



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 165682

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 291953

⑤① IntCl<sup>5</sup>:  
C07C 39/06  
C07C 37/11

㉑ Data zgłoszenia: 04.10.1991

CZYTELNIA

OGÓLNA

⑤④ Sposób wytwarzania etylo, n- i izo-propylo oraz n- i izo-butylo pochodnych fenolu w pozycjach 2- i 2,6- przez alkilację alkoholami

④③ Zgłoszenie ogłoszono:  
05.04.1993 BUP 07/93

⑦③ Uprawniony z patentu:  
Polska Akademia Nauk, Instytut Niskich  
Temperatur i Badań Strukturalnych  
im. W.Trzebiatowskiego, Wrocław, PL

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
31.01.1995 WUP 01/95

⑦② Twórcy wynalazku:  
Józef Wrzyszc, Wrocław, PL  
Hanna Grabowska, Wrocław, PL

⑤⑦ 1. Sposób wytwarzania etylo, n- i izo-propylo oraz n- i izo-butylo pochodnych fenolu w pozycjach 2- i 2,6- przez alkilację alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, **znamienny tym**, że mieszaninę par fenolu, alkoholi oraz wody w stosunku molowym 1-2,5÷5-1÷5, w temperaturze 320÷470°C i przy ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego, przepuszcza się przez złożę katalityczne zawierające tlenek żelaza, przy obciążeniu katalizatora mieszaniną reagentów w ilości od 0,5 do 6,0 h<sup>-1</sup>.

## Sposób wytwarzania etylo, n- i izo-propylo oraz n-i izo-butylo pochodnych fenolu w pozycjach 2- i 2,6- przez alkilację alkoholami

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania etylo, n- i izo-propylo oraz n- i izo-butylo pochodnych fenolu w pozycjach 2- i 2,6- przez alkilację alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów, **znamienny tym**, że mieszaninę par fenolu, alkoholi oraz wody w stosunku molowym 1-2,5÷5-1÷5, w temperaturze 320÷470°C i przy ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego, przepuszcza się przez złożo katalityczne zawierające tlenek żelaza, przy obciążeniu katalizatora mieszaniną reagentów w ilości od 0,5 do 6,0 h<sup>-1</sup>.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkilację fenolu prowadzi się w obecności katalizatora, którego głównym składnikiem jest magnetyt, przy obciążeniu katalizatora mieszaniną reagentów w ilości od 1,0 do 3,0 h<sup>-1</sup>.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkilację fenolu prowadzi się przy ciśnieniu podwyższonym o wielkość oporów przepływu przez instalację reaktora.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etylo, n- i izo-propylo oraz n- i izo-butylo pochodnych fenolu w pozycjach 2- i 2,6- przez alkilację alkoholami w fazie gazowej w obecności katalizatorów.

Alkilofenole stanowią ważną grupę związków organicznych stosowanych jako półprodukty w przemyśle tworzyw sztucznych, a także jako antyutleniacze i materiały do wytwarzania środków powierzchniowo czynnych. Przeważnie fenole alkiluje się metanolem w obecności katalizatorów, głównie zawierających tlenek glinu, ale również wobec innych katalizatorów np. kwasu fosforowego, chlorku glinowego, soli kwasu nadchlorowego oraz różnego rodzaju tlenków. W wyniku metylacji fenolu uzyskuje się orto-krezol i 2,6-ksylenol z wydajnością dochodzącą do 30%. Reszta stanowią produkty metylacji w innych pozycjach lub anizol i jego pochodne. Jednak korzystne jest stosowanie takich katalizatorów, które umożliwiają w wyniku reakcji otrzymywanie jedno lub dwupodstawionych pochodnych fenolu w pozycjach 2- i/lub 2,6-, gdyż rozdział powstających innych izomerycznych produktów jest bardzo trudny, choćby ze względu na ich zbliżoną temperaturę wrzenia. Nowe możliwości powstały po wprowadzeniu katalizatorów żelazowych i chromowych, wobec których alkilacja fenolu metanolem zachodzi z wyższą aktywnością i selektywnością. Katalizatory te przedstawione są w opisach patentowych japońskich nr nr 7 549 236 i 79 100 330, niemieckich nr nr 2 547 300 i 2 428 056, a także w polskich opisach patentowych nr 105 922 i 159 203.

W obecnym stanie techniki alkilacja fenolu wyższymi alkoholami zachodzi z niewielką selektywnością w pozycji 2,6-. Próby w tym zakresie przedstawili Le Roy H. Klemm i Denis R. Taylor w dziele „Alumina - Catalyzed Reactions of Hydroxyarenes and Hydroaromatic Ketons”, w doniesieniu nr 9 „Reaction of Phenol with 1-Propanol” i nr 10 „Reaction of Phenol with 2-Propanol” w Jour. Org. Chem. 1980, 45, 4320 - 4329, w wyniku przedstawionych reakcji otrzymuje się dużą ilość pochodnych fenolu trudnych do rozdzielenia. Podobnie złożone mieszaniny produktów alkilacji fenolu uzyskali V. Macho i inni w Ropa a Uhlie, 1981, 23, 260 - 270, alkilując fenol alkoholem tert-butyłowym wobec katalizatorów fosforanowych lub żywic jonowymiennych. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 283 573 przedstawiono natychmiast alkilację fenolu 1-dodekanolem wobec H-Mordenitu. Wynikiem tej reakcji są para-pochodne fenolu.

Niespodziewanie okazało się, że można przeprowadzić skuteczną reakcję fenolu z alkoholem etylowym, n- i izo-propylowym oraz n- i izo-butyłowym uzyskując wysoką aktywność i selektywność alkilacji w pozycjach 2- i 2,6-. Istota wynalazku polega na przepuszczaniu przez złożo katalityczne, zawierające jako główny składnik tlenek żelaza, zwłaszcza magnetyt, mieszaniny par fenolu, alkoholu i wody w temperaturze od 320 do 470°C i przy ciśnieniu atmosferycznym lub

ciśnieniu podwyższonym o wielkość konieczną do pokonania oporów przepływu mieszaniny przez instalację reaktora. Stosuje się mieszaninę par fenolu, alkoholu i wody w stosunku molowym 1 do 2,5÷5 do 1÷5, przy obciążeniu katalizatora mieszaniną reagentów w ilości od 0,5 do 6,0 h<sup>-1</sup>, korzystnie od 1,0 do 3,0 h<sup>-1</sup>.

Prowadząc alkilację według wynalazku stopień wykorzystania fenolu wynosi od 60 do 98% i jest on tym wyższy, im mniejszy jest ciężar cząsteczkowy alkoholu. Oznacza to, że alkilując fenol etanolem osiąga się konwersje bliskie 100%, w przypadku natomiast alkilacji alkoholem izo- i n-butylovym konwersje mogą być mniejsze i wynosić około 60%. Alkoholu zużywa się o kilka tylko procent więcej, niż to wynika ze stosunku stechiometrycznego. Produkty końcowe otrzymywane z wydajnością 50 - 95% wymagają jedynie oczyszczenia, co w znacznej mierze upraszcza instalację technologiczną. Alkilując fenol etanolem otrzymuje się 2-etylofenol i/lub 2,6-dwuetlofenol, które można łatwo rozdzielić od nieprzereagowanego fenolu prostą destylacją, a to z powodu znacznie różniącej się ich temperatury wrzenia. Podobnie alkilując alkoholami n- lub izo-propylovym otrzymuje się odpowiednie pochodne w pozycjach 2 i 2,6. Prowadząc alkilację alkoholami butylovymi ilość kombinacji jest większa, gdyż można w zależności od rodzaju użytego alkoholu otrzymać n-butylofenol i różne izo-butylofenole, przy czym alkilacja fenolu zachodzi z dużą selektywnością w pozycji 2 i 2,6 (w pozycjach orto). Stosując katalizatory, których głównym składnikiem są tlenki żelaza, a zwłaszcza magnetyt, w czasie alkilacji fenolu alkoholami C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> praktycznie nie zachodzi alkilacja fenolu poprzez tlen i nie powstają związki eterowe typu anizoli, co dodatkowo ułatwia rozdział produktów na poszczególne związki. Sposób alkilacji według wynalazku otwiera nowe możliwości syntezy alkilopochodnych fenolu, które mogą znaleźć zastosowanie, jako półprodukty, do wyrobu różnego rodzaju poszukiwanych materiałów chemicznych.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w następujących przykładach wykonania z zastosowaniem różnych alkoholi i odmiennych katalizatorów.

**Przykład I.** W stalowym cylindrycznym reaktorze o długości metra i średnicy wewnętrznej 22 mm, zaopatrzonym w kieszeń termoparową, umieszczoną centrycznie wzdłuż całej jego długości, połączoną z układem regulującym temperaturę w złożu katalitycznym, umieszczono 25 cm<sup>3</sup> katalizatora wykonanego według polskiego opisu patentowego nr 159 203 (katalizator IV). Po ogrzaniu reaktora do temperatury 320°C rozpoczęto dozowanie mieszaniny reakcyjnej, składającej się z fenolu, etanolu i wody w stosunku molowym 1:2,5:3. Obciążenie katalizatora wynosiło 0,5 h<sup>-1</sup>. Otrzymane produkty reakcji po ochłodzeniu odbierano i poddawano analizie chromatograficznej. Stwierdzono w produktach 16% 2-etylofenolu i 64% 2,6-dwuetlofenolu. Nieprzereagowany fenol stanowił około 20%. Po podwyższeniu temperatury złoża katalitycznego do 410°C otrzymano produkt zawierający 96% 2,6-dwuetlofenolu.

**Przykład II.** Doświadczenia przeprowadzono analogicznie, jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako czynniki alkilujące stosowano niezależnie n- i izo-butanol. W przypadku obu alkoholi mieszaniny reakcyjne o składzie: fenol, alkohol i woda - w stosunkach molowych 1:5:5 podawano w strefę reakcyjną w temperaturze 400°C. Obciążenie katalizatora wynosiło 5 h<sup>-1</sup>. Po 10 godzinach syntezy uzyskano w przypadku alkoholu n-butyloвого 58% 2,6-dwu-n-butylofenolu, a w wyniku reakcji z izo-butanołem 72% 2,6-dwu-izo-butylofenolu.

**Przykład III.** Doświadczenie przeprowadzono, tak jak w przykładzie I z tym, że jako katalizator zastosowano mieszaninę tlenków według polskiego opisu patentowego nr 105 922 (przykład I). Mieszaninę reakcyjną o składzie: fenol, alkohol - izo-propanol i woda w stosunkach molowych 1:3:5 podawano z szybkością 60 ml/h począwszy od temperatury 400°C. Po pierwszej godzinie pracy stwierdzono w mieszaninie produktów 26% 2-izo-propylofenolu i 51% 2,6-dwu-izo-propylofenolu, po 10 godzinach odpowiednio 13% i 69%. Następnie podwyższono temperaturę reakcji do 460°C. W tej temperaturze konwersja fenolu wynosiła 91%, a w produktach było 72% 2,6-dwu-izo-propylofenolu. Resztę stanowiły nieprzereagowany fenol i 2-izo-propylofenol.

**Przykład IV.** Doświadczenie przeprowadzono zgodnie z przykładem I. Jako czynnik alkilujący fenol stosowano alkohol n-propylovym. Mieszanina reakcyjna składała się z 1 mola fenolu, 2,5 mola alkoholu i 1 mola wody. Obciążenie katalizatora wynosiło 1,0 h<sup>-1</sup>. Używano katalizator według przykładu III polskiego opisu patentowego nr 159 203. W temperaturze reakcji 380 - 400°C otrzymano od 43 do 72% 2-n-propylofenolu.

Przykład V. Alkilowano fenol alkoholem etylowym, tak jak w przykładzie I. Po ogrzaniu złoża katalitycznego do temperatury 320°C podawano mieszaninę reakcyjną składającą się z fenolu, etanolu i wody, ale w stosunku molowym 1:5:1. Obciążenie katalizatora wynosiło 1,0 h<sup>-1</sup>. Otrzymano 20% 2-etylofenolu i 48% 2,6-dwuetylofenolu. Po 20 h otrzymano 18% 2-etylofenolu i 56% 2,6-dwuetylofenolu. Następnie podwyższono temperaturę reakcji do 420°C. Otrzymano produkt zawierający 92% 2,6-dwuetylofenolu oraz ślady fenolu i 2-etylofenolu. Po 10 h podniesiono temperaturę do 470°C uzyskując produkt zawierający 98% 2,6-dwuetylofenolu oraz substancje smoliste, nie dające się zidentyfikować. W miarę upływu czasu reakcji zawartość 2,6-dwuetylofenolu malała do 80%. Po regeneracji katalizatora, polegającej na wypaleniu zgromadzonych na nim osadów węglowych i smół mieszaniną azotu i tlenu w temperaturze do 470°C, uzyskał on pierwotną aktywność. W temperaturze 320°C uzyskano ponownie produkty zawierające około 20% 2-etylofenolu i 50% 2,6-dwuetylofenolu.