

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230842

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 08 82
(21) (PV 6233-82)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 39/07

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)

Autor vynálezu

ČIERNIK JÁN, ing. CSc., SPOUSTA EDUARD, ing. CSc., BRNO

(54) Způsob chemické rafinace technického 2,6-xylenolu

Vynález se týká chemické rafinace technického 2,6-xylenolu, obsahující jako nečistoty v různém poměru i jiné produkty metylace fenolu, zahrňváním s vodným roztokem formaldehydu v množství 10 až 500 % hmotnostních, propočteno na bezvodý 100%ní formaldehyd, na hmotnostní obsah nečistot, za přítomnosti kovových solí mastných kyselin s 1 až 30 atomy uhlíku v množství 0,1 až 10 hmot. % na použitý technický 2,6-xylenol.

Výše uvedené soli mastných kyselin působí jako selektivní katalyzátory podporující reakci formaldehydu s volnou ortho-polohou fenolu nebo jeho metylderivátů.

Vynález se týká způsobu chemického čištění surového 2,6-xylenolu jeho zahříváním s vodným roztokem formaldehydu.

Je známo, že 2,6-xylenol se používá k přípravě polyfenylenoxidu. K jeho polymeraci je nutný určitý stupeň čistoty.

Zdrojem 2,6-xylenolu je reakční směs po metylaci fenolu, která obsahuje především metylfenoly (o-, m- a p-krezoly), di- a trimetylfenoly. V menší míře, z kvantitativního hlediska nepodstatné, i další produkty metylace fenolu. Podle reakčních podmínek metylace fenolu obsahuje reakční směs různý poměr o-krezolu a 2,6-xylenolu a to podle požadavku zda hlavním produktem metylace má být o-krezol nebo 2,6-xylenol. Po oddestilování o-krezolu zůstává ve zbytku reakční směsi jako hlavní a nejdůležitější složka 2,6-xylenol. Z ostatních metylderivátů fenolu tvoří samotné o-, m- a p-krezoly 90 až 95 % nečistot.

Z této směsi se dosud 2,6-xylenol izoloval a izoluje fyzikálními postupy jako jsou rektifikace, krystalizace nebo kombinací těchto postupů. Pro všechny tyto postupy je charakteristické, že jsou značně energeticky náročné, zdlouhavé a vyžadují složité a nákladné zařízení.

S úspěchem lze provádět chemickou rafinaci technického 2,6-xylenolu jeho zahříváním s paraformaldehydem za přítomnosti mastných kyselin.

Předmětem vynálezu je způsob chemické rafinace technického 2,6-xylenolu, u kterého jako nečistoty jsou deriváty fenolu mající alespoň jednu volnou ortho-polohu vzhledem k fenolické OH-skupině, zahříváním této směsi s vodným roztokem formaldehydu za přítomnosti katalyzátorů kovových solí mastných kyselin s 1 až 30 uhlíkovými atomy v množství 0,01 až 10 hmotových procent na použitý technický 2,6-xylenol.

Reakce fenolů s vodným roztokem formaldehydu probíhá při varu reakční směsi pouze za přítomnosti katalyzátorů. Při pH 4 až 7 reakční směsi a použití alkalických solí např. Zn, Mg, Al, Mn, Cd, Co, Pb, Cr, Ni a Cu vznikají především o-o'-izomery. 15 až 30%ní přebytek fenolu vede téměř výhradně k o-o'-struktúře produktů reakce. Stopy kyselin vedou ke vzniku p-p'-izomerů.

Produkty reakce, především nečistot fenolického charakteru s formaldehydem se vyznačují vyšší molekulární hmotností. Při destilaci rafinovaného 2,6-xylenolu s ním netěkají a zůstávají v destilačním zbytku.

Použitá množství roztoku formaldehydu závisí na obsahu nečistot fenolického charakteru. Zpravidla nepřevyšuje hmotnostně pětinašobek obsah nečistot (propočítáno na bezvodý 100%ní formaldehyd). Menší přebytek formaldehydu vyžaduje delší reakční doby.

Z kovových solí mastných kyselin jsou nejvhodnější soli nejdostupnějších kyselin, mravenčí, octové, laurové, stearové, skrylové a olejové. Nejvhodnější teplota chemické rafinace technického 2,6-xylenolu vodným roztokem formaldehydu je teplota bodu varu reakční směsi, tj. cca 100 °C, v závislosti od poměru vodného roztoku formaldehydu a jeho koncentraci k technickému 2,6-xylenolu.

Po oddestilování vody a nezreagovaného formaldehydu z reakční směsi je předdestilovaný 2,6-xylenol téměř úplně zbavený výše uvedených nečistot, derivátů fenolu obsahující alespoň jednu volnou ortho-polohu vzhledem k fenolické OH-skupině.

Ve srovnání se stejným postupem, ale s použitím paraformaldehydu, má tento postup výhodu v tom, že je možno využít snadněji dostupného a levnějšího vodného roztoku formaldehydu různých koncentrací.

Charakteristickým rysem pro tento nový způsob čištění **technického 2,6-xylenolu** je jednoduchost a rychlost provedení, jednoduchost a nenáročnost výrobního zařízení se značnou úsporou energie. Navíc získaný 2,6-xylenol je plně vyhovující pro polymeraci a přípravu polyfenylenoxidu. Vynález osvětlí následující příklady.

P ř í k l a d 1

Do 500 ml tříhrdlé baňky opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se vnese 244 g technického 2,6-xylenolu obsahující jako nečistoty 8,2 hmot. % jiných metylderivátů fenolu vznikajících při metylaci fenolu, 30 ml 36%ního vodného roztoku formaldehydu a 2,5 g octanu zinečnatého. Směs se zahřívá při teplotě bodu varu 8 hodin. Pak se reakční voda spolu s nezreagovaným formaldehydem oddestiluje a 2,6-xylenol předestiluje. Získá se 208 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,2 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 2

Postupuje se podle příkladu 1, jen se použije 265 g 2,6-xylenolu o obsahu 6,5 hmot. % nečistot a 40 ml stejného vodného roztoku formaldehydu. Získá se 230 g 2,6-xylenolu o obsahu 0,7 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 3

Postupuje se podle příkladu 1, jen se použije 305 g 2,6-xylenolu o obsahu 5,5 hmot. % nečistot, 40 ml vodného roztoku formaldehydu stejné koncentrace a místo octanu zinečnatého se použije 5 g octanu olovnatého a reakční směs se refluxuje 3 hodiny. Získá se 285 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,4 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 4

Postupuje se podle příkladu 1, jen se použije 305 g 2,6-xylenolu o obsahu 3,3 hmot. % nečistot, 40 ml vodného roztoku formaldehydu stejné koncentrace, místo octanu zinečnatého se použije 5 g stearanu vápenatého a směs se refluxuje 2 hodiny. Získá se 292 g 2,6-xylenolu o obsahu 0,2 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 5

Postupuje se podle příkladu 4, jen místo stearanu vápenatého se použije stejné množství lauranu olovnatého. Získá se 290 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,0 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 6

Postupuje se podle příkladu 4, jen místo stearanu vápenatého se použije 3 g octanu sodného. Získá se 286 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,1 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 7

Postupuje se podle příkladu 4, jen místo stearanu vápenatého se použije 30 g stearanu zinečnatého. Získá se 290 g 2,6-xylenolu o obsahu 0,4 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 8

Postupuje se podle příkladu 4, jen místo stearanu vápenatého se použije 0,1 g octanu zinečnatého. Získá se 286 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,4 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 9

Postupuje se podle příkladu 4, jen místo stearenu vápenatého se použije 3 g mravenčanu sodného. Získá se 285 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,2 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 10

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo octanu zinečnatého se použije 5 g oleanu zinečnatého. Získá se 210 g 2,6-xylenolu o obsahu 0,9 hmot. % nečistot.

P ř í k l a d 11

Postupuje se podle příkladu 1, jen místo octanu zinečnatého se použije 2,5 g akrylanu zinečnatého. Získá se 204 g 2,6-xylenolu o obsahu 1,3 hmot. % nečistot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob chemické rafinace technického 2,6-xylenolu, obsahující jako nečistoty v různém poměru i jiné produkty metylace fenolu jako jsou krezoly, xylenoly, trimetylfenoly, polymetylfenoly, anisol, jakož i nezreagovaný fenol a charakterizující tyto nečistoty jako deriváty fenolu alespoň s jednou volnou ortho-polohou k fenolické OH-skupině, zahříváním s vodným roztokem formaldehydu v množství 10 až 500 % hmotnostních, propočteno na bezvodý 100%ní formaldehyd, na hmotnostní obsah nečistot, vyznačený tím, že výše uvedená směs fenolických látek s vodným roztokem formaldehydu se zahřívá pod zpětným chladičem za přítomnosti kovových solí mastných kyselin s 1 až 30 atomy uhlíku v množství 0,1 až 10 % hmotnostních na použitý technický 2,6-xylenol, reskční voda spolu s nezreagovaným formaldehydem se oddestiluje a pak bez nebo ze vakua se 2,6-xylenol předestiluje.