



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237640

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 12 83
(21) PV 9023-83

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 37/04
C 07 C 39/06
C 07 C 39/225

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 16 02 87

(75)
Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) Způsob výroby aromatických hydroxysloučenin

Způsob výroby aromatických hydroxysloučenin ze směsí získaných působením sulfonačních činidel na aromatické uhlovodíky obecného vzorce $Ar(R)_x$, v prostředí kyseliny octové nebo jejího anhydridu, případně směsí obou, tak že se výchozí směs po sulfonaci neutralizuje alkalickým činidlem, vzniklé arylsulfonany alkalických kovů a alifatické karboxyláty se zahřívají, načež se vzniklá tavenina mísí s ledem nebo vodou anebo směsí obou, potom se okyselí a vzniklé aromatické hydroxysloučeniny se oddělí. Jde o racionální způsob sulfonace aromátů.

Vynález se týká způsobu výroby aromatických hydroxysloučenin a jeho podstatou je alkalické tavení směsí aromatických sulfonátů a octanů získaných přímo ze sulfonací aromátů.

Příprava aromatických hydroxysloučenin z příslušných sulfonátů jejich alkalických tavenin je významnou alternativou výroby např. fenolů, naftolů, alkyl- a polyalkylfenolů a rozsáhlé skupiny dalších aromatických hydroxysloučenin. Technické zvládnutí procesu tavení je zneusnadňováno nedostatečnou tekutostí taveniny, vlivem níž se reakční směs obtížně homogenizuje, zpravidla se i lokálně přehřívá a vyprázdňování reaktorů po tavení je obtížné. Nepříznivý vliv na výtěžek alkalického tavení arylsulfonátů mají i obsažené nečistoty, zvláště sírany. K omezení těchto negativních jevů vede používání poměrně čistých sulfonátů bez síranových příměsí a přísada solí alifatických karboxylových kyselin do taveniny.

Podle tohoto vynálezu se vyrábějí aromatické hydroxysloučeniny ze směsí, získaných působením sulfonačních činidel na aromatické uhlovodíky obecného vzorce $Ar(R)_x$, kde Ar značí aryl s počtem atomů uhlíku 6 až 14, R je alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4 anebo R značí anelovaný kruh s počtem atomů uhlíku 5 až 6, $x = 0$, nebo 1 až 5, v prostředí kyselin octové nebo jejího anhydridu příp. směsí obou tak, že se výchozí směs po sulfonaci ve zvoleném prostředí neutralizuje alkalickým činidlem, vzniklé arylsulfonany alkalických kovů a alifatické karboxyláty se zahřívají v prostředí hydroxidů alkalických kovů, na teploty 100 až 350 °C, načež se vzniklá tavenina mísí s ledem nebo vodou anebo směsí obou, potom se okyslí, vzniklé aromatické hydroxysloučeniny se oddělí, přičemž se v průběhu celého procesu popřípadě přidává nebo odstraňuje voda.

Potřebné reakční směsi obsahující aromatické sulfokyseliny, spolu s kyselinou octovou, se získají podle AO 184 870, tak lze snadno získat sulfokyseliny odvozené například od toluenu, xylenů, trimetylbenzenů, tetra- a pentametyl benzenů, difenylu, naftalenu, indanu, tetralinu, antracenů, monoetyl- a dietylbzenenů, isopropylbenzenů, butylbenzenů a celé řady dalších aromátů ve směsi s kyselinou octovou. Její převedení na soli se provádí přidávkou neutralizačních činidel. Podle vynálezu je možno směřovat hydroxidy určené k tavení se směsí volných sulfonových kyselin a kyselinou octovou, získaných zmíněnou sulfonací, přičemž voda případně vnesená do systému a vzniklá neutralizací se odpaří. Zbytky nezreagovaných aromatických uhlovodíků vytékají s vodní parou nebo se odfiltrují.

Nový způsob výroby aromatických hydroxysloučenin je zvláště výhodný v případech, kdy sulfonací aromátů v prostředí karboxylových kyselin nebo jejich anhydridů anebo směsí obou vzniká jednotný sulfoprodukt anebo obsah vedlejších produktů je velmi nízký. Tak například sulfonací *m*-xylenů vzniká za uvedených podmínek *m*-xylen-4-sulfokyselina, z *p*-xylenů *p*-xylen-2-sulfokyselina, z 1,2,4-trimetylbenzenů 1,2,4-trimetylbenzen-5-sulfokyselina, z mezitylenů 1,3,5-trimetylbenzen-2-sulfokyselina, z toluenu vzniká směs sulfoizomerů v poměru *p* : *o* až 90 : 10, z indanu směs izomerních 5-sulfo- a 4-sulfokyselin v poměru 95 : 5.

Novým postupem lze zpracovávat i reakční směsi ze sulfonací, v nichž jsou výraznější zastoupeny sulfoizomery, ale odpovídající konečné hydroxysloučeniny se výrazně liší ve fyzikálním nebo chemickém chování. Po izolaci surových aromatických hydroxysloučenin z taveniny se totiž zpravidla provádí destilace produktu a během ní lze izomery s dostatečným rozdílem v teplotách varu rozdělit; v jiných případech lze směsi hydroxysloučenin dělit například krystalizací. Na analogickém principu lze vyrábět i hydroxyaromatické sloučeniny ze směsí dvou nebo několika aromátů, jež tavením poskytují sloučeniny snadno rozdělitelné, například krystalizací, vymrazováním, destilací, selektivní acylací či esterifikací a pod. Tak lze sulfonovat směs toluenu a *m*-xylenů a po tavení a vykyselení se destilací oddělí vzniklý *p*-krezol (teplota varu 202,5 °C) od *m*-xylenolu (teplota varu 211,5 °C).

Z činidel, vhodných pro neutralizaci sulfonových kyselin a kyselin octové, lze použít prakticky všechny oxidy, hydroxidy a uhličitany, případně kombinace těchto činidel. S výhodou lze však použít hydroxidy v jejichž prostředí se potom provádí alkalické tavení. Ne-

utralizační činidla se aplikují buď v pevné formě, nebo jako roztoky - s výhodou vodné. Tak lze použít například hydroxid sodný, draselný, amonný, vápenatý, kysličník vápenatý, hořečnatý, uhličitán sodný, draselný, vápenatý, barnatý, hořečnatý, amonný, hydrogen uhličitán sodný, draselný nebo směsi dvou i více uvedených sloučenin. Teplota během neutralizace se může pohybovat mezi 20 °C až teplotou varu reakční směsi. Lze postupovat i tak, že se směsi po sulfonaci aromátů směřují s poměrně koncentrovanými vodními roztoky hydroxidů, zvolených k tavení, například s 40% hydroxidem sodným nebo draselným nebo směsí obou; reakce je silně exotermní, vyžaduje intenzivní míchání a reagující systém lze chladit zevně nebo odpařováním obsažené vody.

Podmínky vlastního alkalického tavení jsou analogické dosavadním postupům, reakční směsi se tedy postupně vyhřívají, přičemž se konečné teploty pohybují mezi 200 až 350 °C.

Ředění tavenin, sestávajících ze solí aromatických hydroxysloučenin (fenolátů, naftolátů, apod.), octanů, nadbytečných hydroxidů případně vedlejších produktů, lze provádět analogicky jako u směsí získaných dosavadními postupy alkalického tavení. Obdobné je to i při odstraňování vzniklých siřičitanů.

Ke kyselení tavenin lze použít minerální kyseliny, jako například kyselinu solnou nebo kyselinu sírovou. Zdrojem komplikací by v některých případech mohla být skutečnost, že okyselením zředěných tavenin minerálními kyselinami se vedle aromatických hydroxysloučenin a kysličníku siřičitého ze zbytků obsažených siřičitanů uvolní i kyselina octová, která by mohla přecházet od produktu. Je proto výhodné kyselit na pH, při kterém se ještě neuvolňuje kyselina octová. S výhodou lze v řadě případů ke kyselení použít kyselinu octovou nebo se vykyseluje kysličníkem siřičitým.

Nový způsob výroby aromatických hydroxysloučenin má, v porovnání se stávajícími postupy, několik výhod jako například:

- opírá se o racionální způsob sulfonace aromátů prováděný v prostředí kyseliny octové, či acetahydridu bez produkce odpadní kyseliny sírové, což omezuje možnost zanesení síranů do taveniny,
- získané reakční směsi po sulfonaci obsahují kyselinu octovou, která se spolu se sulfokyselinaми snadno převádí na směs sulfonanů a octanů, jež usnadňují potom tavení. Tak lze zhodnotit kyselinu octovou vznikající při sulfonaci aromátů monohydrátem v prostředí acetahydridu,
- při alkalickém tavení získaných směsí sulfonanů a octanů se dosahuje podstatně lepší míchatelnosti taveniny, snížení příkonu energie na míchadla, zvýšení výtěžku hydroxysloučenin a omezí se nebezpečí zatuhnutí obsahu v tavicím zařízení:

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu:

P ř í k l a d 1

Reakční směs získaná sulfonací 1 kgmolu m-xylenu 98 kg monohydrátu za přítomnosti 1 kgmolu acetahydridu se zředí 300 l vody a roztok se zneutralizuje 20% vodným hydroxidem sodným. Do tavicího kotle se nasype 2,5 kgmol šupinkového hydroxidu sodného, nahřeje se na 140 °C a za míchání se přidává postupně výše uvedený neutrální roztok m-xylen-4-sulfonanů sodného a octanem. Po smísení se obsah kotle zahřívá až na 290 °C a na této teplotě udržuje po dobu 4 hodin. Získá se tavenina obsahující 0,92 kgmol sodné soli m-xylen-4-olu, z níž se xylenol získá některým ze známých postupů.

Analogických výsledků se dosáhne, použije-li se na místo hydroxidu sodného ekvimolární množství hydroxidu draselného nebo směsí hydroxidu sodného s hydroxidem draselným.

P ř í k l a d 2

Tekutá tavenina, získaná postupem popsáným v příkladu 1, se při teplotě 200 °C tenkým proudem vpustí za míchání do 2 000 l vody a při teplotě 25 °C se přidáváním 15% kyseliny solné upraví pH na 4,5. Během vykyselování vzniká značné množství kysličníku siřičitého a vylučuje se m-xylenol. V děliči se separuje xylenolová vrstva a destilací se získá m-xylenol.

P ř í k l a d 3

Zředěná tavenina, získaná podle příkladů 1 a 2, se při teplotě 20 °C okyselí 30% kyselinou octovou na pH 6,8. Vyloučený surový m-xylenol se oddělí a rafinuje destilací.

P ř í k l a d 4

Reakční směs, získaná sulfonací 1 kgmolu m-xyleny za přítomnosti 1 kgmol acetanhydridu, zředěná 300 l vody a zneutralizovaná 20% vodným hydroxidem sodným, se odpaří k suchu a rozemletý odparek se po částech vnese do roztavené směsi 1,8 kgmol hydroxidu draselného a 0,7 kgmol hydroxidu sodného. Po smísení se obsah tavicího kotle zahřívá na 300 °C a na této teplotě udržuje po dobu 3,5 hodin. Tavenina se zředí vpuštěním do 2 100 l vody. Získaná směs obsahuje 0,93 kgmol m-xylenolátu.

P ř í k l a d 5

Roztok reakční směsi získané sulfonací 1 kgmol m-xyleny monohydrátem za přítomnosti 1 kgmol acetanhydridu po zředění 300 l vody, se postupně přidává do tavicího kotle, do něhož se předtím předložilo 5,5 kgmol hydroxidu sodného a 200 l vody. Obsah kotle se během neutralizace intenzivně míchá. Teplota vystoupí až k teplotě varu reakční směsi a potom část vody z reakční směsi oddestiluje. Potom se obsah kotle postupně zahřívá až na teplotu 330 °C a na této teplotě udržuje po dobu 2 hodin. Tavenina teploty 200 °C se zředí vpuštěním do 2 000 l vody. Výtěžek obsaženého surového m-xylenolu činí 89 % th.

P ř í k l a d 6

Reakční směs, získaná sulfonací 1 kgmol naftalenu monohydrátem za přítomnosti 1 kgmol acetanhydridu, se zředí 300 l vody, hydroxidem sodným a horký roztok se předloží do tavicího kotle. Za míchání se po částech přidá celkem 2,5 kgmol hydroxidu sodného, načež se obsah postupně zahřívá až na teplotu 310 °C (destilační zahušťování). Po 310 °C se obsah kotle udržuje po dobu 7 hodin. Tavenina se zředí vpuštěním do 2 200 l vody. Získaná směs obsahuje směs surových 1- a 2-naftolů v poměru 8,1 : 1,8 v celkovém výtěžku 85 % th.

P ř í k l a d 7

Odparek reakční směsi, získané sulfonací 1 kgmol difenylu monohydrátem za přítomnosti 1 kgmol difenylu monohydrátem za přítomnosti 1 kgmol acetanhydridu, zředěné 350 l vody a zneutralizované pevným uhlíčitánem sodným, se po částech přidá do 2,5 kgmol hydroxidu sodného při 250 °C. Po smísení se obsah tavicího kotle zahřeje na 335 °C a na této teplotě udržuje po dobu 6 hodin. Tavenina se vpustí do 2 000 l vody. Získaná směs obsahuje 0,67 kgmol surového 4-hydroxydifenylu. (Pozn.: 25 % výchozího difenylu se nezesulfonovalo, ale toto množství lze získat ze zředěné reakční směsi po sulfonaci jako pevný podíl, např. po filtraci, čím lze výtěžkovou bilanci zlepšit.)

P ř í k l a d 8

Reakční směs, získaná sulfonací 1 kgmol acenaftenu monohydrátem, se za přítomnosti 1 kgmol acetanhydridu zpracuje stejně jako u příkladu 7.

Získá se 0,79 kgmol surových hydroxyacenaftenů, sestávajících z 40 % 4-hydroxy-, 40 % 5-hydroxy- a 5 % 3-hydroxyacenaftenů a zbytku blíže neurčených sloučenin. V průběhu sulfonace se 12 % z nasazeného acenaftenu nezesulfonovalo, tento podíl lze zregenerovat například postupem popsáním v příkladu 7.

Příklad 9

1 kgmol toluenu se zesulfonuje 10% dýmavou kyselinou sírovou za přítomnosti 0,8 kgmol acetanhydridu a 0,4 kgmol bezvodé kyseliny sírové, načež se reakční směs zpracuje analogicky jako u příkladu 1.

Získá se 0,90 kgmol směsi surových p- a o-kresolů.

Příklad 10

Analogická zředěná reakční směs, popisovaná v příkladu 1, se zneutralizuje 25% vodným čpavkem a získaný roztok se dále zpracuje jako v příkladu 1. Výtěžek činí 0,91 kgmol surového m-xylen-4-olátu sedného.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby aromatických hydroxysloučenin ze směsí získaných působením sulfonálních činidel na aromatické uhlovodíky obecného vzorce $Ar(R)_x$, kde Ar značí aryl s počtem atomů uhlíku 6 až 14, R je alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4 nebo R značí anelovaný kruh s počtem atomů uhlíku 5 až 6, x je 0, nebo 1 až 5, v prostředí kyseliny octové nebo jejího anhydridu, případně směsí obou, vyznačený tím, že se výchozí směs po sulfonaci neutralizuje alkalickým činidlem, vzniklé arylsulfonany alkalických kovů a alifatické karboxyláty se zahrívají v prostředí hydroxidů alkalických kovů, na teploty 100 až 350 °C, načež se vzniklá tavenina mísí s ledem nebo vodou anebo směsí obou, potom se okyselí, vzniklé aromatické hydroxysloučeniny se oddělí, přičemž se v průběhu celého procesu popřípadě přidává nebo odstraňuje voda.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po alkalickém tavení působí na reakční směs kyselinami, jejichž kyselost je stejná anebo nižší než kyselost alifatických karboxylových kyselin, tvořících karboxyláty v tavenině, ale vyšší než kyselost aromatických hydroxysloučenin.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se k vykyselování hydroxysloučenin z taveniny použije kyselina octová.