



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 114 816** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 45/53, 37/08, 49/08, 39/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97102201/04, 13.02.1997

(46) Дата публикации: 10.07.1998

(56) Ссылки: GB 2100730, кл. C 07 C 37/08, 1981.
US 5254751, кл. C 07 C 37/08, 1993.

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество
"Казаньоргсинтез"

(72) Изобретатель: Габутдинов М.С.,
Калашников Ю.С., Черевин В.Ф., Губерман
И.С., Шафигуллин А.С.

(73) Патентообладатель:

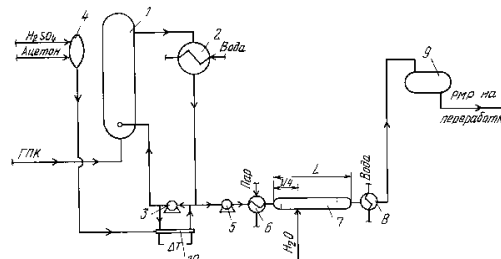
Открытое акционерное общество
"Казаньоргсинтез"

(54) СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА КИСЛОТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ НА ФЕНОЛ И АЦЕТОН

(57) Реферат:

Сущность: фенол и ацетон получают путем кислотного разложения продукта окисления кумола - технической гидроперекиси кумола в реакторе обратного смешения с вихревым движением в нем продуктов реакции. При этом применяют каталитическую систему в виде 0,3 - 0,5 мас.% раствора серной кислоты в ацетоне и степень разложения гидроперекиси кумола регулируют в зависимости от разности температур на концах "устройства контрольного разложения". Повышается селективность реакции. На последней стадии процесса разложение остаточного диметил-фенилкарбинола и перекиси

дикумила ведут со ступенчатым снижением кислотности среды путем ввода в систему воды в количестве 0,5 - 6% в расчете на реакционную массу разложения гидроперекиси. 5 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.



⁽¹⁹⁾ **RU** ⁽¹¹⁾ **2 114 816** ⁽¹³⁾ **C1**
⁽⁵¹⁾ Int. Cl.⁶ **C 07 C 45/53, 37/08, 49/08, 39/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97102201/04, 13.02.1997

(46) Date of publication: 10.07.1998

(71) Applicant:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Kazan'orgsintez"

(72) Inventor: Gabutdinov M.S.,
Kalashnikov Ju.S., Cherevin V.F., Guberman
I.S., Shafiqullin A.S.

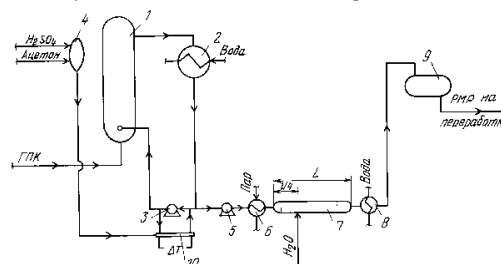
(73) Proprietor:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Kazan'orgsintez"

(54) METHOD OF DECOMPOSING CUMENE HYDROPEROXIDE WITH ACID CATALYST TO PHENOL AND ACETONE

(57) Abstract:

FIELD: chemical reaction. SUBSTANCE: phenol and acetone are prepared by acid decomposition of cumene oxidation product, e.g. industrial cumene peroxide in back-mixing reactor with vortex motion of reaction products therein. Catalyst system includes 0.3-0.5 wt % sulfuric acid solution in acetone and reaction becomes more selective. In final stage of the process, remaining dimethylphenyl carbinol and dicumyl peroxide are decomposed by stepwise reduction of acidity of medium by adding water to catalyst system in amount of 0.5-6%

per reaction mixture of decomposed hydroperoxide. EFFECT: more efficient decomposition method. 6 cl, 1 dwg, 2 tbl



Изобретение относится к получению фенола и ацетона "кумольным методом, в частности к усовершенствованию процесса разложения гидроперекиси кумола (ГПК) кислотным катализатором на фенол и ацетон.

Разложение ГПК - экзотермическая реакция с экзотермическим эффектом 486 ккал/кг [Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963] и обычно проводится в промышленных масштабах с использованием неизотермических реакторов обратного смешения.

В таких реакторах исходная ГПК непрерывно вводится (обычно непосредственно перед реактором) в реакционную массу разложения (РМР), непрерывно циркулирующую в системе, состоящей из реактора (может быть как полым, так и реактором-теплообменником), теплообменника, циркуляционного насоса и соединительных трубопроводов. В эту циркуляционную систему (обычно во всасывающий трубопровод циркуляционного насоса) непрерывно вводится кислотный катализатор (а также добавки, влияющие на селективность процесса разложения) в количестве, обеспечивающем необходимую скорость разложения ГПК.

Тепло реакции экзотермического разложения ГПК воспринимается реакционной массой разложения и отводится из системы через теплообменник. Необходимый температурный режим процесса поддерживается соотношением количества вводимой ГПК и циркулирующей РМР и скоростью подачи хладагента в теплообменник.

Готовая для дальнейшей переработки РМР непрерывно выводится из системы (обычно после реактора или теплообменника) в количестве, равном количеству введенных компонентов (ГПК, кислотный катализатор, добавки).

Одной из важнейших характеристик подобных неизотермических реакторных систем обратного смешения является объемная скорость подачи ГПК (величина, обратная времени пребывания РМР в системе разложения). В зависимости от конструкции элементов системы и типа применяемого в теплообменнике хладагента объемная скорость подачи исходной ГПК обычно составляет от 2 ч. и ниже, что соответствует времени пребывания продуктов реакции в системе 30 мин.

Время пребывания РМР в системе разложения в значительной степени влияет на селективность кислотного разложения технической ГПК, в которой в качестве примеси присутствует реакционноспособный продукт - диметилфенилкарбинол (ДМФК). При этом в РМР кроме целевых фенола и ацетона появляется альфа-метилстирол (АМС), перекись ди-кумила (ПДК), кумилфенол (КФ), димер альфа-метилстирола (ДАС), которые образуются и реагируют по реакциям (см.табл. 1).

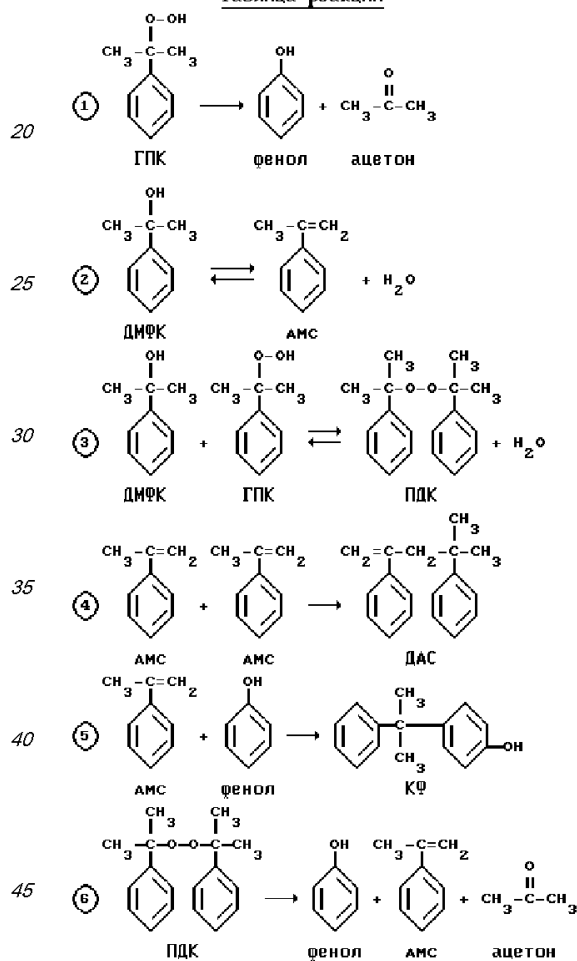
В отбираемой из системы реактора обратной смеси РМР целевыми продуктами являются фенол, ацетон и АМС, а остальные - побочные ДМФК, КФ, ДАС и ПДК и поступивший в составе технической ГПК ацетофенон (АЦФ) - являются основными компонентами фенольной смолы -

малоценного отхода производства.

При этом кумилфенол и ПДК уменьшают выход товарного фенола.

При ведении процесса разложения технической гидроперекиси в мягких условиях (низкая температура, низкая концентрация кислотного катализатора, наличие модераторов и разбавителей) в основном протекают реакции 1 и 3 и в меньшей степени реакции 2,4 и 5, но количество фенольной смолы не уменьшается, т. к. снижение выхода КФ и ДАС с избытком компенсируется увеличенным количеством ПДК, который в кубах колонн ректификации, при разделении РМР на товарные продукты известными способами, термически разлагается с образованием смол и полифенолов.

Таблица реакций



Выход ценного АМС при этом составляет 30-40% от потенциала. При ведении процесса разложения в жестких условиях (высокая температура, высокая концентрация кислотного катализатора, отсутствие модераторов и разбавителей) в основном, протекают реакции 1, 2, 4, 5, что приводит к тому же высокому выходу фенольной смолы и низкому выходу АМС.

Известное [Левштейн В.А. Разложение гидроперекиси кумола в реакторе уменьшенного объема. - Нефтепереработка и нефтехимия, N 4, 1971] положение, говорящее о том, что разложение ГПК кислотным катализатором, проведенное за время пребывания в системе разложения не более 3 мин (объемная скорость подачи исходной ГПК - 20 ч⁻¹), приводит к повышению селективности процесса, реализовать практически не удастся, так как обычно достигается объемная скорость на порядок

ниже требуемой из-за высокой экзотермичности процесса.

Впервые о возможности ступенчатого разложения ГПК было заявлено в патенте США 2757209, кл. 568-754, но там совершенно не учитывались реакции 3 и 6, поэтому селективность процесса оставалась низкой.

Современные способы кислотного разложения ГПК на фенол и ацетон решают задачу повышения селективности процесса (уменьшения выхода малоценной фенольной смолы и увеличения выхода ценного АМС) также путем ступенчатого превращения ГПК в продукты ее разложения, но с учетом образования и разложения ПДК (патент Великобритании 2100730, кл. С 07 С 37/08; патенты США 5254751, 4310712, кл. 568-798; патенты США 4207264, 3187052, кл. 568-385; патенты США 2748172, 3367352, кл. 568-768).

При этом в реакторе обратного смешения разлагают ГПК в мягких условиях, добиваясь протекания в основном реакций 1 и 3, в то время, как реакции 2, 4 и 5 проходят в незначительной степени, а выводимую из системы реактора обратного смешения РМР подвергают кратковременному (теперь это возможно, т.к. реакция 2 и 6 не экзотермична) нагреву с последующим охлаждением для прекращения реакции при максимальном выходе АМС. Во время кратковременного нагрева РМР в основном протекают реакции 2 и 6, а реакции 4 и 5 успевают пройти в незначительной степени.

Выход ценного АМС при таком способе ведения процесса разложения значительно возрастает, а образование компонентов фенольной смолы сокращается.

Изобретение направлено на усовершенствование такого ступенчатого способа кислотного разложения ГПК на фенол и ацетон.

Наиболее близким к заявленному объекту по совокупности признаков и достигаемому техническому эффекту (прототип) является способ "Разложение продукта окисления кумола" (патент Великобритании 2100730, кл. С 07 С 37/08), в котором продукт окисления кумола, содержащий ГПК и ДМФК, разлагается кислотным катализатором на первой стадии при слабых температурах, понижающих концентрацию ГПК до 0,5-5% и превращая большую часть ДМФК в ПДК. На второй стадии концентрация ГПК понижается ниже 0,4%. На третьей стадии ПДК разлагается при более высокой температуре за короткий промежуток времени на АМС, фенол и ацетон, а оставшийся ДМФК также превращается в АМС. Концентрация ПДК на третьей стадии контролируется и реакция прекращается охлаждением, когда 0,5 - 5% ПДК остается неразложившейся для доведения до максимума выхода АМС.

Недостатками данного способа являются.

1. Высокая опасность процесса на первой стадии (особенно промышленного варианта) из-за присутствия в системе рециклового потока реактора обратного смешения 0,5 - 5% неразложившейся ГПК. При этом на смешение с вновь вводимой в систему ГПК поступает дополнительно 0,5 - 5% ГПК с охлажденным потоком циркулирующей РМР.

Каждый процент ГПК при разложении в составе РМР вызывает ее нагрев на 9°C (легко подсчитать, если удельная

теплоемкость РМР 0,55 ккал/кг°C, а экзотермический эффект от разложения ГПК равен 486 ккал/кг, как было указано выше).

Изменение даже незначительное режимов проведения процесса (изменение концентрации кислотного катализатора, количества и качества вводимой ГПК, изменение количества добавляемой воды, изменение температуры процесса) может вызвать автокаталитическое разложение всей присутствующей в системе реактора обратного смешения ГПК (как вновь вводимой, так и возвращаемой с охлажденной РМР), что приведет к резкому росту температуры в системе (на 45°C в случае отбора из системы реактора обратного смешения РМР с остаточным содержанием ГПК, равным 5%).

Возможен вывод системы из режима, резкий рост температуры может привести к росту давления в системе (закипание РМР) с аварийными последствиями (известны прецеденты).

На промышленных установках для обеспечения безопасности процесса тщательно контролируют содержание ГПК в РМР, поступающей в охлажденном виде в реактор обратного смешения, не допуская его значения выше 0,3 мас.% (нижний предел обнаружения ГПК применяемым экспресс-методом).

Явление, когда в охлажденном рецикловом потоке РМР экспресс-анализом обнаруживают ГПК (т.е. больше 0,3 мас.%), носит название "неполноты разложения" и при ее обнаружении система разложения останавливается прекращением подачи в нее исходной ГПК. Вновь система включается в работу только после устранения причин, вызвавших неполноту разложения.

Известный способ предусматривает постоянную работу узла реактора обратного смешения в опасных условиях "неполноты разложения", причем, практически бесконтрольных.

2. Для достижения необходимой модерации процесса известный способ (Академия наук СССР. Химия перекисных соединений. М.: Издательство Академии наук СССР, 1963) предусматривает ввод в систему реактора обратного смешения дополнительной (сверх образовавшейся в результате реакции 2 и 3) воды, определяя ее в пределах 0,4-4,5 мас.%.

Однако избыточная вода в системе реактора обратного смешения тормозит не только реакцию дегидратации ДМФК (реакция 2), но и реакцию синтеза ПДК, а это нежелательно, т. к. получить наибольший выход ценного АМС на последней стадии способа целесообразнее именно через реакцию 6, поскольку известно, что скорость образования компонентов фенольной смолы (ДАС, КФ) с участием АМС, полученного в результате разложения ПДК (реакция 6), значительно ниже скорости тех же реакций с участием АМС, полученного в результате дегидратации ДМФК (реакция 2). При этом избыточная вода затрудняет реакцию 2 и на заключительной стадии процесса (известный способ предусматривает даже подачу дополнительного количества катализатора на этой стадии).

3. На заключительной стадии известного способа проведения реакций 2 и 6

кратковременным нагревом РМР до наибольшего выхода АМС (для этого способа) процесс осуществляется при одинаковых параметрах (кислотность среды, температура) по всему аппарату структурного потока, что не позволяет достичь возможно максимального выхода АМС из-за торможения реакции 2, увеличивающейся (от начала к концу аппарата структурного потока) концентрацией АМС, что также, как и увеличение концентрации воды, тормозит эту реакцию.

Недостатки, указанные выше, присущи и другому способу, принятому во внимание в качестве аналога, некоторые отличия которого состоят в применении ацетона для дополнительной модерации процесса причем ацетон вводится в систему реактора обратного смешения до молярного соотношения ацетона и фенола (1,1-1,5): 1. При этом в принятом во внимание способе для контроля за процессом применено устройство, названное "мини-реактором", через которое проходит часть отбираемой из системы реактора обратного смешения РМР и за счет тепла разложения остаточной ГПК температура РМР на выходе из этого "мини-реактора" выше, чем на входе в него. Причем это разложение проходит в тех же условиях, что и в месте отбора этой РМР из системы реактора обратного смешения. Это устройство хотя и дает какую-то информацию о количестве ГПК в отводимой из системы реактора обратного смешения РМР, но крайне опасно в случае снижения скорости разложения ГПК в этой же системе (снижение содержания кислоты, увеличение содержания воды и ацетона), поскольку это же снижение скорости разложения уменьшает разницу температур на концах "мини-реактора" и будет воспринято как снижение концентрации ГПК в отбираемой РМР и персонал примет меры по дальнейшему снижению скорости разложения ГПК в системе реактора обратного смешения, вместо принятия мер по повышению этой скорости.

Кроме того, следует отметить, что в известных способах предусматривают значительное содержание инертного кумола в исходной ГПК (предпочтительно, 10-18%), а кумол, повышая (как разбавитель) селективность процесса разложения ГПК при разделении РМР на товарные продукты известными способами, потребует на свое выделение дополнительную энергетику.

Целью изобретения является достижение безопасности процесса разложения и его управления на первой стадии, а также повышение селективности этого процесса на всех его стадиях.

Декларируемая цель достигается тем, что :

1. кислотный катализатор (в нашем случае серная кислота) вводится в циркуляционную систему реактора обратного смешения в виде 0,3-0,5% раствора в ацетоне;

2. Циркулирующая в системе реактора обратного смешения реакционная масса разложения по линии нагнетания циркуляционного насоса вводится в нижнюю часть вертикального полого реактора по касательной (тангенциально с выдерживанием известных конструктивных соотношений, необходимых для закручивания потока), (Плановский А.Н. и др. Процессы и

аппараты химической технологии. М. : Химия, 1968), чем обеспечивается вращательное движение РМР по всей высоте реактора. При этом направляемая на разложение исходная ГПК вводится в приосевую зону нижней части реактора (в зону максимальной частоты вращения столба РМР).

Как оказалось, введение в систему разложения ГПК серной кислоты в виде 0,3-0,5%-ного раствора ее в ацетоне и применение описанного реактора модерирует процесс разложения ГПК в такой степени, что дополнительных модераторов (вода, ацетон) и разбавителей (кумол) в систему разложения первой стадии вводить не требуется. При этом в отводимой из системы реактора обратного смешения РМР концентрация неразложившейся ГПК не превышает 0,3 мас.%, содержание ПДК достигает максимальных значений, а содержание тяжелых продуктов реакции незначительно (до следов). Отсутствие в системе дополнительной воды (сверх образовавшейся в результате протекания реакции 2 и 3) не затрудняет течение реакции 3, что также повышает селективность процесса;

3. Для непрерывного автоматического контроля управления процессом на первой стадии осуществлен способ, основанный на экзотермическом эффекте разложения ГПК, в условиях со значительно большей концентрацией серной кислоты, чем в системе, для чего весь вводимый в систему реактора обратного смешения кислотный катализатор (в нашем случае, раствор серной кислоты в ацетоне) перед вводом в систему смешивается в специальной трубе, называемой "трубой контрольного разложения", с небольшим количеством (например, 1 т/ч) охлажденной РМР рецикла, поступающей в ту же трубу с нагнетания циркуляционного насоса. В результате этого в смеси, проходящей по "трубе контрольного разложения", концентрация серной кислоты увеличится в число раз, кратное нагрузке системы реактора обратного смешения по исходной ГПК (например, если нагрузка по ГПК равна 10 т/ч, а в "трубу" подается 1 т/ч РМР, то содержание кислоты в этой смеси будет в 10 раз выше, чем в системе реактора обратного смешения и присутствующая в холодной циркулирующей РМР остаточная ГПК гарантированно разложится с выделением соответствующего количества тепла. Установленные на концах "трубы контрольного разложения" термопары непрерывно фиксируют разницу температур ΔT . При этом ΔT пропорциональна содержанию остаточной ГПК в РМР, поступающей на всасывание циркуляционного насоса. Например, если в поступающей в "трубу контрольного разложения" 1 т/ч РМР содержится 1 мас.% остаточной ГПК, разность температур на концах этой "трубы" составит:

$$Q = G \cdot c(T_1 - T_2) = G \cdot c \cdot \Delta T, ,$$

где

$$Q = 486 \cdot 1000 \cdot 0,01 = 4860 \text{ ккал}$$

$$G = G_1 + G_2 = 1198 \text{ кг/ч}$$

$$G_1 = 1 \text{ т/ч} = 1000 \text{ кг/ч} - \text{вводимая РМР}$$

$$G_2 = 198 \text{ кг/час} - \text{вводимый раствор кислоты в ацетоне}$$

$$c = 0,55 \text{ ккал/кг}^\circ\text{C} - \text{теплоемкость смеси}$$

$$\Delta T = Q / G \cdot c = 4860 / 1198 \cdot 0,55 = 7,4^\circ\text{C}$$

Если в РМР присутствует 0,3 мас.% ГПК, то соответственно ΔT будет равна $7,4 \cdot 0,3 = 2,2^\circ\text{C}$.

Прибор, фиксирующий ΔT , подключается к системе автоматизации процесса, его контроля и блокировки. Объем "трубы контрольного разложения" должен обеспечивать время пребывания в ней смеси РМР и катализатора не менее 1 мин. Таким образом, достигается безопасность, управляемость процесса на первой стадии и повышение его селективности.

Для повышения селективности разложения ГПК и остаточного ДМФК в составе отбираемой из системы реактора обратного смешения РМР путем кратковременного нагрева этой РМР с последующим охлаждением осуществлен технический прием, позволяющий повысить выход АМС на этой заключительной стадии за счет уменьшения содержания остаточного ДМФК.

В целях снижения скоростей образования продуктов (ДАС и КФ) в аппарат структурного потока (аппарат идеального вытеснения) вводится добавочная (сверх количества, пришедшего с РМР, отобранной из системы реактора обратного смешения) вода, причем вводится она на расстоянии 1/4 от начала аппарата.

Как оказалось, в результате такого ступенчатого снижения кислотности среды по длине аппарата структурного потока в составе РМР, отбираемой после охлаждения на дальнейшую переработку, снижается концентрация неразложившегося остаточного ДМФК с соответствующим увеличением выхода АМС.

Скорость же разложения ГПК (реакция 6) как оказалось, на участке аппарата структурного потока с увеличенной концентрацией воды не уменьшается.

В литературе ранее не был описан способ разложения гидроперекиси кумола кислотным катализатором, в котором для обеспечения безопасности процесса при большей его селективности и управляемости содержание неразложившейся ГПК в отбираемой из системы реактора обратного смешения РМР была бы ниже 0,3 мас.% (в известных способах - 0,5 - 5 мас.%, достигаемое применением специальной каталитической системы в виде 0,3 - 0,5% раствора серной кислоты в ацетоне, полого реактора обратного смешения с вихревым (вращательным) движением в нем РМР и специального устройства - "трубы контрольного разложения", позволяющего непрерывно, в автоматическом режиме контролировать и регулировать процесс на этой стадии.

Также ранее не был описан процесс заключительной стадии разложения продуктов реакции, отводимых из системы реактора обратного смешения, с кратковременным их нагревом с последующим охлаждением, в котором бы для повышения селективности протекающих при этом реакций был бы применен процесс со ступенчатым снижением кислотности среды путем ввода дополнительной воды (или какого-либо другого модификатора) по истечении некоторого времени после начала этой заключительной стадии.

Отмеченные обстоятельства дают возможность утверждать, что заявляемый

объект соответствует первому критериальному признаку изобретения - новизне.

С другой стороны сопоставление известных характеристик способа-прототипа, (а также других, принятых во внимание, способов) и характеристик предлагаемого технического решения не позволяет предсказать наблюдаемый положительный эффект - резкое снижение остаточной ГПК в отбираемой из системы реактора обратного смешения РМР (безопасность процесса) и повышение селективности процесса на всех его стадиях.

Сказанное позволяет сделать заключение, что заявленный объект не вытекает явным образом из известного в данной отрасли уровня техники и, следовательно, ему присущ второй критериальный признак изобретения - изобретательский уровень.

И, наконец, данное техническое решение посредством определенных конструктивно-технологических изменений в способе-прототипе может быть реализовано в соответствующей отрасли техники (в нашем случае на предприятиях органического синтеза) и, следовательно, оно обладает и третьим критериальным признаком изобретения - промышленной применимостью.

Предлагаемый способ иллюстрируется схемой, представленной на чертеже, где представлены следующие узлы и детали: 1 - реактор с тангенциальным вводом РМР, 2 - теплообменник-холодильник циркулирующей РМР, 3 - циркуляционный насос, 4 - сосуд для приготовления раствора серной кислоты в ацетоне, 5 - насос для подачи РМР на заключительную стадию, 6 - теплообменник-подогреватель, 7 - аппарат структурного потока, 8 - теплообменник-холодильник, 9 - сборник конечного продукта разложения ГПК, 10 - "труба контрольного разложения".

Процесс кислотного разложения технической ГПК согласно этой схеме осуществляется следующим образом. Техническая ГПК, содержащая также ДМФК, АЦФ, остаточный кумол, некоторые органические кислоты, непрерывно подается в нижнюю приосевую часть полого вихревого реактора 1, в нижнюю часть которого тангенциально вводится поток, охлажденной до 35 - 45°C циркулирующей РМР, содержащей 0,005-0,015 мас.% (50 - 150 ppm) кислотного катализатора. Реактор 1 представляет собой полый вертикальный цилиндрический аппарат (с описанным конструктивным условием для закручивания потока) объемом, обеспечивающим время прохождения его РМР в течение 80-120 с. С точки зрения химизма реакции безразлично, под каким давлением работает аппарат (в нашем случае - это аппарат объемом 8 м³ диаметром 1,2 м и работающий при атмосферном давлении).

Смесь кислот РМР с введенной ГПК, хорошо перемешавшись в месте ввода в реактор (на диаметре ввода ГПК в реактор поток РМР вращается с частотой 1200 об/мин) и энергично контактируя за счет вращательного движения, проходит реактор 1 снизу вверх.

Тепло реакции экзотермического разложения ГПК воспринимается массой,

введенной циркуляционной РМР, в результате чего температура РМР повышается до 50-75 °С в верхней части реактора.

Нагретая РМР с небольшим остаточным содержанием ГПК из верхней части реактора 1 непрерывно поступает в теплообменник 2, где охлаждается до 35-44 °С. Охлажденная РМР после теплообменника 2 разделяется на два потока. Часть РМР, равная количеству введенных компонентов (ГПК, катализатор в виде 0,3-0,5%-ного раствора серной кислоты в ацетоне), насосом 5 подается на последующую стадию разложения, а основная часть - циркуляционная РМР поступает на всасывание циркуляционного насоса 3 и далее тангенциально - в нижнюю часть реактора 1. Кислотный катализатор (0,3-0,5% раствора серной кислоты в ацетоне) в количестве, необходимом для поддержания в системе концентрации кислоты в пределах 0,05-0,015 мас.%, вводится в систему (во всасывающий трубопровод насоса 3) циркуляции, смешиваясь в специальной трубе 10 ("труба контрольного разложения") с 1 т/ч РМР от нагнетания насоса 3, в результате чего кислотность в этой трубе на порядок (в число раз, кратное вводимой в систему ГПК, в т/ч) выше, чем в системе разложения. Объем этой трубы должен обеспечивать время пребывания 1 т/ч смеси РМР с вводимым катализатором не менее 1 мин (в нашем случае - это труба диаметром 80 мм и длиной 5 м).

Остаточная ГПК, присутствующая в циркуляционной РМР, поступившей на всасывание насоса 3 (а равно и отобранной из системы насосом 5), при таком избытке кислотного катализатора разложится, а выделенное тепло нагреет смесь в этой трубе, что фиксируется как разность температур смеси в начале и конце "трубы контрольного разложения".

Раствор серной кислоты в ацетоне (0,3-0,5 мас.%) готовится в специальном сосуде 4, откуда он поступает во всасывающий трубопровод циркуляционного насоса 3 через "трубу контрольного разложения" 10.

Количество вводимого в систему кислотного катализатора регулируется автоматически по заданной разнице температур (ΔT) на "трубе контрольного разложения".

Достаточная селективность и безопасность процесса обеспечиваются при ΔT 0,3 - 2,1°С (что соответствует содержанию остаточной ГПК в циркулирующей РМР (0,04 - 0,3 мас.%), предпочтительно выдерживать ΔT = 0,7-1,6 °С.

При достижении ΔT крайних значений включается сигнализация и блокировка.

Отобранная из циркуляционной системы РМР, содержащая не более 0,3 мас.% неразложившейся ГПК, насосом 5 под давлением 2-3 атм (избыточных) подается в паровой теплообменник-подогреватель 6 (желательно, типа "труба в трубе" или многоходовой кожухотрубный для исключения местных перегревов), где она нагревается до 100-130°С и при этой температуре - в аппарат структурного потока 7 (в нашем случае - это труба диаметром 0,35 м и длиной 15 м), который она (РМР) проходит за 3-15 мин (зависит от выбранных температур и

концентрации кислотного катализатора), в течение которых проходят реакции дегидратации остаточного ДМФК (реакция 2) и разложение ПДК (реакция 6) до требуемых значений, а реакции 4 и 5 успевают пройти в незначительной степени.

При достижении максимального выхода АМС реакция прекращается путем захлаживания РМР, прошедшей аппарат 7 до 35-50°С в теплообменнике-холодильнике 8, после чего охлажденная РМР поступает в сборник 9 и далее - на переработку известными способами (нейтрализацию и выделение товарных компонентов).

Для повышения селективности процесса разложения ДМФК и ПДК (в составе РМР) в аппарате 7 на небольшом расстоянии от места ввода в него нагретой РМР (в нашем случае - это 1/4 общей длины аппарата), в аппарат 7 вводится вода в количестве 0,5 - 6 мас.% (обычно 1-2 мас.%) от массы проходящей через аппарат РМР.

Ниже приводятся примеры разложения технической ГПК в системе, соответствующей изображенной на чертеже.

Пример 1. Техническая ГПК, содержащая кумол в количестве 0,77 мас.%, ацетофенон 0,52 мас.%, диметилфенилкарбинол 5,16 мас.% и гидроперекись кумола 93,55 мас. % в количестве 9 т/ч непрерывно подается в реактор 1, куда в количестве 280 т/ч поступает и кислая циркуляционная РМР с концентрацией в ней серной кислоты 0,01 мас.%, и температурой 35°С.

Нагретая (в результате реакции разложения ГПК) до 58°С РМР из реактора 1 через теплообменник-холодильник 2, где она охлаждается до 35 °С, поступает на всасывание циркуляционного насоса 3 и далее опять в реактор 1.

Кислотный катализатор (в виде 0,45%-ного раствора серной кислоты в ацетоне) в количестве 198 кг/ч непрерывно подается во всасывающий трубопровод насоса 3 через "трубу контрольного разложения" 10.

Через эту же трубу 10 с нагнетания насоса 3 подается 1 т/ч циркулирующей РМР.

Разница температур (ΔT) на концах "трубы контрольного разложения" составляет 1°С, что соответствует концентрации ГПК в РМР, поступающей к насосу 3, равной 0,14 мас.%.

Часть РМР в количестве 9,198 т/ч отбирается из линии циркуляции (после холодильника 2) и насосом 5 подается на следующую стадию разложения.

Молярное отношение присутствующего в РМР ацетона к фенолу равно 1,062:1.

Поступающая на насос 5 РМР анализировалась на содержание ПДК, ДМФК, АЦФ, АМС, ДАС и КФ.

Результаты анализа показаны в табл. 1

Пример 2. Техническая ГПК, содержащая кумол в количестве 0,99 мас.%, ацетофенон 0,45 мас.%, диметилфенилкарбинол 4,74 мас.% и гидроперекись кумола 93,82 мас.%, по той же схеме, что и в примере 1, в количестве 9,4 т/ч вводится в систему реактора обратного смешения. Температура охлажденной РМР составляет 35 °С, температура верха реактора 1 59°С, количество подаваемой в реактор РМР 280 т/ч, количество вводимого в систему 0,38%-ного раствора серной кислоты в

ацетоне 198 кг/ч, содержание кислоты в циркулирующей РМР 0,008 мас.%. (80 ppm). Из системы отбирается 9,598 т/ч на следующую стадию.

Разница температур на трубе 10(ΔT) составляет 1,5 °С, что соответствует концентрации ГПК в РМР, равной 0,21 мас.%. Молярное отношение присутствующего в РМР ацетона к фенолу равно 1059:1.

Результат анализа показана табл. 1.

Пример 3. Техническая ГПК, содержащая кумол в количестве 1,0 мас.%, ацетофенон 0,43 мас. %, диметилфенилкарбинол 4,3 мас.% и гидроперекись кумола 94,37 мас.% по той же схеме, что и в примере 1, в количестве 9 т/ч вводится в систему разложения. Температура охлажденной РМР составляет 35°C, температура верха реактора 1 равна 58°C, количество вводимой в реактор РМР 280 т/ч, количество вводимого в систему 0,37%-ного раствора серной кислоты в ацетоне 198 кг/ч, содержание кислоты в циркулирующей РМР - 0,0082 мас.% (82 ppm), из системы отбирается 9,198 т/ч РМР на следующую стадию.

Разница температур на трубе 10 (ΔT) составляет 0,8 °С, что соответствует концентрации ГПК в РМР, равной 0,11 мас.%. Молярное отношение присутствующего в РМР ацетона к фенолу составляет 1,061:1.

Результат анализа показан в табл. 1.

Пример 4. Полученная в результате разложения ГПК по примеру 1 реакционная смесь насосом 5 под давлением 2 ати прокачивается последовательно через паровой подогреватель 6, где она нагревается до 106 °С, аппарат структурного потока 7, водяной холодильник 8, где она охлаждается до 40°C и поступает в сборник 9.

Время пребывания РМР в аппарате 7 составляет 9,4 мин. Через 2,4 мин, после поступления нагретой до 106 °С РМР в аппарат 7 (РМР проходит 1/4 часть общей длины аппарата) в РМР вводится 90 кг/ч воды, в результате чего общее содержание воды в РМР (добавленная вода и вода, образовавшаяся в результате протекания реакций 2 и 3) составляет 1,67 мас.%. Из аппарата 9 отбирается проба и анализируется на содержание примесей.

Результат анализа показан в табл. 2.

Пример 5. Полученная в результате разложения ГПК по примеру 2 реакционная смесь насосом 5 под давлением 2 ати прокачивается последовательно через паровой подогреватель 6, где она нагревается до 112 °С, аппарат структурного потока 7, водяной холодильник 8, где она охлаждается до 40°C и поступает в сборник 9.

Время пребывания РМР в аппарате 7 составляет 9 мин. В ту же самую точку аппарата 7, что и в примере 4, вводится 94 кг/ч воды, в результате чего общее содержание воды в РМР составляет 1,63 мас.%. Из аппарата 9 отбирается проба и анализируется на содержание примесей.

Результат анализа показан в табл. 2.

Пример 6. Полученная в результате разложения ГПК по примеру 3 реакционная смесь насосом 5 под давлением 2 ати прокачивается последовательно через паровой подогреватель 6, где она нагревается до 110 °С, аппарат структурного

потока 7, водяной холодильник 8, где она охлаждается до 40°C и поступает в сборник 9.

Время пребывания РМР в аппарате 7 составляет 9,4 мин.

В ту же самую точку аппарата 7, что и в примере 4, вводится 95 кг/ч воды, в результате чего общее содержание воды в РМР составляет 1,6 мас.%. Из аппарата 9 отбирается проба и анализируется на содержание примесей.

Результат анализа показан в табл. 2.

В продуктах реакции вредные примеси, такие, как окись мезитила, (ОМ) и два-метилбензофуран (2 МВФ), отмечены лишь в виде следов.

В продуктах реакции ОМ и 2МБФ отмечены лишь в виде следов.

При рассмотрении результатов разложения технической ГПК по заявленному способу и сравнении их с результатами разложения ГПК по способу прототипа видно, что:

1. Заявляемый способ обеспечивает безопасное и более селективное проведение процесса на 1 стадии при остаточном содержании ГПК в циркулирующей РМР 0,14; 0,21 и 0,11 мас.%, (заявлено не более 0,3 мас.%) получены выходы ПДК соответственно 66,4; 78,9 и 76,2% от потенциала.

По способу прототипа (5) при содержании ГПК в циркулирующей РМР, равном 2,7% (заявлено 0,5 - 5 мас.%), выход ПДК от потенциала составил 57-62%.

Другой известный способ (6), принятый во внимание, не приводит результатов селективности процесса на первой стадии, но заявляет о необходимости вести этот процесс с остаточным содержанием ГПК 0,5 - 5 мас.%;

2. Заявляемый способ обеспечивает более селективное проведение процесса во время кратковременной выдержки продуктов реакции (отобранных из 1 стадии процесса) при повышенной температуре, поскольку выход АМС от потенциала на этой стадии составляет 85,1 - 88,84% в то время, как в способе-прототипе (5) и в способе, принятом во внимание (6), этот выход составляет соответственно 83 и 82%.

При этом следует отметить, что в этих (5 и 6) способах разложению подвергается ГПК с большим (12,16 - 12,8%) содержанием разбавителя-кумола, что уже способствует повышению селективности процесса.

По заявленному же способу содержание кумола в исходной ГПК не превышает 1 мас.%;

3. Заявляемый способ обеспечивает меньший выход компонентов, составляющих фенольную смолу (ДМФК + АЦФ + ПДК + ДАС + КФ).

Так, выход этих компонентов (табл. 2) в расчете на разложенную ГПК в заявляемом способе составил :

$$(0,12+0,52+0,08+0,35+0,18) : 0,9355 = 1,336$$

$$(0,11+0,45+0,1+0,32+0,15) : 0,9382 = 1,194$$

$$(0,1+0,43+0,1+0,33+0,16) : 0,9437 = 1,187$$

В известных способах [5, 6] эти выходы соответственно составляют:

$$1,6 : 0,830 = 1,927$$

$$1,22 : 0,838 = 1,466$$

Таким образом, цели, поставленные заявленным способом, достигнуты.

Формула изобретения:

1. Способ ступенчатого разложения гидроперекиси кумола (ГПК) кислотным

катализатором на фенол и ацетон, проводимого при мягких условиях с циркуляцией реакционной массы разложения (РМР), отличающийся тем, что исходную ГПК разлагают в системе реактора обратного смешения до остаточного содержания ее в продуктах реакции не более 0,3 мас.% путем введения в систему кислотного катализатора в виде раствора серной кислоты в ацетоне, при этом степень разложения ГПК регулируют в зависимости от разности температур на концах устройства контрольного разложения, где смешивается часть РМР со всем объемом кислотного катализатора, процесс разложения проводят в реакторе с вихревым движением в нем продуктов реакции, а стадию разложения остаточного диметилфенилкарбинола и перекиси дикумила в целевые продукты проводят со ступенчатым снижением кислотности среды путем ввода воды в аппарат структурного

потока.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что кислотный катализатор представляет собой раствор 0,3 - 0,5%-ной серной кислоты в ацетоне.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что циркулирующая РМР вводится в реактор обратного смешения тангенциально.

10 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходная ГПК вводится в приосевую зону реактора.

15 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что ввод воды в аппарат структурного потока осуществляется на расстоянии 1/4 от начала длины аппарата.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество воды, вводимой в аппарат структурного потока, составляет 0,5 - 6,0% от количества реакционной массы разложения.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример	ДМФК, мас. %	АМС, мас. %	АЦФ, мас. %	ПДК, мас. %	КФ, мас. %	ДАС, мас. %	Выход ПДК от потенциала, %
1	1,0	0,58	0,52	6,8	0,1	сл.	66,4
2	0,6	0,34	0,45	7,43	сл.	сл.	78,9
3	0,46	0,4	0,43	6,36	0,12	сл.	76,2

Таблица 2

Пример	ДМФК, мас. %	АМС, мас. %	АЦФ, мас. %	ПДК, мас. %	КФ, мас. %	ДАС, мас. %	Выход ПДК от потенциала, %
4	0,12	3,96	0,52	0,08	0,35	0,18	88,45
5	0,11	3,65	0,45	0,1	0,32	0,15	88,64
6	0,1	3,1	0,43	0,1	0,33	0,16	85,1