

ROMANIA OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 103772	
	(12) DESCRIEREA INVENȚIEI	
(21) Cerere de brevet nr. 141799 (22) Data înregistrării : 28.09.89 (61) Complementară la invenția brevet nr.: (45) Data publicării : 02.10.93	(51) Int. Cl. ⁴ : C 07 C 39/02	
(86) Cerere internațională (PCT) nr. data: (87) Publicarea cererii internaționale nr. data: (89)	(30) Prioritate : (32) Data: 30.09.88 (33) Țara: Japonia (31) Certificat nr. 63-246658	
(71) Solicitant ; (73) Titular: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd, Tokyo, Japonia (72) Inventator: Hiroshi Fukuhara, Fujihisa Matsunaga, Japonia		

(54) Procedeu pentru prepararea fenolului

(57) Rezumat

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea fenolului, prin reacționarea benzenului cu propilena, obținându-se cumen, care se oxidează la hidroperoxid de cumen și se clivează în fenol și acetonă, caracterizat prin aceea că, în scopul preparării fenolului, fără produse secundare, acetona se hidrogenează în prezența unui catalizator, ales dintre Ni-Raney, Ni, Cu-Cr Raney, Cu-Zn, Pt, Pd, Ru, Rh, pe cărbune activ, aluminiu, de preferință Ni-Raney, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și 200°C, eventual, într-un solvent, ales dintre alcanoli inferiori, izopropanol, glicoli și eteri inferiori alchilici, diglim,

triglim, dimetil-propilamidă, dimetilacetamidă, acetonitril, dimetrilsulfoxid, hexan, heptan, ciclopentan, ciclohexan, apă, obținându-se izopropanol, care se deshidratează la propilenă, în prezența unui compus acid, ales dintre acid sulfuric, acid clorhidric, acid azotic, acid percloric, acid perbromic, acid periodic, acid fosfomolibdenic, acid silicomolibdenic, acid fosfotungstic, acid silicotungstic, silice, silicoalumină, alumină, trioxid de titan, oxid de zinc, oxid de zirconiu, zeoliți, la o temperatură cuprinsă între 100 și 450°C, după care propilena se presurizează, în vederea recirculării la etapa de reacționare cu benzenul.

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru prepararea fenolului, prin reacționarea benzenului cu propilena, cu recuperarea propilenei.

Este cunoscută reacționarea benzenului cu propilena, pentru a produce cumenul, oxidarea cumenului, pentru a produce hidroperoxidul de cumen, și clivarea acidă a hidroperoxidului de cumen în fenol și acetonă. Un procedeu convențional de preparare a fenolului având aceste etape combinate este cunoscut, în general, de procedeul cumen.

De asemenea, o altă metodă cunoscută este aceea a hidrogenării acetonei la izopropanol. Tehnica este încă larg răspândită și utilizată în prezent pentru studiul activității catalitice a catalizatorilor de hidrogenare și pentru alte scopuri. De exemplu, catalizatorii de nichel-Raney sunt adesea examinați prin compararea abilității lor la hidrogenarea acetonei (Japanese Patent Application Kokai nr. 12729/1987 și 77338/1987).

Cu toate acestea, nu s-a propus încă niciodată producerea izopropanolului din acetonă, produs secundar de la prepararea fenolului în procedeul cumen și să se deshidrateze izopropanolul la propilenă.

Se cunosc câteva procedee analoage, de exemplu, producerea etilenei din etanol și producerea izobutilenei din terț-butanol. Totuși, aceste procedee de obținere a olefinelor nu pot fi aplicate pentru producerea propilenei din izopropanol, din următoarele motive: deoarece propilena este substanțial diferită cu reactivitate de etilenă sau izobutilenă, cei care lucrează în domeniul de specialitate nu pot presupune că deshidratarea izopropanolului din oricare din ele - condițiile sintezei etilenei din etanol sau condițiile sintezei izobutilenei din terț-butanol pot fi utilizate.

Pentru utilizarea din nou a acetonei, care este produs secundar în procedeul cumen, de exemplu, prin conversia sa în propilenă, nu s-au făcut propuneri utile.

Procedeul pentru prepararea fenolului, cunoscut, în general, ca procedeul cumen, este caracterizat prin producerea acetonei ca produs secundar, care este avantajoasă sub anumite aspecte, dar dezavantajos din alte puncte de vedere. În mod mai particular, este un avantaj ca producerea simultană a două produse într-o singură unitate preparativă să fie mai eficientă decât producerea individuală în unități separate.

Producerea acetonei ca produs secundar este considerată în prezent ca un dezavantaj al procedeei cumen. Deși acetona și-a găsit majoritatea aplicațiilor sale ca materie primă pentru prepararea metilmetacrilatului, cererea de acetonă este în descreștere, datorită întreruperii preparării lui din acetonă față de un alt material de pornire.

În aceste condiții, se impune necesitatea dezvoltării procedeei de preparare a fenolului, fără producerea de acetonă și alte produse secundare. Deși s-au făcut câteva propuneri, nu este un procedeu disponibil capabil de a prepara fenolul cu randamente satisfăcătoare.

Suplimentar, impuritățile din propilenă adesea cauzează o cădere în timpul etapei de preparare a cumenului din benzen și propilenă în procedeul cumen, pentru prepararea fenolului. Din acest motiv, propilena pentru utilizarea la prepararea cumenului este obținută, în general, din țiței brut ca materie primă de pornire. Țițeiul totuși, conține compuși cu sulf și diferite metale grele și aceste impurități sunt purtate în propilenă sub forma de contaminanți în urme pe parcursul procesului de fabricare. De exemplu, sulfura de carbonil (CSC) drept compus cu sulf sau arsenul drept contaminant de metal greu în propilenă inhibă funcțiile catalizatorului (complex clorură de aluminiu-acid clorhidric) ce se utilizează în prepararea în procedeul cumen, astfel perturbând procedeul normal de sinteză a cumenului. De aceea, se practică un procedeu strâns de purificare care să preîntâmpine contaminarea propilenei cu aceste impu-

rități. Tipurile și cantitatea acestor contaminanți, totuși, variază, depinzând nu numai de cursa de țitei, de asemenea și de diferitele condiții pentru prepararea propilenei de țitei. Asemenea neregularități limitează procedeul de purificare a propilenei cu etape excepțional de complexe și severe.

În consecință, un procedeu pentru prepararea propilenei cu puritate ridicată stabilă fără asemenea impurități este de așteptat să se obțină, pentru scopul reducerii limitării etapelor din procedeul de purificare a propilenei.

Scopul prezentei invenții este de a asigura un procedeu nou și îmbunătățit pentru prepararea fenolului pe scară industrială, cu randamente satisfăcătoare, fără obținerea de produși secundari.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea condițiilor pentru a converti acetona-produs secundar în propilenă, adică un procedeu capabil de obținere a propilenei după prepararea fenolului.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele arătate mai sus, prin aceea că acetona se hidrogenează în prezența unui catalizator, ales dintre Ni-Raney, Ni, Cu-Cr, Cu-Cr Raney, Cu-Nz, Pt, Pd, Ru, Rh pe cărbune activ, aluminiu, de preferință Ni-Raney, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și 200°C, eventual într-un solvent, ales dintre alcanoli inferiori, izopropanol, glicoli și eteri inferiori alchilici, diglim, triglim, dimetilpropilamidă, dimetilacetamidă, acetonitril, dimetilsulfoxid, hexan, heptan, ciclopentan, ciclohexan, apă, obținându-se izopropanol, care se deshidratează la propilenă, în prezența unui compus acid, ales dintre acid sulfuric, acid clorhidric, acid azotic, acid percloric, acid perbromic, acid periodic, acid fosfomolibdenic, acid silicomolibdenic, acid fosfotungstic, acid silicotungstic sau silice, silico-alumină, alumină, trioxid de titan, oxid de zinc, oxid de zirconiu, zeoliți, la o temperatură cuprinsă între 100 și 450°C, după care propilena se presu-

rivează, în vederea recirculării la etapa de reacționare cu benzenul.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a procedeului conform invenției.

Exemplul 1. Alchilarea benzenu- lui cu propilena.

O autoclavă de 1 l, echipată cu agitator cu lame de teflon și teacă de termometru, acoperită cu teflon, se încarcă cu 78 g de benzen și complex de clorură de aluminiu. Cantitatea de clorură de aluminiu complex, încărcată a fost de 0,08 g claculate ca și clorură de aluminiu, care corespundea la un raport molar de complex de clorură de aluminiu față de propilenă de 1/1000. Autoclava a fost imersată în baie de ulei și interiorul autoclavei a fost menținut la temperatură de 100°C, cu agitare continuă.

În autoclavă se admit în increment 25,2 g de propilenă în stare gazoasă. Adică, propilena a fost alimentată pe o perioadă de aproximativ 90 min, în timp ce presiunea interioară a autoclavei a fost menținută la 3 kgf/cm². Reacția a fost determinată ca sfârșit al reacției la terminarea alimentării propilenei și amestecul a fost extras din autoclavă. Amestecul de reacție a fost analizat prin cromatografie în stare gazoasă, pentru a găsi un conținut de 25,1% în greutate de cumen, 13,3% în greutate de metadiizopropilbenzen, 7,4% greutate de para diizopropilbenzen și 7,9% în greutate de triizopropilbenzen. Randamentul total în cumen, diizopropilbenzeni și triizopropilbenzeni a fost de 99% față de greutatea propilenei alimentate.

Amestecul de reacție a fost separat prin distilare în benzen nereacționat, cumen, produse izopropilate superioare. Produsele superioare izopropilate au fost realimentate la etapa inițială de alchilare pentru transalchilare, pentru a converti aceste produse în cumen.

Oxidarea cumenului. O autoclavă de 500 ml, echipată cu tub pentru însuflarea aerului, dispozitiv de alimentare

cu alcali, duză de prelevare a probei, teacă de termometru, condensator de reflux și agitator cu putere de agitare, se încarcă cu 120 g de cumen, 30 g carbonat de sodiu, 5% soluție apoasă și 0,5 g de *alfa, alfa'*-axobisizobutironitril drept inițiator. Aerul de autoclavă a fost purtat cu azot și presiunea inițială a fost stabilită la 5 kgf/cm² cu azot înainte de începerea încălzirii cu agitare. Când temperatura interioară a atins temperatura de 110°C, aerul a fost introdus prin suflare.

În același timp cu începerea insuflării aerului, rotația agitatorului a fost mărită, pentru ca să asigure suficient contact gaz-lichid. Cumenul a fost oxidat prin suflare de aer la o doză de 30 l/h. În timp ce se continua reacția de oxidare, amestecul de reacție a fost supus prelevării de probe, la intervale stabilite, prin duză, pentru a analiza pH-ul amestecului de reacție.

Mici porțiuni de carbonat de sodiu apos 5% au fost pompate în reactor, prin porțiunea de alimentare cu alcali, astfel ca să se mențină amestecul de reacție la pH=9 la 10.

Reacția a fost terminată la trecerea a 10 h de la începerea suflării de aer. Amestecul de reacție a fost apoi prelevat din autoclavă și separat în fazele uleioasă și apoasă. Faza uleioasă a fost supusă cromatografierii lichide, pentru a determina conținutul de cumen hidroperoxid, găsind că faza uleioasă conține 26% greutate hidroperoxid de cumen.

Clivarea acidă a hidroperoxidului de cumen. Faza uleioasă rezultată de la oxidarea cumenului se concentrează la temperatura de 100°C și la vacuum de 160 mmHg, se distilează cumenul nereacționat. Operația de concentrare se oprește când faza uleioasă se concentrează de aproximativ 3 ori. Faza uleioasă conține aproximativ 78% greutate cumen hidroperoxid în urma acestei concentrări.

Un balon cu 4 găuri, echipat cu un agitator, pâlnie de picurare, teacă de termometru și condensator cu reflux se

încarcă cu 150 ml de acetonă și 2 g de acid sulfuri concentrat. Pâlnia de picurare se încarcă cu 100 g de hidroperoxid de cumen concentrat. Balonul se fixează pe o baie de apă la temperatura de aproximativ 80°C, pentru a produce refluxarea continuă a acetonei, cu agitare a conținutului balonului.

Sub reflux de acetonă, concentratul de hidroperoxid de cumen a fost adăugat în picături în balon din pâlnia de alimentare. Viteza de adăugare a concentratului a fost ajustată în timp ce se observa cantitatea de acetonă refluxată. După ce s-a adăugat întreaga cantitate de concentrat de hidroperoxid de cumen, reacția a fost continuată timp de încă 30 min. La sfârșitul reacției, amestecul de reacție a fost analizat prin cromatografiere în fază lichidă, găsindu-se puțin hidroperoxid de cumen rămas, adică, ceea ce înseamnă o conversie de aproape 100%. S-a găsit că fenolul a fost obținut în cantitate corespunzătoare la 95% față de hidroperoxidul de cumen transformat.

S-a adăugat pulbere de carbonat de sodiu la amestecul de reacție, pentru a neutraliza catalizatorul de acid sulfuric. Solidele au fost îndepărtate din amestecul de reacție neutralizat prin filtrare și filtratul a fost concentrat pentru a recupera acetona. Cantitatea de acetonă recuperată conține acetona încărcată plus 28,5 g de acetonă rezultată din clivarea acidă a hidropoxidului de cumen.

Hidrogenarea acetonei.

Un reactor tubular din oțel inoxidabil, având un diametru interior de 25,4 mm și o lungime de 500 mm, a fost încărcat intermediar cu 100 g (48 ml) de aliaj de nichel-Raney în bucăți mari (R-20L fabricat de Nikko Rika KK). Tubul de reacție a fost umplut cu apă și apoi s-au pompat încet soluție apoasă de 20% sodă caustică în tub, pentru a dezvolta catalizatorul de nichel-Raney. Temperatura interiorului reactorului a crescut datorită căldurii exotermice a preparării catalizatorului. Viteza de curgere a so-

luției de sodă a fost controlată astfel încât temperatura interiorului reactorului să nu depășească 60°C . După ce s-au pompat 0,5 l de sodă caustică, alimentarea a fost înlocuită cu apă, pentru a clăti umplutura reactorului. Clătirea a fost continuată până ce apa a deversat din reactor, devenind neutră. La sfârșitul clătirii, alimentarea pompei a fost înlocuită ca să se umple reactorul cu izopropanol. Încălzirea reactorului s-a început.

Când temperatura interiorului reactorului a atins 100°C , reacția a fost începută prin alimentarea acetonei și hidrogenului în reactor de la vârful lui la o viteză de 59,0 g/h și 40,2 l/h. Reactorul a fost menținut la presiunea de 20 kgf/cm².

Amestecul de reacție a fost menținut la presiunea amintită și apoi a fost evacuat din reactor pe la bază în lichidul de reacție și hidrogenul gazos a fost separat cu separatorul de gaz-lichid. Lichidul de reacție și hidrogenul gazos nu au fost descărcați la viteza de curgere de 60,0 g/h și 15,3 l/h.

Reacția a fost continuată timp de 9 h, în timp ce s-au alimentat continuu acetonă și hidrogen gazos. La acest punct, lichidul de reacție și hidrogenul gazos au fost analizați prin cromatografie în fază gazoasă. S-au găsit 0,2% greutate acetonă remanentă în lichidul de reacție și componentul remanent constă singur în izopropanol. Analiza gazului descărcat a arătat absența metanului, etanului și propanului. Eficacitatea reacției a fost calculată pe baza acestor rezultate analitice, găsindu-se că izopropanolul a fost obținut în randament de 99,8%.

Deshidratarea izopropanolului. Un reactor inox, având un diametru interior de 25,4 mm și o lungime de 500 mm, a fost încărcat la o înălțime intermediară de 20 ml de alumină comercială gamma, fin divizată. Aerul din reactor a fost purjat cu azot, reactorul a fost apoi încălzit, sub presiune de azot la 10 kgf/cm².

Când temperatura interiorului reactorului a atins 320°C , izopropanolul a fost alimentat în reactor la vârf, la un debit de 40 ml/h. Reacția a fost continuată timp de 8 h, în timp ce presiunea de reacție a fost menținută la 10 kgf/cm².

S-a obținut un produs lichid predominant, conținând apă și un produs gazos, predominând conținutul de propilenă, cu avansarea reacției în cantitate de 9,5 g/h și, respectiv, 12,2 l/h. Produsele lichide și gazoase au fost analizate prin cromatografie în fază gazoasă, găsind rezultatul reacției în aceea că conversia izopropanolului a fost de 99,6% și că randamentul propilenei a fost de 99,3%. Produsul gazos a conținut propilenă în puritate de 99,9%.

Produsul gazos rezultat, adică propilena, a fost gata de recirculare la etapa de alchilare a benzenului, fără alte purificări suplimentare.

Alchilarea utilizând produsul gazos de la deshidratarea izopropanolului.

O autoclavă de sticlă, echipată cu un agitator cu lamele căptușite cu teflon și cu o teacă de termometru, a fost încărcat cu 78 g de benzen și complex de clorură de aluminiu. Cantitatea de complex de clorură de aluminiu încărcată a fost de 0,08 g, claculată ca clorură de aluminiu, ceea ce corespunde la un raport molar de complex clorură de aluminiu față de propilenă de 1/1000. Autoclava a fost imersată în baie de ulei și interiorul autoclavei a fost menținut la o temperatură de 100°C cu agitare.

În autoclavă, produsul rezultat de la deshidratarea anterioară a izopropanolului (care a fost colectat prin lichefierea în trapă cu zăpadă carbonică) se admite în incremenți, în timp ce în interior presiunea autoclavei se menține la 3 kgf/cm². Produsul gazos se admite pe o perioadă de aproximativ 90 min, în cantitate corespunzătoare la 25,2 g de propilenă. Reacția este apoi terminată. Amestecul de reacție se scoate din autoclavă și se analizează prin cromatogra-

fie în fază gazoasă, găsindu-se că conține 25,1% în greutate de cumen. 13,3% greutate de *meta*-diizopropilbenzen, 7,4% triizopropilbenzen. Randamentul total în cumen, diizopropilbenzen și triizopropilbenzen a fost de 99% în greutate față de propilena alimentată.

Conform unui prim aspect al prezentei invenții, se asigură un procedeu pentru prepararea fenolului cuprinzând următoarele etape:

a) reacționarea benzenului cu propilena, pentru sintetizarea în hidroperoxid de cumen;

b) oxidarea cumenului din etapa (a) pentru convertirea lui în hidroxid de cumen;

c) clivarea acidă a hidroperoxidului de cumen în fenol și acetonă;

d) hidrogenarea acetonei din etapa (c) pentru convertirea sa în izopropanol;

e) deshidratarea izopropanolului din etapa (d) în propilenă, și

f) recircularea propilenei din etapa (e) la etapa (a).

Conform unui al doilea aspect al prezentei invenții, se asigură un procedeu de recuperare a propilenei din acetona-produs secundar după prepararea fenolului, cuprinzând etapele:

a) reacționarea benzenului cu propilena pentru sintetizarea cumenului;

b) oxidarea cumenului din etapa (a) pentru convertirea sa în hidroperoxid de cumen;

c) clivarea acidă a cumenului hidroperoxid în fenol și acetonă;

d) hidrogenarea acetonei din etapa (c) pentru convertirea sa în izopropanol și

e) deshidratarea izopropanolului din etapa (d) în propilenă produs din benzen, oxigen și hidrogen, utilizând o hidrocarbură având 3 atomi de carbon ca element de legătură.

În practicarea invenției, etapele (a), (b) și (c) pot fi în acord cu convenționalele metode bine cunoscute din procedeu cumen.

Se va descrie un procedeu tipic de

procedeu cumen:

a) *Etapă de reacționare a benzenului cu propilena pentru sinteza cumenului.*

Benzenul este reacționat cu propilena în prezența unui catalizator, cum ar fi, complexul de clorură de aluminiu. Complexul de clorură de aluminiu se prepară prin producerea absorbției de acid clorhidric gazos de către clorura de aluminiu într-un solvent, cum ar fi, cumenul.

Raportul molar de benzen față de propilenă este preferabil în domeniul de la 1/1 la 10/1, mai preferabil de la 1,2/1 la 6/1. Catalizatorul sau complexul de clorură de aluminiu este preferabil prezent în cantitate de aproximativ 0,01 la 5% greutate, mai preferabil de la aproximativ 0,1 la 1% greutate clorură de aluminiu față de reactanți. Pentru această reacție, acidul clorhidric gazos poate fi coprezent în sistemul de reacție, în scopul stabilizării complexului de catalizator.

Alchilarea pentru obținerea cumenului, preferabil are loc la o temperatură de la 30 la 200°C, mai preferabil are loc de la 60 la 160°C, o presiune de la presiunea atmosferică la presiunea de 15 kgf/cm². Reacția poate fi efectuată în manieră discontinuă, continuă sau semi-continuă.

Alchilarea parțial duce la produse secundare superioare alchilați suplimentar față de produsul final dorit cumenul. Amestecul de reacție rezultând de la alchilare este astfel supus distilării pentru a separa amestecul în benzen nereacționat, cumen, produse de alchilare superioare. Benzenul nereacționat și produsele de alchilare superioare sunt recirculate la etapa de alchilare și sunt supuse din nou alchilării.

b) *Etapă de oxidare a cumenului din etapa (a) în hidroxid de cumen.*

Oxidarea cumenului este efectuată la o temperatură de la aproximativ 60 la 150°C, preferabil de la aproximativ 90 la 130°C la o presiune de aproximativ 1 la 10 kgf/cm², utilizând oxigen molecu-

lar. Oxigenul molecular utilizat aici poate fi oxigen, aer, sau amestec de oxigen diluat cu gaz inert.

În scopul ca oxidarea să aibă loc lin, un compus alchilat este preferabil să fie coprezent în sistemul de reacție, pentru a ajusta pH-ul sistemului la reacție este ajustat printr-un proces de oxidare, prin adăugarea compusului alcalin în incrementări mici la sistem.

Timpul de reacție pentru oxidare nu este limitat în mod particular și poate fi selecționat, astfel încât să se atingă o selectivitate maximă față de produsul final sau față de hidroperoxidul de cumen.

Un inițiator este adăugat preferabil la sistemul de reacție, pentru a îndulci pornirea oxidării. Exemple de inițiatori includ compușii azo, cum ar fi, *alfa, alfa'*-azobisisobutironitrilul și *alfa, alfa'*-azobisciclohexilnitrilul. Hidroperoxidul de cumen rezultat din oxidarea cumenului este, de asemenea, un inițiator preferat. Inițiatorul este preferabil adăugat la sistem în cantități de la aproximativ 0,1 la 5% greutate, mai preferabil de la aproximativ 0,5 la 2% greutate față de reactanți.

Oxidarea poate avea loc în manieră continuă, semicontinuă sau continuă.

c) Etapa clivării acide a hidroperoxidului de cumen în fenol și acetona

Hidroxidul de cumen este adesea prezentat în concentrații de la aproximativ 20 la 30% greutate în faza uleioasă a amestecului de reacție rezultat din etapa (b). Amestecul de reacție trebuie preferabil concentrat, prin distilare, de exemplu, astfel încât să se mărească conținutul de hidroperoxid de cumen la 60 la 85% greutate, înainte ca amestecul să expună clivării acide. O asemenea concentrare poate avea loc la temperatură de până la 150°C, preferabil până la 120°C și mai preferabil până la 100°C. Concentrarea la temperaturi prea ridicate va produce clivarea nedorită termic a hidroperoxidului de cumen, rezultând randament mic de pro-

duct final - fenol. Atât timp cât concentrarea efectivă este atinsă, temperatura este preferabil cât mai jos posibil pentru manevrarea sigură a peroxidului.

Un compus acid este utilizat drept catalizator în etapa de clivare (c). Catalizatorii utilizați aici includ acizii tari, cum ar fi, acidul sulfuric, acidul percloric, acidul fluorhidric. De asemenea, incluși sînt heteropoliacizii, cum ar fi, acidul fosfotungstic și fosfomolibdenic. Acizii solizi, cum ar fi, rășinile schimbătoare de ioni și silica-aluminiu pot fi, de asemenea, utilizați. Catalizatorul este preferabil adăugat în cantitate de la aproximativ 0,01 la 5% greutate, mai preferabil 0,1 la 2% greutate față de amestecul de reacție concentrat.

De asemenea, etapa (c) utilizează un solvent cu amestec de reacție. Exemplele de astfel de solvent includ și hidrocarburile aromatice, cum ar fi, benzenul, toluenul, xilenul și cumenul; hidrocarburile alifactice, cum ar fi, hexanul, heptanul, ciclohexanul, metilciclohexanul; alcoolii, cum ar fi, metanolul, etanolul, propanolul și butanolul; cetonele, cum ar fi, acetona, metiletiletetona și metilizobutiletetona și esterii, cum ar fi, diizopropil-eterul și dibutil-eterul. Acetona este mediul de reacție cel mai preferat, deoarece ea este produsă în descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen. Cantitatea de solvent utilizată este preferabil de la 1 la 20 ori, mai preferabil de la 2 la 10 ori greutate amestecului de reacție concentrat supus clivării acide.

Clivarea acidă poate fi efectuată fie în manieră discontinuă, fie în cea semicontinuă. Operarea discontinuă este mai puțin de dorit, deoarece o mare concentrație de hidroperoxid de cumen din soluție poate veni în contact cu catalizatorul acid, dând loc la o clivare rapidă.

La sfârșitul clivării acide, amestecul de reacție este supus concentrării, pentru a recupera acetona. Parte din acetona recuperată este utilizată în mediul de reacție pentru clivarea solidă nouă,

în timp ce acetona rămasă corespunzătoare cantității produse prin clivarea acidă a hidropoxidului de cumen este livrată la etapa (d), pentru hidrogenarea acetonei la izopropanol. Concentratul din care s-a stripat acetona este supus distilării precise pentru recuperarea produsului final sau fenolului.

d) *Etapa de hidrogenare a acetonei din etapa (c) în izopropanol*

Catalizatorii, adesea Nichel-Raney sunt utilizați în etapa de hidrogenare a acetonei la izopropanol. De asemenea, utilizând sunt nichelul, cupru-crom, Raney cupru-crom, cupru-zind și catalizatorii din grupa platinei cunoscuți sub denumirea de catalizatori de hidrogenare, de exemplu, platină, paladiu, ruteniu, rodiu și metale similare pe cărbune activ, aluminiu și alte suporturi. Catalizatorul preferat este nichelul-Raney. Temperatura de reacție poate fi între temperatura camerei până la 200°C. Pentru o viteză acceptabilă din punctul de vedere industrial se poate merge de la o temperatură de 60 la 150°C, mai preferabil de la 60 la 140°C.

Hidrogenarea poate fi efectuată fie în reacție în fază lichidă, fie în reacție în fază gazoasă. Astfel, presiunea poate varia de la presiunea atmosferică la 80 kgf/cm², mai preferabil de la 5 la 50 kgf/cm². Hidrogenul gazos este utilizat față de acetona în raport molar de la 1/2 la 10/1, preferabil de la 1/1 la 5/1.

Hidrogenarea poate fi efectuată în prezența sau în absența mediului de reacție. Exemple de solvent utilizat aici includ alcoolii, cum ar fi, metanolul, etanolul, propanolul și butanolul. De asemenea, util este izopropanolul, care este produsul de hidrogenare a acetonei.

Utili sînt, de asemenea, glicolii, cum ar fi, etilenglicolul, propilenglicolul, dietilenglicolul și trietilenglicolul și eterii, cum ar fi, diizopropileterul, dibutileterul, etilenglicoldimetileterul, diglim (dietilenglicol-dimetileterul) și triglim. Solvenții polari aprotici pot fi utilizați, de asemenea, de exemplu, dimetilpropilamida, dimetilacetamida, ace-

tonitrilul și dimetrilsulfoxidul. De asemenea, utile sunt și hidrocarburi saturate, cum ar fi, hexanul, heptanul, ciclopentanul și diclohexanul. În practica hidrogenării de asemenea, preferată este și apa.

Etapa de hidrogenare poate fi discontinuă sau continuă. Depinzând de forma catalizatorilor utilizați, de catalizatorii particulari utilizați, reacția poate avea loc în pat fluidizat, utilizând catalizatori pulberi sau în pat fix, utilizând catalizator granular. Reacția în pat fix este preferată din punctul de vedere al separării mai ușoare a catalizatorului din amestecul de reacție și al simplității sistemului de reacție.

Cînd este efectuată hidrogenarea acetonei în pat fix, hidrogenul gazos poate fi contactat cu amestecul de reacție, fie în contracurgere gaz-lichid, fie în curgere paralelă gaz-lichid. Curgere lichid și gazoase pot fi utilizate fie în curgere lichid în jos și gaz în sus, fie lichid în sus și gaz în sus, fie lichid în jos și gaz în jos. Pentru a mări viteza de reacție, modul de curgere lichid-gaz în jos cunoscut ca curgere prin prelingere este preferat.

e) *Etapa de deshidratare a izopropanolului din etapa (d) la propilenă*

Dehidrogenarea izopropanolului din etapa (d) la propilenă utilizează un catalizator pentru producerea produsului acid. Exemple de catalizatori ce pot fi utilizați includ compuși cunoscuți ca materiale acide, de exemplu, acizii minerali, cum ar fi, acidul sulfuric, acidul fosforic, acidul clorhidric și acidul nitrit, haloperoxizii, cum ar fi, acidul percloric, acidul perbromic și acidul periodic, heteropoliacizii, cum ar fi, acidul fosfomolibdenic, acidul silicomolibdenic, acidul fosfotungstic și acidul silicotungstic. Alți catalizatori utili sunt materialele acide minerale, cum ar fi, de exemplu, acizii solizi obișnuiți, ca, silica, silico-alumina, alumina și gama-alumină și oxizii metalici, cum ar fi, trioxidul de titaniu, oxidul de zinc și oxidul de zirconiu. Diferiții zeoliți care

atrag atenția în prezent drept catalizatori selectivi cu formă și zeoliți modificați cu ioni de metal pot fi utilizați, de asemenea, drept catalizatori. Printre acești catalizatori, cel mai preferat este *gamma*-alumina și oxidul de titaniu.

Deshidratarea izopropanolului poate fi efectuată în fază gazoasă sau în fază lichidă. Temperatura de reacție preferabilă merge de la aproximativ 100 la 450°C, mai preferabil de la aproximativ 200 la 350°C și mai preferabil de la 260 la 350°C. Presiunea de reacție poate fi redusă, atmosferică sau presiune mărită. În cazul reacției în fază lichidă, sistemul de reacție trebuie presurizat pentru a menține sistemul în fază lichidă.

Deshidratarea este preferabil să fie efectuată în condiții de presiune crescută, în special în domeniul de la care propilena ca produs de reacție este obținută în formă lichidă. De exemplu, propilena lichidă poate fi recuperată prin efectuarea reacției de deshidratare la presiunea de 18 kgf/cm² și răcirea amestecului de reacție la 40°C sau mai puțin. Deoarece recuperarea propilenei lichide face posibilă recircularea propilenei recuperate ca material de pornire din etapa (a), prin uscarea directă a propilenei lichide și recircularea propilenei uscate la etapa (a) până la etapa (f). Aceste amenajări pentru proces pot fi simplificate prin eliminarea pompei booster, care este esențială pentru lichefierea propilenei gazoase în cazul reacției în fază gazoasă.

Suplimentar, distilarea și purificarea propilenei lichide poate fi efectuată esențial ușor la ocaziile cerute.

În practicarea prezentei invenții, deshidratarea izopropanolului poate fi efectuată fie discontinuu, fie continuu. Când se utilizează un catalizator solid, reacția poate fi adoptată în pat fluidizat, utilizând catalizator pulbere sau în pat fix, utilizând catalizator granular, depinzând de forma particulară a catalizatorului utilizat. Reacția în pat fix este preferată datorită ușurinței de separare

a catalizatorului din amestecul de reacție și al simplității sistemului de reacție.

În acest mod, propilena poate fi recuperată din acetona secundară produsă la prepararea fenolului. Propilena astfel recuperată are puritatea de cel puțin 99,5% și este gata de utilizare cu reactant în etapa (a) și, de asemenea, reactant util pentru sinteza polipropilenei, acrilonitrilului, propilen-oxidului, cauciucului etilen-propilenic și altor scopuri.

f) *Etapa de recirculare a propilenei de la etapa (e) la etapa (a)*

Într-o formă preferată, gazul conținând propilena, descărcat din reactor în etapa (e), este răcit într-un gazo-metru și apoi presurizat, având un conținut de propilenă de 80 la 99,9%, mai preferabil 99,9% și o presiune de 10 la 20 kgf/cm² înainte de a fi recirculat la etapa (a), adică, etapa de alchilare. Într-o formă alternativă, produsul gazos conținând propilenă este trecut direct peste o trapă cu gheață, pentru a colecta produsul lichefiat, care este transferat la vasul de presiune, care este transferat în scopul creșterii temperaturii, pentru re-transformarea produsului din stare lichidă în stare gazoasă, pentru recircularea în etapa de alchilare.

Astfel, este demonstrat că fenolul poate fi produs din benzen, ca reactant primar, și oxigen și hidrogen ca reactanți secundari, fără producerea de acetona ca produs secundar, combinând o serie de etape de mai jos:

a) reacționarea benzenului cu propilena, pentru sinteza cumenului;

b) oxidarea cumenului din etapa (a) în hidroxid de cumen;

c) clivarea acidă a hidroxidului de cumen în fenol și acetona;

d) dehidrogenarea acetonei din etapa (c) la izopropanol;

e) deshidratarea izopropanolului din etapa (d) la propilenă;

f) recircularea propilenei la etapa (e) la etapa (a).

Conform prezentei invenții, feno-

lul poate fi efectiv produs din benzen, via o hidrocarbură având 3 atomi de carbon ca un intermediar, prin combinarea etapelor mai sus definite (a) la (f), eliminând necesitatea de a atrage atenția către cererea industrială de acetonă, care este, de altfel, produsă ca produs secundar în procedeul cumen amintit.

Propilena poate fi produsă din acetonă-produs secundar de la prepararea fenolului, prin combinarea etapelor (a) la (e). Propilena astfel preparată este utilă ea însăși și pentru alte scopuri.

Invenția prezintă ca avantaje realizarea unui procedeu de prepararea a fenolului, fără producerea acetonei cu produs secundar și recuperarea propilenei de puritate suficient de ridicată, pentru a fi utilizată cu materie primă brută pentru sinteza cumenului.

Revendicare

Procedeu pentru prepararea fenolului, prin reacționarea benzenului cu propilena, obținându-se cumen, care se oxidează la hidroperoxid de cumen și se clivează în fenol și acetonă, caracteri-

5 zat prin aceea că, în scopul preparării fenolului, fără produse secundare, acestora se hidrogenează în prezența unui catalizator, ales dintre Ni-Raney, Ni, Cu-Cr, Cu-Cr Raney, Cu-Zn, Pt, Rd, Ru, Rh, pe cărbune activ, aluminiu, de preferință Ni-Raney, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și 200°C, eventual într-un solvent, ales
10 dintre alcanoli inferiori, izopropanol, glicoli și eteri inferiori alchilici, diglim, triglim, dimetil-propilamidă, dimetilacetamidă, acetonitril, dimetilsulfoxid, hexan, heptan, ciclopentan, ciclohexal, apă, obținându-se izopropanol, care se
15 deshidratează la propilenă, în prezența unui compus acid ales dintre acid sulfuric, acid clorhidric, acid azotic, acid percloric, acid perbromic, acid periodic, acid fosfotungstic, acid silicomolibdenic, acid silicotungstic sau silice, silico-
20 alumină, alumină, trioxid de titan, oxid de zinc, oxid de zirconiu, zeoliți, la o temperatură cuprinsă între 100 și 450°C, după care propilena se presurizează, în vederea recirculării la etapa de
25 reacționare cu benzenul.

Președintele comisiei de invenții: biolog Nicola Nicolin
Examinator: ing. Marin Elena