

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

128 680

Patent dodatkowy
do patentu _____

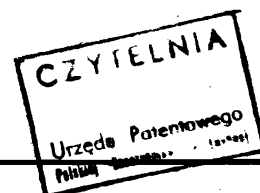
Zgłoszono: 80 05 21 /P.224382/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1985 05 31

Int. Cl.³ C07D 301/19
C07D 303/04



Twórca wynalasku: Stanisław Ciborowski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA TLENKU PROPYLENU

Przedmiotem wynalasku jest sposób otrzymywania tlenku propylenu przez epoksydowanie propylenu za pomocą odpowiednio przygotowanego surowego produktu utleniania cykloheksanu tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej, zawierającego wodoronadtlenek cykloheksylu.

Tlenek propylenu jest jednym z ważniejszych półproduktów przemysłu chemicznego. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod jego otrzymywania polega na epoksydowaniu propylenu za pomocą wodoronadtlenków tert-butyli bądź etylobenzenu. W reakcji epoksydowania powstaje tlenek propylenu, zaś z wodoronadtlenku powstaje alkohol, odpowiednio tert-butanol lub metylofenylokarbinol. Ten ostatni w praktyce przemysłowej poddaje się dehydratacji otrzymując styren.

Produkcja tlenku propylenu w/w metodą wiąże się więc z równoległą produkcją innych związków, na które nie zawsze istnieje zapotrzebowanie i które można łatwo otrzymać innymi metodami.

Znane są też metody stosowania czynnika epoksydującego znajdującego się w obiegu, np. wodoronadtlenku kumenu, nadkwasów itp.; wadą tych metod jest duże zużycie tych środków, które nie w pełni dają się zregenerować. Epoksydowanie propylenu nadtlenkami prowadzi się na ogół w temperaturze 350 - 390 K pod ciśnieniem kilku MPa; z reguły stosuje się katalizatory molibdenowe, najczęściej homogenne, rzadziej heterogenne.

Znany jest sposób otrzymywania tlenku propylenu przez epoksydowanie propylenu roztworami zawierającymi wodoronadtlenek cykloheksylu. Zaletą tej metody jest fakt, że obok tlenku propylenu powstaje cykloheksanol, produkt kosztowny i poszukiwany.

Wodoronadtlenek cykloheksylu można otrzymać przez utlenianie cykloheksanu powietrzem w fazie ciekłej w temperaturze 400 - 450 K pod ciśnieniem 0,5 - 1,5 MPa, w nieobecności katalizatora. Stężenie wodoronadtlenku cykloheksylu wynosi na ogół 1 - 5% wagowych, resztę stanowi głównie cykloheksan; cykloheksanol i cykloheksanon występują w ilościach

po parę procent, w mniejszych ilościach występują kwasy organiczne, estry, woda i inne związki.

Zależnie od parametrów utleniania, stopnia konwersji cykloheksanu, stosowanych katalizatorów itp. otrzymuje się produkt o różnych proporcjach tych związków. Epoksydowanie propylenu takim produktem daje dość mierne wyniki. Literatura zaleca dla polepszenia wyników znaczne zatężenie wodoronadtlenku, np. do 50%. Tak znaczne zatężenie pociąga za sobą duże straty wodoronadtlenku i stwarza niebezpieczeństwo wybuchu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenku propylenu przez epoksydowanie propylenu wodoronadtlenkiem cykloheksylu, zawartym w produkcie utleniania cykloheksanu tlenem cząsteczkowym, przy czym produkt ten poddaje się przed zastosowaniem w reakcji epoksydowania odpowiednim zabiegom, które w efekcie pozwalają na uzyskanie lepszych wyników epoksydowania.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dobre wyniki epoksydowania propylenu wodoronadtlenkiem cykloheksylu, zawartym w produkcie utleniania cykloheksanu można uzyskać, jeżeli surowy produkt utleniania rozprężyć tak, aby temperatura jego spadła o 20 - 100 K korzystnie 50 K i dopiero po tym zabiegu skierować do reakcji epoksydacji. Nieoczekiwanie stwierdzono, że w wyniku rozprężania cykloheksanu wraz z odparowywanym cykloheksanem odparowują związki, które są szkodliwe w reakcji epoksydowania. Po tym zabiegu do epoksydowania można stosować produkt zawierający nawet tak niewiele, jak 4% wagowych wodoronadtlenku cykloheksylu. Lepsze wyniki uzyskuje się jednak, gdy zawartość tego związku wynosi 6-10% wagowych, a nawet do 20% wagowych. Zależnie od składu surowego produktu utleniania cykloheksanu ten zakres stężeń wodoronadtlenku cykloheksylu można uzyskać przez adiabatyczne rozprężenie surowego produktu utleniania cykloheksanu, bądź konieczne jest równoczesne odparowywanie dodatkowych ilości cykloheksanu przez przeponowe doprowadzenie niezbędnych ilości ciepła.

W niektórych przypadkach, mianowicie wówczas, gdy surowy produkt utleniania cykloheksanu zawiera znaczne ilości kwasu adypinowego i jego homologów, korzystne jest przemycie tego produktu przed rozprężeniem niewielką ilością wody, np. wynoszącą 1 - 5% wagowych, zwłaszcza 2% wagowych. Zabieg ten pozwala na uzyskanie lepszych wyników w reakcji epoksydacji. Tlenek propylenu można otrzymać również sposobem stanowiącym wariant sposobu wg wynalazku. Polega on na tym, że jako czynnik epoksydujący stosuje się produkt utleniania cykloheksanu tlenem, który uprzednio poddaje się rozprężaniu adiabatycznemu do ciśnienia powodującego obniżenie jego temperatury o 20 - 100 K, korzystnie 50 K, następnie przemycza się wodą w ilości 1 - 5% wagowych w stosunku do masy tego produktu, a następnie odparowuje się z niego co najmniej 5% zawartego w nim cykloheksanu. Odparowanie to uzyskuje się bądź przez dalsze rozprężenie produktu, bądź też przez doprowadzenie ciepła z zewnątrz. W obu wariantach korzystnie jest, jeżeli do przemycania stosuje się wodę o temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cykloheksanu.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady nie ograniczające zakresu stosowania wynalazku.

P r z y k ł a d I. Przez utlenianie cykloheksanu powietrzem w temperaturze 430 K pod ciśnieniem 0,8 MPa otrzymano produkt, zawierający 4,1% wagowych wodoronadtlenku cykloheksylu, 1,8% wagowych cykloheksanolu, 0,9% wagowych cykloheksanonu, 0,3% wagowych innych produktów utleniania cykloheksanu, około 0,1% wagowych wody, resztę stanowił cykloheksan. 200 g tego roztworu posiadającego temperaturę 430 K rozprężono do ciśnienia atmosferycznego, wskutek tego temperatura jego spadła do około 360 K i odparowała około połowa zawartego w tym produkcie cykloheksanu. Do pozostałości dodano 10 mg molibdenu w postaci naftenianu molibdenu, wprowadzono do autoklawu o objętości 0,5 l i dodano taką ilość propylenu, aby ciśnienie wyniosło w temperaturze pokojowej 2 MPa. Całość ogrzano do 373 K mieszając i utrzymywano w tej temperaturze przez 5 godzin. Po tym czasie zawartość wodoronadtlenku cykloheksylu w mieszaninie reakcyjnej spadła poniżej 0,2%

wagowych. Następnie wypuszczono gaz z autoklawu wykraplając z niego w temperaturze 196 K zawarty w nim tlenek propylenu. Tlenku propylenu powstało 3,0 g co stanowi 74% molowych w stosunku do ilości zużytego wodoronadtlenku cykloheksylu. Analogiczne doświadczenie wykonane z tą różnicą, że surowego produktu utleniania cykloheksanu o składzie takim, jak podano wyżej, nie rozprężono adiabatycznie, lecz schłodzone przeponowo do 353 K. Przy zastosowaniu tej procedury wydajność tlenku propylenu w stosunku do zużytego wodoronadtlenku cykloheksylu wyniosła 62% molowych.

P r z y k ł a d I I. Sposób postępowania i surowiec był analogiczny, jak w przykładzie I z tym, że produkt utleniania przed rozprężeniem przemity przy użyciu 5 g wody. Przemycia dokonano w temperaturze 430 K pod ciśnieniem 1,2 MPa. Po przemyciu oddzielono warstwę wodną, warstwę organiczną rozprężono analogicznie, jak podano w przykładzie I. Uzyskano 3,0 g tlenku propylenu.

P r z y k ł a d I I I. 200 g roztworu o składzie, jak w przykładzie I rozprężono do ciśnienia atmosferycznego, przemity przy użyciu 5 g wody, rozwarstwienie i następnie odparowanie z warstwy organicznej 10 g cykloheksanu pod ciśnieniem atmosferycznym. Do pozostałości dodano 10 mg molibdenu w postaci naftenianu molibdenu i przerobiono dalej analogicznie, jak w przykładzie I. Uzyskano 3,2 g tlenku propylenu, wydajność jego wyniosła więc 79% molowych, w stosunku do ilości zużytego wodoronadtlenku cykloheksylu.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania tlenku propylenu przez katalityczne epoksydowanie propylenu pod zwiększonym ciśnieniem, w temperaturze 330 - 430 K, z udziałem jako czynnika epoksydującego produktu utleniania cykloheksanu tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej, w temperaturze 400 - 450 K, pod ciśnieniem 0,5 - 1,5 MPa, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania cykloheksanu przed poddaniem reakcji z propylenem rozpręża się adiabatycznie do takiego ciśnienia, aby obniżyć jego temperaturę o 20 - 100 K, korzystnie 50 K i ewentualnie doprowadza się ciepło w takiej ilości, aby stężenie wodoronadtlenku cykloheksylu w produkcie wyniosło 4 - 20% wagowych, korzystnie 6 - 10% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania cykloheksanu przed rozprężeniem przemity wodą w ilości 1 - 5 % wagowych, korzystnie 2% w stosunku do masy tego produktu.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania cykloheksanu przemity wodą w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cykloheksanu.

4. Sposób otrzymywania tlenku propylenu przez katalityczne epoksydowanie propylenu pod zwiększonym ciśnieniem, w temperaturze 350 - 430 K, z udziałem jako czynnika epoksydującego produktu utleniania cykloheksanu tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej, w temperaturze 400 - 450 K, pod ciśnieniem 0,5 - 1,5 MPa, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania cykloheksanu przed poddaniem reakcji z propylenem rozpręża się adiabatycznie do takiego ciśnienia, aby obniżyć jego temperaturę o 20 - 100 K, korzystnie 50 K, po czym produkt przemity wodą w ilości 1 - 5% wagowych, korzystnie 2% w stosunku do masy tego produktu, z którego następnie odparowuje się co najmniej 5% zawartego w produkcie cykloheksanu przez dalsze rozprężanie lub przez doprowadzenie ciepła z zewnątrz.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że produkt utleniania cykloheksanu przemity wodą w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cykloheksanu.