

⑪



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 664 357 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 39/06
C 07 C 37/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 5086/85

㉔ Anmeldungsdatum: 28.11.1985

㉓ Priorität(en): 30.11.1984 DE 3443736

㉒ Patent erteilt: 29.02.1988

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1988㉗ Inhaber:
Hüls Aktiengesellschaft, Marl 1 (DE)㉚ Erfinder:
Alfs, Helmut, Marl (DE)㉜ Vertreter:
Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich

⑤④ Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von ortho-, para- und 2.4-Di-tert.-butylphenol.

⑤⑦ Zur Herstellung von o-tert.-Butylphenol bei gleichzeitiger Gewinnung von p-tert.-Butylphenol und 2,4-Di-tert.-Butylphenol durch Alkylierung von Phenol mit Isobuten setzt man als Ionenaustauscher einen sauren Ionenaustauscher auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzter Vinylpolymerer ein, der mit $>C_3$ -Olefinen behandelt wurde und ein Verhältnis C : S von 9 bis 30 : 1 und eine Austauschkapazität von 3,0 bis 1,5 mval/g, bezogen auf getrockneten Katalysator, hat. Man erhält diesen Ionenaustauscher durch Langzeitalkylierung, 1 000 bis 6 000 Stunden bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C von Phenol mit Olefinen in Gegenwart eines üblichen makroporösen, sauren Ionenaustauschers auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzter Vinylpolymerer. Die Alkylierung führt man bei einer Temperatur von 60 bis 130 °C durch.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von o-tert.-Butylphenol bei gleichzeitiger Gewinnung von p-tert.-Butylphenol und 2,4-Di-tert.-Butylphenol durch Alkylierung von Phenol mit Isobuten in Gegenwart eines Ionenaustauschkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkylierung bei einer Temperatur von 60 bis 130 °C durchführt und als Ionenaustauscher einen makroporösen, sauren Ionenaustauscher auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzter Vinylpolymeren einsetzt, der langfristig, 1000 bis 6000 Stunden, bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C mit > C₃-Olefinen behandelt wurde und ein Verhältnis C:S von 9 bis 30:1 und eine Austauschkapazität von 3,0 bis 1,5 mval/g, bezogen auf getrockneten Katalysator, hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen sauren Ionenaustauscher einsetzt, bei dem das Verhältnis C:S = 16:1 bis 22:1 ist, und die Austauschkapazität 2,6 bis 2,0 mval/g, bezogen auf getrockneten Katalysator, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen sauren Ionenaustauscher einsetzt, der 1500 bis 4000 Stunden, vorzugsweise 2000 bis 2300 Stunden, mit einem > C₃-Olefin behandelt wurde.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen sauren Ionenaustauscher einsetzt, der bei 100 bis 120 °C, vorzugsweise bei etwa 120 °C, mit einem > C₃-Olefin behandelt wurde.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ionenaustauscher einsetzt, der mit einem C₄- bis C₁₂-Olefin behandelt wurde.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Alkylierung bei einer Temperatur von 80 bis 100 °C durchführt.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von ortho-, para- und 2,4-Di-tert.-butylphenol durch Alkylierung von Phenol mit Isobutylen bei erhöhter Temperatur in flüssiger Phase in einer Reaktionszone in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, eines makroporösen, sauren Ionenaustauschers auf der Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzter Vinylpolymeren, der langfristig, 1000 bis 6000 Stunden, mit > C₃-Olefinen behandelt wurde.

Es ist bekannt, Phenol mit Olefinen zu alkylieren. Je nach eingesetzten Katalysatoren entstehen Alkylphenole mit überwiegend in para- oder ortho-Stellung substituierten Alkylgruppen.

So erhält man nach der DE-PS 27 45 589 bei Einsatz von stark sauren Ionenaustauschern auf Basis sulfonierter Vinylpolymeren als Katalysator bei dem Umsatz von C₃-C₄-Olefinen mit Phenol ein Alkylphenol, das praktisch nur in para-Stellung substituiert ist.

Dagegen lassen sich Alkylphenole, bei denen sich die C₃-C₄-Alkylgruppen überwiegend in ortho-Stellung befinden, schwieriger herstellen. So erhält man z.B. nach der DE-PS 11 37 444 durch Umsetzung von Isobutylen mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumphenolat nur bei einer hohen Temperatur von 200 °C und einem hohen Druck von 24 bar 2-tert.-Butylphenol in guten Ausbeuten. In ähnlicher Weise werden ortho-Alkylphenole in Gegenwart von Metallphenolaten nach der DE-PS 944 014 nur bei hohen Temperaturen und hohen Drücken gewonnen.

Diese Verfahren haben zudem den Nachteil, dass bei hohem Druck und hoher Temperatur in diskontinuierlicher Fahrweise gearbeitet werden muss. Weiterhin muss das erhaltene Rohalkylat vor der Weiterverarbeitung mit Wasser gewaschen werden, um das Phenolat zu entfernen. Dieser

Prozess ist technisch sehr aufwendig und stellt zudem ein erhebliches Umweltschutzproblem dar. Weitere bekannte Verfahren zur Gewinnung von ortho-Alkylphenolen sind Umsetzungen entsprechender Alkohole mit Phenol in der Gasphase in Gegenwart von Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, ebenfalls bei hohen Temperaturen und hohen Drücken.

Auch dieses Verfahren ist technisch sehr aufwendig.

Hieraus ergab sich die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, o-tert.-Butylphenol in guter Ausbeute in einfacher und wirtschaftlicher Weise gemeinsam mit para- und 2,4-Di-tert.-Butylphenol herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Überraschenderweise erhält man sogar bei tiefen Temperaturen von 80 bis 90 °C tertiäre Alkylphenole mit einem hohen Anteil in ortho-substituierter Stellung, wenn man einen Katalysator einsetzt, der aus einem sauren Ionenaustauscher auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetztem Vinylpolymer besteht, welcher langfristig, 1000 bis 6000 Stunden, mit einem Olefin, bevorzugt C₄- bis C₁₂-Olefinen, insbesondere langkettigen z.B. C₉-Olefinen, behandelt wurde.

Der Katalysator hat nach der Behandlung ein C/S-Verhältnis von 9 bis 30:1, vorzugsweise 16 bis 22:1, insbesondere 17 bis 18:1 und eine Austauschkapazität von 3 bis 1,5 mval/g trocken, vorzugsweise von 2,6 bis 2,0 mval/g, insbesondere von 2,4 bis 2,5 mval/g. Man erhält den erfindungsgemässen Katalysator z.B. dadurch, dass man einen allgemein üblichen makroporösen sauren Ionenaustauscher auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzten Vinylpolymeren langfristig, 1000 bis 6000 Stunden, bevorzugt 1500 bis 4000 Stunden, insbesondere 2000 bis 2300 Stunden mit einem > C₃- bis C₁₂-Olefin, bevorzugt einem längerkettigen Olefin, insbesondere einem C₄- bis C₁₂-Olefin, beispielsweise Tripropylen, behandelt, wie bei der Alkylierung von Phenol mit Tripropylen bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C, insbesondere bei etwa 120 °C.

Die Alkylierung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 130 °C, vorzugsweise 70 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C. Überraschenderweise erhält man mit dem erfindungsgemässen Katalysator bereits bei diesen relativ niedrigen Temperaturen und Normaldruck bzw. geringem Überdruck hohe Ausbeuten an o-tert.-Butylphenol.

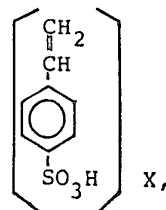
Die Umsetzung kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich.

Beispiel 1

1.1 Katalysatorherstellung

173 g makroporöser, saurer Ionenaustauscher werden in ein Rohr von 3 cm Durchmesser und 1 m Höhe gefüllt. Der Katalysator ist ein sulfoniertes, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol mit folgenden Elementarwerten:

C = 49,7 Gew.-%
H = 4,9 Gew.-%
S = 16,58 Gew.-% und entspricht der Formel



wobei das Verhältnis C:S = 8:1 beträgt und X den für saure

Ionenaustauscher auf Basis sulfonierter, mit Divinylbenzol vernetzter Vinylpolymerer üblichen Wert hat.

Die Austauschkapazität beträgt 4,2 mval/g trocken.

Über den Katalysator werden bei 120 °C stündlich 1000 g eines Gemisches Phenol:Tripropylen im Molverhältnis 2:1 gefahren.

Die gesamte Behandlungsdauer beträgt 2000 Stunden.

Nach 2200 Stunden hat der aus dem Reaktor entnommene Katalysator folgende Elementarwerte:

C	=	66,1 Gew.-%
H	=	8,4 Gew.-%
S	=	10,1 Gew.-%

Die Austauschkapazität beträgt 2,45 mval/g trocken, das Verhältnis C:S 17:1.

1.2 Alkylierung von Phenol

In einem Reaktor mit einem Innendurchmesser von 3 cm und einer Höhe von 100 cm werden 173 g des nach den Angaben des Beispiels 1.1 hergestellten Katalysators eingefüllt. Anschliessend füllt man 500 g Phenol in den Reaktor und bläst bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C innerhalb einer Stunde 50 l Isobutylen durch eine am Boden des Reaktors befindliche Glasfritte ein. Danach fährt man bei gleicher Temperatur stündlich 500 g Phenol und 50 l Isobutylen durch den Reaktor.

Das anfallende Rohalkylat hat (phenolfrei gerechnet) folgende Zusammensetzung:

o-tert.-Butylphenol	41,7 Gew.-%
p-tert.-Butylphenol	38,9 Gew.-%
2,4-Di-tert.-Butylphenol	18,6 Gew.-%
Zwischenläufe	0,6 Gew.-%
Hochsieder	0,1 Gew.-%

Beispiel 2

In einem Reaktor, Durchmesser 0,7 m, Höhe 4,0 m, füllt man 400 kg eines Katalysators, der 2500 Stunden zur Alkylierung von Tripropylen mit Phenol mit Tripropylen bei einer Temperatur von 120 °C eingesetzt war und nach dieser

Behandlung ein C/S Verhältnis von 17:1 und eine Austauschkapazität von 2,4 mval/g trocken hat. Anschliessend werden 1800 kg Phenol eingefahren und innerhalb 1 Stunde bei einer Temperatur von 95 °C 450 kg Isobutylen durch einen Siebboden eingeblasen.

Anschliessend fährt man stündlich bei gleicher Temperatur 1800 kg Phenol und 450 kg Isobuten kontinuierlich durch den Reaktor.

Im stationären Zustand erhält man ein Rohalkylat (phenolfrei gerechnet) mit folgender Zusammensetzung:

o-tert.-Butylphenol	39,7 Gew.-%
p-tert.-Butylphenol	38,5 Gew.-%
2,4-Di-tert.-Butylphenol	21,4 Gew.-%
Zwischenläufe und Hochsieder	0,4 Gew.-%

Das Rohalkylat wird ohne Nachbehandlung in hintereinandergeschalteten Destillationskolonnen bei vermindertem Druck aufdestilliert. Die erhaltenen einzelnen Reifraktio-
nen haben einen Reinheitsgrad von > 99%.

Beispiel 3

376 g Phenol werden in einer diskontinuierlichen Rührapparat, bestehend aus 1-l-Dreihalskolben mit Pilzheizhaube, Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr, mit 75 g Katalysator versetzt und mit 2 mol/h Isobuten begast. Die Reaktionstemperatur beträgt 90 °C.

Der Katalysator ist ein makroporöser, stark saurer Ionenaustauscher, der 2500 h nach Beispiel 1.1 mit Isobuten und bei einer Temperatur von 115 °C behandelt wurde. Hier-
nach hatte er ein C/S-Verhältnis von 15:1 und eine Austauschkapazität von 1,6 mval/g trocken.

Nach einer Verweilzeit von 1,5 Stunden erhält man ein Rohalkylat (phenolfrei gerechnet) mit folgender Zusammen-
setzung:

o-tert.-Butylphenol	30,1 Gew.-%
p-tert.-Butylphenol	31,7 Gew.-%
2,4-Di-tert.-Butylphenol	32,0 Gew.-%
Zwischenläufe und Hochsieder	6,2 Gew.-%