin recuperarea simultană a fenolului, din apele fenolice și din hidrocarburile ce rezultă, ca produse secundare 10
în procesul de fabricare a fenolului, se obțin avantaje economice și ecologice, apreciabile.

În continuare, se dă un exemplu de realizare a invenției, cu referire la figura care reprezintă o schemă a fluxului tehnologic de 15
recuperare a fenolului din apele fenolice și din hidrocarburile ce rezultă, ca produse secundare, din procesul de fabricare a fenolului, prin procedeul Hock.

Apele fenolice AF, produse secundare 20
din fazele de fabricare a fenolului și acetonei, de concentrație 0,08 ... 5 %, sunt supuse extracției ExH cu hidrocarburi Hc (amestec de cumen cu 5 ... 40 % *alfa*-metilstiren) în raport AF : Hc = 1 : 0,9 ... 1 : 1,5 obținându-se 25
ape FA, cu sub 400 ppm fenol și flux FO de hidrocarburi cu 0,5 ... 1,5 % fenol, care se supune extracției cu glicol ExG. Extracția cu hidrocarburi ExH are loc la temperatura de 15 ... 40°C și presiunea de 1 ... 1,5 at. 30

În ceea ce privește extracția cu glicol ExG, aceasta prelucrează atât hidrocarburile (cumen și *alfa*-metil-stiren) cu fenol de la recuperarea fenolului din apele fenolice FO, cât și azeotropul hidrocarburi-fenol, din faza 35
de separare a fenolului de hidrocarburi și azeotropul de la distilarea DAZF. Extracția cu glicol ExG are loc la temperaturi de 15 ... 40°C și presiune de 1,0 ... 1,5 at.

Rafinatul RHc de la extracția cu glicol 40
ExG se supune unei spălări SHc cu apă AS, pentru a se evita intrarea accidentală de glicol, în faza de hidrogenare a hidrocarburilor, apa de spălare fiind trimisă la canalizare.

Extractul EGF de la extracția cu 45
glicol, care conține glicol, 3 ... 12 % fenol și hidrocarburi, la limita de solubilitate, este supus fracționării DAZF, pentru eliminarea

azeotropului hidrocarburi-fenol AzF. Azeotropul hidrocarburi-fenol AzF, separat în procesul de distilare DAZF, se recirculă în alimentarea extracției cu glicol ExG.

În continuare, solventul glicol GF, încărcat cu fenol, cu conținut de 4 ... 15 % fenol, este supus unei fracționări DFG, pentru regenerarea glicolului Gr și recuperarea fenolului pur FP.

Glicolul recuperat Gr se reintroduce la extracția cu glicol ExG, unde, împreună cu glicolul, solventul proaspăt Gp, formează solventul de extracție G, necesar recuperării fenolului din hidrocarburi.

Hidrocarburile de la spălarea cu apă SHc se trimit, parțial, ca solvent Hcr la extracția cu hidrocarburi și parțial HcH, la faza de hidrogenare a *alfa*-metilstirenului.

Hidrocarburile cu sub 100 ppm fenol Hcr, împreună cu hidrocarburile proaspete Hcp, formează solventul de extracție Hc, necesar recuperării fenolului din apele fenolice.

Fenolul pur FP, rezultat din proces, se analizează și se utilizează ca marfă.

Revendicări

1. Procedeul unitar de recuperare a fenolului, din apele fenolice și din produsele secundare, rezultate din procesul de fabricare a fenolului din cumen, **caracterizat prin aceea**
că realizează, într-un procedeu unitar, defenolarea apelor fenolice cu 0,8 ... 5 % fenol, utilizând, drept solvent de extracție, un flux de hidrocarburi constituit din cumen și 5...40 % *alfa*-metilstiren existent în instalație, în raport 0,9...1,5 ape fenolice/hidrocarburi, la temperatura de 15 ... 40°C și presiunea de 1 ... 1,5 at, până la un conținut de fenol în ape de cel puțin 400 ppm, simultan cu defenolarea hidrocarburilor cu 1 ... 10 % fenol prin extracție cu glicol, din care rezultă un flux de hidrocarburi defenolate până la limita de maximum 100 ppm fenol, care se spală cu apă, în vederea eliminării urmelor de glicol și un flux de glicol îmbogățit cu fenol, care se separă în două trepte de distilare, în prima

treaptă separându-se azeotropul fenol-hidrocarburi care se recirculă la extracția cu glicol, iar în a doua treaptă separându-se fenolul și glicolul care se recirculă la extracția fenolului din hidrocarburi.

2. Procedeu unitar de recuperare a

fenolului, din apele fenolice și din produsele secundare, rezultate din procesul de fabricare a fenolului prin procedeul Hock, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că glicolul utilizat pentru extracția fenolului din hidrocarburi poate fi dietilenglicolul.

5

Președintele comisiei de examinare: **ing. Mara Barbu**

Examinator: **ing. Corina Pușcaș**

