



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 857

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	149 857	(45)	05.08.81	Int. Cl. ³	3(51) C 07 C 37/08
					C 07 C 39/04
					C 07 C 49/08
(21)	WP C 07 C / 205 598	(22)	26.05.78		

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
- (72) Haase, Bernd, Dr. Dipl.-Ing.; Hofmann, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Willibald; Naumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Raue, Bernd, Dipl.-Chem.; Wagner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Phenol- und Aceton aus Cumolhydroperoxid

(57) Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch einstufige Zerlegung von Cumolhydroperoxid in Gegenwart von Schwefelsäure. Das Verfahren soll wirtschaftlicher gestaltet und Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zurückgedrängt werden. Das wird erreicht, indem man bei wirksamen Schwefelsäurekonzentrationen von 0,005 bis 0,015 Ma.-% und Temperaturen von 303 bis 333 K spaltet, die Spaltprodukte abzieht und das verbleibende Reaktionsgemisch aufarbeitet.

205598 -1-

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 10. Mai 1978
DC Hi/An

LP 7830

Titel der Erfindung:

"Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton aus
Cumolhydroperoxid"

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch Zerlegung von Cumolhydroperoxid mittels Schwefelsäure. Phenol und Aceton werden aus Cumolhydroperoxid erzeugt, das durch Oxydation in flüssiger Phase mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen gewonnen wird. Das entstandene Reaktionsgemisch enthält nicht umgesetztes Cumol, das gewünschte Cumolhydroperoxid sowie Acetophenon und Dimethylphenylcarbinol. Der größte Anteil des Cumols wird aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt und es erfolgt durch Zusatz von Schwefelsäure die Spaltung des Cumolhydroperoxides in Phenol und Aceton. Mit dieser Reaktion verlaufen weitere Parallel- und-Folgereaktionen, so die teilweise Dehydratisierung des Dimethylphenylcarbinols zu alpha-Methylstyrol, die Bildung von dimerem alpha-Methylstyrol, Cumylphenol, Mesityloxid, aber auch höhersiedenden harzartigen Produkten, die zu einer Verminderung der Ausbeute an den gewünschten Produkten Phenol und Aceton führen. An die Ausbeute und eine geringe Bildung unerwünschter Produkte werden hohe Anforderungen gestellt. So ist

eine Vielzahl von Verfahren bekannt, die auf eine Steigerung der Phenol- und Acetonausbeute bei der Zerlegung des Cumolhydroperoxides hinauslaufen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

So ist bekannt, die Zerlegung des Cumolhydroperoxides kontinuierlich mit Schwefelsäure durchzuführen, wobei das Reaktionsgemisch durch Wärmeaustauscher im Kreislauf geführt wird. Dabei erfolgt die Zerlegung des Cumolhydroperoxides bei Schwefelsäurekonzentrationen von 2000 ppm und Temperaturen von 343 K, wobei das gebildete Aceton fast vollständig aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird (DE-AS 1443329). Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Zerlegung des Cumolhydroperoxides sowohl bei relativ hohen Schwefelsäurekonzentrationen wie auch Temperaturen erfolgt, wobei die Bildung nicht verwertbarer Produkte ansteigt.

Weiterhin ist es bekannt, die Zerlegung des Cumolhydroperoxides in mehreren Stufen in inhomogener Reaktionsmischung, mit einer Vorspaltung und einer Nachspaltung bei Temperaturen von 283 bis 353 K, vorzugsweise bei 313 bis 323 K, mit 30 bis 60%iger Schwefelsäure bei Schwefelsäurekonzentrationen, die im Verhältnis zu dem Anteil von Cumolhydroperoxid und Cumol von 1:1 bis 1:10, zweckmäßigerweise 1:2 bis 1:4 stehen (DE-AS 1112527), durchzuführen. Die hierbei angewandten relativ sehr hohen Schwefelsäurekonzentrationen führen gleichfalls zu einer beträchtlichen Bildung unerwünschter Produkte.

Es ist auch bekannt geworden, den Prozeß in zwei Zerlegern durchzuführen, wobei der erste Zerleger mit einem Rührer ausgerüstet ist, und der zweite Zerleger ein Röhrenzerleger ist, die Temperaturen in den Zerlegern 348 bis 368 K und die Konzentration der im ersten Zerleger zugesetzten Schwefelsäure 0,002 bis 0,02 Prozent, bezogen auf das zugeführte Cumolhydroperoxid, betragen (US-PS 4016213). Auch bei diesem Verfahren beeinträchtigen die relativ hohen Temperaturen die

Ausbeute an Phenol und Aceton.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Zerlegung des Cumolhydroperoxides bei Schwefelsäurekonzentrationen unter 0,05 %, vorzugsweise von 0,02 bis 0,05 % in einem Rührkessel bei Verweilzeiten von 40 Minuten, bei Temperaturen von 323 bis 363 K und der Wärmeabführung durch siedendes Aceton erfolgt (GB-PS 748287). Sowohl die relativ hohen Temperaturen, wie auch die Verweilzeiten fördern die Bildung unerwünschter Produkte. Ein weiteres zweistufiges Verfahren führt den größten Teil der Spaltung in der ersten Stufe unter Acetonzusatz durch bei einem Verhältnis Schwefelsäure zu Wasser von 0,12 bis 0,14:1 (DE-AS 1150091). Auch hier sind die Schwefelsäurekonzentrationen hoch, was zu den bereits geschilderten Nachteilen führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch saure Zerlegung durch hohe Ausbeuten an Phenol und Aceton wirtschaftlicher zu gestalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die saure Zerlegung von Cumolhydroperoxid so durchzuführen, daß die Bildung von unerwünschten Produkten, wie Mesityloxid, dimeren alpha-Methylstyrolen, Cumylphenol, vor allem aber nicht rückspaltbaren höhersiedenden harzartigen Produkten zurückgedrängt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Zerlegung des Cumolhydroperoxides bei einer wirksamen Schwefelsäurekonzentration von 0,005 bis 0,015 Masse-Prozent, vorzugsweise 0,008 bis 0,011 Masse-Prozent und Temperaturen von 303 bis 333 K, vorzugsweise 308 bis 328 K durchführt, wobei man innerhalb eines Zeitraumes von weniger als einer Minute

10 bis 50 Prozent des Cumolhydroperoxides unter adiabaten Bedingungen bei 303 bis 328 K, vorzugsweise bei 308 bis 323 K, und das restliche Cumolhydroperoxid bei Temperaturen von 313 bis 333 K, vorzugsweise bei 323 bis 328 K, innerhalb eines Zeitraumes von weniger als 2 Minuten umsetzt, die Spaltprodukte aus dem Prozeß abzieht und das erhaltene Reaktionsgemisch der Cumolhydroperoxidzerlegung in bekannter Weise durch Neutralisation, Rückgewinnung verwertbarer Nebenprodukte und Destillation zu Phenol und Aceton aufarbeitet.

Das angewendete Verfahren verringert bei einfacher technologischer Prozeßführung die im Stand der Technik geschilderten Nachteile beträchtlich, da bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Maßnahmen überraschenderweise eine weitestgehende vollkommene Zerlegung des Cumolhydroperoxides erfolgt und dabei die Bildung unerwünschter Produkte, vor allem der nicht mehr zur Phenolerzeugung verwertbaren harzartigen Produkte, zurückgedrängt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren senkt weiterhin in beträchtlichem Maße die Bildung des für die Weiterverarbeitung des Phenols auf hochwertige Nachfolgeprodukte sehr störenden Mesityloxides, sodaß spezielle und aufwendige Raffinationsverfahren zur Erzeugung eines Phenols mit der erforderlichen hohen Reinheit vereinfacht werden können oder entfallen.

Durch das neue Verfahren wird weiterhin der Anfall aufzuarbeitender Nebenprodukte vermindert und die die Betriebszeiten vermindernde Versalzung nachfolgender Aufarbeitungsstufen herabgesetzt, was zu einer weiteren Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Phenol und Aceton führt.

Die Ausbeute an den gewünschten Produkten Phenol und Aceton wird, wie die Beispiele zeigen, beträchtlich gesteigert. Die Ausbeute bei Phenol beträgt 98,7 %, während die Ausbeute bei Aceton auf 99,1 % ansteigt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

94 Teile eines technischen Cumolhydroperoxides, das durch Luftoxydation von Cumol und anschließende destillative Anreicherung des Oxydationsproduktes hergestellt wurde, und das 87,1 Masse-Prozent Cumolhydroperoxid, 5,9 Masse-Prozent Dimethylphenylcarbinol, 0,9 Masse-Prozent Acetophenon sowie 6,1 Masse-Prozent Cumol enthält, wird in einem Strömungsröhr mit 2 200 Teilen eines umlaufenden Zerlegungsproduktes mit 0,012 Masse-Prozent freier Schwefelsäure gemischt. Durch die einsetzende Zerlegung des Cumolhydroperoxides erhöht sich die Temperatur des strömenden Produktes von 312 auf 320 K. Nach 4 sec. Verweilzeit sind $\frac{1}{3}$ des zugeetzten technischen Cumolhydroperoxides umgesetzt. Das strömende Produkt wird anschließend durch indirekte Kühlung mit Wasser bei einer Temperatur von 327 K gehalten, wobei die Umsetzung des restlichen Cumolhydroperoxides bis zu einem Gehalt von 0,03 Masse-Prozent Cumolhydroperoxid im strömenden Produkt abläuft. Die Gesamtverweilzeit des strömenden Gemisches im Zerlegungsreaktor beträgt dabei 95 Sekunden. Das Reaktionsprodukt wird zur weiteren Abkühlung durch einen Wärmetauscher geführt und auf 312 K abgekühlt. Es enthält 53,2 Masse-Prozent Phenol, 32,9 Masse-Prozent Aceton, 2,8 Masse-Prozent alpha-Methylstyrol, 1,1 Masse-Prozent Dimethylphenylcarbinol, 0,9 Masse-Prozent Acetophenon, 6,1 Masse-Prozent Cumol, 0,6 Masse-Prozent Wasser, 1,8 Masse-Prozent rückspaltbare höhersiedende Verbindungen, 0,6 Masse-Prozent nicht rückspaltbare Teerbestandteile und 40 ppm Mesityloxid. 94 Teile des Zerlegungsproduktes werden zur sofortigen Neutralisation und anschließenden destillativen Aufarbeitung zu Phenol und Aceton aus dem Kreislauf ausgetragen, 2 200 Teile werden nach Zugabe von Schwefelsäure zur Aufrechterhaltung der oben genannten Säurekonzentration in den Zerlegungsreaktor zurückgeführt. Die Ausbeute an Phenol beträgt 98,7 %, an Aceton 99,1 % der Theorie.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel entsprechend dem Stand der Technik)

95 Teile des gleichen technischen Cumolhydroperoxides werden in einem Zerlegungsreaktor, der mit Wärmeabführungseinrichtung versehen ist, mit 2 200 Teilen umlaufenden Zerlegungsproduktes, das 0,06 % Schwefelsäure enthält, gemischt. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung mit Wasser auf 338 K gehalten. Nach Durchlauf des Zerlegungsapparates mit einer Gesamtverweilzeit von 5 Minuten beträgt der Restgehalt an Cumolhydroperoxid im Zerlegungsprodukt 0,02 Masse-Prozent. Das Zerlegungsprodukt wird anschließend auf 313 K gekühlt, es enthält 51,5 Masse-Prozent Phenol, 31,9 Masse-Prozent Aceton, 2,2 Masse-Prozent alpha-Methylstyrol, 6,1 Masse-Prozent Cumol, 0,2 Masse-Prozent Dimethylphenylcarbinol, 1,0 Masse-Prozent Acetophenon, 0,8 Masse-Prozent Wasser, 4,6 Masse-Prozent rückspaltbare höhersiedende Verbindungen, 1,7 Masse-Prozent unverwertbare Teerbestandteile und 250 ppm Mesityloxid.

95 Teile dieses Produktes werden zur Neutralisation und anschließenden destillativen Aufarbeitung zu Phenol und Aceton aus dem Kreislauf entnommen; die verbleibenden 2 200 Teile werden nach Zugabe der zur Aufrechterhaltung der Säurekonzentration erforderlichen Schwefelsäure in die Zerlegungsapparatur zurückgeführt. Die Ausbeute an Phenol beträgt 95,6 %, an Aceton 96,2 % der Theorie.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton durch einstufige Zerlegung von Cumolhydroperoxid in einem Strömungsreaktor in Gegenwart von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,005 bis 0,015 Masse-% ohne Zugabe von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zerlegung des Cumolhydroperoxides bei Temperaturen von 303 bis 333 K, vorzugsweise 308 bis 328 K durchführt, wobei man innerhalb eines Zeitraumes von weniger als einer Minute 10 bis 50 Prozent des Cumolhydroperoxides unter adiabaten Bedingungen bei 303 bis 328 K, vorzugsweise 308 bis 323 K, und das restliche Cumolhydroperoxid bei Temperaturen von 313 bis 333 K, vorzugsweise 323 bis 328 K, innerhalb eines Zeitraumes von weniger als zwei Minuten umsetzt, die Spaltprodukte aus dem Prozeß abzieht und das erhaltene Reaktionsgemisch der Cumolhydroperoxidzerlegung in bekannter Weise durch Neutralisation, Rückgewinnung verwertbarer Nebenprodukte und Destillation zu Phenol und Aceton aufarbeitet.