



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 108 318** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 07 C 27/00, 37/08, 49/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94007336/04, 01.03.1994

(46) Дата публикации: 10.04.1998

(56) Ссылки: Паушкин Я.М. и др. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1973, с. 363 - 377. Патент СССР N 1361937, кл. С 07 C 39/04, 1991. Патент СССР N 1391030, кл. С 07 C 49/07, 1991. Патент США N 5254751, кл. С 07 C 37/086, 1993.

(71) Заявитель:  
Закошанский Владимир Михайлович

(72) Изобретатель: Закошанский В.М.,  
Грязнов А.К.

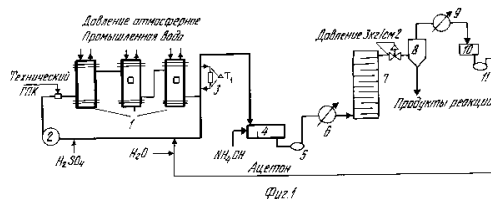
(73) Патентообладатель:  
Закошанский Владимир Михайлович

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА, АЦЕТОНА И $\alpha$ МЕТИЛСТИРОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нефтехимического синтеза, в частности к способу получения фенола, ацетона и альфа-метилстирола кумольным методом. Процесс разложения осуществляют с подачей ацетона в реактор разложения гидропероксида кумола по следующему алгоритму:  $G_{\text{ац}} = G_{\text{ГПК}} \cdot 0,125 [\text{ГПК}] + (35/G_{\text{ГПК}})[\text{ГПК}]$ , где  $G_{\text{ГПК}}$ ,  $G_{\text{ац}}$  - количество подаваемого на разложение технического ГПК и ацетона, т/ч;  $[\text{ГПК}]$  - концентрация ГПК в техническом ГПК, мас. доля. Разложение гидропероксида кумола и дикумилпероксида кумола ведут при одинаковом давлении (4 - 5 атм.) в реакторах смешения, где разлагается ГПК, и в реакторе вытеснения, где разлагается дикумилпероксид. Разложение гидропероксида кумола проводится в условиях, близких к изотермическим, в узком диапазоне температур 65 - 75°C. Концентрация неразложенного гидропероксида кумола на выходе из блока реакторов смешения определяется по разности температур  $T_1$  на входе и выходе специально установленного мини-реактора (калориметра). В реактор вытеснения

подается вода в количестве 100 - 500 кг/ч, определяемом величиной разности температур  $\Delta T_2$  на входе и выходе из специально устанавливаемого калориметра на линии продуктов, выходящих из контура циркуляции после смешения продуктов разложения с водой и временем пребывания продуктов в мини-реакторе 7 - 8 мин. Управление процессом разложения ГПК осуществляется через взаимосвязь величин  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  таким образом, что величина  $\Delta T_2$  поддерживается на 0,2 - 3°C выше, чем  $\Delta T_1$ . Для исключения протекания нежелательных побочных реакций при отгонке из продуктов реакции введенного ацетона перед аппаратом испарения ацетона подается аммиак в молярном соотношении  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{NH}_3$ , равном от 1 : 1 до 1 : 2. 1 табл., 2 ил.



RU 2 108 318 C1

RU 2 108 318 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 108 318** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 07 C 27/00, 37/08, 49/08**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94007336/04, 01.03.1994

(46) Date of publication: 10.04.1998

(71) Applicant:  
**Zakoshanskij Vladimir Mikhajlovich**

(72) Inventor: **Zakoshanskij V.M.,  
 Grjaznov A.K.**

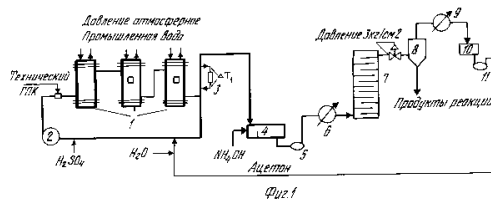
(73) Proprietor:  
**Zakoshanskij Vladimir Mikhajlovich**

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF PHENOL, ACETONE AND  $\alpha$ -METHYLSTYRENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology, organic chemistry. SUBSTANCE: invention relates to petroleum chemical synthesis, in part, method of synthesis of phenol, acetone and alpha-styrene by cumene procedure. Decomposition process is carried out by acetone feeding in reactor are cumene hydroperoxide is decomposed by the following algorithm:  $\alpha$  where:  $G_a = G_{ch} \cdot 0,125 [ch] + (35/G_{ch}[ch])$ , - amount of acetone feeding for decomposition of technical cumene hydroperoxide and acetone, t/h;  $G_{ch}$ ,  $G_a$  - concentration of cumene hydroperoxide in technical cumene hydroperoxide, mas. p. Decomposition of cumene hydroperoxide and cumene dicumylperoxide is carried out under similar pressure (4-5 atm) in mixing reactors where cumene hydroperoxide is decomposed, and in displacement reactor where dicumylperoxide is decomposed. Decomposition of cumene hydroperoxide is carried out under conditions near to isothermal at narrow temperature range 65-75 C. Concentration of nondecomposed cumene hydroperoxide at outlet from mixing reactors block is determined by temperature difference  $T_1$  at inlet and outlet of

pecially fitted mini-reactor (calorimeter). Water is fed to displacement reactor at amount 100-500 kg/h that is determined by value of temperature difference [ch] at inlet and outlet from specially fitted calorimeter at products removing from circulation contour after mixing decomposition products with water and time of products stay in mini-reactor for 7-8 min. Process of cumene hydroperoxide decomposition is operated through relationship of values  $\Delta T_2$  and  $\Delta T_1$  so that value  $\Delta T_2$  is maintained by 0.2-3 C above that of  $\Delta T_1$ . For elimination of nondesirable by-side reactions occurring at acetone distilling off from products reaction ammonia is fed before apparatus of acetone evaporation at molar ratio  $\Delta T_1 : H_2SO_4 =$  from 1:1 to 1:2. EFFECT: improved method of synthesis. 1 tbl, 2 dwg



RU 2 108 318 C1

RU 2 108 318 C1

Изобретение относится к области нефтехимического синтеза, в частности к способу получения фенола, ацетона и альфа-метилстирола кумольным методом.

Указанный метод состоит из двух стадий: первая - окисление кумола кислородом воздуха до гидропероксида кумола (ГПК), вторая - кислотнo-каталитическое разложение ГПК на фенол и ацетон. При разложении ГПК наряду с целевыми продуктами - фенолом, ацетоном и альфа-метилстиролом, образуется определенное количество не утилизируемых продуктов, т.н. "фенольной смолы", количество которых в значительной мере определяется способом проведения процесса разложения ГПК и составляет от 50 - 60 кг/т в лучших технологиях и до 120 - 180 кг/т фенола в традиционной технологии [1].

До настоящего времени усилия исследователей были направлены на увеличение селективности процесса [2, 3]. Однако наряду с высокой селективностью процесса не менее, а часто и более важным показателем промышленного производства фенола-ацетона является увеличение производительности существующих технологических установок. Одновременно решить вопросы сохранения высокой селективности процесса и увеличения производительности не удавалось.

Наиболее близким по технической сущности (прототип) является решение, заложенное в технологической схеме разложения ГПК, защищенное патентом США [4] и реализованное на фенольном заводе фирмы General Electric в Маунт Верноне (США).

Разложение технического ГПК ведут в соответствии со схемой, представленной на фиг. 1.

Процесс осуществляют в две стадии.

Первая стадия - разложение ГПК, которая проводится в трех последовательно установленных реакторах, причем тепло реакции снимается за счет подачи охлаждающей воды в трубное пространство реакторов и циркуляции продуктов разложения через вышеуказанный реакторный блок с кратностью 10 - 25 по отношению к подаваемому ГПК.

Для увеличения селективности процесса в циркулирующие продукты разложения подается дополнительное количество воды и ацетона, причем последний в зависимости от нагрузки по ГПК подается по определенному алгоритму.

$$G_{\text{ац}} = G_{\text{ГПК}} \cdot 0,17[\text{ГПК}] + (40/G_{\text{ГПК}}[\text{ГПК}]),$$

где

$G_{\text{ац}}$ ,  $G_{\text{ГПК}}$  - количество ацетона и количество технического ГПК, т/ч;

$[\text{ГПК}]$  - концентрация ГПК в техническом ГПК, мас. доля.

Этот прием является очень важным для поддержания селективности процесса, которая определяется также строго выдерживаемым диапазоном температур в каждом из трех реакторов 1-А, В, С 50 - 62°C, 62 - 57°C и 57 - 50°C соответственно, конверсии ГПК в них 30 - 60%, 25 - 50% и 30 - 10% соответственно.

Так как реакция разложения ГПК идет с выделением очень большого количества тепла, применяются реакторы с суммарной удельной поверхностью теплопередачи не

менее 30 - 35 м<sup>2</sup> на 1 тонну 100%-ного ГПК. Общепринято, учитывая чрезвычайно высокую опасность реакции разложения ГПК, проектировать аппараты с удельной поверхностью не менее 45 - 60 м<sup>2</sup> на 1 тонну подаваемого 100%-ного ГПК.

Управление стадий разложения ГПК ведется через величину разности температур на входе и выходе специально устанавливаемого на линии выхода продуктов из реакционного блока мини-реактора 3 (калориметра), причем заявленный диапазон величины равен 4 - 16°C, что предопределяет концентрацию неразложенного ГПК на выходе из реактора Р-1С от 0,6 до 2,3% мас.

В указанном выше диапазоне величины кратности циркуляции и конверсии ГПК, время разложения ГПК выдерживается от 30 с до 3 мин (предпочтительно 45 с - 2 мин).

Вторая стадия - разложение дикумилпероксида кумола (ДКП) осуществляется последовательно в двух аппаратах 4 и 7, представляющих собой реакторы вытеснения, причем в первый из них подается водный раствор аммиака для перевода части серной кислоты в NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. Таким образом, разложение ДКП осуществляется бинарным катализатором (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) при строгом поддержании соотношения последних, а также температуре 90 - 110°C в аппарате 7. Нагрев продуктов осуществляется в теплообменнике 6.

Разложение ГПК в реакторах 1-А, В, С осуществляется под атмосферным давлением, разложение ДКП в реакторе 4 осуществляется под атмосферным давлением, а в реакторе 7 - под давлением не менее 2 атм.

В аппарате 8 производится испарение из продуктов разложения части ацетона, который после конденсации в аппарате 10 в качестве рецикла подается из емкости 10 насосом 11 в реакторный блок разложения ГПК.

Вышеуказанная схема демонстрирует лучшие на сегодняшний день расходные показатели. Однако она имеет и ряд серьезных недостатков:

1) применение реакторов большого объема и большой поверхности теплопередачи (больше 50 м<sup>2</sup>/1 т 100%-ного ГПК) приводит к высокой стоимости оборудования и соответственно значительным капитальным затратам на строительство и монтаж установки;

2) наличие реактора 4, работающего при атмосферном давлении, приводит к необходимости использования дополнительных насосов 5 для подачи реакционной массы разложения в реактор превращения ДКП (реактор 7), работающего при повышенной температуре (больше 90°C) и обусловленного этим повышенным давлением для исключения вскипания ацетона, имеющего температуру кипения (56 °С) при атмосферном давлении;

3) в реакторе 4 поддерживается пониженная температура из-за наличия в продуктах достаточно большого количества неразложенного ГПК (от 0,5 до 2%), что небезопасно при несоблюдении соотношения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>;

4) точная дозировка малых расходов

водных растворов аммиака и  $H_2SO_4$  затруднена и, как следствие, это приводит либо к образованию димеров альфа-метилстирода и сложных фенолов (при недонейтрализации  $H_2SO_4$ ), либо к снижению конверсии ДКП (при перенейтрализации  $H_2SO_4$ ). В обоих случаях выход целевых продуктов уменьшается и соответственно возрастает выход отходов - "фенольной смолы";

5) из-за наличия в продуктах разложения  $H_2SO_4$  и  $NH_4HSO_4$  при испарении ацетона в аппарате 8 происходит увеличение концентрации и, одновременно, увеличение (в 4 - 7 раз) кислотно-каталитических свойств этих катализаторов. В результате в указанном аппарате в значительной мере протекают нежелательные реакции с образованием побочных продуктов и снижением селективности процесса. Вышеуказанная недодозировка  $NH_4OH$  резко усугубляет ситуацию, приводя к потере до 10 - 20 кг исходного сырья в расчете на 1 т фенола (выход альфа-метилстирола снижается с 80% до 60% теор.);

6) работа реактора 7 на очень слабом кислотном катализаторе ( $H_2SO_4 + NH_4HSO_4$ ) приводит к необходимости использования в технологии реактора разложения ДКП большого объема (0,8 м<sup>3</sup>/1 т подаваемого технического ГПК);

7) управление процессом разложения ГПК через величину  $\Delta T$  обеспечивает безопасность процесса, однако не обеспечивает селективное протекание реакции разложения ДКП, т.к. аналитическое определение ГЖХ - методом состава продуктов (на выходе из реактора 7) является длительной процедурой, занимающей несколько часов, тогда как флуктуация режимов из-за изменения нагрузки, изменения состава катализатора происходит значительно чаще и быстрее;

8) подача ацетона в узел разложения ГПК по вышеуказанному алгоритму приводит к значительным энергозатратам на его конденсацию и использованию аппаратов с большой поверхностью теплопередачи, что также требует повышенных капиталовложений при покупке оборудования и его монтаже.

Целью настоящего изобретения является увеличение производительности существующих промышленных установок, сокращение капиталовложений за счет уменьшения объема оборудования при строительстве новых установок, упрощение технологии при одновременном сохранении высокой селективности процесса.

Принципиальная схема представлена на фиг. 2.

Стадии разложения ГПК и ДКП проводятся в последовательно объединенных реакторах под одинаковым давлением. Реакция разложения гидропероксида кумола протекает с выделением чрезвычайно высокого количества тепла (380 ккал/кг), что равноценно подъему температуры до  $\approx 700^\circ C$  при разложении в адиабатическом реакторе. Для снятия указанного количества тепла в промышленных условиях, поскольку процесс разложения гидропероксида кумола протекает в очень короткий период времени

(от 1 мин до 3 - 5 мин) чрезвычайно важным параметром процесса является распределение величины конверсии ГПК в каждом из реакторов. Распределение степени превращения ГПК в реакторах определяет не только безопасность процесса, но и его эффективность с точки зрения капитальных затрат при строительстве новых и реконструкции действующих установок.

Для съема тепла разложения ГПК осуществляется в продуктах, получаемых при разложении технического ГПК и циркулируемых через реакторы 1 - А, В, С, причем кратность циркуляции этих продуктов по отношению к подаче технического ГПК составляет не менее 26 : 1, но и не более 35 : 1.

В блок реакторов 1 - А, В, С подается ацетон, расход которого определяется в зависимости от количества технического ГПК, подаваемого на разложение по следующему алгоритму:

$$G_{\text{ац}} = G_{\text{ГПК}} \cdot 0,125[\text{ГПК}] + (35/G_{\text{ГПК}}[\text{ГПК}]),$$

где

$G_{\text{ГПК}}$ ,  $G_{\text{ац}}$  - количество подаваемого на разложение технического ГПК и ацетона, т/ч;  $[\text{ГПК}]$  - концентрация ГПК в техническом ГПК, мас. доля.

Процесс разложения ГПК проводится таким образом, чтобы конверсия ГПК по реакторам 1 - А, В, С составляла 62 - 75%, 80 - 94%, 90 - 98% соответственно. Температура в указанных реакторах поддерживается в строго очерченном диапазоне: реактор 1-А 57 - 82°C, 1-В - 65 - 82 °С, 1-С 57 - 70°C.

Концентрация ГПК на выходе из реактора 1 - С поддерживается в диапазоне 0,1 - 0,45% мас., предпочтительно 0,2 - 0,4% мас. при этом время разложения ГПК за один проход составляет от 17 до 28 ч. В качестве реакторов применяются теплообменные аппараты с общей удельной поверхностью 17 - 25 м<sup>2</sup>/1 т 100%-ного ГПК.

Продукты разложения из реактора 1-С через подогреватель 6 поступают непосредственно в трубное пространство реактора 7, где осуществляется превращение ДКП и диметилфенилкарбинола (ДМФК) в целевые продукты.

В линию продуктов после реактора 1-С подается вода в количестве, обеспечивающем 98%-ное превращение ДКП и ДМФК в реакторе 7, но содержание воды в продуктах разложения не превышает 3% мас., предпочтительно 1,3 - 2,0% мас.

Для управления процессом разложения ДКП и ДМФК после точки смешения воды с продуктами разложения параллельно потоку устанавливается второй мини-реактор (калориметр) по величине разности температур  $\Delta T_2$ , на входе и выходе из которого задается и управляется (поддерживается) температура в реакторе 7. Корректировка температурного режима осуществляется по величине разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2$  в первом и втором калориметре, причем величина  $\Delta T$  поддерживается в диапазоне 0,2 - 3°C.

Для исключения химических потерь при отпарке ацетона на входе продуктов в испаритель подается щелочной агент в количестве, обеспечивающем перевод  $H_2SO_4$  в нейтральные соли (сульфаты),

причем в качестве нейтрализующего агента могут применяться  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ , но предпочтительно водный раствор аммиака, концентрацией 1 - 10% мас.

Предлагаемое изобретение позволяет решить сразу несколько задач;

1) практически без капитальных затрат увеличивается производительность существующего оборудования в 2 - 2,5 раза. При этом, несмотря на значительную интенсификацию процесса, селективность процесса остается максимальной (выход альфа - метилстирола составляет 78 - 80% теор.);

2) капитальные вложения при строительстве новых установок сокращаются в 2 - 2,5 раза за счет:

а) проведения реакции разложения ГПК в реакторах с низкой удельной поверхностью теплопередачи ( $17 - 25 \text{ м}^2/1 \text{ т. ГПК}$ ), вместо традиционных реакторов с удельной поверхностью теплопередачи  $40 - 60 \text{ м}^2/1 \text{ т. ГПК}$ ;

б) проведения реакции разложения ДКП в одном реакторе вместо двух за счет объединения реакторов в один блок, работающий при одинаковом давлении;

в) интенсификации процесса за счет проведения реакции разложения ГПК при строго определенной конверсии ГПК, кратности циркуляции температурного режима, причем температура в каждом из реакторов поддерживается на  $10 - 15 \text{ }^\circ\text{C}$  выше, чем в прототипе.

3) Энергетические затраты для проведения процесса снижаются за счет уменьшения количества рециклового ацетона и исключения из технологической схемы насоса 5.

4) упрощается технология разложения ДКП за счет исключения подачи аммиака и подачи вместо последнего воды для регулирования кислотно-каталитических свойств  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

5) упрощается технология разложения за счет управления процессом по величине  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2$ , что позволяет автоматически поддерживать высокую селективность процесса как на стадии разложения ГПК, так и на стадии разложения ДКП;

6) нейтрализация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перед испарителем ацетона позволяет исключить протекание нежелательных побочных реакций.

Наряду с вышеуказанным в новой технологии решается экологическая задача исключения регулярных выбросов легкокипящего продукта - ацетона через трубопроводы "дыхания" реакторов 1-А, В, С и первого реактора разложения ДКП, исключаемого из схемы.

Пример 1 (сравнительный по прототипу). В реакторный блок, состоящий из трех реакторов трубчатого типа общим объемом  $10,08 \text{ м}^3$ , непрерывно подается технический гидропероксид кумола следующего состава, % мас.:

Гидропероксид кумола - 82,500

Кумол - 12,721

Диметилфенилкарбинол - 4,326

Ацетофенон - 0,453

В реактор, где циркулируют продукты разложения, подается ацетон в количестве

5492 кг/час и 16 кг/час воды. Для разложения используются реакторы с общей поверхностью теплопередачи  $1254 \text{ м}^2$ , что соответствует величине удельной поверхности теплопередачи, рассчитанной на 1 тонну 100% гидропероксида кумола  $58 \text{ м}^2/\text{т ГПК}$ .

Время пребывания в реакторе разложения ГПК 74 секунды. Температура на выходе из каждого из трех последовательно установленных реакторов поддерживается соответственно  $58^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ . Конверсия ГПК на выходе из каждого реактора поддерживается 38%, 73%, 85% соответственно. Величина перепада температур дельта T1 в мини - реакторе поддерживается  $5,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . На входе ГПК в реактор разложения последний смешивается с реакционной массой разложения в соотношении 1 : 16 (кратность циркуляции 16). В циркуляционный контур подают 10 кг серной кислоты.

Разложение дикумилпероксида кумола осуществляется в двух последовательно работающих реакторах вытеснения, причем температура в первом реакторе поддерживается низкой  $58 \text{ }^\circ\text{C}$ , во втором  $93 \text{ }^\circ\text{C}$ . В первый из реакторов вытеснения подается водный раствор аммиака в количестве 33,8 кг/час концентрации 5 % мас., так чтобы степень нейтрализации серной кислоты для перевода последней в бисульфат аммония составляла 50%.

Разложение ГПК в трех реакторах смешения и ДКП в двух реакторах вытеснения осуществляется при разных давлениях - атмосферном в реакторе разложения ГПК и первом реакторе разложения ДКП, и 3 - 5 атм. во втором реакторе разложения ДКП.

Время пребывания в реакторах разложения ДКП составляет 420 секунд в реакторе 4 и 2030 секунд в реакторе 7.

Подача ацетона в узел разложения ГПК осуществляется путем его отпарки из реакционной массы разложения в специальном аппарате, работающем под вакуумом.

В результате всех реакций, протекающих в указанных выше реакторах, получают: фенола - 13174,5 кг/час (выход 99,2%); ацетона - 8084,5 кг/час (выход 98,9%); альфаметилстирола 54,4 кг/т фенола, (выход альфа-метилстирола 73,4 % теоретических в расчете на поданный ДМФК); выход фенольной смолы 59,2 кг/т фенола; расход ИПБ 1333 на т фенола

Пример 2. Пример иллюстрирует увеличение производительности в 2,3 раза. Процесс проводят при измененной схеме по сравнению с примером 1. Все реакторы технологической схемы работают под одинаковым давлением, для чего все реакторы соединены по верхней части между собой и общее давление системы составляет  $4 \text{ кг/см}^2$ .

В реакторы разложения ГПК подают 60 т технического гидропероксида кумола состава, определяемого примером 1. Разложение технического ГПК осуществляют при квадратности циркуляции 26 и температурах на выходе из реакторов  $68^\circ\text{C}$ ,  $67^\circ\text{C}$  и  $60^\circ\text{C}$  соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 62%, 94%, 98% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона из реакционной массы разложения последний подается в количестве 6890 кг/час, определяемого по формуле:

$$G_{ac} = G_{гпк} \cdot 0,125 [ГПК] + (35/G_{гпк}[ГПК]),$$

где

$G_{ac}$ ,  $G_{гпк}$  - количество ацетона и технического ГПК, т/ч; [ГПК] - концентрация гидропероксида кумола в техническом гидропероксиде, мас.доля.

В мини - реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 0,4^\circ C$ .

В линию подачи продуктов в реактор разложения ДКП подается вода количестве 482 кг/час, так что концентрация последней в продуктах разложения на выходе из реактора составляет 1,63% мас. и время разложения ДКП составляет 485 секунд.

В точке после смешения продуктов разложения с водой устанавливается второй мини - реактор (калориметр), в котором измеряется величина разности температур  $T_2$  на выходе и входе. Причем управление процессом в целом осуществляется через величину абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 0,65^\circ C$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 145 кг/час.

В результате получают: фенола - 30431,2 кг/час (выход 99,5%); ацетона - 18769,7 кг/час (выход 98,5%); альфаметилстирола 58,5 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9 % теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 54,2 кг/т фенола; расход ИПБ 1388 на т фенола.

Пример 3. Пример иллюстрирует проведение процесса в реакторах уменьшенного объема, с пониженной поверхностью теплопередачи и соответственно низкой удельной поверхностью теплопередачи.

Процесс проводят по описанной в примере 2 схеме. Однако для аппаратов, используемых в примере 3: объем реакторной системы разложения ГПК в 2,8 раза; поверхность теплопередачи этой же системы а 3,5 раза; удельная поверхность теплопередачи в 3,4 раза; объем реакторной системы разложения ДКП в 3 раза меньше, чем аналогичные показатели, описываемые в примере 1.

В реакторы разложения ГПК подают 26 т технического гидропероксида кумола состава, определяемого примером 1. Кратность циркуляции составляет 26. В циркуляционный контур, состоящий из реакторов разложения ГПК, подается 9,3 кг/час серной кислоты. Разложение технического ГПК осуществляется при температурах на выходе из реакторов  $79^\circ C$ ,  $75^\circ C$  и  $69^\circ C$  соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 77%, 96%, 98% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона подается рецикловый ацетон в количестве 4312 кг/час, определяемого по формуле, указанной в примере 2.

Время пребывания продуктов реакции в реакторе разложения ДКП составляет 638

секунд.

В результате получают: фенола - 13185,3 кг/час (выход 99,4%); ацетона - 8075,4 кг/час (выход 98,8%); альфаметилстирола 58,02 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9% теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 55,03 кг/т фенола; расход ИПБ 1329 на т фенола.

В мини- реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 0,34^\circ C$ .

Величина абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 0,66^\circ C$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 63 кг/час, так что степень перевода кислоты в бисульфат аммония в испарителе ацетона составляет 200%.

Пример 4. Пример иллюстрирует проведение процесса в реакторах, где удельная поверхность теплопередачи определяется как  $25 \text{ м}^2$  на тонну 100% ГПК.

В реакторы разложения ГПК подают 26 т технического гидропероксида кумола состава, определяемого примером 1. Кратность циркуляции составляет 26. В циркуляционный контур, состоящий из реакторов разложения ГПК подается 9,3 кг/час серной кислоты. Разложение технического ГПК осуществляют при температурах на выходе из реакторов  $67^\circ C$ ,  $66^\circ C$  и  $61^\circ C$  соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 62%, 87%, 94% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона подается рецикловый ацетон в количестве 4312 кг/час состава определяемого по формуле, указанной в примере 2.

Время пребывания продуктов реакции в реакторе разложения ДКП составляет 640 секунд.

В результате получают: фенола - 13188,5 кг/час (выход 99,3%); ацетона - 8078,9 кг/час (выход 98,9%); альфаметилстирола 58,5 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9% теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 53,9 кг/т фенола; расход ИПБ 1328 на т фенола.

В мини - реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 1,26^\circ C$ . В мини-реакторе, установленном после подачи воды в продукт реакции на выходе из циркуляционного контура, величина перепада температур составляет  $1,98^\circ C$ .

Величина абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 0,72^\circ C$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 63 кг/час, так что степень перевода кислоты в бисульфат аммония в испарителе ацетона составляет 200%.

Пример 5. Пример иллюстрирует высокую селективность процесса при изменении нагрузки на узел разложения по техническому ГПК.

В реакторы разложения ГПК подают 22 т

технического гидропероксида кумола состава, определяемого примером 1. Кратность циркуляции составляет 26. В циркуляционный контур, состоящий из реакторов разложения ГПК, подается 7,2 кг/час серной кислоты. Разложение технического ГПК осуществляется при температурах на выходе из реакторов 72°C, 78°C и 67°C соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 65%, 92%, 97% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона подается рецикловый ацетон в количестве 4192 кг/час состава определяемого по формуле, указанной в примере 2.

Время пребывания продуктов реакции в реакторе разложения ДКП составляет 865 секунд.

В мини-реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 0,82^\circ\text{C}$ .

В мини-реакторе, установленном после подачи воды в продукты реакции на выходе из циркуляционного контура, величина перепада температур составляет 1,68°C.

Величина абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 0,86^\circ\text{C}$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 48 кг/час, так что степень перевода кислоты в бисульфат аммония в испарителе ацетона составляет 200%.

В результате получают: фенола - 11156,4 кг/час (выход 99,4%); ацетона - 6815,7 кг/час (выход 98,5%); альфаметилстирола 58,1 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9% теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 55,14 кг/т фенола; расход ИПБ 1328 на т фенола

Пример 6. Пример иллюстрирует высокую селективность процесса при изменении нагрузки на узел разложения по техническому ГПК.

В реакторы разложения ГПК подают 35 т технического гидропероксида кумола состава, определяемого примером 1. Кратность циркуляции составляет 26. В циркуляционный контур, состоящий из реакторов разложения ГПК, подается 11,80 кг/час серной кислоты. Разложение технического ГПК осуществляется при температурах на выходе из реакторов 74°C, 71°C и 65°C соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 70%, 93%, 97% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона подается рецикловый ацетон в количестве 4821 кг/час состава определяемого по формуле, указанной в примере 2.

Время пребывания продуктов реакции в реакторе разложения ДКП составляет 487 секунд.

В мини - реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 0,64^\circ\text{C}$ . В мини-реакторе, установленном после подачи воды в продукты реакции на выходе из циркуляционного контура, величина перепада температур составляет 1,92°C.

Величина абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 1,27^\circ\text{C}$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 80 кг/час, так что степень перевода кислоты в бисульфат аммония в испарителе ацетона составляет 200%.

В результате получают: фенола - 17751 кг/час (выход 99,4%); ацетона - 10906 кг/час (выход 99,1%); альфаметилстирола 58,6 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9 % теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 54,14 кг/т фенола; расход ИПБ 1328 на т фенола.

Пример 7. Пример иллюстрирует высокую селективность процесса при изменении состава технического ГПК, подаваемого на узел разложения.

В реакторы разложения ГПК подают 35 т технического гидропероксида кумола, следующего состава, %:

Гидропероксид кумола - 91,5

Кумол - 2,0

Диметилфенилкарбинол - 5,5

Ацетофенон - 1,0

Кратность циркуляции составляет 26. В циркуляционный контур подается 9,3 кг/час серной кислоты. Разложение технического ГПК осуществляется при температурах на выходе из реакторов 71°C, 67°C и 61°C соответственно, с поддержанием в них конверсии ГПК 75%, 94%, 98% соответственно.

В узел разложения ГПК с аппарата отпарки ацетона подается рецикловый ацетон в количестве 4444 кг/ч состава определяемого по формуле, указанной в примере 2.

Время пребывания продуктов реакции в реакторе разложения ДКП составляет 640 секунд.

В мини - реакторе узла разложения поддерживается величина перепада температур  $\Delta T_1 = 0,49^\circ\text{C}$ . В мини - реакторе, установленном после подачи воды в продукты реакции на выходе из циркуляционного контура, величина перепада температур составляет 1,38°C.

Величина абсолютной разности температур  $\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2 = 0,89^\circ\text{C}$ .

Для исключения химических потерь целевых продуктов в аппарате отпарки ацетона в линию входа продуктов в указанный аппарат подается водный раствор аммиака концентрацией 5% мас. в количестве 63 кг/час, так что степень перевода кислоты в бисульфат аммония в испарителе ацетона составляет 200%.

В результате получают: фенола - 14610,2 кг/час (выход 99,3%); ацетона - 8972,3 кг/час (выход 98,9%); альфметилстирола 56,6 кг/т фенола (выход альфа-метилстирола 79,9% теоретических в расчете на поданный ДМКФ); выход фенольной смолы 62,51 кг/т фенола; расход ИПБ 1335 на т фенола. Результаты приведены в таблице.

#### Формула изобретения:

Способ получения фенола, ацетона и  $\alpha$ -метилстирола кислотным разложением технического гидропероксида кумола в трех последовательно установленных реакторах смешения для разложения гидропероксида

кумола при повышенном давлении и температуре с подачей в них ацетона и получением смеси, содержащей дикумилпероксид, которую разлагают в реакторе вытеснения с добавлением воды, последующей нейтрализацией продуктов разложения, испарением и рециклом ацетона в реакторы смешения и последующим выделением продуктов реакции, отличающийся тем, что разложение гидропероксида кумола и дикумилпероксида, поступающего вместе с техническим гидропероксидом и дополнительно образующегося из гидропероксида кумола и диметилфенилкарбинола в реакторах смешения, ведут при одинаковом давлении 2-10 атм в реакторах смешения и реакторе вытеснения, подают ацетон в реакторы смешения в количестве, определяемой зависимостью

$$G_{\text{ац}} = G_{\text{гпк}} \cdot 0,125[\text{ГПК}] + \frac{35}{G_{\text{гпк}} \cdot [\text{ГПК}]},$$

где  $G_{\text{гпк}}$ ,  $G_{\text{ац}}$  - количества подаваемого на разложение технического ГПК и ацетона, т/ч;  
 $[\text{ГПК}]$  - концентрация ГПК в техническом

ГПК, мас. доля,  
 поддерживают температуру в первом реакторе смешения 57 - 82°C, во втором 65 - 82°C и в третьем 57 - 67°C с общей удельной поверхностью 17 - 25 м<sup>2</sup> на 1 т 100%-ного ГПК с конверсией гидропероксида кумола в первом реакторе смешения 62 - 75%, во втором 80 - 94% и в третьем 90 - 98%, поддерживают разность температур на калориметре, установленном на выходе из третьего реактора смешения 1 - 3°C, подают воду в линию перед реактором вытеснения для разложения дикумилпероксида, обеспечивающем концентрацию воды в продуктах реакции 1,3 - 2,0 мас.%, поддерживают разность температур 1 - 3°C на калориметре, установленном на линии перед реактором вытеснения после точки подачи воды, поддерживают разность температур между перепадом температур на калориметрах 0,2 - 3°C, подают в линию продуктов реакции перед аппаратом испарения ацетона водный раствор аммиака с концентрацией 1 - 10 мас.% в количествах, обеспечивающих перевод серной кислоты в среднюю соль.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60



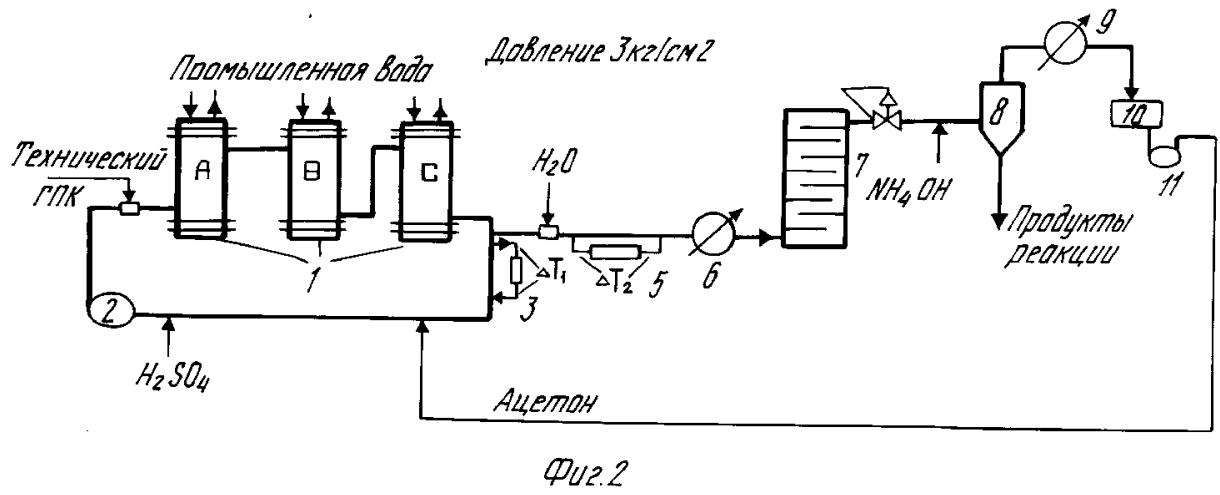
Таблица

Пример	Нагрузка по техническому	Суммарный объем реакторов разложения		Поверхность теплопередач		Время пребывания в реакторах разложения		Кратность циркуляции	Расход реактивного ацетона на узел	Температура и давление в реакторах разложения			
		ГПК	ДКП	Общая	Удельная	ГПК	ДКП			А	В	С	ДКП
сравнительный	26000	10,08	16	1254	58	74	2040	16	5492	58	55	50	93
1	60000	10,08	16	1254	25	21,4	485	26	6890	68	67	60	99
2	26000	3,6	7	360	17	18	638	26	4312	79	75	69	95
3	26000	4,5	7	540	25	22	640	26	4312	67	66	61	96
4	22000	4,5	7	540	25	28	865	26	4192	72	78	67	93
5	35000	4,5	7	540	19	16,8	487	26	4821	74	71	65	96
6	26000	4,5	7	540	23	22	640	26	4444	71	67	61	94

Все последующие примеры даны при работе узла под давлением 4 кг/см<sup>2</sup> атмосферное

Конверсии ГПК по реакторам	Пред температур в мини - реакторах		Пред температур между мини - реакторами	Степень нейтрализации кислоты в реакторе	Концентрация воды на выходе из реактора разложения	Выход албметилстирола	
	В	С				после реактора разложения	после испарителя
38	73	85	-	50	1,38	80,3	73,4
62	94	98	1,05	200	1,63	79,9	79,9
77	96	98	1,0	200	1,68	78,8	78,8
62	87	94	1,98	200	1,55	79,9	79,9
65	92	97	1,68	200	1,68	79,3	79,3
70	93	97	1,91	200	1,58	79,6	79,6
75	94	98	1,38	200	1,67	79,6	79,6

RU 2108318 C1



RU 2108318 C1