



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248 562

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 31 01 85
(21) PV 648-85

(51) Int. Cl.

C 07 C 39/00,
C 07 C 49/08

(40) Zverejnené 17 07 86
(45) Vydané 01 01 89

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof.ing.DrSc. člen korešpondent SAV, NOVÁKY, HLINŠTÁK KAROL ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr.ing.CSc., MIKULA OLDRICH ing. CSc., TOMČÍK KAZIMÍR ing.CSc.,
SCHWARZ FRANTIŠEK ing. CSc., BUČKO MILOŠ ing., KOVAŘ JÁN ing.,
MASAROVÍČ FRANTIŠEK ing., ADAM VALÉR ing., BRATISLAVA,
JUREČEK LUDOVÍT ing., GUBA GUSTÁV ing. CSc., KAVALA MIROSLAV ing.CSc., PRIEVIDZA,
HAGARA ANTON ing., RICHTER JÁN ing., BOJNICE

(54)

Spôsob komplexného spracovania vedľajších produktov
z výroby fenolu a acetónu a zariadenie na uskutoč-
ňovanie tohto spôsobu

Rešenie sa týka spôsobu komplexného spracovania vedľajších produktov z výroby acetónu a fenolu, tzv. fenolových smol, katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu na cenné organické kyslíkaté a uhľovodíkové medziprodukty a produkty. Izoluje sa acetón, fenol, izoluje i syntetizuje sa p-kumylfenol z dimérov alfa metylstyrenu arylalkyláciou fenolu na silnokyslých heterogénnych katalyzátoroch. Katalyticko-termickým rozkladom nízkotuhnucej prednej frakcie obsahujúcej acetofenón, fenol, alfa metyl-styren a dimetylfenyl karbinol, ktorý sa dehydratuje na alfa metylstyren. Fenol sa extrahuje a acetofenón i alfa metylstyren ako čisté komponenty sa izolujú rektifikáciou za sníženého tlaku. Izoluje sa tiež p-kumylfenol a vyššie molekulový zvyšok. Optimálnymi reakčnými podmienkami s využitím kritériálnych parametrov sa dosahuje vysoká selektivita procesu. Proces je bezodpadový, zhodnocuje všetky významné komponenty. Zariadenie vhodne využíva kombinácie aparátov pracujúcich hlavne za sníženého tlaku a umožňuje uskutočňovať v jednom aparáte viac reakcií súčasne.

Vynález sa týka spôsobu komplexného spracovania vedľajších produktov, hlavne destilačného zvyšku, tzv. fenolových smôl z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu, na cenné organické kyslíkaté a uhl'ovodíkové medziprodukty a produkty, ako aj príslušného výrobného zariadenia na uskutočnenie tohto spôsobu.

Známa je výroba fenolu, kuménu a α -metylstyrénu katalytickým spracovaním zvyškových produktov po destilácii fenolu pri 250 - 350 °C za prítomnosti vodíka na hydrogenačných katalyzátoroch na báze platiny, niklu, molybdénu alebo volfrámu (NDR pat. 113 343, 122 179 a 117 869), ako aj súčasná výroba fenolu a acetónu založená na katalytickom rozklade zmesi kuménhydroperoxidu a dimetylfenylkarbinolu (2-fenylpropan-2-olu) kyslými katalyzátormi, ako kyselinou sírovou, za vzniku vedľajších produktov, ako sú α -metylstyrén, acetofenón, kumylfenoly a iné (autorské osvedčenie ZSSR 462 812). Podobne, termickým rozkladom tzv. fenolových smôl za prítomnosti hlinítokremičitanu a zeolitu sa získajú využiteľné substancie, ako fenol, kumén, α -metylstyrén a acetofenón [autorské osvedčenie ZSSR 583 996 (prihl. 20.7.1976) a Jap. pat. 5-3087 320 (prihl. 7.1.1977)]. Chýba však zúžitkovanie aj iných cenných komponentov. Podobne sa spracovávajú fenolové smoly termokatalytickým štiepením aj podľa iných patentov (USA pat. 2 217 175; 4 339 605 a 4 358 618; Európsky pat. 2 314; Jap. pat. 6 702 345; ČSSR autorské osvedčenie 118 409 a 121 796; Britský pat. 1 169 291). Iah ďalšou nevýhodou je vznik pestrej zmesi ťažkoizolovateľných látok.

Známa je tiež izolácia p-kumylfenolu z fenolových smôl, či už destiláciou filmovej odparky (čs. autorské osvedčenie 195 254) alebo z frakcie tzv. fenolových smôl extraktívnou kryštalizáciou. Nedostatkóm sú však značné straty p-kumylfenolu, nízka koncentrácia p-kumylfenolu, pomerne vysoká koncentrácia o-kumylfenolu,

čo znemožňuje ich použitie pre ďalšie organické syntézy. Nezískavajú, resp. technicky sa nezhodnocujú diméry α -metylstyrénu a nezískava sa acetofenón dostatočnej čistoty. Chýba tiež komplexné spracovanie fenolových smôl tak, aby všetky získané komponenty mohli byť poloproduktom alebo finálnym produktom.

Podľa tohto vynálezu spôsob komplexného spracovania vedľajších produktov z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu, hlavne destilačného zvyšku, tzv. fenolových smôl obsahujúcich ako hlavné zložky fenol, acetofenón, dimetylfenylkarbinol, p-kumylfenol, o-kumylfenol, diméry α -metylstyrénu, prípadne α -metylstyrén, s izoláciou acetofenónu, α -metylstyrénu, fenolu, ako aj s izoláciou a syntézou kumylfenolov, hlavne p-kumylfenolu, uhľovodíkov C_{18} a vyššiemolekulových zlúčenín sa uskutočňuje tak, že destilačný zvyšok a ďalej acetofenón, dimetylfenylkarbinol a fenol z izolácie acetónu sa vedú na destiláciu alebo rektifikáciu za tlaku 0,1 až 15 kPa, kde sa oddeľí jednak nízkovrúci podiel, pozostávajúci hlavne z acetofenónu, fenolu, dimetylfenylkarbinolu a prípadne α -metylstyrénu, jednak vysokovrúci podiel, pozostávajúci hlavne z dimérov α -metylstyrénu, p-kumylfenolu, o-kumylfenolu, prípadne α -metylstyrénu i vyššiemolekulových zlúčenín a/alebo frakcia obsahujúca celkom 80 až 100 % kumylfenolov s dimérmi α -metylstyrénu a destilačný zvyšok, pričom nízkovrúci podiel sa termicky štiepi na kyslom heterogénnom katalyzátore pri teplote 140 až 350 °C, za selektívnej dehydratácie dimetylfenylkarbinolu s konverziou 85 až 100 %, pričom získaná reakčná zmes sa vedie na extrakciu fenolu vodou a/alebo vodným roztokom hydroxidu alkalického kovu alebo hydroxidu alkalických kovov, ďalej spravidla po premytí vodou sa vedie na oddelenie acetofenónu a α -metylstyrénu rektifikáciou pri zníženom tlaku a vysokovrúci podiel sa vedie na destiláciu a/alebo rektifikáciu za zníženého tlaku, ktorou sa oddeľia diméry α -metylstyrénu a aspoň s prevážnym množstvom prítomného o-kumylfenolu v nástreku na destiláciu a/alebo rektifikáciu, koncentrovaný p-kumylfenol čistoty 70 až 100 % a vyššiemolekulový viskózný zvyšok, pričom koncentrovaný p-kumylfenol

sa poprípade vedie na ďalšiu rafináciu, najmä rektifikáciou za tlaku 0,01 až 10 kPa na dosiahnutie čistoty 90 až 100 %, pri ktorej sa oddelia ďalšie diméry α -metylstyrenu, ktoré spolu s hlavnou frakciou dimérov α -metylstyrenu a o-kumylfenolom sa vedú ako nástrek, alebo po odobratí časti z tohto nástreku, spolu s fenolom a recirkulujúcim podielom do stupňa rozkladu hlavne dimérov α -metylstyrenu a arylalkylácie fenolu na p-kumylfenol na kyslých heterogénnych katalyzátoroch v lôžku a/alebo suspenzii, pri teplote 60 až 180 °C, pričom surový arylalkylát, prípadne po oddelení suspendovaného katalyzátora a odkyslení arylalkylátu sa tento vedie na rektifikáciu, hlavne na oddelenie neskonvertovaného fenolu, dimérov α -metylstyrenu a o-kumylfenolu, ktoré sa recirkulujú a komerčného p-kumylfenolu, a/alebo frakcia obsahujúca celkom 80 až 100 % kumylfenolov s dimérmi α -metylstyrenu po pridaní fenolu sa vedie na katalyzovanú arylalkyláciu so vznikom p-kumylfenolu, pričom sa prípadne po oddelení katalyzátora a odkyslení surového arylalkylátu komponenty z reakčnej zmesi izolujú.

Zariadenie na uskutočňovanie spôsobu pozostávajúce zo zásobníkov, výmenníkov tepla, destilačných a rektifikačných kolón, reaktorov, čerpadiel, vývev, separátorov, kondenzátorov, potrubí, armatúr, meracích čidiel, meracích a regulačných prístrojov vrátane pomocných zariadení, ktoré pozostávajú z rektifikačných kolón, s výhodou pracujúcich za zníženého tlaku a kombinované s filmovou odparkou, pričom hlava kolóny je napojená potrubím na reaktor rozkladu dimetylfenylkarbinolu, z neho prúdom na extraktor fenolu, z ktorého extrakt po oddelení fenolu a premytí vodou sa vedie do kolóny, z ktorej sa na hlave odvádza prúdom α -metylstyren a z päty prúdom acetofenón, z päty kolóny sa odvádza destilačný zvyšok spolu s recyklovaným prúdom z arylalkylátora, napojeného na rektifikačnú kolónu napojenú na ďalšiu rektifikačnú kolónu, spojenú s filmovou odparkou na delenie frakcie dimérov α -metylstyrenu s o-kumylfenolom, bočným odberom technického kumylfenolu, napojeným na finálnu rektifikačnú kolónu, pričom z jej päty prúdom sa odvádza čistý p-kumylfenol,

prúdom sa odvádzajú diméry α -metylstyrenu a o-kumylfenol a z päty kolóny vysokovrúce vyššiemolekulové zvyšky, pričom prúdy z hlavy kolón sa spájajú a vedú do arylalkylátora opatreného prí-
vodom surovín a prípadne prívodom katalyzátora dvoma prúdmi, do jedného z nich sa napojuje aj prúd čerstvého fenolu z rekti-
fikačnej kolóny, opatrenej odvodom fenolovej frakcie z hlavy kolóny a odvodom zvyšku z päty kolóny.

Výhodou spôsobu komplexného spracovania destilačných zvyš-
kov z výroby fenolu, tzv. fenolových smôl, podľa tohto vynále-
zu je selektívna izolácia a výroba komponentov: acetofenónu,
 α -metylstyrenu, p-kumylfenolu, fenolu a spravidla tiež dimérov
 α -metylstyrenu a vyššiemolekulových zvyškov z fenolových smôl,
potom technicko-ekonomické zhodnotenie dimérov α -metylstyrenu,
dosiahnutie vysokej účinnosti arylalkylácie fenolu aj s využi-
tím reakčných podmienok a potlačenia "kyslosti" zmesí medzipro-
duktov, v neposlednom rade skutočnosť, že celý proces je bezod-
padový. Ďalej variabilita spôsobu, v závislosti od surovinových
možností a cieľa ďalšieho technického spracovania jednotlivých
komponentov, ako aj uzavretosť celého procesu. Výhodou je aj ú-
čelné zariadenie, umožňujúce deliť ťažkoizolovateľné zložky fe-
nolových smôl a viesť proces výroby, získania i zúžitkovania
komponentov fenolových smôl s minimalizáciou spotreby energií
a zariadení.

Podstatou vynálezu je spracovanie vedľajších produktov,
hlavne destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalytic-
kým rozkladom H_2SO_4 , silnokyslé kationity ap./ kuménhydropero-
xidu, tzv. fenolové smoly. Z uhľovodíkov C_{18} sú to predovšetkým
diméry α -metylstyrenu, tvorené hlavne: 2,4-difenyl-4-metyl-1-
-penténom, trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-penténom, cis-2,4-dife-
nyl-4-metyl-2-penténom a 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánom. Posled-
ného býva v diméroch α -metylstyrenu obvykle okolo 5 % rel.,
2,4-difenyl-4-metyl-1-penténu okolo 75 % rel., a trans-2,4-di-
fenyl-4-metyl-2-penténu okolo 14 % rel. Zvyšok tvorí cis-2,4-
-difenyl-4-metyl-2-pentén a prímеси ďalších, bližšie neidenti-
fikovateľných uhľovodíkových zlúčenín. Oligoméry α -metylstyrenu

nu i vyššiemolekulové zlúčeniny nie sú dôkladnejšie identifikované. K vyššiemolekulovým patria tiež vyššie kondenzované, resp. diarylalkylované fenoly ap.

p-Kumylfenol pre niektoré aplikácie sa nemusí celkom zbaviť dimérov α -metylstyrénu, lebo tie môžu plniť napr. funkciu rozpúšťadla.

Ako heterogénne katalyzátory arylalkylácie prichádzajú do úvahy hlavne oxid fosforečný, fosforečnany i polyfosforečnany ako také, ale najčastejšie na nosičoch /oxid kremičitý, oxid hlinitý, hlinitokremičitany ap./, aktívne /bieliace/ hlinky, ďalej syntetické i prírodné zeolity, organické kationity /sulfonované kopolymérne styrén-divinylbenzénové živice, sulfonovaný polypropylén, sulfonované kopolyméry styrénu, sulfonované fenol-formaldehydové živice ap./, hydrofosforečnany alkalických zemín, oxid zirkoničitý, heteropolykyseliny a pod.

Katalyzátor je v lôžku alebo suspendovaný v prostredí arylalkylácie. Zo surového arylalkylátu, v prípadoch použitia suspendovaného katalyzátora je treba tento z prostredia odstrániť, lebo pri destilácii by katalyzoval rozklad p-kumylfenolu a ďalšie nežiadúce reakcie. Preto je vhodné ako za účelom odstránenia prípadných zvyškov katalyzátora, či iných "kyslých" komponentov, surový arylalkylát neutralizovať, napr. uhličitami alkalických kovov, prípadne tiež uhličitami alkalických zemín. Použitie hydroxidu alkalického kovu je spravidla nevhodné, lebo by tiež vytváral konkurenčnou reakciou kumylfenolát.

Štiepenie nízkovrúceho podielu, obsahujúceho hlavne fenol, dimetylfenylkarbinol, α -metylstyrén a acetofenón sa uskutočňuje na kyslom heterogénnom katalyzátore. Vhodné sú hlinitokremičitany, alumina s veľkým špecifickým povrchom, prípadne alumina s oxidom zirkoničitým. Menej vhodné sú fosforečnanové katalyzátory a kationity, jednak v dôsledku nízkej životnosti, ale tiež že účinne katalyzujú v tomto technologickom stupni nežiadúcu oligomerizáciu

α -metylstyrénu i kondenzačné reakcie acetofenónu, čomu sa zabráňuje tým, že kontaktovanie sa robí za prítomnosti vody alebo vodnej pary.

Extrakcia fenolu sa uskutočňuje buď vodou alebo hydroxidom alkalického kovu, najčastejšie hydroxidom sodným, zriedkavo hydroxidom draselným alebo hydroxidom vápenatým.

Arylalkylácia fenolu dimérmi sa môže uskutočňovať diskontinuálne, polokontinuálne alebo kontinuálne. Polokontinuálnu arylalkyláciou sa však dosahujú najvyššie výťažky. Ďalšie stupne komplexného spracovania môžu byť takisto kontinuálne, polokontinuálne alebo diskontinuálne.

Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako aj zariadenia na komplexné spracovanie vedľajších produktov, hlavne destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu i ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Tzv. fenolové smoly z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu, pozostávajúce (v % hmot.) z 0,2 α -metylstyrénu, 10,7 acetofenónu, 8,4 dimetylfenylkarbinolu, 4,4 fenolu, 4,9 o-kumylfenolu, 26,6 p-kumylfenolu, 21,9 dimérov α -metylstyrénu a 22,5 vyššie-vrúceho podielu sa vedú (obr. 1) prúdom 1 ako nástrek do rektifikačnej kolóny 2, kde sa pri zníženom tlaku (1,3 až 2,7 kPa) oddelia nízkovrúce podiely od vyššievrúcich podielov. Nízkovrúce podiely, pozostávajúce z α -metylstyrénu, acetofenónu, fenolu a dimetylfenylkarbinolu sa vedú prúdom (potrubím) 2 do reaktora rozkladu dimetylfenylkarbinolu 4, v ktorom na aktívovanom oxide hlinitom (Cherox 3 300) sa pri teplote 250 ± 20 °C dehydratuje dimetylfenylkarbinol na α -metylstyrén (a vodu). Reakčná zmes sa ďalej prúdom (potrubím) 5 vedie do extraktora 6, do ktorého sa navyše prúdom (potrubím) 7 privádza vodný roztok hydroxidu sodného, pričom prítomný fenol zreaguje na fenolát sodný a vo forme vodného roztoku fenolátu sodného sa prúdom (potrubím) 8 odoberá a ďalej

spracováva vo výrobní fenolu. Extrakt po oddelení fenolu a premytí vodou, pozostávajúci v podstate z acetofenónu a α -metylstyrénu sa prúdom /potrubím/ 9 vedie do rektifikačnej kolóny 10, kde pri zníženom tlaku /13 kPa/ na hlave kolóny sa odvádza prúdom /potrubím/ 11 α -metylstyrén a z päty kolóny 10 prúdom /potrubím/ 12 acetofenón.

Destilačný zvyšok z vákuovej rektifikačnej kolóny 2, ktorý okrem dimérov α -metylstyrénu, kumylfenolov a vyššievrúcich podielov, obsahujúcich tiež prímеси acetofenónu, sa prúdom /potrubím/ 13 spolu s recyklovaným prúdom 31 z arylalkylácie v arylalkylátore 21 z rektifikačnej kolóny 30, sa vedie do ďalšej rektifikačnej kolóny 14, spojenej s filmovou odparkou, kde sa oddelí frakcia dimérov α -metylstyrénu s o-kumylfenolom a odvádza sa prúdom /potrubím/ 15 do arylalkylačného reaktora 21. Bočným odťahom 16 sa odoberá p-kumylfenol o koncentrácii 91 ± 1 % hmot. a vedie sa do finálnej rektifikačnej kolóny 19, kde sa za zníženého tlaku /1,33 kPa/ oddestilujú a vrchom kolóny sa prúdom 18 odvádzajú diméry α -metylstyrénu a o-kumylfenol. Z päty kolóny 14 sa prúdom /potrubím/ 17 odťahujú vysokovrúce vyššiemolekulové "smolovité" zvyšky na ďalšie využitie. Zase z päty kolóny 19 sa prúdom /potrubím/ 20 odvádza p-kumylfenol o čistote 98,8 % hmot. Spojené prúdy 15 a 18 obsahujúce prevažne diméry α -metylstyrénu a o-kumylfenol sa prípadne po odobratí časti roztoku prúdom /potrubím/ 27, kvôli zabráneniu nahromadenia o-kumylfenolu, ako aj acetofenónu. Do arylalkylátora 21, s arylalkylačným katalyzátorom v lôžku alebo v suspenzii, sa prúdom 26 privádzajú kontinuálne, diskontinuálne alebo polopretržite prevažne diméry α -metylstyrénu s prímесami o-kumylfenolu a acetofenónu prúdom 26, pričom prípadne ďalším prúdom /potrubím/ 25 sa privádza arylalkylačný katalyzátor /aktívna bieliaca hlinka/ a prúdom /potrubím/ 28 z rektifikačnej kolóny 30, obsahujúcim regenerovaný fenol s prímесami kumylfenolov, dimérov a prípadne i s prímесami acetofenónu a α -metylstyrénu, do ktorého sa napojuje prívod 33 čerstvého fenolu. Z arylalkylačného reaktora 21,

v ktorom prebieha arylalkylácia fenolu dimérmi α -metylstyrénu, prípadne spolu s α -metylstyrénom, respektíve vytváraným "in situ" z dimérov alebo dimetylfenylkarbinolu, sa prúdom (potrubím) 22 odvádza kontinuálne, diskontinuálne alebo polopretržite surový arylalkylát, prípadne spolu s katalyzátorom do separátora 23, kde sa prípadne oddelí katalyzátor a odvedie prúdom 24 a potom všetok alebo po oddelení 15 % hmot., ktoré sa odvedie potrubím 24 sa zvyšok vracia prúdom 34 do arylalkylátora 21. Surový produkt z prúdu 22 alebo zo separátora 23, prúdom 29 sa odvádza do rektifikačnej kolóny 30, pracujúcej pri zníženom tlaku (1,33 kPa). Z tejto sa vrchom prúdom 32 odoberá neskenvertovaný fenol, prípadne s prímiesami dimérov α -metylstyrénu, kumylfenolov, acetofenónu a α -metylstyrénu a prípadne sa prúdom 35 odvádza zmes hlavne málo reaktívnych izomérov dimérov α -metylstyrénu a o-kumylfenol. Destilačný zvyšok obsahujúci s dimérmi α -metylstyrénu sa prúdom 31 spravidla spolu s prúdom 13 odvádza p-kumylfenol spolu s dimérmi α -metylstyrénu a vyššiemolekulovými zlúčeninami do rektifikačnej kolony 14.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, pričom však arylalkylácia v arylalkylátore 21 sa uskutočňuje polokontinuálne za použitia bieliacej (aktívnej) hlinky ako arylalkylačného katalyzátora, pripravený aktiváciou bentonitu tohto zloženia (% hmot.): $\text{SiO}_2 = 54,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,6$; $\text{MgO} = 3,9$; $\text{CaO} = 2,2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,6$; $\text{K}_2\text{O} = 0,2$; $\text{TiO}_2 = 0,2$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,1$; strata žíhaním = 17,4; voda ≤ 10 ; kyslosť (ako HCl) $\leq 0,03$; sypná hmotnosť = $500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Do arylalkylátora 21 sa privedie regenerovaný a čerstvý fenol v celkovom množstve 50,9 hmot. častí a bieliaca hlinka ako katalyzátor v množstve 1 hmot. časti. Potom pri teplote $125 \pm 10^\circ \text{C}$ za stáleho miešania vrtuľovým miešadlom^v arylalkylátore 21 sa počas 1 h postupne pridá 49,1 hmot. častí frakcie dimérov v ktorej diméry α -metylstyrén tvoria 38,5 hmot. častí, o-kumylfenol

8,4, p-kumylfenol 1,8, α -metylstyrén 0,2 a acetofenón 0,1 hmot. častí. Potom po 30 min. doreagovaní reakčnej zmesi sa celý obsah arylalkylátora 21 vypustí prúdom 22 na separátor (filter) 23, kde sa oddelí katalyzátor a filtrát o zložení (v % hmot.) 24,0 fenolu, 10,5 dimérov α -metylstyrénu, 8,6 o-kumylfenolu a 56,1 p-kumylfenolu sa trasou 29 vedie do rektifikačnej kolóny 30, o počte TE 20 pracujúcej pri tlaku 1,33 kPa a pri refluxnom pomere 3 : 1. Na hlave kolony sa odoberá frakcia fenolu v celkovom množstve 23,5 hmot. častí : obsahom (v % hmot.): 98,5 fenolu, 0,8 α -metylstyrénu a 0,5 acetofenónu. Zo spodu kolóny 30 sa prúdom 31 odvádza destilačný zvyšok v množstve 75,5 hmot. častí tohto zloženia (v % hmot.): 13,8 dimérov α -metylstyrénu; 11,3 o-kumylfenolu; 73,8 p-kumylfenolu; 73,8 p-kumylfenolu.

Príklad 3

Z tzv. fenolových smôl sa ich diferenciálnou destiláciou oddelí po I. s t.v. 27 až 160 °C/2, 67 kPa a j II. frakcia o t.v. 160 až 210 °C/2, 67 kPa tohto zloženia (v % hmot.): o-kumylfenol = 8,4; p-kumylfenol = 50,5; diméry α -metylstyrénu = 38,3; fenol = 0,7; dimetylfenylkarbinol = 0,2; α -metylstyrén = 0,2; acetofenón = 0,3. Táto frakcia, obsahujúca spolu 97,2 % dimérov s kumylfenolmi sa kondenzuje s ohlridom fosforitým za miešania pri teplote 75 °C počas 2 h (mol. pomer kumylfenoly/ohlrid fosforitý = 0,25), potom s ďalším postupným zvyšovaním teploty v dvojhodinových intervaloch zo 100 na 120 až 150 °C. Uvoľňovaný chlorovodík sa absorbuje vodným roztokom hydroxidu sodného o konc. 40 % hmot. Zvyšok chlorovodíka sa odstraňuje prefukovaním vzduchom. Získaný fosfitovaný produkt možno použiť ako nefarbiaci antioxidant, redukčné činidlo a pod.

Príklad 4

Z tzv. fenolových smôl sa rektifikáciou na rektifikačnej kolone s účinnosťou 25 teoretických stupňov, pri refluxnom pomere

5 : 1 získa frakcia o t.v. 110 až 190 °C/2,67 kPa. Takto získaná frakcia sa prídavkom fenolu upraví na hmotnostný pomer fenol : frakcia o t.v. 110 až 190 °C/2,67 kPa = 1 : 1. Zloženie tejto suroviny na arylalkyláciu je takéto (v % hmot.): fenol = 51,0; diméry α -metylstyrénu = 40,8; o-kumylfenol = 8,2; p-kumylfenol = 0,05.

Táto surovina sa podrobí diskontinuálnej arylalkylácii.

a/ Diskontinuálna arylalkylácia fenolu sa uskutočňuje za prítomnosti 2 % hmot. aktívnej hlinky ako katalyzátora, počítané na celú arylalkylačnú zmes, pri teplote 130 ± 1 °C, za intenzívneho miešania počas 2 h. Získaný surový reakčný produkt má toto zloženie (v % hmot.): 7,1 o-kumylfenol; 39,2 p-kumylfenol; 18,9 diméry α -metylstyrénu a 34,5 fenolu. Konverzia dimérov α -metylstyrénu = 53,4 % a selektivita skonvertovaných dimérov α -metylstyrénu na p-kumylfenol = 99,6 %. Jednotlivé zložky sa izolujú podobne ako v príklade 2.

b/ Polokontinuálna arylalkylácia fenolu sa uskutočňuje tak, že do zmesi fenolu a aktívnej hlinky (2 % hmot. počítané na celý výsledný reakčný produkt) sa kontinuálne počas 1 h pridáva frakcia z tzv. fenolových smôl, s teplotou varu 110 až 190 °C/2,67 kPa v hmotnostne rovnakom množstve na fenol (hmot. pomer fenol : frakcia o t.v. 110 až 190 °C pri 2,67 kPa = 1 : 1). Zloženie získaného reakčného produktu je takéto (v % hmot.): o-kumylfenol = 7,7; p-kumylfenol = 54,7; diméry α -metylstyrénu = 9,2 % a fenol = 27,6.

Konverzia dimérov α -metylstyrénu = 77,4 % a selektivita premeny dimérov α -metylstyrénu na p-kumylfenol = 96,5 %.

Príklad 5

Z tzv. fenolových smôl sa získa

II. frakcia o t.v. 160 až 210 °C/2,67 kPa tohto zloženia (v % hmot.): o-kumylfenol = 4,9; p-kumylfenol = 25,2; diméry α -metylstyrénu = 18,7; α -metylstyrén = 0,1; acetofenón = 0,1; dimetylfenylkarbinol = 0,1 a fenol 0,3. Táto frakcia sa v hmotnostnom pomere

1 : 1 zmieša s fenolom a kontinuálne sa nastrekuje v prúde dusíka na tabletovaný polyfosforečnanový katalyzátor (resp. oxid fosforečný na kremelíne) v množstve $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, pracujúci pri teplote $160 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Získaný arylalkylát má toto zloženie (v % hmot.): o-kumylfenol = 4,9; p-kumylfenol = 43,8; diméry α -metylstyrénu = 6,5; α -metylstyrén = 0,05; acetofenón = 0,2; dimetylfenylkarbinol = 0,05 a fenol = 43,9.

Arylalkylát sa rozdelí na 2 časti. Prvá sa podrobí diferenciálnej destilácii bez predbežnej úpravy. Získa sa I. frakcia o t.v. 30 až $160 \text{ }^\circ\text{C}/2,67 \text{ kPa}$ v množstve 45,8 % hmot. z násady a s týmto zložením (% hmot.): α -metylstyrén = 3,3; acetofenón = 0,3; dimetylkarbinol < 0,05; diméry α -metylstyrénu = 3,7 a fenol 92,4. Potom II frakcia o t.v. 100 až $210 \text{ }^\circ\text{C}/2,67 \text{ kPa}$ v množstve 31,6 % z násady a tohto zloženia (% hmot.): α -metylstyrén = 6,3; acetofenón = 0,07; diméry α -metylstyrénu 18,6; fenol = 15,1; o-kumylfenol = 10,1 a p-kumylfenol = 49,2. Destilačný zvyšok tvorí 22,6 % hmot.

Druhá časť arylalkylátu po pridaní 2 % hmot. uhličitánu sodného bezvodého na neutralizáciu kyslosti produktu sa ďalej destiluje podobne, ako v predohádzajúcom prípade. Získa sa I. frakcia o t.v. 30 až $160 \text{ }^\circ\text{C}/2,67 \text{ kPa}$ v množstve 45,9 % hmot. z celkovej násady a má toto zloženie (% hmot.): α -metylstyrén = 0,6; acetofenón = 0,4; diméry α -metylstyrénu = 2,5 a fenol 96,0.

Potom II. frakcia o t.v. 160 až $210 \text{ }^\circ\text{C}/2,67 \text{ kPa}$ v množstve 37,5 % hmot. z násady o zložení (v % hmot.): α -metylstyrén = 0,3; acetofenón < 0,05; diméry α -metylstyrénu = 17,1; o-kumylfenol = 13,1 a p-kumylfenol = 68,5. Destilačný zvyšok z násady tvorí 16,6 % hmot.

Z uvedeného je zrejmý výrazný pozitívny účinok neutralizácie arylalkylátu na zvýšenie ^{výtlačkov} kumylfenolov, hlavne potlačením ich strát (rozklad, dearylalkylácia) pri destilácii alebo rektifikácii.

Príklad 6

248 582

Frakcia z tzv. fenolových smôl, získaná diferenciálnou destiláciou pri teplote 160 až 210 °C/2,67 kPa sa zmieša s fenolom v hmotnostnom pomere 1 : 1 a má toto zloženie (v % hmot.): α -metylstyrén = 0,1; acetofenón = 0,1; dimetylfenylkarbinol = 0,2; fenol = 49,9; diméry α -metylstyrénu = 18,7; o-kumylfenol = 4,9; p-kumylfenol = 25,2. Potom sa pridá k nej 1 % hmot. aktívnej bieliacej hlinky ako katalyzátora a arylalkylácia sa uskutočňuje pri 130 $\pm$ 2 °C za stáleho miešania počas 2 h. Získaný "surový" reakčný produkt po odfiltrovaní katalyzátora má toto zloženie (v % hmot.): acetofenón = 0,2; fenol = 41,4; diméry α -metylstyrénu = 7,3; o-kumylfenol = 5,2 a p-kumylfenol = 45,7. Konverzia dimérov α -metylstyrénu je 61 % a selektivita tvorby p-kumylfenolu z dimérov α -metylstyrénu vychádza 100 %. Rektifikáciou za zníženého tlaku (2,67 kPa) na kolone s účinnosťou 25 teoretických stupňov a refluxnom pomere 5 : 1 možno získať frakciu s teplotou varu 200 až 202 °C/2,67 kPa tohto zloženia (v % hmot.): 98,8 p-kumylfenolu; 0,5 o-kumylfenolu; 0,6 dimérov α -metylstyrénu a 0,1 fenolu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

248 582

1. Spôsob komplexného spracovania vedľajších produktov z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu, hlavne destilačného zvyšku, tzv. fenolových smôl obsahujúcich ako hlavné zložky fenol, acetofenón, dimetylfenylkarbinol, p-kumylfenol, o-kumylfenol, diméry α -metylstyrénu, prípadne α -metylstyrén, s izoláciou acetofenónu, α -metylstyrénu, fenolu, ako aj s izoláciou a syntézou kumylfenolov, hlavne p-kumylfenolu, uhľovodíkov C_{18} i vyššiemolekulových zlúčenín, vyznačujúci sa tým, že destilačný zvyšok a ďalej acetofenón, dimetylfenylkarbinol a fenol z izolácie acetónu sa vedú na destiláciu alebo rektifikáciu za tlaku 0,1 až 15 kPa, kde sa oddelí jednak nízkovrúci podiel, pozostávajúci hlavne z acetofenónu, fenolu, dimetylfenylkarbinolu a prípadne α -metylstyrénu, jednak vysokovrúci podiel, pozostávajúci hlavne z dimérov α -metylstyrénu, p-kumylfenolu, o-kumylfenolu, prípadne α -metylstyrénu i vyššiemolekulových zlúčenín a/alebo frakcia obsahujúca celkom 80 až 100 % kumylfenolov s dimérmí α -metylstyrénu a destilačný zvyšok, pričom nízkovrúci podiel sa termicky a katalyticky štiepi na kyslom heterogénnom katalyzátore pri teplote 140 až 350 °C, za selektívnej dehydratácie dimetylfenylkarbinolu s konverziou 85 až 100 %, pričom získaná reakčná zmes sa vedie na extrakciu fenolu vodou a/alebo vodným roztokom hydroxidu alkalického kovu alebo hydroxidu alkalických kovov, ďalej spravidla po premytí vodou sa vedie na oddelenie acetofenónu a α -metylstyrénu rektifikáciou pri zníženom tlaku a vysokovrúci podiel sa vedie na destiláciu a/alebo rektifikáciu za zníženého tlaku, ktorou sa oddelia diméry α -metylstyrénu a aspoň s prevážnym množstvom prítomného o-kumylfenolu v nástreku na destiláciu a/alebo rektifikáciu, koncentrovaný p-kumylfenol čistoty 70 až 100 % a vyššiemolekulový viskózný zvyšok, pričom koncentrovaný p-kumylfenol sa poprípade vedie na ďalšiu rafináciu, najmä rektifikáciou za tlaku 0,01 až 10 kPa na dosiahnutie čistoty 90 až 100 %, pri ktorej sa oddelia ďalšie diméry α -metylstyrénu, ktoré spolu s hlavnou frakciou dimérov α -metylstyrénu a o-kumylfenolom

sa vedú ako nástreky, alebo po odobratí časti z tohto nástreku, spolu s fenolom a recirkulujúcim podielom do stupňa rozkladu hlavne dimérov α -metylstyrénu a arylalkylácie fenolu na p-kumylfenol na kyslých heterogénnych katalyzátoroch v lôžku a/alebo suspenzii, pri teplote 60 až 180 °C, pričom surový arylalkylát, prípadne po oddelení suspendovaného katalyzátora a odkyslení arylalkylátu sa tento vedie na rektifikáciu, hlavne na oddelenie neskonvertovaného fenolu, dimérov α -metylstyrénu a o-kumylfenolu, ktoré sa recirkulujú a komerčného p-kumylfenolu, a/alebo frakcia obsahujúca celkom 80 až 100 % kumylfenolov s dimérmí α -metylstyrénu po pridaní fenolu sa vedie na katalyzovanú arylalkyláciu so vznikom p-kumylfenolu, pričom sa prípadne po oddelení katalyzátora a odkyslení surového arylalkylátu komponenty z reakčnej zmesi izolujú.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že nízkovrúci podiel sa katalyticky štiepi aspoň na jednom z kyslých katalyzátorov vybraných zo skupiny zahrnujúcej oxid hlinitý, oxid hlinitý s prímiesou oxidu zirkónu, hlinítokremičitany, s výhodou na aktivovanej alumine alebo kyslom zeolite.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že arylalkylácia fenolu dimérmí α -metylstyrénu a/alebo α -metylstyrénom sa uskutočňuje na kyslom katalyzátore v lôžku, s výhodou na polyfosforečnanovom katalyzátore alebo silnokyslom, stabilnom kationite a/alebo so suspendovaným kyslým katalyzátorom, s výhodou s aktívnou bieliacou hlinkou, hlinítokremičitanoch a silnokyslom stabilnom kationite.

4. Zariadenie na uskutočňovanie spôsobu podľa bodov 1 až 3, pozostávajúce zo zásobníkov, výmenníkov tepla, destilačných a rektifikačných kolón, reaktorov, čerpadiel, vývev, separátorov, kondenzátorov, výmenníkov tepla, potrubí, armatúr, meracích čidiel, meracích a regulačných prístrojov vrátane pomocných zariadení, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z rektifikačných kolón /2/, /10/, /14/, /19/, /30/, s výhodou pracujúcich za zníženého tlaku a kombinované s filmovou odparkou, pričom hlava

kolóny /2/ je napojená potrubím /3/ na reaktor rozkladu dimetyl-fenylkarbinolu /4/, z neho prúdom /5/ na extraktor fenolu /6/, z ktorého extrakt po oddelení fenolu a premytí vodou sa vedie prúdom /9/ do kolóny /10/, z ktorej sa na hlave odvádza prúdom /11/ α -metylstyrén a z päty prúdom /12/ acetofenón, z päty kolóny /2/ destilačný zvyšok prúdom /13/ spolu s recyklovaným prúdom /31/ z arylalkylátora /21/, napojeného na rektifikačnú kolónu /30/ napojenú na rektifikačnú kolónu /14/, spojenú s filmovou odparkou na oddelenie frakcie dimérov α -metylstyrénu s o-kumylfenolom, bočným odberom technického kumylfenolu /16/, napojeným na finálnu rektifikačnú kolónu /19/, pričom z jej päty prúdom /20/ sa odvádza čistý p-kumylfenol, prúdom /18/ sa odvádzajú diméry α -metylstyrénu a o-kumylfenol a z päty kolóny /14/ prúdom /17/ vysokovrúce vyššiemolekulové zvyšky, pričom prúdy z hlavy kolóny /14/ a /19/ sa spájajú a vedú do arylalkylátora /21/ opatreného prívodom surovín /26/ a prípadne prívodom katalyzátora prúdom /25/ a prúdom /28/, do ktorého sa napojuje aj prúd /33/ čerstvého fenolu, z rektifikačnej kolóny /30/, opatrenej odvodom fenolovej frakcie z hlavy kolóny prúdom /32/ a odvodom zvyškov z päty prúdom /31/.

1 výkres

