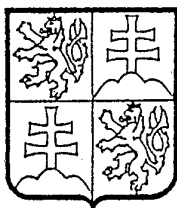


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 820

(21) Číslo přihlášky : 2602-90

(22) Přihlášeno : 28.05.90

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 37/48

(40) Zveřejněno : 18.03.92

(47) Uděleno : 24.06.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 12.08.92

(73) Majitel patentu : Slovenská technická univerzita, Bratislava, CS

(72) Původce vynálezu : Macho Vendelín prof. ing. DrSc. člen korešp. SAV, Partizánske, CS;
Jureček Ľudovít ing. CSc., Prievidza, CS;
Jurečková Emília ing., Prievidza, CS;
Kavala Miroslav ing. CSc., Prievidza, CS;
Nováček Peter ing. CSc., Bratislava, CS

(54) Název vynálezu : Spôsob alkylácie a/alebo arylalkylácie fenolu a/alebo
jeho derivátov

(57) Anotace :

Spôsob alkylácie alebo arylalkylácie fenolu ako jeho derivátov sa uskutočňuje v parnej alebo v plynnej fáze pri 50 až 250° C (90 až 200° C) alkylačným alebo arylalkylačným činidlom spomedzi alkénov, arylalkénov, alkylchloridov, alkylarylchloridov, alkanolov, arylalkanolov a dialkyléterov na kyslom heterogénnom katalyzátore, ktorým je aktivovaný oxid hlinitý (γ -Al₂O₃). Jeho aktivácia bola vykonaná acidifikáciou pôsobením halogénov (F, Cl₂) alebo halogénzlučením (HF, HCl, HBr, alkylchloridy, NH₄Cl). Reaktivácia sa robí vyoxidovaním kyslík obsahujúcim plynom alebo vypaľovaním a aspoň občasnou opätovnou acidifikáciou. Acidifikovať možno súčasne s alkyláciou alebo arylalkyláciou.

Vynález sa týka spôsobu alkylácie a/alebo arylalkylácie fenolu ako aj jeho derivátov v parnej alebo v kvapalnej fáze na zvlášť aktivovanom oxide hlinitom.

Dávnejšie je známa /Gadžibalaev A.A. a iní: Izv. vyšš. učeb. zaved. chim. technolog. č. 14(3), 472 (1971); Kurašev M. V. a iní: Neftechimija 17, 507 (1977); Kaminskij A.Ja. a iní: Neftechimija 10, 559 (1970); poľský patent č.100 643/ arylalkylácia fenolu i alkylfenolov α -metylstyrénom za katalytického účinku kyseliny trihydrogénfosforečnej na alumosilikátoch, ako aj zeolitov. V prvom prípade je však zapotreby dodávať do nástreku kyselinu trihydrogénfosforečnú alebo častejšie túto kyselinu osobitne dopĺňať na katalyzátor. V druhom prípade ide o technicky náročnú prípravu zeolitov a ich pomerne nízku pevnosť a životnosť. Podobne je to aj v prípade arylalkylácie fenolu styrénom /USA patent 2 247 402; Lukasik a iní: Przem. Chemicz. 56, 530 (1977)/. Chráni sa tiež terc. butylácia fenolu izobutanolom alebo terc. butylalkoholom v kvapalnej fáze za katalytického účinku silných minerálnych kyselín, ako kyseliny sírovej, potom chloridu zinočnatého, silnokyslých katexov a dokonca aj aluminy a hlinitokremičitanov /Liebmann A. Ber.14, 1842 (1881); Ber.15 547 (1882); Belov P.S. a iní: CHim. promyšl. 1962, č.7, s. 470; Žur. prikl. chim. 37, 162 (1962); USA patenty 2 923 745; 2 739 172 a 3 267 154; V.Brit. patent 1 191 769/, ale dosahuje sa pomerne nízky výťažok alebo nižšia životnosť katalyzátora. Ich spoločným nedostatkom je potreba pred izoláciou jednotlivých komponentov zo surového alkylátu izolovať katalyzátor, resp. zvyšky katalyzátorov alebo ich aspoň neutralizovať. Pri použití hlinitokremičitanov (V.Brit. patent 1 265 152) ako aj katexov /Vertlib J. E. a spol.: CHim. technol. toplic i masel č. 5, s. 12 (1960)/ sú tieto síce v surovom produkte dispergované, ale je ich potrebné takisto separovať, pričom pri opätovnom použití neklesá len ich aktivita, ale sa znižuje aj veľkosť častíc (zrnenie), čo ďalej sťažuje ich izoláciu z produktu. Podobné problémy sú aj pri použití kyseliny tetrafosforečnej na aktívnej hlinke /Petro M.: Kandidátska dizertačná práca. Pri použití tabletovanej aktívnej hlinky zasa jej nedostatkom je nízka mechanická pevnosť i selektivita.

Avšak podľa tohto vynálezu spôsob alkylácie a/alebo arylalkylácie fenolu a/alebo jeho derivátov v parnej a/alebo v kvapalnej fáze, alkyláciou a/alebo arylalkyláciou najmenej jedným z alkylačných a/alebo arylalkylačných činidiel spomedzi alkylchloridov, alkanolov, alkénov, arylalkénov, arylalkanolov, dialkyléterov, dimérov, alkénov C_4 až C_6 , dimérov arylalkénov C_8 až C_9 na heterogénnom kyslom katalyzátore pri teplote 50 až 250 °C a mólovom pomere alkylačného a/alebo arylalkylačného činidla k fenolu a /alebo k derivátu fenolu 0,1 až 4:1, prípadne za spolupôsobenia inertného plynu sa uskutočňuje tak, že alkylačné a/alebo arylalkylačné činidlo a fenol a/alebo derivát fenolu sa privádza do kontaktu s kyslým heterogénnym katalyzátorom na báze aktivovaného oxidu hlinitého, pripraveného acidifikáciou tuhého oxidu hlinitého najmenej jedným halogénom a/alebo najmenej jednou halogénzlúčeninou a vznikajúci surový produkt alkylácie a/alebo arylalkylácie sa delí, pričom pri poklese aktivity sa katalyzátor reaktivuje, ako vyoxidovaním a/alebo vypaľovaním pri teplote 200 až 700 °C a/alebo sa aktivuje

pretržite, polokontinuálne alebo kontinuálne acidifikáciou.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je vysoká účinnosť, zvlášť selektivita alkylácie a arylalkylácie, pevnosť a životnosť katalyzátora a jeho účinná, technicky jednoduchá aktivácia a regenerácia. Potom dostatočná čistota už surového alkylátu alebo arylalkylátu tak, že nie je potrebná jeho zvláštna úprava pred izoláciou jednotlivých komponentov, či už destiláciou, rektifikáciou ap., pričom neprebiehajú nežiadúce následné reakcie.

Alkyláciu alebo arylalkyláciu fenolu derivátov fenolu možno uskutočňovať za spolupôsobenia inertného plynu, ako dusíka, oxidu uhličitého, vodnej pary, prípadne aj oxidu uhoľnatého, metánu, etánu a ich zmesí. Použiteľné sú pochopiteľne aj ďalšie technicky ťažšie dostupné známe inertné plyny.

Kyslým heterogenným katalyzátorom na uskutočňovanie spôsobu podľa tohto vynálezu je aktivovaný prírodný oxid hlinitý ako bauxit, kaolinit a pod., prípadne tiež s prímiesami zlúčenín železa, kremíka, vápnika, horčíka, sodíka a zlúčenín ďalších prvkov.

Zvlášť vhodný je formovaný, resp. tvarovaný syntetický oxid hlinitý alebo pripravený z natívneho oxidu hlinitého rafináciou, najmä vo forme α -oxidu hlinitého, ktorý možno prípadne dopovať ešte zlúčeninami kremíka, zirkónu a prípadne bóru. Takými vhodnejšími zlúčeninami sú halogenidy, najmä chloridy kremíka (SiCl_4 , HSiCl_3 ap.), zirkónu, ale tiež bóru. V prípade bóru zvlášť vhodný je fluorid boritý.

Vlastná aktivácia oxidu hlinitého, zvyčajne už upraveného na granuly, Rashigove krúžky a pod. potrebných rozmerov, či zrnienia, sa vykonáva pôsobením halogénov, ako fluóru, molekulového, ale aj atomového chlóru. Avšak z technického a ekologického hľadiska jednoduchšia je acidifikácia pôsobením halogénzlúčenín. K najvhodnejším patrí chlorovodík a fluórovodík, pričom zvlášť jednoducho sa oxid hlinitý acidifikuje zriedeným vodným roztokom kyseliny chlórrovodíkovej, dokonca pri teplote miestnosti alebo zníženej teplote. Pri zvýšenej teplote prebieha aktivácia rýchlejšie. Zvýšená teplota je však zapotreby hlavne vtedy, ak sa na aktiváciu acidifikáciu použijú soli halogénvodíkových kyselín, ako chlorid amonný, najmä však halogénuhľovodíky, ako metylchlorid, etylchlorid, butylchlorid, dichlóretán, trichlóretán, tetrachórmétán, tetrachlóretán a pod. Potrebná je pritom teplota aspoň ich čiastočného rozkladu.

Acidifikovaný oxid hlinitý možno síce bezprostredne aplikovať v spôsobe podľa tohto vynálezu, ale vhodnejšie je ho aspoň krátkodobe vystaviť teplote 300 až 500 °C, najmä v prúde inertného plynu. Možno pritom do tohto plynu navyše pridať, či pridávať chlór alebo fluór obsahujúcu zlúčeninu, ako fluorovodík chlorovodík, brómovodík, metylchlorid, etylchlorid ap.

Uvedené halogénzlúčeniny možno aplikovať na aktiváciu i reaktiváciu oxidu hlinitého aj súčasným pridávaním, či už samostatne alebo ako prímies surovín priamo na lôžko katalyzátora,

či do reakčného prostredia, teda priamo do reakcie alkylácie a arylalkylácie. Vtedy však treba počítať so znečistením surového reakčného produktu.

Pri poklese aktivity katalyzátora je vhodná jeho reaktivácia a to najčastejšie vyoxidovaním za spolupôsobenia kyslíka, najlepšie v prúde kyslík obsahujúceho plynu a prípadne ešte vodnej pary pri teplote 200 až 700 °C alebo jednoducho vypaľovaním v prítomnosti kyslík obsahujúceho plynu a prípadne ešte vodnej pary. Týmto operáciami sa odstraňujú z katalyzátora najmä organické zlúčeniny a karboidy. Avšak aspoň po niekoľkých cykloch regenerácie katalyzátora vyoxidovaním alebo vypaľovaním je vhodná jeho acidifikácia podobným postupom, ako v prípade východiskového oxidu hlinitého. Napokon, operáciu vyoxidovania alebo vypaľovania možno spojiť so súčasnou acidifikáciou oxidu hlinitého.

Spôsob alkylácie alebo arylalkylácie podľa tohto vynálezu možno síce uskutočňovať so suspendovaným katalyzátorom, ale jeho výhody vyniknú, ak je katalyzátor stacionárny, v lôžku.

Ako alkylačné a arylalkylačné činidlá možno aplikovať alkény, arylalkény, alkanoly, arylalkanol, alkyl- a aryl-alkylhalogenidy, dialkylétery ap., ale vhodné sú aj diméry alkénov C_4 až C_6 , resp. diméry arylalkénov C_8 až C_9 , najmä diméry alkénov s rozvetveným reťazcom. Takými sú napr. diméry α -metylstyrénu, izobutylénu ap., ktoré sa v stupni alkylácie, resp. arylalkylácie pôsobením kyslého katalyzátora ľahko rozkladajú, teda monomerizujú, pričom takto vytvorený alkén sa ihneď in situ spotrebováva na alkyláciu, resp. arylalkyláciu fenolu alebo jeho derivátov.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutečňovať pretržite, polopretržite alebo kontinuálne.

Ďalšie údaje o jeho uskutočňovaní, ako aj iné prednosti sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Komerčná alumina (γ -oxid hlinitý) o špecifickom povrchu $236 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sa rozdrví a vytriedi na podiel zrnienia 1 až 2 mm (neaktivovaná alumina, označovaná ďalej ako A_0) a tento sa vloží v množstve 50 cm^3 do reaktora z nehrdzavejúcej ocele. V prúde dusíka sa potom vyhreje a udržiava pri teplote $420 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Ďalej sa v prúde dusíka ($20 \text{ dm}^3 \text{ n.h}^{-1}$) pridáva metylchlorid v množstve 1 % obj. Takáto aktivácia aluminy trvá 3 h a získa sa aktivovaná alumina (A_1).

Z tretej časti podielu neaktivovanej aluminy odobratá vzorka sa aktivuje pôsobením vodného roztoku kyseliny chlór vodíkovej o koncentrácii 5 % hmot. pri teplote miestnosti počas 24 h. Nato sa alumina premyje destilovanou vodou, umiestni do reaktora v množstve 100 cm^3 , vysuší a ďalej ešte termicky aktivuje pri teplote 400 až $410 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 3 h. Získa sa aktivovaná alumina, ďalej označovaná ako A_2 .

Štvrtá porcia neaktivovanej aluminy sa aktivuje vodným roztokom kyseliny chlór vodíkovej o koncentrácii 5 % hmot. pri

teplotu miestnosti počas 24 h, s následným ohriatím na teplotu $350 \pm 10^\circ\text{C}$ počas 2 h, ďalej označovaná ako A_3 .

Všetky 4 vzorky heterogenných katalyzátorov sa skúmajú v arylalkylácii fenolu α -metylstyénom, pričom mólový pomer α -metylstyrénu fenol je 0,33. V technickom α -metylstyréne sa rozpustí fenol a tak nástrek α -metylstyrenového roztoku fenolu má zloženie (v % hmot.): α -metylstyren = 26,1; fenol = 69,9; kumén = 0,2; acetofenón = 0,0; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 0,3; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 1,7; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 0,5; 2-kumylfenol = < 0,03; 4-kumylfenol = < 0,01; dimetylfenylkarbinol = 0,00.

Dosiahnuté výsledky konverzie α -metylstyrénu a fenolu, ako aj ich selektivity na kumylfenoly a ako aj selektivita premeny α -metylstyrénu na všetky diméry α -metylstyrénu v závislosti od typu katalyzátora a reakčnej teploty pri stálom zaťažení katalyzátora uvedenou reakčnou zmesou $0,16 \text{ g.cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, pri prietoku navyše dusíka $12 \text{ cm}_n^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, sú zhrnuté v tab. 1. Evidentná je výrazne vyššia aktivita a selektivita aktivovaných vzoriek γ - Al_2O_3 .

Príklad 2

Aktivovaný γ -oxid hlinitý sa pripraví aktiváciou alumíny špecifikovanej v príklade 1, pôsobením (extrakciou) vodného roztoku kyselina chlorovodíkovej pri teplote miestnosti počas 24 h a potom následným vyhrievaním pri teplote 350 až 400°C počas 1 h. Naformuluje sa zloženie nastrekovanej suroviny rozpustením fenolu v technickom α -metylstyréne na mólový pomer fenol/ α -metylstyren = 0,549. Zaťaženie katalyzátora touto reakčnou zmesou je $0,3 \text{ g.cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietok dusíka = $12 \text{ cm}_n^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Dosiahnuté výsledky v závislosti od teploty sú zhrnuté v tabuľke 2.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že pri nepriaznivom mólovom pomere fenolu α -metylstyren je 0,549, teda veľkom prebytku α -metylstyrénu, pri úplnej konverzii α -metylstyrénu a selektivite fenolu na kumylfenoly, zvyšný α -metylstyren dimerizuje hlavne na nenasýtené diméry.

T a b u l k a 1

Druh katalyzátora	Teplota arylal- kylácie (°C)	Konverzia (%)		Selektivita premien (%)		
		α -metyl- styrénu	fenolu	α -metyl- styrénu na ku- mylfeno- ly	α -metyl- styrénu na di- méry	fenolu na ku- myl fenoly
γ -Al ₂ O ₃ (neakti- vovaný - A ₀)	60	100	7,3	26,7	37,6	100
"	80	100	8,3	27,3	67,8	97,8
"	100	100	5,0	13,2	75,1	67,2
"	140	95,0	3,0	9,4	70,6	87,7
"	160	43,8	2,9	12,6	48,4	51,7
"	180	25,7	1,3	13,4	35,8	44,4
"	210	19,5	1,3	20,7	31,4	93,6
γ -Al ₂ O ₃ (aktivo- vaný - A ₁)	80	100	19,8	68,9	29,1	96,8
γ -Al ₂ O ₃ (aktivo- vaný - A ₂)	80	100	21,0	69,1	28,7	97,0
γ -Al ₂ O ₃ (aktivo- vaný - A ₃)	50	100	22,2	74,9	19,2	100
"	60	100	20,9	69,1	29,1	98,4
"	80	100	21,2	69,2	28,8	97,1
"	100	100	23,6	78,9	16,5	99,4
"	120	100	29,5	98,9	-	99,8
"	140	100	26,9	89,4	8,0	98,8
"	180	100	25,6	83,8	13,4	97,3

T a b u l k a 2

Reakčná teplota (°C)	Konverzia (%)		Selektivita (%)		
	α -metyl- styrenu	fenolu	α -metylsty- renu na kumyl- fenoly	α -metylsty- renu na di- méry	fenolu na kumyl- fenoly
60	99,9	32,3	26,9	29,8	úplná
100	98,7	12,5	9,2	62,1	úplná
120	99,3	6,5	8,7	63,0	úplná
140	99,3	8,2	11,2	67,0	úplná
170	100	41,9	22,9	71,7	úplná

Príklad 3

Za použitia neaktivovaného μ -oxidu hlinitého (A_0), ako aj aktivovaného zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (vodou, o koncentrácii 5 % hmot. pri teplote miestnosti počas 24 h), špecifikovaných v príklade 1 ako katalyzátory A_0 a A_2 , sa uskutočňuje arylalkylácia fenolu frakciou dimérov α -metylstyrenu, získanou destiláciou z "fenolových smôl" za zníženého tlaku s následným vyextrahovaním 2-kumylfenolu vodným roztokom hydroxidu sodného o koncentrácii 10 % hmot. Frakcia o t. v. 160 až 190 °C/2,67 kPa a po pridaní fenolu na mólový pomer fenol ku diméry je 1,46 má toto zloženie (v % hmot.): kumén < 0,1; α -metylstyren < 0,1; acetofenón = 0,2; fenol = 52,2; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 2,8; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 21,9; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 20,2; 2-kumylfenol < 0,1; 4-kumylfenol = 0,00.

Zaťaženie katalyzátora reakčnou zmesou je 0,16 g.cm⁻³.h⁻¹ v prúde dusíka 12 cm³.cm⁻³.h⁻¹. Dosiahnuté výsledky konverzie dimérov α -metylstyrenu a fenolu, ako aj selektivity tvorby kumylfenolov a 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu z dimérov, hlavne nenasýtených dimérov α -metylstyrenu, ktoré sa najskôr rozkladajú na α -metylstyren, ktorý in situ aralkyluje fenol na kumylfenoly, sú zhrnuté v tabuľke 3. Na aktivovanom katalyzátore (A_2), napriek tomu, že je len malý prebytok fenolu k dimérom α -metylstyrenu (fakticky sa počíta mól. pomer fenolu k α -metylstyrenu, ktorý vzniká rozkladom nenasýtených dimérov), dosahuje sa selektivita dimérov α -metylstyrenu na kumylfenoly 65 až 69 % pri vysokej konverzii nenasýtených dimérov α -metylstyrenu. Takmer celý zvyšok do 100 % tvorí selektivita na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán.

Na neaktivovanom μ -Al₂O₃ (A_0) arylalkylácia fenolu dimérmi α -metylstyrenu v uvedenom teplotnom rozsahu prakticky neprebíha a tiež izomerizácia nenasýtených dimérov α -metylstyrenu na nasýtený dimér 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán je iba nepatrná.

Príklad 4

Z fenolových smôl" sa vydestiluje frakcia s teplotou varu 30 až 150 °C/2,67 kPa, do ktorej sa pridá ďalší fenol tak, aby mólový pomer fenol k dimetylfenylkarbinol bol 3,615 a taká sa vedie na arylalkyláciu jednak na komerčnom neaktivovanom γ -oxide hlinitom (A_0), jednak aktivovanom kyselinou chlórvodíkovou (A_2) spôsobom uvedeným v príklade 1. Zloženie nástreku je takéto (v % hmot.): α -metylstyrén = 1,32; acetofenón = 36,6; dimetylfenylkarbinol = 16,70; fenol = 44,73; diméry α -metylstyrénu celkom = 2,51; 4-kumylfenol < 0,01. Zataženie katalyzátora v lôžku nástrekom uvedeného zloženia = 0,30 g.cm⁻³.kat.h⁻¹ a prietok dusíka = 16,8 cm³.cm⁻³.kat.h⁻¹. Dosiahnuté výsledky vplyvu teploty a druhu katalyzátora na konverziu dimetylfenylkarbinolu a fenolu a selektivitu na kumylfenoly a α -metylstyrén a diméry α -metylstyrénu sú zhrnuté v tabuľke 4.

Na neaktivovanom γ -Al₂O₃ (A_0) ide v tab. 3, v poslednom stĺpci o selektivitu v podstate len na α -metylstyrén, zatiaľ čo na aktivovanom hlavne na diméry α -metylstyrénu.

T a b u l k a 3

Druh katalyzátora	Teplota (°C)	Analýza surového produktu (% hmot.)						Konverzia (%)		Selektivita (%)		fenolu na kumylfenoly	
		δ -metylstyren	acetofenon	fenol	1,1,3-trimetyl-3-fenylpropan	2,4-difenylnyl-4-methyl-2-penten	2,4-difenylnyl-4-methyl-2-penten	2-kumylfenol	4-kumylfenol	fenol	dimetrol δ -metylstyrenu na kumylfenoly		dimetrol na 1,1,3-trimetyl-3-fenylpropan
γ -Al ₂ O ₃ neaktivovaný (A ₀)	140	0,2	0,2	52,1	2,9	19,5	18,9	0,1	0,0	0,2	1,5	18,1	44,3
	160	0,3	0,3	51,8	3,2	19,6	20,6	0,2	0,5	0,6	20,5	15,8	100
	180	0,2	0,2	51,6	2,9	20,9	19,5	0,3	1,0	1,2	43,6	5,9	98,2
δ -Al ₂ O ₃ aktivovaný (A ₂)	80	0,1	0,3	51,4	3,0	18,7	21,6	0,5	1,0	1,5	46,4	11,1	83,1
	110	0,0	0,3	49,9	3,7	11,0	22,1	1,0	3,5	4,4	98	23,3	86,8
	125	0,0	0,3	47,0	5,1	8,3	24,3	1,3	10,1	10,0	66,8	24,2	97,2
	140	0,0	0,3	44,4	6,2	7,6	19,1	1,7	15,8	14,9	63,2	22,1	99,5
	160	0,0	0,3	33,0	11,6	2,5	3,7	4,2	38,2	36,3	65,7	25,1	97,9
	182	0,0	0,4	27,5	10,4	0,8	0,2	5,5	51,0	47,3	69,1	18,5	100

T a b u l k a 4

Katalyzátor (druh)	Teplota (°C)	Konverzia (%)		Selektivita (%)		
		dimetyl- fenyl- karbinolu	fenolu	dimetyl- fenyl- karbino- lu na kumylfe- noly	fenolu na ku- mylfe- noly	dimetyl- fenylkar- binolu na α -metyl- styrén a diméry α -metyl- styrénu
γ -Al ₂ O ₃ (A ₀) neaktivovaný	105	26,3	5,46	11,2	54,3	74,0
"	135	63,2	7,19	5,48	48,1	88,6
"	155	95,6	8,92	3,29	35,3	95,6
"	170	99,2	10,6	2,79	26,0	96,8
"	200	100	13,2	2,30	17,4	89,4
γ -Al ₂ O ₃ (A ₂) aktivovaný	105	96,9	53,1	31,6	57,7	63,2
"	125	99,6	84,3	53,1	67,0	45,7
"	135	100	-	80,8	77,2	21,3
"	155	100	-	80,7	80,2	14,8

Príklad 5

Do vrchnej časti reaktora z ťažko tavitelného skla s obsahom 100 cm³ neaktivovanej aluminy, charakterizovanej v príklade 1 (alumina A₀) a podobne v druhom reaktore so 100 cm³ aktivovanej aluminy (A₂) sa dávkuje pri prietoku dusíka 18 cm³.cm³.kat.⁻¹.h⁻¹ 0,24 g.cm³.kat.⁻¹.h⁻¹ zmesi fenol ku terc. butylalkohol v mólovom pomere 1:1, pričom terc. butylalkohol obsahuje 2,7 % hmot. vody. Skúma sa vplyv teploty a druhu katalyzátora na konverziu a selektivitu tvorby terc. butylfenolov. Surový produkt vychádzajúci z reaktora sa chladí, váži a analyzuje. Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 5.

Navyše v pokusoch terc. butylácie fenolu na aktivovanom γ - Al_2O_3 bola pri teplote 130 a 165 °C selektivita premien terc. butylalkoholu na 2,4,6-tri-terc. butylfenol 0,6 % a 0,3 % a fenolu 0,9 %, resp. 0,5 %.

Príklad 6

Na aktivovaný katalyzátor γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A}_2)$ v lôžku, charakterizovaný v príklade 1 a 5 sa dávkuje ekvimolová zmes fenolu s metyl-terc. butyléterom v množstve $0,125 \text{ g.cm}^{-3}_{\text{kat}}.\text{h}^{-1}$ pri teplote katalytického lôžka 160 °C. Konverzia fenolu dosahuje 43,1 % a metyl-terc. butyléteru 98,8 %. Selektivita (v %) fenolu na 2-terc. butylfenol je 7,1; na 4-terc. butylfenol 75,2; na 2,4-di-terc. butylfenol 14,9; na 2,6-di-terc. butylfenol 0,2 a na 2,4,6-tri-terc. butylfenol = 2,4. Selektivita (v %) premien metyl-terc. butyléteru na terc. butylalkohol je 0,4; diizobutylény 0,3; 2-terc. butylfenol 3,7; 4-terc. butylfenol 45,6; 2,4-di-terc. butylfenol 8,6 a 2,4,6-tri-terc. butylfenol 0,6.

Príklad 7

Do skleneného reaktora dĺžky 800 mm o vnútornom priemere 29 mm sa dá 50 cm^3 aktivovanej aluminy (A_3) špecifikovanej v príklade 1. Nad katalyzátor sa dá 50 cm^3 Rashigových krúžkov, ktoré slúžia na predohriatie nastrekovaných surovín na potrebnú alkylačnú teplotu. Do vrchnej časti reaktora sa kontinuálne privádza vodný roztok fenolu o koncentrácii 90 % hmot. v množstve 10,56 g/h, ktorým sa skrúpa katalyzátor. Súčasne sa na katalyzátor privádza v podstate odbutadienizovaná pyrolýzna C_4 frakcia v množstve 13,8 g/h tohto zloženia (v % hmot.): propán = 0,1; propén s izobutánom = 3,38; n-bután = 7,93; 1-butén = 33,22; izobutylén = 43,24; trans-2-butén s izopentánom = 6,96; cis-2-butén = 3,0 a 1,3-butadién = 2,2. Teplota lôžka katalyzátora a Rashigových krúžkov je 123 ± 1 °C. Mólový pomer fenol k izobutylén je 1:1. Pretlak v alkylačnej aparatúre oproti atmosferickému tlaku v laboratóriu je 18 Pa, takže celkový tlak je 101,209 kPa. Reakčný produkt (kvapalina, pary, plyn) prechádza cez vodný chladič (s teplotou chladiacej vody 11 °C), kde sa sčasti ďalej kondenzuje a steká do odlučovača, v ktorom sa od kvapalného produktu oddeľujú neskovertované plyny, získa sa kvapalný produkt tohto zloženia (v % hmot.): C_4 -frakcia = 3,29; terc. butylalkohol = 0,78; diizobutylény = 0,85; fenol = 22,18; 2-terc. butylfenol = 4,45; 4-terc. butylfenol = 55,22; 2,4-di-terc. butylfenol = 9,48; 2,4,6-tri-terc. butylfenol = 0,08 a voda = 3,67. Dosahuje sa tak konverzia fenolu 67,3 % so selektivitou (v %): 6,1 na 2-terc. butylfenol; 75,8 na 4-terc. butylfenol; 9,48 na 2,4,di-terc. butylfenol a 0,1 na 2,4,6-tri-terc. butylfenol.

Konverzia izobutylénu dosahuje 68,5 % so selektivitou (v %) na terc. butylalkohol = 2,04; na diizobutylény = 2,92; 2-terc. butylfenol = 5,75; 4-terc. butylfenol = 71,3; 2,4-di-terc. butylfenol = 17,8 a na 2,4,6-tri-terc. butylfenol = 0,02. Z kvapalného produktu na najskôr odstránia uhľovodíky z pyrolýznej C_4 -frakcie, ďalej terc. butylalkohol a diizobutylény. Potom za zníženého tlaku fenol a jednotlivé terc. butylfenoly. Tak pri teplote 99 °C/1,33 kPa sa odoberá 2-terc. butylfenol; pri teplote

112 až 116°C/1,33 kPa 4-terc. butylfenol, ktorý možno ďalej prekryštalizovať z petroléteru a metanolu. Frakciu o t.v. 118 až 119°C/1,33 kPa tvorí v podstate 2,6-di-terc. butylfenol, ktorý možno ešte prečistiť prekryštalizovaním z petroléteru. Potom frakciu o t.v. 130 až 131°C/1,33 kPa tvorí v podstate 2,4-di-terc. butylfenol a frakciu o t.v. 142 až 143°C/1,33 kPa 2,4,6-tri-terc. butylfenol, ktorý takisto možno ďalej rafinovať prekryštalizovaním z metanolu a petroléteru.

Neskonvertované uhľovodíky po pridaní k čerstvej pyrolýznej odbutadienizovanej C₄-frakcii sa opätovne využijú na terc. butyláciu.

Za inak podobných podmienok, ale s použitím neaktivovanej aluminy (A₀) charakterizovanej v príklade 1, konverzia fenolu dosahuje len 22,4 % a izobutylénu 22,8 %.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 7, len mólový pomer fenolu k izobutylénu odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie je 1:0,94 a teplota alkylácie 160 ± 2°C. Dosahuje sa konverzia fenolu 73,7 % a izobutylénu 74,3 %, zatiaľ čo na neaktivovanej alumine je len tretinová. Avšak po prefukovaní tohto katalyzátora dusíkom v množstve 40 cm³.cm⁻³.h⁻¹ s obsahom 9 % obj. metylchloridu počas 4 h pri teplote 380 až 400 °C, ochladení v prúde dusíka a potom použití na terc. butyláciu fenolu, konverzia fenolu pri 160 ± 2 °C dosahuje 70 až 72 % a izobutylénu 72 až 74 %.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len miesto fenolu sa aplikuje mólove rovnaké množstvo p-krezolu, ktorý sa pred nastrekovaním na terc. butyláciu rozpustí v metyl-terc. butylétere. Konverzia p-krezolu dosahuje 44,7 % a metyl-terc. butyléteru 98,6 %. Vzniká hlavne zmes 2-terc. butyl-p-krezolu a 2,6-di-terc. butyl-p-krezolu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob alkylácie a/alebo arylalkylácie fenolu a/alebo jeho derivátov v parnej a/alebo v kvapalnej fáze, alkyláciou a/alebo arylalkyláciou najmenej jedným z alkylačných a/alebo arylalkylačných činidel spomedzi alkylchloridov, alkylarylchloridov, alkénov, arylalkénov, alkanolov, arylalkanolov, dialkyléterov, dimérov alkénov C_4 až C_6 , dimérov arylalkénov C_8 až C_9 , na heterogénnom kyslom katalyzátore pri teplote 50 až 250°C a mólovom pomere alkylačného a/alebo arylalkylačného činidla k fenolu a/alebo k derivátu fenolu 0,1 až 4:1, prípadne za spolupôsobenia inertného plynu, vyznačujúci sa tým, že sa privádza do kontaktu s kyslým heterogenným katalyzátorom na báze aktivovaného oxidu hlinitého, pripraveného acidifikáciou tuhého oxidu hlinitého najmenej jedným halogénom a/alebo najmenej jednou halogénzlučeninou a vznikajúci surový produkt alkylácie a/alebo arylalkylácie sa delí, pričom pri poklese aktivity sa katalyzátor reaktivuje, ako vyoxidovaním a/alebo vypaľovaním pri teplote 200 až 700°C a/alebo sa aktivuje pretržitie, polokontinuálne alebo kontinuálne acidifikáciou.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že aktivácia tuhého natívneho oxidu hlinitého, a výhodou bauxitu a/alebo syntetického oxidu hlinitého s výhodou -oxidu hlinitého sa robí acidifikáciou halogénom, s výhodou fluórom a/alebo zlučeninou halogénu, s výhodou s chlorovodíkom, s nasledovnou teplotnou stabilizáciou pri teplote 200 až 500 °C.
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že aktivácia a/alebo acidifikácia sa uskutočňuje súčasne počas alkylácie a/alebo arylalkylácie kontinuálnym alebo polokontinuálnym prídávaním halogénzlučeniny, s výhodou alkylchloridu do reakčného prostredia spolu so surovinami.

Konec dokumentu