(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 693 33 863 T2** 2006.06.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 142 855 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 33 863.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 112 781.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.09.1993**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.08.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 1/20*** (2006.01)
***C07C 15/44*** (2006.01)
***C07C 37/08*** (2006.01)
***C07C 39/04*** (2006.01)
***C07C 45/53*** (2006.01)
***C07C 49/08*** (2006.01)
***C07C 45/51*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
**944688** **14.09.1992** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:
**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US; Illa International Ltd., St. Petersburg, RU**

(72) Erfinder:
**Zakoshansky, Vladimir Michailo, St. Petersburg 194356, RU**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden**

(54) Bezeichnung: **Die Spaltung von Cumolhydroperoxid**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0001]** Phenol wird kommerziell nach verschiedenen Verfahren hergestellt. Eines der wichtigsten Herstellungsverfahren ist jedoch die Luftoxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid (CHP), gefolgt von einer säurekatalysierten Spaltung dieses CHPs zu Phenol und Aceton. Die Zersetzung von CHP ist eine sehr exotherme Reaktion, die normalerweise in kommerziellem Rahmen in ständig gerührten oder rückgemischten Reaktoren erfolgt. Normalerweise hat in solchen Reaktoren zu jedem gegebenen Zeitpunkt eine kleine Fraktion von CHP nicht reagiert und das Reaktionsmedium besteht im Wesentlichen aus den Zersetzungsprodukten des CHP, d.h. Phenol und Aceton plus jedem Lösungsmittel, wie z.B. Cumol, das mit dem Beschickungsstrom transportiert wird sowie anderen mit CHP dem Reaktor zugeführten Stoffen. Im Beschickungsstrom zum Reaktor befinden sich zusammen mit nicht reagiertem Cumol und CHP im Allgemeinen auch geringe Mengen an Dimethylbenzylakohol (DMBA). Zusätzlich lassen sich auch geringe Mengen an Acetophenon auffinden. Während das CHP in Phenol und Aceton gespalten wird, unterliegt der DMBA auch einer Reaktion zu Alphamethylstyrol (AMS), einem nützlichen Produkt, weil es sich leicht zu Cumol zurück hydrieren lässt. Wenn er selbst unter geeigneten Bedingungen reagieren gelassen wird, kann DMBA hohe Ausbeuten an AMS liefern. Jedoch in Gegenwart von Phenol und präziser in Gegenwart der Mischung im Spaltungsreaktor, d.h. an erster Stelle Phenol, Aceton und Cumol, liegt die gewöhnliche Ausbeute an AMS normalerweise bei etwa 50 bis 60 Mol-% DMBA. Die hauptsächlichen Nebenprodukte sind AMS-Dimere und verschiedene Cumylphenole, welche in dem relativ unreinen Zustand, in dem sie im Reaktor vorliegen, im Allgemeinen keinen oder nur einen sehr geringen kommerziellen Wert haben.

**[0002]** Im Allgemeinen war in der Vergangenheit die Spaltungsreaktion sehr wenig untersucht worden. Im US-Patent 4,358,618 von Allied wurde die Spaltungsreaktion bis zu einem gewissen Umfang beschrieben. Es wird auch angeführt, dass der DMBA in dem Spaltungsgefäß zugeführten Oxidationsprodukt des Cumols in AMS und andere Stoffe überführt wird. Es wurde jedoch herausgefunden, dass der in dem Spaltungsreaktor vorkommende DMBA unter Bildung von Dicumolperoxid (DCP) reagiert und dass eine solche Spaltungsreaktion bei einer Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 90°C durchgeführt werden sollte, wobei die Konzentration von CHP in den Bereich zwischen etwa 0,5 Gew.-% und etwa 5,0 Gew.-% der Zusammensetzung gesenkt wird. Dieses Reaktionsprodukt wird sodann in einem Abzug über eine ausreichende Zeit bei dieser Temperatur gehalten, um eine zweite Mischung herzustellen, in welcher die Konzentration des CHP nicht größer als etwa 0,4% ist. Diese neue Reaktionsmischung wird sodann bei einer sehr hohen Temperatur, im Allgemeinen zwischen ca. 120°C und ca. 150°C unter den Reaktionsbedingungen einer idealen Strömung umgesetzt, um mindestens 90% des DCP in AMS, Phenol und Aceton zu überführen.

**[0003]** In dieser besonderen Schrift wird angemerkt, dass das gemeinsame Oxidationsprodukt des Cumols dem Reaktor zugeführt wird. Es gibt keinerlei Hinweis darauf, dass es im Reaktor irgendwelche umgewälzten Stoffe gibt oder irgendeinen anderen Zuwachs von speziellen Konzentrationen von Stoffen, die normalerweise im Beschickungsstrom des CHP vorkommen. Darüber hinaus gibt es keine besondere Kontrolle der Reaktionstemperaturen noch irgend einen Versuch, die Konzentration des Säurekatalysators im zweiten und dritten Schritt zu verändern, insbesondere im dritten Schritt, wo DCP bei hoher Temperatur zu AMS, Phenol und Aceton umgewandelt wird.

**[0004]** Es ist bekannt, dass diese besondere Kombination von Reaktionen kinetisch schnell vonstatten geht und im Allgemeinen bei einer ausreichend hohen Temperatur durchgeführt wird, damit die schnellste Reaktion mit der besonders hohen Temperatur bei der Überführung des DCP zu AMS, Phenol und Aceton erhalten wird.

**[0005]** Die Spaltungsreaktion ist einer genauen Untersuchung unterzogen worden. Es wurde gefunden, dass es besser ist, Die Zersetzungsreaktion von CHP und die Zersetzungsreaktion von DCP zu verlangsamen, um am Ende höhere Ausbeuten von Phenol und Aceton zu erzielen, in erster Linie wegen der größeren Selektivität zu AMS aus der Zersetzung des DCP. Wie vorher angegeben wird AMS sodann zu Cumol hydriert. Ist die Selektivität zu AMS niedrig, bilden sich in viel größerem Ausmaß Dimere des AMS und das, was allgemein als Teer bekannt ist, wodurch die Menge an brauchbarem AMS vermindert wird. Insbesondere wurde gefunden, dass in der Anfangsreaktion, in welcher CHP zu Phenol und Aceton zersetzt wird und DCP aus der Reaktion von CHP und DMBA entsteht, der Zusatz von umgewälztem Aceton und Cumol eine besonders günstige Wirkung ausübt. Es ist bevorzugt, das Vermischen des umgewälzten Stroms vor dem Eintritt in den Spaltungsreaktor zu vollziehen. Ein solches intensives Vermischen hat ungewöhnlich bessere Ergebnisse zur Folge. Die am Anfang beschriebene aktuelle Spaltungsreaktion von CHP erfolgt auf nicht isotherme Weise und vorzugsweise in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren wie z.B. einem Rohrbündel-Reaktor, im Allgemei-

nen zwei bis fünf Reaktoren, insbesondere drei, in denen für jeden Reaktor die Temperatur in einem speziellen Bereich gehalten wird, wodurch ein optimales Profil für Umwandlung von CHP und die Ausbeute erhalten wird. Diese gesamte erste Reaktion wird von einem Minireaktor mit idealer Strömung überwacht, wobei die Messung des Temperaturunterschieds am Eingang und Ausgang des Minireaktors in einem bestimmten Bereich gehalten wird. Dieser Minireaktor wird vorzugsweise als Umgehungsleitung direkt an der Leitung für das Produkt angebracht, das aus dem letzten der hintereinander geschalteten Reaktoren austritt.

**[0006]** Zusätzlich wurde beobachtet, dass die im Stand der Technik bevorzugte Zersetzung des DCP zu AMS, Phenol und Aceton, die bei höheren Temperaturen von 120° bis 150°C ausgeführt wird, in den kommerziellen Herstellungsverfahren von Phenol nicht wirklich realistisch ist, da sie einer großen Variationsbreite hinsichtlich der Verarbeitungsparameter bei der Herstellung wie z.B. der Ausbeute von AMS in Bezug auf die Zeit unterliegt. Auch anscheinend unbedeutende Änderungen der Fließgeschwindigkeit von CHP sowie eine Änderung der Konzentration der Zusammensetzung des Spaltprodukts beeinflussen die Ausbeute an AMS sowohl einzeln als auch zusammen negativ. Um diese Zersetzungsreaktion von DCP zu Phenol, Aceton, und AMS besser zu kontrollieren, haben wir den Temperaturbereich beträchtlich gesenkt und die Menge an vorhandenem stark saurem Kondensator herabgesetzt. Schließlich liegt in einem zusätzlichen Reaktor, in welchem das DCP zersetzt wird, noch ein Reaktionsprodukt des Amins vor. Sämtliche dann noch vorliegenden sauren Stoffe sind der nicht neutralisierte starke Katalysator sowie das schwach saure Reaktionsprodukt des Amins und der saure Katalysator. Das Reaktionsprodukt zwischen dem sauren Katalysator, vorzugsweise Schwefelsäure, und dem Amin, vorzugsweise Ammoniak, scheint eine cokatalytische Wirkung auf des umgebende Milieu auszuüben, obwohl wir nicht wünschen, auf diese Interpretation festgelegt zu werden. Wenn nur der starke Katalysator vorliegt, lassen sich maximal ca. 90% des DCP in der Beschickung in AMS wirksam überführen, bevor die Bildung von Teer beginnt. Liegen aber eine reduzierte Menge an Schwefelsäure sowie das Reaktionsprodukt des Amins vor, können ohne einen wesentlichen Verlust der AMS-Selektivität über 95% des DCP überführt werden Wird Schwefelsäure mit Ammoniak umgesetzt, ist das Reaktionsprodukt Ammoniumhydrogensulfat.

**[0007]** Daher kann postuliert werden, dass es sich hierbei aktuell um zwei getrennte erfindungsgemäße Aspekte handelt. Erstens gibt es im ersten Abschnitt der Spaltungsreaktion eine erhöhte Ausbeute und Selektivität zu den Reaktionsprodukten des CHP, indem u.a. bei der Umwälzung zusätzliche Stoffe und mehrere Reaktoren eingesetzt werden. Zweitens zerfällt das im ersten Reaktionsabschnitt der Zersetzung des CHP hergestellte DCP sodann selektiv in einem zusätzlichen Reaktor zu AMS, Phenol und Aceton mit besonderer Selektivität zu AMS. Jede dieser Reaktionen lässt sich mit den bekannten Syntheseverfahren des Standes der Technik kombinieren. Es ist bevorzugt, beide in dieser besonderen Anmeldung offenbarten getrennten erfinderischen Schritte miteinander zu kombinieren, um eine neue und höchst wirksame Zersetzung des CHP zu den Endprodukten Phenol, Aceton und AMS zu erzielen.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung bietet die Verwendung einer Zusammensetzung, aufweisend Cumolhydroperoxid, Cumol, sauren Katalysator für die Spaltung von Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, Dimethylbenzylalkohol, Phenol, Aceton und ein Reaktionsprodukt aus (1) einem Amin mit (2) einer Säure, welche die Spaltung von Cumolhydroperoxid katalysiert, wobei das Aceton in einem molaren Verhältnis zu Phenol vorliegt von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1, bei der selektiven Spaltung von Dicumylperoxid in einem separaten Reaktor zu -Methylstyrol, Phenol und Aceton.

## GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Die Spaltungsreaktion bei der Herstellung von Phenol und Aceton aus Cumol ist gut bekannt. Bei der Herstellung wird ein Beschickungsstrom aus Cumol zu Cumolhydroperoxid oxydiert. Er wird sodann zu einer Einheit für die Spaltung geleitet, wo ein saurer Katalysator hinzugefügt und das CHP sodann zu Phenol, Aceton und andere Nebenprodukte zersetzt wird. Der verwendete saure Katalysator kann ein beliebiger saurer Stoff sein. Da Korrosion eine Rolle spielen kann, werden im Allgemeinen stark korrodierende anorganische Säuren wie Salzsäure und Bromwasserstoffsäure nicht eingesetzt. Bestimmte Säuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und $SO_2$ können verwendet werden. Im Allgemeinen ist in dieser besonderen Reaktion Schwefelsäure als Katalysator bevorzugt.

**[0010]** Es ist bekannt, dass die Zersetzungsreaktion des CHP äußerst schnell abläuft und wegen ihrer stark exothermen Natur in den meisten Verfahren über eine kurze Zeitspanne und im Wesentlichen bis zur Vollständigkeit durchgeführt wird. Es ist daher allgemein üblich, für die isotherme Spaltungsreaktion ein System mit konstantem Kochen und Rückfluss zu verwenden. Dieses besteht im Allgemeinen aus einer konstanten Kochtemperatur des Beschickungsstroms aus CHP und der in einem gegebenen Augenblick im Spaltungsreaktor vorliegenden Produktmischung. Diese kann im Allgemeinen von ca. 70°C bis 90°C variieren. Da dies der all-

gemeine Beschickungsstrom aus CHP sowie das Produkt des Reaktanten ist, ist das molare Verhältnis von Phenol zu Aceton über den Verlauf der Reaktion im Wesentlichen 1 zu 1.

**[0011]** Es ist nun gefunden worden, dass eine Rückführung von Aceton zu dem (den) Behälter(n) zur Erhöhung der gesamten Wirksamkeit, Selektivität und Ausbeute der Spaltungsreaktion ganz hilfreich ist. In dem (den) Behälter(n) sollte ein molares Verhältnis von etwa 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 (Aceton zu Phenol), vorzugsweise 1,15 : 1 bis 1,4 : 1 aufrechterhalten werden. Dieses zusätzliche Aceton hat die Tendenz, die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion des CHP herabzusetzen, wodurch sie besser kontrollierbar und selektiver wird. Genau genommen wird erfindungsgemäß die Zersetzungsreaktion des CHP nicht isotherm ausgeführt.

**[0012]** Zusätzlich ist auch gefunden worden, dass im Reaktor auch zusätzliches Cumol vorliegen sollte, wodurch für eine besser kontrollierte Reaktion gesorgt wird. Diese Menge an Cumol sollte ca. 1 bis ca. 20 Gew.-% der Zusammensetzung im Spaltungsreaktor betragen, vorzugsweise ca. 10 bis ca. 18 Gew.-%. Wie zuvor beschrieben, ist es bevorzugt, die Spaltungsreaktion am Anfang in mehreren hintereinander angeordneten Reaktoren durchzuführen. Im Allgemeinen kann die Temperatur von etwa 45°C bis etwa 74°C variieren. Im Hinblick auf die Chemie ist der Druck von keiner besonderen Bedeutung. Um jedoch den Widerstand des Systems zu überwinden und ein Verdampfen des Acetons zu verhindern, kann der Druck von etwa 1 Atmosphäre bis zu 5 Atmosphären variieren. Diese Reaktoren sind im Allgemeinen Rohrbündel-Wärmeaustauscher mit einer spezifischen Oberfläche für den Wärmeaustausch von nicht weniger als 30 bis 35 $m^2$ pro Tonne 100% CHP pro Stunde. Es ist am meisten bevorzugt, die Umwandlung von CHP in drei hintereinander angeordneten Reaktoren mit vorzugsweise 30% bis 60% im ersten, 25% bis 50% in zweiten und 30% bis 10% im dritten durchzuführen. Die Zufuhr des Acetons zu den Reaktoren erfolgt auf Basis von 1 Tonne an technischem CHP gemäß dem Algorithmus

$$G_{Aceton} = G_{CHP} \times 0{,}17\left([CHP] + \frac{40}{G_{CHP}\,[CHP]}\right),$$

in welchem

$G_{Aceton}$ die Menge an zugeführtem Aceton in Tonnen pro Stunde,
$G_{CHP}$ die Menge an der Einheit zugeführtem technischem CHP in Tonnen pro Stunde,
[CHP] die Konzentration an technischem CHP in Gew.-%/100 sind.

**[0013]** In den drei aufeinander folgenden Reaktoren betragen die Reaktionstemperaturen im ersten ca. 50° bis 62°C, im zweiten ca. 62° bis 57°C und im dritten ca. 57° bis 50°C. Diese Temperaturen liegen unter der konstanten Kochtemperatur der Zersetzungsmasse aus CHP, wodurch das CHP nicht isotherm zersetzt wird. Es ist bevorzugt, dass die Reaktoren mit einem Minireaktor mit idealer Strömung kontrolliert werden, welcher in einer Umgehungsleitung nach dem dritten der aufeinander folgenden Reaktoren angeordnet ist, und durch welchen ein Teil der aus dem letzten der aufeinander folgenden Reaktoren austretenden Stoffe hindurchfließt. Dieser Minireaktor hat eine Verweilzeit für ein Produkt von im Allgemeinen höchstens 3 Minuten, wobei eine zwischen dem Eingang und dem Ausgang des Minireaktors gemessene Temperaturdifferenz (T) zwischen ca. 4° bis 16°C, vorzugsweise 5° bis 15°C aufrechterhalten wird. Dieser Minireaktor trägt dazu bei, Produkte mit optimaler Zusammensetzung herzustellen. Seine primäre Funktion besteht darin, im Wesentlichen alles in dem durch den Minireaktor fließenden Ausfluss verbliebene CHP zu zersetzen, so dass dadurch die Vollständigkeit der Zersetzung des CHP analytisch angezeigt wird.

**[0014]** Die Menge an vorliegendem Katalysator kann wesentlich variieren. Die Menge an Katalysator liegt im Allgemeinen zwischen ca. 50 bis ca. 750 partes per milliones der im Reaktor befindlichen Zusammensetzung, vorzugsweise zwischen ca. 150 und 600 ppm. In sämtlichen aufeinander folgenden Reaktoren ist die Reaktion von relativ kurzer Dauer. Im Allgemeinen ist eine Zeit irgendwo zwischen ca. 30 Sekunden bis ca. 3 Minuten passend. Wird die Zeit jedoch mit anderen optimierten Parametern kombiniert, liegen optimale Bedingungen zwischen ca. 45 Sekunden und 2 Minuten vor. Einer der bedeutenden Parameter ist die Menge an Zersetzungsprodukt des CHP, die in den aufeinander folgenden Reaktoren produziert wird und zu dem Beschickungsstrom des CHP zurückgeführt wird. Dieser Rückführstrom kann mengenmäßig vom etwa 10- bis 25-fachen des Massenflusses des Beschickungsstroms aus CHP variieren. Diese Rückführung führt nicht nur zu einer höheren Selektivität, sondern liefert auch für das Verfahren einen bedeutenden Sicherheitsbeitrag.

**[0015]** Ein weiterer Faktor ist das Vorkommen von Wasser in den Zersetzungsreaktoren für CHP. Dies ist Wasser über der gewöhnlichen Menge von Wasser, das in der Zersetzungsreaktion von CHP gebildet wird. Solches Wasser kann am Anfang dem rückgeführten Strom zugesetzt werden. Die Menge an Wasser in den

Zersetzungsreaktoren sollte nicht höher als 3 Gew.-% der Zersetzungsmasse von CHP sein, vorzugsweise nicht größer als 2 Gew.-%, und liegt am meisten bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,2 Gew.-%.

**[0016]** In dieser Reaktion wird CHP zu Phenol und Aceton zersetz, während DMBA und CHP zur Bildung von DCP und Wasser miteinander reagieren. Während bei dieser Sachlage der Strom der Produkte im Stand der Technik, wie im US-Patent 4,356,618 gezeigt, bestenfalls zu einem zweiten oder selbst dritten Reaktor geleitet wird, ohne die Konzentration des Katalysators zu verändern, wird das Katalysatorsystem in dieser Erfindung nun im Sinne einer Verringerung geändert. Eine solche Veränderung kann durch Zusatz einer jeden Art von basischer Verbindung erfolgen, wodurch die von der Zersetzung des CHP vorkommende Säure teilweise neutralisiert wird. Es ist gefunden worden, dass es bevorzugt ist, insbesondere dann, wenn die Säure Schwefelsäure ist, zur Verminderung der Säurekonzentration ein Amin einzusetzen. Beispiele für solche Amine sind Hydrazin, Ammoniak, Alkylamine mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen und dergl.. Es ist bevorzugt, insbesondere dann, wenn der Katalysator Schwefelsäure ist, Ammoniak zu verwenden. Im Allgemeinen wird Ammoniak als wässriger Ammoniak mit relativ niedriger Konzentration von ca. 0,15 bis 10 Gew.-% Ammoniak zugesetzt. Im Allgemeinen werden ca. 10 bis 99 Gew.-% des ursprünglichen sauren Katalysators neutralisiert, vorzugsweise liegt die Menge an neutralisiertem Katalysator im Bereich von ca. 30 bis ca. 70 Gew.-%. Wenn $H_2SO_4$ als Katalysator verwendet wird oder wenn ein spezieller Katalysator wie $SO_2$ oder $SO_3$ vorliegt, die mit im Reaktor vorkommendem Wasser reagieren können und dadurch schweflige Säure oder Schwefelsäure bilden, ist es bevorzugt, Ammoniak als den mit der schwefligen Säure oder der Schwefelsäure reagierenden Stoff einzusetzen. Das Reaktionsprodukt ist das schwach saure Salz Ammoniumhydrogensulfat. Es wird angenommen, dass in diesem besonderen Fall das Ammoniumhydrogensulfat als Cokatalysator wirkt. Es sieht so aus, als wenn die Bildung dieses zusätzlichen schwach sauren Stoffes sowie die verminderte Konzentration des ursprünglichen, die Zersetzung des CHP bewirkenden sauren Katalysators für eine viel besser kontrollierte Zersetzung von DCP zu Phenol, Aceton und AMS sorgt, wodurch nützliche Produkte in möglichst hohem Ausmaß und Nebenprodukte, wie Dimere des AMS und Teer, in möglicht geringem Ausmaß anfallen. Wie in den folgenden speziellen Beispielen dieser Erfindung gezeigt, gibt es durch Verwendung einer viel niedrigeren Temperatur und einer gegenüber dem anfänglichen Zersetzungskatalysator für CHP reduzierten Katalysatorkonzentration im Vergleich mit dem Temperaturbereich von annähernd 120° bis 150°C und einer unveränderten Katalysatorkonzentration, wie sie im US-Patent 4,358,618 verwendet wurden, eine selektive und wirksame Herstellung von Phenol und Aceton aus der Zersetzung von DCP Im Allgemeinen liegt die Temperatur in der Erfindung über einen Zeitraum von ca. 60 Minuten und bei einem Druck im Bereich von ca. 0,3 bis 5 Atmosphären im Bereich von 80° bis 110°C, vorzugsweise von 85° bis 105°C.

**[0017]** Nach dieser besonderen Reaktion kann durch Verdampfen des Acetons in einem getrennten Gefäß eine Abkühlung der Spaltprodukte erfolgen. Das verdampfte Aceton kondensiert im Vakuum von beispielsweise 0,25 bis 0,9 Atmosphären und bei einer Betriebstemperatur von ca. 80° – 110°C und mindestens ein Teil davon, vorzugsweise alles, wird zu den aufeinander folgenden Zersetzungsreaktoren für CHP zurück geleitet. Die Erzeugung zumindest eines Teils des zurückfließenden Acetons auf diese Weise erhöht die Ausnutzung der Energie der gesamten Anlage durch die effizientere Verwendung von Dampf, gebraucht die Ausrüstung effizienter und erweitert die Möglichkeiten der Anlage. Zusätzlich lässt sich die Konzentration des Wassers im zurückfließenden Aceton genauer kontrollieren, da das gesamte Spaltungsprodukt in seiner Zusammensetzung konstant ist und die Menge des im zurückfließenden Acetons des Overheadstroms des Verdampfers vorkommenden Wassers eine Funktion der Arbeitstemperatur und des -drucks des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im Verdampfer ist. Solange die Temperatur und der Druck konstant gehalten werden, bleibt die Konzentration des Wassers im Overheaddampf konstant und selbstregulierend.

Fig. 1

**[0018]** Schema der Folge von Reaktionen für die Zersetzung von CHP, einschließlich der Herstellung von DCP und der nachfolgenden Zersetzung zu Phenol, Aceton und AMS.

**[0019]** Unter Bezugnahme auf die beschreibende Zeichnung sollte darauf hingewiesen werden, dass die speziellen Bereiche oder Zahlenangaben in Beziehung zu einer speziellen Ausführungsform der Durchführung der Erfindung stehen. Sie sollen nicht dazu dienen, den weiten Geltungsbereich der Erfindung auf irgendeine Weise ungebührlich einzuschränken.

**[0020]** Cumol wird zu CHP oxidiert. Der Strom von CHP, in dem sich vor allem Cumolhydroperoxid befindet, der aber auch DMBH, Acetophenon und verschiedene organische Säuren sowie andere Stoffe enthält, wird zu einem Spaltungsreaktor mit einem Katalysator aus Schwefelsäure in einer Menge von etwa 250 partes per milliones an Schwefelsäure pro Gewicht der Zusammensetzung gebracht. Diese Zersetzung des CHP und das

Verfahren werden, wie bei **1** gezeigt, innerhalb von 1 bis 2 Minuten in drei hintereinander angeordneten Reaktoren der Rohrbündel-Wärmeaustauscher durchgeführt. Diese Reaktoren weisen eine spezifische Oberfläche pro Tonne 100% CHP und pro Stunde von nicht weniger als ca. 30 bis 35 $m^2$ auf. Der Umsatz des CHP in den Reaktoren beläuft sich in einem Durchgang auf 30 bis 35% bzw. 30 bis 40% bzw. 30 bis 15%. Während im Spaltungsreaktor das molare Verhältnis von Aceton zu Phenol bei 1,5 : 1 gehalten wird. Wie durch die Zuführungsleitung **2** gezeigt, wird das Aceton vor dem ersten Zersetzungsreaktor für CHP dem in der Leitung befindlichen Mixer **3** zugeführt. Wenn die Fließgeschwindigkeit des CHP gesenkt wird, erhöht sich die Menge an zugeführtem Aceton zu einem höheren Verhältnis von Aceton zu Phenol. Das Verhältnis der Umwälzung der Spaltprodukte des CHP zum Zuführungsstrom des CHP auf Gewichtsbasis durch die drei hintereinander angeordneten Reaktoren ist 20 : 1 (siehe Umwälzschleife **4** der Reaktion). Die drei Zersetzungstemperaturen in den hintereinander angeordneten Reaktoren sind 50° bis 62°C bzw. 62° bis 57°C bzw. 57° bis 50°C. Nach dem dritten der hintereinander angeordneten Reaktoren befindet sich ein Minireaktor mit idealer Strömung **5**. Dieser Minireaktor dient in Bezug auf die drei hintereinander angeordneten Reaktoren als Kalorimeter. Durch diesen Minireaktor tritt nur ein kleiner Teil des Ausflusses aus dem Reaktor hindurch. Der Ausdruck Mini bezieht sich lediglich auf die Größe der Einheit im Vergleich zu den drei vorausgehenden Reaktoren. Dieser Minireaktor mit idealer Strömung hat eine Verweilzeit für das Produkt von im Allgemeinen nicht mehr als 3 Minuten, wobei eine zwischen dem Eingang und dem Ausgang des Minireaktors gemessene Temperaturdifferenz zwischen ca. 5° bis 15°C aufrechterhalten wird. Nach Austritt aus dem letzten Zersetzungsreaktor **1** wird eine wässrige Ammoniaklösung den Spaltprodukten in einem Gewichtsverhältnis von Schwefelsäure (Katalysator) zu Ammoniak von (11 – 23 : 1) im Rückhaltebehälter **6** zugesetzt. In diesem Behälter wird die Menge an CHP auf einen möglichst kleinen Wert, vorzugsweise 0, gebracht und Ammoniumbisulfat erzeugt. Die Spaltprodukte werden sodann in den Reaktor mit idealer Strömung **7** überführt und über einen Zeitraum von ca. 25 bis 45 Minuten bei einer Temperatur von 85° bis 95°C und einem Druck von 0,3 bis ca. 0,5 Atmosphären über dem normalen atmosphärischen Druck gehalten. In diesem Behälter wird das DCP zu Phenol, AMS und Aceton zersetzt. Danach wird der Druck auf ca. 0,35 bis 0,45 des Druckes von 1 Atmosphäre gesenkt, wobei die Spaltprodukte durch das Verdampfen des Acetons unter Verwendung eines Verdampfungsgefäßes **8** abgekühlt werden. Das eingedampfte Aceton tritt oben in das Verdampfungsgefäß über und wird dann in der Kondensiervorrichtung **9** kondensiert, im Gefäß **10** gesammelt und dann über die Pumpe **11** zu der Umwälzschleife **4** der Reaktion gepumpt.

**[0021]** Unten folgen spezielle erfindungsgemäße Beispiele. Diese Beispiele sollen die Erfindung nicht einschränken sondern veranschaulichen. Die Ergebnisse der Beispiele zeigen die erhöhte Effektivität der erfindungsgemäßen Verfahren.

BEISPIELE 1 – 4

**[0022]** Die Zersetzung von technischem CHP, das 12,16 Gew.-% Cumol, 0,40 Gew.-% Acetophenon und 3,64 Gew.-% DMBA enthielt, erfolgte in einer Einrichtung ähnlich der in **Fig. 1** gezeigten. Sie wurde in einer äquimolaren Mischung von Phenol und Aceton durchgeführt, die 0,03 Gew.-% $H_2SO_4$ enthielt und in welche zusätzlich Aceton in einer Menge von 14,96 Gew.-%, bezogen auf das zugeführte technische CHP, eingeleitet wurde. Die Temperatur in jedem der drei nacheinander angeordneten Reaktoren wurde unter nicht isothermen Bedingungen bei einem Druck von ca. 1 bis 5 Atmosphären jeweils in einem Bereich von 50° – 62°C bzw. 62° – 57°C bzw. 57° – 50°C gehalten. Das Gewichtsverhältnis von rückgeführtem und umgewälztem Produkt betrug 17 zu 1. In die Einrichtung waren ein Flussmischgerät sowie ein Minireaktor für die Messung der Temperatur eingebaut. Der Wert für T betrug 9°C. Die Zersetzungszeit für das CHP betrug 2 Minuten.

**[0023]** In den Reaktor mit idealer Strömung wurde eine wässrige Ammoniaklösung in einer Menge eingeleitet, die benötigt wird, um 50% des Gewichts an $H_2SO_4$ in $HH_4HSO_4$ zu überführen. Die Temperatur im DCP-Reaktor mit idealer Strömung wurde bei 93°C und der Druck bei 1,6 Atm gehalten. Die Verweilzeit des Produkts in dem Reaktor mit idealer Strömung wurde von 35 Minuten bis zu 60 Minuten variiert.

**[0024]** Die Daten für den Gehalt an DCP und die Ausbeute an AMS in den verschiedenen Beispielen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**[0025]** Nach Abdestillieren des zusätzlich zugeführten Acetons wurden in 100 g des in Beispiel 4 hergestellten Produkts (Tabelle 1) die folgenden Mengen an Inhaltsstoffen gefunden: 12,16 g Cumol, 0,1 g DMBA, 2,53 g AMS, 0,05 g DCP, 0,37 g des Dimeren von AMS und 0,30 g an komplexen Ethern. Die Summe der Nebenprodukte, die eine Komponente des Phenolteers sind (AP + DMBA + DCP + AMS-Dimer + CP), betrug 1,22 g.

Tabelle 1

| Beispiel | Reaktions-temperatur °C | Verweilzeit im Reaktor mit idealer Strömung Minuten | DCP-Konzentration im Spaltungsreaktor | Ausbeute an AMS Mol-% |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 93 | 25 | 0,4 | 78,0 |
| 2 | 93 | 35 | 0,2 | 81,0 |
| 3 | 93 | 45 | 0,1 | 80,5 |
| 4 | 93 | 60 | 0,05 | 80,0 |

**[0026]** Die angegebenen Beispiele zeigen die Stabilität der Ausbeute an AMS bei verschiedenen Verweilzeiten des Produkts im Reaktor mit idealer Strömung und bei verschiedenen Überführungen von DCP.

BEISPIELE 5 – 6

**[0027]** Die Zersetzung von technischem CHP der gleichen Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 – 4 wurde mit und ohne vorherigem Vermischen des technischen CHP mit den rückgeführten Produkten in einem bewegungsfreien Mixer vom Venturi-Typ durchgeführt.

Tabelle 2

| Überführung von CHP, % | | 25 | 50 | 75 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|
| relative Geschwindigkeit der Zersetzung von CHP | ohne Vermischen | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | mit Vermischen | 1,19 | 1,21 | 1,18 | 1,22 |

**[0028]** Die angegebenen Beispiele zeigen die Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit von CHP im Falle eines vorherigen guten Vermischens von CHP und seinen Spaltprodukten von bis zu 20% im Vergleich mit den Beispielen ohne vorheriges Vermischen.

BEISPIELE 7 – 12

**[0029]** Die Zersetzung von CHP derselben Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 - 4 erfolgte unter vorherigem Vermischen des rückgeführten Produktflusses mit technischem CHP unter denselben Bedingungen wie in den Beispielen 1 – 4 und verschiedenen Werten für die Temperaturdifferenz (T) zwischen dem Eingang und dem Ausgang des Minireaktors.

Tabelle 3

| Beispiel | Minireaktor Wert für T °C | Molverhältnis Ac/Ph | Überführung von CHP in den Reaktoren | | | Ausbeute an AMS Mol-% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | |
| 7 | 0 | 1 : 1 | 100 | - | - | 52,0 |
| 8 | 3 | 1,05 : 1 | 80 | 20 | - | 60,0 |
| 9 | 5 | 1,15 : 1 | 60 | 30 | 10 | 76,0 |
| 10 | 9 | 1,5 : 1 | 35 | 40 | 15 | 80,0 |
| 11 | 15 | 1,5 : 1 | 30 | 40 | 10 | 75,0 |
| 12 | 17 | 1,6 : 1 | 34 | 30 | 10 | |

**[0030]** In den Beispielen 9 – 11 wird gezeigt, wie gute Ergebnisse erhalten werden, was aus der Ausbeute für AMS bei verschiedenen Bereichen für die Überführung von CHP in einem Durchlauf in drei nacheinander angeordneten Reaktoren ersehen werden kann, wobei Aceton zusätzlich zugeführt wird und das Molverhältnis von Aceton/Phenol von 1,15 – 1,5 aufrechterhalten wird. Die Werte für T variieren in Abhängigkeit von dem nicht reagierten CHP, das in dem Fluss durch den Minireaktor verblieben ist.

**[0031]** Das Beispiel 7 zeigt die niedrige Ausbeute von AMS ohne die Zufuhr von Aceton in die Zersetzungsreaktoren für CHP. Der Wert für T von 0°C zeigt an, dass kein CHP mehr vorhanden ist.

**[0032]** Das Beispiel 12 zeigt den Einfluss der Zufuhr von Aceton in die Zersetzungseinheit für CHP über dem bevorzugten molaren Verhältnis. Der Hohe Wert für T am Minireaktor zeigt das Vorkommen von beachtlichen Mengen an nicht überführtem CHP im Fluss zum Minireaktor. Solche Mengen an CHP können ein Sicherheits-

problem darstellen.

BEISPIELE 11 – 17

**[0033]** Die Zersetzung von CHP derselben Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 – 4 erfolgte unter denselben Bedingungen wie in den Beispielen 1 – 4 und verschiedenen Werten für das Ausmaß der Überführung von $H_2SO_4$ in $HH_4HSO_4$. Nach dem Schritt mit dem Strippen des Acetons, das der Zersetzungseinheit für das CHP zusätzlich zugeführt wurde, wurde eine bestimmte Ausbeute an den gewünschten Produkten erhalten

| Beispiel | Ausmaß der Überführung von $H_2SO_4$ zu $NH_4HSO_4$ | Konzentration von $H_2SO_4$ im Spaltungsprodukt Gew.-% | Konzentration von $NH_4HSO_4$ im Spaltungsprodukt Gew.-% | Ausbeute an AMS, Mol-% | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | vor dem Strippen des Acetons | nach dem Strippen des Acetons |
| 13 | 0 | 0,027 | 0 | 74 | 52 |
| 14 | 25 | 0,020 | 0,0082 | 78 | 58 |
| 15 | 50 | 0,0136 | 0,0158 | 80 | 78 |
| 16 | 75 | 0,0082 | 0,0221 | 82 | 79,6 |
| 17 | 100 | 0 | 0,030 | 82 | 82 |

BEISPIEL 18 (VERGLEICHSBEISPIEL)

**[0034]** Die Zersetzung von CHP derselben Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 – 4 erfolgte unter denselben Bedingungen wie in den Beispielen 1 – 4, jedoch ohne vorheriges Vermischen des Flusses und ohne das Einführen einer Extramenge Aceton in die Zersetzungseinheit für CHP, d.h. in einer äquimolaren Mischung von Aceton und Phenol. Dem Reaktor mit idealer Strömung wurde keine wässrige Ammoniaklösung zugeführt, wobei die Temperatur bei 93°C gehalten wurde. Die Überführung von CHP in den drei nacheinander angeordneten Reaktoren war 80% bzw. 20% bzw. 0%. Der Wert für T betrug 0°C.

**[0035]** In 100% der hergestellten Spaltungsprodukte, die, wie bei 7 der Fig. 1 gezeigt wird, nach dem Verlassen des Reaktors mit idealer Strömung analysiert wurden, wurden die folgenden Inhaltsstoffe gefunden: 12,16 g Cumol, 0,6 g AP, 0,10 g DMBA, 1,64 g AMS, 0,01 g DCP 1,25 g Cumylphenole (CP) und 1,0 g des Dimeren von AMS.

**[0036]** Die Ausbeute an AMS betrug 52 Mol-%, bezogen auf den im technischen CHP vorkommenden DMBA (vergleiche mit 75 – 80 Mol-% in den Beispielen 9 – 11. Die Summe der Nebenprodukte, die Komponenten des Phenolteers waren (AP + DMBA + DCP + CP + AMS-Dimer) betrug 2,96 g (vergleiche mit 1,22 g in den Beispielen 1 – 4). Der hohe Gehalt an Phenolteer ist der Beweise dafür, dass unter den Verfahrensbedingungen des Vergleichsbeispiels einiges CHP aktuell in zusätzlichen DMBA überführt wird. Die Folge einer solchen Überführung ist ein zusätzlicher Verlust an Ausbeute.

## Patentansprüche

1. Verwendung einer Zusammensetzung aufweisend Cumolhydroperoxid, Cumol, sauren Katalysator für die Spaltung von Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, Dimethylbenzylalkohol, Phenol, Aceton und ein Reaktionsprodukt aus (1) einem Amin mit (2) einer Säure, welche die Spaltung von Cumolhydroperoxid katalysiert, wobei das Aceton in einem molaren Verhältnis zu Phenol vorliegt von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1, bei der selektiven Spaltung von Dicumylperoxid in einem separaten Reaktor zu α-Methylstyrol, Phenol und Aceton.

2. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 1–20 Gew.-% Cumol aufweist.

3. Verwendung der Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Katalysator Schwefelsäure ist.

4. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin Ammoniak ist.

5. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt Amoniumhydrogensulfat ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

Figur 1

