

**Politechnika Krakowska**  
im. Tadeusza Kościuszki  
**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej**

**GABRIELA BERKOWICZ**

Rozprawa doktorska

**SYNTEZA 2,6-DIMETYLOFENOLU  
WE FLUIDALNYM ZŁOŻU KATALIZATORA  
ŻELAZOWO-CHROMOWEGO**

Promotor:

**dr hab. inż. Witold Żukowski, prof. PK**

Promotor pomocniczy:

**dr hab. inż. Jerzy Baron**

*Praca finansowana w ramach projektu DOCTUS – Małopolski Fundusz Stypendialny dla Doktorantów, oraz na podstawie umowy kooperacyjnej nr 751104/NB-2/2012 pomiędzy Politechniką Krakowską a Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie w ramach projektu UDA-POIG.01.03.01-14-058/09.*

-Kraków 2015-



*Za cenne uwagi, dyskusje, ale również za motywację,  
miłą atmosferę i serdeczność szczególnie pragnę podziękować:*

*Promotorowi niniejszej pracy*

***Panu dr hab. inż. Witoldowi Żukowskiemu, prof. PK,***

*Promotorowi pomocniczemu*

***Panu dr hab. inż. Jerzemu Baronowi***

*Dziękuję również*

*Rodzinie, za wsparcie i cierpliwość*

## SPIS TREŚCI

I.	WSTĘP	7
II.	WPROWADZENIE	9
II.1	2,6-DIMETYLOFENOL PRODUKTEM METYLOWANIA FENOLU	9
II.1.1	2,6-DMP – charakterystyka produktu	9
II.1.2	Historia 2,6-DMP	9
II.1.3	Zastosowanie 2,6-DMP	10
II.1.4	Wybór sposobu otrzymywania 2,6-DMP	13
II.1.5	Katalizator żelazowo-chromowy TZC-3/1 w procesie metylowania fenolu	16
II.2	FLUIDYZACJA JAKO FORMA ORGANIZACJI PROCESU	20
II.2.1	Istota fluidyzacji	20
II.2.2	Charakterystyka warstwy fluidalnej	23
II.2.3	Prędkość minimum fluidyzacji i inne wielkości charakteryzujące fluidyzację	23
II.2.4	Klasyfikacja Geldarta	26
II.2.5	Zakłócenia przebiegu procesu fluidyzacji	28
II.2.6	Przeniesienie skali	29
II.2.7	Fluidyzacja w przemyśle	30
II.3	SPEKTROFOTOMETRIA W PODCZERWIENI Z WYKORZYSTANIEM TRANSFORMATY FOURIERA	34
II.3.1	Teoria absorpcji promieniowania IR	34
II.3.2	Spektrometr IR a FTIR	35
II.3.3	Interferometr Michelsona	36
II.3.4	Transformata Fouriera	38
II.3.5	Ograniczenia detekcji gazów za pomocą FTIR	39
II.3.6	Zastosowanie FTIR	39
II.4	PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATUROWEGO / TEZA ROZPRAW	41
III.	CEL I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	42
III.1	CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	42
III.2	ZAKRES PRACY EKSPERYMENTALNEJ	43
IV.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	45
IV.1	ORGANIZACJA STABILNEGO ZŁOŻA FLUIDALNEGO KATALIZATORA ŻELAZOWO-CHROMOWEGO TZC-3/1	45
IV.1.1	Analiza mikroskopowa ziaren katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1	45
IV.1.2	Prędkość minimum fluidyzacji katalizatora TZC-3/1	52
IV.1.2.1	Prognozowanie wartości $U_{mf}$	52
IV.1.2.2	Wyznaczenie prędkości minimum fluidyzacji katalizatora TZC-3/1 w różnych temperaturach	54
IV.1.3	Prędkość minimum fluidyzacji, a wydatek objętościowy dozowanych reagentów	60
IV.1.4	Podsumowanie i wnioski szczegółowe dotyczące fluidyzacji katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1	61
IV.2	MONITOROWANIE STĘŻENIA SKŁADNIKÓW PODCZAS PROCESU SYNTEZY 2,6-DMP	62

IV.2.1	Instalacja laboratoryjna do ciągłego monitorowania stężenia składników procesu syntezy 2,6-DMP	62
IV.2.2	Kalibracja analizatora FTIR na potrzeby syntezy 2,6-DMP	66
IV.2.2.1	Kalibracja aromatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP	66
IV.2.2.2	Kalibracja niearomatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP	83
IV.2.2.3	Analiza GC/MS jako metoda weryfikacji wyników analizy FTIR w procesie otrzymywania 2,6-DMP	91
IV.2.3	Podsumowanie i wnioski szczegółowe dotyczące sposobu monitorowania procesu 2,6-DMP za pomocą analizatora FTIR	97
<b>IV.3</b>	<b>SYNTEZA 2,6-DMP W SFLUIDYZOWANYM ZŁOŻU KATALIZATORA TZC-3/1</b>	<b>98</b>
IV.3.1	Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, metanol i wodę	99
IV.3.1.1	Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, metanol i wodę w stosunku molowym 1:5:1	99
IV.3.1.2	Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1	106
IV.3.1.3	Podsumowanie i wnioski syntez z mieszaniny fenol, metanol, woda	109
IV.3.2	Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda	110
IV.3.2.1	Koncepcja syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu w układzie	110
IV.3.2.2	Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, o-krezol, metanol i wodę w stosunku molowym 1:x:5:1	112
IV.3.2.3	Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1	122
IV.3.2.4	Wydłużenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem dla cyklu syntez z użyciem mieszaniny 1:x:8:1	133
IV.3.2.5	Dyskusja wyników przeprowadzonej serii syntez 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda	165
<b>IV.4</b>	<b>Bilans energetyczny procesu 2,6-DMP</b>	<b>173</b>
IV.4.1	Uzupełnienie wyników analizy FTIR	173
IV.4.2	Bilans cieplny	178
IV.4.3	Podsumowanie i wnioski szczegółowe	181
<b>V.</b>	<b>WNIOSKI OGÓLNE</b>	<b>183</b>
<b>VI.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>185</b>
<b>VII.</b>	<b>STRESZCZENIE</b>	<b>198</b>
<b>VIII.</b>	<b>ABSTRACT</b>	<b>199</b>
<b>IX.</b>	<b>SPIS RYSUNKÓW</b>	<b>200</b>
<b>X.</b>	<b>SPIS TABEL</b>	<b>207</b>

## WYKAZ OZNACZEŃ ŁACIŃSKICH I SKRÓTÓW

2,4-DMP	– 2,4-dimetylofenol
2,6-DMP	– 2,6-dimetylofenol
2,4,6-TMP	– 2,4,6-trimetylofenol
$A$	– absorbancja
$Ar$	– liczba Archimedesesa
$B(\bar{\nu})$	– intensywność w funkcji liczby falowej
$C_s$	– molowe ciepło właściwe substratu i w stanie gazowym, kJ/mol
$d_s$	– gęstość mieszaniny substratów, kg/m <sup>3</sup>
$d_z$	– średnica zastępcza ziaren, m
$Fr_{mf}$	– liczba Frouda
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera
$H$	– wysokość złoża, m
$\Delta H_{tw,i}$	– ciepło tworzenia składnika i, kJ/mol
$I$	– natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący
$I_0$	– natężenie promieniowania padającego
$I(\delta)$	– intensywność sygnału w funkcji drogi optycznej
$L_f$	– liczba fluidyzacji
$M_i$	– masa molowa składnika i, g/mol
$\dot{n}_i$	– strumień molowy składnika i, mol
ODP	– różnica dróg optycznych
PA	– poliamid
PPO	– politlenek fenylenu
PS	– polistyren
$\Delta p_{fb}$	– spadek ciśnienia płynu w warstwie złoża fluidalnego, Pa
$Q_c$	– ciepło jakie należy dostarczyć do procesu, kJ
$Q_r$	– ciepło wygenerowane w procesie w wyniku reakcji zachodzących na katalizatorze, kJ
$Q_o$	– ciepło potrzebne na odparowanie ciekłych substratów, kJ
$Q_p$	– ciepło potrzebne na podgrzanie gazowych substratów do temperatury na wlocie do reaktora, kJ
$r_s$	– molowe ciepło parowania substratu i, kJ/mol
$Re_{mf}$	– liczba Reynoldsa dla początku fluidyzacji

- $S$  – pole powierzchni przekroju złoża, m<sup>2</sup>  
 $T_s$  – temperatura substratów, °C  
 $T_p$  – temperatura procesu, °C  
 $T_w$  – temperatura na wlocie do reaktora, °C  
 $\Delta T_{ad}$  – adyabatyczny przyrost temperatury, °C  
 $U_{mb}$  – prędkość minimum pęcherzykowania, m/s  
 $U_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji, m/s  
 $U_{tr}$  – prędkość terminalna (prędkość wywiewania ziaren złoża), m/s  
 $U_p$  – prędkość przepływu gazu w procesie, m/s  
 $X_i$  – ułamek molowy składnika  $i$

### WYKAZ OZNACZEŃ GRECKICH

- $\varepsilon$  – porowatość złoża  
 $\eta_g$  – lepkość dynamiczna gazu fluidyzującego, Pa·s  
 $\rho_g$  – gęstość płynu fluidyzującego, kg/m<sup>3</sup>  
 $\rho_p$  – gęstość ziaren materiału, kg/m<sup>3</sup>  
 $\bar{\nu}$  – liczba falowa, cm<sup>-1</sup>

### INDEKSY

- $in$  – oznaczenie strumienia składnika wprowadzanego do reaktora  
 $out$  – oznaczenie strumienia składnika wychodzącego z reaktora

## **I. WSTĘP**

W ciągu ostatniej dekady Unia Europejska stopniowo traciła pierwsze miejsce w światowej sprzedaży chemikaliów. Obecnie niepodważalnym liderem na rynku obrotu chemikaliami są Chiny. Chociaż wartość produkcji sprzedanej przemysłu chemicznego w Unii Europejskiej z roku na rok rośnie, to wartość ta jest niewielka w stosunku do pozaeuropejskiej konkurencji [1-2]. Największymi producentami chemikaliów w UE są Niemcy, Francja, Holandia i Włochy. Polska zajmuje dopiero 8 miejsce, choć jest to najwyższe z miejsc wśród państw przyjętych w poczet członków UE w maju 2004 i w latach następnych [2-3]. Szacuje się, że zaledwie 30% produktów przemysłu chemicznego trafia bezpośrednio do konsumentów, pozostałe 70% kierowane jest do innych gałęzi gospodarki [3] - tym sposobem przemysł chemiczny rzutuje na całokształt światowej gospodarki, na poziom naszego życia.

W dobie ogromnej konkurencyjności, polskiej chemii konieczna jest reindustrializacja. W celu znacznego rozwoju przemysłu chemicznego niezbędne jest zwiększenie współpracy biznesu i nauki. Aby polski przemysł chemiczny mógł konkurować na poziomie światowym musi opierać się na wiedzy i badaniach [4]. Największe firmy chemiczne na świecie inwestują znaczne środki na działalność badawczo-rozwojową. Jeden z liderów w branży chemicznej - BASF wydaje na ten cel około 1,8 mld euro rocznie [5]. Trudno powiedzieć ile środków poświęcają na to polskie firmy, ale nawet jeśli mowa o firmach mających działy badawcze, to kwota jest stosunkowo niewielka w porównaniu z zagranicznymi liderami. W 2013 r wydatki na działalność badawczo-rozwojową osiągnęły w Polsce 0,87% PKB i chociaż tendencja jest wzrostowa (w 2004 – 0,56% PKB) to wciąż poniżej średniej unijnej (2,02% PKB) [6]. Według najnowszego rankingu IUS Innovation Union Scoreboard 2014 dotyczącego innowacyjności Polska zajmuje 4 miejsce od końca wśród państw Unii Europejskiej [7].

Procesy prowadzone w katalitycznym złożu fluidalnym stosowane są na skalę przemysłową na całym Świecie. W reaktorach fluidalnych z powodzeniem przeprowadza się m. in. kraming katalityczny, syntezę Fishera-Tropscha, polimeryzację olefin [8]. W niniejszej pracy przedstawiono metodę wytwarzania 2,6-dimetylofenolu z wykorzystaniem złoża fluidalnego o właściwościach katalitycznych, poczynając od problematyki właściwego przygotowania materiału złoża, na zagadnieniach optymalizacji wytwarzania produktu końcowego kończąc.

Ogromny rozwój technologii tworzyw sztucznych wywołuje stałe zapotrzebowanie na polimery, zarówno produkowane masowo, o niskiej cenie, takie jak polipropylen czy polietylen, z których produkowane są m. in. opakowania, jak i polimery bardziej branżowe wykorzystywane np. w elektronice, medycynie lub przemyśle samochodowym. Proponowany w pracy sposób uzyskiwania 2,6-dimetylofenolu, dotyczy monomeru wykorzystywanego w procesie utleniającej polimeryzacji w wyniku, której otrzymuje się jeden z podstawowych polimerów konstrukcyjnych - politlenek fenylenu. Oryginalność proponowanego sposobu syntezy monomeru polega na przeprowadzeniu procesu w złożu fluidalnym, do którego budowy wykorzystany został produkowany w Polsce na skalę przemysłową katalizator żelazowo-chromowy TZC-3/1, zwykle stosowany w procesie wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla (II) z parą wodną [9]. Środowisko złoża fluidalnego, chociaż czasami trudne do uzyskania i dosyć wymagające pod względem kontroli parametrów procesowych, charakteryzuje się niezwykle ważnymi cechami takimi jak wysoki stopień homogeniczności i izotermiczności oraz bardzo dobrą wymianą masy i ciepła. Cechy te pozwalają na uzyskiwanie produktu o bardzo dobrej jakości.

W procesie syntezy 2,6-dimetylofenolu z fenolu i metanolu, obok aromatycznych produktów alkilowania fenolu powstaje szereg związków będących produktami równolegle zachodzącej na katalizatorze dekompozycji alkoholu metylowego. Z wyjątkiem wodoru wszystkie składniki procesu, zarówno organiczne jak i nieorganiczne produkty licznych reakcji absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni, dzięki czemu możliwa jest natychmiastowa kontrola procesu przy pomocy analizatorów, w których wykorzystuje się pomiar absorbancji w tym zakresie. Dla proponowanego procesu otrzymywania 2,6-dimetylofenolu opracowano metodę ciągłego monitorowania produktów za pomocą analizatora FTIR, dzięki czemu możliwe stało się szybkie reagowanie na zmiany zachodzące w procesie. Należy podkreślić, iż tak zorganizowany i kontrolowany proces może być konkurencyjny wobec istniejących rozwiązań zagranicznych, w warunkach wolnorynkowych.

Ministerstwo Gospodarki i Ministerstwo Skarbu Państwa w raporcie z 2010 r. dotyczącym strategii dla przemysłu chemicznego w Polsce, stwierdziły że zdolności wytwórcze masowych polimerów ograniczane są głównie przez niewystarczające środki przeznaczone na produkcję podstawowych chemikaliów organicznych [10]. Opracowanie produkcji 2,6-dimetylofenolu we fluidalnym złożu komercyjnego katalizatora TZC-3/1 może okazać się ważne nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale również - a może nawet przede wszystkim - z punktu gospodarczego.

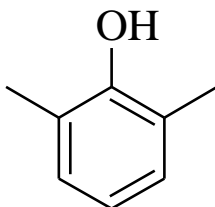


## II. WPROWADZENIE

### II.1 2,6-DIMETYLOFENOL PRODUKTEM METYLOWANIA FENOLU

#### II.1.1 2,6-DMP – charakterystyka produktu

2,6-dimetylofenol (2,6-DMP) o nazwie zwyczajowej 2,6-ksylenol jest jednym z sześciu izomerów dimetylopodstawionych fenoli (Rysunek 1). W postaci czystej 2,6-DMP ma postać bezbarwnych kryształów, o charakterystycznym dla związków fenylowych zapachu. Gęstość 2,6-DMP w temp 25°C wynosi 1132 kg/m<sup>3</sup>. Związek ten dobrze rozpuszcza się w alkoholach, acetonie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Jego rozpuszczalność w wodzie w temp 25°C wynosi 0,64%<sub>wag.</sub> [11].



Rysunek 1. Wzór strukturalny 2,6-dimetylofenolu

Tabela 1. Właściwości fizyczne 2,6-DMP [11]

Właściwość fizyczna 2,6-DMP	Wartość
Temp. topnienia, °C	45,62
Temp. wrzenia, °C	201,03
Temp. krytyczna, °C	427,8
Ciśnienie krytyczne, MPa	4,3
Stała dysocjacji w wodzie w 25°C	$2,34 \cdot 10^{-11}$
Stała dielektryczna w 80°C	4,34
Współczynnik załamania światła w 60°C	1,5171

#### II.1.2 Historia 2,6-DMP

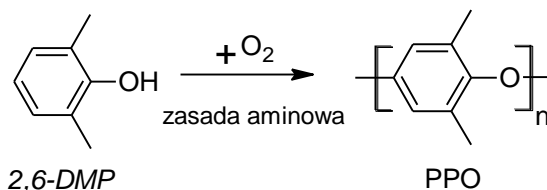
Po raz pierwszy, 2,6-DMP został zidentyfikowany w smole węglowej węgla brunatnego wraz z innymi metylowymi pochodnymi fenolu przez Schutza w 1930 r [12]. Z czasem naturalnie występujący 2,6-DMP wykryto również w dymie papierosowym [13] oraz aromacie kawy [14]. Chociaż inne, odkryte w smole węglowej pochodne fenolu szybko znalazły zastosowanie w przemyśle m. in. do produkcji środków ochrony roślin oraz środków do odkażania i dezynfekcji, to sam 2,6-DMP początkowo nie należał

do szczególnie istotnego dla przemysłu chemicznego związku. Zainteresowanie 2,6-DMP wzrosło dopiero w 1956 r, kiedy A. S. Hay spolimeryzował go do politlenku fenylenu (PPO) [15]. Zsyntezowanie PPO było trafnym i rokującym odkryciem, ale do osiągnięcia przemysłowego sukcesu brakowało głównego surowca. Ówczesnie, 2,6-DMP o odpowiedniej czystości do procesu polimeryzacji nie był dostępny w dużych ilościach. Pierwsza minifabryka PPO w Pittsfield pracująca w latach 1960-61, o zdolności 10 000 funtów PPO rocznie wykorzystywała 2,6-DMP otrzymywany w wyniku wielokrotnej krystalizacji smoły węglowej. Znalezienie wydajnej metody otrzymywania syntetycznego 2,6-DMP oraz oczyszczania naturalnego 2,6-DMP stało się jednym z ważniejszych zadań zespołów badawczych General Electric. W latach 1962-64 w Anglii wydobyto smołę węglową zawierającą ok. 1 miliona funtów surowego 2,6-DMP o czystości 59-90%. W tym samym czasie, w 1963 w Mount Vernon w Indianie (USA) ruszyła pilotażowa linia oczyszczania 2,6-DMP za pomocą ekstrakcji cieczonej o zdolności produkcyjnej rzędu kilku milionów funtów rocznie. Chociaż odkrycia te chwilowo zaspokoili zapotrzebowanie na 2,6-DMP, to konieczne było obniżenie ceny monomeru. Dalsze badania GE skupiono nad syntezą monomeru rozważając proces metylowania fenolu oraz reakcję cykloheksanonu z formaldehydem [16]. Przełomem okazało się zastosowanie przez Hamiltona katalizatorów zasadowych w reakcji alkilowania fenolu. W wąskim zakresie temperatur wykazywały one wysoką aktywność i selektywność [17]. Od tamtego czasu pojawiło się już wiele publikacji w tym patentów dotyczących modyfikacji procesu alkilowania fenolu metanolem. Badania prowadzono na różnego rodzaju katalizatorach z grupy tlenków, tlenków mieszanych, spineli i zeolitów. Ciągłe zainteresowanie procesem od ponad połowy wieku utrzymuje się głównie ze względu na szerokie zastosowanie tworzyw opartych na PPO.

### II.1.3 Zastosowanie 2,6-DMP

2,6-DMP jest surowcem szczególnie istotnym dla przemysłu tworzyw sztucznych. Dzięki zablokowaniu obydwu pozycji *orto* w 2,6-DMP kondensacja molekuł podczas utleniającej polimeryzacji następuje głównie w pozycje *para* [15]. Proces prowadzi do utworzenia liniowego łańcucha polieteru fenylenowego (PPE) zwanego również potocznie, poli(tlenkiem fenylenu) (PPO) lub polioksyfenylenem, będącego jednym z ważniejszych termoplastycznych polimerów konstrukcyjnych.

Podstawienie obydwu pozycji *orto* w cząsteczce substratu nie jest jedynym warunkiem otrzymywania związku wielkocząsteczkowego w tym procesie. W przypadku polimeryzacji pochodnych fenolu o takich podstawnikach jak izopropyl- czy tertbutyl- reakcja głównie prowadzi do difenylochinonów. Niewielka sferyczność podstawników metylowych w cząsteczce 2,6-DMP jest zatem również bardzo istotna.



Rysunek 2. Otrzymywanie politlenku fenylu z 2,6 DMP

PPE/PPO cechują znakomite właściwości chemiczne, mechaniczne i dielektryczne [18-20]. Obecność pierścieni aromatycznych w łańcuch głównym powoduje, że PPO charakteryzuje się dużą odpornością cieplną. Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej zapewnia PPO wyjątkową stabilność wymiarową. Ponadto PPO charakteryzuje wysoka wytrzymałość na rozciąganie, udarność oraz odporność na pełzanie. Co ważne, właściwości te są utrzymywane w szerokim zakresie temperatur od  $-45^{\circ}\text{C}$  do  $120^{\circ}\text{C}$ . Z chemicznego punktu widzenia PPO jest odporny na działanie większości kwasów, zasad, detergentów oraz alkoholi i acetonu. Rozpuszcza się natomiast w rozpuszczalnikach węglowodorowych m. in. chloroformie oraz toluenie. Brak grup polarnych powoduje, że PPO jest związkiem hydrofobowym i cechuje się małą chłonnością wody. Odporność na gorącą wodę jest cechą PPO, która szczególnie odróżnia go od innych polimerów. Ponadto jest trudnopalny i przede wszystkim nietoksyczny [18-20].

Ze względu na wysoką temperaturę zeszklenia i łatwość destrukcji termicznej przetwarzanie PPO jest bardzo kłopotliwe, dlatego często mieszany jest z innymi polimerami w różnych stosunkach molowych. Pierwsze informacje na temat blend polimerowych PPO pojawiły się kilka lat po odkryciu samego polimeru. Boldebeck podczas badań nad składem wyrobów kompozytowych do nagrywania, przechowywania i odtwarzania obrazów fotograficznych zauważyła możliwość połączenia PPO z polidifenylsiloksanem i polistyrenem [21]. Fox odkrył, że PPO może być mieszany z siarką elementarną oraz w pewnym stopniu z poliwęglanami [22-33]. Szybko odkryto również, że dodatek polietylenu do PPO polepsza jego wytrzymałość na uderzenia i odporność na pęknięcie w agresywnych rozpuszczalnikach bez znaczącego pogorszenia jego właściwości fizycznych, oraz że właściwości przepływowe PPO mogą zostać polepszone

niewielką ilością nylonu [24]. Jednym z najważniejszych i szybko skomercjalizowanych połączeń okazało się odkrycie całkowitej mieszalności PPO z polistyrenem. Ze wzrostem zawartości PS znacząco obniża się temperatura zeszklenia PPO. Odkrycie to pozwoliło na przeróbkę polimeru w niższych temperaturach, a co za tym idzie niższe koszty produkcji oraz ograniczenie niepożądanych reakcji utleniającej degradacji, wpływającej na właściwości końcowego wyrobu [25]. Skomercjalizowane pod handlową nazwą żywic *Noryl*, blendy PPO/PS znacząco obniżyły cenę tworzywa zachowując jego korzystne właściwości. Obecnie rodzina żywic *Noryl* obejmuje mieszanki PPO z polistyrenem, poliamiadem, polipropylenem [26].

Dzięki swoim właściwościom PPO znalazł zastosowanie w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym, chemicznym, spożywczym oraz medycznym. Tworzywa PPO od lat stosowane są do produkcji wielkogabarytowych elementów karoserii samochodów, desek rozdzielczych, obudowy telewizorów, części aparatów telefonicznych, radia, cewek, oprawek lamp, części pomp, zaworów, rur odpornych na gorącą wodę, opakowań do sterylizacji, elementów pralek, mikserów, suszarek, kabli, maszynek do golenia, membran a nawet narzędzi chirurgicznych [27-28].

Produkcja tworzyw sztucznych nie jest jedynym zastosowaniem 2,6-DMP. Ta dimetylowa pochodna fenolu stosowana jest również w produkcji preparatów małotonazowych z grupy leków, kosmetyków, barwników oraz antyoksydantów. Otrzymywany z 2,6-DMP kwas 2,6-dimetylofenoksyoctowy jest kluczowym produktem pośrednim w produkcji *lopinawiru* – leku przeciw wirusowi HIV [29-31]. Z kolei podstawowym surowcem dla stosowanej w leczeniu arytmii *meksyteliny* (1-(2,6-dimetylofenylo)propan-2-amina) jest sól sodowa 2,6-DMP [32-33]. 2,6-DMP w farmaceutyce to nie tylko surowiec, ale również cenny dodatek. Stwierdzono bowiem, że obecność 2,6-DMP jako źródła jonów  $H^+$  skraca 4 –krotnie czas reakcji syntezy jednego z enancjomerów podczas otrzymywania leku przeciw ptasiej grypie [34-36]. W reakcji Strekera dodatek 2,6-DMP zwiększa aktywność katalizatora oraz enancjoselektywność reakcji ketoimin podczas otrzymywania *sorbinilu*, środka terapeutycznego w leczeniu powikłań cukrzycowych [37]. Podobne enancjoselektywne działanie 2,6-DMP zauważyli również inni autorzy [38-39].

Do grupy środków barwiących, w których tworzeniu 2,6-DMP ma swój udział, zaliczyć można monoazowe barwniki materiałów tekstylnych np. nylonów [40]. Podstawione w pozycję meta w stosunku do grupy OH, pochodne 2,6-DMP wykorzystywane są do produkcji farb do włosów [41]. Pochodne 2,6-DMP stosowane są

również jako syntetyczne środki zapachowe w kosmetykach [42] oraz żywności [43]. 2,6-dimetylocykloheksyloaminy stosowane są do produkcji środków ochrony roślin: pestycydów, herbicydów i środków grzybobójczych [44]. Ze względu na swoje właściwości bakterio- i grzybobójcze 2,6-DMP od lat jest składnikiem środków do dezynfekcji pomieszczeń szpitalnych [45-46].

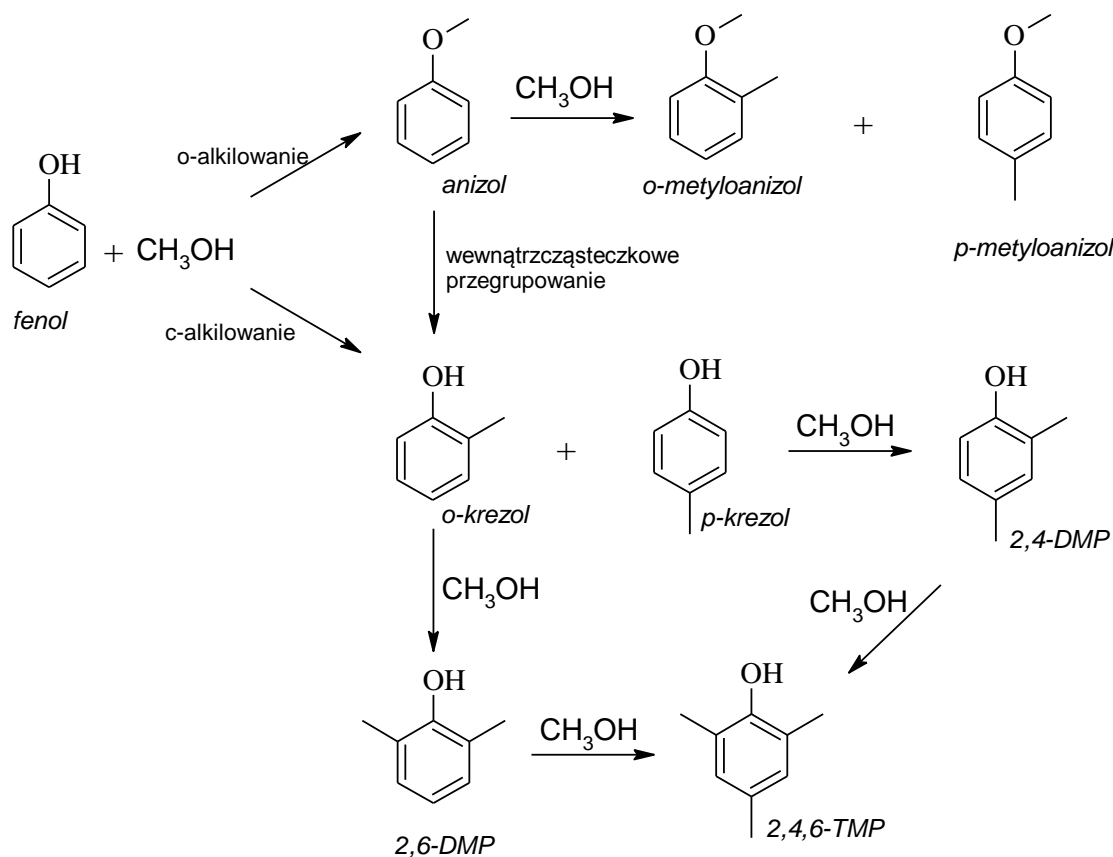
#### II.1.4 Wybór sposobu otrzymywania 2,6-DMP

Odkąd Hamilton pod koniec lat 60. ubiegłego wieku odkrył aktywność katalizatorów tlenkowych w reakcji alkilowania fenolu metanolem, metoda otrzymywania 2,6-DMP z mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu jest rzadko rozważana. Potocznie zwana „*Ka-oil*” mieszanina tych dwóch cyklicznych związków jest produkowana w wyniku utleniania cykloheksanu. Stosunek ketonu do alkoholu zależy od warunków otrzymywania mieszaniny oraz od użytego katalizatora i rzutuje dalej na selektywność otrzymywania 2,6-DMP. Dla mieszanin *Ka-oil* o stosunku molowym składników 1:1 selektywność otrzymywania 2,6-DMP przy użyciu tlenkowego katalizatora magnezowo-chromowego sięga ok. 40% [47]. Stosowanie czystych związków składowych *Ka-oil* w produkcji 2,6-DMP, nie powoduje zwiększenia selektywności ponieważ ani cykloheksanon ani cykloheksanol nie są bardziej reaktywne w procesie metylowania niż ich mieszanina [48]. Mała selektywność 2,6-DMP w procesie syntezy prowadzonym z użyciem mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu, oraz ogólna dostępność fenolu jako substratu powodują, że alkilowanie fenolu za pomocą metanolu zdaje się być praktyczniejszą metodą.

Metylowanie fenolu można przeprowadzić zarówno w fazie ciekłej [49-52] jak i w fazie gazowej [53-76]. Wybór procesu w fazie ciekłej nie jest technologicznie korzystny ze względu na długi czas reakcji oraz konieczność stosowania wysokiego ciśnienia. Co więcej, po tak przeprowadzonym procesie pojawiają się trudności z oddzieleniem katalizatora od produktów i nieprzereagowanych substratów [52]. Wad tych nie posiada proces prowadzony w fazie gazowej.

W procesie alkilowania fenolu za pomocą metanolu spodziewać się można różnych produktów podstawienia (Rysunek 3). Reakcja cząsteczki metanolu z cząsteczką fenolu może powodować podstawienie wodoru pochodzącego zarówno z grupy hydroksylowej jak i z pierścienia aromatycznego. W wyniku O-alkilowania, a więc przyłączenia się podstawnika alkilowego do tlenu grupy hydroksylowej, powstaje metoksybenzen (anizol),

którego dalsze metylowanie może prowadzić do powstawania *orto* i *para* metyloanizoli. C-alkilowanie powoduje przyłączenie podstawnika alkilowego do atomu węgla z pierścienia aromatycznego. Grupa hydroksylowa należy do podstawników zwiększających aktywność pierścienia aromatycznego. Zagęszczenie ładunku ujemnego objawia się w pozycjach *orto* i *para* w stosunku do grupy -OH, dlatego zgodnie z zasadami substytucji elektrofilowej to właśnie w te pozycje kierowany jest kolejny podstawnik. Reakcja prowadzi wtedy do powstawania monometylofenoli zwanych krezolami; a dalej do dimetylofenoli zwanych ksylenolami oraz 2,4,6-trimetylofenolu zwanego merisolem. Badania wykazały, że w odpowiednich warunkach, podczas metylowania anizol/metyloanizol może dalej ulec wewnątrzcząsteczkowemu przegrupowaniu odpowiednio do krezolu/ksylenolu [77]. Proces powstawania 2,6-DMP jest więc wynikiem reakcji następczych, w których *o*-krezol stanowi produkt pośredni.



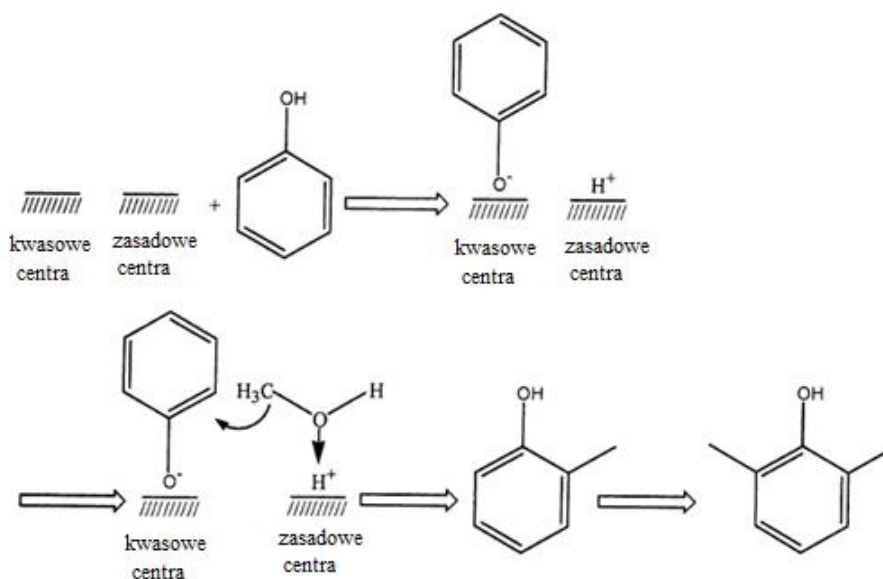
Rysunek 3. Możliwe kierunki reakcji fenolu z alkoholem metylowym

Metylowanie fenolu badano także w obecności różnego rodzaju katalizatorów z grupy tlenków, tlenków mieszanych [52-63], spineli [64-72] i zeolitów [73-76]. Chemoselektywność procesu w kierunku C- czy O-alkilowania w dużej mierze zależy od właściwości kwasowo-zasadowych użytego katalizatora. W celu otrzymania 2,6-DMP

korzystne jest stosowanie katalizatorów promujących C-alkilowanie i to w kierunku pozycji *orto*. Taki przebieg ma ta reakcja w procesie prowadzonym w obecności katalizatorów zasadowych. Najbardziej poznanym i stosowanym przemysłowo katalizatorem o charakterze zasadowym jest tlenek magnezu, często domieszkowany innymi metalami. Chociaż fenol jest związkami silnie polarnym i nawet słabe centra zasadowe mogą z łatwością związać jon  $H^+$  z grupy hydroksylowej fenolu, to jednak okazuje się, że znacznie większą aktywność wobec fenolu wykazują centra kwasowe [67]. Oddziałują one silnie z pierścieniem aromatycznym, powodując wg modelu metylowania fenolu zaproponowanego przez Tanabe, równoległe ustawienie cząsteczki fenolu w stosunku do powierzchni katalizatora [68]. Powoduje to, że część pozycji w kierunku C-alkilowania jest zablokowana. W konsekwencji tego powstają produkty O-alkilowania oraz część produktów C-alkilowania. Na mocnych kwasowych centrach powstające anizole mogą ulegać przekształceniu do krezoli i ksylenoli. Katalizatory o charakterze kwasowym, chociaż bardzo aktywne w stosunku do fenolu, będą prowadziły do powstawania mieszaniny wielu metylowych związków aromatycznych.

Okazuje się, że dla samej aktywności względem fenolu istotne są kwasowe centra, a dla kierunku C-alkilowania zasadowe. I rzeczywiście wielu autorów zanotowało pozytywny wpływ równoczesnej obecności obu typów centrów aktywnych [53-54]. Sreekumar i Suganon wyjaśniają mechanizm alkilowania fenolu na katalizatorze tego typu (Rysunek 4). Jon fenolanowy  $C_6H_5O^-$  absorbuje się na centrach kwasowych, podczas gdy jon  $H^+$  na sąsiednich centrach zasadowych. Zaabsorbowany proton jonizuje metanol do jonu, który następnie atakuje jon fenolanowy w najbliższą pozycję *orto* [67-68].

Połączenie kwasowych i zasadowych centrów aktywnych może być kluczowe dla osiągnięcia wysokiej *orto*-selektywności, przy równoczesnym utrzymaniu wysokiej aktywności katalizatora. Z kolei Ballarini i in. uważają, że kwasowo-zasadowy charakter katalizatora wpływa na rodzaj właściwego czynnika elektrofilowego atakującego fenol, a to od niego zależy gdzie i w jaki sposób nastąpi podstawienie [77].



Rysunek 4. Mechanizm metylowania fenolu w obecności katalizatora kwasowo-zasadowego wg. Sreekumar'a i Suganon'a [67]

Niska selektywność procesu metylowania fenolu w stosunku do metanolu wymusza używanie nadmiaru alkoholu. Alkohol w temperaturze prowadzenia procesu 2,6-DMP na katalizatorach ulega jednak równocześnie dekompozycji. Oprócz kosztów związanych z użyciem nadmiarowej ilości alkoholu, zachodzi szereg reakcji rozkładu metanolu, w wyniku których powstają m.in. CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Co więcej użyty w procesie katalizator z reguły zmniejsza swoją aktywność wskutek odkładania się na jego powierzchni koksiku. Zdaniem wielu badaczy dodanie wody do roztworu metanolowo-fenolowego wydłuża żywotność katalizatora. Trudności w oznaczeniu gazowych produktów dekompozycji powodują, że problem rozkładu metanolu w trakcie syntezy bywa często pomijany.

W niniejszej pracy zaproponowano sposób monitorowania procesu wytwarzania 2,6-DMP za pomocą analizatora FTIR. Sposób ten umożliwi równoczesne określenie strumieni gazowych zasadniczych produktów reakcji syntezy oraz produktów rozkładu metanolu, dzięki czemu - oprócz lepszego poznania równolegle biegnącego procesu - możliwe stanie się bardziej efektywne zagospodarowanie substratów.

### II.1.5 Katalizator żelazowo-chromowy TZC-3/1 w procesie metylowania fenolu

Wiele badań poświęcono modyfikacji katalizatorów reakcji alkilowania fenolu. Pomimo, że część z nich okazuje się wysoce aktywna i selektywna w kierunku o-alkilowania, to nie znajdują one zastosowania w przemyśle [60-62]. Od heterogenicznego katalizatora przemysłowego wymaga się bowiem oprócz wysokiej



aktywności i selektywności, długiej żywotności, wysokiej wytrzymałości na ściskanie i ścieranie, dużego przewodnictwa cieplnego, łatwej regeneracji oraz powtarzalnej preparatyki [78].

Jest rzeczą znaną, że tlenki żelaza katalizują reakcję metylowania fenolu w kierunku *orto*-C-alkilowania. Znany z amerykańskiego opisu patentowego nr US 3855318 sposób alkilowania fenolu w pozycję *orto* prowadzi się na katalizatorach tlenkowych składających się głównie z tlenków wanadu i żelaza [79]. Wśród niemieckich patentów można znaleźć sposób metylowania fenolu na tlenkowych katalizatorach żelazowo-chromowych [80]. Znany z polskiego opisu patentowego nr 105922 sposób wytwarzania dwu- i jednometylowej pochodnej fenolu prowadzi się na katalizatorze mieszaniny tlenków żelaza, chromu, antymonu, wanadu i krzemu [81]. Zamiast tworzenia i sprawdzania nowych katalizatorów w reakcji metylowania fenolu w badaniach użyto produkowanego w Polsce na skalę przemysłową tlenkowego katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 [82]. Katalizator ten produkowany w Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach, przeznaczony jest głównie do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla (II) z parą wodną [9]. Użyty w procesie alkilowania fenolu metanolem okazał się nie tylko wysoce aktywny w tym procesie, ale również całkowicie selektywny w kierunku C-alkilowania [82].



Rysunek 5. Katalizator żelazowo-chromowy TZC-3/1

źródło: oficjalna strona Zakładów Azotowych w Tarnowie - Mościcach [9]

TZC-3/1 jest katalizatorem otrzymywanym w procesie współstrącania. Od jego zagranicznych odpowiedników odróżnia go sposób wytrącania prekursora. W przypadku TZC-3/1 to roztwory siarczanów(VI) żelaza(II) i miedzi(II) oraz

dichromianu(VI) sodu dodaje się do roztworu wodorotlenku sodu, a nie na odwrót, dzięki czemu od początku wysoka wartość pH mieszaniny pozwala na równoczesne wytrącanie się wodorotlenków metali, w proporcjach takich jak we wyjściowych roztworach. Ponadto taki sposób otrzymywania katalizatora zapobiega powstawaniu nierozpuszczalnych soli takich jak siarczan(VI) diwodorotlenek żelaza(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , przez co zawartość siarki w końcowym wyrobie jest niewielka [83]. Deklarowany przez producenta skład katalizatora podano w tabeli 2 [84].

Tabela 2. Zawartość związków składowych w TZC-3/1

Składnik TZC-3/1	Zawartość procentowa [%]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	72÷90
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7÷11,5
$\text{CrO}_3$	0÷0,95
$\text{CuO}$	1,5÷4

Aktywnym składnikiem katalizatora jest  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powstały w wyniku redukcji obecnego w surowym TZC-3/1 częściowo uwodnionego  $\text{FeO}$  [85].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pełni funkcję promotora i stabilizatora. Obecność rakotwórczego  $\text{Cr}^{6+}$  jest na poziomie nieprzekraczającym dopuszczalnego stężenia  $\text{Cr}^{6+}$  w powietrzu w trakcie maksymalnego dopuszczalnego pylenia podczas załadunku. Z kolei dodatek  $\text{CuO}$  zwiększa selektywność katalizatora [86] poprzez redukcję do  $\text{Cu}$  hamującej reakcje Fischera-Tropscha otrzymywania węglowodorów [85]. W przypadku stosowania TZC-3/1, nie ma konieczności przeprowadzania dodatkowego procesu odsiarczania, ponieważ minimalna zawartość siarki usuwana jest już podczas standardowej redukcji TZC-3/1. Sposób otrzymywania TZC-3/1 i jego skład zapewnia mu dużą wytrzymałość mechaniczną, długi czas eksploatacji oraz dostępność na rynku [85].

Podczas metylowania fenolu z udziałem TZC-3/1 następuje pewna dezaktywacja katalizatora w skutek odkładania się koksu na jego powierzchni. Badania wykonane w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie wykazały jednak, że proces metylowania fenolu nie zmienia ani struktury ani składu katalizatora TZC-3/1 [86]. Ponadto udowodniły, że istnieje możliwość łatwej i skutecznej regeneracji TZC-3/1 poprzez wypalenie produktów zwęglania za pomocą powietrza w temperaturze ok. 500 K.

Udział katalizatora TZC-3/1 w procesie metylowania fenolu powoduje, że metylowe produkty O-alkilowania fenolu tj. anizol i jego metylowe pochodne, nie powstają w ogóle. W tak prowadzonym procesie bierze udział 13 reagentów będących

aromatycznymi produktami C-alkilowania oraz gazowymi produktami rozkładu alkoholu metyloвого. Głównym składnikiem aromatycznym w stanie równowagi jest 2,4,6-TMP. Udział pozostałych C-metylowych pochodnych fenolu jest znikomy. Proces otrzymywania 2,6-DMP należy zatem prowadzić daleko od stanu równowagi. Co więcej, na podstawie obliczeń równowagowych można wnioskować, że na drugim etapie metylowania otrzymywanie 2,4-DMP jest termodynamicznie bardziej preferowane niż 2,6-DMP. Selektywne działanie TZC-3/1 w procesie metylowania fenolu polega zatem nie tylko na hamowaniu procesu O-alkilowania, ale również na ukierunkowaniu procesu w stronę otrzymywania 2,6-DMP w obrębie samego C-alkilowania [87].

## II.2 FLUIDYZACJA JAKO FORMA ORGANIZACJI PROCESU

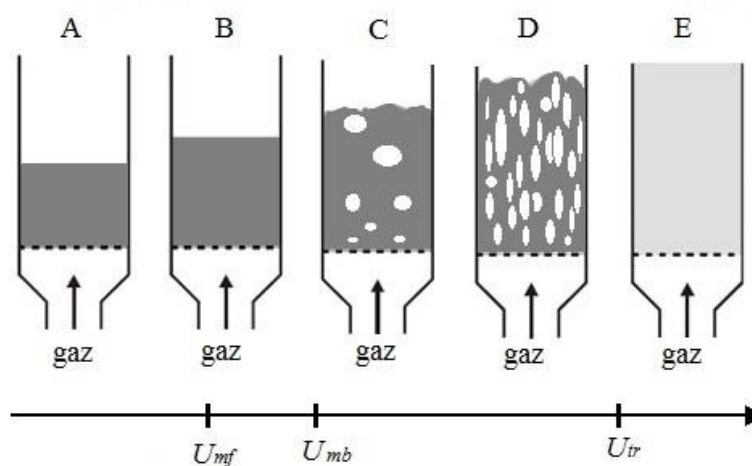
W 1986 roku, stan wiedzy dotyczącej dynamiki złoża fluidalnego w reaktorze chemicznym Geldart przyrównał zdaniem “The arrival time of a space probe traveling to Saturn can be predicted more accurately than the behavior of a fluidized bed chemical reactor!” [88]. I chociaż dziś, prawie 30 lat później, postęp technik modelowania pozwala dokładniej opisywać tak złożone procesy, to wciąż jest dużo niejasności. Kolejne badania w obszarze fluidyzacji są konieczne.

### II.2.1 Istota fluidyzacji

Fluidyzacja polega na odpowiednim utrzymywaniu sypkiego ciała stałego w stanie intensywnej cyrkulacji dającej efekt stanu pseudo płynnego. Warstwa cząstek stałych uzyskuje właściwości cieczy, które mogą być z technologicznego punktu widzenia bardzo przydatne, a wszystko to dzieje się za pomocą medium skierowanego najczęściej od dołu reaktora [89]. Czynnikiem fluidyzującym jest płyn, ale ze względu na specyfikę niniejszej pracy dalsze rozważania zostaną ograniczone do fluidyzacji gazowej.

Kiedy przez umieszczoną w rurowym reaktorze przepływowym warstwę proszku doprowadzać się będzie od dołu strumień gazu o stopniowo rosnącej prędkości, początkowo nieruchome złożo (o stałej wysokości) powoduje linowy wzrost spadku ciśnienia wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu. Stan ten nazywany złożem stałym (Rysunek 6, stan A). Kiedy siły oporu związane z przepływem gazu zrównują się z ciężarem ziaren materiału następuje nieznaczne rozsuniecie się ziaren (ekspansja złoża), gaz opływa ziarna materiału. Warstwa rozdrobnionego ciała stałego zaczyna zachowywać się jak ciecz. Dalsze zwiększenie prędkości przepływu gazu powoduje przewyciężenie oddziaływań między ziarnami i ustalenie spadku ciśnienia na prawie stałym poziomie pomimo wzrostu prędkości gazu. Spadek ciśnienia dalej choć już znacznie mniej rośnie ze wzrostem przepływu gazu, ponieważ średnia odległość między ziarnami stale się zwiększa co wymaga wykonania pracy (rekompensowanej dodatkowym spadkiem ciśnienia). Układ osiągnął stan fluidyzacji (Rysunek 6, stan B). Ze wzrostem przepływu gazu przestrzenie międzyziarnowe powiększają się, przy czym dwufazowy układ cały czas zachowuje się jak ciecz. Przekroczenie pewnej prędkości gazu tzw. prędkości pęcherzykowania  $U_{mb}$  powoduje, że w złożu zaczynają powstawać pęcherze. Złożo zwiększa zatem dodatkowo swoją objętość o objętość pęcherzy. Stan ten nazywamy złożem pęcherzykowym. Fluidyzację pęcherzykową wciąż charakteryzuje prawie stały

spadek ciśnienia pomimo wzrostu prędkości gazu (Rysunek 6, stan C). Dalsze zwiększenia prędkości przepływu medium fluidyzującego powoduje, że ruch pęcherzy zamienia się w ruch turbulentny. Zanika górna powierzchnia złoża. Taki stan nazywamy złożem burzliwym (Rysunek 6, stan D). W złożu o ruchu turbulentnym obserwuje się wywiewanie najdrobniejszych ziaren materiału sypkiego. Procesy prowadzone przy tej i wyższej prędkości gazu fluidyzującego muszą być zaopatrzone w system zawracania materiału złoża. Dalszy wzrost prędkości gazu, powyżej tak zwanej prędkości terminalnej cząstek (prędkość wywiewania)  $U_{tr}$  prowadzi do zaniku złoża ciała stałego. Prędkość przepływu medium wprowadzającego układ w stan fluidalny przekracza bowiem prędkość swobodnego opadania cząstek, czego rezultatem jest transport pneumatyczny powodujący wywiewanie cząstek (Rysunek 6, stan E) [89-90].



Rysunek 6. Schematyczne reżimy fluidyzacji

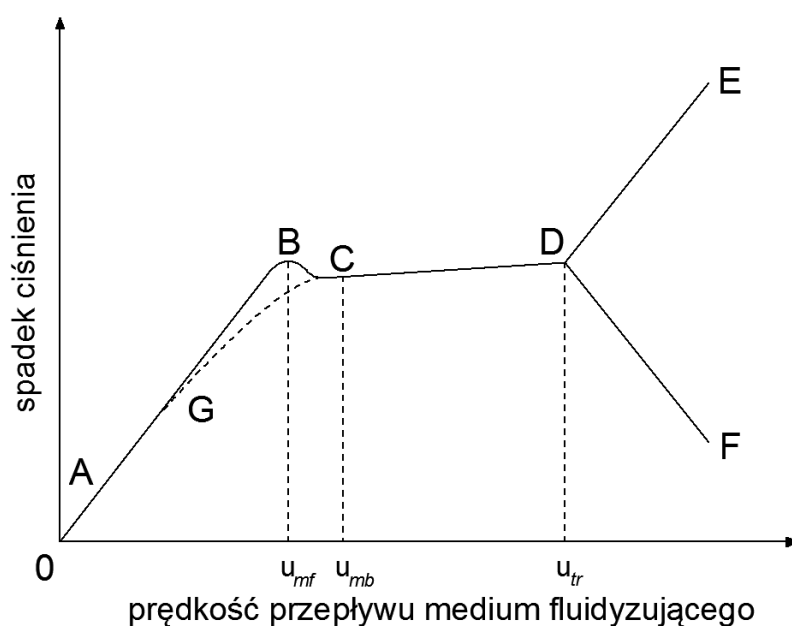
A – złoża stacjonarne, B – ekspansja złoża w obrębie prędkości minimum fluidyzacji

C- fluidyzacja pęcherzykowa, D- złożo burzliwe, E- transport pneumatyczny

(rysunek wykonany na podstawie [91])

Warstwę fluidalną charakteryzuje więc niewiele wzrastający stały spadek ciśnienia pomimo wzrostu prędkości gazu. Na rysunku 7 przedstawiono jak zmienia się spadek ciśnienia w zależności od prędkości przepływającego medium, a więc i w zależności od reżimu fluidyzacji. Początkowo nieruchome złoże powoduje liniowy wzrost spadku ciśnienia wraz ze wzrostem przepływu gazu (Rysunek 7, odcinek A-B). W pkt B. pojawia się lokalne maksimum spowodowane siłami wiążącymi między cząstkami, przy czym w przypadku dużych cząstek siły te są małe, więc maximum może nie pojawić się (Rysunek 7, obszar B) [89]. Punktowi B przypisuje się prędkość minimum fluidyzacji, tuż za nim znajduje się punkt C przy którym zaczynają powstawać w złożu pęcherze. Wielkość

powstających pęcherzy rośnie ze wzrostem prędkości medium fluidyzującego materiał. Pokonanie pewnej prędkości gazu zwanej prędkością terminalną powoduje, że spadek ciśnienia znowu liniowo silnie wzrasta (Rysunek 7, odcinek D-E) lub maleje (Rysunek 7, odcinek D-F) ze wzrostem prędkości gazu, w zależności od tego czy aparat pozwala na wywiewanie sfluidyzowanego wcześniej materiału czy też nie. Znacznie mniejszy wzrost spadku ciśnienia podczas procesu fluidyzacji wynika z faktu, że ze wzrostem prędkości gazu zwiększa się również wysokość złoża. Gdyby po osiągnięciu stanu fluidalnego zmniejszać stopniowo prędkość przepływu gazu to poruszałibyśmy się po linii D-C-G-A na rysunku 7 otrzymując tym samym pewną histerezę [90].



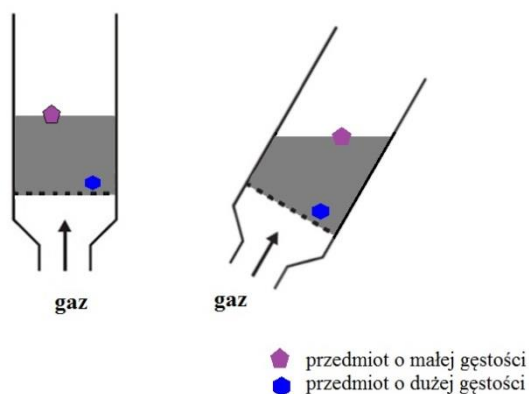
Rysunek 7. Schemat zależności spadku ciśnienia na warstwie materiału od prędkości czynnika fluidyzującego

*AB – złożo stacjonarne, B - maximum wywołane dużymi oddziaływaniami pomiędzy ziarnami, CD – złożo pęcherzykowe, D – złożo turbulentne, DE – transport pneumatyczny, gdy ziarna materiału nie mogą opuścić reaktora, DF – transport pneumatyczny, gdy ziarna materiału opuszczają reaktor, CG – histereza powstała podczas zmniejszania prędkości przepływu gazu*

Fluidyzację nazywamy *jednorodną*, gdy nie występują pęcherze gazu, a więc w przedziale prędkości od  $U_{mf}$  do  $U_{mb}$  (Rysunek 7, odcinek B-C). Dla jednych materiałów zakres ten jest duży dla innym praktycznie  $U_{mf}$  zrównuje się z  $U_{mb}$ . Z kolei przedział  $U_{mb}$  i  $U_{tr}$  charakteryzuje *fluidyzację niejednorodną* (Rysunek 7, odcinek C-D).

## II.2.2 Charakterystyka warstwy fluidalnej

Najważniejsze cechy warstwy fluidalnej wynikają z faktu, że posiada ona właściwości cieczy. Po nachyleniu sfluidyzowanej warstwy pod kątem nie wykazuje ona sztywności postaciowej słupa, ale jak ciecz utrzymuje warstwę powierzchniową w poziomie. Wrzucony do warstwy fluidalnej przedmiot o gęstości mniejszej od gęstości złoża pływa po jej powierzchni, podczas gdy przedmiot o większej gęstości zanurza się całkowicie w złożu (Rysunek 8). Gdyby w zbiorniku znajdował się boczny otwór, warstwa fluidalna będzie przezeń, w charakterystyczny dla cieczy sposób, wypływać. Warstwa fluidalna podobnie jak płyn wytwarza ciśnienie hydrostatyczne proporcjonalne do wysokości warstwy. Tak jak ciecz złoża fluidalne może być również mieszane za pomocą mieszadła.



Rysunek 8. Cechy hydrodynamiczne złoża fluidalnego

Takie zachowanie się materiału powoduje znaczną przewagę korzyści procesów fluidalnych w stosunku do procesów prowadzonych w złożu stacjonarnym. Intensywne mieszanie w warstwie złoża fluidalnego zapewnia bardzo dobre wyrównanie temperatury, oraz homogeniczność mieszaniny. Ponadto intensywnej wymianie ciepła i dobremu transferowi masy towarzyszy również niski spadek ciśnienia.

## II.2.3 Prędkość minimum fluidyzacji i inne wielkości charakteryzujące fluidyzację

Prędkość minimum fluidyzacji jest minimalną prędkością gazu, jaka wprowadza warstwę rozdrobnionego ciała stałego w stan fluidalny, a więc prędkością przy której nadciśnienie płynu zrównuje się z ciśnieniem wywieranym przez warstwę złoża [89].

Umiejętność wyznaczenia jej wartości należy do jednego z najważniejszych etapów podczas projektowania procesów w złożu fluidalnym.

Prędkość minimum fluidyzacji wyznacza się z kryterialnej liczby Reynoldsa zgodnie ze wzorem:

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \eta_g}{\rho_g \cdot d_z} \quad (2.1)$$

gdzie  $Re_{mf}$  jest funkcją liczby Archimedesesa

$$Ar = \frac{g \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot d_z^3}{\eta_g^2} \quad (2.2)$$

Jeden z pierwszych wzorów empirycznych i najbardziej uniwersalny został zaproponowany przez Wen i Yu w 1966 r, jako relacja

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 \cdot Ar} - C_1 \quad (2.3)$$

gdzie współczynniki  $C_1$  i  $C_2$  mają wartości odpowiednio 33,7 i 0,0408 [92].

W ciągu wielu lat badań nad fluidyzacją różnych proszków opracowano szereg zależności pozwalających wyznaczyć  $Re_{mf}$  a tym samym  $U_{mf}$ . W samych pracach Suksankraisorn'a i wsp. [93] oraz Jiliang'a i in. [94] można znaleźć ponad 30 zestawionych zależności. Tak duża różnorodność wzorów na wyznaczenie prędkości minimum fluidyzacji wynika z różnych warunków prowadzenia procesu. Uniwersalność wzoru Wen i Yu polega na tym, że został opracowany dla różnego typu materiałów w stosunkowo dużym zakresie wielkości cząstek od 0,04 – 20mm.

Pomimo błędów jakie ze sobą niosą, wzory empiryczne są przydatne szczególnie w projektowaniu technologicznym. Jednak nigdy nie zastąpią danych eksperymentalnych. Podczas projektowania syntezy  $U_{mf}$  należy wyznaczyć zawsze przede wszystkim eksperymentalnie z wykresu zależności spadku ciśnienia w zależności od prędkości przepływu gazu, bowiem początek stabilizacji wartości spadku ciśnienia odpowiada prędkości minimum fluidyzacji.

Spadek ciśnienia płynu w warstwie złoża fluidalnego jest równy ciężarowi cząstek tworzących złoże pomniejszonemu o siłę wyporu na jednostkę powierzchni złoża. Przy założeniu, że gęstość materiału ziaren oraz płynu wynoszą odpowiednio  $\rho_p$  i  $\rho_g$  a pole powierzchni przekroju złoża i jego wysokość są równe  $S$  i  $H$  otrzymujemy zależność:

$$\Delta p_{fb} = \frac{H \cdot S \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{S} \quad (2.4)$$



W powyższym równaniu  $\varepsilon$  oznacza porowatość złożu i określa objętościowy udział fazy gazowej w objętości całego złożu. Porowatość złożu będzie się zatem zmieniać w całym zakresie prędkości gazu utrzymującej układ w stanie fluidalnym, zawsze jednak jej wartość będzie mniejsza od 1, w przeciwnym razie fazy stałej nie byłoby wcale.

Większość procesów heterogenicznych prowadzonych w złożu fluidalnym będzie uzyskiwała największe korzyści właśnie w okolicach prędkości minimum fluidyzacji, ponieważ taka warstwa złożu jest jednorodna, a czas kontaktu najdłuższy. Nadmiarowy wydatek objętościowy wprowadzanego gazu w stosunku do wydatku odpowiadającego prędkości minimum fluidyzacji będzie „uciekał” w pęcherzach. Podstawowym parametrem określającym jaki procent gazu płynie pęcherzami jest liczba fluidyzacji, zdefiniowana jako:

$$L_f = \frac{U_p}{U_{mf}} \quad (2.5)$$

gdzie,

$U_p$  – prędkość przepływu gazu w procesie

$U_{mf}$  – prędkość minimum fluidyzacji

Liczba fluidyzacji  $L_f$  bliska jedności oznacza, że proces prowadzony jest w pobliżu prędkości minimum fluidyzacji, przy czym tylko wartości wyższe lub równe 1 potwierdzają, że fluidyzacja została osiągnięta. Gdy  $L_f$  procesu wynosi przykładowo 2 lub 4 to znaczy, że pęcherzami ucieka odpowiednio 50% i 75% gazu. Przy czym dla reakcji homogenicznych w fazie gazowej pojawienie się pęcherzy może mieć korzystny wpływ na wynik procesu, bowiem tworzy objętości w których zachodzą procesy.

Inną wielkością, która również charakteryzuje proces fluidyzacji jest liczba Frouda, zdefiniowana jako:

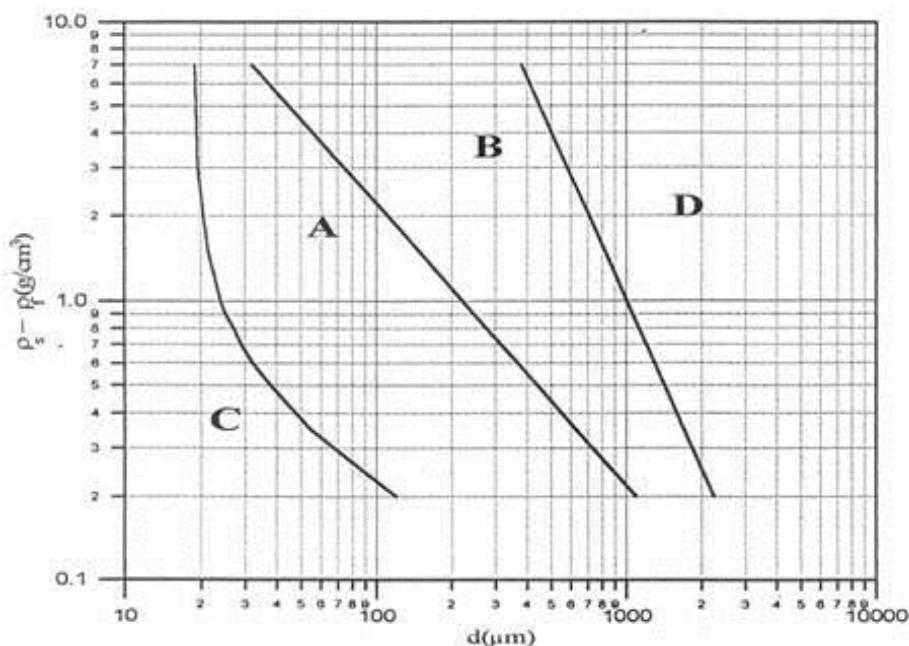
$$Fr_{mf} = \frac{U_{mf}^2}{d_z \cdot g} \quad (2.6)$$

Liczba Frouda  $Fr$  określa jednorodność fluidyzacji. Jeżeli wartości  $Fr < 0,13$  to warstwę określamy jako jednorodną, a gdy  $Fr > 0,13$  jej warstwa jest niejednorodna [95-96].

## II.2.4 Klasyfikacja Geldarta

Nie każde cząstki ciała stałego można stabilnie sfluidyzować. Obserwacje Geldarta nad fluidyzacją różnych typów ziaren wykazały, że osiągnięcie prawidłowego stanu fluidalnego w dużej mierze zależy od wielkości lub/i gęstości ziaren materiału [90].

W 1973 roku Geldart przedstawił w sposób graficzny klasyfikację proszków, dzieląc je na 4 grupy (Rysunek 9) [97].



Rysunek 9. Podział proszków według klasyfikacji Geldarta [98]

Najdrobniejsze proszki zakwalifikował do grupy C. Oddziaływania między ziarnami są znacznie większe niż siły jakie wywiera na cząsteczki przepływający gaz, przez co uzyskanie fluidyzacji dla tych materiałów jest bardzo trudne. Mieszanie cząstek, jak i wymiana ciepła są na bardzo niskim poziomie. Uzyskanie fluidyzacji dla tego typu materiałów jest możliwe przy zastosowaniu mieszadeł mechanicznych, wibratorów lub w przypadku niektórych proszków po dodaniu substancji łatwo fluidyzującej np. krzemionki koloidalnej. Przykładem tej grupy proszków jest mąka pszenna [99].

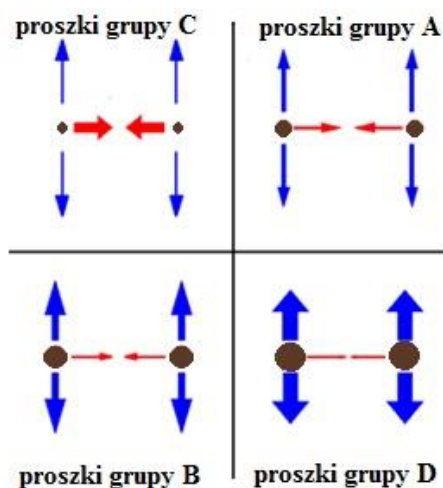
Nieco większe, proszki grupy A, o średnicy ziaren 30-1000  $\mu\text{m}$  oraz niskiej gęstości cząstek, zwykle poniżej  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , najłatwiej ulegają fluidyzacji. Złoże materiału ulega znacznej ekspansji i to przed osiągnięciem fluidyzacji pęcherzykowej. Cyrkulacja proszku występuje na wysokim poziomie nawet wtedy, gdy pojawiają się pęcherze gazu. Obserwuje się stosunkowo wysoki stopień wymiany masy i ciepła między pęcherzami gazu i fazą gęstą dzięki wstecznemu mieszaniu gazu. Do proszków grupy A

zaliczamy między innymi: drobny proszek aluminium [99], a także katalizatory krakingu (FCC).

Materiały grupy B mają średnią wielkość ziaren 100 -1000  $\mu\text{m}$  oraz gęstość cząstek zwykle powyżej 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Ekspansja złoża oraz różnica pomiędzy prędkością minimum fluidyzacji, a prędkością minimum pęcherzykowania są niewielkie. W sfluidyzowanej warstwie materiału grupy B pęcherze gazu poruszają się szybciej niż gaz opływający ziarna materiału. Wsteczne mieszanie gazu jest bardzo małe. Typowym przedstawicielem tej klasy materiałów jest piasek.

Do grupy D zaliczamy proszki o największej wielkości ziaren - powyżej 1000  $\mu\text{m}$  lub/i wysokiej gęstości. Ze względu na gabaryty oraz masę, fluidyzacja tego typu materiału może zostać osiągnięta tylko przy dużym pędzie cząstek. W tak sfluidyzowanej warstwie pęcherze gazu poruszają się znacznie wolniej niż fluidyzujące medium pomiędzy ziarnami. I chociaż prędkość gazu w warstwie fluidalnej jest wysoka, to transfer masy i ciepła jest niewielki ze względu na mało wydajne mieszanie się cząstek. Przykładami tej klasy proszków są ziarna kawy, śrut ołowiany, a także granulki poli(tereftalanu etylenu) (PET) [100].

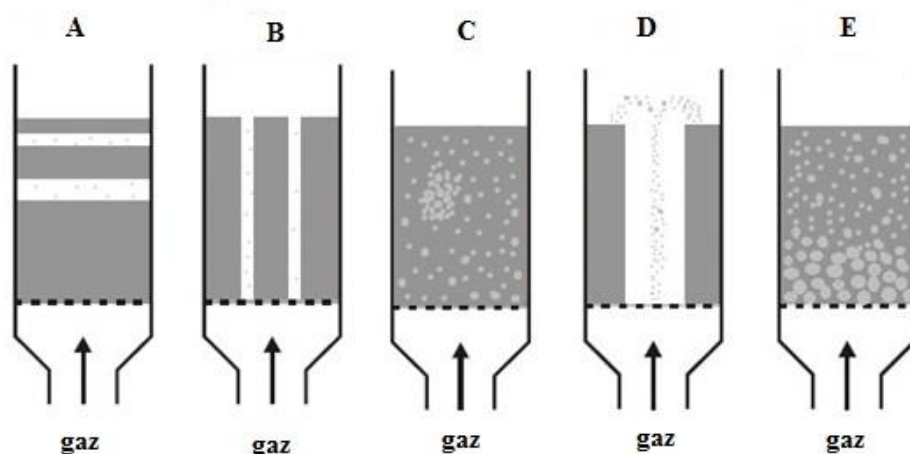
Fluidyzacja zostaje osiągnięta podczas zrównania się sił grawitacji z oporem hydrodynamicznym, nie są to jednak jedyne siły działające na ziarna. Dużą rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe przy czym między małymi ziarnami oddziaływania te są silniejsze niż między większymi ziarnami. Z kolei siły potrzebne do zrównoważenia przyciągania ziemskiego dużych ziaren będą większe niż dla mniejszych ziaren. Na rysunku 10 pokazano różnicę w rozkładzie sił działających na ziarna zaklasyfikowane do poszczególnych grup Geldarta. Czerwone strzałki symbolizują siły oddziaływania między sąsiednimi ziarnami, natomiast niebieskie obrazują siły grawitacyjne oraz równoważące je podczas fluidyzacji siły pochodzące od przepływającego gazu. Widać, że cząsteczki proszków C jako najmniejsze najmocniej ze sobą oddziałują, podczas, gdy dla największych ziaren materiałów grupy D oddziaływania międzycząsteczkowe są najmniejsze, ale siła pochodząca od medium fluidyzującego musi być na tyle duża, aby pokonać dużą siłę przyciągania ziemskiego. Różnica w gęstości oraz wielkości ziaren proszków rzutuje na rozkład sił działających na ziarna, a tym samym wpływa istotnie na warunki fluidyzacji. W konsekwencji można zatem wstępnie określić zdolność materiału do fluidyzacji na podstawie jego gęstości oraz wielkości ziaren [100].



Rysunek 10. Schematyczna różnica w rozkładzie sił działających na ziarna proszków z grup Geldarta  
Rysunek wykonano na podstawie [100]

## II.2.5 Zakłócenia przebiegu procesu fluidyzacji

Niewłaściwe dobranie warunków procesu fluidyzacji (np. wielkości ziaren, rodzaju rusztu, rozmiarów warstwy, prędkości gazu) może spowodować różnego rodzaju zakłócenia stanu fluidalnego [90]. Przykłady takiego zachowania pokazano na rysunku 11.



Rysunek 11. Schematyczne zakłócenia procesu fluidyzacji  
A – tłokowanie, B – kanalikowanie, C – aglomeracja, D – fluidyzacja fontanna, E – segregacja

Będące wynikiem narastania pęcherzy do rozmiarów średnicy złoża *tłokowanie* (stan A, Rysunek 11) objawia się występowaniem poprzecznych warstw gazu w złożu. Uniemożliwia ono prowadzenie w sposób ciągły przepływu gazu przez złożo, powodując przesuwanie warstw złoża w górę reaktora. Taki rodzaj zakłócenia pojawia się głównie w przypadku złoża o zbyt małej powierzchni przekroju. *Kanalikowanie* (Rysunek 11, stan B)

polega na występowaniu pionowych kanałów wzdłuż złoża. Zakłócenie to powoduje, że medium fluidyzujące zamiast powodować energiczne mieszanie materiału głównie ucieka kanałami. W przypadku syntezy w katalitycznym złożu fluidalnym zdecydowanie ogranicza to kontakt reagentów z powierzchnią katalizatora. W wyniku *aglomeracji* (Rysunek 11, stan C) tworzą się większe skupiska nieruchomych ziaren, co powoduje, że większość warstwy ciała stałego pozostaje nieruchoma i również ma ograniczony kontakt z przepływającym medium. Przy występowaniu dużej prędkości gazu w rdzeniu kolumny może pojawić się tzw. *warstwa fontanna* (Rysunek 11, stan D). Częsteczki są porywane w obszarze dużej prędkości i opadają na dół w obszarze małej prędkości – w pobliżu ścian. Jeżeli rozmiary cząstek różnią się znacznie od siebie, może wystąpić *segregacja* (Rysunek 11, stan E). Duże cząstki opadną na dno, małe zaś zostaną wywiane na zewnątrz. Aby temu zapobiec stosunek wielkości cząstek największych do najmniejszych nie powinien być większy od 8 [89].

## II.2.6 Przeniesienie skali

Procesy fluidalne w skali laboratoryjnej przeprowadza się w reaktorach o średnicach rzędu 3,0-6,0 cm. Pilotażowe złoże fluidalne o średnicach 45-60 cm, pozwalają na przeniesienie procesów na skalę przemysłową, w której średnice reaktorów sięgają do 10 m. Tak duża zmiana wielkości urządzenia może wpływać na wydajność procesu ze względu na charakterystyczne zmiany zachodzące w reżimach przepływów. Największe zmiany obserwuje się w przypadku złożeń pęcherzykowych, bowiem ze wzrostem średnicy złoża wzrastają prędkości pęcherzy [8]. W przypadku reakcji katalizy heterogenicznej korzystne jest pracowanie na złożach bez pęcherzy, ponieważ powodują one transport istotnej części gazowych reagentów bez możliwości ich kontaktu z materiałem złoża - katalizatorem.

Niewątpliwie pewną trudność podczas przeniesienia skali reaktora fluidyzacyjnego stanowi dobór rodzaju dystrybutora gazu. Przejście ze stosowanych w skali laboratoryjnej perforowanych den sitowych na przemysłowe dystrybutory znacznie pogarsza jednorodność przepływu gazu w dolnej części złoża, co skutkuje również zmniejszoną konwersją surowca. Z drugiej strony, w przemysłowych instalacjach fluidalnych, obecność wewnętrznych elementów takich jak wymienniki ciepła, ekrany, przegrody może zredukować efekty zmniejszonej wydajności procesu, poprzez zwiększenie przestrzeni wymiany masy. Należy również pamiętać, że w przypadku procesów katalitycznych ogólną wydajność można

próbować zawsze zwiększyć poprzez zmianę rozkładu wielkości ziaren. Im mniejsze ziarna katalizatora tym większa powierzchnia aktywna. Ponadto w procesach przemysłowych pewną rolę zaczynają odgrywać najmniejsze drobiny katalizatora powodując redukcję wielkości pęcherzy, będących konsekwencją zwiększenia średnicy złoża. Chociaż przeniesienie skali reaktora fluidyzacyjnego ze skali laboratoryjnej do przemysłowej jest kłopotliwe, złożone i trudne, to jednak zakończyło się wielokrotnie spektakularnym sukcesem. Dzięki temu na całym świecie obecnie pracuje wiele jednostek ze złożem fluidalnym, w których realizowane są zarówno procesy chemiczne jak i fizyczne [8, 101].

### **II.2.7 Fluidyzacja w przemyśle**

Jako pierwszy charakterystyczne lewitowanie cząstek ciała stałego podczas procesu fluidyzacji zauważył Fritz Winkler w grudniu 1921 roku podczas eksperymentu dotyczącego aktywacji koksu [101]. Rok później złożył swój pierwszy patent na generator gazu wykorzystujący fluidalne złoża węgla brunatnego [102]. W 1926 firma BASF uruchomiła w Leuna pierwszy proces fluidalny na skalę przemysłową - zgazowanie węgla [103].

Ogół zalet jakie niesie ze sobą złożo fluidalne spowodowały, że fluidyzacja szybko znalazła kolejne zastosowanie w przemyśle. W latach 40. XX w. technologię fluidalną zastosowano w procesie krakingu katalitycznego. Łatwość operowania ziarnami katalizatora była podstawową przyczyną sukcesu zastosowania fluidyzacji w tym procesie, ponieważ główną wadą procesu była szybka utrata aktywności katalizatora na skutek odkładania się węgla. Zastosowanie fluidalnych reaktorów do katalitycznego krakingu pozwoliło na ciągłe odprowadzanie zakoksowanego katalizatora i jego fluidalną regenerację w strumieniu powietrza. Powstałe w wyniku spalania ciepło wykorzystano na potrzeby endotermicznego procesu rozpadu długołańcuchowych węglowodorów. W 1942 r. postawiono pierwszy reaktor do fluidalnego krakingu katalitycznego (FCC), a w ciągu następnych 3 lat uruchomiono kolejne 34 jednostki FCC, produkujące łącznie ponad 500 000 baryłek dziennie [104].

W latach 50. XX w. zastosowanie technologii fluidalnej przyczyniło się do znacznego poprawienia efektywności procesu syntezy Fishera-Tropscha (FT). Silnie egzotermiczne reakcje wchodzące w skład procesu FT również powodowały odkładanie się dużych ilości koksu na katalizatorze. Średni czas życia katalizatora żelazowego dla procesu FT w reaktorze ze złożem stacjonarnym szacowano na 70-100 dni. Wprowadzenie cyrkulacyjnych reaktorów fluidalnych CFB w procesie FT pozwoliło

na dobrą kontrolę nad temperaturą procesu przy równoczesnym odprowadzaniu katalizatora. Duża erozja aparatury będącą wynikiem intensywnej cyrkulacji katalizatora sprawiła, jednak że reaktory CFB szybko zastąpiono reaktorami fluidalnymi SAS (Sasol Advanced Synthol) charakteryzującymi się większą wydajnością cieplną, niższym spadkiem ciśnienia i mniejszymi kosztami operacyjnymi [105].

W latach 50. XX. rozpoczęto również badania nad polimeryzacją w złożu fluidalnym. W 1968 r Union Carbide uruchomiła pierwszą wykorzystującą technikę fluidalną fabrykę do polimeryzacji HDPE w fazie gazowej. W tak przeprowadzonym procesie faza gazowa odgrywa ważną rolę w dostarczaniu monomerów, mieszaniu cząstek polimerowych, a także w usuwaniu ciepła reakcji [106]. Przeprowadzenie polimeryzacji w fazie gazowej wyeliminowało problem usuwania katalizatora po procesie. Ekstremalnie małe granulki katalizatora były tak aktywne, że ponad  $10^5$  części objętościowo polimeru mogło być produkowane na jednostkę masy substancji aktywnej w katalizatorze. Granulowany produkt miał średnicę 0,25-1 mm, a konwersja etylenu o wielkości ok. 2% wymuszała cyrkulację gazu [8]. Sukces polimeryzacji w złożu fluidalnym szybko rozszerzono na kolejne polimery: LDPE, PP, PE. Obecnie sam proces UNIPOL to ponad 100 reaktorów fluidalnych do produkcji PE i ponad 50 reaktorów PP, które działają lub są w trakcie budowy na całym świecie [107].

Warunki bliskie izotermiczności, homogeniczność mieszaniny na danej wysokości złoża, powoduje że złoża fluidalne stanowią idealną przestrzeń dla procesów syntezy, dlatego też są szeroko stosowane w przemyśle. Na całym świecie największe firmy produkują w ten sposób między innymi: akrylonitryl, polipropylen, bezwodnik maleinowy, bezwodnik ftalowy [108-111].

Fluidyzację wykorzystuje się nie tylko w głównych jednostkach procesowych opartych na przemianach chemicznych, ale także w procesach fizycznych. Intensywne mieszanie w warstwie fluidalnej powoduje, że sam proces można użyć do klasyfikacji materiału [112]. Wzmoczona wymiana ciepła w złożu fluidalnym przy dużej powierzchni kontaktu gazu i cząstek ciała stałego sprawiła, że kolejnymi przemysłowymi zastosowaniami fluidyzacji są suszenie i chłodzenie. Suszarki fluidyzacyjne z powodzeniem suszą takie materiały jak liście herbaty [113] kokos, chilli, ziarna kukurydzy a nawet ryż [114-115]. Jednym z interesujących materiałów suszonych i chłodzonych w złożu fluidalnym jest cukier. Rosnąca konkurencja na rynku cukru sprawia, że dużą wagę przykładają się do właściwości wyrobu końcowego, które w dużej mierze zależą od sposobu suszenia i chłodzenia. Zadawalające rezultaty otrzymuje się

w wibrosuszarkach fluidalnych – dodatkowe wibracje rusztu zapobiegają zlepianiu się tak charakterystycznego materiału jakim jest cukier [116].

Innym ciekawym zastosowaniem fluidyzacji jest granulowanie. Do zawieszonych w strumieniu gazu proszków wtryskuje się roztwór substancji wiążącej. Ze względu na wprowadzoną wilgoć lub inny czynnik wiążący, cząstki zlepiają się tworząc aglomeraty. Kiedy pożądaną rozmiar granulek zostaje osiągnięty, wtryskiwanie roztworu zostaje przerwane, a utrzymywanie układu w dalszej fluidyzacji pozwala na odparowanie dodanego roztworu. Na rysunku 12 pokazano schematycznie przebieg procesu granulacji. Początkowo utrzymywane w aglomeracji cząstki za pomocą sił wiążących w cieczy, po odparowaniu pozostawiają swoją konfigurację sferyczną za pomocą samych oddziaływań między ziarnami suchego proszku [117].



Rysunek 12. Schemat procesu granulowania w złożu fluidalnym

a) wtryskiwania czynnika wiążącego, b) łączenie się cząstek w aglomeraty, c) suszenie

Rysunek wykonany na podstawie [118]

Tak otrzymuje się między innymi szybko rozpuszczające się granulaty takie jak kawa rozpuszczalna, sproszkowane mleko czy herbatki granulowane [119]. Gdy sama woda jest natryskiwana w procesie aglomeracji, powstałe granulki są kruche i mają luźną strukturę, takie rozwiązanie często spotykane jest w przemyśle spożywczym. Z kolei w przemyśle farmaceutycznym ze względu na pożądaną twardość wyrobu jako roztwory wiążące stosuje się m. in. żelatynę, skrobię czy poliwinylpirolidon [117].

Charakterystyczny opływ płynu wokół cząstek ciała stałego spowodował, że w przemyśle farmaceutycznym obok granulowania prowadzonego w złożu fluidalnym wykorzystuje się również możliwość nanoszenia różnej grubości powłok w złożu. Takie rozwiązanie nie tylko zwiększa stabilności medykamentu i maskuje nieprzyjemny smak oraz zapach substancji czynnej, ale również może przyczynić się do przedłużonego uwalniania leku. Parametry takiego procesu muszą być kontrolowane tak, aby nie dopuścić do aglomerowania się materiału. Grubość naniesionej warstwy zwykle zależy od czasu przebywania materiału w złożu, stąd proces często nazywa się również warstwowaniem [120].



Interesującym aspektem zastosowania fluidyzacji jest możliwość przeprowadzenia w jednym aparacie – reaktorze fluidyzacyjnym kilku etapów jednego procesu. Przykładowo, podczas granulowania na mokro, w jednym aparacie można przeprowadzić mieszanie składników, granulowanie i suszenie [117].

## II.3 SPEKTROFOTOMETRIA W PODCZERWIENI Z WYKORZYSTANIEM TRANSFORMATY FOURIERA

### II.3.1 Teoria absorpcji promieniowania IR

Zdolność materii do absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego znalazła ogromne zastosowanie w ilościowej i jakościowej analizie substancji. Absorpcja (ale także emisja) kwantów promieniowania występuje podczas przejść elektronowych, wibracyjnych i rotacyjnych w cząsteczkach oraz atomach (tylko przejścia elektronowe). Pochłonięta energia promieniowania elektromagnetycznego jest wprost proporcjonalna do częstości drgań i odwrotnie proporcjonalna do długości fali ( $E=h\nu =hc/\lambda$ ). Im mniejsza energia (różnica między poziomami) tym większa długość fali jest absorbowana. Przejścia elektronowe wymagają znacznych energii związanych z przeniesieniem elektronu w atomie lub cząsteczce na wyższy poziom energetyczny. Również powrót do stanu podstawowego związany jest z emisją kwantu o wysokiej energii. Dlatego absorpcja (emisja) związana z tym procesem jest obserwowana praktycznie wyłącznie w zakresie widzialnym lub ultrafioletowym widma elektromagnetycznego. Przejścia wibracyjne (związane z drganiami części składowych cząsteczki) lub rotacyjne (związane z ruchem obrotowym części składowych cząsteczki) związane są z absorpcją znacznie mniejszych porcji energii. Linie widmowe (albo raczej piki) obserwuje się wtedy w bliskiej i dalekiej podczerwieni (przejścia wibracyjne) oraz dalekiej podczerwieni i w zakresie mikrofalowym widma (przejścia rotacyjne).

Promieniowaniem podczerwonym (IR) nazywa się promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 0,7-1000  $\mu\text{m}$ . Najbardziej użyteczny w analizie chemicznej jest zakres średniej podczerwieni, ponieważ mieszczą się w nim drgania prawie wszystkich grup funkcyjnych związków organicznych. Kiedy na cząsteczkę skierowane zostanie promieniowanie podczerwone o częstotliwości równej częstotliwości drgania fragmentu cząsteczki następuje jego absorpcja. Promieniowanie zostaje zaabsorbowane, a związana energia zostaje przekształcona w drgania wibracyjne oraz towarzyszące im drgania rotacyjne. Połączenie tych drgań powoduje że wypadkowa absorbowana energia daje pasmo absorpcji, a nie pojedynczą linię. Piki w widmie IR są skutkiem absorbowania promieniowania elektromagnetycznego o energii odpowiadającej energii drgań lub rotacji fragmentów cząsteczki, a ponieważ każdy związek jest jedyną w swoim rodzaju kombinacją atomów, powstające widmo jest unikatowe dla każdego związku. W konsekwencji powstaje „molekularny odcisk palca” danego związku, pozwalający na

jakościową analizę danej próbki [121]. Ponieważ stopień absorpcji promieniowania zależy od stężenia danego składnika możliwe staje się również ilościowe oznaczenie stężenia danego związku. Całkowita ilość zarejestrowanych w widmie IR pasm absorpcyjnych nie jest równa całkowitej ilości drgań w molekuale. Na zmniejszenie ilości pasm wpływać będzie brak aktywności lub słaba aktywność IR niektórych drgań, oraz fakt że jedno i to samo promieniowanie może być pochłaniane przez różne fragmenty cząsteczki. Z drugiej strony zwiększenie ilości pasm wynika z występowania nadtonów czy sprzężenia Fermiego [122].

Miarą absorpcji promieniowania jest absorbancja:

$$A = \log(I/I_0) \quad (2.7)$$

$I_0$  – natężenie promieniowania padającego

$I$  – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący

Absorbancja ma właściwości addytywne, zatem absorbancja mieszaniny wielkoskładnikowej jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników.

### II.3.2 Spektrometr IR a FTIR

Klasyczne spektrometry IR otrzymują widma związków poprzez wielokrotne przepuszczenie przez próbkę wiązek promieniowania monochromatycznego o różnych długościach. Schemat blokowy spektrofotometru IR składa się z źródła promieniowania, układu optycznego z monochromatorem, badanej próbki, detektora, wzmacniacza i układu pomiarowo-rejestrującego. Wśród klasycznych spektrometrów IR rozróżnia się aparaty dyspersyjne i niedyspersyjne. Zasada działania obydwu typów jest jednakowa, różnica wynika jedynie z sposobu wyizolowania pojedynczej długości fali. Dyspersyjne spektroskopy IR zaopatrzone są w siatkę dyfrakcyjną rozszczepiającą promieniowanie podczerwone i za pomocą szczelinki wybierają konkretną długość fali. Niedyspersyjne spektrometry IR zawierają filtr pasmowy, który wycina odpowiednią długość fali. Aparaty IR mierzą wprost absorbancję od długości fali.

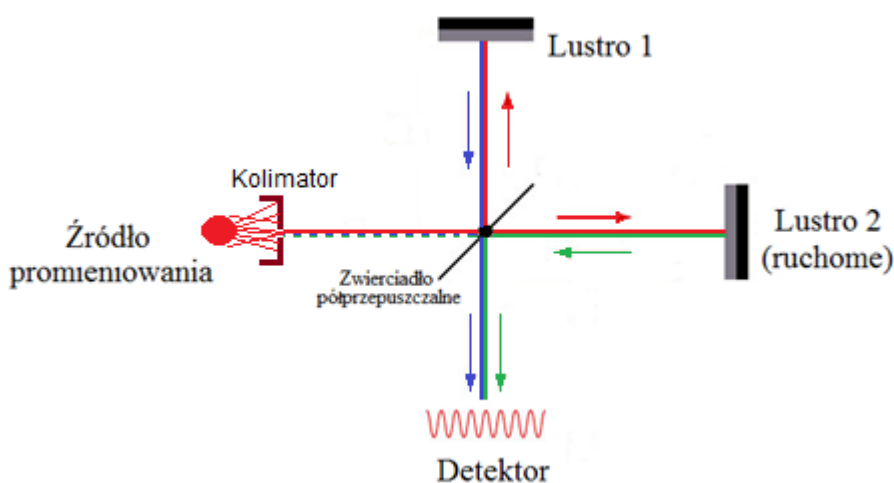
Zasada działania spektrometru FTIR jest inna. Aparaty te nie mierzą absorbancji bezpośrednio, ale dzięki zastosowanemu interferometrowi mierzona jest intensywność promieniowania składającego się z wielu długości fal podczerwonych jednocześnie. W schemacie blokowym spektrometru FTIR wyróżnia się źródło promieniowania, interferometr, próbkę detektor i układ pomiarowo-rejestrujący. Zastosowany interferometr pozwala na uzyskanie funkcji, w której zmienną niezależną jest różnica dróg optycznych (ODP – Optical Path Difference) w dwóch gałęziach interferometru, a zmienną zależną jest

intensywność promieniowania podczerwonego. Ponieważ do interferometru dochodzi światło polichromatyczne, pomiar intensywności promieniowania również dotyczy światła polichromatycznego, lecz o strukturze widmowej zależnej od ODP i oczywiście od składu badanej próbki. Otrzymana funkcja nie wprost zawiera informacje o właściwościach optycznych próbki. Za pomocą transformacji Fouriera można jednak uzyskać zależność intensywności sygnału od długości fali  $\lambda$ . Pozwala to na obliczenia transmitancji próbki i absorbancji, jako funkcji długości fali [123].

Ważną przewagą analizy FTIR nad (N)DIR, odgrywającą rolę szczególnie w analizie gazów (a więc próbek o małym stężeniu) jest niższy poziom szumów, będący wynikiem tego, że na detektor trafia prawie cała emitowana energia, a nie jak w analizie IR jej niewielka część. Dzięki czemu to parametry pomiaru przygotowuje się do próbki, a nie samą próbkę specjalnie do pomiaru.

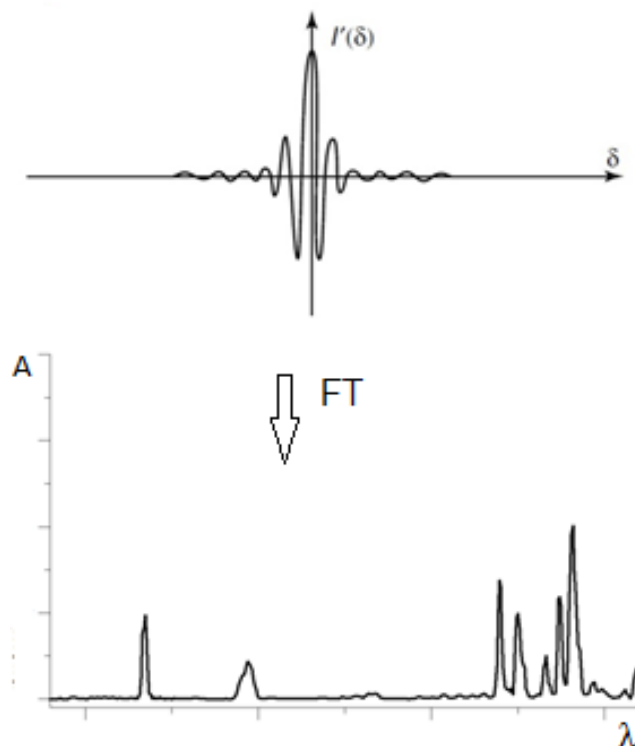
### II.3.3 Interferometr Michelsona

Sercem każdego spektrometru FTIR jest interferometr z podziałem amplitudy. Najczęściej stosowanym interferometrem w spektrometrii FTIR jest interferometr Michelsona. Schemat jego budowy oraz działania interferometru Michelsona pokazano na rysunku 13. Składa się on z dwóch płaskich lusterek ułożonych do siebie prostopadle. Jedno ze zwierciadeł (Lustro 2) może poruszać się w kierunku prostopadłym do płaszczyzny lustra 1. Na skrzyżowaniu płaszczyzn luster znajduje się zwierciadło półprzepuszczalne (rozdzielacz).



Rysunek 13. Schemat budowy i działania interferometru Michelsona

Wiązka promieniowania pochodząca ze źródła kierowana jest przez kolimator na zwierciadło półprzepuszczalne, które połowę światła odbija, a drugą połowę przepuszcza. Odbite promieniowanie pada na nieruchome Lustro 1 i z powrotem odbija się w stronę zwierciadła półprzepuszczalnego. Przepuszczona przez rozdzielacz wiązka promieniowania odbija się od lustra ruchomego i również powraca do zwierciadła półprzepuszczalnego. Każda z wiązek promieniowania, które wracają po odbiciu rozdzielana jest po raz kolejny na dwie części, z których jedna kierowana jest w stronę źródła promieniowania, a druga w stronę detektora. W ten sposób do detektora docierają dwie wiązki z tego samego źródła promieniowania, różniące się fazami w zależności od położenia lustra 2. Końcowy interferogram zawiera zatem informacje o absorbancji próbki w całym zakresie promieniowania elektromagnetycznego jakie wyemitowało źródło. Źródło promieniowania IR daje światło o pewnej charakterystyce, (teoria promieniowania ciała doskonale czarnego [124]) jeżeli lustro 2 znajduje się w pewnej pozycji zerowej (różnica dróg optycznych jest równa 0) to w detektorze otrzymane zostanie dokładnie widmo promieniowania zastosowanej lampy. Gdy różnica dróg optycznych jest różna od 0 z pierwotnego widma jakie emituje lampa pewne długości znikają, a inne ulegają wzmocnieniu. Po przejściu przez interferometr otrzymujemy wykres poziomu sygnału w funkcji OPD, który po transformacji Fouriera, przekształcony zostaje w intensywność w funkcji długości fali. Odjęcie zmierzonego sygnału od sygnału referencyjnego pochodzącego z promieniowania lampy pozwala na wygenerowanie wykresu absorbancji od długości fali.



Rysunek 14. Schematyczne przekształcenie interferogramu w widmo za pomocą transformaty Fouriera

#### II.3.4 Transformata Fouriera

Powstały dzięki interferometrii obraz interferencyjny zostaje następnie przekształcony w widmo za pomocą transformaty Fouriera, danej wzorem:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2.8)$$

gdzie,

$B(\bar{\nu})$  – intensywność w funkcji liczby falowej

$I(\delta)$  – intensywność sygnału w funkcji drogi optycznej

$\bar{\nu}$  – liczba falowa

$\delta$  – droga optyczna

Przekształcenie widma w obraz interferencyjny jest również możliwe za pomocą analogicznej zależności:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (2.9)$$

Pracę zawierającą opis przekształcenia Fourier zgłosił do druku w 1807 r. Ze względu na długoletni opór recenzentów (Laplace, Lagrange i Legendre) transformatę Fouriera opublikowano dopiero w 1822 r w pracy zatytułowanej *Analityczna teoria ciepła* [125]. Sam interferometr został on zbudowany w latach 80. XIX wieku, a jego wynalazca -

Albert Abraham Michelson (nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 1907 r.) przeprowadził na nim m. in. pomiar prędkości światła [126]. Dziś dzięki opracowaniu interferometru i transformacie oraz wielkiemu postępowi technologii komputerowej można przeprowadzać operacje obliczeniowe związane z analizą interferogramów w ciągu zaledwie kilku sekund, co umożliwia spektrometrom FTIR wykonywać analizy w odstępach sekundowych.

### **II.3.5 Ograniczenia detekcji gazów za pomocą FTIR**

Aby sygnał pochodzący od drgania wiązania w cząsteczce został otrzymany musi zmieniać się elektryczny moment dipolowy cząsteczki. Spektrometr działający w podczerwieni nie będzie zatem w stanie otrzymać sygnału od dwuatomowej cząsteczki homojądrowej, ponieważ rozkład ładunków jest w niej symetryczny, a co za tym idzie moment dipolowy jest równy 0 [121]. Zmienności momentu dipolowego nie będą wykazywały również gazy szlachetne. Gazem, którego nie da się oznaczyć za pomocą FTIR będzie również H<sub>2</sub>S, ze względu zbyt niską wartość momentu dipolowego, który nie przekracza progu detekcji FTIR.

### **II.3.6 Zastosowanie FTIR**

Dokładność i szybkość analizy FTIR powoduje, że technika ta jest szeroko stosowana zarówno przez zakłady przemysłowe, jak i ośrodki naukowe. Wymagania zawarte w normach i zaleceniach Unii Europejskiej, ale również wzrost wymagań zwykłego konsumenta powodują, że analiza FTIR coraz częściej stosowana jest do kontroli jakości, stabilności i autentyczności produktów przemysłu spożywczego. Metoda FTIR może posłużyć np. do wykrywania rozcieńczeń oleju z oliwek olejami roślinnymi, olejami z orzechów czy innymi mniej wartościowymi olejami rafinowanymi. Nienasycone tłuszcze zawarte w olejach mogą ulegać utlenieniu pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu. Badania wykazują, że możliwa jest również ocena stabilności oksydacyjnej olejów jadalnych w podczerwieni, a w konsekwencji określenie stopnia zepsucia danego oleju [127]. Analizą w podczerwieni można oznaczać również inne związki w produktach żywnościowych np. tłuszcze w majonezach [127] czy cukry w miodzie [129]. Badania potwierdzają, że za pomocą FTIR można rozróżnić klasy napojów spirytusowych [130-131] a nawet zidentyfikować rodzaj bakterii wyizolowanych z produktów żywnościowych [132].

Inną ważną aplikacją analizatora FTIR może być monitorowanie jakości powietrza w miejscu pracy [133] np. w ośrodkach produkujących substancje zapachowe i chemikalia smakowe, które mogą być uwalniane do powietrza wdychanego przez pracowników. Przykładem może być diacetyl (butan-2,3-dion) czy acetoina (3-hydroksybutanon) nadające potrawom maślany odpowiednio zapach i smak, a przy wdychaniu mogą prowadzić do poważnych chorób płuc [134]. Urządzenia FTIR mają obecnie coraz większe znaczenie w badaniach środowiskowych np. do badania wycieków czynników chłodniczych takich jak amoniak i freony [135]. Analiza może być wykonywana w celu określenia charakteru substancji zanieczyszczających, ale również mechanizmu wiązania w przypadku usuwania zanieczyszczeń w wyniku procesów sorpcyjnych [136].



## **II.4 PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATUROWEGO i TEZA ROZPRAWY**

2,6-DMP jest cennym produktem dla wielu gałęzi przemysłu. Spośród znanych sposobów otrzymywania 2,6-DMP, metylowanie fenolu w fazie gazowej zdaje się być korzystniejsze z technologicznego punktu widzenia. Okazuje się, że stosowany do wysokotemperaturowej konwersji CO do CO<sub>2</sub> produkowany w Zakładach Azotowych w Tarnowie – Mościcach katalizator TZC-3/1 jest aktywny i selektywny podczas alkilowania fenolu. W najprostszym rozwiązaniu katalizator ten może być użyty w reaktorze ze złożem stałym.

Z uwagi na egzotermiczność procesu postuluje się przeprowadzenie syntezy 2,6-DMP w złożu fluidalnym. Utworzenie stabilnego katalitycznego złoża fluidalnego nie jest celem łatwym do osiągnięcia, ale szereg zalet jakie ze sobą niesie powoduje, że wysiłek jest warty podjęcia. Dobre wyrównanie temperatury oraz wyrównanie składu mieszaniny reakcyjnej na danej wysokości złoża są cechami niezwykle ważnymi dla każdego procesu technologicznego. Ciągła cyrkulacja ziaren TZC-3/1 w procesie 2,6-DMP pozwoli na maksymalne wykorzystanie jego powierzchni aktywnej. W przypadku ewentualnego zakoksovania katalizatora, będącego wynikiem równoległe biegnących procesów rozkładu alkoholu metylowego, możliwe stanie się zregenerowanie katalizatora bez konieczności jego usuwania z aparatu, poprzez przepuszczenie strumienia powietrza o odpowiedniej temperaturze.

W procesie syntezy 2,6-DMP z fenolu i metanolu, obok aromatycznych produktów alkilowania fenolu, powstaje szereg związków będących produktami równoległe zachodzącej na katalizatorze gazyfikacji alkoholu metylowego. Z wyjątkiem wodoru wszystkie składniki procesu, zarówno organiczne jak i nieorganiczne produkty licznych reakcji absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni, dlatego też postuluje się zastosowanie kontroli procesu przy pomocy analizatora FTIR.

### **III. CEL I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

#### **III.1 CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Głównym celem niniejszej pracy jest określenie korzystnych warunków metylowania fenolu do 2,6-DMP we fluidalnym złożu przemysłowego katalizatora TZC-3/1. Ocenie poddany zostanie wpływ na wydajność procesu otrzymywania 2,6-DMP takich parametrów jak: temperatura złoża, ilość środka alkilującego, zawartość o-krezolu w mieszance kierowanej do złoża katalizatora oraz czas kontaktu reagentów z katalizatorem.

Warunkiem koniecznym dla realizacji przyjętego celu głównego jest przede wszystkim uzyskanie stabilnego złoża fluidalnego sproszkowanego katalizatora TZC-3/1. Podczas fluidyzacji nie mogą występować niekorzystne zjawiska takie jak tłokowanie, kanałowanie czy aglomeracja. Określona zostanie wielkość ziaren katalizatora oraz wielkości strumienia surowca wprowadzającego katalizator w stan fluidalny.

Celem dodatkowym pracy doktorskiej jest zbudowanie laboratoryjnego systemu monitorowania produktów procesu syntezy 2,6-DMP poprzez odpowiednie połączenie reaktora fluidyzacyjnego z analizatorem FTIR. Opracowana zostanie metoda analizy FTIR produktów syntezy 2,6-DMP z fenolu i metanolu na katalizatorze TZC-3/1. Jest ona alternatywą w stosunku do analizy chromatograficznej, zwykle wykorzystywanej w przypadku monitorowania procesów przebiegających z udziałem związków organicznych, które w warunkach otoczenia dają się skroplić i w odpowiednim rozcieńczeniu wprowadzić do np. chromatografu gazowego. Opracowana metoda, w odróżnieniu od wyżej wymienionej wymaga bardzo krótkiego czasu analizy (rzędu sekund) i przez to pozwala na kontrolowanie procesu w sposób ciągły, zarówno co do składu chemicznego gazowej mieszaniny poreakcyjnej jak i ilości poszczególnych produktów. Analiza szerokiej gamy produktów za pomocą analizatora FTIR pozwoli również na określenie rodzaju oraz ilości produktów rozkładu alkoholu metylowego, których analiza chromatograficzna wymagałaby zastosowania drugiego, dedykowanego systemu chromatograficznego.

### **III.2 ZAKRES PRACY EKSPERYMENTALNEJ**

Pierwszy etap badań laboratoryjnych dotyczył przygotowania frakcji katalizatora TZC-3/1 odpowiedniej do zastosowania w procesie fluidyzacji. Określono rozmiar ziaren katalizatora pozwalających na uzyskanie stabilnego złoża fluidalnego. Zbadano przebieg procesu fluidyzacji dobranej frakcji katalizatora TZC-3/1 w różnych temperaturach oraz wyznaczono prędkości minimum fluidyzacji wybranej frakcji TZC-3/1, a na jej podstawie wyznaczono wielkość objętościowego natężenia przepływu wprowadzanej do reaktora mieszaniny ciekłych substratów, które po przejściu w stan gazowy doprowadzą katalizator do stanu stabilnej fluidyzacji.

W drugim etapie badań zbudowano system ciągłego monitorowania procesu 2,6-DMP. Reaktor fluidyzacyjny połączono z analizatorem FTIR za pomocą odpowiedniej komory rozcieńczeń. W celu opracowania odpowiedniej metody FTIR dla procesu metylowania fenolu wykonano widma w podczerwieni dla wszystkich aromatycznych związków mogących wystąpić w procesie wytwarzania 2,6-DMP, w zakresie stężeń wynikającym z przewidywanych ilości w strumieniu produktów. Dokonano dokładnej analizy widm IR zastosowanych substratów oraz wszystkich możliwych produktów; zarówno procesu alkilowania fenolu, jak i równoległe zachodzącego na katalizatorze procesu rozkładu alkoholu metylowego. Pozwoliło to na dobór odpowiednich zakresów liczby falowej w analizie poszczególnych składników procesu tak, aby w pełni wykorzystać różnice we widmach IR reagentów. W celu prowadzenia weryfikacji przyjętej metody analizy procesu w podczerwieni opracowano chromatograficzną metodę analizy wybranych składników strumienia produktów.

Realizacja dwóch pierwszy etapów prac laboratoryjnych pozwoliła na przejście do głównego etapu syntezy 2,6-DMP w różnych warunkach procesowych. Zbadano wpływ temperatury, ilości środka alkilującego, czasu przebywania reagentów na katalizatorze na wydajność wytwarzania 2,6-DMP. W toku badań ustalono, że korzystne stanie się wprowadzenie o-krezolu do mieszaniny surowców oraz znalezienie warunków pracy reaktora pozwalających na zaplanowanie węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu w układzie. Przeprowadzono serię syntez z mieszaniny surowca zawierającego różne ilości o-krezolu.

Opracowano mapy operacyjne pracy węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu prezentujące nieustalone i ustalone stany układu. Na ich podstawie określono linie

operacyjne będące zbiorem stanów stacjonarnych charakteryzujących się różnymi składami mieszaniny opuszającej układ.

W ostatnim etapie pracy opracowano energetyczny bilans procesu syntezy 2,6-DMP z wykorzystaniem sfluidyzowanego złoża katalizatora TZC-3/1. Wyznaczono brakujący strumień powstałego w procesie  $H_2$ . Określono efekt cieplny procesów zachodzących w układzie składającym się z reaktora i elementów pomocniczych doprowadzających substraty, z uwzględnieniem energii potrzebnej na doprowadzenie mieszaniny surowców do stanu gazowego i jej ogrzaniem do określonej temperatury na wlocie do reaktora. W obliczeniach uwzględniono również pozyskiwanie energii ze spalania części gazów poreakcyjnych.

## IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### IV.1 ORGANIZACJA STABILNEGO ZŁOŻA FLUIDALNEGO KATALIZATORA ŻELAZOWO-CHROMOWEGO TZC-3/1

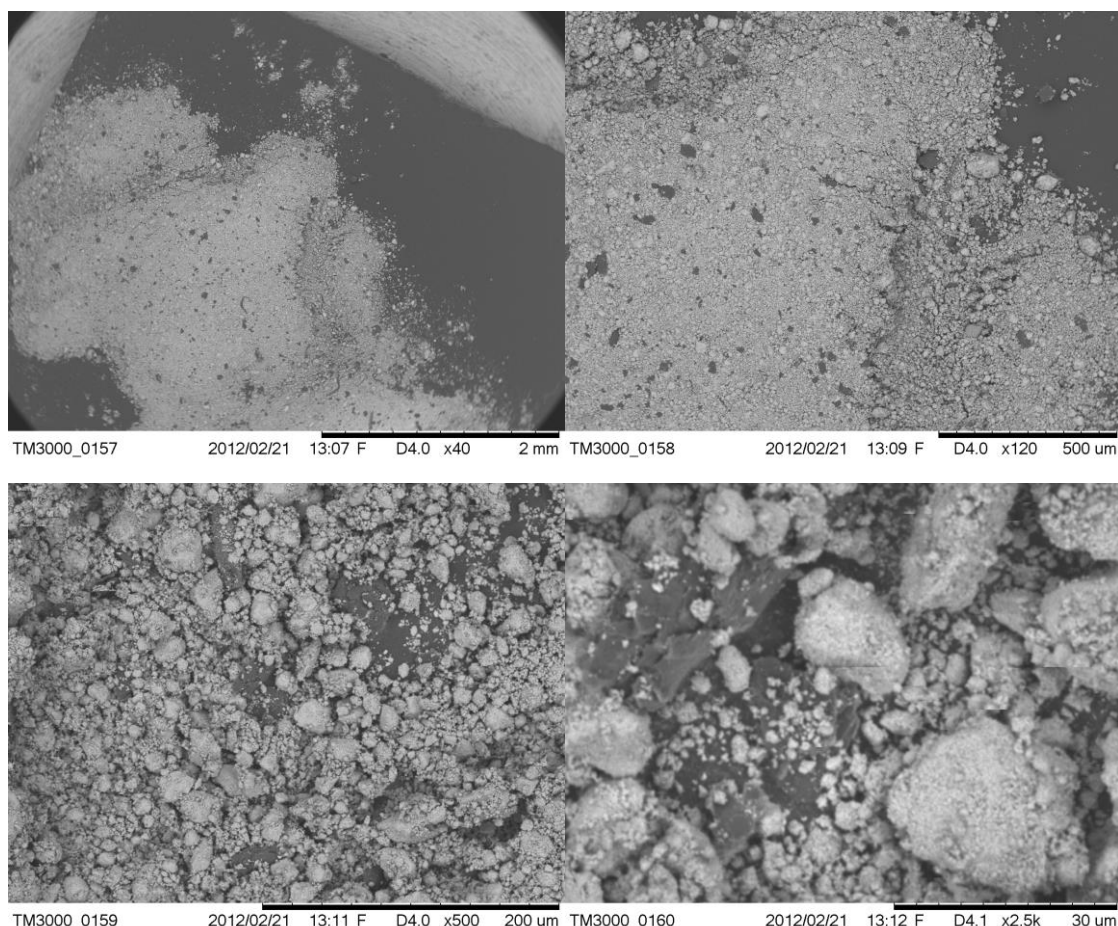
Warunkiem właściwej organizacji procesu syntezy 2,6-DMP w katalitycznym złożu fluidalnym jest w pierwszej kolejności uzyskanie prawidłowej fluidyzacji katalizatora TZC-3/1. Nie każde cząstki ciała stałego można stabilnie sfluidyzować. Uzyskanie takiego stanu w dużej mierze zależy od indywidualnych cech proszków takich jak wielkość ziaren, ich kształt, a także gęstość, dlatego badania dotyczące fluidyzacji TZC-3/1 rozpoczęto od analizy mikroskopowej próbek ziaren katalizatora. Na zdjęciach SEM próbek TZC-3/1 zwracano uwagę głównie na kształt oraz rozrzut wielkości ziaren katalizatora. Równocześnie przeprowadzono próby wprowadzenia w stan fluidalny poszczególnych frakcji materiału. Dla wybranego w postępowaniu materiału dającego się stabilnie sfluidyzować przeprowadzono serie eksperymentów wyznaczających prędkość minimum fluidyzacji w różnych temperaturach. Założono, że podczas syntezy 2,6-DMP czynnikiem doprowadzającym katalizator do stanu fluidalnego będą substraty w stanie gazowym. Przepływ reagentów nie mógł być zbyt szybki, ponieważ ograniczałoby to czas kontaktu substratów z katalizatorem, ale musiał być wystarczający, aby doprowadzić katalizator do stanu stabilnej fluidyzacji. Wyznaczone prędkości minimum fluidyzacji  $U_{mf}$  pozwoliły na określenie minimalnego wydatku objętościowego mieszaniny substratów wprowadzanych do reaktora syntezy 2,6-DMP.

#### IV.1.1 Analiza mikroskopowa ziaren katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1

Zdjęcia ziaren poszczególnych frakcji katalizatora TZC-3/1 wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM TM3000 Tabletop Microscope. Próbkę rozdrobnionego katalizatora umieszczano na podstawie grafitowej bez metalizacji. Napięcie przyspieszające miało wartość 5 kV. Każdą frakcję katalizatora sfotografowano przy powiększeniach x40, x120, x500 oraz x2500. Zdjęcia przy powiększeniach x40 wykonano w celu oszacowania zakresu wielkości ziaren oraz zobrazowania charakteru geometrycznego większej ilości ziaren. Przy powiększeniu x120 możliwe było dokonanie oceny kształtu poszczególnych ziaren, gdy ich wielkość była rzędu 100  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo zdjęcia w powiększeniach x500 i x2500 pozwoliły ocenić stan powierzchni większych ziaren, w tym

obecność i kształt najdrobniejszych cząstek znajdujących się na ich powierzchniach [137, 138].

Badania mikroskopowe rozpoczęto od pyłu katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 pobranego z linii produkcyjnej tuż przed pastylkowaniem. Mikroskopowa analiza pylistego materiału ujawniła znaczny rozrzut wielkości jego ziaren (Rysunek 15). Obok największych ziaren osiągających średnicę 30  $\mu\text{m}$  widocznych jest sporo małych ziaren o wielkości 1  $\mu\text{m}$ . Podczas próby fluidyzacji tego materiału zaobserwowano tłokowanie złoża (Rysunek 16a). Taki rodzaj zakłócenia procesu fluidyzacji nie pozwala na ciągle prowadzenie procesu fluidyzacji poprzez warstwę katalizatora unoszącą się w górę reaktora. Ze względu na brak możliwości osiągnięcia prawidłowej fluidyzacji dla pyłu TZC-3/1 konieczne stało się wyodrębnienie właściwej frakcji z produktu komercyjnego [137, 138].



Rysunek 15. Obrazy mikroskopowe pyłu katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 pobranego przed pastylkowaniem, w powiększeniach x40, x120, x500, x2500



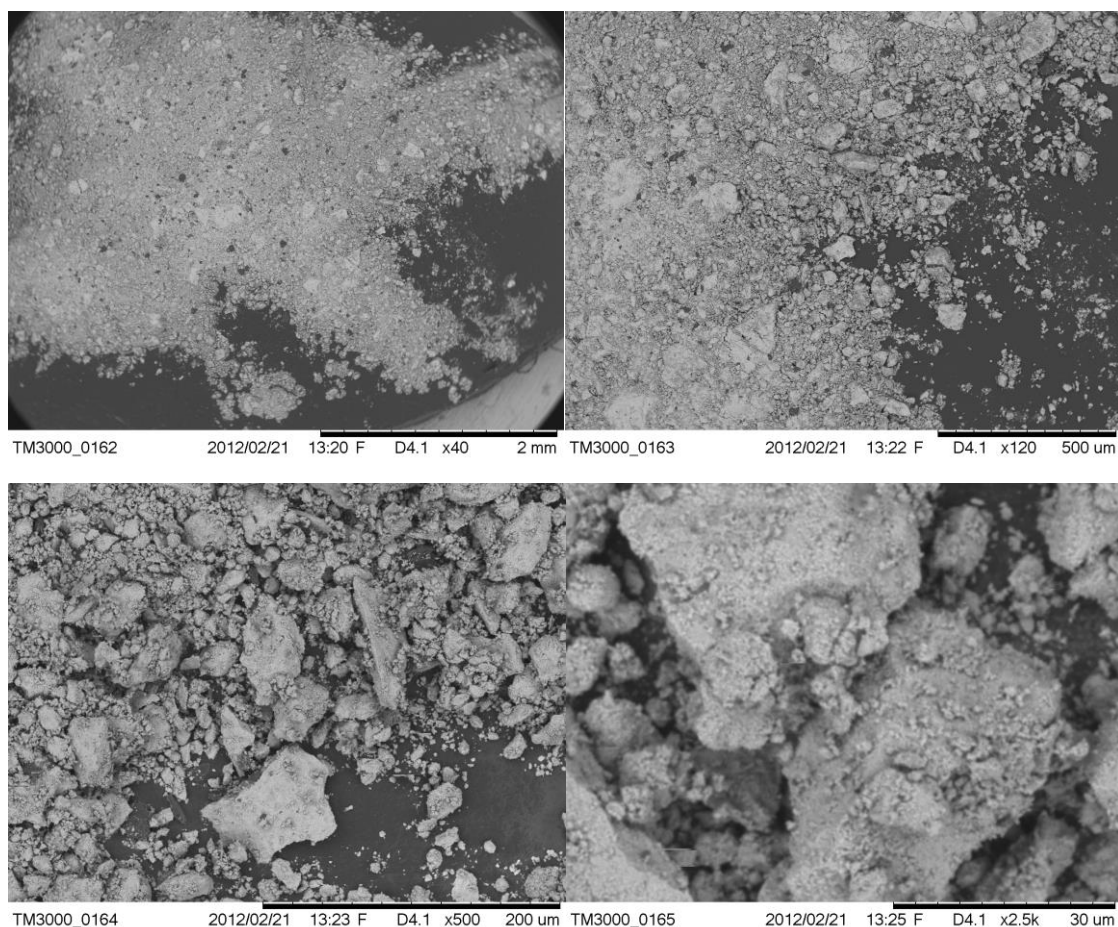
a) tłokowanie zaobserwowane podczas próby fluidyzacji pyłu katalizatora pobranego z linii produkcyjnej tuż przed pastylkowaniem



b) kanałowanie złoża połączone z aglomeracją ziaren podczas próby fluidyzacji katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 0-120  $\mu\text{m}$

Rysunek 16. Zakłócenia przebiegu procesu fluidyzacji katalizatora TZC-3/1 obserwowane podczas badań nad doбором odpowiedniego uziarnienia materiału

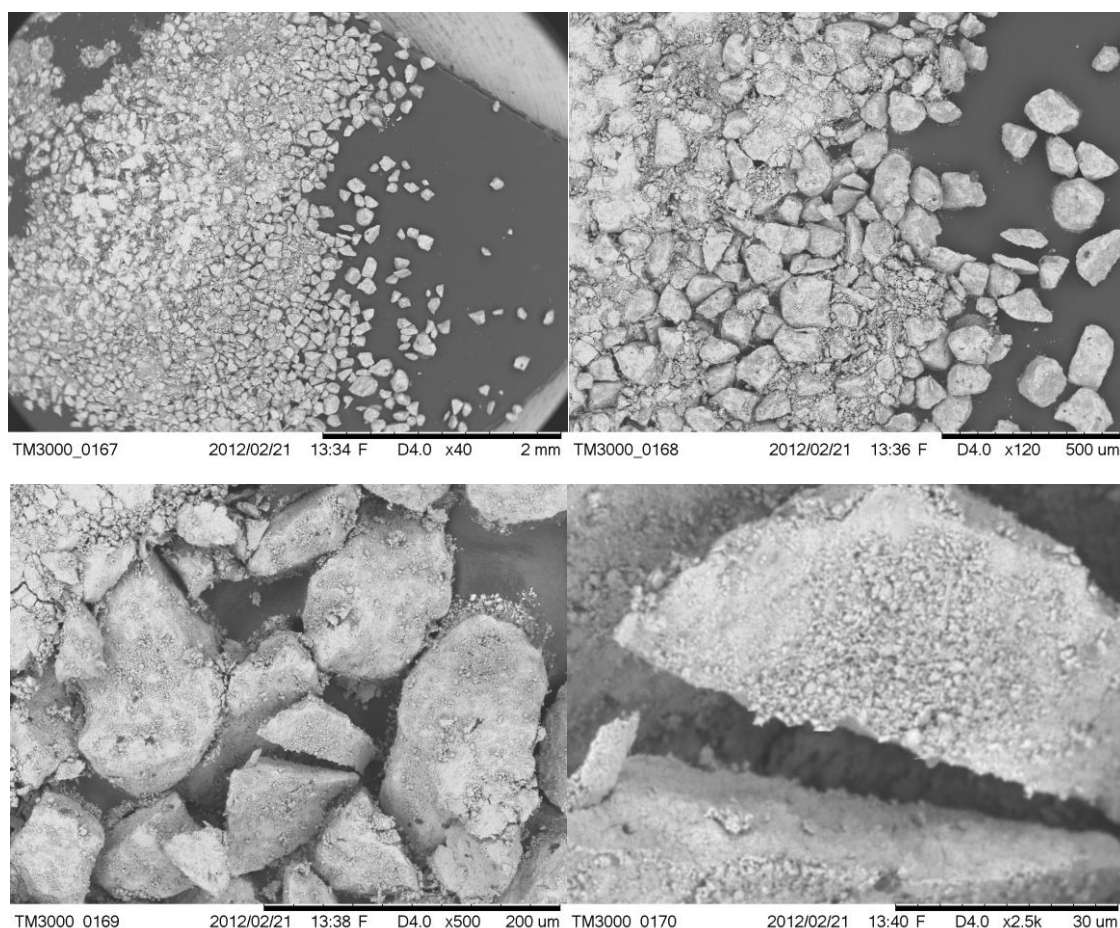
Poprzez rozgniatanie pastylek produkowanego w Zakładach Azotowych w Tarnowie katalizatora TZC-3/1 uzyskano proszek, z którego wyodrębniono frakcję 0–120  $\mu\text{m}$ . Obrazy mikroskopowe uzyskanej w ten sposób frakcji ziaren przedstawiono na rysunku 17. Na zdjęciach SEM tego materiału charakterystyczny jest znaczny udział frakcji najdrobniejszych ziaren. Powierzchnia większych ziaren jest częściowo pokryta ziarnami najdrobniejszymi. Taki stan powierzchni ziaren oraz znaczna rozpiętość ich średnic może być istotną przyczyną trudności w prawidłowej ich fluidyzacji. Podjęte próby uzyskania stabilnego stanu fluidalnego warstwy utworzonej z frakcji katalizatora o wielkości ziaren 0–120  $\mu\text{m}$  zakończyły się niepowodzeniem. W trakcie ich trwania zaobserwowano kanałowanie złoża połączone z aglomeracją ziaren (Rysunek 16b). Zarówno kanałowanie jak i aglomeracja podczas procesu syntezy ograniczałyby kontakt reagentów z katalizatorem, ponieważ przepływający gaz miałby jedynie styczność z ziarnami katalizatora stanowiącymi ściany boczne kanałów i powierzchnię aglomeratów [137, 138].



Rysunek 17. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 0–120  $\mu\text{m}$  w powiększeniach x40, x120, x500 i x2500

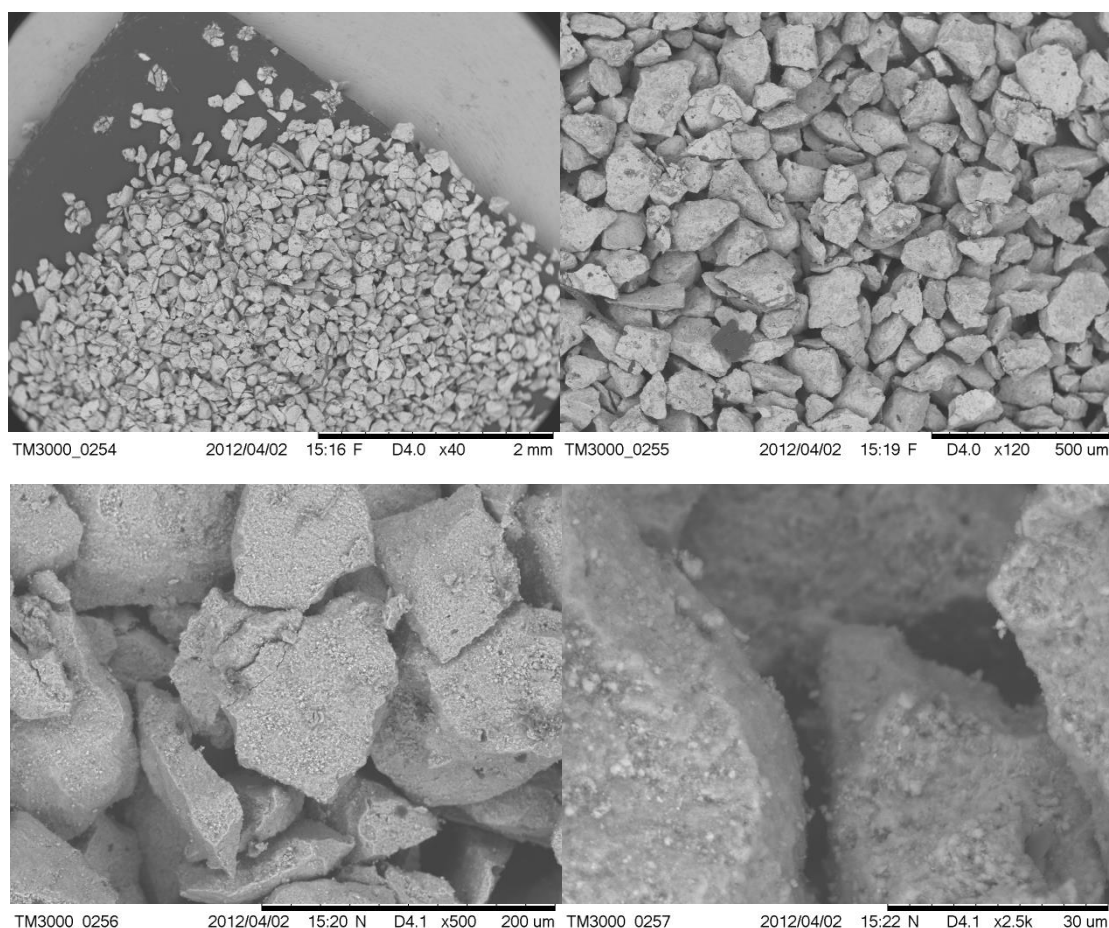


Znaczny rozrzut wielkości ziaren frakcji 0–120  $\mu\text{m}$  okazał się być przyczyną nieprawidłowej fluidyzacji katalizatora. Zdecydowano zmniejszyć rozpiętość wielkości ziaren oraz nieznacznie zwiększyć średnią wielkość ziaren. Na rysunku 18 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu skaningowego wybranej do dalszych badań frakcji 75-150  $\mu\text{m}$ . Widoczne jest, że najdrobniejsze ziarna nie zostały oddzielone od większych w trakcie procesu przesiewania rozdrobionego katalizatora i przylegają w znacznej części do powierzchni ziaren większych. Oddziaływania kohezyjne wywoływane właśnie przez najdrobniejsze ziarna są na tyle duże, że próby odsiania najdrobniejszego pyłu z wykorzystaniem wibracji zakończyły się niepowodzeniem. Użycie takiego materiału jako złoża w procesie fluidyzacji, przy niewielkich wartościach liczby fluidyzacji w dalszym ciągu prowadziło do tworzenia aglomeratów [137, 138].



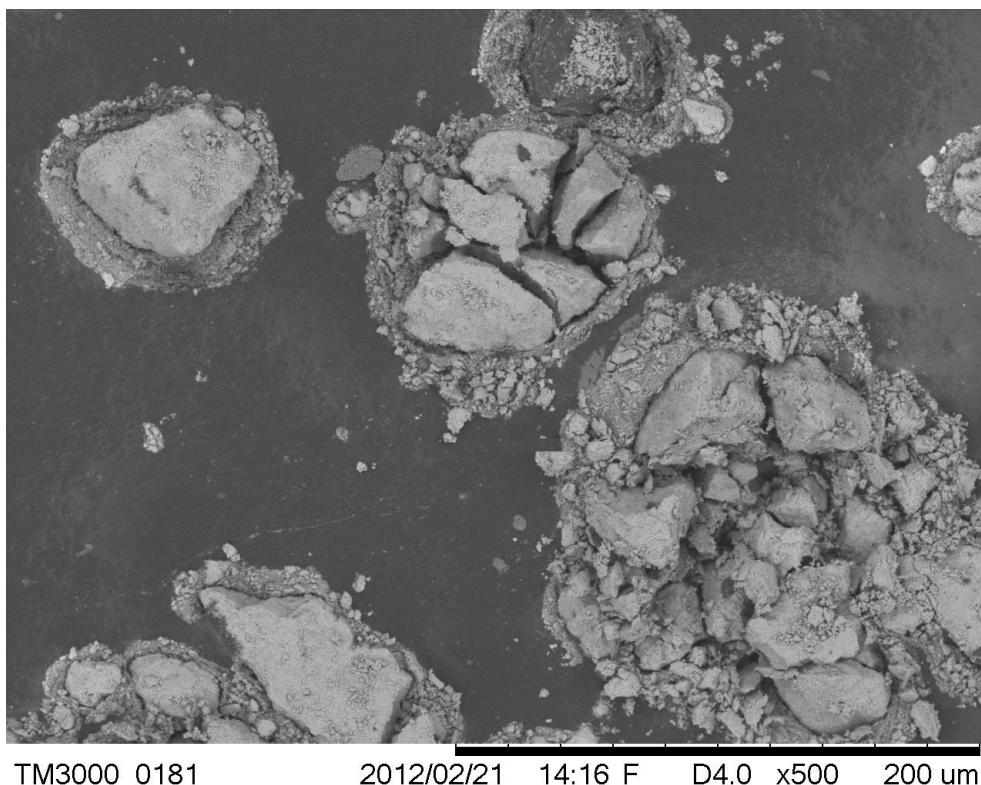
Rysunek 18. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 75-150  $\mu\text{m}$  w powiększeniach x40, x120, x500 i x2500

W celu usunięcia frakcji najdrobniejszych ziaren opracowano metodę pneumatyczną, w której rozdziału dokonano na sicie o wielkości oczek  $75\ \mu\text{m}$ , a siłą napędową procesu rozdziału, zamiast sił grawitacyjnych w połączeniu z drganiami poprzecznymi sita, była różnica ciśnień nad i pod sitem. Na rysunku 19 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe oczyszczonej w sposób pneumatyczny frakcji ziaren  $75\text{-}150\ \mu\text{m}$  katalizatora TZC-3/1. Przy niewielkich powiększeniach udział najdrobniejszej frakcji jest praktycznie niezauważalny. Przy wyższych powiększeniach na powierzchni większych ziaren widoczne są pojedyncze ziarenka o wielkości ok.  $1\ \mu\text{m}$ , jednak udział tej frakcji jest niewielki. Znaczące zmniejszenie udziału najdrobniejszych ziaren we frakcji  $75\text{-}150\ \mu\text{m}$  pozwoliło na uzyskanie stabilnej fluidyzacji ziaren katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 [137, 138]. Wyodrębniony w ten sposób materiał stosowano w dalszej części pracy.



Rysunek 19. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren  $75\text{-}150\ \mu\text{m}$  po oczyszczeniu pneumatycznym w powiększeniach  $\times 40$ ,  $\times 120$ ,  $\times 500$  i  $\times 2500$

Zmniejszenie oddziaływań między ziarnami można również wspomóc poprzez przemycie ziaren katalizatora alkoholem metylowym. Próbkę tak oczyszczoną frakcji 75-150  $\mu\text{m}$  w powiększeniu x500 pokazano na rysunku 20. Po obmyciu metanolem najdrobniejsze ziarna już nie oblepiają większych ziaren, dzięki czemu łatwiejsze staje się usunięcie najmniejszych ziaren.



Rysunek 20. Obrazy mikroskopowe ziaren katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 po przemyciu alkoholem metylowym

W celu ustalenia przynależności do odpowiedniej grupy wg. klasyfikacji Geldarta oczyszczonych metodą pneumatyczną ziaren katalizatora o wielkości ziaren 75-150  $\mu\text{m}$  wykonano pomiar gęstości piknometrycznej materiału ziaren. Użyto piknomietru z termometrem, a jako ciecz wzorcową zastosowano wodę destylowaną. Otrzymany wynik 3602  $\pm$  4 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] przy wielkości ziaren od 75 do 150  $\mu\text{m}$  pozwala na przyporządkowanie wybranego materiału do grupy A wg klasyfikacji Geldarta.

## IV.1.2 Prędkość minimum fluidyzacji katalizatora TZC-3/1

### IV.1.2.1 Prognozowanie wartości $U_{mf}$

Przed rozpoczęciem eksperymentów wyznaczających prędkość minimum fluidyzacji, wartość tę przybliżono wykorzystując najbardziej uniwersalny (jeden z pierwszych) wzór empiryczny zaproponowany przez Wen i Yu [92]. Obliczeń dokonano wykorzystując program MathCad oraz przyjmując, że gazem fluidyzującym jest azot, a jego lepkość zaczerpnięto z literatury [139]. Za średnicę zastępczą ziaren katalizatora TZC-3/1 o wielkości 75-150  $\mu\text{m}$  przyjęto wartość 112  $\mu\text{m}$ . Wykorzystano zmierzoną wcześniej gęstość nasypową tej frakcji. Obliczono, że w temp. 300°C prędkość minimum fluidyzacji osiąga wartość 1,10 cm/s. Wyznaczona wielkość z dużym przybliżeniem pozwala oszacować prędkość przepływu gazu podczas procesu, co ułatwia wybór zakresu przepływomierza jakiego należy użyć do eksperymentalnego wyznaczenia  $U_{mf}$ . Dodatkowo wyliczono, że prędkość wywiewania ziaren ma wartość 81,9 cm/s. Zdecydowana różnica pomiędzy  $U_{tr}$  i  $U_{mf}$  pozwala na swobodne prowadzenie procesu we fluidalnym złożu bez obawy o ewentualne wywiewanie ziaren katalizatora z reaktora.

Parametry gazu

$$\eta_g(T) := 2.0 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{0.7558} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$$

$$\eta_g(293 \cdot \text{K}) = 1.464 \times 10^{-5} \cdot \text{N} \cdot \frac{\text{s}}{\text{m}^2}$$

$$p := 1 \cdot \text{atm} \quad M_{\text{cz}} := 28 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \quad \rho_g(T) := \frac{M_{\text{cz}} \cdot p}{R \cdot T}$$

Parametry ciała stałego:

$$d_z := 0.112 \cdot \text{mm} \quad \rho_z := 3600 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \epsilon_{\text{mf}} := 0.45$$

$$\text{Ar}(T) := g \cdot (d_z)^3 \cdot \frac{(\rho_z - \rho_g(T)) \cdot \rho_g(T)}{\eta_g(T)^2}$$

$$\text{Re}_{\text{mf}}(T) := \left( \sqrt{33.7^2 + 0.0408 \cdot \text{Ar}(T)} - 33.7 \right)$$

$$U_{\text{mf}}(T) := \frac{\text{Re}_{\text{mf}}(T) \cdot \eta_g(T)}{d_z \cdot \rho_g(T)}$$

$$T := 300 + 273 \quad U_{\text{mf}}(T \cdot \text{K}) = 1.102 \cdot \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

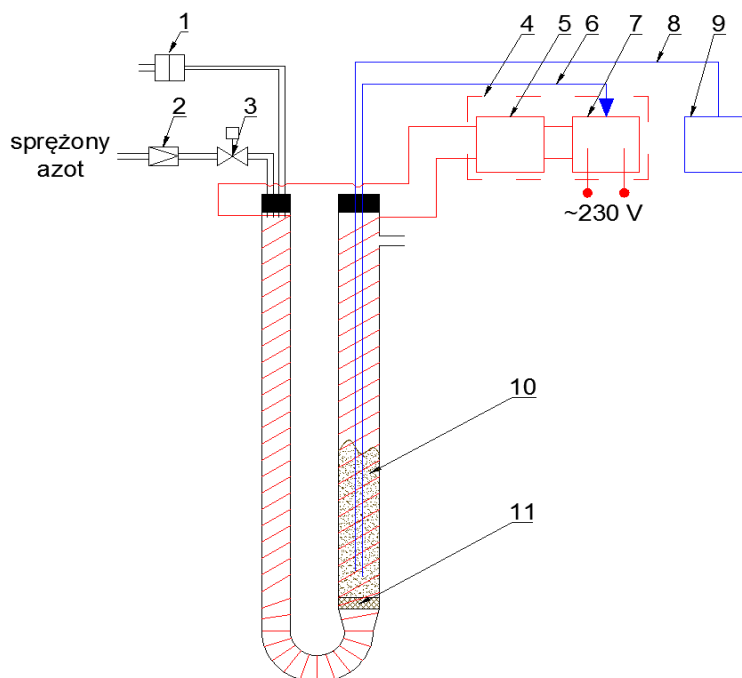
Prędkość liniowa gazu, wywiewania

$$\text{Re}_t(T) := \frac{\text{Ar}(T)}{18 + 0.6 \cdot \sqrt{\text{Ar}(T)}} \quad U_{\text{tr}}(T) := \frac{\text{Re}_t(T) \cdot \eta_g(T)}{d_z \cdot \rho_g(T)} \quad U_{\text{tr}}(T \cdot \text{K}) = 81.913 \cdot \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Rysunek 21. Hipotetyczna wartość  $U_{\text{mf}}$  wyodrębnionej frakcji TZC-3/1 przy użyciu wzoru zaproponowanego przez Wen i Yu [92]

#### IV.1.2.2 Wyznaczenie prędkości minimum fluidyzacji katalizatora TZC-3/1 w różnych temperaturach

W celu empirycznego wyznaczenia prędkości  $U_{mf}$  wykorzystano reaktor, w którym docelowo będzie się prowadzić proces syntezy 2,6-DMP. Użyto przepływowego reaktora w kształcie U-rurki o wysokości ok. 50 cm i średnicach zewnętrznych 2,3 cm, i 3,4 cm, odpowiednio dla lewego i prawego ramienia reaktora (Rysunek 22).



Rysunek 22. Schemat instalacji do pomiaru spadku ciśnienia w warstwie katalizatora w przedziale temp. 20-300°C

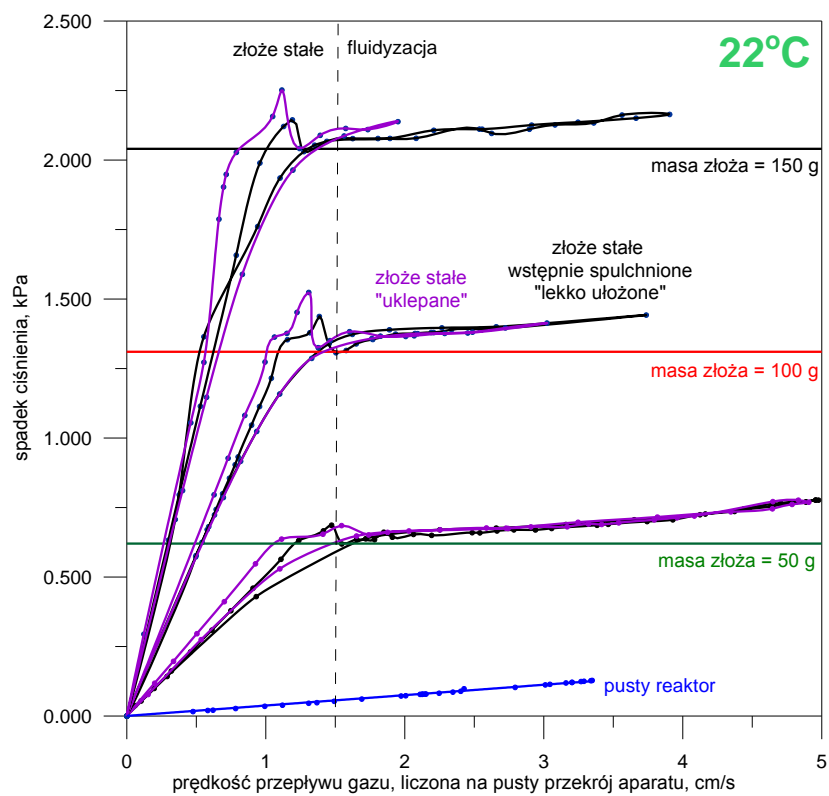
1 – manometr półprzewodnikowy, 2 – zawór regulacyjny, 3 - zawór trójdrożny, 4 - regulator PID, 5 - przekaźnik RP6, 6 - termopara regulacyjna, 7 - regulator RE 26 PL, 8 - termopara kontrolna, 9 -przetwornik A/C USB-4718, 10 – złożo katalizatora, 11 –dystrybutor

W prawym ramieniu reaktora, ok. 10 cm od dołu U-rurki znajduje się dystrybutor ze spieku szklanego. Na spieku usypano oczyszczoną w sposób pneumatyczny warstwę katalizatora TZC-3/1 o wielkości ziaren 75-150  $\mu\text{m}$ . W miejscu tworzenia warstwy katalizatora średnica wewnętrzna reaktora była równa 3,1 cm. Niemal na całej długości U-rurkę po zewnętrznej stronie owinięto spiralą grzewczą. Ogrzewaniem sterowano za pomocą półprzewodnikowego jednofazowego przekaźnika typu RP6 (prod. Lumel), prostokątnym sygnałem o okresie pulsacji 2s pochodzącym z regulatora PID typ RE 23 (prod. Lumel), do którego wpięta była termopara regulacyjna zanurzona w złożu katalizatora. Spiralę grzewczą, zasilano prądem przemiennym o napięciu 230V. Obok termopary regulacyjnej, umieszczonej w złożu 2 cm nad dystrybutorem, umieszczono

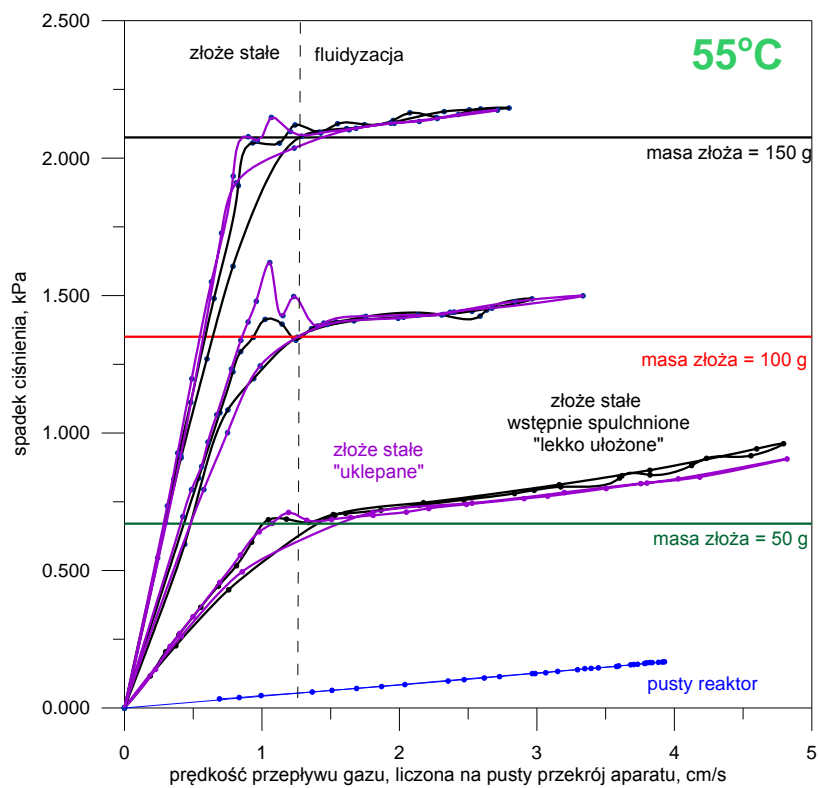
dotatkową termoparę kontrolną 2,5 cm nad dnem sitowym. Termoparę kontrolną podłączono do przetwornika A/C USB-4718 (prod. Advantech), dzięki czemu możliwe stało się rejestrowanie temperatury przy pomocy komputera z częstością  $1 \text{ s}^{-1}$ . Do pomiaru spadku ciśnienia użyto czujnika różnicy ciśnień MPX 2010 DP. Jeden sensor ciśnienia umieszczono w komorze ciśnieniowej (lewym ramieniu reaktora), drugi czujnik utrzymywano w ciśnieniu otoczenia. Wzmocnione sygnały analogowe zostały przekazywane do przetwornika A/C.

W tak oprzyrządowanym reaktorze przeprowadzono eksperymenty wstępne polegające na pomiarze spadku ciśnienia w warstwie złoża TZC-3/1 w zależności od wielkości strumienia gazu przepływającego przez U-rurkę. Aby wyznaczyć spadek ciśnienia wywołany wyłącznie obecnością złoża katalizatora, przeprowadzono uprzednio eksperymenty mierząc wartość spadku ciśnienia podczas przepływu gazu przez pusty reaktor. Stwierdzono, że spadek ciśnienia wywołany przez dno sitowe ma charakter liniowy.

Pomiary spadku ciśnienia w warstwie złoży katalizatora TZC-3/1 wykonano dla trzech mas materiału: 50g, 100g i 150g. Dla każdej masy katalizatora przebieg procesu fluidyzacji zbadano w temperaturach 22, 55, 120, 200 oraz  $300^{\circ}\text{C}$ . Każdą serię pomiarową wykonywano dwukrotnie, sprawdzając czy stopień wstępnego upakowania złoża wpływa na osiągnięcie prędkości minimum fluidyzacji. Zarejestrowane wartości spadku ciśnienia w funkcji prędkości przepływu gazu liczonej na pusty przekrój aparatu pokazano na rysunkach 23-27. Każdy z eksperymentów w danej temperaturze i przy danej masie złoża charakteryzują dwa przebiegi otrzymane osobno dla złoża wstępnie spulchnionego i uklepanego, oznaczone odpowiednio kolorami fioletowym i czarnym. Złoże wstępnie spulchnione, otrzymano poprzez chwilowe przepuszczenie przez złoże dużego wydatku objętościowego gazu obojętnego, a następnie swobodne opadnięcie ziaren katalizatora. Złoże uklepane otrzymano poprzez chwilową zmianę kierunku przepływu azotu, powstałe nadciśnienie powodowało gęstsze upakowanie złoża. Uklepane złoże charakteryzowało się mniejszą wysokością początkową oraz mniejszą porowatością w stosunku do złoża spulchnionego. Ustalenie się spadku ciśnienia na prawie stałej wartości pomimo wzrostu prędkości gazu świadczy o uzyskaniu stanu fluidalnego. Na wykresach rysunków 23-27 poziomymi liniami oznaczono spadek ciśnienia równoważny określonej ciężarowi złoża oraz wstępnie oddzielono za pomocą pionowej przerywanej linii, obszar stabilnej fluidyzacji złoża od złoża stałego [137, 138].

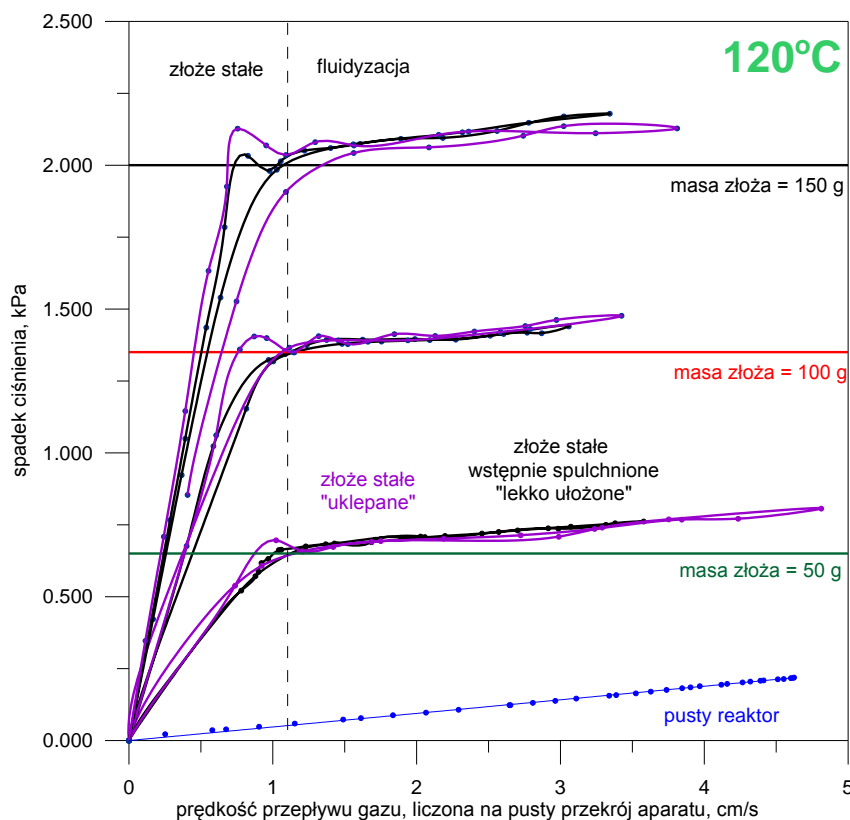


Rysunek 23. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 20°C

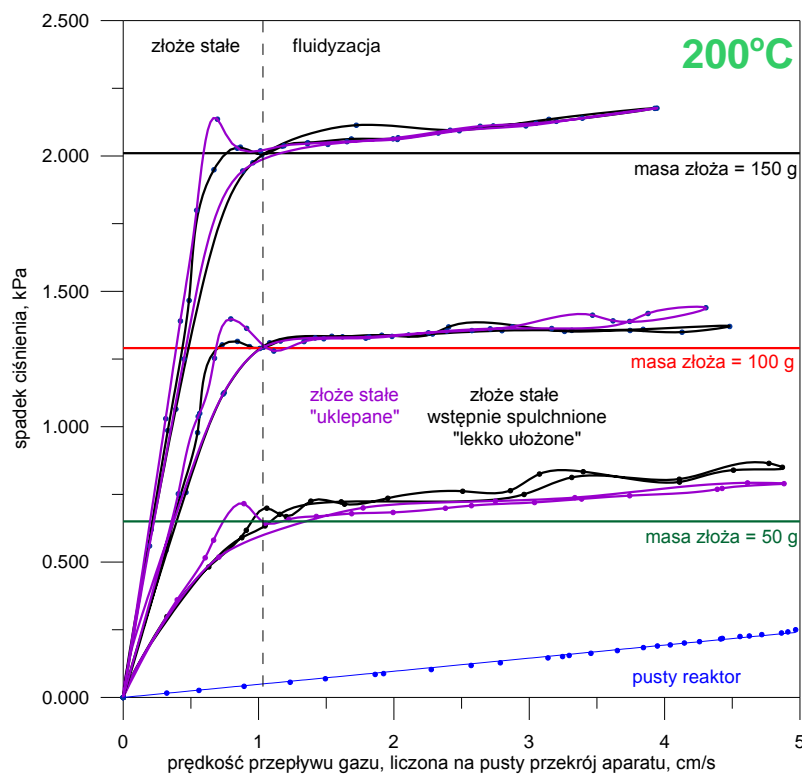


Rysunek 24. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 55°C

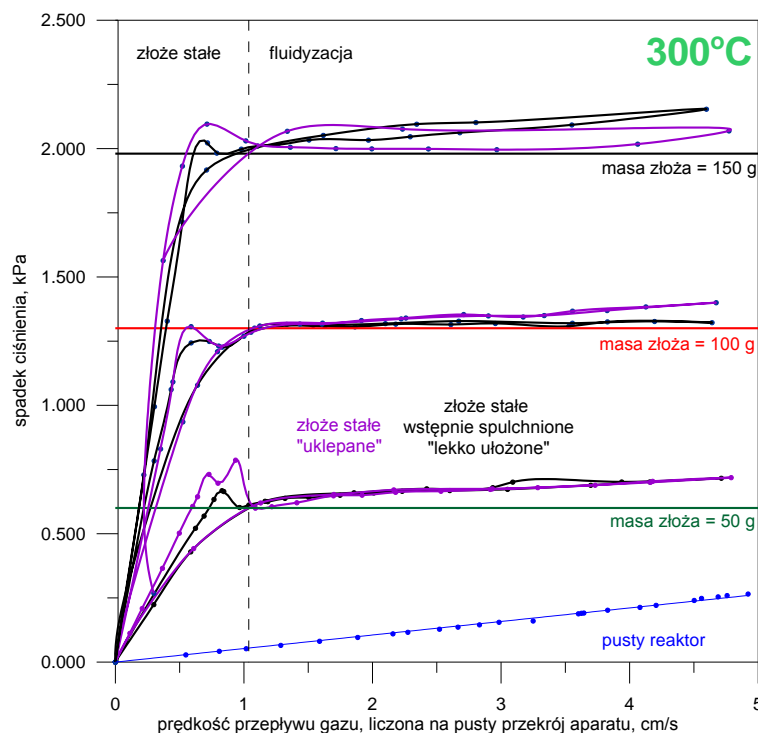




Rysunek 25. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 120°C



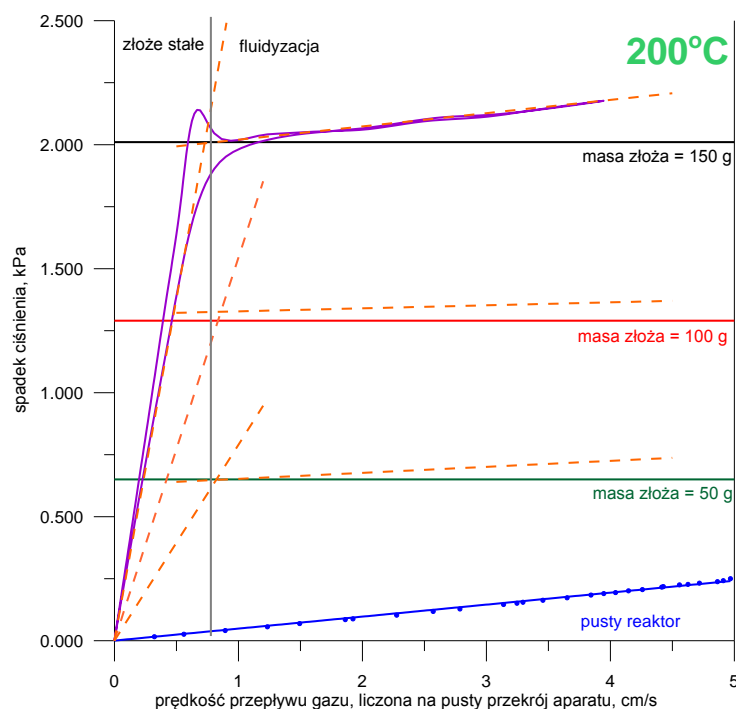
Rysunek 26. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 200°C



Rysunek 27. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 300°C

Na podstawie wykresów rysunków 23-27 wyznaczono liniowe równania regresji dla krzywych w zakresach niskich ( $\Delta p = a \cdot u$ ) i wysokich ( $\Delta p = b \cdot u + c$ ) wartości strumieni przepływającego gazu. Przyrównanie parami do siebie tych równań regresji pozwala obliczyć eksperymentalną wartość  $U_{mf}$ . Geometrycznie oznacza to, że linie proste będące obrazami tych równań przecinają się w punktach wyznaczających prędkość minimum fluidyzacji. Efekt takiego postępowania pokazano na rysunku 28, na którym przerywane linie pomarańczowe są obrazami liniowych równań regresji.

W tabeli 3 zestawiono współczynniki kierunkowe równań tych linii oraz współczynniki determinacji dopasowania krzywych do danych eksperymentalnych. W wyniku rozwiązania układów liniowych równań otrzymano prędkości minimum fluidyzacji dla każdego przebiegu eksperymentu.



Rysunek 28. Liniowe równania regresji w zakresie niskich i wysokich wartości strumieni przepływającego czynnika fluidyzującego na przykładzie eksperymentu przeprowadzonego w 200°C

Tabela 3. Współczynniki kierunkowe wyznaczonych liniowych równań regresji w zakresie niskich i wysokich szybkości przepływu gazu oraz współczynniki determinacji dopasowania krzywych do danych eksperymentalnych wraz z wyznaczonymi na ich podstawie prędkościami minimum fluidyzacji TZC-3/1 w temperaturach 22, 55, 120, 200 oraz 300°C

Masa złoża g	Temp. złoża °C	Niskie szybkości przepływu gazu $\Delta p = a \cdot u$		Wysokie szybkości przepływu gazu $\Delta p = b \cdot u + c$			$U_{mf}$ cm/s
		a	R <sup>2</sup>	b	c	R <sup>2</sup>	
50	22	0,4254	0,9751	0,0371	0,5985	0,9812	1,54
	55	0,6162	0,9983	0,0877	0,572	0,9932	1,08
	120	0,6971	1	0,0405	0,636	0,9971	0,97
	200	0,6789	0,9915	0,0501	0,6445	0,9235	1,02
	300	0,7892	0,9998	0,0242	0,628	0,9195	0,82
100	22	1,1293	0,9996	0,00306	1,3256	0,9645	1,18
	55	1,4196	0,9983	0,0731	1,269	0,9444	0,94
	120	1,3532	0,9961	0,0266	1,3393	0,9763	1,01
	200	1,5434	0,9963	0,0121	1,3156	0,9557	0,86
	300	1,6875	1	0,0043	1,3086	0,4946	0,78
150	22	1,8891	0,9983	0,0412	2,0027	0,9924	1,08
	55	2,0943	0,996	0,0812	1,9749	0,9828	0,98
	120	2,4475	0,9992	0,0608	1,9768	0,9945	0,83
	200	2,1562	0,9695	0,0535	1,9663	0,9997	0,94
	300	2,7543	0,9916	0,0322	2,0088	0,9573	0,74

Wyniki eksperymentów pokazują, że spadek ciśnienia na złożu katalizatora w skutek przepływu gazu jest zależny od wysokości warstwy złoża katalizatora. Im wyższe złożo, tym charakteryzuje go większa wartość spadku ciśnienia. Zauważono również, że stosunki wartości spadków ciśnienia w stanie fluidyzacji złoża mają się do siebie tak jak stosunki odpowiadającym im mas złoż. Zauważalny jest również dodatni wpływ temperatury na spadek ciśnienia w warstwie katalizatora. Ze wzrostem temperatury złoża przesuwa się położenie prędkości minimum fluidyzacji w stronę mniejszych wartości przepływu gazu wprowadzającego układ w stan fluidalny. Efekt ten jest skutkiem wyższej lepkości gazu płynącego przez złożo przy podnoszeniu temperatury tego gazu. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian w procesie fluidyzacji złoż wstępnie spulchnionych oraz uklepanych. Stopień wstępnego upakowania złoża praktycznie nie wpływa na osiągnięcie położenie prędkości minimum fluidyzacji [137, 138].

#### IV.1.3 Prędkość minimum fluidyzacji, a wydatek objętościowy dozowanych reagentów

Proces syntezy 2,6-DMP prowadzić się będzie w temperaturze powyżej 300°C, dlatego przy wyznaczaniu strumienia wprowadzanych do reaktora substratów, to właśnie wartości  $U_{mf}$  wyznaczone w tych temperaturach mają największe znaczenie, choć wielkość zmiany wartości  $U_{mf}$  ze wzrostem temperatury jest również istotna. Wyznaczone wartości prędkości minimum fluidyzacji w temp 300°C dla złoża o masach 50, 100 i 150 g różnią się nieznacznie (odpowiednio 0,82 cm/s, 0,78 cm/s, 0,74 cm/s). Można byłoby brać wartość średnią z uzyskanych danych tj 0,78, aczkolwiek warto zauważyć, że im wyższe złożo tym wynik pomiaru spadku ciśnienia jest dokładniejszy. Wydatek objętościowy mieszaniny dozowanych substratów [ml/h] wyliczono korzystając ze wzoru:

$$\dot{V} = \frac{3,6 \cdot U_{mf} \cdot \pi r^2 \cdot RT \sum X_i M_i \cdot d_s}{p} \quad (4.1)$$

gdzie  $\sum X_i M_i$  oznacza średnią masę molową mieszaniny substratów, a  $d_s$  jej gęstość.

Określono, że dla mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:5:1 20 ml/h surowca wprowadzi złożo TZC-3/1 w stabilny stan fluidalny.

#### **IV.1.4 Podsumowanie i wnioski szczegółowe dotyczące fluidyzacji katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1**

Przeprowadzone badania wykazują, że osiągnięcie stabilnej fluidyzacji katalizatora TZC-3/1 wymaga wyodrębnienia wąskiego zakresu wielkości jego ziaren. Efekt taki osiągnięto dla frakcji proszku TZC-3/1 o wielkości 75-150  $\mu\text{m}$  dokładnie oczyszczonej w sposób pneumatyczny. Nie oznacza to jednak, że uzyskanie stabilnego stanu fluidalnego dla pozostałych frakcji jest niemożliwe. W literaturze naukowej znane są sposoby wzbudzania nawet drobnych kohezyjnych proszków z grupy C (wg Geldarta) w stan fluidalny przy wspomaganii wibracjami mechanicznymi lub akustycznymi [140, 141]. Zdecydowano jednak, że do dalszych badań wykorzystany zostanie materiał o wielkości ziaren 75-150  $\mu\text{m}$ , dla którego proces fluidyzacji nie musi być dodatkowo wspomagany.

Na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie prędkości minimum fluidyzacji wyodrębnionej frakcji TZC-3/1 ustalono, że w procesie syntezy 2,6-DMP do reaktora dozować się będzie mieszaninę substratów z natężeniem objętościowym 20 ml/h. Taki wydatek objętościowy pozwoli na uzyskanie stabilnej fluidyzacji podczas wszystkich eksperymentów. Przy tak dobranych parametrach podczas dozowania mieszaniny fenol, metanol, woda 1:5:1, z natężeniem 20 ml/h na 50 g złoża katalitycznego obciążenie katalizatora wyniesie 0,349 g surowca/g katalizatora/h, a czas kontaktu reagentów z katalizatorem to ok. 6 sekund.

## **IV.2 MONITOROWANIE STĘŻENIA SKŁADNIKÓW PODCZAS PROCESU SYNTEZY 2,6-DMP**

Wstępne badania procesu syntezy 2,6-DMP na katalizatorze TZC-3/1 wykazały, że w mieszaninie produktów obok pożądanego 2,6-DMP znajdują się nieprzereagowane substraty (fenol i metanol) oraz inne aromatyczne produkty podstawienia: o-krezol, 2,4-DMP, oraz 2,4,6-TMP [142, 143]. Jest rzeczą pewną, że w temperaturze prowadzenia procesu metylowania fenolu na katalizatorze TZC-3/1 zachodzić będzie również równoległy proces rozkładu alkoholu metylowego na składniki gazowe. W mieszaninie produktów znajdują się również: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, a nie jest wykluczona również obecność wyższych węglowodorów alifatycznych tj. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Gazowe produkty rozkładu alkoholu metylowego nie dają się w łatwy sposób skroplić, co z reguły uniemożliwia ich ilościową i jakościową analizę.

Podczas przedstawianych w niniejszej pracy badań wykorzystano fakt, że zarówno aromatyczne produkty alkilowania fenolu, jak i niearomatyczne związki będące wynikiem rozkładu metanolu (z wyjątkiem wodoru) absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni, dzięki czemu możliwe jest ich oznaczenia za pomocą analizatora FTIR.

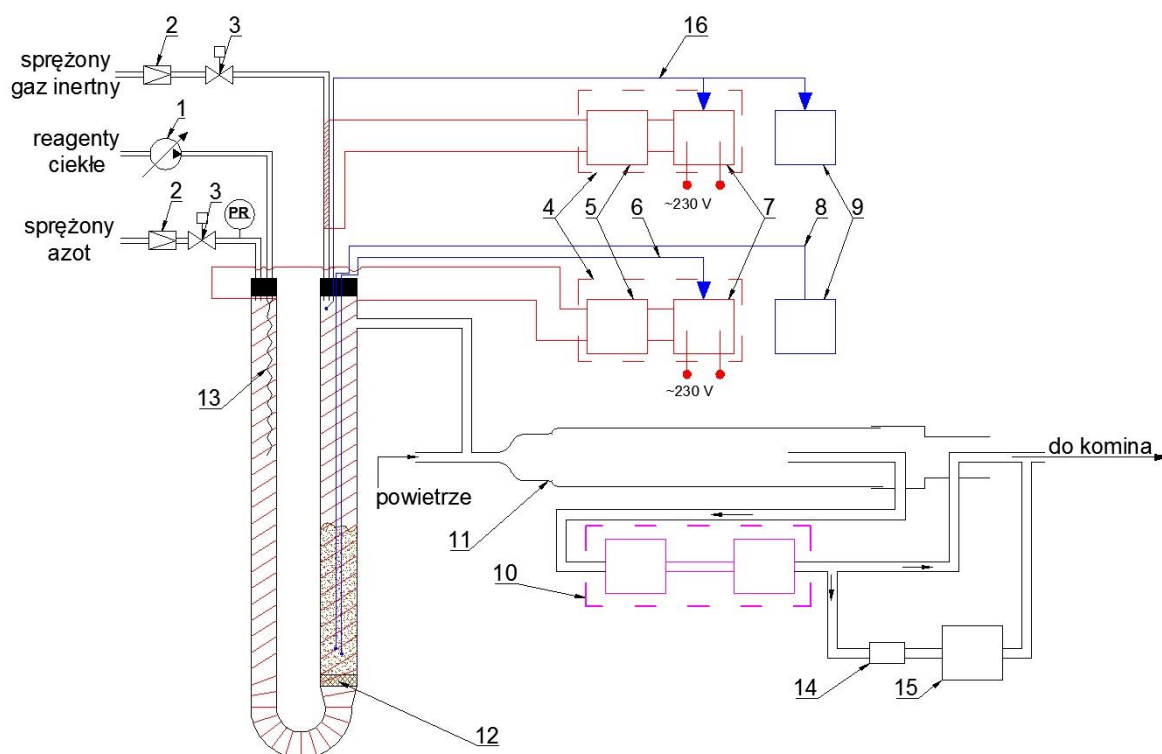
### **IV.2.1 Instalacja laboratoryjna do ciągłego monitorowania stężenia składników procesu syntezy 2,6-DMP**

Możliwość ciągłego monitorowania stężenia składników procesu uzyskano poprzez połączenie U-rurkowego reaktora do syntezy 2,6-DMP ze spektroskopem FTIR za pomocą systemu odpowiednich rozcieńczeń mieszaniny poreakcyjnej. Schemat zbudowanej na potrzeby syntezy 2,6-DMP instalacji przedstawiono na rysunku 34. W instalacji wykorzystano opisaną uprzednio U-rurkę, owiniętą spiralą grzewczą (Rysunek 22). Obok dwóch wcześniej opisanych termopar mierzących temperaturę w złożu (Rysunek 29, elementy 6 i 8), dodatkowo zamontowano trzecią termoparę (element 16) służącą do pomiaru temperatury gazu rozcieńczającego produkty u wylotu z reaktora.

Do lewego ramienia reaktora – służącego za odparowalnik dozowano roztwór ciekłych substratów. Mieszaninę dozowano za pomocą pompy infuzyjnej (Rysunek 29, element 1) do specjalnego odparowywacza będącego połączeniem igły i wykonanego ze stali nierdzewnej ceownika wypełnionego watą szklaną (Rysunek 29, element 13). Taki system odparowania pozwalał na równomierne odparowywanie mieszaniny surowca

zapobiegając fluktuacjom fluidyzacji złoża. W celu równomiernego odparowywania mieszaniny reagentów zdecydowano się zastosować niewielki dodatek azotu. Otrzymywane w odparowalniku gazy przechodziły następnie przez warstwę katalizatora TZC-3/1 ułożoną na dnie sitowym (Rysunek 34, element 12) w drugim ramieniu reaktora, doprowadzając go tym samym do stanu fluidalnego [142-144]. Zastosowana U-rurka pełniła zatem funkcję zarówno odparowalnika jak i reaktora.

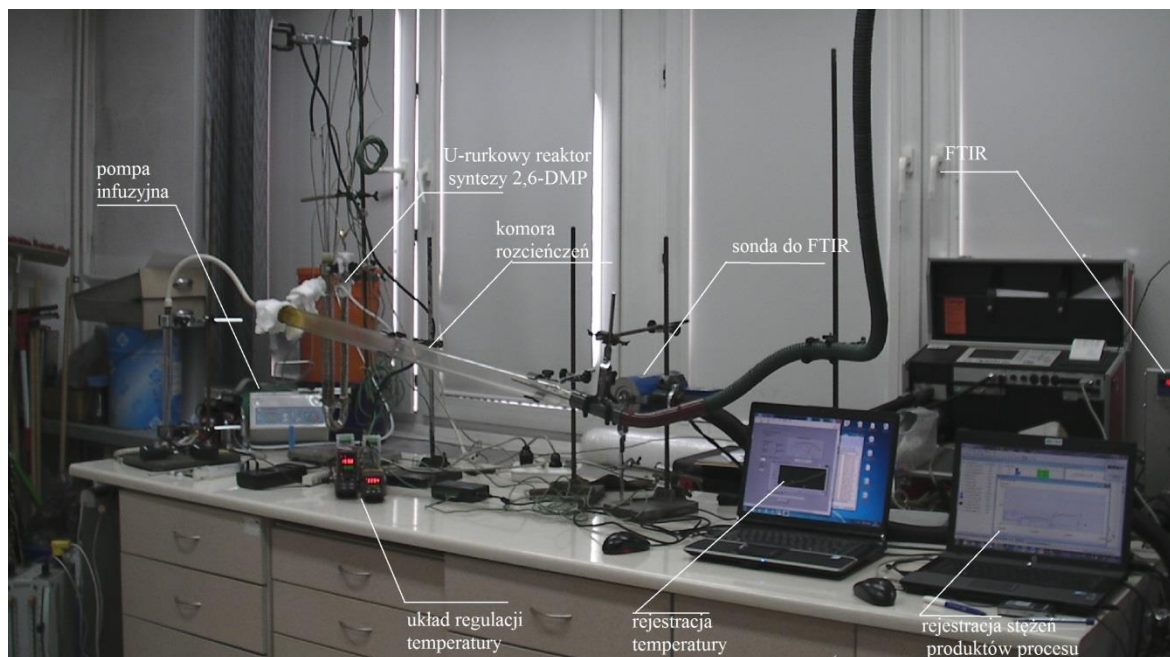
Pomiędzy reaktorem do syntezy 2,6-DMP, a analizatorem FTIR konieczne było stworzenie takiego połączenia, aby zapewnić przynajmniej 400-krotne rozcieńczenie mieszaniny poreakcyjnej i równocześnie ochłodzić gazy od temperatury procesu ok. 300-380°C do temperatury 180°C, w której pracuje komora FTIR. Aby zapobiec kondensacji aromatycznych produktów procesu rozcieńczenie przeprowadzono dwuetapowo. Pierwszy etap rozcieńczenia uzyskano za pomocą gorącego strumienia gazu inertnego dostarczanego



Rysunek 29. Schemat instalacji laboratoryjnej do syntezy 2,6-DMP wraz z układem analitycznym  
 1 - pompa infuzyjna, 2 - zawór redukcyjny, 3 - zawór regulacyjny, 4 - układ regulacji temperatury, 5 -  
 przekaźnik półprzewodnikowy RP6, 6 - termopara regulacyjna, 7 - regulator PID 23 PL, 8 - termopara  
 kontrolna, 9 - rejestrator/wyświetlacz, 10 - FTIR, 11 - komora rozcieńczenia, 12 - dystrybutor, 13 -  
 odparowalnik, 14 - próbnik XAD-7, 15 - aspirator zasysający

do wylotu U-rurkowego reaktora, powodując ponad 20-krotne rozcieńczenie mieszaniny produktów. Drugi etap, również dwudziestokrotnego rozcieńczenia otrzymano za pomocą

strumienia powietrza o temperaturze otoczenia. Próbkę tak rozcieńczonej mieszaniny zasysano z komory rozcieńczania (Rysunek 29, element 11) za pomocą sondy. Pobrana próbka po przejściu przez filtry: ceramiczny i teflonowy, trafiała do kuwety gazowej analizatora FTIR (Rysunek 29, element 10). Zdjęcie tak skonstruowanego stanowiska do syntezy 2,6-DMP i ciągłego monitorowania produktów procesu przedstawiono na rysunku 30.



Rysunek 30. Stanowisko laboratoryjne do monitorowania procesu metylowania fenolu na TZC-3/1

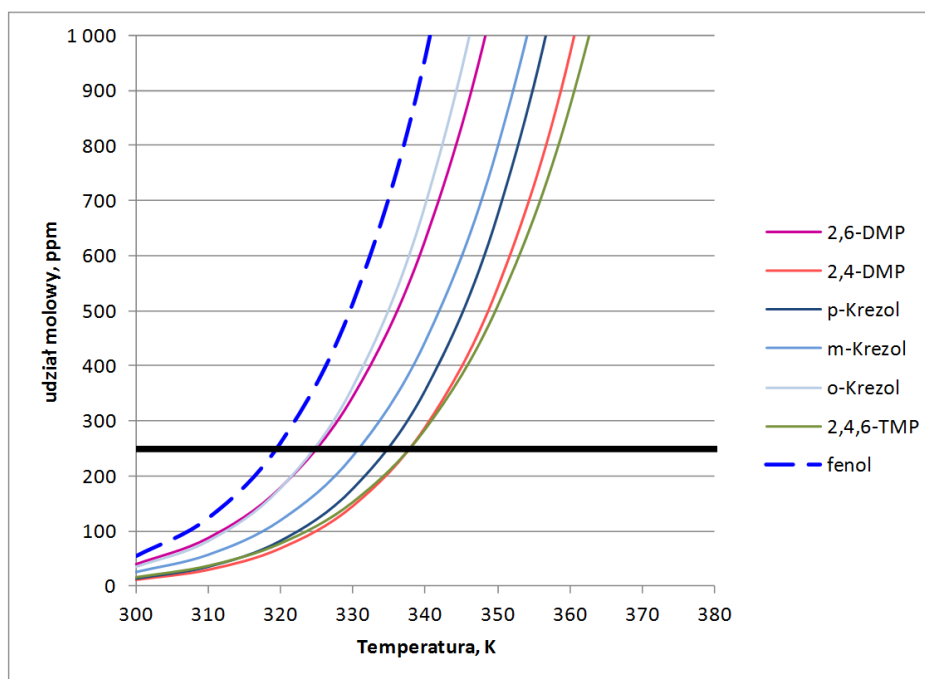
Warunki podwójnego rozcieńczenia dobrano przyjmując w obliczeniach, że do reaktora dozować się będzie mieszaninę fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:5:1 z natężeniem 20 ml/h. Przyjęto, że dodatkowo do reaktora wprowadzany będzie azot w ilości 1 dm<sup>3</sup>/h, w celu ułatwienia odparowywania roztworu surowca. Prędkość gazów liczona na pusty przekrój aparatu w temp. 310°C przy takim dodatku strumienia azotu wzrasta dla mieszaniny z 0,92 cm/s do 1,00 cm/s. Zakładając, że w pierwszym etapie mieszaninę rozcieńczać się będzie gazem inertnym w ilości 5000 cm<sup>3</sup>/min, przed jej wprowadzeniem do analizatora FTIR, konieczne staje się jeszcze 20-krotne rozcieńczenie mieszaniny strumieniem powietrza. Skład mieszaniny surowca w kolejnych etapach rozcieńczenia zestawiono w tabeli 4.



Tabela 4. Zmiana stężenia składników w strumieniu surowców wraz z przyjętymi stopniami rozcieńczenia

<b>Strumienie</b>	<b>Objęściowe natężenie dozowanego do reaktora składnika</b>	<b>Stężenia nieprzereagowanych składników po I etapie rozcieńczenia gazem inertnym w ilości 5000 cm<sup>3</sup>/min</b>	<b>Stężenia nieprzereagowanych składników po II etapie rozcieńczenia powietrzem w ilości 7000 cm<sup>3</sup>/min</b>
<b>fenol</b>	27,4 cm <sup>3</sup> /min	5264 ppm	263 ppm
<b>metanol</b>	137,1 cm <sup>3</sup> /min	26321 ppm	1316 ppm
<b>woda</b>	27,4 cm <sup>3</sup> /min	5264 ppm	263 ppm
<b>N<sub>2</sub></b>	16,7 cm <sup>3</sup> /min	3200 ppm	160 ppm
<b>gaz inertny</b>	-	95,99%	4,80%
<b>powietrze</b>			95,00%

Z przedstawionych w tabeli obliczeń wynika, że przy tak zastosowanym dwuetapowym systemie rozcieńczeń, maksymalnie będzie się znajdować 263 ppm związków aromatycznych. Korzystając z równania Antoine'a oraz danych zaczerpniętych z *NIST Standard Reference Database* [145], wykonano obliczenia sprawdzające czy przy maksymalnej zawartości najniższych wrzących aromatycznych składników strumienia produktów nie należy spodziewać się wykroplenia któregośkolwiek z nich. Przy założeniu, że całkowite ciśnienie gazu nad ciekłym składnikiem jest równe 101325 Pa, wyliczone prężności par produktów procesu wyrażono w postaci udziałów molowych i przedstawiono na wykresie (Rysunek 31) w funkcji temperatury. Okazało się, że najmniej lotne 2,4-DMP i 2,4,6-TMP przy najwyższych możliwych stężeniach już w 70°C znajdują się całkowicie w fazie gazowej.



Rysunek 31. Maksymalne stężenie wybranych substancji w fazie gazowej w danej temperaturze (poziomą linią oznaczono najwyższe możliwe stężenie aromatycznych składników procesu przy zastosowanym systemie rozcieńczenia produktów)

#### IV.2.2 Kalibracja analizatora FTIR na potrzeby syntezy 2,6-DMP

Aby możliwe było monitorowanie składników procesu 2,6-DMP za pomocą spektroskopu w podczerwieni, biblioteka widm analizatora FTIR musi zawierać widma referencyjne wszystkich możliwych reagentów i to w określonym (przewidywanym) zakresie stężenia składników. W części przypadków wykorzystano widma znajdujące się w bibliotece widm analizatora FTIR dostarczonej przez producenta sprzętu. W przypadku pozostałych związków, szczególnie aromatycznych, konieczne było wykonanie widm oraz przeprowadzenie kalibracji obejmujących przewidywane zakresy stężeń [143].

##### IV.2.2.1 Kalibracja aromatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP

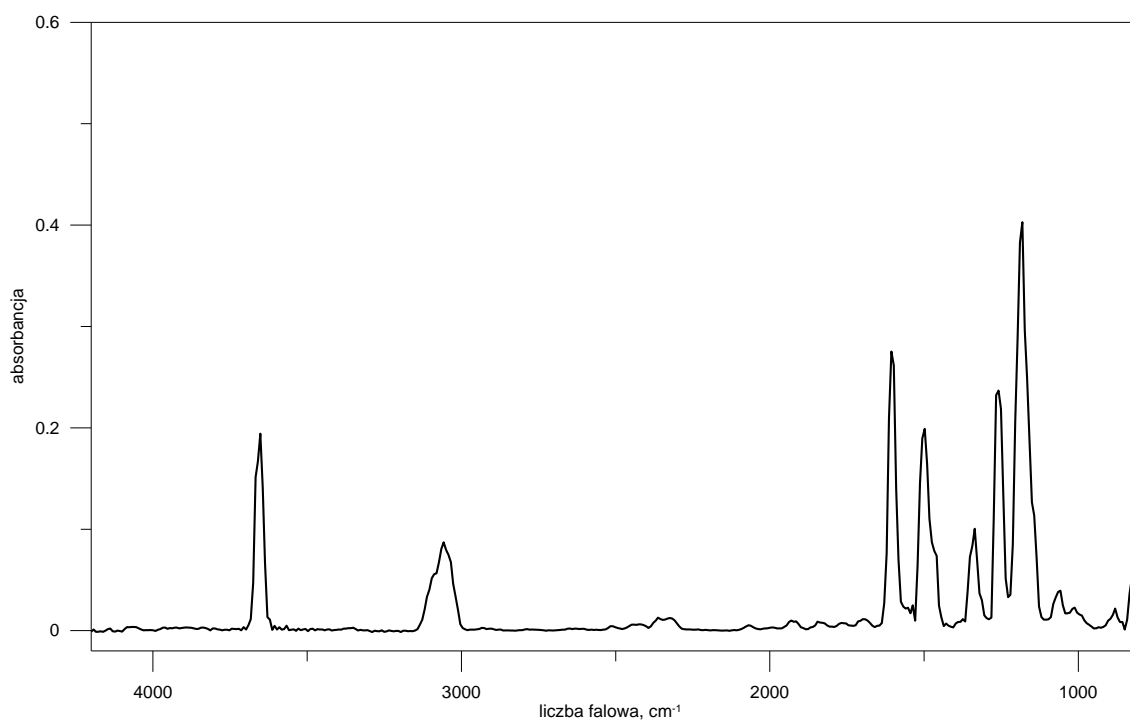
W celu uzyskania widm związków aromatycznych oraz ich kalibracji, wykorzystano zbudowaną na potrzeby syntezy 2,6-DMP instalację laboratoryjną (Rysunek 29), z tym że z reaktora usunięto katalizator i odparowalnik. Na tak zmodyfikowanej instalacji laboratoryjnej przeprowadzono eksperymenty polegające na odparowywaniu próbki danego związku organicznego w atmosferze azotu.

Do reaktora wprowadzano odważoną próbkę substancji aromatycznej, po czym reaktor uszczelniano i puszczano przepływ gazu azotu z natężeniem objętościowym

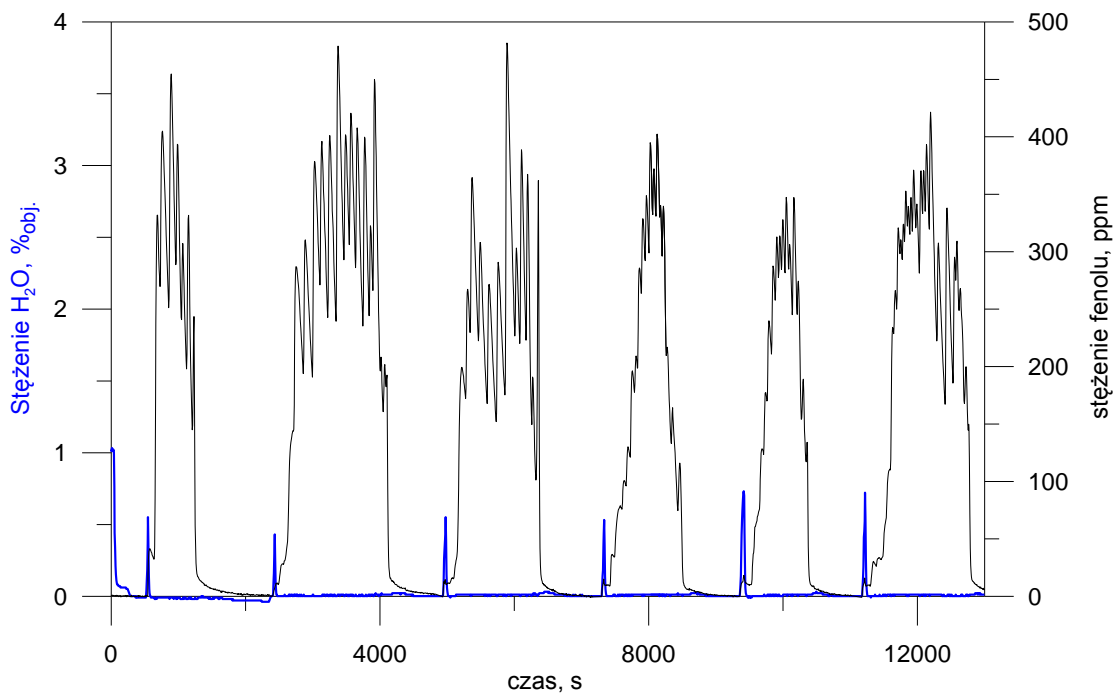
58,33 cm<sup>3</sup>/s. Po zaniku pochodzącego od wody wprowadzonej podczas umieszczania próbki w reaktorze sygnału na analizatorze FTIR, rozpoczynano impulsowe ogrzewanie próbki. Krótkie impulsy powodowały powolny wzrost temperatury w reaktorze, dzięki czemu odparowywano próbkę bez przekroczenia wartości 0,8 absorbancji, a więc przy zachowaniu proporcjonalności pomiędzy absorbancją a stężeniem próbki. Kiedy dochodziło do gwałtownego spadku absorbancji pomimo impulsowego ogrzewania, reaktor przegrzewano do temp. 300°C, w celu upewnienia się, że cała substancja uległa odparowaniu [143].

W pomiarach tak przeprowadzonego eksperymentu czasowo przyjęto, że przy założonej liczbie falowej zmierzona wielkość absorbancji odpowiada stężeniu 1000 ppm tej substancji, dzięki czemu możliwe było narysowanie wykresów zmiany stężenia próbki w trakcie odparowywania. Pole pod krzywą scałkowano i przeliczono na licznosc substancji analizowanej. Stosunek obliczonej w wyniku całkowania licznosci substancji do licznosci substancji rzeczywiście wprowadzonej do reaktora dawał współczynnik korekcyjny, pozwalający przyjętej wartości 1000 ppm nadać wartość rzeczywistą. Przedstawioną procedurę kalibracji związków aromatycznych dla każdej substancji wykonywano sześciokrotnie, używając za każdym razem nieco innej masy próbki. Poniżej dla każdego aromatycznego składnika procesu 2,6-DMP przedstawiono otrzymane widmo w podczerwieni oraz wykres zmian stężenia w czasie odparowywania wraz z tabelami stanowiącymi wyniki obliczeń.

a) fenol



Rysunek 32. Otrzymane w podczerwieni widmo fenolu



Rysunek 33. Zmiana stężenia fenolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach

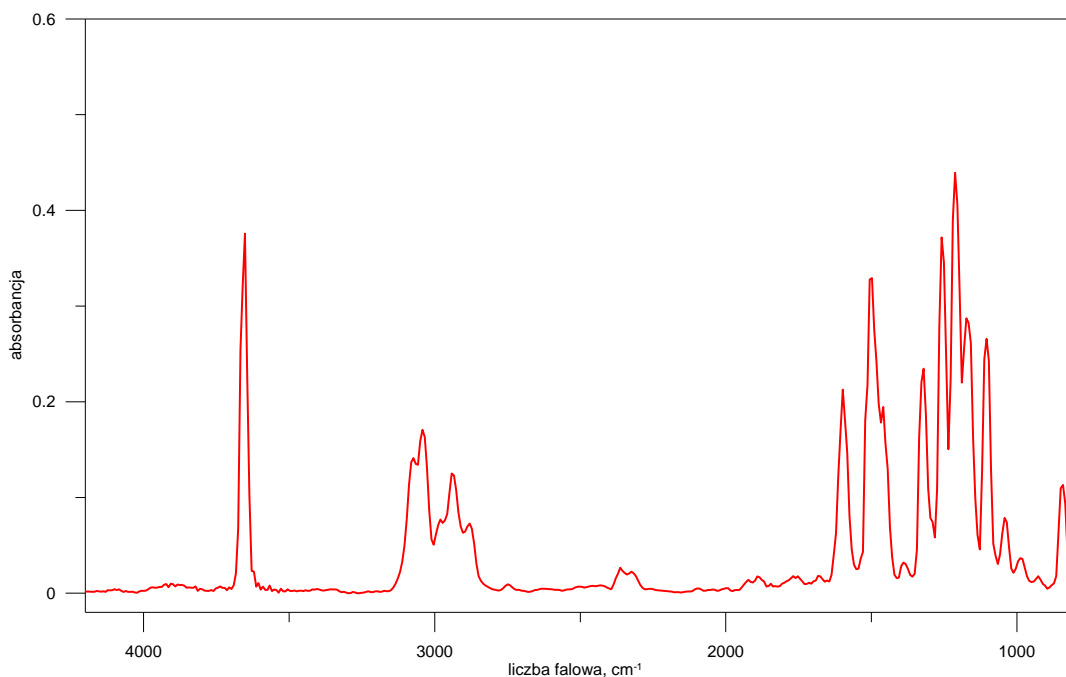
Tabela 5. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji fenolu

	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6
wprowadzona masa, g	0,0475	0,1076	0,0753	0,0522	0,0615	0,0856
wprowadzona liczność, mmol	0,5047	1,1433	0,8001	0,5546	0,6535	0,9095
całka krzywej, ppm·s	918 624	2 203 346	1 539 544	1 065 795	896 928 <sup>*)</sup>	1 730 714
obliczona liczność, mmol	2,3922	5,7379	4,0092	2,7755	–	4,5071
liczność obl./liczność wprow.	4,7399	5,0187	5,0110	5,0041	–	4,9554

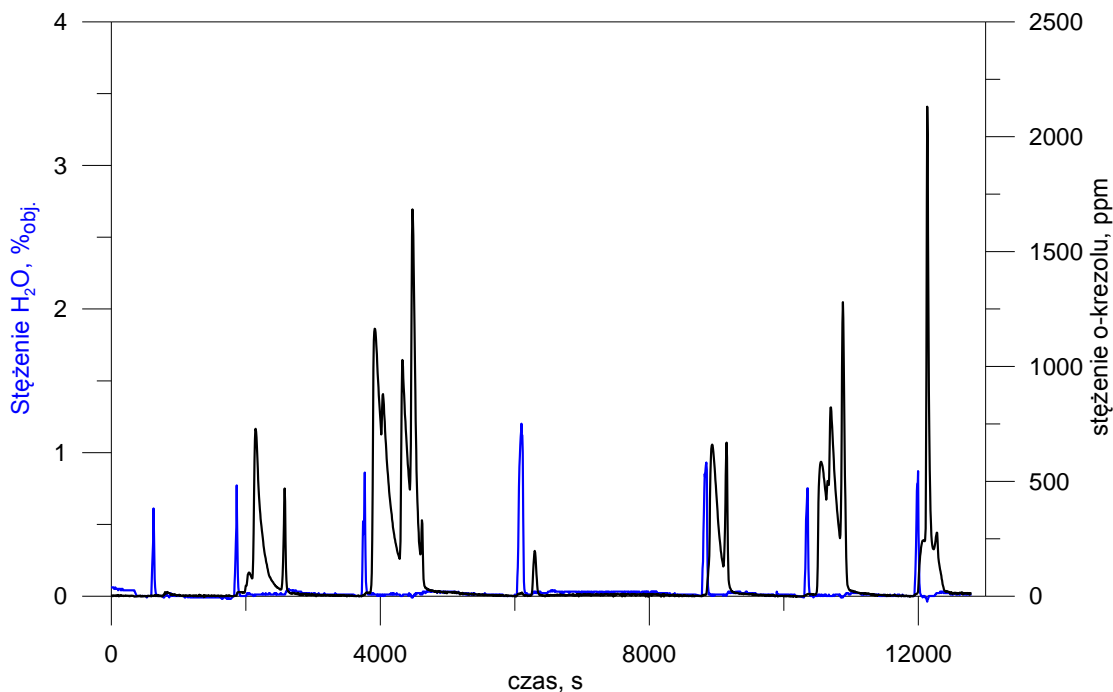
<sup>\*)</sup> wynik obarczony dyskwalifikującym błędem przypadkowym

Na podstawie przeprowadzonych prób dla fenolu przyjęto średnią wartość współczynnika korygującego (liczność obl./liczność wprow.) za równą 4,9458. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -4,16% do 1,47%.

b) o-krezol



Rysunek 34. Otrzymane w podczerwieni widmo o-krezolu



Rysunek 35. Zmiana stężenia o-krezolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach

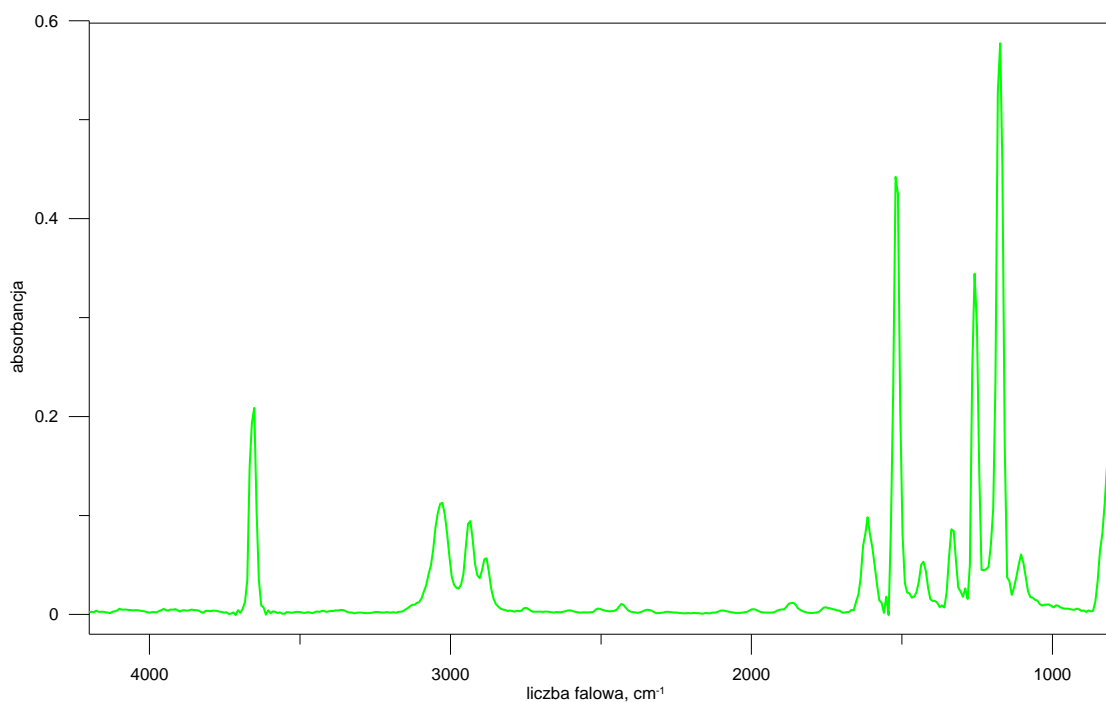
Tabela 6. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji o-krezolu

	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6
wprowadzona masa, g	0,0566	0,1249	0,0039	0,0376	0,0619	0,0425
wprowadzona liczność, mmol	0,5234	1,1550	0,03606	0,3477	0,5724	0,3930
całka krzywej, ppm·s	286 344 <sup>*)</sup>	1 179 260	24 192 <sup>*)</sup>	276 894	576 540	329 269
obliczona liczność, mmol	–	3,0710	–	0,7211	1,5014	0,8575
liczność obl./liczność wpraw.	–	2,6589	–	2,0739	2,6230	2,1818

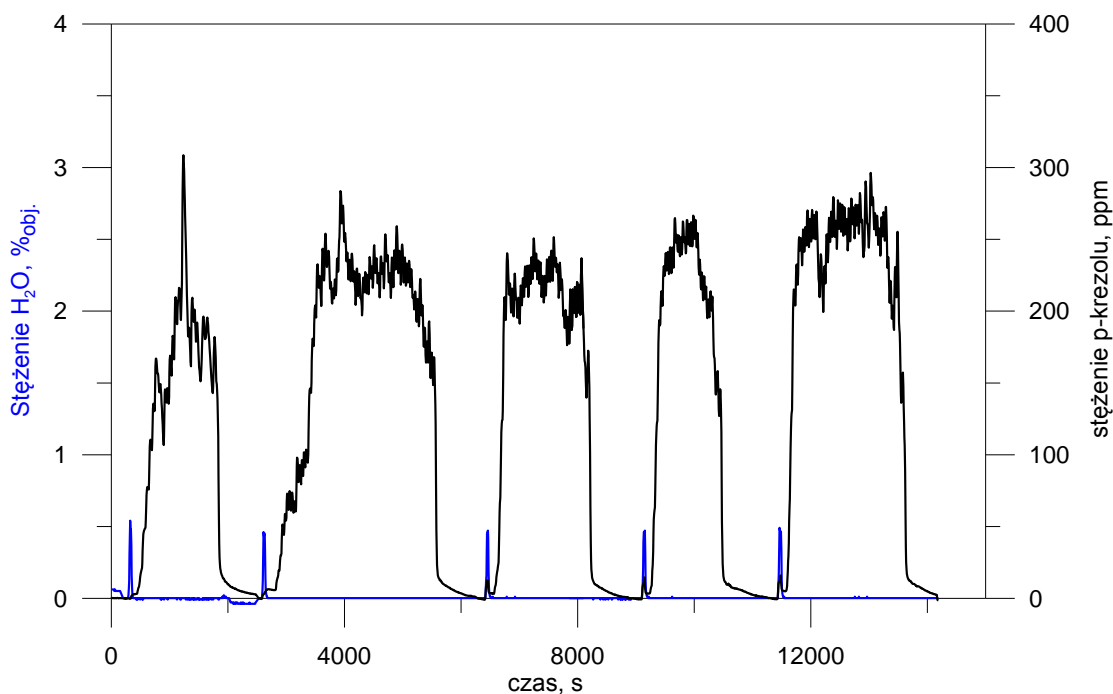
<sup>\*)</sup> wynik obarczony dyskwalifikującym błędem przypadkowym

Podczas prób dotyczących o-krezolu, po zadozowaniu próbek 1 i 3 na szpatułce (przy pomocy której wprowadzono próbkę o-krezolu do reaktora) zauważono obecność kropelek o-krezolu. W przypadku próbek o tak niewielkiej masie ma to istotne znaczenie dla zafałszowania wyników, dlatego próby te zdyskwalifikowano. Na podstawie pozostałych czterech przeprowadzonych prób dla o-krezolu przyjęto średnią wartość współczynnika korygującego za równą 2,3844. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -13,0% do 11,5%.

c) **p-krezol**



Rysunek 36. Otrzymane w podczerwieni widmo p-krezolu



Rysunek 37. Zmiana stężenia p-krezolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w pięciu próbach

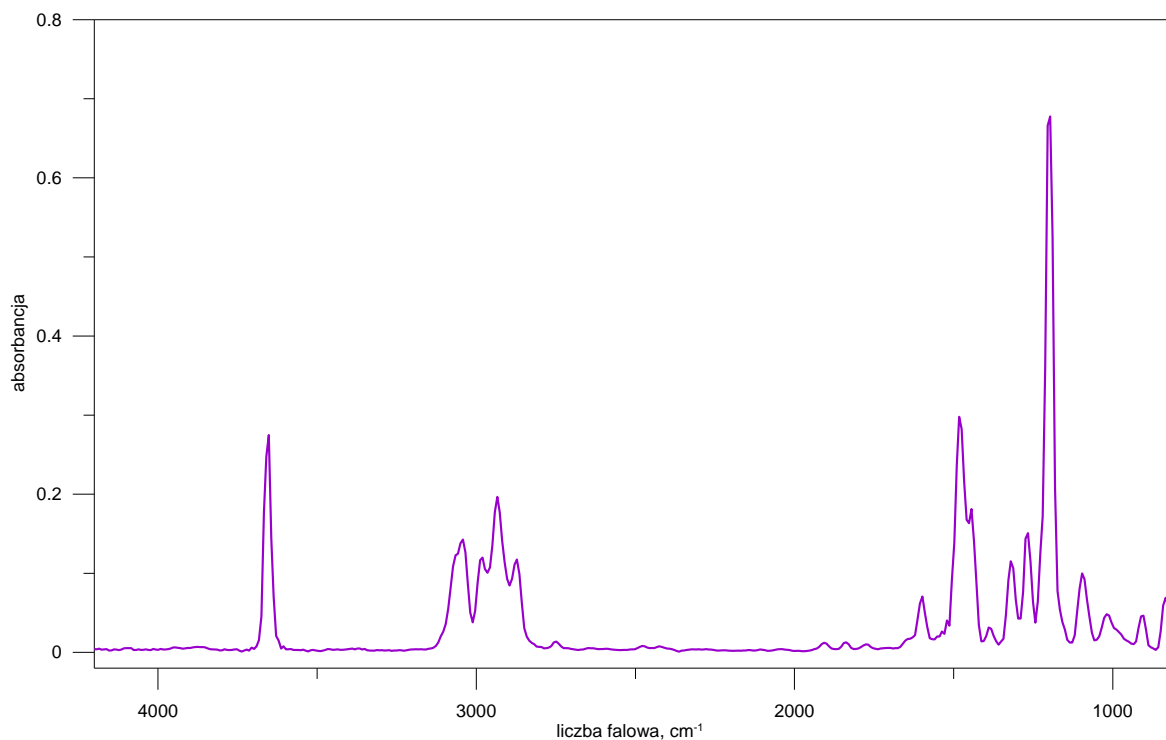


Tabela 7. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji p-krezolu

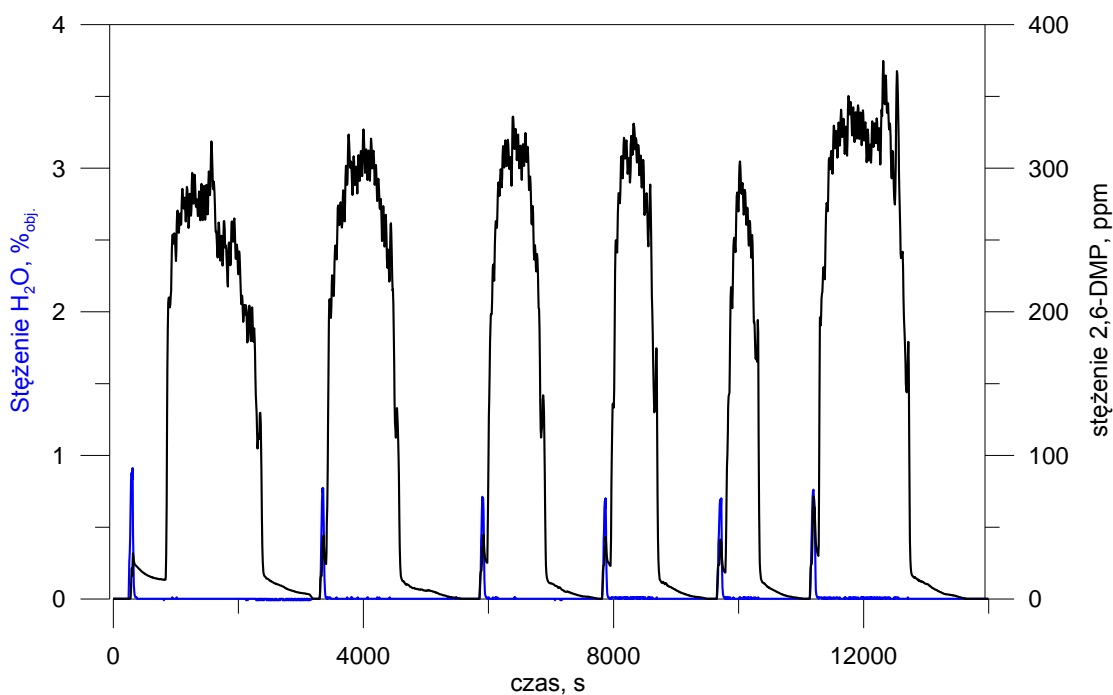
	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5
wprowadzona masa, g	0,0559	0,1558	0,0939	0,0721	0,1353
wprowadzona liczność, mmol	0,5169	1,4407	0,8683	0,6667	1,2511
całka krzywej, ppm·s	1 055 362	2 478 255	1 556 523	1 206 907	2 295 659
obliczona liczność, mmol	2,7483	6,4538	4,0534	3,1430	5,9783
liczność obl./liczność wpraw.	5,3168	4,4796	4,6682	4,7141	4,7782

Ze względu na dużą stabilność odparowywania p-krezolu, dla tego związku wykonano tylko pięć prób. Na podstawie tych prób dla p-krezolu przyjęto średnią wartość współczynnika korygującego za równą 4,7914. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -6,5% do 11,0%.

d) 2,6-DMP



Rysunek 38. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,6-DMP



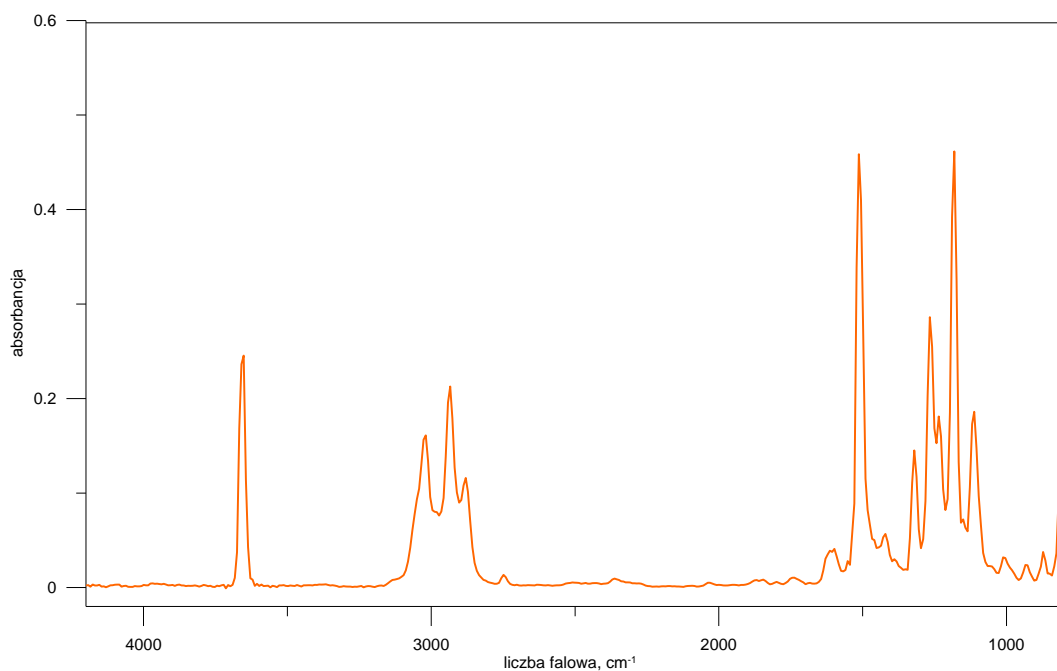
Rysunek 39. Zmiana stężenia 2,6-DMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach

Tabela 8. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,6-DMP [143]

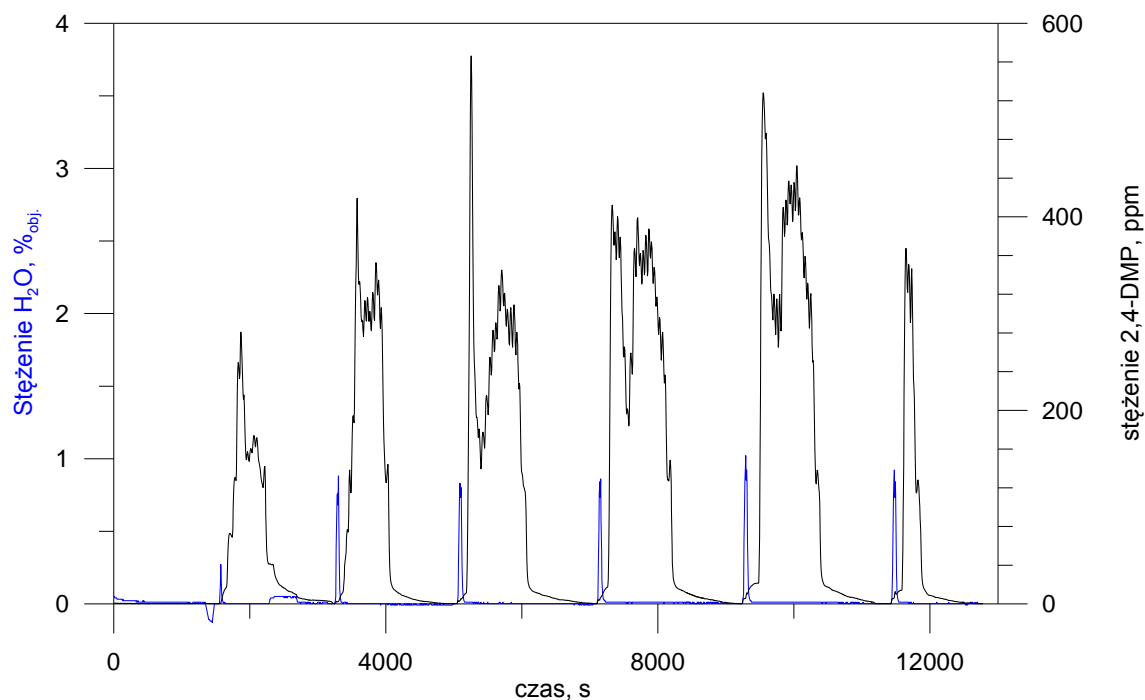
	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6
wprowadzona masa, g	0,1205	0,0978	0,0797	0,064	0,0407	0,1411
wprowadzona liczność, mmol	0,9863	0,8005	0,6524	0,5239	0,3332	1,1550
całka krzywej, ppm·s	1 261 037	1 032 783	829 258	678 360	424 305	1 494 227
obliczona liczność, mmol	3,2840	2,6895	2,1595	1,7666	1,1050	3,8912
liczność obl./liczność wprow.	3,3294	3,3597	3,3102	3,3722	3,3167	3,3691

Na podstawie przeprowadzonych prób dla 2,6-DMP przyjęto średnią wartość współczynnik korygującego za równą 3,3429. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -0,98% do 0,88% .

e) **2,4-DMP**



Rysunek 40. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,4-DMP



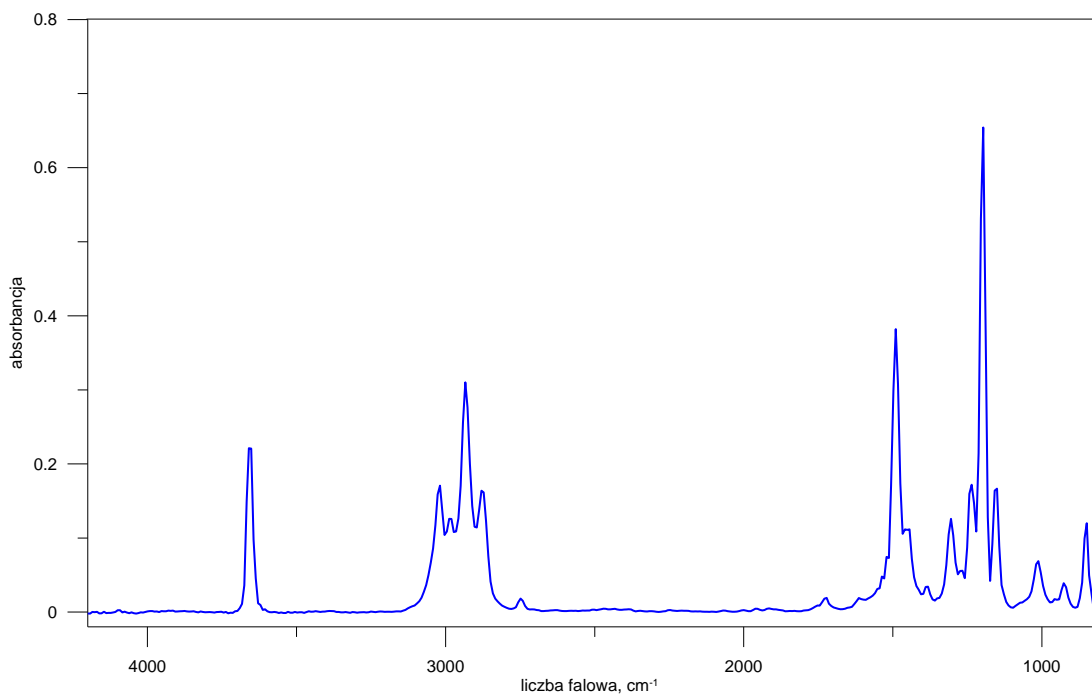
Rysunek 41. Zmiana stężenia 2,4-DMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach

Tabela 9. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,4-DMP

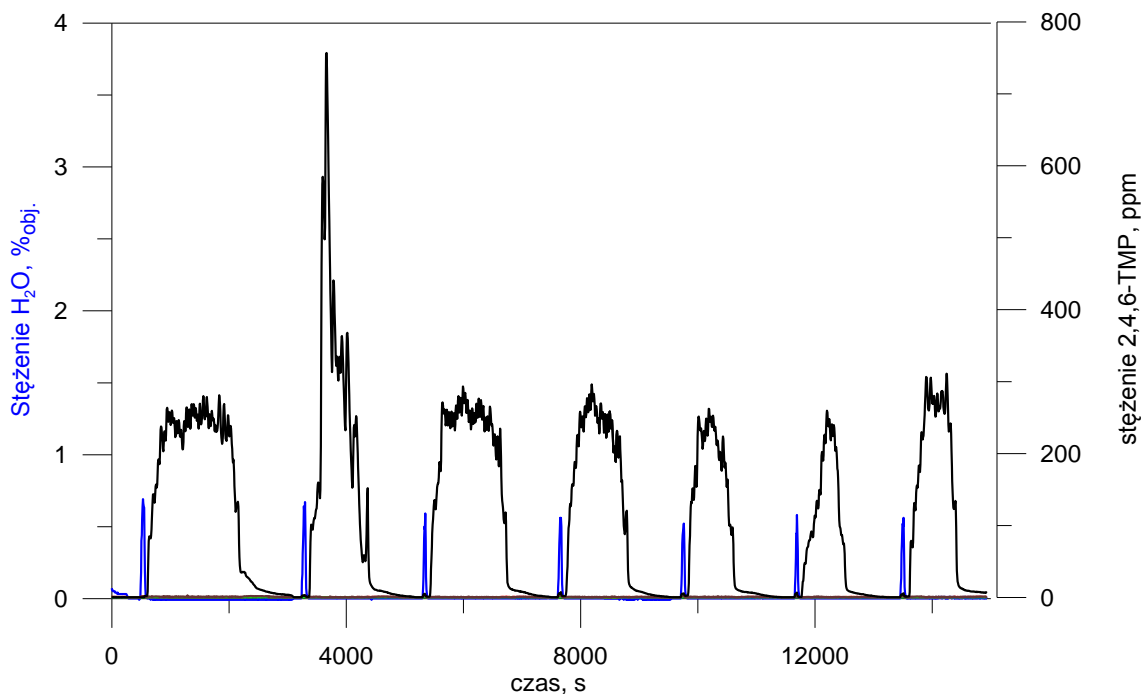
	próba 1	próba 2	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6
wprowadzona masa, g	0,03081	0,05135	0,07189	0,09243	0,1027	0,02054
wprowadzona liczność, mmol	0,2522	0,4203	0,58825	0,7566	0,8406	0,1681
całka krzywej, ppm·s	374 434	621 527	839 861	1 079 496	1 196 633	244 536
obliczona liczność, mmol	0,9751	1,6186	2,1871	2,8112	3,1162	0,6368
liczność obl./liczność wprow.	3,8664	3,8508	3,7168	3,7156	3,7070	3,7876

Na podstawie przeprowadzonych prób dla 2,4-DMP przyjęto średnią wartość współczynnik korygującego za równą 3,7740. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -1,8% do 2,4%.

f) 2,4,6-TMP



Rysunek 42. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,4,6-TMP

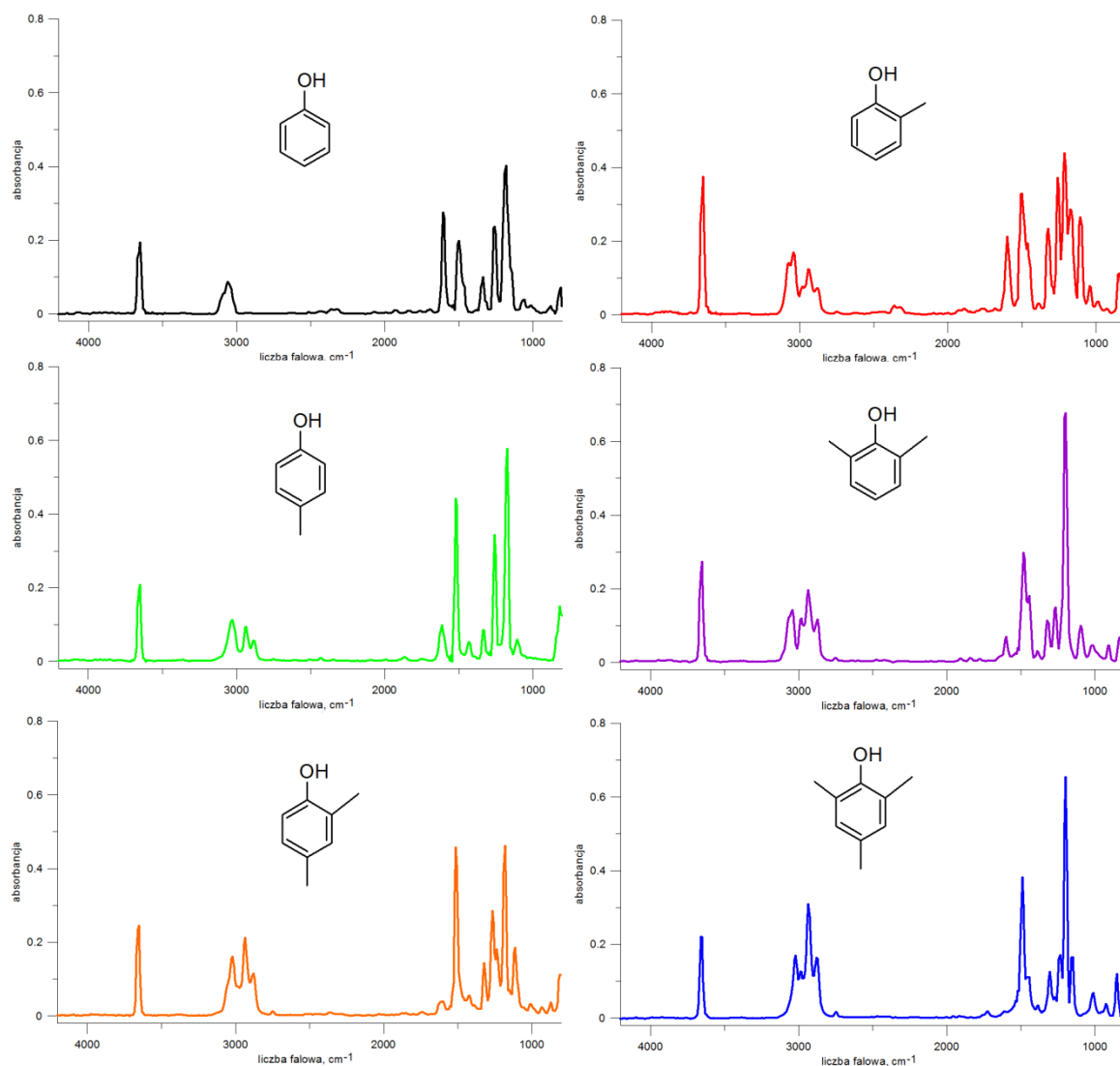


Rysunek 43. Zmiana stężenia 2,4,6-TMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach

Tabela 10. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,4,6-TMP

	próba 1	próba 3	próba 4	próba 5	próba 6	próba 7
wprowadzona masa, g :	0,1237	0,104	0,0788	0,0526	0,039	0,063
wprowadzona liczność, mmol:	0,9083	0,7636	0,5786	0,3862	0,2864	0,4626
całka krzywej, ppm·s:	1 375 657	1 137 357	870 967	575 104	413 229	672 018
obliczona liczność, mmol:	3,5824	2,9619	2,2681	1,4977	1,0761	1,7500
liczność obl./liczność wprow.:	3,9443	3,8788	3,9202	3,8778	3,7580	3,7833

Podczas drugiej próby dla 2,4,6-TMP absorbancja przekroczyła wartość 1, dlatego wyniku tego pomiaru nie uwzględniono w dalszych obliczeniach. Na podstawie pozostałych przeprowadzonych prób dla 2,4,6-TMP przyjęto średnią wartość współczynnika korygującego za równą 3,8604. Odchyłki dla poszczególnych pomiarów mieszczą się w granicach od -2,65% do 2,17%.



Rysunek 44. Zestawienie widm IR aromatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP na katalizatorze TZC-3/1

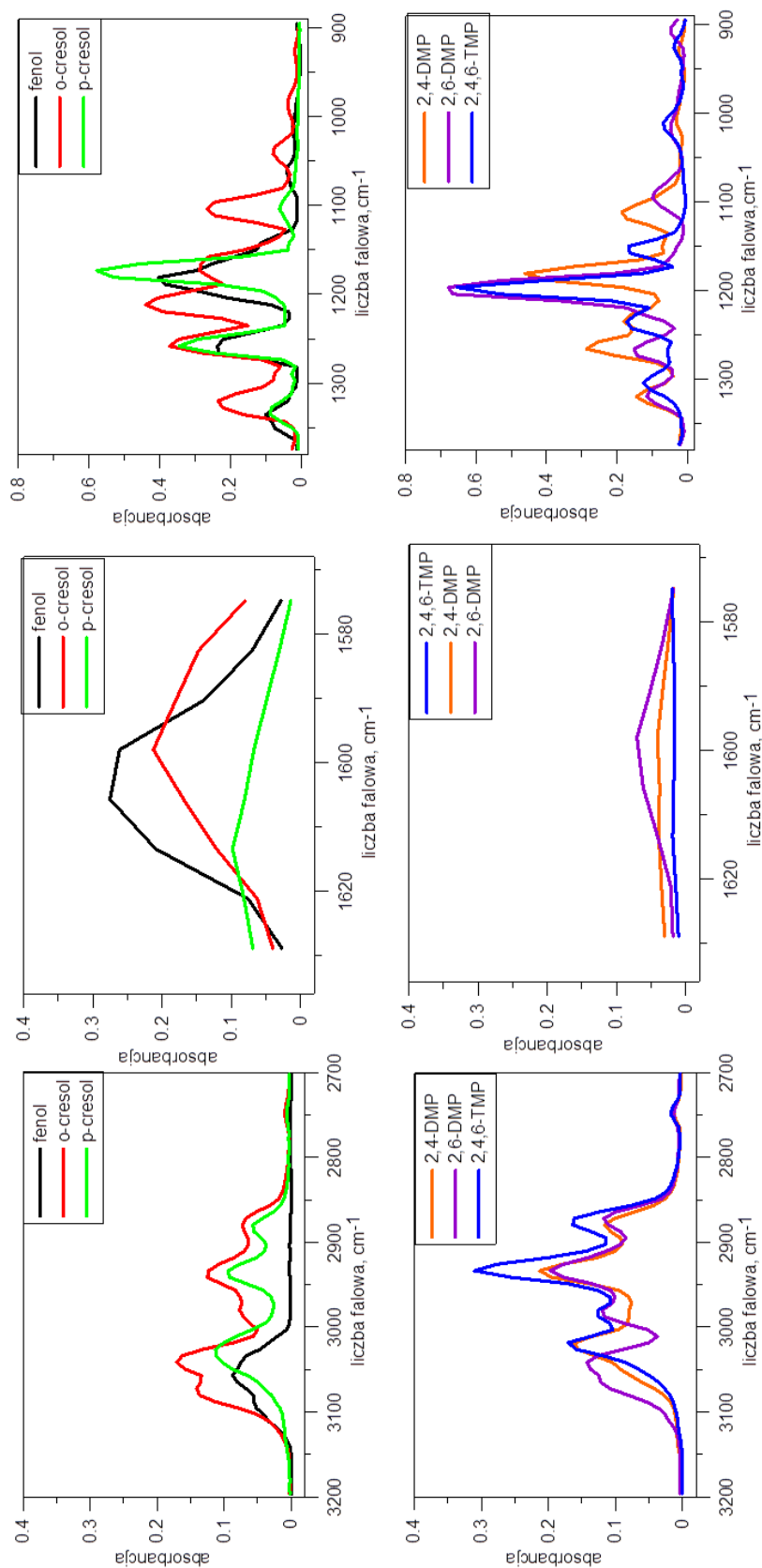
Otrzymane widma IR aromatycznych składników procesu 2,6-DMP są do siebie bardzo podobne (Rysunek 44), co jest wynikiem podobieństwa ich struktur. Obecność grupy OH w każdym związku daje charakterystyczne piki w zakresie  $3500-3700\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających niezasocjowanego wiązania O-H. W zakresie liczby falowej  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  swoje odzwierciedlenie mają drgania rozciągające C-H, oraz drgania wiązania wodorowego O-H. Charakterystyczne dla grupy metylowej drgania rozciągające C-H pojawia się w obszarze  $2925\text{ cm}^{-1}$ , i rzeczywiście w przypadku fenolu nie obserwuje się w tym przedziale liczby falowej zwiększonej absorbancji. Rozciągające drgania wiązań C=C w pierścieniu aromatycznym wywołują wzrost absorbancji w zakresie  $1600-1510\text{ cm}^{-1}$ . Z kolei obszarze  $1300-900\text{ cm}^{-1}$  odzwierciedlenie mają zarówno drgania rozciągające (np. C-O obszarze  $1260-1050\text{ cm}^{-1}$ ) jak i szereg drgań deformacyjnych



(w płaszczyźnie pierścienia i po za nią). Obszar ten niejednokrotnie sprawia trudności we właściwej interpretacji widma, ale dzięki swojej różnorodności staje się prawdziwym odciskiem palca danego związku.

Widma IR związków poddano rzetelnej analizie i zaobserwowano obecność różnic na tyle dużych, że pozwalały one na odróżnienie związków od siebie. Oprogramowanie FTIR pozwala na wybranie osobnego zakresu liczby falowej dla każdego z analizowanych składników. Co więcej, dla jednego związku możliwe jest wybranie, aż trzech niezależnych zakresów widma na potrzeby analizy. Aby zapewnić maksymalną selektywność metody FTIR dla syntezy 2,6-DMP skorzystano z tej opcji analizatora FTIR i wybrano, trzy zakresy liczby falowej dla składników aromatycznych: 3200-2700  $\text{cm}^{-1}$ , 1636-1568  $\text{cm}^{-1}$ , 1380-895  $\text{cm}^{-1}$ . Na rysunku 45 przedstawiono różnice w widmach w wybranych zakresach analizy FTIR. Użycie tylko jednego zakresu dla analizy FTIR związków aromatycznych mogłoby być powodem zafałszowania wyników. Przykładowo jeśli wybierze się zakres najbardziej charakterystyczny 1380-895  $\text{cm}^{-1}$  to trudno będzie odróżnić fenol od p-krezolu, dopiero dodanie dwóch pozostałych zakresów pozwala w pełni wykorzystać różnicę w ich aktywności optycznej [143]

Anizol nie został dołączony do analizy FTIR, ponieważ wstępne badania z użyciem analizy GC/MS wykazały, że nie występuje on w produktach metylowania fenolu na katalizatorze TZC-3/1.



Rysunek 45. Widma IR aromatycznych składników procesu 2,6-DMP w trzech wybranych do równoczesnej analizy zakresach liczby falowej [143]

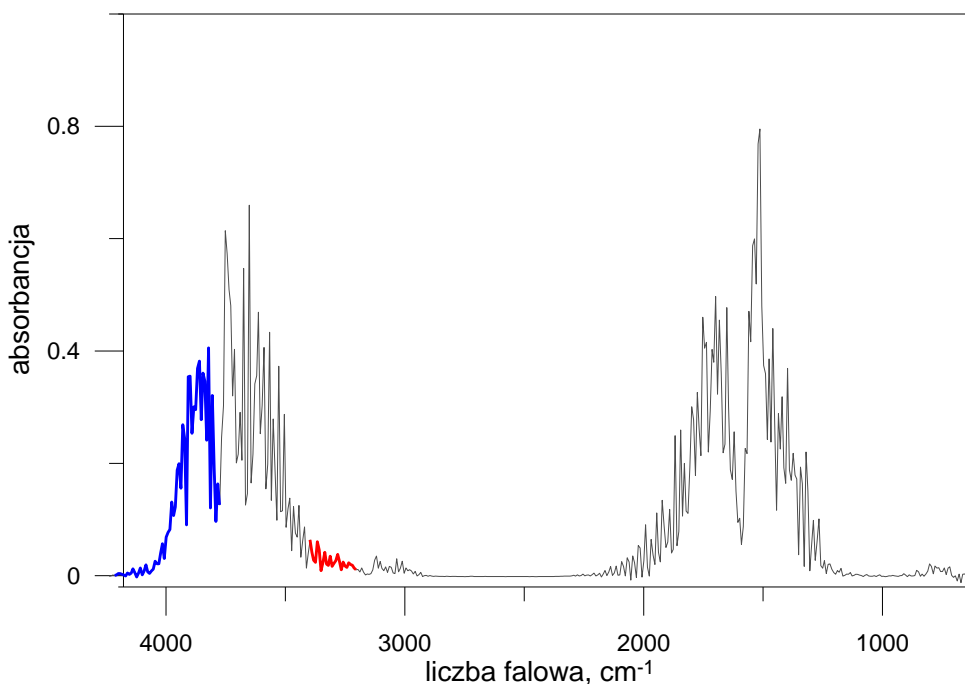
#### IV.2.2.2 Kalibracja niearomatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP

##### a) Kalibracja FTIR do pomiaru stężenia wody

Widmo IR wody znajduje się w bibliotece analizatora FTIR. W sugerowanym przez producenta aparatu zakresie 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  można otrzymać dobre wyniki przy stężeniach 0,1% do 30%<sub>mol</sub> wody. Jest to zakres o tyle korzystny, że aromatyczne składniki nie wykazują aktywności optycznej w tym zakresie. Zakres ten charakteryzuje się jednak niską wartością absorbancji, co przy małym udziale wody w produktach procesu może prowadzić do błędów w analizie. Zdecydowano się zmienić zakres analizy ze standardowego przedziału 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  liczby falowej na 4200-3800  $\text{cm}^{-1}$ . W wybranym zakresie związki aromatyczne również nie dają sygnału, a co więcej, wartość absorbancji wody jest znacznie wyższa, dzięki czemu nawet przy małych stężeniach wody w produktach procesu jej pomiar będzie łatwiejszy [143]. Na rys. 46 pokazano widmo IR wody, z zaznaczonymi zakresami stosowanymi w analizie.

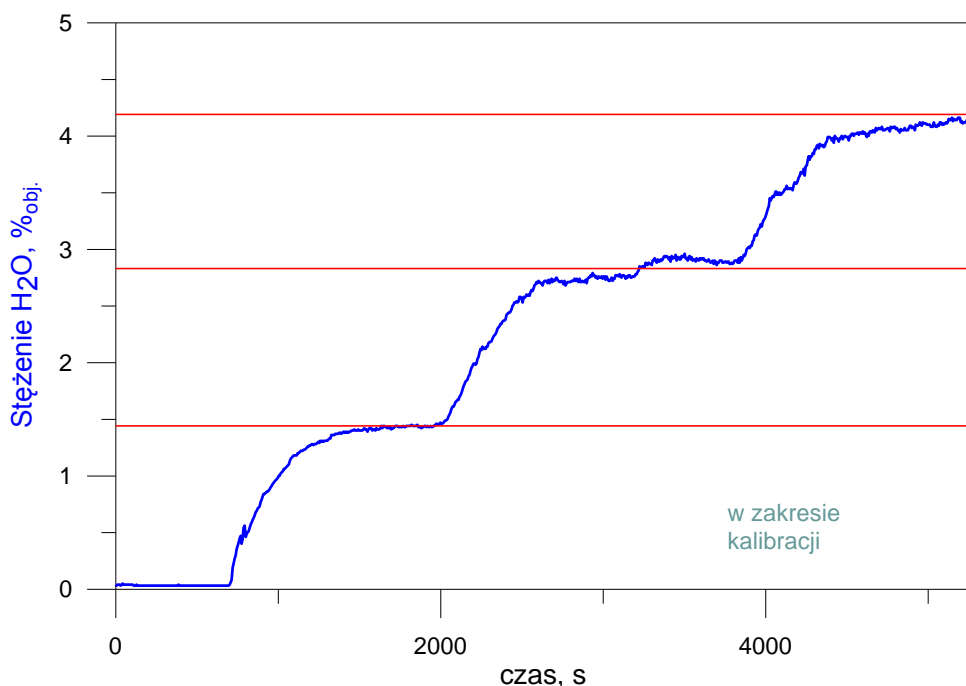
Rysunek 46. Widmo IR wody

*kolor czerwony - standardowy zakres analizy, kolor niebieski - zakres przyjęty do analizy*



Zmiana standardowego zakresu analizy dla wody, wymagała weryfikacji otrzymywania właściwych wyników przy nowo przyjętym zakresie. W tym celu przeprowadzono eksperyment polegający na wprowadzaniu do reaktora strumienia wody z natężeniami odpowiednio 2,11 g/h, 4,22 g/h i 6,33 g/h dla pierwszego, drugiego i trzeciego etapu dozowania. Równocześnie przez reaktor (ogrzewany do temperatury 330°C) przepuszczano

strumień azotu z natężeniem 3000 ml/min, co oznaczało że w poszczególnych etapach dozowania molowa objętość wody wynosiła odpowiednio 1,44%, 2,83% oraz 4,19%. Za każdym razem sprawdzano odpowiedź układu analitycznego. Na rys. 47 przedstawiono stężenia wody otrzymane za pomocą spektrometru FTIR przy nowym zakresie analizy, dodatkowo poziomymi liniami w kolorze czerwonym oznaczono rzeczywiste stężenia wody w analizowanej próbce.



Rysunek 47. Zmiany stężenia wody podczas kalibracji FTIR w zakresie 4200-3800  $\text{cm}^{-1}$

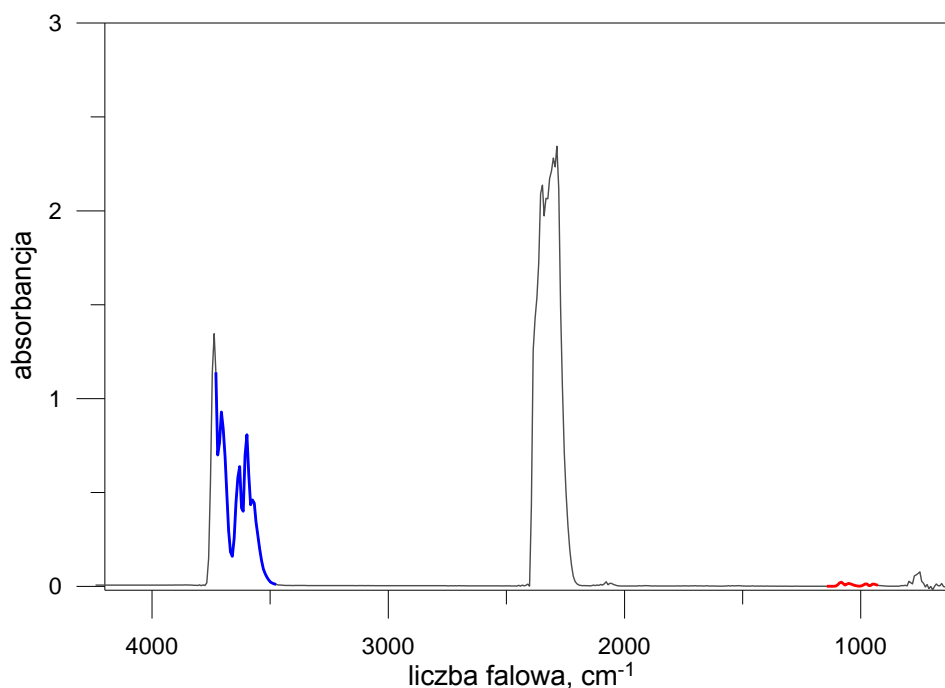
Uzyskane podczas eksperymentu stężenia wody, odpowiednio dla trzech etapów dozowania 1,42%, 2,74%-2,88% oraz 4,1%, są bardzo bliskie oczekiwany stężeniom, dzięki czemu z powodzeniem można stosować nowo przyjęty zakres liczby falowej dla analizy wody za pomocą FTIR.

#### b) Kalibracja FTIR do pomiaru stężenia ditlenku węgla

Widmo  $\text{CO}_2$  podobnie jak wody znajdowało się w bibliotece analizatora FTIR i w sugerowanym przez producenta zakresie 1125-900  $\text{cm}^{-1}$  gwarantowało uzyskanie dobrych wyników w zakresie 0,1% do 30%<sub>obj</sub>  $\text{CO}_2$ . Jednak podobnie jak dla wody, w standardowym zakresie analizy absorbancja jest na bardzo niskim poziomie. Ponadto w tym przypadku jest to zakres nakładający się na analizę związków aromatycznych. Również

w tym przypadku zmieniono zakres liczby falowej dla analizy CO<sub>2</sub> podczas procesu 2,6-DMP. Na rysunku 48 pokazano widmo CO<sub>2</sub> wraz ze standardowo stosowanym i nowo przyjętym zakresem liczb falowych.

Rysunek 48. Widmo CO<sub>2</sub> wraz z standardowym (czerwony) i nowo przyjętym (niebieski) zakresem analizy

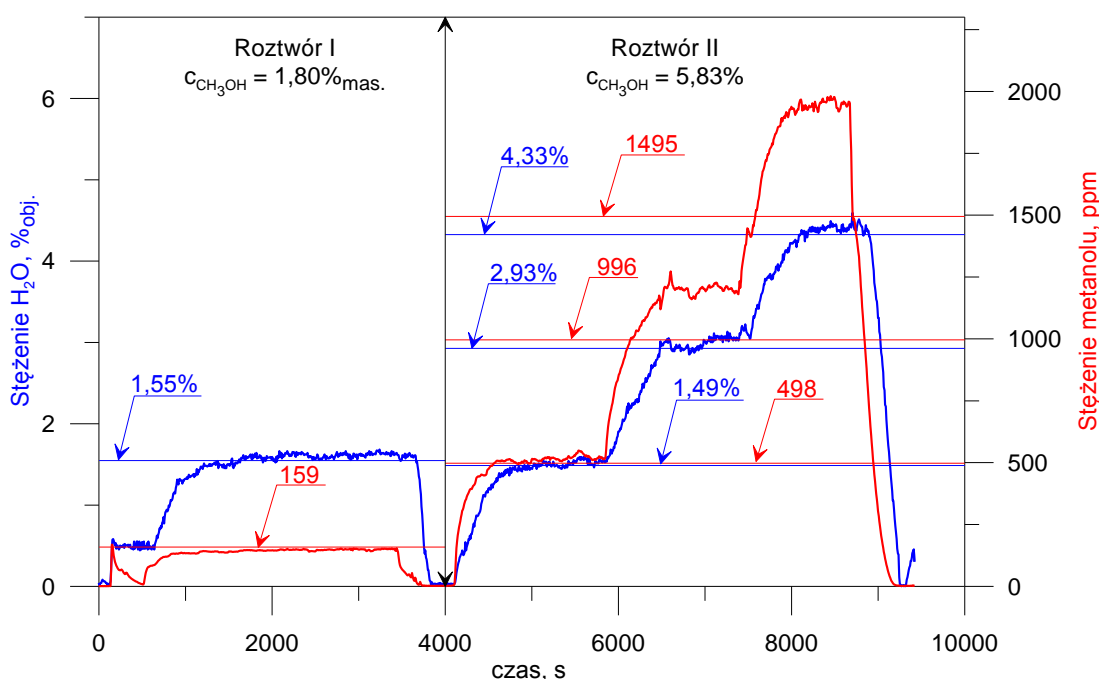


Ze względu na wysoką wartość absorbancji w przyjętym zakresie analizy CO<sub>2</sub> oraz brak analizy innych składników w tym zakresie wykonanie prób potwierdzających wiarygodność wyników w nowym zakresie nie było konieczne. Biorąc pod uwagę duże stężenie CO<sub>2</sub> w analizowanej próbce, będące również wynikiem rozcieńczenia mieszaniny w drugim etapie powietrzem wybrano widmo dla stężeń w przedziale 0-5000 ppm.

### c) Kalibracja FTIR do pomiaru stężenia metanolu

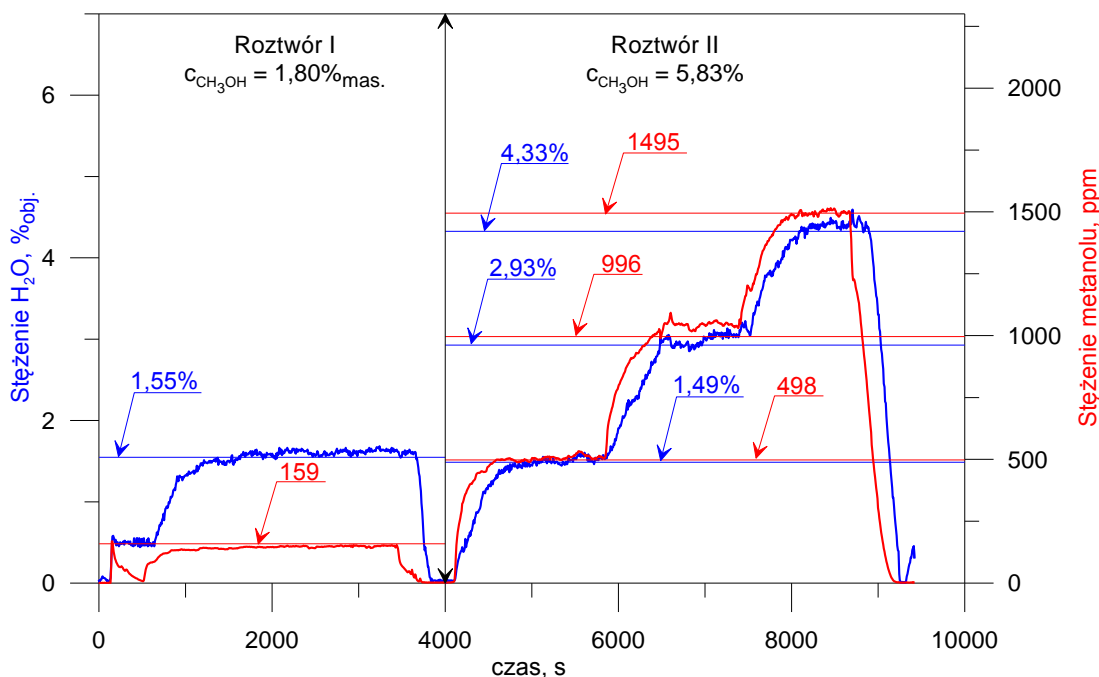
W bibliotece widm kalibracyjnych analizatora FTIR znajdują się widma dla 50, 200 i 500 ppm metanolu, w związku z czym możliwe jest wykonywanie analizy zawartości tego alkoholu w zakresie 0-500 ppm. Literatura dotycząca metylowania fenolu wskazuje na użycie nadmiaru alkoholu podczas syntezy 2,6-DMP w ilości najczęściej 5:1 w stosunku molowym do fenolu. Przy samym odparowaniu takiej mieszaniny zakres kalibracji będzie przekroczony, dlatego zdecydowano się poszerzyć zakres kalibracji przed dołączenie do biblioteki widma metanolu dla 1500 ppm.

Proces kalibracji wykonano w reaktorze do syntezy 2,6-DMP z tym, że usunięto z niego warstwę katalizatora. Eksperyment podzielono na dwa etapy, w pierwszym dozowano wodny roztwór metanolu o stężeniu masowym równym 1,80% z natężeniem masowym 2,083 g/h, a w drugim dozując wodny roztwór metanolu o stężeniu masowym 5,63% z natężeniem masowym 2,083 g/h, 4,166 g/h oraz 6,25 g/h. Dozowanie w trakcie dwóch pierwszych prób nie powodowało przekroczenia zakresu kalibracji zarówno dla wody jak i dla metanolu. Dwie kolejne próby przebiegały z przekroczeniem zakresu kalibracji dla metanolu ustalonych danymi dostępnymi w bazie danych aparatu. Na rysunku 49 pokazano zmierzone podczas eksperymentu stężenia obu składników. Dodatkowo poziomymi liniami: czerwonymi dla metanolu i niebieskimi dla wody zaznaczono obliczone wartości oczekiwanych stężeń.



Rysunek 49. Zmiany stężenie wody i metanolu podczas dozowania mieszaniny woda-metanol przed kalibracją

W przypadku wody, której stężenie znajdowało się w zakresie objętym kalibracją podczas każdego etapu dozowania, osiągnięto oczekiwane wyniki. W przypadku metanolu w dwóch ostatnich etapach dozowania zaobserwowano skokowy wzrost stężenia. Jednak otrzymane podczas eksperymentu widma metanolu dla 996 i 1495 ppm pozwoliły na utworzenie dwóch dodatkowych punktów kalibracyjnych. Po rekalkibracji ponownie przeliczono wyniki eksperymentu uzyskując satysfakcjonujące wyniki (Rysunek 50).

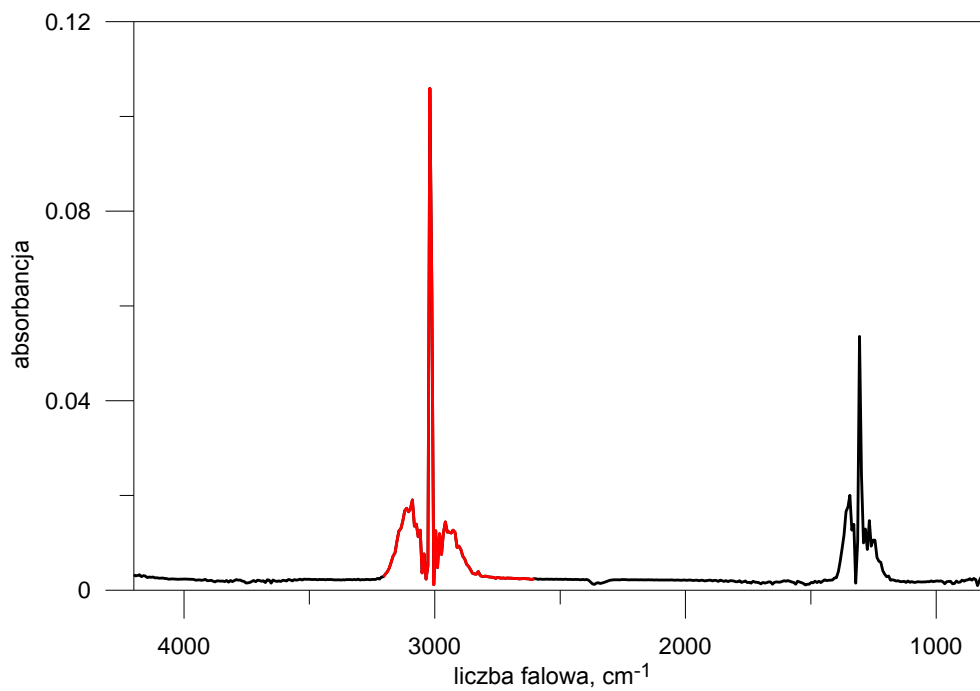


Rysunek 50. Zmiany stężenie wody i metanolu podczas dozowania mieszaniny woda-metanol po recalibracji [142]

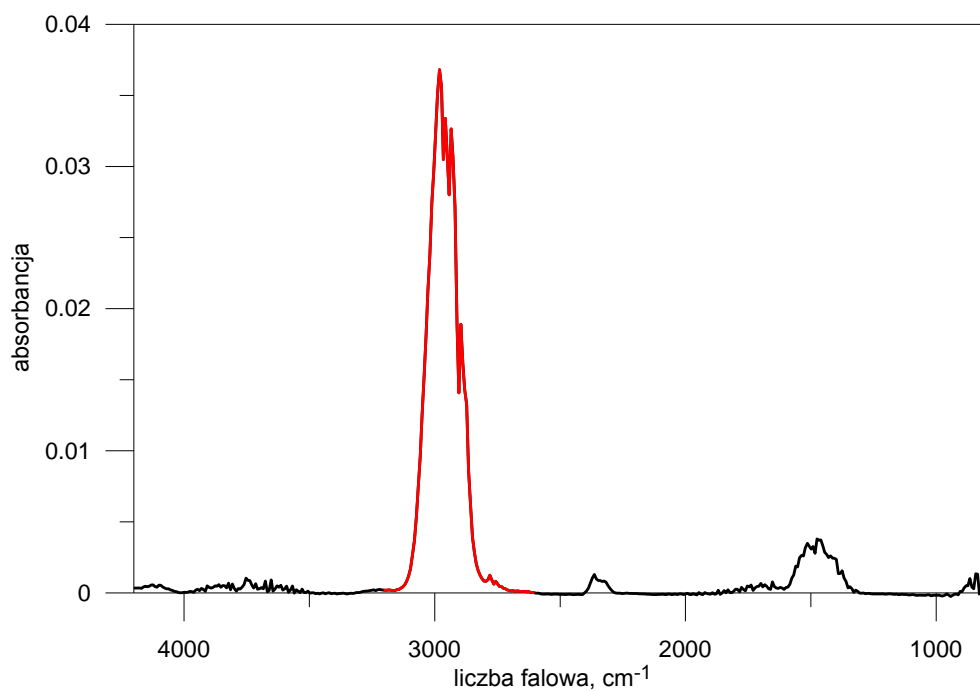
#### d) Kalibracja FTIR do pomiaru stężenia pozostałych gazowych produktów rozkładu metanolu

Ze względu na rozkład alkoholu metylowego dokonano przeglądu widm substancji, które mogą w wyniku jego dekompozycji powstać. Przeanalizowano widma metanu, etanu, etenu, propanu, formaldehydu, CO<sub>2</sub> oraz CO, wybierając dla każdej substancji zakres obejmujący najwyższe piki we widmie absorbancji, sprawdzając również czy zakres ten nie pokrywa się z zakresem, w którym analizowane są inne składniki. Umożliwia to oznaczanie wybranych substancji nawet przy niskich ich stężeniach w strumieniu produktów procesu. Widma wraz z przyjętymi zakresami pokazano na rysunkach 51-56.

Dla alkanów wybrano charakterystyczne pasma w pobliżu 3000 cm<sup>-1</sup> związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-H (Rysunek 51-52). W cząsteczce alkenów najbardziej charakterystyczne są pasma drgań rozciągających wiązań C=C w obszarze ok. 1500 cm<sup>-1</sup>, jednak ze względu na małą intensywność pasma do analizy etenu zdecydowano się wybrać wąskie pasmo o wysokim pikie absorbancji w pobliżu 1000 cm<sup>-1</sup> (Rysunek 54). Dla formaldehydu wybrano charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie 2830-2700 cm<sup>-1</sup>

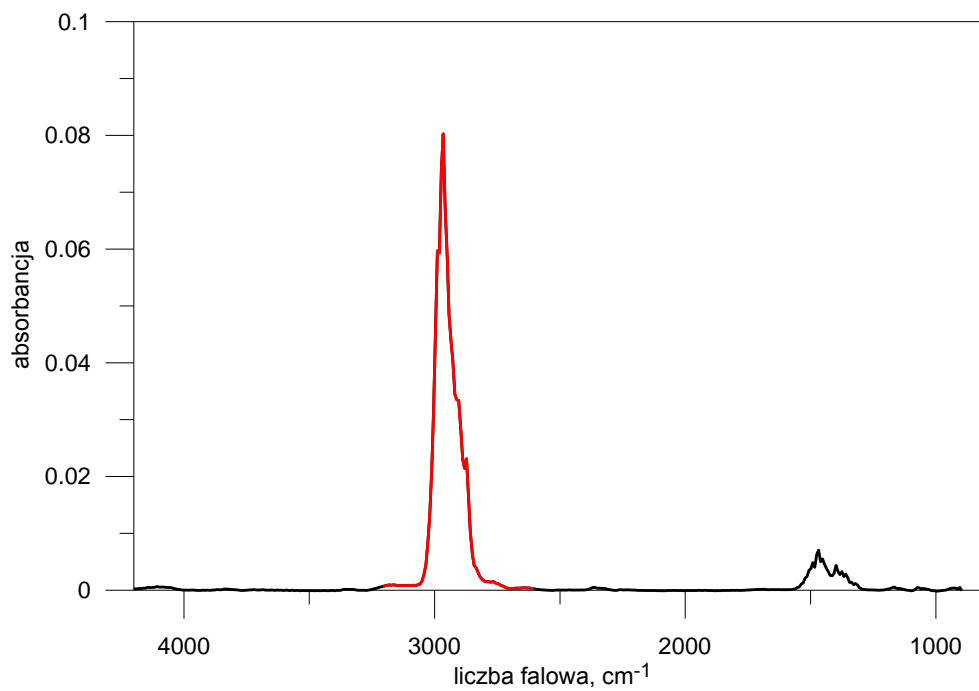


Rysunek 51. Widmo IR metanu wraz z zaznaczonym na czerwono pasmem wybranym do analizy

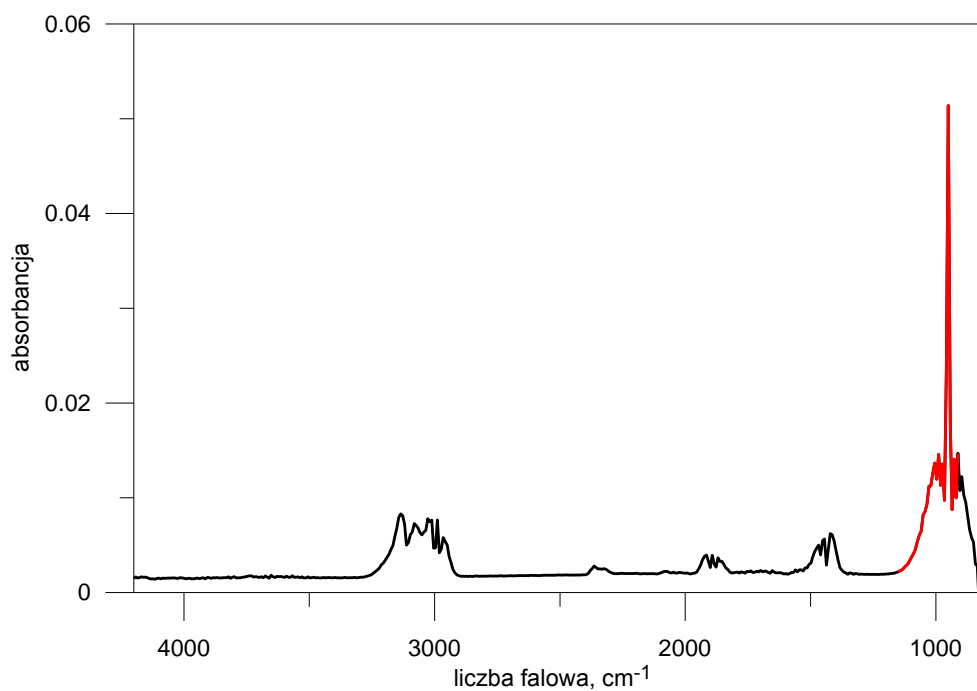


Rysunek 52. Widmo IR etanu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem

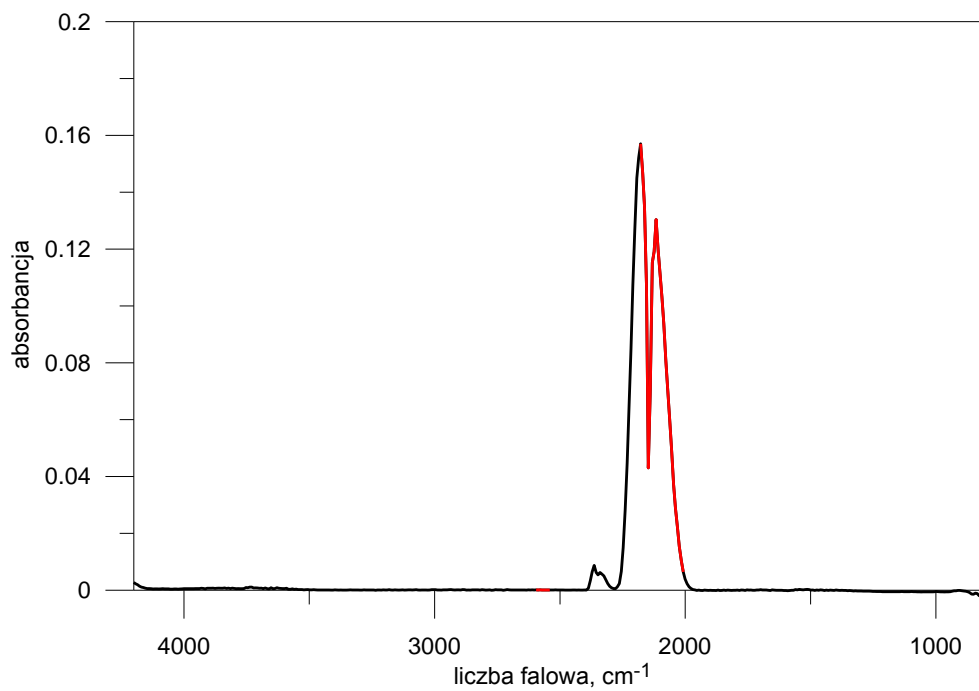




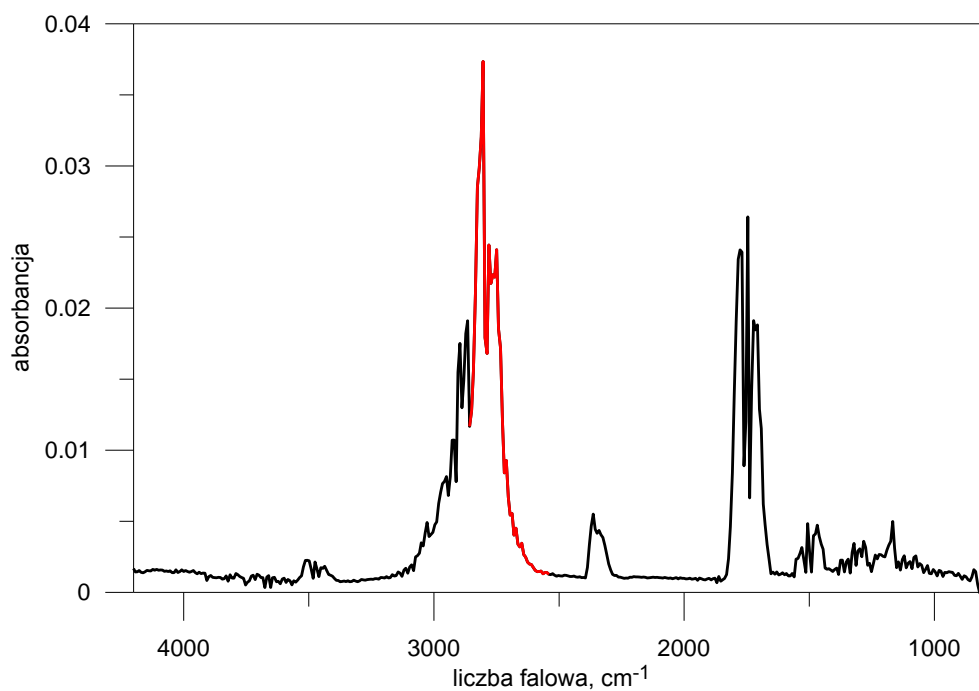
Rysunek 53. Widmo IR propanu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem



Rysunek 54. Widmo IR etenu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem analizy



Rysunek 55. Widmo IR monotlenku węgla wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem



Rysunek 56. Widmo IR formaldehydu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem

pojawiające się w postaci dwóch ostrych pasm, związane z drganiami wiązania C—H (Rysunek 55).

Dokładne zakresy analizy dla wszystkich niearomatycznych składników procesu zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Zakresy widma IR wykorzystane w analizie FTIR niearomatycznych składników procesu metylowania fenolu na TZC-3/1 [142, 143]

substancja	Zakres analizy widma, $\text{cm}^{-1}$
woda	4200-3800
metanol	1500-900
CO <sub>2</sub>	3700-3400
CO	2200-2000
metan	3100-2800
Etan	3100-2800
propan	3300-2600
eten	1200-900
formaldehyd	2900-2500

#### IV.2.2.3 Analiza GC/MS jako metoda weryfikacji wyników analizy FTIR w procesie otrzymywania 2,6-DMP

Kontrolę opracowanej na potrzeby tej pracy metody ciągłego pomiaru składu mieszaniny poreakcyjnej przeprowadzano okresowo, wykonując analizę aromatycznych produktów procesu za pomocą chromatografii gazowej. Analizę chromatograficzną wykonywano głównie po to, aby upewnić się, że w trakcie trwania procesu nie powstają nieuwzględnione w analizie FTIR aromatyczne pochodne tj. anizol czy meta podstawione pochodne fenolu, oraz aby sprawdzić czy stosunki ilości powstających związków w obydwu metodach są takie same. Metodę rozdziału chromatograficznego opracowano na metanolowych roztworach substancji wzorcowych. Szczegółowy sposób prowadzenia analiz chromatograficznych przedstawiono w tabeli 12.

Do analizy chromatograficznej pobierano próbki z tego samego strumienia gazów poreakcyjnych, który był analizowany za pomocą FTIR. Próbkę analitu otrzymywano poprzez zasysanie gazów poreakcyjnych na sorbent XAD-7, stosowany zwykle do analiz mieszanin fenoli i jego pochodnych [146], a następnie ekstrakcję sorbentu metanolem w ekstraktorze ultradźwiękowym.

Pojedyncza, chromatograficzna analiza próbki trwała ok. 20 min. Niska temperatura kolumny na początku analizy pozwalała na oddzielenie niskowrzących związków takich jak

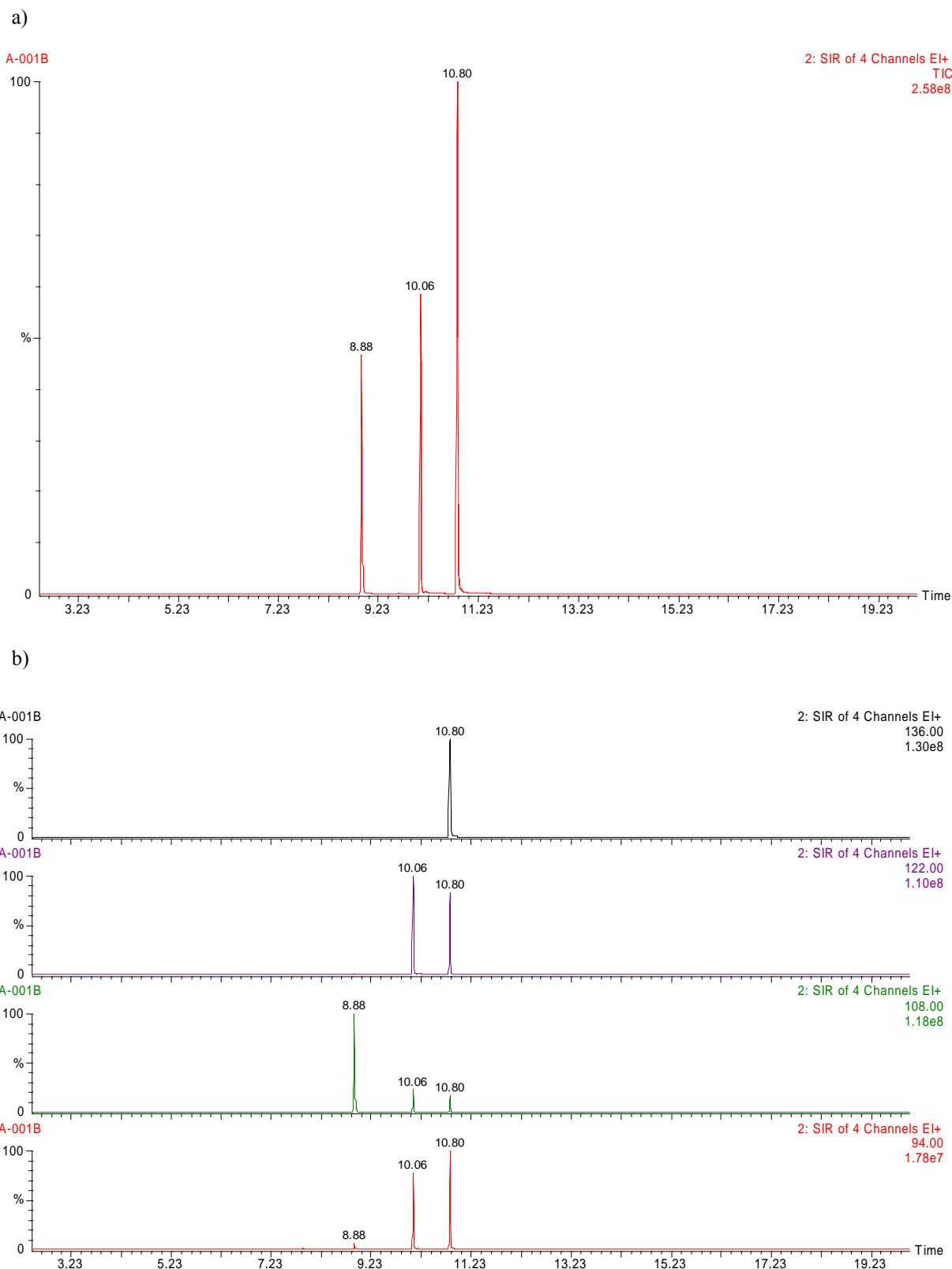
metanol czy benzen. Uzyskane chromatogramy pokazano na rysunkach 57-60, a w tabeli 13 przedstawiono czasy retencji poszczególnych substancji. W przyjętych warunkach prowadzenia analizy chromatograficznej uzyskano zadawalające rezultaty rozdziału wszystkich składników. Było to szczególnie istotne w przypadku związków o podobnej budowie i zbliżonych temperaturach wrzenia, które zwykle wymywane są z kolumn chromatograficznych w krótkich odstępach: m-krezolu i p-krezolu oraz 2,5-DMP i 2,4-DMP. Zastosowana metoda rozdziału pozwalała na ich dokładne rozdzielanie [142, 143].

Tabela 12. Parametry chromatograficznej analizy produktów procesu 2,6-DMP

Aparat	PerkinElmer Clarus 500 sprzężony z detektorem masowym
Kolumna	Rtx 35MS, 30 m×0,25 mm×0,25 μm
Temperatura nastrzyku	250°C
Objętość nastrzyku	1 μl
Tryb nastrzyku	przy włączonym splicie 1:26
Program temperaturowy	35°C przez 2 min 12°C/min przez 12,08 min (do 180°C) 30°C/min przez ponad 3,33 min (do 280° C) 280° C przez 2,58 min
Gaz nośny	hel

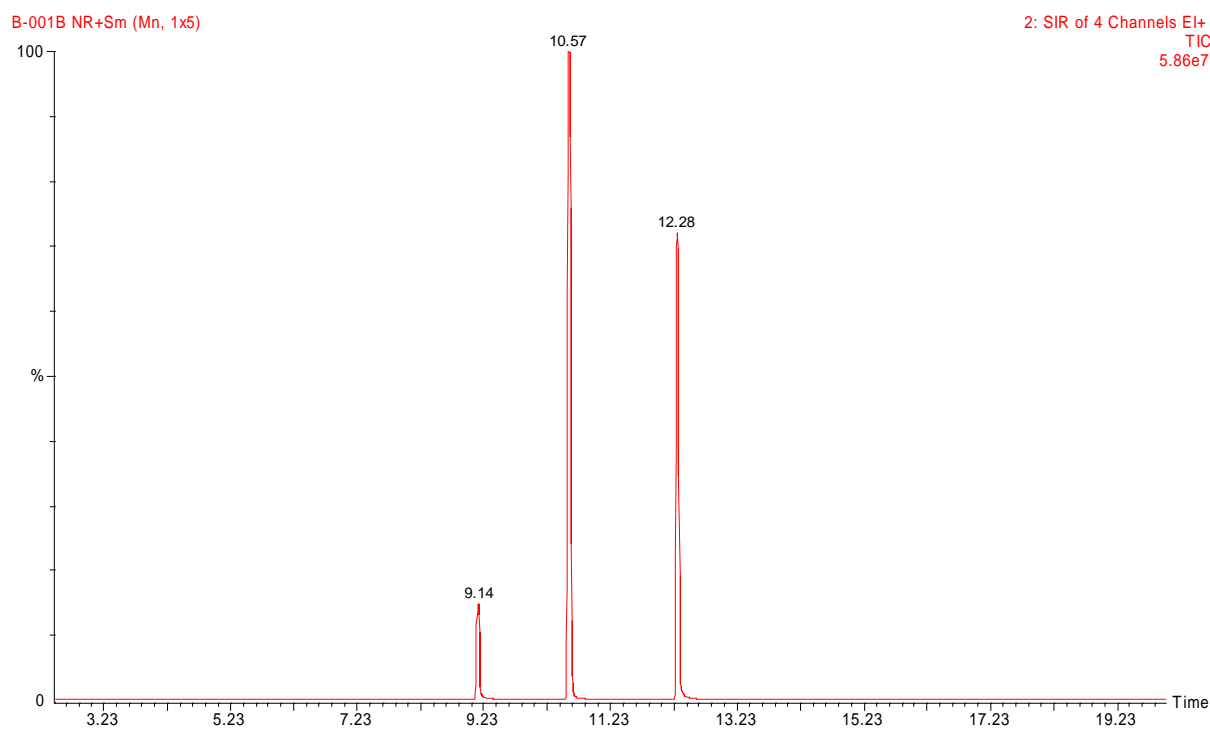
Tabela 13. Uzyskane w przyjętej metodzie analizy chromatograficznej czasy retencji fenolu i jego metylowych pochodnych [142, 143]

Substancja	Czas retencji, min
anizol	6,90
fenol	7,85
o-krezol	8,88
m-krezol	9,13
p-krezol	9,14
2,6-DMP	9,63
2,5-DMP	10,06
2,4-DMP	10,08
2,3-DMP	10,58
2,4,6-TMP	10,80
2,3,5-TMP	11,64
3,4,5-TMP	12,28

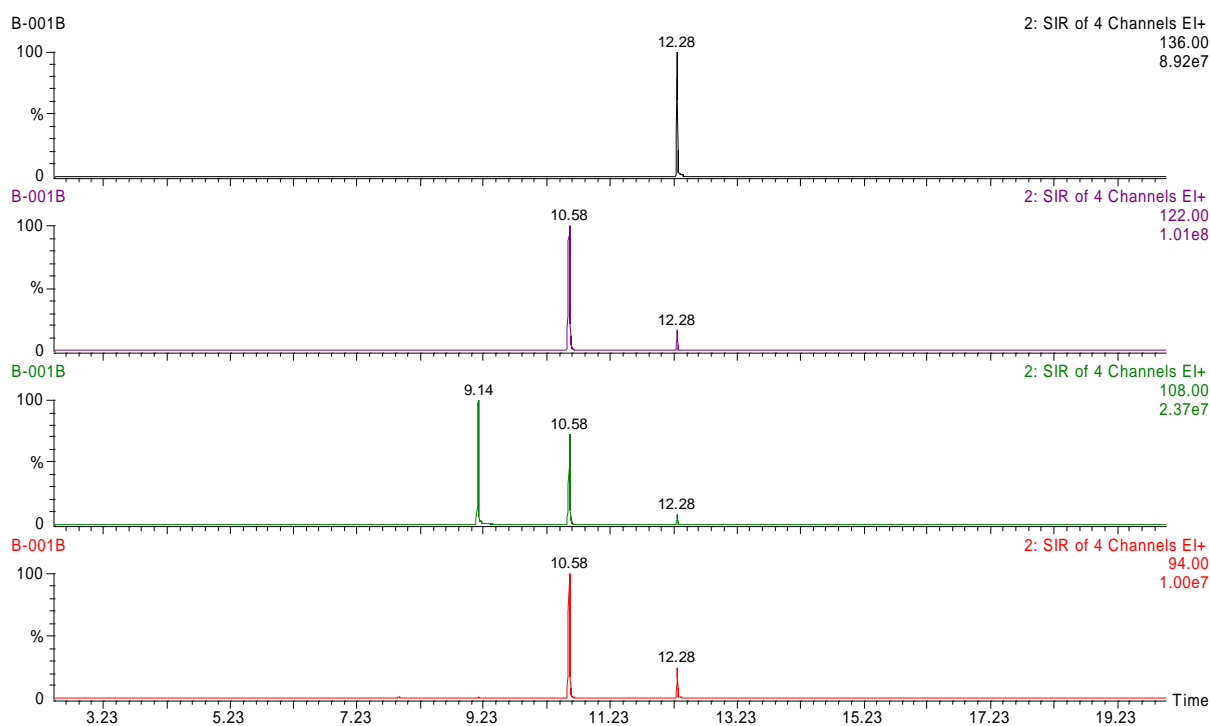


Rysunek 57. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego o-krezolu, 2,5-DMP, 2,4,6-TMP

a)

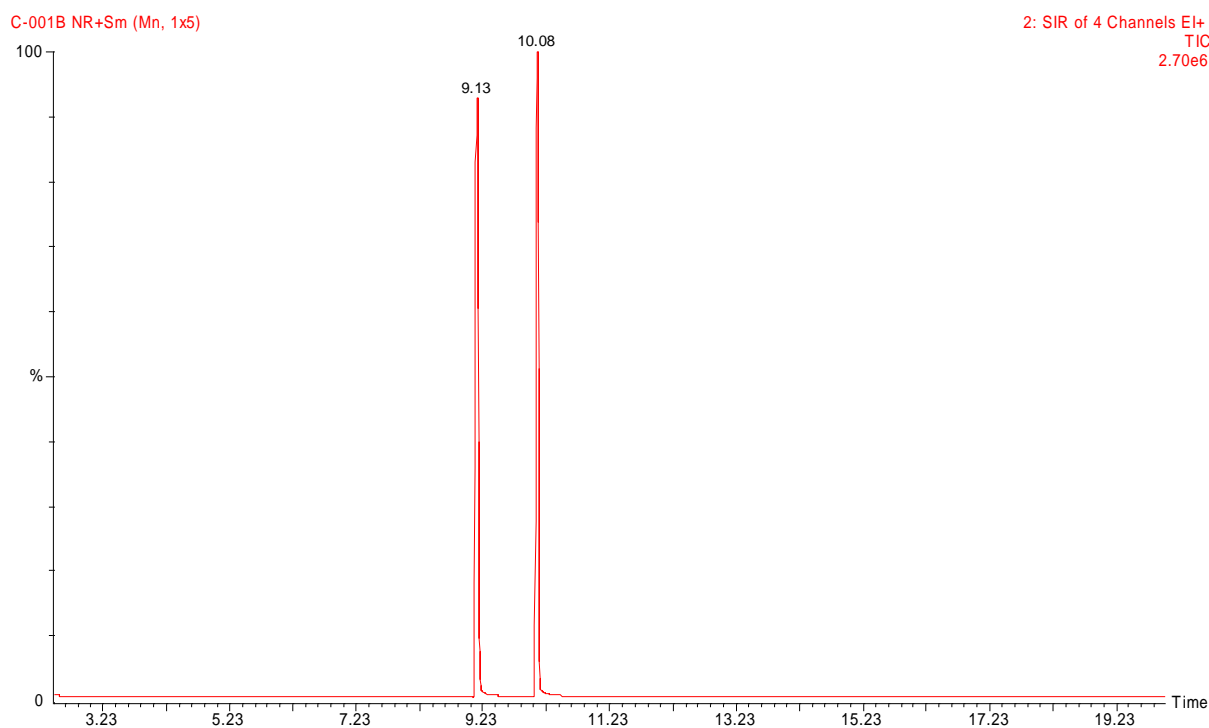


b)

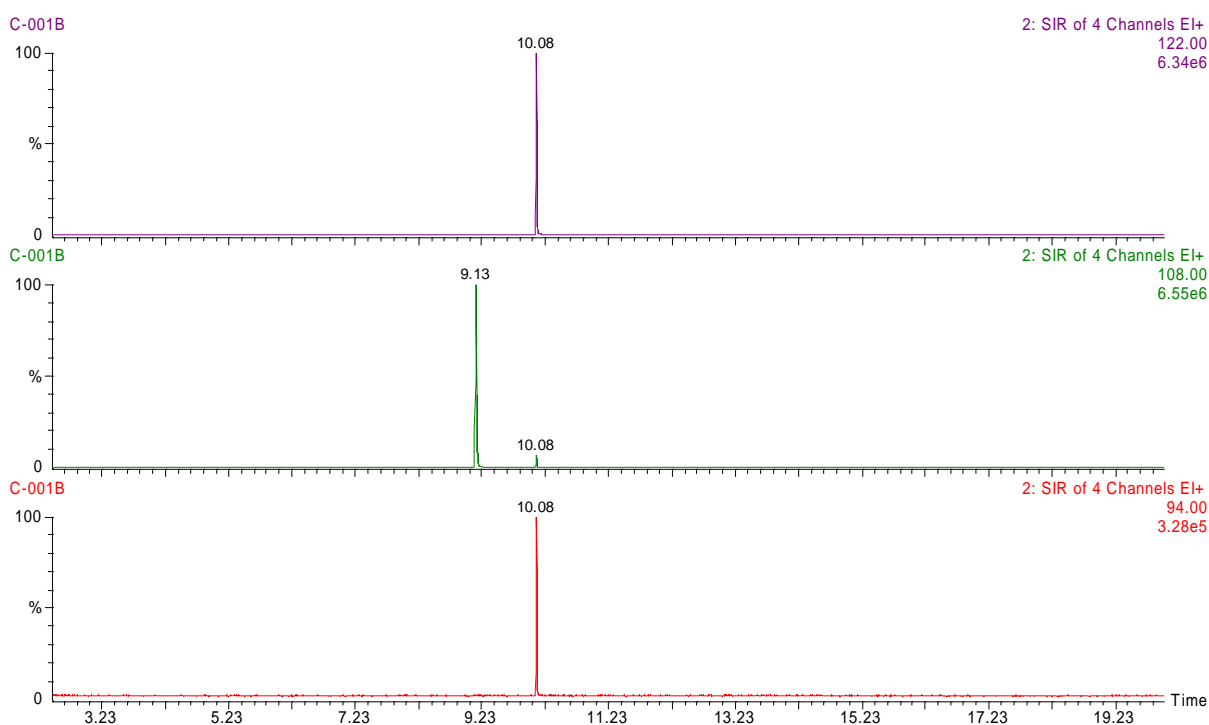


Rysunek 58. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego p-krezolu, 2,3-DMP, 3,4,5-TMP

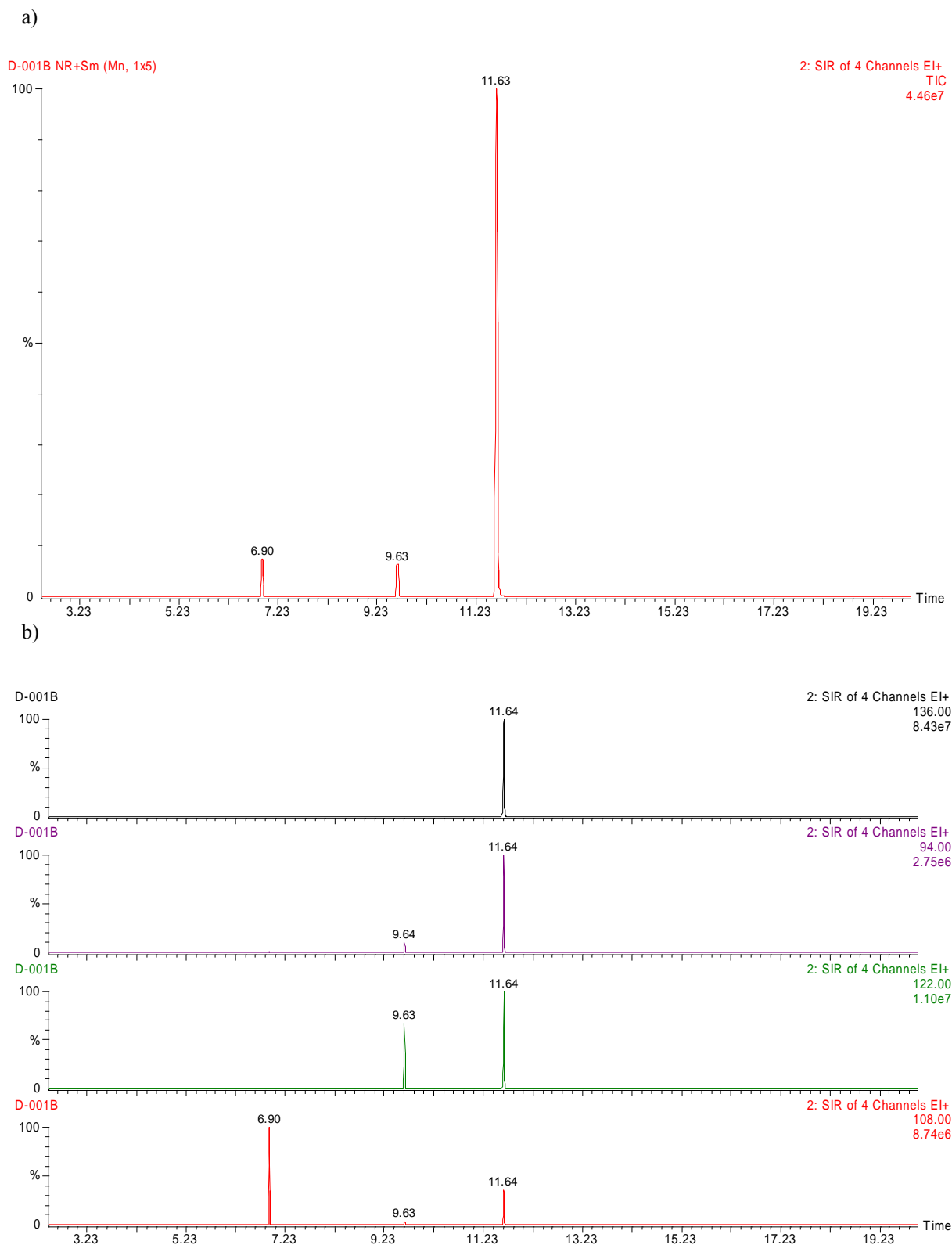
a)



b)



Rysunek 59. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego m-krezolu, 2,4-DMP



Rysunek 60. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego anizolu, 2,6-DMP, oraz 2,3,5-TMP



### **IV.2.3 Podsumowanie i wnioski szczegółowe dotyczące sposobu monitorowania procesu 2,6-DMP za pomocą analizatora FTIR**

Widma w podczerwieni aromatycznych reagentów procesu metylowania, chociaż bardzo podobne, różnią się od siebie na tyle, aby możliwa była ich prawidłowa identyfikacja za pomocą analizatora FTIR. W celu przeprowadzenia analizy konieczne jest jednak wybranie dla związków aromatycznych aż trzech niezależnych zakresów analizy: 3200-2700  $\text{cm}^{-1}$ , 1636-1568  $\text{cm}^{-1}$ , 1380-895  $\text{cm}^{-1}$ .

Wykorzystanie różnicy w widmach w podczerwieni składników procesu 2,6-DMP oraz odpowiednie połączenie reaktora z analizatorem FTIR zapewniające właściwe rozcieńczenie mieszaniny produktów stwarza warunki do ciągłego monitorowania procesu, dzięki czemu uzyskuje się szybko informacje o zmianie składu strumienia produktów. Szybkość uzyskiwania tego typu informacji jest kluczowa w procesach budowania i eksploatacji zautomatyzowanego i bezpiecznego sterowania procesem chemicznym. Wiarygodność dobranej metody FTIR została w dalszych badaniach potwierdzona wykonywanymi okresowo analizami chromatograficznymi.

### IV.3 SYNTEZA 2,6-DMP W SFLUIDYZOWANYM ZŁOŻU KATALIZATORA TZC-3/1

Poniżej przedstawiono wyniki badań prowadzonych nad syntezą 2,6-DMP w reaktorze fluidyzacyjnym zawierającym jako warstwę materiału stałego katalizator TZC-3/1. W początkowych eksperymentach użyto 50 g katalizatora, co w zastosowanym reaktorze daje złoże o wysokości 6,5 cm w stanie spoczynku i objętości ok. 49,06 cm<sup>3</sup>. Podczas wszystkich eksperymentów obserwowano przez przezroczystą ścianę boczną reaktora stabilną fluidyzację oraz zanotowano stałą wartość spadku ciśnienia w złożu, co potwierdziło właściwą organizację procesu fluidalnego.

Podczas wszystkich eksperymentów mieszaninę surowca dozowano do reaktora z natężeniem 20 ml/godz. Przyjęto, że stałą wartością podczas każdego z omawianych w pracy procesów syntezy będzie stosunek objętości cieczy odparowywanej w ciągu godziny do objętości przestrzeni reakcyjnej LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*) stosowany często przy zmianie skali reaktora [147-148]. Wartość LHSV we wszystkich przeprowadzonych syntezach 2,6-DMP wynosiła 0,408.

W pierwszej części badań, w której stosunek fenolu do metanolu w mieszaninie surowca wynosił 1:5, temperaturę złoża regulowano w trybie regulacji stałowartościowej regulatora PID – zadając zmienianą kilkakrotnie w trakcie trwania procesu wartość docelową temperatury. W drugiej części badań, przy zwiększonym stosunku wprowadzanego do reaktora metanolu do fenolu (8:1) zmieniono sposób pomiaru temperatury złoża. Zastosowano tryb regulacji programowanej regulatora PID ze stałą szybkością wzrostu temperatury równą 1°C/min. Taki sposób zmiany temperatury (niska prędkość narastania temperatury) pozwolił na otrzymanie szeregu wyników procesu syntezy w całym przyjętym dla tych badań zakresie temperatury złoża. Przyjęto tak niewielką szybkość narastania temperatury, dlatego że w stosunku do czasu wykonywania analiz FTIR (ok. 7 sekund) pozwoliło to przyjąć, że poszczególne analizy wykonywane były w stałej temperaturze. Ponadto taki sposób zmiany temperatury procesu pozwolił na zminimalizowanie zmian jednorodności fluidyzacji złoża wynikające z odparowywania większej ilości mieszaniny surowca przy gwałtownych skokach temperatury [142, 149].

### IV.3.1 Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, metanol i wodę

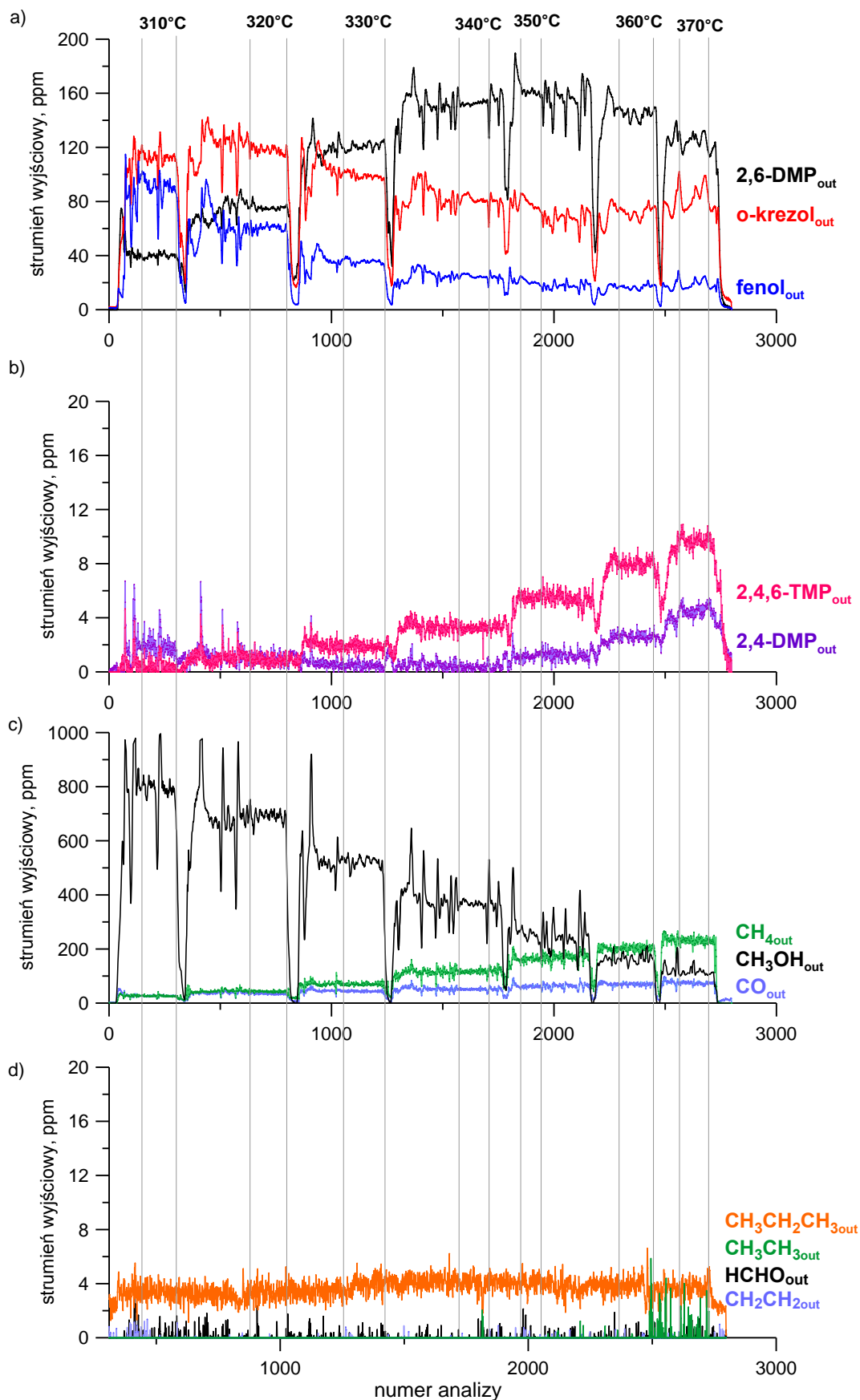
#### IV.3.1.1 Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, metanol i wodę w stosunku molowym 1:5:1

Pierwszą syntezę 2,6-DMP przeprowadzono wprowadzając do reaktora roztwór zawierający fenol, metanol i wodę w stosunku molowym 1:5:1. Taki stosunek fenolu do metanolu jest najczęściej stosowany w świetle literatury naukowej dotyczącej metylowania fenolu. Dodatek wody ma za zadanie wydłużyć żywotność katalizatora [62, 63, 65, 70], poprzez usuwanie odkładanego koksu zgodnie z reakcją:  $C_{(s)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$ . Przygotowana mieszanina surowców w stosunkach molowych 1:5:1 miała gęstość 0,902 g/cm<sup>3</sup>. Roztwór surowca dozowano z natężeniem objętościowym 20 ml/h, co oznacza, że do reaktora wpływało w ciągu każdej godziny 64,1 mmol fenolu, 320,5 mmol metanolu oraz 64,1 mmol wody. Parametry prowadzenia procesu zestawiono w tabeli 14.

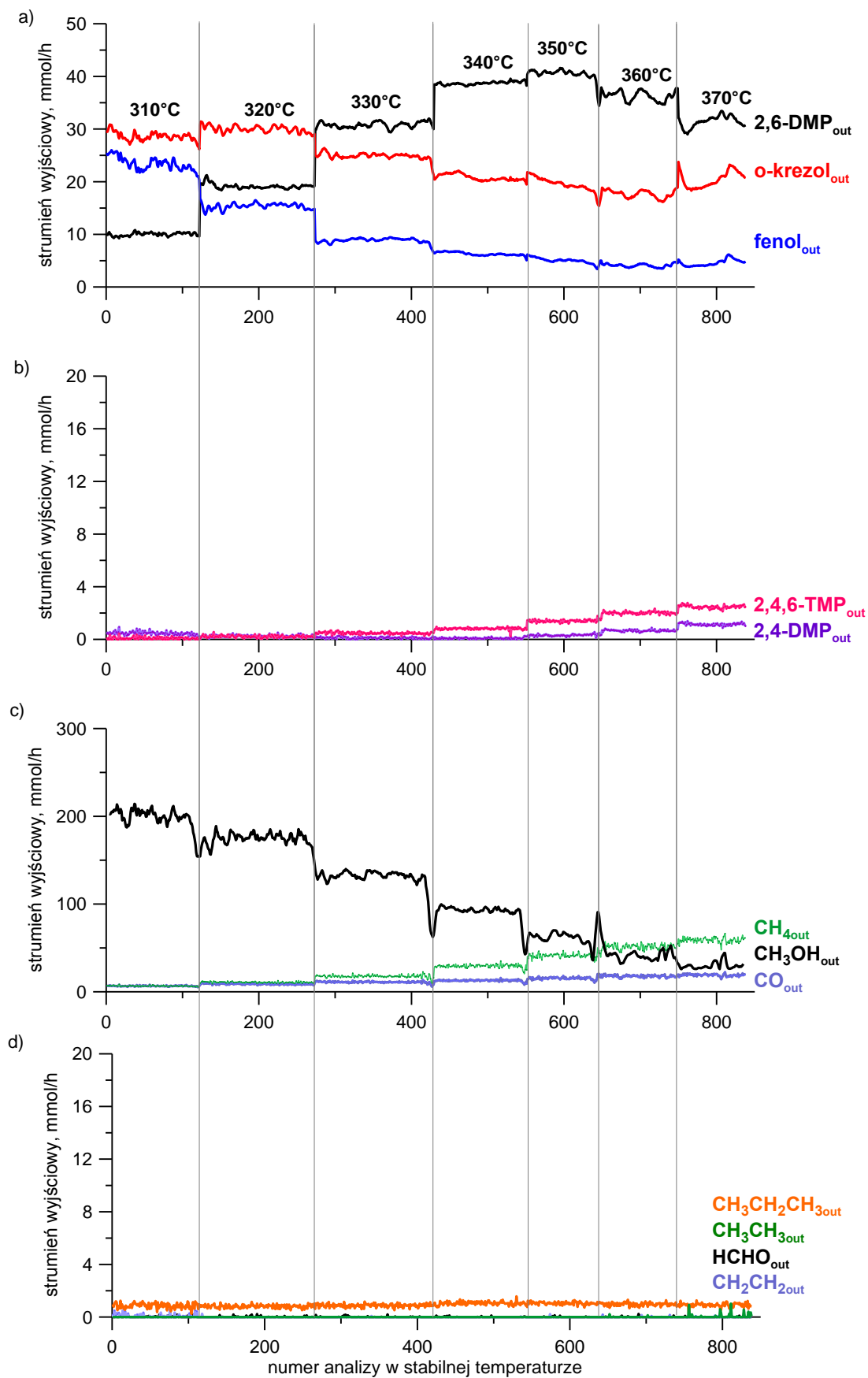
Tabela 14. Zestawienie parametrów prowadzenia procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:5:1

<b>Parametry dozowania surowca</b>	
Roztwór surowca, stosunek molowy	fenol : metanol : woda = 1:5:1
Gęstość roztworu surowca	0,902 g/cm <sup>3</sup>
Wydatek objętościowy (masowy) dozowanej mieszaniny	20 ml/h (18,04 g/h)
Strumień N <sub>2</sub>	18 cm <sup>3</sup> /min
Prędkość liniowa par surowca liczona na pusty przekrój aparatu	0,902 cm/s
<b>Przestrzeń reakcyjna</b>	
Uziarnienie katalizatora	75-150 μm
Masa katalizatora	50,095 g
Pole powierzchni podstawy złoża	7,54 cm <sup>2</sup>
Prędkość minimum fluidyzacji	0,82 cm/s
Temperatura złoża w trakcie syntezy	310-370°C, co 10°C.
<b>Rozcieńczenie mieszaniny poreakcyjnej</b>	
Strumień CO <sub>2</sub> , pierwszy stopień rozcieńczenia	8,42 ml/h
Temperatura strumienia CO <sub>2</sub>	160°C
Strumień powietrza, drugi stopień rozcieńczenia	7000 ml/h
<b>Warunki analizy FTIR</b>	
Częstotliwość analiz	co ok.7 sek.
Temperatura w komorze FTIR	180°C
<b>Inne parametry procesowe</b>	
Obciążenie katalizatora	0,3608 g surowca / g katalizatora/ h
Liczba fluidyzacji	1,140 (w 310°C) – 1,277 (w 380°C)

Analizę FTIR składu mieszaniny poreakcyjnej wykonywano co ok. 7 sekund. Zarejestrowane za pomocą analizatora FTIR stężenia substancji zawartych w rozcieńczonym strumieniu gazów poreakcyjnych pokazano na Rysunku 61. Ze względu na dużą ilość składników procesu, zmiany ich stężenia przedstawiono na czteroczęściowych wykresach. Pierwsze dwie części (*a* i *b*) przedstawiają zmiany stężeń związków aromatycznych; część *a* przedstawia zmiany stężenia fenolu oraz docelowych produktów orto-podstawionych, natomiast część *b* ukazuje stężenia ubocznych aromatycznych produktów procesu alkirowania fenolu. Pozostałe dwie części (*c* i *d*) obrazują zmiany stężeń produktów rozkładu alkoholu metylowego na składniki gazowe. Gwałtowne zmiany stężeń obserwowane na wykresach w częściach *a*, *b* i *c* (350 s, 850 s, 1250 s, 1800 s, 2200 s i 2450 s - rys. 66) są związane z nagłą zmianą temperatury w przestrzeni odparownika. Całkowicie owinięta jedną spiralą U-rurka powoduje, że zmiana temperatury złoża pociąga za sobą zmianę temperatury w obszarze odparowania substratów. Pionowymi liniami oddzielono etapy syntezy prowadzone w stałej temperaturze od obszarów związanych z narastaniem i stabilizacją temperatury procesu. Wyniki uzyskane podczas stabilnej temperatury złoża katalitycznego opisano odpowiednią wartością temperatury w górnej części linii oddzielających. W celu zwiększenia czytelności wykresów, w następnym kroku usunięto z nich obszary stabilizacji temperatury, a zmiany strumieni składników gazów poreakcyjnych wyrażono jako molowe natężenia przepływu rzeczywistych, nierozcieńczonych składników (Rysunek 62).

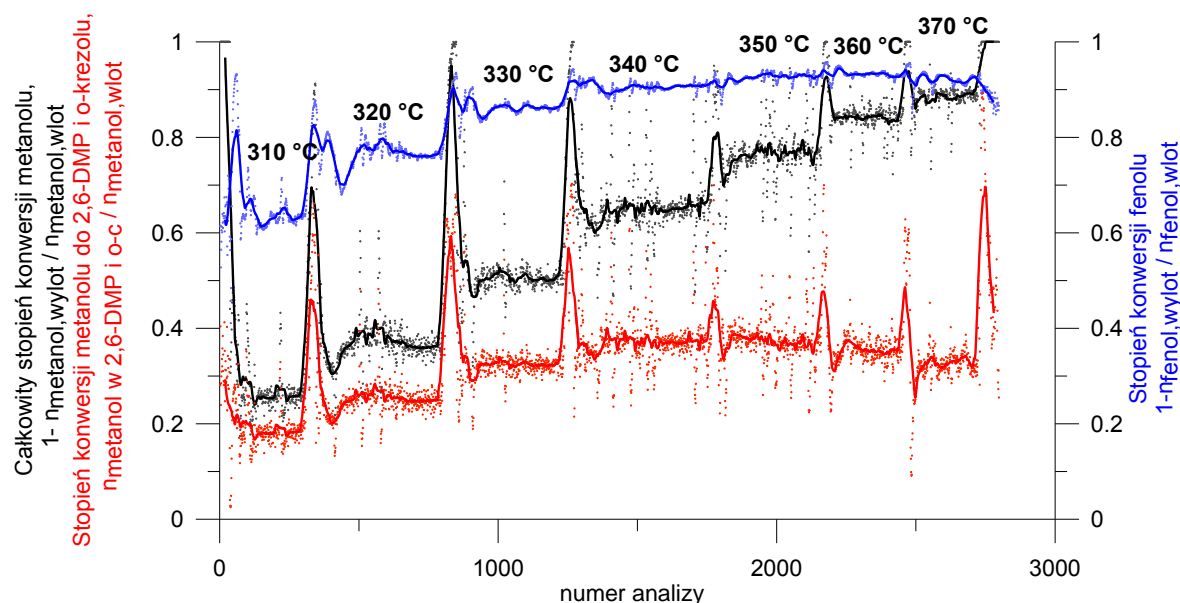


Rysunek 61. Rejestrowane przez analizator FTIR strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:5:1



Rysunek 62. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:5:1

Widoczne jest, że wzrost temperatury do 350°C powoduje wzrost stężenia 2,6-DMP w produktach procesu. Powyżej tej temperatury stężenie tego produktu spada, natomiast zaczyna wzrastać stężenie o-krezolu. Ilości 2,4-DMP i 2,4,6-TMP - ubocznych produktów alkirowania fenolu - rosną ze wzrostem temperatury, a powyżej 330°C wzrost jest coraz bardziej dynamiczny. W temperaturze 350°C, w której stężenie 2,6-DMP osiąga maksimum, łączna ilość 2,4-DMP oraz 2,4,6-TMP jest ok. 24 razy mniejsza niż produktu docelowego [142, 149]. Na uwagę zasługuje również znaczna różnica stopni przereagowania fenolu i metanolu. Powyżej 340°C ilość fenolu właściwie pozostaje na stałym poziomie, podczas gdy ilość metanolu cały czas drastycznie spada ze wzrostem temperatury. Dzieje się tak, bowiem metanol bierze udział również w równoległym do syntezy procesie dekompozycji. Wśród głównych produktów rozkładu alkoholu metylowego zaobserwowano CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. W celu zobrazowania skali problemu niepożądanego utraty alkoholu zestawiono na Rysunku 63 stopnie konwersji obu substratów. Kolorem czerwonym zaznaczono na nim stopień konwersji metanolu do 2,6-DMP i o-krezolu. Chociaż w temperaturze 310°C widoczny jest już udział procesu rozkładu metanolu to znaczna część przereagowanego alkoholu jednak zużywana jest w procesie alkirowania fenolu. Ze wzrostem temperatury, proces zużywania metanolu stopniowo staje się zdominowany przez proces jego rozkładu. W temperaturze 370°C już tylko ok. 1/3 metanolu, który ulega przekształceniu wchodzi w reakcję alkirowania.



Rysunek 63. Stopnie przereagowania fenolu i metanolu podczas syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:5:1 w różnych temperaturach, z wyszczególnieniem metanolu, który przereagował do produktów orto-podstawionych

Na podstawie wykresów zawartych w rys. 62, dla każdego strumienia składnika poreakcyjnego w danej temperaturze wyznaczono jego wartość średnią (Tabela 15). W przypadku niektórych substancji (etan, etylen, formaldehyd, p-krezol) odchylenie standardowe obliczonej wartości średniej strumienia molowego ma wartość porównywalną (lub nawet większą) od samej wartości średniej. Takie wyniki należy uznać za mało wiarygodne, głównie ze względu na niewystarczającą czułość metody analitycznej przy oznaczaniu stężeń tych substancji.

Tabela 15. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:5:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	20,32	26,16	0,00	9,26	0,00	0,14	119,58	5,17	5,21	0,00	0,25	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	25,98	30,86	0,00	10,81	0,44	0,94	264,22	8,14	8,49	0,00	1,24	0,61	0,19
średnia [mmol/h]	<b>23,40</b>	<b>28,60</b>	<b>0,00</b>	<b>10,01</b>	<b>0,09</b>	<b>0,46</b>	<b>198,41</b>	<b>6,62</b>	<b>6,61</b>	<b>0,00</b>	<b>0,86</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>
odchylenie standardowe	1,23	0,81	0,00	0,32	0,09	0,13	19,80	0,49	0,55	0,00	0,20	0,14	0,04
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	13,73	28,64	0,00	18,36	0,04	0,05	134,82	7,40	9,19	0,00	0,51	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	16,72	31,43	0,00	21,23	0,56	0,52	220,05	10,87	12,94	0,00	1,15	0,03	0,23
średnia [mmol/h]	<b>15,35</b>	<b>29,99</b>	<b>0,00</b>	<b>19,13</b>	<b>0,22</b>	<b>0,25</b>	<b>174,68</b>	<b>8,91</b>	<b>10,86</b>	<b>0,00</b>	<b>0,81</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,55	0,63	0,00	0,47	0,09	0,09	13,95	0,75	0,75	0,00	0,13	0,00	0,04
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	6,53	21,34	0,00	29,37	0,25	0,00	35,71	5,77	10,08	0,00	0,52	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	9,45	26,39	0,00	32,00	0,69	0,31	156,49	13,63	22,74	0,00	1,18	0,09	0,20
średnia [mmol/h]	<b>8,85</b>	<b>24,88</b>	<b>0,00</b>	<b>30,79</b>	<b>0,47</b>	<b>0,12</b>	<b>128,84</b>	<b>10,99</b>	<b>17,67</b>	<b>0,00</b>	<b>0,88</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,45	0,60	0,00	0,56	0,08	0,07	17,79	1,01	1,60	0,00	0,12	0,01	0,03
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	5,09	19,49	0,00	38,09	0,24	0,00	22,25	8,02	20,37	0,00	0,76	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	6,86	22,10	0,00	39,56	1,00	0,26	109,67	15,76	35,09	0,00	1,57	0,04	0,12
średnia [mmol/h]	<b>6,29</b>	<b>20,79</b>	<b>0,00</b>	<b>38,71</b>	<b>0,81</b>	<b>0,09</b>	<b>90,60</b>	<b>12,77</b>	<b>29,29</b>	<b>0,00</b>	<b>1,06</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,32	0,59	0,00	0,30	0,08	0,06	13,55	1,01	1,97	0,00	0,13	0,00	0,02
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	3,42	15,41	0,00	34,41	1,18	0,11	12,31	10,28	33,64	0,00	0,72	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	6,16	21,81	0,00	41,60	1,78	0,56	124,76	20,36	50,22	0,00	1,29	0,23	0,13
średnia [mmol/h]	<b>5,02</b>	<b>19,45</b>	<b>0,00</b>	<b>40,32</b>	<b>1,40</b>	<b>0,31</b>	<b>63,09</b>	<b>15,51</b>	<b>41,24</b>	<b>0,00</b>	<b>1,04</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,52	1,33	0,00	1,29	0,10	0,07	13,95	1,60	2,71	0,00	0,11	0,03	0,02
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	3,49	16,16	0,00	34,65	1,79	0,50	27,41	14,67	45,01	0,00	0,67	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	4,74	18,91	0,00	37,78	2,34	0,89	72,04	20,62	57,32	0,22	1,31	0,17	0,24
średnia [mmol/h]	<b>4,09</b>	<b>17,67</b>	<b>0,00</b>	<b>36,29</b>	<b>2,01</b>	<b>0,67</b>	<b>41,55</b>	<b>17,84</b>	<b>51,54</b>	<b>0,00</b>	<b>0,97</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,31	0,74	0,00	0,92	0,10	0,07	8,89	1,32	2,95	0,03	0,13	0,02	0,03
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	3,85	18,30	0,00	28,98	2,12	0,87	14,40	14,20	47,64	0,00	0,21	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	6,17	23,75	0,00	33,43	2,77	1,39	68,48	22,48	66,41	1,02	1,27	0,11	0,10
średnia [mmol/h]	<b>4,60</b>	<b>20,40</b>	<b>0,00</b>	<b>31,44</b>	<b>2,48</b>	<b>1,14</b>	<b>29,81</b>	<b>19,04</b>	<b>59,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,91</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,63	1,51	0,00	1,06	0,12	0,09	7,52	1,31	2,94	0,18	0,16	0,02	0,02

Na podstawie średnich wartości strumieni molowych obliczono konwersję fenolu, selektywności 2,6-DMP i o-krezolu oraz wydajność otrzymywania produktu docelowego. Obliczeń dokonano według poniższych definicji, w których nazwa substancji oznacza wartość jej średniego strumienia molowego, a indeksy *in* oraz *out* oznaczają odpowiednio wartość strumienia na wejściu do reaktora i na wyjściu z niego.



$$\text{Konwersja fenolu} = 100\% \cdot \left(1 - \frac{f_{\text{enol}_{\text{out}}}}{f_{\text{enol}_{\text{in}}}}\right) \quad (4.2)$$

$$\text{Selektywność 2,6 - DMP} = \frac{100\% \cdot 2,6\text{-DMP}_{\text{out}}}{o\text{-krezol}_{\text{out}} + 2,6\text{-DMP}_{\text{out}} + 2,4\text{-DMP}_{\text{out}} + 2,4,6\text{-TMP}_{\text{out}}} \quad (4.3)$$

$$\text{Selektywność o - krezolu} = \frac{100\% \cdot o\text{-krezol}_{\text{out}}}{o\text{-krezol}_{\text{out}} + 2,6\text{-DMP}_{\text{out}} + 2,4\text{-DMP}_{\text{out}} + 2,4,6\text{-TMP}_{\text{out}}} \quad (4.4)$$

$$\text{Wydajność 2,6 - DMP} = \frac{100\% \cdot 2,6\text{-DMP}_{\text{out}}}{f_{\text{enol}_{\text{in}}}} \quad (4.5)$$

Wyniki obliczeń przeprowadzonych wg powyższych wzorów zestawiono w tabeli 16. Podczas syntezy prowadzonej w temp. powyżej 340°C osiągnięto wysoki stopień przereagowania fenolu przekraczający 90%. Najwyższą prawie 63% wydajność 2,6-DMP osiągnięto w temperaturze 350°C przy 92% konwersji fenolu. Najwyższe wartości selektywności 2,6-DMP obserwuje się w przedziale temperatur 340–360°C, co dobrze współgra z najniższymi selektywnościami otrzymywania o-krezolu w tych temperaturach. Wyniki eksperymentu pokazały, że powyżej 350°C nie można zwiększyć wydajności wytwarzania 2,6-DMP za pomocą wzrostu temperatury procesu. W tej temperaturze zaczyna brakować czynnika alkilującego, ponieważ osiągane zostają temperatury, w których metanol jest głównie zużywany w procesie jego dekompozycji. Środkiem zaradczym może być zwiększenie ilości metanolu w mieszaninie surowca.

Tabela 16. Stopień przereagowania fenolu oraz selektywność i wydajność procesu 2,6-DMP z surowca fenol, metanol, woda w stos. molowym 1:5:1

	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]
310°C	63,50	25,56	73,05	15,62
320°C	76,06	38,57	60,49	29,84
330°C	86,19	54,72	44,23	48,03
340°C	90,18	64,08	34,42	60,39
350°C	92,17	65,58	31,63	62,90
360°C	93,63	64,08	31,19	56,62
370°C	92,83	56,69	36,79	49,05

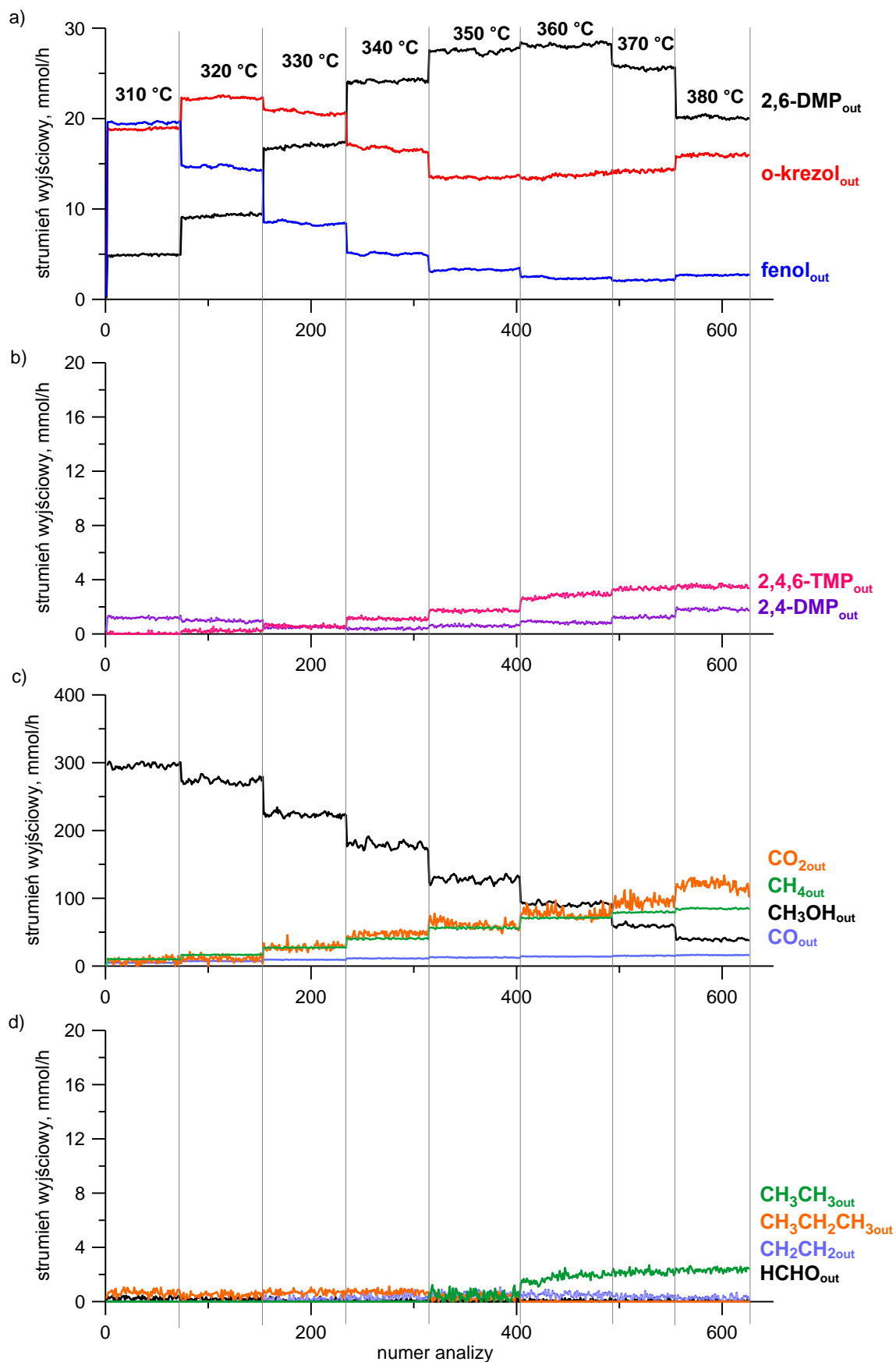
#### IV.3.1.2 Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1

Ze względu na znaczną stratę metanolu wskutek równolegle biegnących reakcji rozkładu tego alkoholu, zwiększono jego ilość w surowcu. Przeprowadzono analogiczną do poprzedniej próby syntezę 2,6-DMP na 50-gramowym fluidalnym złożu katalizatora TZC-3/1, dozując do reaktora mieszaninę fenolu metanolu i wody w stosunku molowym 1:8:1. Roztwór dozowano z taką samą wartością natężenia przepływu surowca (20 ml/h), jednak ze względu na zmianę składu surowca, do przestrzeni reakcyjnej kierowano inną ilość poszczególnych związków. Zmianę wartości dozowanych strumieni oraz wynikające z nich zmiany pewnych parametrów procesowych przedstawiono w tabeli 17. W tej części badań ditlenek węgla rozrzedzający mieszaninę poreakcyjną w pierwszym etapie zastąpiono azotem, dzięki czemu na bieżąco kontrolowano również strumień powstałego CO<sub>2</sub>.

Tabela 17. Parametry procesu prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w stos. molowym 1:8:1

Synteza 1:8:1	
Dozowany strumień fenolu	46,5 mmol/h
Dozowany strumień metanolu	370,7 mmol/h
Dozowany strumień wody	46,5 mmol/h
Obciążenie katalizatora	0,3417 g surowca / g katalizatora/ h
Liczba fluidyzacji	1,174 (dla 310°C) – 1,315 (dla 380°C)

Zarejestrowane za pomocą analizatora FTIR wartości stężeń składników mieszaniny poreakcyjnej w ppm poddano analogicznej do poprzedniego eksperymentu obróbce danych. Wyniki eksperymentu charakteryzowały się wyższą stabilnością wyników ze względu na ulepszenie izolacji reaktora. Wyniki eksperymentu po przeliczeniu strumieni wyjściowych na rzeczywiste molowe natężenia przepływu pokazano na wykresie (Rysunek 64), wcześniej usuwając tę część wyników, którą otrzymano w czasie zmiany temperatury. Wyliczone na podstawie średnich wartości strumieni wyjściowych selektywności i wydajności przebiegu procesu syntezy 2,6-DMP zestawiono w tabeli 19.



Rysunek 64. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:8:1

Tabela 18. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	19,33	18,65	0,00	4,69	0,00	1,00	289,64	0,49	4,63	9,60	0,00	0,12	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	19,74	19,09	0,00	5,08	0,27	1,35	301,56	16,56	5,40	10,86	0,00	1,06	0,00	0,45
średnia [mmol/h]	19,51	18,86	0,00	4,92	0,03	1,19	295,74	7,99	4,97	10,18	0,00	0,67	0,00	0,24
odchylenie standardowe	0,11	0,11	0,00	0,08	0,06	0,06	3,25	4,13	0,13	0,27	0,00	0,20	0,00	0,12
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	14,23	21,99	0,00	8,85	0,08	0,77	265,62	0,12	6,87	15,90	0,00	0,03	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	14,95	22,59	0,00	9,61	0,53	1,21	283,31	20,84	7,71	17,45	0,00	0,87	0,00	0,42
średnia [mmol/h]	14,60	22,28	0,00	9,26	0,24	0,97	272,74	11,28	7,32	16,65	0,00	0,48	0,00	0,17
odchylenie standardowe	0,21	0,13	0,00	0,16	0,09	0,08	4,12	3,68	0,17	0,32	0,00	0,19	0,00	0,11
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	8,13	20,26	0,00	16,47	0,34	0,38	217,56	20,36	8,80	26,33	0,00	0,25	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	8,86	21,12	0,00	17,43	0,79	0,68	234,14	45,62	9,80	28,19	0,00	1,05	0,78	0,38
średnia [mmol/h]	8,43	20,71	0,00	16,98	0,58	0,49	223,52	28,11	9,41	27,30	0,00	0,68	0,16	0,10
odchylenie standardowe	0,18	0,23	0,00	0,23	0,09	0,06	3,05	4,10	0,18	0,37	0,00	0,16	0,18	0,10
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	4,82	16,25	0,00	23,83	0,95	0,25	169,57	39,12	10,73	38,73	0,00	0,45	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	5,28	17,26	0,00	24,49	1,37	0,53	191,25	53,89	11,87	41,72	0,16	1,13	0,87	0,32
średnia [mmol/h]	5,04	16,68	0,00	24,15	1,12	0,39	178,51	47,47	11,30	40,42	0,00	0,72	0,35	0,07
odchylenie standardowe	0,11	0,25	0,00	0,16	0,08	0,06	4,69	3,72	0,27	0,71	0,02	0,15	0,22	0,08
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	3,01	13,18	0,00	26,86	1,51	0,47	117,93	48,20	11,86	53,82	0,00	0,00	0,13	0,00
wartość max. [mmol/h]	3,51	13,78	0,00	27,85	1,89	0,78	136,18	77,57	13,71	58,75	1,22	0,74	1,06	0,33
średnia [mmol/h]	3,28	13,49	0,00	27,48	1,72	0,60	127,91	61,21	12,74	56,35	0,44	0,32	0,52	0,05
odchylenie standardowe	0,09	0,11	0,00	0,22	0,08	0,07	3,98	5,55	0,39	0,97	0,33	0,18	0,19	0,07
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	2,22	13,14	0,00	27,73	2,41	0,69	86,53	65,13	13,78	69,66	1,09	0,00	0,10	0,00
wartość max. [mmol/h]	2,59	14,20	0,00	28,56	3,15	1,01	98,01	96,87	14,67	72,22	2,49	0,15	0,89	0,30
średnia [mmol/h]	2,37	13,67	0,00	28,13	2,81	0,85	91,64	76,92	14,14	71,12	1,78	0,01	0,52	0,07
odchylenie standardowe	0,11	0,24	0,00	0,19	0,17	0,07	2,44	6,57	0,19	0,57	0,28	0,02	0,17	0,08
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	1,99	13,93	0,00	25,21	3,17	1,10	56,32	84,08	14,74	77,86	1,86	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	2,24	14,51	0,00	26,00	3,55	1,41	66,02	112,25	15,84	81,12	2,69	0,00	0,79	0,36
średnia [mmol/h]	2,12	14,23	0,00	25,62	3,35	1,23	59,46	94,71	15,24	79,35	2,17	0,00	0,35	0,09
odchylenie standardowe	0,06	0,15	0,00	0,17	0,10	0,07	1,83	6,96	0,31	0,69	0,18	0,00	0,16	0,10
380°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	2,56	15,67	0,00	19,86	3,30	1,62	36,02	102,30	15,74	82,89	2,07	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	2,81	16,20	0,00	20,51	3,73	1,98	42,58	133,64	16,86	86,25	2,62	0,00	0,67	0,28
średnia [mmol/h]	2,68	15,95	0,00	20,13	3,51	1,81	39,39	119,70	16,25	84,80	2,35	0,00	0,25	0,07
odchylenie standardowe	0,05	0,14	0,00	0,15	0,11	0,08	1,40	6,45	0,26	0,67	0,14	0,00	0,16	0,08

Tabela 19. Stopień przereagowania fenolu oraz selektywność i wydajność procesu 2,6-DMP z surowca fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1

	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]
310°C	57,94	19,67	75,42	10,60
320°C	68,52	28,27	68,03	19,96
330°C	81,83	43,81	53,43	36,59
340°C	89,14	57,04	39,39	52,04
350°C	92,94	63,48	31,16	59,23
360°C	94,89	61,86	30,07	60,62
370°C	95,43	57,68	32,02	55,23
380°C	94,21	48,63	38,53	43,39

Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie, że zwiększenie ilości czynnika alkilującego nie tylko nie spowodowało zwiększenia wydajności 2,6-DMP, ale również spowodowało zmniejszenie stopnia konwersji fenolu i selektywności procesu. Porównanie stopnia przereagowania fenolu oraz selektywności otrzymywania 2,6-DMP w eksperymentach z mieszaniny fenol, metanol, woda 1:5:1 oraz 1:8:1 wskazuje, że zwiększenie nadmiaru metanolu w stosunku do stechiometrycznego zapotrzebowania fenolu nie zwiększyło stopnia konwersji fenolu, ani nie poprawiło selektywności otrzymywania 2,6-DMP. Porównując zawartość tabel 16 i 19 stwierdzono, że w zakresie niższych temperatur (310-330°C) zastosowanie większego nadmiaru metanolu obniżyło wydajność i selektywność 2,6-DMP, a w zakresie temperatur powyżej 330°C wielkości te różnią się nieznacznie. W obu przeprowadzonych eksperymentach metanolu użyto w nadmiarze w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego. Podczas pierwszej syntezy był to nadmiar 2,5-krotny, a w drugiej 4-krotny. Zaobserwowane niekorzystne zależności wynikają z faktu, że zwiększenie ilości metanolu w surowcu obniża znacznie stężenie fenolu w mieszaninie (przy stałym objętościowym wydatku dozowania mieszaniny substratu). Obniżenie szybkości reakcji na skutek zmniejszenia ilości fenolu powoduje, że wartości stopnia konwersji fenolu oraz selektywność otrzymywania 2,6-DMP są niższe, co jest cechą charakterystyczną dla drugiego produktu reakcji następczych. Maksymalną ponad 60% wydajności pożądanego 2,6-DMP stwierdzono w temperaturze 360°C, przy prawie 95% konwersji aromatycznego substratu. Jest to wydajność 2,6-DMP nie tylko niższa niż w próbie z surowca 1:5:1, ale również wymagająca wyższej temperatury złoża.

#### **IV.3.1.3 Podsumowanie i wnioski syntez z mieszaniny fenol, metanol, woda**

Obydwie przeprowadzone syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol woda o stosunkach molowych 1:5:1 i 1:8:1 pokazują, że w przyjętym zakresie zmian temperatury złoża oraz zawartości metanolu osiąga się maksimum wydajności 2,6-DMP (Rysunek 62, Rysunek 64). Jest znamienne, że w obydwu eksperymentach pomimo wysokiego ponad 90% stopnia przereagowania fenolu wydajności 2,6-DMP osiągają wartość ok. 60%, co jest wynikiem dużej zawartości w produktach o-krezolu – pośredniego produktu metylowania fenolu do 2,6-DMP. W warunkach, w których uzyskuje się najwyższe wydajności 2,6-DMP, o-krezol stanowi blisko 1/3 produktów aromatycznych.

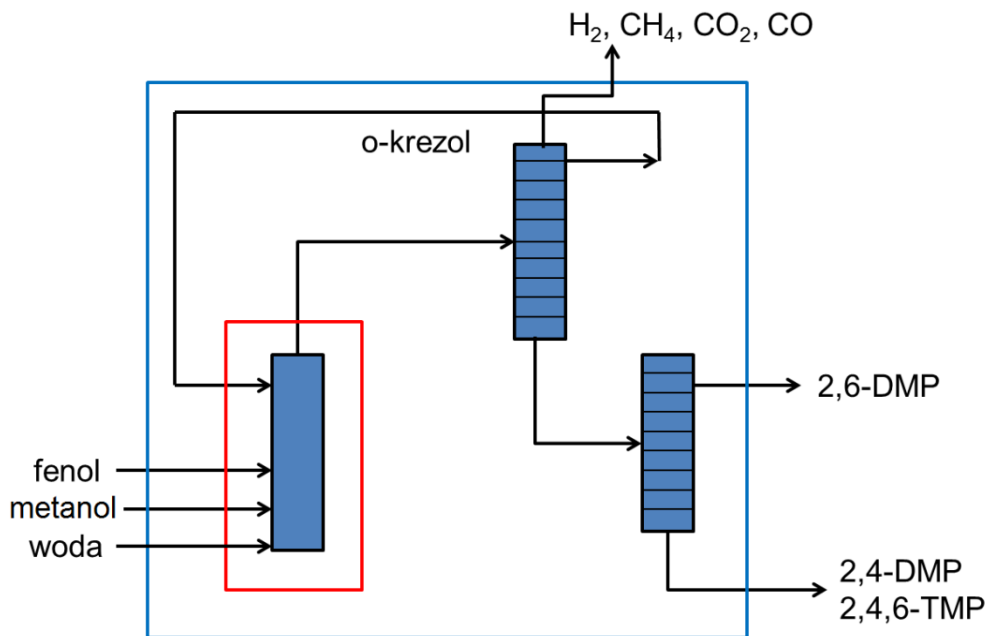
Oznacza to, w procesie syntezy 2,6-DMP, o-krezolu należy spodziewać się jako składnika zawsze występującego w mieszaninie produktów w znacznych ilościach.

Nasuającym się wnioskiem w tej sytuacji jest konieczność wykorzystania o-krezolu, przez zawrócenie go do reaktora, co jest początkiem koncepcji produkcji 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu w układzie [142].

#### IV.3.2 Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda

##### IV.3.2.1 Koncepcja syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu w układzie

W przypadku procesu przebiegającego w wyniku reakcji następczych, gdy w mieszaninie opuszczającej reaktor występuje w dużej ilości produkt przejściowy, może być opłacalne jego zawrócenie do reaktora. W układzie badawczym, w którym nie prowadzi się rozdziału i zawracania o-krezolu, stan taki można odtworzyć przez wprowadzenie tej substancji do mieszaniny surowców, a następnie dobranie takich warunków prowadzenia procesu syntezy, aby ilość tego składnika przed i po przejściu przez warstwę katalizatora była jednakowa. Na rysunku 65 przedstawiono schemat ideowy proponowanego rozwiązania technologicznego. Do reaktora dozowane są dwa strumienie reagentów. Pierwszy zawiera fenol, metanol i wodę o odpowiednio dobranym składzie. Drugi strumień składa się z o-krezolu odzyskiwanego w procesie syntezy 2,6-DMP na pierwszym węźle rozdziału. Wyższe pochodne fenolu, w tym 2,6-DMP rozdziela się w drugim węźle rozdziału.



Rysunek 65. Schemat ideowy węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu w układzie

Założenie, że wykorzystująca technikę fluidalną technologia wytwarzania 2,6-DMP powinna zawierać moduł odzysku i zawracania o-krezolu do syntezy, daje w dalszych

rozważaniach dwa obszary analizy. Pierwszy dla reaktora (obramowany na rysunku 65 kolorem czerwonym), a drugi dla całego węzła technologicznego (obramowany na tym rysunku kolorem niebieskim). W obszarze analizy samego reaktora o-krezol stanowi zarówno substrat jak i produkt, podczas gdy w obszarze analizy węzła technologicznego o-krezol jest wyłącznie substancją znajdującą się w obiegu. Podane wcześniej (w podrozdziale IV.3.1.1 dotyczącym syntez 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda) definicje selektywności 2,6-DMP oraz o-krezolu odnoszą się do etapu procesu obejmującego sam reaktor, w którym o-krezol stanowi zarówno surowiec jak i produkt. Ze względu na wprowadzenie o-krezolu jako surowca zmianie ulega definicja wydajności 2,6-DMP w obszarze reaktora, obliczana teraz z uwzględnieniem obecności obu substratów aromatycznych zgodnie ze wzorem:

$$\text{Wydajność } 2,6 - \text{DMP} = \frac{100\% \cdot 2,6\text{-DMP}_{out}}{\text{fenol}_{in} + \text{o-cresol}_{in}} \quad (4.6)$$

Analiza całego węzła technologicznego, uwzględniającego cyrkulację o-krezolu opierać się będzie na zmodyfikowanych definicjach selektywności i wydajności:

Selektywność 2,6-DMP we węźle technologicznym z cyrkulacją o-krezolu:

$$\text{Selektywność}_{2,6\text{-DMP}} = \frac{100\% \cdot 2,6\text{-DMP}_{out}}{\text{o-krezol}_{out} - \text{o-krezol}_{in} + 2,6\text{-DMP}_{out} + 2,4\text{-DMP}_{out} + 2,4,6\text{-TMP}_{out}} \quad (4.7)$$

Wydajność 2,6-DMP w węźle technologicznym z cyrkulacją o-krezolu w układzie:

$$\text{Wydajność}_{2,6\text{-DMP}} = \frac{100\% \cdot 2,6\text{-DMP}_{out}}{\text{fenol}_{in}} \quad (4.8)$$

Aby określić stan węzła technologicznego do obliczeń wprowadzono współczynnik  $\phi$ , który zdefiniowano jako:

$$\phi = \frac{\text{o-krezol}_{in}}{\text{o-krezol}_{out}} \quad (4.9)$$

Wartość współczynnika  $\phi$  równa 1 oznacza, że istnieje równowaga pomiędzy wprowadzonym do reaktora i wyprowadzonym o-krezolem, zatem węzeł syntezy z obiegiem o-krezolu

znajduje się w stanie ustalonym. Kiedy  $\phi \neq 1$  układ znajduje się w stanie niestacjonarnym, zmiennym w czasie. Wartości  $\phi < 1$  oznaczać będzie, że w węźle technologicznym zwiększa się ilość o-krezolu, podczas gdy  $\phi > 1$  oznacza zmniejszanie się ilości o-krezolu w węźle [142].

#### **IV.3.2.2 Synteza 2,6-DMP z roztworu zawierającego fenol, o-krezol, metanol i wodę w stosunku molowym 1:x:5:1**

W celu znalezienia warunków równowagi strumieni *o-krezol<sub>in</sub>* i *o-krezol<sub>out</sub>* w układzie, syntezę 2,6-DMP zaplanowano jako cykl prób ze zmienną ilością o-krezolu w mieszaninie surowca. Zdecydowano przeprowadzić cykl syntez 2,6-DMP wprowadzając do reaktora surowiec o niższej zawartości metanolu (5:1 w stosunku do fenolu), pomimo znacznego stopnia rozkładu alkoholu metylowego. Uznano bowiem, że przy ustalonej wielkości wprowadzanego do reaktora strumienia surowców zwiększanie w nim zawartości metanolu oznacza zmniejszenie ilości fenolu, a co za tym idzie zmniejszenie ilości uzyskiwanego produktu docelowego.

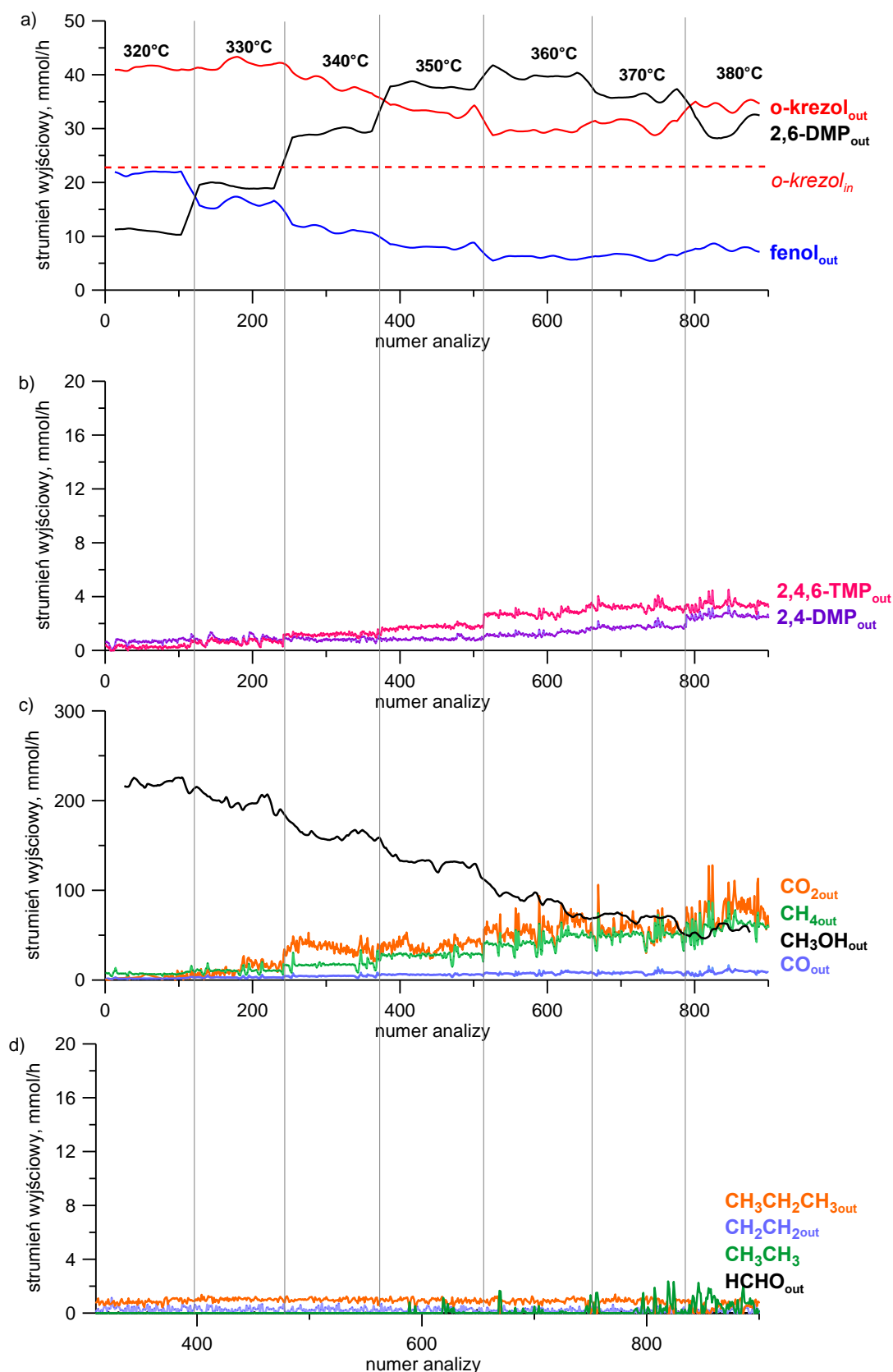
W wykonanych seriach syntez z użyciem surowca o stosunkach molowych fenolu, o-krezolu, metanolu i wody 1:x:5:1 udział o-krezolu x był równy odpowiednio 0,4, 0,6, 0,8 oraz 1. Zmiana molowych proporcji składników surowca przy zachowaniu stałego objętościowego natężenia przepływu powoduje, że za każdym razem dozowany jest inny strumień każdego składnika, dlatego w tabeli 20 zestawiono wielkości dozowanych do reaktora strumieni poszczególnych substratów oraz parametry na które zmiana ta wpływa.

Obliczone na podstawie uzyskanych wyników wielkości strumieni poszczególnych substancji w produktach dla każdej przeprowadzonej syntezy przedstawiono na wykresach (Rysunek 66-69). Ponadto w tabelach zestawiono uśrednione wartości strumieni poszczególnych produktów uzyskane w czasie prób prowadzonych w złożu o różnej temp. oraz zestawiono stopnie konwersji, selektywności i wydajności, podsumowujące każdy przeprowadzony eksperyment (Tabela 21-31).



Tabela 20. Zestawienie wielkości dozowanych strumieni podczas cyklu syntez z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:5:1

Skład surowca	Strumień składnika			Obciążenie katalizatora	Liczba fluidyzacji
1:0,4:5:1	fenol <sub>in</sub>	56,5 mmol/h	3,52 g/h	0,357 g surowca/g kat./h	od 1,070 (310°C) do 1,198 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	22,6 mmol/h	2,45 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	282,5 mmol/h	9,05 g/h		
	woda <sub>in</sub>	56,5 mmol/h	1,02 g/h		
1:0,6:5:1	fenol <sub>in</sub>	53,5 mmol/h	5,04 g/h	0,361 g surowca/g kat./h	od 1,037 (310°C) do 1,162 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	32,2 mmol/h	3,48 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	267,4 mmol/h	8,56 g/h		
	woda <sub>in</sub>	53,5 mmol/h	0,96 g/h		
1:0,6:5:1	fenol <sub>in</sub>	50,7 mmol/h	4,78 g/h	0,364 g surowca/g kat./h	od 1,017 (310°C) do 1,139 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	40,6 mmol/h	4,39 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	253,0 mmol/h	8,11 g/h		
	woda <sub>in</sub>	50,6 mmol/h	0,90 g/h		
1:1:5:1	fenol <sub>in</sub>	48,2 mmol/h	4,54 g/h	0,367 g surowca/g kat./h	od 1,010 (310°C) do 1,113 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	48,2 mmol/h	5,22 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	240,5 mmol/h	7,70 g/h		
	woda <sub>in</sub>	48,2 mmol/h	0,87 g/h		



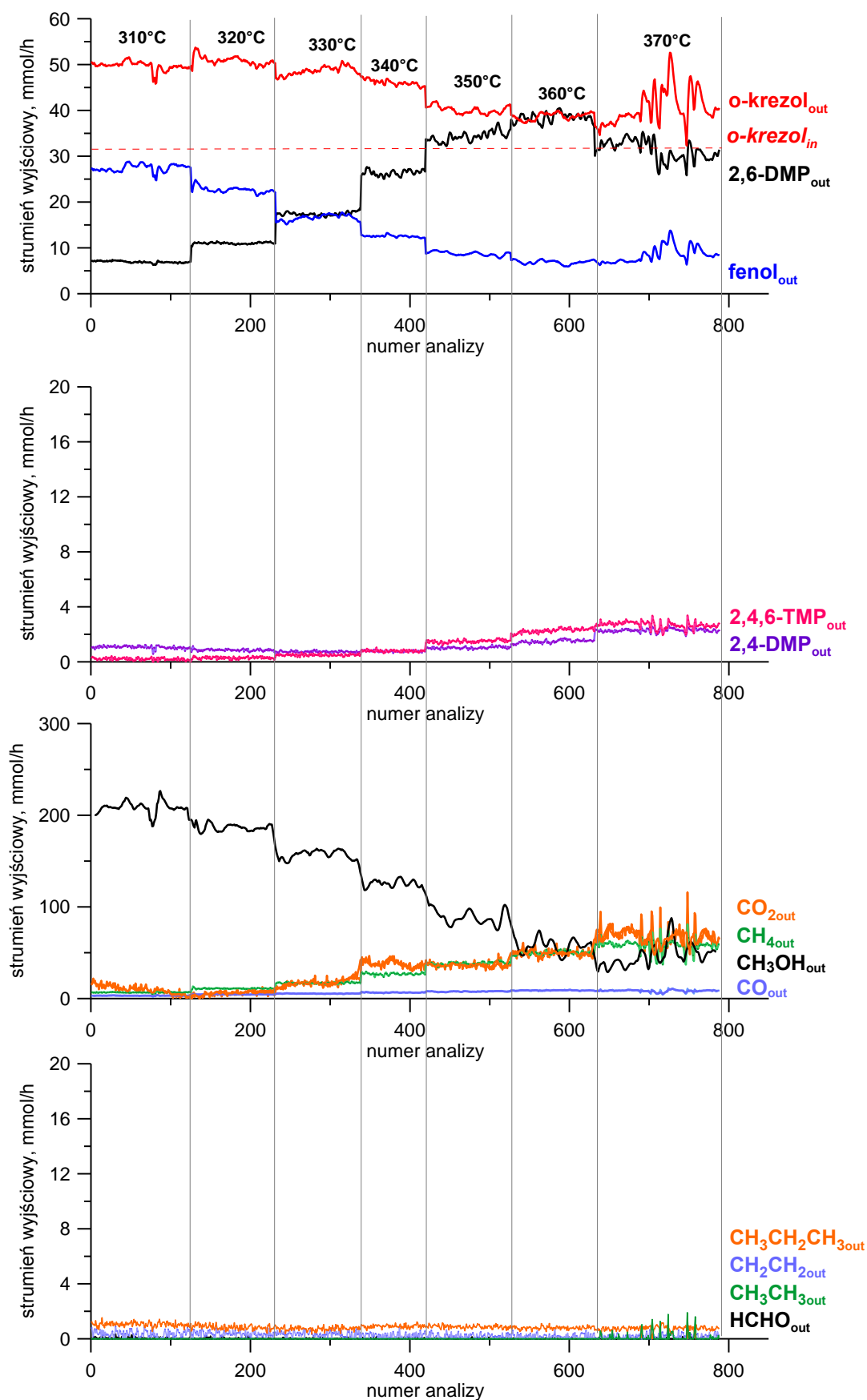
Rysunek 66. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:5:1

Tabela 21. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,4:5:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	20,06	39,35	0,00	10,07	0,00	0,00	114,50	0,00	0,82	4,14	0,00	0,29	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	23,57	42,35	0,00	11,73	0,52	0,94	262,58	10,67	3,18	13,59	0,00	0,98	1,05	0,19
średnia [mmol/h]	<b>21,91</b>	<b>41,23</b>	<b>0,00</b>	<b>10,91</b>	<b>0,25</b>	<b>0,66</b>	<b>218,90</b>	<b>0,00</b>	<b>1,76</b>	<b>7,14</b>	<b>0,00</b>	<b>0,65</b>	<b>0,32</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,65	0,62	0,00	0,45	0,10	0,18	27,25	4,48	0,37	1,25	0,00	0,15	0,26	0,03
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	13,82	39,16	0,00	18,45	0,24	0,30	89,56	0,83	1,35	5,15	0,00	0,25	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	17,81	43,73	0,00	20,42	0,95	1,35	284,61	26,80	5,98	20,18	0,00	1,02	1,04	0,19
średnia [mmol/h]	<b>16,18</b>	<b>41,92</b>	<b>0,00</b>	<b>19,28</b>	<b>0,64</b>	<b>0,83</b>	<b>199,89</b>	<b>12,29</b>	<b>3,02</b>	<b>10,57</b>	<b>0,00</b>	<b>0,65</b>	<b>0,26</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,94	1,14	0,00	0,50	0,16	0,24	46,21	5,92	0,78	2,51	0,00	0,16	0,23	0,03
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	10,07	35,37	0,00	28,03	0,91	0,54	78,61	20,73	2,04	8,37	0,00	0,28	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	12,88	41,84	0,00	30,59	1,58	1,25	221,05	52,84	8,37	33,34	0,00	1,17	1,17	0,09
średnia [mmol/h]	<b>11,35</b>	<b>38,43</b>	<b>0,00</b>	<b>29,30</b>	<b>1,19</b>	<b>0,83</b>	<b>164,05</b>	<b>36,07</b>	<b>4,55</b>	<b>17,45</b>	<b>0,00</b>	<b>0,78</b>	<b>0,32</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,75	1,60	0,00	0,75	0,11	0,11	28,75	6,08	0,93	3,81	0,00	0,16	0,23	0,01
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	6,64	30,29	0,00	36,87	1,40	0,67	53,24	23,67	3,23	14,94	0,00	0,71	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	9,20	35,00	0,00	39,25	2,16	1,24	215,20	53,04	7,66	38,90	0,00	1,36	0,74	0,03
średnia [mmol/h]	<b>8,15</b>	<b>33,46</b>	<b>0,00</b>	<b>37,85</b>	<b>1,75</b>	<b>0,86</b>	<b>130,90</b>	<b>38,17</b>	<b>6,05</b>	<b>27,99</b>	<b>0,00</b>	<b>1,01</b>	<b>0,27</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,52	1,04	0,00	0,53	0,13	0,10	23,91	6,07	0,63	2,84	0,00	0,12	0,19	0,00
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	5,08	28,15	0,00	38,58	2,29	0,93	30,23	36,06	4,36	24,68	0,00	0,20	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	7,02	30,98	0,00	42,19	3,28	1,61	158,31	93,84	11,16	64,21	1,14	1,24	0,71	0,12
średnia [mmol/h]	<b>5,97</b>	<b>29,41</b>	<b>0,00</b>	<b>40,16</b>	<b>2,74</b>	<b>1,22</b>	<b>87,37</b>	<b>57,93</b>	<b>7,63</b>	<b>43,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,94</b>	<b>0,25</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,51	0,73	0,00	1,01	0,19	0,14	27,27	10,55	1,35	7,45	0,15	0,18	0,18	0,01
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	4,88	27,45	0,00	33,25	2,71	1,51	26,44	30,11	4,63	31,31	0,00	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	6,97	32,39	0,00	37,86	4,09	2,41	170,04	106,22	14,38	74,74	1,66	1,38	0,63	0,09
średnia [mmol/h]	<b>6,28</b>	<b>30,87</b>	<b>0,00</b>	<b>36,21</b>	<b>3,25</b>	<b>1,75</b>	<b>70,23</b>	<b>55,61</b>	<b>7,99</b>	<b>49,65</b>	<b>0,10</b>	<b>0,87</b>	<b>0,20</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,51	1,19	0,00	1,05	0,22	0,14	21,51	10,05	1,46	6,77	0,32	0,25	0,14	0,01
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	6,51	32,00	0,00	26,77	2,71	2,20	20,65	37,12	3,85	34,25	0,00	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	9,23	36,49	0,00	33,56	4,51	3,30	154,38	127,94	16,68	88,02	2,36	1,25	0,62	0,06
średnia [mmol/h]	<b>7,79</b>	<b>34,52</b>	<b>0,00</b>	<b>30,69</b>	<b>3,38</b>	<b>2,57</b>	<b>51,11</b>	<b>73,59</b>	<b>8,76</b>	<b>59,53</b>	<b>0,51</b>	<b>0,65</b>	<b>0,17</b>	<b>0,00</b>
odchylenie standardowe	0,73	1,19	0,00	1,98	0,31	0,18	26,40	17,10	2,20	9,64	0,61	0,35	0,16	0,01

Tabela 22. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda jak 1:0,4:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZEL TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	61,23	20,56	77,73	13,79	35,83	19,31**	0,55
320 °C	71,36	30,76	66,89	24,37	48,11	34,12**	0,54
330 °C	79,91	42,01	55,09	37,04	62,15	51,86**	0,59
340 °C	85,58	51,21	45,27	47,85	73,76	66,99**	0,68
350 °C	89,44	54,62	40,00	50,77	78,85	71,08**	0,77
360 °C	88,89	50,24	42,83	45,77	73,18	64,08**	0,73
370 °C	86,21	43,12	48,51	38,80	63,19	54,31**	0,65



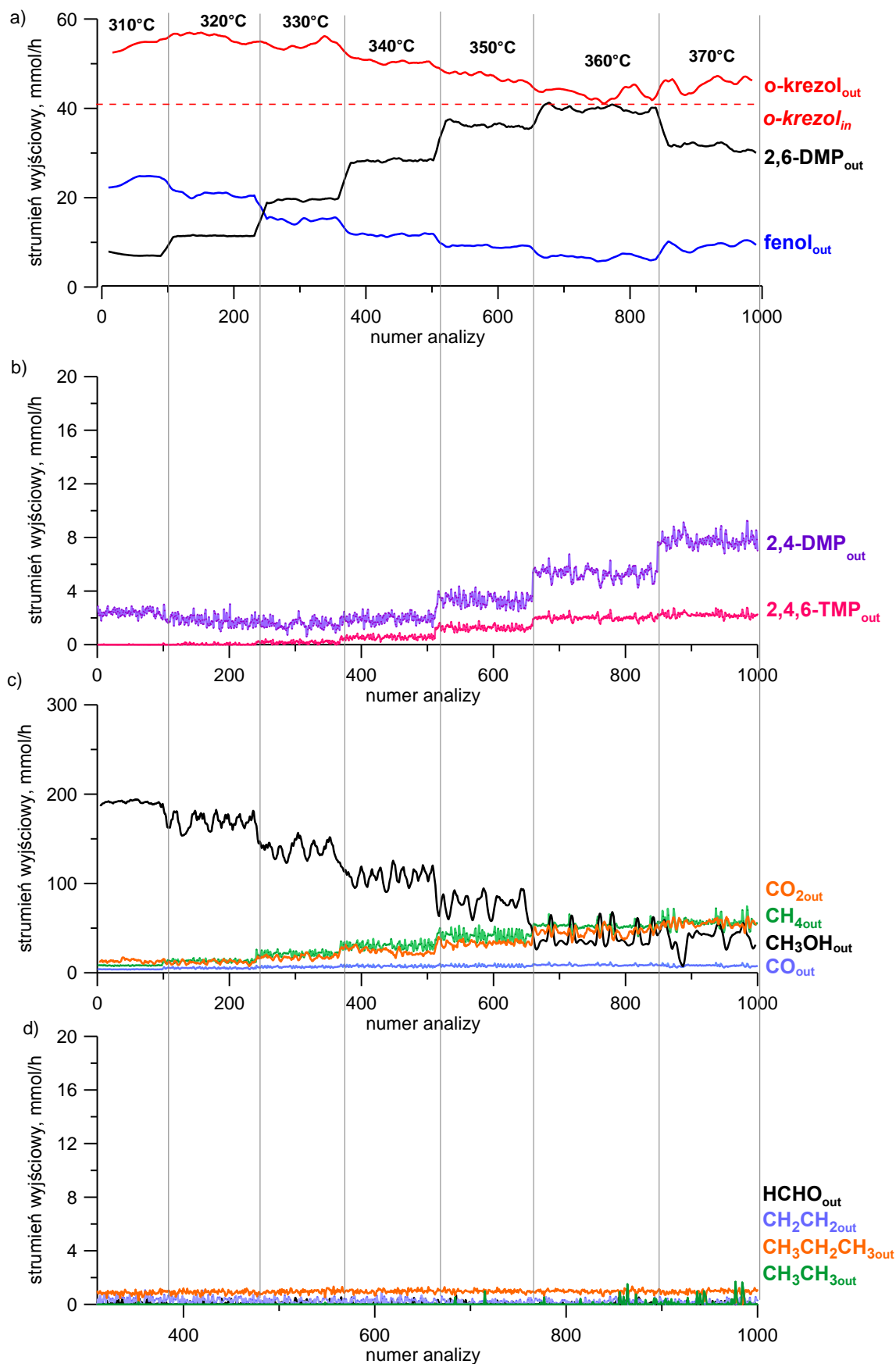
Rysunek 67. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:5:1

Tabela 23. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,6:5:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	24,74	45,83	0,00	6,27	0,00	0,58	131,92	0,03	1,80	4,57	0,00	0,57	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	28,83	51,57	0,00	7,40	0,42	1,24	244,52	21,77	4,08	8,77	0,00	1,54	0,91	0,34
średnia [mmol/h]	<b>27,44</b>	<b>49,70</b>	<b>0,00</b>	<b>6,94</b>	<b>0,20</b>	<b>1,07</b>	<b>208,47</b>	<b>9,73</b>	<b>3,18</b>	<b>6,73</b>	<b>0,00</b>	<b>1,06</b>	<b>0,35</b>	<b>0,06</b>
odchylenie standardowe	0,80	0,96	0,00	0,22	0,09	0,10	12,08	4,74	0,23	0,44	0,00	0,17	0,25	0,07
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	21,31	48,62	0,00	10,33	0,09	0,69	137,01	0,00	3,56	8,48	0,00	0,42	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	24,83	53,69	0,00	11,46	0,44	1,15	208,57	12,65	5,97	13,26	0,00	1,22	0,79	0,24
średnia [mmol/h]	<b>22,67</b>	<b>50,86</b>	<b>0,00</b>	<b>11,03</b>	<b>0,29</b>	<b>0,86</b>	<b>186,38</b>	<b>5,70</b>	<b>4,53</b>	<b>10,97</b>	<b>0,00</b>	<b>0,84</b>	<b>0,37</b>	<b>0,03</b>
odchylenie standardowe	0,63	0,94	0,00	0,19	0,08	0,07	8,96	2,76	0,28	0,54	0,00	0,17	0,20	0,06
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	15,12	46,73	0,00	16,60	0,33	0,56	135,39	9,86	4,86	15,33	0,00	0,36	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	17,76	50,79	0,00	18,55	0,69	0,90	176,04	28,97	5,88	18,67	0,00	1,04	0,82	0,16
średnia [mmol/h]	<b>16,59</b>	<b>48,62</b>	<b>0,00</b>	<b>17,41</b>	<b>0,50</b>	<b>0,73</b>	<b>156,47</b>	<b>17,27</b>	<b>5,39</b>	<b>17,05</b>	<b>0,00</b>	<b>0,73</b>	<b>0,35</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,63	0,91	0,00	0,38	0,07	0,06	7,41	3,92	0,23	0,65	0,00	0,15	0,21	0,03
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	12,06	44,76	0,00	25,06	0,62	0,63	114,88	29,66	5,65	23,31	0,00	0,58	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	13,25	47,41	0,00	27,65	1,05	0,90	138,50	46,61	7,47	29,43	0,00	1,22	0,88	0,18
średnia [mmol/h]	<b>12,54</b>	<b>46,09</b>	<b>0,00</b>	<b>26,38</b>	<b>0,79</b>	<b>0,77</b>	<b>125,48</b>	<b>37,91</b>	<b>6,59</b>	<b>26,86</b>	<b>0,00</b>	<b>0,91</b>	<b>0,24</b>	<b>0,03</b>
odchylenie standardowe	0,23	0,62	0,00	0,61	0,08	0,05	6,28	4,08	0,34	1,15	0,00	0,12	0,19	0,05
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	7,67	38,75	0,00	32,19	1,19	0,85	64,16	30,40	6,67	34,31	0,00	0,60	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	9,51	42,02	0,00	37,34	1,73	1,26	112,67	49,03	8,47	42,20	0,00	1,14	0,66	0,20
średnia [mmol/h]	<b>8,74</b>	<b>40,10</b>	<b>0,00</b>	<b>34,28</b>	<b>1,49</b>	<b>1,03</b>	<b>89,08</b>	<b>36,63</b>	<b>7,69</b>	<b>38,43</b>	<b>0,00</b>	<b>0,88</b>	<b>0,20</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,43	0,81	0,00	1,07	0,10	0,08	9,74	3,01	0,36	1,51	0,00	0,12	0,17	0,04
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	5,93	37,22	0,00	36,18	1,85	1,20	40,17	40,33	8,13	46,11	0,00	0,53	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	7,62	39,97	0,00	40,48	2,55	1,73	78,62	60,97	9,71	54,25	0,00	1,10	0,70	0,17
średnia [mmol/h]	<b>6,88</b>	<b>38,72</b>	<b>0,00</b>	<b>38,43</b>	<b>2,27</b>	<b>1,48</b>	<b>58,21</b>	<b>49,52</b>	<b>8,89</b>	<b>49,94</b>	<b>0,00</b>	<b>0,79</b>	<b>0,19</b>	<b>0,01</b>
odchylenie standardowe	0,43	0,74	0,00	0,96	0,16	0,12	10,18	3,74	0,32	1,86	0,00	0,11	0,17	0,03
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	6,26	32,35	0,00	25,83	1,94	1,87	20,67	41,58	4,42	36,98	0,00	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	13,76	52,59	0,00	35,33	3,37	2,68	114,70	115,89	#####	81,05	1,90	1,17	0,65	0,19
średnia [mmol/h]	<b>8,48</b>	<b>40,60</b>	<b>0,00</b>	<b>31,33</b>	<b>2,69</b>	<b>2,29</b>	<b>46,18</b>	<b>67,15</b>	<b>8,41</b>	<b>57,92</b>	<b>0,12</b>	<b>0,73</b>	<b>0,18</b>	<b>0,02</b>
odchylenie standardowe	1,72	3,78	0,00	2,13	0,25	0,13	17,86	11,55	1,25	6,55	0,33	0,21	0,16	0,04

Tabela 24. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,6:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZEL TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	48,71	11,98	85,82	8,10	26,99	12,97**	0,65
320 °C	57,63	17,49	80,69	12,86	35,75	20,61**	0,63
330 °C	68,99	25,89	72,28	20,32	49,66	32,55**	0,66
340 °C	76,55	35,63	62,25	30,78	63,05	49,30**	0,70
350 °C	83,67	44,58	52,15	40,00	76,68	64,08**	0,80
360 °C	87,14	47,50	47,86	44,84	78,91	71,83**	0,83
370 °C	84,14	40,74	52,79	36,55	70,08	58,55**	0,79



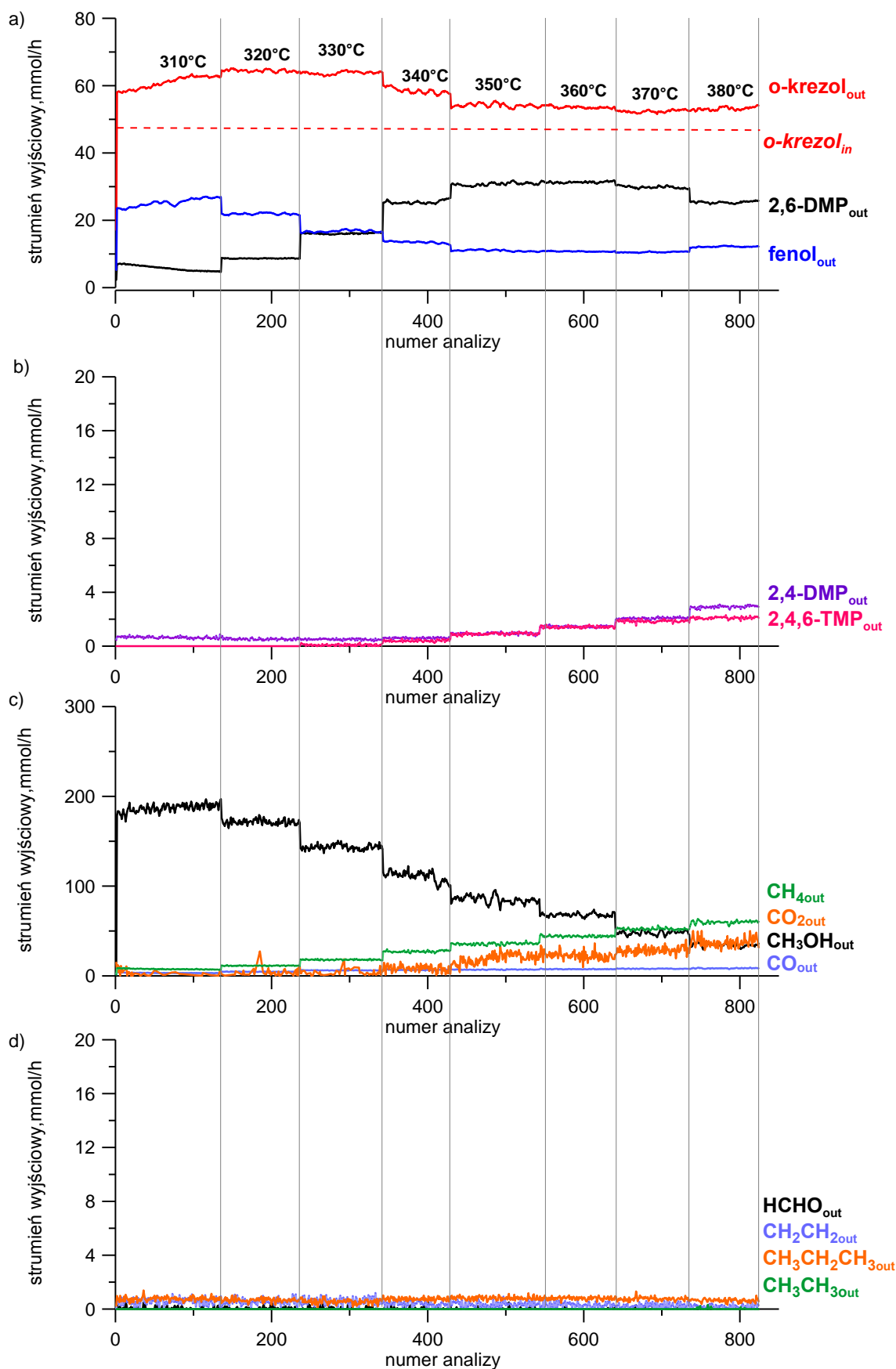
Rysunek 68. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:5:1

Tabela 25. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,8:5:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	21,70	52,04	0,00	6,81	0,00	1,78	183,96	4,25	3,50	7,46	0,00	0,49	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	25,16	55,22	0,00	8,26	0,05	2,88	198,61	21,98	4,24	9,14	0,00	1,25	1,00	0,31
średnia [mmol/h]	<b>23,80</b>	<b>53,92</b>	<b>0,00</b>	<b>7,27</b>	<b>0,00</b>	<b>2,40</b>	<b>190,86</b>	<b>13,15</b>	<b>3,90</b>	<b>8,25</b>	<b>0,00</b>	<b>0,83</b>	<b>0,46</b>	<b>0,03</b>
odchylenie standardowe	1,09	1,09	0,00	0,38	0,01	0,24	3,00	3,57	0,13	0,30	0,00	0,16	0,23	0,06
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	18,87	53,08	0,00	10,52	0,00	0,99	150,91	1,44	3,94	10,67	0,00	0,33	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	23,77	59,43	0,00	12,14	0,20	3,02	209,55	22,73	6,84	16,75	0,00	1,05	1,29	0,26
średnia [mmol/h]	<b>20,80</b>	<b>55,94</b>	<b>0,00</b>	<b>11,42</b>	<b>0,03</b>	<b>1,82</b>	<b>170,04</b>	<b>11,84</b>	<b>5,28</b>	<b>13,25</b>	<b>0,00</b>	<b>0,72</b>	<b>0,49</b>	<b>0,04</b>
odchylenie standardowe	0,96	1,45	0,00	0,34	0,05	0,37	14,09	3,67	0,60	1,39	0,00	0,16	0,23	0,06
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	12,65	51,66	0,00	17,86	0,00	0,61	120,05	9,32	5,28	16,88	0,00	0,17	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	16,57	58,19	0,00	21,22	0,41	2,51	166,46	26,59	8,28	26,49	0,18	1,14	1,21	0,28
średnia [mmol/h]	<b>15,00</b>	<b>54,33</b>	<b>0,00</b>	<b>19,51</b>	<b>0,18</b>	<b>1,54</b>	<b>138,62</b>	<b>17,46</b>	<b>6,59</b>	<b>21,30</b>	<b>0,00</b>	<b>0,82</b>	<b>0,38</b>	<b>0,05</b>
odchylenie standardowe	0,98	1,64	0,00	0,69	0,09	0,33	12,07	4,04	0,70	2,40	0,02	0,16	0,25	0,07
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	10,61	47,88	0,00	26,79	0,21	1,16	85,09	10,21	5,61	23,62	0,00	0,55	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	12,85	53,45	0,00	30,07	0,87	2,65	138,46	39,42	9,90	38,40	0,00	1,20	1,04	0,21
średnia [mmol/h]	<b>11,71</b>	<b>50,53</b>	<b>0,00</b>	<b>28,28</b>	<b>0,54</b>	<b>1,94</b>	<b>108,55</b>	<b>24,31</b>	<b>7,47</b>	<b>30,33</b>	<b>0,00</b>	<b>0,91</b>	<b>0,31</b>	<b>0,03</b>
odchylenie standardowe	0,53	1,25	0,00	0,80	0,13	0,30	12,39	5,74	0,98	3,50	0,00	0,14	0,22	0,05
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	7,96	43,95	0,00	33,19	0,90	2,47	51,78	20,17	6,12	32,51	0,00	0,52	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	10,26	50,70	0,00	39,69	1,77	4,35	111,34	55,64	10,74	53,23	0,14	1,33	0,87	0,27
średnia [mmol/h]	<b>9,08</b>	<b>46,99</b>	<b>0,00</b>	<b>36,30</b>	<b>1,26</b>	<b>3,31</b>	<b>76,56</b>	<b>33,07</b>	<b>7,87</b>	<b>41,18</b>	<b>0,00</b>	<b>0,99</b>	<b>0,24</b>	<b>0,04</b>
odchylenie standardowe	0,51	1,62	0,00	1,13	0,17	0,41	13,51	7,12	1,03	4,71	0,01	0,14	0,20	0,07
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	5,05	38,83	0,00	36,89	1,55	4,23	21,31	21,90	7,14	41,00	0,00	0,38	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	7,98	47,61	0,00	42,87	2,60	6,75	85,38	67,05	11,86	65,90	0,98	1,29	0,60	0,33
średnia [mmol/h]	<b>6,64</b>	<b>43,17</b>	<b>0,00</b>	<b>39,90</b>	<b>2,00</b>	<b>5,31</b>	<b>40,42</b>	<b>46,01</b>	<b>8,80</b>	<b>52,28</b>	<b>0,02</b>	<b>0,97</b>	<b>0,17</b>	<b>0,02</b>
odchylenie standardowe	0,61	2,09	0,00	1,08	0,16	0,42	14,57	7,23	0,79	3,82	0,10	0,12	0,16	0,05
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	6,99	39,95	0,00	29,11	1,78	6,81	5,76	36,55	5,76	45,01	0,00	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	11,26	51,26	0,00	34,35	2,76	9,24	68,09	83,26	11,13	74,59	1,70	1,34	0,59	0,26
średnia [mmol/h]	<b>9,33</b>	<b>45,70</b>	<b>0,00</b>	<b>31,32</b>	<b>2,23</b>	<b>7,78</b>	<b>39,74</b>	<b>55,01</b>	<b>7,93</b>	<b>56,50</b>	<b>0,13</b>	<b>0,93</b>	<b>0,16</b>	<b>0,03</b>
odchylenie standardowe	0,93	2,41	0,00	1,10	0,17	0,46	12,63	7,90	1,01	5,20	0,31	0,21	0,16	0,06

Tabela 26. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	Konwersja fenolu [%]	REAKTOR			WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
		Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	53,06	11,43	84,80	7,96	31,61	14,33**	0,75
320 °C	58,97	16,50	80,83	12,51	39,92	22,52**	0,73
330 °C	70,42	25,83	71,90	21,37	55,82	38,49**	0,75
340 °C	76,90	34,79	62,16	30,98	69,50	55,78**	0,80
350 °C	82,09	41,31	53,49	39,76	76,80	71,59**	0,86
360 °C	86,91	44,14	47,77	43,70	80,15	78,67**	0,94
370 °C	81,59	35,99	52,51	34,31	67,46	61,78**	0,89



Rysunek 69. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:1:5:1



Tabela 27. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:1:5:1

310°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	23,08	57,89	0,00	4,67	0,00	0,46	171,85	0,00	2,78	6,63	0,00	0,39	0,02	0,00
wartość max. [mmol/h]	27,06	63,45	0,00	7,17	0,00	0,88	196,92	12,01	3,93	8,96	0,00	1,38	1,13	0,30
średnia [mmol/h]	25,28	60,92	0,00	5,78	0,00	0,65	187,03	0,00	3,29	7,61	0,00	0,76	0,58	0,03
odchylenie standardowe	1,16	1,75	0,00	0,78	0,00	0,08	4,43	4,93	0,22	0,48	0,00	0,16	0,23	0,06
320°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	21,43	63,70	0,00	8,51	0,00	0,39	164,59	0,00	4,32	10,67	0,00	0,30	0,10	0,00
wartość max. [mmol/h]	22,38	65,17	0,00	8,85	0,00	0,76	179,21	27,31	5,01	12,16	0,00	1,02	1,12	0,23
średnia [mmol/h]	21,92	64,44	0,00	8,68	0,00	0,53	171,38	0,00	4,64	11,36	0,00	0,66	0,56	0,02
odchylenie standardowe	0,24	0,35	0,00	0,07	0,00	0,07	2,94	5,11	0,16	0,30	0,00	0,14	0,22	0,04
330°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	16,21	62,71	0,00	15,70	0,00	0,35	136,76	0,00	5,79	16,78	0,00	0,00	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	17,42	64,65	0,00	16,54	0,27	0,61	150,54	18,70	6,61	19,13	0,00	0,95	1,20	0,27
średnia [mmol/h]	16,76	63,78	0,00	16,08	0,08	0,50	143,43	0,46	6,19	18,05	0,00	0,56	0,58	0,02
odchylenie standardowe	0,31	0,43	0,00	0,16	0,07	0,06	2,81	4,20	0,18	0,49	0,00	0,17	0,26	0,06
340°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	12,63	56,91	0,00	24,76	0,24	0,45	96,00	3,33	5,83	25,04	0,00	0,45	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	13,95	60,17	0,00	26,62	0,58	0,73	122,27	15,89	7,50	29,78	0,00	1,02	0,93	0,29
średnia [mmol/h]	13,49	58,47	0,00	25,41	0,39	0,60	110,92	7,98	6,68	27,26	0,00	0,74	0,39	0,03
odchylenie standardowe	0,28	0,81	0,00	0,47	0,07	0,06	5,51	3,99	0,30	0,95	0,00	0,13	0,21	0,06
350°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	10,53	52,94	0,00	29,89	0,70	0,72	73,18	4,10	6,39	33,14	0,00	0,51	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	11,48	55,53	0,00	31,83	1,09	1,11	95,62	33,67	7,61	39,49	0,00	1,18	0,93	0,25
średnia [mmol/h]	11,00	54,15	0,00	30,76	0,91	0,93	85,07	19,40	7,01	35,77	0,00	0,82	0,35	0,01
odchylenie standardowe	0,23	0,56	0,00	0,42	0,08	0,07	4,00	5,45	0,25	1,16	0,00	0,14	0,20	0,03
360°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	10,59	53,03	0,00	30,83	1,28	1,31	63,43	9,63	7,05	42,07	0,00	0,46	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	11,03	54,48	0,00	31,88	1,60	1,62	73,85	36,28	8,25	46,67	0,00	1,02	0,71	0,21
średnia [mmol/h]	10,77	53,61	0,00	31,34	1,42	1,45	67,99	22,50	7,50	44,23	0,00	0,80	0,30	0,01
odchylenie standardowe	0,09	0,33	0,00	0,23	0,08	0,06	1,89	4,52	0,23	0,91	0,00	0,12	0,19	0,03
370°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	10,26	51,56	0,00	29,21	1,51	1,93	42,72	19,50	7,53	49,75	0,00	0,48	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	10,86	53,11	0,00	30,56	2,05	2,24	52,81	40,40	8,39	56,31	0,00	1,31	0,74	0,15
średnia [mmol/h]	10,56	52,39	0,00	29,86	1,85	2,07	47,99	28,40	7,98	52,23	0,00	0,76	0,24	0,02
odchylenie standardowe	0,12	0,36	0,00	0,33	0,08	0,06	2,19	3,90	0,22	1,10	0,00	0,13	0,19	0,04
380°C	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formaldehyd
wartość min. [mmol/h]	11,82	52,30	0,00	24,69	1,86	2,67	29,42	27,07	7,48	55,08	0,00	0,32	0,00	0,00
wartość max. [mmol/h]	12,48	54,24	0,00	25,95	2,30	3,10	37,52	50,15	9,36	63,43	0,31	1,00	0,67	0,09
średnia [mmol/h]	12,16	53,17	0,00	25,37	2,10	2,92	34,15	37,36	8,45	59,85	0,01	0,64	0,19	0,01
odchylenie standardowe	0,15	0,47	0,00	0,28	0,08	0,09	1,72	5,07	0,36	1,57	0,05	0,12	0,16	0,02

Tabela 28. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:1:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	47,56	8,58	90,46	5,99	30,18	11,99**	0,79
320 °C	54,51	11,79	87,50	9,00	34,11	18,01**	0,75
330 °C	65,23	19,99	79,28	16,68	49,88	33,37**	0,76
340 °C	72,01	29,94	68,89	26,36	69,29	52,72**	0,82
350 °C	77,18	35,45	62,42	31,91	79,78	63,81**	0,89
360 °C	77,66	35,68	61,04	32,51	79,08	65,01**	0,90
370 °C	78,09	34,65	60,80	30,97	78,61	61,95**	0,92
380 °C	74,77	30,37	63,63	26,32	71,76	52,64**	0,91

Podczas wszystkich syntez przeprowadzonych z użyciem surowca fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:5:1, to procesy prowadzone w temperaturze 360°C charakteryzowały maksimum wydajności 2,6-DMP. Na żadnym z wykresów linie charakteryzujące strumienie o-krezolu na wejściu do reaktora i na wyjściu z niego nie przecinają się co oznacza, że nie osiągnięto równowagi między wprowadzającym do reaktora i wyprowadzającym o-krezolem. W przeprowadzonym cyklu syntez 2,6-DMP nie znaleziono takich warunków procesu, przy których możliwa byłaby synteza 2,6-DMP ze stabilnym obiegiem o-krezolu w układzie. Oznacza to, że obliczone wartości wydajności i selektywności 2,6-DMP w węźle technologicznym oznaczone w Tabela 22, Tabela 24, Tabela 26 oraz Tabela 28 kolorem szarym nie mają praktycznego znaczenia. Wraz ze wzrostem ilości o-krezolu w mieszaninie surowca, wartość współczynnika  $\Phi$  dla tożsamyh temperatur rośnie. W eksperymentach, w których zastosowano roztwory surowców 1:0,8:5:1 i 1:1:5:1 osiągnięto bliskie jedności wartości  $\Phi$  i być może dalsze zwiększanie ilości o-krezolu doprowadziłoby do uzyskania stanu stabilnego procesu produkcji 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu. Takie rozwiązanie, przy zachowaniu stałego natężenia przepływu mieszaniny, zdecydowanie zmniejszyłoby strumień głównych substratów procesu (fenol, metanol) co powodowałoby spadek końcowej wydajności 2,6-DMP w procesie oraz niepotrzebnie obciążałoby katalizator dużym strumieniem cyrkulującego o-krezolu. Konieczne jest jednak utrzymanie wysokiego nadmiaru metanolu i to nie tylko w stosunku do fenolu, ale do każdej wolnej pozycji *orto* we wprowadzanych związkach aromatycznych. Ze względu na dodatkowe wolne pozycje *orto* we wprowadzającym do reaktora o-krezolu zdecydowano zwiększyć ilość metanolu w nadawie i przeprowadzić cykl analogicznych syntez z użyciem surowca zawierającego fenol, o-krezol, metanol i wodę o stosunkach molowych 1:x:8:1.

#### **IV.3.2.3 Synteza 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1**

Poniżej przedstawiono wyniki serii syntez 2,6-DMP z użyciem roztworu fenol, o-krezol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:x:8:1, realizowanych z użyciem sfluidyzowanego złoża katalizatora TZC-3/1 o masie 50 g.

Aby nie pominąć warunków, przy których wielkość strumienia *o-krezol<sub>out</sub>* opuszczającego reaktor mogłaby zrównać się z wielkością strumienia *o-krezol<sub>in</sub>*, wprowadzanego do reaktora zdecydowano się w tej części badań proces alkilowania fenolu przeprowadzić przy stałym niewielkim wzroście temperatury. Temperaturę złoża zmieniano

w trybie regulacji programowanej regulatora PID ze stałą szybkością wzrostu temperatury równą 1 K/min. Taki sposób zmiany temperatury procesu pozwolił na otrzymanie szeregu danych w całym zakresie temperatur, a ponadto zminimalizował fluktuacje procesu fluidyzacji poprzez wyeliminowanie gwałtownych skoków temperatury w odparowniku. Analogicznie jak w poprzedniej serii syntez, mieszaninę surowca dozowano z natężeniem 20 ml/godz. W tabeli 29 zestawiono informacje o wielkości strumieni dozowanych reagentów zmieniających skutek zmiany udziału o-krezolu w roztworze surowca.

Tabela 29. Zestawienie wielkości dozowanych strumieni podczas cyklu syntez z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:8:1

Skład surowca	Strumień składnika		Obciążenie katalizatora	Liczba fluidyzacji
1:0,4:8:1	fenol <sub>in</sub>	41,9 mmol/h 3,94 g/h	0,345 g surowca/g kat./h	od 1,109 (310°C) do 1,242 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	16,7 mmol/h 1,81 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	334,6 mmol/h 10,72 g/h		
	woda <sub>in</sub>	41,9 mmol/h 0,75 g/h		
1:0,5:8:1	fenol <sub>in</sub>	41,2 mmol/h 3,87 g/h	0,347 g surowca/g kat./h	od 1,099 (310°C) do 1,232 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	20,6 mmol/h 2,22 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	328,3 mmol/h 10,52 g/h		
	woda <sub>in</sub>	41,1 mmol/h 0,74 g/h		
1:0,6:8:1	fenol <sub>in</sub>	40,6 mmol/h 3,82 g/h	0,351 g surowca/g kat./h	od 1,094 (310°C) do 1,226 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	24,3 mmol/h 2,63 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	323,5 mmol/h 10,37 g/h		
	woda <sub>in</sub>	40,5 mmol/h 0,73 g/h		
1:0,8:8:1	fenol <sub>in</sub>	38,7 mmol/h 3,65 g/h	0,352 g surowca/g kat./h	od 1,068 (310°C) do 1,196 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	30,9 mmol/h 3,34 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	308,8 mmol/h 9,89 g/h		
	woda <sub>in</sub>	38,7 mmol/h 0,70 g/h		

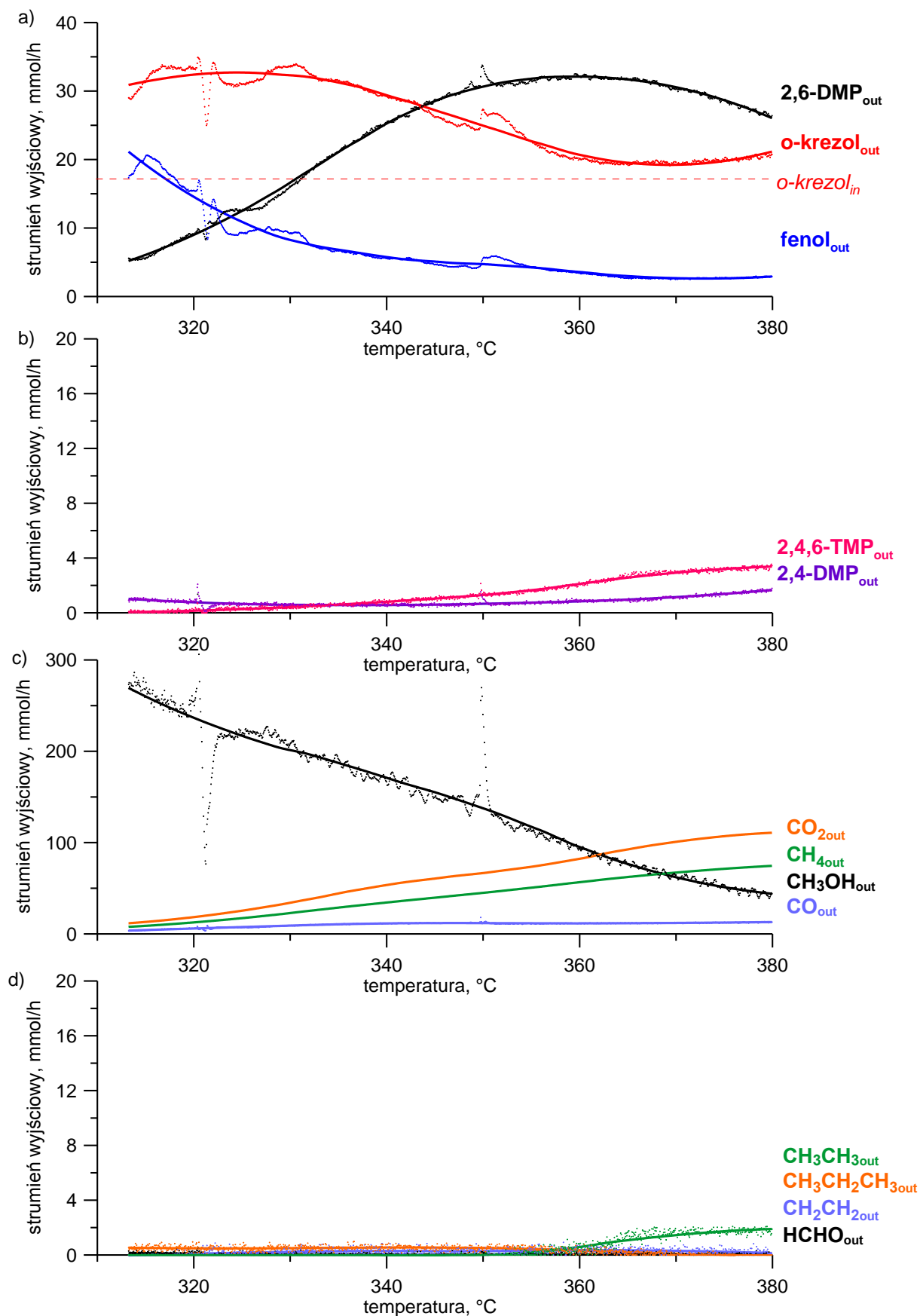
Dla każdej przeprowadzonej syntezy w cyklu przedstawiono wykres zależności zmiany strumieni poszczególnych składników mieszaniny poreakcyjnej w funkcji temperatury złoża. W tabelach 30-47, dla wybranych co 5°C temperatur złoża przedstawiono dokładne wartości strumieni analizowanych składników oraz w każdym eksperymencie obliczono w obszarze reaktora oraz węzła technologicznego, zgodnie z przyjętymi w rozdziale IV.4.2.1 definicjami, konwersje, selektywności i wydajności. Na wykresach 70-73 przedstawiających zmianę strumieni produktów wraz z temperaturą, kropkowaną linią oznaczono zarejestrowane

podczas eksperymentów wartości. Uzyskane w wyniku aproksymacji dane oznaczono linią ciągłą dla każdego analizowanego składnika.

W cyklu przeprowadzono 4 syntezy z surowca zawierającego 40, 50, 60 i 80%<sub>mol.</sub> o-krezolu w stosunku do fenolu. Zmiany zawartości gazów poreakcyjnych w funkcji temperatury zarejestrowane w pierwszym eksperymencie cyklu z mieszaniny 1:0,4:8:1 pokazano na rysunku 70 oraz w tabeli 30. W zakresie temp. 310-330°C, widoczne są niewielkie odchylenia między aproksymowanymi i zarejestrowanymi danymi, co związane jest ze stabilizacją temperatury w początkowej fazie eksperymentu (Rysunek 70). W przebiegu eksperymentu ok. temp 350°C pojawia się charakterystyczne chwilowe zakłócenie objawiające się nagłym wzrostem stężenia niektórych składników. Charakterystyczny pik widoczny jest na krzywych strumienia molowego wszystkich składników surowca. Szczególnie wyraźny jest dla metanolu, składniku o najniższej temperaturze wrzenia wśród składników surowca, znajdującego się w ogromnej przewadze ilościowej w stosunku do pozostałych. Zakłócenie to jest związane z zaburzeniem pracy odparowacza, polegającym na skumulowaniu się nadmiarowej ilości ciekłego surowca w odparowywaczu i następującego po nim oderwania się od niego kropli bardzo szybko odparowującej w trakcie opadania. Skutkiem tego jest chwilowy wzrost ilości oparów kierowanych do złoża fluidalnego. Zaburzenie to rzutuje również na wielkość strumienia głównego produktu 2,6-DMP, jednak nie zakłóca to właściwego odczytu danych eksperymentalnych, ponieważ układ szybko powraca do stanu ustalonego.

Podczas syntezy z mieszaniny 1:0,4:8:1 najwyższą wartość strumienia 2,6-DMP, podobnie jak w przypadku syntezy z mieszaniny 1:0,4:5:1, zaobserwowano gdy temp. złoża katalizatora była równa ok. 360°C (Rysunek 70). Odmienne jednak niż poprzednio, w obecnie analizowanej syntezie, temperatura najwyższej wartości strumienia 2,6-DMP nie jest temperaturą przy której obserwuje się najniższą zawartości o-krezolu w produktach. Najniższy strumień o-krezolu opuszczającego reaktor zaobserwowano w temp. ok. 370°C jednak nie osiągał on wartości strumienia dozowanego do reaktora o-krezolu (na rys. 70a zaznaczono tę wartość czerwoną, poziomą linią przerywaną).

W pierwszym eksperymencie cyklu nie udało się zatem osiągnąć stabilizacji strumienia o-krezolu cyrkulującego w układzie, ale w porównaniu do wyników eksperymentu z mieszaniny o stosunkach 1:0,4:5:1 (Rysunek 66, Tabela 22) osiągnięcie tego stanu było bliższe, bowiem najwyższa wartość współczynnika  $\phi$  wzrosła o 0,1 osiągając wartość 0,87 w 365°C.



Rysunek 70. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol, metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:8:1 w funkcji temperatury procesu

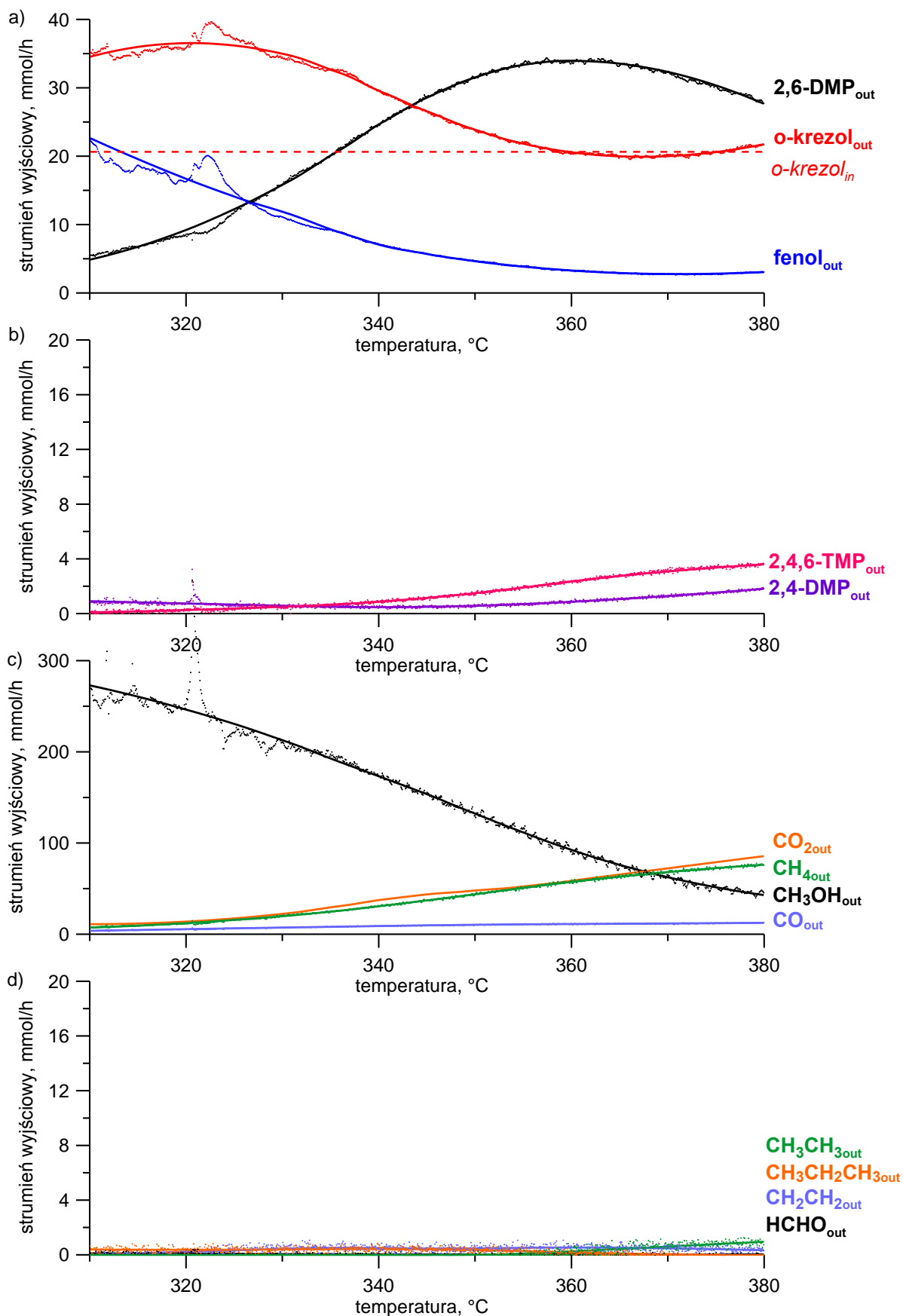
Tabela 30. Wartości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenolu, o-krezolu, metanolu, woda jak 1:0,4:8:1 w wybranych temperaturach procesu

	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
315°C	19,2	31,4	0,0	6,1	0,1	0,9	259,9	13,1	4,3	8,9	0,0	0,5	0,0	0,1
320°C	14,5	32,4	0,0	9,0	0,2	0,8	236,5	18,5	5,9	12,6	0,0	0,5	0,1	0,1
325°C	10,9	32,7	0,0	12,5	0,3	0,6	216,8	25,5	7,5	17,3	0,0	0,5	0,2	0,1
330°C	8,2	32,3	0,0	16,7	0,4	0,6	201,1	34,3	9,1	22,9	0,0	0,5	0,2	0,0
335°C	6,8	31,2	0,0	21,1	0,6	0,6	187,1	44,4	10,5	28,8	0,0	0,5	0,3	0,0
340°C	5,7	29,4	0,0	25,3	0,8	0,6	170,8	53,6	11,5	34,4	0,0	0,5	0,3	0,0
345°C	5,1	27,2	0,0	28,5	1,0	0,6	155,1	60,6	11,8	39,7	0,0	0,5	0,3	0,0
350°C	4,7	24,9	0,0	30,7	1,3	0,7	137,4	66,7	11,8	45,0	0,0	0,5	0,3	0,0
355°C	4,2	22,7	0,0	31,8	1,7	0,7	117,0	73,6	11,6	50,7	0,0	0,4	0,3	0,0
360°C	3,6	20,7	0,0	32,1	2,1	0,8	95,2	82,2	11,6	56,6	0,0	0,3	0,4	0,0
365°C	3,0	19,5	0,0	31,7	2,6	1,0	76,5	92,6	11,7	62,3	1,1	0,2	0,3	0,0
370°C	2,7	19,2	0,0	30,5	2,9	1,1	61,9	100,9	12,0	67,2	1,5	0,1	0,3	0,0
375°C	2,7	19,8	0,0	28,7	3,2	1,4	51,1	107,0	12,4	71,3	1,7	0,0	0,2	0,0
380°C	2,9	21,2	0,0	26,0	3,4	1,7	44,0	110,8	13,0	74,6	1,9	0,0	0,1	0,0

 Tabela 31. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenolu, o-krezolu, metanolu, woda jak 1:0,4:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	Konwersja fenolu [%]	REAKTOR			WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
		Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	54,15	15,83	81,54	10,38	28,07	14,54**	0,54
315 °C	65,36	21,33	76,50	15,39	35,35	21,56**	0,52
320 °C	74,02	27,13	70,88	21,33	42,67	29,88**	0,51
325 °C	80,34	33,39	64,59	28,44	50,28	39,84**	0,52
330 °C	83,71	39,44	58,37	35,96	57,49	50,38**	0,54
335 °C	86,28	45,14	52,41	43,10	64,47	60,38**	0,57
340 °C	87,83	49,75	47,40	48,63	70,35	68,13**	0,62
345 °C	88,73	53,28	43,31	52,23	75,25	73,18**	0,67
350 °C	89,88	55,94	39,84	54,19	79,40	75,92**	0,74
355 °C	91,45	57,60	37,12	54,70	82,45	76,64**	0,81
360 °C	92,90	57,88	35,66	53,99	83,51	75,63**	0,86
365 °C	93,61	56,71	35,71	52,03	82,43	72,89**	0,87
370 °C	93,66	54,03	37,32	48,81	79,09	68,38**	0,85
375 °C	93,02	49,80	40,54	44,32	73,41	62,09**	0,79

Zmiany strumieni produktów procesu prowadzonego przy użyciu mieszaniny zawierającej molowo 50% o-krezolu w stosunku fenolu (1:0,5:8:1) przedstawiono na rysunku 71 i dla wybranych temperatur w tabeli 32. Wynika z nich, że w tak prowadzonym procesie osiągnięte są dwa stany stacjonarne węzła syntezy z cyrkulacją o-krezolu. W stanach tych strumienie wprowadzanego do reaktora krezolu ( $o\text{-krezol}_{in}$ ) i produkowanego ( $o\text{-krezol}_{out}$ ) są sobie równe w temp 360°C i 375°C. Z wykonanych obliczeń (Tabela 33) wynika, że stan stacjonarny w 360°C z technologicznego punktu widzenia jest korzystniejszy, ze względu na wyższą wydajność 2,6-DMP w węźle technologicznym oraz niższą temperaturę katalizatora, rzutującą nie tylko na niższe koszty procesu, ale również mniejszy udział ubocznych 2,4-DMP i 2,4,6-TMP w produktach procesu.



Rysunek 71. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,5:8:1 w funkcji temperatury procesu

Tabela 32. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,5:8:1 w wybranych temperaturach procesu

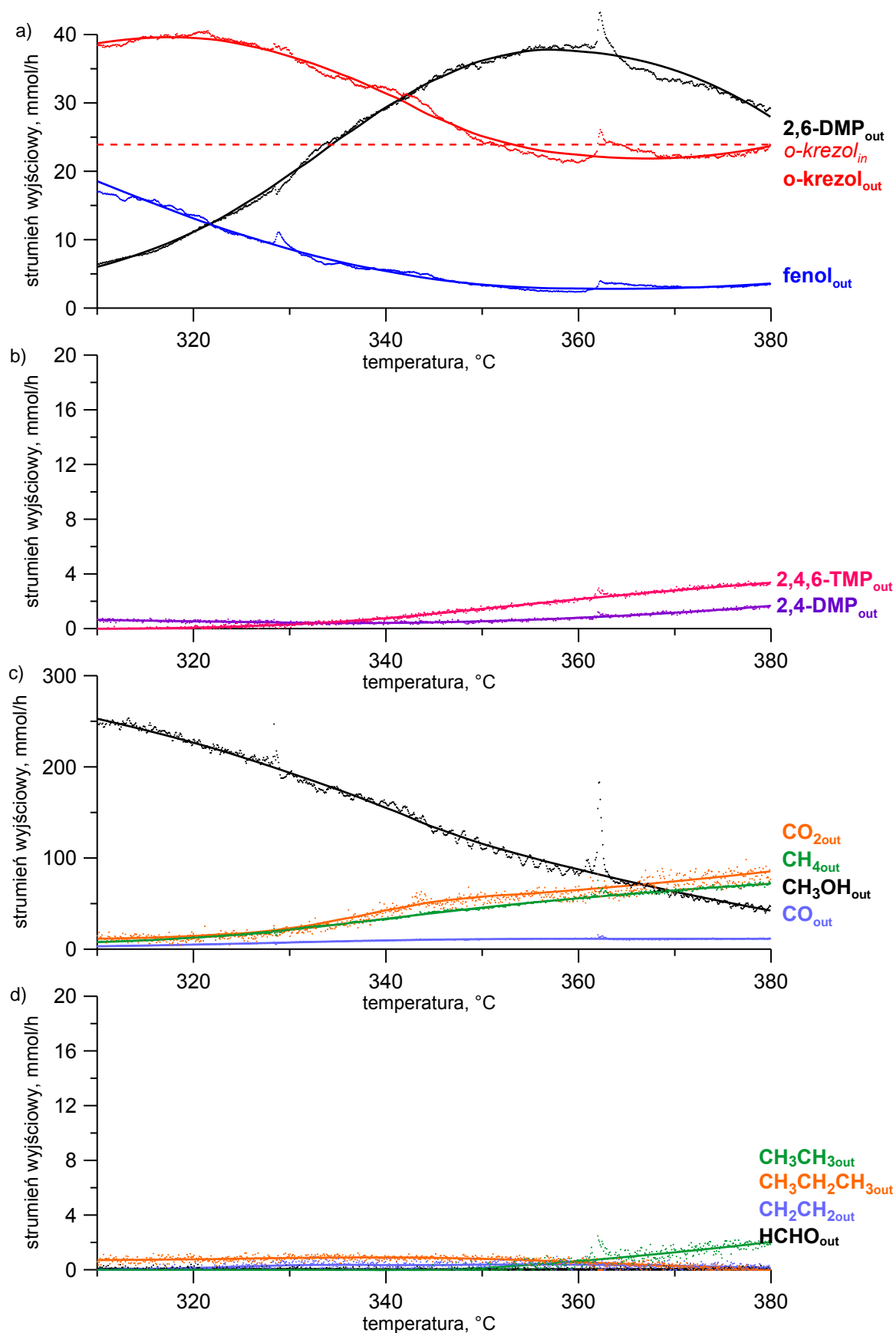
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	22,63	34,54	0,00	4,89	0,10	0,90	272,79	11,00	3,72	7,23	0,00	0,39	0,01	0,11
315°C	19,57	35,98	0,00	6,75	0,17	0,82	260,53	11,73	4,65	9,35	0,00	0,37	0,11	0,10
320°C	16,65	36,53	0,00	9,25	0,26	0,73	246,13	13,87	5,57	12,22	0,00	0,37	0,22	0,08
325°C	14,08	36,17	0,00	12,28	0,37	0,66	230,51	17,38	6,45	15,73	0,00	0,37	0,33	0,07
330°C	11,86	34,97	0,00	15,85	0,50	0,57	212,60	22,35	7,28	19,82	0,00	0,39	0,45	0,05
335°C	9,28	32,62	0,00	20,15	0,65	0,50	192,45	29,59	8,15	24,83	0,00	0,41	0,51	0,03
340°C	7,07	29,55	0,00	24,65	0,87	0,47	173,22	37,41	8,97	30,70	0,00	0,42	0,49	0,03
345°C	5,70	26,56	0,00	28,57	1,15	0,50	153,56	43,67	9,70	37,09	0,00	0,40	0,46	0,02
350°C	4,63	23,85	0,00	31,55	1,50	0,57	132,03	48,00	10,34	43,90	0,01	0,35	0,47	0,02
355°C	3,85	21,82	0,00	33,36	1,91	0,69	111,52	52,39	10,84	50,81	0,09	0,27	0,51	0,01
360°C	3,28	20,57	0,00	33,96	2,34	0,86	92,51	58,54	11,18	57,32	0,24	0,18	0,53	0,01
365°C	2,92	19,98	0,00	33,52	2,75	1,06	75,88	65,52	11,48	63,14	0,43	0,10	0,52	0,01
370°C	2,77	20,00	0,00	32,32	3,08	1,28	62,51	72,24	11,80	68,10	0,60	0,04	0,48	0,01
375°C	2,82	20,60	0,00	30,34	3,36	1,54	51,46	79,01	12,13	72,49	0,78	0,01	0,41	0,02
380°C	3,07	21,76	0,00	27,63	3,60	1,81	42,86	85,69	12,48	76,27	0,96	0,00	0,33	0,02

Tabela 33. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,5:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZEL TECHNOLOGICZNY		Φ
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	
310 °C	45,06	12,09	85,45	7,91	24,64	11,86**	0,60
315 °C	52,50	15,45	82,30	10,93	29,22	16,40**	0,57
320 °C	59,58	19,78	78,10	14,97	35,34	22,45**	0,56
325 °C	65,83	24,81	73,11	19,87	42,51	29,80**	0,57
330 °C	71,21	30,55	67,39	25,65	50,67	38,48**	0,59
335 °C	77,49	37,37	60,50	32,61	60,48	48,91**	0,63
340 °C	82,83	44,38	53,22	39,88	70,56	59,82**	0,70
345 °C	86,17	50,32	46,79	46,23	78,97	69,34**	0,78
350 °C	88,76	54,90	41,50	51,04	85,59	76,57**	0,86
355 °C	90,67	57,73	37,77	53,97	89,73	80,96**	0,94
360 °C	92,03	58,82	35,63	54,95	91,45	82,42	1,00
365 °C	92,92	58,50	34,86	54,24	91,32	81,36*	1,03
370 °C	93,28	57,02	35,29	52,30	89,57	78,45*	1,03
375 °C	93,15	54,33	36,89	49,10	86,09	73,65	1,00

Na rysunku 72 przedstawiono strumienie gazów poreakcyjnych obliczone na podstawie analizy składu wykonanej za pomocą analizatora FTIR podczas syntezy z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda o proporcjach molowych 1:0,6:8:1. Maksymalny strumień 2,6-DMP w produktach procesu obserwuje się w temp. ok. 360°C. Powyżej 350°C obserwuje się wysokie ponad 90% stopnie przereagowania fenolu (Tabela 35). Dla mieszaniny 1:0,6:8:1 osiągnięto stan stacjonarny pracy węzła syntezy 2,6-DMP w temperaturze 352°C zyskując zatem równowagę strumieni  $o\text{-krezol}_{in}$  i  $o\text{-krezol}_{out}$  w nieco niższej temperaturze niż dla mieszaniny 1:0,5:8:1 i charakteryzujący się wyższą, bo 90,98% wydajnością 2,6-DMP we węźle technologicznym, przy zbliżonej do 92% konwersji fenolu. Przebieg zmian wartości współczynnika Φ (Tabela 35) sugeruje, że w temp. nieco powyżej 380°C znajduje się drugi punkt zawrotu o-krezolu.





Rysunek 72. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:5:1 w funkcji temperatury procesu

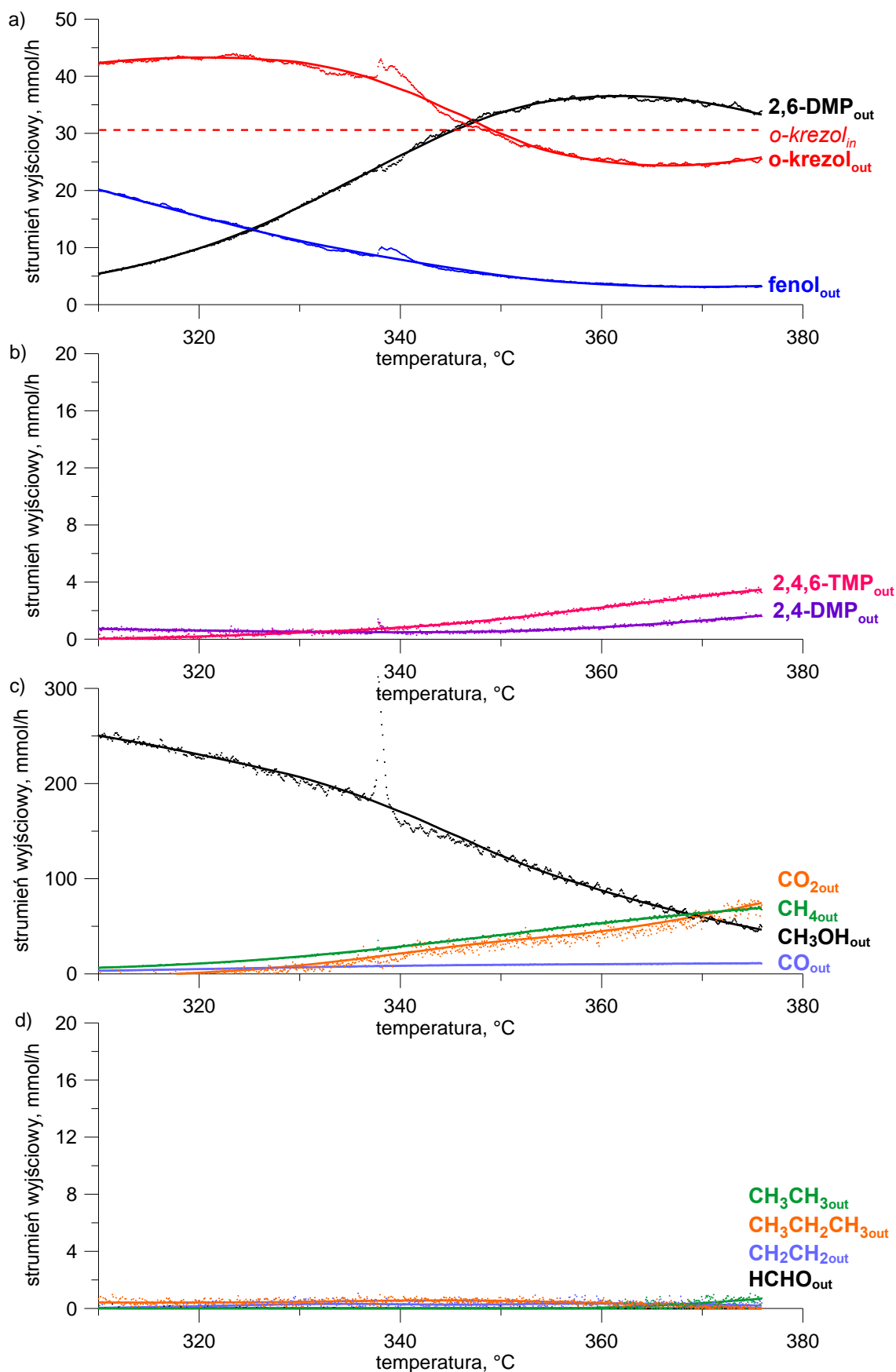
Tabela 34. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 w wybranych temperaturach procesu

	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	18,54	38,71	0,00	6,03	0,00	0,64	252,70	11,56	3,20	7,70	0,00	0,70	0,02	0,08
315°C	15,75	39,49	0,00	8,25	0,01	0,58	240,20	12,56	4,08	9,79	0,00	0,73	0,07	0,07
320°C	13,08	39,49	0,00	11,18	0,07	0,53	226,32	14,56	5,08	12,67	0,00	0,77	0,14	0,07
325°C	10,71	38,56	0,00	15,00	0,17	0,48	210,64	17,46	6,20	16,50	0,00	0,82	0,24	0,06
330°C	8,60	36,79	0,00	19,60	0,30	0,44	193,36	23,10	7,40	21,34	0,00	0,86	0,33	0,05
335°C	6,81	34,35	0,00	24,64	0,50	0,41	174,86	32,28	8,62	27,24	0,00	0,89	0,36	0,05
340°C	5,41	31,37	0,00	29,38	0,76	0,41	154,91	42,73	9,65	33,48	0,00	0,90	0,34	0,04
345°C	4,22	27,95	0,00	33,35	1,09	0,46	133,67	52,00	10,46	39,67	0,00	0,87	0,34	0,04
350°C	3,43	25,12	0,00	36,20	1,45	0,54	115,59	57,62	11,05	45,66	0,13	0,79	0,37	0,04
355°C	3,00	23,32	0,00	37,64	1,80	0,65	100,76	60,99	11,34	51,07	0,36	0,69	0,39	0,04
360°C	2,86	22,41	0,00	37,54	2,15	0,79	87,43	65,08	11,37	55,88	0,64	0,55	0,37	0,04
365°C	2,82	21,92	0,00	36,61	2,49	0,96	74,76	69,63	11,41	60,41	0,94	0,42	0,34	0,05
370°C	2,93	21,97	0,00	34,77	2,79	1,16	63,16	74,46	11,43	64,56	1,27	0,28	0,29	0,06
375°C	3,20	22,57	0,00	31,85	3,09	1,40	52,19	79,79	11,42	68,41	1,64	0,13	0,22	0,07
380°C	3,60	23,72	0,00	27,90	3,35	1,67	42,25	85,44	11,40	71,80	2,03	0,00	0,14	0,09

Tabela 35. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,6:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	54,33	13,28	85,30	9,29	28,59	14,84**	0,63
315 °C	61,21	17,06	81,70	12,71	34,31	20,31**	0,62
320 °C	67,78	21,80	77,02	17,22	41,44	27,53**	0,62
325 °C	73,61	27,67	71,13	23,11	50,15	36,95**	0,63
330 °C	78,82	34,30	64,40	30,19	59,70	48,27**	0,66
335 °C	83,24	41,14	57,34	37,96	69,21	60,69**	0,71
340 °C	86,68	47,45	50,65	45,28	78,10	72,38**	0,77
345 °C	89,60	53,06	44,47	51,38	86,52	82,14**	0,87
350 °C	91,54	57,18	39,68	55,78	92,80	89,16**	0,97
352 °C	92,06	58,21	38,37	56,86	94,38	90,89	1,00
355 °C	92,62	59,36	36,77	58,00	96,24	92,71*	1,04
360 °C	92,96	59,69	35,63	57,85	97,27	92,47*	1,08
365 °C	93,05	59,07	35,37	56,41	97,16	90,17*	1,11
370 °C	92,78	57,29	36,19	53,58	95,54	85,65*	1,11
375 °C	92,13	54,07	38,31	49,08	92,03	78,46*	1,08
380 °C	91,14	49,26	41,88	42,99	86,28	68,72*	1,02

Obliczone na podstawie analiz składu gazu poreakcyjnego w procesie syntezy przeprowadzonej z surowca o zawartości molowej fenolu, o-krezolu, metanolu i wody 1:0,8:8:1 wielkości strumieni poszczególnych składników przedstawiono na rys. 73 oraz w tabeli 36. Wyniki te wskazują, że stan stabilny cyrkulacji o-krezolu w badanym zakresie temperatur uzyskuje się tylko jeden raz, w temp 348°C, a więc nieco niższej niż w poprzednich syntezach, a wydajność 2,6-DMP osiągającą wartość 84,85% (Tabela 37) i jest dużo niższa niż wtedy, gdy stosowano mieszaninę 1:0,6:8:1. Podniesiona w tej serii



Rysunek 73. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:8:1 w funkcji temperatury procesu

Tabela 36. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,8:8:1 w wybranych temperaturach procesu

	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	20,15	42,32	0,00	5,41	0,03	0,72	250,27	0,00	3,25	6,37	0,00	0,42	0,04	0,01
315°C	17,75	43,04	0,00	7,35	0,10	0,66	240,81	0,00	4,10	8,29	0,00	0,41	0,09	0,01
320°C	15,45	43,28	0,00	9,88	0,19	0,60	230,36	1,20	4,97	10,83	0,00	0,41	0,15	0,01
325°C	13,20	43,09	0,00	13,10	0,31	0,55	219,07	4,28	5,91	14,03	0,00	0,42	0,23	0,01
330°C	11,17	42,43	0,00	17,18	0,45	0,52	206,63	8,90	6,88	18,24	0,00	0,46	0,30	0,01
335°C	9,46	40,69	0,00	21,59	0,62	0,49	190,40	14,69	7,72	23,12	0,00	0,51	0,31	0,00
340°C	7,87	37,72	0,00	26,14	0,81	0,48	170,17	21,46	8,45	28,68	0,00	0,55	0,29	0,00
345°C	6,42	33,91	0,00	30,32	1,07	0,50	147,27	28,37	9,03	34,65	0,00	0,56	0,26	0,00
350°C	5,11	29,92	0,00	33,64	1,40	0,55	124,04	34,31	9,48	40,84	0,00	0,53	0,28	0,00
355°C	4,12	26,74	0,00	35,71	1,80	0,66	104,16	39,30	9,84	47,32	0,00	0,46	0,32	0,00
360°C	3,56	25,11	0,00	36,47	2,22	0,83	87,52	44,87	10,15	53,34	0,06	0,37	0,33	0,00
365°C	3,22	24,40	0,00	36,38	2,62	1,04	72,62	52,45	10,48	58,83	0,19	0,27	0,32	0,00
370°C	3,12	24,56	0,00	35,42	3,02	1,30	59,57	61,63	10,79	63,87	0,38	0,15	0,28	0,00
375°C	3,23	25,53	0,00	33,66	3,41	1,59	48,23	72,48	11,10	68,49	0,63	0,02	0,21	0,00

Tabela 37. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZEL TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	47,92	11,16	87,29	7,76	30,95	13,98**	0,73
315 °C	54,14	14,37	84,15	10,55	36,50	18,99**	0,72
320 °C	60,07	18,32	80,22	14,18	43,07	25,54**	0,72
325 °C	65,88	22,95	75,53	18,79	50,27	33,84**	0,72
330 °C	71,15	28,35	70,04	24,64	58,07	44,38**	0,73
335 °C	75,56	34,06	64,19	30,97	66,65	55,78**	0,76
340 °C	79,67	40,13	57,89	37,51	76,55	67,56**	0,82
345 °C	83,42	46,08	51,53	43,50	87,14	78,35**	0,91
348 °C	85,94	50,05	47,15	47,11	94,88	84,85	1,00
350 °C	86,79	51,36	45,67	48,27	97,49	86,93*	1,04
355 °C	89,35	55,01	41,19	51,23	105,30	92,26*	1,16
360 °C	90,80	56,43	38,85	52,32	108,45	94,24*	1,23
365 °C	91,67	56,45	37,86	52,19	108,78	94,00*	1,27
370 °C	91,94	55,09	38,20	50,82	106,38	91,53*	1,26
375 °C	91,66	52,44	39,77	48,30	101,40	86,99*	1,21

pomiarów do 80% molowa zawartość o-krezolu w stosunku do fenolu powoduje znaczne ograniczenia przereagowania fenolu, co w konsekwencji rzutuje na wydajność głównego produktu.

#### **IV.3.2.4 Wydłużenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem dla cyklu syntez z użyciem mieszaniny 1:x:8:1**

Badania pokazują, że uzyskanie w węźle syntezy 2,6-DMP stabilnej cyrkulacji o-krezolu jest możliwe przy stosunkowo wysokiej zawartości o-krezolu w stosunku do fenolu (powyżej 50%). Ponieważ proces jest cyklem reakcji następczych, w których o-krezol stanowi pierwszą uzyskiwaną pochodną, prawdopodobne jest, że stosunek ten może zostać obniżony przez zwiększenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem. Wydłużenie czasu kontaktu poprzez np. dwukrotne zmniejszenie przepływu mieszaniny surowca spowodowałoby zanik stanu fluidalnego. Innym sposobem na wydłużenie czasu kontaktu jest zwiększenie wysokości złoża, co pozwala na zachowanie dobranego wcześniej natężenia przepływu reagentów i utrzymanie stanu fluidalnego z przepływem fazy gazowej z prędkością zbliżoną do  $U_{mf}$ . Poniżej przedstawiono wyniki cyklu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:x:8:1 na dwukrotnie większym 100 g złożu TZC-3/1. W tabeli 38 zawarto wielkości strumieni poszczególnych składników mieszaniny surowca wraz z parametrami, na które zmiana składu wpływa. Ze względu na dwukrotne zwiększenie przestrzeni reakcyjnej obciążenie katalizatora uległo dwukrotnemu zmniejszeniu w porównaniu do syntez przeprowadzanych z tych samych mieszanin na 50 g złożu.

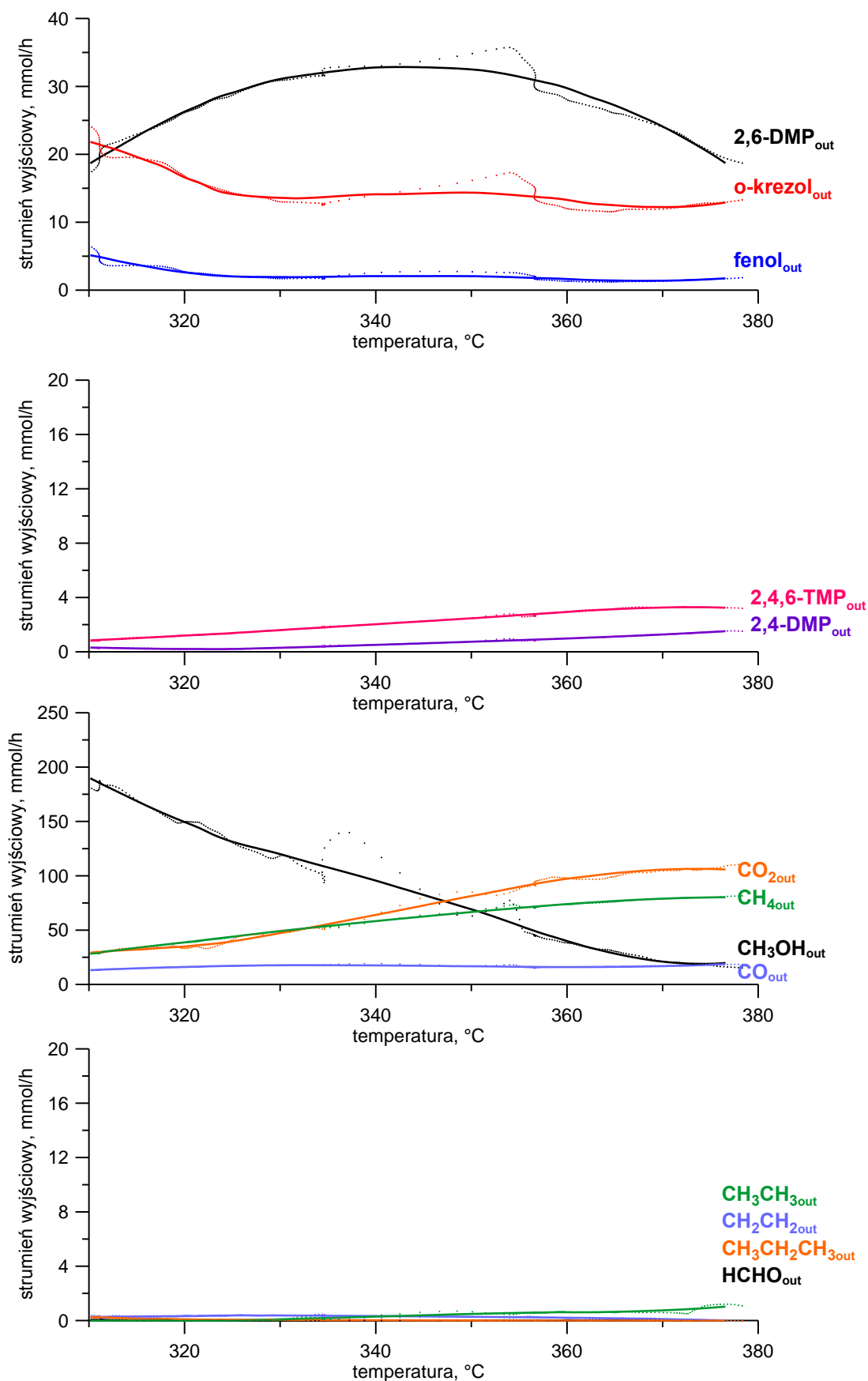
Wyniki cyklu eksperymentów z surowca 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1 pokazano na wykresach przedstawiających zmianę strumieni składników mieszaniny w funkcji temperatury, tabeli wielkości strumieni w wybranych temperaturach oraz tabeli podsumowujących wydajności i selektywności danej syntezy 2,6-DMP. Dodatkowo wyniki analiz uzyskane za pomocą analizatora FTIR wzbogacono o wyniki analiz chromatograficznych aromatycznych produktów procesu. Analizy chromatograficzne przeprowadzono zgodnie z procedurą, w której próbkę gazów poreakcyjnych zasysano z prędkością 9 l/h na sorbent XAD-7. Trwającą 5 minut absorpcję mieszaniny gazowej rozpoczynano, gdy temperatura złożeń osiągała wartości 315°C, 335°C, 355°C i 375°C odpowiednio dla 4 cykli pobierania przy każdej przeprowadzanej syntezie. We wszystkich przeprowadzonych analizach chromatograficznych oprócz znaczących ilości 2,6-DMP, o-krezolu oraz fenolu, o czasach retencji odpowiednio 9,64 min, 8,87 oraz 7,84, stwierdzono obecność 2,4-DMP (czas retencji 10,08 min) oraz 2,4,6-TMP (czas retencji 10,83).

Tabela 38. Wielkości dozowanych strumieni podczas syntezy z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol woda jak 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1

Skład surowca	Strumień składnika			Obciążenie katalizatora	Liczba fluidyzacji
1:0:8:1	fenol <sub>in</sub>	43,2 mmol/h	4,35 g/h	0,170 g surowca/g kat./h	od 1,117 (310°C) do 1,308 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	0 mmol/h	0 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	368,5 mmol/h	11,81 g/h		
	woda <sub>in</sub>	43,2 mmol/h	0,83 g/h		
1:0,2:8:1	fenol <sub>in</sub>	44,1 mmol/h	4,15 g/h	0,172 g surowca/g kat./h	od 1,139 (310°C) do 1,277 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	8,8 mmol/h	0,95 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	351,6 mmol/h	11,27 g/h		
	woda <sub>in</sub>	44,0 mmol/h	0,79 g/h		
1:0,4:8:1	fenol <sub>in</sub>	42,0 mmol/h	3,95 g/h	0,173 g surowca/g kat./h	od 1,110 (310°C) do 1,243 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	16,7 mmol/h	1,81 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	334,8 mmol/h	10,73 g/h		
	woda <sub>in</sub>	41,9 mmol/h	0,75 g/h		
1:0,5:8:1	fenol <sub>in</sub>	41,8 mmol/h	3,94 g/h	0,177 g surowca/g kat./h	od 1,116 (310°C) do 1,250 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	20,9 mmol/h	2,26 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	333,7 mmol/h	10,69 g/h		
	woda <sub>in</sub>	41,8 mmol/h	0,75 g/h		
1:0,6:8:1	fenol <sub>in</sub>	40,3 mmol/h	3,80 g/h	0,175 g surowca/g kat./h	od 1,089 (310°C) do 1,219 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	24,2 mmol/h	2,62 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	321,5 mmol/h	10,30 g/h		
	woda <sub>in</sub>	40,3 mmol/h	0,73 g/h		
1:0,7:8:1	fenol <sub>in</sub>	39,3 mmol/h	3,70 g/h	0,174 g surowca/g kat./h	od 1,073 (310°C) do 1,202 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	27,5 mmol/h	2,97 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	313,5 mmol/h	10,04 g/h		
	woda <sub>in</sub>	39,3 mmol/h	0,71 g/h		
1:0,8:8:1	fenol <sub>in</sub>	38,8 mmol/h	3,65 g/h	0,176 g surowca/g kat./h	od 1,069 (310°C) do 1,197 (380°C)
	o-krezol <sub>in</sub>	38,7 mmol/h	3,35 g/h		
	metanol <sub>in</sub>	309,3 mmol/h	9,91 g/h		
	woda <sub>in</sub>	38,7 mmol/h	0,70 g/h		

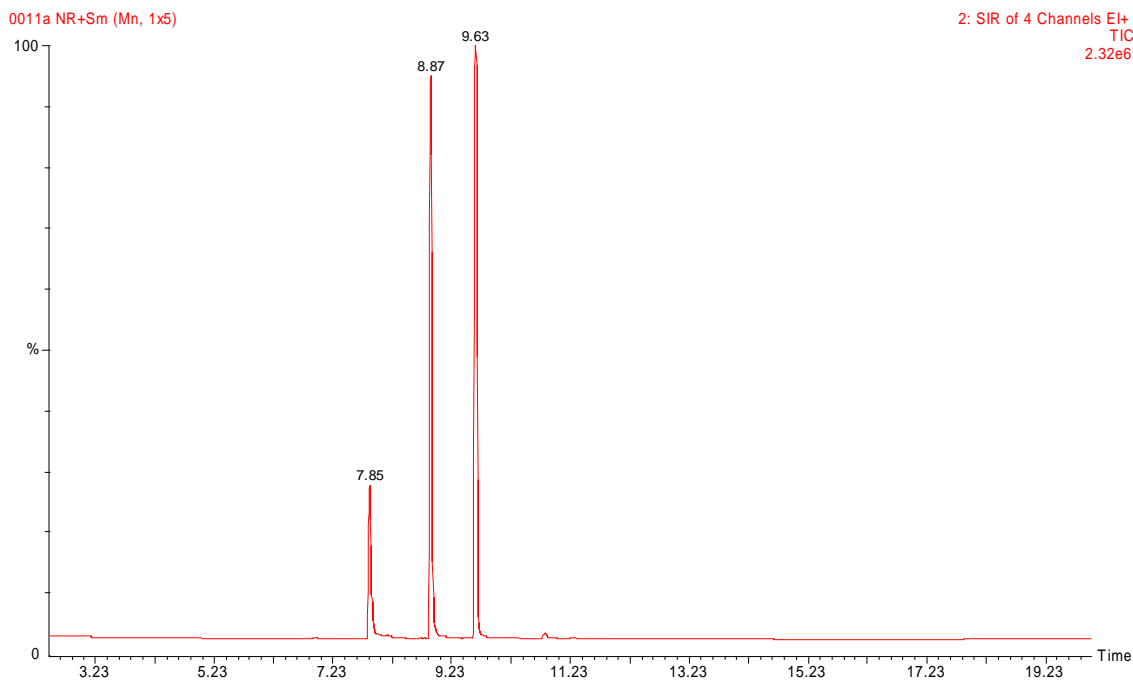
Cykl syntez rozpoczęto stosując surowiec zawierający fenol, o-krezol, metanol i wodę w stosunkach molowych 1:0:8:1. Na rysunku 74 przedstawiono zmiany strumieni produktów rejestrowane podczas tego eksperymentu. W zakresie temperatur 320-350°C

wystąpiły pewne utrudnienia związane z stabilizacją temperatury oraz nierównym dozowaniem mieszaniny. Niemniej jednak zarejestrowano charakterystyczne dla przebiegu procesu maksimum wydajności 2,6-DMP. Po zmianach wielkości strumienia o-krezolu w trakcie procesu widać, że w trakcie syntezy z mieszaniny 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 nie jest prawdopodobne osiągnięcie całkowitego zużycia o-krezolu. Na rysunkach 75-78 przedstawiono chromatogramy uzyskane z absorpcji mieszaniny produktów zebranych podczas syntezy. Nie stwierdzono w nich obecności anizolu (czas retencji 6,90) ani meta- i para-krezoli (czasy retencji odpowiednio 9,13 i 9,14) co potwierdza dobrze dobraną metodę analizy FTIR. Na każdym z tych chromatogramów najwyższy i charakteryzujący się największym polem powierzchni pik pochodzi od 2,6-DMP, co jest analogiczne do wykresu 74a w którym strumień 2,6-DMP osiąga w przedziale temp. 315-380°C najwyższą wartość. Pola powierzchni zarejestrowanych pików miały się do siebie tak jak odpowiednie sumy stężeń zebranych w danym przedziale składników.

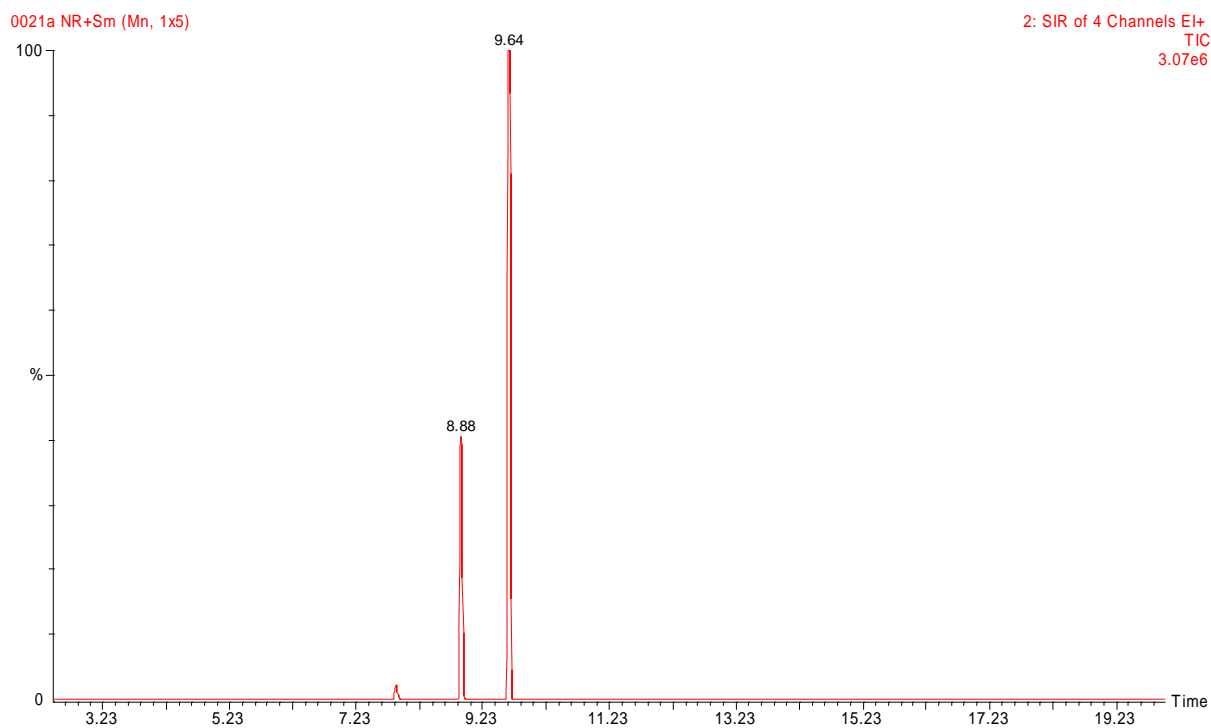


Rysunek 74. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol, metanol, woda w proporcji molowej 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu

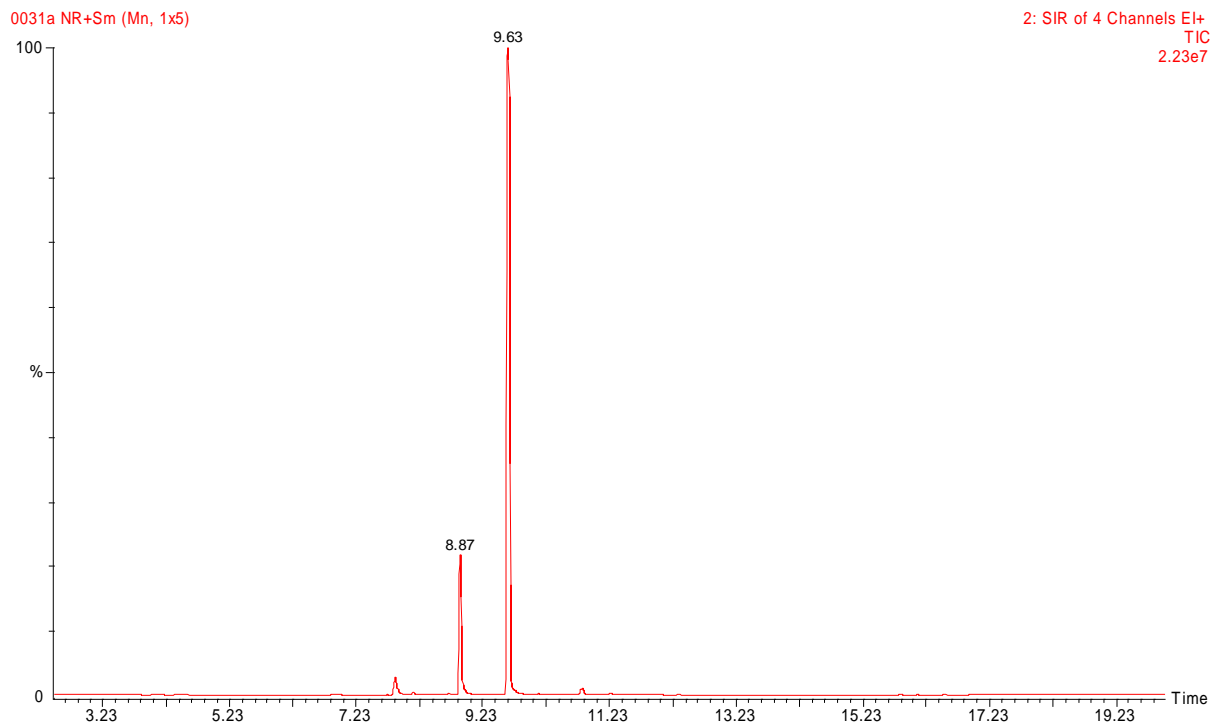




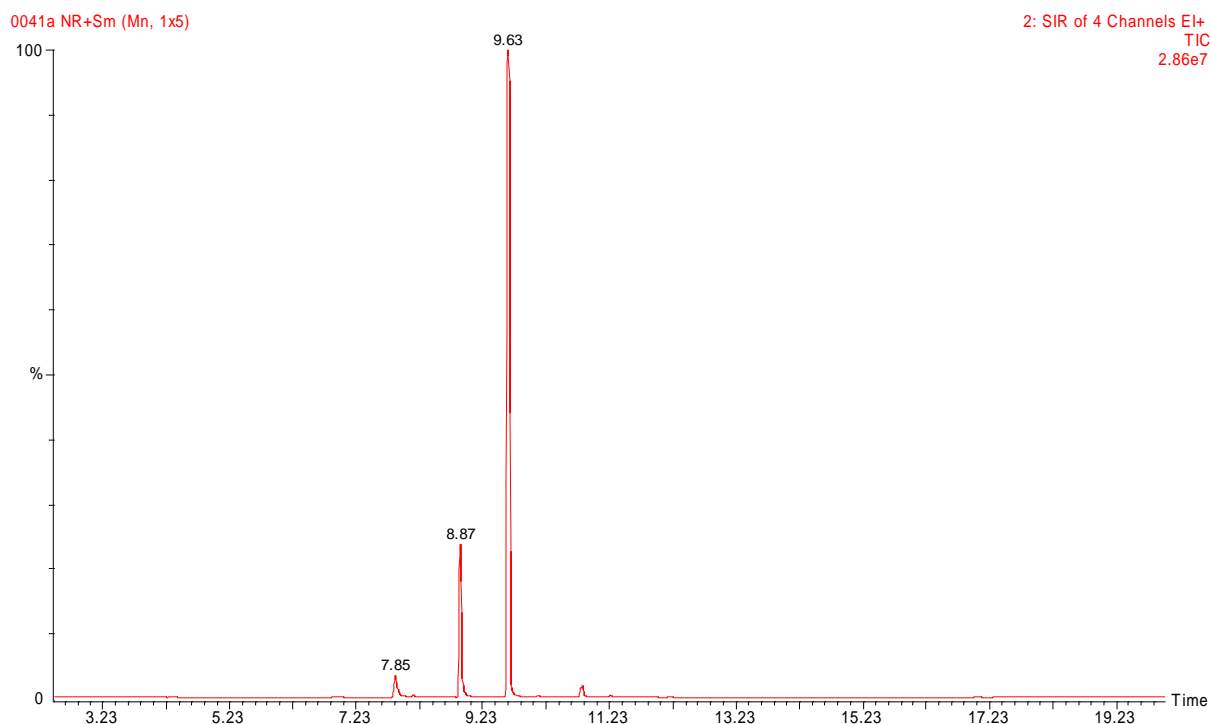
Rysunek 75. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 315 do 320°C



Rysunek 76. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 335 do 340°C



Rysunek 77. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C



Rysunek 78. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C

Tabela 39. Wartości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

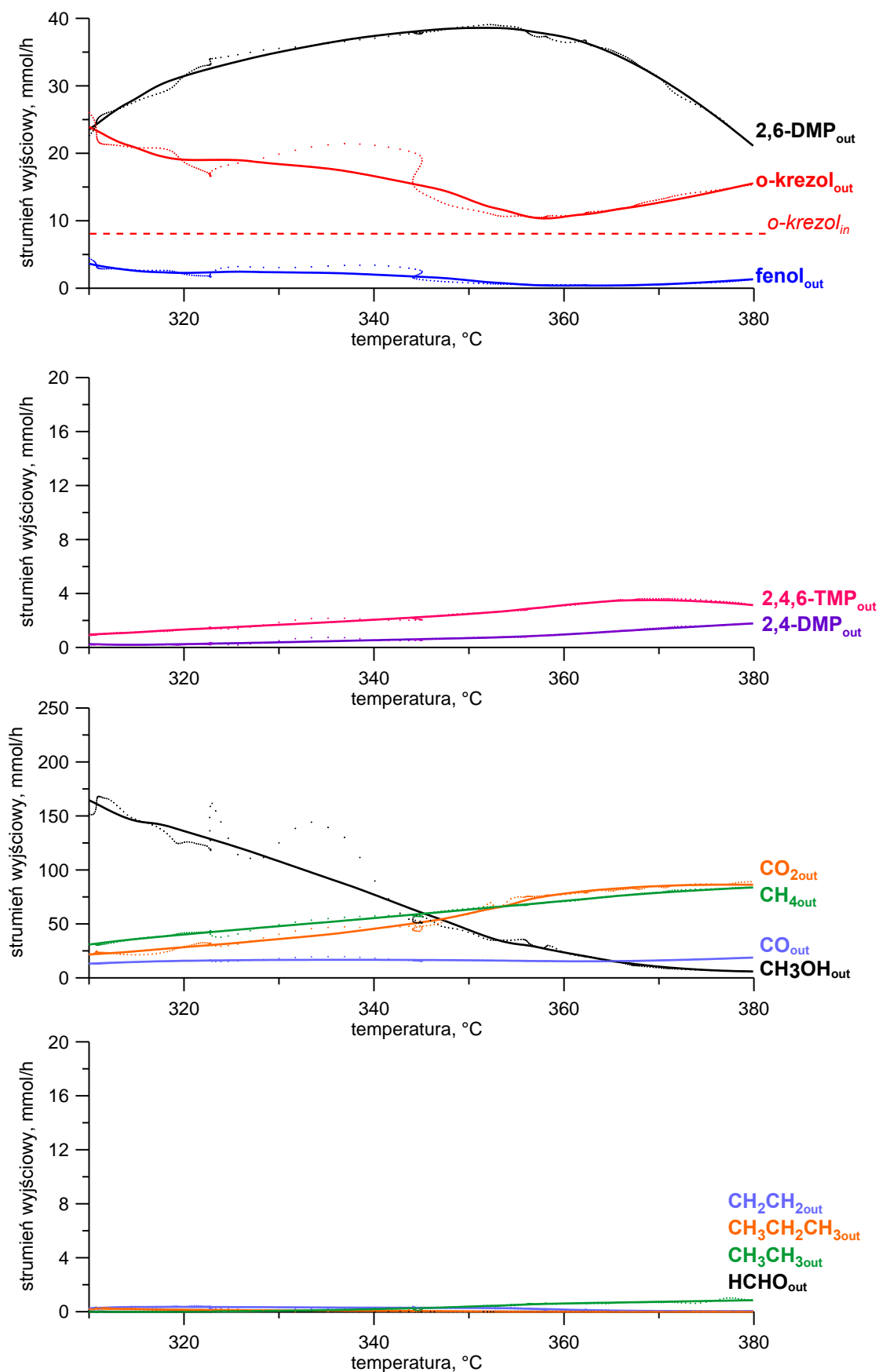
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	5,14	21,84	0,00	18,68	0,84	0,31	189,73	28,85	13,13	28,17	0,00	0,23	0,25	0,04
315°C	3,69	19,48	0,00	22,87	1,02	0,24	167,66	32,15	14,87	33,90	0,00	0,15	0,30	0,02
320°C	2,61	16,54	0,00	26,36	1,20	0,21	149,07	35,04	16,09	38,82	0,00	0,09	0,32	0,01
325°C	2,01	14,10	0,00	29,18	1,39	0,21	130,60	40,05	17,13	44,18	0,01	0,06	0,37	0,00
330°C	1,93	13,58	0,00	31,14	1,61	0,30	119,52	47,52	17,69	49,27	0,09	0,04	0,37	0,00
335°C	1,97	13,74	0,00	32,12	1,82	0,40	107,55	55,58	17,67	53,81	0,19	0,03	0,35	0,00
340°C	2,07	14,12	0,00	32,80	2,03	0,51	95,44	64,06	17,51	58,32	0,29	0,02	0,33	0,00
345°C	2,07	14,26	0,00	32,80	2,27	0,63	81,06	73,54	17,10	62,94	0,40	0,01	0,30	0,00
350°C	2,05	14,35	0,00	32,46	2,48	0,75	68,09	81,96	16,69	66,91	0,49	0,00	0,27	0,00
355°C	1,86	13,91	0,00	31,35	2,71	0,86	53,41	90,24	16,24	70,64	0,56	0,00	0,24	0,00
360°C	1,62	13,23	0,00	29,60	2,95	0,99	39,20	97,55	15,99	74,11	0,61	0,00	0,20	0,00
365°C	1,42	12,50	0,00	27,17	3,14	1,12	28,29	102,47	16,18	76,82	0,64	0,00	0,16	0,00
370°C	1,40	12,24	0,00	23,93	3,26	1,28	20,76	105,77	16,88	79,01	0,75	0,00	0,10	0,00
375°C	1,62	12,62	0,00	20,08	3,27	1,46	19,02	106,23	18,18	80,10	0,94	0,00	0,03	0,00

Tabela 40. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310°C	88,86	44,83	52,42	40,44	44,83	40,44**	0,00
315°C	92,02	52,45	44,67	49,51	52,45	49,51**	0,00
320°C	94,36	59,49	37,34	57,05	59,49	57,05**	0,00
325°C	95,64	65,01	31,43	63,16	65,01	63,16**	0,00
330°C	95,82	66,78	29,13	67,40	66,78	67,40**	0,00
335°C	95,73	66,80	28,59	69,52	66,80	69,52**	0,00
340°C	95,52	66,31	28,54	70,99	66,31	70,99**	0,00
345°C	95,52	65,65	28,54	71,00	65,65	71,00**	0,00
350°C	95,56	64,87	28,67	70,26	64,87	70,26**	0,00
355°C	95,97	64,19	28,49	67,86	64,19	67,86**	0,00
360°C	96,49	63,31	28,28	64,08	63,31	64,08**	0,00
365°C	96,93	61,86	28,45	58,82	61,86	58,82**	0,00
370°C	96,97	58,79	30,05	51,80	58,79	51,80**	0,00
375°C	96,50	53,65	33,72	43,47	53,65	43,47**	0,00

Porównując syntezę z mieszaniny fenol, metanol, woda jak 1:8:1 na 50 i 100 g TZC-3/1 (Tabela 19, Tabela 40) widać, że zwiększenie czasu przebywania reagentów na katalizatorze zwiększyło maksymalną wydajność 2,6-DMP z 60,62 na 71,00%, przy czym maksimum to zostało osiągnięte w temp 345°C a więc o 15°C niższej niż dla syntezy na 50 g TZC-3/1.

Na kolejnych rysunkach (Rysunek 79 i 84) i tabelach (Tabela 41 i 43) zawarto w formie syntetycznej wyniki syntezy przeprowadzonych przy 20% i 40% zawartości o-krezolu w stosunku do fenolu z użyciem złoża TZC-3/1 o masie 100 g. W obydwu syntezach nie uzyskano stanu stabilności wielkości strumienia o-krezolu wprowadzanego i wyprowadzanego z reaktora.



Rysunek 79. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,2:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu

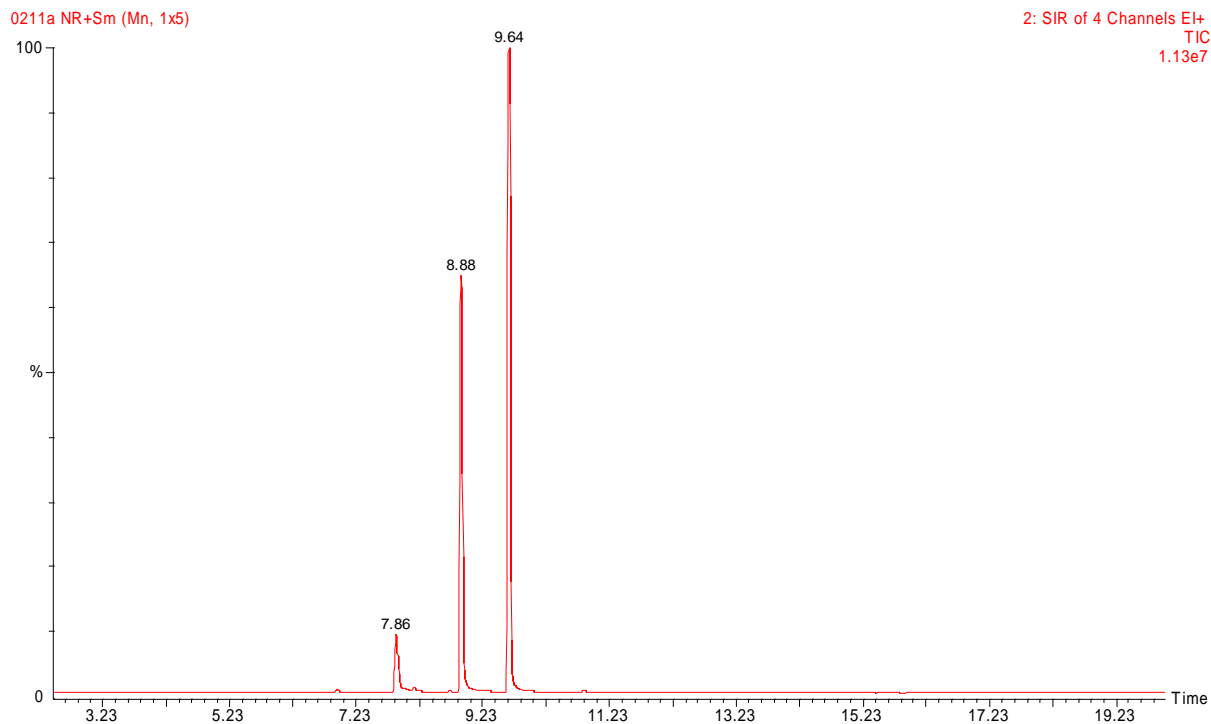
Tabela 41. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,2:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	3,63	23,90	0,00	23,54	0,96	0,24	164,56	21,64	13,13	30,87	0,00	0,23	0,26	0,00
315°C	2,55	20,71	0,00	28,30	1,13	0,19	145,02	24,79	14,78	36,15	0,00	0,19	0,35	0,00
320°C	2,28	19,03	0,00	31,61	1,34	0,25	135,00	28,70	15,78	40,46	0,00	0,14	0,35	0,00
325°C	2,44	19,02	0,00	33,42	1,50	0,31	122,37	32,01	16,29	44,15	0,03	0,11	0,34	0,00
330°C	2,36	18,39	0,00	35,02	1,68	0,38	107,70	36,04	16,58	47,97	0,07	0,09	0,33	0,00
335°C	2,26	17,71	0,00	36,40	1,87	0,46	91,99	40,31	16,68	51,75	0,12	0,08	0,31	0,00
340°C	1,99	16,48	0,00	37,48	2,07	0,54	75,51	46,00	16,66	55,75	0,19	0,06	0,30	0,00
345°C	1,67	15,13	0,00	38,19	2,26	0,62	59,56	51,83	16,51	59,48	0,27	0,04	0,29	0,00
350°C	1,16	13,12	0,00	38,58	2,48	0,69	44,13	59,72	16,23	63,30	0,38	0,02	0,27	0,00
355°C	0,60	10,98	0,00	38,36	2,78	0,80	31,15	69,88	15,78	67,41	0,51	0,00	0,24	0,00
360°C	0,40	10,61	0,00	37,23	3,14	0,96	23,43	78,06	15,36	71,32	0,61	0,00	0,15	0,00
365°C	0,40	11,57	0,00	34,82	3,44	1,18	15,55	82,48	15,44	75,50	0,67	0,00	0,08	0,00
370°C	0,58	12,73	0,00	31,06	3,51	1,39	10,26	85,09	16,17	78,92	0,73	0,00	0,05	0,00
375°C	0,89	14,05	0,00	26,49	3,39	1,59	7,26	86,20	17,31	81,57	0,79	0,00	0,04	0,00
380°C	1,37	15,65	0,00	20,72	3,11	1,79	5,88	86,21	18,91	83,87	0,85	0,00	0,04	0,00

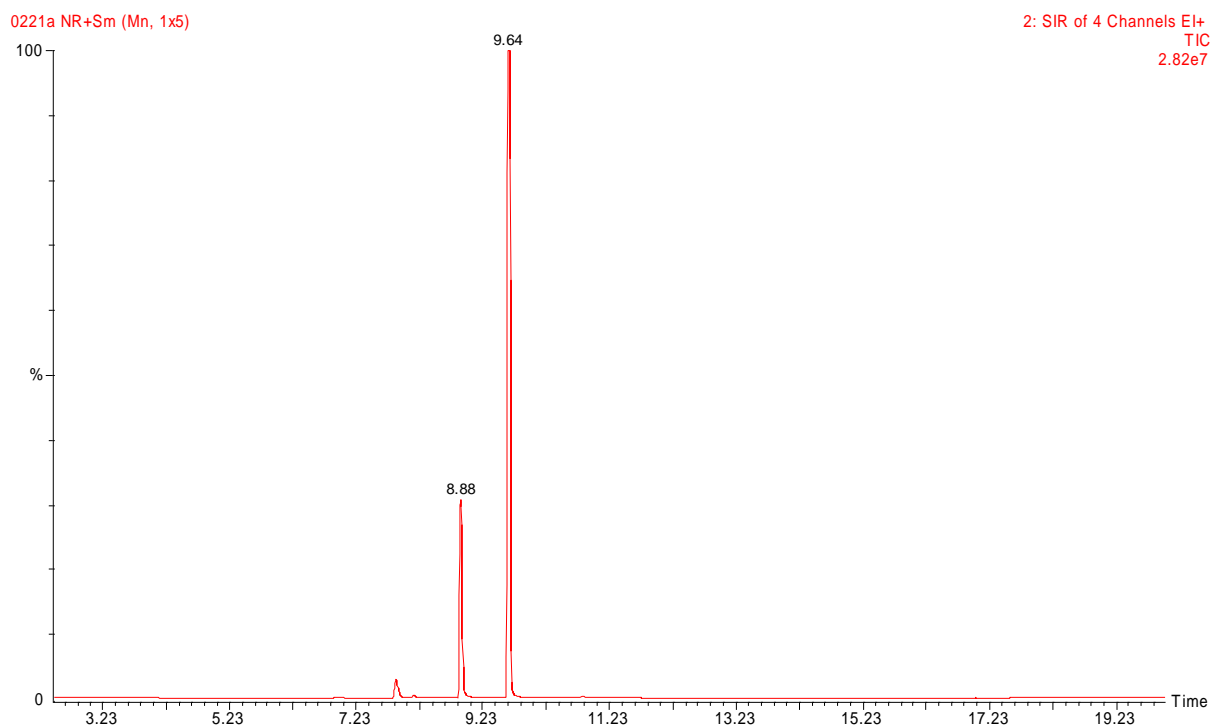
Tabela 42. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,2:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310°C	91,75	48,40	49,14	44,58	59,09	53,49**	0,37
315°C	94,21	56,22	41,15	53,60	56,22	64,31**	0,42
320°C	94,83	60,52	36,44	59,87	60,52	71,84**	0,46
325°C	94,46	61,61	35,05	63,29	61,61	75,95**	0,46
330°C	94,63	63,13	33,15	66,33	63,13	79,60**	0,48
335°C	94,87	64,49	31,38	68,93	64,49	82,72**	0,50
340°C	95,48	66,24	29,14	70,98	66,24	85,18**	0,53
345°C	96,21	67,96	26,92	72,33	67,96	86,80**	0,58
350°C	97,37	70,30	23,91	73,06	70,30	87,68**	0,67
355°C	98,64	72,48	20,75	72,64	72,48	87,17**	0,80
360°C	99,10	71,67	20,43	70,50	71,67	84,60**	0,83
365°C	99,09	68,26	22,68	65,95	68,26	79,14**	0,76
370°C	98,69	63,80	26,14	58,83	63,80	70,59**	0,69
375°C	97,97	58,20	30,87	50,16	58,20	60,20**	0,63

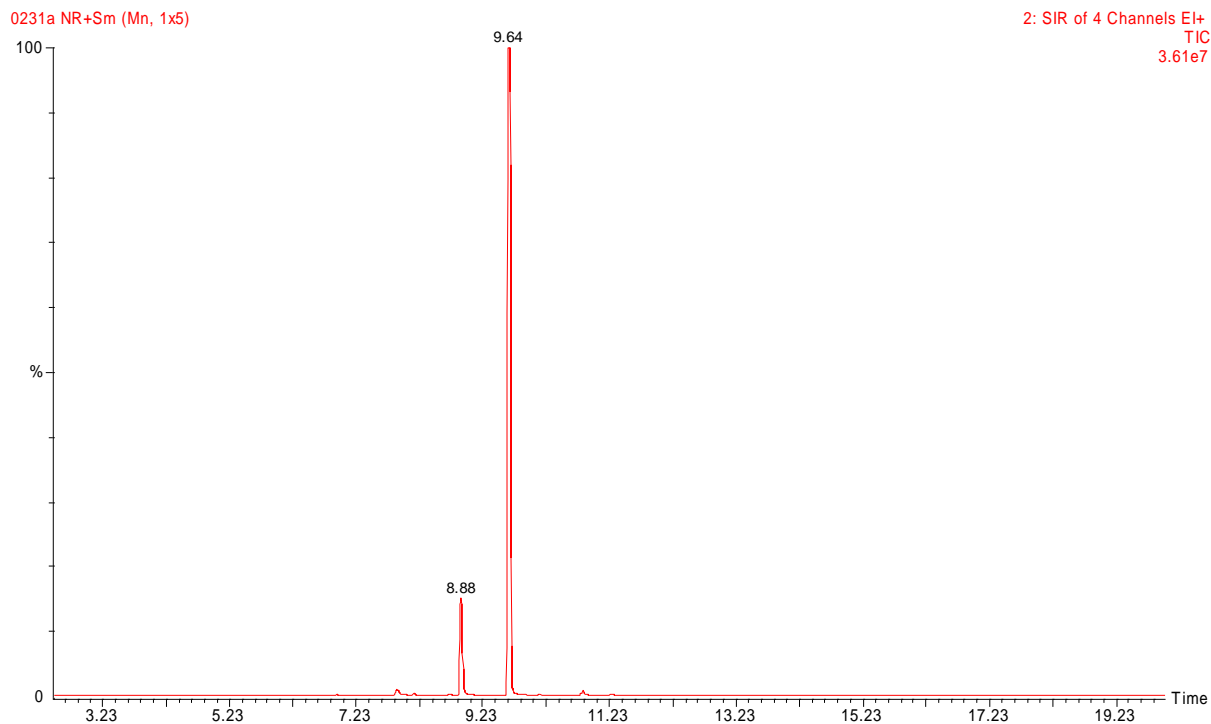
Zebrane podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 i 0:4:8:1 próbki na potrzeby analizy chromatograficznej (Rysunek 80-83, 85-88) potwierdzają brak obecności anizolu oraz m- i p- krezolu). Porównując syntezy z mieszaniny zawierającej o-krezol w ilości 40%<sub>mol.</sub> fenolu na 50 i 100 g TZC-3/1 stwierdza się, że stan osiągnięcie stabilizacji strumienia o-krezolu dla procesu prowadzonego przy dłuższym czasie kontaktu jest bliżej, bowiem maksymalna wartość  $\phi$  jest wyższa.



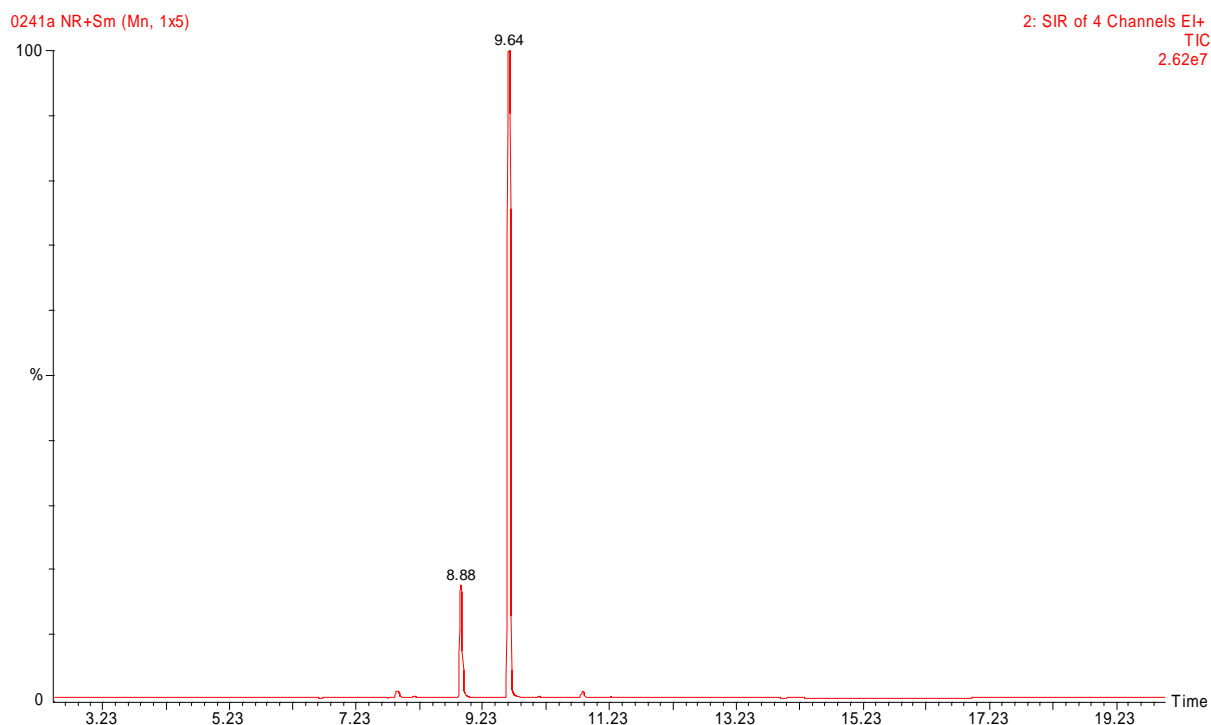
Rysunek 80. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 315 do 320°C



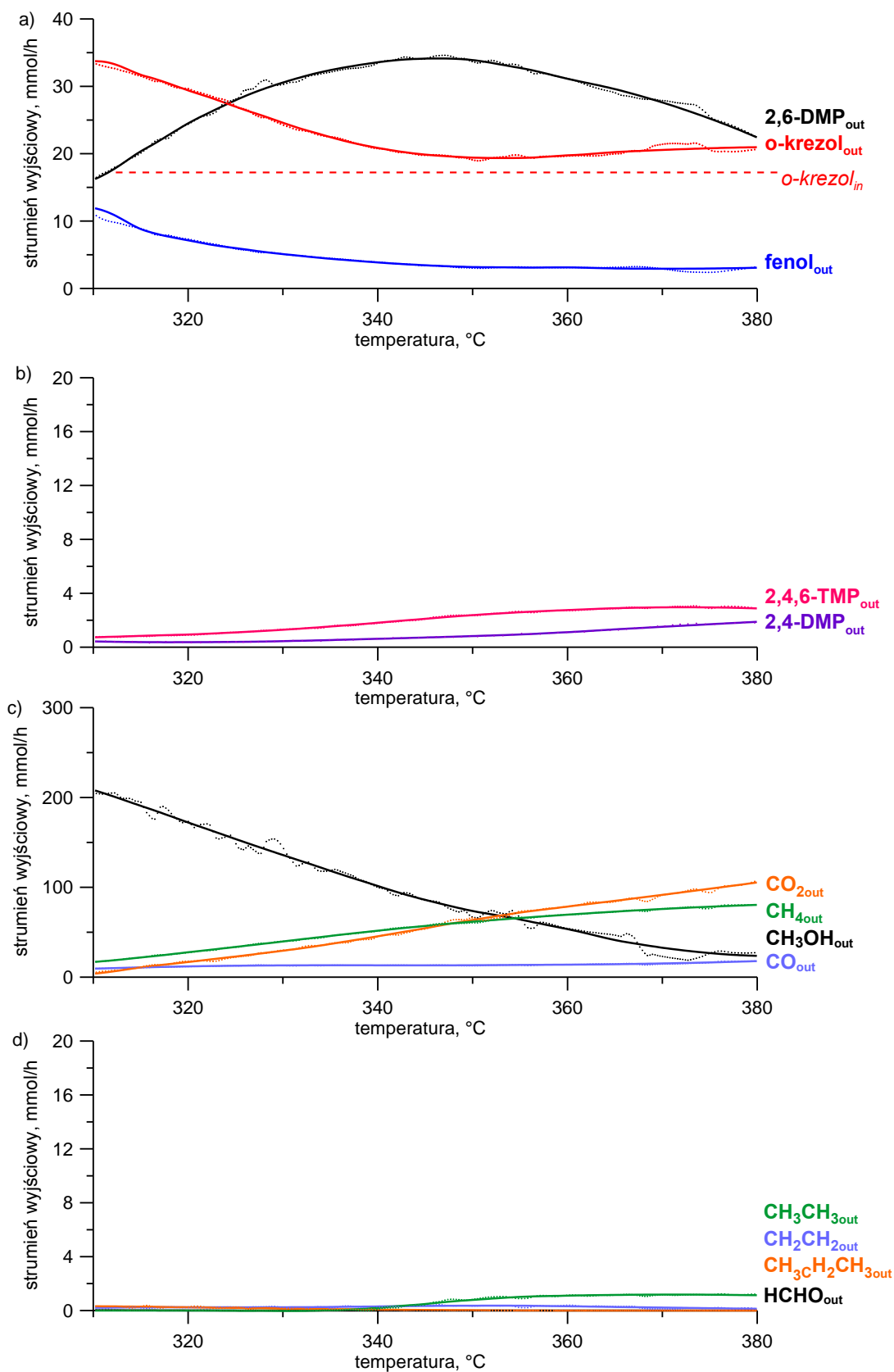
Rysunek 81. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 335 do 340°C



Rysunek 82. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 355 do 360°C



Rysunek 83. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 375 do 380°C



Rysunek 84. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu



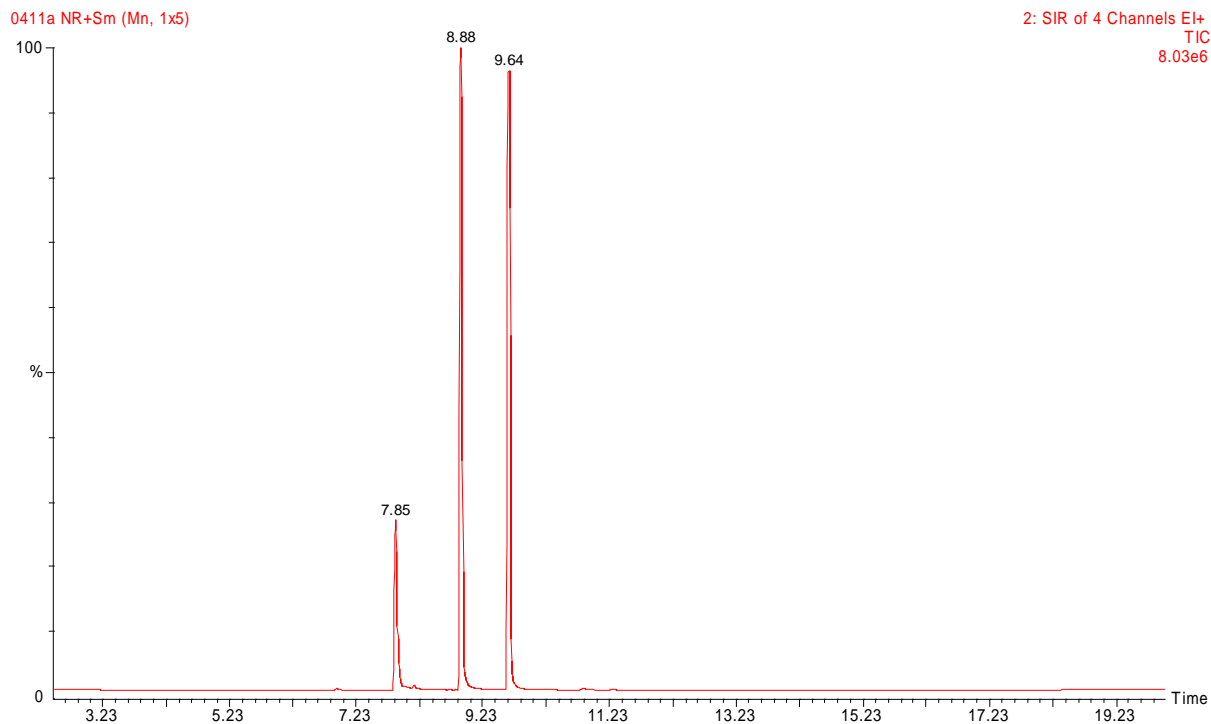
Tabela 43. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	11,91	33,75	0,00	16,24	0,74	0,42	207,86	3,97	9,52	17,07	0,00	0,32	0,21	0,02
315°C	8,80	31,70	0,00	20,39	0,84	0,38	190,57	10,95	10,86	21,97	0,00	0,29	0,24	0,01
320°C	7,12	29,36	0,00	24,57	0,94	0,37	171,90	16,93	12,00	27,80	0,00	0,24	0,24	0,01
325°C	5,95	26,89	0,00	28,06	1,10	0,39	153,09	23,18	12,72	33,87	0,00	0,19	0,24	0,00
330°C	5,07	24,47	0,00	30,68	1,31	0,45	135,05	29,78	13,11	40,06	0,00	0,14	0,24	0,00
335°C	4,38	22,37	0,00	32,48	1,55	0,53	117,54	37,36	13,23	46,19	0,03	0,10	0,27	0,00
340°C	3,84	20,80	0,00	33,61	1,83	0,63	100,68	45,90	13,19	51,97	0,22	0,07	0,31	0,00
345°C	3,43	19,84	0,00	34,12	2,12	0,72	85,41	54,96	13,17	57,26	0,50	0,04	0,34	0,00
350°C	3,17	19,41	0,00	33,85	2,39	0,83	73,03	64,16	13,29	62,03	0,80	0,02	0,36	0,00
355°C	3,10	19,38	0,00	32,68	2,60	0,95	63,73	72,25	13,60	66,01	1,02	0,01	0,36	0,00
360°C	3,12	19,77	0,00	31,08	2,76	1,12	53,19	78,72	13,93	69,63	1,11	0,00	0,32	0,00
365°C	2,97	20,25	0,00	29,54	2,89	1,33	41,02	85,13	14,42	73,04	1,16	0,00	0,27	0,00
370°C	2,93	20,57	0,00	27,53	2,96	1,52	32,49	91,88	15,30	76,01	1,18	0,00	0,22	0,00
375°C	2,96	20,82	0,00	25,10	2,95	1,71	26,61	98,74	16,47	78,51	1,17	0,00	0,17	0,00
380°C	3,11	20,98	0,00	21,90	2,86	1,91	23,55	106,61	18,16	80,77	1,13	0,00	0,12	0,00

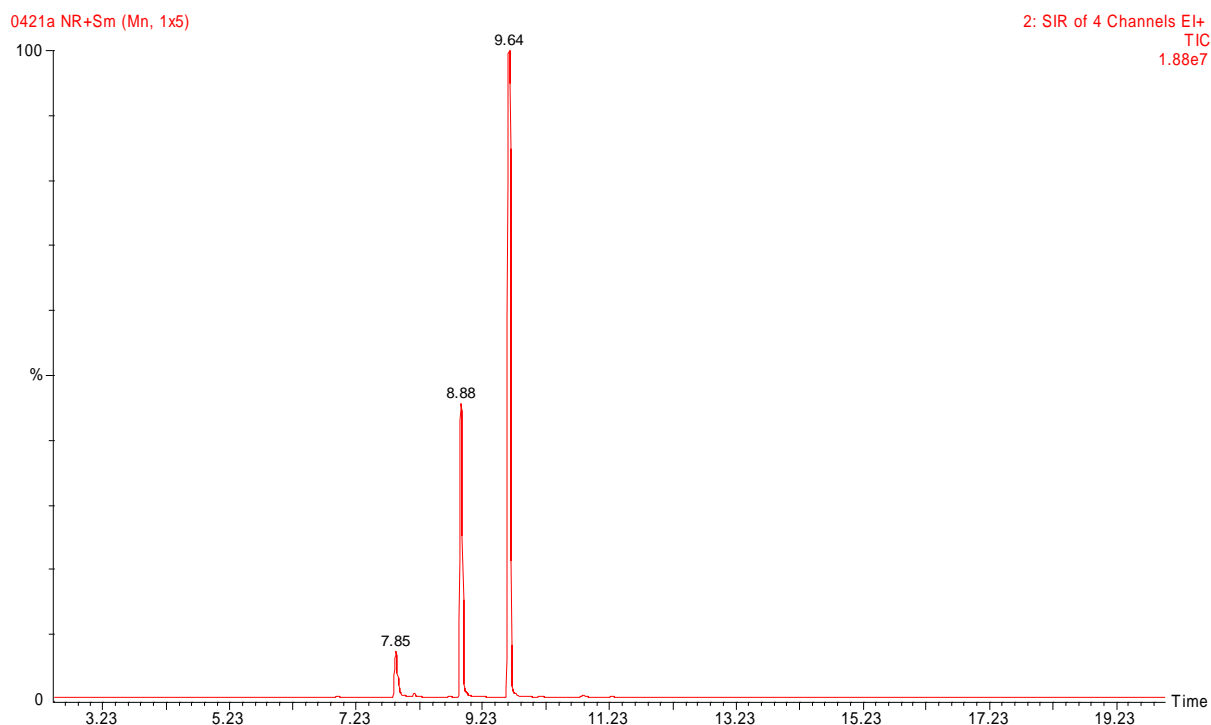
Tabela 44. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	71,65	31,75	65,98	27,62	47,28	38,67**	0,50
315 °C	79,06	38,26	59,46	34,68	55,86	48,551**	0,53
320 °C	83,04	44,47	53,15	41,78	63,91	58,49**	0,57
325 °C	85,83	49,71	47,64	47,72	70,77	66,80**	0,62
330 °C	87,94	53,91	43,01	52,17	76,49	73,04**	0,69
335 °C	89,57	57,05	39,29	55,24	80,94	77,33**	0,75
340 °C	90,86	59,11	36,58	57,17	83,90	80,03**	0,81
345 °C	91,84	60,07	34,93	58,03	85,30	81,24**	0,85
350 °C	92,45	59,93	34,37	57,56	85,30	80,58**	0,87
355 °C	92,61	58,77	34,84	55,58	84,21	77,81**	0,87
360 °C	92,56	56,80	36,12	52,86	81,96	74,01**	0,85
365 °C	92,92	54,69	37,49	50,24	79,38	70,34**	0,83
370 °C	93,03	52,35	39,13	46,81	76,94	65,54**	0,82
375 °C	92,94	49,63	41,16	42,69	74,31	59,77**	0,81

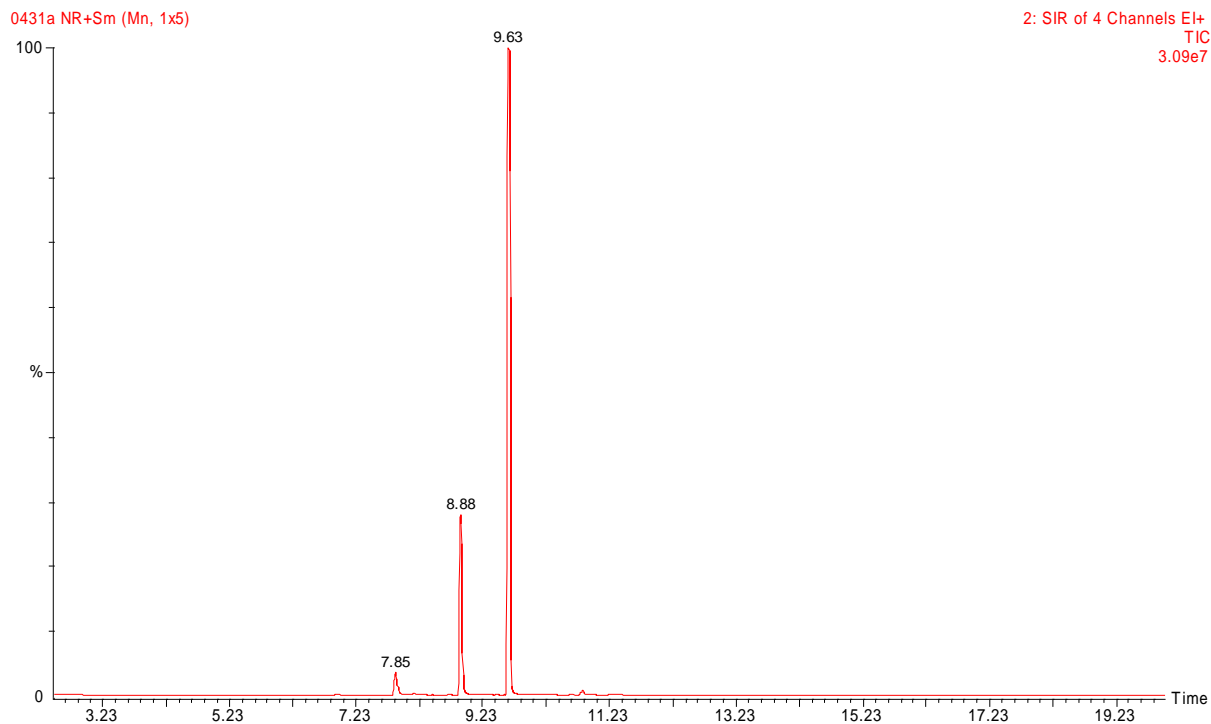
Na rysunku 89 przedstawiono zmiany strumieni produktów podczas syntezy 2,6-DMP z mieszaniny surowca zawierającego 50% mol. o-krezolu w stosunku do fenolu. Maksimum wielkości strumienia 2,6-DMP osiągnięto w 350°C a więc w temp o 10°C niższej niż w analogicznej syntezie na 50 g TZC-3/1. Na rysunku tym czerwone linie obrazujące zmiany strumieni  $o\text{-krezol}_{out}$  i  $o\text{-krezol}_{in}$  przecinają się w dwóch punktach, co oznacza osiągnięcie stabilnego stanu cyrkulacji o-krezolu przy dwóch różnych parametrach procesowych. Największą, równą 87,12% wydajność 2,6-DMP w obszarze węzła syntezy zanotowano w 346°C, przy konwersji fenolu równej 91,97% (Tabela 46).



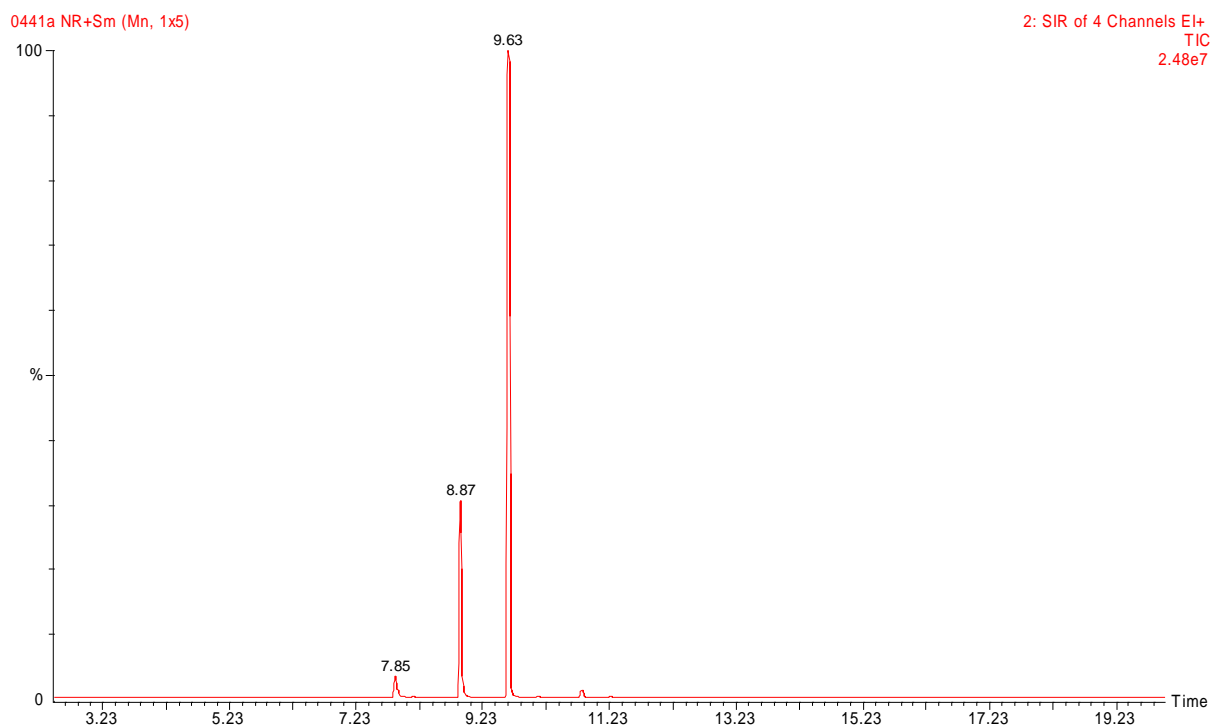
Rysunek 85. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 315 do 320°C



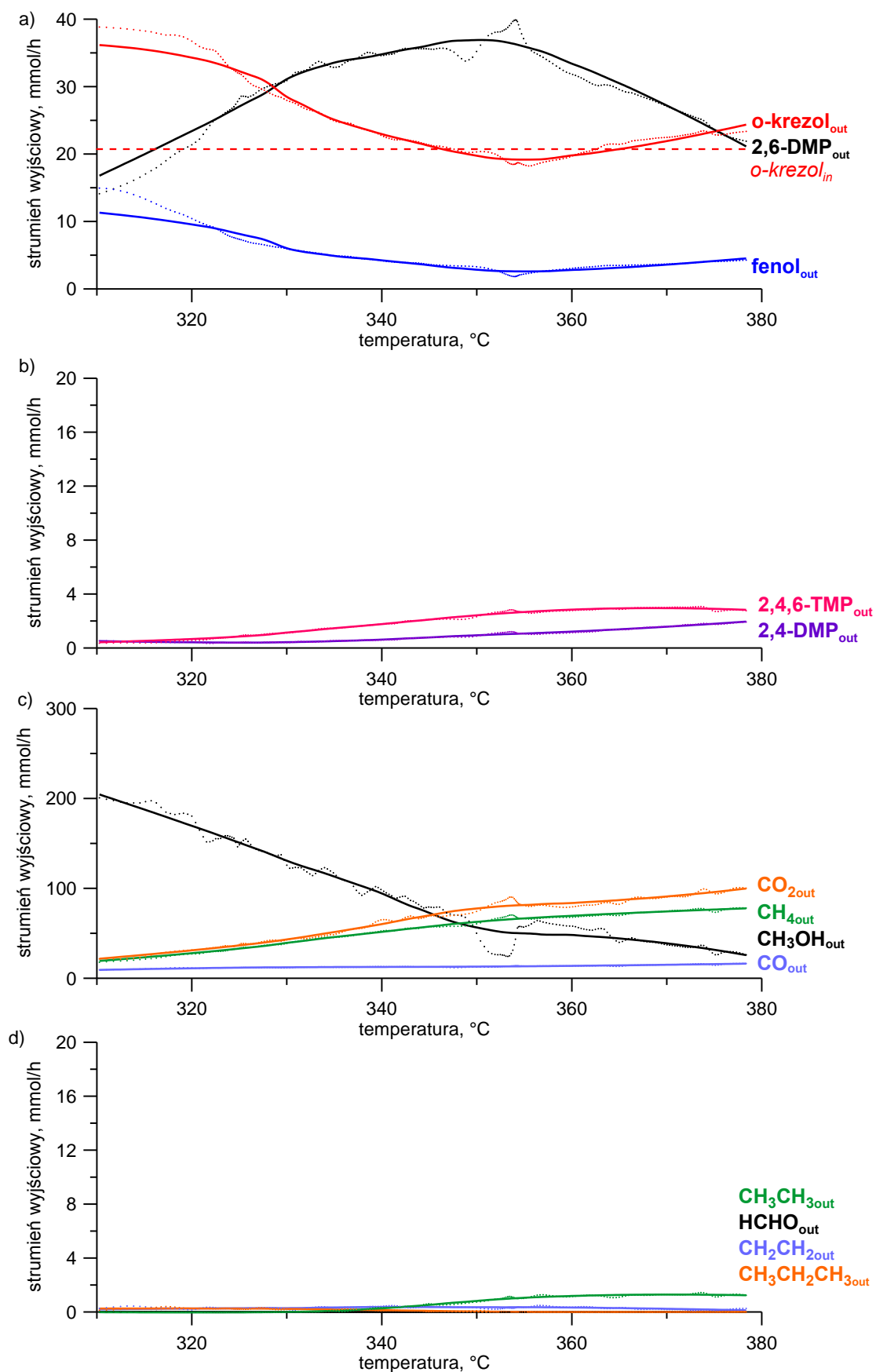
Rysunek 86. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 355 do 360°C



Rysunek 87. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 355 do 360°C



Rysunek 88. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 375 do 380°C



Rysunek 89. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,5:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu

Tabela 45. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

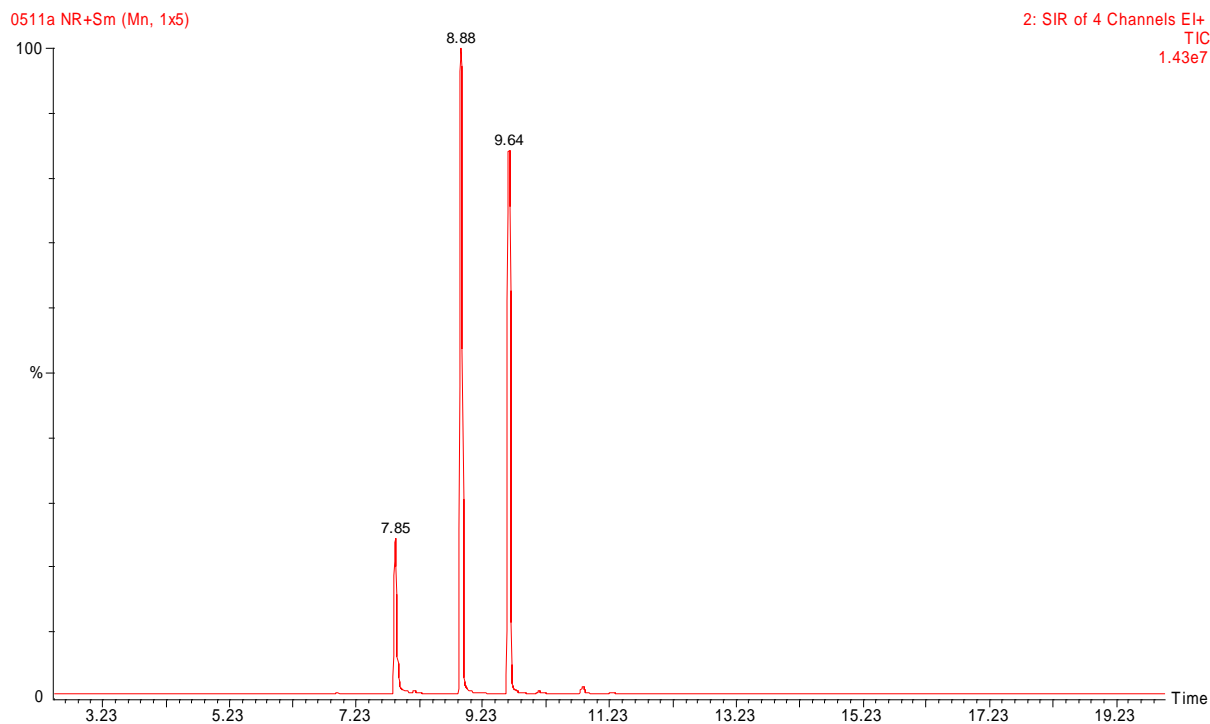
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	11,30	36,16	0,00	16,79	0,43	0,51	204,41	21,74	9,34	19,28	0,00	0,25	0,20	0,02
315°C	10,48	35,42	0,00	20,27	0,54	0,46	186,02	26,56	10,33	23,71	0,00	0,26	0,23	0,01
320°C	9,55	34,28	0,00	23,46	0,67	0,42	169,27	31,15	11,12	27,97	0,00	0,26	0,26	0,01
325°C	8,08	32,18	0,00	27,21	0,86	0,40	149,95	36,79	11,83	33,25	0,00	0,25	0,28	0,00
330°C	5,96	28,35	0,00	31,22	1,15	0,43	130,13	43,45	12,19	39,58	0,00	0,22	0,28	0,00
335°C	4,88	25,07	0,00	33,58	1,47	0,51	112,89	51,51	12,48	45,89	0,10	0,18	0,34	0,00
340°C	4,21	22,89	0,00	34,84	1,78	0,63	93,60	60,55	12,61	51,82	0,27	0,13	0,37	0,00
345°C	3,50	21,19	0,00	36,14	2,11	0,78	72,51	70,10	12,73	57,55	0,53	0,08	0,36	0,00
350°C	2,82	19,67	0,00	36,91	2,44	0,95	55,87	77,94	12,99	63,00	0,84	0,03	0,35	0,00
355°C	2,59	19,17	0,00	35,92	2,67	1,07	49,94	81,47	13,33	66,63	1,06	0,01	0,35	0,00
360°C	2,82	19,83	0,00	33,28	2,85	1,22	48,05	83,82	13,83	69,57	1,19	0,00	0,33	0,00
365°C	3,17	20,77	0,00	30,36	2,94	1,39	44,04	87,12	14,40	72,15	1,27	0,00	0,29	0,00
370°C	3,60	21,93	0,00	27,18	2,95	1,58	38,83	91,00	15,01	74,34	1,29	0,00	0,24	0,00
375°C	4,17	23,41	0,00	23,44	2,90	1,81	31,27	96,19	15,77	76,54	1,27	0,00	0,17	0,00

Tabela 46. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

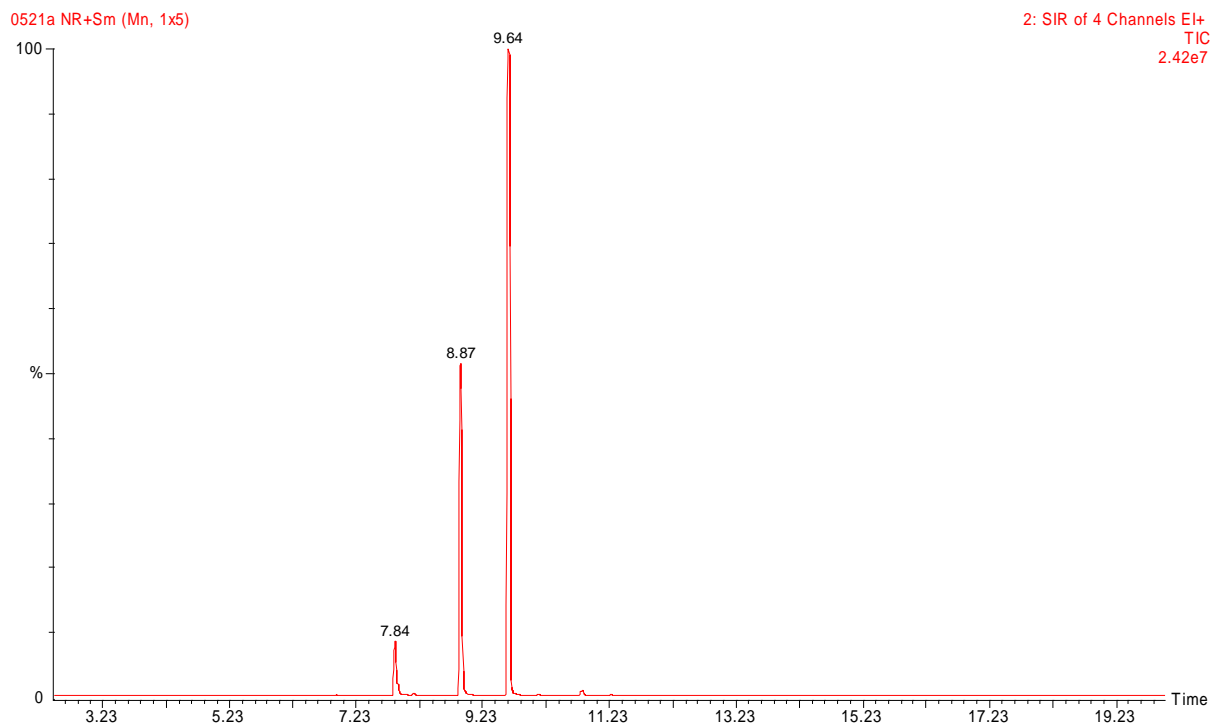
	REAKTOR				WĘZŁ TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	72,97	31,16	67,09	26,79	50,90	40,12**	0,58
315 °C	74,92	35,76	62,48	32,33	56,65	48,50**	0,59
320 °C	77,16	39,88	58,27	37,42	61,86	56,13**	0,61
325 °C	80,66	44,86	53,06	43,40	68,45	65,10**	0,65
330 °C	85,73	51,05	46,35	49,79	77,56	74,69**	0,74
335 °C	88,32	55,39	41,35	53,55	84,53	80,33**	0,83
340 °C	89,93	57,94	38,06	55,57	88,79	83,36**	0,91
345 °C	91,62	60,01	35,19	57,64	91,90	86,46**	0,99
346 °C	91,97	60,41	34,63	58,08	92,48	87,12	1,00
350 °C	93,26	61,55	32,80	58,87	94,47	88,30*	1,06
355 °C	93,79	61,05	32,58	57,28	94,70	85,92*	1,09
360 °C	93,24	58,20	34,68	53,08	91,73	79,62*	1,05
365 °C	92,42	54,73	37,46	48,42	87,83	72,62*	1,01
366 °C	92,31	54,28	37,83	47,83	87,31	71,75	1,00
370 °C	91,38	50,67	40,88	43,35	83,01	65,03**	0,95
375 °C	90,03	45,46	45,41	37,38	76,46	56,07**	0,89

Analiza chromatograficzna próbek otrzymanych podczas zasysania produktów syntezy z surowca 1:0,5:8:1 (Rysunek 90-93) również potwierdza brak innych nieuwzględnionych w analizie FTIR. Synteza z surowca o stosunkach molowych 1:0,6:8:1 z użyciem złoża o masie 100g również przynosi 2 stany stacjonarne strumienia cyrkulującego o-krezolu, przy czym w porównaniu do poprzedniej syntezy w mieszaniny (1:0,5:8:1), stany te znajdują

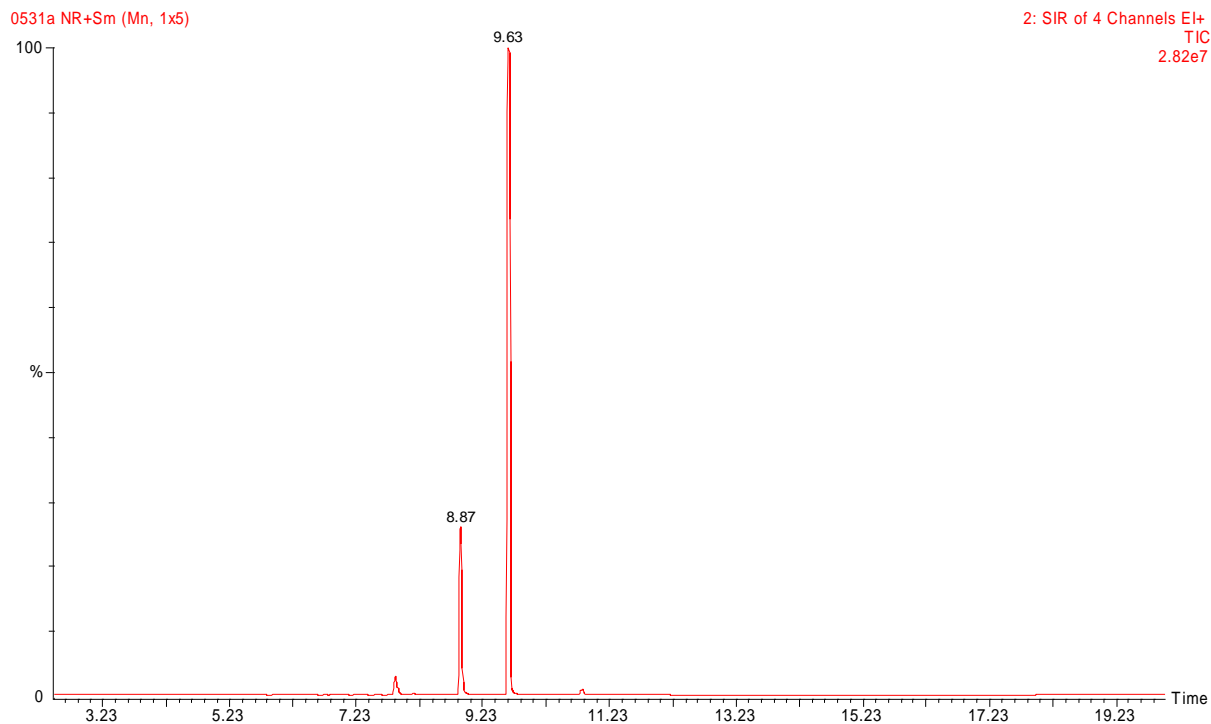
się temperaturach bardziej odległych od temperatury maksimum strumienia 2,6-DMP w produktach procesu (Rysunek 94).



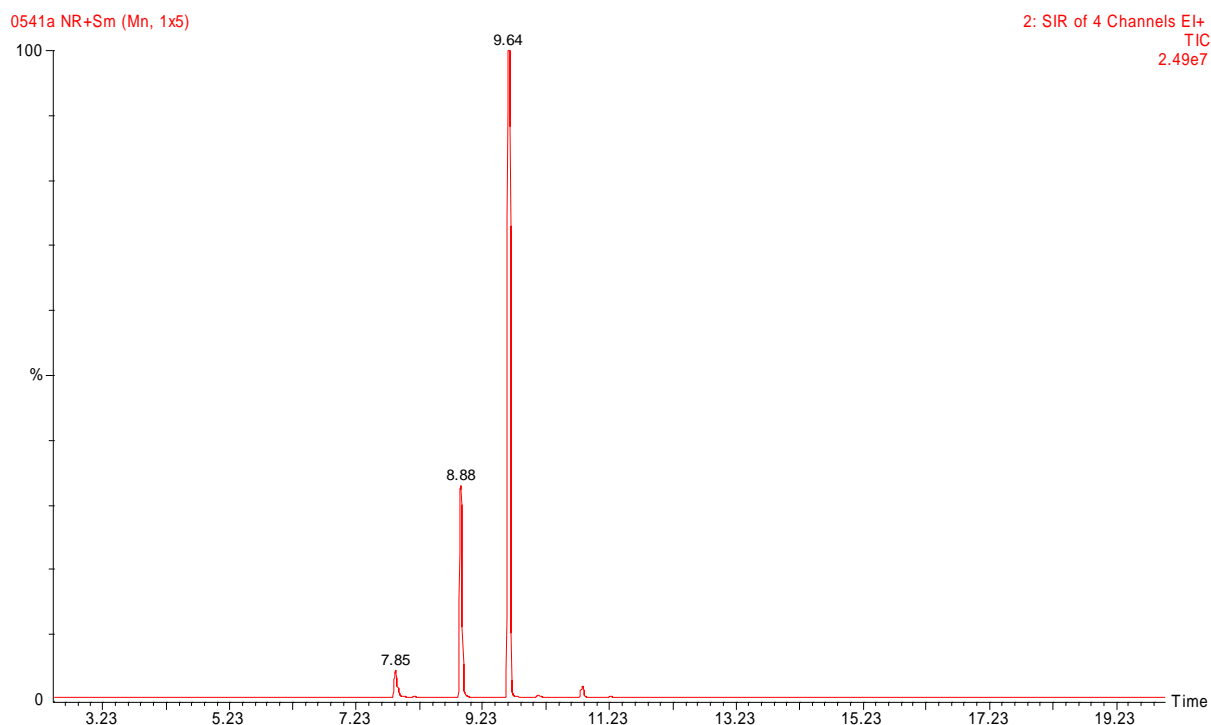
Rysunek 90. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C



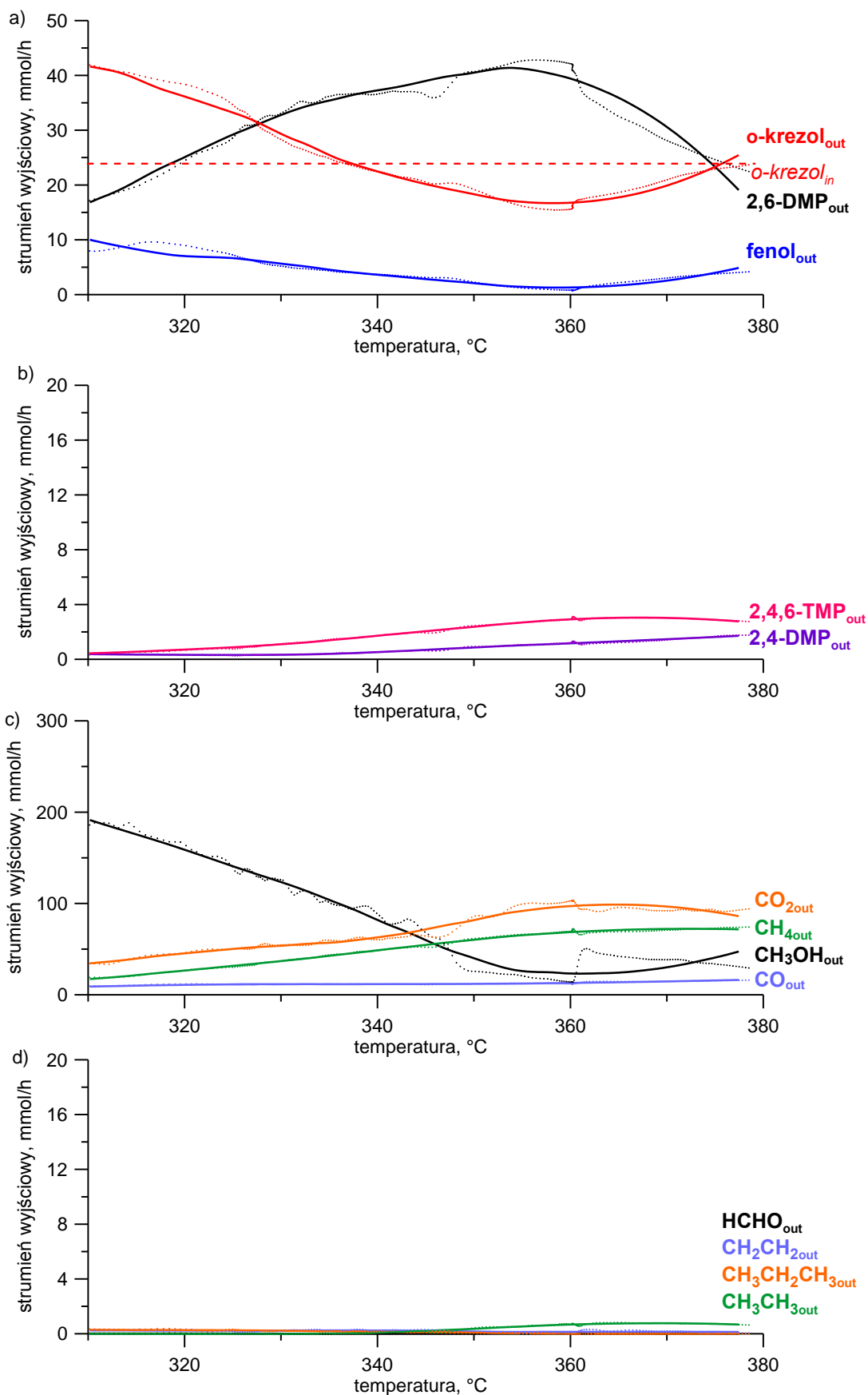
Rysunek 91. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C



Rysunek 92. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C



Rysunek 93. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C



Rysunek 94. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu



Tabela 47. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

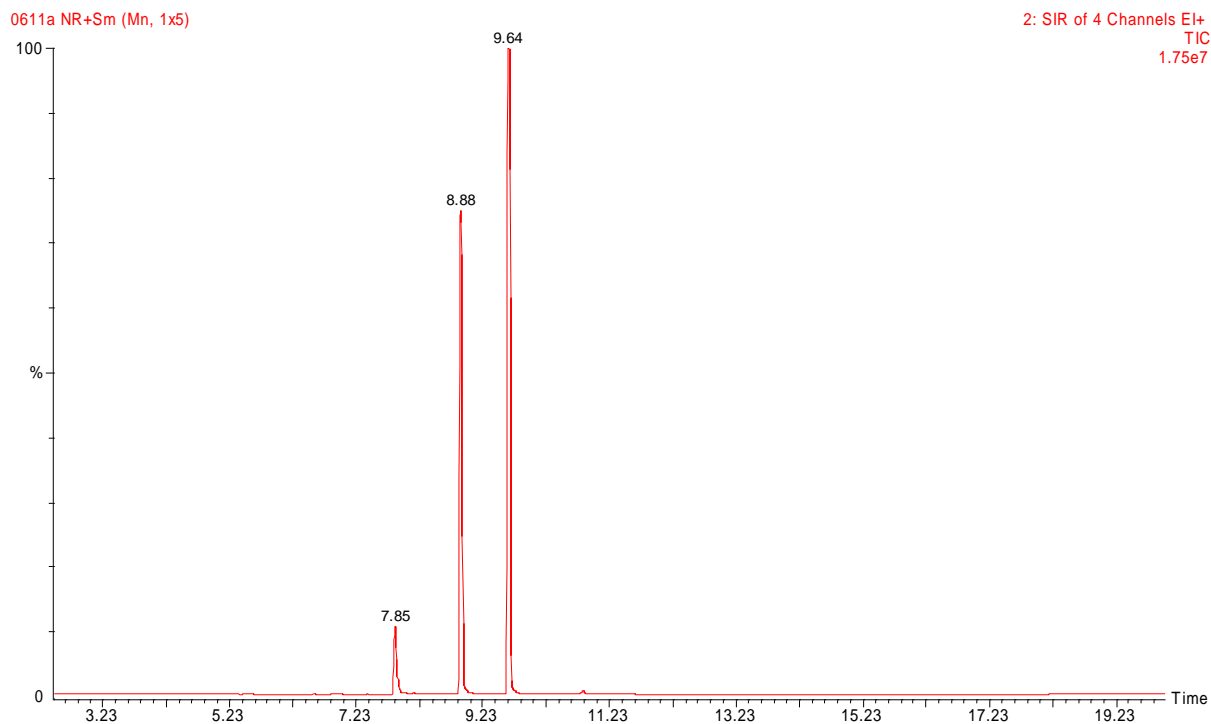
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	10,01	41,63	0,00	16,85	0,44	0,38	191,32	34,42	9,01	17,28	0,00	0,29	0,24	0,02
315°C	8,19	39,21	0,00	20,92	0,56	0,34	174,90	39,93	10,05	21,71	0,00	0,28	0,24	0,01
320°C	7,00	35,99	0,00	25,31	0,72	0,33	157,78	45,66	10,91	26,83	0,00	0,27	0,23	0,02
325°C	6,62	33,05	0,00	29,39	0,89	0,32	139,86	50,46	11,47	31,92	0,00	0,25	0,23	0,01
330°C	5,63	29,27	0,00	32,83	1,10	0,33	123,18	53,77	11,61	37,01	0,00	0,22	0,23	0,01
335°C	4,51	25,37	0,00	35,46	1,40	0,40	103,39	57,08	11,59	42,84	0,01	0,18	0,24	0,00
340°C	3,63	22,46	0,00	37,27	1,72	0,53	81,90	62,92	11,68	48,72	0,09	0,15	0,24	0,00
345°C	2,78	20,04	0,00	39,12	2,07	0,70	58,41	72,31	11,80	55,01	0,22	0,11	0,20	0,00
350°C	2,04	18,20	0,00	40,60	2,39	0,87	38,97	82,45	11,97	60,58	0,37	0,07	0,16	0,00
355°C	1,40	16,89	0,00	41,20	2,70	1,04	25,73	92,09	12,33	65,39	0,54	0,04	0,13	0,00
360°C	1,30	16,78	0,00	39,35	2,92	1,17	23,27	97,23	13,00	68,67	0,67	0,01	0,14	0,00
365°C	1,67	17,75	0,00	35,90	3,03	1,31	24,28	98,75	13,74	70,93	0,75	0,00	0,14	0,00
370°C	2,55	19,90	0,00	30,58	3,02	1,47	30,11	96,63	14,65	72,12	0,77	0,00	0,14	0,01
375°C	4,03	23,44	0,00	23,06	2,88	1,64	41,13	90,26	15,73	72,10	0,72	0,00	0,14	0,01

Tabela 48. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

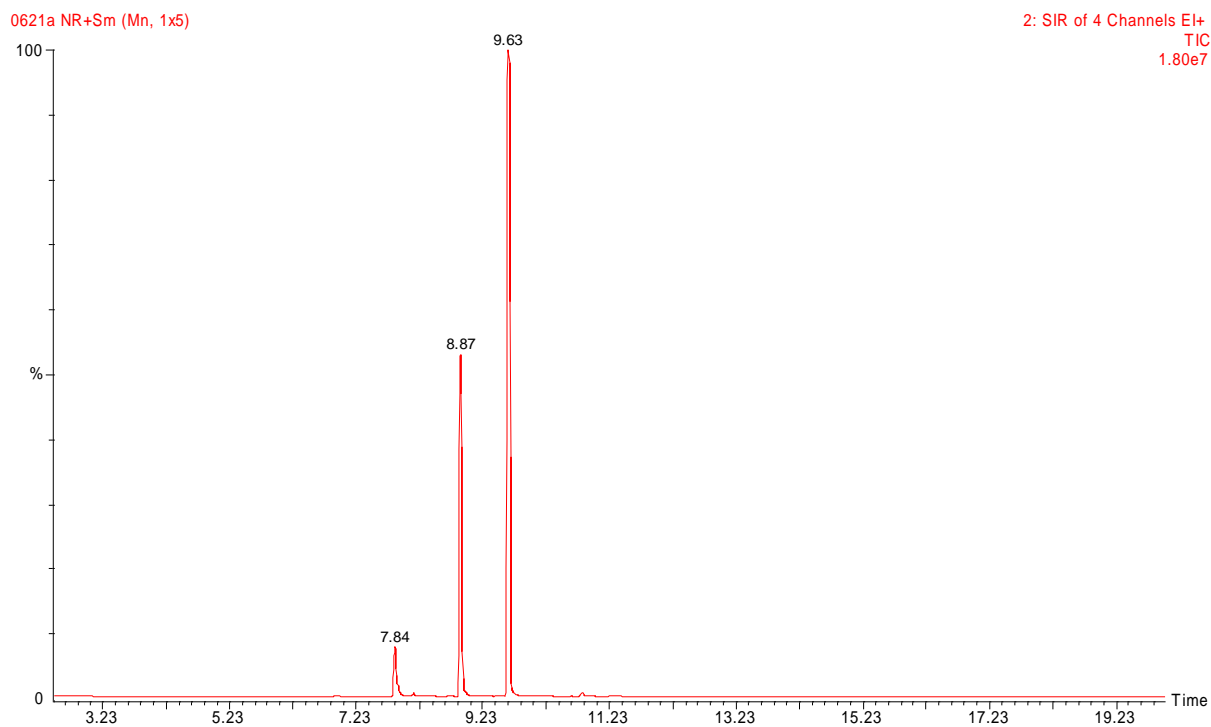
	REAKTOR				WĘZEL TECHNOLOGICZNY		
	Konwersja fenolu [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	75,15	28,42	70,21	26,12	48,02	41,81**	0,58
315 °C	79,67	34,28	64,24	32,44	56,80	51,92**	0,62
320 °C	82,63	40,60	57,72	39,25	66,36	62,81**	0,67
325 °C	83,58	46,18	51,93	45,56	74,50	72,93**	0,73
330 °C	86,03	51,67	46,07	50,90	83,46	81,47**	0,83
335 °C	88,80	56,62	40,50	54,98	92,28	87,99**	0,95
337 °C	89,72	58,10	38,77	56,15	94,98	89,87	1,00
340 °C	91,00	60,13	36,24	57,78	98,64	92,48*	1,08
345 °C	93,09	63,17	32,35	60,65	103,69	97,07*	1,21
350 °C	94,94	65,41	29,33	62,94	107,20	100,73*	1,33
355 °C	96,52	66,64	27,32	63,87	109,51	102,23*	1,43
360 °C	96,78	65,34	27,86	61,00	109,25	97,63*	1,44
365 °C	95,85	61,91	30,61	55,66	106,24	89,08*	1,36
370 °C	93,67	55,63	36,21	47,41	99,39	75,87*	1,22
375 °C	90,00	45,20	45,96	35,75	85,99	57,21*	1,03
376 °C	89,33	43,23	47,83	33,75	83,22	54,02*	1,00

W stanach stacjonarnych strumienia cyrkulującego o-krezolu w temp. 337 i 376°C uzyskuje się wydajności 2,6-DMP odpowiednio 89,87% oraz 54,02%, przy stopniu przereagowania fenolu na poziomie 89%. Na rys. 95-98 pokazano chromatogramy uzyskane podczas zasysania gazów poreakcyjnych podczas syntezy oznaczonej skrótem 1:0,5:8:1 na 100 g TZC-3/1. Nie obserwuje się na nich pików o czasie retencji 6,90 oraz 9,13 co świadczy o braku obecności anizolu oraz pozostałych meta i para krezoli. Ponadto stosunki pól

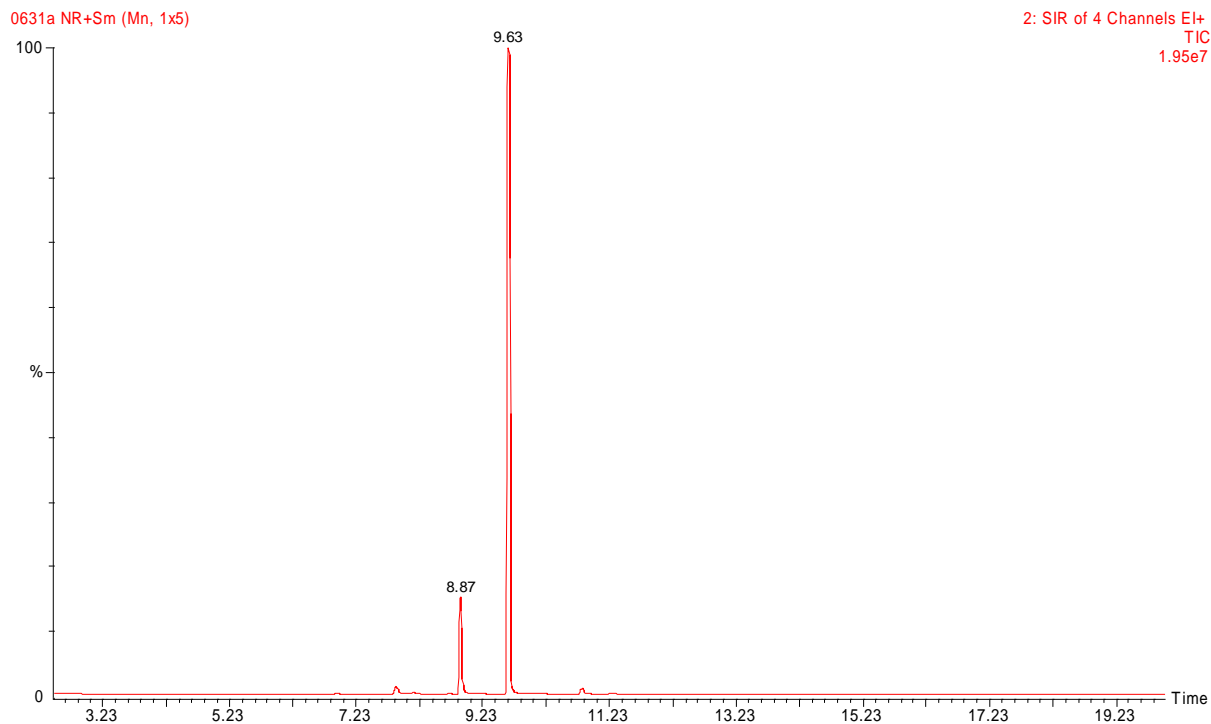
powierzchni największych pików są adekwatne do stosunków stężeń składników pochodzących z analizy w podczerwieni.



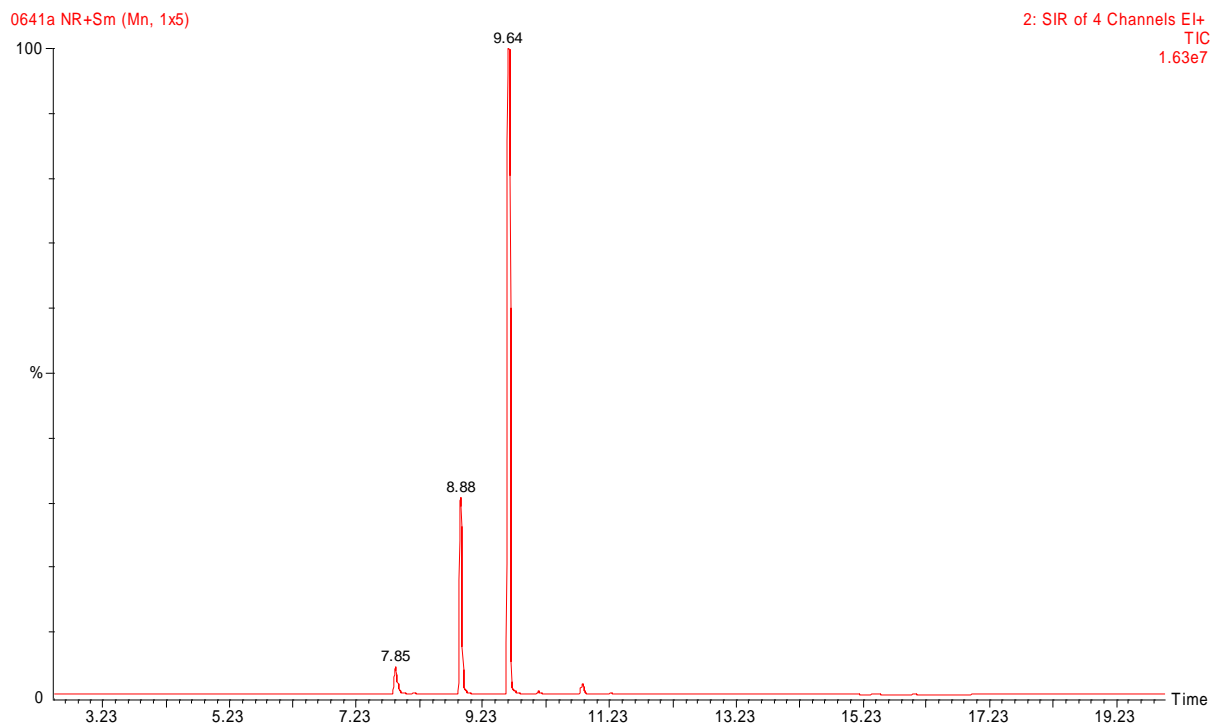
Rysunek 95. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C



Rysunek 96. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C



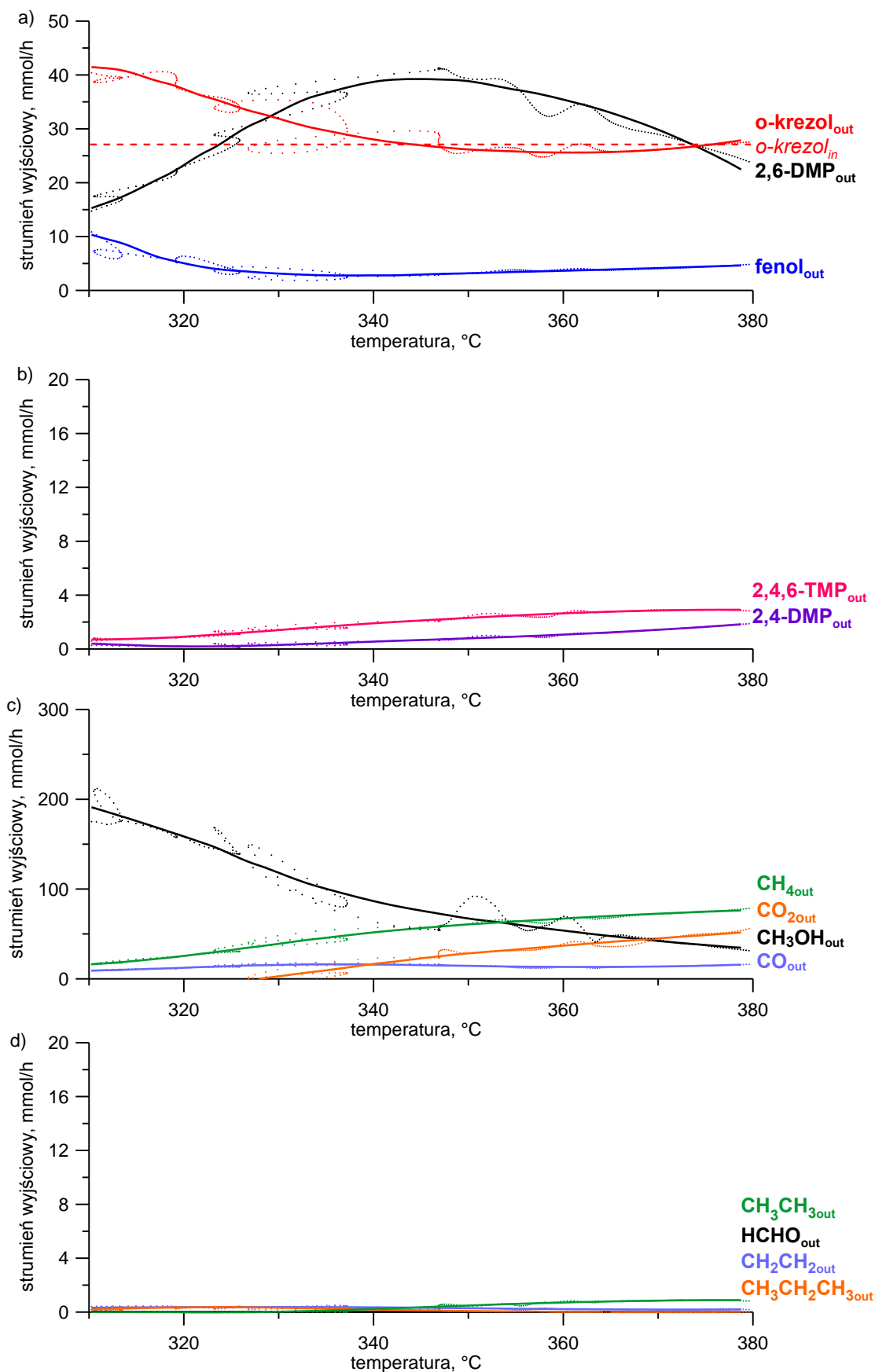
Rysunek 97. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 355 do 360°C



Rysunek 98. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 375 do 380°C

Pomimo tego, że wraz z dalszym wzrostem ilości o-krezolu w surowcu następuje odsunięcie od punktu, w którym uzyskuje się maksimum wielkości strumienia 2,6-DMP, przeprowadzono kolejne dwie syntezy z surowca zawierającego o-krezol w stosunku molowym do fenolu 1:0,7 i 1:0,8. Uzyskane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że w obu syntezach stany stacjonarne cyrkulacji o-krezolu w pracy węzła syntezy 2,6-DMP występują dwukrotnie, przy czym dla syntezy z surowca 1:0,8:8:1 drugi stan wykracza poza przyjęty zakres temperatury (Rysunek 104). Dla syntezy z roztworu surowca 1:0,7:8:1 osiągnięto jak dotąd najwyższą 99,50% wydajność 2,6-DMP we węźle technologicznym (Tabela 50).

Produkty obydwu syntez kontrolowano za pomocą analizy chromatograficznej. Proces zasysania produktów syntezy z surowca 1:0,7:8:1 zasysano tak jak w poprzednich syntezach przez 5 minut poczynając od momentu gdy temperatura złoża osiągała 315, 335, 355 i 375°C. Z kolei produkty syntezy z mieszaniny 1:0,8:8:1 zasysano do próbników przez 5 minut gdy temperatura w reaktorze osiągała wartości 325, 345 i 365°C. Otrzymane chromatogramy pokazano na rysunkach 100-103 i 105-107. Również w tym przypadku wykonane analizy chromatograficzne potwierdziły zgodność jakościową z metodą FTIR.



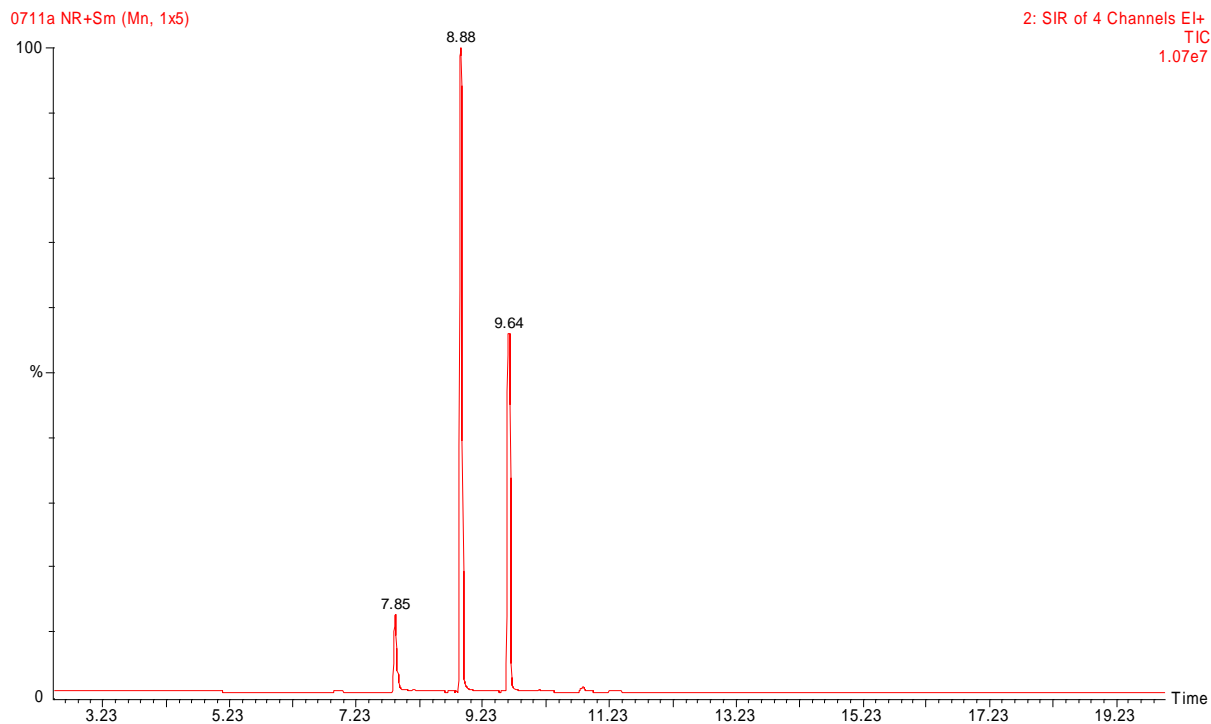
Rysunek 99. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,7:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu

Tabela 49. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,7:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

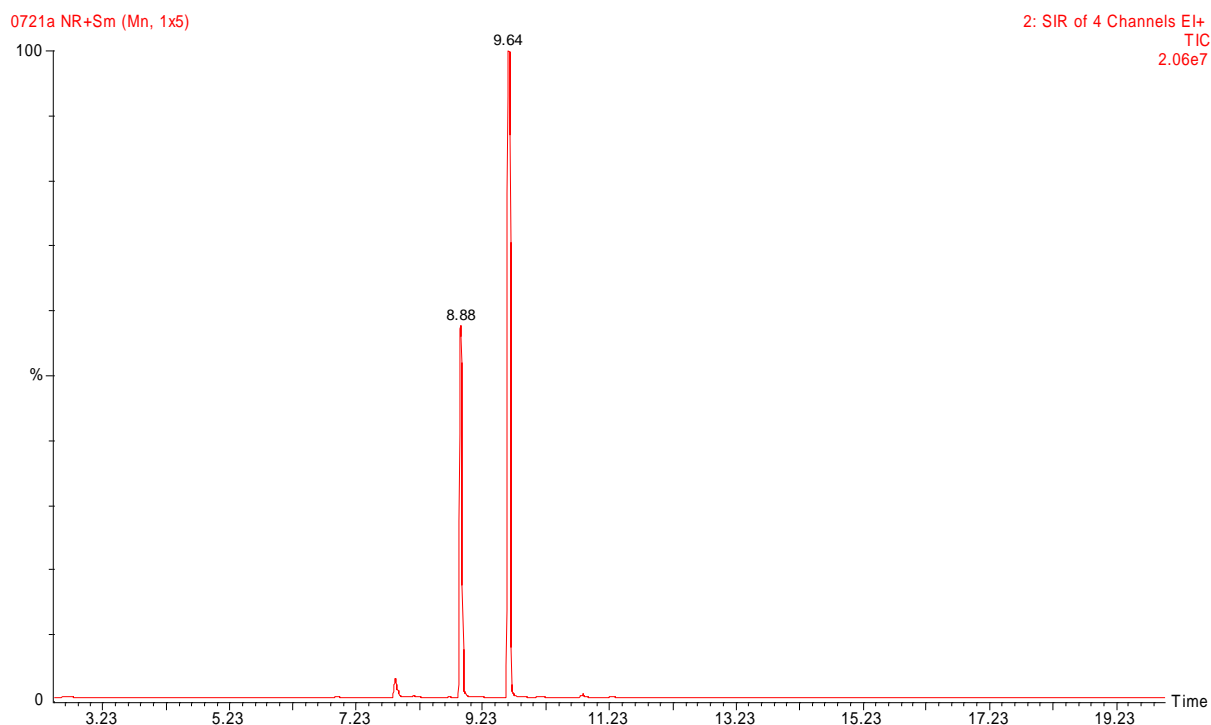
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	10,33	41,46	0,00	15,28	0,70	0,40	191,14	0,00	9,10	16,25	0,00	0,23	0,32	0,04
315°C	7,72	40,11	0,00	18,67	0,76	0,27	175,63	0,00	10,56	20,15	0,00	0,28	0,35	0,02
320°C	4,99	37,29	0,00	23,42	0,92	0,19	158,06	0,00	12,40	25,70	0,00	0,34	0,37	0,00
325°C	3,71	34,41	0,00	28,60	1,15	0,22	138,30	0,00	14,24	32,23	0,00	0,36	0,37	0,01
330°C	3,10	31,74	0,00	33,38	1,42	0,31	116,97	3,20	15,55	39,44	0,03	0,31	0,37	0,01
335°C	2,79	29,57	0,00	36,79	1,68	0,43	99,39	9,88	16,12	46,09	0,12	0,25	0,37	0,01
340°C	2,79	27,96	0,00	38,79	1,92	0,56	85,93	16,87	15,93	52,01	0,23	0,18	0,35	0,01
345°C	2,97	26,87	0,00	39,23	2,13	0,68	75,34	23,19	15,21	56,82	0,37	0,13	0,32	0,01
350°C	3,20	26,14	0,00	38,76	2,32	0,80	66,67	28,68	14,42	60,90	0,49	0,08	0,28	0,00
355°C	3,44	25,80	0,00	37,23	2,49	0,92	60,52	32,66	13,60	63,92	0,61	0,04	0,25	0,00
360°C	3,66	25,60	0,00	35,37	2,65	1,07	53,62	37,03	13,27	67,18	0,71	0,01	0,22	0,00
365°C	3,90	25,70	0,00	32,86	2,78	1,24	47,35	41,28	13,31	70,14	0,79	0,00	0,20	0,00
370°C	4,15	26,13	0,00	29,79	2,86	1,43	42,15	45,08	13,73	72,60	0,85	0,00	0,19	0,00
375°C	4,43	26,99	0,00	25,77	2,91	1,65	37,48	48,89	14,70	74,80	0,88	0,00	0,19	0,00

Tabela 50. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,7:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

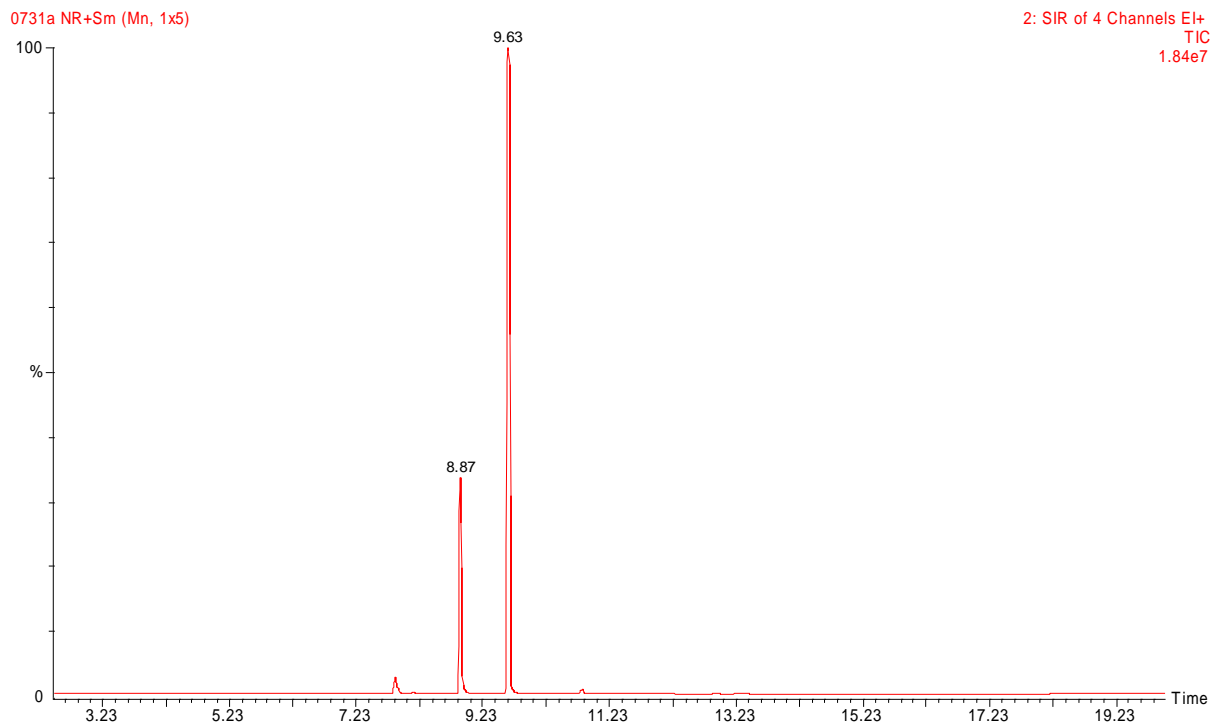
	Konwersja fenolu [%]	REAKTOR			WĘZEL TECHNOLOGICZNY		
		Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	$\phi$
310 °C	73,72	26,42	71,68	22,88	50,37	38,89**	0,66
315 °C	80,37	31,21	67,06	27,94	57,77	47,49**	0,69
320 °C	87,29	37,89	60,32	35,07	68,24	59,60**	0,74
325 °C	90,57	44,43	53,45	42,82	77,57	72,78**	0,80
330 °C	92,11	49,93	47,48	49,97	84,83	84,93**	0,87
335 °C	92,89	53,74	43,18	55,08	89,81	93,62**	0,93
340 °C	92,90	56,03	40,39	58,06	92,97	98,69**	0,98
342 °C	92,87	56,49	39,77	58,54	93,72	99,50	1,00
345 °C	92,45	56,93	39,00	58,73	94,73	99,82*	1,02
350 °C	91,86	56,99	38,42	58,03	95,66	98,64*	1,05
355 °C	91,25	56,04	38,83	55,74	95,60	94,74*	1,07
360 °C	90,69	54,68	39,57	52,95	95,11	90,01*	1,07
365 °C	90,07	52,51	41,07	49,19	93,67	83,62*	1,07
370 °C	89,43	49,48	43,40	44,60	91,06	75,81*	1,05
375 °C	88,72	44,95	47,09	38,57	86,40	65,57*	1,02
377 °C	88,38	42,38	49,25	35,47	83,41	60,29	1,00



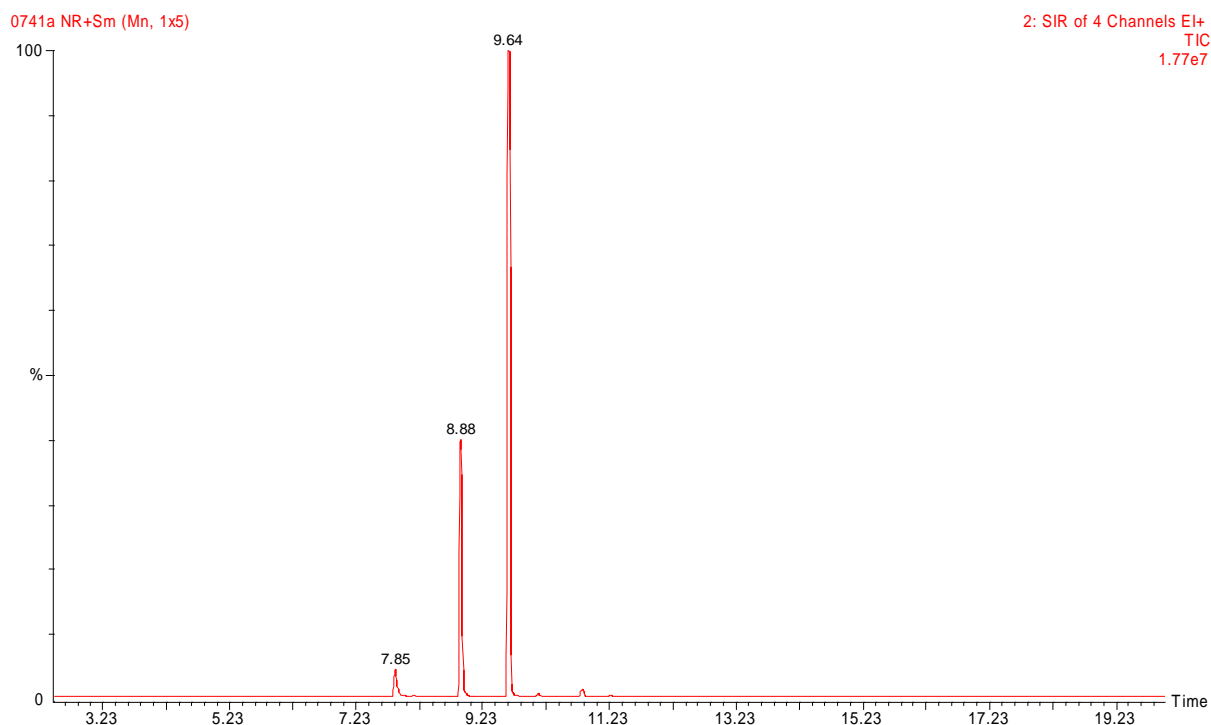
Rysunek 100. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 315 do 320°C



Rysunek 101. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 335 do 340°C

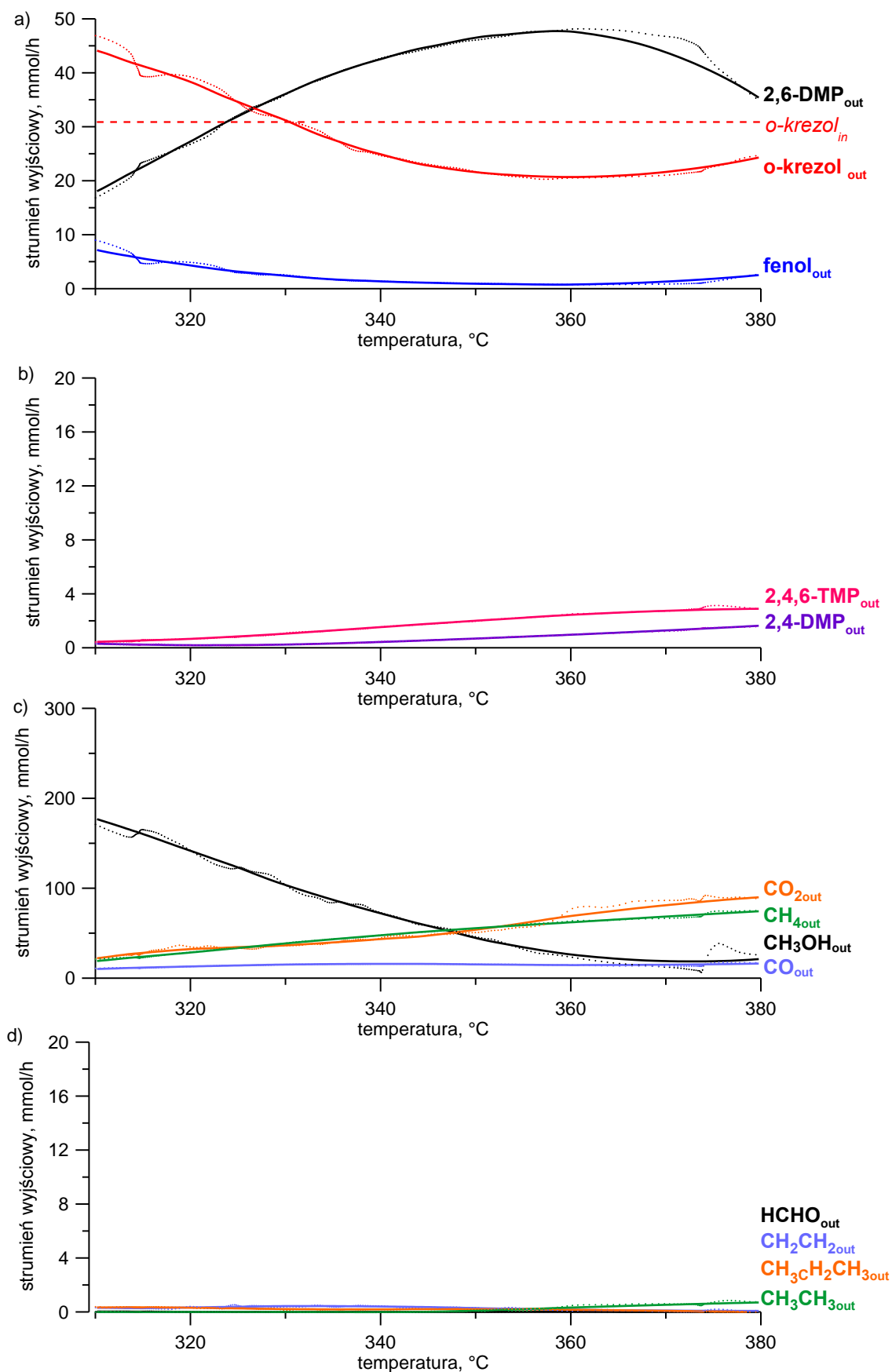


Rysunek 102. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 355 do 360°C



Rysunek 103. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 375 do 380°C





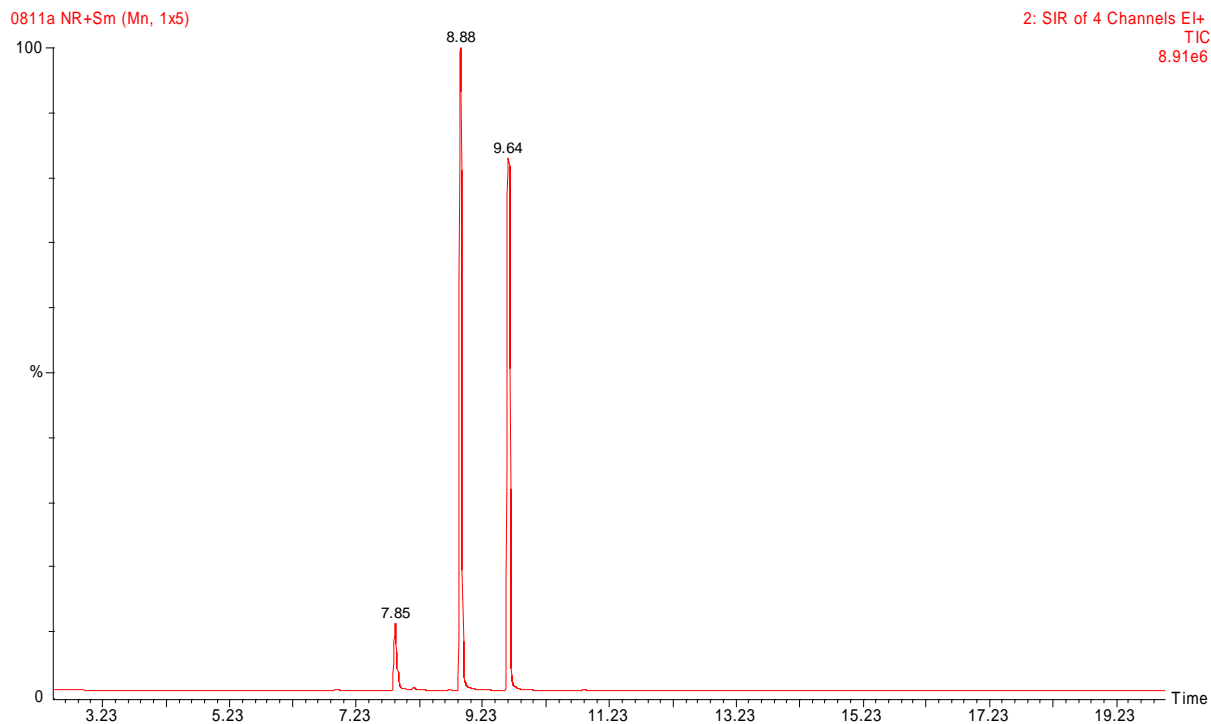
Rysunek 104. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu

Tabela 51. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu

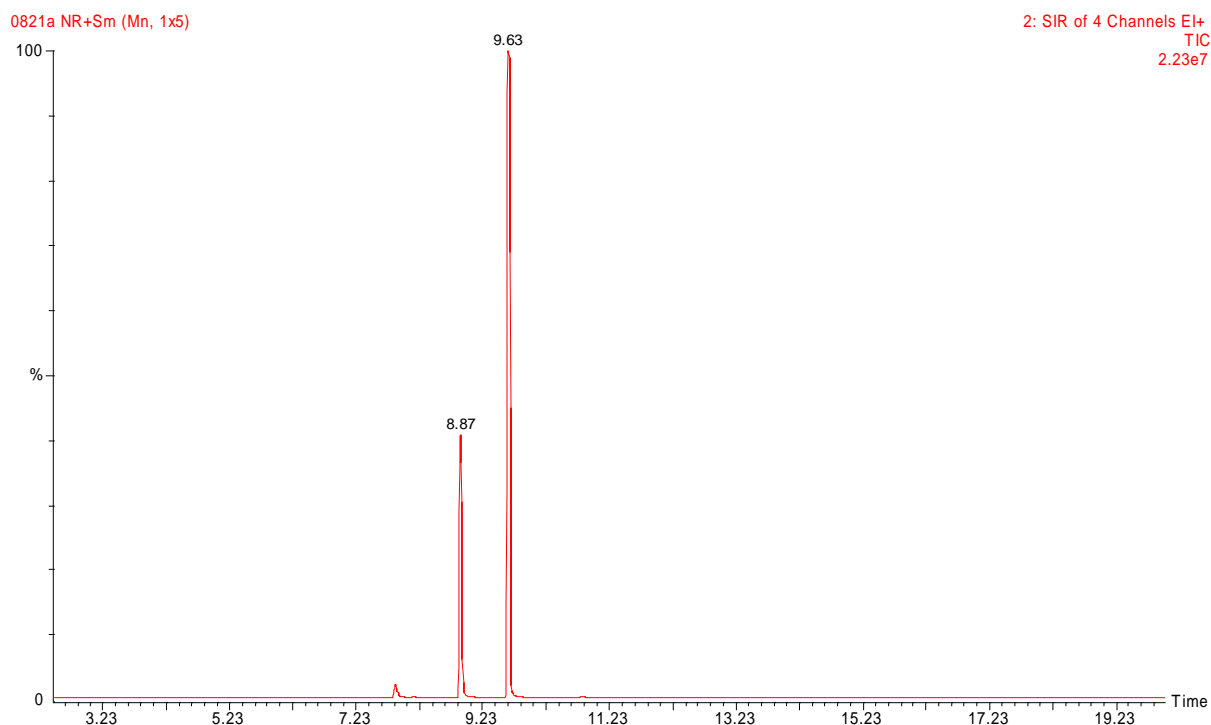
	fenol	o-krezol	p-krezol	2,6-DMP	2,4,6-TMP	2,4-DMP	metanol	CO <sub>2</sub>	CO	metan	etan	propan	etylen	formald.
	[mmol/h]													
310°C	7,15	44,10	0,00	18,06	0,44	0,30	176,78	22,15	10,20	19,08	0,00	0,33	0,31	0,03
315°C	5,55	41,18	0,00	22,66	0,55	0,24	159,89	28,18	11,73	23,98	0,00	0,34	0,29	0,02
320°C	4,24	38,17	0,00	27,47	0,67	0,19	140,81	32,42	13,04	28,72	0,00	0,31	0,33	0,01
325°C	3,13	34,50	0,00	32,09	0,85	0,20	122,40	34,53	14,14	33,70	0,00	0,26	0,38	0,00
330°C	2,35	31,00	0,00	36,29	1,06	0,24	102,69	36,60	15,13	38,86	0,00	0,21	0,43	0,00
335°C	1,70	27,50	0,00	39,86	1,30	0,32	86,45	39,85	15,65	43,44	0,00	0,19	0,43	0,00
340°C	1,35	24,85	0,00	42,59	1,54	0,43	71,79	43,57	15,87	47,74	0,00	0,19	0,40	0,00
345°C	1,09	22,79	0,00	44,82	1,78	0,56	58,03	47,41	15,80	51,94	0,01	0,21	0,36	0,00
350°C	0,91	21,56	0,00	46,56	2,01	0,69	44,20	54,13	15,27	55,69	0,10	0,21	0,28	0,00
355°C	0,80	20,93	0,00	47,39	2,23	0,83	34,24	61,31	14,88	58,97	0,20	0,19	0,22	0,00
360°C	0,76	20,69	0,00	47,59	2,46	0,98	25,88	69,58	14,54	62,32	0,33	0,16	0,16	0,00
365°C	0,97	20,97	0,00	46,14	2,62	1,14	21,17	75,87	14,65	65,56	0,44	0,12	0,12	0,00
370°C	1,31	21,64	0,00	43,77	2,74	1,29	18,95	81,10	14,94	68,48	0,53	0,08	0,10	0,00
375°C	1,85	22,81	0,00	40,00	2,84	1,46	18,84	86,14	15,48	71,59	0,62	0,04	0,08	0,00
380°C	2,58	24,45	0,00	34,93	2,90	1,65	21,48	90,16	16,30	74,63	0,71	0,00	0,07	0,00

Tabela 52. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ )

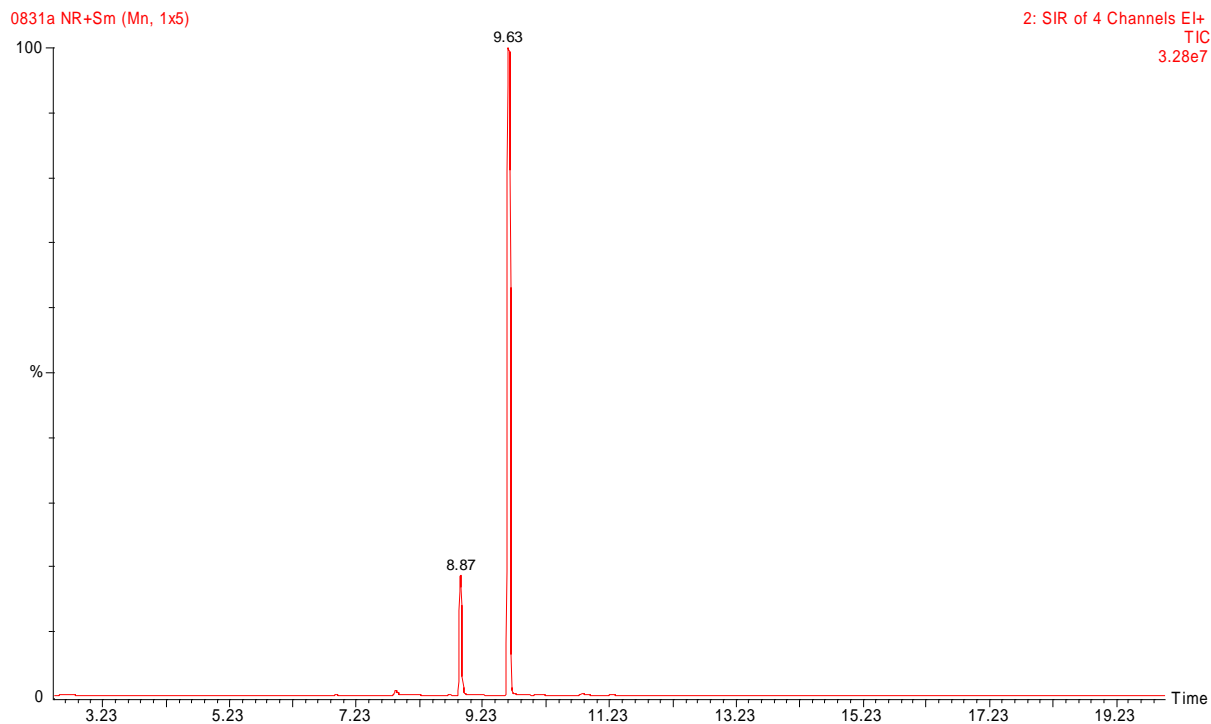
	Konwersja fenolu [%]	REAKTOR			WEZŁ TECHNOLOGICZNY			φ
		Selektywność 2,6-DMP [%]	Selektywność o-krezol [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]	Selektywność 2,6-DMP [%]	Wydajność 2,6-DMP [%]		
310 °C	81,56	28,71	70,11	25,88	56,56	46,54**	0,70	
315 °C	85,70	35,07	63,72	32,48	67,36	58,41**	0,75	
320 °C	89,06	41,31	57,39	39,37	77,34	70,81**	0,81	
325 °C	91,92	47,44	51,01	45,98	87,55	82,70**	0,90	
330 °C	93,93	52,91	45,19	52,01	96,50	93,54	1,00	
335 °C	95,63	57,78	39,87	57,12	104,90	102,73*	1,13	
340 °C	96,53	61,36	35,81	61,03	110,82	109,76*	1,25	
345 °C	97,19	64,08	32,58	64,22	115,04	115,51*	1,36	
350 °C	97,66	65,74	30,44	66,72	116,86	120,00*	1,44	
355 °C	97,93	66,40	29,32	67,92	117,32	122,14*	1,48	
360 °C	98,03	66,37	28,85	68,20	116,84	122,66*	1,50	
365 °C	97,49	65,11	29,60	66,12	115,67	118,91*	1,48	
370 °C	96,62	63,04	31,16	62,72	113,82	112,80*	1,43	
375 °C	95,23	59,61	33,98	57,33	110,71	103,10*	1,36	
380 °C	93,36	54,64	38,25	50,06	106,02	90,03*	1,27	



Rysunek 105. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 325 do 330°C



Rysunek 106. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złożu od 345 do 350°C



Rysunek 107. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 365 do 370°C

#### IV.3.2.5 Dyskusja wyników przeprowadzonej serii syntez 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda

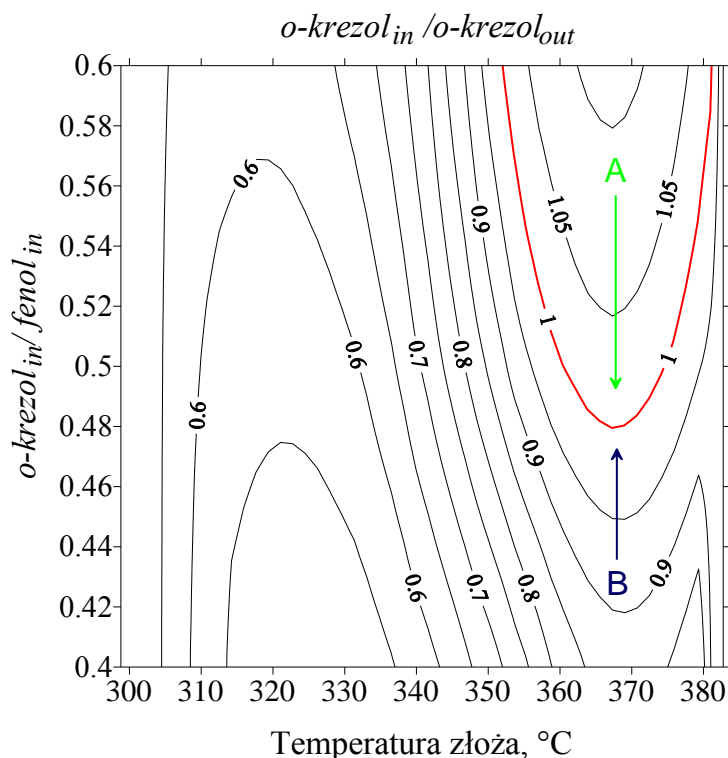
Seria syntez 2,6-DMP przeprowadzonych przy zmiennym udziale o-krezolu wykazała, na podstawi wyliczonego współczynnika  $\Phi$ , że węzeł z recyklem tego produktu, znajduje się zarówno w stanach nieustalonych, jak i w stanach ustalonych, z punktu widzenia akumulacji o-krezolu.

Aby dokładnie przeanalizować warunki syntezy przeprowadzono dwuwymiarową aproksymację wyników uzyskanych zmienną ilością o-krezolu w surowcu. Uzyskane dane przedstawiono w postaci wykresów - „map operacyjnych”, przykładowo zawierających wartości współczynnika  $\Phi$  od temperatury i udziału o-krezolu w mieszaninie doprowadzanej do reaktora. Taki sposób przedstawienia eksperymentów pozwala przewidzieć jak będzie zachowywał się układ syntezy 2,6-DMP przy zmianie wybranych parametrów prowadzenia procesu, do których odnoszą się mapy. W szczególności istotna okazała się możliwość wyodrębnienia linii operacyjnych pracy węzła syntezy, jako zbiorów jego stanów stacjonarnych.

W eksperymentach, w których wykorzystano surowiec ze stosunkiem składników 1:x:5:1 nie uzyskano równości strumieni o-krezolu na wejściu i na wyjściu z reaktora. Oznacza to brak stanów stacjonarnych w węzle syntezy 2,6-DMP. Z tego powodu poniżej przedstawiono mapy operacyjne wytwarzania 2,6-DMP tylko dla eksperymentów z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:8:1 na 50g i 100 g TZC-3/1.

Na pierwszej mapie dotyczącej serii syntez prowadzonych z użyciem 50 g TZC-3/1 (Rysunek 108) pokazano zależność współczynnika  $\Phi$  ( $\Phi = o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out}$ ) w funkcji temperatury złożu oraz molowego stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$ . Wyróżniona na rysunku kolorem czerwonym izolinia wartości  $\Phi = 1$  charakteryzuje stany ustalone pracy węzła syntezy 2,6-DMP. Linię tę, charakteryzującą stałą ilość cyrkulującego w układzie o-krezolu, nazwano *linią operacyjną* węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu. Stabilna praca węzła technologicznego syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu jest zatem możliwa w zakresie temperatur 350-380°C, przy stosunku molowym  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  nie mniejszym od ok. 0,48. Pozostałe punkty na mapie (poza linią operacyjną) charakteryzują stany niestacjonarne pracy węzła syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu, ale należy podkreślić że układ jest stateczny. Jeśli układ znajdzie się np. w stanie niestacjonarnym obszaru A (Rysunek 8), w którym  $\Phi > 1$  ( $o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out} > 1$ ) to w trakcie trwania procesu ilość o-krezolu w reaktorze będzie ciągle spadać, aż układ osiągnie stan równowagi. Podobnie, jeśli układ znajdzie się w obszarze B ( $\Phi < 1 \Rightarrow o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out} < 1$ ), to wraz

z upływem czasu ilość o-krezolu na wylocie z reaktora będzie stale rosła, aż do uzyskania wartości  $\Phi = 1$ , co gwarantuje stateczność pracy węzła.

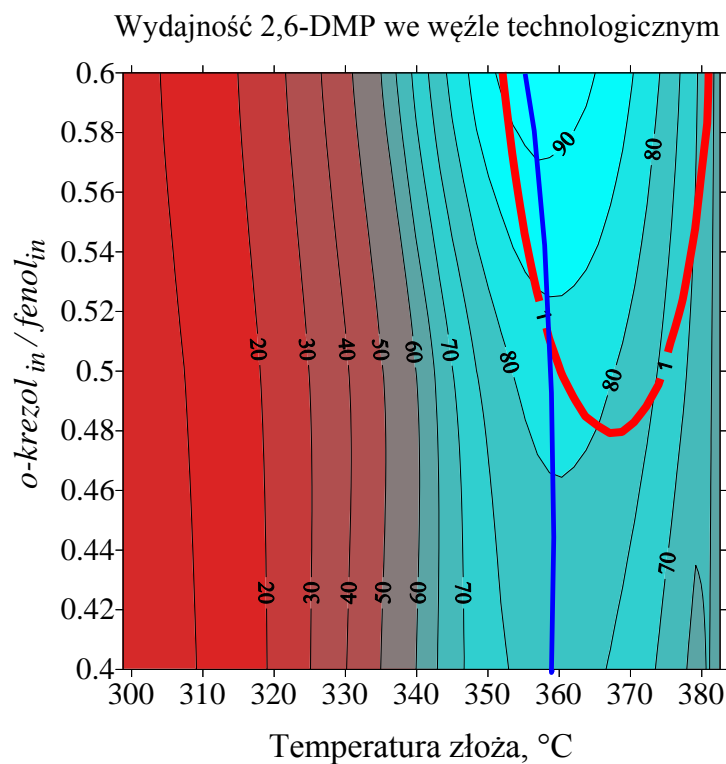


Rysunek 108. Mapa zależności współczynnika  $\Phi$  ( $o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out}$ ) w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:x:8:1 dla procesu prowadzonego na 50g katalizatora TZC-3/1

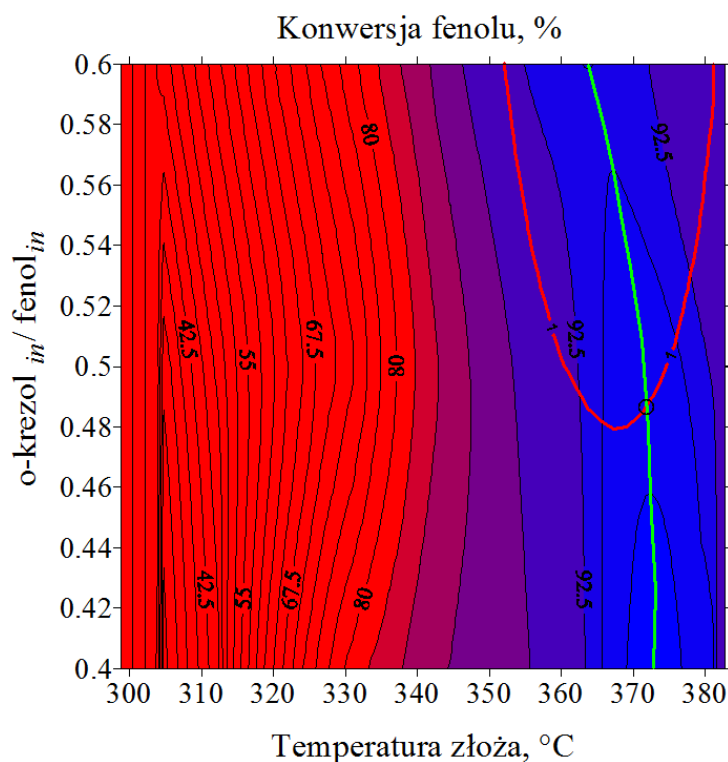
W kolejnym kroku znaleziono parametry stabilnej pracy węzła gwarantujące uzyskanie największej wydajności produktu docelowego. Wykreślono zależność wydajności 2,6-DMP we węźle technologicznym w funkcji temperatury złoża oraz stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  (Rysunek 109). Na wykres naniesiono wyznaczoną wcześniej *linię operacyjną* (izolinę wartości  $\Phi = 1$ ), charakteryzującą stany ustalone pracy węzła syntezy oraz zaznaczono na tym rysunku kolorem niebieskim linię maksimum wydajności 2,6-DMP. Linie te przecinają się w punkcie wyznaczającym maksimum wydajności 2,6-DMP przy stabilnej wielkości strumienia cyrkulującego o-krezolu. W stanie stacjonarnym cyrkulacji o-krezolu, największą ok. 84% wydajność 2,6-DMP można osiągnąć w temperaturze 358°C i stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  równym 0,51.

Innym sposobem znalezienia najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu syntezy 2,6-DMP może być maksymalne wykorzystanie fenolu. Sugerując się takim rozwiązaniem wykreślono zależność pomiędzy konwersją fenolu, a temperaturą złoża i stosunkiem  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  (Rysunek 110). Przecięcie krzywych obrazujących stan

równowagi węzła ( $\Phi = 1$ ) i maksymalnego wykorzystania fenolu (zielona linia) wyznacza temperaturę 372°C i 49% udział *o*-krezolu<sub>in</sub> w stosunku do zawartości fenolu<sub>in</sub> [142].



Rysunek 109. Mapa wydajności 2,6-DMP we węźle technologicznym w funkcji stosunku *o*-krezolu<sub>in</sub>/fenolu<sub>in</sub> oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, *o*-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 50 g TZC-3/1

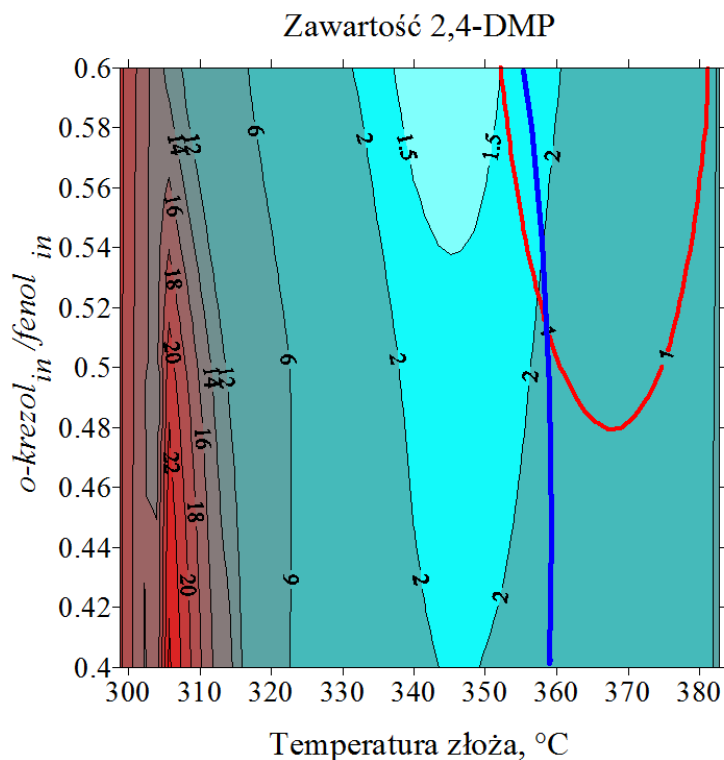


Rysunek 110. Mapa zależności stopnia przereagowania fenolu w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, *o*-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 50 g TZC-3/1

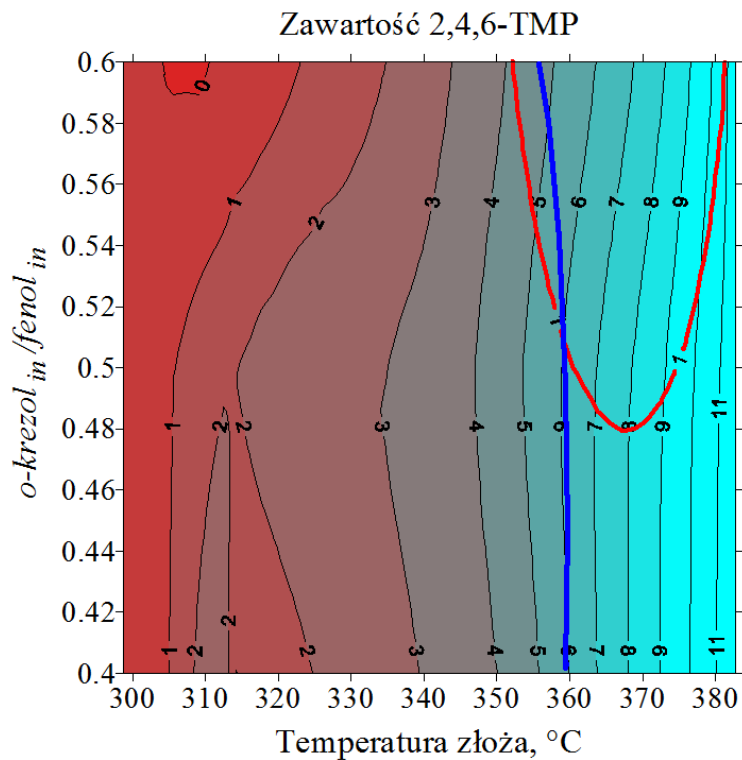
W procesie syntezy 2,6-DMP powinna powstawać możliwie najmniejsza ilość produktów ubocznych, szczególnie tych, których dalsze wykorzystanie w procesie nie jest możliwe. Poszukując najkorzystniejszych warunków procesu uzyskiwania 2,6-DMP można brać pod uwagę udziały 2,4-DMP oraz 2,4,6-TMP w strumieniu produktów. Udziały te przedstawiono w zależności od stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury na Rysunek 111 i Rysunek 112. W warunkach najkorzystniejszych pod względem wydajności 2,6-DMP, udziały 2,4-DMP i 2,4,6-TMP wynoszą odpowiednio 2%<sub>mol.</sub> i 6%<sub>mol.</sub>, przy czym jeżeli synteza 2,6-DMP prowadzona jest głównie w celu uzyskania monomeru do wytwarzania poli(tlenku fenylenu) to 2,4,6-TMP nie powinno się uważać za odpad, bowiem może być podczas polimeryzacji stosowany jako *chain stoper* [150, 151].

Niezależnie od kierunku symulacji procesu, końcowy, optymalny punkt pracy reaktora węzła syntezy 2,6-DMP dla przyjętego czasu kontaktu reagentów z katalizatorem zawsze będzie znajdował się na wyznaczonej izolacji operacyjnej  $\Phi = 1$  reaktora.





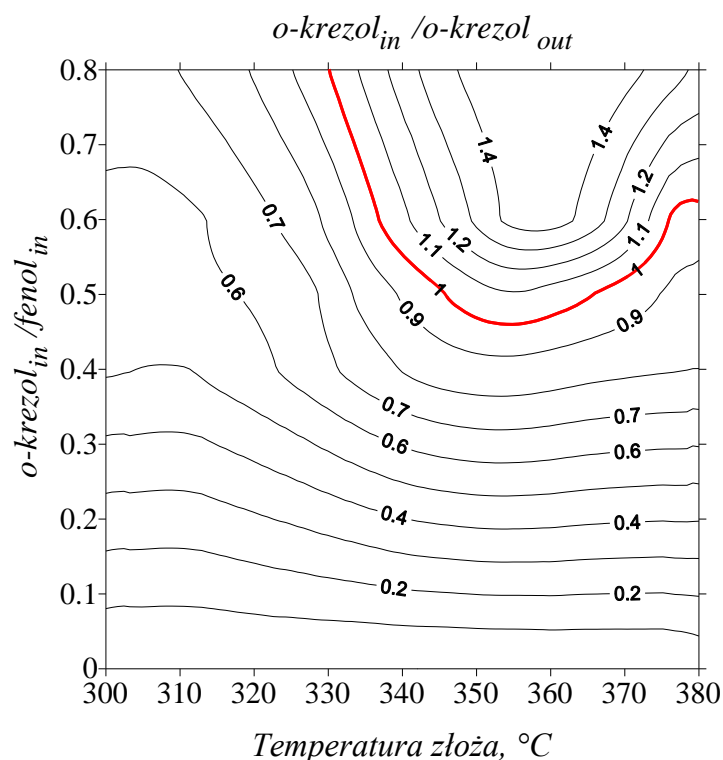
Rysunek 111. Mapa zależności zawartości 2,4-DMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 50 g TZC-3/1



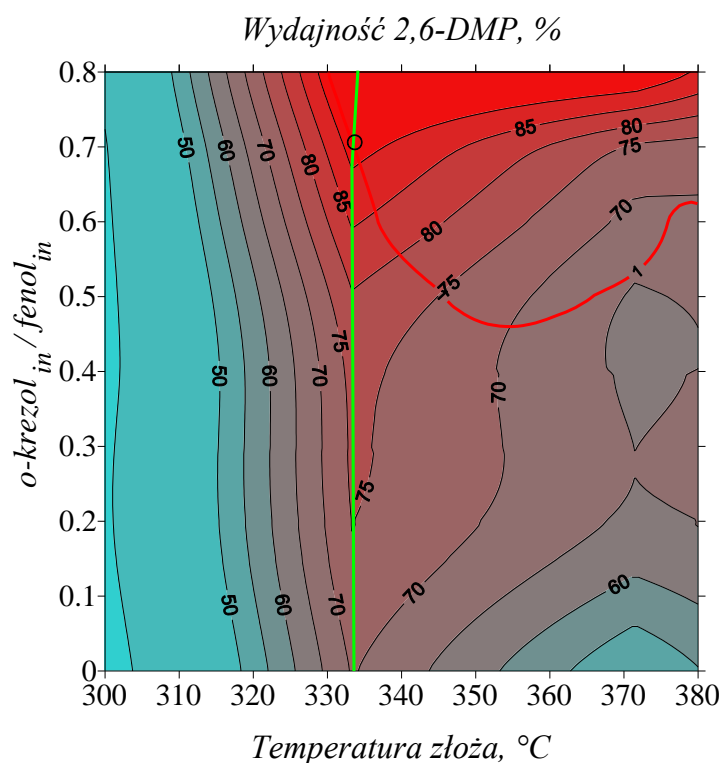
Rysunek 112. Mapa zależności zawartości 2,4,6-TMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 50 g TZC-3/1

W wyniku aproksymacji danych uzyskanych podczas cyklu syntez z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol woda jak 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1 uzyskano analogiczne jak w postępowaniu dla syntez na 50 g katalizatora wykresy – „mapy operacyjne”. Podobnie jak poprzednio w pierwszej kolejności wykreślono mapę zależności współczynnika  $\phi$  w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  i temperatury złoża (Rysunek 113). Uzyskana w postępowaniu linia operacyjna informuje, że stabilna praca węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1 możliwa jest w zakresie temperatur 330-380°C przy stosunku molowym  $o\text{-krezolu}_{in}/\text{fenolu}_{in}$  nie mniejszym niż ok 0,46. Dwukrotne wydłużenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem pozwoliło na prowadzenie procesu 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu w nieco niższych temperaturach, ale prawie w ogóle nie obniżyło dużej zawartości o-krezolu w surowcu. Stosunek  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  zmniejszył się z ok. 48% dla syntezy na 50 g TZC3/1 do ok 46% dla syntezy na 100 g katalizatora.

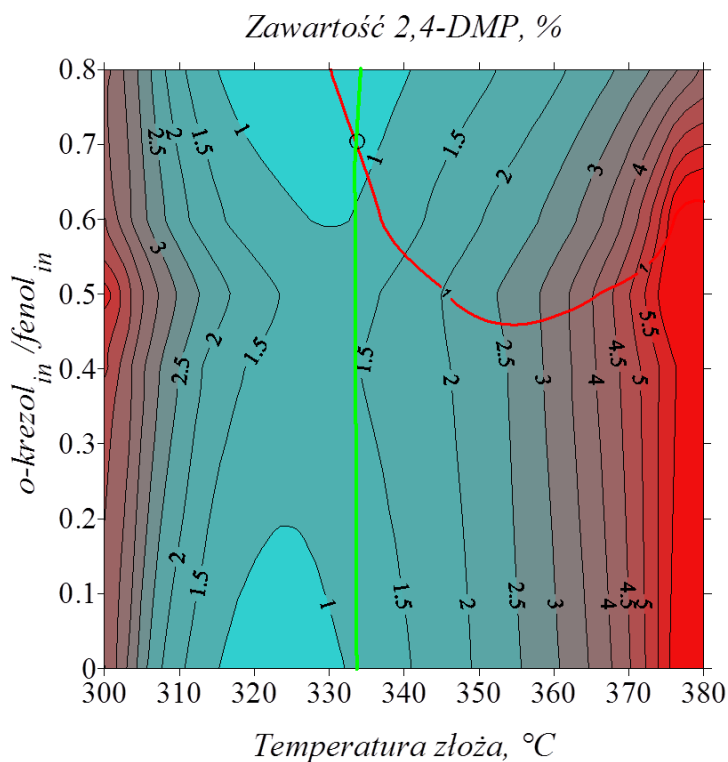
Biorąc za kryterium optymalizacji procesu maksymalną wydajność 2,6-DMP w stanie stabilnej wielkości strumienia cyrkulującego o-krezolu, mapa na rysunku 119 wskazuje na prowadzenie procesu w temp 334°C i przy stosunku wielkości strumienia wejściowego o-krezolu do fenolu równym 0,7. Wzrost zawartości ubocznych 2,4-DMP (Rysunek 115) oraz 2,4,6-TMP (Rysunek 116) w produktach wynikający z faktu, że proces prowadzono na dwukrotnie większym złożu jest nieznaczny.



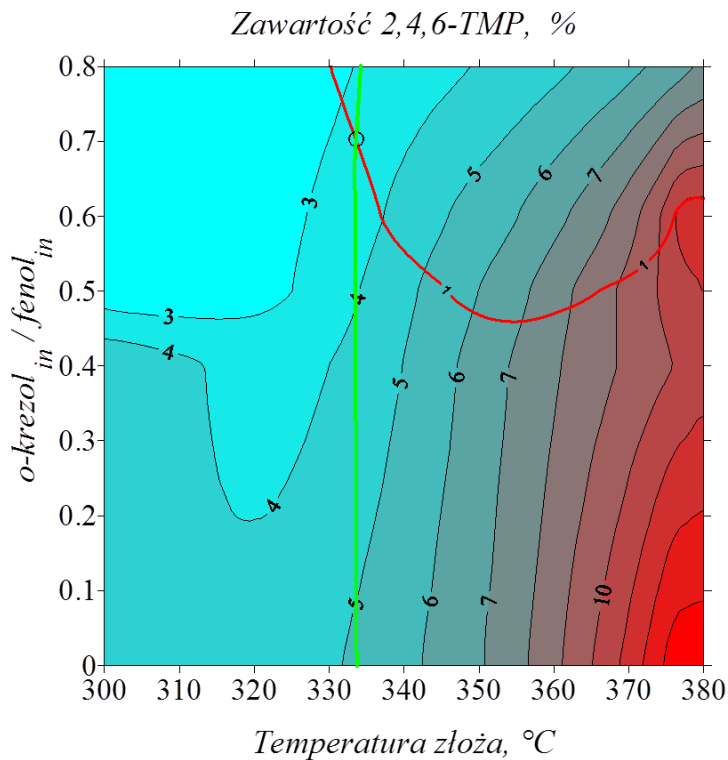
Rysunek 113. Mapa zależności współczynnika  $\Phi$  ( $o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out}$ ) w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  [%] oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 dla procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1



Rysunek 114. Mapa wydajności 2,6-DMP we węźle technologicznym w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1



Rysunek 115. Mapa zależności zawartości 2,4-DMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1



Rysunek 116. Mapa zależności zawartości 2,4,6-TMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/\text{fenol}_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1

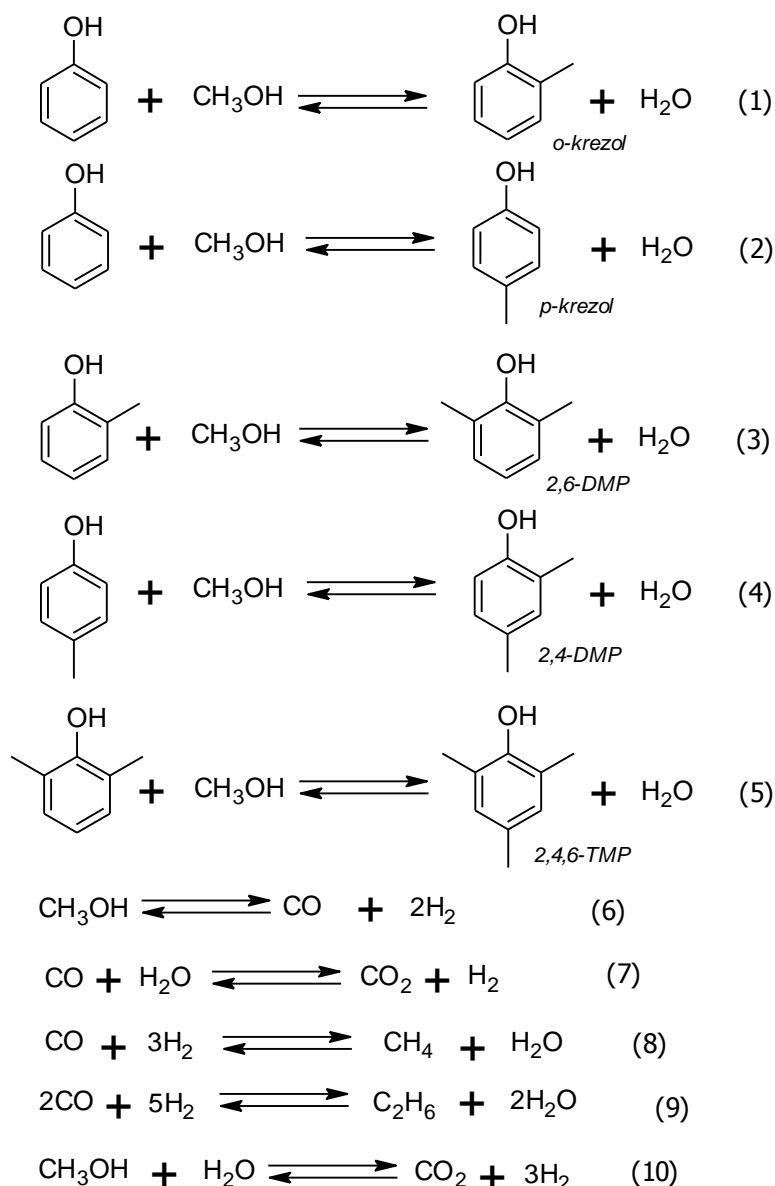
#### IV.4 Bilans energetyczny procesu 2,6-DMP

Efekt energetyczny procesu jest jednym z ważniejszych czynników decydujących o opłacalności danej koncepcji technologicznej. Podczas syntezy 2,6-DMP zachodzą zarówno reakcje egzo- jak i endotermiczne, a ich wspólny efekt decyduje o tym, czy do procesu konieczne będzie dostarczenie ciepła czy jego odbieranie. W celu wyliczenia adiabaticznego przyrostu temperatury niezbędne jest określenie wielkości wszystkich strumieni substancji biorących udział w procesie, w tym wodoru, którego stężenia nie można wyznaczyć za pomocą analizy w podczerwieni. Brak możliwości jego oznaczenia można skorygować za pomocą odpowiedniego bilansu materiałowego. Konieczne staje się jednak wcześniejsze wyznaczenie strumieni CO<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>O, bo chociaż obydwa związki absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie IR i będą analizowane przez FTIR, to odjęcie od pomiaru ilości wody i CO<sub>2</sub> pochodzących z powietrza użytego do rozcieńczenia strumienia produktów syntezy, może powodować zafałszowanie wyników ze względu na zmienną ilość obu substancji w powietrzu.

##### IV.4.1 Uzupelnienie wyników analizy FTIR

Wykonany w celu wyznaczenia wielkości strumieni CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oraz H<sub>2</sub> bilans dotyczyć będzie samego reaktora chemicznego. Zachodzące w reaktorze liczne reakcje chemiczne muszą być zbilansowane tak, aby prawo zachowania masy było zachowane. Ponieważ celem bilansu było wyznaczenie molowego natężenia przepływu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>, względem pozostałych znanych strumieni molowych, to pod uwagę wzięto reakcje w których składniki te biorą udział. W procesie syntezy 2,6-DMP z fenolu i metanolu na katalizatorze TZC-3/1 bierze udział 13 związków, składających się z węgla, wodoru i tlenu. Na podstawie tych informacji zbudowano macierz współczynników atomowych, w której wiersze odpowiadały ilości poszczególnych atomów w związkach biorących udział w procesie, a kolumny ilości atomów danego pierwiastka w poszczególnych związkach (Rysunek 117 a) [87]. Wyznaczono rząd tej macierzy otrzymując wartość 3, co wobec 13 składników procesu świadczy o konieczności zaproponowania 10-ciu reakcji biorących udział w procesie.





Rysunek 118. Model stechiometryczny procesu

Na podstawie zaproponowanych reakcji zbudowano macierz współczynników stechiometrycznych (Rysunek 117 b), która charakteryzuje ilość moli reagentów w każdej reakcji chemicznej proponowanego modelu. Rząd macierzy współczynników stechiometrycznych wynosi 9. Wskazuje to, że jedna z zaproponowanych reakcji jest liniowo zależna od pozostałych. W rezultacie wykreślono reakcję 10, jako liniową kombinację reakcji 6 i 7. Końcowy model stechiometryczny procesu 2,6-DMP na TZC-3/1 składać się będzie z reakcji 1-9 rysunku 117.

### Wyznaczenie molowego natężenia przepływu produkowanego CO<sub>2</sub>

Generowany w procesie CO<sub>2</sub> powstaje w reakcji CO z wodą (Rysunek 117, reakcja 7), a jego ilość jest równa ilości zużywanego w tej reakcji monotlenku.

$$\dot{n}_{CO_2,out} = \dot{n}_{CO(7)} \quad (4.10)$$

CO obecny jest w układzie w wyniku termicznego rozkładu alkoholu metyloвого (Rysunek 117, reakcja 6), i bierze udział w następczych reakcjach prowadzących do CO<sub>2</sub> (reakcja 7), CH<sub>4</sub> (reakcja 8), a także C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (reakcja 9). Ilość CO zużywanego w reakcji 2 (a tym samym ilość powstającego CO<sub>2</sub>) będzie równa różnicy CO generowanego w reakcji 6 i sumy zużywanego CO w reakcjach 8 i 9. Konieczne jest również odjęcie strumienia mierzonego CO.

$$\dot{n}_{CO_2,out} = \dot{n}_{CO(7)} = \dot{n}_{CO(6)} - (\dot{n}_{CO(8)} + \dot{n}_{CO(9)}) - \dot{n}_{CO,out} \quad (4.11)$$

Z kolei zużywany w reakcji 8 i 9 CO jest równy odpowiednio ilości powstającego CH<sub>4</sub> oraz dwukrotności powstającego C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, których stężenia zmierzone są za pomocą analizatora FTIR. Ilość powstającego w pierwszej reakcji CO jest równa ilości metanolu, który uległ rozkładowi, a tym samym różnicy strumienia dostarczanego do układu metanolu i sumy metanolu, który nie uległ przereagowaniu oraz tego metanolu, który przereagował do metylopochnych fenolu. Strumień CO<sub>2</sub> można zatem obliczyć z wyrażenia:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO_2,out} = & \dot{n}_{CH_3OH,out} - (\dot{n}_{o-krezol,out} - \dot{n}_{o-krezol,in} + \dot{n}_{p-krezol,out} + 2 * \\ & \dot{n}_{2,4-DMP,out} + 2 * \dot{n}_{2,6-DMP,out} + 3 * \dot{n}_{2,4,6-TMP,out}) - \dot{n}_{CH_3OH,out} - (\dot{n}_{CH_4,out} + 2 * \\ & \dot{n}_{C_2H_6,out}) \end{aligned} \quad (4.12)$$

### Wyznaczenie molowego natężenia przepływu produkowanego H<sub>2</sub>

W wyniku termicznego rozkładu alkoholu metyloвого obok monotlenku węgla powstają znaczne ilości wodoru (reakcja 6), przy czym strumień generowanego H<sub>2</sub> jest dwa razy większy niż rozkładanego CH<sub>3</sub>OH. Reakcja ta nie jest jednak jedynym źródłem wodoru. Gaz ten powstaje również podczas syntezy ditlenku węgla (reakcja 7). Obecność CO w układzie powoduje, że wodór nie pozostaje obojętny chemicznie, bierze bowiem udział w tworzeniu zarówno metanu (reakcja 8) jak i etanu (reakcja 9).

Biorąc pod uwagę wszystkie te zależności molowy strumień powstałego wodoru wyznacza się ze wzoru:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{H_2,out} = & 2 * [\dot{n}_{CH_3OH,in} - (\dot{n}_{o-krezol,out} - \dot{n}_{o-krezol,in} + \dot{n}_{p-krezol,out} + 2 * \\ & \dot{n}_{2,4-DMP,out} + 2 * \dot{n}_{2,6-DMP,out} + 3 * \dot{n}_{2,4,6-TMP,out}) - \dot{n}_{CH_3OH,in}] + \dot{n}_{CO_2,out} - 3 * \end{aligned}$$



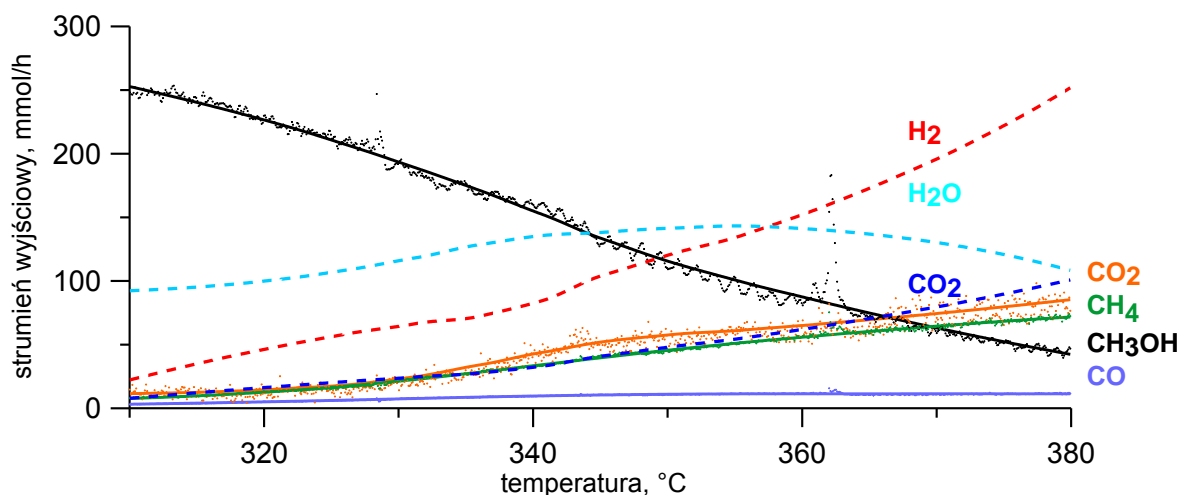
$$\dot{n}_{CO(8)} - 2,5 * \dot{n}_{CO(9)} = 2 * [\dot{n}_{CH_3OH_{in}} - (\dot{n}_{o-krezol_{out}} - \dot{n}_{o-krezol_{in}} + \dot{n}_{p-krezol_{out}} + 2 * \dot{n}_{2,4-DMP_{out}} + 2 * \dot{n}_{2,6-DMP_{out}} + 3 * \dot{n}_{2,4,6-TMP_{out}}) - \dot{n}_{CH_3OH_{in}}] + \dot{n}_{CO_2_{out}} - 3 * \dot{n}_{CH_4_{out}} - 5 * \dot{n}_{C_2H_6_{out}} \quad (4.13)$$

### Wyznaczenie natężenia molowego przepływu wody

Woda jest składnikiem wprowadzanym w mieszaninie wejściowej do reaktora, jako czynnik zwiększający aktywność katalizatora, chroniąc przed nadmiernym odkładaniem się koksiku. Aby całkowicie zbilansować wodę należy wziąć pod uwagę również wodę powstającą w wyniku metylowania związków organicznych oraz wodę będącą produktem termicznego rozkładu metanolu. Ilość metylowych podstawników w cząsteczce aromatycznych produktów odpowiada ilości cząsteczek powstałej wody. Podczas reakcji będących konsekwencją dekompozycji alkoholu metylowego, woda produkowana jest podczas tworzenia metanu oraz etanu z CO (reakcja 8 i 9). Z drugiej strony H<sub>2</sub>O zużywana jest podczas konwersji CO do CO<sub>2</sub> (reakcja 7). Równanie bilansowe dla wody w zachodzącym procesie równanie przyjmuje zatem następującą postać:

$$\dot{n}_{H_2O_{out}} = (\dot{n}_{o-krezol_{out}} - \dot{n}_{o-krezol_{in}} + \dot{n}_{p-krezol_{out}} + 2 * \dot{n}_{2,4-DMP_{out}} + 2 * \dot{n}_{2,6-DMP_{out}} + 3 * \dot{n}_{2,4,6-TMP_{out}}) + (\dot{n}_{CH_4_{out}} + 2 * \dot{n}_{C_2H_6_{out}} - \dot{n}_{CO_2_{out}}) + \dot{n}_{H_2O_{in}} \quad (4.14)$$

Wykonanie obliczeń wg powyższego powyższych wzorów pozwala na uzupełnienie wyników eksperymentów i przedstawienie na wykresie pełnego obrazu dekompozycji metanolu. Na przykładowym rysunku 119 pokazano uzupełniony o wyliczone strumienie wykres rozkładu alkoholu metylowego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 50 g TZC-3/1. Wielkości strumienia CO<sub>2</sub>: wyliczona z bilansu (równanie 4.12) oraz uzyskana na podstawie analizy FTIR, oznaczone na wykresie odpowiednio kolorem niebieskim i pomarańczowym, są bardzo do siebie zbliżone.



Rysunek 119. Uzupełniony o wyliczone z bilansu wielkości strumieni  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , wykres rozkładu alkoholu metylowego podczas syntezy z mieszaniny 1:0,6:8:1 na 50g katalizatora TZC-3/1

#### IV.4.2 Bilans cieplny

Bilans cieplny procesu przeprowadzono dla serii eksperymentów z surowca zawierającego różne ilości o-krezolu. W pierwszym kroku wyliczono ciepło wynikające z reakcji zachodzących na katalizatorze TZC-3/1, będące różnicą iloczynów strumieni i ciepł tworzenia produktów oraz substratów, zgodnie ze wzorem:

$$Q_r = \sum(\dot{n}_p \Delta H_{tw,p}) - \sum(\dot{n}_s \Delta H_{tw,s}) \quad (4.15)$$

$\dot{n}_p$  - strumień molowy produktu j

$\Delta H_{tw,p}$  - ciepło tworzenia produktu j

$\Delta H_{tw,s}$  - ciepło tworzenia substratu i

$\dot{n}_s$  - strumień molowy substratu i

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że efekt cieplny reakcji zachodzących na katalizatorze TZC-3/1 jest ujemny, a więc proces generuje ciepło. Następnie wyliczono adyabatyczny przyrost temperatury:

$$\Delta T_{ad} = -Q_r / \sum(\dot{n}_s C_s) \quad (4.16)$$

Pomimo, że proces syntezy 2,6-DMP jest egzotermiczny, to adyabatyczny przyrost temperatury w reaktorze okazał się niższy niż temperatura, w której należy prowadzić proces. W tabeli 53 pokazano wartości adyabatycznego przyrostu temperatury  $dT_{ad}$  obliczone dla temp. złoża z przedziału 310-380°C, na przykładzie syntezy z mieszaniny zawierającej 50% o-krezolu w stosunku do fenolu, na 50 g TZC-3/1. Z energetycznego punktu widzenia,

wynika, że proces 2,6-DMP dla przykładowej mieszaniny surowca należy prowadzić w temp 360°C, bowiem  $\Delta T_{ad}$  osiąga w niej najwyższą wartość. Co więcej jest to temperatura charakteryzująca najwyższe wydajności 2,6-DMP.

Tabela 53. Zmiana adiabaticznego przyrostu temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 50 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach

Temp. procesu, °C	Adiabaticzny przyrost temp., °C	Temp. na wlocie do reaktora, °C
310	92,35	217,65
315	98,67	216,33
320	106,37	213,63
325	116,00	209
330	125,01	204,99
335	136,06	198,94
340	153,96	186,04
345	170,96	174,04
350	180,63	169,37
355	188,21	166,79
360	191,48	168,52
365	190,25	174,75
370	186,65	183,35
375	180,43	194,57
380	171,79	208,21

Obliczono również ciepło potrzebne na doprowadzenie ciekłej mieszaniny substratów do stanu gazowego (równanie 4.17) oraz ciepło potrzebne na podgrzanie gazowych substratów do temperatury jaką powinny się one charakteryzować na wlocie do rektora (równanie 4.18). Temperaturę substratów na wlocie do reaktora określono poprzez różnicę temperatury złoża i adiabaticznego przyrostu temperatury.

$$Q_o = \sum \dot{n}_s r_s \quad (4.17)$$

$r_s$  – ciepło parowania substratu  $i$ , kJ/mol

$$Q_p = \sum \dot{n}_s C_s (T_w - T_s) \quad (4.18)$$

$C_s$  – ciepło właściwe substratu w stanie gazowym, kJ/mol

Całkowite ciepło jakie należy dostarczyć do procesu obliczono ze wzoru:

$$Q_c = Q_o + Q_p + Q_r \quad (4.19)$$

W tabeli 54 pokazano wyniki obliczeń dla wybranych stanów stacjonarnych syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu. W tabeli ciepła potrzebne na odparowanie tej samej mieszaniny substratów różnią się od siebie, ponieważ wyniki podano w przeliczeniu na mol powstającego 2,6-DMP. Ze względu na zmiany wydajności 2,6-DMP w układzie z tabeli widać, że w wybranych stanach stacjonarnych na produkcję 1 mola 2,6-DMP należy doprowadzić do układu ok. 400-600 kJ. Aby poprawić efekt energetyczny procesu należy spalić powstałą w procesie mieszaninę gazów będących produktem rozkładu alkoholu metylowego.

Tabela 54. Bilans ciepły w wybranych stanach stacjonarnych syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu

Masa TZC-3/1	Surowiec fenol: o-krezol: metanol: woda	Temp. katali- zatora	Adiabatyczny przyrost temp.	Ciepło generowa ne z reakcji	Entalpia w odparowywaczu		Bilans reaktora i węzła odparowa nia surowca
					Ciepło odparowania substratów	Ciepło podgrzania substratów do temp. na wlocie reaktora	
g	stos. mol.	°C		kJ/mol 2,6-DMP			
50	1:0,5:8:1	360	191,48	-176,00	539,73	136,51	500,24
		375	180,43	-185,60	604,02	179,56	597,98
	1:0,6:8:1	352	208,16	-177,71	497,29	105,73	425,31
	1:0,8:8:1	348	220,9	-210,22	540,87	101,91	432,56
100	1:0,5:8:1	346	151,98	-132,34	511,17	151,53	530,36
		366	141,53	-149,65	620,71	216,20	687,26
	1:0,6:8:1	337	155,98	-134,78	503,43	139,14	507,79
		376	101,56	-145,99	837,48	365,75	1057,23
	1:0,8:8:1	330	172,44	-150,11	499,62	119,74	469,25

Z badań wynika, że ubocznymi, gazowymi produktami syntezy są składniki pochodzące z pirolizy metanolu; m.in. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. Mogą one być spożytkowane w celu uzyskania dodatkowego ciepła doprowadzonego do węzła syntezy 2,6-DMP. Stosowne obliczenia wykonano korzystając z efektów cieplnych utleniania: CH<sub>4</sub>, CO i H<sub>2</sub>. Z danych termodynamicznych [145] otrzymano wartości opałowe równe odpowiednio -802,32 kJ/mol CH<sub>4</sub>, -283,00 kJ/mol CO oraz -241,82 kJ/mol H<sub>2</sub>.

Zakładając całkowite spalanie mieszaniny oraz znając wartości opałowe i wielkość poszczególnych strumieni wyliczono ilość ciepła, jaką można uzyskać ze spalania gazów powstałych podczas syntez z surowca zawierającego zmienną ilość o-krezolu. Wyniki dla wybranych stanów stacjonarnych w przeliczeniu na 1 mol powstającego 2,6-DMP zestawiono w tabeli 55.

Tabela 55. Bilans cieplny syntezy 2,6-DMP w wybranych stanach stacjonarnych z uwzględnieniem spalania mieszaniny gazowej

Masa TZC-3/1	Surowiec fenol: o-krezol: metanol: woda	Temperatura złoża, przy której osiągnięto stan stabilnej cyrkulacji o-krezolu	Bilans reaktora i węzła odparowania surowca	Ciepło wygenerowane ze spalania mieszaniny gazowej
g	stos. mol.	°C	kJ/mol 2,6-DMP	
50	1:0,5:8:1	360	500,24	-2683,38
		375	597,98	-3939,68
	1:0,6:8:1	352	425,30	-1954,08
	1:0,8:8:1	348	432,55	-1517,05
100	1:0,5:8:1	346	530,36	-2971,15
		366	687,27	-4332,61
	1:0,6:8:1	337	507,79	-2278,6
		376	1057,23	-6058,95
1:0,8:8:1	330	469,25	-1826,66	

Z przedstawionych w tabeli 55 danych wynika, że ciepło wygenerowane w wyniku spalania gazowych produktów rozkładu metanolu pozwoli na zaspokojenie potrzeb energetycznych reakcji zachodzących na katalizatorze podczas syntezy 2,6-DMP. W takim przypadku układ byłby samowystarczalny cieplnie, a nadwyżka ciepła spalania mogłaby być wykorzystana na inne potrzeby.

#### IV.4.3 Podsumowanie i wnioski szczegółowe

Możliwość przeprowadzenia określonego procesu chemicznego jest warunkowana nie tylko możliwymi do przeprowadzenia reakcjami chemicznymi, ale także warunkami w jakich te reakcje przebiegać będą w pożądanym kierunku, z pożądaną szybkością. Jednym z czynników determinujących przebieg procesu chemicznego jest temperatura reagentów lub katalizatora. Do przeprowadzenia obliczeń bilansowych konieczne okazało się ustalenie wielkości strumienia wodoru - składnika, którego stężenia w strumieniu produktów

nie można było ustalić stosowanymi metodami analitycznymi (analiza FTIR, GC-MS) oraz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O - substancji powstających m.in. podczas rozkładu metanolu. Stwierdzono, że zapotrzebowanie na ciepło w węźle syntezy waha się w granicach 400-1000 kJ/mol produkowanego 2,6-DMP. Przykładowo, produkcja 1 mola 2,6-DMP z mieszaniny surowca 1:0,5:8:1 na 50 gramowym złożu TZC-3/1 (tj. przy 6 sekundowym czasie kontaktu reagentów z katalizatorem) w 360°C wymaga dostarczenia 500 kJ ciepła. I chociaż sam proces wymaga dostarczenia ciepła do reaktora to w wyniku przedstawionych obliczeń pokazano, że spalenie gazowych produktów procesu pozwoli na zaspokojenie potrzeb reakcji zachodzących na katalizatorze z uwzględnieniem odparowania i podgrzania substratów.

## V. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań nad syntezą 2,6-dimetylofenolu z fenolu i alkoholu metylowego pokazały, że związek ten może być z powodzeniem produkowany na przemysłowym katalizatorze żelazowo-chromowym TZC-3/1.

Proces alkilowania fenolu za pomocą metanolu na katalizatorze TZC-3/1 silnie zależy od temperatury i zmiana temperatury złoża katalitycznego nawet o kilka stopni powoduje znaczne zmiany w składzie mieszaniny poreakcyjnej. W celu właściwej kontroli procesu 2,6-DMP, poprzez dobre wyrównanie temperatury korzystne staje się przeprowadzenie procesu 2,6-DMP w złożu fluidalnym. Stabilne złoża fluidalne katalizatora TZC-3/1 uzyskać można stosując ziarna o rozmiarze od 75 do 150  $\mu\text{m}$ .

Analiza on-line składu mieszaniny poreakcyjnej alkilowania fenolu na katalizatorze TZC-3/1 możliwa jest za pomocą analizatora FTIR. Rozwiązanie takie wymaga wybrania odpowiednich zakresów liczby falowej dla każdego ze składników procesu, w tym trzech niezależnych, równoległe pracujących zakresów dla związków aromatycznych: 3200-2700  $\text{cm}^{-1}$ , 1636-1568  $\text{cm}^{-1}$ , 1380-895  $\text{cm}^{-1}$ . Monitorowanie procesu za pomocą analizatora FTIR daje wyniki analizy składu mieszaniny poreakcyjnej na bieżąco podczas pracy reaktora, dzięki czemu możliwe jest szybkie reagowanie na zmiany zachodzące podczas procesu.

Jedynym składnikiem nieanalizowanym tym sposobem jest wodór. Analiza stechiometrii procesu pokazała, że stężenie  $\text{H}_2$  może być określone na podstawie stężeń pozostałych składników mieszaniny poreakcyjnej oraz znanego składu substratów.

Proces metylowania fenolu na katalizatorze TZC-3/1 charakteryzuje pewne maksimum wydajności 2,6-DMP, którego nie da się znacząco zwiększyć ani wzrostem temperatury reagentów, ani ilością czynnika alkilującego. Ponadto w produktach procesu stwierdza się wysoką zawartość o-krezolu, stanowiącego blisko 1/3 produktów aromatycznych.

Wykazano, że problem dużej zawartości o-krezolu w produktach procesu syntezy 2,6-DMP może być rozwiązany za pomocą modyfikacji procesu technologicznego polegającej na utworzeniu węzła technologicznego, w którym o-krezol jest odzyskiwany z produktów i zwracany do reaktora.

Praca węzła technologicznego syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu możliwa jest w zakresie temperatur 350-380°C, przy stosunku molowym o-krezolu do fenolu na wejściu do reaktora nie mniejszym niż ok. 0,48 dla czasu kontaktu reagentów z katalizatorem ok. 6 sekund. Proces technologiczny syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu pozwala

(w zależności od temperatury) osiągnąć nawet 90% wydajność 2,6-DMP przy ponad 90% stopniu przereagowania fenolu.

Dwukrotne wydłużenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem pozwala na obniżenie temperatury pracy węzła syntezy 2,6-DMP do zakresu 330-380°C oraz nieznaczne obniżenie stosunku o-krezolu do fenolu w surowcu do wartości 0,46. Można założyć, że uzyskane w badaniach przedstawionych w rozprawie parametry tj. temperatura procesu, ciśnienie, stosunek o-krezolu do fenolu w surowcu określają lokalne warunki pracy ziarna katalizatora i dlatego są niezależne od skali reaktora dla przyjętego czasu kontaktu.

Metylowanie fenolu na katalizatorze TZC-3/1 jest procesem egzotermicznym jednak adyabatyczny przyrost temperatury jest niewystarczający, aby uzyskać odpowiednią temperaturę procesu wychodząc od temperatury otoczenia. Zaproponowany dodatkowy proces wykorzystujący uboczne produkty powstające w czasie syntezy, jako źródło ciepła pozwala na pokrycie potrzeb energetycznych węzła syntezy z uwzględnieniem odparowania i podgrzania do odpowiedniej temperatury substratów, ze znaczną nadwyżką powstającego ciepła.



## VI. LITERATURA

- [1] European Commission Eutostat, *Manufacture of chemicals and chemical products statistics* - NACE Rev. 2, 2013, [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics\\_explained/index.php/Manufacture\\_of\\_chemicals\\_and\\_chemical\\_products\\_statistics\\_-\\_NACE\\_Rev.\\_2#Further\\_Eurostat\\_information](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Manufacture_of_chemicals_and_chemical_products_statistics_-_NACE_Rev._2#Further_Eurostat_information), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [2] Cefic, *The European chemical industry Facts & Figures 2013*, <https://www.vnci.nl/Content/Files/file/Downloads/The%20European%20chemical%20industry%20-%20Facts%20and%20Figures%202013.pdf>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [3] Lubiewa-Wieleżyński W., *The most important challenges for chemical industry in Europe*, *Chemik*, 2013, 67, 3, 177-179, <http://www.chemikinternational.com/year-2013/year-2013-issue-3/the-most-important-challenges-for-chemical-industry-in-europe>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [4] Albrecht A., Chałupa T., Cwalina K., Drobniak M., Grabarczyk A., Hasińska D., Koba A., Ludwiniak A., Łukaszek-Rozpendowska D., Mendyk M., Miszczyk K., Mucha M., Nowakowski P., Ostrowska M., Paczkowska A., Szkutnicka-Pieniążek M., Szulczyńska E., Świetlik J., Tyc T., Ugryn T., Walczak M., Wójtowicz K., Zelman M., *Raport o stanie gospodarki*, Ministerstwo Gospodarki, Departament Strategii i Analiz, Polska 2013, Warszawa 2013, str. 17-18. <http://www.mg.gov.pl/files/upload/8436/RoG20130829.pdf>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [5] BASF Polska, [http://www.basf.pl/ecp1/Poland/pl/content/News\\_Information\\_Center/Press/Press\\_releases/2014-05-28](http://www.basf.pl/ecp1/Poland/pl/content/News_Information_Center/Press/Press_releases/2014-05-28), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [6] Eurostat, *First estimates of Research & Development in 2013*, <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/6492099/9-17112014-BP-EN.PDF/7503059b-1d5e-4bb1-b7a2-35136da1e02e>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [7] European Commission, *Innovation Union Scoreboard 2014*, [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/files/ius/ius-2014\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/files/ius/ius-2014_en.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [8] Werther J., *Fluidized-Bed Reactors*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007, B4, 239-274.

- [9] Grupa Azoty, *Katalizator żelazowo-chromowy*, <http://grupaazoty.com/pl/oferta/chemikalia/2/3>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [10] Ministerstwo Gospodarki Ministerstwo Skarbu Państwa, *STRATEGIA dla przemysłu chemicznego w Polsce do 2010 r.*, [http://www.supra.amu.edu.pl/files/nowoczesne/strategia\\_dla\\_przemyslu\\_chemicznego\\_do\\_2010\\_roku.pdf](http://www.supra.amu.edu.pl/files/nowoczesne/strategia_dla_przemyslu_chemicznego_do_2010_roku.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [11] Fiege H., *Cresols and Xylenols*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, A8, 25-59.
- [12] Schulz G., Mengele H., *Beitrag zur Trennung von Phenolgemischen, insbesondere solchen aus Braunkohlenteer*, Angewandte Chemie, 1930, 43(13), 277–279.
- [13] Spears A.W., *Quantitative Determination of Phenol in Cigarette Smoke*, Analytical Chemistry, 1963, 35(3), 320- 322.
- [14] Stoll M., Winter M., Gautschi F., Flament I., Willhalm B., *Recherches sur les arômes 13e communication [1] Sur l' arôme de café. I*, Helvetica Chimica Acta, 1967, 50(2), 628–694.
- [15] Hay A.S., *Poly(phenylene oxides)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols*, Progress in Polymer Sciences, 1999, 24(1), 45-80.
- [16] Giragosian N., *Successful Product and Business Development*, First Edition, Commercial Development Association Inc., New York, 1978.
- [17] Hamilton S.B., *Methylation of phenols*, 1969, Patent US3446856 A.
- [18] Chanda M., Roy S.K., *Plastics Technology Handbook*, Fourth Edition, CRC Press, Denver, 2007.
- [19] Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [20] Dobrosz K., Matysiak A., *Tworzywa sztuczne w pojazdach samochodowych*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1982.
- [21] Boldebuck E.M., *Recording medium and polysiloxane and resin mixture therefor*, 1962, Patent US 3063872 A.
- [22] Fox D.W., *Polycarbonate and polyarylene ether resin mixtures*, 1965, Patent US 3221080 A.
- [23] Fox D.W., *Polyphenylene oxides extended with elemental sulfur*, 1967, Patent US 3311587 A.

- [24] Finholt R.W., *Polymer blend of a polyphenylene oxide and a polyamide*, 1968, Patent US 3379792 A.
- [25] Cizek E.P., *Blend of a polyphenylene ether and a styrene resin*, 1968, Patent US 3383435 A.
- [26] Saudi Basic Industries Corporation (SABIC), *Noryl GTX™ Resin*, <http://www.sabic-ip.com/gepapp/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=NORYL%20GTX&search=Search#searchresults>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [27] Bussink J., van de Grampe H.T., *Poly(Phenylene Oxides)*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, A21, 605-614.
- [28] [http://www2.mz.gov.pl/wwwfiles/ma\\_struktura/docs/wykwyrobymedycz\\_201206\\_22\\_30.pdf](http://www2.mz.gov.pl/wwwfiles/ma_struktura/docs/wykwyrobymedycz_201206_22_30.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [29] Sham H.L., Betebenner D.A., Herrin T., Kumar G., Saldivar A., Vasavanonda S., Molla A., Kempf D.J., Plattner J.J., Norbeck D.W., *Synthesis and antiviral activities of the major metabolites of the HIV protease inhibitor ABT-378 (Lopinavir)*, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2001, 11(11), 1351–1353.
- [30] Bose P., Biswas S., Rathore R.S., Kumar Y., *Processes for the preparation of lopinavir and its intermediate - (s)-tetrahydro-alpha-(1-methylethyl)-2-oxo-1(2h)-pyrimidineacetic acid*, 2006, Patent WO 2006100552 A1.
- [31] Sham H.L., Betebenner D.A., Chen X., Saldivar A., Vasavanonda S., Kempf D.J., Plattner J.J., Norbeck D.W., *Synthesis and structure–activity relationships of a novel series of HIV-1 protease inhibitors encompassing ABT-378 (Lopinavir)*, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2002, 12(8), 1185–1187.
- [32] Sriram D., Yogeewari, P., *Medicinal Chemistry*, Dorling Kindersley Pvt. Ltd. India 2010.
- [33] Aav R., Parve O, Pehk T, Claesson A, Martin I., *Preparation of highly enantiopure stereoisomers of 1-(2,6-dimethylphenoxy)-2-aminopropane (mexiletine)*, Tetrahedron: Assmery, 1999, 10, 3033-3038.
- [34] Mita T., Fukuda N., Roca F.X., Kanai M., Shibasaki M., *Second Generation Catalytic Asymmetric Synthesis of Tamiflu: Allylic Substitution Route*, Organic Letters, 2007, 9(2), 259–262.

- [35] Fukuta Y., Mita T., Fukuda N., Kanai M., M. Shibasaki, *De Novo Synthesis of Tamiflu via a Catalytic Asymmetric Ring-Opening of meso-Aziridines with TMSN<sub>3</sub>*, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128, 6312-6313.
- [36] Crawley M.L., Barry M., *Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective*, Wiley, New Jersey, 2012.
- [37] Kato N., Suzuki M., Kanaia M., Shibasaki M., *General and practical catalytic enantioselective Strecker reaction of ketoimines: significant improvement through catalyst tuning by protic additives*, Tetrahedron Letters, 2004, 45, 3147–3151.
- [38] Shibasaki M., Kanai M., Fukuda N., *Total synthesis of lactacystin and salinosporamide A*, Chemistry–An Asian Journal, 2007, 2, 20–38.
- [39] Tanaka Y., Kanai M., Shibasaki M., *Catalytic Enantioselective Construction of  $\beta$ -Quaternary Carbons via a Conjugate Addition of Cyanide to  $\beta,\beta$ -Disubstituted  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds*, Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(26), 8862–8863.
- [40] Yelland M., *For polyamide textiles*, 1979, Patent US 4162249 A.
- [41] Bugaut A., Gaston B.H., Kalopissis G., *2,6-dimethylphenol couplers and oxidation dyes for dyeing human hair*, 1968, Patent US 3712790 A.
- [42] Koshino J., Toi N., Tajima K., Fujikura Y., *Having intense woody fragrance for use in cosmetics*, 1993, Patent US 5221780. A.
- [43] Ash M., Ash I., *Handbook of Preservatives*, Synapse Information Resources Inc. New York 2004, str. 591, ISBN 1-890595-66-7.
- [44] Blackwell J. T., Grace H.C., Nabors J.B., Petree H.E., *Using a bed of group 8 metal catalyst, ammonia, and hydrogen, and high pressure and temperature*, 1981, Patent US 4252742 A.
- [45] Watson I.D., McBride D., Paterson K.R., *Fatal xylene self-poisoning*, Postgraduate Medical Journal, 1986, 62, 411-412.
- [46] Jeffrey D.J., *Chemicals used as disinfectants: active ingredients and enhancing additives*, <http://www.oie.int/doc/ged/d8966.pdf>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [47] Fey-long Wang , Tan-feng Tsai, Yu-hui Tsai, Ying-kuan Cheng, *Catalytic synthesis of 2,6-dimethylphenol from methanol and cyclohexanol over magnesium oxide supported chromium catalysts*, Applied Catalysis A: General 1995, 126, L229-L233.

- [48] Fey-long Wang, Tan-feng Tsai, *The Mechanism Study on the Catalytic Synthesis of 2,6-Dimethylphenol from KA-oil and Methanol over Magnesium Oxide Catalysts*, Journal of the Chinese Chemical Society, 2000, 47, 163-171.
- [49] Leach B.E, *Liquid phase methylation of ortho cresol*, 1977, US4022843.
- [50] Romero M.D., Ovejero G., Rodríguez A., Gómez J.M, Águeda I., *O Methylation of Phenol in Liquid Phase over Basic Zeolites*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(26), 8194-8199.
- [51] Wibowo W., Ariyanto A.F., Sekarini S.A., *O-methylation Of Phenol With Methanol In Liquid Phase Over KNaX Zeolite Synthesized From Kaolin*, Middle-East Journal of Scientific Research, 2010, 5(6), 435-440.
- [52] Leach B.E., Starks C.M., *Process for purification of 2,6-xylenol*, 1976, Patent US3996297.
- [53] Gandhe A.R., Fernandes J. B., *A highly ortho-selective TiO<sub>2</sub> catalyst for the methylation of phenol*, Catalysis Communications, 2004, 5, 89-84.
- [54] Ballarini N., Cavani F., Maselli L., Montaletti A., Passeri S., Scagliarini D., Flego C., Perego C., *The transformations involving methanol in the acid—and base-catalyzed gas-phase methylation of phenol*, Journal of Catalysis, 2000, 251, 423-436.
- [55] Frabetti A.J., Wrentham, Mass, *Ortho-alkylation of phenols*, 1977, Patent US4041085.
- [56] Choi W.C., J.S. Kim, T.H. Lee , S.I. Woo, *Balancing acidity and basicity for highly selective and stable modified MgO catalysts in the alkylation of phenol with methanol*, Catalysis Today, 2000, 63(2-4), 229-236.
- [57] Sato S., Koizumi K., Nozaki F., *Ortho-Selective Methylation of Phenol Catalyzed by CeO<sub>2</sub>-MgO Prepared by Citrate Process*, Journal of Catalysis, 1998, 178, 264-274.
- [58] Chary K.V.R., Ramesh K., Vidyasagar G., Rao V.V., *Vapour phase alkylation of phenol with methanol over vanadium oxide supported on zirconia*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 198, 195-204.
- [59] Tsai T., Wang F., *Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. 1. Characterization of promoted magnesium oxide catalysts*, Catalysis Letters, 2001, 73(2-4), 167-173.
- [60] Wang Y., Song Y., Huo W., Jia M., Jing X., Yang P., Yang Z., Liu G., Zhang W., *Vapor phase ortho-selective alkylation of phenol with methanol over silica-*

- manganese mixed oxide catalysts*, Chemical Engineering Journal, 2012, 181-182, 630-635.
- [61] Bal R., Sivasanker S., *Vapour phase selective O-alkylation of phenol over alkali loaded silica*”, Applied Catalysis A: General, 2003, 246, 373-382.
- [62] Klimkiewicz R., Grabowska H., Teterycz H., *Sn–Ce–Rh–O monophasic system as a new type of ortho-selective catalyst for phenol alkylation*, Applied Catalysis A: General, 2003, 246, 125-136.
- [63] Klimkiewicz R., Grabowska H., Teterycz H., Licznarski B.W., Nitsch K., Wiśniewski K., *Sposób wytwarzania orto-krezolu i/lub 2,6-ksylenolu*, 2008, Patent PL198595B1.
- [64] Ballarini N., Cavani F., Passeri S., Pesaresi L., Lee A.F., Wilson K., *Phenol methylation over nanoparticulate CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance*, Applied Catalysis A: General, 2009, 366, 184-192.
- [65] Wolska J., Przepiera K., Grabowska H., Przepiera A., Jabłoński M., Klimkiewicz R., *ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a new catalyst in the C-methylation of phenol*, Research on Chemical Intermediates, 2008, 34, 43-51.
- [66] Mathew T., Shylesh S., Devassy B.M., Vijayaraj M., Satyanarayana C.V.V., Rao B.S., Gopinath C.S., *Selective production of orthoalkyl phenols on Cu<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a study of catalysis and characterization*, Applied Catalysis A: General, 2004, 273, 35-45.
- [67] Sreekumar K., Sugunan S., *A comparison on the catalytic activity of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.2, 0.5, 0.8 and 1.0)-type ferrosinels prepared via a low temperature route for the alkylation of aniline and phenol using methanol as the alkylating agent*, Applied Catalysis A: General, 2002, 230, 245–251.
- [68] Sreekumar K., Sugunan S., *Ferrosinels based on Co and Ni prepared via a low temperature route as efficient catalysts for the selective synthesis of o-cresol and 2,6-xyleneol from phenol and methanol*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 185, 259–268.
- [69] Mathew T., Vijayaraj M., Pai S., Tope B.B., Hegde S.G., Rao B.S., Gopinath C.S., *A mechanistic approach to phenol methylation on Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: FTIR study*, Journal of Catalysis, 2004, 227, 175–185.

- [70] Walerczyk W., Zawadzki , Grabowska H., *Glycothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanosized  $Zn_{12x}Co_xAl_2O_4$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) Spinels in Phenol Methylation*, *Catalysis Letters*, 2011, 141, 592-601.
- [71] Wanga Y., Yang P., Liu G., Xu L., Jia M., Zhang W., Jiang D., *Stability and deactivation of spinel-type cobalt chromite catalysts for ortho-selective alkylation of phenol with methanol*, *Catalysis Communications*, 2008, 9, 2044–2047.
- [72] Reddy A.S., Gopinath C.S., Chilukuri S., *Selective ortho-methylation of phenol with methanol over copper manganese mixed-oxide spinel catalysts*, *Journal of Catalysis*, 2006, 243, 278–291.
- [73] González Peña L.F., Sad M.E., Padró C.L., Apesteguía C.R., *Study of the Alkylation of Phenol with Methanol on Zn(H)-Exchanged NaY Zeolites*, *Catalysis Letters*, 2011, 141, 939-947.
- [74] Sad M.E., Padró C.L., Apesteguía C.R., *Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM5 and HMCM22*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 327, 63–72.
- [75] Bregolato M., Bolis V., Buscob C., Ugliengo P., Bordigac S., Cavani F., Ballarini N., Maselli L., Passeri S., Rossetti I., Forni L., *Methylation of phenol over high-silica beta zeolite: Effect of zeolite acidity and crystal size on catalyst behavior*, *Journal of Catalysis*, 2007, 245, 285–300.
- [76] Reddy K.R., Ramesh K., Seela K.K., Rao V.V., Chary K.V.R., *Alkylation of phenol with methanol over molybdenum oxide supported on NaY zeolite*, *Catalysis Communications*, 2003, 4, 112–117.
- [77] Ballarini N., Cavani F., Maselli L., Passeri S., Rovinetti S., *Mechanistic studies of the role of formaldehyde in the gas-phase methylation of Phenol*, *Journal of Catalysis*, 2008, 256, 215–225.
- [78] Grzybowska-Świerkosz B, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa, 1993.
- [79] Nakajima H., Nomura F., Iszwa S., *Selective methylation of phenols*, 1970, Patent US 3855318 A.
- [80] Ito M., *Method for alkylation of phenols, and catalyst therefor*, 1990, Patent EP 0419045 A1.
- [81] Biały J., Penczek I., Kopytowska N., Wrzyszczyk J., Kulak S., *Sposób wytwarzania dwu- lub jednoortometylowej pochodnej fenolu*, 1979, Patent PL 105922.

- [82] Jamanek D., Zielecka M., Wielgosz Z., Cyruchin K., Gorska A., Krakowiak J., *Fluidized bed application in synthesis of 2,6-dimethylphenol*, [http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/13586/1/61\\_68-68Volume\\_6\\_1.pdf](http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/13586/1/61_68-68Volume_6_1.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [83] Kruk J., Gołębiowski A., Śpiewak Z., Baran P., Wałaszek S, *Sposób otrzymywania katalizatora żelazowo-chromowego do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla*, Patent PL 206854.
- [84] Azoty Tarnów, *Karta charakterystyki mieszaniny katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1*.
- [85] Śpiewak Z, Gołębiowski A., Kruk J., Stołeczki K., Baran P., *Przemysł Chemiczny* 2007, 86, 5, 437-439.
- [86] Łysik P., Górka A., Szarlik S., *Gas-Phase Methylation of Phenol over Iron–Chromium Catalyst*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, str: A-E.
- [87] Berkowicz G., Bradło D., Baron J., Żukowski W., Kandefer S., Szarlik S., Zielecka M., Wielgosz Z., Jamanek D., *Analiza możliwości syntezy 2,6-dimetylofenolu z obiegiem o-krezolu i zagospodarowaniem gazowych produktów ubocznych*, *Przemysł Chemiczny*, 2014 93, 6, 938-944.
- [88] Geldart, D., *Gas Fluidization Technology*, John Wiley&Sons, New York, 1986.
- [89] Orzechowski Z., *Przepływy dwufazowe, jednowymiarowe, ustalone, adiabatyczne*, PWN, Warszawa 1990.
- [90] Berkowicz G., Migas P., Żukowski W., *Fluidization – general information*, *Nowe trendy w naukach inżynierskich* 3, 2012, IV, 64-71.
- [91] Kuni D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*, Second edition, Butterworth-Heinemann, Newton, 1991.
- [92] Ma Jiliang, Chen Xiaoping, Liu Daoyin, *Minimum fluidization velocity of particles with wide size distribution at high temperatures*, *Powder Technology*, 2013, 235, 271–278.
- [93] Suksankraisorn K., Patumsawad S., Fungtammasan B., *Prediction of Minimum Fluidization Velocity from Correlations: An Observation*, *Asian Journal of Energy & Environment*, 2001, 2(2), 145-154.
- [94] Jiliang M, Xiaoping C., Daoyin L., *Minimum fluidization velocity of particles with wide size distribution at high temperatures*, *Powder Technology*, 2013, 235, 271–278.



- [95] Gupta C. K., Sathiyamoorthy D., *Fluid Bed Technology in Materials Processing*, CRC Press, Florida, 1999.
- [96] Wilhelm R.H., Kwauk M., *Fluidization of solid particles*, Chemical Engineering Progress, 1948, 442, 01–18.
- [97] Geldart D., *Types of Gas Fluidization*, Powder Technology, 1973, 7, 285-292.
- [98] Fluidization Technology, Solid Particle Classification, <http://www.fluidizacao.com.br/ing/home.php?pgi=classificacao.php>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [99] Thomas B., Mason M. O., Squires A. M., *Some behaviors of shallow vibrated beds across a wide range in particle size and their implications for powder classification*, Powder Technology, 2000, 111, 34–49.
- [100] R. Van Ommen R. Elli N., *Fluidization*, [http://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/TEACHING/ParticleTechnology/vanOmmen\\_Fluidization.pdf](http://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/TEACHING/ParticleTechnology/vanOmmen_Fluidization.pdf), dostęp z dnia 15.03.2015.
- [101] Squires, A. M., *Contributions toward a history of fluidization*, In Proceedings of the Joint Meeting of Chemical Engineering Society of China and AIChE. Beijing, China, Chemical Industry Press, 1982, pp 322–353.
- [102] Winkler F., *Verfahren zur Herstellung von Wassergas*, 1922, Patent DRP 437970.
- [103] Adlhoch W., Sato H., Wolff J., *High-Temperature Winkler Gasification of Municipal Solid Waste*, Gasification Technologies Conference, San Francisco, 2000, [http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/energy%20systems/gasification/gasifipedia/5-ASADAL\\_BOARD\\_bbs02.pdf](http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/energy%20systems/gasification/gasifipedia/5-ASADAL_BOARD_bbs02.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015
- [104] Hudec P., *FCC catalyst – key element in refinery technology*, 45th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, June 13, 2011, str. 1 – 11, [http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/46\\_ft\\_hudec-fcc.pdf](http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/46_ft_hudec-fcc.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [105] Spath P.L., Dayton D.C., *Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, 2006, [http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE\\_reports/510/510-34929/510-34929.pdf](http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/510/510-34929/510-34929.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.

- [106] Tham Chee Mun, *Production of Polyethylene Using Gas Fluidized Bed Reactor*, <http://klmtechgroup.com/PDF/Articles/articles/Fluidized-Bed-Reactor.pdf>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [107] Cai P., Chen L., van Egmond J, Tilston M., *Some recent advances in fluidized-bed polymerization technology*, *Particuology*, 2010, 8, 578-581.
- [108] INEOS Technologies, Acrylonitrile process, <http://www.ineos.com/businesses/ineos-technologies/technologies/>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [109] Sinha R., *Outlines of Polymer Technology: Manufacture of Polymers*, New Delhi, 2002.
- [110] Ferenz P., *UNIPOL PE Process Technology Advances for the Dynamic Indian Market*, <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2013/Mr.PFerenz.pdf>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [111] Contractor R.M., Garnett D.I., Horowitz H.S., Bergna H.E., Patience G.S., Schwartz J.T., Sisler G.M., *A New Commercial Scale Process for n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride Using a Circulating Fluidized Bed Reactor*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 82, 233–242.
- [112] [http://wichary.eu/wichary/wp-content/files/wicharyPrzemysl/Pawel/Wichary - Separator chodzcy ze zoem fluidalnym firmy FAT PL.pdf](http://wichary.eu/wichary/wp-content/files/wicharyPrzemysl/Pawel/Wichary_-_Separator_chodzcy_ze_zoem_fluidalnym_firmy_FAT_PL.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [113] Holmes J. M, Noble I., Sposób wytwarzania produktu w postaci fabrykowanej liściastej herbaty, 2003, Patent PL 208889.
- [114] Wan Ramil Wan Daud, *Fluidized Bed Dryers — Recent Advances*, *Advanced Powder Technology* 2008, 19, 403–418.
- [115] Briens L., Bojarra, *Monitoring Fluidized Bed drying of Pharmaceutical Granules*, *American Association of Pharmaceutical Scientists*, 2010, 11(4), 1612-1618.
- [116] Tomalczyk M., Heim A., *Construction of a cascade fluid-bed dryer with two impellers*, *Polish Journal of food and nutrition sciences*, 2007, 2(A), 183-185.
- [117] Saurabh S., Garima M., *Fluid Bed Technology: Overview and Parameters for Process Selection*, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, 2010; 2(4), 236-246.
- [118] Bruszura Neuhaus Neotec reklamująca technologię fluidalną, [http://www.neuhaus-neotec.de/partikel\\_ws/files/NN\\_60e\\_Brochure-Fluid-Bed-Technology.pdf](http://www.neuhaus-neotec.de/partikel_ws/files/NN_60e_Brochure-Fluid-Bed-Technology.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.

- [119] Smith P., *Applications of Fluidization to Food Processing*, Blackwell Publishing, Oxford, 2007.
- [120] Dewettinck K., Huyghebaert A., *Fluidized bed coating in food technology*, Trends in Food Science & Technology, 1999, 10(4–5), 163–168.
- [121] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, AnTS Analytical Techniques in the Sciences, Wiley.
- [122] Sherman Hsu C-P., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Chapter 15, Infrared Spectroscopy, 247–283.
- [123] Handke M., Paluszkiewicz Cz., *Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej*, Wydawnictwo Akapit Kraków, Kraków, 1998.
- [124] Kaczmarek M., *Promieniowanie ciał stałych*, <http://biomed.eti.pg.gda.pl/~mariusz/promieniowanie.html>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [125] Narasimhan T.N., *Fourier's heat conduction equation: history, influence, and connections*, Reviews of Geophysics, 1999, 37(1), 151–172.
- [126] Oficjalna strona nagród Nobla, *The Nobel Prize in Physics 1907* [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1907/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1907/), dostęp z dnia 15.03.2015.
- [127] Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A., Tegou E., *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils*, Analytica Chimica Acta, 2006, 573–574, 459–465.
- [128] Gruczyńska E., Faszczka E., Koczoń P., Kowalski B., *Oznaczenie zawartości tłuszczu i wody w majonezach metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera*, Żywność, 2005, 2(43), 95–107.
- [129] Anjos O., Campos M. G., Ruiz P C., P. Antunes, *Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey*, Food Chemistry, 2015, 169, 218–223.
- [130] Palma M., Barroso C.G., *Application of FT-IR spectroscopy to the characterisation and classification of wines, brandies and other distilled drinks*, Talanta, 2002, 58, 265–27.
- [131] Sujka K., Reder M., Koczoń P., *Zastosowanie spektroskopii FT-IR do identyfikacji wybranych napojów spirytusowych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2012, 3, 383–389.

- [132] Dziuba B., *Identification of selected leuconostoc species with use of FTIR spectroscopy and artificial neural networks*, Technologia Alimentaria ACTA Scientiarum Polonorum, 2011, 10(3), 275-285.
- [133] <http://www.envag.com.pl/analizator-gazow/analizatory-gasmet-techology/1024-gasmet-dx-4030-przenosny-analizator-ftir>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [134] [http://www.etapii.com/brochures/gasmet/Health\\_hazard%20DX4040.%20app010.ETA.1213.pdf](http://www.etapii.com/brochures/gasmet/Health_hazard%20DX4040.%20app010.ETA.1213.pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [135] [https://www.aiha.org/localsections/html/neaiha/Gasmet%20Introduction%20\(Safety%20Inc\).pdf](https://www.aiha.org/localsections/html/neaiha/Gasmet%20Introduction%20(Safety%20Inc).pdf), dostęp z dnia 15.02.2015.
- [136] Simonescu C.M., *Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies*, <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38543.pdf>, dostęp na dzień 15.03.2015.
- [137] Baron J., Berkowicz G., Kandeferski S., Żukowski W., Szarlik S., Zielecka M., Wielgosz Z., Jamanek D., *The choice of the fraction of iron-chromium catalyst powder providing the correct fluidization process*, Materiały Konferencyjne VII Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Kraków, str. 3-12.
- [138] Baron J., Berkowicz G., Kandeferski S., Żukowski W., Szarlik S., Zielecka M., Wielgosz Z., Jamanek D., *Determination of minimum fluidization velocity of the iron-chromium catalyst TZC as a fundamental task for the further design of synthesis in fluidized-bed catalytic reactor*, Młodzi naukowcy dla polskiej nauki Część IV Nauki Inżynierskie Tom I, Kraków, 2012, str. 86-93.
- [139] Fluid Properties Calculator, <http://www.mhlt.uwaterloo.ca/old/onlinetools/airprop/airprop.html>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [140] Guo Q., Liu H., Shen W., Yan X., Jia R., *Influence of sound wave characteristics on fluidization behaviors of ultrafine particles*, Chemical Engineering Journal, 2006, 119, 1-9.
- [141] Laszuk A., Pabiś A., Szczupak M., *Fluidyzacja gaz-ciało stałe wspomagana mieszaniem mechanicznym*, Czasopismo Techniczne 4-Ch/2006, 105-113.
- [142] Żukowski W., Berkowicz G., Baron J., Kandeferski S., Jamanek D., Szarlik S., Wielgosz Z., Zielecka M., *Selective phenol methylation to 2,6-dimethylphenol in a fluidized bed of iron-chromium mixed oxide catalyst with o-cresol circulation*, Chemistry Central Journal, 2014, 8:51.

- [143] Baron J., Berkowicz G., Żukowski W., Kandefer S., *Metoda ciągłego pomiaru składu mieszaniny poreakcyjnej podczas syntezy 2,6-dimetylofenolu*, Przemysł Chemiczny, 2013, 92, 6, 1067-1074.
- [144] Berkowicz G., *Monitorowanie procesu chemicznego on-line*, Struna Biuletyn Młodych Naukowców, 2012/2013, 1, 54-60.
- [145] NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, dostęp z dnia 15.03.2015.
- [146] United States Department of Labor, *Phenol and Cresol*, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org032/org032.html>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [147] Jones D.S.J., Pujadó P.R., *Handbook of Petroleum Processing*, Springer Sciences & Business Media, Dordrecht, 2008.
- [148] Ali. A., *Packed Bed Catalytic Reactors and Its Sizing*, Engpedia, <http://www.enggpedia.com/chemical-engineering-encyclopedia/dictionary/chemical-processes/1796-packed-bed-catalytic-reactors-sizing>, dostęp z dnia 15.02.2015.
- [149] Baron J., Berkowicz G., Żukowski W., Kandefer S., Szarlik S., Zielecka M., Wielgosz Z., Jamanek D., *Synteza 2,6-dimetylofenolu we fluidalnym złożu przemysłowego katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1*, Przemysł Chemiczny, 2013, 92, 5, 853-858.
- [150] Yeager G.W., Takemori M.T., *Powder coating of thermosetting resin(s), polyphenylene ether(s) and curing agent(s)*, 1999, Patent US 6784260 B2.
- [151] Van Aert H., *Controlled molecular weight by the precipitation polymerization of 2,6-dimethylphenol*, Pure and Applied Chemistry, 1995, A32(3), 515-523.

## **VII. STRESZCZENIE**

Rozprawa doktorska dotyczy zastosowania złoża fluidalnego do syntezy 2,6-dimetylofenolu (2,6-DMP) – związku szczególnie istotnego dla przemysłu tworzyw sztucznych. W pracy zaproponowano przeprowadzenie syntezy 2,6-DMP z użyciem złoża utworzonego z ziaren katalizatora TZC-3/1, zwykle stosowanego w procesie wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla.

Ze względu na sposób organizacji procesu otrzymywania 2,6-DMP w pierwszej części pracy eksperymentalnej określono warunki stabilnej fluidyzacji warstwy ziaren TZC-3/1, która tworzyć będzie właściwą przestrzeń reakcyjną w procesie syntezy. Reaktor fluidyzacyjny połączono specjalnie zaprojektowanym systemem rozcieńczeń z analizatorem FTIR, a sam analizator wykalibrowano tak, aby możliwe było ciągłe monitorowanie ilości produktów otrzymywanych w trakcie wytwarzania 2,6-DMP.

Wyniki badań wykazały, że niezależnie od temperatury oraz nadmiaru środka alkilującego, w produktach procesu otrzymywania 2,6-DMP zawsze znajdować się będzie duża ilość o-krezolu będącego produktem pośrednim metylowania fenolu do 2,6-DMP. Gdy w produktach procesu przebiegającego w wyniku reakcji następczych znajduje się duża ilość produktu pośredniego, może okazać się efektywne wyizolowanie go oraz zawrócenie go ponownie do reaktora. W warunkach laboratoryjnych, niezawierających systemu wydzielenia i zwracania składnika stan taki stworzono sztucznie poprzez wprowadzenie o-krezolu do mieszaniny surowca a następnie dobranie takich warunków prowadzenia procesu, aby jego ilość przed i po reakcji była taka sama. W wyniku serii syntez 2,6-DMP z mieszanek zawierających fenol, o-krezol, metanol i wodę określono stacjonarne warunki prowadzenia procesu z cyrkulacją o-krezolu w procesie. Wykorzystując dwuwymiarową aproksymację wyniki syntez 2,6-DMP ze zmienną ilością o-krezolu w surowcu przedstawiono w postaci wykresów pozwalających przewidzieć jak będzie zachowywał się układ syntezy 2,6-DMP przy zmianie wybranych parametrów prowadzenia procesu. W wyniku graficznej optymalizacji procesu metylowania fenolu na TZC-3/1 znaleziono najkorzystniejsze warunki syntezy 2,6-DMP pod względem wydajności produktu, zużycia fenolu oraz ilości ubocznych 2,4-DMP i 2,4,6-TMP.

## **VIII. ABSTRACT**

The dissertation concerns the use of a fluidized bed for the synthesis of 2,6-dimethylphenol (2,6-DMP), which is particularly important for the plastics industry. The paper proposes to carry out the synthesis of 2,6-DMP with a bed formed by grain of the TZC-3/1 catalyst, normally used for the high temperature conversion of carbon monoxide process.

Due to the type of organization of 2,6-DMP process, in the first part of the experimental work the conditions of stable fluidization of TZC- 3/1 particles were found, because this catalyst will create the appropriate reaction space for the synthesis process. The fluidized bed reactor was connected with FTIR analyzer by the specially designed dilution system. The FTIR spectrometer was calibrated in a way which made it possible for the continuous monitoring of the quantities of the products obtained during the preparation of 2,6-DMP.

The results showed that in the products of the process there will always be a large amount of o-cresol which is the intermediate product during methylation of phenol to 2,6-DMP regardless of the temperature and the excess of alkylating agent. In the case of the process in which as a result of subsequent reaction in the mixture leaving reactor there is a large amount of an intermediate product it may be more cost-effective to isolate and recycle it to the reactor. In laboratory conditions without separating and recycling system, that kind of state can be artificially created by placing it in the mixture of substrates and selecting conditions for the process to ensure that the amount of this component before and after reaction is the same. The conditions of 2,6-DMP process with circulating o-cresol were found by a series of syntheses from mixtures containing phenol, o-cresol, methanol and water. Using a two-dimensional approximation of the results of the synthesis of 2,6-DMP with variable amounts of o-cresol in substrate mixture are shown in graphs which allow to prediction how the system of 2,6-DMP synthesis will behave when selected parameters will be changing. The optimum conditions for the synthesis of 2,6-DMP in terms of target product yield, phenol conversion, the share of 2,4-DMP and 2,4,6-TMP were found.

## IX. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Wzór strukturalny 2,6-dimetylofenolu _____	9
Rysunek 2. Otrzymywanie politlenku fenylu z 2,6 DMP _____	11
Rysunek 3. Możliwe kierunki reakcji fenolu z alkoholem metylowym _____	14
Rysunek 4. Mechanizm metylowania fenolu w obecności katalizatora kwasowo-zasadowego wg. Sreekumar'a i Suganon'a _____	16
Rysunek 5. Katalizator żelazowo-chromowy TZC-3/1 _____	17
Rysunek 6. Schematyczne reżimy fluidyzacji _____	21
Rysunek 7. Schemat zależności spadku ciśnienia na warstwie materiału od prędkości czynnika fluidyzującego _____	22
Rysunek 8. Cechy hydrodynamiczne złoża fluidalnego _____	23
Rysunek 9. Podział proszków według klasyfikacji Geldarta _____	26
Rysunek 10. Schematyczna różnica w rozkładzie sił działających na ziarna proszków z grup Geldarta _____	28
Rysunek 11. Schematyczne zakłócenia procesu fluidyzacji _____	28
Rysunek 12. Schemat procesu granulowania w złożu fluidalnym _____	32
Rysunek 13. Schemat budowy i działania interferometru Michelsona _____	36
Rysunek 14. Schematyczne przekształcenie interferogramu w widmo za pomocą transformaty Fouriera _____	38
Rysunek 15. Obrazy mikroskopowe pyłu katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 pobranego przed pastylkowaniem, w powiększeniach x40, x120, x500, x2500 _____	46
Rysunek 16. Zakłócenia przebiegu procesu fluidyzacji katalizatora TZC-3/1 obserwowane podczas badań nad doborem odpowiedniego uziarnienia materiału _____	47
Rysunek 17. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 0-120 $\mu\text{m}$ w powiększeniach x40, x120, x500 i x2500 _____	48
Rysunek 18. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 75-150 $\mu\text{m}$ w powiększeniach x40, x120, x500 i x2500 _____	49
Rysunek 19. Obrazy mikroskopowe katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 o wielkości ziaren 75-150 $\mu\text{m}$ po oczyszczaniu pneumatycznym w powiększeniach x40, x120, x500 i x2500 _____	50
Rysunek 20. Obrazy mikroskopowe ziaren katalizatora żelazowo-chromowego TZC-3/1 po przemyciu alkoholem metylowym _____	51
Rysunek 21. Hipotetyczna wartość $U_{mf}$ wyodrębnionej frakcji TZC-3/1 przy użyciu wzoru zaproponowanego przez Wen i Yu _____	53



Rysunek 22. Schemat instalacji do pomiaru spadku ciśnienia w warstwie katalizatora w przedziale temp. 20-300°C _____	54
Rysunek 23. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 20°C _____	56
Rysunek 24. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 55°C _____	56
Rysunek 25. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 120°C _____	57
Rysunek 26. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 200°C _____	57
Rysunek 27. Zmiana spadku ciśnienia w warstwie katalizatora TZC-3/1 wraz ze zmianą prędkości przepływu czynnika fluidyzującego w 300°C _____	58
Rysunek 28. Liniowe równania regresji w zakresie niskich i wysokich wartości strumieni przepływającego czynnika fluidyzującego na przykładzie eksperymentu przeprowadzonego w 200°C _____	59
Rysunek 29. Schemat instalacji laboratoryjnej do syntezy 2,6-DMP wraz z układem analitycznym _____	63
Rysunek 30. Stanowisko laboratoryjne do monitorowania procesu metylowania fenolu na TZC-3/1 _____	64
Rysunek 31. Maksymalne stężenie wybranych substancji w fazie gazowej w danej temperaturze _____	66
Rysunek 32. Otrzymane w podczerwieni widmo fenolu _____	68
Rysunek 33. Zmiana stężenia fenolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach _____	68
Rysunek 34. Otrzymane w podczerwieni widmo o-krezolu _____	70
Rysunek 35. Zmiana stężenia o-krezolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach _____	70
Rysunek 36. Otrzymane w podczerwieni widmo p-krezolu _____	72
Rysunek 37. Zmiana stężenia p-krezolu w trakcie odparowania naważek czystego związku w pięciu próbach _____	72
Rysunek 38. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,6-DMP _____	74
Rysunek 39. Zmiana stężenia 2,6-DMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach _____	74
Rysunek 40. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,4-DMP _____	76
Rysunek 41. Zmiana stężenia 2,4-DMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach _____	76
Rysunek 42. Otrzymane w podczerwieni widmo 2,4,6-TMP _____	78
Rysunek 43. Zmiana stężenia 2,4,6-TMP w trakcie odparowania naważek czystego związku w sześciu próbach _____	78
Rysunek 44. Zestawienie widm IR aromatycznych składników procesu syntezy 2,6-DMP na katalizatorze TZC-3/1 _____	80

Rysunek 45. Widma IR aromatycznych składników procesu 2,6-DMP w trzech wybranych do równoczesnej analizy zakresach liczby falowej _____	82
Rysunek 46. Widmo IR wody _____	83
Rysunek 47. Zmiany stężenia wody podczas kalibracji FTIR w zakresie 4200-3800 cm <sup>-1</sup> _____	84
Rysunek 48. Widmo CO <sub>2</sub> wraz z standardowym (czerwony) i nowo przyjętym (niebieski) zakresem analizy _____	85
Rysunek 49. Zmiany stężenie wody i metanolu podczas dozowania mieszaniny woda-metanol przed kalibracją _____	86
Rysunek 50. Zmiany stężenie wody i metanolu podczas dozowania mieszaniny woda-metanol po rekaliibracji _____	87
Rysunek 51. Widmo IR metanu wraz z zaznaczonym na czerwono pasmem wybranym do analizy _____	88
Rysunek 52. Widmo IR etanu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem _____	88
Rysunek 53. Widmo IR propanu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem _____	89
Rysunek 54. Widmo IR etenu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem analizy _____	89
Rysunek 55. Widmo IR monotlenku węgla wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem _____	90
Rysunek 56. Widmo IR formaldehydu wraz z zaznaczonym na czerwono wybranym do analizy zakresem _____	90
Rysunek 57. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego o-krezolu, 2,5-DMP, 2,4,6-TMP _____	93
Rysunek 58. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego p-krezolu, 2,3-DMP, 3,4,5-TMP _____	94
Rysunek 59. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego m-krezolu, 2,4-DMP _____	95
Rysunek 60. Chromatogramy TIC (a) i SIR (b) wzorcowego anizolu, 2,6-DMP, oraz 2,3,5-TMP _____	96
Rysunek 61. Rejestrowane przez analizator FTIR strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:5:1 _____	101
Rysunek 62. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:5:1 _____	102
Rysunek 63. Stopnie przereagowania fenolu i metanolu podczas syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:5:1 w różnych temperaturach, z wyszczególnieniem metanolu, który przereagował do produktów orto-podstawionych _____	103

Rysunek 64. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w proporcji molowej 1:8:1 _____	107
Rysunek 65. Schemat ideowy węzła syntezy 2,6-DMP z cyrkulacją o-krezolu w układzie _____	110
Rysunek 66. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:5:1 _____	114
Rysunek 67. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:5:1 _____	116
Rysunek 68. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:5:1 _____	118
Rysunek 69. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:1:5:1 _____	120
Rysunek 70. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol, metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:8:1 w funkcji temperatury procesu _____	125
Rysunek 71. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,5:8:1 w funkcji temperatury procesu _____	127
Rysunek 72. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:5:1 w funkcji temperatury procesu _____	129
Rysunek 73. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:8:1 w funkcji temperatury procesu _____	131
Rysunek 74. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol, metanol, woda w proporcji molowej 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu _____	136
Rysunek 75. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C _____	137
Rysunek 76. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C _____	137
Rysunek 77. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C _____	138
Rysunek 78. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C _____	138

- Rysunek 79. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,2:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 140
- Rysunek 80. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C \_\_\_\_\_ 142
- Rysunek 81. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C \_\_\_\_\_ 142
- Rysunek 82. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 143
- Rysunek 83. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,2:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C \_\_\_\_\_ 143
- Rysunek 84. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,4:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 144
- Rysunek 85. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C \_\_\_\_\_ 146
- Rysunek 86. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 146
- Rysunek 87. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 147
- Rysunek 88. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,4:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C \_\_\_\_\_ 147
- Rysunek 89. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,5:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 148
- Rysunek 90. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C \_\_\_\_\_ 150
- Rysunek 91. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C \_\_\_\_\_ 150
- Rysunek 92. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 151

- Rysunek 93. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,5:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C \_\_\_\_\_ 151
- Rysunek 94. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,6:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 152
- Rysunek 95. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C \_\_\_\_\_ 154
- Rysunek 96. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C \_\_\_\_\_ 154
- Rysunek 97. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 155
- Rysunek 98. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,6:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C \_\_\_\_\_ 155
- Rysunek 99. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,7:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 157
- Rysunek 100. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 315 do 320°C \_\_\_\_\_ 159
- Rysunek 101. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 335 do 340°C \_\_\_\_\_ 159
- Rysunek 102. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 355 do 360°C \_\_\_\_\_ 160
- Rysunek 103. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,7:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 375 do 380°C \_\_\_\_\_ 160
- Rysunek 104. Molowe strumienie produktów procesu syntezy 2,6-DMP prowadzonego z surowca fenol, o-krezol metanol, woda w proporcji molowej 1:0,8:8:1 na 100 g TZC-3/1 w funkcji temperatury procesu 161
- Rysunek 105. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 325 do 330°C \_\_\_\_\_ 163
- Rysunek 106. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 345 do 350°C \_\_\_\_\_ 163

- Rysunek 107. Chromatogram produktu zebranego podczas syntezy z surowca 1:0,8:8:1 na 100g TZC-3/1 w ciągu 5 min przy zmianie temperatury złoża od 365 do 370°C \_\_\_\_\_ 164
- Rysunek 108. Mapa zależności współczynnika  $\Phi$  ( $o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out}$ ) w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:x:8:1 dla procesu prowadzonego na 50g katalizatora TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 166
- Rysunek 109. Mapa wydajności 2,6-DMP we węźle technologicznym w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 50 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 167
- Rysunek 110. Mapa zależności stopnia przereagowania fenolu w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 50 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 168
- Rysunek 111. Mapa zależności zawartości 2,4-DMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 50 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 169
- Rysunek 112. Mapa zależności zawartości 2,4,6-TMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 50 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 169
- Rysunek 113. Mapa zależności współczynnika  $\Phi$  ( $o\text{-krezol}_{in}/o\text{-krezol}_{out}$ ) w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  [%] oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 dla procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 171
- Rysunek 114. Mapa wydajności 2,6-DMP we węźle technologicznym w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 171
- Rysunek 115. Mapa zależności zawartości 2,4-DMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 172
- Rysunek 116. Mapa zależności zawartości 2,4,6-TMP w produktach procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:x:8:1 w funkcji stosunku  $o\text{-krezol}_{in}/fenol_{in}$  oraz temperatury procesu prowadzonego na 100 g TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 172
- Rysunek 117. Macierze stworzone na potrzeby określenia stechiometrii procesu \_ 174
- Rysunek 118. Model stechiometryczny procesu \_\_\_\_\_ 175
- Rysunek 119. Uzupełniony o wyliczone z bilansu wielkości strumieni  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , wykres rozkładu alkoholu metylowego podczas syntezy z mieszaniny 1:0,6:8:1 na 50g katalizatora TZC-3/1 \_\_\_\_\_ 178

## X. SPIS TABEL

Tabela 1. Właściwości fizyczne 2,6-DMP _____	9
Tabela 2. Zawartość związków składowych w TZC-3/1 _____	18
Tabela 3. Współczynniki kierunkowe wyznaczonych liniowych równań regresji w zakresie niskich i wysokich szybkości przepływu gazu oraz współczynniki determinacji dopasowania krzywych do danych eksperymentalnych wraz z wyznaczonymi na ich podstawie prędkościami minimum fluidyzacji TZC-3/1 w temperaturach 22, 55, 120, 200 oraz 300°C _____	59
Tabela 4. Zmiana stężenia składników w strumieniu surowców wraz z przyjętymi stopniami rozcieńczenia _____	65
Tabela 5. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji fenolu _____	69
Tabela 6. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji o-krezolu _____	71
Tabela 7. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji p-krezolu _____	73
Tabela 8. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,6-DMP _____	75
Tabela 9. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,4-DMP _____	77
Tabela 10. Wyniki obliczeń przeprowadzonych podczas kalibracji 2,4,6-TMP _____	79
Tabela 11. Zakresy widma IR wykorzystane w analizie FTIR niearomatycznych składników procesu metylowania fenolu na TZC-3/1 _____	91
Tabela 12. Parametry chromatograficznej analizy produktów procesu 2,6-DMP _____	92
Tabela 13. Uzyskane w przyjętej metodzie analizy chromatograficznej czasy retencji fenolu i jego metylowych pochodnych _____	92
Tabela 14. Zestawienie parametrów prowadzenia procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:5:1 _____	99
Tabela 15. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda o stosunkach molowych 1:5:1 _____	104
Tabela 16. Stopień przereagowania fenolu oraz selektywność i wydajność procesu 2,6-DMP z surowca fenol, metanol, woda w stos. molowym 1:5:1 _____	105
Tabela 17. Parametry procesu prowadzonego z surowca fenol, metanol, woda w stos. molowym 1:8:1 _____	106
Tabela 18. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1 _____	108
Tabela 19. Stopień przereagowania fenolu oraz selektywność i wydajność procesu 2,6-DMP z surowca fenol, metanol, woda w stosunku molowym 1:8:1 _____	108
Tabela 20. Zestawienie wielkości dozowanych strumieni podczas cyklu syntez z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:5:1 _____	113
Tabela 21. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,4:5:1 _____	115

Tabela 22. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	115
Tabela 23. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,6:5:1	117
Tabela 24. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,6:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	117
Tabela 25. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:0,8:5:1	119
Tabela 26. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	119
Tabela 27. Uśrednione wartości molowych strumieni produktów procesu 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o- krezol, metanol, woda w stosunku molowym 1:1:5:1	121
Tabela 28. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:1:5:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	121
Tabela 29. Zestawienie wielkości dozowanych strumieni podczas cyklu syntez z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:x:8:1	123
Tabela 30. Wartości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 w wybranych temperaturach procesu	126
Tabela 31. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	126
Tabela 32. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,5:8:1 w wybranych temperaturach procesu	128
Tabela 33. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,5:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (* wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} > o-krezol_{out}$ , ** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	128
Tabela 34. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 w wybranych temperaturach procesu	130
Tabela 35. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,6:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (* wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} > o-krezol_{out}$ , ** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ )	130



Tabela 36. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,8:8:1 w wybranych temperaturach procesu _____	132
Tabela 37. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (* wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} > o-krezol_{out}$ , ** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	132
Tabela 38. Wielkości dozowanych strumieni podczas syntezy z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol woda jak 1:x:8:1 na 100 g TZC-3/1 _____	134
Tabela 39. Wartości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	139
Tabela 40. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0:8:1 na 100 g TZC-3/1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	139
Tabela 41. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,2:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	141
Tabela 42. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,2:8:1 w obszarze reaktora i węzła technologicznego (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	141
Tabela 43. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	145
Tabela 44. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,4:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	145
Tabela 45. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	149
Tabela 46. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (* wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} > o-krezol_{out}$ , ** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	149
Tabela 47. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	153
Tabela 48. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,6:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (* wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} > o-krezol_{out}$ , ** wyniki osiągnięte gdy $o-krezol_{in} < o-krezol_{out}$ ) _____	153
Tabela 49. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,7:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu _____	158

- Tabela 50. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda 1:0,7:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ ) \_158
- Tabela 51. Wielkości strumieni produktów procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 na 100 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach procesu \_\_\_\_\_ 162
- Tabela 52. Podsumowanie syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,8:8:1 na 100 g złożu TZC-3/1 (\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} > o\text{-krezol}_{out}$ , \*\* wyniki osiągnięte gdy  $o\text{-krezol}_{in} < o\text{-krezol}_{out}$ ) \_162
- Tabela 53. Zmiana adiabatycznego przyrostu temperatury procesu syntezy 2,6-DMP z mieszaniny fenol, o-krezol, metanol, woda jak 1:0,5:8:1 na 50 g TZC-3/1 w wybranych temperaturach \_\_\_\_\_ 179
- Tabela 54. Bilans cieplny w wybranych stanach stacjonarnych syntezy 2,6-DMP z obiegiem o-krezolu \_\_\_\_\_ 180
- Tabela 55. Bilans cieplny syntezy 2,6-DMP w wybranych stanach stacjonarnych z uwzględnieniem spalania mieszaniny gazowej \_\_\_\_\_ 181