



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

233221

(11)

(B2)

(61) Autorské osvědčení závisí na
autorském osvědčení č. 202 607
(22) Prihlášené 21 03 83
(21) (PV 1933-83)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 39/06

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 17 04 87

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY, KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
MATUŠKOVÁ MÁRIA RNDr., PRIEVIDZA, KRÚTEL VOJTECH ing.,
POOR RÓBERT ing. CSc., ŠMIDA VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob alkylácie p-krezolu a/alebo terc-butyl-p-krezolu

Alkylácia, resp. terc-butylácia p-krezolu, ako aj terc-butyl-p-krezolu s cieľom výroby hlavne 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu sa uskutočňuje podľa čs. A0 202 607, pričom terc-butylačným činidlom je terc-butylalkohol alebo metyl-terc-butyléter, prípadne tiež s izobuténom. Dôležité je z reakčného prostredia odvádzať vedľajšie produkty, hlavne metanol a vodu, ako aj dimetyléter a diizobutény. Prítomnosť metanolu a vody nesmie prevýšiť v reakčnom prostredí 10 % hmot., spomaľuje terc-butyláciu a znižuje výťažky 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu.

Vynález rieši v nadväznosti na čs. AO 202 607 spôsob alkylácie p-krezolu a/alebo terc-butyl-p-krezolu, hlavne s cieľom vyrábať 2,6-di-terc-butyl-p-krezol s využitím netradičných terc-butylačných činidiel.

Dávno je známa terc-butylácia fenolu izobutanolom alebo terc-butylalkoholom v kvapalnej fáze za katalytického účinku silných minerálnych kyselín, ako kyseliny sírovej, potom chloridu zinočnatého, ďalej silnokyslých katexov ap. [Liebmann A: Ber. 14, 1842 (1881); Ber. 15, 547 (1882); Belov P. S. a spoluprac.: Chim. promysl. 1962, 470; Ž. prikl. chim. 37, 162 (1962); USA pat. 2 923 745; 2 739 172 a 3 267 154; V. Brit. pat. 1 191 769], ale dosahuje sa pomerne nízky výťažok a značná spotreba katalyzátora.

Oveľa lepšie výsledky sa dosahujú terc-butyláciou izobuténom. Čistý je však technicky ťažšie dostupný, ak sa použije v zmesi s ostatnými uhľovodíkmi, napr. odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie (čs. autorské osvedčenie 202 461), je potrebné zužitkovať aj ostatné uhľovodíky, hlavne n-butény, n-bután a izobutén, ktoré zostanú po vyreagovaní izobuténu. To si však vyžaduje osobitné prídavné zariadenie a možnosti technicko-ekonomického zhodnotenia uvedených C₄-uhľovodíkov. Tieto problémy rieši a navyše využíva nové terc-butylačné činidlá spôsob alkylácie fenolu a/alebo alkylfenolu podľa čs. AO 202 607. Pritom ďalšie spresnenie podmienok tohto spôsobu rieši tento vynález.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob alkylácie p-krezolu a/alebo terc-butyl-p-krezolu, hlavne na 2,6-di-terc-butyl-p-krezol, za katalytického účinku, kyseliny sírovej a/alebo kyseliny chloristej a/alebo p-toluénsulfónovej, podľa čs. AO osvedčenia 202 607, uskutočňuje tak, že terc-butylačným činidlom je terc-butylalkohol a/alebo metyl-terc-butyléter, prípadne spolu s izobuténom a/alebo s izobutén obsahujúcim kondenzátom, pričom vytvorené vedľajšie produkty sa z prostredia terc-butylácie odvádzajú, spravidla spolu s neskonvertovanými východiskovými surovinami a vytvorený 2,6-di-terc-butyl-p-krezol sa izoluje.

Výhodou spôsobu alkylácie p-krezolu a/alebo terc-butyl-p-krezolu podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že okrem terc-butylalkoholu aj metyl-terc-butyléter ako terc-butylačné činidlá sú ľahko transportovateľné a skladovateľné. Ďalej skutočnosť, že alkylačný katalyzátor sa v jednom stupni využíva aj na katalyticko-termický rozklad metyl-terc-butyl-éteru na izobutén a metanol alebo dehydratáciu terc-butyl-alkoholu.

Tým, že sa z prostredia terc-butylácie odvádzajú metanol a voda, zvyšuje sa rýchlosť terc-butylácie a výťažky p-terc-butyl-p-krezolu a hlavne 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. Ďalšou výhodou je možnosť súčasne využiť aj izobutén, resp. regenerovaný izobutén i s ostatnými, hlavne nižšievrúcimi komponentami.

Terc-butyláciu p-krezolu a/alebo terc-butylkrezolu je vhodné uskutočňovať pri tlaku blízkom atmosferickému pri teplotách 70 až 140 °C, ale ešte vhodnejšie je pracovať pri teplote 90 až 110 °C tak, aby sa čo najskôr odviedol, resp. oddestilovával z reakčného prostredia metanol a voda, ako aj ďalšie vedľajšie nízkovrúce produkty, hlavne dimetyléter a diizobutény. Zvlášť negatívny účinok na rýchlosť terc-butylácie, ako aj na výťažok 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu má voda a metanol.

Preto je potrebné dbať o ich rýchle, podľa možností úplne odstraňovanie z reakčného prostredia; ich koncentrácia v reakčnom prostredí by v žiadnom prípade nemala prekročiť koncentráciu 10 % hmot. Okrem metyl-terc-butyl-éteru alebo terc-butylalkoholu možno súčasne do reakčného prostredia privádzať ako terc-butylačné činidlo izobutén samotný, či s inými C₄-uhľovodíkmi, najmä s prímiesami metyl-terc-butyl-éteru, dimetyléteru, prípadne diizobuténov, teda taký, aký sa získava z regenerácie neskonvertovaného izobuténu, vzniknutého či už z terc-butylalkoholu alebo metyl-terc-butyl-éteru.

Vhodné je pritom privádzať do reakčného prostredia predohriate alkylačné činidlá a do spodu alkylátora, aby sa dosiahla dostatočná zdržná doba vytvoreného izobuténu, potrebná na terc-butyláciu p-krezolu a terc-butyl-p-krezolu. Na predohriatie je možné s výhodou využiť kondenzačné teplo odchádzajúcich nízkovrúcich podielov alebo aj reakčné teplo terc-butylácie.

Spôsob podľa tohto vynálezu je zvlášť vhodný na výrobu 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu, ktorý sa spravidla z reakčného prostredia izoluje, terc-butyl-p-krezol sa najčastejšie a aspoň v podstatnej miere vracia z deliacej rady do alkylačného, resp. terc-butylačného reaktora, kde sa spolu s p-krezolom ďalej terc-butyluje.

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 obsahu 250 cm^3 , opatrenej miešadlom a teplomerom sa umiestni 50 g p-krezolu o čistote 98 % hmot. a 0,75 g kyseliny sírovej o koncentrácii 98 % hmot. Obsah banky sa temperuje pomocou olejového kúpeľa na teplotu $102 \pm 2^\circ\text{C}$ a na dno banky sa privádza metyl-terc-butyléter o čistote 99 % hmot. v množstve $13,6\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ počas 8 h. Za uvedených podmienok dochádza k rozkladu metyl-terc-butyléteru na izobutén a metanol a súčasnej alkylácii p-krezolu vzniknutým izobuténom. Odchádzajúce pary z banky sa chladia vo vodnom chladiči. Skondenzované kvapalné podiely sa zachytávajú v odlučovači, neskonzenzované sa zachytávajú vo vymrazovačke chladenej na teplotu -30°C .

Produkt v banke v množstve 93,6 g obsahuje 0,94 % hmot. nezreagovaného p-krezolu a 38,4 % hmot. 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. V odlučovači sa zachytí 46,7 g kvapalného produktu tohto zloženia (% hmot.): 16,4 izobuténu, 27,8 metyl-terc-butyléteru, 1,0 diizobuténov a 54,0 metanolu. Vo vymrazovačke sa zachytí 19,6 g zmesi o zložení (% hmot.): 90,0 izobuténu, 5,5 metyl-terc-butyléteru, 2,0 diizobuténov a 2,5 metanolu. Celkove sa dosiahne v tomto stupni konverzia p-krezolu 98,2 %, konverzia metyl-terc-butyléteru 87,1 % a výťažok 35,6 % 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu vzhľadom na nasadený p-krezol.

Obsah banky sa ochladí na teplotu $80 \pm 2^\circ\text{C}$ a ďalej sa alkyluje čistým izobuténom v množstve 9,4 g/h počas 3,5 h. Získa sa 102 g alkylovaného produktu s obsahom 80,7 % hmot. 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu a 0,2 % hmot. nezreagovaného fenolu. Celkove sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,6 % a výťažok 80,8 % 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu.

P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že do trojhrdlej banky o obsahu $0,5\text{ dm}^3$ sa umiestni 150 g p-krezolu o čistote 98 % hmot. a 5,01 g kyseliny sírovej o koncentrácii 98 % hmot. Do banky sa privádza za stáleho miešania metyl-terc-butyléter v množstve 46,5 g/h počas 10 h. V odlučovači sa zachytí 236,3 g kvapalného nižšievrúceho podielu o zložení (% hmot.): 12,5 izobuténu, 33,6 metyl-terc-butyléteru, 3,4-diizobuténov a 50,5 metanolu. Vo vymrazovačke sa zasa zachytí 72 g nižšievrúceho podielu o zložení (% hmot.): 88,2 izobuténu, 9,07 metyl-terc-butyléteru, 0,4 diizobuténov a 2,4 metanolu. V banke ostane 298,7 alkylovaného produktu o zložení (% hmot.): 0,12 p-krezolu a 65 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. V tomto stupni sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,8 % a výťažok 64,8 % 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu vzhľadom na p-krezol. Produkt sa ochladí na teplotu $85 \pm 2^\circ\text{C}$ a pri tejto teplote sa ďalej alkyluje kondenzátom z vymrazovačky v množstve 5,8 g/h počas 6 h. Získa sa 320,4 g alkylovaného produktu o zložení (% hmot.): 0,1 p-krezolu a 74,2 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. Celkove sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,80 a výťažok 79,4 % 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu vzhľadom na p-krezol.

P r í k l a d 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že metyl-terc-butyléter, ktorý sa privádza na alkyláciu v množstve 38,4 g/h počas 8 h sa predohreje v predhrievači na teplotu 65 °C. V odlučovači sa zachytí 137 g kvapalného nižšievrúceho podielu o zložení (% hmot.): 12,4 izobuténu, 26,1 metyl-terc-butyléteru, 3,7-diizobuténov a 57,8 metanolu. Vo vymrazovačke sa zachytí 28,9 g nižšievrúceho kondenzátu o zložení (% hmot.): 89,9 izobuténu, 7,8 % metyl-terc-butyléteru, 0,4 diizobuténov a 1,9 metanolu. V banke ostane 293,6 g alkylovaného produktu o zložení (% hmot.): 0,45 p-krezolu a 58,8 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu.

V tomto stupni sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,1 % a výťažok 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu 57,7 % vzhľadom na nasadený p-krezol. Produkt v banke sa ochladí na teplotu 86 ± 2 °C a ďalej sa alkyluje zmesou rovnakého zloženia ako má nižšievrúci kondenzát vo vymrazovačke v množstve 8,8 g/h počas 6 h. Získa sa 325,9 g alkylovaného produktu v zložení (% hmot.): 0,15 p-krezolu a 81,3 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. Celkovo sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,7 % a výťažok 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu 88,0 % vzhľadom na nasadený p-krezol.

P r í k l a d 4

Do trojhrdlej banky o obsahu 250 cm³, opatrenej miešadlom a teplomerom, temperovanej pomocou olejového kúpeľa na teplotu 105 ± 2 °C sa umiestni 50 g p-krezolu o čistote 98 % hmot. a pridá sa 0,75 g kyseliny sírovej o koncentrácii 98 % hmot. a 0,5 g kyseliny chloristej o koncentrácii 70 % hmot. Na dno banky sa privádza zmes n-hexánu a terc-butylalkoholu v hmotovom pomere 1:1 v množstve 22,5 g/h počas 8 h. Za uvedených podmienok dochádza k rozkladu terc-butylalkoholu na izobutén a vodu a súčasnej alkylácii p-krezolu vzniknutým izobuténom. Pary odchádzajúce z banky sa ochladia vo vodnom chladiči a vedú sa do odlučovača. Kondenzované pary sa zachytávajú v odlučovači a neskondenzované podiely sa vymrazia vo vymrazovačke chladenej na teplotu -30 °C.

Surový produkt v banke v množstve 92,9 g obsahuje 1,2 % hmot. nezreagovaného p-krezolu a 36,1 % hmot. 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. Obsah banky sa ochladí na 60 ± 2 °C a ďalej sa alkyluje čistým izobuténom v množstve 9,1 g/h počas 4 h. Získa sa 103 g alkylovaného produktu s obsahom 82,7 % hmot. 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu a 0,1 % hmot. p-krezolu. Celkovo sa dosiahne konverzia p-krezolu 99,8 % a výťažok 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu 83,6 % vzhľadom na p-krezol.

P r í k l a d 5

Za použitia trojhrdlej varnej banky o objeme 250 cm³, opatrenej miešadlom, temperovanej na teplotu 80 ± 2 °C pomocou olejového kúpeľa sa skúma vplyv vody a metanolu na rýchlosť terc-butylácie p-krezolu izobuténom a výťažky 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu. V každom pokuse sa v násade používa 50 g p-krezolu, 0,75 g kyseliny sírovej a prívod izobuténu v množstve 4,25 g.h⁻¹. Pokusy sa vedú spravidla 14 h. Dosiahnuté výsledky v závislosti od množstva vody, resp. metanolu a reakčnej doby sú uvedené v tabuľke 1. Z výsledkov je zrejmy najvyšší retardačný účinok vody, ale aj prítomnosť metanolu v reakčnom prostredí je nežiaduca.

T a b u l k a 1

Druh	Prísada Množstvo [% hmot./p-krezol]	Výťažok 2,6-di-terc-butyl-p-krezolu [%]						
		Doba pokusu [h]						
		2	4	6	8	10	12	14
-	(referenčný)	2,6	8,4	25,8	38,4	56,9	71,3	80,1
voda	3,4	2,2	6,6	19,6	35,0	43,4	48,4	50,4
voda	7,6	1,1	2,9	8,1	14,7	21,1	23,5	23,8
voda	13,8	0,1	0,2	0,4	0,6	1,7	3,0	-
metanol	3,2	4,1	10,6	21,4	36,9	55,1	69,0	71,9
metanol	7,8	2,1	10,2	19,0	33,3	41,2	50,9	56,3
metanol	13,2	1,9	8,7	17,4	28,1	35,6	44,1	45,9

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob alkylácie p-krezolu a/alebo terc-butyl-p-krezolu, hlavne na 2,6-di-terc-butyl-p-krezol, za katalytického účinku kyseliny sírovej a/alebo kyseliny chloristej a/alebo p-toluénsulfónovej, podľa čs. AO 202 607, vyznačujúci sa tým, že terc-butylačným činidlom je terc-butyalkohol a/alebo metyl-terc-butyléter, prípadne spolu s izobuténom a/alebo s izobutén obsahujúcim kondenzátom, pričom vytvorené vedľajšie produkty sa z prostredia terc-butylácie odvádzajú, spravidla spolu s neskonvertovanými východiskovými surovinami a vytvorený 2,6-di-terc-butyl-p-krezol sa izoluje.

2. Spôsob alkylácie podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vytvorené vedľajšie produkty, ako voda, metanol, dimetyléter a diizobutény sa z prostredia terc-butylácie odvádzajú, s výhodou kontinuálne tak, že ich obsah v reakčnom prostredí terc-butylácie neprevýši 10 % hmotnostných.