

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108483

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.10.77 (P. 201688)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C07C 39/04
C07C 37/08

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.78

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Twórcy wynalazku: Matylda Danuta Pawlikowska, Kazimierz Zięborak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób odzyskiwania kumenu i fenolu ze smoły fenolowej otrzymywanej w procesie produkcji fenolu metodą kumenową

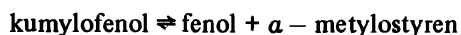
Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania kumenu i fenolu ze smoły fenolowej na drodze katalitycznego rozkładu składników smoły i uwodornienia α -metylostyrenu zawartego pierwotnie w smole oraz powstającego w wyniku reakcji rozkładu.

W procesie wytwarzania fenolu metodą kumenową otrzymuje się w trakcie destylacji, frakcjonowanej mieszaniny produktów reakcji, wysokowrzącą frakcję zwaną smołą fenolową.

Smoła ta zawiera: p-kumylofenol, fenol, α -metylostyren i jego dimery, acetofenon i inne składniki wysokowrzące. Jako przykład typowego składu smoły można przyjąć:

kumylofenol	43%
α -metylostyren i jego dimery	23%
fenol	16%
acetofenon	10%
i inne	8%

Znane są liczne metody odzyskiwania lotnych produktów głównie fenolu, α -metylostyrenu i acetofenonu przez termiczny lub termiczno-katalityczny rozkład składników smoły pod obniżonym, normalnym lub podwyższonym ciśnieniem. Wadą metod termicznych bez użycia katalizatora jest konieczność stosowania wysokich temperatur, zwykle powyżej 300°C co powoduje powstawanie uciążliwych produktów typu paku lub koksu oraz obniża wydajność produktów użytecznych. Rozkład termiczno-katalityczny może być prowadzony w niższych temperaturach, zwykle w obszarze temperatur 150–350°C w fazie ciekłej lub gazowej. Korzystne jest stosowanie niższych temperatur umożliwiających prowadzenie procesu w fazie ciekłej. Jednakże w tych warunkach równowaga reakcji.



jest przesunięta w stronę substratu i konieczne jest ciągłe odprowadzanie produktów rozkładu ze środowiska reakcji na przykład przez ich oddestylowanie. Najbardziej efektywnymi katalizatorami rozkładu kumylofenolu

są silne kwasy nieorganiczne, wywierające silne działanie korodujące na aparaturę. Z tego względu w nowszych wariantach procesu termiczno-katalitycznego rozkładu stosuje się specyficzne katalizatory jak np. fenolan glinu lub sole glinowe kwasów alkanokarboksylowych.

Wspólną wadą obydwóch grup znanych metod jest niski stopień odzysku α -metylostyrenu wynikający z jego skłonności do tworzenia oligomerów i polimerów zwłaszcza w obecności katalizatorów kwasowych. W jednej z metod termiczno-katalitycznego rozkładu udało się częściowo zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku przez dodawanie inhibitorów polimeryzacji. Można przypuszczać, że szczególnie reaktywny jest α -metylostyren in statu nascendi, to jest powstający w trakcie reakcji rozkładu kumylofenolu. Dalszą wadą znanych metod jest konieczność wyodrębniania α -metylostyrenu z produktów rozkładu i uwodorniania do kumenu w celu zawrócenia do głównego ciągu procesu kumenowego.

Stwierdzono, że powyższych wad można uniknąć, jeżeli równocześnie z reakcją rozkładu kumylofenolu będzie się prowadzić reakcję uwodorniania α -metylostyrenu do kumenu. Istota wynalazku polega na prowadzeniu reakcji rozkładu kumylofenolu i uwodorniania α -metylostyrenu w fazie ciekłej w jednym etapie wprowadzając do układu reakcyjnego równocześnie katalizator uwodorniania i katalizator dealkilacji. Katalizatory należy dobrać z grupy znanych katalizatorów tak, aby nie ulegały one wzajemnej dezaktywacji oraz nie były zatrutowane przez fenole zawarte w smołach. Przy zastosowaniu katalizatora uwodorniania o wyższej aktywności niż katalizator dealkilacji można utrzymać stężenie α -metylostyrenu na niskim poziomie i w ten sposób nie tylko praktycznie całkowicie zahamować proces jego polimeryzacji, lecz także spowodować rozkład dimerów i oligomerów α -metylostyrenu istniejących już w układzie. Ciągłe usuwanie α -metylostyrenu na drodze jego uwodornienia powoduje ponadto przesunięcie równowagi dealkilacji kumylofenolu w kierunku produktów i wydane zwiększenie stopnia rozkładu kumylofenolu. Mieszanina produktów lotnych zawiera w omawianym przypadku głównie kumen, fenol oraz acetofenon i po oddzieleniu tego ostatniego znanymi sposobami może być zawrócona do głównego ciągu procesu kumenowego bez dodatkowej przeróbki.

Sposób według wynalazku polega na kontaktowaniu w reaktorze ciekłej smoły fenolowej z dodatkiem katalizatora dealkilacji i ewentualnie rozpuszczalnika obojętnego z katalizatorem uwodornienia w formie złoża nieruchomego, fluidalnego lub zawiesiny. Do reaktora doprowadza się równocześnie wodór lub mieszaninę wodoru z gazami obojętnymi w tym procesie. Jako katalizatory mogą być stosowane znane katalizatory uwodorniania o dużej aktywności należące do grupy obejmującej metale i tlenki metali z grupy VI i VIII układu okresowego, korzystnie Pd, Pt, Ni bez lub na nieaktywnym nośniku, korzystnie Al_2O_3 , SiO_2 , MgO oraz zredukowane wstępnie wodorem katalizatory tlenkowe Co_2O_3 , WO_3 i MoO_3 . Jako katalizatory dealkilacji nie dezaktywujące katalizatora uwodorniania, mogą być stosowane fenolany lub sole kwasów karboksylowych metali drugiej i trzeciej grupy układu okresowego, korzystnie fenolan glinu i sole glinowe lub wapniowe kwasów alkanokarboksylowych. Można również stosować stałe katalizatory zmieszane dwufunkcyjne, na przykład Pd i zasadowy octan glinu na Al_2O_3 jako nośniku oraz inne mieszaniny wymienionych stałych katalizatorów uwodorniania i dealkilacji. W tych przypadkach nie dodaje się katalizatora do smoły wprowadzonej do reaktora.

W celu zmniejszenia lepkości smoły i obniżenia przyrostu temperatury wywołanego wydzielaniem się ciepła reakcji można dodawać obojętnego rozpuszczalnika. Szczególnie korzystne jest rozcieńczanie smoły kumem otrzymanywanym jako jeden z głównych produktów w omawianym procesie.

Sposób według wynalazku prowadzi się w temperaturze 70–350°C, korzystnie 150–200°C, pod ciśnieniem 1–50 atm korzystnie 1–10 atm w obecności katalizatora sproszkowanego lub w formie pastylek. Fenol i kumen wydzielają się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami, na przykład na drodze rektyfikacji. Niżej podane przykłady ilustrują przebieg procesu i uzyskiwane wyniki.

Przykład I. Do reaktora w postaci pionowej rury o średnicy wewnętrznej 25 mm załadowano 200 g katalizatora zawierającego 58% NiO i 42% SiO_2 w formie kulek o średnicy 4 mm. Katalizator aktywowano przepuszczając przez 2 h wodór w temperaturze 200°C. Następnie przepuszczano przez reaktor smołę fenolową rozcieńczoną kumem w stosunku objętościowym 1 część smoły do 5 części kumenu z dodatkiem 1% wagowego fenolanu glinu. Szybkość dozowania smoły wynosiła 0,1 l/h. Przez reaktor przepuszczano wodór z szybkością objętościową 50 l/h pod ciśnieniem 5 atm. W reaktorze utrzymywano temperaturę 180°C. Skład smoły był następujący:

kumylofenol	41,3% wagowych
α -metylostyren i dimery m.s.	22,2% wagowych
fenol	17,6% wagowych
acetofenon	9,6% wagowych
inne	9,3% wagowych

Analiza strumienia opuszczającego reaktor wykazała, że stopień rozkładu kumylofenolu wyniósł 95,3% stopień uwodornienia α -metylostyrenu zawartego w smole oraz pochodzącego z rozkładu dimerów i kumylofenolu 99,3%. Fenol i acetofenon nie uległy praktycznie uwodornieniu w warunkach procesu. Stwierdzono jedynie śladowe ilości etylobenzenu.

Przykład II. 5 l smoły o składzie jak w przykładzie I wprowadzono do autoklawu zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, węzownicę grzejącą i układ regulacji temperatury. Do smoły dodano 60 g stearynianu wapniowego oraz 100 g sproszkowanego katalizatora o składzie 5,5% wagowych WO_3 i 4,5% wagowych NiO , resztę stanowił Al_2O_3 , redukowanego wodorem w temperaturze 250°C . Przez bełkotkę doprowadzano wodór z taką szybkością, aby utrzymać w autoklawie stałe ciśnienie równe 10 atm. Proces prowadzono w temperaturze 140°C przez 3,5 h. Uzyskano stopień rozkładu kumylofenolu równy 89,6% stopień uwodornienia α -metylostyrenu 99,5%.

Przykład III. W reaktorze fluidalnym o średnicy 50 mm umieszczono 0,5 l katalizatora w postaci kulek Al_2O_3 o średnicy 2 mm zawierających 2% wagowych Pd oraz 4,5% wagowych zasadowego octanu glinowego. Przez reaktor przepuszczano smołę fenolową o składzie jak w przykładzie I i rozcieńczono kumenem w stosunku objętościowym 1 : 3 z szybkością objętościową 0,1 l/h oraz mieszaninę wodoru z azotem w stosunku objętościowym 1 : 1 z prędkością wystarczającą do sfluizowania złoża katalizatora. Proces prowadzono w temperaturze 135°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Ciepło reakcji było odprowadzone z oparami mieszaniny reagującej. Pary skraplano w chłodnicy zwrotnej i zwracano do reaktora. Uzyskano stopień rozkładu kumylofenolu 92,3% i stopień uwodornienia α -metylostyrenu 99,8%. Stwierdzono również, że nastąpiło częściowe uwodornienie acetofenonu do etylobenzenu. Stopień uwodornienia acetofenonu wyniósł 15,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania kumenu i fenolu ze smoły fenolowej otrzymywanej w procesie produkcji fenolu metodą kumenową polegający na katalitycznym uwodornieniu α -metylostyrenu i dealkilacji kumylofenolu oraz wydzieleniu kumenu i fenolu z mieszaniny poreakcyjnej na drodze rektyfikacji, z n a m i e n n y t y m, że reakcje uwodorniania i dealkilacji prowadzi się w jednym etapie w fazie ciekłej, wprowadzając do układu katalizatory uwodorniania i dealkilacji lub jeden katalizator dwufunkcyjny.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w reaktorze ze złożem nieruchomym, fluidalnym lub z cyrkulującą zawiesiną katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatory uwodorniania stosuje się katalizatory należące do grupy obejmującej metale i tlenki metali VI i VIII grupy układu okresowego, korzystnie Pd, Pt, Ni, Co_2O_3 , MoO_3 , WO_3 bez lub osadzone na nośniku obojętnym, korzystnie Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , zaś jako katalizatory dealkilacji stosuje się fenolany lub sole kwasów alkanokarboksylowych metali II i III grupy układu okresowego, korzystnie glinu lub wapnia.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizatory dwufunkcyjne otrzymane przez równoczesne osadzenie na nośniku obojętnym substancji aktywnych należących do pierwszej i drugiej grupy.