



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257813

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 05 07 85

(21) PV 5051-85

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 33/24

(40) Zverejnené 12 11 87

(45) Vydané 14 04 89

(75)  
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY,  
JUREČEK ĽUDOVÍT ing., GUBA GUSTÁV ing. CSc., KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,  
PRIEVIDZA, ADAM VALÉR ing., MIKULA OLDŘICH ing. CSc.,  
SCHWARZ FRANTIŠEK ing. CSc., HLINŠTÁK KAROL ing., STREČKO JÚLIUS ing.,  
BRATISLAVA

(54) Spôsob arylalkylácie fenolu a/lebo alkylfenolu

Arylalkylácia fenolu a/alebo alkylfenolu sa uskutočňuje v kvapalnej fáze so suspendovaným kyslým katalyzátorom alebo v skrápanom lôžku katalyzátora (aktívna bieliaca hlinka, aktivované zeolity  $P_2O_5$  na nosiči), pričom arylalkylačným činidlom je frakcia z destilátneho zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalyzovaným rozkladom kuménhydroperoxidu, získaná destiláciou alebo rektifikáciou za zníženého tlaku (0,1 až 15 kPa), obsahujúca zmes dimetylfenylkarbinolu, acetofenónu, fenolu a prípadne  $\alpha$ -metylstyrénu, v celkovom množstve 75 až 100 %. Móllový pomer dimetylfenylkarbinol/fenol alebo alkylfenol sa používa 0,4 až 2,5 (0,7 až 1,3).

Vynález sa týka arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu netradičným arylalkylačným činidlom na báze vedľajšieho produktu z výroby fenolu a acetónu tzv. kuménovým spôsobom.

Arylalkylfenoly sú známymi antioxidantmi pre palivá, oleje a polyméry, ale tiež ako medziprodukty pre ešte účinnejšie stabilizátory, farmakologické preparáty, herbicídy, regulátory rastu rastlín a zvierat (USA pat. 3 012 879; Tropathy H. a iní: Arg. Biol. Chem. India 37, 1375 (1973); C. A. 79, 101 522 h (1973); belgický pat. 612 832; C. A. 58, 11 901 (1963); NSR pat. 1 198 831).

V ostatnom období sa oceňuje aj ich vysoký dezinfekčný, resp. baktericídny a fungicídny účinok. Niektoré z nich, ako napr. kumylfenoly sa izolujú z tzv. fenolových smôl frakčnou destiláciou (USA pat. 2 769 844, rumunský pat. 57 169 a V. Brit. pat. 1 235 415) alebo kryštalizáciou za spolupôsobenia n-pentánu alebo n-heptánu (holandský pat. 722 524; C. A. 68, 95 512 j).

Tieto surovínové zdroje sú však značne obmedzené. Preto čoraz väčšmi nadobúda význam arylalkylácia fenolu alebo alkylfenolu alfa-metylstyrenom za katalytického účinku lewisovských a brønstedovských kyselín (Kurašev a iní: Neftechimija 9, 842 (1969); 7 507 (1967); USA pat. 2 247 402; a poľský pat. 100 643). Pritom alfa-metylstyren vedľa iných produktov, ako fenolu, acetofenónu a kuménu sa vyrába termokatalytickým rozkladom tzv. fenolových smôl na hlinítokremičitanoch, najmä zeolitoch (autorské osvedčenie ZSSR 583 996; USA pat. 2 217 175, 4 339 605 a 4 358 618; československé autorské osvedčenie 118 409 a 121 796; V. Brit. pat. 1 169 291).

Takáto výroba alfa-metylstyrenu je energeticky pomerne náročná a okrem fenolu, neumožňuje získavať z fenolových smôl ďalšie technicky významné komponenty. Navyše, arylalkylácia fenolu -metylstyrenom známymi postupmi nedosahuje vysokú selektivitu, dostávajú sa len nízke výťažky o- a p-kumylfenolu. Príčinou je simultánna dimerizácia alfa-metylstyrenu na nenasýtené diméry, ktoré sa tiež účinkom kyslých katalyzátorov, akými sú aj katalyzátory alkylácie a arylalkylácie, izomerizujú na nasýtené diméry, najmä 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán, ktorého tvorba je prakticky nevratná. Známý je tiež zaujímavý spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa čs. autorského osvedčenia AO 250 861, ktorý sa uskutočňuje v kvapalnej a/alebo v parnej fáze pri teplote 70 až 260 °C, za katalytického účinku aspoň jednej brønstedovskej a/alebo lewisovskej kyseliny alebo zlúčeniny hliníka v kvapalnej a/alebo v pevnej forme, pri ktorom arylalkylačným činidlom okrem iných je tiež dimetylfenylkarbinol a dimetylfenylkarbinol s alfa-metylstyrenom, pričom arylalkylačným činidlom môže byť aj frakcia z destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalyzovaným rozkladom kuménhydroperoxidu, s výhodou po oddelení aspoň podstatnej časti acetofenónu a kumylfenolu. Avšak technicky menej vhodné je používať príliš pestrú zmes vyššievrúcich komponentov v arylalkylačnom činidle a oddeľovať acetofenón od zložiek s blízkymi teplotami varu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa čs. autorského osvedčenia AO 250 861 realizuje tak, že arylalkylácia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze so suspendovaným kyslým katalyzátorom alebo v skrápanom lôžku katalyzátora, s výhodou s aktívnou bieliacou hlinkou, pričom arylalkylačným činidlom je frakcia z destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu, získaná destiláciou alebo rektifikáciou za zníženého tlaku, s výhodou za tlaku 0,1 až 15 kPa, obsahujúca zmes dimetylfenylkarbinolu, acetofenónu, fenolu a prípadne alfa-metylstyrenu, v celkovom množstve 75 až 100 %, pričom sa používa celkový mólový pomer dimetylfenylkarbinol/fenol a/alebo alkylfenol 0,4 až 2,5, s výhodou 0,7 až 1,3.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu, navyše predností uvedených v základnom autorskom osvedčení, je technicky jednoduchšie a energeticky menej náročné delenie arylalkylátu, odpadá potreba pred arylalkyláciou vzhľadom na prítomnosť dimetylfenylkarbinolu náročné oddeľovanie acetofenónu z frakcie, získanej rektifikáciou z tzv. fenolových smôl. Obchádza sa energeticky náročná dehydratácia dimetylfenylkarbinolu na alfa-metylstyren a nie je potrebná náročná izolácia fenolu z prednej frakcie tzv. fenolových smôl.

Pritom z arylalkylátu sa technicky ľahko, dokonca diferenciálnou destiláciou oddelí acetofenón (t. v. 202 °C/101 kPa) od o-kumylfenolu (t. v. 160 °C/1,3 kPa) a p-kumylfenolu (t. v. 187 °C/1,3 kPa). Potom destilačný zvyšok, obsahujúci kumylfenoly sa ďalej ľahko delí alebo ako taký, i bez ďalšej izolácie sa môže využiť ako medziprodukt v procesoch využitia kumylfenolov.

Vhodné je z tzv. fenolových smôl za zníženého tlaku rektifikáciou oddeliť hlavne dimetyl-fenylkarbinol, acetofenón a fenol, prípadne prítomný alfa-metylstyren. Prítomnosť alfa-metylstyrenu závisí od teplotného namáhania destilačného zvyšku z destilácie fenolu, tzv. fenolových smôl alebo teploty pri oddestilovávaní. Pre minimalizáciu jeho tvorby dehydratáciou dimetyl-fenylkarbinolu je zapotreby čo najvyššie vákuum pri destilácii fenolových smôl. Minimálna tvorba alfa-metylstyrenu je zapotreby ako z dôvodov úspor energie, tak aj výťažku kumylfenolov, lebo arylalkylácia fenolu alebo alkylfenolu prebieha s dimetylfenylkarbinolom selektívnejšie ako s alfa-metylstyrenom.

Okrem obvyklých kyslých homogenných a heterogenných katalyzátorov alkylácie, účinné tiež na arylalkyláciu, zvlášť vhodné sú aktivované prírodné a syntetické hlinitokremičitany, ako bentokremičitany, ako bentonity (montmorilonit), klinoptilolit ap.

Z reakčného prostredia arylalkylácie je vhodné odstraňovať reakčnú vodu, prípadne spolu s nižšievrúcimi zložkami.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

#### P r í k l a d 1

Do trojhrdlej banky o objeme 250 cm<sup>3</sup> temperovanej olejovým kúpeľom, opatrenej miešadlom, teplomerom a napojeným vodným chladičom, sa naváži 60 g I. frakcie získanej destiláciou tzv. fenolových smôl z výroby fenolu a acetónu katalytickým rozkladom kuménhydroperoxidu. Získaná I. frakcia o t. v. 30 až 165 °C/2,67 kPa má toto zloženie (v % hmot.): alfa-metylstyren = 0,3; diméry alfa-metylstyrenu = 4,2 (z toho bližšie neidentifikované = 1,0; 2,4-difenyl-4-metyl-1-pentén = 2,2; 2,4-difenyl-4-metyl-2-pentén = 0,6; 1,1,3-trimetyl-3-fenylindán = 0,4); dimetyl-fenylkarbinol = 36,5; fenol = 15,5; o-kumylfenol = 0,5; p-kumylfenol < 0,5 a acetofenón = 41,6.

Za neustálého miešania sa I. frakcia vyhrieva až do dosiahnutia požadovanej reakčnej teploty. Nato sa pridá 12 g (t. j. 20 % hmot. na I. frakciu) aktívnej bieliacej hlinky, pripravenej aktiváciou bentonitu a je tohto zloženia (v % hmot.): SiO<sub>2</sub> = 54,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18,6; MgO = 3,9; CaO = 2,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,6; K<sub>2</sub>O = 0,2; TiO<sub>2</sub> = 0,2; Na<sub>2</sub>O = 0,05; strata žiňaním = 17,4 % (prášková, zvyšok na site o veľkosti ôk 0,2 mm = 3,7 %; sypná hmotnosť = 491 kg.m<sup>-3</sup>).

Reakčná teplota sa udržiava s presnosťou ±2 °C počas celej reakčnej doby 4 h. Pritom sa kontinuálne odvádza reakčná voda (z dehydratácie dimetylfenylkarbinolu).

Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

| Reakčná teplota (°C) | Analýza arylalkylátu (% hmot.) |            |       |              |              |                                   |                                        |                            |                                  | Konverzia (%)             |       | Selektivita (%)                          |                                              |
|----------------------|--------------------------------|------------|-------|--------------|--------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                      | Diméry alfa-metylstyrenú       |            |       |              |              |                                   |                                        |                            |                                  |                           |       |                                          |                                              |
|                      | Dimetylfenylkarbinol           | Acetofenón | Fenol | o-kumylfenol | p-kumylfenol | 2,4-difenyl-4-metyl-<br>-1-pentén | 2,4-difenyl-4-<br>-alfa-metyl-2-pentén | neidentifikované<br>diméry | 1,1,1-trimetyl-3-<br>-fenylindán | dimetylfenylkarbi-<br>nol | fenol | dimetylfenylkarbinolu<br>na p-kumylfenol | dimetylfenylkarbinolu<br>na alfa-metylstyrén |
| 100                  | 0,0                            | 48,6       | 6,1   | 0,6          | 32,0         | 1,4                               | 5,0                                    | 0,8                        | 3,9                              | 100                       | 60,7  | 56,2                                     | 21,8                                         |
| 110                  | 0,0                            | 49,1       | 5,8   | 0,5          | 37,9         | 0,8                               | 0,0                                    | 0,2                        | 1,7                              | 100                       | 62,6  | 66,2                                     | -                                            |
| 130                  | 0,0                            | 46,7       | 3,0   | 0,6          | 43,5         | 0,5                               | 0,9                                    | 0,4                        | 2,7                              | 100                       | 81,6  | 76,5                                     | 0,3                                          |
| 150                  | 0,0                            | 45,9       | 3,5   | 1,5          | 38,8         | 0,8                               | 0,7                                    | 1,7                        | 4,3                              | 100                       | 78,5  | 68,2                                     | 8,3                                          |
| 170                  | 0,0                            | 32,9       | 7,5   | 3,0          | 21,1         | 0,5                               | 2,1                                    | 5,1                        | 26,2                             | 100                       | 48,4  | 32,0                                     | 89,5                                         |

## P r í k l a d 2

Do trojhrdlej banky o objeme 1 dm<sup>3</sup>, opatrenej teplomerom, miešadlom a chladičom na kondenzovanie oddestilovaných nízkovrúcich podielov, temperovanej olejovým kúpeľom, sa naváži 500 g I. frakcie fenolových smôl špecifikovanej v príklade 1 a po dosiahnutí teploty 150 °C sa za neustáleho miešania pridá 100 g aktívnej bieliacej hlinky takisto špecifikovanej v príklade 1. Nato sa z trojhrdlej banky kontinuálne oddestilováva voda a nižšievrúce podiely v celkovom množstve počas 5 h 9,5 g. Po 5 h a reakčný produkt ochladí, prefiltruje, oddelená bieliaca hlinka sa opätovne použije na arylalkyláciu a surový reakčný produkt sa analyzuje a delí rektifikáciou.

Surový reakčný produkt pozostáva (v % hmot.) zo 45,9 acetónu, 1,5-o-kumylfenolu, 38,8 p-kumylfenolu, 3,5 fenolu a 7,5 dimérov alfa-metylstyrenu. Dimetylfenylkarbinol je neprítomný. Fenol sa po oddelení recirkuluje, diméry alfa-metylstyrenu sa buď recirkulujú alebo využijú ako komponent paliva a acetofenón sa izoluje ako čistý. Izoluje sa tiež čistý p-kumylfenol, prípadne spolu s o-kumylfenolom alebo i s prísadami acetofenónu a dimérov alfa-metylstyrenu.

## P r í k l a d 3

Rektifikáciu destilačného zvyšku z výroby fenolu "kuménovým spôsobom - tzv. fenolových smôl sa rektifikuje za zníženého tlaku (2,67 kPa) na kolóne o účinnosti 3 teoretické stupne a refluxnom pomere 2:1, pričom získa I. frakcia o teplote varu 92,5 až 95 °C/2,67 kPa tohto zloženia (v % hmot.): acetofenón = 52,9; dimetylfenylkarbinol = 24,3; fenol = 20,7; alfa-metylstyren = 1,7; diméry alfa-metylstyrenu = 0,3; o-kumylfenol < 0,05 a p-kumylfenol < 0,05.

Táto I. frakcia sa naváži v množstve 500 g do trojhrdlej banky, špecifikovanej v príklade 2, vyhreje sa za miešania na 130 °C a pridá sa 26 g aktívnej bieliacej hlinky špecifikovanej v príklade 1. Arylalkylácia prebieha počas 3,5, pričom sa oddestiluje 15,5 g nízkovrúceho podielu (voda a alfa-metylstyren). Arylalkylát po oddelení katalyzátora má toto zloženie (% hmot.): acetofenón = 52,8; dimetylfenylkarbinol = 0,0; fenol = 4,2; alfa-metylstyren = 0,1; diméry alfa-metylstyrenu = 4,5; o-kumylfenol = 0,5 a p-kumylfenol = 37,3. Konverzia metylfenylkarbinolu = 100 % a selektivita premeny dimetylfenylkarbinolu na p-kumylfenol = 91,4 %; selektivita premeny fenolu na p-kumylfenol = 100 %.

## P r í k l a d 4

Z I. frakcie fenolových smól špecifikovanej v príklade 3 sa extrakciou vodným roztokom hydroxidu sodného a koncentracii 10 % hmot. pri teplote miestnosti sa extrahuje fenolát sodný. Potom po premytí vody a odstránení vlhkosti sa získa takmer odfenolovaná I. frakcia tohto zloženia (% hmot.): acetófenón = 55,0; dimetylfenylkarbinol = 38,4; fenol = 0,8; alfa-metylstyrén = 0,4; diméry alfa-metylstyrénu = 4,3; o-kumylfenol = 0,2 a p-kumylfenol < 0,5.

K 100 hmot. častiam tejto takmer odfenolovanej I. frakcie sa pridá 38,1 hmot. častí o-krezolu (molvý pomer dimetylfenylkarbinol/o-krezol = 0,8) za prítomnosti 20 hmot. častí aktívnej hlinky ako suspendovaného (heterogenného) katalyzátora, špecifikovaného v príklade 1. Arylalkylácia sa uskutočňuje pri teplote  $130 \pm 2$  °C počas 4,5 h, pričom sa priebežne odoberá nízkovrúci podiel v celkovom množstve 5 hmot. častí. Arylalkylát po oddelení katalyzátora obsahuje (v % hmot.): acetófenón = 39,6; dimetylfenylkarbinol = 0,0; o-kumylfenol = 0,2; p-kumylfenol = 3,0; fenol = 0,3; o-krezol = 8,6; p-kumyl-o-krezol = 39,7; alfa-metylstyrén = 0,1 a diméry alfa-metylstyrénu = 7,2.

Konverzia dimetylfenylkarbinolu dosahuje tak 100 %; selektivita dimetylfenylkarbinolu na p-kumyl-o-krezol = 85 % a selektivita o-krezolu na p-kumyl-o-krezol = 100 %.

## P r í k l a d 5

Na fosforečnanový katalyzátor (polyfosforečnany na kremeline, P = 22,61 % hmot.) zrnien 6 x 6 mm sa pri teplote  $160 \pm 3$  °C nastrekuje v množstve  $0,086 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  i. frakcia z fenolových smól špecifikovaná v príklade 3, pri prietoku dusíka  $4,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , pričom konverzia dimetylfenylkarbinolu dosahuje 99,7 % a fenolu 76 % a selektivita dimetylfenylkarbinolu na o-kumylfenol (2-kumylfenol) = 8 % a p-kumylfenol (4-kumylfenol) = 64 %. Z arylalkylátu oddelené neskonvertované suroviny sa recirkulujú.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob arylalkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa čs. autorského osvedčenia 250 861, vyznačený tým, že arylalkylácia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze so suspendovaným kyselým katalyzátorom alebo v skrúpanom lôžku katalyzátora napríklad s aktívnou bieliacou hlinkou, pričom arylalkylačným činidlom je frakcia z destilačného zvyšku z výroby fenolu a acetónu katalyzovaným rozkladom kuménhydroperoxidu, získaná destiláciou alebo rektifikáciou za zníženého tlaku, najmä za tlaku 0,1 až 15 kPa, obsahujúca zmes dimetylfenylkarbinolu, acetófenónu, fenolu a prípadne alfa-metylstyrénu, v celkovom množstve 75 až 100 %, pričom sa používa pri arylalkylácii celkový molový pomer dimetylfenylkarbinol/fenol a/alebo alkylfenol 0,4 až 2,5.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa používa pomer dimetylfenylkarbinol/fenol a/alebo alkylfenol 0,7 až 1,3.