

ROMANIA

(19) **OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI**
București



(11) Nr. brevet: **111185 B1**
(51) **Int.Cl.⁶ C 07 C 37/08//**
C 07 C 409/10

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-01717**

(22) Data de depozit: **03.10.95**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. **7/96**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0589588 A₁

(71) Solicitant: **S.C. CAROM S.A., Onești, județul Bacău, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Anestasiu Valentin, Vințan Lucian, Lupașcu Mihai, Botoc Gheorghe, Păduraru Dan -
Mugurel, Grădinaru Apostol, Strapuc Valentin, Constantinescu Victoria, Murărașu
Liliana, RO**

(74) Mandatar:

(54) **Procedeu de descompunere a hidroperoxidului de cumen, în mediu de diluant inert și instalație de realizare a acestuia**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de descompunere a hidroperoxidului de cumen tehnic, în mediu de diluant inert (acetona) și în condiții blânde de temperatură și aciditate. Instalația de descompunere a hidroperoxidului de cumen este mult simplificată, reactorul tubular de descompunere fiind în același timp și răcitor,

prin spațiul tubular circulând apa care preia căldura de reacție. Prezența invenție asigură o scădere spectaculoasă a subproduselor rezultate la descompunerea hidroperoxidului de cumen.

Revendicări: 2
Figuri: 2

RO 111185 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu și instalație de descompunere a hidroperoxidului de cumen în mediu de diluant inert (acetona), cu aplicabilitate în fabricația de fenol-acetonă prin procedeu cumen.

Se cunoaște un procedeu (**G.B. 1313360**) de descompunere a hidroperoxidului de cumen la fenol și acetonă în condițiile unei recirculări scăzute a masei de reacție și care permite un nivel scăzut al vaporizării în interiorul camerei de reacție. Se urmărește reducerea colorării fenolului produsă de către subprodusele puternic colorate.

Brevetul **SU 185851** descrie un procedeu de descompunere a hidroperoxidului de cumen într-un reactor cu secțiuni multiple și cu adăugare de acetonă în fiecare secțiune cu scopul de a stabili temperatura de reacție.

Brevetul **GB 2048260 A** prevede diluarea hidroperoxidului de cumen în acetonă înainte de descompunere. Raportul molar acetonă : hidroperoxid de cumen este 5 ... 12/1, preferabil 8 ... 10/1, descompunerea având loc fără o substanțială recirculare și cu un control de temperatură care se realizează prin evaporarea unei părți din acetonă.

Brevetul european **0589588 A** descrie un procedeu de descompunere a hidroperoxidului de cumen în trei etape :

- etapa I-a : Descompunerea hidroperoxidului de cumen în prezență de acetonă și apă cu formare de dicumilperoxid, rămânând până la 5 % hidroperoxid de cumen nedescompus ;

- etapa II-a : Descompunerea totală a hidroperoxidului de cumen prin ridicarea temperaturii la 80 ... 110°C și a unei părți din dicumilperoxid ;

- etapa III-a : Descompunerea totală a dicumilperoxidului la fenol, acetonă și alfametilstiren în prezența unui cocatalizator.

În etapa I-a descompunerea hidroperoxidului de cumen are loc în trei reactoare secvențiale neizoterme care comportă următorii parametrii : temperaturi între 45 și 74°C; timp de reacție 0,5 ... 3 min; aciditate 50 ... 750 ppm acid sulfuric; raportul molar

acetonă : fenol = 1,1 ... 1,5 la 1; debit recirculare: (10 - 25)x debitul de alimentare cu hidroperoxid de cumen; conținutul de apă *max.* 3 % gravimetric.

În etapa II-a descompunerea totală a hidroperoxidului de cumen și parțială a dicumilperoxidului are loc într-un reactor cu deplasare totală prin ridicarea temperaturii la 80 ... 110°C, timpul de reacție fiind de 2 ... 3 min și un DT°C intrare-ieșire de 4 ... 16°C.

Etapa III-a constă în descompunerea totală a dicumilperoxidului la fenol, acetonă și alfametilstiren în prezența unui cocatalizator care poate fi o amină alifatică sau amoniac dizolvat în apă, condițiile de reacție fiind : temperatura 80 ... 110°C; timp de reacție 20 ... 60 min; presiune 0,3 ... 5 at; aciditate 30 ... 70 % din cea inițială (etapa I-a).

Privit în ansamblu, conform acestui procedeu, descompunerea totală a hidroperoxidului de cumen și dicumilperoxidului se realizează în următoarele condiții : temperatura 45 ... 110°C; presiune 0,3 ... 5 at timp de reacție 23 ... 60 min; aciditate 50 ... 750 ppm acid sulfuric; raport molar acetonă/fenol= 1,1 ... 1,5/1; debit recirculare:(10 ... 25)x debitul de alimentare cu hidroperoxid de cumen; cu adaos de apă *max.* 3 % gravimetric; cocatalizator: amine sau amoniac; utilizează trei reactoare secvențiale și două reactoare cu deplasare totală pentru descompunerea completă a hidroperoxidului de cumen și a dicumilperoxidului.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se desfășoară într-o singură etapă la un raport molar acetonă : fenol de 1,1 ... 1,6/1, aciditate cuprinsă între 0,08 și 0,12%, preferabil 0,09 ... 0,1 % la temperaturi de 56 ... 60°C, preferabil 58°C, la presiune atmosferică și fără adaos de apă.

Instalația pentru realizarea invenției este constituită dintr-un reactor - răcitor tip schimbător de căldură tubular prevăzut cu șicană în spațiul intertubular și șicane în spațiul tubular, astfel, încât este favorizat transferul termic pentru preluarea căldurii de reacție la descom-

punerea hidroxidului de cumen, care este în legătură cu un racord de intrare și un racord de ieșire, circulația fiind asigurată de pompa de recirculare în refularea căreia intră hidroxidul tehnic trimis de pompă printr-o lanternă de rupere, în aspirația pompei de recirculare, putându-se regla automat cantitatea de acetonă funcție de debitul de alimentare cu hidroxid tehnic realizat cu o pompă precum și acidul sulfuric care intră prin cădere liberă și reglat automat tot în aspirația pompei din rezervorul de înălțime.

Conform invenției, experimentările de laborator și industriale au demonstrat faptul că lucrând numai în exces de acetonă reacția de descompunere a hidroxidului de cumen are loc în condițiile în care viteza de reacție are tendința de scădere ușoară.

Această scădere a vitezei de reacție favorizează reacția de formare a dicumilperoxidului pornind de la dimetilfenilcarbinol și hidroxid de cumen. Analizele finale ale produselor de reacție după descompunere au demonstrat o descompunere totală a hidroxidului de cumen și a dicumilperoxidului. De asemenea, s-a constatat o creștere substanțială în produse utile (fenol, acetonă, alfa-metilstiren, etc) concomitent cu o scădere spectaculoasă a produselor rășinoase (paracumilfenol dimeri saturați și nesaturați de alfa-metilstiren, fenol complex). Descompunerea totală a hidroxidului de cumen și dicumilperoxidului a fost favorizată de acidități cuprinse între 0,08 și 0,12 %, preferabil 0,09 și 0,1 %, timp de reacție

cuprins între 18 ... 22 min preferabil 20 min și temperaturi cuprinse între 56 și 60°C preferabil 58°C.

S-au încercat diverse rapoarturi molare între acetonă și fenol urmărindu-se efectul diluantului inert asupra compoziției produselor de descompunere. S-a ales acetona ca diluant inert având în vedere următoarele :

- este un bun solvent, atât pentru hidroxid de cumen, cât și pentru fenolul rezultat ;

- constituie unul din produsele rezultate din reacție (de neechilibru) și deci nu introduce componente suplimentari în sistem ;

- are tensiune de vapori înaltă și temperatură de fierbere joasă astfel, încât poate fi folosită cu succes la înlăturarea mării călduri de reacție.

Experimentările s-au efectuat plecându-se de la rapoarturi echimoleculare acetonă : fenol ajungându-se până la 1,6 : 1.

Hidroxidul tehnic utilizat în cursul experimentărilor a avut următoarea compoziție : izopropilbenzen = 9,225 %; acetofenonă = 0,800 %; dimetilfenilcarbinol = 7,4 %; hidroxid de cumen = 82,575 %.

Raportul optim acetonă : fenol este 1,65 : 1, condiții în care produsele grele (dimeri saturați și nesaturați de alfa-metilstiren, paracumilfenol, dimetilfenilcarbinol, fenol complex, etc) au scăzut cu 80 ... 85 % față de cantitatea de produse grele rezultați la raport echimolecular acetonă : fenol, așa cum reiese din tabel. Rezultatele au fost obținute în urma distilării excesului de acetonă.

Denumire component	Raport molar acetonă:fenol			
	1 : 1	1,4 : 1	1,5 : 1	1,6 : 1
Izopropilbenzen	9,325	9,305	9,255	9,400
Alfa-metilstiren	1,150	5,724	6,126	6,344
Acetofenonă	0,825	0,821	0,815	0,819
Dimetilfenilcarbinol	0,609	0,296	0,250	0,227
Dimer nesaturat de Alfa-metilstiren	1,225	0,400	0,300	0,200
Dimer saturat de Alfa-metilstiren	2,967	0,95	0,85	0,76
Paracumilfenol	4,668	0,920	0,800	0,710
X	0,125	0,130	0,120	0,120

În vederea micșorării vitezei de reacție nu s-a introdus și apă, cunoscându-se acțiunea inhibitoare a acesteia în cataliza omogenă a descompunerii hidroperoxidului de cumen, apa fiind o bază mai puternică decât hidroperoxidul de cumen întră în competiție pentru protonul catalizator de reacție. Rezultatele finale favorizate de excesul de diluant inert au fost posibile fără adaos de apă în condițiile optime arătate mai sus.

Avantajele invenției constau în simplitatea procedurii, care utilizează diluantul inert acetona, existența în cadrul instalației a unui singur reactor care realizează descompunerea totală a hidroperoxidului de cumen și a dicumilperoxidului cu obținerea unor conversii superioare în produse utile.

În continuare, se dă, un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1 și 2 care reprezintă :

- fig.1, schema instalației în care se realizează procedeul ;

- fig.2, secțiune transversală prin reactor.

Se dă, un exemplu de realizare industrială, a procedurii și instalației conform invenției.

Condițiile de reacție în care s-a lucrat sunt următoarele :

- temperatura 50 ... 65°C ;
- viteza volumară 2 ... 3 h⁻¹ ;
- aciditate 0,08 ... 0,12 %.

Instalația de descompunere totală a hidroperoxidului de cumen și dicumilperoxidului are în dotare reactorul - răcitor **4**, tip schimbător de căldură tubular, prevăzut cu șicană în spațiul intertubular **8** și șicane în spațiul tubular **9**, astfel, încât este favorizat transferul termic pentru preluarea căldurii de reacție rezultată la descompunerea hidroperoxidului de cumen tehnic.

Recircularea produselor de reacție rezultate în urma descompunerii este asigurată de pompa de recirculare **2** în refularea căreia intră hidroperoxidul tehnic trimis de pompa **1** prin lanterna de rupere **7**.

Acidul sulfuric necesar descompunerii se dozează automat prin cădere liberă din vasul de înălțime **5** în aspirația

pompei **2**, astfel, încât aciditatea să se mențină în limitele 0,09 ... 0,1 % acid sulfuric gravimetric în masa de reacție recirculată.

Cunoscându-se cantitățile de fenol și acetona care rezultă la un amestec echimolecular fenol-acetona prin descompunerea hidroperoxidului tehnic cantitatea de acetona ce se introduce cu pompa **3** din rezervorul **6** în aspirația pompei **2** se poate regla automat funcție de debitul de alimentare cu hidroperoxid tehnic realizat de pompa **1**, astfel, încât raportul molar fenol : acetona să fie de 1,6 ... 1,65 : 1.

Reactorul răcitor **4** (fig.2) este un schimbător de căldură tubular care are în spațiul intertubular o șicană **8**, iar în spațiul tubular are mai multe șicane **9**, astfel, încât este favorizat transferul termic pentru preluarea căldurii de reacție rezultată la descompunerea hidroperoxidului de cumen.

Produsele de reacție intră în reactorul **4** prin racordul de intrare **10**, circulă prin spațiul intertubular dirijat de șicana **8** și părăsește reactorul **4** prin racordul de ieșire **11**. Apa de răcire intră prin racordul **12**, circulă prin spațiul tubular dirijată de șicanele **9** și iese din reactor prin racordul de ieșire **13**, astfel, încât întreg sistemul să fie menținut la o temperatură constantă de 58°C.

Condițiile de reacție în care s-a lucrat sunt următoarele :

- temperatura 50 ... 65°C ;
- viteza volumară 2 ... 3 h⁻¹ ;
- aciditate 0,08 ... 0,12 %.

Avantajele invenției constau în simplitatea procedurii, care utilizează diluantul inert acetona, existența în cadrul instalației a unui singur reactor care realizează descompunerea totală a hidroperoxidului de cumen și a dicumilperoxidului cu obținerea unor conversii superioare în produse utile.

Revendicări

1. Procedeul de descompunere a hidroperoxidului de cumen în mediu de acetona, ca diluant inert, descompunerea

realizându-se în exces de acetonă, **caracterizat prin aceea că** se desfășoară într-o singură etapă la un raport molar acetonă : fenol de 1,1 ... 1,6/1, aciditate cuprinsă între 0,08 și 0,12%, preferabil 0,09 ... 0,1 %, la temperaturi de 56 ... 60°C, preferabil 58°C, la presiune atmosferică și fără adaos de apă.

2. Instalație de descompunere a hidroperoxidului de cumen în mediu de diluant inert, **caracterizată prin aceea că** este compusă dintr-un reactor - răcitor **(4)** tip schimbător de căldură tubular prevăzut cu șicană în spațiul intertubular **(8)** și șicane în spațiul tubular **(9)**, astfel, încât este favorizat transferul termic pentru preluarea

căldurii de reacție la descompunerea hidroperoxidului de cumen, reactor care are un racord de intrare **(10)** și un racord de ieșire **(11)**, recircularea fiind asigurată de pompa de recirculare **(2)** în refularea căreia intră hidroperoxidul tehnic trimis de pompa **(1)** prin lanterna de rupere **(7)**, cantitatea de acetonă ce se introduce cu pompa **(3)** în aspirația pompei de recirculare **(2)**, putându-se regla automat funcție de debitul de alimentare cu hidroperoxid tehnic realizat cu o pompă **(1)**, iar acidul sulfuric care intră prin cădere liberă este reglat automat tot în aspirația pompei **(2)**, din rezervorul de înălțime **(5)**.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**
 Examinator: **ing. Pușcaș Corina**

111185

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 37/08//
C 07 C 409/10

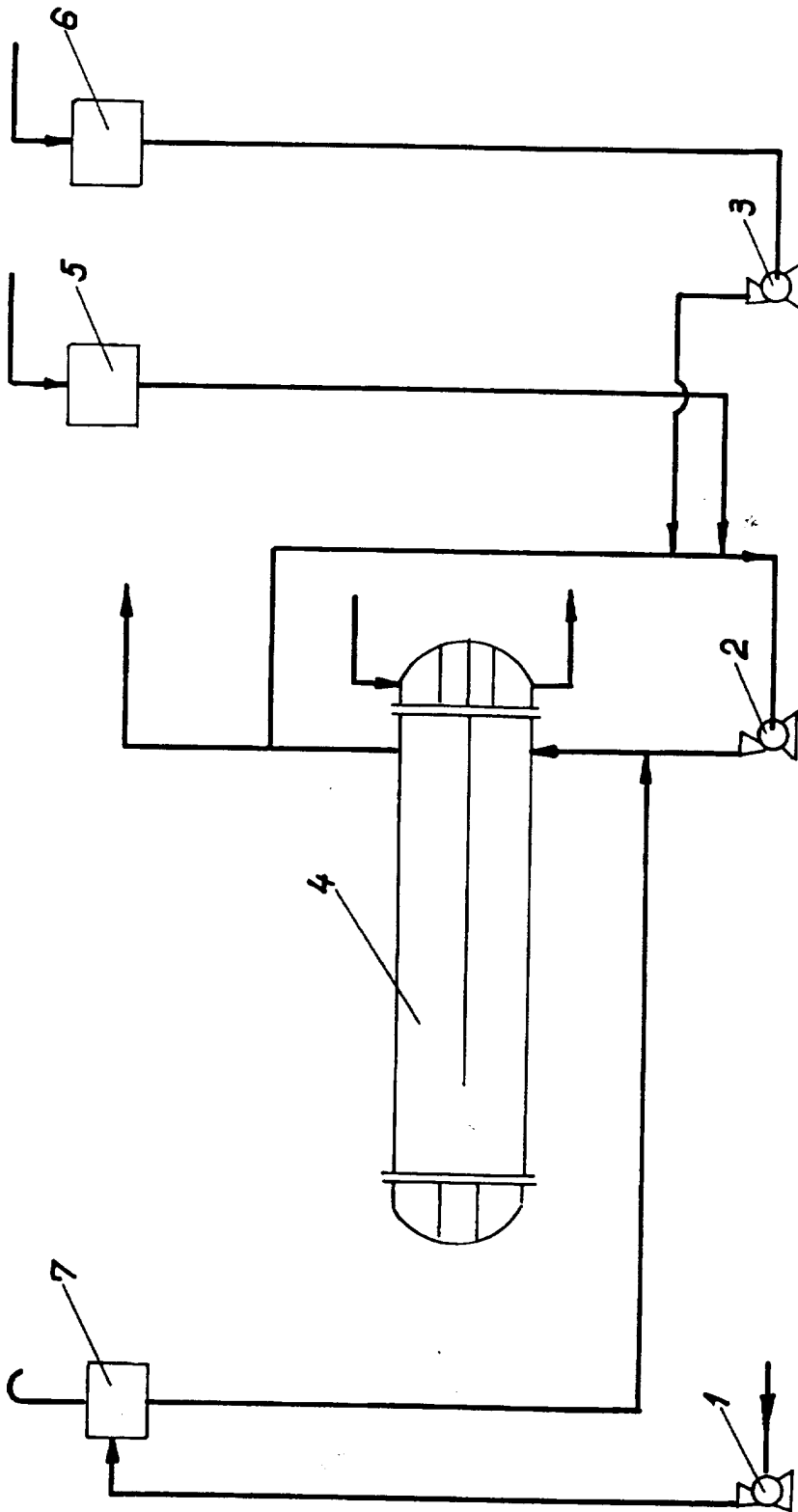


Fig. 1

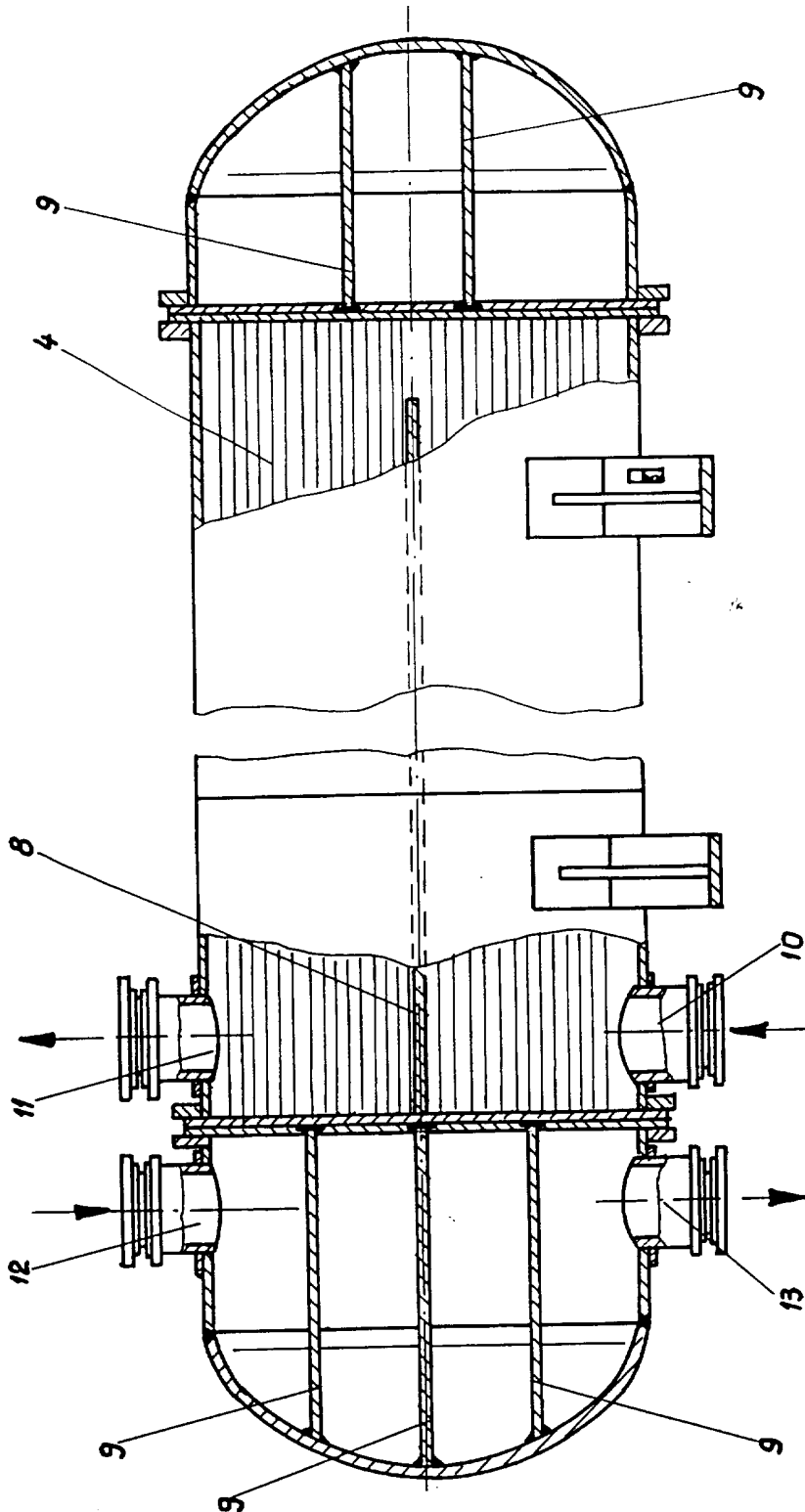


Fig. 2