

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.V.1965 (P 109 279)

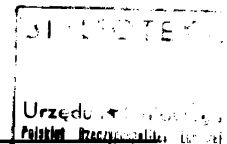
Pierwszeństwo: 29.V.1964 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 20.VI.1968

Kl. 12 q, 16

MKP C 07 c 37/12

UKD



Twórca wynalazku: Stephen Bancroft Hamilton, Jr.

Właściciel patentu: General Electric Company, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób katalitycznego metylowania fenoli w pozycji orto

1

Wynalazek dotyczy sposobu katalitycznego metylowania w pozycji orto fenoli zawierających co najmniej jeden atom wodoru w tej pozycji.

Znany jest, na przykład z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 448 942, sposób metylowania alkoholem metylowym lub eterem metylowym fenoli o co najmniej jednym atomie wodoru w pozycji orto, czyli o co najmniej jednej niepodstawionej pozycji orto, takich jak fenol, orto-, meta- i para-krezol, 2,4-ksylenol, 2,3-ksylenol i 3,5-ksylenol. Reakcja ta przebiega w fazie gazowej, z zastosowaniem różnych tlenków metali jako katalizatorów. Szczególnie korzystny sposób wytwarzania pięciopodstawionych fenoli polega na zastosowaniu alkoholu lub eteru jako czynnika alkilującego i tlenku metalu, na przykład tlenku glinowego, torowego, cyrkonowego, cynkowego, żelazowego, chromowego, manganowego, magnezowego, wapniowego lub barowego, jako katalizatora. Korzystnym katalizatorem jest zwłaszcza tlenek glinowy. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w temperaturze 300—450°C, korzystnie w temperaturze 350—430°C.

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego metylowania fenolu w pozycji orto na drodze reakcji metanolu z fenolem o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza podstawnik jednowartościowy, taki jak atom wodoru, rodnik metylowy, fenyłowy lub fenyłowy podstawiony rodnikiem metylowym, w fazie gazo-

2

wej, w obecności tlenku magnezowego jako katalizatora, w temperaturze złoża katalitycznego 475—600°C. Reakcja przebiega łatwo pod ciśnieniem atmosferycznym, ale można również stosować ciśnienie niższe lub wyższe.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie jedno-orto-metylo- lub dwu-orto-metylofenoli z dużą wydajnością i o bardzo wysokim stopniu selektywności w stosunku do pozycji orto.

Tlenek magnezowy jest wyjątkowo korzystnym katalizatorem reakcji metanolu z fenolami o co najmniej jednym atomie wodoru w pozycji orto, prowadzonej w temperaturze złoża katalitycznego 475—600°C. W tym zakresie temperatury zachodzi niemal wyłącznie orto-alkilowanie fenoli o co najmniej jednej niepodstawionej pozycji orto, mimo że fenol taki może mieć również niepodstawione pozycje meta i para. Nawet sam fenol można metylować w obu pozycjach orto, uzyskując wysoką wydajność, przy czym niemal wykluczone jest tworzenie się meta- lub para- podstawionych fenoli, eterów lub alkilowanych węglowodorów.

W obecności tlenku magnezowego nie następuje izomeryzacja krezoli i ksylenoli. Jedyną reakcję uboczną, w wyniku której powstają produkty podstawione w pozycji para, jest zachodzące w nieznacznej mierze dysproporcjonowanie 2,6-ksylenolu, w wyniku którego powstaje 2,4,6-metzytol oraz o-krezol. Reakcję tę ogranicza się do minimum lub eliminuje całkowicie skracając okres zetknięcia

2,6-ksylenolu z tlenkiem magnezowym. Inne metylofenole również ulegają dysproporcjonowaniu z tym, że tworzą niewielkie ilości para-podstawionych produktów ubocznych tylko w przypadku niemożności podstawienia pozycji orto. Tak na przykład, o-krezol ulega dysproporcjonowaniu do 2,6-ksylenolu i fenolu.

Stwierdzono, że w temperaturze 475—600°C tlenek magnezowy działa jako katalizator zupełnie inaczej niż w temperaturze niższej, a także inaczej niż inne tlenki metali, stosowane jako katalizatory w temperaturze 475—600°C. Wydaje się, że w temperaturze 475—600°C tlenek magnezowy powoduje odwodornienie metanolu do aldehydu mrówkowego, który jest adsorbowany na powierzchni tlenku magnezowego i natychmiast reaguje z fenolem, również zaadsorbowanym na powierzchni tlenku magnezowego. Powstaje związek kompleksowy, w którym tlenek magnezowy stanowi człon pośredni pomiędzy fenolową grupą wodorotlenową i grupą orto-hydroksymetylową, utworzoną przez reakcję aldehydu mrówkowego z fenolem. Ten związek kompleksowy rozkłada się na o-metylenocykloheksadienon, który bezpośrednio reaguje z metanolem, tworząc fenol metylowany w pozycji orto, aldehyd mrówkowy i wodę. Powstający w wyniku tej reakcji aldehyd mrówkowy reaguje z dalszą porcją fenolu, powodując dalsze alkilowanie. Na skutek skoordynowania reagentów na powierzchni tlenku magnezowego, podstawianie zachodzi głównie w pozycji orto, aż do zakończenia alkilowania w pozycjach orto. Według wynalazku można stosować również metanol zawierający 1—20% molowych aldehydu mrówkowego.

Potwierdzeniem słuszności tych przypuszczeń jest fakt, że gdy wspomniany wyżej kompleks o-hydroksymetylofenolu, mający magnezowy człon wiążący, ogrzewa się z metanolem w temperaturze 450°C w zamkniętym naczyniu, wówczas otrzymuje się 2,6-ksylenol, o-krezol oraz 2,4,6-mezytol. Podobnie również aldehyd salicylowy i metanol ogrzewane w fazie gazowej nad tlenkiem magnezowym w temperaturze 450°C dają także mieszaninę alkilowanych fenoli.

Dalszym dowodem słuszności podanego wyżej wyjaśnienia istoty procesu według wynalazku jest fakt, że w sposobie tym nie można stosować eteru dwumetylowego jako czynnika alkilującego, chociaż można go stosować w znanym procesie alkilowania fenoli w obecności tlenku glinowego jako katalizatora. Ponieważ eter dwumetylowy nie może tworzyć aldehydu mrówkowego, przeto niewątpliwie mechanizm reakcji w sposobie według wynalazku i w sposobie znanym musi być odmienny. Fakt odmiennego działania tlenku magnezowego i tlenku glinowego jako katalizatorów w reakcjach omawianego typu potwierdza również spostrzeżenie, że anizol przeprowadzany nad tlenkiem magnezowym w warunkach procesu według wynalazku nie ulega przegrupowaniu na krezole, aczkolwiek wiadomo, że takie przegrupowanie zachodzi, gdy anizol przepuszcza się ponad tlenkiem glinowym w temperaturze 320°C. Świadczy to o tym, że anizol może stanowić produkt pośredni w znanej reakcji metanolu

z fenolem, nie stanowi go natomiast w procesie według wynalazku.

Proces według wynalazku prowadzi się w reaktorze stosowanym zwykle do reakcji w fazie gazowej z zastosowaniem stałego katalizatora, na przykład w szklanym lub metalowym reaktorze rurowym, wypełnionym stacjonarnym złożem tlenku magnezowego. Reaktor taki ogrzewa się, na przykład za pomocą otaczającego go grzejnika elektrycznego, bądź też gazu lub cieczy, na przykład kąpieli soli stopionych lub ciekłego metalu, utrzymywanych w temperaturze reakcji za pomocą elektrycznego grzejnika nurnikowego. Najlepszą regulację temperatury reakcji osiąga się stosując kąpiel soli stopionych lub inny ciekły środek, ze względu na dobre przenikanie ciepła pomiędzy cieczą a ściankami reaktora. Poza tym można również stosować reaktor ze złożem płynnym.

Reakcja metanolu z fenolem jest reakcją egzotermiczną, wskutek czego pożądana jest regulacja temperatury złoża katalitycznego przez ustalenie temperatury ogrzewania zewnętrznego na nieco niższym poziomie niż żądana temperatura katalizatora; ciepło reakcji egzotermicznej utrzymuje wtedy temperaturę złoża katalitycznego na nieco wyższym żądanym poziomie.

Według wynalazku metanol miesza się z fenolem i odparowuje uzyskany roztwór, bądź też oddzielne strumienie obu reagentów wprowadza się do tego samego lub do różnych odparowywaczy, a następnie do reaktora. W celu zmniejszenia do minimum rozkładu podczas odparowywania reagentów, odparowywacz utrzymuje się w minimalnej temperaturze potrzebnej do odparowania tych reagentów, a parę podgrzewa się wstępnie przed wprowadzeniem jej do reaktora przez przepuszczenie reagentów przez metalową lub szklaną rurkę ogrzewaną tym samym sposobem, w jaki ogrzewa się reaktor. Dzięki temu nie następuje ochłodzenie wejściowej części reaktora.

Sposobem według wynalazku metyluje się na przykład sam fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, różne ksylenole z wyjątkiem 2,6-ksylenolu, takie jak 2,3-ksylenol, 2,4-ksylenol, 2,5-ksylenol i 3,5-ksylenol; 2,3,4-trójmetylofenol, 2,3,5-trójmetylofenol, 3,4,5-trójmetylofenol, 2,3,4,5-czterometylofenol, o-fenylofenol, p-fenylofenol, 2-tolilofenol, 2,4-dwufenylofenol, 2,3-dwufenylofenol, 2-ksylylofenol, 2-mezytylofenol, 2-durylofenol, 2-fenylo-4-metylofenol, 2-tolilo-4-fenylofenol, 2-fenylo-4-tolilofenol i 3-metylo-5-fenylofenol.

Którykolwiek z powyższych fenoli lub ich mieszaninę odparowuje się wraz z metanolem i przepuszcza przez reaktor zawierający tlenek magnezowy, przy czym utrzymuje się temperaturę w granicach 475°—600°C. W celu uzyskania maksymalnej wydajności orto-metylowanych produktów, stosuje się co najmniej jeden, a korzystnie 1—3 moli metanolu na każdą pozycję orto w metylowanym fenolu. Na przykład w przypadku metylowania fenolu do 2,6-dwumetylofenolu (2,6-ksylenolu), w celu uzyskania maksymalnej wydajności, stosuje się 2—6 moli metanolu na każdy mol fenolu, przy czym najwyższą wydajność osiąga się, jeżeli stosunek ten wynosi 4—6:1. Przy tych wysokich sto-

sunkach metanolu do fenolu wytwarza się nieoczekiwanie mała ilość 2,4,6-trójmetylofenolu i innych wyższych metylowanych fenoli. Większość stosowanego nadmiaru metanolu odzyskuje się w stanie niezmienionym z mieszaniny będącej produktem reakcji, tak z resztą jak i nieprzereagowany fenol i o-krezol, dodany do mieszaniny reakcyjnej lub wytworzony podczas reakcji.

Pary wydostające się z reaktora skrapla się, a produkty rozdziela znanym sposobem, na przykład drogą krystalizacji lub destylacji. Reakcja przebiega pomyślnie pod ciśnieniem atmosferycznym, dzięki czemu eliminuje się konieczność stosowania aparatury ciśnieniowej a także unika się ryzyka związanego ze stosowaniem wysokiego ciśnienia; ciśnienie niższe lub wyższe od atmosferycznego może być jednak również stosowane w tej reakcji.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się w różnych warunkach reakcji, takich jak temperatura, ciśnienie, prędkość przepływu reagentów, szybkość objętościowa par reagentów nad katalizatorem, czas zetknięcia reagentów z katalizatorem, wysokość złoża katalitycznego oraz aktywność właściwa katalizatora. Wpływ tych czynników zależy od technicznych aspektów reakcji. Na przykład, reakcja metanolu z fenolem przebiega szybciej w miarę wzrostu temperatury złoża katalitycznego, o ile temperatura ta nie jest tak wysoka, by wywoływała reakcje uboczne, takie jak na przykład rozkład reagentów lub produktów, zmniejszając tym samym wydajność procesu. Takie reakcje uboczne nie zachodzą w znaczniejszym stopniu do temperatury 600°C. W temperaturze wyższej od 600°C rozkład reagentów i produktu powoduje osadzanie się węgla na katalizatorze, co obniża jego aktywność. W temperaturze 575°C—600°C, w przypadku stosowania wysokiego stosunku metanolu do fenolu, czyli 2—3-krotnej ilości metanolu potrzebnej do metylowania każdej pozycji orto fenolu, występuje zwiększona skłonność do rozkładania metanolu na produkty gazowe, co powoduje pewną utratę metanolu, lecz nie wpływa w poważniejszym stopniu na wydajność produktu. W temperaturze niższej od 475°C reakcja metanolu z fenolem przebiega tak powoli, że wydajność produktu na godzinę w stosunku do objętości katalizatora jest niska i czyni reakcję nieekonomiczną bez względu na jej warunki.

W celu zrekomensowania wolniejszego przebiegu reakcji w temperaturze 475°—525°C, należy stosować dłuższy okres zetknięcia reagentów z katalizatorem, co uzyskuje się przez zmniejszenie szybkości objętościowej par reagentów nad katalizatorem. W tym celu zwiększa się na przykład ilość katalizatora, zmniejsza się prędkość przepływu reagentów lub zwiększa się ciśnienie w reaktorze. Przy niższej prędkości przepływu występuje pewna skłonność do obniżenia się selektywności ze względu na to, że dłuższy czas zetknięcia umożliwia dalszą reakcję całkowicie podstawionego w dwu pozycjach orto w początkowej fazie reakcji produktu, powodując powstanie pewnej ilości produktu podstawionego w pozycji para. Tę stratę selektywności kompensuje się przez zwiększenie prę-

kości objętościowej (lecz nie prędkości przepływu) reagentów drogą zastosowania obojętnego rozcieńczalnika reagentów, takiego jak na przykład gaz obojętny (azot lub argon) lub para obojętna (benzen lub toluen), bądź drogą zastosowania niższego ciśnienia w reaktorze.

W przypadku stosowania wyższego ciśnienia, należy zwiększyć prędkość przepływu reagentów w celu uzyskania odpowiedniego czasu zetknięcia.

Warunki reakcji ustala się zasadniczo tak, by zmniejszyć do minimum ilość nieprzereagowanych surowców, która musi być odzyskana i wykorzystana ponownie. Warunki, które na pierwszy rzut oka mogą wydawać się niekorzystne z punktu widzenia wydajności, są często korzystne z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ uzyskany w tych warunkach bardzo wysoki stopień selektywności zapewnia wytworzenie wyłącznie orto-metylowanych produktów. Z drugiej strony warunki reakcji można ustalić tak, by umożliwiły uzyskanie wysokiej ogólnej wydajności orto-metylowanego produktu w stosunku do ilości katalizatora, gdy dopuszczalne jest wytworzenie niewielkiej ilości produktu podstawionego w pozycji para.

Ze względu na różnice w aktywności właściwej katalizatorów z tlenku magnezowego, każdy katalizator wymaga odmiennych optymalnych warunków reakcji. Im bardziej aktywny jest katalizator, tym krótszy czas zetknięcia należy stosować w celu uzyskania tego samego stopnia przekształcenia surowca w produkt orto-metylowany. Dlatego też użycie katalizatora o większej aktywności pozwala na zastosowanie większej prędkości objętościowej lub niższej temperatury. Katalizator, który nie brał udziału w reakcji lub który został zregenerowany, ma pewien okres indukcyjny, podczas którego aktywność katalizatora wzrasta aż do osiągnięcia wartości maksymalnej, która utrzymuje się przez długi okres czasu. Aktywności katalizatora nie należy więc wyznaczać przed osiągnięciem stanu maksymalnego.

Odpowiednim w tym procesie katalizatorem jest dowolny tlenek magnezowy. Korzystnie winien on być jak najbardziej wolny od tlenków lub związków wykazujących tendencje do kwasowości w stanie naturalnym, takich jak tlenek glinowy czy dwutlenek krzemu, przy czym obecność śladowych ilości tych domieszek jest dopuszczalna.

W przypadku, gdy wyżej wymienione substancje są spoiste, na przykład stopione lub spieczone przez ogrzanie do odpowiednio wysokiej temperatury, wówczas stają się one prawie obojętne i mogą być stosowane jako nośnik tlenku magnezowego, nie wywołując efektów szkodliwych. Niewielkie ilości zasadowych tlenków metali, takich jak tlenek cynkowy czy tlenek ołowiowy oraz innych znanych katalizatorów stosowanych przy przeprowadzaniu metanolu w formaldehyd, takich jak chromin cynkowy, zwiększają aktywność tlenku magnezowego, mimo że stosowane oddzielnie nie wykazywałyby reaktywności i selektywności jako katalizatory alkilowania fenolu. Działanie tych tlenków jest większe w pobliżu dolnej granicy zakresu temperatur. Aktywatory te stosuje się w postaci jednorodnej mieszaniny zalegającej całe złożo

katalistyczne i strącanej wspólnie z tlenkiem magnezowym, bądź w postaci oddzielnej strefy przy wlocie reaktora. Ilość aktywatorów wynosi do 10% wagowych w stosunku do całkowitej wagi katalizatora. Wielkość cząstek tlenku magnezowego winna być co najmniej taka, aby nie dopuszczać do porywania cząstek katalizatora z reaktora przez pary reagentów.

Reaktywność katalizatora zależy od wielkości powierzchni katalizatora wystawionej na działanie pary reagentów. Przy jednakowej wielkości cząstek, bardziej reaktywnym katalizatorem jest ten, którego cząstki są szczególnie porowate. Porowate cząstki tlenku magnezowego otrzymuje się łatwo drogą termicznego rozkładu związku magnezowego, który nie topi się i nie spieka pod wpływem ogrzewania, korzystnie węglan magnezowy, zasadowy węglan magnezowy i wodorotlenek magnezowy, przy czym z obu węglanów magnezowych uzyskuje się bardziej porowaty tlenek magnezowy niż z wodorotlenku magnezowego, ponieważ podczas rozkładu termicznego tych węglanów powstaje więcej gazu. Związek magnezowy można również stosować jako powłokę obojętnego nośnika, przy czym po termicznym rozkładzie tej powłoki otrzymuje się porowatą powłokę z tlenku magnezowego na podłożu obojętnym. W przypadku zbyt silnego ogrzewania, tlenek magnezowy otrzymany drogą rozkładu termicznego ma tendencję do spiekania i staje się mniej porowaty. Rozkład termiczny związku magnezowego prowadzi się korzystnie w tej samej temperaturze, w jakiej prowadzić się będzie następnie reakcję alkilowania, czyli w temperaturze 475–600°C; w ten sposób otrzymuje się tlenek magnezowy, trwały termicznie w warunkach reakcji. W celu uzyskania maksymalnej efektywności tlenku magnezowego, należy jego cząstkami wypełnić cały reaktor, który utrzymuje się w stałej temperaturze reakcji.

Tlenek magnezowy zachowuje swą aktywność katalityczną w ciągu kilku dni ciągłej reakcji, tracąc nieznacznie aktywność właściwą. W przypadku dłuższych okresów reakcji, osadzający się węgiel zmniejsza stopniowo aktywność właściwą katalizatora, który jednak regeneruje się łatwo przez utlenienie węgla tlenem lub powietrzem, którego szybkość przepływu jest taka, by temperatura złoża katalitycznego nie przekraczała 600°C. Większą prędkość przepływu można stosować w przypadku powietrza rozcieńczonego gazem obojętnym, takim jak azot lub argon.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek. Temperatura kąpieli, którą stanowią stopione sole, waha się w granicach $\pm 3^\circ\text{C}$ w stosunku do podanej wysokości, a temperaturę złoża katalitycznego podaje się w zaokrągleniu do 1°C . We wszystkich przykładach wartości procentowe oznaczają procenty molowe, o ile nie zaznaczono inaczej. W przykładzie I porównuje się aktywność katalityczną tlenku magnezowego z aktywnością tlenku glinowego w temperaturze 370°C pod ciśnieniem atmosferycznym oraz pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. W przykładzie II porównuje się aktywność tlenku magnezowego z aktywnością tlenku glinowego w temperaturze 530°C . Przykład III oma-

wia stosowanie metanolu zawierającego aldehyd mrówkowy, przy czym z danych tych wynika, że obecność aldehydu mrówkowego w metanolu wywiera korzystny wpływ przy prowadzeniu procesu w temperaturze zbliżonej do podanej wyżej dolnej granicy temperatury. Przykład IV ilustruje prowadzenie reakcji metylowania fenolu przy zastosowaniu katalizatora z tlenku magnezowego, zawierającego domieszki. W przykładzie V omówiono metylowanie innych fenoli, a w przykładzie VI podano sposób przygotowania katalizatora.

Przykład I. Zastosowano tlenek glinowy, wytworzony z naturalnego boksytu. Tlenek magnezowy wytworzono z zasadowego sproszkowanego węglanu magnezowego o czystości minimalnej 99,6%, opartego na kompozycji $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Proszek ten umieszczono w worku kauczukowym, który następnie szczelnie zamknięto i zawieszono w ciekłej kąpieli poddając ciśnieniu zewnętrznemu 350 kG/cm². Działanie to spowodowało sprasowanie proszku na stałą masę, którą po wyjściu z woreczka rozdrobniono na cząstki o wielkości 4–20 oczek.

Jako reaktor stosowano zbiornik zawierający roztwór metanolu i fenolu, połączony z pompą, za pomocą której wprowadzono reagenty przez 6,3 mm rurkę ze stali nierdzewnej do odparowywacza wykonanego z rurki ze stali nierdzewnej o długości 30,5 cm, średnicy zewnętrznej 31,7 mm i średnicy wewnętrznej 25,4 mm. Odparowywacz ten był otoczony grzejnikiem elektrycznym utrzymywanym w temperaturze 350°C . Z odparowywacza pary przedostawały się przez rurkę ze stali nierdzewnej o średnicy 6,3 mm do dolnej części pionowego reaktora z nierdzewnej stali o długości 61 cm, średnicy zewnętrznej 31,7 mm i średnicy wewnętrznej 25,4 mm, zanurzonego w kąpieli ze stopionych soli na głębokość 51 cm. Ponieważ wylot reagentów wychodzących z odparowywacza przechodził również przez kapiel, służył on jako podgrzewacz par wydostających się z odparowywacza do temperatury panującej w reaktorze. Reaktor wyposażono w szyb termiczny, wykonany z 6,3 mm stali nierdzewnej i umieszczony koncentrycznie na całej długości reaktora tak, by można było mierzyć temperaturę całego złoża katalitycznego. Rurkę reaktora wypełniono 150 ml katalizatora na głębokość 45,7 cm. Pary produktu z reaktora przechodziły następnie do chłodzonej wodą chłodnicy.

Ze względu na to, że tlenek glinowy występował od razu w postaci tlenku, wstępne przygotowanie katalizatora było zbędne. W przypadku zasadowego węglanu magnezowego, przeprowadzano go w tlenek przez 3-godzinne przepuszczanie powietrza przez wypełniony reaktor w temperaturze 550°C , podczas którego węglan stracił 55–57% wagi wyjściowej. Analiza jednego z katalizatorów wytworzonych w ten sposób wykazała powierzchnię 239 m²/g i średnią wielkość cząstek 50–100 Å.

Temperaturę kąpieli ustalono na 370°C . Fenol i metanol w stosunku molowym 1:3 wprowadzano do odparowywacza z prędkością przepływu 24 lub 240 ml ciekłych reagentów na godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 0,47 i 4,7 molom reagentów na 150 ml katalizatora na godzinę. Ciśnienie w reaktorze utrzymywano na poziomie atmosferycznym.

rycznym lub około 11,2 atmosfer. Prędkość przepływu 24 ml/godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym daje w przybliżeniu tę samą szybkość obję-

tościową par reagentów co prędkość przepływu 240 ml/godzinę pod ciśnieniem 11,2 atm. (10,5 kG/cm²). Wyniki podano w tablicy I.

Tablica I

Katalizator	Al ₂ O ₃			MgO		
Ciśnienie kG/cm ²	0	10,5	0	0	10,5	0
Prędkość przepływu ciekłych reagentów w ml na godzinę	240	240	24	240	240	24
Skład mieszaniny poreakcyjnej w %:						
Fenol	2,7	3,7	31,5	95,9	80,6	44,5
Anizol	0,4	0,3	8,3	—	—	—
o-krezol	11,1	11,9	32,9	4,2	18,6	43,5
Inne krezole	2,7	3,1	1,9	—	—	—
2,6-ksylenol	16,1	14,0	9,8	—	0,4	11,5
Inne ksylenole	17,3	16,7	6,1	—	0,4	0,2
2,4,6-trójmetrylofenol	9,6	11,4	1,2	—	—	0,3
Inne trójmetrylofenole	19,5	17,3	4,1	—	—	—
Czterometrylofenole	12,7	12,5	1,6	—	—	—
Pięciometrylofenole	2,4	3,4	1,0	—	—	—
Pięciometrylobenzen	2,8	3,3	0,8	—	—	—
Sześciometrylobenzen	2,9	3,6	0,2	—	—	—
Inne węglowodory	—	—	—	—	—	—
Ilość odzyskanych reagentów w postaci ciekłego produktu %	92,8	94,2	80,8	99,0	96,5	95,0
Maksymalna temperatura katalizatora °C	417	421	378	366	366	366

Powyższe dane wykazują, że tlenek glinowy jest bardziej reaktywnym katalizatorem niż tlenek magnezowy przy alkilowaniu fenolu metanolem w temperaturze 370°C, bez względu na prędkość przepływu reagentów i na ciśnienie. Nie tylko ilość fenolu, przeprowadzonego w alkilowane fenole jest wyższa, lecz również wyższy jest stopień alkilowania. Na wyższość tlenku glinowego w tej temperaturze wskazuje również większa ilość wytworzonego ciepła, co wykazuje maksymalna temperatura

złoża katalitycznego. Wyższe ciśnienie przy równej prędkości objętościowej ma wpływ na zwiększenie wydajności alkilowanego produktu w przypadku zastosowania tlenku glinowego. Nie odnosi się to nieoczekiwanie do reakcji, w której stosuje się tlenek magnezowy.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I, lecz z zastosowaniem kąpieli o temperaturze 530°C, uzyskano wyniki podane w tablicy II.

Tablica II

Katalizator	Al ₂ O ₃			MgO		
Ciśnienie kG/cm ²	0	10,5	0	0	10,5	0
Prędkość przepływu ciekłych reagentów ml/godzinę	240	240	24	240	240	24
Skład mieszaniny poreakcyjnej w %:						
Fenol	77,3	55,0	86,1	2,5	5,1	8,7
Anizol	—	—	—	>0,1	0,5	0,1
o-krezol	4,3	7,1	7,1	42,5	29,5	34,2
Inne krezole	5,4	11,2	4,7	—	—	—
2,6-ksylenol	0,1	0,1	0,1	54,8	59,0	51,2
Inne ksylenole	0,8	2,6	0,6	—	—	—
2,4,6-trójmetrylofenol	—	—	—	0,2	5,0	5,9
Inne trójmetrylofenole	—	0,9	—	—	—	—
Czterometrylofenole	—	0,5	—	—	—	—
Pięciometrylofenol	—	0,3	—	—	—	—
Pięciometrylobenzen	—	0,6	—	—	—	—
Sześciometrylobenzen	—	0,1	—	—	—	—
Inne węglowodory	11,5	21,7	1,9	—	—	—
Ilość odzyskanych reagentów w postaci ciekłego produktu %	81,2	78,1	77,8	93,1	89,9	90,0
Maksymalna temperatura katalizatora °C	535	537	535	530	536	532

Wyniki te wykazują nieoczekiwane, że tlenek magnezowy jest aktywniejszym katalizatorem niż tlenek glinowy w wyższej temperaturze. Niemal całe alkilowanie w obecności tlenku magnezowego nastąpiło wyłącznie w dwóch pozycjach orto. Przy zastosowaniu wyższej temperatury w obecności tlenku glinowego powstaje duża ilość węglowodorów i niepożądanych gazowych produktów ubocznych. Ciśnienie ma nieoczekiwane niewielki wpływ na przebieg reakcji prowadzonej w obecności tlenku magnezowego. Prędkość przepływu i prędkość objętościowa wywierają niewielki wpływ na przebieg reakcji prowadzonej w obecności tlenku magnezowego. W związku z tym reakcję można prowadzić z zastosowaniem różnej prędkości przepływu, prędkości objętościowej i ciśnienia.

Przykład III. Fenol i metanol, w stosunku 2,7 moli metanolu lub 2,7 moli mieszaniny metanolu z formaldehydem na 1 mol fenolu, przepuszczono nad tlenkiem magnezowym jak w przykładzie I z prędkością przepływu ciekłych reagentów 210 ml/godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 3,89 moli reagentów na 120 ml katalizatora na godzinę, lecz z zastosowaniem poziomego szklanego reaktora zawierającego 120 ml katalizatora ogrzewanego za pomocą grzejników elektrycznych. Poza tym zastosowano oddzielne zbiorniki, pompy i odparowувacze do fenolu i mieszaniny metanolu z formaldehydem w celu uniemożliwienia reakcji fenolu z formaldehydem w tych strefach reaktora. W temperaturze 475°C, z zastosowaniem metanolu nie zawierającego formaldehydu, tylko 3% fenolu zostało alkilowane, podczas gdy z zastosowaniem metanolu zawierającego 5% molowych trójoksanu (w przeliczeniu na monomeryczny formaldehyd), alkilowano 30% fenolu. W temperaturze 500°C — odpowiednie cyfry wyniosły 13 i 39%, a w temperaturze 555°C — 70 i 74%, co wskazuje na fakt, że w temperaturze 550°C obecność formaldehydu w metanolu wywiera korzystny wpływ, który wzrasta w miarę obniżania temperatury.

Szereg doświadczeń wykazało, że w niższych temperaturach z podanego zakresu, wzrost ilości formaldehydu w metanolu z 1 do 5% molowych podwaja efekt alkirowania, a zwiększenie zawartości formaldehydu z 5 do 20% molowych zwiększa ten efekt 1,5 raza. Tak więc, dla celów praktycznych, w celu uzyskania wysokiej wydajności fenoli orto-metylowanych, należy stosować 1—20% molowych formaldehydu w stosunku do ilości metanolu, oraz temperaturę 475°—525°C.

Przykład IV. Sporządzono katalizator z tlenku magnezowego zawierającego domieszki. Skutek dodawania różnych anionów i kationów do tlenku magnezowego jest uwidoczniiony w tablicy III. W tablicy tej w rubryce 2 podano w procentach wagowych wysokość dodatku soli magnezowej do katalizatora w postaci tlenku magnezowego. Liczba 100 oznacza, że wszystkie magnez był związany w postaci soli. W rubrykach 4 i 5 podano wyniki uzyskane w poszczególnych próbach, z różnym składem katalizatora, przy czym wyniki te odnoszą się do wszystkich prób przeprowadzonych z różną ilością domieszek, podaną w danym wzorze w rubryce 2. Siarczan i azotan wprowadzono działając

na tlenek magnezowy wodnymi roztworami odpowiednich soli magnezowych; molibdenian i fosforan wprowadzano działając na tlenek magnezowy odpowiednio kwasem molibdenowym i fosforowym. Grupę metoksyłową i węglan metoksyłu wprowadzano działając na tlenek magnezowy metanolowymi roztworami odpowiednio metanolanu magnezowego i metylowęglaanu magnezowego. Krzem wprowadzano wytrącając wodorotlenek magnezowy z azotanu magnezowego w obecności krzemu. Wszystkie kationy metaliczne, włącznie z glinowym i berylowym, wprowadzano działając na tlenek magnezowy wodnymi roztworami metali w postaci ich azotanów, które rozłożono na tlenki w temperaturze reakcji przed wprowadzeniem reagentów.

Tablica III

Zmodyfikowane katalizatory z tlenku magnezowego

Aniony	% wagowy domieszki	S k u t e k		
		Przekształcenie		Selektywność*)
		500°C	550°C	
SO ₄ ²⁻	1, 2 7, 20, 100	+	O	—
PO ₄ ³⁻	3, 7	+	O	—
NO ₃ ⁻	1	O	O	O
Cl ⁻	1	—	—	O
MoO ₃ ⁻	1	+	—	—
BO ₃ ³⁻	1, 5	++	n.w.	—
OCH ₃ ⁻	około 5	O	O	O
OCH ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	około 5	O	O	O
Tlenki kwasowe				
Al ₂ O ₃	5	+	—	—
SiO ₂	1, 10, 50	++	—	—
BeO ₂	5	+	—	—
Kationy				
Zn ⁺⁺	1	++	+	O
Pb ⁺⁺	1,5	+	+	O
Fe ⁺⁺	1	+	O	O
Hg ⁺⁺	1	O	O	O
Co ⁺⁺	1	O	O	O
Y ⁺⁺⁺	1	—	—	O
Ag ⁺	1	O	O	O
Cr ⁺⁺⁺	1,5	+	—	O
Na ⁺	5	O	O	O
Cu ⁺⁺	1	—	—	O
Ni ⁺⁺	1,5	O	O	O

++ = duży wzrost

+ = wzrost

O = żadnej zmiany

— = duży spadek

— = spadek

* = wpływ na selektywność jest niezależny od temperatury

n.w. = nie wyznaczono

Przykład V. W reaktorze omówionym w przykładzie I poddano reakcji 5 moli metanolu z 1 molem o-krezolu w kąpeli o temperaturze

530°C, stosując prędkość przepływu 250 ml ciekłych reagentów na godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 6,3 moli reagentów na 150 ml katalizatora na godzinę. Maksymalna temperatura złoża katalitycznego wynosiła 547°C. Uzyskany produkt zawierał 0,3% nieprzereagowanego o-krezolu, 96,5% 2,6-ksylenolu i 3% 2,4,6-trójmetylofenolu.

Stosując m-krezol zamiast o-krezolu w tych samych warunkach reakcji, lecz przy prędkości przepływu 200 ml ciekłych reagentów na godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 5,2 moli reagentów na 150 ml katalizatora na godzinę, przy czym maksymalna temperatura złoża katalitycznego wynosiła 550°C, otrzymano produkt zawierający 0,1% nieprzereagowanego m-krezolu, 2% 2,3-dwumetylofenolu, 2,4% 2,5-dumetylofenolu oraz 95,1% 2,3,6-trójmetylofenolu.

Stosując 3,5-ksylenol zamiast o-krezolu w tych samych warunkach, lecz przy prędkości przepływu 200 ml ciekłych reagentów na godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 5,2 moli reagentów na 150 ml katalizatora na godzinę, przy czym maksymalna temperatura złoża katalitycznego wynosiła 550°C, otrzymano produkt zawierający 1,8% 2,3,5-trójmetylofenolu i 98,3% 2,3,5,6-czterometylofenolu.

Stosując 2-fenylofenol zamiast o-krezolu oraz stosunek 3 mole metanolu na 1 mol fenolu z prędkością przepływu 235 ml ciekłych reagentów na godzinę, co odpowiada prędkości objętościowej 4 moli reagentów na 150 ml katalizatora na godzinę, w kąpeli o temperaturze 550°C, przy czym maksymalna temperatura wzrosła do 575°C, otrzymano produkt zawierający 6,1% nieprzereagowanego 2-fenylofenolu, 87% 2-fenilo-6-metylofenolu i 6,6% 2-fenilo-4,6-dwumetylofenolu.

Przykład VI. Poza tlenkiem magnezowym wytworzonym, jak opisano wyżej, z zasadowego węgla magnezowego, stosowano techniczny tlenek magnezowy oraz tlenek magnezowy wytworzony drogą rozkładu wodorotlenku magnezowego, który sprasowano i rozłożono termicznie, jak opisano w przykładzie porównawczym. Stosowano również naturalny węgiel magnezowy (magnezyt), który rozkładano termicznie do tlenku magnezowego bez sprężania. Dobre wyniki uzyskano również stosując tlenek magnezowy wytworzony na obojętnych nośnikach, takich jak krzemian wapniowy i stopiony tlenek glinowy, które pokrywano metylowęglań magnezowym, octanem magnezowym oraz metanolanem magnezowym. Aktywność takiego katalizatora na nośniku zależy od ilości obecnego tlenku magnezowego.

Stosując na przykład tlenek magnezowy wytworzony z wodorotlenku magnezowego, uzyskano następujące wyniki. 77 gramów tlenku magnezowego o nazwie handlowej „Maxad” wprowadzono do reaktora, ustalono temperaturę na 505°C i postępowano jak w przykładzie I, przy czym stosunek moli wprowadzanego w ciąg godziny fenolu do metanolu wynosił 1:3. Analiza pierwszej próbki wykazała 93,5% przekształcenia fenolu, 78% orto-selektywność oraz zawartość 51% 2,6-ksylenolu i 22% o-krezolu. Po 5 godzinach wartości te wynosiły odpowiednio 82%, 98%, 40% i 41%. Analiza próbek złożonych wykazała odpowiednio: 89,5%, 96%, 54% i 32%. Przy końcu procesu stopień przekształcenia fenolu malał około 3% na godzinę. Wydajność gazu wynosiła przeciętnie 54 dm³/godzinę lub około 0,7 mola metanolu/godzinę. 79% wprowadzonej cieczy odzyskano w postaci ciekłego produktu.

Katalizator „Maxad” dwukrotnie utleniano przez noc w temperaturze 400°C za pomocą mieszaniny powietrza z azotem. Po utlenieniu zauważono nieco niższy stopień przekształcenia fenolu.

Po spadku stopnia przekształcenia z 82 do 56%, podwyższoną temperaturę reakcji z 505°C do 530°C, wskutek czego stopień ten wzrósł natychmiast do 87%, przy czym nie zaobserwowano znaczniejszej utraty selektywności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego metylowania fenoli w pozycji orto na drodze reakcji metanolu z fenolem o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza podstawnik jednowartościowy, taki jak atom wodoru, rodnik metylowy, fenyloowy lub fenyloowy podstawiony rodnikiem metylowym, w fazie gazowej w obecności tlenku magnezowego jako katalizatora, **znamienny tym**, że metylowanie prowadzi się w temperaturze złoża katalitycznego 475°—600°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator o dużej porowatości.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający do 10% wagowych tlenku cynkowego lub ołowiowego w stosunku do całkowitej wagi katalizatora.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się metanol zawierający 1—20% moli formaldehydu, a temperaturę złoża katalitycznego ustala się w zakresie 475°—525°C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że metyluje się fenol, o-, m- lub p-krezol, o-fenylofenol lub 3,5-ksylenol.

