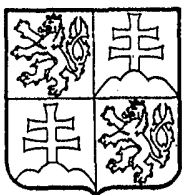


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 530

(21) PV 7325-88.B
(22) Prihlášené 07 11 88

(40) Zverejnené 14 11 89
(45) Vydané 25 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 27/02
B 01 J 27/053
B 01 J 37/02
C 07 B 37/00

(75) Autor vynálezu JUREČEK LUDOVÍT ing., PRIEVIDZA;
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen
korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE,
MORÁVEK ŠTEFAN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy katalyzátora

(57) Katalyzátor na štiepenie alebo kondenzáciu organických zlúčenín pri teplote 60 až 250 °C (120 až 220 °C), na báze termicky vysokostabilného organického kationitu, nanoseného na teplotne stabilnom nosiči (grafit, koks, SiO₂, Al₂O₃, hlinítokremičitany) sa pripravuje impregnáciou nosiča roztokom ftalanhydridu, maleinanhydridu (kyselín ftalovej a maleinovej) a po vysušení termickým rozkladom a polymerizáciou za vzniku sieťovaných vysokomolekulových zlúčenín (ako polyfenylketónov z ftalanhydridu) pri teplote 350 až 550 °C a následnou sulfonáciou. Katalyzátory majú všetky prednosti kationitov, ale navyše sú tvarovo stále, dostatočne pevné a aplikovateľné pri teplotách aj nad 150 °C. Na nich sa účinne štiepia diméry olefinov, alkylfenoly na alkény a fenoly ap., a prebiehajú kondenzačné reakcie, ako alkylácie a aralkylácie aromatických, éterifikácie, ap. Katalyzátor je využiteľný najmä v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu prípravy katalyzátora štiepenia a/lebo kondenzácie organických zlúčenín, ako štiepenia oligomérov olefinicky nenasýtených zlúčenín, alkylfenolov, arylfenolov a aralkylfenolov, alkylácie a aralkylácie arómatov hlavne fenolov, teda teplotne vysokostabilných tuhých, modifikovaných sulfokationitoch, aplikovateľných pri teplote 60 až 250 °C, s vysokou aktivitou, dlhodobou tvarovou stabilitou a životnosťou katalyzátora.

Organické ionomeniče sú dávno známe nielen ako iónové katalyzátory v organickej syntéze, ale tiež činné v analytickej chémii, pri separácii iónov kovov z polymetalických zmesí, rafinácii roztokov od nežiadúcich prímiesí ap. /O. Samuelson: Ion Exchange Separations in analytical Chemistry. Almqvist and Wiksell, Stockholm, Göteborg, Uppsala; John Wiley and Sons, New York - London (1964); E.E.Ergočin, B.A.Muchitdinova: Redoksionity. Izdatel'stvo "Nauka" kazachskej SSR, Alma-Ata (1983); A. Knop, W. Scheib: Chemistry and Application of Phenol Redine. Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979); ruský preklad: Fenolnye smoly i materialy na ich osnove. "Chimija" Moskva (1983)/.

Ionity predstavujú makromolekulové organické látky, prakticky nerozpustné, schopné vratnej výmeny svojich iónov za ekvivalentné množstvo iných iónov nachádzajúcich sa v roztoku. Živice vymieňajúce kladné ióny sa nazývajú kationity a vymieňajúce záporné nabité ióny - anionity. Svojou chemickou povahou sú ionity vysokomolekulové zlúčeniny, ako fenolformaldehydové živice, styren - divinylbenzénové kopolyméry, čierne uhlie, styren - butadiénový kaučuk ap. majúce funkčné skupiny, ktoré sú nositeľom výmenných a katalytických vlastností ionitov /Poljanskij N.G.: Kataliz ionitami. "Chimija" Moskva (1973)/. Tak sa do štruktúry polyméru vovádzajú skupiny - SO₃H, - COOH, -SH, -PO(OH)₂ alebo -AsO(OH)₂ a tak vznikajú kationity alebo skupiny - NH₂, =NH₂, =N, =N⁽⁺⁾, ktoré dajú polymérom vlastnosti anionitov.

Ionity možno použiť ako katalyzátory organických reakcií: alkylácií, arylácií, alkylarylácií, esterifikácií, depolymerizácií, hydrolýzy, dehydratácie, kondenzácií, kyanotylácií ap. Avšak nedostatkom ionitov je nízka termická stabilita, u kationitov neprevyšujúca teplota 180 °C (a vo vodnom prostredí 100 °C) a anionitov 120 °C.

Problém nízkej teplotnej stability kationitov rieši však spôsob prípravy silnokyselých teplotne stabilných kationitov sulfonáciou polymérov so systémom konjugovaných dvojítých väzieb, získaných jednak homopolykondenzáciou ketónov, jednak polykondenzáciou acetanhydridu, ftalanhydridu, meleinanhydridu kyseliny ftalovej i kyseliny maleinovej s následnou sulfonáciou obvyklými sulfonáčnymi činidlami /A.F.Lunin a i.: Autorské osvedčenie 398 577 a 418 498/. Takéto termicky stabilné sulfokationity možno aplikovať aj pri teplotách vyše 180 °C v alkyláciách, v esterifikáciách a v ďalších iónovo katalyzovaných reakciách /Lunin A.F. a iní: Neftepererabotka i neftechimija, No 3, s. 26-27 (1985)/.

Avšak napriek evidentným výhodám takto pripravených silnokyselých a teplotne stabilných kationitov, nevýhodou je ich prášková forma, neumožňujúca použiť ich v katalytickom lôžku a pri použití v suspendovanom stave, technicky až príliš náročná izolácia z reakčných produktov. V prípade granulácie práškoveho sulfokationitu dôjde však k podstatnému zmenšeniu katalyticky účinného povrchu.

A tak spôsob prípravy katalyzátora na štiepenie a/lebo kondenzácie organických zlúčenín, ako štiepenie oligomérov olefinicky nenasýtených zlúčenín, alkylfenolov a aralkylfenolov, alkylácie i aralkylácie arómatov, s výhodou fenolov, pri teplote 60 až 250 °C sa podľa vynálezu uskutočňuje tak, že sa termicky stabilný širokopôrovitý nosič, ako grafit, granulované aktívne uhlie, oxid hlinitý, prírodný alebo syntetický hlinitokremičitan naniesie s výhodou impregnáciou, najmenej jedna z kyselých organických zlúčenín spomedzi ftalanhydridu, meleinanhydridu, kyseliny ftalovej, kyseliny maleinovej,

acetanhydridu a následne termickou polykondenzáciou pri teplote 350 až 550 °C, s výhodou pri 400 až 500 °C, sa prevedie na sieťované nerozpustné makromolekulové látky, s výhodou prevážne konjugované polyketóny. Tie sa následne sulfonujú pri teplote 20 až 200 °C, s výhodou 60 až 140 °C, pôsobením najmenej jedného zo sulfonantných činidiel, vybraného spomedzi oxidu sírového, olea, koncentrovanej kyseliny sírovej a kyseliny chlór-sulfonovej.

Výhodou katalyzátora podľa tohto vynálezu je možnosť uskutočňovať kationove katalyzované reakcie a tým organochemické procesy i pri teplotách nad 150 °C na heterogenných katalyzátoroch v lôžku, prípadne v suspenzii alebo vo vznose katalyzátora, pričom odpadá potreba odstraňovania katalyzátora zo surového produktu, ktorý neznečisťuje a ani nekatalyzuje v ňom následné reakcie, znižujúce selektivitu procesu. V technologických variantoch, v ktorých je katalyzátor - vysokomolekulový sulfokationit na nosiči suspendovaný v surovom produkte, vzhľadom na hrubozrnnosť sa ľahko oddeľuje, či už sedimentáciou, filtráciou alebo odstreďovaním. Ďalšou výhodou je väčší špecifický povrch takého katalyzátora a aj tým, že prakticky nenapučiava, jeho rozmezová stálosť, nízky hydraulický odpor v lôžku a oveľa širší sortiment procesov, ktoré možno na ňom uskutočňovať v porovnaní s obvyklými komerčnými organickými sulfokationitmi.

Vysokomolekulový sulfokationit podľa tohto vynálezu sa pripravuje sulfonáciou spravidla sieťovanej makromolekulovej látky nanesej na teplotne stabilný nosič, ako grafit, vrátane drveného koksu z vysokoteplotnej karbonylácie čierneho uhlia, granulovaného aktívneho uhlia, tvarovaného oxidu kremičitého, oxidu hlinitého, tvarovaných syntetických hlinitokremičitanov, drvených prírodných hlinitokremičitanov ap., zrnena najčastejšie 1 až 10 mm.

Tieto nosiče sa obvykle impregnujú roztokmi ftalanhydridu, maleinanhydridu, kyseliny ftalovej, kyseliny maleinovej, pričom rozpúšťadlom sú alkylaromáty, ako toluén, xylény a iné alkylbenzény, alkylnaftalény, ale možno aplikovať aj acetón a vyššie ketóny, cyklohexanón, cyklohexanol ap. Zvlášť vhodný je jednak ako rozpúšťadlo, jednak komponent syntézy makromolekulovej látky acetanhydrid, prípadne s prímiesou organického peroxidu alebo hydroperoxidu.

Impregnovaný nosič je vhodnejšie najskôr zbaviť rozpúšťadla, pri nižšej teplote, najlepšie pri zníženom tlaku a až potom uskutočniť termickú polykondenzáciu pri teplote 350 až 550 °C, najčastejšie pri teplote 400 až 500 °C počas 3 až 5 h. Túto polykondenzáciu je najvhodnejšie robiť v inertej atmosfére v uzavretom autokláve, aby nedošlo k ztrátam ftalanhydridu, či maleinanhydridu sublimáciou. Pozitívny účinok má zvýšený tlak dusíka, napr. v rozsahu 0,3 až 2 MPa. Treba pritom však počítať, že termickou polykondenzáciou sa uvoľňuje tiež oxid uhoľnatý a oxid uhličitý. V procese polykondenzácie monómerov (ftalanhydridu, maleinanhydridu ap.) prebieha sieťovanie polymérnych reťazcov a časticami ich deštrukcie. Produkty deštrukcie, tvorené nízkomolekulárnymi i polymérnymi fragmentami sa obvykle oddeľujú a použijú v ďalších syntézach polymérov ako recykli. Tieto polyméry nanesené na teplotne stabilné nosiče sa ďalej využívajú ako matrice pre vytvorenie sulfokationitov.

Na sulfonáciu sa použije najčastejšie oleum (25 %), koncentrovaná kyselina sírová o koncentrácii 100 %, ale možno ju použiť aj o koncentrácii 97 %. Ďalej oxid sírový a kyselina chlór-sulfonová. Z technického hľadiska najjednoduchšie je však použitie olea a koncentrovanej kyseliny sírovej. Doba sulfonácie môže byť 1 až 100 h, teplota 20 až 200 °C, ale obvykle postačuje 4 až 5 h pri teplote 40 až 80 °C. Používa sa pritom prebytok sulfonantného činidla, ktorý sa potom odstráni z vyrobeného heterogenného sulfokationitu odfiltrovaním a premytím demineralizovanou vodou. Takto získaný sulfokationit máva výmennú kapacitu najčastejšie v rozsahu 2,8 až 5,1 mg-ekv./g.

Teplotne stabilný kationit podľa tohto vynálezu je zvlášť vhodný na uskutočnenie

procesov štiepenia a kondenzácie, spočívajúcich na silných kyselinami katalyzovaných organických reakciách, prebiehajúcich technicky využiteľnou rýchlosťou pri teplotách nad 100 až 120 °C, lebo s dlhodobou životnosťou možno tieto procesy viesť pri teplotách 150 až 180 °C a krátkodobe i vyšších teplotách. K takým štiepnym kationovo katalyzovaným reakciám a na ich báze procesom patrí najmä štiepenie dimérov α -metylstyrénu na -metylstyrén, štiepenie kumylfenolov na α -metylstyréna fenol, štiepenie dimetylfenylkarbinolu na α -metylstyrén a vodu, štiepenie dvojmocných alkylfenolov na dvojmocné fenoly, štiepenie vedľajšieho produktu - "fenolových smôl" z výroby fenolu a acetónu tzv. kuménovým spôsobom, za vzniku hlavne fenolu a α -metylstyrénu.

Ďalej kationovo katalyzované kondenzačné reakcie, ako alkyláciu, zvlášť terc. butyláciu fenolu, krezolov a kumylfenolov na odpovedajúce terc. butylované fenoly, aryláciu a aralkyláciu fenolu a alkylfenolov, ako aralkyláciu fenolu jednak α -metylstyrénom, ale tiež dimetylfenylkarbinolom, ako aj diméry α -metylstyrénu na 4-kumylfenol a 2-kumylfenol, aralkyláciu fenolu styrénom na metylbenzylfenoly, esterifikácie kyselín alkoholmi, preesterifikácie esterov alkoholmi alebo kyselinami ap.

Spôsob prípravy katalyzátora podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite alebo polokontinuálne.

Ďalšie údaje o uskutočnení spôsobu podľa tohto vynálezu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

V banke o objeme 1 dm³ opatrenej miešadlom sa pripraví 300 g toluénového roztoku ftalanhydridu o koncentrácii 40 % hmot. Do tohto roztoku pri teplote miestnosti sa vype 200 g drveného čierneho koku zrnena 2 až 4 mm a opatrne sa zamieša. Po 1 h sa toluénový roztokom ftalanhydridu napojený koks zbaví voľného roztoku odfiltrovaním a potom sa za zníženého tlaku (2,67 kPa) pri teplote 60 - 70 °C vysuší. Po ustálení hmotnosti drveného impregnovaného koku odparením toluénu hmotnosť impregnovaného koku vzrastie na 243 g. Tento sa potom vloží do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³. Súčasne sa do autoklávu vo vrecúšku zo sklenanej tkaniny pridá 80 g práškového oxidu vápenatého (páleného vápna), ktoré sa upevní na teplomernú jímku. Nato sa autokláv uzavrie, prefúka dusíkom, spustí rotácia a vyhrievanie. Rotácia sa po 15 min zastaví a potom každých 30 min sa rotuje počas 5 min. Autokláv sa za 1,5 h vyhreje na teplotu 430 až 450 °C a pri tejto sa udržiava počas 4,5 h. Potom sa autokláv ochladí a "impregnovaný" drvený koks sa späť vnesie do banky a pridá sa k nemu 450 g kyseliny sírovej o koncentrácii 100 % hmot. a celý obsah banky sa vyhreje na teplotu 100 °C. Pri tejto sa za občasného premiešania udržiava počas 1,5 h. Potom sa nechá celý obsah banky schladieť na 45 °C a ďalej sa na keramickom filtri odfiltruje prevážna časť kyseliny sírovej. Potom sa "impregnovaný" drvený koks vleje do 300 cm³ destilovanej vody a opätovne sa dá na keramický filter, kde sa premyva destilovanou vodou až do neutrálnej reakcie. Potom sa "impregnovaný" drvený koks už s obsahom sulfonovaných polymérov, hlavne sulfopolyfenylketónov vysuší pri teplote 70 až 80 °C. Získa sa tak hlavne sulfopolyfenylketón na nosiči (katalyzátor A) s výmennou kapacitou 4,7 mg-ekv./g.

Príklad 2

Frakcia "fenolových smôl" o t. v. 30 až 160 °C/2,67 kPa má toto zloženie (v % hmot.): α -metylstyrén = 1,5; acetofenén = 50,6; dimetylfenylkarbinol = 23,9; fenol = 18,1; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 0,4; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 0,9; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 0,2; 2-kumylfenol = 0,9; 4-kumylfenol = 0,03.

Po pridaní fenolu na molový pomer fenol/dimetylfenylkarbinol = 3,58 má nastrekovaná surevina na aralkylačný katalyzátor toto zloženie (v % hmot.): α -metylstyrén = 1,2;

acetofenón = 36,3; dimetylfenylkarbinol = 16,4; fenol = 40,7; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 0,01; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 0,71; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 0,01; 2-kumylfenol = 0,68 a 4-kumylfenol = 0,01. Táto surovina sa vedie na arylalkyláciu fenolu dimetylfenylkarbinolom jednak na sulfonovanej kopolymérnej styren-divinylbenzénovej živici (Katex Ostion KS) v H-forme, s výmennou kapacitou 5,59 mekv/g, jednak na katalyzátore A, ktorého príprava je popísaná v príklade 1. Skúma sa vplyv teploty na uvedenú aralkyláciu fenolu dimetylfenylkarbinolom v uvedenej frakcii pri mólovom pomere fenol/dimetylfenylkarbinol = 3,584, zaťaženi katalyzátora $0,086 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a prístoku dusíka $4,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Doba jednotlivých kontinuálnych pokusov je 6 h.

Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 1. Avšak pri teplote 170°C sa katex v H-forme po 5 h "zbortí" tak, že dochádza k upchatiu lôžka i k poklesu selektivity dimetylfenylkarbinolu na 4-kumylfenol na 57,3 %, zatiaľ čo na katalyzátore A zostáva prakticky nezmenený a selektivita na 4-kumylfenol dosahuje 86,3 až 89,9 %.

T a b u l k a 1

Katalyzátor	Teplota aralkylácie ($^\circ\text{C}$)	Konverzia (%)		Selektivita reakcie dimetylfenylkarbinolu (%) na:		
		fenolu	dimetylfenylkarbinolu	4-kumylfenol	metyl-	diméry -metylstyrenu
Katex v H-forme	90	43,3	96,9	31,6	22,2	39,3
Katex v H-forme	115	73,8	99,6	53,7	0,0	31,8
Katex v H-forme	130	100,0	100,0	80,8	0,0	17,7
Katex v H-forme	140	100,0	100,0	88,2	0,0	1,2
Katex v H-forme	170	100,0	100,0	88,0	0,0	1,7
A	90	58,1	98,2	42,8	11,0	35,2
A	130	100,0	100,0	82,0	0,0	16,9
A	140	100,0	100,0	89,1	0,0	0,5
A	170	100,0	100,0	89,8	0,0	0,4

Príklad 3

Frakcia fenolových smôl s t. v. $160 - 210^\circ\text{C}/2,67 \text{ kPa}$ po pridaní fenolu na dosiahnutie mólového pomeru fenol/diméry α -metylstyrenu = 1,54 o zložení (v % hmot.): α -metylstyren = 0,2; acetofenón = 1,2; dimetylfenylkarbinol = 0,8; fenol = 24,9; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 0,7; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 31,3; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 5,3; 2-kumylfenol = 8,4; 4-kumylfenol = 23,0 sa vedie na arylalkyláciu fenolu dimérmí α -metylstyrenu jednak na sulfonovanej kopolymérnej styren-divinylbenzénovej živici (katex Ostion KS) v H-forme, s výmennou kapacitou 5,59 mekv/g, jednak na katalyzátore A, ktorého príprava je popísaná v príklade 1. Skúma sa vplyv teploty na uvedenú arylalkyláciu fenolu dimetylfenylkarbinolom v uvedenej frakcii pri mólovom pomere fenol/diméry α -metylstyrenu = 1,54, zaťaženi katalyzátora $0,086 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a prístoku dusíka $4,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Doba jednotlivých kontinuálnych pokusov je 6 h. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

T a b u ľ k a 2

Katalyzátor	Teplota arylalky- lácie (°C)	Konverzia (%)		Selektivita reak- cie dimérov		Výťažok 4-kumyl- fenolu na diméry α - metylstyr- rénu (%)
		fenolu	dimérov α -metyl- styrénu	α -metylstyrénu na 4-kumyl- fenol (%)	fenol (%)	
Katex v H-forme	90	26,8	27,1	71,9	98,2	19,5
Katex v H-forme	100	27,6	27,6	73,6	98,8	29,3
Katex v H-forme	120	32,4	28,1	85,9	99,0	24,2
Katex v H-forme	140	44,9	36,7	91,9	100,0	33,7
Katex v H-forme	160	47,5	38,7	94,6	100,0	36,6
Katex v H-forme	170	50,4	40,8	95,2	100,0	38,8
A	100	29,6	30,2	72,6	98,6	21,9
A	120	35,6	31,8	85,2	99,0	27,1
A	140	48,5	40,2	92,5	100,0	37,2
A	150	52,2	42,8	93,6	100,0	40,1
A	170	59,6	47,5	96,2	100,0	45,7

Podobne ako v príklade 2 pri teplote nad 170 °C sa katex v H-forme "zbortí", takže dochádza k upchatiu lôžka i k poklesu selektivity reakcie dimérov α -metylstyrénu na 4-kumylfenol, zatiaľ čo na katalyzátore A zostáva prakticky nezmenený a selektivita na 4-kumylfenol je vysoká.

Príklad 4

Vedľajšie produkty z výroby fenolu a acetónu kuménovým spôsobom "fenolové smoly" o zložení (v % hmot.): α -metylstyrén = 0,2; acetofenón = 10,8; dimetylfenylkarbinol = 7,9; fenol = 4,5; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 1,2; 2,4-dimetyl-4-metyl-1-pentén = 15,9; trans-2,4-dimetyl-4-metyl-2-pentén = 3,4; 2-kumylfenol = 5,1; 4-kumylfenol = 27,9; pričom zvyšok tvorí vyššievrúci podiel, sa vedú na katalytický rozklad dimetylfenylkarbinolu na α -metylstyrén a vodu, ako aj dimérov α -metylstyrénu na α -metylstyrén, ako aj kumylfenolov na α -metylstyrén a fenol, jednak na sulfonovanej kopolymérnej styren-divinylbenzénovej živici (Katex Ostion KS) v H-forme s výmennou kapacitou 5,59 mekv/g, jednak na katalyzátore A, ktorého príprava je popísaná v príklade 1. Pri teplote 180 °C, zaťaženi katalyzátora 0,086 kg.m⁻³_{kat}.s⁻¹ a prietoku dusíka v prietochom reaktore, pri dobe pokusu 6 h sa dosiahne pri použití katexu (Ostion KS) v H-forme konverzia dimetylfenylkarbinolu 65 %, dimérov α -metylstyrénu 74,6 % a kumylfenolov 78,2 % so selektivitou na α -metylstyrén 85,4 % a na fenol 93,2 %. Katex po použití je tmavosfarbený a čiastočne aglomerovaný, čo svedčí o prebiehajúcich degradačných procesoch. Pri použití katalyzátora A, ktorého príprava je popísaná v príklade 1 za podobných podmienok ako u predchádzajúceho katalyzátora sa dosiahne konverzia dimetylfenylkarbinolu 92,3 %, dimérov α -metylstyrénu 81,4 % a kumylfenolov 99,8 %, so selektivitou na α -metylstyrén 98,9 % a na fenol 96,3 %. Neboli pozorované žiadne zmeny na katalyzátore A.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, iba namiesto "fenolových smôl" sa použije frakcia fenolových smôl s t. v. 160 - 190 °C/2,67 kPa v zložení (v % hmot.): α -metylstyrén = 0,4; fenol = 0,1; 1,1,4-trimetyl-3-fenylindán = 1,0; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 66,8; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 11,4; 2-kumylfenol = 16,8; 4-ku-

mylphenol = 0,7, získaná rektifikáciou fenolových smôl na rektifikačnej kolóne s účinnosťou 20 teoretických stupňov, tlaku 2,67 kPa a reflexnom pomere 5 : 1. Pri použití sulfonovanej kopolymérnej styrén-divinylbenzénovej živice katexu (Ostion KS) v H-forme pri 180 °C sa dosiahne konverzia dimérov α -metylstyrénu 71,8 % a kumylfenolov 92,0 % so selektivitou na α -metylstyrén 93,2 % a na fenol 94,8 %.

Pozorujú sa tiež hlboké degradačné zmeny katalyzátora a rýchly pokles aktivity. Pri použití katalyzátora A, ktorého príprava je popísaná v príklade 1, pri 180 °C sa dosiahne konverzia dimérov α -metylstyrénu 85,7 %, kumylfenolov 97,1 % so selektivitou na α -metylstyrén 96,7 % a na fenol 98,7 %. Nepozorujú sa degradačné zmeny katalyzátora a ani pokles aktivity.

Za inak podobných podmienok ako sa pripravuje katalyzátor A v príklade 1, sa pripraví katalyzátor B impregnáciou tvarovanej (valčeky o priemere 4 mm a dĺžky 6 mm) kremeliny zmesou xylén - acetanhydridového roztoku (hmotnostne 80 : 20) ftalanhydridu s maleinanhydridom o koncentrácii 42 % hmot. (30 % hmot. ftalanhydridu a 12 % hmot. maleinanhydridu). Ďalší postup je podobný ako v prípade katalyzátora A popísaný v príklade 1. Jeho výmenná kapacita je 5,1 mekv/g.

Na tomto katalyzátore (B) sa zasa pri teplote 180 °C a za inak podobných podmienok ako na katalyzátore A a katexe v H-forme dosiahne konverzia dimérov α -metylstyrénu 92,1 %, kumylfenolu 98,3 %, so selektivitou na α -metylstyrén 96,1 % a na fenol 99,2 %.

Príklad 6

Na katalyzátore A špecifikovanom v príklade 1 sa v prietochnom reaktore terc. butyluje 4-kumylfenol metyl-terc. butyléterom pri mol. pomere metyl-terc. butyléter : 4-kumylfenol = 2:1, pri stálom zaťažení katalyzátora roztokom 4-kumylfenolu v metyl-terc. butylétere 0,28 g.cm⁻³_{kat.}.s⁻¹ pri teplote 110 až 160 °C a pri stálom prietoku dusíka 0,26 cm³.s⁻¹_{n.}. Súčasne sa pre porovnanie robia pokusy za inak podobných podmienok, ale s použitím sulfonovanej kopolymérnej styrén-divinylbenzénovej živice (Ostion KS v H-forme). Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3.

Pri teplote 160 °C sa však na katexe v H-forme už po 2 h pokusu zvyšuje hydraulický odpor.

T a b u ľ k a 3

Katalyzátor	Teplota terc. butylácie	Konverzia (%)		Selektivita (v %) na			
		metyl-terc. butyléteru	4-kumylfenolu	2-terc. butyl-4-kumylfenol	2,6-di-terc. butylfenol	fenol	diméry α -metylstyrénu
Katex v H-forme	110	69,8	13,4	58,4	15,9	2,9	22,6
A	110	69,3	14,2	60,9	15,8	2,8	20,4
Katex v H-forme	130	84,2	18,2	65,4	12,7	2,9	12,6
A	130	85,1	18,9	67,1	11,3	2,6	10,1
Katex v H-forme	160	94,3	69,8	88,1	5,3	3,6	1,9
Katex v H-forme po 2 h	160	86,9	65,9	81,3	5,5	4,8	6,7
A	160	99,8	84,2	89,3	4,6	3,4	1,5
A po 2 h	160	99,7	84,3	89,4	4,5	3,4	1,6

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy katalyzátora na štiepenie a/alebo kondenzácie organických zlúčenín, ako štiepenie oligomérov olefinicky nenasýtených zlúčenín, alkylfenolov a aralkylfenolov, alkylácie i aralkylácie arómatov, s výhodou fenolov, pri teplote 60 až 250 °C, vyznačujúci sa tým, že sa na teraický stabilný širokopôrovitý nosič, ako grafit, granulované aktívne uhlie, oxid hlinitý, prírodný alebo syntetický hlinitokremičitan naniesie s výhodou impregnáciou najmenej jedna z kyselíkatých organických zlúčenín spomedzi ftalanhydridu, maleinanhydridu, kyseliny ftalovej, kyseliny maleinovej, acetanhydridu a následne termickou polykondenzáciou pri teplote 350 až 550 °C, s výhodou pri 400 až 500 °C, sa prevedie na sieťované nerozpustné makromolekulové látky, s výhodou prevážne konjugované polyketóny, ktoré sa následne sulfonujú pri teplote 20 až 200 °C, s výhodou 60 až 140 °C, pôsobením najmenej jedného zo sulfonačných činidiel, vybraného spomedzi oxidu sírového, olea, koncentrovanej kyseliny sírovej a kyseliny chlór-sulfónovej.