



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 202 533** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 37/82, B 01 J 39/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

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

(21), (22) Заявка: 2000100040/04, 30.03.1999
(24) Дата начала действия патента: 30.03.1999
(30) Приоритет: 01.04.1998 DE 19814555.1
(46) Дата публикации: 20.04.2003
(56) Ссылки: US 4365099 A, 21.12.1982. SU 265104 A, 24.06.1970. SU 1077876 A, 07.03.1984.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.01.2000
(86) Заявка РСТ: EP 99/02191 (30.03.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 99/50212 (07.10.1999)
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. Н.Н.Высоцкой, рег.№ 0298

(71) Заявитель: РЮТГЕРС ФФТ АГ (DE)
(72) Изобретатель: ТАЛЬБИРСКИ Ёрг (DE), ФУРМАНН Эдгар (DE), БРЮГГЕМАНН Вольфганг (DE)
(73) Патентообладатель: РЮТГЕРС ФФТ АГ (DE)
(74) Патентный поверенный: Высоцкая Нина Николаевна

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ СМЕСЕЙ КРЕЗОЛОВ

(57) Изобретение относится к способу удаления ионов металлов из крезолов или из смесей ароматических соединений, содержащих крезол. Содержание воды в смеси регулируется путем добавления воды до значения по крайней мере около 0,5 мас.

%, предпочтительно 1 - 10 мас.%. Полученную смесь крезолов - вода пропускают через кислый ионообменник. Технический результат: достигается уровень очистки смеси крезолов до содержания ионов металлов менее чем 20 частей на миллиард. 2 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 202 533** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 37/82, B 01 J 39/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000100040/04 , 30.03.1999

(24) Effective date for property rights: 30.03.1999

(30) Priority: 01.04.1998 DE 19814555.1

(46) Date of publication: 20.04.2003

(85) Commencement of national phase: 05.01.2000

(86) PCT application:
EP 99/02191 (30.03.1999)

(87) PCT publication:
WO 99/50212 (07.10.1999)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. N.N.Vysotskoj, reg.№ 0298

(71) Applicant:
RJuTGERS FFT AG (DE)

(72) Inventor: TAL'BIRSKI Erg (DE),
FURMANN Ehdgar (DE), BRJuGGEMANN
Vol'fgang (DE)

(73) Proprietor:
RJuTGERS FFT AG (DE)

(74) Representative:
Vysotskaja Nina Nikolaevna

(54) **METHOD OF REMOVAL OF IONS OF METALS FROM CRESOL MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: removal of ions of metals from cresol or from mixtures of aromatic cresol-containing compounds. SUBSTANCE: content of water in mixture is regulated by adding water to about 0.5 mass-%, preferably from 1

to 10 mass-% . Water-cresol mixture thus obtained is passed through acid ion exchanger. As a result, level of cleaning of cresol mixture reaches lesser than 20 parts per billion. EFFECT: enhanced efficiency. 3 cl, 2 ex

Изобретение относится к способу удаления ионов металла из крезоло или из смесей ароматических соединений, содержащих крезол.

Смеси крезолов представляют собой смеси изомеров о-, м- и п-крезола (метилфенола). Их получают среди других продуктов в процессе перегонки каменноугольной смолы. В зависимости от способа получения и хранения смеси крезолов могут содержать более или менее значительные количества ионов металлов в качестве примесей. Так, типичная смесь крезолов, полученная в процессе перегонки каменноугольной смолы, обычно содержит от около 30 до 70 частей на биллион (1 часть на биллион (1 ppb)=1 мг/т) натрия, от около 20 до 40 частей на биллион железа и от около 1 до 10 частей на биллион хрома.

Такие примеси металлов вызывают проблемы, например, в случае использования крезолов в качестве мономера при получении крезольных смол для производства микросхем. Концентрация иона металла в смесях крезолов, требуемая для этой цели, не может превышать 20 частей на биллион на ион металла.

Следовательно, задачей настоящего изобретения является создание способа удаления ионов металлов из смесей крезолов, благодаря которому концентрация ионов металлов в смеси крезолов снижается до значения <20 частей на биллион на ион металла. Кроме того, задачей настоящего изобретения является создание способа, который является дешевым и простым.

Эти задачи решаются таким образом, что в смеси крезолов или в смеси фенолов, содержащей крезол, содержание воды, составляющее по крайней мере около 0,5% по массе, регулируется путем ее добавления, с последующим пропусканием полученной смеси крезол - вода через кислый ионообменник.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением в особенности пригоден для очистки крезоло или ароматических смесей, содержащих крезолы, которые содержат ионы металлов в начальной концентрации от около 0,01 до 0,1 частей на миллион (от 10 до 100 частей на биллион) на ион металла.

В дополнение к желаемому снижению концентрации ионов металлов способ в соответствии с изобретением позволяет получить дополнительное преимущество, заключающееся в значительном снижении концентрации любого основания, такого как пиридин, анилин и хинолин, которое может содержаться в смеси крезолов. Для снижения загрязнения ионами металлов также рассматривалось проведение перегонки смесей крезолов. Однако проведение перегонки оказалось невыгодным, поскольку перегонка приводит к изменению количественного соотношения компонентов в смеси крезолов. Более того, снижение концентрации ионов металлов было значительно менее эффективно.

Было обнаружено, что необработанные смеси крезолов быстро дезактивируют ионообменники с точки зрения удаления ионов металлов и интервале частей на биллион. Неожиданно было замечено, что эта проблема не возникает после добавления небольших количеств воды к смесям

крезолов. На самом деле после добавления небольших количеств воды ионообменник остается активным даже после длительного периода времени. В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения содержание воды в смесях крезолов, в особенности когда эти же смеси предназначались для использования в качестве исходного материала для получения полимеров для производства микросхем, регулировалось так, что оно составляло вплоть до около 15 мас.%, в особенности вплоть до 10 мас.% или от около 1 до 5 мас.% воды в расчете на массу смеси крезолов или ароматическую смесь, содержащую крезол.

В соответствии с настоящим изобретением может быть использован любой вид кислого ионообменника. Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения используют сильные кислые ионообменники, такие как ионообменные смолы на основе сополимера стирол/дивинилбензол. Использование сильных кислых ионообменников обеспечивает особые преимущества в отношении удаления таких ионов металлов, которые трудно удаляются обычными способами, например ионов Na^+ . Ионообменные смолы предпочтительно имеют макропористую структуру и/или высокую степень образования поперечных связей полимерной матрицы.

В качестве примера ионообменника, который особенно предпочтителен в процессе в соответствии с изобретением, может быть приведена ионообменная смола Амберлист® (Rohm & Haas Company). Амберлист® 15 является сильнокислой, макропористой ионообменной смолой на основе сополимера стирол/дивинилбензола с содержанием дивинилбензола около 20% и концентрацией $-\text{SO}_3^-$ -групп (активных групп) около 4,7 экв/кг. Амберлист® 15 имеет каталитическую поверхность около $45 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание воды около 51 до 56% и объемную плотность около 770 г/л.

Как это принято в реакциях такого рода, кислые ионообменники активируют перед первой загрузкой путем обработки кислотой, такой как серная кислота. Ионообменник обычно промывают дистиллированной водой до и после активации кислотой. Преимущественно ионообменники не высушивают с помощью метанола или других растворителей после промывания дистиллированной водой. Количество ионообменника и скорость потока обычно зависят от степени загрязнения смеси крезолов, подвергаемой очистке. В случае, если эта степень загрязнения смеси крезолов высока, необходимо будет использовать большее количество ионообменника и/или более низкую скорость потока, чем в случае, когда степень загрязнений меньше. Однако, как правило, в целом было найдено, что подходящим является использование 1 кг ионообменника на каждые 100 кг исходного материала. После пропускания определенного объема потока необходимо регенерировать ионообменник с помощью обычных способов, известных из уровня техники.

Температура, при которой способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют, не является решающей. В

основном необходимо избегать дополнительных энергозатрат, вот почему наиболее часто выбирают комнатную температуру.

Продукт, который получают в соответствии со способом по настоящему изобретению, представляет собой смесь крезолов, которая может содержать фенол и, кроме того, алкилированные ароматические соединения, и, как правило, содержание ионов металлов составляет в ней менее чем 20 частей на биллион на ион металла. Количество воды, содержащееся в смеси продукта, соответствует количеству воды, содержавшемуся в исходном продукте до пропускания его через ионообменник.

Далее изобретение раскрывается детально со ссылкой на его конкретные воплощения.

Пример 1. Смесь крезолов, полученную после перегонки каменноугольной смолы, имеющую концентрацию ионов Na 70 частей на биллион и концентрацию ионов Fe 21 часть на биллион, смешивают с 10% по массе дистиллированной воды и пропускают со скоростью потока 400 мл/ч через колонку с непрерывным потоком, имеющую размеры 38x180 мм, заполненную 150 г ионообменника типа Амберлист® 15 Н (сухой вес 89,1 г), предварительно обработанного последовательно 1 л воды, 2 л серной кислоты (12%) и 1 л воды. Когда количество пропущенного через ионообменник потока составило вплоть до 10.000 мл, смесь крезолов, пропущенная через ионообменник, показала содержание иона металла с (Na) 8 частей на биллион и с (Fe) <10 частей на биллион. После того как количество пропущенного потока достигло 20.000 мл, содержание иона металла с (Na) составило 16 частей на биллион и с (Fe) <10 частей на биллион.

Пример 2. Смесь крезолов, полученную после перегонки каменноугольной смолы, имеющую концентрацию ионов Na 26 частей на биллион, концентрацию ионов Fe 22 части на биллион и концентрацию основания 85

частей на миллион, пропускают через колонку, как указано в примере 1, но без предварительного добавления воды. После того как было пропущено приблизительно 2.500 мл, смесь крезолов, пропущенная через ионообменник, показала содержание иона металла с (Na) 7 частей на биллион и с (Fe) <10 частей на биллион и с (основания) 8 частей на миллион. При последующим пропускании через ионообменник потока в количестве приблизительно 11.000 мл смесь крезолов, пропущенная через ионообменник, опять показала четко более высокое содержание иона металла с (Na) 11 частей на биллион и с (Fe) 21 часть на биллион. Это свидетельствует о быстром загрязнении ионообменника в безводных условиях. При последующем пропускании потока в количестве приблизительно 10.000 мл вновь наблюдался рост концентраций натрия до с (Na) 19 частей на биллион и с (основания) 12 частей на миллион. После пропускания потока в количестве 12.500 мл концентрация натрия с (Na) 22 частей на биллион превысила верхний порог, допустимый при использовании продуктов в производстве микросхем при концентрации Fe и основания с (Fe) 12 частей на биллион и с (основания) 12 частей на миллион после указанного количества потока. Это свидетельствует о быстром загрязнении ионообменника в безводных условиях.

Формула изобретения:

1. Способ удаления ионов металла из крезолов или из смесей ароматических соединений, включающих крезол, отличающийся тем, что содержание воды в смеси крезолов регулируют путем добавления воды до значения по крайней мере 0,5 мас.% с последующим пропусканием смеси крезолов и воды через кислый ионообменник.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание воды в смеси ароматических соединений с крезолом регулируют до значения от около 1 до 10 мас. %.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что ионообменник является сильнокислым.