



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106588734 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201611168755.8

B01J 19/00(2006.01)

(22)申请日 2016.12.16

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106588734 A

CN 105061129 A, 2015.11.18,

CN 104876845 A, 2015.09.02,

CN 103372370 A, 2013.10.30,

CN 101980773 A, 2011.02.23,

CN 101479239 A, 2009.07.08,

(43)申请公布日 2017.04.26

(73)专利权人 中石化炼化工程(集团)股份有限公司

地址 100000 北京市朝阳区惠新东街甲6号

赵玉潮 等.微化工技术在化学反应中的应用进展.《中国科技论文在线》.2008,第3卷(第3期),第157-169页.

(72)发明人 韩海波 魏小波

审查员 靳贝贝

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理事务所(普通合伙) 11371

代理人 凌赵华

(51)Int.Cl.

C07C 407/00(2006.01)

C07C 409/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法及装置

(57)摘要

本发明提供了一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法及装置。在一个或多个微反应器串联而成的第一微反应器组中,将异丙苯和引发剂通入第一微反应器组中的第一个微反应器中,经过氧化反应后得到的反应物流入第一微反应器组中的第二个微反应器进行氧化反应,依次递推进行连续流动式氧化反应,直至反应产物最终流入最后一个微反应器进行氧化反应,最终提纯;在每次氧化反应过程中,所有微反应器均通入氧气,并且第一个微反应器通入的异丙苯与所有微反应器通入的氧气总和的摩尔比为0.1:5。本发明解决了传统工艺反应温度波动大、生产效率高、产率低的问题。

1. 一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法,其特征在于,包括以下步骤:

由一个或多个微反应器串联而成的第一微反应器组为反应装置,将异丙苯和引发剂通入所述第一微反应器组中的第一个微反应器中,经过氧化反应后得到的反应产物流入所述第一微反应器组中的第二个微反应器进行氧化反应,依次递推进行连续流动式氧化反应,直至反应产物最终流入所述第一微反应器组中的最后一个微反应器进行氧化反应,从最终得到的反应产物中提纯过氧化氢异丙苯;所述第一微反应器组并联有多个第二微反应器组,并且每个所述第二微反应器组由多个微反应器串联而成的,每个所述第二微反应器组的氧化反应方法与所述第一微反应器组相同;

其中,每个所述微反应器中反应物的停留时间为0.1-1.0h、反应温度为90~130℃、反应压力为0.1~1.0MPa;

在每次氧化反应过程中,所有所述微反应器均通入氧气,并且所述微反应器组中第一个微反应器通入的异丙苯与所有所述微反应器通入的氧气总和的摩尔比为0.1:0.2-5。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述引发剂为过氧化氢异丙苯,和/或二异丙基苯过氧化氢。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述引发剂为二异丙基苯过氧化氢。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述引发剂中含有二异丙基苯过氧化氢时,将二异丙基苯过氧化氢溶于所述异丙苯之后,再通入所述第一微反应器。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每100mL异丙苯所用的引发剂为0.2-0.5g。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每100mL异丙苯所用的引发剂为0.2-0.25g。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组中微反应器的数量选自2-50之间的正整数。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组中微反应器的数量选自2-5之间的正整数。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组中微反应器的数量选自3-5之间的正整数。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组含2个微反应器时,在每次氧化反应过程中,第一个微反应器和第二个微反应器通入的氧气量分别为所需氧气总量的40%、60%。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组含3个微反应器时,在每次氧化反应过程中,第一个微反应器至最后一个微反应器通入的氧气量分别为所需氧气总量的30%、30%、40%。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每个所述微反应器中反应物的停留时间为0.2-1.0h。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每个所述微反应器的氧化反应压力为0.1~0.5MPa。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述提纯的方法为:依次经过气液分离、闪蒸分离、浓缩。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一微反应器组中最后一个微反应

器的反应产物中未反应的反应物返回第一个微反应器中进行氧化反应。

一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,尤其是涉及一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法及装置。

背景技术

[0002] 异丙苯法是目前世界上生产苯酚和丙酮最主要的方法,其生产能力约占世界苯酚总生产能力的92%。异丙苯法合成生产苯酚具体分为三步反应:

[0003] 第一步反应是采用气相法或液相法使丙烯和苯发生加成反应生成异丙苯的烷基化反应;第二步反应是将异丙苯氧化生成过氧化氢异丙苯(CHP)的氧化反应;第三步是过氧化氢异丙苯分解为苯酚和丙酮的分解反应。

[0004] 第二步的氧化反应是苯酚生产中的关键反应,目的是在最大限度减少副产物生成的同时使异丙苯最大程度地转化成过氧化氧异丙苯(CHP),并尽可能地保证操作安全。过氧化氧异丙苯(CHP)的热稳定性差,受热后能自行分解,所以在氧化条件下还会发生许多副反应。随着过氧化氧异丙苯(CHP)含量的增加或温度的升高,主、副反应会同时增加而使反应收率降低,产生大量副产物,同时氧化反应的副产物将加速过氧化氧异丙苯(CHP)的分解。

[0005] 目前,由于空气中氧气分子在非催化条件下难以活化,工业上异丙苯的氧化生产工艺存在诱导期长、设备要求高、安全性差、生产条件苛刻等缺陷,属于非环境友好型生产工艺。

[0006] 传统的异丙苯氧化工艺中一般多采用鼓泡塔或泡罩塔式氧化塔作为氧化反应器,该工艺动力学控制难,且反应速度较慢,反应时间也很长。具体地,空气从底部鼓进,异丙苯也从下部加入,生成物与未反应的异丙苯不断地从液体上层流出。异丙苯氧化反应一般在80~120℃、常压~1.0MPa条件下进行,以生成物过氧化氢异丙苯(CHP)为反应引发剂,异丙苯发生自由基连锁的自催化反应,得到质量分数为10%~40%的过氧化氢异丙苯(CHP),浓缩后过氧化氢异丙苯(CHP)质量分数为80%~90%,未反应的异丙苯循环利用。

[0007] 目前,传统反应工艺的反应器存在入口氧浓度偏低的问题,随着反应沿塔高方向进行,空气被大量消耗,装置供氧总量严重不足。从热力学角度来看,该反应为放热反应,为确保氧化反应器安全操作,及时的移出氧化反应热和准确地控制反应器内的浓度很重要,因此,在这一氧化工艺上,须加上冷却设备。此外,该反应须严格控制反应温度,所以,反应器应选择传热性能好的材质,由于反应温度达100℃,反应器还需配套的加热与保温装置,并应在反应器上选择适当的测温点,以准确控制反应器内的温度达到反应所需。

[0008] CN103052618A公布了埃克森美孚化学专利公司的一种生产苯酚的方法:是在生产苯酚和环己酮的方法中,包含以环己基苯为进料通过氧化,以生产包含环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的氧化反应产物。所述氧化反应产物的至少一部分然后被裂解,以生产包含苯酚、环己酮和至少一种污染物的裂解反应产物。所述裂解反应产物的至少一部分与酸性材料接触以转化所述至少一种污染物的至少一部分成转化器的污染物,并由此生产改性的反应产物。该工艺非常复杂。

[0009] CN101100415A公开一种苯直接羟基化制苯酚的绿色合成方法:是一种苯直接羟基化制苯酚的绿色合成方法,即施加直流高电压10-30kV于等离子体反应器而产生电晕放电,维持等离子体反应器温度为50-80℃,通入含苯和氧化剂的原料气于反应器中,所述的氧化剂与苯的摩尔比为16:1,停留5~10分钟后苯被高选择性的氧化成苯酚。该发明方法适用于制备苯酚。

[0010] 传统的工艺存在着以下缺点:(1)异丙苯氧化反应的初始阶段存在较长的诱导期(即自催化反应),反应速率较慢,时间长;(2)由于氧气分子在非催化条件下较难活化,须采用较高反应温度,易导致副反应发生和过氧化氢异丙苯的激烈分解,操作不慎可能引起爆炸;(3)焦油生成量较大,副产物种类多(如苯乙酮、二甲基苯甲醇、 α -甲基苯乙烯和多异丙苯过氧化物等),工艺流程复杂,预处理和后处理工序繁多;(4)用空气作氧化剂时,氧化尾气中被惰性气体带走的异丙苯较多,为防止污染大气,必须用吸收塔回收,增加设备投资。用富氧空气可提高反应速率,但必须考虑安全问题。(5)目前使用的鼓泡塔或泡罩塔式氧化塔作为氧化反应器,反应温度波动大,大约在80-120℃之间波动,显著影响产物中杂质的含量。

[0011] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0012] 本发明的第一目的在于提供一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法,所述的方法解决了传统工艺反应温度波动大、生产效率低、产率低的问题。

[0013] 本发明的第二目的在于提供一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的装置,所述的装置解决了传统装置反应温度波动大、生产效率低、产率低、设备投资大的问题。

[0014] 为了达到以上目的,本发明提供了以下技术方案:

[0015] 一种异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的方法,包括以下步骤:

[0016] 以由一个或多个微反应器串联而成的第一微反应器组为反应装置,将异丙苯和引发剂通入所述第一微反应器组中的第一个微反应器中,经过氧化反应后得到的反应物流入所述第一微反应器组中的第二个微反应器进行氧化反应,依次递推进行连续流动式氧化反应,直至反应产物最终流入所述第一微反应器组中的最后一个微反应器进行氧化反应,从最终得到的反应产物中提纯过氧化氢异丙苯;

[0017] 其中,每个所述微反应器中反应物的停留时间为0.1-1.0h、反应温度为90~130℃、反应压力为0.1~1.0MPa;

[0018] 在每次氧化反应过程中,所有所述微反应器均通入氧气,并且所述微反应器组中第一个微反应器通入的异丙苯与所有所述微反应器通入的氧气总和的摩尔比为0.1:0.2-5,优选0.1:0.2-1。

[0019] 与现有技术相比,本发明的上述方法主要有两个创新点:

[0020] 一、采用串联的多个微反应器实现连续流动式生产,达到生产效率高、产率高(达到30%以上)、温度波动小的目的。

[0021] 具体地,首先微反应器组中的多个微反应器反应可以同时进行,因此省去了装料、填料等辅助操作时间,而且微反应器的比表面积大,反应速率快,缩短了反应时间,综上,本发明从两方面彻底解决了传统间歇釜式工艺生产效率低的问题。

[0022] 其次,本发明将每次氧化反应过程所需的氧气分成从多个微反应器中分批加入,这样更易保证每个微反应器中的氧化反应接近动力学和热力学平衡,因此,反应速率和产率均大大提高。

[0023] 此外,由于每次氧化反应过程被分成多个微反应器中分批进行,因此,整体氧化反应放出的总热量被分散在不同的反应器中,这样更容易换热,由此带来的温度波动也减小,能控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 内,与此同时,产物中的杂质含量也进一步降低。而且本发明所采用的微反应器换热效率高,因而可以快速移出反应中放出的大量热量以保持反应温度均匀恒定。综上,本发明至少从两方面解决了异丙苯氧化生产过氧化氢异丙苯(CHP)这种强放热反应问题。然而,在传统工艺中,由于混合速率和换热效率较低,常常会出现局部过热现象,而局部过热往往导致副产物生成,从而使反应的收率和选择性下降。

[0024] 第二、本发明采用氧气而非空气,既提高了反应速度和反应过程的选择性,避免副反应的发生,又避免了氧化尾气中被惰性气体带走的异丙苯较多的问题,避免了其污染大气必须用吸收塔回收、增加设备投资的问题。

[0025] 此外,本发明的方法还可以进行以下改进:

[0026] 优选地,所述引发剂为过氧化氢异丙苯,和/或二异丙基苯过氧化氢,优选二异丙基苯过氧化氢;

[0027] 优选地,将二异丙基苯过氧化氢溶于所述异丙苯之后,再通入所述第一微反应器。

[0028] 过氧化氢异丙苯作为引发剂不会引入杂物,但是其化学性质极不稳定,遇到酸、碱、热及可变价金属离子等会发生剧烈爆炸,储运条件要求极其严格,而且用量大。

[0029] 而二异丙基苯过氧化氢学性质相对稳定且为固态,较易储运,提高了安全性;同时其可以溶于异丙苯后再通入,解决了引入溶剂杂质的问题;而且二异丙基苯过氧化氢的催化效率高,用量少。

[0030] 优选地,每100mL异丙苯所用的引发剂为0.2-0.5g,更优选0.2-0.25g。

[0031] 本发明可以设置多个与所述第一微反应器组相同的微反应器组,并且组与组之间并联,以提高反应体量,避免了扩大反应器体积的问题。

[0032] 例如,所述第一微反应器组并联有多个第二微反应器组,并且每个所述第二微反应器组由多个微反应器串联而成的,每个所述第二微反应器组的氧化反应方法与所述第一微反应器组相同。

[0033] 优选地,所述第一微反应器组中微反应器的数量选自2-50之间的正整数,优选2-5之间的正整数,更优选3-5之间的正整数;

[0034] 在每一组微反应器组中,各个微反应器的氧气分配比例以接近氧化反应热力学平衡和动力学平衡为准。

[0035] 优选地,所述第一微反应器组含2个微反应器时,在每次氧化反应过程中,第一个微反应器和第二个微反应器通入的氧气量分别为所需氧气总量的40%、60%;

[0036] 优选地,所述第一微反应器组含3个微反应器时,在每次氧化反应过程中,第一个微反应器至最后一个微反应器通入的氧气量分别为所需氧气总量的30%、30%、40%。

[0037] 优选地,每个所述微反应器中反应物的停留时间为0.2-1.0h,反应停留时间与反应温度有一定关系。

[0038] 优选地,每个所述微反应器的氧化反应压力为0.1~0.5MPa。

[0039] 如上文所述,本发明由于副产物少,反应选择性高,产率高,所以提纯难度低,可以采用以下提纯方法:依次经过气液分离、闪蒸分离、浓缩。该提纯方法最终获得的过氧化氢异丙苯的纯度至少可以达到80%~90%。

[0040] 另外,为了提高反应物利用率,优选地,所述第一微反应器组中最后一个微反应器的反应产物中的未反应的反应物返回第一个微反应器中进行氧化反应。

[0041] 与上文所述的方法相对应的装置结构如下:

[0042] 包括第一微反应器组以及提纯装置;所述第一微反应器组包括一个微反应器或由多个微反应器串联而成,所述第一微反应器组中的最后一个微反应器连接所述提纯装置;所有所述微反应器连接有氧气通入管线和换热管线;所述第一微反应器组中的第一个微反应器连接有通入异丙苯和引发剂的管线。

[0043] 利用上述装置生产过氧化氢异丙苯的过程为:

[0044] 反应原料异丙苯与引发剂混合(可在第一微反应器组前设置混合管用于两者的混合),一起进入第一微反应器组中的第一个微反应器中与一定量的氧气进行混合反应,经过一段时间的反应,氧气消耗较大,反应物和产物及氧气等混合物再进入第二个微反应器,同时补充一定量的氧气,加快氧化反应的进行;之后再进入第三个微反应器,再补充一定量的氧气,尽可能使氧化反应接近热力学平衡,依次递推推进行连续流动式氧化反应,直至反应产物最终流入所述第一微反应器组中的最后一个微反应器进行氧化反应,最后,微反应器组的反应物、产物混合物通过管线进入提纯装置提纯。

[0045] 若提纯装置为相互连接的预闪蒸罐、闪蒸罐,则反应产物进入预闪蒸罐中进行分离,再进入闪蒸罐浓缩分离后的各物质通过不同的管线通入不同的设备,其中,目标反应产物流入过氧化氢异丙苯(CHP)储罐,未反应的反应物返回微反应器组重新进行反应。实现连续化生产,效率高,并且整个过程无废物排出,节能环保。

[0046] 另外与上文方法原理相同,该装置还可作以下改进:

[0047] 优选地,所述第一微反应器组并联有多个第二微反应器组,所述第二微反应器组由多个微反应器串联而成。

[0048] 优选地,所述第一微反应器组中微反应器的数量选自2-50之间的正整数,优选2-5之间的正整数,更优选3-5之间的正整数。

[0049] 综上,与现有技术相比,本发明达到了以下技术效果:

[0050] (1) 生产效率高:微反应器组中的多个微反应器反应可以同时进行,因此省去了装料、填料等辅助操作时间,而且微反应器的比表面积大,反应速率快,缩短了反应时间。可见,本发明从两方面彻底解决了传统间歇釜式工艺生产效率低的问题。

[0051] (2) 过氧化氢异丙苯的产率高:本发明将每次氧化反应过程所需的氧气分成从多个微反应器中分批加入,这样更易保证每个微反应器中的氧化反应接近动力学和热力学平衡,因此,反应速率和产率均大大提高。其次,采用氧气提高反应选择性和反应速度提高了产率。

[0052] (3) 反应温度波动小,易换热:由于每次氧化反应过程被分成多个微反应器中分批进行,因此,整体氧化反应放出的总热量被分散在不同的反应器中,这样更容易换热,由此带来的温度波动也减小,能控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 内,与此同时,产物中的杂质含量也进一步降低。而且本发明所采用的微反应器换热效率高,因而可以快速移出反应中放出的大量热量以保持

反应温度均匀恒定。综上,本发明至少从两方面解决了异丙苯氧化生产过氧化氢异丙苯(CHP)这种强放热反应问题。

[0053] (4) 对环境友好:不会向环境排放由惰性气体带出的异丙苯等污染物。

[0054] (5) 操作安全:由于氧气分散加入,因此减少了氧气爆炸现象;其次,将引发剂改为二异丙基苯过氧化氢,也减少了爆炸现象。

[0055] (6) 所提供的装置实现了温度可精确控制的目的,而且占地小。

[0056] (7) 避免扩大单一设备的体积:设置多个微反应器组,提高反应体量,降低扩大生产的难度。

附图说明

[0057] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0058] 图1为本发明实施例提供的异丙苯氧化制备过氧化氢异丙苯的装置的主视图。

具体实施方式

[0059] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0060] 实施例1

[0061] 异丙苯氧化生产过氧化氢异丙苯(CHP)方法,步骤如下:

[0062] 采用两个微反应器串联组合方式装配的微反应器系统,开启微反应器系统的换热系统,控制微反应器温度为 $90^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力0.5MPa;将异丙苯与含浓度为0.5%二异丙基苯过氧化氢(DCP)的异丙苯溶液混合后,通入第一个微反应器中,同时通入氧气的量为所需氧气总量的40%,氧气的总量为同比进入反应器中异丙苯摩尔数的2倍,控制反应物停留时间为1.0h;在第一个微反应器出口串联第二个微反应器,在第二个微反应器有一个氧气进口,补充反应所需要的氧气,补充氧气的量为所需氧气总量的60%,以促进反应进行,提高异丙苯的转化率,反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物;未反应的反应物可以直接返回第一个微反应器中继续反应。

[0063] 实施例2

[0064] 操作方法同实施例1,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为0.4%,调整微反应器的反应温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力0.4MPa;控制反应停留时间为0.8h;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0065] 实施例3

[0066] 操作方法同实施例1,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为0.4%,

调整微反应器的反应温度为 $110^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.4MPa ;控制反应停留时间为 0.5h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0067] 实施例4

[0068] 操作方法同实施例1,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为 0.2% ,调整微反应器的反应温度为 $120^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.5MPa ;控制反应停留时间为 0.2h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0069] 实施例5

[0070] 操作方法同实施例1,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为 0.1% ,调整微反应器的反应温度为 $130^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.2MPa ;控制反应停留时间为 0.1h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0071] 实施例6

[0072] 采用三个微反应器串联组合方式装配的微反应器系统,结构如图1所示。开启微反应器系统的换热系统,控制第一微反应器3、第二微反应器4、第三微反应器5的反应器温度为 $90^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.5MPa ;DCP储存在储罐1中,将异丙苯与DCP在混合罐2中混合,制得含浓度为 0.5% 二异丙基苯过氧化氢(DCP)的异丙苯溶液,然后通入第一微反应器3中,同时通入氧气的量为所需氧气总量的 30% ,氧气的总量为同比进入反应器中异丙苯摩尔数的2倍,控制反应物停留时间为 1.0h ;在第一微反应器3出口串联第二微反应器4,在第二微反应器4有一个氧气进出口,补充反应所需要的氧气,补充氧气的量为所需氧气总量的 30% ;在第二微反应器4出口串联第三微反应器5,在第三微反应器5同样有一个氧气进出口,补充反应所需要的氧气,补充氧气的量为所需氧气总量的 40% ,进一步促进反应进行,提高异丙苯的转化率,反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物;未反应的反应物可以直接返回微反应器中继续反应。目标反应产物进入缓和罐6后,再分批进入预闪蒸罐7、闪蒸罐8经过提纯,得到的产物过氧化氢异丙苯流入储存罐9中。

[0073] 实施例7

[0074] 操作方法同实施例6,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为 0.3% ,调整微反应器的反应温度为 $100^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.4MPa ;控制反应停留时间为 0.8h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0075] 实施例8

[0076] 操作方法同实施例6,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为 0.4% ,调整微反应器的反应温度为 $110^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.4MPa ;控制反应停留时间为 0.4h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0077] 实施例9

[0078] 操作方法同实施例6,改变二异丙基苯过氧化氢(DCP)异丙苯溶液的浓度为 0.2% ,调整微反应器的反应温度为 $120^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.5MPa ;控制反应停留时间为 0.5h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0079] 实施例10

[0080] 操作方法同实施例6,采用异丙基苯过氧化氢(CHP)异丙苯溶液的浓度为 6% ,调整微反应器的反应温度为 $130^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力 0.2MPa ;控制反应停留时间为 0.5h ;反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物。

[0081] 实施例11

[0082] 采用50个微反应器串联组合方式装配的微反应器系统。开启微反应器系统的换热系统,控制所有微反应器的反应器温度为 $90^{\circ}\text{C} \pm 2$,反应压力0.5MPa;DCP储存在储罐中,将异丙苯与DCP在混合罐中混合,制得含浓度为0.5%二异丙基苯过氧化氢(DCP)的异丙苯溶液,然后通入第一个微反应器中,同时通入氧气的量为所需氧气总量的2%,氧气的总量为同比进入反应器中异丙苯摩尔数的50倍,控制反应物停留时间为0.1h;与实施例6的流程相同,反应产物依次通过串联的所有微反应器,直至第50个微反应器,不断促进反应进行,提高异丙苯的转化率,反应后的产物分离,分别得到目标反应产物、未反应的反应物;未反应的反应物可以直接返回微反应器中继续反应。其中,第2至50微反应器的通氧量均为所需氧气总量的2%。

[0083] 对比例1

[0084] 在鼓泡塔反应器中,采用C H P作为引发剂,浓度为6%左右,反应压力为0.30MPa,通入空气进行氧化,氧气体积空速为 9.0h^{-1} ,在反应温度范围为 $85\text{--}125^{\circ}\text{C}$,反应6个小时后,C H P浓度达到14.81%。苯乙酮选择性为2.5%

[0085] 对比例2

[0086] 用环流反应器进行试验,采用C H P作为引发剂,浓度为0.8%左右,通入空气进行氧化,氧气体积空速为 9.0h^{-1} ,在反应温度范围为 $85\text{--}110^{\circ}\text{C}$,反应6个小时后,0.20MPa C H P浓度达到17.6%。苯乙酮选择性为1.5%。

[0087] 对比以上所有工艺的反应效果,结果如表1。

[0088] 表1本发明的反应效果

[0089]

| 实施例编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 对比1 | 对比2 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|--------|--------|
| 反应温度, $^{\circ}\text{C}$ | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 90 | 80-120 | 85-130 |
| 停留时间(h) | 1.0 | 0.8 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 1.0 | 0.8 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.1 | 6 | 6 |
| DCP引发剂量,% | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 6(CHP) | 0.5 | 6(CHP) | 6(CHP) |
| 压力,MPa | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 0-0.30 |
| CHP产率,% | 35.1 | 35.2 | 36.4 | 32.5 | 30.2 | 46 | 44.6 | 46.8 | 44.5 | 43.3 | 51.1 | 18.2 | 17.6% |
| 苯乙酮选择性(%) | 0.03 | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 2.4 | 0.05 | 0.3 | 0.5 | 1.3 | 3.4 | 4.1 | 5.5 | 2.5 |

[0090] 注:表1中实施例10及对比例1、2的引发剂为替换为CHP,所有引发剂的加入量的百分比是相对于异丙苯,“%”含义指每100mL所加入的引发剂的重量g。

[0091] 综上,本发明提供的异丙苯氧化生产过氧化氢异丙苯(CHP)方法,在微反应器中进行反应,反应温度的控制范围的升降幅度由传统法的 $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$ 变为 $0.5\text{--}4^{\circ}\text{C}$,反应稳定快速,反应由釜式间歇式转变为连续流动式,改善了反应操作条件,反应时间大大缩短,过氧化氢

异丙苯产率得到了很大的提高,提高了生产效率,同时采用纯氧气作为氧化剂,既提高了反应速度和反应过程的选择性,避免副反应的发生,避免了氧化尾气中被惰性气体带走的异丙苯较多,为防止污染大气,必须用吸收塔回收,增加设备投资的等问题。反应后未反应的反应物无需分离可以重复利用,减少了设备投资,引发剂的用量大大减少,整个反应过程连续化生产,无废物产生,节能环保。

[0092] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

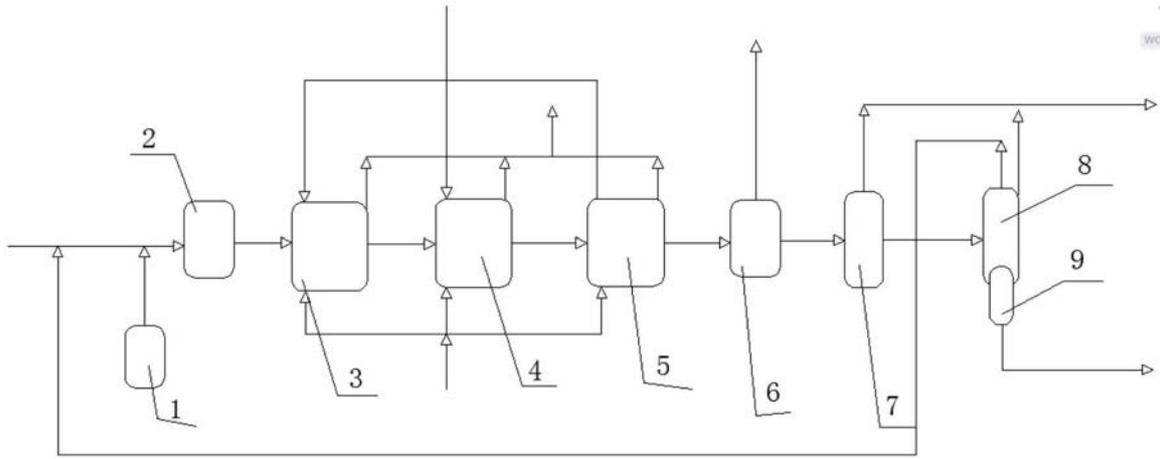


图1