

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

81944

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.05.1972 (P. 155604)

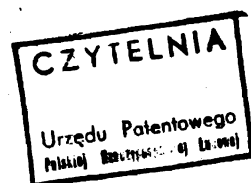
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Kl. 12q, 14/03

MKP C07c 37/22



Twórcy wynalazku: Wanda Bogdaniak-Sulińska, Ryszard Heropolitański, Kazimierz Zięborak,
Roman Czerniewski, Ryszard Galbfach

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Ciągły sposób neutralizacji mieszaniny fenolu i acetonu otrzymanej z kwaśnego rozpadu wodoronadtlenku kumenu

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób neutralizacji mieszaniny fenolu i acetonu — zwanej dalej mieszaniną rozkładczą, otrzymaną z kwaśnego rozpadu wodoronadtlenku kumenu — przy użyciu wymienniczy jonowych.

W produkcji fenolu i acetonu metodą kumenową, wodoronadtlenek kumenu w obecności kwasu siarkowego rozpada się na fenol i aceton. W tak otrzymanej mieszaninie rozkładczej, obok głównych produktów fenolu i acetonu, zawarty jest kwas siarkowy (0,3—0,05%), kwaśne substancje organiczne oraz substancje smoliste, w skład których wchodzi między innymi tlenek mezytylu, propylobenzen, dwumetylofenylokarbinol, α -metylostyren, aceton, mezytylen i inne. W zależności od prowadzenia procesu rozkładu wodoronadtlenku kumenu, skład mieszaniny rozkładczej ulega zmianie. Wpływa to na wahania zawartości składników ubocznych w mieszaninie rozkładczej. Przed poddaniem mieszaniny rozkładczej procesowi destylacji konieczna jest jej neutralizacja, gdyż obecny w mieszaninie silny kwas nieorganiczny oraz kwaśne substancje organiczne powodowałyby korozję aparatury oraz zanieczyszczająby produkty destylacji.

Znane metody neutralizacji mieszaniny rozkładczej polegają na zobojętnieniu kwasów różnymi środkami alkalicznymi jak wodorotlenek sodowy lub wapniowy, tlenek wapnia, fenolan sodowy, a następnie oddzieleniu powstałych soli. Powstaje w tym przypadku duża ilość ścieków fenolowych trudnych do niszczenia a poza tym duże straty fenolu i acetonu.

Znane są także sposoby neutralizacji mieszaniny rozkładczej przy użyciu anionitów na bazie melaminy (Au-1) lub na bazie fenolowej, na przykład Duolit A-2 lub Duolit A-7, przy czym procesowi neutralizacji prowadzi się w układzie jednokolumnowym. Wymienione żywice anionitowe ze względu na swą budowę są nieodporne mechanicznie przy przejściu z roztworów niewodnych do wodnych w cyklach neutralizacji i regeneracji, poza tym żywice te sorbuje fenol, co wpływa na skrócenie czasu pracy żywicy w procesie neutralizacji powodując jednocześnie stratę fenolu, który po zatrzymaniu na jonicie przechodzi do ścieków podczas procesu regeneracji wyczerpanej żywicy. Ponadto prowadzenie neutralizacji w układzie jednokolumnowym nie daje pożą-

danego efektu, gdyż w tym przypadku na jonitach wyłapywany jest w zasadzie tylko kwas siarkowy, zaś słabe kwasy organiczne przechodzą wraz z mieszaniną rozkładczą na oddział destylacji powodując obniżenie jakości produktów destylacji. Obecne również w mieszaninie rozkładczej substancje smoliste powodują częściową blokadę grup funkcyjnych jonitu skracając tym samym czas pracy żywicy w procesie neutralizacji na skutek uniemożliwienia przedostania się jonów siarczanowych z warstwy dyfuzyjnej do grup funkcyjnych leżących w wewnętrznej fazie wymiennicza jonowego. Wyczerpaną żywicę anionitową z zablokowanymi grupami funkcyjnymi poddaje się regeneracji przez kolejne wprowadzanie do kolumny jonitowej roztworów regenerujących przy zużyciu dużych objętości tych roztworów. Powstające w tym przypadku międzyfrakcje roztworów są trudne do rozdzielania i w związku z tym otrzymuje się dużą ilość ścieków trudnych do niszczenia.

Znany jest sposób regeneracji przez trzykrotne przemywanie acetonem żywicy pozbawionej kwaśnej mieszaniny rozkładczej, następnie dwukrotne mycie wodą w celu usunięcia resztek acetonu. Po takim przemyciu prowadzi się następnie właściwą regenerację 7,5% roztworem wodorotlenku sodowego, po czym przemywa wodą i po usunięciu wody i osuszeniu anionitu ciepłym powietrzem wprowadza się na niezalaną żywicę kwaśną mieszaninę rozkładczą celem jej zneutralizowania. W opisanym sposobie regeneracji wymienionych żywic ilość zużytego czystego acetonu oraz wody i ługu jest bardzo duża. Aceton i woda po każdorazowym użyciu są kierowane do destylacji, natomiast woda z przemycia żywicy po regeneracji ługiem kierowana jest do ścieków. W metodzie kolumnowej gdzie celem produkcji jest otrzymywanie obok fenolu acetonu, zużycie acetonu do częstej regeneracji anionitu, jak i stężenie ługu do regeneracji jest zbyt duże, co czyni proces nieopłacalnym. Podawanie na osuszoną żywicę anionitową z góry do dołu kwaśnej mieszaniny rozkładczej powoduje zapowietrzenie żywicy, co uniemożliwia przedostanie się kwaśnej mieszaniny rozkładczej do wnętrza anionitu. Kwaśna mieszanina opływa anionit i niezneutralizowana wypływa z kolumny. Regeneracja anionitu AN-1 w kwaśnej mieszaninie rozkładczej 5% roztworem ługu sodowego powoduje nie tylko zwiększenie ciśnienia wewnątrz kolumny, co utrudnia przeprowadzenie regeneracji anionitu, lecz również powoduje szybkie niszczenie struktury żywicy. Łagodne przejście z roztworów wodnych do niewodnych jest warunkiem koniecznym zachowania jonowymiennych właściwości żywic jak i sprawnej pracy kolumn.

Niedogodności tych można uniknąć prowadząc proces sposobem według wynalazku. Neutralizację mieszaniny rozkładczej prowadzi się przy użyciu anionitów średnio i słabo zasadowych o strukturze kanalikowej otrzymywanych na drodze kopolimeryzacji styrenu z dwuwinylobenzenem typu Amberlyst A-21 oraz Wofatyt AK-40 i AD-41. Ze względu na swą budowę wymiennicze te odznaczają się wysoką pojemnością wymienną, przy tym nie pochłaniają fenolu. Stwierdzono ponadto, że znacznie lepszy efekt neutralizacji otrzymuje się prowadząc proces w układzie trzech równocennych kolumn jonitowych. Mieszaninę rozkładczą poddawana neutralizacji przepuszcza się jednocześnie przez dwie szeregowo ustawione kolumny jonitowe aż do chwili przebicia jonowego pierwszej kolumny, po czym pierwszą kolumnę wyłącza się z układu i poddaje regeneracji, a na jej miejsce wprowadza się kolumnę pracującą uprzednio jako drugą, zaś na miejsce drugiej włącza kolumnę trzecią wypełnioną świeżym lub zregenerowanym anionitem. Po przebicciu drugiej kolumny włącza się do układu kolumnę III i I. W ten sposób zapewnia się ciągłość procesu, podczas gdy dwie pracują trzecia w tym czasie jest regenerowana. Moment przebiccia jonowego określa się za pomocą pomiaru pH wycieku. Pierwszą kolumnę wyłącza się z obiegu gdy pH wycieku z tej kolumny wynosi 4,5–4,8. W kolumnie pierwszej neutralizowany jest kwas siarkowy, zaś w kolumnie drugiej neutralizowane są kwasy organiczne oraz jony siarczanowe z warstwy dyfuzyjnej. Taki sposób prowadzenia procesu gwarantuje całkowitą neutralizację mieszaniny rozkładczej, co wpływa na czystość końcowych produktów destylacji oraz eliminuje problemy korozyjne.

Sposobem według wynalazku regenerację wyczerpanego złoża anionitowego przeprowadza się następująco: Na złożo anionitowe pozbawione mieszaniny rozkładczej podaje się od dołu aceton w ilości potrzebnej do pokrycia złoża, następną objętość acetonu podaje się z góry odbierając dołem obie objętości acetonu. Pierwszą zanieczyszczoną kieruje się do zbiornika z kwaśną mieszaniną rozkładczą lub stosuje się do innych celów a drugą objętość acetonu stosuje się do pierwszego mycia w następnym cyklu regeneracji. Żywicę pozbawioną acetonu przemywa się wodą i regeneruje 3–4% roztworem wodorotlenku sodowego i ponownie przemywa się wodą do odmycia alkaliów. Zregenerowaną i pozbawioną wody żywicę wypełnia się acetonem lub zneutralizowaną mieszaniną rozkładczą. Ilość ługu sodowego stosowana do regeneracji wynosi około 140% ilości teoretycznej potrzebnej do regeneracji.

W sposobie regeneracji według wynalazku każda objętość acetonu jest trzykrotnie używana bez doczyszczania do przemywania wyczerpanego złoża. Ilość wody do przemywania zregenerowanego jonitu nie przekracza trzech objętości złoża. Z pierwszej alkalicznej objętości wody przygotowuje się roztwór ługu sodowego. Druga i trzecia objętość wody jest używana do przemywania anionitu w następnym cyklu regeneracji. Zapotrzebowanie czystego acetonu i wody zdejonizowanej wynosi po jednej objętości złoża jonitowego. Ilość ścieków kierowana do oczyszczalni nie przekracza dwóch objętości złoża.

Przykład I. Żywicę anionitową typu Wofatyt AD-41 w formie wodorotlenowej umieszczono w trzech równocennych kolumnach w ilości 1500 cm^3 w każdej, zalewa się acetonem. Kwaśną mieszaninę rozkładczą o składzie: 34% acetonu, 53% fenolu, 6% kumenu, 5% kumylofenolu, 0,7% wody, 0,05% kwasu siarkowego, resztę stnowiły: dwumetylofenylokarbinol, α -metylostyren, acetofenon, tlenek mezytylu, mezytylen, propylobenzen oraz substancje smoliste, podawano z szybkością $1500 \text{ cm}^3/\text{godz}$ na głowicę kolumny pierwszej. Po przejściu przez złożę w kolumnie pierwszej mieszaninę podawano na głowicę kolumny drugiej odbierając od dołu w sposób ciągły zneutralizowaną mieszaninę rozkładczą. Po 90 godzinach pracy obu kolumn pH wycieku z pierwszej kolumny wynosiło 4,8 odłączono kolumnę I i podłączono kolumnę trzecią. Neutralizację prowadzono w układzie kolumn druga i trzecia. Skład mieszaniny zneutralizowanej był następujący: fenol – 53%, aceton – 34%, kumen – 6% kumylofenol około 5%, woda około 0,7% oraz dwumetylofenylokarbinol, α -metylostyren, tlenek mezytylu, mezytylen, propylobenzen. Kolumnę I poddano regeneracji w następujący sposób: po usunięciu ze złoża kwaśnej mieszaniny rozkładczej od dołu kolumny podawano na żywicę aceton do pokrycia żywicy. Drugą objętość acetonu podano przez głowicę na kolumnę odbierając dołem zanieczyszczony mieszaniną rozkładczą aceton. Aceton ten zawierający około 35% fenolu kierowano do zbiornika z kwaśną mieszaniną rozkładczą lub do przygotowania katalizatora do rozpadu wodoronadtlenku kumenu. Drugą objętość acetonu zawierającego 2% fenolu kierowano do zbiornika z acetonem i pozostawiono do pierwszego wymywania mieszaniny z żywicy w następnym cyklu regeneracji. Od dołu na kolumnę podawano wodę do pokrycia złoża, po czym od góry kolumny podawano 3,8% roztwór ługu sodowego. Wypływająca woda zawierała około 20% acetonu oraz około 2% fenolu i była kierowana wraz ze zneutralizowaną mieszaniną rozkładczą na oddział destylacji. Po rozfrakcjonowaniu odbierano wodę i używano ponownie do przemywania anionitu po wypuszczeniu acetonu. Wyciek z kolumny alkaliów zawierał około 1,2% ługu sodowego, około 0,2% fenolanu sodowego oraz substancje smoliste. Na kolumnę podawano od góry wodę zdejonizowaną w ilości trzech objętości złoża. Pierwszą objętość wody odbierano do przygotowania roztworu ługu sodowego, zaś drugą i trzecią do przemywania żywicy w następnym cyklu regeneracji. Po wypuszczeniu i odcięciu z kolumny wody anionit zalewano od dołu acetonem. Aceton ten odbierano w cyklu neutralizacji i używano jako drugą objętość acetonu w następnym cyklu regeneracji. Aceton ten zawierał około 0,1% wody.

Przykład II. Na żywicę typu Amberlyst A-21 w formie wodorotlenowej zalaną zneutralizowaną mieszaniną rozkładczą podawano jak w przykładzie I do neutralizacji kwaśną mieszaninę rozkładczą z szybkością jednej objętości na objętość złoża. Skład mieszaniny przed i po neutralizacji jak w przykładzie I. Żywica wymieniła 90 objętości mieszaniny rozkładczej. Kolumnę wyłączono z cyklu neutralizacji gdy $\text{pH} = 4,5$ a w jej miejsce podłączono zregenerowaną kolumnę trzecią. Regenerację wyczerpanej żywicy anionitowej przeprowadzano następująco. Po usunięciu ze złoża kwaśnej mieszaniny rozkładczej i przemyciu acetonem i wodą, wodę wypuszczono z kolumny i podawano od dołu do pokrycia jonitu 3,3% roztwór ługu sodowego. Drugą objętość ługu sodowego podawano od góry. Po usunięciu z kolumny ługu podawano na żywicę od dołu do pokrycia złoża jedną objętość wody, następnie dwie objętości wprowadzano od góry. Po dokładnym usunięciu z żywicy wody podawano od dołu jedną objętość zneutralizowanej mieszaniny rozkładczej. Z roztworami wody i acetonu postępowano jak w przykładzie I. W obiegu były dwie objętości acetonu, natomiast zużycie acetonu czystego wynosiło jedną objętość na objętość złoża. Zależność czasu pracy kolumny z anionitami Wofatytem AD-41 i Amberlystem A-21, które mają jednakową pojemność wymienną, od zawartości kwasu siarkowego w mieszaninie rozkładczej podano w tablicy.

Szybkość przepływu mieszaniny rozkładczej przez kolumnę jonitową	Stężenie H_2SO_4 w mieszaninie rozkładczej % wag.	Czas pracy kolumny godz.	Objętość zneutralizowanej mieszaniny rozkładczej wielokrotność 1500 cm^3
obj./obj.złoża/godz.	0,05	90	90
	0,07	52	52
	0,30	17	17
dwie obj./obj. złoża/godz.	0,05	45	90
	0,07	30	60
	0,30	10	10

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób neutralizacji mieszaniny fenolu i acetonu otrzymywanej z kwaśnego rozpadu wodorotlenku kumenu przy użyciu wymienniczy jonowych, z n a m i e n n y t y m, że neutralizację prowadzi się w układzie trójkolumnowym za pomocą anionitów średnio i słabo zasadowych o strukturze kanalikowej styrenowo-dwuwinylobenzenowej, przy czym mieszaninę rozkładczą przepuszcza się jednocześnie przez dwie równocennie szeregowo ustawione kolumny jonitowe aż do chwili przebicia jonowego pierwszej kolumny po czym pierwszą kolumnę wyłącza się z układu i poddaje regeneracji a na jej miejsce wprowadza kolumnę pracującą uprzednio jako drugą, zaś na miejsce drugiej podłącza trzecią kolumnę wypełnioną świeżym lub zregenerowanym anionitem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kolumnę pierwszą wyłącza się z układu, gdy pH wycieku z tej kolumny wynosi 4,5—4,8.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że odłączone kolejno kolumny z zablokowanym jonitem poddaje się regeneracji przez przemycie dwiema objętościami acetonu na objętość żywicy następnie przemycie wodą, po czym 3—4% roztworem wodorotlenku sodowego w ilości 2 obj./obj. złoża i ponownie przemycie wodą do zaniku alkaliów.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że w trakcie regeneracji każda objętość acetonu i wody cyrkuluje trzykrotnie w obiegu.

5. Sposób według zastrz. 1—3, z n a m i e n n y t y m, że przed włączeniem do pracy zregenerowanej kolumny żywica jonitową wypełnia się acetonem lub zneutralizowaną mieszaniną rozkładczą.