



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003105604/04, 17.07.2001

(24) Дата начала действия патента: 17.07.2001

(30) Приоритет: 28.07.2000 DE 10036953.7

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2004

(45) Опубликовано: 27.12.2005 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0889018 A, 07.01.1999. RU 2058286
C1, 20.04.1996. US 5110995 A1, 05.05.1992.
US 5055623 A1, 08.10.1991.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 28.02.2003

(86) Заявка РСТ:
EP 01/08226 (17.07.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/10102 (07.02.2002)

Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

ФОГЕЛЬ Бернд (DE),
КЛЕММ Элиас (DE),
ЗАЙТЦ Матиас (DE),
ХЕЛЛЕР Йохен (DE),
РАЙЗЕР Йорг (DE)

(73) Патентообладатель(ли):

БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения гидроксиароматических соединений окислением ароматических соединений закисью азота в газовой фазе в присутствии цеолитов. Способ осуществляют взаимодействием ароматических соединений формулы (I) Ar-R_n, где Ar означает бензол или нафталин, R означает бром, хлор, фтор, NO₂, CN, NH₂, гидроксиль, алкил с 1-6 атомами углерода или фенил и n означает 0, 1 или 2, с закисью азота в газовой фазе в присутствии цеолитов, выбранных из ряда пентасил, ферриерит

и цеолит-β. Цеолит имеет размер кристаллитов меньше 100 нм и его предварительно перед использованием кальцинируют в течение 0,5-18 ч при температуре от 500 до 1350°C. Предпочтительно цеолит перед кальцинированием модифицируют осаждением силана или борана. Технический результат - осуществление процесса в одну стадию с высоким выходом конечного продукта с минимальным образованием побочных продуктов. 10 з.п. ф-лы, 3 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11)

2 266 892 (13) C2

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 37/60, 39/06, B 01 J

29/40

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003105604/04, 17.07.2001

(24) Effective date for property rights: 17.07.2001

(30) Priority: 28.07.2000 DE 10036953.7

(43) Application published: 10.08.2004

(45) Date of publication: 27.12.2005 Bull. 36

(85) Commencement of national phase: 28.02.2003

(86) PCT application:
EP 01/08226 (17.07.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/10102 (07.02.2002)

Mail address:

103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'arija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu

(72) Inventor(s):

FOGEL' Bernd (DE),
KLEMM Ehlias (DE),
ZAJTTS Matias (DE),
KhELLER Jokhen (DE),
RAJZER Jorg (DE)

(73) Proprietor(s):

BAJER AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)

(54) METHOD FOR PREPARING HYDROXYAROMATIC COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing hydroxyaromatic compounds by oxidation of aromatic compounds with nitrous oxide in gaseous phase in the presence of zeolites. Method is realized by interaction of aromatic compounds of the formula (I): Ar-R_n wherein Ar means benzene or naphthalene; R means bromine, chlorine, fluorine atom, -NO₂, -CN, -NH₂, hydroxy-group, alkyl with 1-6 carbon atoms or phenyl; n = 0, 1 or 2 with nitrous oxide in gaseous phase in the presence of

zeolites taken among the following order: pentasil, ferrierite and zeolite-β. Zeolite crystallites size is less 100 nm that is calcined before using at temperature from 500°C to 1350°C for 0.5-18 h. Before the calcination process zeolite is modified preferably by precipitation of silane or borane. Method provides realization of the process for a single step with high yield of the end compound and minimal formation of by-side substances.

EFFECT: improved preparing method.

11 cl, 3 tbl, 13 ex

Данное изобретение касается способа получения гидроксиароматических соединений окислением ароматических соединений закисью азота (N_2O) в газовой фазе в присутствии нанокристаллических цеолитов.

Гидроксиароматические соединения представляют собой ценные промежуточные продукты органической химии. Они используются в синтезе многочисленных промежуточных и конечных продуктов. Гидроксibenзолы находят применение в фотографии, а также в качестве антиоксидантов и стабилизаторов пластмасс. Фенол перерабатывают, например, в фенольные смолы, капролактамы, бисфенол А, адипиновую кислоту или алкилфенолы. Крезол используют для изготовления антиоксидантов, гербицидов, инсектицидов, красящих веществ, а также ароматизаторов и вкусовых веществ. Среди трех изомеров крезола п-крезол с экономических точек зрения является самым интересным метилфенолом, так как п-крезол используется для синтеза пластмасс, смазочных масел, лекарств, пищевых добавок (Nutraceuticals), а также для изготовления ароматических и вкусовых веществ. Но преимущественно он используется для производства ВНТ (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокси-толуола), известного средства против старения и антиоксиданта.

Известен ряд способов получения гидроксиароматических соединений. Например, в настоящее время существует 4 важных технических способа синтеза крезола, в основе которых лежат 2 пути синтеза: либо гидроксилирование толуола, либо алкилирование фенола.

Получение крезола щелочным плавлением толуол сульфоната проводят в две реакционные стадии. Сначала толуол сульфатируют концентрированной серной кислотой, образующуюся при этом сульфокислотную смесь нейтрализуют сульфитом натрия или раствором едкого натра и затем сплавляют с гидроксидом натрия примерно при 300°C . Затем водный раствор расплава подкисляют диоксидом серы или серной кислотой, вследствие чего образуется крезол. Как правило, образуется смесь с 6-12% о-крезола, 6-12% м-крезола и 80-85% п-крезола. Последний можно отделить путем фракционной кристаллизации. Тем не менее, этот процесс имеет тот недостаток, что образуется большое количество сульфита натрия, которое должно утилизироваться.

Гидролиз хлортолуола служит, прежде всего, для производства м-крезола. На первой стадии толуол хлорируют в присутствии хлорида железа и субдихлорида серы, при этом образуется смесь о-/п-толуола в соотношении 1:1. Если непосредственно после этого проводить гидролиз щелочным бикарбонатом натрия, то образуется о-, м- и п-крезол в соотношении 1:2:1. После ректификации получают о-крезольную фракцию и трудно разделяемую смесь м- и п-крезола в соотношении 3:1. Поэтому в большинстве случаев сначала разделяют изомеры хлортолуола и только затем осуществляют гидролиз. Из о-хлортолуола после гидролиза и последующей дистилляции можно получить чистые о- и м-крезол, из п-хлортолуола по-прежнему образуется смесь м- и п-крезола 1:1. Недостатком этого процесса наряду с незначительным выходом п-крезола является наличие побочных продуктов, таких как толил-крезолы и толиловые эфиры.

При трехступенчатом расщеплении гидропероксида цимолы на первой стадии толуол алкилируется пропеном, причем образуется смесь изомеров цимолы. Затем ее окисляют кислородом до гидропероксидов цимолы, которые на третьей стадии расщепляются под действием кислоты на м-/п-крезол в соотношении 3:2 и ацетон. Дополнительно образуется множество побочных продуктов. В этом процессе достигают следующего распределения изомеров - 3% о-цимола, 64% м-цимола и 33% п-цимола. Невысокие выходы определяются главным образом незначительной скоростью окисления цимолы, допускающей лишь 20% степень окисления при приемлемом образовании побочных продуктов. Далее следуют высокие затраты на разделение и переработку сточных вод. Образование ацетона в эквивалентных крезолу количествах дополнительно сильно влияет на экономичность процесса.

Синтез крезола путем метилирования фенола проводят как в газовой фазе, так и в жидкой фазе. По сравнению с толуолом фенол является относительно дорогим эдуктом и

приводит к очень незначительному или совсем никакому выходу п-крезола. Следующими недостатками одноступенчатого алкилирования фенола являются очень высокие затраты на разделение смеси продуктов реакции, так как ее компоненты имеют очень близкие температуры кипения. Кроме того, дополнительные высокие стоимости капиталовложений на коррозионоустойчивые устройства значительно ухудшают экономичность процесса.

Так как технически реализованные на настоящий момент процессы приводят к получению крезолов с неблагоприятным изомерным распределением относительно п-крезола и только многоступенчатые способы позволяют сдвинуть процесс в направлении увеличения выхода п-крезола, то есть необходимость в одноступенчатом, селективном синтезе п-крезола. При этом гетерогенно катализируемое, селективное окисление толуола закисью азота в газовой фазе представляет интересную альтернативу. Использование закиси азота в качестве окислителя является новым путем синтеза, приводящим к непосредственному получению фенола из бензола, поиск которого ведется с начала 80-х годов. При этом взаимодействие катализируется цеолитом.

В немецкой заявке на патент DE A 19634406 описывается взаимодействие ароматических соединений с закисью азота до соответствующих гидрокси-ароматических соединений, причем в качестве катализатора используют цеолит типа пентасил или β -типа, который подвергают предварительной гидротермальной обработке водяным паром. При гидроксировании толуола избирательность в отношении крезола составляет 27% при 24% превращении. Недостатком этого процесса является то, что доля п-крезола в крезольной фракции составляет только 16%.

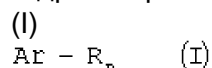
В патенте США US-A 5110995 описан способ гидроксирования толуола закисью азота в присутствии специального железосодержащего цеолита, проводящийся в узкой области температуры от 275 до 450°C. При превращении 48% селективность в отношении крезола составляет 20%. Доля п-крезола в крезольной фракции составляет 33%.

В европейской заявке на патент EP-A 889081 описан способ получения гидроксиароматических соединений, который проводится в присутствии цеолитов, прошедших специальное двухступенчатое кальцинирование. При гидроксировании толуола превращение составляет 25% и селективность в отношении крезола 22%.

Изомерное распределение не приведено.

Поэтому существует необходимость разработки способа гидроксирования толуола закисью азота, обладающего высокой избирательностью и с высоким выходом п-крезола.

Указанная задача достигается описываемым способом получения гидроксиароматических соединений путем окисления ароматических соединений формулы



где

Ar означает бензол или нафталин,

R означает бром, хлор, фтор, NO₂, CN, NH₂, гидрокси, алкил с 1-6 атомами углерода или фенил и

n означает ноль, 1 или 2,

закисью азота в газовой фазе в присутствии цеолитов, выбранных из ряда пентасил, ферриерит и цеолит- β , который характеризуется тем, что цеолит имеет размер кристаллитов меньше 100 нм и его предварительно перед использованием кальцинируют при температуре от 500 до 1350°C.

В соответствии с изобретением в способе используют ароматические соединения формулы (I). При этом речь идет о, при необходимости, замещенном бензоле или, при необходимости, замещенном нафталине. Предпочтительно используют бензол, алкилбензол с 1-6 атомами углерода в алкильной части, хлорбензол, фторбензол, бензонитрил, нафталин или бифенил. Особенно предпочтительно используют алкилбензол с 1-6 атомами углерода в алкильной части, совершенно особенно предпочтительно толуол.

Ниже более подробно описываются используемые в соответствии с изобретением цеолиты. Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, которые имеют

высоко упорядоченную структуру с жесткой трехмерной сеткой тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , связанных общими атомами кислорода. Электровалентность алюминийсодержащего тетраэдра уравнивается включением в кристалл катионов, например катионов первой, второй или третьей основной группы Периодической системы элементов или водородом.

5 При этом возможен катионный обмен. Пространства между тетраэдрами, занятые молекулами воды, дегидратируют высушиванием и соответственно кальцинируют.

В способе настоящего изобретения используют нанокристаллические цеолиты из ряда пентасил, β -цеолит и ферриерит, имеющие размер кристаллов меньше 100 нм.

Цеолит- β имеет в качестве структурной единицы построенные из SiO_4 -тетраэдров 4-, 5- и 6-членные кольца, которые образуют трехмерную структуру. Эти трехмерные каркасы образуют построенные из 12 колец каналы, которые в двух пространственных направлениях являются прямыми, а в третьем направлении проходят по синусоиде. Материал образует эллипсоидные поры, имеющие размер примерно $5,5 \times 7,6$ Е.

Далее в способе настоящего изобретения используют цеолиты типа пентасил. Они имеют в качестве структурной единицы построенное из SiO_4 -тетраэдров 5-членное кольцо. Эти цеолиты характеризуются высоким соотношением Si/Al , а также размером пор примерно $5,3 \times 5,6$ Å и $5,1 \times 5,5$ Å, которые ниже, чем у цеолита- β , и находятся в области величин молекулы крезол. Предпочтительным цеолитом типа пентасил является ZSM-5.

Ферриерит имеет в структурной единицы построенные из SiO_4 -тетраэдров 8- и 10-членные кольца. Каналы являются эллипсоидными, размер в плоскости [001] составляет примерно $4,2 \times 5,5$ Å (10-членные кольца), в плоскости [010] составляет около $4,8 \times 3,5$ Å (8-членные кольца).

Для способа настоящего изобретения вместо алюминия и кремния в решетку цеолитов могут быть встроены один или несколько других элементов. Таким образом алюминий может быть заменен такими элементами, как бор, галлий, железо, хром, ванадий, мышьяк, сурьма, висмут, беррилий и их смесями, и кремний таким четырехвалентным элементом, как германий, титан, цирконий, гафний или их смесями.

Вышеупомянутые цеолиты в настоящем изобретении предпочтительно используют в азидной форме. Азидные формы цеолитов производят преимущественно путем обмена катионов на ионы аммония или обменом с минеральной кислотой. Могут также использоваться частичные азиды цеолитов, в которых часть ионов водорода заменена катионами первой, второй и третьей основной группы Периодической системы элементов, а также побочных групп Ia, IIa, IVa, Va, VIa, VIIa и VIIIa. Предпочтительными катионами являются катионы элементов лития, натрия, калия, рубидия, магния, кальция, бария, железа, кобальта, ванадия, цинка, хрома, марганца, никеля, палладия и меди, особенно предпочтительны катионы элементов лития, калия, рубидия, магния, кальция, бария, железа, кобальта, ванадия, никеля и цинка. Преимущественно в способе настоящего изобретения используют цеолиты, в которых от 50 до 100%, особенно предпочтительно от 80 до 100%, первоначально присутствующих катионов заменены ионами водорода.

Используемые в способе настоящего изобретения цеолиты преимущественно имеют соотношение Si/Al от 15 до 400, предпочтительно от 20 до 200 и особенно предпочтительно от 25 до 180.

Получение используемых в способе настоящего изобретения цеолитов, имеющих размер кристаллитов меньше 100 нм, можно осуществлять, например, как описано в международной заявке на патент WO 93/08124 или в европейской заявке на патент EP-A 178687. Размер кристаллитов используемых в способе настоящего изобретения цеолитов составляет преимущественно 20-100 нм, особенно предпочтительно 30-40 нм.

Применяемые в способе настоящего изобретения цеолиты перед использованием кальцинируют. Кальцинирование проводят при температуре от 500 до 1350°C, предпочтительно при от 500 до 1250°C, особенно предпочтительно при температуре от 700 до 1200°C. При этом кальцинирование ведут преимущественно в течение 0,5-18 часов, предпочтительно 1-10 часов. При этом кальцинирование состоит преимущественно в атмосфере азота или азот/кислородной атмосфере с долей кислорода преимущественно от

1 до 50 об.%, особенно предпочтительно от 10 до 30 об.%, или в воздухе. Совершенно особенно предпочтительны цеолиты, кальцинированные при от 700 до 1200°C в течение от 1 до 10 часов в воздушной атмосфере.

В способе настоящего изобретения цеолиты могут использоваться в форме порошков, гранулятов, частиц или в форме экструдатов. Далее, используемые в способе настоящего изобретения цеолиты могут быть включены в неорганическую матрицу, которая предпочтительно является инертной. Используемые неорганические материалы матриц представляют собой, например, обычные материалы-носители, такие как динас, оксид алюминия, оксид циркония, алюмосиликаты, синтетические пористые материалы или глина. Предпочтительно используют неазидные материалы-носители.

В способе настоящего изобретения расход катализатора с ароматическим соединением, выраженный через WHSV (Weight-Hourly-Space-Velocity - массовая почасовая скорость газа; кг/час ароматического соединения на кг катализатора), составляет преимущественно 0,1-10 час⁻¹, особенно предпочтительно 0,2-5 час⁻¹, совершенно особенно предпочтительно 0,5-3 час⁻¹.

В предпочтительной форме выполнения способа настоящего изобретения используемые цеолиты перед кальцинированием модифицируют силанами или боранами. При этом силан или боран преимущественно осаждают на используемый цеолит методом химического парового осаждения (CVD - chemical vapour deposition). Преимущественно в качестве силанов используют дисилан, алкилсиланы, как, например, метилсилан, или этилсилан, или силан. В качестве боранов преимущественно используют диборан или боран. Осаждение проводят преимущественно при температуре 150-300°C, особенно предпочтительно при 200-270°C. Преимущественно парциальное давление силан/боран устанавливают от 1 до 1000 мбар, особенно предпочтительно от 350 до 650 мбар. Время осаждения составляет преимущественно от 30 до 300 минут, особенно предпочтительно от 150 до 250 минут.

В следующей предпочтительной форме выполнения способа настоящего изобретения используемые цеолиты перед кальцинированием модифицируют алкоксисиланами. При этом осаждение алкоксисиланов происходит в газовой фазе, преимущественно в том же реакторе, в котором проводится способ настоящего изобретения. Преимущественно используют алкоксисиланы с 1-4 атомами углерода, как, например, тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан, особенно предпочтительно тетраэтоксисилан. Осаждение преимущественно ведут при температуре 100-400°C, особенно предпочтительно при 150-250°C. Парциальное давление алкоксисилана устанавливают преимущественно от 1 до 500 мбар, особенно предпочтительно от 10 до 100 мбар, время осаждения преимущественно составляет от 5 до 180 мин, особенно предпочтительно от 10 до 80 мин. Осаждение состоит преимущественно из нескольких циклов, преимущественно проводят от 5 до 25 циклов осаждения. Особенно предпочтительно проводить осаждение таким образом, чтобы осаждать тетраэтоксисилан с парциальным давлением от 30 до 60 мбар за 10-20 циклов осаждения при 180-220°C и времени за цикл от 20 до 40 мин. После каждого осаждения проводят последующую тепловую обработку цеолита преимущественно в атмосфере кислорода, атмосфере кислород/воздух или в воздухе при температуре 200-600°C.

Температура реакции в способе настоящего изобретения составляет преимущественно 300-560°C, предпочтительно 350-540°C, совершенно особенно предпочтительно при 400-500°C.

Рабочее давление составляет преимущественно между 0,1 и 15 бар, особенно предпочтительно между 0,2 и 6 бар, совершенно особенно предпочтительно между 0,5 и 2 бар.

Молярное соотношение ароматических соединений: закиси азота составляет преимущественно от 12:1 до 1:10, особенно предпочтительно от 10:1 до 1:5, совершенно особенно предпочтительно от 8:1 до 1:4.

Реакцию проводят, как правило, в газовой фазе.

Реакция ароматических соединений, а также кальцинирование цеолитов и, при необходимости, проводимая модификация цеолитов алкоксисиланами может проводиться для данного изобретения в обычном предназначенном для гетерогенного катализа реакторе, как, например, в реакторе с неподвижным катализатором или в реакторе с псевдооживленным слоем.

В качестве реакторов с неподвижным катализатором могут использоваться, например, петлевые реакторы, реакторы с решеткой и трубчатые реакторы. Если реакция проводится в реакторе с неподвижным катализатором, то используют цеолитные катализаторы со средним диаметром частиц предпочтительно 500-2000 мкм.

В реакторе с псевдооживленным слоем, называемом также реактором с кипящим слоем, имеется реакционное пространство, в котором насыпанный гранулированный твердый материал разрыхляется проходящим снизу газом и находится в подвешенном состоянии. Этот сильно разрыхленный газопроницаемый слой называется кипящим или псевдооживленным слоем. Он имеет поведение, похожее на кипящую жидкость с сильным перемешиванием. В способе с кипящим слоем отдельные компоненты могут подаваться в кипящий слой в смеси или раздельно через предварительный испаритель или непосредственно в кипящий слой. При этом наиболее целесообразно использовать цеолитный катализатор в экструдированной форме со средним диаметром частицы 80-250 мкм.

Примеры

Пример 1

Подготовка катализатора

Использовались следующие катализаторы:

A: Цеолитный катализатор, тип H [Al] ZSM-5, соотношение Si/Al: 15

B: Цеолитный катализатор, тип H [Al] ZSM-5, соотношение Si/Al: 28

C: Цеолитный катализатор, тип H [Al] ZSM, соотношение Si/Al: 113

D: Цеолитный катализатор, тип H-β, соотношение Si/Al: 75

E: Цеолитный катализатор, тип H [Al] ZSM-5, соотношение Si/Al: 25, размер кристаллитов: 1000-3000 нм

F: Цеолитный катализатор, тип H [Al] ZSM-5, соотношение Si/Al: 26, размер кристаллитов: 30-40 нм

Цеолиты без связующего прессуют в таблетки диаметром 0,5 см, затем измельчают до частиц размером 1,0-1,4 мм и фракционируют.

Примеры от 2 до 4

В примерах 2-4 соответственно используют 2 г вышеописанных катализаторов для осуществления взаимодействия толуола с закисью азота в реакторе с неподвижным катализатором при 450°C. Длина насыпки составляет 20-30 см. Массовую почасовую скорость газа (WHSV) выбирают 2,5 час⁻¹ (г толуола / час и г катализатора). Толуол и закись азота используют в молярном соотношении 1:3. Все пробы берут через 32 мин TOS (время непрерывной работы) и анализируют с помощью газовой хроматографии, используя CP-Chirasil-Dex® колонку. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1					
Пример	Размер кристаллита [нм]	Цеолит	Степень конверсии толуола [%]	Селективность относительно крезолов [%]	Доля п-крезола [%]
2	20-100	A	4,9		
3	20-100	B	9,6	11,0	8,9
4	20-100	C	3,0	30,0	16,5

Примеры 5-7

Примеры 5-7 проводят аналогично примерам 2-4, причем катализаторы B, E, и F перед реакцией 2 часа кальцинировали при 900°C на воздухе. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2					
Пример	Размер кристаллита [нм]	Цеолит	Степень конверсии толуола [%]	Селективность относительно крезолов [%]	Доля п-крезола [%]

5	1000-3000	E	4,5	21,0	34,0
6	20-100	B	14,0	33,0	23,0
7	30-40	F	18,7	39,0	35,0

Примеры 8-11

- 5 Примеры 8-11 проводят аналогично примерам 2-4, причем катализаторы перед реакцией 2 часа кальцинировали при 1000°C на воздухе. Результаты приведены в таблице 3.

10

Таблица 3					
Пример	Размер кристаллита [нм]	Цеолит	Степень конверсии толуола [%]	Селективность относительно крезолов [%]	Доля п-крезола [%]
8	20-100	A	10,0	23,9	17,8
9	20-100	B	15,6	29,3	29,1
10	20-100	C	12,3	58,1	45,4
11	20-100	D	11,0	63,0	46,0

Пример 12

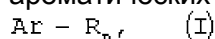
- 15 Катализатор В обрабатывают 3 часа при 200°C, 200 мин силаном (парциальное давление 500 мбар) и затем 2 часа кальцинируют при 1000°C на воздухе. Размер кристаллитов составляет 20-100 нм. Взаимодействие толуола с закисью азота осуществляют аналогично примерам 2-4. Степень конверсии толуола составляет 16,0%, селективность 47,0% и доля п-крезола 44,0%.

Пример 13

- 20 Катализатор С кальцинируют 2 часа при 1100°C на воздухе и затем за 14 циклов по 30 мин при 200°C обрабатывают тетраэтоксисиланом (парциальное давление 40 мбар). После каждого отдельного цикла катализатор 2 часа термически обрабатывают при 500°C на воздухе. Размер кристаллитов составляет 20-100 нм. Взаимодействие толуола с закисью азота осуществляют аналогично примерам 2-4. Степень конверсии толуола составляет 6,0%, селективность 60,0% и доля п-крезола 57,0%.

Формула изобретения

- 30 1. Способ получения гидроксидароматических соединений взаимодействием ароматических соединений формулы (I)



где Ar означает бензол или нафталин;

R означает бром, хлор, фтор, NO₂, CN, NH₂, гидроксид, алкил с 1-6 атомами углерода или фенил и

- 35 n означает 0, 1 или 2,

с закисью азота в газовой фазе в присутствии цеолитов, выбранных из ряда пентасил, ферриерит и цеолит-β, отличающийся тем, что используют цеолит с размером кристаллитов меньше 100 нм, предварительно кальцинированный при температуре от 500 до 1350°C.

- 40 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют алкилбензол с 1-6 атомами углерода в алкильной части с получением продукта с повышенной долей п-изомеров.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют толуол с получением крезолов с повышенной долей п-крезолов.

- 45 4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что используют цеолит в форме азида.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют цеолит, предварительно кальцинированный в течение 0,5-18 ч.

- 50 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что используют цеолит, предварительно кальцинированный в атмосфере азота, смеси кислорода и азота или на воздухе.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют цеолит, имеющий размер кристаллитов от 20 до 100 нм.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют цеолит, имеющий размер кристаллитов от 30-40 нм.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве цеолита используют H[Al]ZSM-5 или H-β.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют цеолит, модифицированный осаждением силана или борана перед кальцинированием.

5 11. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют цеолит, модифицированный осаждением алкоксисилана после кальцинирования.

10

15

20

25

30

35

40

45

50