



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 64751

C (45) Patenti myöntöky 19 01 1984  
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> B 01 J 23/78, C 07 C 39/02

**SUOMI—FINLAND**

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	783262
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.10.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	26.10.78
(41) Tulut julkaistiin — Blivit offentlig	22.05.79
(44) Nähtävöksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.09.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.11.77
USA(US) 853040	

(71) The Lummus Company, 1515 Broad Street, Bloomfield, New Jersey 07003,  
USA(US)

(72) Abraham Perry Gelbein, Plainfield, New Jersey, Ali Mohammad Khonsari,  
Bloomfield, New Jersey, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä aromaattisen karboksyylihapon katalyyttiseksi hapettamiseksi  
vastaavaksi fenoliksi - Förfarande för katalytisk oxidering av en aro-  
matisk karboxylsyra till motsvarande fenol

Tämä keksintö koskee menetelmää aromaattisen karboksyylihapon,  
jonka aromaattinen ydin on substituoitu vähintään yhdellä karb-  
oksyyliryhmällä, katalyyttiseksi hapettamiseksi vastaavaksi  
fenoliksi.

US-patenteissa n:ot 2 727 026 ja 2 852 567 kuvataan menetelmiä  
fenolien valmistamiseksi aromaattisista karboksyylihapoista käyt-  
tään katalyyttiä, kuten kuparioksidia. Tämän keksinnön tarkoi-  
tuksena on aikaansaada parannettu menetelmä ja katalyytti aro-  
maattisen karboksyylihapon hapettamiseksi fenoliksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että aro-  
maattinen karboksyylihapo saatetaan kosketuksiin hapen ja höy-  
ryn kanssa katalyytin läsnäollessa lämpötilassa välillä 200-  
400°C ja paineessa välillä 2-20 ilmakehää, hapen ja karboksyyli-  
ryhmän välisen moolisuhteen ollessa välillä 0,2:1 - 10:1 ja höy-  
ryn ja karboksyyliiryhmän välisen moolisuhteen ollessa välillä  
5:1 - 500:1, joka katalyytti koostuu hapetetusta kuparista, sir-  
koniumista ja alkalimetallista, jolloin atomisuhde kupari :  
sirkonium : alkalimetalli on välillä 1:0,2 - 0,5:0,5-2,5.

Hapetetusta kuparista, sirkoniumista ja alkalimetallista koostuva katalyytti sisältää näitä metalleja ja happea. Metallit voivat olla läsnä kuparin, sirkoniumin ja alkalimetallin oksidien seoksena tai niiden kompleksina ja tämä sanontatapa kattaa tällaiset seokset ja kompleksit.

Hapetetun kuparin, sirkoniumin ja alkalimetallin muodostamaa katalyyttiä voidaan käyttää ilman sopivaa tukimateriaalia tai sen kanssa. Niinpä katalyytti voi olla esimerkiksi rakeiden, puristeiden jne. muodossa tai tuettuna tukimateriaalille, jonka pinta-ala on korkeintaan  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; mieluummin  $\alpha$ -alumiinioksidille.

Katalyytti voi olla valmistettu joukolla alalla tunnettuja menettelyjä. Niinpä esimerkiksi katalyytti voi olla tuettuna sopivalle tukiaineelle kyllästys- tai spray-kuivaustekniikalla. Vaihtoehtoisesti nämä kolme katalyytin komponenttia voidaan valmistaa rakeiden, puristeiden jne. muotoon. Valmistettaessa tuettua katalyyttiä esim. kyllästämällä, sirkoniumin ja kuparin vesiliukoisia suoloja, kuten nitraatteja liuotetaan veteen ja liuosta käytetään sopivan tukiaineen, kuten alfa-alumiinioksidin kyllästämiseen.

Kyllästetty tukiaine kuivataan ja kalsinoidaan kuparin ja sirkoniumin hapettamiseksi. Saatua katalyyttiä käsitellään sitten alkalimetallisuolan, esim. hydroksidin vesiliuoksella, mitä seuraa kuivaus ja kalsinointi hapettumisen aikaansaamiseksi.

Lähtöaineen aromaattinen ydin voi olla bentseeni- tai naftaleeni-ydin. Aromaattinen ydin voi sisältää myös useampia kuin yhden karboksyyli-substituenttiryhmän tai se voi sisältää muita substituenttiryhmiä, kuten alkyyli-, halo- jne. ryhmiä. Suositeltavia lähtöaineita ovat bentseenin ja alkyylibentseenin monokarboksyylihapot.

Hapetus suoritetaan molekulaarihapella, jota voidaan käyttää sellaisenaan tai sekoitettuna kaasuihin; kuten ilmaan. Edullisesti happea käytetään määrä, joka saa aikaan hapen ja karboksyyli-ryhmän väliseksi suhteeksi 0,5:1-5:1.

Reaktio toteutetaan höyryfaasissa vesihöyryn ollessa läsnä laimentimena. Vesihöyry toimii myös vähentäen estereiden muodostumista, jotka ovat seurausta karboksyylihapon ja tuotefenolin reaktiosta. Vesihöyryä käytetään edullisesti määrä, joka vastaa höyry/karboksyyliiryhmä-moolisuhdetta 10:1-100:1.

Hapetus suoritetaan edullisesti lämpötilassa välillä 250-350°C.

Katalyyttinen hapetus voidaan helposti suorittaa käyttäen jotakin suuresta joukosta höyryn ja kiinteän aineen kosketussysteemejä, esim. käyttäen katalyyttiä kiinteänä tai leijutettuna kerroksena tai siirtoputkityyppisessä kosketussysteemissä. Yllä esitettyjen ja muiden keinojen reaktion toteuttamiseksi pitäisi käydä alaan perehtyneille ilmi oheisista selostuksista.

Keksintöä kuvataan tarkemmin seuraavien esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

##### Katalyytin valmistus

12,0 g (0,05 mol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ja 18,0 g (0,025 mol)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  liuotettiin 30 g:an vettä ja lämmitettiin 70-80°C:een. Liuosta käytettiin kyllästämään 100 g pienen pinta-alan  $\alpha$ -alumiinioksidia (Carborundum SAHT 99, 4-8 mesh). Märkä katalyytti kuivattiin ja sitä kalsinoitiin 750°C:ssa kaksi tuntia, jona aikana nitraatit hajosivat vastaaviksi oksideikseen. Tätä katalyyttiä (100 g) käsiteltiin liuoksella, jossa oli 4,3 g (0,077 mol) KOH 30 g:ssa vettä. Saatu katalyytti kuivattiin ja sitä kalsinoitiin 500°C:ssa suunnil-

leen 16 tuntia. Valmiilla katalyytillä oli seuraava koostumus (paino-%): 4,0 % CuO, 3,0 % ZrO<sub>2</sub>, 3,6 % K<sub>2</sub>O, loput alumiinioksidia.

#### Esimerkki II

Esimerkin I katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys fenolin tuottamisessa bentsoehaposta mitattiin kiinteäkerroksisessa reaktorissa. Reaktori oli vaipalla varustettu 30,5 cm pitkä ja halkaisijaltaan 2,5 cm:n 316 ruostumaton teräsputki. Kiehuva Dowtherm-nestettä käytettiin vaipassa lämpötilan säätämiseen. Syöttö valmistettiin annostelemalla vettä reaktoripaineessa olevan kuumentimen läpi, johtamalla näin muodostettu höyry bentsoehappokyllästimen läpi, jota pidettiin lämpötilassa, jota vaaditaan halutun bentsoehappo/vesisuhteen saamiseen ja sekoittamalla sitten tämä virta haluttuun määrään ilmaa. Reaktori sisälsi 60 g katalyyttiä. Toimintaolosuhteet ja tulokset esitetään taulukossa I.

TAULUKKO I

Lämpötila °C	Paine, kPa	Ajo- aika h	Syötön koostumus (moolisuhde)			Tilavuusvir- tausnopeus,		Saanto ai- kajaksossa g/g katal./h	Selektiivisyydet, mol-%		
			COOH	H <sub>2</sub> O (ilma)	O <sub>2</sub>	GHSV (STP), h <sup>-1</sup>	Konver- sio %		Bent- seeni	Feno- li	Difenyy- liok- sidi
280-310	620-685	3,0	1	38	0,6	2630	35,1	0,0616	2,3	76,1	5,4
280-310	625	3,0	1	74	1,5	2200	63,7	0,0487	2,0	69,1	2,7
300-305	720	2,5	1	33	1,2	2600	32,6	0,0725	4,0	82,2	-

Tämä keksintö on erityisen hyödyllinen siinä, että se saa aikaan parantuneen selektiivisyyden. Lisäksi se saa aikaan taloudellisemman menetelmän aromaattisten karboksyylihappojen konvertoimiseksi fenoleiksi. Tämä etu johtuu:

- (1) Halvemmassa reaktorisysteemistä (höyryfaasireaktori vastaan nestefaasissa toimiva suolasulatereaktori).
- (2) Jätevirran hävittämisvaikeuden eliminoimista. Tavanomaisesta prosessista on laskettava pois sivuvirta sulasta massasta katalyytin aktiivisuuden ylläpitämiseksi. Tämä sivuvirta sisältää raskaita metalleja ja orgaanisia aineita, joita ei voida yksinkertaisesti polttaa tuhkaksi niiden hävittämiseksi.
- (3) Jätelämmön talteenotosta. Reaktio on erittäin eksoterminen. Höyryfaasireaktio suoritetaan lämpötila-alueella, joka on suunnilleen 100°C korkeampi kuin nestefaasireaktio, mikä tekee mahdolliseksi ottaa talteen reaktiolämmön (esim. korkeapainehöyrynä) tehokkaamalla lämpötilatasolla.
- (4) Mahdollisuudesta suurempiin saantoihin valmistettaessa alkyylisubstituoituja fenoleja (esim. kresoleja). Nämä ovat haihtumattomampia kuin fenoli ja tämän vuoksi vaikeampia erottaa tislaamalla nestefaasista. On hyvin tunnettua, että ellei fenoleja poisteta nestefaasista, ne reagoivat edelleen ja tuottavat lopulta tervaa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä aromaattisen karboksyylihapon, jonka aromaattinen ydin on substituoitu vähintään yhdellä karboksyyli ryhmällä, katalyyttiseksi hapettamiseksi vastaavaksi fenoliksi, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen karboksyylihapo saatetaan kosketuksiin hapen ja höyryn kanssa katalyytin läsnäollessa lämpötilassa välillä 200-400<sup>o</sup>C ja paineessa välillä 2-20 ilmakehää, hapen ja karboksyyli ryhmän välisen moolisuhteen ollessa välillä 0,2:1 - 10:1 ja höyryn ja karboksyyli ryhmän välisen moolisuhteen ollessa välillä 5:1 - 500:1, joka katalyytti koostuu hapetetusta kuparista, sirkoniumista ja alkalimetallista, jolloin atomisuhde kupari : sirkonium : alkalimetalli on välillä 1:0,2 - 0,5:0,5-2,5.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen ydin on bentseeni.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen karboksyylihapo on alkyylisubstituoitu bentsoehapoksi, joka hapetetaan kresoliksi.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen karboksyylihapo on bentsoehapoksi, joka hapetetaan fenoliksi.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetettu kupari, sirkonium ja alkalimetalli on tuettu tukiaineelle, jonka pinta-ala on korkeintaan 50 m<sup>2</sup>/g.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tukiaine on  $\alpha$ -alumiinioksidi.

64751

Patentkrav

1. Förfarande för katalytisk oxidering av en aromatisk karboxylsyra, vars aromatiska kärna är substituerad med minst en karboxylgrupp, till motsvarande fenol, k ä n n e t e c k n a t av att den aromatiska karboxylsyran bringas i kontakt med syre och ånga i närvaro av en katalysator vid en temperatur mellan 200 och 400°C och vid ett tryck mellan 2 och 20 atmosfärer, varvid molförhållandet mellan syret och karboxylgruppen är från 0,2:1 till 10:1 och molförhållandet mellan ångan och karboxylgruppen är från 5:1 till 500:1, vilken katalysator utgöres av oxiderad koppar, zirkonium och alkalimetall, varvid atomförhållandet koppar:zirkonium:alkalimetall är från 1:0,2 till 0,5:0,5 till 2,5.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den aromatiska kärnan är bensen.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att den aromatiska karboxylsyran är en alkylsubstituerad bensoesyra som oxideras till kresol.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att den aromatiska karboxylsyran är bensoesyra som oxideras till fenol.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den oxiderade kopparn, zirkoniet och alkalimetallen uppbärs av en bärare med en yta av högst 50 m<sup>2</sup>/g.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t av att bäraren är  $\alpha$ -aluminiumoxid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)  
 978 918 (C 07 c). Ruotsi-Sverige(SE) 399 052 (C 01 B 17/60).