



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 710

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 39/07

(22) Prihlášené 17 07 86

(21) PV 5442-86.H

(40) Zverejnené 15 11 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

KOVAĽ JÁN ing., KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc.,
BUČKO MILOŠ ing., TATRANSKÝ IVAN ing., BRATISLAVA

(54) **Spôsob výroby kuménu z vedľajších produktov vznikajúcich pri výrobe
fenolu kuménovým spôsobom**

(57) Spôsob výroby kuménu z vedľajších produktov vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu hydrogenáciou alfa-metylstyrenu na paládiových alebo nikelnatých katalyzátoroch. Spôsobom výroby kuménu pre výrobu fenolu hydrogenáciou kumén-alfametylstyrenovej frakcie izolovanej z organickej frakcie zo spodnej časti kolóny rektifikácie surového acetónu na paládiových alebo nikelnatých katalyzátoroch pri tlaku vodíka 1 až 4 MPa, zaťažení katalyzátora 1 až 1,5 litra frakcie na 1 liter katalyzátora pri teplotách 105 až 130 °C, pričom kumén-alfa-metylstyrenová frakcia steká po katalyzátore vo forme filmu smerom zhora dole a získaný hydrogenát obsahuje alfa-metylstyren pod 0,05 % hmot.

Vynález sa týka spôsobu výroby kuménu z vedľajších produktov vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu hydrogenáciou kumén-alfa-metylstyrenovej frakcie izolovanej z vedľajších produktov destilačným spôsobom.

Pri výrobe fenolu z kuménu vznikajú mimo fenolu a acetónu ako hlavných produktov aj produkty vedľajšie ako sú alfa-metyl-styrén, mezityloxid, foron, benzofurány, terciálny butyl-benzén, diacetónalkohol, acetofenón, ktoré sa oddeľujú od fenolu v kolóne azeotropickej destilácie fenolu s vodou ako azeotropy, voda-fenol, voda-kumén, alfa-metylstyren, mezityloxid, acetón, alkohol a ostatné. Táto zmes, pretože obsahuje v najvyššej koncentrácii alfa-metylstyren je v praxi často označovaná ako alfa-metylstyrenová frakcia a príslušná kolóna ako alfa-metylstyrenová kolóna.

Táto alfa-metylstyrenová frakcia podľa doteraz známych spôsobov sa pred vlastnou hydrogenáciou viacnásobne extrahuje hydroxidom sodným, suší a destiluje za účelom získania kumén-alfa-metylstyrenovej frakcie, ktorá sa potom hydrogenuje v kvapalnej alebo plynnej fáze vodíkom na katalyzátoroch obsahujúcich kobalt-molybdén alebo nikel alebo Pd (paládium) a ich zlúčeniny pri tlaku 8 až 12 MPa a teplote 160 až 180 °C.

Nevýhodou uvedených spôsobov je, že voda tvorí azeotrop nielen s predtým uvedenými uhlíkovodíkmi, ale aj s fenolom a tým, že systém pozostáva z 95 % hmot. fenolu a obsahuje takto získaná alfa-metylstyrenová frakcia vysokú koncentráciu fenolu, ktorú je potrebné pred vlastnou hydrogenáciou pracne odstraňovať niekoľkonásobnou extrakciou hydroxidom sodným za vzniku fenolátu sodného z ktorého sa potom musí uvoľniť fenol silnými anorganickými kyselinami za vzniku veľkého množstva síranových vôd obsahujúcich fenol, ktorý sa potom musí pracne odstraňovať organickými rozpúšťadlami.

Prítomnosť síranu v odpadných vodách má za následok veľmi časté a intenzívne zanášanie extrakčného zariadenia. Ďalšou nevýhodou je, že hydrogenácia alfa-metylstyrenu v plynnej fáze je energeticky a materiálovo náročná a za daných reakčných podmienok časť alfa-metylstyrenu polymerizuje, znižuje aktivitu katalyzátora a hydrogenácia v kvapalnej fáze v dôsledku malej rozpustnosti vodíka v reakčnom systéme si vyžaduje vyššie tlaky a teploty pri malom zaťažení katalyzátora spravidla 0,5 až 0,6 l alfa-metylstyrenovej frakcie na 1 liter katalyzátora.

Vynález prináša riešenie ako je možné uvedené nedostatky odstrániť. Spôsob výroby kuménu z vedľajších produktov vznikajúcich pri výrobe fenolu kuménovým spôsobom hydrogenáciou alfa-metylstyrenovej frakcie podľa vynálezu spočíva v tom, že k hydrogenácii sa použije organická frakcia odobratá zo spodnej časti kolóny rektifikácie surového acetónu, ktorá obsahuje niekoľkonásobne nižšiu koncentráciu fenolu ako alfa-metylstyrenová frakcia kolóny azeotropickej destilácie obsahuje 70 až 80 % celkového množstva alfa-metylstyrenu vznikajúceho pri výrobe fenolu, ktorá sa potom po extrahovaní malého množstva fenolu a izolácii kumén-alfa-metylstyrenovej frakcie hydrogenuje vodíkom na katalyzátore obsahujúceho nikel, alebo paládium alebo ich zlúčeniny pri teplote 105 až 120 °C a tlaku 0,5 až 3,5 MPa so zaťažením 1 až 1,5 l suroviny na 1 liter katalyzátora, pričom nastrekovaná kumén-alfametylstyrenová frakcia do hydrogenačného reaktora sa rozstrekuje pomocou špeciálneho zariadenia tak, že steká vo forme jemného filmu po katalyzátore smerom zhora dole, čím sa dosiahne vysoká koncentrácia vodíka v reakčnom systéme a rýchla difúzia vodíka k aktívnym centráam katalyzátora. Kumén na výstupe z reaktora obsahuje alfa-metylstyren v koncentrácii pod 0,5 % hmot.

Prednosť výroby kuménu podľa vynálezu je zrejmá z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1 - porovnávací

Z kolóny č. 4 alfametylstyrenovej sa zoberie 1 000 g organickej frakcie o zložení:

acetón	24,1 % hmot.
mezityloxid	2,4 % hmot.

kumén	5,6 % hmot.
alfametylstyren	19,0 % hmot.
mezitylén	0,2 % hmot.
acetylacetón	0,3 % hmot.
benzofurány	1,1 % hmot.
dimetylfenylkarbinol	0,8 % hmot.
acetofenón	3,0 % hmot.
fenol	45,6 % hmot.

Na kolóne o 40 až 50 TP a refluxnom pomere 5 sa frakcia rozdestiluje tak, že sa získa acetónová frakcia, potom mezityloxidová a nakoniec alfametylstyrenová o zložení:

kumén	45,4 % hmot.
alfametylstyren	50,2 % hmot.
mezityloxid	0,02 % hmot.
voda	0,2 % hmot.

Z tejto frakcie sa vyextrahuje fenol 10 % hydroxidom sodným a potom opäť predestiluje za účelom odstránenia vody a stôp alkálií, ktoré by deaktivovali katalyzátor. Získa sa kumén-alfametylstyrenová frakcia o zložení:

kumén	46,20 % hmot.
alfametylstyren	53,79 % hmot.
mezityloxid	0,01 % hmot.

ktorá sa nastrekuje do spodnej časti reaktora obsahujúceho 1 000 ml Pd katalyzátora v množstve 500 ml/h. Reaktor je vyhrievaný na teplotu 135 °C tlak vodíka, ktorý sa privádza tiež do spodnej časti reaktora je 5,2 MPa. Z vrchu reaktora cez chladič sa odoberá hydrogenát o zložení:

kumén	98,2 % hmot.
diméry alfa-metylstyren	0,4 % hmot.
izopropylcyklohexán	0,08 % hmot.

P r í k l a d 2

Zo spodnej časti acetónovej kolóny sa zoberie frakcia o zložení:

acetón	28,8 % hmot.
mezityloxid	2,2 % hmot.
kumén	30,63 % hmot.
alfametylstyren	35,65 % hmot.
acetofenón	1,52 % hmot.
dimetylfenylkarbinol	0,28 % hmot.
fenol	0,92 % hmot.

Zo zmesi sa vyextrahuje prítomné malé množstvo fenolu vodným roztokom hydroxidu sodného a na kolóne o 30-40 TP a refluxnom pomere 1 sa oddestiluje acetónová frakcia, mezityloxidová a alfametylstyren-kuménová o zložení:

kumén	43,4 % hmot.
alfametylstyren	56,58 % hmot.
mezityloxid	0,02 % hmot.

ktorá sa použije k hydrogenácii na Pd katalyzátore ako v príklade 1. Zmes sa nastrekuje do vrchnej časti reaktora a steká vo forme filmu po katalyzátore smerom zhora dole. Do spodnej časti reaktora sa privádza vodík v 30 % nadbytku teórie. Teplota v reaktore je 115 °C a tlak 1,6 MPa. Množstvo nastrekovanej suroviny je 1 liter/h. Zo spodnej časti reaktora sa odoberá hydrogenát zloženia:

kumén	99,91 % hmot.
diméry alfametylstyren	0,02 % hmot.
alfametylstyren	0,05 % hmot.
izopropylcyklohexán	0,02 % hmot.

P r í k l a d 3

Kumén-alfametylstyrénová frakcia o zložení uvedenom v príklade 2 sa hydrogenuje na Ni katalyzátore ako v príklade 2, okrem teploty, ktorá je v reaktore 150 °C a tlaku, ktorý je 4,5 MPa. Zo spodnej časti reaktora sa odoberá hydrogenát zloženia:

kumén	99,8 % hmot.
diméry alfametylstyrén	0,03 % hmot.
alfa-metylstyrén	0,15 % hmot.
izopropylcyklohexán	0,025 % hmot.

P r í k l a d 4

Za podmienok ako v príklade 2 sa nastrekuje 1 500 ml kumén-alfametylstyrénovej frakcie, ktorá sa pred vstupom do reaktora riedi 500 ml hydrogenátu, ktorý cirkuluje. Na výstupe z reaktora sa odoberá hydrogenát zloženia:

kumén	99,9 % hmot.
diméry-alfametylstyrén	0,02 % hmot.
alfa-metylstyrén	0,05 % hmot.
izopropylcyklohexán	0,02 % hmot.

Ako je zrejmé z príkladov 1 až 4 výroba kuménu podľa vynálezu je jednoduchšia, energetic-ky menej náročná a čistota získaného kuménu vyššia.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby kuménu z vedľajších produktov vznikajúcich pri výrobe fenolu z kuménu vy-
značený tým, že k hydrogenácii sa použije alfa-metylstyrénová frakcia zo spodu kolóny rekti-
fikácie surového acetónu, ktorá sa pred hydrogenáciou zbaví fenolu, destilačne izoluje kumén-
-alfa-metylstyrénová frakcia, ktorá sa potom hydrogenuje vodíkom za prítomnosti nikelnatého
alebo paládiového katalyzátora alebo ich zlúčenín pri teplote 105 až 130 °C a tlaku 1,5 až
4 MPa o zaťažení katalyzátora 1,2 až 1,5 l alfametylstyrénovej frakcie na 1 liter katalyzáto-
ra, pričom alfametylstyrénová frakcia steká vo forme jemného filmu po katalyzátore smerom
zhora dole.