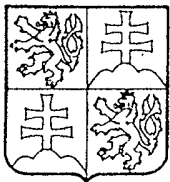


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 694

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 39/06

(21) PV 9082-87.E  
(22) Přihlášeno 11 12 87

(40) Zveřejněno 13 12 89  
(45) Vydáno 04 06 91

(75) Autor vynálezu

KOLENA JIŘÍ ing. CSc.,  
SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV,  
JANÁČEK LEOŠ ing. CSc., MOST,  
MORÁVEK PAVEL ing.,  
LENSKÝ ROMAN ing., LITVÍNOV

(54)

Způsob alkylace fenolů a jejich derivátů

(57) Způsob alkylace fenolů a jejich derivátů  
s alespoň jednou volnou ortho-polohou vůči  
hydroxylu působením alifatického alkoholu v  
plynné fázi při teplotě 270 až 400 °C a tlaku  
0,1 až 1,0 MPa probíhá za přítomnosti pevného  
katalyzátoru, jímž je slitina oxidů železa a va-  
nadu, obsahující dále oxidy ze skupiny Ti, Cr,  
Mg, Mn, Si nebo síranový aniont.

Vynález se týká způsobu alkylace fenolů a jejich derivátů působením alifatického alkoholu za přítomnosti katalyzátoru.

Alkylace fenolů metanolem nebo jinými nízkomolekulárními alkoholy na alkylderiváty fenolů je známým a poměrně rozšířeným průmyslovým postupem. Zejména alkylace fenolu metanolem na příslušné ortho-deriváty, tj. ortho-kresol a 2,6-xylenol (2,6-dimetylfenol), nachází stále větší uplatnění v průmyslové praxi.

Ortho-kresol, případně směs ortho-kresolu a 2,6-xylenolu lze s úspěchem připravovat reakcí fenolu s metanolem v plynné fázi na alumině jako katalyzátoru. V případě, kdy je potřeba vyrábět pouze 2,6-xylenol, případně oba zmíněné ortho-deriváty, s vysokým relativním výtěžkem 2,6-xylenolu (zhruba přes 40 % mol.), alumina již jako katalyzátor z důvodu nízké selektivity nevyhovuje.

V minulosti byla vyvinuta celá řada typů katalyzátorů katalyzujících alkylaci fenolu metanolem, příp. dimetyléterem, do ortho-polohy vůči hydroxylu s vyšší selektivitou než  $\gamma$ -alumina. Známé je použití směsi oxidů Mg a Mn, využívány jsou rovněž katalyzátory na bázi oxidů Fe s přísadkami oxidů jiných prvků, plnicích funkci promotorů. Obvyklými promotory oxidických železitých katalyzátorů jsou oxidy Cr, Si, případně Mg, Mn. Vysoce efektivním promotorem je vanad. Obvykle bývá katalyzátor modifikován více promotory.

Oxidické železité katalyzátory pro alkylaci fenolů se podle známých postupů připravují srážením roztoků solí železa, nejčastěji dusičnanu železitého, roztokem alkálie. Rozpusťné soli prvků používaných jako promotory se obvykle přidávají do roztoku solí železa a jsou sráženy společně. Pokud je jako promotor používán vanad, nanáší se jeho soli na předpřipravenou železitou hmotu sycením. Výsledný katalyzátor se obvykle tvaruje tableťací, prollačováním, případně pouze granulací.

Katalyzátory na bázi oxidů železa katalyzují alkylaci fenolů s vysokou celkovou selektivitou vztahenou na fenol a s vysokou selektivitou do polohy ortho vzhledem k hydroxylu fenolu. Obvykle však také významně katalyzují rozklad alkylačního činidla, tj. nižšího alifatického alkoholu, na plynné produkty, zejména  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ . Rozklad alkoholu výrazně vzrůstá s narůstající teplotou.

Alkylace fenolů nižším alifatickým alkoholem se s použitím dosud známých železitých alkylačních katalyzátorů provádí obvykle při teplotách 350 až 390 °C. Za těchto podmínek se většinou dosahuje vyhovující rychlosti alkylace, avšak zhruba 20 až 60 % nastříkovaného metanolu se rozkládá na málo cenné plynné produkty, což zvyšuje náklady procesu.

Uvedené nevýhody dosud známých procesů odstraňuje postup podle tohoto vynálezu. Způsob alkylace fenolů a jejich derivátů s alespoň jednou volnou ortho-polohou vůči hydroxylu působením alifatického alkoholu na fenol nebo jeho deriváty v plynné fázi při teplotě 270 až 400 °C, výhodně 300 až 350 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa, výhodně 0,1 až 0,2 MPa, za přítomnosti pevného katalyzátoru spočívá podle vynálezu v tom, že výchozí reakční směs se uvádí na katalyzátor, jímž je slitina oxidu železa a vanadu v atomárním poměru  $\text{Fe} : \text{V} = 1 : 0,4$  až  $1 : 2,5$ , která případně obsahuje nejméně jeden oxid prvků ze skupiny Ti, Cr, Mg, Mn, Si v množství odpovídajícím atomárnímu poměru každého přítomného prvku z uvedené řady vůči železu maximálně 0,1 : 1, nebo/a síranový aniont v množství odpovídajícím molárnímu poměru  $\text{SO}_4 : \text{Fe}$ , maximálně 0,2 : 1.

Katalyzátor se při způsobu podle tohoto vynálezu připravuje tavením směsi oxidů železa, vanadu, případně oxidu jednoho či několika prvků z výše uvedené řady promotorů, popřípadě síranu některého z uvedených prvků, nebo oxidativním tavením směsi železa, vanadu, popřípadě dalšího z uvedené řady kovů. Slitina se po ztuhnutí drtí a třídí na zrno požadované velikosti.

Alkylace při způsobu podle tohoto vynálezu probíhá při teplotě 280 až 400 °C, výhodně 310 až 350 °C a za tlaku 0,1 až 1,0 MPa, výhodně 0,1 MPa.

Výhodou postupu podle vynálezu je možnost vedení procesu alkylace při nižší teplotě oproti známým postupům, při zachování vyhovující produktivity. Další výhodou oproti známým procesům

je nižší rozklad použitého alifatického alkoholu, což zlepšuje ekonomiku postupu.

#### Příklad 1

Při přípravě katalyzátoru pro alkylaci fenolů nebo jejich derivátů se postupuje tak, že rozetřený jemný prášek oxidu železitého, připravený srážením roztoku technického  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  roztokem uhličitanu amonného známým postupem, obsahující jako příměsi oxidy Ti, Mg, Mn a zbytek síranových iontů, se smíchá s oxidem vanadičným v hmotnostním poměru cca 1 : 1. Směs se nasype do tavicího kelímku a během 90 minut se v elektrické peci zahřeje na 800 °C. Směs se při této teplotě udržuje v roztaveném stavu po dobu zhruba 60 minut. Potom se přelije do porcelánové misky, nechá vychladnout a rozdrtí. Z rozdrcené hmoty se oddělí frakce o zrnění 3 až 5 mm. Takto připravená katalytická hmota má například toto složení :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  50 až 55 % hmot.,  $\text{V}_2\text{O}_5$  43 až 48 % hmot.,  $\text{TiO}_2$  1 % hmot. max.,  $\text{MgO}$  0,5 % hmot. max.,  $\text{MnO}$  1 % hmot. max.,  $\text{SO}_4^{2-}$  1,5 % hmot. max.,  $\text{SiO}_2$  0,8 % hmot. max.

Na tomto katalyzátoru probíhá alkylace následujícím způsobem :

50 g katalyzátoru připraveného výše uvedeným způsobem se vloží do reaktoru z nerezové oceli vnitřního průměru 20 mm, opatřeného měřením teploty v ose a měřením teploty v termostatující lázni. K reaktoru je připojen odpařovač suroviny (válcová nádobka z nerezové oceli, která je v horní části spojena s reaktorem). Reaktor i odpařovač jsou umístěny ve společné teplosměnné lázni. Surovina (směs fenolu, metanolu a vody ve vzájemném molárním poměru 1 : 5 : 1) se nasťikuje do odpařovače, páry z horní části odpařovače přecházejí do horní části reaktoru nad vrstvu katalyzátoru, produkt ze spodní části reaktoru se ve vzdušném a následně ve vodním chladíči ochladí na teplotu zhruba 25 °C, v jednoduchém odlučovači se oddělí kapalná fáze od plynné. Zbytky netěkavých sloučenin se oddělí od plynné fáze vymrazením při -30 °C ve dvouhrdlé baňce ponořené do směsi lín - pevný  $\text{CO}_2$ . Kapalně podíly vykondenzované ve vymrazováku se přidají k hlavní části kapalného produktu. V kapalném produktu se chromatograficky stanoví jednotlivé fenolické sloučeniny. Příklad podmínek a výsledků takto prováděného pokusu udává následující tabulka.

| T   | F   | $F_1$ | X     | $V_1$ | $V_2$ | Od    |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 300 | 298 | 0,242 | 0,348 | 84,0  | 14,0  | 0,004 |
| 300 | 132 | 0,107 | 0,686 | 71,2  | 25,6  | 0,004 |
| 300 | 92  | 0,075 | 0,940 | 49,7  | 47,4  | 0,004 |
| 310 | 297 | 0,241 | 0,532 | 81,1  | 17,0  | 0,006 |
| 310 | 100 | 0,081 | 0,962 | 31,7  | 64,7  | 0,006 |
| 310 | 84  | 0,068 | 0,970 | 13,9  | 74,5  | 0,005 |
| 320 | 295 | 0,239 | 0,739 | 71,6  | 26,9  | 0,009 |
| 320 | 131 | 0,107 | 0,998 | 2,0   | 94,1  | 0,013 |
| 320 | 101 | 0,082 | 0,999 | 0,0   | 97,3  | 0,014 |

Symbols :

T ( °C )

teplota ve středu katalytického lože

F (ml. g<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)

násťik suroviny (fenol : metanol : voda = 1 : 5 : 1 molárně)

|                                          |                                                              |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $F_1$ ( $h^{-1}$ )                       | následík fenolu na jednotku hmotnosti katalyzátoru           |
| X                                        | stupeň přeměny fenolu                                        |
| $V_1$ (% mol.)                           | výtěžek o-kresolu (vztaženo na zreagovaný fenol)             |
| $V_2$ (% mol.)                           | výtěžek 2,6-xylenolu (vztaženo na zreagovaný fenol)          |
| Od ( $1 \text{ g}_k^{-1} \cdot h^{-1}$ ) | množství odplynu vztažené na jednotku hmotnosti katalyzátoru |

## Příklad 2

Při přípravě katalyzátoru se postupuje tak, že 5 kg tyčové oceli ČSN č. 12013 se vloží do tavicího kelímku opatřeného přívodem kyslíku, ocel se buď pomocí elektrického ohřevu, nebo plamene zahřeje na teplotu tání a zahájí se přívod kyslíku rychlostí 8 až 9  $m_h^3/h$ . Roztavená ocel je oxidována kyslíkem na oxidy železa. Teplo uvolňované touto reakcí udržuje směs v roztaveném stavu. Po dokonalém roztavení směsi (cca 25 min. od zahájení přívodu kyslíku) se přidá 5 kg granulovaného  $V_2O_5$  a směs se taví za přívodu kyslíku a s občasným promícháním další hodinu. Potom se tavenina vylije na chladný ocelový plech. Po vychladnutí se slitina drtí a vytřídí se z ní frakce 3 až 5 mm, která se použije k alkylaci.

Složení katalyzátoru :

|           |              |
|-----------|--------------|
| $Fe_2O_3$ | 46,6 % hmot. |
| FeO       | 25,9 % hmot. |
| $V_2O_5$  | 26,6 % hmot. |
| $SiO_2$   | 0,05 % hmot. |
| MnO       | 0,8 % hmot.  |

## Alkylace

Alkylace se provede stejným způsobem jako v příkladu 1. Typické podmínky a výsledky shrnuje následující tabulka.

| T   | F   | $F_1$ | X     | $V_1$ | $V_2$ | Od   |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|------|
| 320 | 248 | 0,192 | 0,484 | 82,3  | 16,4  | 0,03 |
| 320 | 131 | 0,102 | 0,852 | 58,7  | 38,9  | 0,02 |
| 320 | 96  | 0,074 | 0,974 | 17,0  | 79,1  | 0,04 |
| 330 | 236 | 0,184 | 0,794 | 62,9  | 35,1  | 0,05 |
| 330 | 134 | 0,104 | 0,980 | 14,5  | 82,3  | 0,05 |
| 330 | 80  | 0,062 | 0,996 | 0,1   | 93,3  | 0,09 |
| 340 | 244 | 0,189 | 0,842 | 53,7  | 44,1  | 0,11 |
| 340 | 160 | 0,124 | 0,980 | 14,4  | 82,2  | 0,09 |
| 340 | 85  | 0,066 | 0,999 | 0,2   | 92,1  | 0,08 |

Význam použitých symbolů je stejný jako v příkladu 1.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob alkylace fenolů a jejich derivátů s alespoň jednou volnou ortho-polohou vůči hydroxylu působením alifatického alkoholu na fenol nebo jeho deriváty v plynné fázi při teplotě 270 až 400 °C, výhodně 300 až 350 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa, výhodně 0,1 až 0,2 MPa, za přítomnosti pevného katalyzátoru, vyznačený tím, že se výchozí reakční směs uvádí na katalyzátor, jímž je slitina oxidů železa a vanadu s atomárním poměrem  $\text{Fe} : \text{V} = 1 : 0,4$  až  $1 : 2,5$ , která případně obsahuje nejméně jeden oxid prvků ze skupiny Ti, Cr, Mg, Mn, Si v množství odpovídajícího atomárnímu poměru každého přítomného prvku z uvedené řady vůči železu maximálně 0,1 : 1 nebo/a síranový aniont v množství odpovídajícím molárnímu poměru  $\text{SO}_4 : \text{Fe}$  maximálně 0,2 : 1.