



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238770

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 16 11 83
(21) PV 8475-83

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 39/06

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

DVOŘÁK JAN dr. ing., BRNO

(54) Způsob čištění 2,6-dimetylfenolu

Vynález se týká způsobu čištění 2,6-dimetylfenolu odstranováním doprovodných fenolických nečistot, reakcí s formaldehydem, za přítomnosti anebo bez katalyzátoru. Vodný roztok formaldehydu se nejprve v reakční aparatuře dehydratuje při teplotě 50 až 75 °C s výhodou za použití vakua. Získaný polymerní formaldehyd se pak nechá reagovat s 2,6-dimetylfenolem obsahujícím doprovodné fenolické nečistoty, při postupně se zvyšující teplotě. Teplota během 4 až 5 hodin zvolna stoupá až asi do 150 °C. Reakcí vznikající voda se během reakce odstraňuje z reagující směsi destilací popřípadě destilací azeotropickou. 2,6-dimetylfenol o vysoké čistotě se z reagující směsi potom získá vakuovou destilací.

Vynález se týká způsobu čištění 2,6-dimetylfenolu na produkt o čistotě vyšší než 98 % odstraněním doprovodných fenolických nečistot, reakcí s formaldehydem.

Výroba 2,6-dimetylfenolu spočívá v metylaci fenolu metanolem. Při této reakci se získává technický 2,6-dimetylfenol, který je znečištěn látkami, které jako vedlejší produkty vznikají při uvedené reakci. Převážně jsou to: o-kresol, m- a p-kresol a výše alkylované fenoly. Vzhledem k blízkým teplotám varu 2,6-dimetylfenolu a doprovázejících fenolických nečistot nelze tento získat o vysoké čistotě běžnou destilací či rektifikací. Získání uvedeného produktu o vyšší čistotě je větší jinych náročných pochodů jako je například rekrystalizace apod. Pro některé účely je však 2,6-dimetylfenol požadován o čistotě vyšší než 98 %.

Při čištění 2,6-dimetylfenolu formaldehydem bylo zjištěno, že má-li se dosáhnout dokonalého snížení fenolických nečistot 2,6-dimetylfenol doprovázejících, je nutné pracovat v přítomnosti vhodného katalyzátoru s 3 až 6 molárním přebytkem vodného roztoku formaldehydu vzhledem k fenolickým nečistotám, někdy i s přebytkem vyšším, což má za následek větší ztráty na 2,6-dimetylfenolu. Prokázalo se však, že reakce formaldehydu s fenolickými nečistotami doprovázejícími 2,6-dimetylfenol je dokonalejší, jestliže se pracuje pokud možno v bezvodém prostředí. Při použití vodného roztoku formaldehydu za běžných reakčních podmínek je však tento požadavek nesplnitelný.

Pro splnění uvedeného požadavku je však možno reakci provádět s komerčním práškovitým paraformaldehydem. Při použití tohoto dochází však při reakční teplotě vyšší než 100 °C ke spontánnímu uvolňování formaldehydu a to vzhledem k malým částicím a velkému povrchu práškovitého paraformaldehydu. Rychle uvolňovaný formaldehyd nemá možnost ihned reagovat, takže dochází k jeho unikání z reakční směsi a event. usazování na chladných stěnách eperatury ve formě polymeru. Regulace uvolňování reaktivního formaldehydu z jeho polymeru nižší teplotou /pod 100 °C/ má za následek snížení reakční rychlosti mezi uvolňovaným formaldehydem a fenolickými nečistotami, což vede zase k prodlužování reakční doby a k nedokonalému proběhnutí reakce.

Nyní bylo zjištěno, že k podstatnému zlepšení reakce mezi formaldehydem a fenolickými nečistotami doprovázejícími 2,6-dimetylfenol dochází, použije-li se k reakci polymerního formaldehydu například takového, který se vytvoří z jeho vodného roztoku.

Předmětem vynálezu je způsob čištění 2,6-dimetylfenolu odstraňováním doprovodných fenolických nečistot reakcí s formaldehydem, popřípadě za přítomnosti katalyzátorů běžných pro tuto kondenzační reakci a to kyselého či bazického charakteru tím způsobem, že se před vlastním čištěním, nejlépe přímo v reakční nádobě, připraví polymerní formaldehyd dehydratací vodného roztoku formaldehydu za teploty 50 až 75 °C, s výhodou za použití vakua, v množství 1 až 2,5 molu na jeden mol přítomných fenolických nečistot, pak se přidá 2,6-dimetylfenol obsahující doprovodné fenolické nečistoty a teplota směsi se postupně zvyšuje nad 100 °C, s výhodou na teploty 105 až 125 °C, reakce se potom ukončí při teplotě 135 až 150 °C, přičemž se reakcí vznikající voda postupně odstraňuje.

Dále je předmětem vynálezu uvedený způsob při němž se kondenzační reakce doprovázejících fenolických nečistot s formaldehydem může provádět i bez použití katalyzátorů. Reakci vznikající voda se během reakce odstraňuje z reagující směsi destilací anebo destilací za přítomnosti látek tvořících s vodou azeotropně vroucí směsi anebo přidáním látek vodu odnímajících.

Polymerní formu formaldehydu, výhodnou pro provedení kondenzační reakce, lze podle vynálezu snadno získat odpařením vody z uvedeného vodného roztoku povětšinou za mírně zvýšené teploty (50 až 75 °C) a s výhodou za použití vakua. Vodný roztok formaldehydu tvoří v podstatě monomerní formaldehyd, dále jeho hydrát $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ a řada nízko-molekulárních polymerů. Obsah účinné složky ve vodných roztocích bývá zpravidla 36 až 39 hmotnostních %. Odpařováním vody z takového roztoku zbývá směs polymerů s určitou distribucí molekulových hmotností většinou o složení $\text{OHCH}_2\text{-O-(CH}_2\text{O)-CH}_2\text{OH}$.

Odpařovaná voda obsahuje jen menší množství formaldehydu (5 až 7 hmotnostních %). Po odpařování vody zůstává v nádobě polymerní formaldehyd, který při teplotách kolem 100 °C již uvolňuje monomerní formaldehyd, který zejména pak za vyšších teplot snadno reaguje s reaktivnějšími fenolickými nečistotami, které doprovázejí 2,6-dimetylfenol. Tyto nečistoty vzhledem ke své reaktivitě reagují s uvolněným formaldehydem za vhodných reakčních podmínek na nížemolekulární pryskyřičné produkty, které po oddestilování 2,6-dimetylfenolu z reagující směsi zůstávají v destilační nádobě jako tekuté pryskyřičné látky, které zejména za tepla je možno dobře z reakční či destilační nádoby vypustit nebo vylít.

Takto připraveného polymerního formaldehydu potom stačí použít jen 1 až 2,5 molární přebytek vzhledem k fenolickým nečistotám k dokonalému snížení jejich obsahu.

Reakci lze provádět prakticky tím způsobem, že dehydrataci vodného roztoku formaldehydu si předem v reakční nádobě připravíme potřebné množství vhodného polymeru, ke kterému potom přidáme 2,6-dimetylfenol, který chceme zbavit nečistot. Potom za určitých reakčních podmínek, teplotního režimu a event. po přidání katalyzátoru nebo jiných přísad, necháme kondenzační reakci proběhnout.

K reakci musí být použito takové množství vodného roztoku formaldehydu, který po dehydrataci poskytne žádaný molární přebytek polymeru vzhledem na množství odstraňovaných fenolických nečistot. Teplotní režim při kondenzaci volíme takový, aby hlavní podíl reakce proběhl v intervalu teplot 105 až 125 °C. Je však výhodné končit kondenzační reakci při teplotě poněkud vyšší, tj. 135 až 145 °C.

Je-li polymerní formaldehyd připraven v reaktoru předem před kondenzační reakcí z vodného roztoku formaldehydu, nachází se v reakční nádobě v amorfní kompaktní formě. Tato forma je výhodná pro následující kondenzační reakci s fenolickými nečistotami doprovázejícími 2,6-dimetylfenol tím, že při zahřívání reakční směsi na teploty vyšší než 100 °C, kdy reakce velmi dobře probíhá, monomerní reaktivní formaldehyd se uvolňuje postupně, právě s ohledem na morfologickou formu polymeru. Ale nejen morfologie, ale i molekulární hmotnost polymeru a její distribuce, hraje určitou roli při uvolňování reaktivního formaldehydu z polymeru. I po této stránce je možno označit čerstvě připravený polymer za výhodný.

Reaguje-li formaldehyd s fenolickými nečistotami doprovázejícími 2,6-dimetylfenol v prakticky bezvodém prostředí, není třeba tuto reakci katalyzovat. Reakce probíhá dobře i bez přítomnosti katalyzátorů. Tato skutečnost však nikterak nebrání tomu, aby v určitých případech bylo některých katalyzátorů použito, bude-li například nutné reakci určitým směrem ovlivnit. Ke katalýze lze použít jak anorganických tak organických látek a to jak kyselého, tak zásaditého charakteru, běžných při obdobných kondenzačních reakcích fenolů s formaldehydem jako například kyselin a jejich solí, kysličníků kovů apod.

Aparatura, v níž reakci provádíme, by měla být upravena tak, aby bylo možno během reakce vznikající vodu z reakční směsi odstraňovat. Odstraňování vody by mělo být plynulé. Kondenzační reakci je možné provádět jak za atmosférického tlaku, tak za tlaku sníženého. Vakuum však nesmí dosáhnout takové míry, aby při něm docházelo i k oddestilování 2,6-dimetylfenolu (teplota varu 202 až 203 °C), což by vedlo k nežádoucím ztrátám produktu, anebo k předčasnému úniku formaldehydu z reakční směsi. Při teplotách vyšších 100 °C dochází i za atmosférického tlaku postupně k oddělování reakcí vzniklé vody ve vhodně upravené aparatuře.

Odnímání reakcí vzniklé vody může též spočívat v tom, že se do reakční směsi přidávají látky vodu odnímající jako například bezvodý síran sodný, bezvodý chlorid vápenatý, bezvodý síran měďnatý, molekulová síta apod. Při tom je však třeba vzít v úvahu kyselé či zásadité charakter použitých látek, který může ovlivnit základní kondenzační reakci.

Odnímání reakcí vzniklé vody se může příznivě ovlivnit i tak, že se k reagující směsi přidávají látky tvořící s vodou azeotropně vroucí směs, která potom z reakční nádoby snadněji destiluje. Takovými látkami mohou být například benzen, toluen, xylen, tetrachlorid uhličitý apod.

Jelikož reakce probíhá v homogenní fázi a s polymeru postupně uvolňovaný formaldehyd se prakticky okamžitě v reakčním prostředí rozpustí a reaguje, není třeba během reakce intenzivního míchání. Je možné vystačit i bez míchání. Za výhodnou, a to jak pro přípravu polymeru formaldehydu z jeho vodného roztoku, tak pro vlastní kondenzační reakci, je možno označit běžnou destilační aparaturu, s možností evakuace.

Dále uvádíme několik příkladů na způsob odstraňování fenolických nečistot z 2,6-dimetylfenolu, které blíže osvětlí podstatu vynálezu.

V příkladech uváděná % nebo díly jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

Do dvouhrdlé zabroušené reakční baňky, opatřené destilačním nástavcem, na který je napojen chladič s jímací baňkou, navážíme 15 dílů vodného roztoku formaldehydu (koncentrace 37,5%). Destilační nástavec potom opatříme teploměrem a kapilárou sahající ke dnu reakční baňky. Boční tubus baňky je rovněž usavřen teploměrem zasahujícím do reakčního prostředí. Po zapojení vakuu evakuujeme celou aparaturu a začneme současně s mírným zahříváním obsahu baňky. Nastává postupná dehydratace vodného roztoku formaldehydu a v baňce se počne tvořit polymer. Tento ve formě bílé usazeniny zůstává na stěnách reakční nádoby. Teplotu při dehydrataci zvyšujeme na 50 až 75 °C. Při této teplotě vzniklý polymerní produkt pak sušíme asi 1/2 h při stále zapnutém vakuu. Potom vakuum zrušíme a vážení obsahu baňky můžeme kontrolovat množstvím vytvořeného polymeru. V našem případě se vytvořilo 4,3 dílu polymerního formaldehydu.

K tomuto bylo nadávkováno 122 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 94,9 %. Po opětovném zapojení reakční baňky se směsí 2,6-dimetylfenolu a polymerního formaldehydu do destilační aparatury, opět se začne se zahříváním. Zahřívá se poměrně rychle až na teplotu 95 až 100 °C. Potom se teplota jen pomalu zvyšuje na 105 až 110 °C. Při této teplotě veškerý polymer se rozloží na volný formaldehyd, který ve směsi poměrně rychle reaguje. Při uvedené teplotě necháme směs reagovat asi 1 h a potom teplotu pomalu dále zvyšujeme na 120 až 125 °C. Po kratší prodávě na této teplotě, ukončíme reakci zahřátím směsi na 140 °C. Celková doba reakce byla 3 1/2 h.

Po zapnutí vakuu byla oddestilována reakcí vzniklá voda a potom frakce 2,6-dimetylfenolu. Ten destiloval při vakuu 1,9 až 2,0 kPa při teplotě 82 °C. Získáno bylo celkem 110,5 dílu produktu.

Jeho chromatografická analýza ukázala, že byl získán o čistotě 99,1 %. Destilační zbytek v baňce činil 9 dílů. Určité malé ztráty na 2,6-dimetylfenolu vznikají jeho strháváním při oddestilování reakční vody.

P ř í k l a d 2

Bylo pracováno ve stejné aparatuře jako v příkladu 1, jenomže k reakci bylo naváženo 14 dílů vodného roztoku formaldehydu. Vakuovou dehydratací tohoto formaldehydu bylo získáno 3,8 dílu polymeru. Reakční baňka byla navíc opatřena elektromagnetickým míchadélkem, takže během reakce se 122 díly 2,6-dimetylfenolu o čistotě 94,9 % docházelo k míchání reagující směsi. Teplotní a časový režim byl udržován stejný jako v příkladě 1. Po skončení reakce a oddestilování reakcí vzniklé vody, bylo vakuovou destilací získáno 111 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,4 %.

P ř í k l a d 3

Bylo opět postupováno shodně jako v příkladě 1. Rozdíl byl pouze v tom, že po dosažení teploty 125 °C bylo na několik minut zapnuto vakuum za účelem odstranění reakcí vzniklé vody. Teprve potom byla teplota zvýšena na 140 °C. Celková doba reakce v tomto případě byla 4 h. Vakuovou destilací bylo potom získáno 112 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,3 %.

P ř í k l a d 4

Postupováno stejně jako v příkladě 1, jenomže navíc byla do směsi polymerního formaldehydu s dočištěným 2,6-dimetylfenolem přidána kyselina stearová, jako katalyzátor a to v množství 1 dílu. Jinak teplotní režim i doba reakce byla dodržena jako v příkladě 1. Po oddestilování reakcí vzniklé vody bylo vakuovou destilací získáno 109,5 dílu 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,2 %.

P ř í k l a d 5

Postupováno bylo shodně jako v příkladu 2. Katalyzátorem při reakci v tomto případě byl tetraboritan sodný a to v množství 1,2 dílu. Po reakci, která byla o 1 hodinu delší než v příkladu 2, bylo vakuovou destilací získáno 109 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,3 %.

P ř í k l a d 6

Postupováno bylo opět shodně jako v příkladu 2. Jako katalyzátoru bylo použito směsi 0,8 dílu dinatriumfosfátu a 0,2 dílu monokalium fosfátu. Reagující směs byla zahřívána celkem 4 hodiny a její ukončení provedeno při teplotě 145 °C. Vakuovou destilací bylo získáno 110 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,1 %.

P ř í k l a d 7

Postupováno bylo stejně jako v příkladě 2, včetně míchání, jenže navíc bylo použito, jakožto činidla vodu ředícího, 1,4 dílu bezvodého síranu sodného. Po skončení kondenzační reakce a oddestilování zbylé reakcí vzniklé vody, bylo vakuovou destilací získáno 109 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,4 %.

Příklad 8

Postupováno bylo stejně jako v příkladu 1, jenomže se surovým 2,6-dimetylfenolem bylo do reakční baňky dávkováno 20 dílů toluenu. Reakční voda oddestilovávala během reakce ve formě azeotropně vroucí směsi s toluenem (teplota varu 84,1 °C). Doba reakce se tak zkrátila o 1/2 hod. Vakuovou destilací bylo potom z reagující směsi získáno 110 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 99,5 %.

Příklad 9

Pracováno bylo ve stejné aparatuře jako v příkladě 1, jenomže ke kondenzační reakci 122 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 94,9 % bylo použito 4 dílů paraformaldehydu. Pracovní postup byl takový, že teplota při reakci byla zvolna zvyšována a pak udržována asi 2 hodiny při hodnotě 100 až 105 °C, aby nedošlo k rychlému uvolnění veškerého formaldehydu z polymeru a jeho úniku z aparatury. Potom byla teplota zvolna zvyšována až na 150 °C, čehož bylo dosaženo za další 3 1/2 hodiny. Po oddestilování zbytku reakcí vzniklé vody bylo vakuovou destilací získáno 111 dílů 2,6-dimetylfenolu o čistotě 98,7 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění 2,6-dimetylfenolu odstraňováním doprovodných fenolických nečistot reakcí s formaldehydem, popřípadě za přítomnosti katalyzátorů běžných pro tuto kondenzační reakci a to kyselého či bazického charakteru, vyznačený tím, že se před vlastním čištěním, nejlépe přímo v reakční nádobě, připraví polymerní formaldehyd dehydratací vodného roztoku formaldehydu za teploty 50 až 75 °C, s výhodou za použití vakua, v množství 1 až 2,5 molu na jeden mol přítomných fenolických nečistot, pak se přidá 2,6-dimetylfenol obsahující doprovodné fenolické nečistoty a teplota směsi se postupně zvyšuje nad 100 °C, s výhodou na teploty 105 až 125 °C, reakce se potom ukončí při teplotě 135 až 150 °C, přičemž se reakcí vznikající voda postupně odstraňuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se kondenzační reakce doprovázejících fenolických nečistot s formaldehydem může provádět bez použití katalyzátorů.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že při kondenzační reakci fenolických nečistot s formaldehydem vznikající voda se odstraňuje destilací anebo destilací za přítomnosti látek tvořících s vodou azeotropně vroucí směsi anebo přidáním látek vodu odnímajících.