



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195234

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 16 05 78  
/21/ /PV 3128-78/

(10) Zverejnené 28 04 79

(15) Vydané 15 05 82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 39/12  
C 07 C 37/68

(75)

Autor vynálezu:

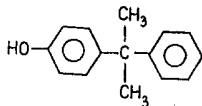
NOVANSKÝ JOZEF. doc. ing. CSc., MORÁVEK ŠTEFAN ing. CSc.,  
ŽIDEK ZDENO ing. CSc., KOPERNICKÝ IVAN ing., REVUS MILOŠ ing.  
a HRAŇAI JOZEF ing., BRATISLAVA

## (54) Spôsob izolácie p-kumylfenolu

I

Vynález sa týka spôsobu izolácie p-kumylfenolu z odpadných látok vznikajúcich pri kuménovom spôsobe výroby fenolu.

Pri priemyselnej výrobe fenolu kuménovým spôsobom vzniká značné množstvo vedľajších produktov a nečistôt. Rozhodujúci podiel týchto zbytkoch, ktoré zatiaľ nena-chádzajú vhodné použitie, tvoria acetofenón, fenyldimetylkarbinol, metylfenylinol, difenylmetylpentény a arylalkylfenoly. Z nich najmä arylalkylfenoly a ich deriváty sú látky, ktoré získavané rôznymi syntézami majú mnohostranné použitie. Dôležitým predstaviteľom tejto skupiny látok je 4- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimetylbenzyl/fenol, resp. p-kumylfenol



ktorý sa okrem iného používa ako východzia látka pri syntézach stabilizátorov pre polymerne materiály a antioxidanty alebo kombinovaných aditívov do minerálnych olejov a palív: p-kumylfenol používaný pri uvedených syntézach sa pripravuje reakciou fenolu a  $\alpha$ -metylstyrénu v prítomnosti kyslých katalyzátorov.

Uvedenú nevýhodu v podstatnej miere odstraňuje spôsob izolácie p-kumylfenolu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa aspoň jednorázovou vákuovou destiláciou fenolových odpadných smôl z

2

kuménového spôsobu výroby fenolu pri tlaku 10 až 20 000 Pa, výhodne 10 až 500 Pa, získa v rozmedzí teplôt 130 až 200 °C p-kumylfenolová frakcia, ktorá sa ďalej čistí aspoň jednorázovou kryštalizáciou v uhľovodíkových rozpúšťadlách pri teplotách od -40 do +30 °C. Uhľovodíkovými rozpúšťadlami sú individuálne uhľovodíky, alebo uhľovodíkové frakcie s teplotou varu od 30 do 150 °C.

Výhody spôsobu izolácie p-kumylfenolu podľa vynálezu spočívajú v tom, že je jednoduchý, ekonomicky nenáročný, využívajú sa pritom odpady z výroby fenolu, pričom p-kumylfenol sa získa o čistote 70 až 99 %.

Z možných spôsobov využitia p-kumylfenolu izolovaného z odpadných smôl podľa vynálezu prichádzajú do úvahy tieto postupy:

1. reakcia p-kumylfenolu s alkylhalogenidmi, arylhalogenidmi, s olefinmi v prítomnosti kyslých, homogénnych i heterogénnych katalyzátorov,
2. kondenzácia p-kumylfenolu alebo jeho aryl-, resp. alkylderivátov s formaldehydom, acetónom, acetofenónom a ďalšími karbonylovými zlúčeninami,
3. kondenzácia p-kumylfenolu alebo jeho derivátov s močovinou a tiomočovinou,
4. kondenzácia p-kumylfenolu alebo jeho derivátov s formaldehydom a amoniakom alebo aromatickými aminmi,
5. reakcie p-kumylfenolu alebo jeho derivátov so zlúčeninami síry, najmä s  $S_2Cl_2$  a  $P_2S_5$ ,
6. reakcie p-kumylfenolu alebo jeho derivátov so zlúčeninami fosforu, najmä s  $PCl_3$  a

7. kondenzácia p-kumylfenolu alebo jeho derivátov s fenolom, krezolmi a aminofenolmi.

#### Príklady prevedenia

##### Pr í k l a d 1

Izolácia p-kumylfenolu z fenolových odpadných smôl p-kumylfenol bol získaný z tzv. smoly II, /frakcia získaná destiláciou pri tlakoch 10 až 50 kPa a teplotách 120 až 180 °C/ odpadajúcej pri priemyslovom kúrení spôsobom výroby fenolu týmito postupmi:

V prvom prípade sa smôla vákuovo predestiluje pri tlaku 500 Pa a odoberá sa frakcia vriaca v rozmedzí teplôt 150 až 195 °C. Táto frakcia obsahuje 70 % hm. p-kumylfenolu a použije sa pri syntézach.

V druhom prípade sa pri vákuovej destilácii smoly II pri tlaku 500 Pa odoberie frakcia vriaca v rozmedzí teplôt 130 až 195 °C, ktorá sa zriedi h-heptánom a ochladí na teplotu 0 °C. Kryštalický podiel sa po 24 hodinách odcentrifuguje a znovu prekrystalizuje v h-heptáne. Výsledný produkt obsahuje 82 % hm. p-kumylfenolu a je východnou surovinou pre syntézu účinných antioxidantov.

##### Pr í k l a d 2

Príprava 2-terc.butyl-4-kumylfenolu  
V reaktore so spätným chladičom, miešadlom a teplomerom sa vmieša 0,25 mólu p-kumylfenolu z destilačnej frakcie s 15,9 g katalyzátora-aktivovanej hlínky. Po zahriatí zmesi na 85 °C sa do reaktora privádza izobutén počas 3 hodín v množstve 15 % vyššom ako je teoreticky vypočítaná spotreba. Získaný alkylát sa vákuovo predestiluje pri tlaku 500 Pa a získal sa výsledný produkt 2-terc.butyl-4-kumylfenol. Selektivita reakcie na tento produkt bola 68 %.

##### Pr í k l a d 3

Príprava bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/metánu

V trojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom, miešadlom a teplomerom sa naváži 0,2 mólu p-kumylfenolu s 0,12 mólu formaldehydu vo forme 37%-ného vodného roztoku. Po zahriatí zmesi na 50 °C sa pridajú 3 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Po dvoch hodinách miešania vystúpi teplota reakčnej zmesi na 80 °C, na ktorej sa udržiava ešte ďalšiu hodinu. Produkt sa zneutralizuje amoniakom, premyje vodou a predestiluje pri tlaku 560 Pa.

##### Pr í k l a d 4

Príprava bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/propanu

V trojhrdlej banke so spätným chladičom, miešadlom a teplomerom sa pri teplote 80 °C počas 6 hodín mieša 0,2 mólu p-kumylfenolu, 0,1 mólu acetónu a kyselina sírová v množstve 10 % hm. na kumylfenol. Po skončení reakcie sa kondenzačné produkty rozpustia v benzéne a premývajú vodou do neutrálnej reakcie. Výsledný produkt sa získa oddestilovaním benzénu.

##### Pr í k l a d 5

Príprava 1,3-bis/2-hydroxy-5-kumylbenzyl/močoviny

V dvojhrdlej banke s miešadlom a spätným chladičom sa zmieša 0,2 mólu p-kumylfenolu,

0,2 mólu formaldehydu vo forme 35%-ného vodného roztoku, 0,1 mólu močoviny a 2 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sa mieša počas 3 hodín pri teplote 80 °C a po ukončení reakcie sa zneutralizuje amoniakom a zriedi benzénom. Výsledný produkt sa získa po oddestilovaní rozpúšťača pri tlaku 500 Pa.

##### Pr í k l a d 6

Príprava 1,3-bis/2-hydroxy-5-kumylbenzyl/tiomočoviny

Postup prípravy bol analogický ako v príklade 5.

##### Pr í k l a d 7

Príprava 2-/2-aminobenzyl/-4-kumylfenolu

V dvojhrdlej banke sa zmieša 0,2 mólu p-kumylfenolu, 0,2 mólu formaldehydu a zmes sa zahreje na 55 °C. Po dosiahnutí tejto teploty sa do reakčného systému pridáva 10 ml 25%-ného vodného roztoku amoniaku, zmes sa zahreje na 70 °C a pri tejto teplote sa mieša 2 hodiny. Získaný produkt sa zriedi benzénom, premyje vodou do neutrálnej reakcie a predestiluje pri tlaku 500 Pa.

##### Pr í k l a d 8

Príprava bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/disulfidu a jeho solí

V trojhrdlej banke opatrenej miešadlom, dávkovacím lievikom a rúrkou na odvod vznikajúceho chlorovodíka sa pri teplote 45 °C mieša zmes 2 mólov p-kumylfenolu a 400 ml benzénu, do ktorej sa po kvapkách pomaly pridáva 1 mól S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Po skončení dávkovania S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sa zmes zahreje na 100 °C a intenzívne mieša počas 30 minút. Výsledný produkt sa získa po vákuovom oddestilovaní benzénu pri tlaku 500 Pa.

Lítne vápenaté a bárnaté soli bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/disulfidu sa získali jeho miešaním s 0,1 mólom hydroxidu príslušného kovu rozpusteného v 200 ml destilovanej vody. Reakcie prebiehajú na vriacom vodnom kúpeli počas 5 hodín. Oddelením vodnej vrstvy sa získali výsledné produkty.

##### Pr í k l a d 9

Príprava bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/esteru kyseliny fosforitej

2,4 mólu p-kumylfenolu sa zahreje v trojhrdlej banke opatrenej miešadlom, dávkovacím lievikom a odvodnou rúrkou na HCl na teplotu 75 °C a do banky sa začne pridávať po kvapkách chlorid fosforitý. Celkové pridané množstvo PCl<sub>3</sub> bolo 0,8 mólu. Potom sa reakčná zmes zahreje na 150 °C a pri tejto teplote sa udržiava 6 hodín. Výsledný produkt sa zo zmesi získava vákuovou destiláciou pri tlaku 500 Pa.

##### Pr í k l a d 10

Príprava 2-/2-hydroxy-5-aminobenzyl/-4-kumylfenolu

Zmes 0,2 mólu p-kumylfenolu, 0,2 mólu p-aminofenolu a 0,2 mólu formaldehydu sa za stáleho miešania zahreje na teplotu 55 °C a pridáva sa k nej 10 ml 25%-ného roztoku amoniaku. Potom sa zvýši teplota na 70 °C a reakčná zmes sa mieša ďalšie 2 hodiny. Výsledný produkt sa získa po zriedení reakčnej zmesi benzénom, premytí vodou do neutrálnej reakcie a po vákuovom oddestilovaní vody pri tlaku 500 Pa.

Účinnosť antioxidantov a stabilizátorov pripravených z p-kumylfenolu izolovaného podľa vynálezu bola hodnotená oxidačným

mi skúškami. Oxidačné skúšky sa robili v dynamickom systéme pri teplote 200 °C, pričom sa merala potreba 100 ml kyslíka v 20 g bežne používaného základového oleja pripraveného furalovou rafináciou hydrogenačným dorafinovaním a vo vzorkách rovnakého oleja obsahujúceho 0,1 % hm. jednotlivých antioxidantov. Hodnoty účinnosti jedno-

tlivých antioxidantov vyjádrené ako pomer časov, na ktorý sa spotrebovalo 100 ml kyslíka v oleji s antioxidantom a v samotnom oleji, sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Účinnosť antioxidantov pripravených z p-kumylfenolu izolovaného z odpadných fenolových smôl

| Antioxidant                                    | Účinnosť |
|------------------------------------------------|----------|
| 1 p-kumylfenol                                 | 4,38     |
| 2 bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/metán             | 1,30     |
| 3 2-terc.butyl-4-kumylfenol                    | 4,75     |
| 4 bis-2-hydroxy-5-kumylfenyl/propán            | 4,70     |
| 5 1,3-bis/2-hydroxy-5-kumylbenzyl/-močovina    | 4,97     |
| 6 1,3-bis/2-hydroxy-5-kumylbenzyl/-tiomočovina | 6,17     |
| 7 2-/2-aminobenzyl/-4-kumylfenol               | 5,29     |
| 8 bis/2-hydroxy-5-kumylfenyl/disulfid          | 1,74     |
| 9 lítna soľ antioxidantu č. 8                  | 3,34     |
| 10 bárnatá soľ                                 | 5,13     |
| 11 vápenatá soľ antioxidantu č. 8              | 1,88     |
| 12 tris/p-kumylfenyl/ester kyseliny fosforitej | 4,98     |
| 13 2-/2-hydroxy-5-aminobenzyl/-4-kumylfenol    | 3,89     |

p-kumylfenol izolovaný z odpadných smôl podľa vynálezu možno využiť pri syntézach účinných antioxidantov a stabilizátorov, pričom prítomnosť niektorých ďalších feno-

lických látok v malých koncentráciách, napr. o-kumylfenolu, nevyplýva nepriaznivo na priebeh syntéz.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob izolácie p-kumylfenolu, vyznačujúci sa tým, že sa fenolové odpadné smoly vznikajúce pri kúrenom spôsobe výroby fenolu podrobia aspoň jednorázovej destilácii pri tlaku 10 až 20 000 Pa, výhodne 10 až 500 Pa, pričom p-kumylfenolová frakcia sa odoberá pri teplotách 130 až 200 °C a potom sa táto frakcia ďalej čistí

aspoň jednorázovou kryštalizáciou za použitia uhľovodíkových rozpúšťadiel pri teplotách -40 až +30 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že uhľovodíkovými rozpúšťadlami sú individuálne uhľovodíky, alebo uhľovodíkové frakcie vrúce v rozmedzí teplôt 30 až 150 °C.