

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88900

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 73/08

Zgłoszono: 13.01.69 (P. 131159)

Pierwszeństwo: 13.01.68 Republika
Federalna
Niemiec

Int.Cl.² C07C 179/04

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Phenolchemie Gesellschaft m.b.H., Gladbeck
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania monowodoronadtlenków aryloalkilowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monowodoronadtlenków aryloalkilowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny, a R oznacza rodnik alifatyczny przez utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych o wzorze ogólnym 2, w którym Ar i R mają wyżej podane znaczenie w fazie ciekłej, za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen.

Utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych a zwłaszcza utlenianie izopropylbenzenu na wodoronadtlenek izopropylbenzenu nabrało w ostatnich latach znaczenia technicznego. Sposób utleniania izopropylbenzenu i wytwarzania fenolu i acetonu z wodoronadtlenku izopropylbenzenu jest oparty na pracach von Hocka i Langa. (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft (1944), tom 77, strony 257—264). Jak wiadomo, sposób ten polega na utlenianiu izopropylbenzenu na odpowiedni wodoronadtlenek, za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen. Następnie wodoronadtlenek rozszczepia się za pomocą kwasu nieorganicznego, jak na przykład kwasu siarkowego, na fenol i aceton. Produkt rozszczepiania poddaje się dalszej przeróbce polegającej głównie na rozdzielaniu go na składniki, na drodze destylacji.

Wytwarzanie monowodoronadtlenków aryloalkilowych polega na działaniu tlenem lub gazami zawierającymi tlen, na ciekłe węglowodory, w temperaturze 40—135°C. W tej metodzie utleniania na ogół zaleca się stosowanie dodatku alkaliów. Do-

2

piero niedawno stwierdzono, że utlenianie nie przebiega korzystnie w obecności alkaliów i podobnych substancji posiadających działanie stabilizujące. Wydajność reakcji utleniania, prowadzonej z dodatkiem takich substancji jest na ogół znacznie niższa, niż bez ich dodatku. W tym ostatnim przypadku prowadzi się proces w zakresie wartości pH 3—6, nie stosując przy tym dodatków przyspieszających reakcję i używając praktycznie bezwodny środek utleniający.

Jak wiadomo, wydajność procesu utleniania zależy od różnych czynników, przy czym bardzo dużą rolę gra zwłaszcza temperatura i stężenie wodoronadtlenku kumeny w reaktorze utleniania. Innymi czynnikami wpływającymi na wydajność utleniania są: ciśnienie, czas przebywania, materiał reaktora i tym podobne.

Oplacalność syntezy fenolu metodą kumenową zależy więc w decydującej mierze od tego, czy udaje się osiągnąć możliwie największą wydajność procesu utleniania. Duża wydajność jest niezbędna także z tego względu, że w dalszych stadiach procesu, na przykład podczas rozszczepiania i przeróbki produktu rozszczepienia, występują znaczne straty.

Znany jest sposób i urządzenie do prowadzenia procesu utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych lub hydroaromatycznych na wodoronadtlenki, opracowany pod kątem usuwania ciepła wydzielającego się w czasie utleniania. Według tego spo-

sobu, proces prowadzi się w urządzeniu o skomplikowanej budowie, utleniając ciekły węglowódor w temperaturze 90–135°C, tlenem lub gazami zawierającymi tlen, w obecności środków wiążących kwasy. Sposób ten charakteryzuje się tym, że produkt utleniania przemywa się, w celu usunięcia środków wiążących kwasy, lub produktów ich przemiany, a następnie przesyła go pod zmniejszonym ciśnieniem wzdłuż zewnętrznych ścianek rur, w których odbywa się utlenianie, w celu odebrania ciepła reakcji utleniania i w celu częściowego odparowania zawartego w nim węglowodoru.

Okazało się jednak, że wykonanie proponowanego sposobu jest nadzwyczaj uciążliwe pod względem technicznym i nie przynosi oczekiwanych korzyści. Większa część ciepła zawartego w produkcie utleniania, zostaje już odprowadzona w procesie przemywania tego produktu.

Wymywanie soli z produktu utleniania jest konieczne, mimo związanych z tym znacznych strat ciepła, gdyż w przeciwnym razie przestrzenie reaktora, przez które płynie produkt utleniania tak zarastają osadami, że prawie ustaje przewodzenie ciepła. Wykonanie techniczne tego sposobu było więc z wymienionych względów niemożliwe.

Sposób według wynalazku umożliwia osiągnięcie możliwie najwyższej wydajności procesu utleniania, przy równoczesnym, optymalnym wykorzystaniu całej ilości ciepła, wydzielającego się podczas utleniania. Sposób ten polega na utlenianiu węglowodoru tlenem lub gazami zawierającymi tlen, w temperaturze 90–135°C. Utlenianie prowadzi się praktycznie w nieobecności alkaliów, w środowisku posiadającym pH o wartości 3–6, w wieżach utleniających, nie zawierających żadnych elementów wbudowanych. Tlen i kumen doprowadza się do dolnej części wieży, przy czym tlen lub gaz zawierający tlen wyprowadza się przez urządzenie rozpraszające go w postaci drobnych pęcherzyków.

Utlenienie prowadzi się w taki sposób, aby nie więcej niż 30% węglowodoru wyjściowego uległo przekształceniu na wodoronadtlenek kumenu. Z drugiej strony nie zaleca się ze względów ekonomicznych, aby utleniać mniej niż 5% użytego węglowodoru, chociaż w tych warunkach wydajność utleniania jest szczególnie wysoka. Wynosi ona wówczas 95%. Mimo bardzo dobrej wydajności staje jednak wówczas pod znakiem zapytania opłacalność procesu, gdyż należy oddestylować więcej niż 90% ilości węglowodoru użytego do reakcji. Stwierdzono, że proces jest najbardziej ekonomiczny wówczas, gdy 10–20% ilości węglowodoru wyjściowego przekształca się na wodoronadtlenek kumenu.

Wydajność utleniania wynosi w tym przypadku 90–94%, przy czym wydajność 94% odpowiada produktowi utleniania o zawartości 10% wodoronadtlenku kumenu, a wydajność 90% – produktowi utleniania o zawartości około 20% wodoronadtlenku kumenu. Wynika z tego, że różnica zawartości wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania, wynosząca 10%, daje w efekcie różnicę wydajności około 4%. Oznacza to, że w tych samych warunkach utleniania, na jeden procent wzrostu zawar-

tości wodoronadtlenku kumenu występuje w podanym zakresie zmniejszenie wydajności o 0,4%. Dane te obowiązują dla procesu utleniania prowadzonego w temperaturze 125–130°C i zmieniają się trochę w przypadku obniżenia lub podwyższenia temperatury reakcji.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie całej ilości ciepła zawartej w produkcie utleniania i stanowiącej ciepło tworzenia otrzymanego wodoronadtlenku kumenu. Ciepło to wykorzystuje się na drodze bezpośredniej wymiany i to w taki sposób, że uzyskuje się zwiększenie stężenia wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania, bez równoczesnego zmniejszenia wydajności. Jak już wspomniano, wydajność utleniania zależy w dużej mierze od zawartości wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania. I tak przy zawartości wodoronadtlenku kumenu w ilości około 10% wydajność produktu utleniania wynosi 93,2%.

Utlenianie prowadziło w temperaturze 130° w nieobecności środków przyspieszających reakcję. Wartość pH ustala się w tych warunkach w wysokości 3,4. Nie stosując fazy przemywania, wprowadzono otrzymany produkt utleniania bezpośrednio do aparatu próżniowego pracującego pod ciśnieniem 100 torów. W aparacie tym ulegało odparowaniu tyle kumenu, że pozostały produkt zawierał 17% wodoronadtlenku kumenu. W otrzymanym, wzbogaconym produkcie utleniania można było również stwierdzić wydajność 93,2%, co oznacza, że opisany proces zachodzi bez jakichkolwiek strat wydajności. W przeciwieństwie do tego, wydajność utleniania była znacznie niższa, gdy proces prowadzono w ten sposób, że bezpośrednio w reaktorze utleniania otrzymywano 17% wodoronadtlenku kumenu. Wydajność oznaczona w takim produkcie wynosiła tylko 90,4%.

Znaczny postęp techniczny, jaki charakteryzuje nowy sposób według wynalazku polega na tym, że prowadząc utlenianie w dwóch stadiach uzyskuje się zwiększenie wydajności. W pierwszym stadium utrzymuje się możliwie najniższą zawartość wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania, aby w ten sposób osiągnąć jak najwyższą wydajność utleniania, podczas gdy w następnym stadium wzbogaca się produkt utleniania w wodoronadtlenek kumenu, nie doprowadzając przy tym dodatkowej ilości ciepła.

W sposobie tym szczególnie korzystne jest to, że ciepło tworzenia otrzymanego wodoronadtlenku kumenu zużywa się do przeprowadzenia drugiego stadium procesu.

Do zasilania reaktora utleniania stosowano dotychczas kumen ogrzany do temperatury zbliżonej do temperatury reakcji panującej w reaktorze. Zabieg ten uważano za konieczny, w celu zapewnienia równomiernego utleniania.

W międzyczasie zbadano jednak i stwierdzono, że utlenianie można również prowadzić, doprowadzając do strefy utleniania kumen o temperaturze znacznie niższej od temperatury reakcji. Badania wykazały, że równomierne utlenianie jest możliwe także wówczas, gdy do reaktora doprowadza się kumen o temperaturze zbliżonej do temperatury

otoczenia. Przy tym sposobie prowadzenia procesu zależy tylko na tym, jak duży jest stopień utleniania oraz jak duża ilość ciepła wydziela się w reaktorze.

Proces można scharakteryzować w ten sposób, że ilość ciepła utleniania, wydzielającego się w reaktorze na jednostkę jego objętości jest tym większa, im większe jest stężenie wodoronadtlenku kumenu w otrzymanym produkcie utleniania. Temperatura doprowadzanego kumenu może być tak niska, że całe ciepło tworzenia wodoronadtlenku kumenu zużywa się na podgrzanie doprowadzonego kumenu. Gdy zawartość wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania wynosi 15%, a temperatura reakcji 130°C, wówczas temperatura doprowadzanego kumenu może wynosić 50°C. Ogrzanie od temperatury 50°C do temperatury 130°C zachodzi w reaktorze kosztem ciepła wydzielającego się przy utlenianiu kumenu do wodoronadtlenku kumenu.

Aby umożliwić wykorzystanie ciepła wydzielającego się podczas utleniania, przy prowadzeniu procesu utleniania w różnych warunkach, dzieli się całą ilość kumenu doprowadzonego do reaktora na dwie strugi: „zimną” i „gorącą”. Chcąc utrzymać w reaktorze żadaną temperaturę reakcji doprowadza się do niego kontrolowaną ilość „zimnego kumenu” sterując przepływ strugi tego kumenu przekładnikiem, otrzymującym impulsy od czujnika temperaturowego umieszczonego w reaktorze. Sterowanie działa w ten sposób, że w razie wzrostu temperatury w środowisku reakcji, wzrasta automatycznie ilość „zimnego kumenu” doprowadzanego do reaktora, a w wypadku spadku tej temperatury — maleje. Potrzebną ilość „gorącego kumenu” otrzymuje się przez ogrzanie „zimnego kumenu”. Przed wejściem do reaktora obydwie strugi („zimnego” i „gorącego kumenu”) łączą się. Zastosowanie tego sposobu na skalę fabryczną wykazało, że w fazie utleniania nie tylko nie wystąpiły żadne niepożądane zjawiska, lecz w przeciwieństwie do oczekiwań, utlenianie przebiegało w praktyce bez żadnych zakłóceń i bardzo równomiernie.

Jak już wspomniano, szczególnie duże znaczenie ma fakt, że całe ciepło tworzenia pozostaje w środowisku reakcji, a w drugim stadium procesu zostaje zużyte do podwyższenia zawartości wodoronadtlenku kumenu w produkcie utleniania.

Sposób według wynalazku objaśnia bliżej opis schematu instalacji pokazanej na fig. 1. Kumen doprowadzany do naczynia reakcyjnego 1 dzieli się na dwie strugi płynące przez rurociągi 2 i 3. Przez rurociąg 2 płynie „zimny kumen”, podczas gdy rurociąg 3 doprowadza się odpowiednią ilość „gorącego kumenu” otrzymanego przez podgrzanie w wymienniku ciepła 4. Obydwie strugi kumenu łączą się przed urządzeniem pomiarowym 5 i jako struga zbiorcza o pośredniej temperaturze, wprowadzane są do dolnej części naczynia reakcyjnego 1. W rurociąg, służący do doprowadzania kumenu, wbudowany jest tuż przed wlotem do reaktora termoelement 6, za pomocą którego można zawsze określić temperaturę kumenu.

We wnętrzu naczynia reakcyjnego umieszczony

jest w dowolnym miejscu, na ogół jednak w pobliżu środka, czujnik temperatury 7, za pomocą którego nastawia się i reguluje automatycznie żadaną temperaturę reakcji. Regulacja odbywa się w ten sposób, że zawór regulujący 8, sterowany impulsem pobranym z czujnika 7, przepuszcza zależnie od potrzeby, mniejszą lub większą ilość „zimnego kumenu”. Dzięki temu, całe ciepło wydzielające się podczas utleniania kumenu na wodorotlenek kumenu, zużywa się do podgrzania doprowadzonego kumenu i całej mieszaniny reakcyjnej do żadanej temperatury reakcji.

Gorący produkt utleniania odpywa w sposób ciągły z górnej części naczynia reakcyjnego i bez przemierzania przesyłany jest pod ciśnieniem panującym w reaktorze do naczynia próżniowego 10. Naczynie próżniowe może być wyposażone w półki 11 o dowolnych kształtach. Półek może być więcej niż jedna, przy czym ilość ich powinna być tak dobrana, aby przy uwzględnieniu strat ciśnienia, występujących przy przepływie przez nie, panowało w dolnej części aparatu próżniowego ciśnienie niższe od 150 torów. Stosując we wnętrzu aparatu przegrody innego rodzaju, należy pamiętać aby w dolnej części aparatu panowało odpowiednio niskie ciśnienie. Otrzymany produkt reakcji opuszcza aparat próżniowy w dolnej jego części przez rurociąg 12.

Odparowany kumen odprowadza się rurociągiem 15 do skraplacza 16 i tam skrapla się. Z poniższych przykładów wynika jasno, że sposób według wynalazku stanowi duży postęp techniczny, dający w efekcie znaczne korzyści ekonomiczne.

Przykład I. Prowadząc proces sposobem według wynalazku, doprowadza się w sposób ciągły kumen i tlen do dolnej części reaktora utleniającego o wysokości 15 m i średnicy 1,5 m. Temperatura utleniania wynosi 130°C. Ciśnienie w kolumnie nastawia się na 4 atm. Utlenianie prowadzi się bez dodatku środków wiążących kwasy i praktycznie w bezwodnym środowisku. Nie stosuje się także dodatku żadnych środków przyspieszających reakcję. Utlenianie prowadzi się tak, aby zawartość wodoronadtlenku kumenu w produkcie wynosiła 12%. Kumen i tlen doprowadza się w sposób ciągły od dołu, podczas gdy z górnej części reaktora odprowadza się także w sposób ciągły produkt utleniania. Wydajność oznaczona w produkcie utleniania, wynosi 92,5%.

Otrzymany 12% produkt utleniania wprowadza się bezpośrednio do aparatu próżniowego, pracującego pod ciśnieniem 30—40 torów. W tych warunkach temperatura ustala się na poziomie 60°C. W tej temperaturze wydziela się w dolnej części aparatu produkt reakcji, zawierający 20,5% wodoronadtlenku kumenu. Oznacza to wzrost stężenia o 70% w stosunku do produktu wyjściowego. Wydajność oznaczona w tym produkcie odpowiadała wydajności produktu utleniania i wynosiła 92,5%.

Prowadząc proces znany sposobem, utlenia się kumen w tych samych warunkach, w wyżej opisanym reaktorze, z tą różnicą, że zawartość wodoronadtlenku kumenu w końcowym produkcie wynosi 20,5%. Proces prowadzi się w sposób ciągły, to znaczy od dołu doprowadza się współpra-

dowo kumen i tlen, a z górnej części reaktora odbiera się produkt utleniania. Badanie analityczne wykazuje wydajność 89,5%.

Oznacza to zmniejszenie wydajności o 3% w stosunku do nowego sposobu. Nowy sposób daje więc możliwość osiągnięcia wzrostu wydajności o 3%, przy tym samym stężeniu wodoronadtlenku kumenu i bez dodatkowego zużycia energii.

Przykład II. W warunkach opisanych w przykładzie I wytwarza się 18% produkt utleniania. Wydajność utleniania wynosi 90,4%. Z drugiego etapu procesu, prowadzonego w aparacie próżniowym pod ciśnieniem 30—40 torów, otrzymuje się produkt reakcji zawierający 30,8 wodoronadtlenku kumenu. Oznacza to wzrost stężenia o około 70% w stosunku do produktu wyjściowego. Wydajność produktu wynosiła 90,4%.

Prowadząc proces znanym sposobem w tych samych warunkach, wytwarza się w reaktorze produkt utleniania zawierający 30,8% wodoronadtlenku kumenu. Wydajność oznaczona w otrzymanym produkcie wynosiła 85,9%. Nowy sposób umożliwia więc osiągnięcie znacznie lepszej wydajności, wyższej o 4,5%.

Zastrzeżenia patentowe

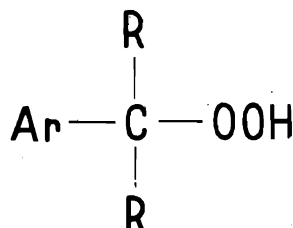
1. Sposób wytwarzania monowodoronadtlenków aryloalkilowych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny, a R oznacza rodnik alifatyczny, na drodze utleniania węglowodo-

rów o ogólnym wzorze 2, w którym Ar i R mają wyżej podane znaczenie, w fazie ciekłej za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen, w temperaturze 90—135°C, w nieobecności środków wiążących kwasy lub dodatków przyspieszających reakcję i praktycznie w nieobecności wody, **znamienny tym**, że wykazujący podwyższoną temperaturę produkt utleniania wprowadza się bez dodatkowej obróbki pośredniej bezpośrednio do aparatury, w której utrzymuje się takie stosunki ciśnień, aby bez doprowadzania dodatkowych ilości ciepła odparowały nieprzereagowane ilości węglowodorów, przy czym dobiera się warunki próżniowe takie, że praktycznie całą ilość ciepła wydzielonego w reaktorze utleniania jako ciepło tworzenia otrzymanego monowodoronadtlenku aryloalkilowego stosuje się do odparowania nieprzereagowanego węglowodoru.

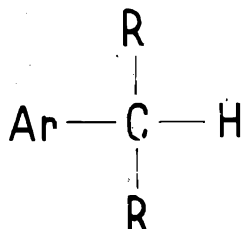
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węglowódor wprowadzony do reaktora utrzymuje się w tak niskiej temperaturze, aby wydzielające się ciepło tworzenia wodoronadtlenku wystarczyło do ogrzania mieszaniny reakcyjnej do żądanej temperatury reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję w reaktorze utleniania prowadzi się do uzyskania zawartości 5—35% wodoronadtlenku.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dalsze wzbogacanie produktu utleniania w wodoronadtlenek prowadzi się w następnych etapach postępowania.



Wzór 1



Wzór 2

