

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И КУМИЛФЕНОЛОВ ИЗ АЦЕТОФЕНОНОВОЙ ФРАКЦИИ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА-АЦЕТОНА**

[Шакиров Л. Г.], Кайбышев А. Ф., Хлесткин Р. Н., Мавлютов Р. Ф.

В России синтетический фенол производится кумольным способом, который сопровождается образованием ряда побочных продуктов: ацетофенона,  $\alpha$ -метилстирола и его димеров, изомеров кумилфенола и других соединений[1]. Побочные продукты производства выводятся из системы в виде так называемой фенольной смолы, в которой, из-за невысокой эффективности систем разделения, может содержаться до 25% фенола [1], а его потери при этом могут достигать 3% от его синтезированного количества. Количество фенольной смолы на действующих промышленных установках составляет от 100 до 250 кг на 1 тонну товарного фенола [3], а ее общероссийские ресурсы на сегодняшний день оцениваются примерно в 15 тыс. тонн в год.

В настоящее время в России на производствах фенола-ацетона получила распространение технология переработки фенольной смолы методом экстрактивной ректификации, позволяющая извлекать из нее около 2% от синтезированного фенола (рис 1). Фенольная смола после предварительного обессоливания (отмывкой паровым конденсатом и экстракцией диизопропиловым эфиром) подвергается фракционированию в системе ректификационных колонн. В качестве продуктов фракционирования образуются ацетофеноновая, кумилфенольная фракции, тяжелый остаток и фенольная фракция, в составе которой из фенольной смолы извлекается около 75% содержащегося в ней фенола. Тяжелый остаток, состоящий преимущественно из высокомолекулярных соединений сжигается в качестве котельного топлива. Кумилфенольная фракция, являющаяся концентратом кумилфенолов, служит экстрактивным агентом для выделения фенольной фракции, а ее балансовая часть в количестве до 16 кг на 1 тонну товарного фенола выводится из системы и может использоваться в качестве консервантов древесины [4], сырья для синтеза аналогов фенолоформальдегидных смол[5,6], бактерицида для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий [7]. Ацетофеноновая фракция, в количестве до 60 кг на 1 тонну товарного фенола, содержащая в своем составе до 18-25% кумилфенолов, 8-15 % фенола, 35-40 % ацетофенона, 23-26 % димеров  $\alpha$ -метилстирола и другие соединения, из-за отсутствия сбыта подвергается термическому обезвреживанию, в результате чего ежегодно теряется несколько тысяч тонн ценного для химической промышленности сырья – фенола и кумилфенолов.

В данной работе авторами предлагается способ выделения фенола и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции фенольной смолы.

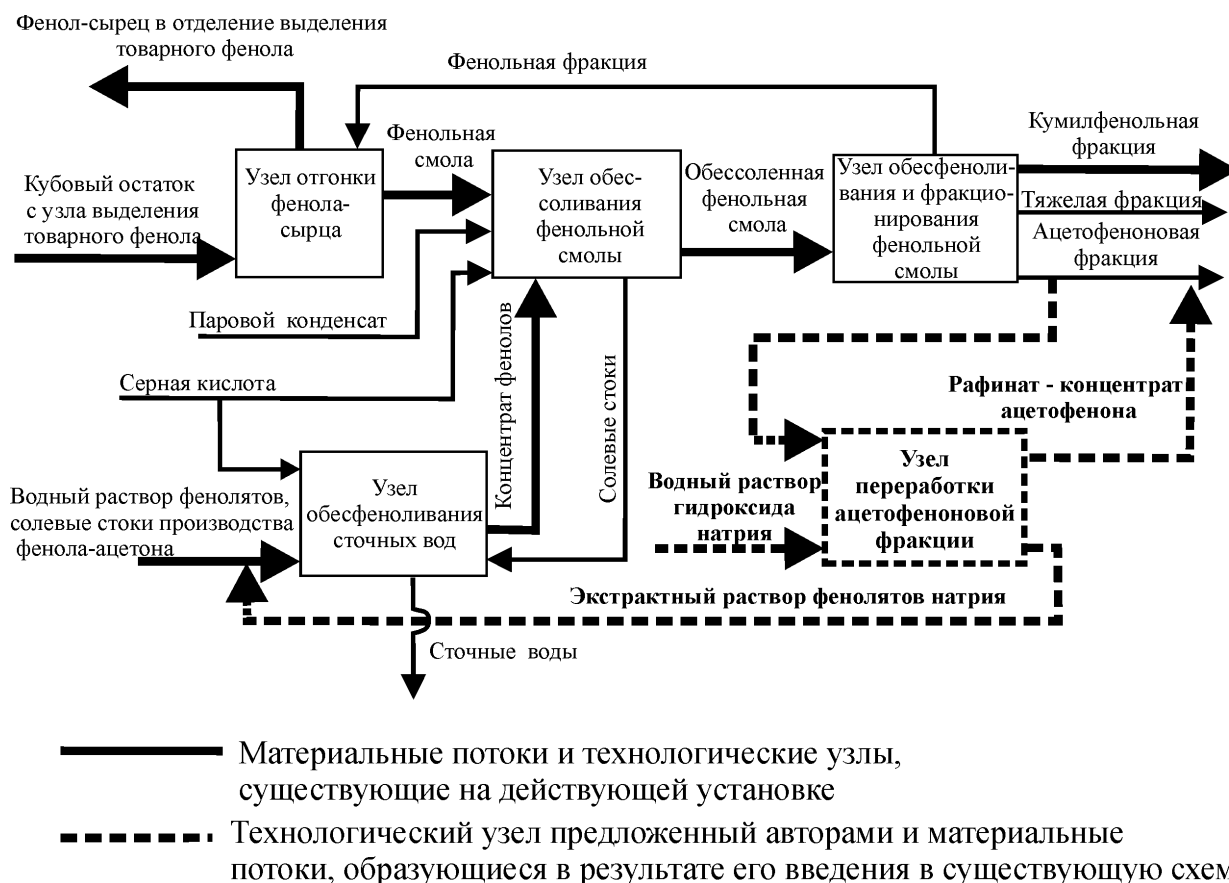


Рис. 1. Блок- схема установки переработки фенольной смолы с узлом переработки ацетофеноновой фракции

Выделение фенола и кумилфенолов из фенольной смолы осложнено образованием азеотропов этих соединений с ацетофеноном[8]. Поэтому, для отдельного выделения фенола и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции, необходимо предварительно извлечь из нее концентрат фенольных соединений, содержащий минимальное количество ацетофенона – препятствующего выделению фенола и кумилфенолов методом ректификации. Выделенный из ацетофеноновой фракции концентрат фенольных соединений можно подвергать переработке по действующей технологии фракционирования фенольной смолы, что позволит за счет извлеченных из ацетофеноновой фракции кумилфенолов и фенола увеличить выход кумилфенольной и фенольной фракции (и как следствие увеличить количество фенола-сырца). В этом случае, максимально допустимое содержание ацетофенона по отношению к фенольным соединениям в концентрате будет определяться массовым соотношением фенольных соединений к ацетофенону в фенольной смоле подаваемой на узел фракционирования. Уменьшение массового соотношения фенольных соединений к ацетофенону в фенольной смоле приведет к увеличению объема вышеуказанных азеотропов, что в свою очередь повлечет значительное снижение выходов кумилфенольной и фенольной фракций.

Известен метод извлечения фенолов из сложных смесей органических соединений в виде их фенолятов щелочных металлов [3,9]. Можно было ожидать, что этот метод пригоден и для выделения фенола и кумилфенолов из ацетофеноновой фракции фенольной смолы в виде концентрата фенольных соединений. Для установления возможности применения метода щелочной экстракции для извлечения фенолов из ацетофеноновой фракции потребовалось проведение исследований по изучению растворимости фенолята и п-кумилфенолята натрия в воде и в основных компонентах ацетофеноновой фракции – ацетофеноне и димерах  $\alpha$ -метилстирола.

Значения растворимости фенолятов натрия определялось на установке, состоящей из герметически закрытого стакана, снабженного высокооборотной пропеллерной мешалкой, образцового термометра и устройства для отбора жидкой пробы. Стакан помещался в баню, через которую прокачивалась вода из ультротермостата. Проба отбиралась из насыщенного раствора через стеклянный фильтр, исключающий возможность попадания нерастворенных частиц фенолятов в пробу. Время насыщения, определенное предварительными опытами составляло 2 часа. Растворимость фенолятов изучалась в диапазоне температур от 20 до 80 °С. Содержание фенолята и п-кумилфенолята натрия в пробе определялось потенциометрическим титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты.

Проведенными исследованиями установлено, что фенолят и п-кумилфенолят натрия практически нерастворимы в димерах  $\alpha$ -метилстирола. Значение растворимостей фенолята и п-кумилфенолята натрия в ацетофеноне и в воде представлены в табл 1.

Таблица 1

Влияние температуры на растворимость фенолятов натрия в ацетофеноне и воде

Температура °С	Растворимость в 100 г H <sub>2</sub> O, г.		Растворимость в 100 г ацетофенона, г.	
	фенолят натрия	п-кумилфенолят натрия	фенолят натрия	п-кумилфенолят натрия
20	99,6	16,5	23,5	26,3
40	-	35,5	34,3	65,6
60	не огра- ниченно	56,8	60,0	более 140,0
80		86,2	124,0	более 159,0

Высокие значения растворимости п-кумилфенолята натрия и фенолята натрия в ацетофеноне, обусловили (для увеличения селективности процесса экстракции) необходимость применения органического растворителя плохо растворимого в воде и неограниченно растворяющего ацетофенон и другие не фенольные соединения ацетофеноновой фракции. В качестве такого растворителя могут быть использованы низкомолекулярные

ароматические углеводороды - бензол, толуол, кумол и др. В данном случае, более целесообразно использовать кумол, так как он является сырьем процесса синтеза фенола и поэтому более доступен на производствах фенола-ацетона.

На показатели процесса щелочной экстракции фенольных соединений наиболее сильное влияние должны оказывать температура, концентрация раствора щелочи и количество вводимого в систему растворителя - кумола.

Влияние этих параметров на процесс исследовалось на лабораторной установке, состоящей из ультротермостата и стеклянного смесительно-отстойного экстрактора, снабженного рубашкой. Ацетофеноновая фракция смешивалась в заданном соотношении с кумолом и загружалась в экстрактор, куда подавался водный раствор гидроксида натрия с заданной концентрацией в количестве необходимом для полного превращения фенолов в их феноляты натрия. Содержимое экстрактора разогревалось до заданной температуры путем подачи в рубашку горячей воды из ультротермостата. По достижении заданной температуры реакционная масса перемешивалась в течение 1 часа. Далее, перемешивающее устройство отключалось, смесь отстаивалась в течение 1 часа. Водная фаза, представляющая собой экстрактивный раствор фенолятов натрия, отделялось от органической – рафинатной и взвешивалась. Далее из экстрактивной фазы отбиралась навеска продукта, который подкислялся соляной кислотой до  $pH=2$  и из полученной массы трехкратной экстракцией диизопропиловым эфиром экстрагировались фенольные соединения. Из полученной смеси отгонялся диизопропиловый эфир. Остаток, после добавления в него взвешенного количества нормального нонанола (внутренний стандарт), подвергался хроматографическому анализу, по результатам которого рассчитывалось количественное содержание индивидуальных фенолятов натрия в водно-фенолятной фазе.

Результаты серии экспериментов по изучению влияния вышеуказанных факторов на степени извлечения компонентов ацетофеноновой фракции в экстрактивный раствор представлены на рисунке 2. Как видно из данных рисунка 2, максимальная степень извлечения фенольных соединений (кривая №3) достигается в интервале температур от 82 до 94 °С, концентрации раствора гидроксида натрия от 22 до 32 % мас., и количестве растворителя – кумола от 40 до 400% от массы исходного сырья.

Поиск оптимальных условий процесса щелочной экстракции обеспечивающих максимальную степень извлечения фенольных соединений при ограниченном содержании ацетофенона в экстракте осуществлялся методом математического планирования эксперимента. В качестве оптимизируемых показателей процесса щелочной экстракции, использовалась суммарная степень извлечения фенольных соединений (фенола и кумилфенолов) (S) и массовое соотношение их количества к количеству ацетофенона в выделяемом экстракте (P). С целью более полного

описания процесса в широких интервалах изменения параметров использовался центрально-композиционный рототабельный план для трех переменных – температуры процесса, концентрации раствора гидроксида натрия и количества кумола.

Выбранные значения уровней и интервалов варьирования факторов обобщены в таблице 2.

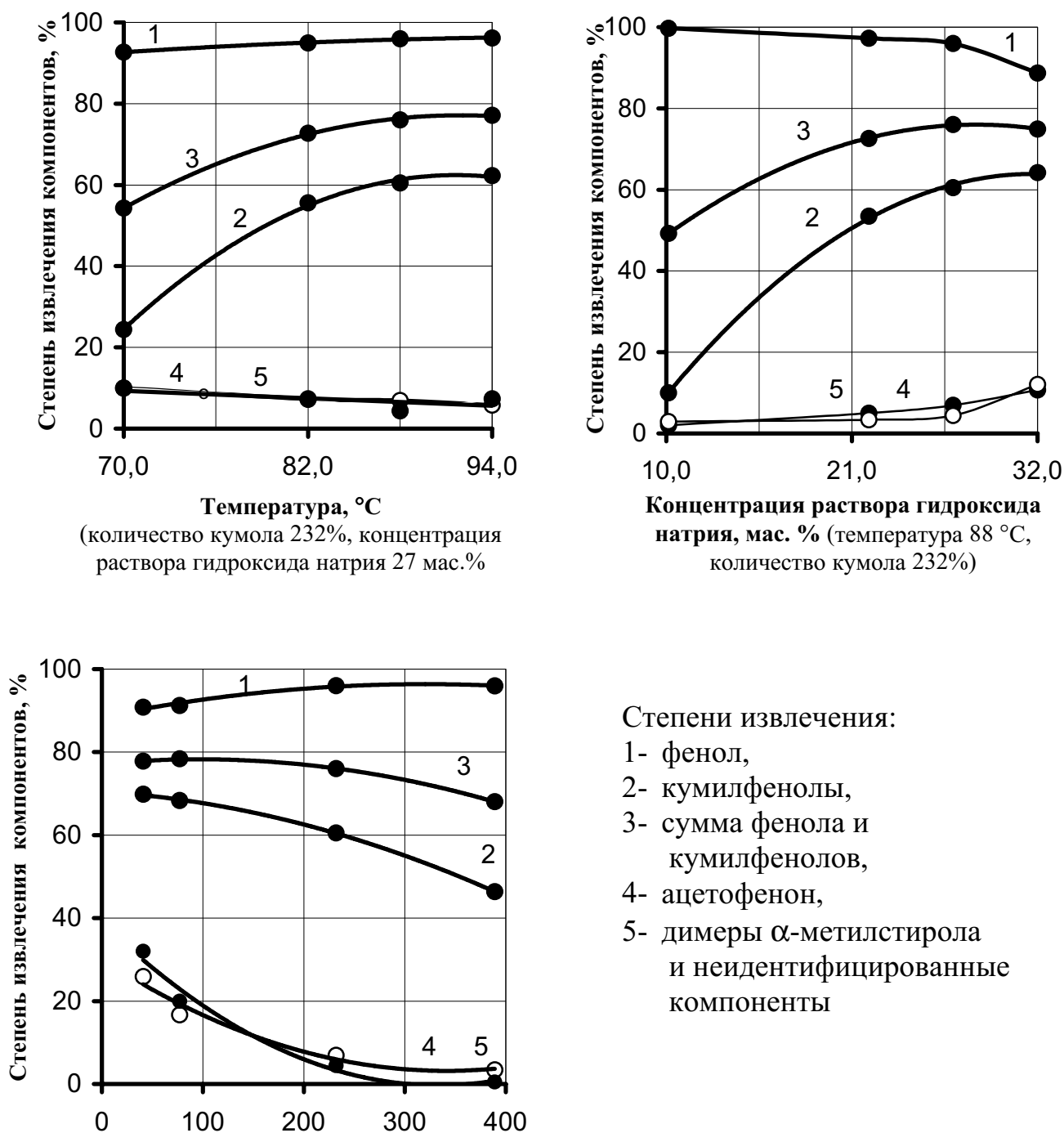


Рис. 2. Влияние технологических факторов на степень извлечения компонентов ацетофеноновой фракции в экстрактивный раствор процесса щелочной экстракции.

Факторы, их уровни и интервалы варьирования

Уровни	Факторы		
	Температура °С	Концентрация раствора NaOH, мас. %.	Количество растворителя, %
Основной	88	27	232
Интервал варьирования	3,57	2,97	92
Нижний	84,4	24,0	140
Верхний	91,6	30,0	324
Звездное плечо верхнее	94	22	389
Звездное плечо нижнее	82	32	77

После обработки массива экспериментальных данных по известным формулам [10], корреляционного анализа и анализа на адекватность была получена математическая модель изучаемого процесса в виде регрессионных уравнений (1) и (2).

$$S = 77,8608 + 3,5315 \cdot T + 1,65946 \cdot C - 3,1425 \cdot N - 2,5608 \cdot T^2 - 1,6650 \cdot C^2 - 1,8238 \cdot N^2 - 1,7996 \cdot T \cdot N; \quad (1)$$

$$P = 6,2785 + 0,55607 \cdot T - 1,3105 \cdot C - 2,0836 \cdot N - 0,0818 \cdot T^2 - 0,2357 \cdot C^2 + 0,15474 \cdot N^2 - 0,4221 \cdot C \cdot N; \quad (2)$$

где: T, C, N – кодированные значения температуры, концентрации раствора гидроксида натрия и количества кумола рассчитываемые по формулам (3 – 5).

$$T = \frac{t - 88}{3,57}, \quad (3); \quad C = \frac{c - 27}{2,97}, \quad (4); \quad N = \frac{n - 232}{92} \quad (5);$$

где: t – температура процесса, °С; c - концентрация водного раствора гидроксида натрия, мас.%; n- удельное количество кумола, мас.% от исходного сырья.

Поиск оптимальных значений факторов, при которых достигается максимальная суммарная степень извлечения кумилфенолов и фенола из ацетофеноновой фракции, при закрепленном качестве экстракта (массовое соотношение количества фенольных соединений к количеству ацетофенона) осуществлялся градиентным методом двух производных по уравнению (1). В качестве функции ограничения по качеству экстракта использовалось уравнение (2) при условии, что массовое соотношение фенольных соединений к ацетофенону в полученном экстракте должно быть не меньше чем в фенольной смоле, подающейся на узел обессоливания установки переработки фенольной смолы. Массовое соотношение количества фенольных соединений к ацетофенону в фенольной смоле, на основе

литературных [1-4] и производственных данных (ОАО «Уфаоргсинтез») о ее составе, было принято равным 2,74. Приращение градиента уравнений (1-2) рассчитывалось по известным формулам [10]. В качестве исходных значений оптимизируемых факторов принимались их значения в центре плана эксперимента. Результаты расчетов оптимальных параметров представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты расчета оптимальных параметров  
процесса щелочной экстракции

№ шага	Значения кодированных параметров			Расчетные значения уравнений регрессии	
	T	C	N	S	P
1	0	0	0	77,7	6,3
2	0,70	0,49	-1,20	82,1	3,8
3	1,11	0,50	-1,44	82,7	3,75
4	1,19	0,50	-1,45	82,7	3,7
5	1,20	0,50	-1,45	82,8	3,7
6	1,20	0,50	-1,45	82,8	3,7

Переводя, полученные на 6 шаге расчетов, кодированные значения переменных в натуральные величины по формулам (3-5) получим оптимальные условия процесса щелочной экстракции:

- температура 92,3°C;
- концентрация раствора гидроксида натрия 28,5 мас.%;
- количество кумола 98%.

Найденный оптимальный режим процесса был апробирован экспериментально. При температуре процесса  $92 \pm 0,2$  °C, концентрации раствора гидроксида натрия 28,5% и количестве кумола 98,1%, суммарная степень извлечения кумилфенолов и фенола составила 81,4%. Разница между расчетной степенью извлечения и полученной экспериментально не превышает погрешности эксперимента, что подтверждает достоверность проведенных исследований. При суммарной степени извлечения 81,4%, степень извлечения фенола составила 95,4%, а кумилфенолов 75,6%, массовое соотношение фенольных соединений к ацетофенону в полученном экстракте составило 3,70.

Полученный в оптимальном режиме экстракт представлял собой водный раствор фенолятов натрия с примесями ацетофенона (до 12 мас.%), димеров  $\alpha$ -метилстирола (до 5 мас.%) и кумола (до 7 мас.%), регенерация которого осуществлялась путем отгона в виде водного азеотропа.

Рафинатный раствор процесса щелочной экстракции, содержал те же соединения (кумол, ацетофенон, димеры  $\alpha$ -метилстирола, кумилфенолы, фенол) что и реакционная масса процесса окисления кумола до его

гидроперекиси. Регенерации кумола из этой реакционной массы по действующей на производствах фенола-ацетона технологии осуществляется вакуумной ректификацией, позволяющей обеспечить глубокое извлечение кумола. Эта технология подробно описана в литературе[1] и может быть использована для регенерации кумола из рафинатного раствора процесса щелочной экстракции. После регенерации кумола рафинат, представляющий собой концентрат ацетофенона, может подвергаться термическому обезвреживанию по действующей на производствах фенола-ацетона технологии.

На основании проведенных исследований нами предлагается следующий способ переработки ацетофеноновой фракции. Выделяемая по действующей технологии, ацетофеноновая фракция подвергается однократной щелочной экстракции в присутствии кумола, в определенных выше оптимальных условиях. После отгонки кумола экстрактивный раствор фенолятов натрия направляется на действующий узел обесфеноливания сточных вод, где смешивается с соледержащими сточными водами производства фенола-ацетона и с водным раствором фенолятов натрия, полученного по действующей технологии в результате обесфеноливания  $\alpha$ -метилстирольной фракции. Далее, по действующей технологии, объединенный водный раствор фенолятов подкисляется серной кислотой, в результате чего феноляты превращаются в фенолы. Затем из полученной смеси органические компоненты экстрагируются диизопропиловым эфиром, после регенерации которого, полученный концентрат фенолов смешивается с основным потоком фенольной смолы и направляется на стадию обессоливания фенольной смолы и далее на стадию ее фракционирования. Извлеченный в узле переработки ацетофеноновой фракции фенол будет выделяться в виде дополнительного количества фенольной фракции, из которой по действующей технологии выделяется фенол-сырец. Извлеченные из ацетофеноновой фракции кумилфенолы выделяются в виде дополнительного количества кумилфенольной фракции.

Обобщая результаты приведенных выше исследований можно отметить, что достигнутая степень извлечения фенольных соединений из ацетофеноновой фракции позволяет дополнительно выделять из фенольной смолы до 8 кг фенола и до 12 кг кумилфенолов на 1 тонну товарного фенола. Учитывая, что теряемый по действующей технологии фенол практически целиком выводится из системы в составе ацетофеноновой фракции, введение узла ее переработки позволит увеличить степень извлечения фенола на установке переработке фенольной смолы с 75 до 98%. Дополнительное количество кумилфенолов выделяемое из ацетофеноновой фракции приведет к увеличению объема кумилфенольной фракции до 75%.

Несмотря на, казалось бы, небольшое количество, выделяемых из ацетофеноновой фракции фенолов, только в масштабах производства фенола-ацетона ОАО “Уфаоргсинтез” (проектная мощность производства



70000 фенола в год [11]), реализация предложенной схемы переработки ацетофеноновой фракции позволит ежегодно дополнительно извлекать из фенольной смолы до 400 тонн фенола и до 750 тонн кумилфенолов.

#### Выводы:

1. Определены значения растворимости фенолята и п-кумилфенолята натрия в воде и ацетофеноне в интервале температур от 20 до 80 °С;
2. Получена адекватная математическая модель процесса одноступенчатой щелочной экстракции фенольных соединений из ацетофеноновой фракции фенольной смолы;
3. Разработан способ переработки ацетофеноновой фракции, позволяющий увеличить выход кумилфенольной фракции на 75% и увеличить степень извлечения фенола из фенольной смолы с 75 до 98%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. – 367 с.
2. Воль-Эпштейн А. Б., Жарова М. Н, Суровцева В. В. Переработка смолы получаемой в производстве фенола кумольным методом. Хим. пром, – 1962, - №2, - с 12-17.
3. Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В. Фенолы. М.: Химия, 1974. – 376 с.
4. Никулин С. С., Шейн В. А., Злотский С. С., и др. Отходы и побочные продукты – сырье для органического синтеза. М.: Химия, 1989. – 240 с.
5. Патент №3862089 /США/. Ininohora Voshiyiki и др. Способ получения синтетической термореактивной фенольной смолы. – Оpubл. в РЖХ, 1976, 4С 257П
6. А. с. №455128, /СССР/. Способ получения фенол-формальдегидной смолы./ Калде Л. Я., Иоонас Р. З., Еврасова В. А – опубл. в Б. И. 1974, №48.
7. А.с. №981244 /СССР/. Способ подавления жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий. // Шакиров Л. Г., Биккулов А. З., Рагулин В. В., и др. - Оpubл. в Б. И., 1982., №46.
8. С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган. Азеотропные смеси. Справочник. Под. ред. проф. В. Б. Когана. Л.: Химия, 1971.
9. А. с. 22551 /НРБ/. Способ получения п-кумилфенола из кубового остатка при синтезе фенола по кумольному методу. Деянов Делго Борисов, Новаков Петър Христов. - Оpubл. в РЖХим. 1981, 4 Н101П.
10. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. – 496 с.
11. Химическая промышленность. Обзорная информация. Состояние рынка и производства фенола и ацетона. ОАО “НИИТЕХИМ”, Москва-2000. – 58 с.