



Patent dodatkowy
do patentu nr 93812

Zgłoszono: 16.07.75 (P. 182133)

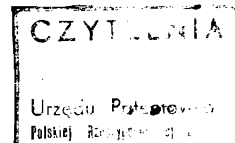
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

**MKP C07c 37/14
C07c 39/06**

**Int. Cl.² C07C 37/14
C07C 39/06**



Twórcy wynalazku: Maciej Kiedik, Jerzy Czyż, Józef Kołt, Ryszard Sikociński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania nonylofenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nonylofenolu na drodze alkilacji fenolu trimere propylenu wobec wymiennicza jonowego jako katalizatora.

Rozwiązanie chronione patentem nr 93 812 dotyczy sposobu wytwarzania nonylofenolu przez alkilację fenolu trimere propylenowym w podwyższonej temperaturze oraz w obecności katalizatora, którym jest wymiennicze jonowe o charakterze kationitu, w temperaturze stopniowo wzrastającej w miarę przebiegu reakcji od temperatury początkowej nie wyższej niż 105°C poprzez stadium temperatury pośredniej, do temperatury końcowej nie wyższej niż 140°C.

Kontaktowanie mieszaniny reakcyjnej ze złożem katalizatora rozpoczyna się w temperaturze poniżej 90°C i w tych warunkach prowadzi proces do uzyskania stopnia przereagowania trimeru propylenowego w granicach 30—50°C, po czym temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do około 105°C i reakcję prowadzi do uzyskania stopnia przereagowania rzędu 40—80% a następnie mieszaninę reakcyjną podgrzewa do temperatury końcowej nie wyższej jednak niż 140°C i proces prowadzi aż do przereagowania trimeru propylenowego rzędu 80—95%. Według tego sposobu proces alkilacji prowadzi się periodycznie.

Wiadomo, że ciągłość procesu produkcyjnego poprawia zwykle ekonomikę produkcji. Z tego też względu podjęto badania nad prowadzeniem pro-

2

cesu alkilacji w sposób ciągły. W trakcie tych badań stosowano odprowadzenie części produktu z przedstawionego w opisie patentowym nr 93812 układu reakcyjnego z równoczesnym dozowaniem równoważnej ilości surowców. Okazało się wówczas, że przy długotrwałym prowadzeniu procesu, otrzymywany w ten sposób nonylofenol zawiera zwiększającą się w miarę upływu czasu trwania procesu ilość wolnego fenolu.

Nieoczekiwanie stwierdzono przy tym, że zawartość wolnego fenolu w produkcie, początkowo wolno i stopniowo wzrastająca, począwszy od pewnego momentu procesu zaczyna wzrastać znacznie szybciej. Jak wiadomo, zawartość wolnego fenolu w produkcie końcowym jest ważnym parametrem jakościowym i nie powinna przekraczać 0,2% wagowych.

W wyniku badań stwierdzono, że w miarę postępowania ciągłego procesu alkilacji fenolu następuje gromadzenie się w układzie reakcyjnym niekorzystnych produktów ubocznych powstających w wyniku stosowania jako czynnika alkilującego mieszaniny izomerów trimeru propylenu (nonenu), w skład której wchodzi także pewne ilości olefin, zawierających więcej i mniej niż 9 atomów węgla w cząsteczce, posiadających zbliżony zakres temperatur wrzenia, a nie dających się w sposób łatwy i tani usunąć.

Niektóre z alkilofenoli powstających w wyniku reakcji tych związków z fenolem posiadają skłom-

ność do rozkładu z wydzieleniem wolnego fenolu w temperaturach około 200°C, a taka właśnie temperatura stosowana jest w trakcie końcowej destylacji próżniowej. Pociąga to za sobą zwiększenie zawartości wolnego fenolu w produkcie końcowym.

Istota wynalazku polega na tym, że po uzyskaniu stanu równowagi reakcji alkilacji fenolu z trimerem propylenu w procesie według opisu patentowego nr 93812 i osiągnięciu końcowych parametrów procesu periodycznego reakcję prowadzi się w sposób ciągły przez odprowadzenie z układu reakcyjnego części mieszaniny reakcyjnej, rozdzielanie jej przez odparowanie na frakcję ciężką surowego nonylofenolu i frakcję lekką nieprzereagowanych surowców wraz z produktami ubocznymi, którą zwraca się w sposób ciągły do reakcji wraz ze świeżym fenolem i trimerem dodawanymi w ilości stechiometrycznie równoważnej do ilości wprowadzanego z układu reakcji surowego nonylofenolu, przy czym ilość wyprowadzanego z układu reakcji surowego nonylofenolu jest taka, aby jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej utrzymywało się w granicach od 40% do 75%, najkorzystniej od 50% do 60% i proces prowadzi się w powyższy sposób aż do osiągnięcia uzysku produktu końcowego w ilości nie większej niż 15 części wagowych nonylofenolu licząc na 1 część wagową suchej masy wsadu katalizatora, po czym instalację opróżnia się i rozpoczyna proces ze świeżym wsadem mieszaniny reakcyjnej. Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku pozwala na zautomatyzowanie poszczególnych węzłów procesu i podwyższenie wydajności instalacji przy równoczesnym obniżeniu pracochłonności. Unika się przy tym wspomnianego powyżej pogorszenia jakości produktu końcowego. Przykład I ilustruje sposób według wynalazku, podczas gdy przykład II uwiadamia, w jakim stopniu następuje pogorszenie produktu przy dalszym kontynuowaniu procesu.

Przykład I. Mieszaninę surowców w ilości 20 ton o składzie 60% wagowych fenolu, 40% wagowych trimeru propylenu, wprowadzono do zbiornika wyposażonego w mieszadło i węzłownicę grzejną, podgrzano do temperatury 80°C i rozpoczęto cyrkulację tej mieszaniny przez złożo kationitu, w ilości 6 ton Wofatitu KPS, w przeliczeniu na stan suchy, umieszczone w reaktorze o pojemności 10 m³ z natężeniem przepływu 20 m³/godz.

Po rozpoczęciu cyrkulacji temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się stopniowo aż do 105°C w czasie 5 godzin i temperaturę końcową do 120°C po upływie dalszych 5 godzin. Po uzyskaniu wymaganej temperatury końcowej prowadzono reakcję jeszcze przez 4 godziny uzyskując następujący skład mieszaniny reakcyjnej:

trimer propylenu — 6,6% wagowych
fenol — 34,2% wagowych
nonylofenol wraz
z produktami ubocznymi — 59,2 wagowych

Następnie z układu reakcyjnego rozpoczęto przy użyciu pompy odprowadzanie części mieszaniny reakcyjnej w ilości 1500 kg/godz. ze skierowaniem jej na wyparkę filmową typu Luwa, pracującą pod próżnią rzędu 100 mm Hg.

Ciężką frakcję z wyparki w ilości ok. 900 kg/godz. o składzie:

fenol — 5% wagowych
nonylofenol wraz

z produktami ubocznymi — 95% wagowych
wyprowadzono z układu kierując do końcowej destylacji. Frakcję lekką z wyparki w ilości ok. 600 kg/godz. zawierającą 15,5% wagowych trimeru propylenu, 75,0% wagowych fenolu, 10,5% wagowych nonylofenolu wraz z produktami ubocznymi zwracano z powrotem do układu reakcyjnego dozując równocześnie w sposób ciągły mieszaninę świeżego fenolu i trimeru propylenu o składzie: 57% wagowych trimeru propylenu, 43% wagowych fenolu, w ilości około 650 kg/godz.

W ten sposób prowadzono proces utrzymując temperaturę reakcji na stałym poziomie równym 120°C przez 120 godzin uzyskując około 107 ton ciężkiej frakcji o średnim składzie jak wyżej.

W okresie od 15-tej do 120-tej godziny trwania procesu zawartość nonylofenolu w mieszaninie reakcyjnej utrzymywała się w granicach od 48 do 57% wagowych.

Frakcję ciężką z wyparki w czasie jej otrzymywania destylowano w sposób periodyczny pod próżnią rzędu 80 mm Hg w szarżach liczących około 12 ton wsadu. Uzyskiwaną z tej destylacji frakcję lekką o średnim składzie 35% wagowych fenolu 65% wagowych nonylofenolu wraz z produktami ubocznymi zwracano do układu reakcyjnego. Frakcja ciężka stanowiła gotowy produkt. Niewielka ilość pozostałości poddestylacyjnej kierowana była do spalania. Po przedestylowaniu 107 ton surowego nonylofenolu (ciężką frakcję z wyparki) uzyskano 90 ton handlowego nonylofenolu. Zawartość wolnego fenolu w produkcie z kolejnych dzieł destylacji kubowych przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Nr kolejnej destylacji	Ilość wyprodukowanego nonylofenolu narastająco od początku procesu	Zawartość wolnego fenolu w nonylofenolu
1	10	0,12
2	20	0,14
3	30	0,14
4	40	0,16
5	50	0,17
6	60	0,19
7	70	0,21
8	80	0,20
9	90	0,21

Przykład II. Do układu opisanego w przykładzie I wprowadzono mieszaninę surowców w ilości 20 ton, zawierającą 60% wagowych fenolu i 40% wagowych trimeru propylenu. Po osiągnięciu jak w przykładzie I końcowej temperatury 120°C rozpoczęto odprowadzenie z układu części mieszaniny reakcyjnej w ilości 1500 kg/godz. i prowadzono destylację tego strumienia w sposób jak w przykładzie I zwracając również wszystkie mię-

dzyfrakcje do układu reakcyjnego. Proces prowadzono w sposób ciągły przez 240 godzin. Zaobserwowano wyraźny wzrost zawartości fenolu w produkcie końcowym począwszy od dziesiątej szarży destylacyjnej, co obrazuje tabela II.

Tabela 2

Nr kolejny destylacji	Ilość wyprodukowanego nonylofenolu-narastająco od początku procesu	Zawartość wolnego fenolu w nonylofenolu w % wag.
1	10	0,14
2	20	0,12
3	30	0,15
4	40	0,17
5	50	0,19
6	60	0,17
7	70	0,19
8	80	0,20
9	90	0,23
10	100	0,35
11	110	0,42
12	120	0,65
13	130	0,80
14	140	0,95
15	150	1,10
16	160	1,30
17	170	1,45
18	180	1,50
19	190	1,50

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania nonylofenolu na drodze alkilacji fenolu trimerem propylenu, w podwyższonej temperaturze w obecności kationitu jako katalizatora przez wielokrotną cyrkulację mieszaniny reakcyjnej o początkowym stosunku molowym fenolu do trimeru propylenu jak 1—3:1 przez złożony katalizatora w temperaturze stopniowo wzrastającej w miarę postępu procesu alkilacji od temperatury początkowej nie wyższej niż 105°C, poprzez etap temperatury pośredniej, do końcowej temperatury nie przekraczającej 140°C, według patentu nr 93812, **znamienny tym**, że po uzyskaniu końcowej temperatury reakcji odprowadza się w sposób ciągły z układu reakcyjnego część mieszaniny reakcyjnej, rozdziela się ją przez odparowanie na frakcję surowego nonylofenolu oraz frakcję nieprzereagowanych surowców, którą zawraca się w sposób ciągły do reakcji wraz ze świeżym fenolem i trimerem propylenu, dodawanymi w ilości stechiometrycznie równoważnej do ilości odprowadzanego z układu reakcji surowego nonylofenolu, przy czym ilość odprowadzanego z układu surowego nonylofenolu jest taka, aby jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej utrzymywało się w granicach 40—75% wagowych, najkorzystniej 50—60% wagowych i proces prowadzi się w powyższy sposób do wytworzenia nie więcej niż 15 części wagowych nonylofenolu na 1 część wagową suchej masy wsadu katalizatora, po czym instalację opróżnia się i rozpoczyna proces ze świeżym wsadem mieszaniny reakcyjnej.