



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

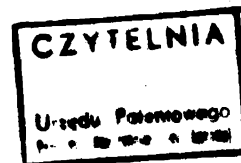
Int. Cl.⁴ B01J 23/86

Zgłoszono: 84 12 05 (P. 250729)

Pierwszeństwo: 83 12 05 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 85 08 27

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Twórcy wynalazku: Jan Biały, Irena Penczek, Nikuca Kopytowska,
Józef Wrzyszczy, Jolanta Ćmielewska, Hanna Grabowska,
Włodzimierz Kaczmarczyk, Kazimierz Mazur, Włodzimierz Miśta

Uprawniony z patentu: Enichem S. p. A.,
Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania katalizatora procesu alkilowania fenolu lub o-krezolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora procesu alkilowania fenolu lub o-krezolu metanolem, prowadzącego do otrzymania 2,6-ksylenolu.

2,6-Ksylenol jest użyteczny jako surowiec do wytwarzania polioksyfenylenu, cennego polimeru termoplastycznego, stosowanego głównie w mieszaninach z polimerami i kopolimerami styrenu.

2,6-Ksylenol wytwarza się przez alkilowanie fenolu lub o-krezolu metanolem, z użyciem katalizatorów stanowiących zazwyczaj mieszaninę tlenków metali. Znane są np. katalizatory składające się z mieszaniny tlenków żelaza, krzemu, chromu, antymonu i wanadu, ujawnione w polskim opisie patentowym nr 105 922, lub z mieszaniny tlenków żelaza, chromu, krzemu i potasu, ujawnione w opisie patentowym Rep. Fed. Niemiec nr 2 547 309, lub z mieszaniny tlenków żelaza, cyny, chromu i fosforu, ujawnione w opisie patentowym St. Zjedn. Am nr 4 227 024. Inne znane katalizatory zawierają tlenki chromu, cyny i miedzi (japońskie zgłoszenie patentowe nr 81/55327/, tlenki wanadu, cyny i krzemu (japońskie zgłoszenie patentowe nr 81/133232/ lub tlenki wanadu, chromu i/lub manganu (japońskie zgłoszenie patentowe nr 81/135434/.

Sposób wytwarzania tego typu katalizatorów polega zwykle na strącaniu lub współ-strącaniu uwodnionych tlenków metali z wodnych roztworów ich odpowiednich rozpuszczalnych związków, dodatkiem zasady, takiej jak wodorotlenek amonowy, wodorotlenki lub wodorowęglany alkaliczne, granulowaniu powstałego osadu oraz suszeniu i kalcynowaniu granulek.

Katalizatory wytwarzane znanymi sposobami mają zbyt krótki okres żywotności w warunkach stosowanych w procesie alkilowania fenolu lub o-krezolu, wynikający z utraty aktywności spowodowanej prawdopodobnie niewłaściwą strukturą i układem porów. Takiej utracie aktywności przeciwdziała się, wprowadzając w skład katalizatorów związki fosforu, zdolne do wytworzenia właściwej struktury mikroporowatej. Mimo że dodatek tego składnika poprawia strukturę katalizatora, to z drugiej strony powoduje on pogorszenie właściwości mechanicznych, o czym świadczy przede wszystkim niższa odporność na ścieranie w stosowanych warunkach pracy katalizatora.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania katalizatora zawierającego tlenki żelaza i/lub chromu, pozbawionego wyżej wspomnianych wad i odznaczającego się przy tym, poza odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, wysoką aktywnością i selektywnością w procesie wytwarzania 2,6-ksylenolu na drodze alkilowania fenolu lub o-krezolu metanolem.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzenie żelaza i/lub chromu, częściowo w postaci soli kwasu organicznego w określonych etapach procesu, przyczynia się do polepszania właściwości katalizatora w porównaniu z właściwościami katalizatorów otrzymywanych dotychczas znanymi sposobami, prawdopodobnie dzięki poprawieniu jego struktury poprzez wzrost udziału makroporów. Jak wykazały próby opisane w przykładzie VIII, katalizator wytworzony sposobem według wynalazku ma znacznie lepsze właściwości mechaniczne, a ponadto umożliwia osiągnięcie wyższej wydajności procesu metylowania fenolu lub o-krezolu i zachowuje dłużej swą aktywność niż katalizator wytworzony znanym sposobem opisanym w przykładzie I. I tak katalizatory z przykładów I i VIII wykazują wytrzymałość na zgniatanie wynoszącą odpowiednio 1,77 MPa i 2,95 MPa i podatność na ścieranie wynoszącą odpowiednio 4,2% /po 2 godzinach/ i 0,9% /po 1 godzinie/. W procesie metylowania fenolu przy użyciu tych katalizatorów otrzymuje się 2,6-ksylenol z wydajnością odpowiednio 94,2% i 95,8%, przy czym w przypadku innych katalizatorów wytwarzanych sposobem według wynalazku osiąga się jeszcze wyższą wydajność, o czym świadczą wyniki podane w tabeli 1. W procesie metylowania o-krezolu również osiąga się wyższą wydajność — odpowiednio 95,8% i 97,6%, jak podano w tabeli 2.

Zgodny z wynalazkiem sposób wytwarzania katalizatora alkilowania zawierającego tlenki żelaza i/lub chromu polega na tym, że uwodnione tlenki żelaza i/lub chromu strąca się z wodnych roztworów rozpuszczalnych związków tych pierwiastków, powstały osad oddziela się i przemywa, przemyty osad poddaje się granulowaniu i otrzymane granulki suszy się, po czym wysuszone granulki kalcynuje się w wysokiej temperaturze, a cechą tego sposobu jest to, że do przemytego osadu dodaje się sól organicznego kwasu karboksylowego i żelaza i/lub chromu i całość homogenizuje się, i/lub wysuszone granulki impregnuje się wodnym roztworem soli organicznego kwasu karboksylowego i żelaza i/lub chromu, przy czym ilość żelaza i/lub chromu wprowadzonego w postaci soli z organicznym kwasem karboksylowym wynosi 5–60% całkowitej zawartości tych pierwiastków w gotowym katalizatorze.

Korzystnie, przemyty osad tlenków homogenizuje się z solą organicznego kwasu jedno- lub dwukarboksylowego, taką jak szczawian, benzoesan, octan i cytrynian żelaza i/lub chromu, względnie wodnym roztworem takiej soli impregnuje się wysuszone granulki, ewentualnie uprzednio poddane impregnowaniu wodnym roztworem kwasu siarkowego. Korzystnie około 30% żelaza i/lub chromu wprowadza się w postaci organicznego kwasu karboksylowego.

W procesie prowadzonym zgodnie ze sposobem według wynalazku uwodnione tlenki żelaza i/lub chromu strąca się z wodnych roztworów rozpuszczalnych związków tych pierwiastków. Odpowiednimi związkami są azotan żelazowy, azotan chromowy i kwas chromowy. W roztworze wodnym mogą znajdować się ponadto związki innych pierwiastków, np. antymonu i cyny; zwykle są to halogenki, najczęściej chlorki. Korzystna jest obecność w roztworze krzemianu metalu alkalicznego, zwłaszcza krzemianu sodowego. Strącanie prowadzi się dodając zasadę, zwykle wodny roztwór wodorotlenku amonowego, do wodnego roztworu wyżej podanych związków, aż do wartości pH około 7, lub też do takich wartości pH, przy których strącają się uwodnione tlenki powyższych pierwiastków. Strącanie prowadzi się w zakresie temperatur od pokojowej (20–25°C) do około 70°C. Tak otrzymany osad oddziela się i poddaje przemywaniu. Jeżeli do strącania tlenków stosowano sole azotanowe, przemywanie wodą dejonizowaną prowadzi się aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemywaniu.

Zgodnie z pierwszym wariantem realizacji sposobu według wynalazku tak otrzymany przemyty osad miesza się z solą żelaza i/lub chromu z organicznym kwasem karboksylowym. Szczególnie użyteczne są w tym celu sole kwasów jedno- lub dwukarboksylowych zawierających do 8 atomów węgla w cząsteczce, np. żelazowe i chromowe sole kwasu szczawiowego, benzoesowego, mrówkowego, octowego, i cytrynowego. Po wymieszaniu całość poddaje się granulowaniu i granulki suszy w temperaturze około 95–120°C.

Zgodnie z drugim wariantem realizacji sposobu według wynalazku przemyty i wysuszony osad tlenków granulkuje się i tak otrzymane granulki suszy w temperaturze około 95–120°C, po czym

impregnuje wodnym roztworem soli żelaza i/lub chromu z wyżej podanymi, organicznymi kwasami karboksylowymi. Po impregnacji granulki suszy się, zawsze w temperaturze około 95–120°C.

Zgodnie z kolejnym wariantem realizacji sposobu według wynalazku część soli żelaza i/lub chromu z ograniczonymi kwasami karboksylowymi wprowadza się przez wymieszanie ich z przemytym osadem tlenków, a część przy impregnowaniu wysuszonych granulek. Zawsze jednak istotne jest to, że 5–60% żelaza i/lub chromu w stosunku do ich końcowej zawartości w gotowym do użycia katalizatorze, trzeba wprowadzić w postaci soli z organicznym kwasem karboksylowym.

Sposób według wynalazku czasem realizuje się tak, że wysuszone granulki zadaje się wodnym rozterem kwasu siarkowego, suszy i następnie impregnuje wodnym roztworem soli żelaza i/lub chromu z ograniczonymi kwasami karboksylowymi.

Przemyty osad tlenków czasem miesza się z solą wanadową, zwłaszcza metanawanadanem amonowym, a następnie homogenizuje z solą żelaza i/lub chromu z organicznymi kwasami karboksylowymi. Niekiedy granulki impregnuje się bezpośrednio przed kalcylovaniem, z użyciem soli, głównie węglanu, metalu alkalicznego, głównie potasu. Tak impregnowane granulki suszy się przez ogrzewanie do temperatury 180°C.

Kalcynowanie dogodnie przeprowadza się w temperaturze 300–500°C w ciągu 3–10 godzin, w atmosferze utleniającej, redukującej lub obojętnej, np. w atmosferze azotu. Tak więc katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku zawierają żelazo i/lub chrom jako podstawowe pierwiastki, a ponadto mogą zawierać mniejsze ilości innych pierwiastków, takich jak krzem, antymon, cyna, wanad i potas.

W każdym przypadku katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą i zawartością makroporów wyższą niż w znanych katalizatorach.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują zwiększoną stabilność i dłuższy okres pracy w warunkach stosowanych w procesie alkilowania. Czas ich pracy do regeneracji może przekraczać 1500 godzin.

Alkilowanie fenolu lub o-krezolu metanolem prowadzi się podając reagenty, wraz z wodą, na katalizator tworzący nieruchome złożę w odpowiednim reaktorze, pracującym w temperaturze 320–360°C. Zwykle reagenty stosuje się w stosunkach molowych fenol (lub o-krezol): metanol: woda wynoszących około 1:5:1 i mieszaninę reakcyjną podaje się z szybkością około 0,5 objętości/objętość reaktora. godzina.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I (porównawczy). Przygotowano roztwór wodny zawierający 500 g azotanu żelazowego, 4,95 g azotanu chromowego i 2,75 g krzemianu sodowego. Osad strącano w temperaturze pokojowej dodatkiem wodnego roztworu zawierającego 10% wagowych amoniaku, aż do osiągnięcia wartości pH 7. Wytrącony osad oddzielono, przemyto wodą destylowaną aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemyciu. Przemyty osad wysuszono w temperaturze 180°C w ciągu 10 godzin i poddano granulowaniu.

Do 50 g granulek dodano 7,5 ml roztworu otrzymanego przez wymieszanie 1 g węglanu potasowego w 100 ml roztworu i tak otrzymane impregnowane granulki wysuszono w temperaturze 180°C, po czym wypalano w temperaturze 470°C w ciągu 7 godzin.

Otrzymany powyżej opisanym sposobem katalizator wykazuje następujące właściwości:

- zdolność do absorpcji wody: 0,14 ml/g;
- wytrzymałość na zgniatanie: 1,77 MPa;
- podatność na ścieranie: 4,2% (po dwóch godzinach).

Powyższy katalizator wytworzono znany sposóbem w celu porównania jego własności z własnościami katalizatorów wytwarzanych sposobem według wynalazku.

Przykład II. Przygotowano roztwór wodny zawierający 479,4 g azotanu żelazowego i 2,75 g krzemianu sodowego. Osad strącano w temperaturze pokojowej, dodatkiem wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 10% wagowych, aż do osiągnięcia wartości pH. Wytrącony osad oddzielono i przemywano wodą destylowaną aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemyciu. Przemyty osad zmieszano z 9,16 g szczawianu żelaza i poddano granulowaniu. Granulki suszono w temperaturze 100°C.

Wysuszone granulki poddano następnie impregnowaniu wodnym roztworem szczawianu chromu zawierającym 0,64 g chromu w przeliczeniu na metal. Impregnowane granulki wysuszone w temperaturze 105°C. Z kolei sposobem podanym w przykładzie I wprowadzono potas w postaci węglanu potasowego i impregnowane granulki wysuszone w temperaturze 180°C, a następnie wypalono w temperaturze 470°C w ciągu 7 godzin. Tak otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,28 ml/g i powierzchnię właściwą 66m²/g.

Przykład III. Przygotowano roztwór wodny zawierający 223,3 g azotanu żelazowego, 2,46 g azotanu chromowego i 2,75 g krzemianu sodowego. Osad strącano w temperaturze pokojowej, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych, aż do osiągnięcia wartości pH 7. Osad oddzielono i przemyto wodą destylowaną aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemywaniu. Przemyty osad zmieszano z 240,1 g benzoesu żelazowego, całość wysuszone i poddano granulowaniu. Tak otrzymane granulki impregnowano wodnym roztworem octanu chromu zawierającym 0,3 g chromu w przeliczeniu na metal, po czym impregnowane granulki wysuszone w temperaturze 105°C. Proces prowadzono dalej tak, jak opisano w przykładzie I, dodając potas w postaci węglanu potasowego, susząc w temperaturze 180°C i kalcynując w temperaturze 400°C. Tak otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,31 ml/g.

Przykład IV. Przygotowano roztwór wodny zawierający 221 g azotanu żelazowego, 4,95 g azotanu chromowego i 2,75 g krzemianu sodowego. Osad strącano w temperaturze pokojowej, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych aż do osiągnięcia wartości pH 7. Osad przemyto wodą destylowaną aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemywaniu. Przemyty osad zmieszano ze 131,9 g zasadowego octanu żelazowego i tak otrzymaną mieszaninę wysuszone w temperaturze 95°C i poddano granulowaniu. Wysuszone granulki wypalano w temperaturze 500°C w ciągu 5 godzin, w redukującej atmosferze. Tak otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,30 ml/g.

Przykład V. Przygotowano roztwór wodny zawierający 347,8 g azotanu żelazowego, 4,95 g azotanu chromowego i 2,75 g krzemianu sodowego. Osad strącano w temperaturze pokojowej, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych aż do osiągnięcia wartości pH 7. Osad przemyto wodą destylowaną aż do zaniku jonów azotanowych w cieczy po przemywaniu. Przemyty osad zmieszano ze 125,5 g cytrynianu żelazowego. Otrzymane z niego granulki wysuszone w temperaturze 100°C. 50 g wysuszonych granulek impregnowano dodając 7 ml roztworu zawierającego 1,5 g węglanu potasowego w 100 ml roztworu. Impregnowane granulki wysuszone w temperaturze 100°C i wypalano 10 godzin w temperaturze 450°C, w atmosferze utleniającej. Tak otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,34 ml/g.

Przykład VI. Przygotowano roztwór wodny zawierający 383,6 g azotanu żelazowego, 1,2 g azotanu chromowego, 0,23 g tróchlorku antymonu w kwasie winowym i 0,8 g krzemianu sodowego. Osad strącono w temperaturze 40°C, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych. Wytrącony osad przemyto wodą destylowaną, wysuszone w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C i poddano granulowaniu. Granulki impregnowano wodnym roztworem metawanadu amonowego, zawierającym 0,12 g NH₄VO₃ i impregnowane granulki wysuszone w temperaturze 110°C. Wysuszone granulki impregnowano następnie wodnym roztworem mrówczanu żelaza, zawierającym 2,81 g żelaza w przeliczeniu na metal, wysuszone i wypalano w ciągu 10 godzin w temperaturze 450°C. Otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,29 ml/g.

Przykład VII. Przygotowano roztwór wodny zawierający 92,6 g azotanu chromowego, 10 ml chlorku cyny SnCl₂ · H₂O i 10 g azotanu żelazowego. Osad strącano w temperaturze 65°C, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych. Wytrącony osad oddzielono, przemyto wodą destylowaną, wysuszone w ciągu 3 godzin w temperaturze 105°C i poddano granulowaniu. Granulki katalizatora impregnowano wprowadzając 100 ml wodnego roztworu 0,1 n kwasu siarkowego. Impregnowane granulki wysuszone w ciągu 7 godzin w temperaturze 100°C. Następnie granulki impregnowano wodnym roztworem octanu chromowego, zawierającym 0,96 g chromu w przeliczeniu na metal, wysuszone i wypalano w ciągu 5 godzin w temperaturze 470°C. Otrzymany katalizator wykazywał zdolność do absorpcji wody w ilości 0,27 ml/g.

Przykład VIII. Przygotowano roztwór wodny zawierający 18,6 g kwasu chromowego, 10 g uwodnionego chlorku cynowego i 10 g azotanu żelazowego. Osad strącano w temperaturze 70°C, dodając do roztworu wodny roztwór amoniaku o stężeniu 10% wagowych. Wytrącony osad oddzielono, przemyto wodą i zmieszano z 48,5 g szczawianu chromowego. Mieszaninę wysuszone w temperaturze 120°C w ciągu 4 godzin i poddano granulowaniu. Granulki impregnowano stosując 100 ml 0,1 n wodnego roztworu kwasu siarkowego, wysuszone w ciągu 3 godzin w temperaturze 115°C i wypalano w atmosferze obojętnej, w temperaturze 490°C w ciągu 5 godzin. Tak otrzymany katalizator wykazywał następujące właściwości: — zdolność do absorpcji wody: 0,29 ml/g; — wytrzymałość na zgniatanie: 2,95 MPa; — podatność na ścieranie: 0,9% (po 1 godzinie).

Katalizatory wytwarzane sposobami podanymi w przykładach I–IV i VI–VIII zastosowano w procesie alkilowania fenolu metanolem z wytwarzaniem 2,6-ksylenolu.

Próby prowadzono w ciągu 100 godzin, w reaktorze pracującym w temperaturze 338°C. Mieszaninę reakcyjną składającą się z fenolu, metanolu i wody w stosunku molowym odpowiednio 1 : 5 : 1 podawano z szybkością 0,5 obj./obj. katalizatora. godzinę.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Katalizator z przykładu, numer	Wydajność 2,6-ksylenolu (% objętościowe)
I	94,2
II	95,9
III	97,8
IV	97,2
VI	96,3
VII	95,7
VIII	95,8

Katalizatory otrzymane sposobami podanymi w przykładach I i III zastosowano dodatkowo w kolejnym procesie, prowadzonym w temperaturze 340°C w ciągu 420 godzin. Stosując katalizator z przykładu I, 2,6-ksylenol otrzymano z przeciętną wydajnością 89,6%, a stosując katalizator z przykładu III 2,6-ksylenol otrzymano z przeciętną wydajnością 97,5%.

Katalizatory otrzymane sposobami podanymi w przykładach I, V i VIII zastosowano w reakcji metylowania krezolu z wytwarzaniem 2,6-ksylenolu, prowadzonej w temperaturze 342°C. Mieszaninę reakcyjną zawierającą o-krezol, metanol i wodę w stosunku molowym 1 : 5 : 1 podawano z szybkością 0,5 obj./obj. katalizatora. godzina. Próby prowadzono w ciągu 50 godzin. Wyniki zestawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Katalizator z przykładu, numer	Wydajność 2,6-ksylenolu (% objętościowo)
I	95,8
V	98,2
VIII	97,6

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują wyższą aktywność w procesie wytwarzania 2,6-ksylenolu niż przygotowany znanym sposobem katalizator z przykładu I.

Ponadto katalizator z przykładu I wykazuje tendencję do utraty aktywności w miarę upływu czasu, jak wykazano podczas długotrwałych prób. Natomiast aktywność katalizatora z przykładu III pozostaje zasadniczo niezmienną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora procesu alkilowania fenolu lub o-krezolu metanolem, prowadzącego do otrzymania 2,6-ksylenolu, polegający na tym, że uwodnione tlenki i/lub chromu strąca się z wodnych roztworów rozpuszczalnych związków tych pierwiastków, powstały osad oddziela się i przemywa, przemyty osad granulkuje się i otrzymuje granulki suszy, po czym wysuszone granulki kalcynuje się w wysokiej temperaturze, **znamienny tym**, że do przemytego osadu dodaje się sól organicznego kwasu karboksylowego i żelaza i/lub chromu i całość homogenizuje się, i/lub wysuszone granulki impregnuje się wodnym roztworem soli organicznego kwasu karboksylowego i żelaza i/lub chromu, przy czym ilość żelaza i/lub chromu wprowadzonego w postaci soli z organicznym kwasem karboksylowym wynosi 5–60% całkowitej zawartości tych pierwiastków w gotowym katalizatorze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przemyty osad homogenizuje się z solą organicznego kwasu jedno- lub dwukarboksylowego, taką jak szczawian, benzoesan, mrówczan, octan i cytrynian żelaza i/lub chromu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wysuszone granulki impregnuje się wodnym roztworem soli organicznego kwasu jedno- lub dwukarboksylowego, takiej jak szczawian, benzoesan, mrówczan, octan i cytrynian żelaza i/lub chromu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że przed impregnowaniem wodnym roztworem soli organicznego kwasu karboksylowego i żelaza i/lub chromu, granulki poddaje się impregnowaniu wodnym roztworem kwasu siarkowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że około 30% żelaza i/lub chromu wprowadza się w postaci soli organicznego kwasu karboksylowego.