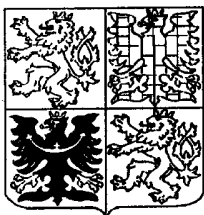


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 10.06.92
(32) 10.06.92, 14.06.91
(31) 92NL/9200101, 91/582
(33) WO, BE
(40) 13.04.94

(21) 2690-93

(13) A3

5(51)

C 07 C 37/56
C 07 C 39/04

(71) DSM N.V., Heerlen, NL;

(72) Buijs Wim, Schinnen, NL;

(54) **Způsob výroby fenolu**

(57) Je popsán způsob výroby fenolu oxidační dekarboxylací odpovídající arylkarboxylové kyseliny, která probíhá v plynné fázi, v přítomnosti katalyzátoru obsahující měď, přičemž tento postup zahrnuje následující stupně: (a) přivádění plynové směsi obsahující kyslík do katalytického lože za podmínek, při kterých prakticky nedochází k tvorbě dehtovitých látek. (b) přivádění arylkarboxylové kyseliny a páry s vyloučením přítomnosti kyslíku. Při kterém dochází k tvorbě plynného fenolu.

Způsob výroby fenolu.

Oblast techniky

č.j.	169154
DOŠLO	
08. XII 93	
URAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Vynález se týká způsobu výroby fenolu oxidační dekarboxylací odpovídající arylkarboxylové kyseliny, která probíhá v plynné fázi, a postup se provádí v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího měď.

Dosavadní stav techniky

Postup výroby fenolu oxidační dekarboxylací je z dosavadního stavu techniky znám již velice dlouho. Již v patentu Velké Británie č. GB-A-762738, který je ekvivalentní holandskému patentu č. NL-B-90684, se popisuje postup, při kterém se jak oxidace tak dekarboxylace a hydrolýza provádí ve formě jednostupňového procesu při teplotě přinejmenším 200 °C, ve výhodném provedení při teplotě v rozmezí od 230 do 250 °C.

V souvislosti s tímto postupem se během dalších let objevilo velké množství publikací popisujících různé alternativy tohoto postupu, přičemž jejich cílem bylo odstranit nebo potlačit základní nedostatek tohoto postupu, kterým je tvorba značného množství vedlejších produktů, zejména ve formě dehtovitých látek.

V některých těchto postupech, jejichž cílem bylo zabránění tvorby dehtovitých látek, bylo navrženo provádět reakci v plynné fázi na pevném katalyzátoru obsahujícím měď, přičemž v tomto směru je možno například uvést holandské patenty č. NL-B-107561 a NL-B-110374. Ovšem ani v těchto

publikacích ani v pozdějších publikacích, které jsou zaměřeny hlavně na optimalizaci používaného katalyzátoru (jako je například holandský patent č. NL-A-7810528 a evropské patenty č. EP-A-528839 a EP-A-40452), nejsou uváděny takové systémy, ve kterých by bylo možno skutečně potlačit tvorbu těchto dehtovitých látek. Ve všech těchto systémech podle dosavadního stavu techniky se ukazuje, že po určité době dochází k pokrytí katalyzátoru černou dehtovitou vrstvou, což má zejména negativní vliv na účinnost tohoto katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu byl vyvinut postup výroby fenolu z odpovídající arylkarboxylové kyseliny prováděný v plynné fázi, při kterém se prakticky úplně zabrání tvorbě dehtovitých látek. Podle tohoto vynálezu byl navržen postup, který spojuje výhodu vysoké selektivity vzhledem k připravovanému produktu s velice atraktivním ekonomickým provedením.

Podstata tohoto postupu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně :

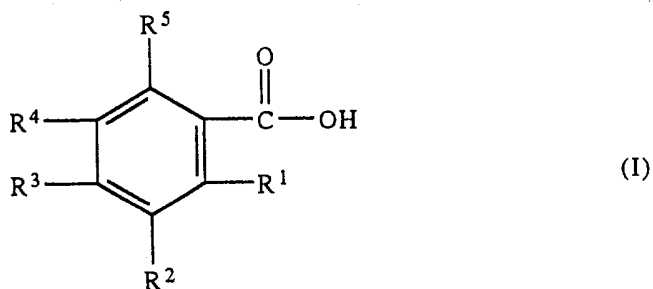
(a) přivádění plynové směsi obsahující kyslík do katalytického lože za podmínek, při kterých prakticky nedochází k tvorbě dehtovitých látek, a

(b) přivádění arylkarboxylové kyseliny a páry s vyloučením přítomnosti kyslíku, při kterém dochází k tvorbě plynného fenolu.

Prováděním postupu podle uvedeného vynálezu tímto shora uvedeným způsobem je tedy vytvořen dvoustupňový postup, ve kterém v prvním stupni dochází k oxidaci a ve

druhém stupni k výrobě fenolu současně s redukcí katalyzátoru.

V popisu uvedeného vynálezu se zde uváděným termínem arylkarboxylová kyselina míní sloučenina, která má následující strukturní vzorec I :



ve kterém znamená :

R^1 až R^5 atom vodíku (s podmínkou, že přinejmenším jeden ze substituentů R^1 nebo R^5 představuje atom vodíku) nebo organická skupina, která má tak zvanou Hammettovu konstantu v rozmezí od -1 do +2.

Přesné definování této Hammettovi konstanty neboli hodnoty σ , která představuje míru vlivu této skupiny na reaktivitu uvedené arylkarboxylové kyseliny, je možno nalézt v publikaci *J. March, Advanced Organic Chemistry 1989, str. 242-250*; viz. zejména tabulka 4 na str. 244 této publikace. Mezi tyto skupiny, které je možno takto použít při provádění postupu podle vynálezu, patří například alkylové skupiny obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, cykloalkylové skupiny, arylové skupiny, arylalkylové skupiny, aminoskupiny, halogeny a nitroskupina.

Pro postup podle uvedeného vynálezu jsou vhodné rovněž anhydridy sloučenin obecného vzorce I, přičemž jednotlivé skupiny mohou být rovněž navzájem spojeny za vzniku kruhového systému, jak je tomu například v případě

naftalenkarboxylové kyseliny (ať již substituované nebo nesubstituované). Rovněž je možno pro účely uvedeného vynálezu použít jako výchozí látky arylkarboxylové kyseliny s několika karboxylovými skupinami, jako je například kyselina trimellitová a kyselina pyromellitová. Při provádění postupu podle vynálezu je možno rovněž použít směsí výše uvedených arylkarboxylových kyselin.

Uvedený vynález se týká zejména způsobu převedení nesubstituované kyseliny benzoové (to znamená sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 až R^5 znamenají atom vodíku) na odpovídající nesubstituovaný fenol.

Oxidace katalyzátoru obsahujícího měď, při které dochází k převedení mědi na dvojmocnou měď, představuje první reakční stupeň v tomto postupu. V tomto stupni dochází tedy ke zvýšení oxidačního stupně mědi.

Tato oxidace katalyzátoru obsahujícího měď probíhá dobře zejména v těch případech, kdy se provádí za použití plynu obsahujícího kyslík. K provedení tohoto stupně se velmi dobře hodí vzduch, ať již obohacený kyslíkem nebo ochuzený na kyslík. Rovněž je možno použít k provedení tohoto oxidačního stupně i jiných oxidačních plynů, jako jsou například plyny obsahující oxid dusný N_2O nebo O_3 . Použitý tlak v tomto stupni nepředstavuje kritickou veličinu, ovšem obecně je možno uvést, že k urychlení oxidačního procesu se používá zvýšených tlaků. Vhodný tlak se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 0,1 MPa do 2,5 MPa.

Tento oxidační stupeň je třeba provést tak, aby prakticky nedocházelo ke tvorbě dehtovitých látek. To je možno dosáhnout podle uvedeného vynálezu několika způsoby.

Například tak, že se předem zajistí, aby nedocházelo k žádnému adsorbování fenolu na katalyzátoru, takže za tohoto stavu katalyzátor neobsahuje fenol. Toto je možno dosáhnout tak, že se na konci druhého stupně provádí stripping katalyzátoru parou nebo inertním plynem. Nebo se například teplota katalytického lože při provádění tohoto stupně udržuje pod teplotou 200 °C, ve výhodném provedení při teplotě v rozmezí od 150 do 190 °C (neboť vzhledem k tomu, že rychlost oxidace mědi je rychlý proces, potom pokud teplota nepřevyší 200 °C nedochází v přítomnosti fenolu k tvorbě dehtovitých látek). Rovněž je možno použít i vysokých teplot (jako například teplot v rozmezí od 191 do 270 °C) a udržovat dobu kontaktu reakční směsi a kyslíku krátkou (jako například v rozmezí od 0,1 do 5 minut), takže při těchto podmínkách se nepřeveďe veškerá měď na formu dvojmocné mědi.

Katalytickou složku je možno aplikovat na nosičový materiál, který sestává například z oxidů křemíku, titanu nebo kadmia, nebo obsahuje například uhlík.

Ve výhodném provedení se používá katalyzátoru, který je pevně poután na nosičovém materiálu. V tomto směru je výhodným používaným materiálem oxid křemičitý. Obsah katalytické složky se zpravidla pohybuje v rozmezí od 5 do 40 % hmotnosti kovu na nosičovém materiálu. Vysoký obsah této katalytické složky přispívá k vysoké hodnotě konverze na jednotku objemu.

Rovněž může být podle uvedeného výhodné použít takového katalyzátoru, který kromě mědi obsahuje kokatalyzátor. Tento katalyzátor je možno například vybrat zejména z prvků ze III. až VIII. skupiny periodického

systemu a rovněž tak i ze skupiny lanthanidů a aktinidů. Tyto složky mají vliv na oxidační kapacitu mědi v uvedeném katalyzátoru.

Tento katalyzátor používaný v postupu podle vynálezu může například sestávat z mědi, zirkonia a v případě potřeby může obsahovat rovněž alkalický kov nebo kov alkalické zeminy, jako je například sodík, draslík, lithium nebo hořčík. Rovněž je možno použít kovů vzácných zemin (s atomovým číslem 37 až 71) nebo zirkonia, stříbra, vanadu, chromu, molybdenu, hafnia nebo wolframu nebo směsí těchto kovů v kombinaci s mědí.

Jako příklad těchto vhodných katalytických systémů je možno uvést katalyzátory popisované v evropských patentech č. EP-A-52839, EP-A-40452, a v holandských patentech NL-A-7810528, NL-B-110374 a NL-B-107561. Obecně je možno uvést, že všechny katalyzátory, které jsou vhodné k provádění reakcí v plynné fázi je možno rovněž použít v tomto dvoustupňovém postupu podle uvedeného vynálezu, který je popisován v tomto popisu.

Druhý stupeň postupu podle uvedeného vynálezu zahrnuje kombinovanou redukci katalyzátoru a vznik fenolu, přičemž se současně uvolňuje oxid uhličitý CO_2 .

Tato redukce a tvorba fenolu se provádí v nepřítomnosti kyslíku, což je zcela rozdílné řešení než jaké je uváděno v dosavadním stavu techniky v holandském patentu č. NL-B-283477. Vzhledem k nepřítomnosti kyslíku se v tomto stupni zabrání zpětné oxidaci katalyzátoru obsahující měď, takže nemůže dojít k reakcím mezi fenolem a jeho meziprodukty s oxidovanými katalytickými produkty,

čímž se rovněž zabrání tvorbě dehtovitých látek.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je výhodné použít takového množství páry ve druhém stupni, při kterém se dosáhne přinejmenším ekvimolárního poměru vzhledem k množství benzoátu měďnatého. Ještě výhodnější je použití určitého přebytku páry k zajištění potřebného vysokého výtěžku, zpravidla například postačuje dvojnásobný až čtyřnásobný přebytek.

Tlak, při kterém se provádí tento druhý stupeň postupu podle vynálezu, nepředstavuje kritickou veličinu, ovšem výhodné je zvýšení tlaku nad hodnotu atmosférického tlaku, neboť toto zvýšení má příznivý vliv na kinetiku dané reakce. V obvyklém provedení se použitý tlak pohybuje v rozmezí od 0,1 do 2,5 MPa, přičemž vyšší tlaky, i když je možno jich použít, nepřinášejí podstatné zlepšení výsledků tohoto druhého stupně.

V některých případech může být výhodné dodatečně zpracovávat reakční směs, získanou shora uvedeným způsobem, za účelem promotování tvorby fenolu. Toto dodatečné zpracování je možno provést velmi dobře použitím kyselého iontoměniče v pevném loži reaktoru.

Takto získané reakční produkty se potom podrobí zpracování, při kterém se získá kvalitnější produkt, přičemž cílem je oddělit a regenerovat získaný fenol. Toto je možno provést všeobecně známými postupy podle dosavadního stavu techniky, například destilací.

Podíl ode dna destilační kolony, který může obsahovat nepřevedenou arylkarboxylovou kyselinu na požadovaný

produkt, je možno zpět recyklovat do tohoto procesu podle vynálezu, případně se tato recyklace provádí po přečištění tohoto produktu.

Katalyzátor je možno použít ve formě pevného nebo pohyblivého lože. Tento dvoustupňový postup podle uvedeného vynálezu je možno provést přerušovaným způsobem tak, že se do reaktoru, například s pevným ložem, přivádí po krátký časový interval plyn obsahující kyslík a potom se provede v nepřítomnosti kyslíku druhý stupeň. Poté co byl v prvním stupni katalyzátor upraven je možno tuto oxidační plynovou směs přivést znovu. Dvoustupňový postup podle vynálezu je možno rovněž provádět kontinuálním způsobem, při kterém se oxidační stupeň provádí v prvním reaktoru vícestupňového reakčního systému a potom se katalyzátor, výhodně ve formě pohyblivého lože, převede do druhého reaktoru, ve kterém se provede druhý stupeň. V tomto případě se konstrukce reaktorů zcela přizpůsobí těmto požadavkům.

Postup podle uvedeného vynálezu je zejména vhodný pro přípravu nesubstituovaného fenolu, při kterém se používá nesubstituované kyseliny benzoové. Tento fenol je možno použít například jako výchozí látku jak pro přípravu fenolformaldehydových pryskyřic tak pro přípravu kaprolaktamu, jako výchozího materiálu pro přípravu nylonu-6, nebo pro přípravu bisfenolu A.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech bude podrobně popsán postup podle uvedeného vynálezu, přičemž tento popis má pouze ilustrativní charakter a nijak neomezuje rozsah tohoto vynálezu. Na přiloženém výkresu je tento postup ilustrován

pomocí znázorněného výrobního schéma.

Popis výkresu

Na přiloženém výkresu je znázorněn postup podle vynálezu pomocí provozního schématu, které bylo použito k provedení výrobních zkoušek. Podle tohoto schématu je výrobní sestava tvořena zařízením A na výrobu páry (směs vodíku a dusíku H_2/N_2), odpařovákem B kyseliny benzoové a zařízením C k přívodu vzduchu. Proudění z těchto tří jednotek se vedou do reaktorového lože v jednotce D. Další jednotky E, F a G představují chladiče, které ochlazují reakční směs postupně na teplotu 130 °C, 8 °C a -80 °C. Jednotka H představuje sekci k provádění analýzy odváděných plynů. Reaktorová jednotka sestává z náplňového lože o objemu asi 2,5 mililitru, přičemž tento prostor je naplněn katalyzátorem, kterým je oxid mědi na oxidu křemičitém. Jednotlivé plynové proudy z jednotek A, B a C jsou regulovatelné, přičemž produkty získané v jednotkách E až H se analyzují metodou plynové chromatografie (GC) a vysokotlaké kapalinové chromatografie (HPLC).

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu byl katalyzátor oxidován vzduchem po dobu 30 sekund. V následující fázi byla do reaktoru přivedena kyselina benzoová a pára, přičemž jejich přivádění trvalo 240 sekund. Teplota katalytického lože byla 250 °C. Doba zdržení kyseliny a páry v této koloně byla 4 sekundy. Konverze kyseliny benzoové byla 20 %. Na konci tohoto cyklu byla přiváděna pouze pára po dobu 2 sekund za účelem stripování adsorbovaného fenolu. Selektivita vzhledem k fenolu byla podle tohoto provedení 96 % a vzhledem

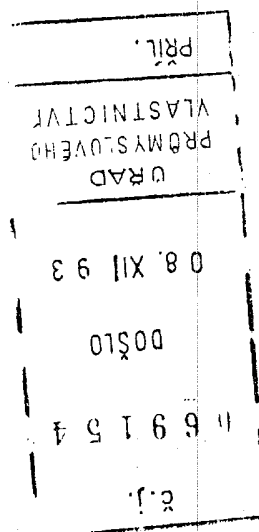
k benzenu 4 %. Po provedení pěti cyklů byl použitý katalyzátor extrahován etherem. Pomocí kapalinové chromatografické metody za vysokého tlaku (HPLC-metoda) bylo zjištěno, že se na katalyzátoru nevytvořily žádné dehtovité látky.

P ř í k l a d 2

Při provádění postupu podle tohoto příkladu se postupovalo obdobným způsobem jako v příkladu 1, přičemž stejné množství páry a benzoové kyseliny bylo přiváděno po dobu 60 sekund při teplotě 300 °C a doba zdržení v této koloně byla 2 sekundy. Podle tohoto provedení byla dosažena konverze 40 %, selektivita vzhledem k fenolu 91 % a k benzenu 9 %. Při provádění tohoto postupu se rovněž netvořily žádné dehtovité látky.

Seznam vztahových značek

- A - zařízení na výrobu páry
- B - odpařovák kyseliny benzoové
- C - zařízení k přívodu vzduchu
- E - chladič
- F - chladič
- G - chladič
- H - jednotka k provádění analýzy



71 2690-93

č.j.	11 69154
DOŠLO	
08. XII 93	
URAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby fenolu oxidační dekarboxylací odpovídající arylkarboxylové kyseliny, která probíhá v plynné fázi, v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího měď, vyznačující se tím, že tento postup zahrnuje následující stupně :

(a) přivádění plynové směsi obsahující kyslík do katalytického lože za podmínek, při kterých prakticky nedochází k tvorbě dehtovitých látek, a

(b) přivádění arylkarboxylové kyseliny a páry s vyloučením přítomnosti kyslíku, při kterém dochází k tvorbě plynného fenolu.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se oxidace katalyzátoru provádí plynem obsahujícím kyslík.

3. Způsob podle některého z nároků 1-2, vyznačující se tím, že katalyzátor obsahující měď rovněž obsahuje kokatalyzátor.

4. Způsob podle některého z nároků 1-3, vyznačující se tím, že se oxidace provádí v přítomnosti nedostatečného množství oxidační složky vzhledem k množství mědi v katalyzátoru.

5. Způsob podle některého z nároků 1-4. vyznačující se tím, že katalyzátor použitý ve stupni (a) je v podstatě prostý fenolu.

6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že na konci stupně (a) se fenol stripuje z uvedeného katalyzátoru.

7. Způsob podle některého z nároků 14, vyznačující se tím, že teplota katalytického lože je při provádění stupně (a) v rozmezí od 120 do 190 °C.

8. Způsob podle některého z nároků 1-4, vyznačující se tím, že stupeň (a) se provádí po dobu 0,1 minuty až 5 minut.

9. Způsob podle některého z nároků 1-8, vyznačující se tím, že stupeň (a) se provádí prakticky s ekvimolárním množstvím páry vzhledem k množství dvojmocné mědi.

10. Způsob podle některého z nároků 1-9, vyznačující se tím, že stupeň (b) se provádí při teplotě v rozmezí od 250 °C do 350 °C.

11. Způsob podle některého z nároků 1-10, vyznačující se tím, že použitou nesubstituovanou benzoovou kyselinou je arylkarboxylová kyselina.

12. Způsob v podstatě takový jako byl popsán v popisné části a v příkladech.

č.j.	0 6 9 1 5 4
DOŠLO	
0 8. XII 9 3	
URAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

