



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

250861
(11) (21)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 37/11

(22) Prihlášené 23 01 84
(21) (PV 496-84)

(40) Zverejnené 15 10 88

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY, JUREČEK LUDOVÍT ing.,
ŽABOKREKY nad Nitrou, BREZUEA LUDOVÍT ing., HLINŠTÁK KAROL ing.,
BRATISLAVA, POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA (ČSSR),
ČERNÝCH SERGEJ PROKOPEVIČ ing. DrSc., ABRAMOVA GALINA
VIKTOROVNA ing., PAVLOV GENADIJ PETROVIČ ing., MOSKVA (SSSR)

(54) Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu

1

2

Fenol (C₁ až C₈ alkylfenol) sa arylalkyľuje v kvapalnej alebo parnej fáze za katalytického účinku brönstedovskej alebo lewisovej kyseliny, prípadne fenolátu hliníka, hlavne však na heterogénnom skrúpanom katalyzátore (H₃PO₄ na nosiči, kationmeniče v H-forme, silnokyslé zeolity) pri teplote 70 až 200 °C (120 až 180 °C). Arylalkylačným činidlom je aspoň jedno z činidiel: metylfenylkarbinol, dimetylfenylkarbinol, metylfenylkarbinol s 2 až 95 % styrénu, dimér α -metylstyrénu, dimér α -metylstyrénu s 2 až 95 % α -metylstyrénu, dimetylfenylkarbinol s 2 až 95 % α -metylstyrénu. Využívajú sa hlavne komponenty z destilačných zvyškov z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu (metylfenylkarbinol, dimetylfenylkarbinol). Dbá sa o odvod reakčnej vody z prostredia arylalkylácie.

Spôsob má využitie v chemickom priemysle.

Vynález sa týka arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu netradičnými alkylačnými činidlami na báze vedľajších produktov z petrochemických výrobní niektorých kyslíkatých organických látok.

Arylalkylfenoly sú známymi antioxidantmi pre palivá, oleje a polyméry, ale tiež ako medziprodukty pre ešte účinnejšie stabilizátory, ďalej sú medziproduktami výroby urýchľovačov pre epoxidové živice, stabilizátorov polyvinylchloridu, herbicídov, insekticídov a fungicídov. V ostatnom čase sa oceňuje aj ich vysoký dezinfekčný, resp. baktericídny a antimykotický účinok.

Niektoré z nich, ako napr. kumylfenoly sa izolujú z tzv. fenolových smôl frakčnou destiláciou (USA pat. č. 2 769 844, rumunský pat. č. 57 169 a V. Brit. pat. č. 1 235 415) alebo kryštalizáciou za spolupôsobenia n-pentánu alebo n-heptánu (holandský pat. č. 722 524; C. A. 68, P 95512 j; čs. autorské osvedčenie č. 195 234).

Známa je [Gadžibalaev A. A. a iní: Izv. vyšš. učeb. zaved. chim. technol. č. 14 (3), 472 (1971); Kaminskij A. Ja. a iní: Neftechimija 10, 559 (1970); Kurašev M. V. a iní: Neftechimija 17, 507 (1977); poľský pat. č. 100 643] arylalkylácia fenolu i alkylfenolu α -metylstyrénom z katalytického účinku kyseliny trihydrogénfosforečnej i zeolitov, ako aj arylalkylácia fenolu styrenom z katalytického účinku lewisovských i brönstedovských kyselín [USA pat. č. 2 247 402; Kurašev M. V. a iní: Neftechimija 9, 428 (1969); Pauškin J. M. a iní: Neftechimija 9, 842 (1969); Lukasič a iní: Przem. Chemicz. 56, 530 (1977)].

Nevýhodou je potreba technologického stupňa dehydrogenácie etylbenzénu, resp. dehydratácie metylfenylkarbinolu na styren alebo dimetylfenylkarbinolu na α -metylstyren, ako aj spotreba tepelnej energie na tieto endotermické reakcie.

Známa je tiež alkylácia fenolu ako aj alkylfenolov nielen olefinmi, ale aj alifatickými alkoholmi [čs. autorské osvedčenie č. 203 607], dokonca i alkenylácia alylalkoholom [Niederl J. B. a iní: J. Am. Chem. Soc. 53, 3 390 (1981); Šujkin N. I. a iní: Izv. AN SSSR otd. chim. nauk 1961, 1 094; Isafuljanc V. I. a iní: Ž. obšč. chim. 23, 1 964 (1963)] chýbajú však údaje o arylalkylácii fenolu a alkylfenolov aromatickými alkoholmi.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu s počtom C-atómov v alkyle 1 až 8, v kvapalnej a/alebo v parnej fáze pri teplote 70 až 260 °C, z katalytického účinku aspoň jednej brönstedovej a/alebo lewisovskej kyseliny alebo zlúčeniny hliníka, v kvapalnej a/alebo v pevnej forme, spravidla s recirkuláciou neskonvertovaných východiskových surovín uskutočňuje tak, že fenol a/alebo alkylfenol sa bezprostredne a/alebo po predštiepení arylalkylačného činidla na heterogénnom katalyzátore pri teplote 120 až 240 °C arylalkyluje aspoň jedným zo skupiny činidiel:

metylfenylkarbinol,
dimetylfenylkarbinol,
metylfenylkarbinol s 2 až 95 % styrenu,
dimér α -metylstyrenu,
dimér α -metylstyrenu s 2 až 95 % α -metylstyrenu,
dimetylfenylkarbinol s 2 až 95 % α -metylstyrenu.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je nízka spotreba energií, resp. racionálne využitie arylalkylačného tepla. Spôsob umožňuje využívať zmesi alkylačných činidiel i ďalších organických komponentov a komplexne využiť na výrobu arylalkylfenolov komponentov destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu. Napokon, výhodou je aj vysoká selektivita arylalkylácie fenolu, nízka tvorba aromatických éterov a v neposlednom rade skutočnosť, že spôsob umožňuje prakticky bezodpadovú výrobu arylalkylfenolov.

Ako katalyzátory arylalkylácie možno použiť známe katalyzátory alkylácie [čs. aut. osvedčenie č. 202 607]. K najvhodnejším však patrí kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, polyfosforečné kyseliny, najmä však heterogénne katalyzátory. K takým patria sulfonované makromolekulárne látky (zvlášť katexy v II-forme), oxidy fosforu, kyselina trihydrogénfosforečná a polyfosforečné kyseliny na nosičoch aktívna hlinka, silnokyslé syntetické a prírodné zeolity. Tieto možno použiť jednak dispergované v prostredí arylalkylácie fenolu, jednak v lôžku.

Posledný variant patrí k výhodnejším, lebo poskytuje arylalkylát, ktorý nie je zapotreby zbavovať katalyzátora. Navyše posledný variant umožňuje pracovať so skrápaným katalyzátorom, pričom sa tiež menej retardujúco prejavuje vplyv reakčnej vody.

Ak je zapotreby vyrábať arylalkylfenoly s vyšším podielom arylalkylácie fenolu v polohe 2-, vhodným katalyzátorom je tiež hliník, resp. fenolát, či alkylfenolát hlinity, ktorý sa z fenolu, ako aj alkylfenolu a hliníka rýchlo vytvára.

Ako arylalkylačné činidlá prichádzajú do úvahy metylfenylkarbinol, napr. vznikajúci ako vedľajší produkt pri výrobe metyloxiránu epoxidáciou propylénu etylbenzénhydroperoxidom ap. Potom metylfenylkarbinol so styrenom, ktorý môže pochádzať ako neskonvertovaný podiel z arylalkylátu fenolu, resp. alkylfenolu alebo ako vedľajší produkt z dehydratácie metylfenylkarbinolu na styren ap.

Diméry α -metylstyrenu môžu pochádzať z reakčného produktu epoxidácie propánu kuménhydroperoxidom podobne, ako aj α -metylstyren a dimetylfenylkarbinol, najmä však z destilačných zvyškov výroby fenolu a acetónu, tzv. kuménovým spôsobom.

Spôsob arylalkylácie možno uskutočňovať

kontinuálne, polokontinuálne, ale aj pretržite. Je však vhodné dbať, aby sa z prostredia arylalkylácie odstraňovala reakčná alebo so surovinami privádzaná voda, lebo retarduje arylalkyláciu a môže tiež otravovať katalyzátor.

Neskonvertované arylalkylačné činidlá ako aj fenol a alkylfenoly sa spravidla recirkulujú.

Ďalšie podrobnosti spôsobu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Z čerstvých fenolových smôl sa oddestiluje I. frakcia o teplote varu 27 až 160 °C/2,67 kPa a s prihliadnutím na množstvo prítomného α -metylstyrénu a dimetylfenylkarbinolu sa k prítomnému fenolu pridá ďalší, takže získaná surovina má toto zloženie (v % hmot.):

0,7 α -metylstyrénu,
36,9 acetofenónu,
22,4 dimetylfenylkarbinolu,
20,9 fenolu a
2,6 kumylfenolu.

Táto surovina sa vedie na kontinuálne pracujúcu arylalkyláciu fenolu. Po predohriatí sa v prúde dusíka vedie do reaktora

s obsahom 100 cm³ fosforečnanového katalyzátora na kremelíne ako nosiči vo forme guľčiek o priemere 5 mm, s obsahom 22,6 percent hmot. fosforu a číslu kyslosti 298 miligramov KOH/g. Reakčná zmes vychádzajúca z arylalkylačného reaktora so skrúpaným fosforečnanovým katalyzátorom sa ochladzuje, váži a analyzuje. Hmotnostný nástrek suroviny na fosforečnanový katalyzátor je 0,3 g cm⁻³ h⁻¹. Dosiahnuté výsledky zloženia surového arylalkylátu, konverzia dimetylfenylkarbinolu a fenolu, ako aj ich selektivity na kumylfenoly sú v tabuľke 1.

Vo výpočte sa nepočíta s konverziou α -metylstyrénu z praktického dôvodu, lebo v surovom arylalkyláte je jeho koncentrácia vyššia ako v surovine. To je pochopiteľné, lebo pravdepodobne aspoň podstatná časť dimetylfenylkarbinolu arylalkyluje fenol cez intermediárnu tvorbu α -metylstyrénu.

Z arylalkylátu sa vo výťažku 95 % izoluje kumylfenol (zmes 4-kumylfenolu, resp. 4-(α,α -dimetylbenzyl)fenolu s 2-kumylfenolom, resp. 2-(α,α -dimetylbenzyl)fenolom ako taký alebo vo forme kumylfenolátu sodného pôsobením vodného roztoku hydroxidu vodného o koncentrácii 10 % hmot. odfiltrovaním, premytím a vysušením kumylfenolátu sodného.

Tabuľka 1

Teplota arylalky- lácie (°C)	α -metyl- styren	Analýza surového arylalkylátu (% hmot.)				Konverzia (%)		Selektivita na kumylfenol (%)	
		acetofenón	dimetylfenyl- karbinol	fenol	kumylfenol	dimetylfenyl- karbinol	fenol	dimetylfenyl- karbinol	fenol
70	4,1	33,3	0,2	13,7	20,8	99,4	54,7	33,9	45,8
122	1,2	33,7	0,3	10,2	27,1	98,6	56,7	68,8	80,5
165	1,4	33,2	0,5	8,2	31,6	97,8	61,2	83,9	100,0
220	4,5	32,2	0,8	23,8	4,2	96,8	—	3,9	—

Príklad 2

Z fenolových smôl získaných ako destilačný zvyšok z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu sa oddestiluje I. frakcia v rozsahu teplôt varu 30 až 160 °C/2,67 kPa a má toto zloženie (v % hmot.):

α -metylstyren = 1,
acetofenón = 35,
dimetylfenylkarbinol = 23,
fenol = 19,
diméry α -metylstyrenu = 8,
kumylfenoly = 2.

Táto I. frakcia sa ďalej hydrogenuje v kvapalnej fáze pri tlaku vodíka 10 až 13 MPa a teplotách 100, 110 a 150 °C počas 4 h za použitia 10 % hmot. (počítané na celú vsádku I. frakcie) meďnato-chromito-barnatého katalyzátora [Adkinsov katalyzátor]. Dosiahnuté výsledky sú prehľadne zhrnuté v tabuľke 2.

Hydrogenát získaný hydrogenáciou pri priemernej teplote 100 °C sa potom vedie na

fosforečnanový katalyzátor, špecifikovaný v príklade 1, pričom teplota reaktora s arylalkylačným fosforečnanovým katalyzátorom je 160 ± 5 °C. Hydrogenát sa vedie na katalyzátor v prúde dusíka v množstve $13 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ s nastrekovaným hydrogenátom v množstve $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Po ochladení surového produktu vychádzajúceho z reaktora arylalkylácie sa tento analyzuje. Obsahuje:

7,0 % hmot. α -metylstyrenu,
0,2 % hmot. dimetylfenylkarbinolu,
0,1 % hmot. metylfenylkarbinolu,
0,5 % hmot. acetofenónu,
17,9 % hmot. kumylfenolu (zmes 4-kumylfenolu s 2-kumylfenolom),
23,0 % hmot. zmesi 1-fenoxy-1-fenyletánu s 2-fenoxy-2-fenylpropánom a
22,1 % hmot. zmesi 1-fenyl-1-(4-hydroxy-fenyl)etánu s 1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etánom.

Jednotlivé produkty sa izolujú destiláciou za zníženého tlaku a extraktívnou kryštalizáciou pri teplote 0 °C.

Tabuľka 2

Teplota hydrogenácie (°C)	α -metylstyren	acetofenón	dimetylfenylkarbinol	metylfenylkarbinol	fenol	kumylfenol	Konverzia acetofenónu (%)	Selektivita na metylfenylkarbinol
100	0,5	0,2	20,6	25,2	25,6	1,5	99,4	72,3
110	0,4	0,1	19,9	33,6	14,2	3,7	99,7	96,3
150	0,4	0,4	22,9	27,2	16,5	2,3	98,9	78,6

Príklad 3

Z fenolových smôl sa vydestiluje I. frakcia o teplote varu 29 až 160 °C/2,67 kPa v množstve 28,5 % hmot. na hmotnosť použitých fenolových smôl na destiláciu za zníženého tlaku. Získaná I. frakcia obsahuje tieto najdôležitejšie zložky (v % hmot.):

α -metylstyren = 0,5,
acetofenón = 36,8,
dimetylfenylkarbinol = 21,5,
fenol = 16,7,
diméry α -metylstyrenu = 6,8,
kumylfenol = 2,4.

Potom sa vydestiluje II. frakcia pri teplote 160 až 215 °C/2,67 kPa v množstve 46 % hmot., počítané na násadu fenolových smôl. Táto frakcia obsahuje tieto najdôležitejšie komponenty (v % hmot.):

α -metylstyren = 0,2,
acetofenón = 0,9,
dimetylfenylkarbinol = 0,3,
fenol = 0,2,

diméry α -metylstyrenu = 28,0 a
kumylfenoly = 33,2.

V ďalšom sa do I. frakcie pridá ešte 8,6 percent hmot. fenolu a potom sa vedie na fosforečnanový katalyzátor, špecifikovaný v príklade 1. Nástrek frakcie je v množstve $0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ v prúde dusíka v množstve $13 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Arylalkylácia sa uskutočňuje pri teplote 158 ± 5 °C. Získaný surový arylalkylát má toto zloženie (v % hmot.):

α -metylstyren = 2,9,
acetofenón = 30,0,
dimetylfenylkarbinol = 0,1,
fenol = 10,0,
diméry α -metylstyrenu = 2,1 a
kumylfenol = 15,6.

Surový arylalkylát sa ďalej rektifikuje za zníženého tlaku (2,67 kPa). Odoberá sa frakcia o teplote varu 35 až 155 °C/2,67 kPa o zložení (v % hmot.):

5,7 α -metylstyrénu,
54,4 acetofenónu,
0,1 dimetylfenylkarbinolu,
19,0 fenolu,
1 diméru α -metylstyrénu a
2 kumylfenolu.

Z frakcie o t. v. 155 až 215 °C/2,67 kPa sa extrakčnou kryštalizáciou izolujú kumylfenoly alebo pôsobením vodného roztoku hydroxidu sodného o konc. 12 % hmot. sa získa kumylfenolát sodný, ktorý sa odfiltruje, premyje na filtri studeným primárnym benzínom a vysuší.

Frakcia o teplote varu 35 až 155 °C/2,67 kPa po pridaní 9 % hmot. fenolu sa vedie v prúde vodíka (mól. pomer acetofenónu k vodíku je 1:5) na mednatý hydrogenačný katalyzátor valcového tvaru o rozmeroch:

4 mm $\times$ 4 mm (oxid mednatý na kremeline o sypnej hmotnosti 1080 kg $\cdot$ dm⁻³, obsah CuO = 64,5 % hmot., kremelina = 34,5 % hmot., R₂O₃ = 0,4 % hmot.)

aktivovaného v dusíkovodíkovej zmesi pri teplote 180 °C počas 6 h.

Nástrek frakcie (skrúpanie katalyzátora) je 0,3 g $\cdot$ cm⁻³ $\cdot$ h⁻¹ a teplota hydrogenácie 120 °C. Získaný hydrogenát má zloženie (v % hmot.):

α -metylstyrén = 0,2,
acetofenón = 9,6,
dimetylfenylkarbinol = 0,1,
fenol = 39,4,
diméry α -metylstyrénu < 0,1,
kumylfenol < 0,1 a
metylfenylkarbinol = 33,3.

Konverzia acetofenónu dosahuje 78,1 % a selektivita na metylfenylkarbinol 95,5 %.

Získaný hydrogenát sa ďalej vedie na arylalkyláciu, uskutočňovanú na fosforečnanovom katalyzátore špecifikovanom v príklade 1. Nástrek hydrogenátu na arylalkylačný katalyzátor je 0,3 g $\cdot$ cm⁻³ $\cdot$ h⁻¹ a teplota arylalkylácie 155 $\pm$ 5 °C. Získaný surový arylalkylát okrem vody obsahuje:

0,2 % hmot. α -metylstyrénu,
10,3 % hmot. acetofenónu,
metylfenylkarbinolu < 0,05 % hmot.,
fenolu 22,5 % hmot. a zmesi
1-fenyl-1-(4-hydroxyfenyl)etánu s 1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etánom je 25,8 % hmot.

Zmes 1-fenyl-1-(hydroxyfenyl)etánov sa z arylalkylátu izoluje vákuovou destiláciou alebo rektifikáciou.

Príklad 4

Z fenolových smôl vydestilovaná II. frakcia o teplote varu 160 až 215 °C/2,67 kPa v množstve 46 % hmot., počítané na násadu

fenolových smôl, charakterizovaná v príklade 3 sa využije na izoláciu kumylfenolu či už rektifikáciou, extraktívnou kryštalizáciou, alebo cez intermediárnu tvorbu kumylfenolátov sodných, pričom zvyšok (prípadne tiež po oddelení extrakčného činidla alebo vody) po pridaní fenolu v množstve 43 % hmot., počítané na zvyšok sa vedie na arylalkyláciu.

V prípade arylalkylácie na fosforečnanovom katalyzátore špecifikovanom v príklade 1 pri teplote 165 $\pm$ 5 °C a nástreku suroviny 0,3 g $\cdot$ cm⁻³ $\cdot$ h⁻¹ sa získa surový alkylát tohto zloženia (v % hmot.):

α -metylstyrén = 0,2,
acetofenón = 0,4,
dimetylfenylkarbinol < 0,05,
fenol = 15,0,
diméry α -metylstyrénu = 2,8,
kumylfenoly = 35,2 a zmes
2,4-di(α , α -dimetylbenzyl)fenolu s 2,6-di(α , α -dimetylbenzyl)fenolom a
2,4,6-tri(α , α -dimetylbenzyl)fenolom = 3,6

sa izolujú ďalšie množstva kumylfenolov už uvedenými postupmi.

V ďalšom variante sa arylalkylácia fenolu (so zvyškami a pridaným fenolom) robí zahrievaním pri teplote 140 $\pm$ 2 °C za prítomnosti 2 % hmot. kyseliny sírovej počas 2 h. Potom sa kyselina zneutralizuje hydroxidom sodným a arylalkylát sa za vákuu destiluje. Získava sa 53,5 % hmot. frakcie o teplote varu 160 až 210 °C/2,67 kPa tohto zloženia (% hmot.):

α -metylstyrén = 0,2,
acetofenón = 0,7,
dimetylfenylkarbinol = 0,1,
fenol = 10,2,
diméry α -metylstyrénu = 9,0 a
kumylfenoly = 69,1.

Takáto frakcia sa pred radom aplikácií môže využiť bez ďalšieho delenia alebo sa kumylfenol izoluje už uvedenými postupmi.

Príklad 5

Vezme sa I. frakcia z fenolových smôl o teplote varu 27 až 160 °C/2,67 kPa charakterizovaná v príklade 1 i s obsahom pridaného fenolu. Arylalkylácia tejto frakcie sa však na rozdiel od príkladu 1 robí na aktívovanom syntetickom zeolite:

(sypná hmotnosť = 0,71 kg $\cdot$ dm⁻³,
objem pórov = 0,56 cm³ $\cdot$ g⁻¹,
merný povrch = 310 m² $\cdot$ g⁻¹,
SiO₂ = 87,66 % hmot.,
Al₂O₃ = 10,60 % hmot.,
Na₂O = 0,90 % hmot.,
oxidy iných kovov = 0,84 % hmot.)

pri teplote 190 °C. Konverzia dimetylfenyl-

karbinolu dosahuje 99,8 %; fenolu 61 % a selektivita dimetylfenylkarbinolu na kumylfenoly je 73 %.

Príklad 6

Do trojhrdlej banky o objeme 500 cm³ opatrenej miešadlom, teplomerom a vodným chladičom sa naváži 23 g 4-etylphenolu, ktorý sa vyhreje na teplotu 165 ± 5 °C a pridajú sa 2 g práškového hliníka. Čoskoro sa vytvorí etylphenolát hlinitý. Potom sa postupne do spodu banky privedie 200 g I. frakcie získanej z fenolových smol uvedených v príklade 3 (s obsahom 16,7 % hmot. fenolu a 21,5 % hmot. dimetylfenylkarbinolu).

Za týchto podmienok prebieha arylalkylácia fenolu a 4-etylphenolu a odvádza sa reakčná voda spolu s ďalšími nízkovriacimi komponentami. Po 2 h sa reakčná zmes schladí na teplotu 70 až 80 °C, fenoláty hliníka sa neutralizujú kyselinou chlórvoďkovou a získaný arylalkylát sa oddeľuje od chloridu hlinitého a za vákuu sa predestiluje. Získa sa zmes:

2-kumylphenol,
4-kumylphenol a
2-kumyl-4-etylphenol

s celkovým výťažkom 61 %.

Príklad 7

Zmieša sa 95 hmot. častí frakcie dimérov:

α -metylstyrénu (dimérov:
 α -metylstyrénu = 80,3 %,
o-kumylphenol = 80,3 %,
 α -metylstyrénu = 0,1 %,
p-kumylphenol = 0,1 %)

s 5 hmot. časťami surového α -metylstyrénu:

(α -metylstyrén = 95,0 %, acetofenón = 0,4 %, diméry α -metylstyrénu = 2,3 %, o-kumylphenol = 0,6 %, p-kumylphenol = 1,2 %)

a so 100 hmot. časťami čistého fenolu.

Takto získaný roztok sa kontinuálne v množstve 0,05 m³ · m⁻³ · h dávkuje v prúde dusíka (84 m³ · m⁻³ · h) na heterogénny arylalkylačný katalyzátor, pozostávajúci z oxidu fosforečného na silikagéli (Cherox 3830), pracujúci pri teplote 150 ± 3 °C. Získava sa arylalkylát tohto zloženia (v % hmot.):

o-kumylphenol = 7,8,
p-kumylphenol = 49,2,
diméry α -metylstyrénu = 12,0,
fenol = 30,9 a
 α -metylstyrén = 20,05.

Konverzia fenolu obsahuje tak 37,8 %; konverzia dimérov α -metylstyrénu = 71,0 % a výťažok p-kumylphenolu počítaný na α -metylstyrén a diméry α -metylstyrénu je 66,1 %, pri prakticky úplnej konverzii α -metylstyrénu.

Príklad 8

Surový α -metylstyrén špecifikovaný v príklade 7 v množstve 100 hmot. častí sa zmieša so 100 hmot. časťami čistého fenolu (čistota > 99,4 %), pričom takto získaný roztok sa vedie na arylalkyláciu za podobných podmienok ako v príklade 7. Získaná reakčná zmes má toto zloženie (v % hmot.):

p-kumylphenol = 48,4,
o-kumylphenol = 5,1,
diméry α -metylstyrénu = 19,7,
fenol = 26,6 a
 α -metylstyrén < 0,05.

Konverzia fenolu = 46,8 % a výťažok p-kumylphenolu počítaný na zreagovaný α -metylstyrén = 54,3 %, trochu nižší výťažok ako sa dostáva v príklade 7 z dimérov α -metylstyrénu.

Tiež vzniknuté diméry α -metylstyrénu zostávajú v podstate z 1,1,3-tri-metylfenyl-3-fenylindánu. Ostatné izoméry dimérov α -metylstyrénu sú prítomné v množstvách pod 0,1 %.

Príklad 9

Technický metylfenylkarbinol, získaný hydrogenáciou acetofenónu (metylfenylkarbinol = 95,0 %; acetofenón = 4,8 %) v množstve 98 hmot. častí sa premieša s 2 hmot. časťami styrenu a 100 hmot. časťami čistého fenolu.

Takto získaný roztok sa podrobí arylalkylácii za prítomnosti 2 hmot. častí aktívnej (bieliacej hlinky) za intenzívneho miešania pri teplote 130 ± 3 °C počas 2 h. Získaný surový arylalkylát má toto zloženie (v % hmot.):

zmes 1-fenyl-1-(4-hydroxyfenyl)-etánu s:

1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etánom = 44,2;
1-fenoxy-1-fenyletán = 20,1,
fenol = 18,9,
acetofenón = 2,4,
voda = 6,5,
styrén < 0,05 a metylfenylkarbinol < 0,05.

Konverzia fenolu = 62,2 %;

konverzia metylfenylkarbinolu a styrenu je prakticky úplná. Selektivita premeny metylfenylkarbinolu a styrenu na 1-fenyl-(2-hydroxyfenyl)etán s 1-fenyl-(4-hydroxyfenyl)-

etánom 57 % a na 1-fenoxy-1-fenyletán 26 percent. Zvyšok metylfenylkarbinolu, resp. styrénu zreaguje na oligoméry styrénu.

Príklad 10

Technický metylfenylkarbinol, špecifikovaný v príklade 9, sa v množstve 10 hmot. častí pridá k 90 hmot. častiam styrénu čistoty 99,8 % a 100 hmot. častiam čistého fenolu. Arylalkylácia sa uskutočňuje za podobných podmienok ako v príklade 9, za katalytického účinku 2 % hmot. aktívnej (bieliacej) hliníky. Arylalkylát po oddelení katalyzátora má toto zloženie (v % hmot.):

zmes 1-fenyl-1-(4-hydroxyfenyl)etánu s:

1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etánom = 50,1,
1-fenoxy-1-fenyletán = 20,4,
metylfenylkarbinol < 0,05,
styrén < 0,05,
acetofenón = 0,2,
fenol = 16,5 a
voda = 0,6.

Konverzia fenolu = 67 %.

Selektivita premeny metylfenylkarbinolu a

styrénu na 1-fenoxy-1-fenyletán = 22 % a na 1-fenyl-1-(hydroxyfenyl)etán = 54 %.

Príklad 11

Zmieša sa 100 hmot. častí α -metylstyrenového roztoku dimetylphenylkarbinolu (20,1 % hmot. dimetylphenylkarbinolu, 78,1 % hmot. α -metylstyrenu a 1,8 % dimérov α -metylstyrenu) s 100 hmot. časťami čistého fenolu. Arylalkylácia sa uskutočňuje podobne ako v príklade 7 na fosforečnanovom katalyzátore pri teplote 150 ± 3 °C. Získaný arylalkylát má toto zloženie (v % hmot.):

p-kumylfenol = 46,9,
o-kumylfenol = 4,8,
 α -metylstyrén < 0,05,
dimetylphenylkarbinol < 0,05,
fenol = 27,0,
diméry α -metylstyrenu = 20,5,
voda = 1,0.

Konverzia fenolu je 46 % a dimetylphenylkarbinolu s α -metylstyrenom prakticky úplná. Selektivita premeny dimetylphenylkarbinolu a α -metylstyrenu na p-kumylfenol je 53,7 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu s počtom C-atómov v atóme 1 až 8, v kvapalnej a/alebo v parnej fáze pri teplote 70 až 260 °C, za katalytického účinku aspoň jednej brønstedovskej a/alebo lewisovskej kyseliny alebo zlúčeniny hliníka, v kvapalnej a/alebo v pevnej forme, spravidla s recirkuláciou neskonvertovaných východiskových surovín, vyznačujúci sa tým, že fenol a/alebo alkylfenol sa bezprostredne a/alebo po predštiepení arylalkylačného činidla na heterogénnom katalyzátore pri teplote 120 až 240 °C arylalkyluje aspoň jedným zo skupiny činidiel zahrnujúcej metylfenylkarbinol, dimetylphenylkarbinol, metylfenylkarbinol s 2 až 95 % styrenu, dimér α -metylstyrenu s 2 až 95 % α -metylstyrenu, a dimetylstyrenu, a dimetylphenylkarbinol s 2 až 95 % α -metylstyrenu.

2. Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa bodu 1, prípadne 2, vyznačujúci sa tým, že arylalkylačným činidlom

je frakcia z destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalyzovaným rozkladom kuménhydroperoxidu, s výhodou po oddelení aspoň podstatnej časti acetofenónu a kumylfenolu, obsahujúca hlavne dimetylphenylkarbinol, α -metylstyrén, dimér α -metylstyrenu a fenol.

3. Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa bodu 1, prípadne 2 a 3, vyznačujúci sa tým, že predštiepenie arylalkylačného činidla a/alebo predštiepenie arylalkylačného činidla spojené s in situ arylalkyláciou sa uskutočňuje na silnokyslom katalyzátore, s výhodou na heterogénnom katalyzátore, pri teplote 80 až 220 °C, s výhodou 120 až 180 °C.

4. Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa bodov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že pri arylalkylácii v kvapalnej fáze sa so surovinami privádzaná a/alebo reakciou vytváraná voda z prostredia arylalkylácie aspoň sčasti odstraňuje.