



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 819

(21) Číslo přihlášky : 2596-90
(22) Přihlášeno : 28.05.90
(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 18.03.92
(47) Uděleno : 24.06.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 12.08.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 13/465

(73) Majitel patentu : Slovenská technická univerzita, Bratislava, CS

(72) Původce vynálezu : Macho Vendelín prof. ing. DrSc. člen korešp. SAV, Partizánske, CS;
Jureček Ľudovít ing. CSc., Prievidza, CS;
Nováček Peter ing. CSc., Bratislava, CS
Jurečková Emília ing., Prievidza, CS

(54) Název vynálezu : Spôsob výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu

(57) Anotace :

Spôsob výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu sa uskutečňuje zo suroviny obsahujúcej najmenej jednu zo zlúčenín α -metyl-styrénu, dimetylfenylkarbinolu, nenasýtených dimérov α -metyl-styrénu a kumylfenolov pri teplote 60 až 360° C (90 až 250° C) na stacionárnom heterogénnom aktivovanom a formovanom alumosilikátovom katalyzátore. Zvlášť vhodnou surovinou sú vedľajšie produkty z výroby tzv. kuménového fenolu a acetónu, obsahujúce prakticky všetky uvedené komponenty. Aktivácia alumosilikátov (bentonity, montmorillonit) spravidla pred formovaním na častice 0,2 až 50 mm sa robí buď vodným roztokom minerálnych kyselín (HCl, H₂SO₄) alebo amónnou soľou minerálnych kyselín. Zo surového produktu sa 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán izoluje.

Vynález sa týka výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu z technicky ľahko dostupných surovín, na kyslých heterogenných katalyzátoroch v lôžku, s vysokou aktivitou, pričom už surový produkt je katalyzátora prostý a ľahko sa z neho izoluje hlavný a vedľajšie produkty.

1,1,3-Trimetyl-3-fenylindán je zaujímavým organickým meziproduktom nielen pre syntézu nových biologicky aktívnych látok, ale tiež nízkotuhúcich olejov, špeciálnych organických rozpúšťadiel a samotný môže byť aj zmäkčovadlom polymetylmetakrylátu (organického skla). Možno ho pripravovať dimerizáciou α -metylstyrenu na sulfonovaných polméroch, najmä však na alumosilikátových katalyzátoroch pri teplote 50 až 170 °C/Akperov N. I. a i.: Izv. Nauk Az. SSR, ser. fiz. - technol. mat. nauk 1985, 6(4), s. 97-101; C. A. 105, 24654d (1986); Kawakami Yuhstake a iní: Polym. J. (Tokio) 13, 859 a 947 (1981); NSR patent 2 906 294; USA patent 4 142 998 alebo na Co-Mo-Al katalyzátore pri teplote 175 až 300 °C. Potrebný je však α -metylstyren, ktorý sa získava dehydrogenáciou kuménu, dehydratáciou dimetylfenylkarbinolu alebo izoláciou z vedľajších produktov výroby fenolu a acetónu tzv. kuménovým spôsobom. V týchto je dokonca v malých množstvách prítomný /Malinowska H. a iní: Chem. Anal. 19, 511 (1974)/ aj 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán, ktorý možno z nich izolovať energeticky náročným postupom.

Zaujímavý je však spôsob výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu z nenasýtených dimérov α -metylstyrenu (Macho V.: Čs. autorské osvedčenie 245 894) ako aj z dimetylfenylkarbinolu (Macho V., Jureček L.: Čs. autorské osvedčenie 248 936), pričom v oboch spôsoboch možno využiť aj širšie frakcie z vedľajších produktov výroby "kuménového" fenolu a acetónu za použitia kyslých heterogenných alebo homogenných katalyzátorov. V prípade heterogenných ide o suspendované alumosilikátové katalyzátory, prípadne fosforečnanové v lôžku, pričom obidva typy (v prípade fosforečnanového prímеси kyseliny fosforečnej) treba zo surového produktu ešte pred izoláciou 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu odstraňovať alebo aspoň neutralizovať. V prípade fosforečnanových je navyše potrebné do suroviny pridávať prísady kyseliny trihydrogénfosforečnej. A tak výhody uvedených dvoch spôsobov využíva a problémy rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Spôsob výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu zo suroviny obsahujúcej najmenej jednu zlúčeninu spomedzi α -metylstyrenu, dimetylfenylkarbinolu, nenasýtených dimérov α -metylstyrenu, 2-kumylfenolu, 4-kumylfenolu a trikumylfenolov, na kyslom katalyzátore pri teplote 60 až 360 °C sa uskutočňuje tak, že surovina sa vedie v plynnej a/alebo v kvapalnej fáze na stacionárny heterogénny katalyzátor vytvorený kyslou aktiváciou a formovaním a/alebo tvarovaním alumosilikátu na rozmer častíc 0,2 až 50 mm. Zo surového produktu sa izoluje 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán, ako destiláciou, kryštalizáciou a prekryštalizovaním.

Výhodou spôsobu podľa toho vynálezu je vysoká katalytická aktivita a selektivita aplikovaných katalyzátorov v lôžku, ich ľahká regenerovateľnosť, pričom neznečisťujú ani surový produkt a nie je ich potrebné izolovať. Potom nižšia energetická nároč-

nosť a bezodpadovosť procesu. V jednom technologickom stupni prebieha nielen dimerizácia α -metylstyrenu s následnou izomerizáciou na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán (1,1,3-trimetyl-3-fenylhydrindén; 1 H-indén-2,3-dihydro-1,1,3-trimetyl-3-fenyl), ale tiež dehydratácia dimetylfenylkarbinolu následnou dimerizáciou a izomerizáciou, izomerizácia nenasýtených dimérov α -metylstyrenu, termicko-katalytický rozklad kumylfenolov za vzniku fenolu a 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu. Napokon, výhodou je aj tvorba cenného kuménu z frakcií vedľajších produktov výroby fenolu a acetónu, najmä ak sa tieto vedú na katalyzátor v lôžku pri teplotách 200 až 360 °C.

Surovinou je predovšetkým samotný α -metylstyren, ale hlavne zmesi nenasýtených dimérov α -metylstyrenu, ako 2,4-difenyl-4-metyl-1-penténu, cis- a trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentény, ďalej ich zmesi s -metylstyrenom, prípadne tiež dimetylfenylkarbinolom ako i kumylfenolmi. Potom zmesi α -metylstyrenu s kumylfenolmi, najčastejšie 2-kumylfenolom a acetofenómom, ďalej dimetyl-fenylkarbinol s acetofenómom, kumylfenolmi a dimermi α -metylstyrenu ap., najčastejšie vo forme frakcií z vedľajších produktov výroby fenolu a acetónu tzv. kuménovým spôsobom, izolovaných zvyčajne z tzv. fenolových smôl. Surovinou môžu byť aj "fenolové smoly" bez predbežnej úpravy.

Z teplôt v rozsahu 60 až 360 °C pre selektivitu hlavne na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán najvhodnejší je rozsah 120 až 240 °C. S vyššou teplotou klesá selektivita na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán a rastie na kumén.

Kyslý heterogénny katalyzátor je formovaný, či tvarovaný extrudovaním, resp. vytlačáním, lisovaním ap. Kyselinová aktivácia východiskového alumosilikátu syntetického, ale zvlášť vhodný je prírodný alumosilikát, sa uskutočňuje zriedenou minerálnou kyselinou, ako zriedenou kyselinou, ako zriedenou kyselinou chlór vodíkovou, zriedenou kyselinou sírovou, zriedenou kyselinou dusičnou alebo trihydrogénfosforečnou alebo vodným roztokom amónnych solí, ako dusičnanom amónnym, chloridom amónnym, síranom amónnym ap.

Z alumosilikátov zvlášť vhodné sú bentonity ako aj samotný montmorillonit.

Tak vhodné prírodné alumosilikáty - bentonity z mineralogického hľadiska zvyčajne pozostávajú zo 70 až 85 % montmorillonitu, 13 až 27 % sklovitej fázy a 2 až 5 % kremeňa. Z chemického hľadiska predstavujú 60 až 80 % hmot. oxidu kremičitého, 9 až 22 % hmot. oxidu hlinitého, 0,5 až 3 % hmot. oxidu železitého, 1 až 4 % oxidu horečnatého, 0,1 až 2 % hmot. oxidu vápenatého, 0,1 až 1,5 % hmot. oxidu draselného a oxidu sodného.

Podľa tohto vynálezu sa kyslá aktivácia stacionárneho katalyzátoru môže robiť aj priamo v lôžku katalyzátora, zvyčajne po poklese aktivity a odstránení organických úsad, najmä vypalovaním. Takú kyslú aktiváciu možno uskutočňovať nielen pôsobením vodných roztokov minerálnych kyselín, ale aj pôsobením halogénov a zvlášť halogénvodíkov, najmä chlorovodíka a

fluôrovodíka, vrátane vytváraných in situ zo štiepenia, najčastejšie dehydrohaogenácie halogénuhľovodíkov, ako tetrachlórmetánu, tetrachlórétánu, dichlórétánov, alkylchloridov, alkylchlórfluóruhľovodíkov a pod.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať hlavne kontinuálne, ale tiež polopretržite a pretržite.

Ďalšie údaje o uskutočňovaní spôsobu, ako aj ďalšie údaje sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Rektifikáciou vedľajšieho produktu z výroby fenolu a acetónu tzv. kuménovým spôsobom "fenolových smôl" sa na kolóne s účinnosťou 20 teoretických stupňov a refluxnom pomere 5:1, pri tlaku 2,67 kPa získa frakcia o t. v. 160 až 190 °C/2,67 kPa tohto zloženia (v % hmot.): fenol = 0,5; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 2,2; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 59,6; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 12,1; 2-kumylfenol = 17,7 a 4-kumylfenol = 5,9. Táto zmes sa zmieša s vodným roztokom hydroxidu sodného a koncentrácii 40 % hmot. v množstve odpovedajúcom potrebe premeny fenolu, 2- a 4-kumylfenolu na fenolát a kumylfenoláty sodné pri teplote 100 °C a po oddestilovaní vody pri zníženom tlaku (2,67 kPa) a teplote 170 až 185 °C sa získa zmes hlavne nenasýtených dimérov α -metylstyrenu tohto zloženia (v % hmot.): 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 1,2; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 79,2; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 14,9; 2-kumylfenol = 0,2; 4-kumylfenol < 0,01. Destilačný zvyšok tvorí fenolát sodný a kumylfenoláty sodné.

Táto zmes nenasýtených dimérov α -metylstyrenu o koncentrácii 94,1 % hmot. sa v prúde dusíka vedie na kyslý alumosilikátový heterogenný katalyzátor v lôžku - vo forme extrudovaných valčekov o rozmere 2,5 x 5 až 6 mm, v množstve 0,2 cm³.cm³ kat.⁻¹ pri teplote 150 ± 2 °C.

Kyslý heterogenný alumosilikátový katalyzátor bol pripravený z betonitu, pozostávajúceho z 75 % montmorillonitu, 22,3 % sklovitej fázy a 2,7 % kremeňa. Tento bentonit mal stratu pálením (žíhaním) 8 % hmot. a jeho analýza je takáto (v % hmot.): SiO₂ = 69,55; Al₂O₃ = 16,89; Fe₂O₃ = 1,95; TiO₂ = 0,19; MgO = 2,85; CaO = 0,20; Na₂O = 0,15; K₂O = 0,22.

Suspenzia bentonitu vo vode zbavená piesku hydrodynamickou separáciou sa v troch stupňoch aktivuje extrakciou kyselinou chlorovodíkovou o celkovej koncentrácii 2 M pri teplote 97 °C počas 8 h. Po ochladení a filtrácii suspenzie a premytí demineralizovanou vodou sa mokrý filtračný koláč suspenzie komprimuje pomocou extrúdera. Získané extrudáty sa sušia pri teplote 60 ± 5 °C a dosušajú pri teplote 105 ± 5 °C do konštatného obsahu vlhkosti 1 až 2 % vody. Valčeky takto vyrobeného extrudátu sú účinným kyslým heterogenným katalyzátorom.

Z reaktora s obsahom uvedeného kyslého heterogenného katalyzátora sa vedú pary a kvapalina cez chladič do odlučovača do surového produktu. Surový produkt má toto zloženie (v % hmot.): 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 94,5; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 1,5; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 1,1. Zvyšok tvoria bližšie neidentifikované látky, najmä ďalšie diméry a triméry α -metylstyrenu. Po oddestilovaní za zníženého tlaku

(2,67 kPa) prímiesí nenasýtených dimérov α -metylstyrenú sa dvojnásobným prekryštalizovaním získava 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán čistoty 99,5 až 99,9 %.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len teplota konverzie dimérov α -metylstyrenú na uvedenom kyslom tvarovanom alumosilikáte je 200 ± 3 °C. Získaný surový produkt má toto zloženie (v % hmot.): 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán = 96,1 %; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 0,1; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 0,06; kumén = 2,1 %. Oddestilovaním tekavejších podielov a dvojnásobným prekryštalizovaním z toluénu sa dostáva 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán čistoty 99,8 %.

Príklad 3

Na kyslý heterogenný alumosilikátový katalyzátor charakterizovaný v príklade 1, temperovaný na teplotu 230 ± 5 °C sa nastrekuje v množstve $0,25 \text{ cm}^3_{\text{kat}} \cdot \text{h}^{-1}$ frakcia získaná z "fenolových smôl", ktorá má toto zloženie (v % hmot.): voda = 0,1; dimetylfenylkarbinol = 38,7; acetofenón = 55,6; α -metylstyren = 0,4; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 0,5; 2,4-difenyl-4-metyl-2-pentény = 0,5; 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán = 0,3; 2-kumylfenol = 2,8 a fenol = 0,8. Konverzia dimetylfenylkarbinolu je úplná. Zloženie surového reakčného produktu je takéto (v % hmot.): 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán = 37,3; α -metylstyren < 0,02; fenol = 0,5; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 0,3; 2,4-difenyl-4-metyl-2-pentény = 1,4; kumén = 7,2; acetofenón = 46,2; bližšie neidentifikované komponenty = 7,1. Oddestilovaním nízkovrúcich podielov a trojnásobným prekryštalizovaním z benzénu sa dostane 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán čistoty 99,2 %.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto frakcie dimérov sa používa α -metylstyren o koncentrácii 94 % hmot. s prímiesami 0,8 % hmot. 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dánu, 0,4 % hmot. acetónu, 1,8 % hmot. zmesi 2- a 4-kumylfenolov, 1,4 % hmot. 2,4-difenyl-4-metyl-1-penténu, pričom zvyšok tvoria bližšie neidentifikované komponenty. Tento sa vedie na kyslý heterogenný alumosilikátový katalyzátor v množstve $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^3_{\text{kat}} \cdot \text{h}^{-1}$ v prúde dusíka v množstve $18 \text{ cm}^3_{\text{n}} \cdot \text{cm}^3_{\text{kat}} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia α -metylstyrenú dosahuje 99 % a selektivita na 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán 85,9 %. Selektivita na 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 8,4 % a trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 5,7 %.

Za inak podobných podmienok, ale pri teplote 150 ± 3 °C sa dosahuje konverzia α -metylstyrenú 99,8 % selektivita na 1,1,3-trimetyl-3-fenylin-dán 94,0 % 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén 3,6 % a trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén 2,4 %.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len kyselinová aktivácie bentonitu miesto extrakcie kyselinou chlorovodíkovou sa robí vodným roztokom kyseliny sírovej o koncentrácii 1 M pri teplote 97 °C počas 10 h.

Surový produkt má toto zloženie (v % hmot.); 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 94,1; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 1,5; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 1,4.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale kyselinová aktivácia bentonitu sa robí vodným roztokom chloridu amónneho o koncentrácii 2,5 M.

Získava sa produkt podobného zloženia ako v príklade 5.

Príklad 7

Do frakcie prevážne nenasýtených dimérov α -metylstyrénu získanej destiláciou "fenolových smôl" sa navyše pridá fenol, takže mólový pomer fenol^{kp} diméry α -metylstyrénu je 3,5:1. Zloženie suroviny je potom (v % hmot.): kumén = 0,3; α -metylstyren = 1,2; acetofenón = 2,8; fenol = 53,2; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 1,9; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 13,0; trans-2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 4,2; 2-kumyl-fenol = 6,6; 4-kumylfenol = 14,2.

V stacionárnom lôžku reaktora sa použije heterogénny katalyzátor, ktorého príprava a charakteristika je uvedená v príklade 1.

Na tento aktivovaný formovaný alumosilikátový katalyzátor sa pri zaťažení surovinou $0,2 \text{ g.g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a súčasne prietoku dusíka $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sa uskutečňujú reakcie komponentov. Výsledky dosahovanej konverzie nenasýtených dimérov α metylstyrénu a fenolu, ako aj selektivita premien na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán a kumylfenoly v závislosti od teploty sú zhrnuté do tabuľky 1.

T a b u l k a 1

Teplota (°C)	Zaťaženie katalyzátora / $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ /	Konverzia (%)		Selektivita (%) :		
		dimérov α -metylstyrénu	fenolu	nenasýtených dimérov α -metylstyrénu na 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán	dimérov α -metylstyrénu na kumylfenoly	fenolu na kumylfenoly
91	0,2	16,6	7,1	38,9	100	100
100	0,2	34,6	11,3	39,3	100	100
120	0,2	40,8	10,7	45,7	93,8	100
142	0,2	24,2	8,8	57,1	100	87,7
155	0,2	12,8	0,0	67,0	10,1	--

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby 1,1,3-trimetyl-3-fenylindánu zo suroviny obsahujúcej najmenej jednu zlúčeninu spomedzi α -metylstyrénu, dimetylfenylkarbinolu, nenasýtených dimérov α -metylstyrénu, 2-kumylfenolu, 4-kumylfenolu a trikumylfenolov, na kyslom katalyzátore pri teplote 60 až 360 °C, vyznačujúci sa tým, že surovina sa vedie v plynnej a/alebo v kvapalnej fáze na stacionárny heterogénny katalyzátor vytvorený kyslou aktiváciou a formovaním a/alebo tvarovaním alumosilikátu na rozmer častíc 0,2 mm až 50 mm, pričom zo surového produktu sa 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán izoluje napríklad destiláciou, kryštalizáciou a prekryštalizovaním.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že heterogénny katalyzátor je vytvorený kyslou aktiváciou a formovaním a/alebo tvarovaním prírodného alumosilikátu, s výhodou montmorillonitu a/alebo bentonitu, kyselinovou aktiváciou, s výhodou minerálnou kyselinou, s nasledovným formovaním a/alebo tvarovaním a prípadne i tepelnou úpravou tak, že obsahuje 60 až 80 % hmot. oxidu kremičitého, 9 až 22 % hmot. oxidu hlinitého, 0,5 až 3 % hmot. oxidu železitého, 1 až 4 % hmot. oxidu horečnatého, 0,1 až 2 % hmot. oxidu vápenatého, 0,1 až 1,5 % hmot. oxidu draselného a oxidu sodného a zvyšok do 100 % tvorí voda a plnivo.
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že kyselinová aktivácia sa vykoná zriedenou minerálnou kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou a/alebo zriedeným vodným roztokom amónnej soli minerálnej kyseliny, s výhodou dusičnanom amónnym alebo síranom amónnym.
4. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že surovinou je vedľajší produkt -"fenolové smoly" z výroby fenolu a acetónu takzvaným kuménovým spôsobom, s výhodou frakcia získaná z "fenolových smôl", obsahujúca α -metylstyren, nenasýtené diméry α -metylstyrénu, dimetylfenylkarbinol, kumylfenoly a prípadne fenol a acetofenón.

Konec dokumentu