



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 18 528 T2** 2007.11.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 458 663 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 18 528.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/34786**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 789 328.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/048094**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 37/86** (2006.01)
C07C 45/85 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

683190 **29.11.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**FULMER, John William, Mt. Vernon, IN 47620, US;
KUMBHAR, Pramod S., Kodihalli, Bangalore
560008, IN; RAMANI, Marakani Venkata, Jeevan
Bima Nagar, Bangalore 560075, IN; SINGH, Bharat,
Malleswaran, Bangalore 560003, IN**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CUMENHYDROPEROXID SPALTPRODUKTEN**

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] Diese Offenbarung betrifft Verfahren zur Phenolherstellung und insbesondere Systeme und Verfahren zur Reinigung von Cumolhydroperoxid-Spaltprodukten.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Phenol sind wohlbekannt. Das Cumolverfahren weist zwei Stufen auf: die erste ist Cumuloxidation durch Luftsauerstoff zu Cumolhydroperoxid (CHP) und die zweite ist saure katalytische Spaltung (Zersetzung) von CHP zu Phenol und Aceton. Nach Herstellung und Spaltung von Cumolhydroperoxid (CHP) enthält die erhaltene Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung Phenol und Aceton als die Hauptprodukte, zusammen mit verschiedenen Mengen an Verunreinigungen, z.B. alpha-Methylstyrol, Acetophenon, Mesityloxid, Cumol, Acetaldehyd, Hydroxyaceton und restlichen Säurekatalysator, z.B. Schwefelsäurekatalysator. Bevor die Produkte gewonnen werden können ist es notwendig, den sauren Katalysator in den CHP-Spaltproduktmischungen zu entfernen oder zu neutralisieren, da die Gegenwart des sauren Katalysators bei der nachfolgenden Destillation die effiziente Gewinnung des Produktes und von Nebenprodukten der Reaktion beeinträchtigt, zusätzlich zur Verursachung von Korrosion der Destillationsausrüstung.

[0003] Kommerziell wird der restliche Schwefelsäurekatalysator, der in der Spaltproduktmischung vorhanden ist, mit einer wässrigen alkalischen Lösung, z.B. wässrigem Natriumhydroxid, neutralisiert. Die erhaltene konzentrierte wässrige Natriumsulfatsalzlösung, die aus der Reaktion der Schwefelsäure und des Natriumhydroxids gebildet wird, wird dann von der organischen Hauptmischung unter Verwendung einer Serie von Flüssig-flüssig-Extraktionsarbeitsschritten abgetrennt. Die erhaltene organische Mischung, nun frei von Schwefelsäure, wird dann einer Serie von fraktionierten Destillationen unterzogen, um die Produkte und verschiedene Bestandteile zu gewinnen.

[0004] United States Patent Nrn. 2 734 085, 2 744 143, 3 931 339 und 5 510 543 lehren verschiedenartig das Durchführen des sauren Spaltungsextraktions-/Neutralisationsschrittes als einen Flüssig-flüssig-Extraktionsprozess in einem Reaktor unter Verwendung einer zirkulierenden wässrigen Lösung von konzentriertem Natriumsulfatsalz, d.h. dem Extraktionsmittel, gebildet in situ durch die Reaktion von Natriumhydroxid und Schwefelsäure. Es ist bekannt, dass Hydroxyaceton vor der Neutralisation typischerweise in einer Menge von 1 200 bis 2 200 Teilen pro Million (ppm) Konzentration in der CHP-Spaltproduktmischung vorhanden ist. Während der Neutralisation äquilibriert und verteilt sich das Hydroxyaceton auf zwei Phasen (organisch und wässrig) innerhalb des Neutralisationsgefäßes in etwa gleichen Konzentrationen. Hydroxyaceton ist besonders mühevoll aus Phenol zu entfernen, da es mit Phenol während des Rektifikationsprozesses stromabwärts co-distilliert und das Phenolendprodukt verunreinigt. Auch wenn Hydroxyaceton in lediglich winzigen Mengen in dem Phenolendprodukt vorhanden sein mag, hat Hydroxyacetonverunreinigung farbbildende Tendenzen und seine Gegenwart macht das Phenolprodukt qualitativ unakzeptabel für viele Endverbraucheranwendungen, wie z.B. Bisphenol A und Polycarbonat.

[0005] Um dies zu verhindern lehren die United States Patent Nrn. 3 335 070, 3 454 653, 3 692 845, 5 502 259, und 6 066 767 verschiedenartig die Entfernung von Hydroxyaceton aus Phenol durch Kondensationsreaktionen und Umsetzung zu höher siedenden Materialien, was Nebenprodukte erzeugt, die in nachfolgenden Destillationsschritten leichter von Phenol getrennt werden können. Sowohl homogene als auch heterogene Prozesse werden beschrieben, die beide basische und saure Behandlungsmittel in den organischen Strömen verwenden, um Hydroxyaceton-Kondensationsreaktionen voran zu treiben, wie z.B. Natriumhydroxid, Amine, Ionenaustauscherharze und Zeolite. Dieses Behandlungsverfahren ist jedoch lediglich teilweise wirksam, da sich eine neue Verunreinigung, 2-Methylbenzofuran (2MBF), bildet, die ebenfalls sehr schwierig durch Destillation aus Phenol zu entfernen ist. Dieses Problem ist besonders mühevoll, da es ebenfalls die Phenolproduktqualität unakzeptabel für viele Endverbraucheranwendungen macht.

[0006] Bei der Umsetzung von Hydroxyaceton zu Materialien mit höherem Siedepunkt beschreibt United States Patent Nr. 6 066 767 ('767-Patent) ein Verfahren zur Reinigung von Phenol unter Verwendung von Natriumhydroxid und alkalischen Mitteln als Behandlungsmittel, um tiefe Kondensationsreaktionen von Hydroxyaceton zu Materialien mit hohem Siedepunkt voran zu treiben, die, wie man sagt, frei von 2MBF sind. In diesem Verfahren wird die CHP-Spaltproduktmischung mit 10–20 Gewichtsprozent (Gew.-%) Natriumsulfatsalzlösung gemäß herkömmlichen Verfahren extrahiert und das Hydroxyaceton, das in der wässrigen Salzphase enthalten ist, mit Natriumhydroxidreagenz behandelt, um tiefe Kondensationsprodukte zu bilden, welche in den Prozess recycelt und mit dem Phenol-Aceton-Strom zur späteren Entfernung vermischt werden.

[0007] Verschiedene Nachteile sind mit dem Verfahren des '767-Patentes verknüpft. Zunächst sind hohe Rohmaterialkosten mit dem Neutralisationsreagenz verknüpft. In dem '767-Verfahren müssen, um wirksam den sauren wässrigen 10–20 gew.-%igen Natriumsulfatstrom zu neutralisieren, große Mengen an Natriumhydroxid zugegeben werden, um den Überschuss an Alkalinität, der erforderlich ist, um Katalyse zur Verfügung zu stellen, zu neutralisieren und aufrecht zu erhalten. Als Antwort auf diese Menge an Natriumhydroxid muss zusätzliche Schwefelsäure gekauft und verwendet werden, um das Natriumhydroxid zu neutralisieren, so dass der kritische pH-Kontrollbereich eingehalten wird, während die CHP-Spaltproduktmischung neutralisiert wird. Demzufolge sind Rohmaterialkosten für das '767-Verfahren signifikant.

[0008] Zweitens bilden sich alkalische Phenolsalze (z.B. Natriumphenolat), was pH-Fluktuationen und unvollständige Phasentrennung während der Neutralisation verursachen kann und zu Verschmutzung stromabwärts in der Ausrüstung beitragen kann. Wenn die alkalischen Phenolsalze pH-Fluktuationen verursachen und der kritische pH-Kontrollbereich nicht eingehalten werden kann, können sich Emulsionen bilden und Verschiedenes der Ausrüstung unbrauchbar machen. Drittens erkennt das '767-Patent an, dass unidentifizierte tiefe Kondensationsprodukte, die aus Hydroxyacetone gebildet wurden, den organischen Strom wieder betreten und in das Verfahren zurückkehren. Diese unbekannten Kondensationsprodukte können möglicherweise das Phenolendprodukt verunreinigen und riskieren die Verursachung von anderen Qualitäts- und Ausrüstungsproblemen. Viertens verwendet das in dem '767-Patent offenbarte Verfahren mehrere Extraktionsstufen, um die Entfernung von Hydroxyacetone zu optimieren. Diese mehreren Extraktionsstufen erfordern zusätzliche Zeit, Arbeit, Materialien und Ausrüstung zur Ausführung, wodurch Kosten ansteigen, um Hydroxyacetone auf akzeptable Gehalte in dem Phenolendprodukt zu entfernen.

[0009] Demzufolge verbleibt eine Notwendigkeit im Stand der Technik für ein Verfahren und System zur Entfernung von Hydroxyacetone und anderen Verunreinigungen aus Cumolhydroperoxid-Spaltprodukten auf akzeptable Mengen.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung weist das Erwärmen einer wässrigen Salzphase, enthaltend Verunreinigungen, auf eine Temperatur von etwa 150–350°C für etwa 0,5 bis 1,5 Stunden in einer nicht-alkalischen Umgebung auf, um wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen zu bilden, Kombinieren der wässrigen Salzphase, enthaltend die wasserlöslichen Derivate, mit einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung, um eine kombinierte Produktmischung zu bilden, und Abtrennen der wässrigen Salzphase, enthaltend die wasserlöslichen Derivate der Verunreinigungen, aus der kombinierten Produktmischung.

[0011] In einer weiteren Ausführungsform weist das Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung das Erwärmen einer wässrigen Salzphase, enthaltend Verunreinigungen, auf eine Temperatur und für eine Zeit auf, die ausreichend ist, um wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen zu bilden, wobei Erwärmen das Erwärmen der wässrigen Salzphase, enthaltend die Verunreinigungen, auf eine Temperatur von etwa 150 bis etwa 350°C für etwa 0,5 bis etwa 1,5 Stunden unter einem Druck von etwa 0,34 bis 10,34 MPa (50 bis etwa 1 500 Pfund je Quadratinch) mit der Reaktionsmischung aufweist, Kombinieren der wässrigen Salzphase, enthaltend die wasserlöslichen Derivate, mit einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung, um eine kombinierte Produktmischung zu bilden, und Abtrennen der wässrigen Salzphase, enthaltend die wasserlöslichen Derivate der Verunreinigungen, aus der kombinierten Produktmischung.

[0012] Ein System zur Reinigung einer Cumolhydroperoxidspaltproduktmischung weist Vorrichtungen zum Erwärmen einer Verunreinigungen enthaltenden wässrigen Salzphase auf eine Temperatur und für eine Zeit auf, die ausreicht, um wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen zu bilden, Vorrichtungen, um die wasserlöslichen Derivate enthaltende wässrige Salzphase mit einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung zu kombinieren, um eine kombinierte Produktmischung zu bilden, sowie Vorrichtungen zum Abtrennen der die wasserlöslichen Derivate der Verunreinigungen enthaltenden, wässrigen Salzphase aus der kombinierten Produktmischung.

[0013] In einer weiteren Ausführungsform weist das System zur Reinigung einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung eine Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischungs-Zuführung auf, enthaltend Verunreinigungen, in flüssiger Verbindung mit einer wässrigen Alkalilösungs-Zuführung, wobei die Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung und wässrige Alkalilösungs-Zuführungen in flüssiger Verbindung mit einer Neutralisationstrommel stehen, die einen wässrigen Salzphasenausgang hat, eine wässrige Salzphasenzuführung, enthal-

tend Verunreinigungen, in flüssiger Verbindung mit einem Wärmebehandlungsgefäß mit einem wärmebehandelten wässrigen Salzphasenausgang und einer wärmebehandelten wässrigen Salzphasenzuführung, enthaltend wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen, in flüssiger Verbindung mit der Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung in die Neutralisationstrommel.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] Nun bezugnehmend auf die Figur, die lediglich anschaulich ist, wobei die gleichen Elemente gleich nummeriert sind, ist die Figur ein schematisches Flussdiagramm, das eine beispielhafte Ausführungsform eines Systems und Verfahrens zur Entfernung von Verunreinigungen aus Cumolhydroxyperoxid-Spaltprodukten veranschaulicht.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Erfinder hierzu haben entdeckt, dass übliche Verunreinigungen in der Phenolherstellung zu wasserlöslichen Derivaten umgesetzt werden können, indem Wärme auf den zirkulierenden wässrigen Salzphasenstrom angewendet wird. Recht unerwartet werden Hydroxyacetone und Aldehyde, z.B. Acetaldehyd und Propionaldehyd, die in diesem Strom vorhanden sind, durch die Wärmebehandlung in der Abwesenheit von jeglichen Additiven oder Behandlungsmitteln wirksam zu wasserlöslichen Derivaten umgesetzt. Die wasserlöslichen Derivate sind keine schweren Kondensationsprodukte oder Materialien mit hohem Siedepunkt, die sich weiter umwandeln oder reagieren können, um in dieser Umgebung 2MBF zu bilden. Stattdessen sind diese wasserlöslichen Derivate unter Verwendung von bestehender Ausrüstung und einem zusätzlichen Wärmebehandlungsgefäß extrahierbar. Dieses Wärmebehandlungsgefäß eliminiert die Notwendigkeit für mehrfache Extraktionsschritte über die existierende Ausrüstung hinaus und kann innerhalb bestehender Anlagen installiert werden. Demzufolge werden die Nachteile von vorhergehenden Versuchen zum Einsatz von Kondensationsreaktionen und Umsetzungen zu Materialien mit höherem Siedepunkt und ähnlichem, durch Wärmebehandlung des zirkulierenden wässrigen Salzphasenstroms vermieden oder es wird ihnen vorgebeugt.

[0016] Ein wirksames Verfahren und System für die kommerzielle Reinigung von CHP-Spaltproduktmischungen bei der Phenolherstellung weist das Erwärmen einer Verunreinigungen enthaltenden wässrigen Salzphase auf eine Temperatur und für eine Zeit auf, die ausreichen, um wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen zu bilden, Kombinieren der die wasserlöslichen Derivate enthaltenden wässrigen Salzphase mit einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung, um eine kombinierte Produktmischung zu bilden, und Abtrennen der wässrigen Salzphase, enthaltend die wasserlöslichen Derivate der Verunreinigungen aus der kombinierten Produktmischung. Das Verfahren und System entfernt oder eliminiert Verunreinigungen, wie z.B. Mesityloxid, Acetaldehyd, Hydroxyacetone und verschiedene Carbonyl enthaltende und Aldehyd enthaltende Verunreinigungen und Kombinationen aus zumindest einer der vorhergehenden Verunreinigungen auf akzeptable Werte in dem Phenolendprodukt. Für Zwecke der Veranschaulichung wird das Verfahren in Zusammenhang mit der Entfernung von Hydroxyacetone aus CHP-Spaltproduktmischungen diskutiert. Andere Nebenprodukte und Verunreinigungen, wie jene die oben erwähnt sind, können jedoch ebenfalls wirksam unter Verwendung des hier offenbarten Verfahrens und Systems entfernt werden.

[0017] Die Figur veranschaulicht ein Flussdiagramm, welches im Detail eine Ausführungsform eines Systems und Verfahrens zur Entfernung von Hydroxyacetone aus CHP-Spaltproduktmischungen zeigt. Eine Cumolhydroperoxidzufuhr **10** („CHP-Zufuhr **10**“) und eine Säurekatalysatorzufuhr **12**, z.B. Schwefelsäure oder andere Mineralsäuren und ähnliches, werden zugeführt in einen und vermischt innerhalb eines Cumolhydroperoxid-Spaltreaktors **14** („Reaktor **14**“), der einen CHP-Spaltproduktmischungsauslass hat. Eine CHP-Spaltproduktmischungszufuhr **16**, enthaltend Verunreinigungen, verlässt Reaktor **14**, fließt stromabwärts und vermischt sich mit einer wässrigen alkalischen Lösung, wie z.B. wässrigem Natriumhydroxid und ähnlichem (wässrige Alkalilösungszufuhr **18**), vor oder wenn sie eine Neutralisierstrommel **20** („Trommel **20**“) betritt, die in Serie nach dem Reaktor **14** angeordnet ist, in einer Menge, die wirksam ist, um jeglichen vorhandenen restlichen Säurekatalysator zu neutralisieren und den pH der resultierenden neutralisierten Spaltproduktmischung innerhalb der Trommel **20** aufrecht zu erhalten. Die kombinierten Spaltproduktmischungs- und wässrigen Alkalilösungszufuhren **16** bzw. **18** weisen Phenol, Aceton, Cumol, Nebenprodukte und restliche Schwefelsäure auf, sowie eine oxidierte wässrige Lösung, aufweisend etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsprozent (Gew.-%) Natriumsulfatlösung, enthaltend wasserlösliche Derivate von Verunreinigungen, die unten in weiterem Detail diskutiert werden.

[0018] Die Menge an wässriger Alkalilösungszufuhr **18** kann unter Verwendung einer Fließkontrollvorrichtung (nicht gezeigt), z.B. einem Ventil, das entweder manuell oder durch einen Operator über ein elektronisches In-

terface (nicht gezeigt) bedient wird, kontrolliert werden und kann wahlweise unter Verwendung eines Sensors, wie z.B. eines Drucksensors, Auslassensors, Fließgeschwindigkeitssensors, Massenflusssensors und ähnlichem überwacht werden. Trommel **20** enthält eine Menge an wässriger Alkalilösung, die wirksam ist, um den pH der erhaltenen neutralisierten Spaltproduktmischung auf größer als oder gleich etwa 1, vorzugsweise größer als oder gleich etwa 3, besonders bevorzugt größer als oder gleich etwa 5 zu erhalten, und auf einem pH von weniger als oder gleich etwa 10, vorzugsweise weniger als oder gleich etwa 7, besonders bevorzugt weniger als oder gleich etwa 6. Man kann die neutralisierte Spaltproduktmischung sich innerhalb der Trommel **20** absetzen lassen, wobei sie zwei getrennte Phasen bildet, eine obere organische Phase und eine wässrige Salzphase am Boden. Die organische Phase weist Phenol, Aceton, Cumol, Mesityloxid, alpha-Methylstyrol, Acetophenon, Dimethylbenzylalkohol, Cumylphenol, Hydroxyaceton, verschiedene Carbonylsuren und gelöstes Wasser auf, während die wässrige Salzphase etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% Natriumsulfatlösung (in situ innerhalb von Trommel **20** gebildet), vorzugsweise etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% Natriumsulfatlösung aufweist, enthaltend Verunreinigungen, einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf Hydroxyaceton und Acetaldehyd. Trommel **20** beinhaltet einen wässrigen Salzphasenauslass, einen wässrigen Salzphasenspülauslass und einen Auslass für neutralisiertes Spaltprodukt, wobei die organische Phase, enthaltend das neutralisierte Spaltprodukt, diesem Auslass als neutralisierten Spaltproduktstrom **22** verlässt. Der erhaltene Produktstrom wird einem Extraktionsschritt unterzogen, wobei Phenol und Aceton unter Verwendung von herkömmlichen Techniken, wie sie dem Fachmann bekannt sind, extrahiert werden. Ein Teil der wässrigen Salzphase, enthaltend unerwünschte Verunreinigungen, wird aus Trommel **20** als eine wässrige Salzphasenspülung **24** ausgespült, während verbleibende wässrige Salzphase stromabwärts als ein wässriger Salzphasenstrom **26** in ein Wärmebehandlungsgefäß **28** („Wärmebehandlungsgefäß **28**“) voranschreitet, das einen wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstromauslass hat, und in Serie nach und in flüssiger Verbindung mit Trommel **20** angeordnet ist. Wärmebehandlungsgefäß **28** ist in flüssiger Verbindung und seriell nach, vorzugsweise in einer kontinuierlichen Schleife mit, Trommel **20** angeordnet. Die kontinuierliche Schleife weist einen kontinuierlichen Fluss auf, beginnend an der CHP-Spaltproduktmischungszufuhr **16** zu Trommel **20**, wässrigem Salzphasenstrom **26**, wärmebehandeltem wässrigem Salzphasenstrom **30** und Zurückführen in die CHP-Spaltproduktmischungszufuhr **16**. Die Konzentration(en) von einer oder mehreren Verunreinigungen, z.B. Hydroxyaceton, die in dem wässrigen Salzphasenstrom **26** vorhanden sind, kann unter Verwendung von quantitativen Analysetechniken, z.B. Gaschromatographieverfahren unter Verwendung eines Hewlett Packard Gaschromatographen, gemessen werden.

[0019] Wenn der wässrige Salzphasenstrom **26** einmal das Wärmebehandlungsgefäß **28** betritt, wird Gefäß **28** bei einer Temperatur gehalten, die ausreicht, um die Verunreinigungen zu ihren wasserlöslichen Derivaten umzusetzen. Um eine solche Umwandlung zu erreichen, wird Wärmebehandlungsgefäß **28** bei einer unteren Temperatur von etwa 150 Grad Celsius (°C), vorzugsweise etwa 170°C, besonders bevorzugt etwa 200°C, bis zu einer oberen Temperatur von etwa 350°C, vorzugsweise etwa 330°C, besonders bevorzugt etwa 300°C, oder in einem Temperaturbereich von etwa 200°C bis etwa 300°C und bei einem unteren Druck von etwa 0,34 MPa (50 Pfund je Quadratinch (psi)), vorzugsweise etwa 0,699 MPa (100 psi), besonders bevorzugt etwa 1,38 MPa (200 psi), bis zu einem oberen Druck von etwa 10,34 MPa (1 500 psi), vorzugsweise etwa 9,65 MPa (1 400 psi), besonders bevorzugt etwa 8,96 MPa (1 300 psi), oder in einem Druckbereich von etwa 1,38 bis 8,96 MPa (200 bis etwa 1 300 psi) gehalten. Der pH in Wärmebehandlungsgefäß **28** wird überwacht und kontrolliert und kann durch die Menge der stromaufwärts zugeführten wässrigen Alkalilösung kontrolliert werden. Insbesondere enthält Gefäß **28** eine Menge an wässriger Alkalilösung, die wirksam ist, um den pH der resultierenden neutralisierten Spaltproduktmischung auf mehr als oder gleich etwa 3, vorzugsweise mehr als oder gleich etwa 4 zu halten und auf einem pH von weniger als oder gleich etwa 6, vorzugsweise weniger als oder gleich etwa 5.

[0020] Die Geschwindigkeit der Zersetzung oder prozentuale Umsetzung von Hydroxyaceton zu wasserlöslichen Derivaten kann ebenfalls überwacht werden, z.B. durch quantitative Messung des Hydroxyacetongehalts des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** unter Verwendung von Ionenausschlusschromatographietechniken, z.B. unter Verwendung eines DX100-Ionenchromatographen, kommerziell erhältlich von Dionex Corporation, Sunnyvale, Kalifornien. Die Menge an in dem wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstrom **30** vorhandenem Hydroxyaceton wird verglichen mit der Menge des Hydroxyacetons, die in dem neutralisierten wässrigen Salzphasenstrom **26** vorhanden ist, um fest zu stellen, ob die erwünschte prozentuale Umsetzung von Hydroxyaceton zu wasserlöslichen oxidierten Hydroxyacetonderivaten erreicht wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit oder Umsetzung kann durch Variation von gewissen Betriebsbedingungen, wie z.B. der wässrigen Salzphasenstromzirkulationsgeschwindigkeit, wässrigen Salzphasenstromverweilzeit innerhalb des Wärmebehandlungsgefäßes **28**, Temperatur, Druck und ähnlichem, optimiert werden. Die erwünschte prozentuale Umsetzung von Hydroxyaceton zu oxidiertem Hydroxyacetonderivat ist größer als etwa 50 Prozent, vorzugsweise größer als etwa 80%, besonders bevorzugt größer als etwa 90%.

[0021] Der resultierende wärmebehandelte wässrige Salzphasenstrom **30**, der Gefäß **28** verlässt, weist allgemein etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% Natriumsulfatlösung auf, enthaltend wasserlösliche Derivate. Um den pH innerhalb der Neutralisationstrommel **20** wirksam aufrecht zu erhalten, kombiniert man den wässrigen Salzphasenstrom **30** vorzugsweise mit der CHP-Spaltproduktmischungszufuhr **16**, bevor sie Trommel **20** betritt. Die erhaltene Mischung wird stromabwärts zugeführt und mit wässriger Alkalilösungszufuhr **18** kombiniert und vermischt, um den pH zu kontrollieren und die Phasentrennung, die innerhalb Trommel **20** wie zuvor beschrieben auftritt, wieder ins Gleichgewicht zu bringen. Ebenfalls wie zuvor beschrieben wird ein Teil der wässrigen Salzphase am Boden aus Trommel **20** als wässrige Salzphasenspülung **24** ausgespült, während die verbleibende wässrige Salzphase Trommel **20** als neutralisierter wässriger Salzphasenstrom **26** zu Wärmebehandlungsgefäß **28** hin verlässt. Der wässrige Salzphasenstrom setzt seine Rezirkulation aus Trommel **20** zu Wärmebehandlungsgefäß **28** hin über die neutralisierte wässrige Salzphasenzufuhr **26** und zurück zu Trommel **20** über wässrige Salzphasenzufuhr **30** und Spaltproduktmischungszufuhr **16** fort. Die Zirkulationsgeschwindigkeit dieses Stroms innerhalb des Systems wird überwacht, um die prozentuale Umsetzung von Verunreinigungen zu ihren wasserlöslichen Derivaten zu optimieren.

[0022] Das Verfahren und System wird weiterhin durch die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele veranschaulicht.

BEISPIEL 1

[0023] In einem kontinuierlichen Prozess wird Cumol oxidiert, um CHP zu bilden, und das erhaltene CHP wird Säurespaltung unter Verwendung einer Schwefelsäurekatalysatorzufuhr **12** in Reaktor **14** unterzogen, um Spaltproduktmischungszufuhr **16** zu bilden.

[0024] Tabelle 1 veranschaulicht die Spaltproduktmischungskomponenten in Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der CHP-Spaltproduktmischungszufuhr **16**, gemessen durch Gaschromatographie.

Komponente	Gewichtsprozent (Gew.-%)
Phenol	43,2%
Aceton	39,0%
Cumol	11,7%
alpha-Methylstyrol	3,1%
Wasser	1,6%
Acetophenon	0,7%
o,p-Cumylphenol	0,3%
Dimethylbenzylalkohol	0,1%
Hydroxyaceton	0,12%
Acetaldehyd	0,05%
Dicumylperoxid	0,01%
Essigsäure	0,02%
Schwefelsäure	0,03%
Mesityloxid	0,12%

[0025] Eine 20 gew.-%ige wässrige Natriumhydroxidlösung (Strom **18**) wird mit einer Geschwindigkeit von 0,2 kg/s (1 500 Pfund je Stunde (lbs./hr)) zu der Spaltproduktmischungszufuhr **16**, die eine Zufuhrgeschwindigkeit von 25,2 kg/s (200 000 lbs./hr) hat, in einer wirksamen Menge zugegeben, um die restliche Schwefelsäure zu neutralisieren, die vorhanden ist, und einen pH von 5–6 in Neutralisationstrommel **20** zur Verfügung zu stellen. Die erhaltene organische Phase enthält eine Hydroxyacetonkonzentration von 1 250 Teilen pro Million (ppm),

während die wässrige Salzphase eine 18 gew.-%ige Natriumsulfatlösung mit einer Hydroxyacetonzkonzentration von 1 107 ppm, einer Acetaldehydkonzentration von 300 ppm, einer Phenolkonzentration von 5 070 ppm, einer Acetonkonzentration von 9 200 ppm, 0,5 Gew.-% Natriumbisulfat und 0,1 Gew.-% Natriumacetatsalze enthält, gemessen unter Verwendung eines HP 5 890 Gaschromatographen und Dionex DX100 Ionenchromatographen.

[0026] Die wässrige Salzphase wird vom Boden der Neutralisationstrommel **20** als neutralisierter wässriger Salzphasenstrom **26** mit einem pH von 4,5 entnommen und in Wärmebehandlungsgefäß **28** mit einer Geschwindigkeit von 63 kg/s (500 000 lbs./hr) gepumpt. Das Wärmebehandlungsgefäß **28** wird für eine Stunde ohne Verwendung von Behandlungsmitteln auf einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 8,55 MPa (1 240 psi) gehalten. Die Hydroxyacetonzkonzentration in dem resultierenden wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstrom **30**, der aus dem Wärmebehandlungsgefäß **28** weiter befördert wird, wird zu weniger als 10 ppm gemessen, während die Acetaldehydkonzentration unter Verwendung eines Dionex DX100 Ionenausschlusschromatographen zu 30 ppm gemessen wird. Dies stellt eine Hydroxyacetonzumsetzung von 99,9% unter Verwendung von alleine der Wärmebehandlung dar. Die Phenol- und Acetonkonzentrationen bleiben unverändert bei 5 000 ppm bzw. 9 200 ppm, was anzeigt, dass kein Produkt auf Grund der Wärmebehandlung verloren geht.

[0027] Folgend auf die Rezirkulation des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** mit einer Geschwindigkeit von 63 kg/s (500 000 lbs./hr) und nachfolgend auf das Vermischen und Wiedereinstellen des Gleichgewichts mit Spaltproduktmischungsstrom **16** in Neutralisationstrommel **20** zeigt eine qualitative Analyse des neutralisierten Spaltproduktmischungsstroms **22** unter Verwendung von Gaschromatographieanalyse eine Hydroxyacetonzkonzentration von 220 ppm, eine Acetaldehydkonzentration von 90 ppm und kein 2MBF. Dies stellt eine Hydroxyacetonzumsetzung von 82,5% dar.

BEISPIEL 2

[0028] Ein zweiter Versuch wird ausgeführt unter Verwendung der gleichen Rohmaterialien und Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet, mit der Ausnahme, dass das Wärmebehandlungsgefäß **28** bei den folgenden Parametern betrieben wird: 200°C, 1,65 MPa (240 psi) und 1 Stunde Verweilzeit. Der Hydroxyacetongehalt in dem wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstrom **30** wird zu 452 ppm gemessen, was eine Hydroxyacetonzumsetzung von 59% darstellt. Folgend auf das Rezirkulieren des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** und Wiedereinstellen des Gleichgewichts innerhalb von Neutralisationsreaktor **20** wird die Hydroxyacetonzkonzentration des neutralisierten Spaltproduktstroms **22** von 610 ppm gemessen, was eine Hydroxyacetonzumsetzung von 51,2% darstellt.

BEISPIEL 3

[0029] Ein zweiter Versuch wird ausgeführt unter Verwendung der gleichen Rohmaterialien und Bedingungen, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurden, mit der Ausnahme, dass eine 10 gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung verwendet wird. Die Hydroxyacetonzkonzentration des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** und neutralisierten Spaltproduktstroms **22** (folgend auf das Rezirkulieren) wird zu 495 ppm bzw. 680 ppm gemessen.

BEISPIEL 4

[0030] Ein dritter Versuch, basierend auf Beispiel 2, wird ausgeführt unter Verwendung der gleichen Rohmaterialien und Bedingungen wie in Beispiel 2, mit der Ausnahme, dass eine 25 gew.-%ige wässrige Natriumsulfatlösung verwendet wird. Eine qualitative Analyse des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** und neutralisierten Spaltproduktstroms **22** (folgend auf das Rezirkulieren) zeigt eine Hydroxyacetonzkonzentration von 430 ppm bzw. 588 ppm.

BEISPIEL 5

[0031] Ein dritter Versuch, basierend auf Beispiel 1, wird ausgeführt unter Verwendung der gleichen Rohmaterialien und Bedingungen wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass eine synthetische wässrige Lösung, enthaltend 18,0 Gew.-% wässrige Natriumsulfatlösung mit 1 477 ppm Hydroxyacetonz, 500 ppm Phenol und 1 000 ppm Aceton verwendet wird. Das Wärmebehandlungsgefäß **28** wird bei den folgenden Parametern betrieben: 300°C, 8,27 MPa (1 200 psi), 1 Stunde Verweilzeit und pH von 5–7. Eine qualitative Analyse des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** zeigt eine Hydroxyacetonzkonzentration von 115 ppm, was eine Hydro-

xyacetonumsetzung von 92% darstellt. Wie in Beispiel 1 bemerkt verbleiben sowohl die Phenol- als auch Acetonkonzentrationen unverändert, was anzeigt, dass Wärmebehandlung alleine nicht in Produktverlust resultiert.

BEISPIEL 6

[0032] Ein vierter Versuch, basierend auf Beispiel 1, wird ausgeführt unter Verwendung der gleichen Rohmaterialien und Bedingungen wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass eine synthetische wässrige Lösung, enthaltend 1 000 ppm Hydroxyaceton, 500 ppm Phenol und 1 000 ppm Aceton anstelle einer wässrigen Natriumsalzlösung eingesetzt wird. Das Wärmebehandlungsgefäß **28** wird bei den folgenden Parametern betrieben: 300°C, 8,62 MPa (1 250 psi), 1 Stunde Verweilzeit und pH von 5–7. Eine qualitative Analyse des wärmebehandelten wässrigen Salzphasenstroms **30** zeigt eine Hydroxyacetonkonzentration von 642 ppm, was eine Hydroxyacetonumsetzung von 36% in der Abwesenheit von Natriumsalzen darstellt.

Hydroxyacetonkonzentration von Strömen (Teile pro Million)				
Beispiel Nr.	Strom 16	Strom 26	Strom 30	Strom 22
1	1250	1107	10	220
2	1250	1107	452	610
3	1250	1107	495	680
4	1250	1107	430	588
5	----	1477	115	---
6	----	1000	642	---

[0033] Das Verfahren und System zur Entfernung von Hydroxyaceton aus einer Phenol-Aceton-Mischung besitzt verschiedene Vorteile, wie z.B. reduzierte Zeit, Arbeit, Ausrüstung, Behandlungskemikalien und Kosten, die mit konventionellen Reinigungsmethoden assoziiert sind, während außerdem die Qualität des Phenolendprodukts verbessert wird.

[0034] Insbesondere verwendet das erfindungsgemäße Verfahren alleine Wärme anstatt mühevoller zusätzlicher alkalischer Mittel oder Kondensations- und Umsetzungsreaktionen. Dieses überraschenderweise wirksame Ergebnis, das in der Abwesenheit von jeglichen Behandlungssadditiven erhalten wurde, wird auf die Entdeckung zurückgeführt, dass die in situ produzierten Salze, die in dem Natriumsulfatstrom vorhanden sind, als Katalysatoren wirken, um die gewünschte HA-Umsetzungsreaktionen voranzutreiben. Es gibt demzufolge keine der Materialien mit höherem Siedepunkt oder 2-Methylbenzofuran als Produkte, Verschmutzung von Ausrüstung aufgrund von übermäßig sauren oder alkalischen Prozessbedingungen oder Fluktuationen im pH, die jeweils komplexe Systeme erfordern können, um sie zu überwinden. Das erfindungsgemäße Verfahren und System verringert demzufolge die Notwendigkeit für komplexe Systeme und teure Ausrüstung und erfordert eine geringere anfängliche Anlageninvestition, wie beispielsweise, mit Ausnahme für ein zusätzliches Gefäß, kein Erfordernis für spezielle oder zusätzliche Ausrüstung für mehrfach Extraktions- und/oder Destillationschritte.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren eliminiert auch oder verhindert die Bildung von schweren Kondensationsprodukten oder Materialien mit höherem Siedepunkt, die stromabwärts Ausrüstung verschmutzen und die Qualität der Phenolendprodukte beeinträchtigen. Wasserlösliche oxidierte Derivate von Verunreinigungen, wie z.B. Hydroxyaceton und Acetaldehyd werden gebildet, in existierenden Gleichgewichtsschritten abgetrennt und ohne Verwendung von zusätzlichen Destillations-/Extraktionsschritten oder Ausrüstung ausgespült. Als ein Ergebnis können bestehende Anlagen dieses erfindungsgemäßen Verfahrens schnell anwenden und sofort Vorteile erkennen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischungen, bei welchem man:
eine wässrige Salzphase (**26**), die Verunreinigungen enthält, auf eine Temperatur von etwa 150 bis 350°C er-

hitzt für etwa 0,5 bis etwa 1,5 Stunden in einer nicht-alkalischen Umgebung, um eine wässrige Salzphase **(30)**, die wasserlösliche Derivate der Verunreinigungen enthält, zu bilden;
die wässrige Salzphase **(30)**, welche die wasserlöslichen Derivate enthält, mit einer Cumolhydroperoxid-Spaltproduktmischung **(16)** vereinigt, um eine vereinigte Produktmischung zu bilden; und
die wässrige Salzphase **(26)**, welche die Verunreinigungen enthält, von der vereinigten Produktmischung abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man weiterhin die wässrige Salzphase **(26)**, welche die Verunreinigung enthält, mit einer Rate zirkuliert die ausreicht, die Bildung der wasserlöslichen Derivate der Verunreinigung zu optimieren.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man weiterhin mehr als 50% der Verunreinigungen zu wasserlöslichen Derivaten umwandelt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verunreinigungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mesityloxid, Acetaldehyd, Hydroxyaceton, carbonylhaltigen Verunreinigungen, aldehydhaltigen Verunreinigungen und Mischungen aufweisende wenigstens eine der vorstehenden Verunreinigungen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die wässrige Salzphase **(26)**, welche die Verunreinigung enthält, etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% Natriumsulfatlösung umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man weiterhin einen Druck von etwa 0,34 bis 10,34 MPa (50 bis etwa 1 500 pounds per square inch) anwendet, während man die wässrige Salzphase, welche Verunreinigungen **(26)** enthält, erhitzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man weiterhin eine Menge wässriger alkalischer Lösung **(18)** zu der vereinigten Produktmischung hinzufügt, die ausreicht, den pH im Bereich von 1 bis 10 zu halten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

