

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 770849 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **770849**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.09.1977**

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

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

17.03.1976 SU 2334592

(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 •Borgardt, Valentina Jurievna, USSR, U.R.S.S., (SU)

2 •Volodin, Jury Ivanovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

3 •Sahlimova, Zoya Stepanovna, USSR, U.R.S.S., (SU)

4 •Pantukh, Boris Izrailevich, USSR, U.R.S.S., (SU)

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

6 •Rutman, Grigory Iosifovich, USSR, U.R.S.S., (SU)

7 •Michurov, Jury Ivanovich, 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

Alkyyliifenolin puhdistusmenetelmä

Förfarande för rening av alkylfenol

1. Sterlitamarky Opytno-Promyshlenny Neftekhimichesky Zavod, Sovjetunionen
2. Novokuibyshevsky Filial Giprokechuka, Sovjetunionen, Neuvostoliitto

27

Alkyylifenolin puhdistusmenetelmä - Förfarande för rening av alkylfenol

Tämä keksintö koskee fenolistabilisaattorien valmistusta ja aivan erityisesti menetelmää alkyylifenolien puhdistamiseksi.

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenoli on fenolistabilisaattorien tyypillinen esimerkki; se on vaaleanvärinen stabilisaattori, joka ei värjää suojattava ainetta ja on myrkytön.

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolia käytetään stabilisaattorina synteettisille kumille, polye teenille, kemiallisille kuiduille sekä hapettumista estävänä lisäaineena öljyihin, polttoaineisiin ja muihin vuoriöljytuotteisiin.

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolilla on sovellutusta myös elintarviketeollisuudessa kiinteiden eläinkunnan öljyjen stabiloinnissa ja lääketieteessä.

Fenolistabilisaattorien toinen esimerkki on bis-(5-metyyli-3-tert.butyyli-2-hydroksifenoli)-metaani.

Alkyylifenolien puhdistuksen tunnetut menetelmät sisältävät alkyylifenolien kiteytyksen sopivasta liuotteesta ja tuloksena muodostuvien kiteiden pesun tällä liuotteella.

Alalla tunnetaan menetelmä alkyylifenolien, esim. 4-metyyli-2,6-di-tert butyylifenoli, puhdistamiseksi kiteyttämällä glykoleista.

Tämä menetelmä on epäedullinen, koska kiteytys sujuu hitaasti eikä vaadittua puhtautta voida saavuttaa.

Samoin alalla tunnetaan menetelmä alkyylifenolien, esim. 4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolin, puhdistamiseksi kiteyttämällä se isopropyylialkoholin laimeasta liuoksesta ja pesemällä tuloksena muodostuvat kiteet mainitulla liuotteella. Tuloksena saadaan sulamispisteen $64-67^{\circ}\text{C}$ omaava keltainen tuote.

Tämän menetelmän haitta on siinä, että vieläpä toistettu kiteytys ei varmista tuotteen vaadittua puhtautta, sen lisäksi tarvitaan kiteytykseen huomattava liuotemäärä.

Kiteytettäessä alkyylifenoleja, erityisesti 4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolia asetonista, vesiseos antaa sulamispisteen $69,5-71,0^{\circ}\text{C}$ omaavan puhtaan tuotteen.

Tämän menetelmän haitta on siinä, että pesuun tarvitaan huomattavia liuotemääriä ja lopputuotteen häviöitä esiintyy.

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolin kiteytys metyylialkoholista antaa sulamispisteen $69,5-70,0^{\circ}\text{C}$, omaavan puhtaan tuotteen.

Tämä menetelmä on epäedullinen siinä, että kiteytykseen liittyy niin korkeat kuin 15 %:iin saakka olevat lopputuotteen häviöt.

Alkyylifenolien puhdistuksen kaikki tunnetut menetelmät ovat jaksottaisia.

Keksinnön tarkoitus on aikaansaada jatkuva menetelmä alkyylifenolien puhdistamiseksi epäpuhtauksista, joka menetelmä parantaa tuotteen laatua ja vähentää tuotteen häviöitä.

Mainittu tavoite toteutetaan menetelmällä, jonka mukaan alkyylifenolit puhdistetaan epäpuhtauksista kiteyttämällä ja pesemällä kiteet alkyylifenoleihin nähden inertillä liuotteella, keksinnön mukaisen menetelmän sisältäessä sen, että alkyylifenolien kiteytys suoritetaan jatkuvana alkyylifenoliliuoksen syöttönopeudella $0,12-0,31\text{ h}^{-1}$ ja tuloksena muodostuvien kiteiden pesu suoritetaan ylöspäin nopeudella $0,09-0,35\text{ h}^{-1}$ liikkuvalla liuotteella kerroksessa, jonka muodostavat mainitut kiteet ja joka liikkuu alaspäin nopeudella $0,1-1,0$

Liuotteena voidaan käyttää etyylialkoholia, metyylialkoholia, isopropylialkoholia, asetonia, bensiiniä, ja mitä tahansa muuta sopivaa liuotetta, joka liuottaa alkyylifenolia ja siihen sisältyneitä epäpuhtauksia ja on inertti alkyylifenoliin nähden.

Tämä keksintö tekee mahdolliseksi ajaa prosessia jatkuvana ja valmistaa puhtaampia alkyylifenoleja. Tuotteen pitoisuus on 99,99-100 paino-%; saanto on korkea tuotteen pienimmän mahdollisen häviön vuoksi. Liuotteen kulutus alenee merkittävästi. Tässä esitettyä menetelmää käyttäen puhdistettu alkyylifenoli, erityisesti 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyliifenoli, täyttää kaikki vaatimukset: sen sulamispiste on $69,5-70^{\circ}\text{C}$, sen väri on valkoinen ja sen epäpuhtauksien pitoisuus on 0,01 painoprosenttiin saakka.

Menetelmä toteutetaan yksinkertaisella tavalla. Kiteytys suoritetaan pystysuoran putken muoteisella pesuosalla varustetussa jatkuvatoimisessa kiteyttimeessä. Epäpuhtauksia sisältävää alkuperäistä alkyylifenolia syötetään jatkuvasti etyyli- tai metyylialkoholissa olevana liuoksena kiteyttimeen. Liuote valitaan riippuen puhdistettavan alkyylifenolin luonteesta. Kiteytykseen tuodun alkyylifenoliliuoksen syöttönopeus on $0,12-0,31\text{ h}^{-1}$. Kiteytys suoritetaan jatkuvasti sekoittaen lämpötilassa $+15 - +20^{\circ}\text{C}$. Kiteyttimeessä muodostuneet kiteet menevät jatkuvasti pesuosaan ja muodostavat kerroksen sen koko tilavuudella. Kiteiden kerros liikkuu jatkuvasti alaspäin nopeudella $0,1-1,0\text{ h}^{-1}$. Liuote liikkuu pesuosassa ylöspäin nopeudella $0,09-0,35\text{ h}^{-1}$. Näin pesu suoritetaan pystysuorassa suunnassa liikkuvassa kiteiden kerroksessa.

Liuote liuottaa kiteiden pinnalla läsnäolevat epäpuhtaudet ja kuljettaa pystysuorassa suunnassa pesuosan läpi menee kiteyttimeen, jossa liuoteylimäärä poistetaan ja voidaan kierrättää takaisin prosessiin. Alkyylifenolin pesu ja kiteytys suoritetaan samassa liuotteessa. Pestyt tuotekiteet menevät jatkuvasti näytteenottimeen ja sitten kuivaukseen. Kuten edellä on ilmoitettu, alkyylifenoliliuoksen syöttönopeus kiteytykseen on $0,12-0,31\text{ h}^{-1}$. Vaikka kiteytysprosessi voidaan toteuttaa alemmalla alkyylifenolin nopeudella, se on epätoivottavaa, koska kiteytysaika kohoaa ja prosessi häiriintyy.

Jos alkyylifenolia syötetään suuremmalla nopeudella kuin edellä on määritelty, kiteytyminen tulee epätäydelliseksi, mikä on myös epätoivottavaa. Niinpä kiteytysprosessi häiriintyy jos alkyylifenolin virtausnopeus on suurempi tai matalampi kuin edellä mainitut rajat.

Nopeuksien, joilla kiteiden kerros ja liuote liikkuvat pesuosassa, täytyy olla edellä määritellyllä alueella. Kun kiteiden kerroksen nopeus on alle $0,1\text{ h}^{-1}$, on vaikeata ylläpitää liikkuvaa kerrosta ja pesuprosessi häiriintyy. Kun nopeus on yli $0,1\text{ h}^{-1}$, vaara alkuperäisen liuoksen joutumisesta

pesuosaan tulee suuremmaksi, mikä on epätoivottavaa, koska puhdistettava tuote saastuu.

Jos liuote likkuu pesuosassa alemmalla nopeudella kuin $0,09 \text{ h}^{-1}$, kiteiden pesu on riittämätöntä ja puhdistettava tuote saastuu.

Jos liuote liikkuu pesuosassa yli $0,35 \text{ h}^{-1}$ olevalla nopeudella, tapahtuu kiteiden pituussuuntainen sekoittuminen, niiden pyörteily ja liuotteen vaikutuksesta nouseminen kiteyttimeen; tämän seurauksena pesuosassa oleva kiteiden vaadittava kerros häiriintyy.

Kiteiden liikkuvan kerroksen korkeuden suhde sen läpimittaan voi olla erilainen, mutta on toivottavaa, että se ei olisi alle 3.

Kuten yksityiskohtaisesta kuvauksesta nähdään, keksintö voidaan helposti toteuttaa teollisuudessa.

Tällä keksinnöllä on kaupallista arvoa, koska liuotetta kuluu vähemmän kuin tunnetuissa menetelmissä tuotteen saannon ja puhtauden ollessa korkeampia.

Tämän keksinnön paremmaksi ymmärtämiseksi seuraavat esimerkit annetaan seuraavana havainnollistamisen vuoksi.

Esimerkki 1

1600 ml:n kapasiteetin omaava kiteytin, joka on varustettu sekoittimella, pesuosalla ja näytteenottimella, täytetään edeltäkäsän 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyylifenolin etyylialkoholissa olevalla lähtöliuoksella, joka on kyllästynyt $+15^{\circ}\text{C}$:ssa.

Seuraavan koostumuksen omaava alkyyylifenolia syötetään kiteyttimeen nopeudella $0,12 \text{ h}^{-1}$ jatkuvasti sekoittaen:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyylifenoli	90 paino-%
monoalkyyylifenoli	3 paino-%
2,6-di-tert.butyyylifenoli	3 paino-%
2,4,6-tri-tert.butyyylifenoli	4 paino-%

Alkyyylifenoli syötetään etyylialkoholissa olevana 50-prosenttisena liuoksena. Kiteyttimeessä muodostuneet 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyylifenolin kiteet liikkuvat kerroksena alaspäin pystysuoran pesuosan läpi, jonka halkaisija on 30 mm ja korkeus 300 mm, nopeudella $0,38 \text{ h}^{-1}$. Etyylialkoholi liikkuu pesuosassa nopeudella $0,14 \text{ h}^{-1}$ vastavirtana. Ylöspäin pesuosan läpi kulkeva liuote pesee jäljellä olevat epäpuhtaudet kiteiden pinnalta, liuottaa ne ja kulkee kiteyttimeen, jossa liuoteylimäärä poistetaan. Pesuosasta 4-metyyli-2,6-di-

tert.butyyllifenolin pestyt kiteet johdetaan jatkuvasti näytteenottimeen ja sieltä kuivaukseen. 50 tunnin käytön jälkeen on saatu 4000 g 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenolia, jonka sulamispiste on $69,5-70^{\circ}\text{C}$ ($69,0-70,0^{\circ}\text{C}$ kirjallisuuden ilmoittama). Kiteisen tuotteen koostumus on:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenoli	99,99 paino-%
monoalkyyllifenoli	0,01 paino-%
Saadut kikeet ovat valkoisia	

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään kiteyttimeen nopeudella $0,12\text{ h}^{-1}$ seuraavan koostumuksen omaavan metyylialkoholissa olevan alkyylifenolin 50-prosenttinen liuos:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenoli	94 paino-%
2,6-di-tert.butyyllifenoli	3 paino-%
2,4,6-tri-tert.butyyllifenoli	3 paino-%

Metyylialkoholi liikkuu nopeudella $0,14\text{ h}^{-1}$ vastavirtaan 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenolin kiteille, jotka liikkuvat kerroksena nopeudella $0,4\text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesuosassa.

4-metyyli-2,6-di-butyyllifenolin kiteitä poistetaan jatkuvasti näytteenottimeen kautta. 50 tunnin käytön jälkeen on saatu 4200 g 4-metyyli-2,6-tert.butyyllifenolia, jonka sulamispiste on $69,5-70,0^{\circ}\text{C}$. Kiteisen tuotteen koostumus on:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenoli	99,99 paino-%
2,6-di-tert.butyyllifenoli	0,01 paino-%

Saadut kiteet ovat valkoisia.

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään nopeudella $0,31\text{ h}^{-1}$ kiteyttimeen seuraavan koostumuksen omaavan metyylialkoholissa olevan alkyylifenolin 50-prosenttinen liuos:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenoli	94 paino-%
2,6-di-tert.butyyllifenoli	3 paino-%
2,4,6-tri-tert.butyyllifenoli	3 paino-%

Etyylialkoholi liikkuu nopeudella $0,35\text{ h}^{-1}$ vastavirtaan 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenolin kiteisiin nähden, jotka liikkuvat kerroksena nopeudella $1,0\text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesurissa. 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenolin kiteet poistetaan jatkuvasti näytteenottimen läpi. 50 tunnin toiminnan jälkeen saadaan 10.500 g sulamispisteen $69,5-70^{\circ}\text{C}$ omaavaa 4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenolia. Kiteisen tuotteen koostumus on seuraava:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyyllifenoli	99,99 paino-%
2,6-di-tert.butyyllifenoli	0,01 paino-%

Saadut kiteet ovat valkoisia.

Esimerkki 4

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään kiteyttimeen nopeudella $0,23 \text{ h}^{-1}$ seuraavan koostumuksen omaavan etyylialkoholissa olevan alkyylifenolin 50-prosenttinen liuos:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenoli	94 paino-%
2,6-di-tert.butyylifenoli	3 paino-%
2,4,6-tri-tert.butyylifenoli	3 paino-%

Etyylialkoholi liikkuu nopeudella $0,13$ vastavirtaan 4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolin kiteisiin nähden, jotka liikkuvat kerroksena nopeudella $0,13 \text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesuosassa.

50 tunnin toiminnan jälkeen saadaan 7900 g sulamispisteen $69,5-70,0^{\circ}\text{C}$ omaavaa 4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenolia. Kiteisen tuotteen koostumus on:

4-metyyli-2,6-di-tert.butyylifenoli	99,99 paino-%
2,6-di-tert.butyylifenoli	0,01 paino-%

Saadut kiteet ovat valkoisia.

Esimerkki 5

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään kiteyttimeen nopeudella $0,12 \text{ h}^{-1}$ seuraavan koostumuksen omaavan bensiinissä olevan alkyylifenolin 30-prosenttinen liuos:

bis-(5-metyyli-3-tert.butyyli-2-hydroksifenyyli)-metaani	98 paino-%
2-tert.butyyli-4-metyylifenoli	1 paino-%
2,6-di-tert.butyyli-4-metyylifenoli	1 paino-%

Kiteytys suoritetaan $+20^{\circ}\text{C}$:ssa sekoittaen. Kiteyttimeessä muodostuneet bis-(5-metyyli-3-tert.butyyli-2-hydroksifenyyli)metaanin kiteet liikkuvat kerroksena nopeudella $0,24 \text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesuosassa, jossa bensiini liikkuu vastavirtaan nopeudella $0,09 \text{ h}^{-1}$. Bis-(5-metyyli-3-tert.butyyli-2-hydroksifenyyli)-metaanin pestyt kiteet johdetaan jatkuvasti näytteenottimeen ja sieltä kuivaukseen. 20 tunnin toiminnan jälkeen saadaan 1000 g sulamispisteen $129,8-130,0^{\circ}\text{C}$ omaava bis-(5-metyyli-3-tert.butyyli-2-hydroksifenyyli)-metaania. Kromatografisella analyysillä ei tuotteesta löydetty mitään epäpuhtauksia.

Esimerkki 6

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään kiteyttimeen nopeudella $0,12 \text{ h}^{-1}$ seuraavan koostumuksen omaavan etyylialkoholissa olevan alkyylifenolin 50-prosenttinen liuos:

2,6-di-tert.butyylifenoli	98,7 paino-%
2,4-di-tert.butyylifenoli	0,55 paino-%
2,4,6-tri-tert.butyylifenoli	0,44 paino-%
orto-tert.butyylifenoli	0,31 paino-%

Etyylialkoholi liikkuu nopeudella $0,14 \text{ h}^{-1}$ vastavirtaan 2,6-di-tert.-butyyllifenolin kiteisiin nähden, jotka liikkuvat kerroksena nopeudella $0,4 \text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesuosassa. 2,6-di-tert.butyyllifenolin kiteet poistetaan jatkuvasti näytteenottimen läpi. 50 tunnin toiminnan jälkeen on saatu 4100 g 2,6-di-tert.butyyllifenolia, jonka sulamispiste on $35,5-36^{\circ}\text{C}$ (kirjallisuudessa ilmoitettu sulamispiste on $35,0-36,0^{\circ}\text{C}$). Kromatografisella analyysillä ei tuotteesta löydetty mitään epäpuhtauksia.

Esimerkki 7

Esimerkissä 1 kuvatuissa olosuhteissa syötetään kiteyttimeen seuraavan koostumuksen omaavan etyylialkoholissa olevan alkyylifenolin 50-prosenttinen liuos:

2,4,6-tributyyllifenoli	97,0 paino-%
2,6-di-tert.butyyllifenoli	2,0 paino-%
2,4-di-tert.butyyllifenoli	1,0 paino-%

Etyylialkoholi liikkuu nopeudella $0,14 \text{ h}^{-1}$ vastavirtaan 2,4,6-tri-tert. butyyllifenolin kiteisiin nähden, jotka liikkuvat kerroksissa nopeudella $0,38 \text{ h}^{-1}$ pystysuorassa pesuosassa. 2,4,6-tri-tert.butyyllifenolin kiteet poistetaan jatkuvasti näytteenottimen kautta. 50 tunnin toiminnan jälkeen saatiin 4300 g 2,4,6-tri-tert-butyyllifenolia, jonka sulamispiste on $130-131,0^{\circ}\text{C}$ (kirjallisuudessa ilmoitettu sulamispiste on $130-131^{\circ}\text{C}$). Tuotteesta ei löydetty mitään epäpuhtauksia kromatografisesti.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä alkyylifenolin puhdistamiseksi siihen sisältyvistä epäpuhtauksista kiteyttämällä ja pesemällä tuloksena muodostuvat kiteet alkyylifenoliin nähden inertillä liuotteella, t u n n e t t u siitä, että alkyylifenolin kiteytys suoritetaan jatkuvana syötettäessä alkyylifenolia nopeudella $0,12-0,31 \text{ h}^{-1}$, ja kiteiden pesu suoritetaan mainittujen kiteiden muodostamassa ja alaspäin nopeudella $0,1-1,0 \text{ h}^{-1}$ liikkuvassa kerroksessa ja pesu suoritetaan vastavirtaan nopeudella $0,09-0,35 \text{ h}^{-1}$ liikkuvalla liuotteella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyylialkoholia käytetään pesuliuotteena.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metyylialkoholia käytetään pesuliuotteena.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että bensiiniä käytetään pesuliuotteena.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiteiden liikkuvan kerroksen korkeuden suhde sen läpimittaan on vähintään 3.

Patentkrav:

1. Förfarande för renande av alkylfenol från orenheter i densamma genom kristallisation och tvättande av de resulterande kristallerne med ett lösningsmedel, som är inert i förhållande till alkylfenol, k ä n n e t e c k n a t därav, att kristallisationen av alkylfenol bedrivs kontinuerligt, varvid alkylfenol matas med en hastighet från 0,12 till 1,31 hr^{-1} och tvättande av kristallerne utföres i ett skikt, som bildats av nämnda kristaller och rör sig nedåt med en hastighet från 0,1 till 1,0 hr^{-1} , och att tvättande utföres med ett lösningsmedel som rör sig i motström med en hastighet av 0,09 till 0,35 hr^{-1} .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylalkohol används som lösningsmedel vid tvättningen.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 k ä n n e t e c k n a t därav, att metylalkohol används som lösningsmedel vid tvättningen.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att bensin används som lösningsmedel vid tvättningen.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhållandet höjd till diameter i det i rörelse stadda kristallskiktet är minimum 3.