



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.04.76 (P. 189130)

Pierwszeństwo: 30.04.75 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1979



Int. Cl.²
C07C 179/10

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen; Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roesler, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Ciągły sposób wytwarzania organicznych roztworów nadtlenowych kwasów karboksylowych

1

Wynalazek dotyczy ulepszonego ciągłego sposobu wytwarzania organicznych roztworów nadtlenowych kwasów karboksylowych.

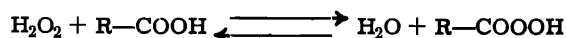
Nadtlenowe kwasy karboksylowe w organicznych roztworach stosuje się do prowadzenia selektywnych reakcji utleniania. Na przykład za pomocą organicznego roztworu nadtlenowego kwasu karboksylowego jako środka epoksydującego można przeprowadzać olefiny w tlenki olefin (D. Swern, „Organic Peroxides”, Wiley Interscience 1971, tom 2, str. 355—413, zwłaszcza str. 360 i nast.).

Organiczne roztwory alifatycznych nadtlenowych kwasów karboksylowych zawierających do 4 atomów węgla oraz aromatycznych nadtlenowych kwasów karboksylowych można, jak wiadomo, wytwarzać przez reakcję wodnego roztworu nadtlenku wodoru z kwasem karboksylowym w obecności kwaśnego katalizatora i następnie ekstrakcję nadtlenowego kwasu karboksylowego z otrzymanej mieszaniny reakcyjnej (D. Swern, jak wyżej, tom 1, str. 313—497). Jako kwaśny katalizator stosuje się zwykle rozpuszczalne w wodzie, silnie kwaśne związki, zwłaszcza kwas siarkowy, ale odpowiednie są także mocne, rozpuszczalne w wodzie, organiczne kwasy karboksylowe albo sulfonowe, takie jak kwas metanosulfonowy (D. Swern, jak wyżej, tom 1, str. 317).

Mieszanina otrzymana w wyniku reakcji nadtlenku wodoru z kwasem karboksylowym w obecności rozpuszczalnego w wodzie, kwaśnego katali-

2

zatora zawiera zawsze nie przereagowany nadtlenek wodoru, jak to wynika z następującego równania, w którym RCOOH oznacza kwas karboksylowy, a RCOOOH oznacza nadtlenowy kwas karboksylowy i które wskazują, że chodzi tu o reakcję prowadzącą do stanu równowagi:



- 10 Jeżeli tak otrzymaną mieszaninę reakcyjną, w celu otrzymania nadtlenowego kwasu karboksylowego, poddaje się ekstrakcji w znany sposób, to w rafinacie otrzymuje się obok rozpuszczalnego w wodzie katalizatora także nie przereagowany nadtlenek wodoru i z reguły rafinat ten odrzuca się.
- 15 Znane są jednak procesy wytwarzania organicznych, nadtlenowych kwasów karboksylowych, w których rafinat poddaje się dalszej przeróbce w celu całkowitego lub częściowego ponownego zawrócenia nadtlenku wodoru zawartego w rafinacie do reakcji z kwasem karboksylowym.

- Według opisu patentowego RFN DOS nr 2 312 281 postępuje się w ten sposób, że nie przereagowany nadtlenek wodoru zawarty w rafinacie rozkłada się i kwaśny katalizator regeneruje przez stężenie (str. 5, ustęp 3).

- Według innego procesu, znanego z opisu patentowego RFN DOS nr 2 262 970, nie tylko nie przereagowany nadtlenek wodoru zawarty w rafinacie, ale i znajdujący się tam kwaśny katalizator wy-

korzysta się ponownie do reakcji nadtlenu wodoru z kwasem karboksylowym w ten sposób, że rafinat wprowadza się do aparatu wyparnego, w którym wodę wprowadzoną z produktami wyjściowymi i wytworzoną w czasie reakcji oddestylowuje się jako frakcję szczytową, a fazę błotną, zawierającą głównie nie przereagowany nadtlenek wodoru i kwaśny katalizator, zwraca do reakcji nadtlenu wodoru z kwasem karboksylowym. Po zateżeniu rafinatu dodaje się do niego H_2O_2 w ilości koniecznej do uzupełnienia nadtlenu wodoru zużytego w czasie reakcji z kwasem karboksylowym (str. 2, trzeci ustęp). W ten sposób osiąga się wydajności nadtlenowego kwasu karboksylowego 87–90,5% w odniesieniu do użytego nadtlenu wodoru (przykład 1).

W odróżnieniu od tych znanych sposobów, sposób według wynalazku umożliwia ciągłe wytwarzanie organicznych roztworów nadtlenowych kwasów karboksylowych przez reakcję wodnego roztworu nadtlenu wodoru z odpowiednim kwasem karboksylowym, w obecności kwaśnego katalizatora rozpuszczalnego w wodzie, ekstrakcję otrzymanej mieszaniny reakcyjnej za pomocą organicznego rozpuszczalnika i zwracanie rafinatu zawierającego nadtlenek wodoru do reakcji, po usunięciu wody na drodze destylacji. Cechą tego sposobu jest to, że rafinat razem z całkowitą ilością nadtlenu wodoru, która w zasadzie odpowiada ilości nadtlenu wodoru zużywanego podczas reakcji, poddaje się destylacji w celu usunięcia wody i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje taką ilość wody, która w zasadzie odpowiada sumie ilości wody utworzonej podczas reakcji i tej ilości wody, która została doprowadzona z produktami wyjściowymi, po czym błotną frakcję otrzymaną w procesie destylacji zwraca się do reakcji.

Przez ten prosty zabieg, polegający na tym, że świeży nadtlenek wodoru, niezbędny do reakcji wodnego roztworu nadtlenu wodoru z kwasem karboksylowym, razem z rafinatem otrzymanym w wyniku ekstrakcji poddaje się destylacji celem usunięcia wody i błotną frakcję uzyskaną podczas destylacji zwraca do reakcji z kwasem karboksylowym, nieoczekiwanie osiąga się znaczny wzrost wydajności nadtlenowego kwasu karboksylowego. W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku wydajność nadtlenowego kwasu karboksylowego w przeliczeniu na użyty w procesie nadtlenek wodoru zwykle wynosi więcej niż 95%, np. około 97%.

Jako kwasy karboksylowe odpowiednie są dla procesu według wynalazku alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne kwasy karboksylowe. Mogą one zawierać do 20, a korzystnie do 8 atomów węgla i mogą być podstawione fluorem albo chlorem. Z alifatycznych kwasów karboksylowych stosuje się np. kwas mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, izomasłowy, walerianowy, trójmetylooctowy, kapronowy, heksanokarboksylowy, kaprylowy, pelargonowy, kaprynowy, dekanokarboksylowy, laurynowy, mirystynowy, tetradekanokarboksylowy, palmitynowy, stearynowy, arachidowy, fluoroctowy, trójfluoroctowy, chlorooctowy, dwuchlorooctowy, trójchlorooctowy, α -chloropropionowy,

α -fluoropropionowy, β -chloropropionowy, bursztynowy, glutarowy, adypinowy, korkowy, azelainowy i sebacynowy.

Z cykloalifatycznych kwasów karboksylowych stosuje się np. kwas cyklopentanokarboksylowy, cykloheksanokarboksylowy, cykloheptanokarboksylowy, cykloheksanodwukarboksylowy-1,3 i cykloheksanodwukarboksylowy-1,4, a jako aromatyczne kwasy karboksylowe bierze się pod uwagę kwasy takie jak benzoesowy, p-chlorobenzoesowy, ftalowy, naftalenokarboksylowy, benzenodwukarboksylowy-1,3 i benzenodwukarboksylowy-1,4.

Do procesu prowadzonego sposobem według wynalazku szczególnie odpowiednie są alifatyczne kwasy karboksylowe o 1–4 atomach węgla, takie jak kwas mrówkowy, octowy, propionowy, n-masłowy i izomasłowy, a zwłaszcza kwas propionowy.

Jako kwaśne rozpuszczalne w wodzie katalizatory można stosować kwas siarkowy, kwaśne sole kwasu siarkowego, a także kwas fosforowy, kwasy sulfonowe, chlorowane albo fluorowane kwasy sulfonowe lub mieszaniny tych kwaśnych katalizatorów. W szczególności stosuje się np. kwas siarkowy, wodorosiarczany sodowy, wodorosiarczany potasowy, kwas metano-, etano-, butano- albo izobutanosulfonowy, kwas benzenosulfonowy, toluenosulfonowy, trójfluorometanosulfonowy, 1-fluorometanosulfonowy, perfluoroetanosulfonowy, perfluoropropanosulfonowy i perfluorobutanosulfonowy. Korzystnie stosuje się kwas siarkowy. Oczywiście może być korzystnym, np. przy stosowaniu mniej rozpuszczalnych w wodzie kwasów karboksylowych, takich jak długołańcuchowe kwasy typu kwasu laurynowego, stosować katalizatory w większych ilościach. Może to mieć miejsce zwłaszcza w przypadku, gdy kwaśny katalizator, np. stężony kwas siarkowy, ma równocześnie służyć jako rozpuszczalnik (patrz także D. Swern, „Organic Peroxides”, Wiley Interscience 1971, tom 1, str. 484).

Jako środki do ekstrakowania nadtlenowych kwasów karboksylowych nadają się wszystkie nie mieszejące się z wodą rozpuszczalniki, które praktycznie biorąc są obojętne względem nadtlenowego kwasu karboksylowego i kwaśnego katalizatora. Odpowiednie są np. alifatyczne, cykloalifatyczne i aromatyczne węglowodory, chlorowane węglowodory oraz estry kwasów karboksylowych i etery. Liczba atomów węgla w tych związkach będących rozpuszczalnikami wynosi zwykle 1–20, korzystnie 2–10. Odpowiednimi środkami ekstrahującymi są np. n-pentan, izooktan, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen, chlorek metylenu, chloroform, 1,2-dwuchloroetan, 1,2-dwuchloropropan, octan metylu, octan etylu, octan n-propylu, octan izopropylu, octan n-butyli, octan izoamylu, propionian metylu, propionian etylu, propionian propylu i propionian butylu, eter etylowy, eter III-rzęd. butylowy oraz chlorobenzen. Korzystnie stosuje się chlorowane węglowodory, takie jak chlorek metylenu lub dwuchloroetan i aromatyczne węglowodory. Jako środek ekstrahujący w procesie według wynalazku szczególnie korzystnie stosuje się benzen.

Molowy stosunek wodnego roztworu nadtlenu wodoru do kwasu karboksylowego może być zmieniany w szerokich granicach. Na przykład stosu-

nek nadtlenu wodoru do kwasu karboksylowego wynosi 0,5—30 : 1. Korzystnie do reakcji dobiera się molowy stosunek nadtlenu wodoru do kwasu karboksylowego wynoszący 0,8—1,5 : 1, a zwłaszcza korzystnie 0,9—1,3 : 1. Stężenie użytego wodnego roztworu nadtlenu wodoru wynosi zwykle mniej niż 60% wagowych. Przeważnie prowadzi się reakcję w temperaturze 10—70°C, korzystnie w temperaturze niższej niż 60°C, zwłaszcza poniżej 45°C, a najkorzystniej jest utrzymywać temperaturę reakcji 30—40°C. Dla reakcji kwasu karboksylowego z nadtlakiem wodoru ciśnienie nie ma znaczenia i można prowadzić proces pod ciśnieniem normalnym, zwiększonym lub obniżonym. Zwykle korzystnie jest pracować pod ciśnieniem 1,1 bara. Ogólnie biorąc reakcję kwasu karboksylowego z nadtlakiem wodoru prowadzi się aż do ustalenia się stanu równowagi pomiędzy nadtlakiem wodoru, kwasem karboksylowym i kwasem karboksylowym, ale można też przerwać reakcję przed osiągnięciem stanu równowagi i otrzymaną mieszaninę poddawać ekstrakcji za pomocą organicznego rozpuszczalnika. Ekstrakcję mieszaniny otrzymanej w wyniku reakcji kwasu karboksylowego z nadtlakiem wodoru zwykle prowadzi się tak, aby wyekstrahować możliwie całkowicie nadtlakiowy kwas karboksylowy i kwas karboksylowy, uzyskując rafinat zawierający praktycznie biorąc wszystkie nie prze-reagowany nadtlak wodoru i rozpuszczalny w wodzie kwaśny katalizator. Można jednak także prowadzić ekstrakcję mniej dokładnie i otrzymany rafinat poddawać dalej procesowi według wynalazku.

Rafinat stęży się poddając go w całości lub w części destylacji znanym sposobem, np. sposobem podanym w opisie patentowym RFN DOS nr 2 262 970. Przed destylacją do rafinatu dodaje się nadtlak wodoru i destyluje rafinat razem ze świeżym nadtlakiem wodoru, powodując stężenie przez oddestylowywanie wody. Zwykle postępuje się w ten sposób, że rafinat, po dodaniu zużytego w czasie reakcji z kwasem karboksylowym nadtlaku wodoru w postaci wodnego roztworu H_2O_2 , wprowadza się do kolumny destylacyjnej stosowanej do stężenia. Rafinat i nadtlak wodoru miesza się przy tym, np. przed wprowadzeniem do urządzenia destylacyjnego w odpowiednim stosunku ilościowym. Rafinat i wodny roztwór H_2O_2 można jednak w odpowiednim stosunku wprowadzać także bezpośrednio do urządzenia destylacyjnego. Można przy tym wprowadzać rafinat i wodny roztwór H_2O_2 w różnych miejscach urządzenia destylacyjnego, albo też w tym samym miejscu kolumny. Korzystnie jest dodawać te strumienie w takim miejscu kolumny destylacyjnej, w którym stosunek stężeń w kolumnie jest najbardziej zbliżony do stężenia doprowadzanej cieczy.

Świeży nadtlak wodoru, który razem z rafinatem poddaje się destylacji w celu usunięcia wody, może być w znacznej części, np. w ilości co najmniej 50% ilości niezbędnej do reakcji dodawany do rafinatu przed usunięciem wody na drodze destylacji, a resztę świeżego nadtlaku wodoru można dodawać do strumienia stężonego rafinatu. Korzystnie przed stężeniem dodaje się do ra-

finatu 50—75% wagowych świeżego nadtlaku wodoru, a pozostałe 25—50% wagowych świeżego nadtlaku wodoru niezbędnego w procesie dodaje się do rafinatu po zakończeniu stężenia. I w takim przypadku część świeżego nadtlaku wodoru dodawaną przed stężeniem rafinatu można mieszać z rafinatem przed wprowadzeniem do urządzenia destylacyjnego, albo też oba strumienie można wprowadzać oddzielnie w odpowiednim miejscu tego urządzenia. Tę część świeżego nadtlaku wodoru, której nie dodaje się do rafinatu przed stężeniem, można jednak także dodawać do reakcji z kwasem karboksylowym. W takim przypadku, tak samo jak w przypadku dodawania części świeżego nadtlaku wodoru do stężonego rafinatu, jeżeli stosowane w procesie częściowe strumienie świeżego nadtlaku wodoru w postaci roztworów wodnych mają każdorazowo takie same stężenia, to oczywiście stężenia H_2O_2 i kwaśnego katalizatora w stężonym rafinacie trzeba odpowiednio zmieniać, aby utrzymać niezbędny podczas reakcji z kwasem karboksylowym stosunek ilościowy H_2O_2 , kwaśnego katalizatora i wody. W tym celu korzystnie postępuje się w ten sposób, że tę ilość wody, która została wprowadzona do procesu z częścią świeżego nadtlaku wodoru dodaną do rafinatu po stężeniu lub bezpośrednio do reakcji z kwasem karboksylowym, usuwa się przez destylację, którą korzystnie prowadzi się w urządzeniu destylacyjnym stosowanym do stężenia rafinatu.

Można jednak także wprowadzać do procesu częściowe strumienie świeżego nadtlaku wodoru o różnych stężeniach H_2O_2 . Tak np. można 70% wagowych niezbędnej ilości świeżego nadtlaku wodoru dodawać do rafinatu ekstrakcyjnego przed jego stężeniem w postaci wodnego roztworu o stężeniu 50% wagowych, a pozostałe 30% świeżego nadtlaku wodoru dodawać w postaci wodnego roztworu H_2O_2 o stężeniu wyższym, np. w postaci roztworu o stężeniu 70% wagowych.

Proces według wynalazku korzystnie prowadzi się w ten sposób, że do rafinatu ekstrakcyjnego przed usunięciem wody na drodze destylacji dodaje się 75—95% wagowych całkowitej ilości świeżego nadtlaku wodoru, a pozostałe 5—25% wagowych świeżego H_2O_2 dodaje się do stężonego rafinatu. Szczególnie korzystnie jest jednak całą ilość świeżego nadtlaku wodoru wprowadzać do procesu dodając go do rafinatu ekstrakcyjnego przed stężeniem w urządzeniu do destylacji.

Jako urządzenie destylacyjne do stężenia rafinatu zwykle stosuje się kolumnę destylacyjną wyposażoną w aparat wyparny. Jako kolumnę destylacyjną można stosować zwykle kolumny, np. kolumny z wypełnieniem lub kolumny półkowe. Jako aparat wyparny nadają się również zwykle urządzenia, takie jak wyparki obiegowe, wyparki opadowe lub wyparki cienkowarstwowe. Korzystnie stosuje się wyparkę opadową lub cienkowarstwową.

Wodny roztwór nadtlaku wodoru kierowany razem z rafinatem do kolumny destylacyjnej stanowi zwykle handlowy nadtlak wodoru. Stężenie nadtlaku wodoru nie ma znaczenia dla procesu według wynalazku. Przeważnie stosuje się H_2O_2 o

stężeniu 5—90%, korzystnie 30—75%. Wodny roztwór nadtlenu wodoru może zawierać dodatek stabilizatorów, np. podanych w dziele „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie”, wydanie 8, część dotycząca tlenu, rozdział 7, 1966, str. 2274 i 2275.

Destylację prowadzi się zwykle pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem 10—250 tor, a często szczególnie korzystne jest stosować ciśnienie 50—150 tor. Temperatura utrzymywana w wyparce zależy oczywiście od składu fazy błotnej i od ciśnienia i wynosi np. 40—120°C korzystnie 60—85°C. Zwykle dobiera się warunki tak, aby temperatura fazy błotnej była niższa od 85°C, korzystnie niższa od 80°C.

Oddestylowana woda może zawierać nieznaczne ilości nadtlenu wodoru. Zwykle można bez trudności uzyskiwać wodny destylat zawierający mniej niż 0,2% wagowych nadtlenu wodoru, ale można też prowadzić destylację tak, że zawartość nadtlenu wodoru w destylacie jest mniejsza niż 0,1% wagowych. Oczywiście do destylatu mogą przedostawać się składniki lotne z parą wodną. Na przykład razem z wodą mogą przedostawać się małe ilości nie wyekstrahowanego nadtlenowego kwasu karboksylowego lub kwasu karboksylowego. Zwykle wodny destylat zawiera w stosunku wagowym mniej niż 2% lub 1% nadtlenowego kwasu karboksylowego i kwasu karboksylowego.

Jako tworzywa dla urządzenia destylacyjnego stosuje się szkło, emaliowane stale, teflonowane stale, nierdzewne stale szlachetne, które oprócz żelaza zawierają znaczną ilość chromu i niklu oraz tantal lub cyrkon. Z nierdzewnych stali szlachetnych stosuje się np. tworzywo o symbolu DIN 1.4571, zawierające oprócz żelaza 17,5% wagowych chromu, 11,5% wagowych niklu, 2,25% wagowych molibdenu oraz do 2% wagowych manganu, do 1% wagowego krzemu, do 0,1% wagowego węgla i nieznaczne ilości tytanu, albo tworzywo zawierające obok żelaza 25% wagowych chromu, 25% wagowych niklu, 2,25% wagowych molibdenu i do 2% wagowych manganu, do 1% wagowego krzemu, do 0,06% wagowych węgla oraz nieznaczne ilości tytanu, oznaczone symbolem DIN 1.4577. Szczególnie odpowiedni jest cyrkon lub stal szlachetna o symbolu DIN 1.4577. Te części kolumny destylacyjnej, które nie stykają się z kwaśnym katalizatorem, mogą być też wytwarzane z innych tworzyw, np. z aluminium.

Stężenie nadtlenu wodoru w rafinacji może się zmieniać w szerokich granicach. Zwykle rafinat zawiera 5—25%, przeważnie 6—15% wagowych nadtlenu wodoru. Stężenie kwaśnego katalizatora w rafinacji zależy od rodzaju kwaśnego katalizatora i ogólnie rafinat zawiera 10—50, przeważnie 12—40% wagowych kwaśnego katalizatora. Po zażyciu rafinatu zwykle otrzymuje się wodny roztwór zawierający około 20—40% wagowych nadtlenu wodoru i około 15—45% kwaśnego katalizatora. Stężenia te mogą też być niższe lub wyższe od wyżej podanych.

Prowadząc proces według wynalazku na skalę techniczną, wodny roztwór zawierający 25—35% wagowych nadtlenu wodoru i 25—40% wagowych

kwasu siarkowego poddaje się reakcji z kwasem propionowym przy stosunku molowym nadtlenu wodoru do kwasu propionowego wynoszącym 0,8—1,5:1. Mieszaninę otrzymaną w stanie równowagi ekstrahuje się benzenem, otrzymując jako wyciąg roztwór benzenowy zawierający 15—25% wagowych kwasu propionowego, a pozostały rafinat zawiera 8—15% wagowych nadtlenu wodoru, 30—45% wagowych kwasu siarkowego, mniej niż 0,2% wagowych kwasu nadpropionowego i mniej niż 0,2% wagowych kwasu propionowego.

Rafinat razem z taką ilością zwykłego 50% roztworu wodnego nadtlenu wodoru, która odpowiada ilości H_2O_2 zużytej podczas reakcji przeprowadzania kwasu propionowego w kwas nadpropionowy, wprowadza się do urządzenia destylacyjnego. Urządzenie to składa się z kolumny z półkami dzwonowymi i opadowego aparatu wyparnego. Przy ciśnieniu niższym od 150 tor, w temperaturze w wyparce wynoszącej 50—90°C, ze szczytu kolumny destylacyjnej odprowadza się w ciągły sposób tyle wody, ile w sposób ciągły doprowadza się do kolumny w postaci 50% wodnego roztworu nadtlenu wodoru i ile wytwarza się w toku reakcji nadtlenu wodoru z kwasem propionowym. Faza błotna w kolumnie destylacyjnej zawiera 25—35% wagowych nadtlenu wodoru i 25—40% wagowych kwasu siarkowego, a resztę stanowi woda. Z nadtlenu wodoru i kwasu siarkowego może też częściowo powstawać kwas Caro. Destylat zawiera mniej niż 0,1% wagowych nadtlenu wodoru i około 0,5% wagowych kwasu nadpropionowego. Wydajność kwasu nadpropionowego w benzenowym roztworze wynosi ponad 95% w przeliczeniu na nadtlenek wodoru użyty w procesie.

Możność uzyskania tak wysokiej wydajności nadtlenowego kwasu karboksylowego, gdy zgodnie z wynalazkiem ilość świeżego nadtlenu wodoru niezbędnego do ciągłej reakcji nadtlenu wodoru z kwasem karboksylowym doprowadza się nie wyłącznie do stopnia reakcji, ale w całości lub częściowo podczas obróbki rafinatu drogą destylacji w celu zawrócenia do procesu nie przereagowanego nadtlenu wodoru i kwaśnego katalizatora, zawartych w rafinacie, należy uznać za fakt całkowicie nieoczekiwany.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Stosuje się zestaw urządzeń składający się z układu reakcyjnego, układu ekstrakcyjnego i urządzenia destylacyjnego. Jako układ reakcyjny stosuje się rurę do przetrzymywania mieszaniny reakcyjnej, zawierającą wypełnienie i mającą długość 50 cm i średnicę 5 cm. Układ ekstrakcyjny obejmuje pulsacyjną kolumnę z 80 dnami sitowymi, o wysokości 4 m i średnicy 2,5 cm. Urządzenie destylacyjne składa się z kolumny z półkami dzwonowymi o wysokości 1 m i średnicy 5 cm, wyposażonej w wyparkę z opadającymi warstewkami.

Do układu reakcyjnego wprowadza się w sposób ciągły w ciągu 1 godziny 619 g wodnego roztworu zawierającego 32,8% wagowych kwasu siarkowego, 29,1% wagowych nadtlenu wodoru i 5,8% wagowych kwasu Caro, odprowadzanego jako produkt

biotny z urządzenia destylacyjnego, jak również 415 g (5,6 mola) kwasu propionowego. W mieszaninie wprowadzanej do układu reakcyjnego stosunek molowy nadtlenu wodoru do kwasu propionowego wynosi 1:1, przy czym nadtlenek wodoru zawarty w kwasie Caro liczy się tu jako wolny H_2O_2 . W rurze do przetrzymywania mieszaniny reakcyjnej, stanowiącej układ reakcyjny, mieszaninę ogrzewa się w ciągu 20 minut w temperaturze 38°C, przy czym 59% doprowadzonego kwasu propionowego ulega przekształceniu w kwas nadpropionowy. Za rurą reakcyjną otrzymuje się strumień produktu w ilości 1034 g w ciągu 1 godziny, ochłodzonego do temperatury 20°C i zawierającego 28,8% wagowych kwasu nadpropionowego, 16,46% wagowych kwasu propionowego, 19,6% wagowych H_2SO_4 , 3,47% wagowych kwasu Caro, 6,54% wagowych H_2O_2 i 25,13% wagowych wody. Ten strumień produktu wprowadza się do układu ekstrakcyjnego i w kolumnie z sitowymi półkami ekstrahuje w przeciwwądmie benzenem w temperaturze 20°C, przy czym wodny roztwór zawierający kwas nadpropionowy wprowadza się do kolumny w jej górnym końcu, a benzen stanowiący czynnik ekstrahujący wprowadza się w ilości 961 g/godzinę w dolnej części kolumny.

Jako wyciąg otrzymuje się w ciągu 1 godziny 1439 g benzenowego roztworu zawierającego 20,67% wagowych kwasu nadpropionowego i oprócz tego 11,78% wagowych kwasu propionowego oraz 0,69% wagowych wody i 0,07% wagowych nadtlenu wodoru. Z kolumny ekstrakcyjnej odprowadza się w ciągu 1 godziny 556 g rafinatu w postaci wodnego roztworu, zawierającego 36,5% wagowych kwasu siarkowego, 11,98% wagowych nadtlenu wodoru i 6,45% wagowych kwasu Caro oraz 0,1% wagowych kwasu propionowego i 0,07% wagowych kwasu nadpropionowego. Do rafinatu tego dodaje się w ciągu 1 godziny 194 ml wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 50% wagowych (około 115,9 g H_2O_2 = 3,408 mola). Destylację w kolumnie prowadzi się pod ciśnieniem 50 tor i przy temperaturze w fazie błotnej wynoszącej 65°C, temperaturze w fazie szczytowej 35°C i przy stopniu deflegmacji 0,5 oddestylowuje się w ciągu 1 godziny 168 ml wody. Destylat zawiera 0,23% wagowych kwasu nadpropionowego i 0,35% wagowych kwasu propionowego oraz ślady nadtlenu wodoru. Jako fazę błotną z kolumny destylacyjnej otrzymuje się w ciągu 1 godziny 619 g wodnego roztworu, który zawiera kwas siarkowy, kwas Caro i nadtlenek wodoru w ilościach wyżej podanych i który razem z kwasem propionowym zawraca się do układu reakcyjnego.

Wydajność kwasu nadpropionowego w benzenowym wyciągu wynosi 96,95% w odniesieniu do nadtlenu wodoru użytego w procesie.

Wydajności tego samego rzędu (96—98%) uzyskuje się, jeżeli jako kwaśny katalizator zamiast H_2SO_4 wprowadza się kwas metanosulfonowy (CH_3-SO_3H) lub kwas etanosulfonowy ($C_2H_5-SO_3H$).

Takie same wydajności otrzymuje się, jeżeli zamiast kwasu propionowego wprowadza się następujące kwasy karboksylowe:

Kwas karboksylowy	Kwas nadtlenny	Wydajność (w przeliczeniu na H_2O_2)
Kwas mrówkowy	Kwas nadmrówkowy	94%
Kwas octowy	kwas nadoctowy	95,7%
Kwas izomasłowy	kwas nadizomasłowy	97,2%
Kwas n-masłowy	kwas nad-n-masłowy	96,3%

Takie same wydajności (95—97%) uzyskuje się, jeżeli zamiast benzenu stosuje się następujące rozpuszczalniki organiczne jako środki ekstrakcyjne: izooktan, cykloheksan, toluen, chlorek metylenu, chloroform, 1,2-dwuchloroetan, 1,2-dwuchloropropan, octan metylu, octan izoamylu, propionian propylu.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, lecz wprowadzając niżej podane ilości świeżego nadtlenu wodoru, które wprowadza się wraz z rafinatem do destylacji w celu usunięcia wody, uzyskuje się następujące wydajności kwasu nadtlennego:

Ilość świeżego H_2O_2	Wydajność
100%	96,95% (porównaj przykład I)
75%	96,2%
50%	95,8%
25%	91,5%
0%	88,4% (porównaj przykład II)

Stężenie wprowadzanego nadtlenu wodoru w procesie prowadzonym według przykładu I może zmieniać się następująco:

Stężenie wprowadzanego H_2O_2	Wydajność kwasu nadpropionowego
5% wagowych	96,75%
10% „	96,47%
50% „	96,95%
70% „	96,75%
90% „	96,72%

Zawartość resztkowa wody w fazie błotnej kolumny destylacyjnej może zmieniać się następująco:

Resztkowa zawartość wody	Wydajność kwasu nadpropionowego
20% wagowych	98,5%
40% „	95,4%
60% „	93,0%

Warunki procesu destylacji prowadzonego według przykładu I można zmieniać w następujący sposób:

Ciśnienie	Temperatura w fazie błotnej	Wydajność
150 tor	100°C	94%
100 tor	80°C	95,6%
20 tor	40°C	97,5%

Analogiczne wydajności uzyskuje się, stosując stosunek molowy wprowadzanego nadtlenu wodoru do kwasu karboksylowego 0,5:1 lub 30:1.

Przykład II. (Przykład porównawczy.) Proces prowadzi się w takiej samej aparaturze, jak opisana w przykładzie I. Do układu reakcyjnego i do układu ekstrakcyjnego wprowadza się w ciągu 1 godziny takie same ilości cieczy i o takich samych składach jak w przykładzie I. Jako wyciąg otrzymuje się w ciągu 1 godziny 1439 g benzenowego roztworu zawierającego 20,67% wagowych kwasu nadpropionowego oraz 11,78% wagowych kwasu propionowego, 0,69% wagowych wody i 0,07% wagowych nadtlenu wodoru. Również jako rafinat otrzymuje się w ciągu 1 godziny 556 g wodnego roztworu, zawierającego 36,5% wagowych kwasu siarkowego, 11,98% wagowych nadtlenu wodoru, 6,45% wagowych kwasu Caro oraz 0,07% wagowych kwasu nadpropionowego i 0,1% wagowych kwasu propionowego. Rafinatu tego nie miesza się z nadtlakiem wodoru, który ma być stosowany w procesie, lecz bezpośrednio wprowadza do pracującej pod ciśnieniem 50 tor kolumny destylacyjnej, opisanej w przykładzie I, otrzymując jako produkt szczytowy w ciągu 1 godziny 185 ml wody zawierającej 0,21% wagowych kwasu nadpropionowego i 0,32% wagowych kwasu propionowego. Jako fazę błotną z kolumny odprowadza się w ciągu 1 godziny 365 g roztworu zawierającego 9,84% wagowych kwasu Caro, 55,62% wagowych kwasu siarkowego, 14,52% wagowych nadtlenu wodoru

oraz 20% wagowych wody. Roztwór ten chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym w ciągu 1 godziny dodaje doń 213 ml wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 50% wagowych (około 127,1 g H_2O_2 to jest około 3,74 mola), a następnie otrzymaną mieszaninę (619 g w ciągu 1 godziny), zawierającą znów 5,8% wagowych kwasu Caro, 32,8% wagowych kwasu siarkowego, 29,1% wagowych nadtlenu wodoru i 32,3% wagowych wody, razem z kwasem propionowym w ilości 415 g/godziny ponownie wprowadza do układu reakcyjnego. Wydajność kwasu nadpropionowego w benzenowym wyciągu (297,4 g/godzinę, to jest około 3,304 mola/godzinę) wynosi tylko 88,38% w odniesieniu do nadtlenu wodoru użytego w ciągu 1 godziny.

Zastrzeżenie patentowe

Ciągły sposób wytwarzania organicznych roztworów nadtlennowych kwasów karboksylowych przez reakcję wodnego roztworu nadtlenu wodoru z odpowiednim kwasem karboksylowym w obecności kwaśnego, rozpuszczalnego w wodzie katalizatora, ekstrakcję otrzymanej mieszaniny reakcyjnej organicznym rozpuszczalnikiem i zawracanie rafinatu zawierającego nadtlak wodoru do reakcji po uprzednim stężeniu na drodze usunięcia wody przez destylację, **znamienny tym**, że rafinat razem z całkowitą ilością nadtlenu wodoru, która w zasadzie odpowiada ilości nadtlenu wodoru zużywanego podczas reakcji, poddaje się destylacji w celu usunięcia wody i pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje taką ilość wody, która w zasadzie odpowiada sumie ilości wody utworzonej podczas reakcji i tej ilości wody, która została doprowadzona z produktami wyjściowymi, po czym błotną frakcję otrzymaną w procesie destylacji zwraca się do reakcji.

Errata

Lam 4, wiersz 25:

jest: kwas metano-, etano-, butano-

powinno być: kwas metano-, etano-, propano-, butano-