

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53529

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.I.1966 (P 106 809)

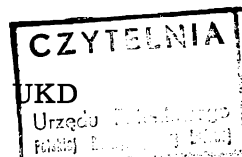
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1967

Kl. 12 q, 16

MKP C 07 c

371/4



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jerzy Jaworski, inż. Ryszard Złotek,
mgr inż. Edward Grzywa, mgr inż. Stanisław
Radtke, mgr inż. Janusz Truś

Właściciel patentu: Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemicz-
ne, Płock (Polska)

Sposób wytwarzania alkilofenoli metodą ciągłą

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób alkilowania fenoli olefinami, wobec wymieniacza jonowego jako katalizatora procesu.

Alkilowanie fenoli według znanych metod prowadzi się w obecności tak zwanych katalizatorów kwaśnych, takich jak kwasy, chlorki kwasowe itp. Najczęściej stosowanym katalizatorem jest kwas siarkowy.

Prowadzenie alkilowania fenoli w obecności katalizatorów kwaśnych wykazuje szereg niedogodności, z których najważniejsze to tworzenie się dużej ilości produktów ubocznych, konieczność usuwania katalizatora z masy poreakcyjnej oraz duża korozja aparatury, co wymaga specjalnych rozwiązań konstrukcyjnych. W przypadku stosowania kwasu siarkowego dodatkową niedogodność stanowią trudności technologiczne, związane z wydzielaniem i odfenolowaniem siarczanów, używaniem w celu zobojętnienia dużych ilości wodnych roztworów wodorotlenku lub węglanu sodowego, trudności odfenolowania ścieków i konieczność odwodnienia dużych ilości fenolu zawracanego do reakcji.

W najnowszych metodach proces alkilowania fenolu prowadzi się w obecności wymieniaczy jonowych, użytych jako katalizator reakcji. Prowadzenie procesu alkilowania fenolu olefinami wobec wymieniaczy jonowych opisany jest między innymi w brytyjskim opisie patentowym nr 731270 oraz w opisie patentowym ZSRR nr 109978. We-

2

dług danych literaturowych proces prowadzi się metodą periodyczną lub stosuje się wielokrotną recyrkulację reagentów. Znany jest również projekt prowadzenia procesu metodą ciągłą, polegający na przepuszczaniu substratów przez warstwy katalizatora umieszczonego na półkach.

Zarówno sposób alkilowania fenolu polegający na recyrkulacji substratów, jak i opisany projekt alkilowania metodą ciągłą mają tę wspólną wadę, że nie pozwalają na intensyfikację procesu ze względu na znaczny efekt egzotermiczny reakcji i w związku z tym możliwości powstawania strefowych przegrzań katalizatora, szczególnie przy zastosowaniu olefin nie rozcieńczonych alkanami. Strefowe przegrzania powodują powstawanie produktów ubocznych oraz wywierają niekorzystny wpływ na żywotność katalizatora. Dlatego też proces prowadzony jest z małymi wydajnościami w przeliczeniu na jednostkę objętości katalizatora na godzinę.

Sposób według wynalazku polega na alkilowaniu fenoli olefinami metodą ciągłą wobec wymieniacza jonowego jako katalizatora procesu, przy czym substraty doprowadza się do zetknięcia z mieszaniną katalizatora i obojętnego rozcieńczalnika np. piasku z tym, że w miarę postępowania procesu alkilowania stosuje się mieszaninę o wzrastającym stężeniu katalizatora. Umożliwia to intensyfikację procesu alkilowania fenoli oraz osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania sub-

stratów w przeliczeniu na jednostkę objętości katalizatora w czasie jednego przejścia przez aparaturę.

Według wynalazku reaktor rurowy z przeponowym odbiorem ciepła zasypuje się katalizatorem, nierównomiernie rozcieńczonym rozcieńczalnikiem obojętnym na przykład piaskiem, przy czym stężenie kationitu wzrasta wzdłuż drogi reagentów.

Przy tego rodzaju rozwiązaniu stosunek katalizatora do obojętnego rozcieńczalnika w poszczególnych częściach reaktora dobiera się tak, by uzyskać wydzielanie się jednakowych ilości ciepła w jednostce objętości reakcyjnej, a zwłaszcza w stosunku do wielkości powierzchni odbioru ciepła.

Korzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie wielocłonowego reaktora z międzystopniowym odbiorem ciepła reakcji. Poszczególne człony reaktora zawierają zmienne ilości katalizatora dobrane tak, by wydzielone ciepło reakcji ogrzało mieszaninę reakcyjną o założoną Δt .

Wchodząc na każdy z członów reaktora reagenty o temperaturze t_1 ogrzewają się ciepłem reakcji do temperatury t_2 .

Międzystopniowe chłodzenie reagentów pozwala na odbieranie ciepła i obniżenie temperatury reagentów do pożądanej temperatury. Ilość stopni i ilość katalizatora w poszczególnych stopniach są ściśle uzależnione od dopuszczanego zakresu temperatur między wejściem i wyjściem reagentów z poszczególnego stopnia. Prowadząc proces w szerokich przedziałach temperatur osiąga się zmniejszenie ilości stopni reaktora, lecz reakcja przebiega mniej selektywnie.

Taki sposób prowadzenia procesu umożliwia równomierne wydzielanie się ciepła reakcji w poszczególnych członach reaktora i pozwala na stosowanie dużych obciążeń substratów na jednostkę katalizatora, jak również zapobiega przegrzaniom, które powodują powstawanie produktów ubocznych i szybkie zużycie katalizatora.

Przez zachowanie odpowiedniego zakresu temperatury reakcji alkilowania osiąga się wielokrotnie wyższe wydajności produktów w przeliczeniu na jednostkę katalizatora i objętość aparatury oraz wielokrotnie dłuższą żywotność katalizatora. Przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku nie powstają produkty uboczne. Sposobem według wynalazku alkilować można fenol lub jego pochodne czystymi olefinami bądź ich mieszaninami z węglowodorami nasyconymi.

Proces ten nadaje się zwłaszcza do otrzymywania oktylofenoli na drodze alkilowania fenolu dwuizobutylenem. Jako katalizator można stosować wymiennicze jonowe typu kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem jak np. kationit SD, KU-2 itp.

Przykład I. Rurkę reakcyjną o pojemności 200 ml i wysokości 1 m zasypuje się 40 g kationitu SD lub KU-2, rozcieńczonymi do 200 ml piaskiem. W dolnej części reaktora stosuje się rozcieńczenie w stosunku 1:8. Rozcieńczenie to zmniejsza się stopniowo w wyższych warstwach reaktora tak, że ostatnią najwyższą warstwę wypełnia czysty, nierozcieńczony kationit.

Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 80–85°C. Po wstępnym nagrzaniu, reaktor w czasie normalnej syntezy chłodzi się przeponowo. Mieszaninę dwuizobutyleny i fenoli w stosunku molowym 1:2 podaje się w sposób ciągły od dołu reaktora w ilości 500 g/godzinę. Po przedestylowaniu produktów reakcji uzyskuje się 260–280 g/godzinę czystego izooktylofenolu, co odpowiada 75–80% wydajności teoretycznej. Nie stwierdza się obecności produktów ubocznych. Nieprzereagowany dwuizobutylen i fenol zawraca się wprost do procesu.

Przykład II. Proces prowadzi się w wielostopniowym reaktorze z międzystopniowym odbiorem ciepła. Reaktor składa się z 5 członów zawierających: 1 — 20 g, 2 — 40 g, 3 — 60 g, 4 — 130 g, 5 — 150 g kationitu SD. Do pierwszej części reaktora podaje się w sposób ciągły mieszaninę dwuizobutyleny i fenoli w stosunku molowym 1:2 w ilości 10 kg/godzinę w temperaturze 70°C. Mieszanina reakcyjna ogrzewa się ciepłem reakcji do temperatury 90°C. Po oziębieniu do temperatury 70°C podawana jest do drugiej części reaktora. Substraty przechodzą kolejno przez następne człony reaktora, przy czym dopuszcza się w każdym z nich wzrost temperatury reagentów o 20°C (od 70–90°C).

Uzyskuje się w jednym przejściu 5,2–5,9 kg na godzinę izooktylofenolu, co stanowi 75–85% wydajności teoretycznej. Nieprzereagowany dwuizobutylen i fenol zawraca się do procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkilofenoli metodą ciągłą na drodze alkilowania fenoli olefinami, wobec wymiennicza jonowego jako katalizatora procesu, **znamienny tym**, że substraty doprowadza się do zetknięcia z mieszaniną katalizatora i obojętnego rozcieńczalnika np. piasku, przy czym w miarę postępowania procesu alkilowania stosuje się mieszaninę o wzrastającym stężeniu katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się albo jednostopniowo, przy czym ciepło reakcji odbiera się przeponowo, albo w kilku stopniach, przy czym ciepło reakcji odprowadza się na drodze międzystopniowego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej.