



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

216434

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 30 12 80

(21) (PV 9509-80)

(40) Zverejnené 31 12 81

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 39/06

(75)

Autor vynálezu

ŠTOLCOVÁ MAGDALÉNA ing., BRATISLAVA, KASZONYI ALEXAN-
DER ing. CSc., TOMAŠOV, HRONEC MILAN ing. CSc., CVENGROŠOVÁ
ZUZANA ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., HOLČÍK JÁN ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy monoizopropylfenolov

Vynález spadá do odboru organickej technoló-
gie. Rieši spôsob alkylácie fenolu propylénom
v plynnej fáze pri teplotách 190 až 450 °C, s výho-
dou pri 300 až 350 °C na heterogénnych katalyzá-
toroch, pozostávajúcich z kremeliny ako nosiča, na
ktorom je nanosená kyselina fosforečná v množ-
stve 15 až 58 hmotnostných %, pri mólovom
pomere propylénu ku fenolu 0,5 až 4 : 0,1 až 1,
s výhodou 1 až 2 : 1, prietoku kvapalného fenolu
 $4 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, s výhodou $4 \cdot 10^{-3}$ až
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, prietoku plynného propylénu
0,55 až $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, s výhodou 1 až
 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Vynález sa týka spôsobu prípravy monoizopropylfenolov katalytickou heterogénnou alkyláciou fenolu propylénom.

Alkylácia fenolu alkénmi sa uskutočňuje väčšinou v kvapalnej fáze za použitia kyslých homogénnych alebo heterogénnych katalyzátorov. Výhodou heterogénnych katalyzátorov je, že sa dajú z reakčnej zmesi pomerne jednoducho oddeliť a tým sa vytvára možnosť ich regenerácie. Ako heterogénne katalyzátory sa používajú: kyslíčník hlinitý, fluorovaný kyslíčník hlinitý (pat. ZSSR 445 639; pat. ZSSR 210 181), aluminosilikáty, zeolity (Patolovskij L. A. a kol.: Neftepererab. Neftechim. 1973 (10), 61), ako aj kyslé organické ionomeniče Neftepererab. Neftechim. Cvetov a iní: 1969, (8), 33; Kostjučenko a iní 1974 (6) 37; Suchoverchov a iní 1978 (16) 37; Belov a iní: 1979 (2) 32. Pri týchto alkyláciách sú v prevažnej väčšine alkylačným činidlom alkény C_6 až C_{20} , prípadne oligoméry propénu, pat. USA 4 055 605; Potolovskij A. L. a iní: Neftepererab. Neftechim. 1972 (4) 17 a izobuténu Konovalov B. S. a iní: Neftepererab. Neftechim. 1969 (1) 25. Pre alkyláciu s nižšími alkénmi C_2 – C_3 sú osvedčenými katalyzátormi H_3PO_4 na hlinke aktivovanej 10% BF_3 , alebo As_2O_5 Inove M.; Nā Kagawa T., Enomoto S., Yui Gosci Kagaku Kyokai Shi 28 1970 (11) 1127.

Nevýhodou alkylácie v kvapalnej fáze je, že je potrebné oddeľovať katalyzátor od reakčnej zmesi (napr. usadzovaním, filtráciou) a regenerovať ho mimo reaktor, čo vyžaduje zaradenie ďalších operácií.

Nevýhody týchto postupov odstraňuje spôsob prípravy monoizopropylfenolov katalytickou heterogénnou alkyláciou fenolu propylénom v plynnej fáze, ktorej podstatou je, že alkylácia prebieha pri teplotách 190 až 450 °C, s výhodou pri 300 až 350 °C na katalyzátore, pozostávajúcom z kremeliny ako nosiča, na ktorom je nanosená kyselina fosforečná v množstve 15 až 58 % hm. pri mólovom pomere propylénu ku fenolu 0,5 až 4 : 0,1 až 1, s výhodou 1 až 2 : 1, prietoku kvapalného fenolu $4 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, s výhodou $4 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, prietoku plyného propylénu 0,55 až $4,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, s výhodou 1 až $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Výhodou spôsobu je, že za týchto podmienok sa dosiahne 5 až 50 %-ná konverzia fenolu na monoalkylfenoly, pričom selektivita tvorby o-izopropylfenolu je 40 až 99 % a nie sú problémy s oddelením katalyzátora od reakčných produktov. Pri vyšších teplotách sa ľahko odstráni z katalyzátora aj vyššie alkylované fenoly. Katalyzátor je možné regenerovať priamo v reaktore. Úplne deaktivovaný katalyzátor sa regeneruje priamo v reaktore prehánaním vzduchu pri vyšších teplotách.

Predmet vynálezu je ozrejmenej na príkladoch prevedenia.

Príklad 1

Sklenený reaktor priemeru 1,2 cm a dĺžky 60 cm sa naplní 10 g katalyzátora o zrnitosti 0,4 až 0,63 mm. Katalyzátor obsahujú 35,0 hm. % kyseliny fosforečnej nanosenej na kremeline, pričom jeho merný povrch je $7,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, merný objem pórov $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a stredný polomer pórov 2,32 m. Do reaktora sa zhora súprudne privádza fenol a propylén rýchlosťou $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ fenolu a $0,55 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ propylénu, t. j. pri mólovom pomere fenolu k propylénu 1 : 1. Lôžko katalyzátora sa udržiava na teplote 350 °C. Reakčné produkty, ktoré opúšťajú reaktor, sa chladia a alkylované fenoly a nezreagovaný fenol zachytávajú v odlučovači. Pri týchto podmienkach je konverzia fenolu 4,8 %, pričom ako produkt vzniká o-izopropylfenol so selektivitou 99,7 %.

Príklad 2

Do reaktora, naplneného katalyzátorom ako v príklade 1, sa pri teplote 400 °C privádzal fenol rýchlosťou $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a propylén rýchlosťou $4,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Pri konverzii fenolu 13,9 % vznikali monoizopropylfenoly so selektivitou 99,4 %, pričom selektivita tvorby o-izopropylfenolu bola 70,8 %.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2, ale ako katalyzátor sa použila kyselina fosforečná (30,1 hm. %) na nosiči bieliackej hlinke. Konverzia fenolu bola len 0,3 až 0,4 %. Z príkladu vidieť, že nosič katalyzátora má dôležitý vplyv na aktivitu katalyzátora.

Monoizopropylfenoly sa používajú ako surovina na výrobu retardérov horenia, stabilizátorov, anti-oxidantov, resp. ako dezinfekčné prostriedky.

Príklad 4

Do reaktora, naplneného katalyzátorom, ktorým je kremelina s 15 % hmot. kyseliny fosforečnej, sa pri teplote 200 °C privádzal fenol rýchlosťou $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a propylén rýchlosťou $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, pričom mólový pomer fenolu ku propylénu bol 0,5:1. Pri konverzii fenolu 5 % vznikali o-izopropylfenol so selektivitou 78,0 % a p- a m-izopropylfenol so selektivitou 21,5 %.

Príklad 5

Do reaktora, naplneného katalyzátorom, ktorým je kremelina s 58 % hmot. kyseliny fosforečnej, sa pri teplote 450 °C privádzal fenol $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a propylén $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Konverzia fenolu počas dvoch hodín reakcie klesla z pôvodných 15 % na 0,1 % a prišlo k zakoksovaniu katalyzátora.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy monoizopropylfenolov katalytickou heterogénnou alkyláciou fenolu propylénom v plynnej fáze, vyznačený tým, že alkylácia prebieha pri teplotách 190 až 450 °C, s výhodou pri 300 až 350 °C na katalyzátore, ktorým je kremelina s nanesenou kyselinou fosforečnou o množstve 15 až 58 % hmot. pri mólovom pomere propylénu

ku fenolu 0,5 až 4:0,1 až 1 s výhodou 1 až 2 : 1 prietoku kvapalného fenolu $4 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, s výhodou $4 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, prietoku plynného propylénu 0,55 až $4,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, s výhodou 1 až $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.