

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772407 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772407

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.08.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.08.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.02.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.08.1976 SU 2409070

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Sterlitamaxky Opytno-Promyshlenny, Sterlitamak, 10 Bashkirkaya ASSR, USSR, U.R.S.S., (SU)

2 •Novokuibyshevsky Filial Giprokauchuka, ulitsa Safrasiana 10, Kuibyshevskaya oblast, Novokuibyshevsk, USSR, U.R.S.S., (SU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Michurov, Jury Ivanovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

2 •Yanshevsky, Vladimir Avgustovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

3 •Filippova, Rufina Alexandrovna, USSR, U.R.S.S., (SU)

4 •Gurvich, Yakov Abramovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

5 •Logutov, Igor Jurievich, USSR, U.R.S.S., (SU)

6 •Egoricheva, Sofya Alexandrovna, USSR, U.R.S.S., (SU)

7 •Belgorodsky, Izrail Markovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

8 •Vyborov, Sergei Gerasimovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä 2,6-ditert-butyylifenolin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av 2,6-ditert-butyylfenol

2.51
Sterlitamaxky Opytno-Promyshlenny Neftekhimichesky zavod, Sterlitamak
10, Bashkirskaya ASSR, Neuvostoliitto
Novokuibyshevsky Filial Giprokauchuka, Ulitsa Safrasiana 10,
Novokuibyshevsk, Kuibyshevskaya Oblast, Neuvostoliitto

Menetelmä 2,6-ditert-butyylifenolin valmistamiseksi - Förfarande
för framställning av 2,6-ditert-butyylfenol

Tämä keksintö koskee petrokemian ja kemian teollisuutta ja
tarkemmin tapaa valmistaa 2,6-ditert-butyylifenolia, joka on
käyttökelpoinen polymeerimateriaaleille tarkoitettujen stabilisaat -
torien valmistuksessa.

Alalla tunnetaan menetelmä 2,6-ditert-butyylifenolin valmis -
tamiseksi alkyloimalla fenoli puhtaalla isobuteenilla sellaisen
katalysaattorin läsnäollessa, joka on fenoliin liuotettu alumiini
(DE-patentti 1 137 444).

Tässä menetelmässä saadaan orto-tert-butyylifenolia ja 65-70
mol-% 2,6-ditert-butyylifenolia. Tunnetun menetelmän haittana on
käytetyn puhtaan isobuteenin korkeat kustannukset, joka isobuteeni
on otettava talteen isobuteenia sisältävistä hiilivedyistä moni -
mutkaisilla menetelmillä.

Alalla tunnetaan fenolin alkylointi n-buteeneilla lämpöti -
lassa 140-240°C katalysaattorin läsnäollessa, esim. fenoliin liuo -
tetun alumiinin läsnäollessa. Lämpötilassa 150°C 2-sek.-butyyli -
fenolin saanto on 27,5 mooli-% (ver. DE-patenttijulkaisu 2 333 745).

Edelleen tunnetaan menetelmä 2,6-ditert-butyyllifenolin valmistamiseksi seoksena 2-tert-butyyllifenolin kanssa (US-patentti 2 831 898). Fenolin alkylointi suoritetaan noin 50 mol-% isobuteenia sisältävällä isomeeristen buteenien seoksella katalysaattorin läsnäollessa, esim. fenoliin liuotetun alumiinin läsnäollessa ja lämpötilassa 70-250°C, edullisesti 90-130°C.

Tämän menetelmän haittana on sivutuotteen 2-sek-butyyllifenolin muodostuminen, jolloin sivutuotteen pitoisuus riippuu isomeeristen buteenien lähtöseoksessa olevasta isobuteenin pitoisuudesta.

Taulukossa 1 on esitetty arvoja, jotka osoittavat alkylointimenetelmän selektiivisyyden isomeeristen buteenien seoksessa olevan isobuteenin alku- ja loppupitoisuuden funktiona.

Taulukko 1

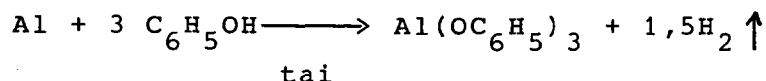
Koe n:o	Lämpötila °C	Isobuteenin pitoi- suus isomeeristen buteenien seoksessa mol-%		Lopputuotteiden pitoisuus mol-%	
		alussa	lopusa	2,6-ditert- butyyllifenoli	2-sek-butyy- lifenoli
1	110	45,4	20,4	65,5	0,7
2	110	45,4	4,1	66,2	3,2

Kuten taulukosta nähdään, mitä suurempi on isobuteenin konversio, sitä suurempi on sivutuotteen, se on, butyyllifenolin määrä. Mainitun sivutuotteen läsnäolosta on seurauksena, että isomeeristen buteenien seokseen sisältynyt isobuteeni käytetään vain osittain, mikä on taloudellisesti tehotonta. On mahdotonta ottaa kokonaan talteen isobuteeni prosessin ollessa selektiivinen. Alkylointiprosessin jälkeen jää jäljelle 20,4 mol-% isobuteenia sisältäviä n-buteeneja, joilla ei ole mitään laajaa käyttöä.

Tämän keksinnön tarkoitus on päästä edellä mainituista tekniikan tason muksisten menetelmien haitoista.

Tämä keksintö kohdistuu 2,6-ditert-butyyllifenolien valmistusmenetelmässä sellaisten prosessiolosuhteiden aikaansaamiseen, jotka tekisivät mahdolliseksi saavuttaa isobuteenin korkea konversio samanaikaisesti alentaen sivutuotteiden saantoa.

Tämä tavoite toteutetaan siten, että 2,6-ditert-butyylifenolia valmistetaan alkuloimalla fenolia isomeeristen buteenien seoksella sellaisen alumiinifenolaatti katalysaattorin läsnäollessa ja sen jälkeen eristämällä haluttu tuote. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyä alumiinifenolaattikatalysaattoria muodostuu liuottaessa kuumentamalla puhdasta alumiinia tai triisobutyylialumiinia fenoliin seuraavan reaktion mukaan:



Keksinnölle on tunnusomaista, että fenolin alkylointi suoritetaan monotert-butyylifenolin läsnäollessa syöttämällä vastavirtaan fenolia ja isomeeristen buteenien seosta ja alentamalla asteittain lämpötilaa 120°C:sta, jolloin isobutyleenin pitoisuus seoksessa on 45-78%, 50°C:een, jolloin isobutyleenin pitoisuus on 1,5 - 2,6%.

On edullista suorittaa fenolin alkylointi kun läsnä on 20-50 mol-% monotert-butyylifenolia.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan seuraavalla tavalla.

Isomeeristen buteenien seoksella suoritettavassa fenolin alkyloinnissa 2-sek-butyylifenolin muodostumisnopeus riippuu fenolin isobuteenilla tapahtuneen alkyloinnin asteesta. Fenolin alkylointiasteen noustessa isobuteenilla ja n-buteenilla tapahtuvan alkyloinnin nopeus laskee samanaikaisesti. Kuitenkin n-buteeneilla tapahtuvan fenolin alkyloinnin nopeus laskee olennaisesti nopeammin kuten nähdään alla olevasta taulukosta 2.

Taulukko 2

Fenolin pitoisuus monotert-butyylife- nolin kanssa olevas- sa seoksessa, mol-%	Fenolin alkylointinopeuden suhteellinen lasku	
	Alkylointi isobu- teenilla	Alkylointi n-butee- neilla
100	1,0	1,0
90	0,93	0,74
80	0,86	0,43
70	0,78	0,30
60	0,70	0,21
50	0,63	0,12

Kuten taulukosta 2 nähdään, fenolin alkylointiasteen nostamiseksi on tarpeen lisätä monotert-butyyylifenolia sellainen määrä, että lähtöfenolin pitoisuus ei ylitä 80 mol-%. On edullista suorittaa fenolin alkylointi kun läsnä on 20-50 mol-% monotert-butyyylifenolia.

Alkylointiprosessin lämpötila vaikuttaa voimakkaasti isobuteenin ja n-buteenin avulla tapahtuvan fenolin alkyloinnin suhteelliseen nopeuteen. Reaktiolämpötilan noustessa n-buteenien ja isobuteenin avulla tapahtuvan fenolin alkyloinnin nopeusvakioiden suhde kohoaa ja täten 2-sek-butyyylifenolin pitoisuus reaktiotuotteissa kasvaa. Lämpötilan vaikutus n-buteeneilla ja isobuteeneilla tapahtuvan fenolin alkyloinnin nopeusvakioiden suhteeseen esitetään alla olevassa taulukossa 3.

Taulukko 3

Lämpötila °C	n-buteeneilla ja isobuteenilla tapahtuvan fenolin alkyloinnin nopeusvakioiden välinen suhde
90	1 170
100	580
110	270

Suurin määrä 2-sek-butyyylifenolia muodostuu isobuteenin pitoisuuksien ollessa alhaisia (alle 5 mooli-%) isomeeristen buteenien seoksessa, minkä vuoksi tässä tapauksessa alkylointireaktion lämpötilaa tulisi alentaa mahdollisimman paljon. Tarkoituksena varmistaa, että reaktioaika ei olisi liian pitkä isobuteenin pitoisuuden ollessa korkeahko isomeeristen buteenien seoksessa, lämpötilaa tulisi nostaa. Ottaen huomioon se seikka, että 2-6-ditert-butyyli-fenolin maksimisaanto havaitaan lämpötilassa, joka ei ole yli 120°C, ei ole toivottavaa aloittaa alkylointiprosessia korkeammassa lämpötilassa.

Keksinnön mukaisen alkylointiprosessin alumiinifenolaattikatalysaattori valmistetaan millä tahansa tavanomaisella menetelmällä.

Edellä mainitun katalysaattorin sisältävään sulaan lähtöfenoliin lisätään monotert-butyyylifenolia ja tämä seos joka sisältää edullisesti 20-50 mol-% monotert-butyyylifenolia syötetään johdon 1 kautta reaktorin 2 yläosaan, jossa lämpötila on 50°C. Seoksessa olevan fenolin pitoisuuden ei tulisi ylittää 80 mol-%. Reaktori jaetaan kolmeen vyöhykkeeseen siinä tapauksessa, että lähtöfenoli

syötetään reaktoriin yli 80 mol-% olevana pitoisuutena. Monotert-butyyylifenolia sellaisena kuin se on muodostunut alkylointiprosessin aikana, pumpataan vyöhykkeestä 3 ja 4 pumpulla 5 johdon 6 kautta lähtöfenolin kanssa seokseen, niin että fenolin pitoisuus reaktorin suulla ei ylitä 80 mol-%. Isomeeristen buteenien seosta, jonka isobuteenipitoisuus on 45-78 mol-%, syötetään johdon 7 kautta reaktorin 2 alaosaan, jossa lämpötila on 120°C. Alennettaessa isobuteenin pitoisuus 80 mol-%:sta 1,5 mol-%:iin isomeeristen buteenien seoksessa, reaktorin lämpötila vaihtelee siis reaktorin alaosassa olevasta 120°C:sta reaktorin yläosassa olevaan 50°C:een. Reaktorin yläosasta johdon 8 kautta poistetaan isomeeristen buteenien seos, jonka isobuteenipitoisuus on 1,5 - 2,6 mol-%. Reaktorin alaosasta tert-butyyylifenolien seos poistetaan johdon 9 kautta, josta seoksesta 2,6-ditert-butyyylifenoli erotetaan jakotislaamalla sen jälkeen, kun katalysaattori on hajotettu vedellä.

Modifioitujen prosessiolosuhteiden ansiosta varmistetaan korkea isobuteenin konversio verrattuna tekniikan tunnetun tason mukaisiin menetelmiin 2,6-ditert-butyyylifenolin valmistamiseksi kuitenkin huonontamatta lopputuotteen laatua. Edelleen muodostuneiden sivutuotteiden määrä on 2-3 kertaa vähemmän kuin tunnetuissa 2,6-ditert-butyyylifenolin valmistusmenetelmissä. Fenolin alkyloinnin jälkeen jäljelle jäävillä ja alle 5 mol-% isobuteenia sisältävillä n-buteeneilla on laajaa kaupallista käyttöä divinyylin, metyylietyyliketonin ja muiden tuotteiden valmistuksessa.

Jotta tätä keksintöä ymmärrettäisiin paremmin, seuraavassa annetaan 2,6-ditert-butyyylifenolin valmistusmenetelmän muutamia erityisesimerkkejä.

Esimerkki 1

140 g:aan fenolia liuotetaan 0,7 g metallista alumiinia lämpötilassa 160°C, liuos jäähdytetään 100°C:n lämpötilaan ja lisätään 62 g seuraavan koostumuksen, mooli-%, omaavaa 2-tert-butyyylifenolin jaetta: 2-tert-butyyylifenoli 96,7, fenoli 2,4, 2,6-ditert-butyyylifenoli 0,9. Tuloksena muodostuva seos jäähdytetään 50°C:n lämpöti-

laan ja syötetään vastavirtatyypin reaktorin yläosaan. Reaktorin alaosaan syötetään 155 g isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 78 mooli-% isobuteenia. Kun seoksen isobuteenin pitoisuus laskee isomeeristen buteenien seoksessa, reaktorin lämpötila laskee reaktorin alaosassa olevasta 120°C:stä reaktorin yläosassa olevaan 50°C:seen. Reaktorin yläosasta poistetaan 2 mooli-% isobuteenia sisältävää isomeeristen buteenien seosta. Reaktorin pohjaosasta poistetaan 225 g alkyyylifenolien seosta, jolla on seuraava koostumus, mooli-%: tert-butyylieetteri 0,3, fenoli 0,4, 2-tert-butyylifenoli 23,1, 2-sek-butyylifenoli 0,2, 4-tert-butyylifenoli 0,2, 2,6-ditert-butyylifenoli 61,5, 2,4-ditert-butyylifenoli 6,0, 2,4,6-tritert-butyylifenoli 8,3. Sen jälkeen, kun katalysaattori on hävitetty vedellä, 145 g 2,6-ditert-butyylifenolia otetaan talteen alkyyylifenolien seoksesta jakotislaamalla. Saanto vastaa 61 mooli-%.

Syvyydellä, jolla isobuteenin määrä on 2 %:in asti, 2,6-ditert-butyylifenoliin liittyvän 2-sek-butyylifenolin pitoisuus on 0,3 mooli-%.

Esimerkki 2

64,3 g:aan fenolia liuotetaan 1,1 g alumiinia lämpötilassa 160°C, liuos jäädytetään 100°C:n lämpötilaan ja lisätään 26,7 g 2-tert-butyylifenolia. Seos jäädytetään 50°C:n lämpötilaan ja syötetään vastavirtatyypin reaktorin yläosaan. Reaktorin pohjaosaan syötetään 250 g isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 50 paino-% isobuteenia. Samalla, kun isobuteenin pitoisuus laskee isomeeristen buteenien seoksessa, reaktorin lämpötila laskee myös pohjaosassa olevasta 120°C:stä reaktorin yläosassa olevaan 50°C:seen. Mainitusta reaktorin yläosasta poistetaan isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 1,7 mooli-% isobuteenia. Reaktorin pohjaosasta poistetaan 234 g alkyyylifenolien seosta, jolla seoksella on seuraava koostumus, mooli-%: tert-butyylieetteri 0,4, fenoli 0,5, 2-tert-butyylifenoli 21,1, 4-tert-butyylifenoli 0,2, 2-sek-butyylifenoli 0,2, 2,6-ditert-butyylifenoli 65,0, 2,4-ditert-butyylifenoli 5,0, 2,4,6-tritert-butyylifenoli 7,6. Sen jälkeen, kun katalysaattori on hajotettu vedellä, 159 g 2,6-ditert-butyylifenolia otetaan talteen alkyyylifenolien seoksesta jakotislaamalla. Saanto on 65 mooli-%.

Esimerkki 3

62 g fenolia kuumennetaan 100°C :n lämpötilaan, kuivan vedyn virrassa lisätään 5,6 ml tri-isobutyylialumiinia ja 43,5 g 2-tert-butyylifenolia. Seos jäädytetään 50°C :n lämpötilaan ja syötetään vastavirtatyypin reaktorin yläosaan. Reaktorin pohjaosaan syötetään 255 g isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 45 mooli-% isobuteenia. Alkylointireaktio suoritetaan edelleen edellä olevassa esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa.

Reaktorin yläosasta poistetaan isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 1,5 mooli-% isobuteenia. Pohjaosasta poistetaan 220 g:n määrä alkyylifenolien seosta, jolla on seuraava koostumus, mooli-%: tert-butyylieetteri 0,2, fenoli 0,8, 2-tert-butyylifenoli 23,6, 4-tert-butyylifenoli 0,4, 2-sek-butyylifenoli 0,2, 2,6-ditert-butyylifenoli 61,8, 2,4-ditert-butyylifenoli 5,2, 2,4,6-tritert-butyylifenoli 7,8. Sen jälkeen, kun katalysaattori on hävitetty vedellä, 142 g 2,6-ditert-butyylifenolia otetaan talteen alkyylifenolien seoksesta jakotislaamalla. Saanto on 65 mooli-%.

Esimerkki 4

53 g:aan fenolia lisätään 55 g 4-tert-butyylifenolia. Seosta kuumennetaan 100°C :n lämpötilaan ja kuivan vedyn virratessa lisätään 5,0 g tri-isobutyylialumiinia, sitten seos jäädytetään 50°C :n lämpötilaan ja syötetään vastavirtatyypin reaktorin yläosaan. Reaktorin pohjaosaan syötetään 286 g isomeeristen buteenien seosta, joka sisältää 45 paino-% isobuteenia. Alkylointireaktio suoritetaan edelleen edellä olevassa esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa.

Reaktorin yläosasta poistetaan isomeeristen buteenien seosta, joka seos sisältää 2,6 mooli-% isobuteenia. Reaktorin pohjaosasta poistetaan 235 g alkyylifenolien seosta, jolla on seuraava koostumus, mooli-%: tert-butyylieetteri 0,6, fenoli 0,4, 2-tert-butyylifenoli 20,5, 2-sek-butyylifenoli 0,2, 4-tert-butyylifenoli 19,2, 2,6-ditert-butyylifenoli 28,0, 2,4-ditert-butyylifenoli 15,1, 2,4,6-tritert-butyylifenoli 16,0.

Sen jälkeen, kun katalysaattori on tuhottu vedellä, 153 g 2,6-ditert-butyylifenolia otetaan talteen alkyylifenolien seoksesta jakotislaamalla. Saanto on 65 mooli-%.

LCG

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 2,6-ditert-butyylifenolin valmistamiseksi alkyloimalla fenolia isomeeristen buteenien seoksella alumiinifenolaattikatalysaattorin läsnäollessa, ja sitten eristämällä haluttu tuote, t u n n e t t u siitä, että fenolin alkylointi suoritetaan monotert-butyylifenolin läsnäollessa syöttämällä vastavirtaan fenolia ja isomeeristen buteenien seosta ja alentamalla asteittain lämpötilaa 120°C:sta, jolloin isobutyleenin pitoisuus seoksessa on 45-78%, 50°C:een, jolloin isobutyleenin pitoisuus on 1,5 - 2,6%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fenolin alkylointi suoritetaan kun läsnä on 20-50 mol-% monotert-butyylifenolia.

Patenttkrav

LCG

1. Förfarande för framställning av 2,6-ditert-butyylfenol genom alkylering av fenol med en blandning av isomera butener i närvaro av en aluminiumfenolatkatalysator, och sedan genom isolering av den önskade produkten, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkyleringen av fenol utförs i närvaro av monotert-butyylfenol genom att inmata motströms fenol och en blandning av isomera butener och genom att gradvis sänka temperaturen från 120°C, varvid halten av isobutylen i blandningen är 45-78%, till 50°C, varvid halten av isobutylen är 1,5 - 2,6%.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkyleringen av fenol utförs i närvaro av 20-50 mol-% monotert-butyylfenol.

