

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56517

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.V.1967 (P 120 489)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.XII.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

73/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Władysław Walczyk, inż. Jerzy Stępowski, mgr inż. Panajotis Papageorgios, mgr Hubert Eisermann

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania nadtlenu dwuacylowych o temperaturze topnienia powyżej 20°C

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nadtlenu dwuacylowych, o temperaturze topnienia powyżej 20°C, zwłaszcza powyżej 40°C, przez ciągłe lub periodyczne prowadzenie reakcji halogenków acyloowych z wodą utlenioną w obecności wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego.

Znane sposoby wytwarzania nadtlenu dwuacylowych przez reakcję halogenków acyloowych z wodą utlenioną w alkalicznym środowisku wodnym prowadzą do otrzymywania zawiesiny stałych nadtlenu dwuacylowych, jeżeli temperatura środowiska reakcyjnego po zakończeniu reakcji jest niższa od temperatury krzepnięcia wytwarzanych nadtlenu dwuacylowych.

Oddzielenie zawiesiny stałych nadtlenu znanyymi sposobami, zwłaszcza przez odsączenie lub odwirowanie, prowadzi do otrzymywania masy krystalicznej okładującej znaczne ilości, nawet rzędu 40%, fazy wodnej. Utrudnia to dalszą przeróbkę produktu, np. przez krystalizację z rozpuszczalnika organicznego. Przy stosowaniu do krystalizacji rozpuszczalników mieszających się z wodą wzrasta potrzebna ilość rozpuszczalnika, natomiast przy stosowaniu rozpuszczalników nie mieszających się z wodą, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowego rozdzielania od fazy wodnej.

Oddzielenie nadtlenu dwuacylowych przeprowadza się zazwyczaj w temperaturze pokojowej,

2

a tylko w nielicznych przypadkach w temperaturze podwyższonej do około 40°C.

Opisane trudności występują przy wszystkich nadtlenu dwuacylowych, których temperatura topnienia jest wyższa od temperatury wyodrębniania.

Niedogodności tych unika się w znanych metodach przez prowadzenie reakcji w obecności rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą. Ponieważ rozpuszczalniki te rozpuszczają chlorki acylowe, reakcja tworzenia nadtlenu dwuacylowych zachodzi tylko na granicy faz między roztworem chlorku acylowego w rozpuszczalniku organicznym a roztworem wodnym nadtlenu wodoru i wodorotlenku alkalicznego. Szybkość reakcji zależy zatem od szybkości dyfuzji chlorku acylowego w rozpuszczalniku organicznym. Zwolnienie szybkości procesu i wprowadzenie do środowiska reakcyjnego stosunkowo dużych ilości czynnika nieaktywnego wymaga stosowania odpowiednio większych jednostek aparaturowych.

Wynalazek usuwa te niedogodności umożliwiając bez znacznego zwiększenia masy reakcyjnej szybkie prowadzenie reakcji wytwarzania nadtlenu dwuacylowych i oddzielanie w postaci ciekłej wytworzonych nadtlenu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że małe ilości benzenu lub n-heptanu obniżają w znacznym stopniu temperaturę krzepnięcia nadtlenu dwuacylowych. Obniżenie to jest większe niż wynika z za-

łożenia stałej krioskopowej rzędu 10, jak dla wyższych kwasów tłuszczowych.

Ponadto obniżeniu temperatury krzepnięcia towarzyszy zjawisko łatwego tworzenia przechłodzonej fazy ciekłej, co dodatkowo sprzyja łatwemu rozdzieleniu fazy wodnej od ciekłej fazy nadtlencowej, w temperaturach możliwie niskich, wskutek czego zmniejsza się znacznie szybkość rozkładu produktu.

Według wynalazku do środowiska reakcyjnego wprowadza się benzen lub n-heptan jako czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia, korzystnie równocześnie z produktami wyjściowymi i po zakończeniu reakcji oddziela się ciekłą warstwę nadtlencową, a następnie wydziela nadtlenciki dwuacylowe w postaci krystalicznej, przez oziębienie i (lub) usunięcie czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia.

Czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia może być dodawany w zasadzie w dowolnej fazie procesu przed rozdzieleniem nadtlencu i fazy wodnej. Korzystne jest jednak wprowadzenie tego czynnika w czasie, gdy nadtlencik nie uległ jeszcze krystalizacji.

Czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia wprowadza się do środowiska reakcyjnego szczególnie korzystnie w postaci domieszki do chlorku kwasowego. Ta postać stosowania wynalazku jest szczególnie korzystna w przypadku procesu ciągłego, ponieważ nie zachodzi wówczas potrzeba osobnego dozowania czynnika do reaktora.

Dla obniżenia temperatury krzepnięcia nadtlencu dwuacylowego o 20° wystarczający jest na ogół dodatek mniej niż 15%, zazwyczaj 5–10% czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia. Takie obniżenie temperatury krzepnięcia jest wystarczające, by przeprowadzić w sposób ciągły lub periodyczny oddzielenie nadtlencików w postaci fazy ciekłej, praktycznie wolnej od wody.

Oddzieloną fazę ciekłą nadtlencików dwuacylowych można przemywać i stanowi ona wówczas produkt handlowy w postaci ciekłej lub pasty. Zazwyczaj stosuje się jednak wyodrębnienie krystalicznego produktu, który jako chemicznie czystszy i wyżej procentowy jest bardziej pożądanym. Oddzielenie od czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia nadtlencików dwuacylowych jest nieskomplikowane. W przypadku stosowania łatwo lotnych czynników obniżających temperaturę krzepnięcia, takich jak n-heksan, wystarcza proste odparowanie.

Korzystne jest jednak połączenie procesu oddzielania czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia z procesem oczyszczającym krystalizacji nadtlencu. Jest to możliwe przy stosowaniu do krystalizacji nadtlencu takiego rozpuszczalnika, w którym czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia jest znacznie łatwiej rozpuszczalny od nadtlencu. Szczególnie korzystne są takie rozpuszczalniki, z którymi czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia miesza się w dowolnych stosunkach. Do takich rozpuszczalników należą np. niższe alkohole, jak metanol. Różnica temperatur wrzenia rozpuszczalnika i czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia jest pożądana w przypadku ko-

nieczności odzyskiwania rozpuszczalnika i (lub) czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia ze względów ekonomicznych.

Przykład I. Do pionowej kolumny reakcyjnej o średnicy 35 mm i objętości roboczej 400 cm³, zaopatrzonej w mieszałko, wprowadza się przez trzy wloty u dołu kolumny 9% roztwór wodny wodorotlenku sodowego z szybkością 8100 g/godzinę, 4,5% wodny roztwór nadtlencu wodoru z szybkością 6420 g/godzinę i mieszaninę chlorków acylowych, pochodnych kwasów karboksylowych C₁₀ — C₁₄ (odpowiadającą 99% chlorkowi lauroilu), wraz z 7% dodatkiem n-heptanu, z szybkością 3440 g/godzinę. Temperatura mieszaniny reakcyjnej, przepływającej przez strefę reakcyjną między wlotami u dołu kolumny a wylotem w górnej części kolumny, utrzymuje się samorzutnie w granicach 56–60°C.

Produkty reakcyjne, wypływające z kolumny z szybkością 17960 g/godzinę, miesza się u wylotu z 14% wodnym roztworem kwasu siarkowego, dopływającym z szybkością 3100 g/godzinę. Zakwaszona mieszanina poreakcyjna przepływa przez chłodnicę ulegając ochłodzeniu do 30–35°C i wpływa, w połowie wysokości, do kolumny rozdzielczej o średnicy 70 mm i wysokości użytkowej 850 mm, gdzie ulega rozdzieleniu na warstwę wodną, wypływającą przez syfon z dolnej części kolumny z szybkością 17860 g/godzinę i na ciekłą warstwę nadtlencików dwuacylowych, zawierającą n-heptan, z szybkością 3200 g/godzinę. Po jednokrotnej krystalizacji mieszaniny nadtlencików dwuacylowych, zawierających n-heptan, z metanolu lub etanolu uzyskuje się produkt zawierający 3,86–3,94% tlenku aktywnego.

Przykład II. Do pionowej kolumny reakcyjnej o pojemności roboczej 400 cm³, zaopatrzonej w mieszałko, wprowadza się przez trzy wloty u dołu kolumny 98% chlorek lauroilu, wraz z 10% dodatkiem benzenu, z szybkością 3570 g/godzinę, 10% roztwór wodny wodorotlenku sodowego z szybkością 7300 g/godzinę, 4,5% wodny roztwór nadtlencu wodoru z szybkością 6420 g/godzinę. Temperatura mieszaniny reakcyjnej w kolumnie utrzymuje się samorzutnie w granicach 57–62°C. Mieszaninę reakcyjną, wypływającą z kolumny z szybkością 17290 g/godzinę, miesza się u wylotu z 14% wodnym roztworem kwasu siarkowego, dopływającym z szybkością 2500 g/godzinę. Zubożona mieszanina poreakcyjna przepływa przez chłodnicę ulegając ochłodzeniu do 40–45°C i wpływa do kolumny rozdzielczej, w której ulega rozdzieleniu na wodną warstwę, wypływającą przez syfon z dolnej części kolumny z szybkością 16640 g/godzinę i na ciekłą warstwę nadtlencu lauroilu, wypływającą przez przelew w górnej części kolumny z szybkością 3150 g/godzinę. Po krystalizacji, np. z n-heptanu, uzyskuje się 2500 g/godzinę 96% nadtlencu lauroilu.

Przykład III. Do pionowej kolumny reakcyjnej o średnicy 34 mm i pojemności roboczej 300 cm³, zaopatrzonej w mieszałko, wprowadza się przez trzy wloty u dołu kolumny 9% roztwór wodny wodorotlenku sodowego z szybkością 5150 g/godzinę, 4,5% roztwór wodny nadtlencu wodoru

z szybkością 3840 g/godzinę i mieszaninę chlorków acylowych pochodnych kwasów karboksylowych, głównie C_{10} — C_{14} (odpowiadającą 99,5% chlorkowi lauroilu), wraz z 10% dodatkiem mieszaniny benzenu z n-heptanem w stosunku wagowym 1:1, z szybkością 2110 g/godzinę). Mieszaninę chlorków acylowych otrzymano z frakcji laurynowej syntetycznych kwasów tłuszczowych, która według analizy metodą chromatografii gazowej zawierała następujące kwasy karboksylowe:

kw. n — C_3 — 0,3%	kw. n — C_{11} — 20,7%
„ n — C_6 — 0,4%	niezidentyfikowany X_2 — 1,7%
„ n — C_7 — 0,5%	kw. n — C_{12} — 28,0%
„ n — C_8 — 1,1%	niezidentyfikowany X_3 — 1,2%
„ n — C_9 — 3,0%	kw. n — C_{13} — 22,9%
„ n — C_{10} — 9,4%	„ n — C_{14} — 9,0%
niezidentyfikowany X_1 — 1,3%	niezidentyfikowany X_4 — 0,1%
	kw. n — C_{15} — 0,4%

Temperatura mieszaniny reakcyjnej przepływającej przez kolumnę utrzymuje się samorzutnie w granicach 56—60°C. Mieszaninę reakcyjną wypływającą z kolumny z szybkością 11100 g/godzinę miesza się u wylotu z 14% roztworem wodnym kwasu siarkowego, dopływającym z szybkością 1420 g/godzinę. Zubożona mieszanina poreakcyjna przepływa przez chłodnicę ulegając ochłodzeniu do 30—35°C i wpływa do kolumny rozdzielczej o średnicy 147 mm i wysokości roboczej 1470 mm, w której ulega rozdziłowi na warstwę wodną wypływającą z szybkością 10520 g/godzinę i na ciekłą warstwę nadtlenków dwuacylowych, wypływającą z szybkością 1860 g/godzinę. Otrzymaną mieszaninę nadtlenków dwuacylowych, zawierającą około 7% n-heptanu i benzenu łącznie,

miesza się z metanolem w stosunku 1:1,5 wagowo w temperaturze 0°C i po wyodrębnieniu oraz wysuszeniu otrzymuje się produkt zawierający 3,86—3,96% tlenu aktywnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nadtlenków dwuacylowych o temperaturze topnienia powyżej 20°C, zwłaszcza powyżej 40°C, przez ciągłe lub okresowe prowadzenie reakcji halogenków acylowych z wodą utlenioną w obecności wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego **znamienny tym**, że do środowiska reakcyjnego wprowadza się dodatkowo, korzystnie równocześnie z produktami wyjściowymi, benzen lub n-heptan lub ich mieszaninę jako czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia wytwarzanych nadtlenków dwuacylowych i po zakończeniu reakcji oddziela się ciekłą warstwę nadtlenkową, a następnie wydziela nadtlenki dwuacylowe w postaci krystalicznej przez oziębienie i (lub) usunięcie czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia nadtlenków dwuacylowych stosuje się w ilości nie większej niż 15% wytworzonego nadtlenku.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w przypadku stosowania łatwiej lotnego czynnika obniżającego temperaturę krzepnięcia nadtlenków dwuacylowych czynnik ten usuwa się przez odparowanie.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że czynnik obniżający temperaturę krzepnięcia nadtlenków dwuacylowych usuwa się przez krystalizację nadtlenków z rozpuszczalnika organicznego, w którym czynnik rozpuszcza się łatwiej niż nadtlenki.