



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.11.77 (P. 202195)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15. 06. 1982

Int. Cl.²
C07C 39/16

CZYTELNIJA

Urzedu Patentowego
P.O. 1. 00-100 Warszawa

Twórcy wynalazku: Maciej Kiedik, Kazimierz Terelak, Anna Niezgoda,
Edward Grzywa, Jerzy Czyż, Józef Kołt, Eugeniusz
Zajac

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachonia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania 2,2'-dwu-/4-hydroksyfenylo/-propanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,2'-dwu-/4-hydroksyfenylo/-propanu, znanego pod nazwą dian, z frakcji, otrzymanej w wyniku rozkładu katalitycznego odpadów, występujących w procesie wytwarzania tego produktu.

W procesie wytwarzania 2,2'-dwu-/4-hydroksyfenylo/-propanu na drodze kondensacji acetonu z fenolem wobec kwaśnych katalizatorów obok głównego produktu powstają odpady produkcyjne, zawierające izomery 2,2'-dwu/4-hydroksyfenylo/-propanu, inne produkty uboczne, substancje smoliste oraz pewne ilości 2,2'-dwu-/4-hydroksyfenylo/-propanu. Odpady te najczęściej poddaje się termicznemu rozkładowi z dodatkiem katalitycznych ilości substancji kwaśnych lub zasadowych.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3466337 jako kwaśne katalizatory stosuje się kwas p-toluenosulfonowy, kwas benzenesulfonowy, kwas fosforowy i kwaśny siarczan sodu, a proces prowadzi się w temperaturze poniżej 300°C i przy obniżonym ciśnieniu. Sposobem tym odzyskuje się z odpadów jedynie fenol w ilości sięgającej do 1,5 mola w stosunku do 2 moli fenolu zawartego w odpadach.

W rozwiązaniu według opisu patentowego ZSRR nr 305315 jako katalizatory stosuje się NaOH i Na HCO₃ w ilości 0,1—5% wagowych, a proces prowadzi się w temperaturze 150—300°C i pod obniżonym ciśnieniem w zakresie 0,65—18,5 KPa, korzystnie w strumieniu obojętnego gazu.

2

Otrzymuje się wówczas do 75% wagowych destylatu, zawierającego około 45% wagowych fenolu oraz powyżej 50% wagowych p-izopropenylofenolu, jego izomeru orto-oraz dimerów.

5 Destylat otrzymany według powyższych sposobów miesza się z fenolem i kontaktuje z silnie kwaśnym kationitem. Zachodzi wówczas reakcja aktywnych chemicznie p-izopropenylofenolu, o-izopropenylofenolu oraz ich dimerów z fenolem w kierunku powstawania 2,2'-dwu/4-hydroksyfenylo/-propanu i jego izomerów. W reakcji tej tworzy się również szereg produktów ubocznych, w tym głównie 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1/4-hydroksyfenylo/indan w reakcji cyklizacji dime-
10 ru p-izopropenylofenolu, a także znaczne ilości substancji smolistych, które wpływają na niską czystość powstającego 2,2'-dwu/4-hydroksyfenylo/-propanu, niewielką selektywność procesu oraz po-
15 wodują kumulowanie się w układzie produktów ubocznych (głównie 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-
20 -1/4-hydroksyfenylo/indanu), powstających poza węzłem kondensacji. Uniemożliwia to wprowadzenie strumienia, zawierającego zregenerowany 2,2'-
25 -dwu-4/hydroksyfenylo/-propan do głównego ciągu technologicznego.

Istotą wynalazku jest wytwarzanie 2,2'-dwu-/4-hydroksyfenylo/-propanu w reakcji fenolu z półproduktami, takimi, jak para-i orto-izopropenylofenole i ich dimery, otrzymanymi przez katalityczny rozkład odpadów dianowych, przy czym
30

reakcję fenolu z tymi półproduktami prowadzi się wobec silnie kwaśnych kationitów jako katalizatora w zakresie temperatur 50–95°C, korzystnie w temperaturze 60–80°C, w obecności 1–45% wagowych, korzystnie 10–25% wagowych, produktów ubocznych procesu kondensacji fenolu z acetonem, wprowadzanych w postaci ich fenolowego roztworu.

Fenolowy roztwór ubocznych produktów procesu kondensacji stanowić mogą osuszone ługi pokryształizacyjne z węzła wydzielania 2,2'-dwi-4-hydroksyfenylo-/propanu lub też produkt destylacji osuszonych ługów pokryształizacyjnych.

Osuszone ługi pokryształizacyjne lub destylat osuszonych ługów zawiera 2–55% wagowych ubocznych produktów kondensacji fenolu z acetonem, takich jak izomer orto-para-dwufenylopropanu, izomer orto-orto-dwufenylopropanu, paraizopropylfenol, 2,4-dwi-4-hydroksyfenylo/fenol, 2,2,4-trójmetrylo-4-/4'-hydroksyfenylo/chroman, 4-metylo-2,2,4-trój-/4'-hydroksyfenylo/chroman, 4-metylo-2,2,4-trój-/4'-hydroksyfenylopentan oraz 2-metylo-2-/4'-hydroksyfenylo-/pentanon-4. Otrzymuje się w ten sposób z dużą selektywnością produkt o stopniu czystości, umożliwiającym wprowadzenie go bezpośrednio do strumienia technologicznego, stanowiącego mieszaninę poreakcyjną zasadniczego procesu kondensacji fenolu z acetonem, bez ujemnego wpływu na jakość końcowego produktu. Wskaźnikiem selektywności reakcji fenolu z izopropenylofenolem i jego dimerem jest przyrost stężenia 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1-/4'-hydroksyfenylo/indanu.

Przykład I. Do cyrkulacyjnego układu reakcyjnego, złożonego z reaktora o pojemności 2000 cm³, wypełnionego kationitem Wofatit KPS w ilości 1000 cm³, zbiornika-podgrzewacza o pojemności 3500 cm³ oraz z pompy obiegowej o maksymalnej wydajności 30 l/godzinę wprowadzono 500 g destylatu, uzyskanego w wyniku rozkładu odpadów dianowych wobec podfosforynu sodu jako katalizatora. Destylat ten zawierał łącznie 46% wagowych p-izopropenylofenolu, o-izopropenylofenolu i ich dimerów.

Następnie wprowadzono 500 g produktu destylacji osuszonych ługów pokryształicznych, zawierających łącznie 2% wagowych o,o-dwufenylopropanu, 2,2,4-trójmetrylo-4-/4'-hydroksyfenylo/chromanu, o-p-dwufenylopropanu, związku Dianina oraz dimerów izopropenylofenolu.

Mieszaninę cyrkulowano w ciągu 1 godziny w temperaturze 52°C przez złożo kationitu. Po tym okresie zawartość dianu wynosiła 21% wagowych. Zawartość 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1-/4'-hydroksy-/fenylo/indanu, wzrosła o 0,5% wagowego. Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono w znany sposób dian, którego 30% roztwór metanolowy wykazał barwę 250 jednostek APHA, a zawartość zanieczyszczeń w produkcie nie przekraczała 0,9% wagowych.

Przykład II. Do układu reakcyjnego, jak w przykładzie I wprowadzono 600 g produktu, otrzymanego w wyniku rozkładu odpadów dianowych wobec podfosforynu sodu jako katalizatora, zawierającego łącznie 63% wagowych p-izopro-

penylofenolu, o-izopropenylofenolu i ich dimerów oraz 1500 g fenolu zregenerowanego, stanowiącego produkt destylacji osuszonych ługów pokryształizacyjnych, który zawierał 35% wagowych produktów ubocznych kondensacji, takich jak o,o-dwufenylopropan, 2,2,4-trójmetrylo-4-/4'-hydroksyfenylo-/chroman, dimery izopropenylofenolu.

Mieszaninę cyrkulowano w ciągu 1,5 godziny przez złożo kationitu w temperaturze 72°C. W mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono 17% wagowych dianu. Zawartość 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1-/4'-hydroksyfenylo/indanu wzrosła o 1,2% wagowych. Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono w znany sposób dian o barwie 30% roztworu metanolowego 275 jednostek APHA i zawartości zanieczyszczeń 1,0% wagowych.

Przykład III. Do układu reakcyjnego, jak w przykładzie I wprowadzono 600 g produktu rozkładu odpadów dianowych, zawierającego łącznie 69% wagowych p-izopropenylofenolu, o-izopropenylofenolu i ich dimerów oraz 2400 g osuszonych ługów pokryształizacyjnych, zawierających 52% produktów ubocznych kondensacji takich, jak orto, para-dwufenylopropan, orto,orto-dwufenylopropan, p-izopropylfenol, trisfenol I czyli 2,4-dwi-/4'-hydroksyfenylo-/fenol, związek Dianina, czyli 2,2,4-trójmetrylo-4-/4'-hydroksyfenylo/chroman, trisfenol II, czyli 4-metylo-2,2-4-trój-/4'-hydroksyfenylo-/pentan oraz 2-metylo-2-/4'-hydroksyfenylo-/pentanon-4.

Mieszaninę cyrkulowano w temperaturze 95°C w ciągu 0,5 godziny. Po tym okresie czasu mieszanina reakcyjna zawierała 14% wagowych dianu. Zawartość 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1-/4'-hydroksyfenylo/indanu wzrosła o 2,1% wagowego. Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono w znany sposób dian o barwie 30% roztworu metanolowego 300 jednostek APHA i zawartości zanieczyszczeń 1,3% wagowych.

Przykład IV (porównawczy).

(Przykład ten pod względem stosowanych parametrów jest porównywalny z przykładem II).

Do układu reakcyjnego, jak w przykładzie I, wprowadzono 600 g produktu, otrzymanego w wyniku rozkładu odpadów dianowych wobec podfosforynu sodu jako katalizatora, zawierającego łącznie 63% wagowych p-izopropenylofenolu, o-izopropenylofenolu i ich dimerów oraz 1500 g fenolu.

Mieszaninę reakcyjną cyrkulowano 1,5 godziny przez złożo kationitu w temperaturze 72°C. Mieszanina poreakcyjna zawierała 14% wagowych dianu oraz 6,3% 1,3,3-trójmetrylo-6-hydroksy-1-/4'-hydroksyfenylo/indanu. Z mieszaniny poreakcyjnej wydzielono w znany sposób dian o barwie 30% owego roztworu metanolowego 200 jednostek APHA i zawartości zanieczyszczeń 1% wagowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2,2'-dwi-4-hydroksyfenylo-/propanu na drodze katalizowanej silnie kwaśnymi kationitami reakcji fenolu z półproduktami takimi, jak p-izopropenylofenol, o-izopropenylofenol i ich dimery, otrzymanymi przez katalityczny rozkład odpadów z procesu wytwarzania 2,2'-dwi-

-/4-hydroksyfenylo/-propanu; **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 50—95°C, korzystnie w temperaturze 60—80°C, w obecności 1—45% wagowych, korzystnie 10—25% wagowych, produktów ubocznych procesu kondensacji fenolu z acetonem takich, jak o,p-dwufenylopropan, o, o-dwufenylopropan, p-izopropylofenol, trisfenol I, czyli 2,4-dwu/4'-hydroksykumylo/-fenol, związek Dianina, czyli 2,2,4-trójmetrylo-4/4'-hydroksyfenylo/-chroman, trisfenol II, czyli 4-metylo-2,2,4-trój/4'-hydroksyfenylo/-pentan oraz 2-metylo-2/4'-hydroksyfenylo/-pentanon-4 i inne związki jedno i wie-

lopierścieniowe, wprowadzonych w postaci ich fenolowego roztworu, zawierającego 2—55% wagowych tych ubocznych produktów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fenolowy roztwór ubocznych produktów kondensacji stosuje się osuszone ługi pokryształizacyjne z węzła wydzielania adduktu 2,2'-dwu/4-hydroksyfenylo/-propanu z fenolem.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fenolowy roztwór ubocznych produktów kondensacji fenolu z acetonem stosuje się produkt destylacji osuszonych ługów pokryształizacyjnych.