

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006141395/15, 14.04.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.04.2005(30) Конвенционный приоритет:  
24.04.2004 DE 102004020113.7

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2008

(45) Опубликовано: 27.12.2009 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 4374283 A, 15.02.1983. RU 2165407 C2,  
20.04.2001. EP 0758636 A1, 19.02.1997. JP  
11347536 A, 21.12.1999.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 24.11.2006(86) Заявка РСТ:  
EP 2005/003923 (14.04.2005)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/102936 (03.11.2005)Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные  
поверенные Квашнин, Сапельников и  
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

БЛАШКЕ Ульрих (DE),  
ВЕСТЕРНАХЕР Штефан (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

## (54) ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОТОКОВ СТОЧНЫХ ВОД

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для очистки  
фенолсодержащих потоков сточных вод.  
Способ экстракции фенолсодержащих потоков  
сточных вод проводят смесью, содержащей 60-99 мас.-% метилизобутилкетона, 1-40 мас.-%  
анизола и, при необходимости, до 20 масс.-%  
мезитилена. Технический результат:  
повышение степени очистки фенолсодержащих  
потоков сточных вод. 15 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C02F 1/26* (2006.01)*C02F 101/30* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006141395/15, 14.04.2005**(24) Effective date for property rights:  
**14.04.2005**(30) Priority:  
**24.04.2004 DE 102004020113.7**(43) Application published: **27.05.2008**(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **24.11.2006**(86) PCT application:  
**EP 2005/003923 (14.04.2005)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/102936 (03.11.2005)**

Mail address:  
**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.  
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**BLAShKE Ul'rikh (DE),  
VESTERNAKHER Shtefan (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**

**(54) EXTRACTION OF PHENOL CONTAINING SEWAGE FLOWS**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to environmental protection and can be used for purification of phenol containing sewage flows. Phenol containing sewage

flows are purified by a mix containing 60 to 99 wt % of methylisobutyl ketone, 1 to 40 wt % of anisole and, is required, up to 20 wt % of mesitylene.

EFFECT: higher degree of purification.

16 cl, 1 tbl, 3 ex

Данная заявка касается способа экстракции фенолсодержащих потоков сточных вод.

В промышленных процессах, таких, например, как при получении фенола с использованием кумола, или при получении бисфенола А конденсацией фенола и ацетона образуются фенолсодержащие водные растворы в виде потоков сточных вод.

На основании растворимости фенола в воде (при температуре выше 65,3°C оба вещества неограниченно смешиваются друг с другом, при комнатной температуре растворяется уже только почти 10 мас.% фенола в воде) и образования азеотропных смесей при дистилляции таких растворов выделение фенола из таких потоков сточных вод невозможно путем простой дистилляции (J.M.Sorensen, W.Arlt, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series V/I, стр.356-361, Dechema, Франкфурт 1979; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, т.А 19, стр.299-312, 5. Издание, VCH Ванхайм, 1991).

При получении бисфенола А с помощью кислых ионообменных смол образующуюся в реакции воду следует удалять, т.к. иначе снижается активность катализатора. Сначала это удаление происходит путем дистилляционного отделения реакционной воды от бисфенола А, его изомеров и фенола, использованного в избытке в качестве растворителя в процессе получения бисфенола А. Эта отделенная дистилляцией вода содержит большое количество фенола (1-15 мас.%), а при известных условиях - также ацетон (0-5 мас.%). Наряду с этими основными примесями в отделенной воде могут также содержаться другие органические компоненты, такие как метанол, продукты самоконденсации ацетона, такие как, например, мезитилоксид, использованный в процессе получения бисфенола А серусодержащий сокатализатор (тиол), а также продукты расщепления или последующего превращения этих соединений. Однако и другие водосодержащие потоки, образующиеся в таком процессе, могут - наряду с дополнительными органическими компонентами - содержать фенол (например, вода для контактных уплотнительных колец или вакуумных установок).

Поэтому из-за токсичности фенола и по экономическим соображениям (регенерация фенола) фенолсодержащие сточные воды очищают экстракцией органическим растворителем. При этом используют, например, бензол, кумол, диизопропиловый эфир или метилизобутилкетон. Экстракцию можно осуществлять по известной специалисту технологии (коробчатый экстрактор, отстойно-смесительная система, противоточная экстракция и т.д.). Для снижения остаточного содержания экстрагента обработанную таким образом сточную воду, в большинстве случаев, на последующей стадии дополнительно перерабатывают в отпарной колонне. Это важно, поскольку наличие остатков экстрагентов приводит к значительному загрязнению сточной воды органическими веществами. Благодаря уменьшению содержания экстрагента в сточной воде можно экономить на использовании пара и, следовательно, снижать расходы на электроэнергию. Затем обработанную таким образом сточную воду подвергают биологической очистке на установке для очистки сточных вод.

В настоящее время было найдено, что при экстракции фенолсодержащих водных растворов метилизобутилкетон в качестве экстрагента, его остаточное содержание после экстракции можно уменьшить, если он будет дополнительно содержать соответствующее количество анизола и, при необходимости, мезитилена.

Изобретение касается способа экстракции фенолсодержащих водных растворов, при котором в качестве экстрагента используют смесь, содержащую 60 до 99 мас.%

метилизобутилкетона, 1 до 40 мас.% анизола и 0 до 20 мас.% мезитилена, считая на смесь.

При этом предпочтительным является способ экстракции фенолсодержащих водных растворов, при котором в качестве экстрагента используют смесь, содержащую 75 до 95 мас.% метилизобутилкетона, 5 до 25 мас.% анизола и 0 до 10 мас.% мезитилена, считая на смесь.

Благодаря экстракции фенол- и ацетонсодержащей сточной воды смесью из метилизобутилкетона и анизола, вместо чистого метилизобутилкетона, значительно уменьшают остаточное содержание метилизобутилкетона в сточной воде при тех же условиях экстракции. При этом степень экстрагирования для фенола и ацетона остается практически одинаковой.

Хотя при использовании смеси метилизобутилкетона и анизола в сточной воде оказываются незначительные количества анизола, однако уменьшение содержания метилизобутилкетона значительно больше, чем увеличение содержания анизола, так что, в целом, в результате получают сточную воду с более низким содержанием органических составных частей. Кроме того, благодаря добавке к экстракционной смеси мезитилена, можно к тому же снизить содержание анизола в воде после экстракции при остающемся неизменным экстракционным эффекте и остаточном содержании метилизобутилкетона.

Содержание фенола в водном растворе (сточной воде) предпочтительно составляет 1 до 15 мас.%, считая на водный раствор.

Помимо этого, в сточной воде может содержаться до 5 мас.% ацетона, считая на водный раствор.

Для улучшения экстракции водный раствор может дополнительно содержать сульфат натрия, и/или водный раствор подкисляют до  $\text{pH} < 7$  с помощью серной кислоты или других кислот.

Экстракцию можно осуществлять по известной специалисту технологии (многоступенчатая экстракция, коробчатый экстрактор, отстойно-смесительная система, противоточная экстракция и т.д.).

После экстракции сточную воду можно дополнительно освобождать от остатков экстрагента дистилляцией в колонне, при необходимости, с подачей пара.

Образующуюся после дистилляции или экстракции водную фазу можно дополнительно подавать на обработку в биологической установке для очистки сточных вод.

Кроме того, фенолсодержащий водный раствор можно перед экстракцией подвергнуть дистилляции, при которой полностью или частично отделяют, например, содержащиеся в нем кетоны или другие органические компоненты.

Экстрагированный из фенолсодержащего водного раствора фенол, а также, при известных условиях, другие экстрагированные органические компоненты (в частности, при известных условиях, экстрагированный ацетон) можно отделять от экстрагента дистилляцией и таким образом регенерировать. Очищенный таким образом экстрагент можно снова использовать для экстракции.

Образующуюся после экстракции или после дистилляции водную фазу перед обработкой в биологической установке для очистки сточных вод можно дополнительно очищать активированным углем.

Способ согласно изобретению предпочтительно применяют при очистке сточных вод из процесса производства бисфенола А. При способе получения бисфенола А можно, например, фенол и ацетон подвергать превращению на сульфокислых

ионообменных смолах в качестве катализаторов, при необходимости, в присутствии тиола в качестве сокатализатора, полученный бисфенол А полностью или частично выкристаллизовывается в виде аддукта бисфенол А - фенол, который отфильтровывают и затем фильтрат полностью или частично освобождают от воды дистилляцией. Также можно использовать способ получения бисфенола А, при котором отделение реакционной воды, в отличие от описанного выше способа, полностью или частично происходит перед кристаллизацией аддукта бисфенол А - фенол. Кроме того, этот способ пригоден для экстракции сточных вод из процесса получения бисфенола А, при котором во время или до стадии кристаллизации добавляют воду (при необходимости, в смеси с фенолом или с другими органическими растворителями).

#### Примеры

##### Пример 1 (сравнительный)

В делительной воронке объемом 500 мл встряхивают 170 мл фенолсодержащего водного раствора (сточная вода из производства бисфенола А) в течение 15 секунд с 100 мл метилизобутилкетона. Затем оставляют воронку на 5 минут без встряхивания, после чего водную фазу сливают и исследуют ее с помощью газовой хроматографии.

Результаты приведены в таблице 1.

##### Пример 2 (согласно изобретению)

Пример 2 осуществляют аналогично примеру 1 с той разницей, что вместо 100 мл метилизобутилкетона используют смесь из 80 мл метилизобутилкетона и 20 мл анизола. Результаты приведены в таблице 1.

##### Пример 3 (согласно изобретению)

Пример 3 осуществляют аналогично примеру 1 с той разницей, что вместо 100 мл метилизобутилкетона используют смесь из 83 мл метилизобутилкетона, 12 мл анизола и 5 мл мезитилена. Результаты приведены в таблице 1.

| Результаты экспериментов по экстракции [мас.% в водной фазе после экстракции]. |            |            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Соединение                                                                     | Пример 1   | Пример 2   | Пример 3   |
| фенол                                                                          | 0,21       | 0,23       | 0,25       |
| метилизобутил-кетон                                                            | 1,40       | 1,00       | 1,05       |
| ацетон                                                                         | 0,017      | 0,015      | 0,017      |
| анизол                                                                         | <0,005     | 0,044      | 0,025      |
| мезитилен                                                                      | <0,005     | <0,005     | <0,005     |
| сумма                                                                          | около 1,63 | около 1,29 | около 1,35 |

#### Формула изобретения

1. Способ экстракции фенолсодержащих водных растворов, отличающийся тем, что в качестве экстрагента используют смесь, содержащую от 60 до 99 мас.% метилизобутилкетона, от 1 до 40 мас.% анизола и от 0 до 20 мас.% мезитилена, считая на смесь.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание фенола в экстрагируемых фенолсодержащих водных растворах составляет 1-15 мас.%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенолсодержащие водные растворы полностью или частично поступают из производства бисфенола А.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что фенолсодержащие водные растворы содержат сульфат натрия.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в фенолсодержащих водных растворах

дополнительно содержится еще до 5 мас.% ацетона.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что фенолсодержащие водные растворы перед экстракцией подвергают дистилляции, причем отделяют, по меньшей мере, часть ацетона.

5 7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что содержание метилизобутилкетона в водных растворах после экстракции уменьшают путем дистилляции.

10 8. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что фенол и, при необходимости, другие органические компоненты регенерируют путем дистилляции из полученной при экстракции смеси, содержащей метилизобутилкетон.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что фенол и, при необходимости, другие органические компоненты регенерируют путем дистилляции из полученной при экстракции смеси, содержащей метилизобутилкетон.

15 10. Способ по одному из пп.1-6 и 9, отличающийся тем, что содержание органических компонентов в водных растворах после экстракции дополнительно уменьшают пропусканием над активированным углем.

20 11. Способ по п.7, отличающийся тем, что содержание органических компонентов в водных растворах после экстракции дополнительно уменьшают пропусканием через активированный уголь.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что содержание органических компонентов в водных растворах после экстракции дополнительно уменьшают пропусканием через активированный уголь.

25 13. Способ по одному из пп.1-6, 9, 11 и 12, отличающийся тем, что водные растворы перед экстракцией подкисляют до  $pH < 7$ .

14. Способ по п.7, отличающийся тем, что водные растворы перед экстракцией подкисляют до  $pH < 7$ .

30 15. Способ по п.8, отличающийся тем, что водные растворы перед экстракцией подкисляют до  $pH < 7$ .

16. Способ по п.10, отличающийся тем, что водные растворы перед экстракцией подкисляют до  $pH < 7$ .

35

40

45

50