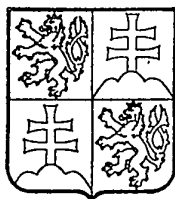


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 228

(21) PV 7357-88.0
(22) Přihlášeno 09 11 88

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 08 07 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 39/16

(75) Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing.,
HOMOLA VÍTĚZSLAV ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob krystalizace technického dianu

(57) Řešení představuje způsob krystalizace technického dianu krystalizací z vodného roztoku, separací, vyloučené krystalické fáze a jejím promytím. Způsob spočívá v tom, že se dian rozpustí ve vodném roztoku za přítomnosti 0,05 až 0,4 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu a dithioničitanu alkalického kovu v množství 0,1 až 2 % hmot. vztaženo na obsah dianu při teplotě 85 °C, výhodně v rozmezí 90 až 100 °C a z takto vzniklého roztoku se ochlazením na teplotu 45 ° až 90 °C vyloučí krystalický dian, který se oddělí od kapalně fáze.

Vynález se týká způsobu krystalizace technického dianu. Technický dian, vznikající kyselou katalyzovanou reakcí fenolu s acetonem, obsahuje vedle hlavního produktu para-para izomeru také orto-para izomer a další látky vznikající vedlejšími reakcemi. Obsah těchto látek působí nepříznivě při dalším zpracování technického dianu, protože způsobuje zhoršení kvality konečných produktů. Například při přípravě epoxidových pryskyřic poskytuje technický dian produkty značně zbarvené a s horšími fyzikálně-chemickými vlastnostmi než v případě použití výchozího dianu čistého. Pro náročné aplikace se proto musí technický dian rafinovat.

Existuje mnoho způsobů jak zbavit technický dian nežádoucích příměsí. Nejčastěji se používá krystalizace z organických rozpouštědel nebo jejich směsí, případně krystalizace z fenolu, obsaženého v surové reakční směsi v přebytku. Jiný způsob spočívá v molekulární destilaci technického dianu, kdy se oddělí méně těkavé a vysokomolekulární barevné látky.

Nevýhody těchto známých způsobů spočívají například u krystalizace z rozpouštědel ve značných investičních a energetických nákladech, nutných k regeneraci použitých rozpouštědel a asanaci odplynů z výroby odcházejících. Krystalizace z fenolu je náročná aparaturně, protože zařízení musí být temperováno na vyšší teploty, a to včetně oddělování krystalického rafinátu od matečných louhů vzhledem k vyššímu bodu tání fenolu. I při dosažení dobré analytické čistoty těmito známými způsoby dochází často při použití získaného produktu při výrobě epoxidových pryskyřic k jejich nevyhovujícím zbarvením.

Nyní jsme našli způsob, který většinu nedostatků stávajících postupů odstraňuje. Spočívá v rafinaci technického dianu krystalizací z vodného roztoku, separací krystalické fáze a jejím promytím, kdy se dian převede, tj. rozpustí ve vodném roztoku za přítomnosti hydroxidu a dithioničitanu alkalického kovu při teplotě nad 85°C s výhodou v rozmezí 90°C až 100°C ; ze vzniklého roztoku se ochlazením na teplotu v rozmezí 45°C až 90°C vyloučí krystalický dian a oddělí se od kapalně fáze.

Rafinace probíhá ve vodném roztoku NaOH nebo KOH o koncentraci 1 % hmot. až 10 % hmot. a množství 0,05 až 0,4 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu. Tento roztok obsahuje 0,1 % hmot. až 2 % hmot. alkalického dithioničitanu, vztaženo na množství přítomného dianu. Dithioničitan slouží k vytvoření redukčního prostředí, ve kterém se určité barevné látky přítomné v dianu převádějí na redukovanou formu, která je méně intenzivně zbarvena a snáze přechází do matečného louhu. Dian se převádí do roztoku při teplotě nad 85°C s výhodou v rozmezí 90°C až 100°C tak, že jej smícháme s vodným roztokem alkalického hydroxidu a dithioničitanu a zahřátím směsi upravíme teplotu na požadovanou hodnotu. Je také možno nejprve připravit dianhydrát nebo směs dianhydrátu s vodou a k němu přidat příslušně koncentrovaný vodný roztok alkalického hydroxidu a dithioničitanu, aby bylo dosaženo jejich požadované koncentrace v celkové násadě, popřípadě teperatur upravit teplotu. Postupným a pozvolným ochlazením směsi dochází ke krystalizaci produktu. Je výhodné iniciovat počátek krystalizace umělou nukleací přidáním malého množství krystalů rafinovaného dianu. Po dosažení požadované teploty v rozmezí 45°C až 90°C se ochlazení ukončí. Při nižších teplotách než 45°C je totiž rozpustnost nežádoucích složek již tak malá, že se začínají vylučovat v amorfni formě a zhoršují kvalitu rafinovaného dianu, filtrovatelnost krystalů a sypkost suchého produktu.

Ze získané suspenze se odsaje matečný louh, obsahující rozpuštěné nečistoty z výchozího technického dianu a krystaly se promyjí buď vodou nebo vodou okyslenou anorganickými kyselinami jako například kyselinou fosforečnou, sírovou nebo chlorovodíkovou a nebo jejich kyselými solemi jako například kyselým fosforečnanem sodným nebo kyselým síranem sodným. Jejich koncentrace se pohybují v rozmezí 10^{-4} až 10^{-1} mol/l. Oba promývací způsoby můžeme kombinovat. Promývání probíhá při teplotě v rozmezí 10°C až 90°C s výhodou 45 až 90°C . Při vyšších teplotách se totiž snáze odstraňuje z krystalů ulpělý matečný louh.

Příklad 1

Do baňky se nasadí 525 g H_2O a 400 g techn. dianu (složení 0,055 % hmot. fenolu, 89,477 %.

p-p izoméru 5,66 % hmot. o-p izoméru, 0,727 % hmot. BPX, 0,371 % hmot. kodimeru a 3,71 % hmot. ostatních neznámých látek) a směs se vyhřeje za míchání na 98 °C. Ke vzniklé směsi dianhydrátu s vodou se potom přidá roztok, vzniklý smísením 75 g H₂O, 14 g NaOH a 2,5 g Na₂S₂O₄. Po upravení teploty na 95 °C se obsah baňky během 1/2 hodiny ochladí na 84 °C, kdy se potom přidá 0,2 g krystalického rafinovaného dianu. Směs v baňce, ze které se začnou vylučovat krystaly se za míchání ochladí během dalších 2 hodin na 50 °C. Vzniklá suspenze se odsaje na fritě a krystaly se promyjí 200 g vody a 200 g 0,005 molární H₃PO₄. Oba promývací roztoky jsou 60 °C teplé. Výtěžek rafinace je 296 g suchého krystalického produktu o složení 99,219 % hmot. p-p izoméru, 0,629 % hmot. o-p izoméru, 0,035 % hmot. BPX a 0,116 % hmot. ostatních neznámých látek.

Příklad 2

Do baňky se předloží 162 g vody, 2,1 g NaOH a 1 g Na₂S₂O₄ a za míchání se vzniklý roztok vyhřeje na 95 °C. K němu se potom přidá z topené děličky 98 g dianhydrátu o teplotě 97 °C a obsahu 18 % hmot. vody, připraveného z technického dianu, použitého v příkladě 1. Vzniklá směs se za míchání ochlazuje a při 85 °C se provede umělá nukleace krystalky rafinovaného dianu. Po dosažení 75 °C se vzniklá suspenze odsaje na filtru a získané krystalky se promyjí 80 g 0,01 molárního roztoku NaH₂PO₄ teplým 80 °C a potom 100 g H₂O o teplotě 20 °C. Krystaly se usuší na vzduchu a získá se 63 g suchého produktu o složení 98,894 % hmot. p-p-izoméru 0,901 o-p-izoméru 0,083 BPX a 0,042 ostatních neznámých látek.

Příklad 3

Do baňky se předloží 200 g H₂O a přidá se 80 g technického dianu (složení: 0,055 % hmot. fenolu, 89,477 % hmot. p-p-izoméru, 5,66 % hmot. o-p-izoméru, 0,727 % hmot. BPX, 0,371 % hmot. kodimeru a 3,71 % hmot. ostatních neznámých látek), 60 g KOH a 1,4 g Na₂S₂O₄. Směs se za míchání vyhřeje na 95 °C. Potom se začne obsah baňky ochlazovat a při 80 °C se provede umělá nukleace malým množstvím krystalků rafinovaného dianu. Během 2 h se potom směs v baňce ochladí na 45 °C. Vzniklé krystalky se odsají na filtru a promyje 100 g H₂O a potom ještě 100 g 0,01 molární HCl, oboje o teplotě 50 °C. Po důkladném odsátí a vysušení na vzduchu se získá 58 g krystalického produktu o složení 99,165 % hmot. p-p-izoméru, 0,700 % hmot. o-p-izoméru, 0,036 % hmot. BPX a 0,099 % hmot. ostatních neznámých látek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob rafinace technického dianu krystalizací z vodného roztoku, separací vyloučené krystalické fáze a jejím promytím, vyznačující se tím, že se dian rozpustí ve vodném roztoku za přítomnosti 0,05 až 0,4 molu alkalického hydroxidu na 1 mol dianu a dithioničitanu alkalického kovu v množství 0,1 až 2 % hmot. vztaheno na obsah dianu, při teplotě nad 85 °C s výhodou v rozmezí 90 °C až 100 °C, ze vzniklého roztoku se ochlazením na teplotu v rozmezí 45 °C až 90 °C vyloučí krystalický dian a oddělí se od kapalné fáze.