

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64952

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.III.1968 (P 125 716)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.V.1972

Kl. 12 q, 14/05

MKP C 07 c 43/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ryszard Złotek, Antoni Różycki, Andrzej Rymarowicz, Jerzy Jaworski

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania anizolu przez katalityczne metylowanie fenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania anizolu przez katalityczne metylowanie fenolu.

Anizol w skali technicznej otrzymuje się głównie przez metylowanie fenolu siarczanem dwumetylowym lub chlorkiem metylu, przy czym fenol przed reakcją metylowania przeprowadza się w fenolan sodu. Metylowanie chlorkiem metylu przebiega pod ciśnieniem około 16 atmosfer.

Anizol otrzymuje się również przez reakcję eteru dwumetylowego z eterem dwufenylowym. Substraty te w stosunku równomolowym przepuszcza się nad glinokrzemianem jako katalizatorem, w temperaturze około 260°C i pod ciśnieniem 50 atmosfer, po czym anizol wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację.

Przemysłowe metody wytwarzania anizolu wymagają stosowania podwyższonego ciśnienia i silnie toksycznych środków metylujących, jak na przykład siarczan dwumetylowy. Najczęściej zachodzi konieczność przeprowadzenia fenolu w fenolan sodu, co pociąga za sobą zużycie dodatkowego surowca, którym jest wodorotlenek sodu. Ponadto procesom syntezy anizolu towarzyszy tworzenie się znacznych ilości produktów odpadowych w postaci zafenolowanych wodnych roztworów siarczanu sodowego lub chlorku sodowego, trudnych do oczyszczenia w stopniu odpowiednim do wymagań gospodarki wodno-ściekowej.

Sposób według wynalazku eliminuje te niedo-

2

godności przez dobór odpowiedniego katalizatora i warunków reakcji, umożliwiających prowadzenie procesu w skali technicznej przy zastosowaniu technicznego fenolu i eteru dwumetylowego lub alkoholu metylowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że fenol i eter dwumetylowy w stosunku molowym 1:0,5—3 albo fenol i alkohol metylowy w stosunku 1:1—6, przepuszcza się przez warstwę katalizatora z szybkością do 15 moli fenolu na godzinę na 1 litr katalizatora. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem normalnym, w temperaturze 120—170°C a najkorzystniej w temperaturze 145—155°C. Jako katalizator stosuje się żywicę jonowymienną typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem. Po zakończeniu reakcji anizol wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej obok anizolu nieprzereagowany fenol oraz nieznaczne ilości wody, alkoholu metylowego i okrezolu na drodze destylacji.

Stosowanie mniejszych ilości eteru dwumetylowego lub alkoholu metylowego, powoduje spadek wydajności anizolu, natomiast stosowanie większych ilości środka metylującego, nie tylko nie zwiększa wydajności anizolu, lecz ponadto powoduje tworzenie się produktów ubocznych. W temperaturze poniżej 120°C reakcja przebiega z małą wydajnością, natomiast w temperaturze powyżej 170°C katalizator szybko traci swą aktywność. W warunkach podanych w sposobie według wynalazku, ka-

talizator zachowuje długą żywotność i niezmienną aktywność, nawet w przypadku obecności zanieczyszczeń towarzyszących zazwyczaj surowcom technicznym, jak: aceton, mrówczan metylowy, węglowodory olefinowe i parafinowe, występujące w eterze dwumetylowym lub w alkoholu metylowym. Możliwość użycia technicznych surowców pozwala stosować powstający ubocznie przy produkcji alkoholu metylowego eter dwumetylowy bez jego dodatkowego oczyszczania.

Przykład I. 1 mol fenolu i 1,5 mola technicznego eteru dwumetylowego, otrzymanego jako produkt uboczny przy syntezie alkoholu metylowego, przepuszcza się pod normalnym ciśnieniem przez złożę stałe żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w temperaturze 145°C z szybkością 10 moli fenolu na godzinę na 1 litr katalizatora. Po przejściu przez warstwę katalizatora, produkty reakcji podlegają kondensacji i odgazowaniu od nieprzereagowanego eteru dwumetylowego. Zawierają one około 40% anizolu, 55% fenolu, 1% o-krezolu oraz niewielkie ilości wody i alkoholu metylowego. Anizol wydziela się na drodze destylacji pod normalnym ciśnieniem. Nieprzereagowany fenol i eter dwumetylowy zwraca się do procesu.

Przykład II. 1 mol fenolu i 1,5 mola eteru dwumetylowego przepuszcza się pod normalnym ciśnieniem przez złożę stałe żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w temperaturze 120°C z szybkością 5 moli fenolu na godzinę na 1 litr katalizatora. Produkty reakcji zawierają około 5% anizolu.

Przykład III. W reaktorze umieszcza się 30 ml żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem i po zalaniu jej 94 g fenolu ogrzewa się do temperatury 150°C. Od dołu reaktora wprowadza się przez barbotkę eter dwumetylowy z szybkością 15 litrów na godzinę. Nieprzereagowany eter dwumetylowy odprowadza się z reaktora przez chłodnicę zwrotną. Po trzech godzinach zawartość anizolu w produktach reakcji wynosi około 30%.

Przykład IV. 30 ml żywicy jonowymiennej typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem umieszcza się w reaktorze i po zalaniu jej fenolem ogrzewa do temperatury 150°C. Od dołu reaktora wprowadza się fenol z szybkością 30 ml na godzinę a przez barbotkę dozuje się eter dwumetylowy z szybkością 15 litrów na godzinę. Produkty reakcji odprowadza się przelewem z górnej części reaktora i po schłodzeniu zbiera w odbieralniku. Zawartość anizolu w produktach reakcji wynosi 30%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania anizolu przez katalityczne metylowanie fenolu, **znamienny tym**, że fenol i eter dwumetylowy w stosunku molowym 1:0,5—3 lub fenol i alkohol metylowy w stosunku 1:1—6 przepuszcza się pod normalnym ciśnieniem przez katalizator, którym jest żywica jonowymienna typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, w temperaturze 120—170°C z szybkością do 15 moli fenolu na godzinę na 1 litr katalizatora.