RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **181496**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia. **313419**

(51) IntCl[7] **C07C 39/14**

(22) Data zgłoszenia. **20.03.1996**

(54) **Sposób wytwarzania β-naftolu**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
29.09.1997 BUP 20/97

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
31.07.2001 WUP 07/01

(73) **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Śląska, Gliwice, PL
Rütgers Kureha Solvents GmbH, Duisburg, DE

(72) **Twórcy wynalazku:**
Zbigniew Stec, Gliwice, PL
Jan Zawadiak, Gliwice, PL
Ulrich Knips, Kamen, DE
Robert Zellerhoff, Hamminkeln, DE
Danuta Gilner, Gliwice, PL
Beata Orlińska, Katowice, PL
Jerzy Polaczek, Warszawa, PL
Witold Tęcza, Raszyn, PL
Zofia Machowska, Warszawa, PL

(74) **Pełnomocnik:**
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) 1. Sposób wytwarzania β-naftolu przez katalityczne utlenianie β-izopropylonaftalenu tlenem i rozkład utworzonego hydronadtlenku, **znamienny tym**, że β-izopropylonaftalen emulguje się wobec substancji powierzchniowo czynnych z alkalicznym wodnym roztworem zawierającym związki miedzi oraz cyjanki nieorganiczne lub nitryle organiczne, ogrzewa do temperatury od 50°C do temperatury wrzenia emulsji, poddaje działaniu tlenu przez okres 2 - 20 godz., a następnie fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej, rozcieńcza ją acetonem i rozkłada zawarty w niej hydronadtlenek β-izopropylonaftalenu w obecności kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak kwas siarkowy, przez podgrzanie do temperatury 20°C do 70°C.

PL 181496 B1

Sposób wytwarzania β-naftolu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania β-naftolu przez katalityczne utlenianie β-izopropylonaftalenu tlenem i rozkład utworzonego hydronadtlenku, **znamienny tym**, że β-izopropylonaftalen emulguje się wobec substancji powierzchniowo czynnych z alkalicznym wodnym roztworem zawierającym związki miedzi oraz cyjanki nieorganiczne lub nitryle organiczne, ogrzewa do temperatury od 50°C do temperatury wrzenia emulsji, poddaje działaniu tlenu przez okres 2 - 20 godz., a następnie fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej, rozcieńcza ją acetonem i rozkłada zawarty w niej hydronadtlenek β-izopropylonaftalenu w obecności kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak kwas siarkowy, przez podgrzanie do temperatury 20°C do 70°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki miedzi w ilości od 0,000001 do 0,1 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu oraz cyjanki nieorganiczne lub nitryle organiczne w ilościach od 0,00001 do 0,2 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki miedzi i cyjanki nieorganiczne stosuje się cyjanek miedzi w ilości od 0,000001 do 0,1 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkaliczny wodny roztwór stosuje sie wodny roztwór wodorotlenków metali alkalicznych w ilości od 0,001 do 1% mas.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancje powierzchniowo czynne, stosuje się kwasy tłuszczowe lub sole kwasów tłuszczowych w ilości od 0,0001 do 0,1% mas.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że β-izopropylonaftalen emulguje się z wodnym roztworem katalizatora w stosunku objętościowym od 1:5 do 3:1, a korzystnie w stosunku 1:1.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję rozkładu prowadzi się w temperaturze wrzenia acetonu tworzącego się w reakcji, wprowadzając fazę organiczną do acetonowego roztworu kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak stężony kwas siarkowy.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że β-naftol wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez ekstrakcję roztworami alkalicznymi i/lub przez krystalizację lub destylację.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę węglowodorową po ekstrakcji poddaje się dodatkowemu utlenianiu nadtlenkiem wodoru w obecności kwasu nieorganicznego jako katalizatora i otrzymane dodatkowe ilości hydronadtlenku poddaje się ponownie rozkładowi.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania β-naftolu przez katalityczne utlenianie β-izopropylonaftalenu i rozkład utworzonego hydronadtlenku.

Podstawowym sposobem wytwarzania β-naftolu, stosowanym w skali przemysłowej jest sposób oparty na sulfonowaniu naftalenu oraz stapianiu z ługiem sodowym wytworzonego kwasu naftalenosulfonowego. Proces oparty na tym sposobie, opisany w „Technologii chemicznej organicznej", t. I, PWN, Warszawa 1957 r., str. 763, zapewnia wprawdzie zadowalającą wydajność i czystość produktu końcowego, jednakże charakteryzuje się podwyższoną energochłonnością i jest nieprzyjazny dla środowiska naturalnego, ze względu na tworzące się w nim produkty odpadowe, ścieki wodne i gazy odlotowe.

Z tego też względu czynione były wysiłki dla opracowania procesu przemysłowego opartego na utlenianiu α-izopropylonaftalenu i rozkładaniu powstałego hydronadtlenku do β-naftolu i acetonu w sposób analogiczny do znanego sposobu wytwarzania fenolu z kumenu

poprzez jego hydronadtlenek ale nie przyniosły pozytywnych wyników. Opisane sposoby utleniania w niemieckim opisie patentowym 2517591 z 1975 r. i amerykańskich pat. USA 3504045, 3504046 z 1986 r., pat. USA 2777491 z 1956 r. i pat. USA 4049720 z 1977 r. nie zapewniają konwersji β-izopropylonaftalenu do wodoronadtlenku powyżej 30% w jednym przejściu (nawet w przypadku stosowania czystych surowców o małej zawartości α-izopropylonaftalenu (poniżej 2%), trudnych do przygotowania w skali technicznej), co jest warunkiem niezbędnym dla praktycznej stosowalności znanych sposobów wytwarzania β-naftolu.

Nieoczekiwanie okazało się, że można uzyskać konwersję β-izopropylonaftalenu do hydronadtlenku wynoszącą powyżej 50% w jednym stopniu reakcji, nawet w przypadku surowca technicznego, zawierającego 8-11% α-izopropylonaftalenu.

Sposób według wynalazku, polega na tym, że β-izopropylonaftalen emulguje się wobec substancji powierzchniowo czynnych z alkalicznym wodnym roztworem zawierającym związki miedzi oraz cyjanki nieorganiczne lub nitryle organiczne, ogrzewa do temperatury od 50°C do temperatury wrzenia emulsji, poddaje działaniu tlenu przez okres 2 - 20 godz., a następnie fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej, rozcieńcza ją acetonem i rozkłada zawarty w niej hydronadtlenek β-izopropylonaftalenu w obecności kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak kwas siarkowy, przez podgrzanie do temperatury 20°C do 70°C.

Związki miedzi stosuje się w ilości od 0,000001 do 0,1 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu oraz cyjanki nieorganiczne lub nitryle organiczne w ilościach od 0,00001 do 0,2 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu. Jako związki miedzi i cyjanki nieorganiczne stosuje się cyjanek miedzi w ilości od 0,000001 do 0,1 mola na 1 mol β-izopropylonaftalenu.

Korzystne dla stosowania sposobu według wynalazku jest też dodawanie wodorotlenków lub weglanów metali alkalicznych w ilości od 0,001 do 1% mas. i/lub substancji powierzchniowo czynnych, zwłaszcza takich jak kwasy tłuszczowe lub sole kwasów tłuszczowych w ilości od 0,0001 do 0,1% mas., przy czym fazę weglowodorową emulguje się z wodnym roztworem katalizatora w stosunku objętościowym od 1:5 do 3:1, a korzystnie w stosunku 1:1. Po zakończonej reakcji utleniania fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej przez sedymentację lub odwirowanie, rozcieńcza ją acetonem w 10-200% mas. i rozkłada zawarty w niej hydronadtlenek β-izopropylonaftalenu w obecności kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak kwas siarkowy, przez podgrzanie do temperatury 20°C do 70°C, przy czym reakcję rozkładu prowadzi się w temperaturze wrzenia acetonu, wprowadzając fazę organiczną do acetonowego roztworu kwasu nieorganicznego, zwłaszcza takiego jak stężony kwas siarkowy. Wytworzony β-naftol korzystnie wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez ekstrakcję roztworami alkalicznymi i/lub przez krystalizację lub destylację, a warstwę węglowodorową po ekstrakcji poddaje się dodatkowemu utlenianiu nadtlenkiem wodoru w obecności kwasu nieorganicznego jako katalizatora i otrzymane dodatkowo ilości hydronadtlenku poddaje się ponownie rozkładowi.

Sposób wytwarzania β-naftolu według wynalazku umożliwia uzyskiwanie konwersji wyjściowego β-izopropylonaftalenu do hydronadtlenku powyżej 50% w jednym przejściu a przez zastosowanie dodatkowej obróbki mieszaniny po wydzieleniu β-naftolu nadtlenkiem wodoru, konwersję tę można zwiększyć do 60-70% w jednym przejściu, co umożliwia rozkład hydronadtlenku do β-naftolu bezpośrednio w mieszaninie poreakcyjnej bez zawracania do procesu nieprzereagowanego β-izopropylonaftalenu, wzbogaconego w zanieczyszczenia zawarte w wyjściowym surowcu.

Sposób według wynalazku może być stosowany również do wytwarzania fenolu z kumenu, p-krezolu z p-cymenu, rezorcyny z m-diizopropylobenzenu.

P r z y k ł a d I. Do szklanego termostatowanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadza się 3 g technicznego β-izopropylonaftalenu o czystości 90,2% i zawartości α-izopropylonaftalenu 9,6% (chromatografia gazowa), 3 cm^3 0,3-procentowego wodnego roztworu NaOH, 0,001 g kwasu palmitynowego oraz 0,0005 g cyjanku miedzi.

Układ miesza się przez 15 minut w temperaturze pokojowej w celu zemulgowania, a następnie podgrzewa do 90°C, doprowadza techniczny tlen z butli i ogrzewa emulsję w tej

temperaturze przez 13 godzin. Warstwa organiczna po oddzieleniu od warstwy wodnej w wirówce laboratoryjnej zawiera 54,3% hydronadtlenku β-izopropylonaftalenu i 9,3% dimetylo-β-naftylokarbinolu. Warstwę tę wkrapla się do wrzącego 1-procentowego roztworu kwasu siarkowego w acetonie z równoczesnym destylacyjnym oddzieleniem acetonu tworzącego się w reakcji rozkładu hydronadtlenku. Po ekstrakcji pozostałości destylacyjnej 15-procentowym roztworem wodorotlenku sodu i saturacji ekstraktu 20-procentowym roztworem kwasu siarkowego uzyskuje się 1,18 g β-naftolu, który po jednokrotnej krystalizacji z rozcieńczonego etanolu topi się w temperaturze 121,9°C. Do rafinatu po ekstrakcji dodaje się do 3 cm^3 30-procentowego roztworu nadtlenku wodoru i uzyskuje dalsze ilości hydronadtlenku β-izopropylonaftalenu, który po rozkładzie w sposób wyżej przedstawiony daje dalsze 0,16 g β-naftolu.

P r z y k ł a d y II-IX. Postępując w sposób podany w przykładzie I i stosując podane w tabeli katalizatory, aktywatory i warunki procesu uzyskuje się podane w tabeli konwersje β-izopropylonaftalenu i wydajności z 3 g technicznego β-izopropylonaftalenu o charakterystyce podanej w przykładzie I. We wszystkich przykładach uzyskuje się 1,03, 1,16 g β-naftolu oraz dodatkowo około 0,13-0,17 g β-naftolu po rozkładzie wodoronadtlenku wytworzonego przez utlenienie dimetylo β-naftylokarbinolu nadtlenkiem wodoru.

Tabela

Numer przykładu	Faza wodna (3 cm^3)	Katalizator + aktywator	Srodek powierzchniowo czynny	Czas reakcji godz	Temperatura reakcji °C	Konwersja β-izopropylonaftalenu do hydronadtlenku, %
II	0,3% NaOH	$CuCl_2$ $2H_2O$ NaCN	kwas palmitynowy	12	90	50,9
III	0,3% NaOH	stearynian miedzi azobiscyklo-heksylonitryl	–	12	92	49,9
IV	1% NaOH	stearynian miedzi benzonitryl	–	13	92	50,3
V	1% NaOH	stearynian miedzi chloroaceto-nitryl	–	13	92	50,1
VI	1% KOH	$CuCl_2$ $2H_2O$ KCN	kwas stearynowy	12	90	50,7
VII	1% KOH	azotan miedzi tetracyjano-etylen	kwas stearynowy	12	90	50,9
VIII	1% KOH	Cu_2O azobisizobutyro-nitryl	kwas palmitynowy	10	92	51,3
IX	1% Na_2CO_3	stearynian miedzi azobiscyklo-heksylonitryl	kwas palmitynowy	12	90	45,0

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 60 egz.
Cena 2,00 zł.