

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128567

Int. Cl. C 07 c 73/06 Kl. 12 o-27

Patentsøknad nr. 169.329 Inngitt 10.8.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 10.12.1973

Prioritet begjært fra: 11.8.1966 USA,
nr. 573160

HALCON INTERNATIONAL, INC.,
2 Park Avenue,
New York 16, N.Y., USA.

Oppfinnere: John P. Schmidt, Honey Lake Drive,
RD 2 - Princeton, N.J. 08540 og
Richard L. Bobeck, 12 Monterey Drive,
Princeton Junction, N.J. 08550,
begge: USA.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av
t-butyl-hydroperoksyd.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av t-butyl-hydroperoksyd. Mere spesielt vedrører den en fremgangsmåte ved hvilken isobutan omsettes i flytende fase med molekylært oksygen, hvorved det dannes t-butyl-hydroperoksyd og t-butylalkohol.

t-butyl-hydroperoksyd er av interesse som et oksydasjonsmiddel ved fremgangsmåter for å omdanne olefiner til olefinoksyder. Spesielt er fremstillingen av propylenoksyd ved omsetning mellom propylen og t-butyl-hydroperoksyd kommersielt tiltrekkende. En stor vanskelighet som er forbundet med slike fremgangsmåter er imidlertid at vanlige isobutan-oksydasjonsprosesser har

uønskede biprodukter inklusive metylformiat, formaldehyd og metanol. Disse produkter er tilstede i noen grad i propylenoksydet som dannes ved å omsette t-butyl-hydroperoksyd med propylen og er ytterst vanskelige å fjerne fra propylenoksyd.

Vanligvis utføres noen hittil kjente oksydasjonsprosesser i dampfase og, når anvendt på oksydasjonen på isobutan, resulterer de i dannelsen av en kompleksdannelse av hydrokarbonoksydasjonsprodukter inklusive f.eks. syrer, aldehyder, alkoholer, ketoner etc. i overveiende mengde, og hvor peroksydiske forbindelser, hvis i det hele tatt tilstede, er tilstede i mengder langt under de som svarer til arbeidet i praktisk målestokk. Forsøk på å utføre den direkte oksydasjon av isobutan i flytende fase har hittil gjort bruk av oppløsningsmidler, som f.eks. består av organiske syrer, isobutanoksydasjonsprodukter, f.eks. t-butyl-hydroperoksyd og t-butylalkohol etc. På grunn av isobutanets høye damptrykk ved oksydasjonstemperaturer har det hittil vært nødvendig å utføre oksydasjonen ved trykk på minst 28 kg/cm², fortrinnsvis minst 35 kg/cm².

Det er et formål ved nærværende oppfinnelse å fremskaffe en forbedret fremgangsmåte for mer effektiv fremstilling av t-butyl-hydroperoksyd fra isobutan. Et annet formål er å fremskaffe en forbedret fremgangsmåte for den direkte, i flytende fase oksydasjon av isobutan til t-butyl-hydroperoksyd ved trykk i det vesentlige lavere enn hva hittil har vært mulig. Et ytterligere formål er å fremskaffe en fremgangsmåte for oksydasjon av isobutan hvor mengden av uønskede biprodukter er sterkt redusert. Et annet formål er å fremskaffe en fremgangsmåte for å regulere reaksjonstemperaturen. Ennå et formål er å redusere oppflamningsgrensene for gassformede blandinger av oksygen og isobutan. Disse og andre formål ved oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse.

Det er nå blitt funnet at t-butyl-hydroperoksyd kan fremstilles ved ikke-katalytisk oksydasjon av isobutan i flytende fase med molekylært oksygen ved en temperatur mellom 110 og 150°C, og fremgangsmåten karakteriseres ved at utgangsmateri-

alet, som inneholder minst 50 vekts% isobutan, bringes i kontakt med en gass som inneholder minst 20 volum%, fortrinnsvis 50 volum%, molekylært oksygen, ved et trykk under 28 kg/cm^2 og i nærvær av isobutanoksydasjonsprodukter i en mengde av 80-10 vektdeler pr. 20-90 vektdeler isobutan.

Den isobutanholdige innmatning kan være i det vesentlige rent isobutan eller en blanding av isobutan og minst ett annet organisk materiale, hvilken blanding inneholder minst ca. 50 vekts% isobutan. Kommersielt isobutan kan f.eks. inneholde vesentlige mengder n-butan. Den molekylære, oksygenholdige gass kan være i det vesentlige rent oksygen eller en blanding av oksygen og minst en inert gass, hvilken blanding inneholder minst 20 volum% oksygen, fortrinnsvis minst 50 volum% oksygen. Eksempler på egnede molekylære oksygenholdige gasser er luft, oksygenanriket luft eller oksygen i blanding med minst en inert gass som ikke ugunstig påvirker reaksjonen. Den inerte gass kan bestå av enhver gass som er inert under reaksjonsbetingelsene og som tjener til å begrense oppflammingsgrensene for oksygenisobutanblandingene i dampfase, f.eks. nitrogen, metan eller argon. Reaksjonen finner sted ved temperatur på fra 110°C til 150°C , fortrinnsvis fra 125°C til 135°C og ved trykk fra 17,5 til $26,6 \text{ kg/cm}^2$, fortrinnsvis fra 24,5 til $26,6 \text{ kg/cm}^2$. Det er vesentlig ved utførelsen av fremgangsmåten etter nærværende oppfinnelse at oksydasjonen av isobutan finner sted i nærvær av de produkter som normalt dannes ved oksydasjon av isobutan. Slike produkter er hovedsakelig t-butyl-alkohol og t-butylhydroperoksyd. Med hensyn til isobutan og isobutanreaksjonsproduktene i oksydasjonsreaktoren kan den flytende fase inneholde fra 20 til 90 vektsdeler isobutan og tilsvarende fra 80 til 10 % isobutanoksydasjonsprodukter.

Ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innføres en isobutanholdig innmatning til en oksydasjonsreaktor. Isobutanoksydasjonsproduktene kan tilsettes som slike eller isobutanet kan behandles under kjente oksydasjonsbetingelser for å gi de ønskede oksydasjonsprodukter in situ. Under alle omstendigheter, når konsentrasjonen av isobutanreaksjonsproduk-

tet er fra 10 til 80 vektsdeler av den totale vekt av isobutan og isobutanoksydasjonsproduktet, oksyderes isobutanet ifølge nærværende oppfinnelse. Oksydasjonen kan med fordel utføres ved kontinuerlig å tilsette isobutan til reaktoren med en jevn hastighet til den med hvilken det trekkes ut som produkt eller som produkt og uomsatt isobutan. Denne metode for kontinuerlig arbeide gir konstante betingelser i reaktoren. De generelle oksydasjonsprodukter fjernes fra reaktoren som en flytende utløpsstrøm og dampene fra isobutanoksydationen finner sted ovenfor og føres til et utvinningssystem.

Når oksydasjonsgassen inneholder minst 50 volum% oksygen, kan reaksjonsgassene behandles for å fjerne en del av deres organiske innhold og føres tilbake til reaktoren, men en mindre mengde av de behandlede avløpsgasser føres tilbake, men anvendes som luftegass for å fjerne slike materialer som karbondioksyd, karbonmonoksyd og andre spor av biprodukter og forurensninger fra systemet. Dette gir en relativt stor strøm av inert gass som føres tilbake gjennom reaktoren og delen av utvinnings-systemet, men reduserer nettomengden av inert gass som strømmer inn og ut av systemet.

Den store strøm av inert gass gjennom reaktoren gir temperaturkontroll ved å fordampe tilstrekkelig isobutan og andre komponenter fra den flytende fase for å fjerne i det minste den eksoterme oksydasjonsvarme delvis. Den hjelper også til å røre om det flytende reaksjonsmedium og forhindrer derved skadelige virkninger som forårsakes av uensartethet i temperatur eller konsentrasjon. Dessuten tillater den bruk av ikke-flambare gasskonsentrasjoner gjennom reaktorens luftegass-system, mens den samtidig reduserer netto gjennomløpet av inert gass. Den mindre strøm av inert gass som trer inn i og forlater systemet reduserer sammentrykningsomkostningene såvel som mengden av inert gass som skal behandles for rensning for å utvinne det organiske innhold av denne.

Den tilbakeførte gass består hovedsakelig av inert gass og organiske stoffer, men også av små mengder oksygen. Konsentrasjonen av organiske stoffer, slik som isobutan i den resirkulerte gass-ström skal fortrinnsvis være under metningsnivåene ved reaktortemperatur og trykk slik at resirkulert gass vil fordampe organiske stoffer fra reaktoren. Mengden av gass skal være tilstrekkelig til å fordampe tilstrekkelig organiske stoffer fra den flytende fase i reaktoren for å fjerne alt eller en vesentlig del av varmen som frigjøres ved den kjemiske reaksjon. Fortrinnsvis mates 0,5 til 5,0 mol resirkulert gass til reaktoren pr. mol innmatet oksygen til denne, men andre forhold kan anvendes avhengig av reaksjonstemperatur og trykk, konsentrasjon av oksygen i oksydasjonsgassen og metningsgraden med organiske stoffer av resirkulert gass. Dette gjør at reaksjonsvarmen fjernes på en mer økonomisk måte enn ved å avkjøle reaksjonsinnholdet direkte gjennom metalloverflater, og reduserer også metalloverflaten i kontakt med reagerende væske og reduserer derved muligheten for forurensning med metallioner.

De følgende eksempler illustrerer nærværende oppfinnelse.

EKSEMPEL 1

En autoklav lades opprinnelig med 400 g av en blanding av t-butyl-hydroperoksyd, t-butyl-alkohol og isobutan. Isobutan som inneholder mindre enn 5 % n-butan mates derpå kontinuerlig inn i autoklaven med slik hastighet at mengden av flytende fase i reaktoren kontinuerlig holdes på 400 g. Autoklaven er utstyrt med en rører og en varmekappe og holdes ved en temperatur på 125°C og et trykk på 25,9 kg/cm². En oksyderende gass som inneholder 40 volum% oksygen og resten er nitrogen mates med slik hastighet at konsentrasjonen av oksygen i luftegassen på hydrokarbon-fri basis er 5 til 10 volum%. Oppholdstiden i reaktoren er ca. 11 timer. Væsken fjernes kontinuerlig fra reaktoren med en hastighet på 36 g pr. time og destillerer for å fjerne

uomsatt isobutan. Analyse av destillasjonslag indikerer at isobutanomdannelsen er 35 % og selektiviteten er 50 - 55 mol av t-butyl-hydroperoksyd dannet pr. 100 ml omsatt isobutan. Det annet hovedprodukt er t-butyl-alkohol.

EKSEMPEL 2

To isobutan-oksydasjonssystemer sammenlignes, et med og et uten resirkulerende gass. Begge systemer anvender et kontinuerlig et-trinns reaksjonskar som arbeider ved et trykk på 24,5 kg/cm² og en temperatur på 125°C og anvender konsentrert oksygen (60 - 95 volum%) som oksydasjonsgass. Innmatet isobutan inneholder 99 vekts% isobutan. Den flytende fase inne i reaktoren inneholder 51 vekts% isobutan og de gjenværende 49 % består hovedsakelig av t-butyl-hydroperoksyd og t-butyl-alkohol. I hvert tilfelle er oksygentrykket 0,182 kg/cm² i gassen som avgår fra den flytende fase og det molare forhold mellom den inerte gass og oksygen i denne gass-ström er 10 til 1. Gassen som avgår fra den flytende fase föres til en kjöler, i hvilken de fleste av de organiske materialer i gassen kondenseres, underkjöles og föres tilbake til reaktoren. I hvert tilfelle föres tilstrekkelig inert gass gjennom den flytende fase i reaktoren for å oppnå tilnærmet autotermisk arbeide, d.v.s. varmen som frigjöres ved den eksoterme kjemiske reaksjon er tilnærmet balansert ved avkjölingseffekten av den fordampende del av den flytende fase til gass og tilbakeföring av det underkjölte kondensat til reaktoren.

I fravær av resirkulert gass-tröm kreves ca. 0,63 mol inert gass pr. mol oksygen som mates til reaktorene. Den totale mengde av inert gass må tilföres til prosessen, sammenpresset til arbeidstrykket i systemet, föres gjennom reaksjonskaret og deretter behandles for å utvinne organiske materialer för den inerte gass renses.

Når en del av avløpsgassen avkjöles og resirkuleres, er den nödvendige ström av inert gass gjennom den flytende fase fremdeles ca. 0,63 mol pr. mol innmatet oksygen, men nettomengden av inert gass som tilföres til prosessen er bare ca. 0,06 mol

pr. mol innmatet oksygen. I dette tilfelle må bare tilstrekkelig inert gass renses for å drive ut gassformede biprodukter og forurensninger fra systemet, f.eks. CO, CO₂ etc.. Ved disse arbeidsbetingelser tillater således resirkuleringen av inert gass en ti gangers reduksjon i mengden av inert gass som må tilføres til prosessen, sammenpresset til systemets arbeidstrykk og eventuelt behandles for å utvinne organiske stoffer for den inerte gass renses.

EKSEMPEL 3

To kontinuerlige oksydasjoner utføres i et kar med omrører som inneholder 400 g væske. Gassinmatningen er en blanding som inneholder 60 volum% oksygen og 40 volum% nitrogen. Denne blanding mates med en slik hastighet at luftegassen inneholder fra 5 til 10 % oksygen på basis fri for organiske stoffer. Væskeinnmatningen er isobutan som inneholder 1 % n-butan. Væsken innmates med en slik hastighet at den flytende utløpsstrøm fra reaktoren inneholder 50 til 55 veks% isobutan og resten er for det meste oksygenprodukter. Den flytende utløpsstrøm destilleres for å fjerne i det vesentlige alt uomsatt butan. Den resulterende blanding som inneholder for det meste t-butylhydroperoksyd og t-butanol tilføres til en 150 cm³ bombe og 2,6 vektsdeler propylen tilsettes pr. del peroksyd/alkoholblanding. 50 ppm (deler/million) molybden som molybdenoktanoatopløsning tilsettes også. Blandingen får reagere i 90 minutter ved 125°C, mens bomben rystes i et oljebad. Uomsatt propylen destilleres deretter av hvoretter rått propylenoksyd destilleres av. Temperaturen for væsken som er destillert er under 100°C i hvert tilfelle.

I et første forsøk ifølge foranstående behandling utføres oksydasjonen ved 44,8 kg/cm² og 141°C. Analyse av det butan-frie oksydasjonsprodukt viser en metylformiatkonsentrasjon på 0,22 vektsdeler pr. 100 deler t-butylhydroperoksyd. Analyse av det rå propylenoksyd som fjernes fra epoksydasjonsreaktoren viser metylformiatkonsentrasjonen på 0,92 vektsdeler pr. 100 vektsdeler propylenoksyd.

Et annet forsök utföres ved 24,5 kg/cm² og 124°C. Analyse av det butan-frie oksydationsprodukt viser en metylformiatkonsentrasjon på 0,01 vektsdeler pr. 100 vektsdeler t-butyl-hydroperoksyd. Analyse av det rå propylenoksyd som utvinnes fra epoksydationsreaktoren viser en metylformiatkonsentrasjon på 0,03 vektsdeler pr. 100 deler propylenoksyd.

Arbeidet ifölge nærværende oppfinnelse gir en fremgangsmåte for å oksydere isobutan ved trykk lavere enn hva som hittil har vært mulig og som tillater bruken av mindre kostbare apparater og lavere sammenpresning og pumpingsomkostninger. Det lavere trykk reduserer også faren for eksplosjon og tillater et mer utstrakt område for arbeidsbetingelser i luftesystemet da oppflamningsgrensene for oksygen-isobutan-systemet er snevrere ved lavere trykk. De vesentlig lavere mengder av biproduktet metylformiat som oppnås når isobutan oksyderes til t-butyl-hydroperoksyd ifölge nærværende oppfinnelse eliminerer vanskeligheten av å fjerne dette biprodukt fra olefinoksydet som deretter dannes ved å omsette et olefin med t-butyl-hydroperoksydet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av t-butyl-hydroperoksyd ved ikke-katalytisk oksydation av isobutan i flytende fase med molekylært oksygen ved en temperatur mellom 110 og 150°C, k a r a k t e r i s e r t v e d at et utgangsmateriale som inneholder minst 50 vekts% isobutan, bringes i kontakt med en gass som inneholder minst 20 volum%, fortrinnsvis 50 volum%, molekylært oksygen, ved et trykk under 28 kg/cm² og i nærvær av isobutanoksydationsprodukter i en mengde av 80 - 10 vektsdeler pr. 20 - 90 vektsdeler isobutan.

2. Fremgangsmåte etter krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et trykk mellom 17,5 og 26,6 kg/cm².

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2845461 (260-610)