

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251959

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 33/22



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 23 01 84

(21) (PV 9020-84)

(40) Zverejnené 18 12 86

(45) Vydané 15 09 88

[75]

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc. člen korešpondent SAV, NOVÁKY,
JUREČEK EUDOVÍT ing., PRIEVIDZA, ADAM VALÉR ing.,
KOŠALKO RUDOLF ing. CSc., BRATISLAVA

[54] Spôsob výroby arylalkylačného činidla

1

2

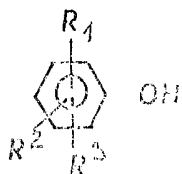
Výroba arylalkylačného činidla vhodného hlavne na výrobu arylalkylfenolov, obsahujúceho metylfenylkarbinol v množstve 5 až 100 % hmotnostných, spravidla tiež styrén v množstve 0 až 50 % hmotnostných, a 0 až 30 % hmotnostných ďalších zložiek (etylbenzén, acetofenón, uhľovodíky C₆ až C₁₆) sa uskutočňuje tak, že predná frakcia izolovaná z fenolových smôl a obsahujúca 10 až 100 % hmotnostných acetofenónu sa selektívne hydrogenuje hlavne na metylfenylkarbinole v kvapalnej a/alebo v parnej fáze. Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 70 až 230 °C (100 až 180 °C) na katalyzátore obsahujúcom aspoň jeden kov alebo zlúčeninu kovu I.b, II.b a VI.b skupiny (Cu, Ag, Zn, Cr a ich zlúčeniny).

Vynález sa týka výroby arylalkylačného činidla, zvlášť vhodného na výrobu zmesi arylalkylfenolov, hlavne zmesi izomérov benzylmetylfenolu a di-(benzylmetyl)fenolu, prípadne tiež tri-(benzylmetyl)fenolu i prímеси fenoxifyfenyletánu a fenoxidyfenyletánu s využitím ako východiskovej suroviny prednej frakcie z tzv. fenolových smôl z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu.

Pomerne dávno je známa arylalkylácia fenolu styrenom za katalytického účinku chloridu hlinitého, chlorovodíka, kyseliny trihydrogénfosforečnej, kyseliny polyfosforečnej i kyseliny šťavelovej [USA pat. 2 247 402; Chem. Abstr. **35**, 62 676 (1941); Kurašev M. V. a iní: Neftechimija **9**, 428 (1969); Pauškin J. N. a iní: Neftechimija **9**, 842 (1969); Kumok S. Š. a iní: Ž. Vsesojuz. Chim. Obšč. **17**, 460 (1972)], ako aj podobné výsledky tvorby jednotlivých komponentov za katalytického účinku kyseliny p-toluénsulfónovej [Lukasik L. a iní: Przem. Chemicz. **26/10**, 530 (1977)].

Vyžaduje si však pomerne čisté východiskové monoméry — styrén a fenol. Naproti tomu je dávno známe, že ako vedľajší produkt pri epoxidácii alkénov etylbenzénhydroperoxidom sa tvorí aj metylfenylkarbinol ako vedľajší produkt, ako aj, že v tzv. fenolových smolách sa nachádza okrem fenolu a dimetylfenylkarbinolu aj acetofenón, ktoré sa technicko-ekonomicky len zriedkavo vyššie zhodnocujú. Takú možnosť technického spracovania a zhodnotenia hlavne prítomného acetofenónu i fenolu, prípadne aj bez náročnejšieho oddelenia ďalších vedľajších komponentov umožňuje spôsob podľa tohto vynálezu.

Spôsob výroby arylalkylačného činidla, zvlášť vhodného na výrobu zmesi arylalkylfenolov obecného vzorca



kde

R^1 , R^2 a R^3 znamenajú vodík alebo substituent vzorca $C_6H_5CH(CH_3)$, prípadne znečistených prímесami fenoxifyfenyletánu, obsahujúceho metylfenylkarbinol v množstve 5 až 100 % hmot. spravidla tiež styrén v množstve 0 až 50 % hmot. a 0 až 30 % hmot. ďalších zložiek, ako etylbenzén, acetofenón, uhľovodíkov C_6 až C_{16} sa uskutočňuje tak, že predná frakcia izolovaná z fenolových smôl obsahujúca 10 až 100 % hmot. acetofenónu sa selektívne hydrogenuje hlavne na metylfenylkarbinol v kvapalnej a/alebo v parnej fáze pri teplote 70 až 230 °C,

na hydrogenáčnom katalyzátore alebo katalyzátoroch obsahujúcich aspoň jeden kov a/alebo zlúčeninu kovu I.b, II.b a VI.b skupiny periodického systému prvkov, výhodne meď, striebro, zinok, chróm a/alebo ich zlúčeniny.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je jednak surovínová dostupnosť, pričom sa technicko-ekonomicky zhodnocujú predné frakcie z tzv. fenolových smôl na cenný 1-fenyl-1-(2-hydroxyfenyl)etán, 1-fenyl-1(4-hydroxyfenyl)etán a di-(benzylmetyl)fenyl, ako aj prípadný 1-fenoxy-1-fenyl-etán.

Výhodou je tiež skutočnosť, že nie je zapotreby izolovať čistý acetofenón a ďalšie komponenty z východiskovej suroviny, dokonca ani oddeľovať fenol, pred dávkovaním na selektívnu hydrogenáciu. V neposlednom rade spôsob dopĺňa súbory postupov, ktorými je možné výraznú väčšinu tzv. fenolových smôl spracovať tak, aby sa získali hlavne 4-kumylfenol, 2-kumylfenol a 1-fenyl-1(4-hydroxyfenyl)etán s 1-fenyl-1(2-hydroxyfenyl)etánom. Z komponentov fenolových smôl sa tak spotrebuje aj acetofenón na 1-fenyl-1(hydroxyfenyl)etány.

Selektívna hydrogenácia acetofenónu vodíkom na metylfenylkarbinol sa môže uskutočňovať pri tlaku 0,09 až 45 MPa, pričom je možno uskutočňovať nielen v kvapalnej, ale aj v parnej fáze, napr. na skrápanom katalyzátore. V nastrekovanej surovine na hydrogenáciu môžu byť prítomné okrem acetofenónu aj ďalšie komponenty, ale vhodnejšie je z nej odstrániť aspoň dimetylfenylkarbinol a alfa-metylstyrén, najmä ak v ďalšom sú cieľom výroby čo najčistejšie 1-fenyl-1(hydroxyfenyl)etány.

Počas hydrogenácie by sa navyše dimetylfenylkarbinol mohol čo len sčasti dehydrogenovať a prípadne i dehydratovať, resp. hydrogenolyzovať až na izopropylbenzén. Kvôli vysokej selektivitve je vhodné hydrogenáciu uskutočňovať pri nižších teplotách, najlepšie v rozsahu 100 až 150 °C. Pri teplote pod 70 °C je už rýchlosť hydrogenácie veľmi nízka a pri teplotách nad 210 °C vzhľadom na väzbu hydroxylovej skupiny so sekundárnym uhlíkom a ďalších vplyvov, je jednak chemická rovnováha najmä pri nízkom parciálnom tlaku vodíka posunutá prevažne na stranu dehydrogenácie a navyše ľahko dochádza k dehydratácii i k hydrogenolyze metylfenylkarbinolu.

Vhodnými selektívnymi katalyzátormi hydrogenácie acetofenónu na metylfenylkarbinol sú katalyzátory na báze meď a jej zlúčenín (Raney meď, resp. skeletová meď, oxidy meď, oxidy meď na nosičoch, meďnatochromitá a meďnatochromitovápenatá, ako aj meďnatochromitobárnaté katalyzátory ap.), ďalej striebra, menej vhodné sú už na báze zinku a chrómu (málo účinné). Vhodné sú však kombinované, zmesné a zmiešané katalyzátory na báze Cu—Zn, Cu—Zn—

—Cr, Cu—Zn—Fe ap., či už vo forme zliatin, oxidov, kovov alebo oxidov na nosičoch.

Katalyzátory na báze kovov VIII. skupiny možno aplikovať len v rozsahu najnižších teplôt, prípadne po predbežnom čiastočnom priotrávení, napr. zlúčeninami síry. Katalyzátory na báze kovov VIII. skupiny síce patria k najúčinnjším hydrogenačným katalyzátorom, ale vzhľadom na ich vysokú účinnosť v hydrogenáciách dvojitých väzieb $C=C$, pre uvedené účely sú menej vhodné, lebo katalyzujú hydrogenáciu aj aromatického kruhu. Pri vyšších teplotách dokonca hydrogenolyzujú väzby $C-H$ a $C-C$. Hydrogenačné katalyzátory sú buď v reaktoroch v lôžku, alebo sú dispergované v hydrogenačnom prostredí.

Hydrogenáciu možno uskutečňovať aj za prítomnosti rozpúšťadiel, pričom túto funkciu môžu plniť aj ďalšie komponenty acetofenónových frakcií. V prípadoch použitia selektívnych katalyzátorov počas hydrogenácie acetofenónu nepodľahne žiadnym zmenám prítomný fenol, takže hydrogenát bez náročnej izolácie, prípadne po pridaní ďalšieho potrebného fenolu možno bezprostredne viesť na arylalkyláciu.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutečňovať kontinuálne, polokontinuálne alebo diskontinuálne. Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Z tzv. fenolových smôl, tvoriacich v podstate destilačný zvyšok z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu sa oddestiluje diferenciálnou vákuovou destiláciou frakcia o teplote varu 27 až 160 °C/2,67 kPa, po pridaní ďalších 5,6 perc. hmot. fenolu má toto zloženie (v % hmot.): acetofenón = 36,9; dimetylfenylkarbinol = 22,4; fenol = 20,9; kumylfenoly = 2,6 a alfa-metylstyrén = 0,7. Táto viac-komponentná zmes sa vedie na kontinuálnu arylalkyláciu, uskutočňovanú na fosforečnanovom katalyzátore na kremelíne ako nosiči (gulôčky o priemere 5 mm, s obsahom 22,6 % hmot. fosforu a číslu kyslosti 298 mg KOH/g), v prúde dusíka pri teplote 160 °C a zaťaženi katalyzátora 0,4 g. cm^{-3} . h^{-1} .

Získava sa arylalkylát tohto zloženia (v perc. hmot.): acetofenón = 46,2; dimetylfenylkarbinol = 0,4; fenol = 4,6 a kumylfenoly = 32. Po oddelení kumylfenolov cez kumylfenoláty sodné oddestilovaná acetofenónová frakcia obsahuje 72 % hmot. acetofenónu a zvyšok tvoria uvedené a ďalšie presnejšie neidentifikované vedľajšie produkty. Táto frakcia sa vedie na hydrogenáciu jednak v kvapalnej fáze, jednak na skrúpanom katalyzátore, resp. v parnej fáze.

Hydrogenácia acetofenónovej frakcie v kvapalnej fáze sa uskutočňuje na oxidovom meďnatochromitom katalyzátore (Adkinsov

katalyzátor) použitom v množstve 10 % hmot. pri teplote 150 ± 3 °C a tlaku vodíka od 18 do 15 MPa, za použitia rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele, opatreného vyhrievacím príslušenstvom a reguláciou teploty. Po 4 h sa získa hydrogenát s obsahom 69 % hmot. metylfenylkarbinolu a 1,2 % acetofenónu.

Druhá časť frakcie sa hydrogenuje kontinuálne na skrúpanom skeletovom meďnatom katalyzátore (Raney-meď) zrnienia 1 až 3 mm, pri teplote 110 ± 2 °C, mol. pomere acetofenón : vodík = 1 : 7 a tlaku blízkom atmosférickému, pri zažatí katalyzátora acetofenónovou frakciou 0,28 g. cm^{-3} . h^{-1} . Konverzia acetofenónu dosahuje 96 % a selektivita na metylfenylkarbinol 93 %.

Tretia časť frakcie sa hydrogenuje za inak podobných podmienok ako druhá časť, len miesto skeletovej meď sa použije oxid meďnatý na kremelíne (sytná hmotnosť = 1,08 kg. dm^{-3} ; CuO = 64,5 % hmot.; kremelína = 34,5 % hmot.; R_2O_3 = 0,5 % hmot., straty žíhaním = 3 % hmot.) pred použitím redukovaný v dusíkovodíkovej atmosfére postupne pri teplote 120 až 180 °C.

Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 143 ± 2 °C, pričom konverzia acetofenónu dosahuje 88 % a selektivita na metylfenylkarbinol dosahuje 95 %.

Surový hydrogenát sa vedie na arylalkyláciu fenolu pri mólovom pomere fenol : metylfenylkarbinol = 1 : 3 na silnokyslom katexe pri teplote 130 ± 2 °C, pričom sa dosiahne konverzia metylfenylkarbinolu 96 % a selektivita na benzylmetylfenoly (o-benzylmetylfenol, p-benzylmetylfenol) a di-(benzylmetyl)fenoly 93 %; zvyšok tvorí hlavne fenoxifenyletán, fenoxydifenyletán, tri-(benzylmetyl)fenoly a oligoméry styrénu. Benzylmetylfenoly, a di-(benzylmetyl)fenoly s prímiesami tri-(benzylmetyl)fenolov sa izolujú a neskonvertovaný fenol, styrén a ďalšie bližšie neidentifikované zložky sa sčasti recyklujú.

Príklad 2

Na hydrogenáciu v kvapalnej fáze sa vezme acetofenónová frakcia po izolácii dimetylfenylkarbinolu tohto zloženia (v % hmot.): acetofenón = 44; fenol = 34; dimetylfenylkarbinol = 0,5; alfa-metylstyrén = 1,6; diméry alfa-metylstyrénu = 0,8; kumylfenoly = 5,3 a ďalšie, bližšie neidentifikovateľné produkty.

Na hydrogenáciu sa vezme 300 g acetofenónovej frakcie a 30 g meďnatochromitovo-vápenatého katalyzátora (Adkinsov katalyzátor). Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 100 ± 1 °C a tlaku 10 MPa. Získaný hydrogenát obsahuje (v % hmot.): 0,6 alfa-metylstyrénu; 34,3 metylfenylkarbinolu; 6,4 acetofenónu; 0,9 dimetylfenylkarbinolu; 33 fenolu; 0,5 dimérov alfa-metylstyrénu a 4,9 1-fenyl-1(hydroxyfenyl)etánov.

Konverzia acetofenónu počas 5 h dosiahne 85,4 % a selektivita na metylfenylkarbinol 91,3 %. Tento hydrogenát sa vedie na arylalkyláciu, uskutočňovanú pri teplote 152 ± 3 °C na fosforečnanovom katalyzátore (zrnenie 4×4 mm), kyselina trihydrogénfosforečná a polyfosforečná na kremeline, obsah fosforu = 22,6 % hmot. (pri zaťažení katalyzátora $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, pričom selektivita na 1-fenyl-1(hydroxyfenyl)etány a di-(benzylmetyl)fenoly dosahuje 86 % a na 1-fenoxy-1-fenyletán, styrén, oligoméry styrénu a tri-(benzylmetyl)fenoly 14 %.

V ďalšom variante sa uskutočňuje hydrogenácia acetofenónovej frakcie za inak podobných podmienok, ale teplote 140 ± 2 °C a tlaku 15 až 18 MPa vodíka, za 4 h sa dosiahne úplná konverzia acetofenónu a selektivita na metylfenylkarbinol 88 %.

Hydrogenát sa vedie na diskontinuálnu arylalkyláciu fenolu pri mólovom pomere fenol : metylfenylkarbinol 1 : 4, uskutočňovanú pri teplote 85 °C za katalytického účinku bieliacej hlinky v množstve 3,0 % hmot., počítané na fenol. Vznikajúca voda a časť styrénu sa z prostredia arylalkylácie odvádza. Výťažok zmesi benzylmetylfenolov až tribenzylmetylfenolov počítaný na fenol dosahuje 91 %.

V ďalšom variante sa však pri inak podobných mólových pomeroch fenolu k arylalkylačnému činidlu a teplote arylalkylácie použije metylfenylkarbinol vyizolovaný z produktu epoxidácie propénu na propénoxid etylbenzénhydroperoxidom. Do arylalkylačného reaktora sa dá len fenol a desatina z celkového množstva metylfenylkarbinolu a zvyšných 9/10 metylfenylkarbinolu sa dehydratuje na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pri teplote 270 stupňov Celsia a po oddelení vody sa surový styrén vedie do arylalkylačného reaktora. Zvyšuje sa tak rýchlosť arylalkylácie s predchádzajúcim variantom o štvrtinu a výťažok benzylmetylfenolov až tribenzylmetylfenolov počítaný na fenol sa zvýši na 97 perc.

Príklad 3

Hydrogenácia acetofenónovej frakcie špecifikovanej v príklade 2 sa uskutočňuje kontinuálne v parnej fáze, resp. na skrúpanom tabletovanom katalyzátore zrnenia $4,5 \times 4,5$ milimetrov tohto zloženia (% hmot.): CuO = 32,35; Cr₂O₃ = 5,48; ZnO = 7,15; Al₂O₃ = 37,02. Katalyzátor sa pred hydrogenáciou aktivuje vo vodíkovej atmosfére pri teplote postupne od 120 do 200 °C počas 5 hodín. Vlastná hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 120 ± 2 °C. Nástrek acetofenónovej frakcie na 1 dm³ katalyzátora je 100 g · h⁻¹ a prietok vodíka 720 dm³ · h⁻¹. Získaný hydrogenát obsahuje 6,6 % hmot.

acetofenónu; 37,4 % hmot. metylfenylkarbinolu; 39,5 % hmot. fenolu; 0,5 % hmot. dimérov alfa-metylstyrénu; 0,7 % hmot. kumylfenolov a 0,8 % hmot. alfa-metylstyrénu.

Hydrogenát sa vedie na arylalkyláciu, uskutočňovanú na silnokyslom katexe (sulfonovaná kopolymérna styrén-divinylbenzénová živica) pri teplote 135 ± 3 °C a zaťažení 1 dm³ katexu hydrogenátom (pri mol. pomere fenol : metylfenylkarbinol = 1 : 3,3) 0,15 kg · h⁻¹. Pri konverzii metylfenylkarbinolu 99,9 % je selektivita na benzylmetylfenoly, t. j. na 1-fenyl-1(2-hydroxyfenyl)etán a 1-fenyl-1(4-hydroxyfenyl)etán, a di(benzylmetyl)fenoly 95 %.

Príklad 4

Destilačný zvyšok z výroby fenolu kuménovým spôsobom, tzv. fenolové smoly s obsahom (v % hmot.): 0,2 alfa-metylstyrénu; 11,3 acetofenónu; 7,2 dimetylfenylkarbinolu; 4,6 fenolu; 15,5 dimérov alfa-metylstyrénu; 28 p-kumylfenolu a 5 o-kumylfenolu sa diferenciálne destiluje za zníženého tlaku, pričom sa získa frakcia o t. v. 27 až 160 stupňov Celsia/2,67 kPa v množstve 25,5 % hmot. z hmoty východiskových fenolových smôl. Frakcia o t. v. 27 až 160 °C/2,67 kPa má toto zloženie (v % hmot.): alfa-metylstyrén = 1; acetofenón = 47; dimetylfenylkarbinol = 28; fenol = 19; diméry alfa-metylstyrénu = 2; p-kumylfenol = 1.

Táto frakcia sa vedie na kontinuálny partiálny rozklad dimetylfenylkarbinolu na alfa-metylstyrén, ktorý sa uskutočňuje na gama-alumine pri teplote 250 ± 5 °C a pri zaťažení gama-aluminy ako katalyzátora 0,5 kilogramov · dm⁻³_{kat} · h⁻¹.

Surový produkt z rozkladu sa zbavuje fenolu a rektifikačne sa z neho izoluje acetofenón čistoty 99,7 %. Získaný acetofenón sa v ďalšom hydrogenuje na katalyzátore špecifikovanom v príklade 3, pri teplote 140 ± 3 °C, mol. pomere vodík : acetofenónu = 6 : 1 a zaťažení katalyzátora acetofenónom 0,2 kg · dm⁻³_{kat} · h⁻¹.

Konverzia acetofenónu je 98,3 % a selektivita na metylfenylkarbinol 97 %. Celý hydrogenát obsahujúci navyše 1,5 % hmot. styrénu sa ďalej po pridaní fenolu na mólový pomer fenol : metylfenylkarbinol = 1 : 1 vedie na arylalkyláciu v kvapalnej fáze, uskutočňovanú na aktívnej hlinke v množstve 3 % hmot. pri teplote 120 °C počas 2 hodín za tlaku a odvádzania reakčnej vody. Zo surového arylalkylátu pri dosiahnutí úplnej konverzie metylfenylkarbinolu so selektivitou na benzylmetylfenoly a di(benzylmetyl)fenoly 88 % sa tieto izolujú destiláciou za zníženého tlaku. Neskonvertovaný fenol a styrén sa recyklujú.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby arylalkylačného činidla, zvlášť vhodného na výrobu arylalkylfenolov obsahujúceho metylfenylkarbinol v množstve 5 až 100 % hmotnostných, spravidla tiež styrén v množstve 0 až 50 % hmotnostných a 0 až 30 % hmotnostných ďalších zložiek, ako etylbenzenu, acetofenónu, uhľovodíkov C₆ až C₁₆, vyznačený tým, že predná frakcia izolovaná z fenolových smôl obsahujúca 10

až 100 % hmotnostných acetofenónu sa selektívne hydrogenuje hlavne na metylfenylkarbinol v kvapalnej a/alebo v parnej fáze pri teplote 70 až 230 °C, na hydrogenáčnom katalyzátore alebo katalyzátoroch obsahujúcich aspoň jeden kov a/alebo zlúčeninu kovu I.b, II.b a VI.b skupinu periodického systému prvkov, výhodne meď, striebro, zinok, chróm a/alebo ich zlúčeniny.