



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101983900000736
Data Deposito	13/09/1983
Data Pubblicazione	13/03/1985

Priorità	PCT/US 83/00223
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	18-FEB-83

Titolo

FORMAZIONE DI ACIDO ISOBUTIRRICO O METILISOBUTIRRATO
--

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

1303 DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

FM/sm "FORMAZIONE DI ACIDO ISOBUTIRRICO O METILISOBUTIRRATO"

a nome: ASHLAND OIL, INC.

a : DUBLIN, OHIO (U.S.A.)

di nazionalità statunitense ed elettivamente domiciliata

a tutti gli effetti di legge presso i mandatarî Signori

Giuseppe Bianchetti ed altri (vedi lettera d'incarico) del-

lo Studio Consulenza Brevettuale s.r.l. - Via Senato n.24 -

Milano

Inventore designato: Dace Grote

Depositata il **13 SET. 1983** al n. **2 2865A/ 83**

R I A S S U N T O

L'acido isobutirrico o il suo metilestere, cioè metiliso-
butirrato, sono formati da monossido di carbonio, propilene,
in presenza di HF, e acqua o alcol, in condizioni per cui la
miscela finale di prodotti di reazione è anidra.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

L'invenzione si riferisce alla formazione di acido isobu-
tirrico o del suo estere corrispondente, l'isobutirrato di
metile, per reazione di monossido di carbonio, propilene, ac-
qua o metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno liquido
mantenendo la miscela di reazione finale anidra.

La tecnica antecedente, come la domanda di brevetto euro-

peo n.0031886 nel suo complesso è disorientante poichè descrive la formazione di oligomeri, composti alogenosostituiti, basse rese, esteri di autocondensazione, lenti tempi di reazione, o la necessità di scarse quantità di propilene e acqua durante la reazione iniziale fino a acido isobutirrico o a metilisobutirrato da monossido di carbonio, propilene, acqua, e/o metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno così come la necessità di separare l'acqua o il metanolo in eccesso. Questi problemi della tecnica antecedente sono superati dal processo qui descritto.

L'acido isobutirrico o il suo corrispondente estere metilico è preparato facendo reagire propilene con monossido di carbonio e un composto idrossilico scelto tra acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno. La temperatura è mantenuta da zero (0) fino a centoottanta (180) gradi centigradi; la pressione è mantenuta da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi) e il tempo di contatto è mantenuto fra un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti. Il monossido di carbonio e il propilene sono alimentati nella miscela di reazione sotto rapida agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione tra i reagenti. Il rapporto molare di fluoruro di idrogeno rispetto al propilene è nell'intervallo da dieci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene, e la quantità totale di acqua o metanolo aggiunta è mantenuta a una quantità per cui la miscela finale

di reazione è anidra. Per esempio, il propilene è fatto reagire con monossido di carbonio in fluoruro di idrogeno e acqua o metanolo in cui il rapporto molare finale dell'acqua rispetto al propilene reagito è da nove decimi (0,9) a novecentonovantanove millesimi (0,999) moli di acqua rispetto a una (1) mole di propilene reagito, a una temperatura da settantaquattro a ottantuno (74-81°C) gradi centigradi, una pressione da centoottantasei a duecento (186-200) bar, e l'acido isobutirrico o il suo metilestere è separato dalla miscela di reazione finale per rimozione di HF e IBF per semplice distillazione.

L'oggetto della presente invenzione è costituito da un processo nuovo e particolarmente utile per la preparazione commerciale di acido isobutirrico o di metilisobutirrato dal propilene. L'acido isobutirrico separato o il metilisobutirrato possono essere ossideidrogenati ad acido metacrilico o metilmetacrilato.

L'acido isobutirrico o l'isobutirrato di metile è formato facendo reagire propilene con monossido di carbonio ed un composto idrossilico scelto tra acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno. La temperatura della reazione è mantenuta da zero (0) a centoottanta (180) gradi centigradi, la pressione totale è mantenuta da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi), e il tempo di contatto è da un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti. Propilene e

monossido di carbonio, sia separatamente o in miscela, sono alimentati alla miscela di reazione sotto agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione tra i reagenti. Durante la reazione, il rapporto molare di monossido di carbonio e propilene è determinato dalla pressione del monossido di carbonio nel sistema, e dalla velocità di alimentazione del propilene. Il rapporto molare di cloruro di idrogeno rispetto al propilene è nell'intervallo da dieci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

La quantità totale di composto idrossilico impiegato è una quantità per la quale la miscela di reazione finale è anidra, cioè, non si trova nella miscela di reazione finale acqua o metanolo liberi. Il processo inoltre comprende lo stadio di separazione del prodotto di reazione dell'acido isobutirrico e del corrispondente estere metilico dalla miscela di reazione finale dell'HF e del fluoruro di isobutirrile dalla miscela finale di prodotti. A causa della natura anidra della miscela finale di reazione, i prodotti sono facilmente separati per mezzo di procedure standard, per esempio, per distillazione o altre tecniche note nella tecnica.

In una realizzazione dell'invenzione, la reazione è condotta nella fase liquida di HF che è pre-saturato con CO, e il monossido di carbonio e il propilene sono alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida, con la quantità totale di composto idrossilico che è presente nella fase liquida. Il propi-

lene e il monossido di carbonio sono miscelati separatamente o sono premiscelati e la miscela di propilene e CO è alimentata nella fase vapore.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, la reazione è condotta nella fase liquida di HF presaturato con monossido di carbonio, e il propilene e il composto idrossilico, o propilene, monossido di carbonio, e composto idrossilico sono premiscelati e rapidamente dispersi direttamente nella fase liquida della miscela di reazione.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, o il propilene e il composto idrossilico, o il propilene, il composto idrossilico e il monossido di carbonio sono premiscelati e alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida di HF pre-saturato con CO della miscela di reazione.

Quando il composto idrossilico è alimentato simultaneamente con il propilene o il monossido di carbonio o con sia il propilene che il monossido di carbonio, il rapporto molare di propilene e composto idrossilico che è alimentato nella miscela di reazione è già uno e un centesimo (1,01) a uno e un decimo (1,1) moli di propilene per 1,0 moli di composto idrossilico.

Il propilene può provenire da ogni fonte, e esso può comprendere anche materiale inerte che non interferisca con la reazione, quale propano.

Sebbene la pressione totale del sistema di reazione durante

te la reazione varierà con la quantità di reagenti e con la temperatura, l'intervallo di pressione è generalmente da cento (100) bar a quattrocento (400) bar (1470 psi fino a 6000 psi). L'intervallo preferito di pressione per il processo qui descritto è da cento (100) bar (1470 psi) a circa duecento (200) bar (3000 psi). L'intervallo maggiormente preferito è da centosettanta (170) bar (2600 psi) a circa duecento (200) bar (3000 psi), particolarmente per gli intervalli preferiti di temperatura.

Sebbene l'intervallo di temperatura di processo possa variare da circa zero (0) gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$) fino a centoottanta gradi centigradi, a seconda della velocità di reazione, l'intervallo preferito di temperatura, particolarmente per gli intervalli preferiti di pressione qui descritti, è da circa trenta (30) gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$) a circa novanta (90) gradi centigradi. Un intervallo di temperatura molto preferito è da circa settanta (70) gradi centigradi a novanta (90) gradi centigradi.

Il tempo di contatto può variare da un decimo (0,1) minuti a centoottanta (180) minuti a seconda della pressione e della temperatura. All'aumentare della temperatura e della pressione, il tempo di contatto si abbrevia, e alle temperature e pressioni preferite qui descritte, il tempo di contatto può essere da un decimo (0,1) di minuto fino a trenta (30) minuti.

Una delle caratteristiche critiche del processo qui descritto è che i reagenti debbono essere miscelati; preferibilmente, quanto più veloce è la miscelazione tanto migliore è la reazione, particolarmente sotto le condizioni preferite di temperatura e pressione. La formazione di auto-esterificazione e di oligomeri è stata una fonte di problemi per il processo, cosicchè la carbonilazione del propilene in fluoruro di idrogeno non è stata realizzabile per l'impiego commerciale, fino a che il processo qui descritto fu scoperto. Un'altra caratteristica critica del processo qui descritto è il mantenimento della quantità di acqua o metanolo, come qui descritto al di sotto della quantità stechiometrica dell'acido isobutirrico finale, o del suo estere metilisobutirrato, formato nel processo; cioè, la quantità totale di propilene reagito può essere maggiore della quantità di acido isobutirrico o estere metilisobutirrato formato, cosicchè la quantità in eccesso di propilene reagito è nella forma di fluoruro di isobutirrile. Così, nelle condizioni di reazione qui descritte, l'acqua o il metanolo, possono essere aggiunti al fluoruro di idrogeno anidro prima dell'alimentazione di propilene e monossido di carbonio. La quantità di acqua o metanolo inizialmente aggiunta può essere la quantità finale totale che deve essere reagita. Preferibilmente la miscela di reazione è saturata con monossido di carbonio cosicchè la miscela di reazione contiene una miscela sotto rapida agitazione di acqua o metanolo, fluoruro di idroge

no, e monossido di carbonio. Il monossido di carbonio è sciolto fino al suo punto di saturazione, e la pressione in eccesso è principalmente la pressione di vapore del monossido di carbonio sopra la miscela liquida di reazione e mantiene la saturazione del monossido di carbonio della miscela di reazione.

Nel processo preferito, si aggiunge propilene al vapore o alla fase gassosa sopra la miscela liquida di reazione di HF saturato con CO; cioè, esso è iniettato nella fase vapore che è composta prevalentemente di monossido di carbonio. La velocità di aggiunta essendo sostanzialmente la stessa della velocità della reazione di propilene con i reagenti; cioè, entro l'ottanta per cento ma preferibilmente entro il novanta o più per cento della velocità di reazione.

In un'altra realizzazione, una piccola quantità del composto idrossilico può essere aggiunta all'acido fluoruro di idrogeno anidro, per esempio da un centesimo (0,01) a circa uno (1) o due (2) per cento o fino al sedici (16) per cento in peso dell'acido anidro e la rimanente quantità può essere iniettata per mezzo di linee separate o per pre-miscelazione del composto idrossilico (per esempio, acqua) con il propilene o il monossido di carbonio e iniettata nella fase vapore sopra la miscela di reazione. Tuttavia, la miscela finale di reazione è anidra, con riferimento ad acqua o metanolo. Come qui impiegato il termine "anidro" significa

esente da acqua e/o metanolo; cioè, la quantità di acqua e/o metanolo è inferiore a cento parti per milione dello acido, e preferibilmente inferiore a una parte per milione; ed è particolarmente preferito che l'acqua e/o metanolo siano non rilevabili.

In generale, la quantità totale del composto idrossilico aggiunta è inferiore alla quantità richiesta affinché il propilene sia completamente convertito nelle condizioni di reazione ad acido isobutirrico (se si impiega acqua) o all'estere metil-isobutirrato (se si impiega metanolo); cioè, la miscela di reazione finale prima di un'ulteriore reazione o separazione è sostanzialmente anidra, come qui descritto. Se si impiega metanolo allora il sistema è sostanzialmente privo di metanolo, come qui descritto.

In un'altra realizzazione, il propilene può essere disperso direttamente nella miscela di reazione sotto rapida miscelazione. Per esempio, esso può essere rapidamente disperso, come goccioline finemente atomizzate in una miscela di reazione sotto rapida miscelazione di CO, HF o di CO, HF, H_2O o CH_3OH .

La quantità di CO rispetto al propilene nella miscela di reazione è determinata dalla pressione di CO.

In generale il rapporto molare di fluoruro di idrogeno rispetto a propilene è da dieci (10) moli a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene, un intervallo preferito è da dodici (12) a diciotto (18) moli di

- fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

In generale il rapporto molare di composto idrossilico per moli di propilene reagito è da novecento e novantanove millesimi (0,999) a nove decimi (0,9) moli di composto idrossilico per una (1) mole di propilene reagito, un rapporto preferito è da novecento e novantanove millesimi (0,999) a novantacinque centesimi (0,95) moli di composto idrossilico per una (1) mole di propilene reagito.

In generale la quantità di acqua o metanolo inizialmente aggiunta al fluoruro di idrogeno, può variare da un millesimo (0,001) moli percento della quantità totale di propilene che deve reagire a novecento e novantanove millesimi (0,999) moli percento della quantità totale di propilene che deve reagire; con la condizione che, la quantità iniziale di acqua e/o metanolo sia inferiore al sedici (16), generalmente inferiore del dieci (10) percento in peso del fluoruro di idrogeno, e preferibilmente per evitare corrosione, particolarmente con acqua inferiore del cinque (5) percento in peso del fluoruro di idrogeno, e in modo particolarmente preferito inferiore al due (2) o uno (1) percento in peso del fluoruro di idrogeno. Per esempio, se la quantità totale di propilene che deve reagire è 1 mole (42 grammi), la quantità totale di acqua impiegata nella reazione sarebbe sino a 0,999 moli percento o 0,999 moli (0,999 moli x 18 grammi per mole di acqua = 17,982 grammi di acqua). Questa quantità totale di acqua potrebbe essere aggiunta inizial-

mente al fluoruro di idrogeno, con la condizione che la quantità totale di acqua sia inferiore al sedici (16) preferibilmente inferiore a dieci (10) o cinque (5) per cento in peso della quantità totale di fluoruro di idrogeno anidro (HF). Pertanto, se il rapporto molare di HF rispetto al propilene che deve reagire è dieci (10) moli per una (1) mole di propilene, allora per una (1) mole di propilene che deve reagire, la quantità di HF è dieci (10) moli (10 moli x 20 grammi per mole di HF = 200 grammi di HF), e la quantità totale di acqua che inizialmente potrebbe essere presente è preferibilmente il 5 per cento in peso della HF ($0,05 \times 200$ grammi = 10,0 grammi di acqua). L'acqua rimanente dovrebbe essere aggiunta periodicamente o gradualmente alla stessa velocità che è impiegata per mantenere il peso dell'acqua al di sotto o al cinque (5) per cento in peso, e a meno della quantità totale del propilene reagito cosicchè il propilene in eccesso è sotto forma di fluoruro di isobutirrile.

Quando tutto il propilene reagisce, la quantità totale di acqua sarà stata consumata, e il sistema sarà anidro, contenendo acido isobutirrico, isobutirrilfluoruro, un ossido di carbonio (sciolto in HF) e fluoruro di idrogeno (e possibilmente quantità molto piccole di alcuni acidi e/o oligomeri di peso più elevato, ma non esteri di auto-condensazione).

Se il rapporto molare di HF rispetto al propilene è quaranta (40) moli per una (1) mole di propilene che deve reagire,

allora per una (1) mole di propilene che deve reagire, la quantità di HF è quaranta (40) moli o ($40 \times 20 = 800$ grammi di HF), e per il metodo maggiormente preferito solamente due (2) per cento in peso di acqua sarebbe presente o ($800 \times 0,02 = 16,0$ grammi di acqua) sarebbero aggiunti inizialmente e il resto aggiunto gradualmente o periodicamente, in modo tale che nella miscela di reazione finale dopo che la reazione è completa non esista acqua rilevabile, e siano solamente presenti HF anidro, acido isobutirrico (eventualmente quantità molto piccole di acidi o oligomeri superiori), fluoruro di isobutirrile e monossido di carbonio.

La miscela di reazione finale, poichè è anidra, è facilmente separata senza attrezzature costose di distillazione. Per esempio, l'HF o l'HF e il fluoruro di isobutirrile possono essere facilmente rimossi in un semplice complesso di separazione, o impiegando una colonna di distillazione a uno o due piatti. L'acido isobutirrico, o il metilisobutirrato è facilmente separato da ognuno dei composti altobollenti, per semplice distillazione. Il metilisobutirrato o l'acido isobutirrico separato è quindi facilmente deossiidrogenato su catalizzatori descritti e noti agli esperti nella tecnica dal corrispondente metilmetacrilato o acido metacrilico.

I seguenti esempi illustreranno l'invenzione qui descritta.

PROCEDIMENTO

Un reattore Hastelloy C Autoclave Magnedrive di trecento cen-

timetri cubi di capacità fu caricato con una soluzione di acido idrofluorico ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$) contenente 94,6% in peso di fluoruro di idrogeno, (o una soluzione metanolo-fluoruro di idrogeno), pressurizzato alla pressione predeterminata con monossido di carbonio e riscaldato alla temperatura predeterminata, mentre la miscela era rapidamente agitata. Si iniettò propilene ad una velocità predeterminata e le moli di propilene reagito eccedevano le moli di acqua o metanolo presenti nel reattore, approssimativamente 105 moli % di propilene sulla base delle moli di acqua. Si aggiunse anche monossido di carbonio alla miscela rapidamente agitata, a circa la stessa velocità in cui il propilene reagisce monitorando la caduta di pressione della reazione e aggiungendo monossido di carbonio per mantenere l'intervallo di pressione predeterminato.

A completamento della reazione, dopo stabilizzazione della pressione, il reattore fu raffreddato e analizzato. Nel caso dei campioni di acido isobutirrico, dell'acqua in eccesso fu pompata nel reattore, e il reattore fu ventilato, smontato e il prodotto fu analizzato dopo ulteriore diluizione con ghiaccio (fino a che si formi una soluzione 10% di acido fluoridrico-90% di acqua), aggiunta di Na_2SO_4 , ed estrazione con cicloesano. Gli estratti di cicloesano furono analizzati per gascromatografia per valutare le rese di acido isobutirrico, e verificati dalla resa di distillazione.

I residui di distillazione furono analizzati per valutare acidi e oligomeri a maggior peso molecolare come un controllo della massa di propilene aggiunta.

ESEMPIO I

Il procedimento sopra descritto fu seguito usando 8,55 g (0,475 moli) di acqua, 151,5 g (7,58 moli) di fluoruro di idrogeno anidro. La quantità totale di propilene aggiunta fu 20,9 grammi (0,50 moli) dando un rapporto finale molare HF/propilene/H₂O di 15,2/1,0/0,95. L'intervallo di temperatura fu da 29 a 33°C, l'intervallo di pressione fu 2690-2800 psig (da 184 a 192 bar), la velocità di agitazione fu da 1450 a 1550 giri per minuto, il tempo totale per l'aggiunta del propilene fu 20,5 minuti, la velocità dell'aggiunta di propilene fu approssimativamente 0,19 moli di propilene per mole di fluoruro di idrogeno per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta del propilene) fu da 59 a 90 minuti. Le rese di prodotti ottenuti furono 41,6 g di acido isobutirrico (sulla base dell'analisi per distillazione, 95% di resa di acido isobutirrico), 0,2 grammi di residuo, (residui più altobollenti dell'acido isobutirrico). Il rapporto totale di propilene per analisi è 20,1 g paragonati alla quantità in peso aggiunta di 20,9 g (96% di recupero) senza formazione di prodotti di esteri di autocondensazione.

La colonna 1 di Tabella I dà le perdite di pressione cumulativa (variazione di pressione) in libbre per pollice quadra-

to (psig) rispetto al tempo.

TABELLA I (ESEMPIO I)

<u>Perdita di pressione cumulativa</u> (psi)	<u>Tempo in minuti</u>
-10	1,5
-10	3,5
20	5,5
80	7,5
110	9,5
130	11,5
170	13,5
200	15
240	17
260	18,5
280	19,5
290	20,5 pompa del pro- pilene esclusa
350	22,5
390	24,5
460	26,5
490	30,5
580	41,0
670	51,5
710	59,5
720	66,5
770	80,5
790	92,5
790	97,5

ESEMPIO II

Si seguì la procedura sopra descritta, mantenendo un intervallo di temperatura di 26 fino a 32°C, un intervallo di pressione da 2730 a 2930 psig (186-200 bar), e una velocità di agitazione di 1800-1750 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire) /acqua era 15/1/0,95, la carica totale di propilene era 21,1 g, la velocità di aggiunta del propilene ri-

spetto all'HF molare per ora era 0,26, e il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) al punto di stabilizzazione della pressione fu di 88 minuti. Il propilene era aggiunto in 15,5 minuti. La resa di acido isobutirrico era 95% (41,4 g) con 0,4 g come residui altobollenti e nessun estere da auto-esterificazione.

ESEMPIO III

Si seguì la procedura sopra descritta, mantenendo la temperatura nell'intervallo di 77-87°C, l'intervallo di pressione da 2668-2860 psig (181-194 bar), la velocità di agitazione a 2000 giri per minuto. Il rapporto di carica molare HF/propilene/acqua era 15,7/1/0,99, la carica totale di propilene era 19,7 g, la velocità di aggiunta di propilene rispetto a HF molare per ora era di 0,16, il tempo di aggiunta di propilene era di 24,25 minuti, e il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) fino alla stabilizzazione della pressione, era di 34 minuti. In queste condizioni, la resa di acido isobutirrico basato sulla distillazione fu del 96%, il recupero di propilene fu del 98%, si ritrovarono 0,5 g di oligomeri e nessun estere di auto-esterificazione.

ESEMPIO IV

Si seguì la procedura descritta, mantenendo la temperatura nell'intervallo di settantaquattro (74) fino a ottantuno

(81) gradi centigradi, l'intervallo di pressione da 2711-2860 psig (186-194 bar), e la velocità di agitazione a 2000 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire)/acqua era di 15,0/1/0,95, la carica totale di propilene era 20,8 g, la velocità di aggiunta molare di propilene rispetto ad HF per ora era 0,15, il tempo di aggiunta di propilene era di 27 minuti, e il tempo di reazione apparente della stabilizzazione della pressione era di 29 minuti (comprendendo il tempo di aggiunta di propilene). In queste condizioni la resa di acido isobutirrico sulla base della distillazione fu del 98% con nessun estere da auto-esterificazione, con un recupero del 100%.

La resa di IBA sulla base dell'analisi per gascromatografia fu del 100%.

Esempio Comparativo

Il seguente esempio illustra la formazione di isopropil-isobutirrato per auto-esterificazione.

Si seguì la procedura descritta come usata nell'esempio I, mantenendo la temperatura nell'intervallo di ventisei (26) fino a ventinove (29) gradi centigradi, ma l'intervallo di pressione era di sessantuno (61) bar (900 psi) a settantuno (71) bar (1043 psi), e la velocità di agitazione era di 2100 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire)/acqua era 15/1/0,95, la carica totale di propilene era di 20,6 g, e la velocità di aggiunta molare di propilene

rispetto a HF per ora era di 0,14. Il tempo di aggiunta di propilene era di 29,5 minuti, e il tempo di reazione apparente (che comprende il tempo di aggiunta del propilene) fino a stabilizzazione della pressione era di 100 minuti. In queste condizioni la resa di acido isobutirrico sulla base della distillazione fu di solamente l'82%, con un recupero del 94%, ma si formarono 1,53 g di isopropil-isobutirrato (5% di selettività sulla base del propilene) a causa di auto-esterificazione.

ESEMPIO V

Si seguì la procedura descritta usando 149 g (7,4 moli) di fluoruro di idrogeno anidro ai quali si aggiunsero 15,3 g (0,47 moli) di metanolo anidro. La quantità totale di propilene aggiunta fu di 21 g (0,5 moli), che fornì un rapporto finale molare HF/propilene/metanolo di 14,8/1,0/0,94. L'intervallo di temperatura era da 29 a 33°C, l'intervallo di pressione era da 2796 psig (191 bar) a 2840 psig (194 bar), la velocità di agitazione era da 1450 a 1500 giri per minuto. Il tempo per l'aggiunta di propilene era di 38 minuti, e la velocità di aggiunta di propilene era approssimativamente di 0,11 moli di propilene per mole di fluoruro di idrogeno per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta del propilene) era da circa 80 a 90 minuti. La resa di metilisobutirrato era di circa il 97%, senza formazione di dimetiletere, acido acetico o acetato di metile. La quantità di materiali al

tobollenti era di solamente 0,6 g.

ESEMPIO VI

Si seguì la procedura dell'esempio V usando 150 g (7,4 moli) di fluoruro di idrogeno anidro ai quali si aggiunse 15,35 g (0,48 moli) di metanolo anidro. La quantità totale di propilene aggiunto fu di 21,1 g (0,50 moli), che fornì un rapporto molare finale HF/propilene/metanolo di 15/1/0,96. L'intervallo di temperatura era da 69 a 71°C, l'intervallo di pressione da 2722 psig (186 bar) a 2894 psig (198 bar), e la velocità di agitazione era da 1450 a 1500 giri per minuto. Il tempo totale di aggiunta per il propilene era di 38 minuti, e la velocità di aggiunta del propilene era di 0,10 moli di propilene per una mole di fluoruro di idrogeno anidro per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) era di circa 44 minuti.

La resa di metilisobutirrato era di circa il 99%, senza formazione di dimetiletere, acido acetico, o acetato di metile. La quantità di sostanze altobollenti era di solamente 0,25 g. Sebbene l'invenzione sia stata descritta con riferimento a dettagli specifici di alcune realizzazioni illustrative, essa non deve intendersi perciò limitata se non per quanto riguarda i dettagli contenuti nelle rivendicazioni seguenti.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di acido isobutirrico o metilisobutirrato dal propilene che comprende: far reagire propile

ne con monossido di carbonio in un composto idrossilico scelto dal gruppo consistente di acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno liquido a una temperatura da zero (0) a centoottanta (180) gradi centigradi, una pressione totale da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi) e un tempo di contatto da un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti, detti mo nossido di carbonio e propilene essendo alimentati alla miscela di reazione sotto agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione fra detti reagenti, e la quantità totale di composto idrossilico reagito è una quantità per cui la miscela finale di rea zione, dopo che la reazione è completata, è anidra, e la separazione del prodotto di reazione dal propilene, il composto idrossilico e monossido di carbonio dalla miscela di reazione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il propilene e al meno uno dei reagenti scelto dal gruppo consistente di monossido di carbonio, e un composto idrossilico, sono alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida.

3. Processo secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui il rapporto molare fra il composto idrossilico rispetto alle moli di propilene reagito è da nove decimi (0,9) a novecento e novantanove millesimi (0,999) moli di composto idrossilico per una mole di propilene reagito, cosicchè la miscela finale di reazione dopo che la reazione è completa è anidra.

4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui il rapporto molare del fluoruro di idrogeno anidro rispetto al propilene è da die

ci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

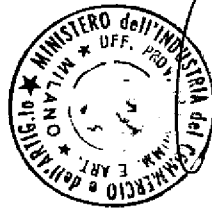
5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il rapporto molare di HF rispetto a propilene nella miscela di reazione è da dodici (12) a diciotto (18) moli di monossido di carbonio per una (1) mole di propilene.

6. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui la temperatura è nell'intervallo da settanta (70) a novanta (90) gradi centigradi, e la pressione è nell'intervallo da cento (100) a duecento (200) bar.

Milano, 13 settembre 1983

Studio Consulenza Brevettuale s.r.l.

Marina Bianchetti



• COPIA USO ARCHIVIO



MICROFILMATA

Modulo PTO-1446

(3 80) 3

Data di deposito internazionale

PCT/PTO 18 FEBBRAIO 1983

NUMERO DI DOMANDA INTERNAZIONALE PCT/US 83/00223

Serie numero	Data di dep.	Classe	Sottoclasse	Gruppo
PCT/US83	18 febbraio	562		art unit
00223	1983			126

Esaminatore

Richiedenti ASHLAND OIL, INC.

STATI UNITI D'AMERICA 18 FEBBRAIO 1982 349.720

Rivendicata	si	no	COME	STATO O	TAVOLE	RIV.	RIV.
priorità este	si	no	DEPOSI-	PAESE	DISEGNO	TOTA	INDIP.
ra 35 USC 119			TATA	011	06	LI	01
condizione met			→			01	

TASSE DI	N. DI PRATICA
DEP. RI-	DELL'AGENZIA
CEVUTE	4385
\$ 900.00	

verificata e riconosciuta : iniziali dell'esaminatore

Indirizzo: BURTON A. AMERNICK
1990 M STREET, NORTHWEST
SUITE 800
WASHINGTON, D.C. 20036

TITOLO: FORMAZIONE DI ACIDO ISOBUTIRRICO O METILISOBUTIRRATO

Dip. U.S. di COMM.-Brev. & Marchi Ufficio
PTO-436L (rev.10-78)

Nastrino blu e sigillo rosso dell'Ufficio Brevetti Statunitense.

Con questo si certifica che gli annessi documenti sono una copia fedele della domanda internazionale sopra citata come originariamente depositata e di qualsiasi correzione che essa contiene, dei registri degli Stati Uniti d'America Ufficio Brevetti e Marchi che agisce in qualità di ricevente sotto il Patent Cooperation Treaty (Trattato di Cooperazione Brevettuale).

Per ordine dell'Ufficiale di brevetti e Marchi

Ufficiale Rogante

firma: B.E. Mason.

Data 26 ottobre 1983

PCT/US83/00223

FORMAZIONE DI ACIDO ISOBUTIRRICO O METILISOBUTIRRATO

Descrizione dell'invenzione

A. Campo dell'invenzione

L'invenzione si riferisce alla formazione di acido isobutirrico o del suo estere corrispondente, l'isobutirrato di metile, per reazione di monossido di carbonio, propilene, acqua o metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno liquido mantenendo la miscela di reazione finale anidra.

DESCRIZIONE DELLA TECNICA PRECEDENTE

La tecnica antecedente, come la domanda di brevetto euro-

peo n.0031886 nel suo complesso è disorientante poichè descrive la formazione di oligomeri, composti alogenosostituiti, basse rese, esteri di autocondensazione, lenti tempi di reazione, o la necessità di scarse quantità di propilene e acqua durante la reazione iniziale fino a acido isobutirrico o a metilisobutirrato da monossido di carbonio, propilene, acqua, e/o metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno così come la necessità di separare l'acqua o il metanolo in eccesso. Questi problemi della tecnica antecedente sono superati dal processo qui descritto.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

L'acido isobutirrico o il suo corrispondente estere metilico è preparato facendo reagire propilene con monossido di carbonio e un composto idrossilico scelto tra acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno. La temperatura è mantenuta da zero (0) fino a centoottanta (180) gradi centigradi; la pressione è mantenuta da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi) e il tempo di contatto è mantenuto fra un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti. Il monossido di carbonio e il propilene sono alimentati nella miscela di reazione sotto rapida agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione tra i reagenti. Il rapporto molare di fluoruro di idrogeno rispetto al propilene è nell'intervallo da dieci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene, e la quantità totale di acqua o metanolo aggiunta è mantenuta a una quantità per cui la miscela finale

di reazione è anidra. Per esempio, il propilene è fatto reagire con monossido di carbonio in fluoruro di idrogeno e acqua o metanolo in cui il rapporto molare finale dell'acqua rispetto al propilene reagito è da nove decimi (0,9) a novecentonovantanove millesimi (0,999) moli di acqua rispetto a una (1) mole di propilene reagito, a una temperatura da settantaquattro a ottantuno (74-81°C) gradi centigradi, una pressione da centoottantasei a duecento (186-200) bar, e l'acido isobutirrico o il suo metilestere è separato dalla miscela di reazione finale per rimozione di HF e IBF per semplice distillazione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

a) Descrizione del processo in generale

L'oggetto della presente invenzione è costituito da un processo nuovo e particolarmente utile per la preparazione commerciale di acido isobutirrico o di metilisobutirrato dal propilene. L'acido isobutirrico separato o il metilisobutirrato possono essere ossideidrogenati ad acido metacrilico o metilmetacrilato.

L'acido isobutirrico o l'isobutirrato di metile è formato facendo reagire propilene con monossido di carbonio ed un composto idrossilico scelto tra acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno. La temperatura della reazione è mantenuta da zero (0) a centoottanta (180) gradi centigradi, la pressione totale è mantenuta da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi), e il tempo di contatto è da un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti. Propilene e

monossido di carbonio, sia separatamente o in miscela, sono alimentati alla miscela di reazione sotto agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione tra i reagenti. Durante la reazione, il rapporto molare di monossido di carbonio e propilene è determinato dalla pressione del monossido di carbonio nel sistema, e dalla velocità di alimentazione del propilene. Il rapporto molare di cloruro di idrogeno rispetto al propilene è nell'intervallo da dieci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

La quantità totale di composto idrossilico impiegato è una quantità per la quale la miscela di reazione finale è anidra, cioè, non si trova nella miscela di reazione finale acqua o metanolo liberi. Il processo inoltre comprende lo stadio di separazione del prodotto di reazione dell'acido isobutirrico e del corrispondente estere metilico dalla miscela di reazione finale dell'HF e del fluoruro di isobutirrile dalla miscela finale di prodotti. A causa della natura anidra della miscela finale di reazione, i prodotti sono facilmente separati per mezzo di procedure standard, per esempio, per distillazione o altre tecniche note nella tecnica.

In una realizzazione dell'invenzione, la reazione è condotta nella fase liquida di HF che è pre-saturato con CO, e il monossido di carbonio e il propilene sono alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida, con la quantità totale di composto idrossilico che è presente nella fase liquida. Il propi-

- lene e il monossido di carbonio sono miscelati separatamente o sono premiscelati e la miscela di propilene e CO è alimentata nella fase vapore.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, la reazione è condotta nella fase liquida di HF presaturato con monossido di carbonio, e il propilene e il composto idrossilico, o propilene, monossido di carbonio, e composto idrossilico sono premiscelati e rapidamente dispersi direttamente nella fase liquida della miscela di reazione.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, o il propilene e il composto idrossilico, o il propilene, il composto idrossilico e il monossido di carbonio sono premiscelati e alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida di HF pre-saturato con CO della miscela di reazione.

Quando il composto idrossilico è alimentato simultaneamente con il propilene o il monossido di carbonio o con sia il propilene che il monossido di carbonio, il rapporto molare di propilene e composto idrossilico che è alimentato nella miscela di reazione è già uno e un centesimo (1,01) a uno e un decimo (1,1) moli di propilene per 1,0 moli di composto idrossilico.

b. Reagenti

Il propilene può provenire da ogni fonte, e esso può comprendere anche materiale inerte che non interferisca con la reazione, quale propano.

c. Condizioni di reazione

Sebbene la pressione totale del sistema di reazione duran

te la reazione varierà con la quantità di reagenti e con la temperatura, l'intervallo di pressione è generalmente da cento (100) bar a quattrocento (400) bar (1470 psi fino a 6000 psi). L'intervallo preferito di pressione per il processo qui descritto è da cento (100) bar (1470 psi) a circa duecento (200) bar (3000 psi). L'intervallo maggiormente preferito è da centosettanta (170) bar (2600 psi) a circa duecento (200) bar (3000 psi), particolarmente per gli intervalli preferiti di temperatura.

Sebbene l'intervallo di temperatura di processo possa variare da circa zero (0) gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$) fino a centoottanta gradi centigradi, a seconda della velocità di reazione, l'intervallo preferito di temperatura, particolarmente per gli intervalli preferiti di pressione qui descritti, è da circa trenta (30) gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$) a circa novanta (90) gradi centigradi. Un intervallo di temperatura molto preferito è da circa settanta (70) gradi centigradi a novanta (90) gradi centigradi.

Il tempo di contatto può variare da un decimo (0,1) minuti a centoottanta (180) minuti a seconda della pressione e della temperatura. All'aumentare della temperatura e della pressione, il tempo di contatto si abbrevia, e alle temperature e pressioni preferite qui descritte, il tempo di contatto può essere da un decimo (0,1) di minuto fino a trenta (30) minuti.

Una delle caratteristiche critiche del processo qui descritto è che i reagenti debbono essere miscelati; preferibilmente, quanto più veloce è la miscelazione tanto migliore è la reazione, particolarmente sotto le condizioni preferite di temperatura e pressione. La formazione di auto-esterificazione e di oligomeri è stata una fonte di problemi per il processo, cosicchè la carbonilazione del propilene in fluoruro di idrogeno non è stata realizzabile per l'impiego commerciale, fino a che il processo qui descritto fu scoperto. Un'altra caratteristica critica del processo qui descritto è il mantenimento della quantità di acqua o metanolo, come qui descritto al di sotto della quantità stechiometrica dell'acido isobutirrico finale, o del suo estere metilisobutirrato, formato nel processo; cioè, la quantità totale di propilene reagito può essere maggiore della quantità di acido isobutirrico o estere metilisobutirrato formato, cosicchè la quantità in eccesso di propilene reagito è nella forma di fluoruro di isobutirrile. Così, nelle condizioni di reazione qui descritte, l'acqua o il metanolo, possono essere aggiunti al fluoruro di idrogeno anidro prima dell'alimentazione di propilene e monossido di carbonio. La quantità di acqua o metanolo inizialmente aggiunta può essere la quantità finale totale che deve essere reagita. Preferibilmente la miscela di reazione è saturata con monossido di carbonio cosicchè la miscela di reazione contiene una miscela sotto rapida agitazione di acqua o metanolo, fluoruro di idroge

no, e monossido di carbonio. Il monossido di carbonio è sciolto fino al suo punto di saturazione, e la pressione in eccesso è principalmente la pressione di vapore del monossido di carbonio sopra la miscela liquida di reazione e mantiene la saturazione del monossido di carbonio della miscela di reazione.

Nel processo preferito, si aggiunge propilene al vapore o alla fase gassosa sopra la miscela liquida di reazione di HF saturato con CO; cioè, esso è iniettato nella fase vapore che è composta prevalentemente di monossido di carbonio. La velocità di aggiunta essendo sostanzialmente la stessa della velocità della reazione di propilene con i reagenti; cioè, entro l'ottanta per cento ma preferibilmente entro il novanta o più per cento della velocità di reazione.

In un'altra realizzazione, una piccola quantità del composto idrossilico può essere aggiunta all'acido fluoruro di idrogeno anidro, per esempio da un centesimo (0,01) a circa uno (1) o due (2) per cento o fino al sedici (16) per cento in peso dell'acido anidro e la rimanente quantità può essere iniettata per mezzo di linee separate o per premiscelazione del composto idrossilico (per esempio, acqua) con il propilene o il monossido di carbonio e iniettata nella fase vapore sopra la miscela di reazione. Tuttavia, la miscela finale di reazione è anidra, con riferimento ad acqua o metanolo. Come qui impiegato il termine "anidro" significa

esente da acqua e/o metanolo; cioè, la quantità di acqua e/o metanolo è inferiore a cento parti per milione dello acido, e preferibilmente inferiore a una parte per milione; ed è particolarmente preferito che l'acqua e/o metanolo siano non rilevabili.

In generale, la quantità totale del composto idrossilico aggiunta è inferiore alla quantità richiesta affinché il propilene sia completamente convertito nelle condizioni di reazione ad acido isobutirrico (se si impiega acqua) o all'estere metil-isobutirrato (se si impiega metanolo); cioè, la miscela di reazione finale prima di un'ulteriore reazione o separazione è sostanzialmente anidra, come qui descritto. Se si impiega metanolo allora il sistema è sostanzialmente privo di metanolo, come qui descritto.

In un'altra realizzazione, il propilene può essere disperso direttamente nella miscela di reazione sotto rapida miscelazione. Per esempio, esso può essere rapidamente disperso, come goccioline finemente atomizzate in una miscela di reazione sotto rapida miscelazione di CO, HF o di CO, HF, H₂O o CH₃OH.

La quantità di CO rispetto al propilene nella miscela di reazione è determinata dalla pressione di CO.

In generale il rapporto molare di fluoruro di idrogeno rispetto a propilene è da dieci (10) moli a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene, un intervallo preferito è da dodici (12) a diciotto (18) moli di

fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

In generale il rapporto molare di composto idrossilico per moli di propilene reagito è da novecento e novantanove millesimi (0,999) a nove decimi (0,9) moli di composto idrossilico per una (1) mole di propilene reagito, un rapporto preferito è da novecento e novantanove millesimi (0,999) a novantacinque centesimi (0,95) moli di composto idrossilico per una (1) mole di propilene reagito.

In generale la quantità di acqua o metanolo inizialmente aggiunta al fluoruro di idrogeno, può variare da un millesimo (0,001) moli percento della quantità totale di propilene che deve reagire a novecento e novantanove millesimi (0,999) moli percento della quantità totale di propilene che deve reagire; con la condizione che, la quantità iniziale di acqua e/o metanolo sia inferiore al sedici (16), generalmente inferiore del dieci (10) percento in peso del fluoruro di idrogeno, e preferibilmente per evitare corrosione, particolarmente con acqua inferiore del cinque (5) percento in peso del fluoruro di idrogeno, e in modo particolarmente preferito inferiore al due (2) o uno (1) percento in peso del fluoruro di idrogeno. Per esempio, se la quantità totale di propilene che deve reagire è 1 mole (42 grammi), la quantità totale di acqua impiegata nella reazione sarebbe sino a 0,999 moli percento o 0,999 moli (0,999 moli x 18 grammi per mole di acqua = 17,982 grammi di acqua). Questa quantità totale di acqua potrebbe essere aggiunta inizial-

mente al fluoruro di idrogeno, con la condizione che la quantità totale di acqua sia inferiore al sedici (16) preferibilmente inferiore a dieci (10) o cinque (5) per cento in peso della quantità totale di fluoruro di idrogeno anidro (HF). Pertanto, se il rapporto molare di HF rispetto al propilene che deve reagire è dieci (10) moli per una (1) mole di propilene, allora per una (1) mole di propilene che deve reagire, la quantità di HF è dieci (10) moli (10 moli x 20 grammi per mole di HF = 200 grammi di HF), e la quantità totale di acqua che inizialmente potrebbe essere presente è preferibilmente il 5 per cento in peso della HF ($0,05 \times 200$ grammi = 10,0 grammi di acqua). L'acqua rimanente dovrebbe essere aggiunta periodicamente o gradualmente alla stessa velocità che è impiegata per mantenere il peso dell'acqua al di sotto o al cinque (5) per cento in peso, e a meno della quantità totale del propilene reagito cosicchè il propilene in eccesso è sotto forma di fluoruro di isobutirrile.

Quando tutto il propilene reagisce, la quantità totale di acqua sarà stata consumata, e il sistema sarà anidro, contenendo acido isobutirrico, isobutirrilfluoruro, un ossido di carbonio (sciolto in HF) e fluoruro di idrogeno (e possibilmente quantità molto piccole di alcuni acidi e/o oligomeri di peso più elevato, ma non esteri di auto-condensazione).

Se il rapporto molare di HF rispetto al propilene è quaranta (40) moli per una (1) mole di propilene che deve reagire,

allora per una (1) mole di propilene che deve reagire, la quantità di HF è quaranta (40) moli o ($40 \times 20 = 800$ grammi di HF), e per il metodo maggiormente preferito solamente due (2) per cento in peso di acqua sarebbe presente o ($800 \times 0,02 = 16,0$ grammi di acqua) sarebbero aggiunti inizialmente e il resto aggiunto gradualmente o periodicamente, in modo tale che nella miscela di reazione finale dopo che la reazione è completa non esista acqua rilevabile, e siano solamente presenti HF anidro, acido isobutirrico (eventualmente quantità molto piccole di acidi o oligomeri superiori), fluoruro di isobutirrile e monossido di carbonio.

La miscela di reazione finale, poichè è anidra, è facilmente separata senza attrezzature costose di distillazione. Per esempio, l'HF o l'HF e il fluoruro di isobutirrile possono essere facilmente rimossi in un semplice complesso di separazione, o impiegando una colonna di distillazione a uno o due piatti. L'acido isobutirrico, o il metilisobutirrato è facilmente separato da ognuno dei composti altobollenti, per semplice distillazione. Il metilisobutirrato o l'acido isobutirrico separato è quindi facilmente deossidrogenato su catalizzatori descritti e noti agli esperti nella tecnica dal corrispondente metilmetacrilato o acido metacrilico.

ESEMPI

I seguenti esempi illustreranno l'invenzione qui descritta.

PROCEDIMENTO

Un reattore Hastelloy C Autoclave Magnedrive di trecento cen-

- timetri cubi di capacità fu caricato con una soluzione di acido idrofluorico ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$) contenente 94,6% in peso di fluoruro di idrogeno, (o una soluzione metanolo-fluoruro di idrogeno), pressurizzato alla pressione predeterminata con monossido di carbonio e riscaldato alla temperatura predeterminata, mentre la miscela era rapidamente agitata. Si iniettò propilene ad una velocità predeterminata e le moli di propilene reagito eccedevano le moli di acqua o metanolo presenti nel reattore, approssimativamente 105 moli % di propilene sulla base delle moli di acqua. Si aggiunse anche monossido di carbonio alla miscela rapidamente agitata, a circa la stessa velocità in cui il propilene reagisce monitorando la caduta di pressione della reazione e aggiungendo monossido di carbonio per mantenere l'intervallo di pressione predeterminato.

A completamento della reazione, dopo stabilizzazione della pressione, il reattore fu raffreddato e analizzato. Nel caso dei campioni di acido isobutirrico, dell'acqua in eccesso fu pompata nel reattore, e il reattore fu ventilato, smontato e il prodotto fu analizzato dopo ulteriore diluizione con ghiaccio (fino a che si formi una soluzione 10% di acido fluoridrico-90% di acqua), aggiunta di Na_2SO_4 , ed estrazione con cicloesano. Gli estratti di cicloesano furono analizzati per gascromatografia per valutare le rese di acido isobutirrico, e verificati dalla resa di distillazione.

- I residui di distillazione furono analizzati per valutare acidi e oligomeri a maggior peso molecolare come un controllo della massa di propilene aggiunta.

ESEMPIO I

Il procedimento sopra descritto fu seguito usando 8,55 g (0,475 moli) di acqua, 151,5 g (7,58 moli) di fluoruro di idrogeno anidro. La quantità totale di propilene aggiunta fu 20,9 grammi (0,50 moli) dando un rapporto finale molare HF/propilene/H₂O di 15,2/1,0/0,95. L'intervallo di temperatura fu da 29 a 33°C, l'intervallo di pressione fu 2690-2800 psig (da 184 a 192 bar), la velocità di agitazione fu da 1450 a 1550 giri per minuto, il tempo totale per l'aggiunta del propilene fu 20,5 minuti, la velocità dell'aggiunta di propilene fu approssimativamente 0,19 moli di propilene per mole di fluoruro di idrogeno per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta del propilene) fu da 59 a 90 minuti. Le rese di prodotti ottenuti furono 41,6 g di acido isobutirrico (sulla base dell'analisi per distillazione, 95% di resa di acido isobutirrico), 0,2 grammi di residuo, (residui più altobollenti dell'acido isobutirrico). Il rapporto totale di propilene per analisi è 20,1 g paragonati alla quantità in peso aggiunta di 20,9 g (96% di recupero) senza formazione di prodotti di esteri di autocondensazione.

La colonna 1 di Tabella I dà le perdite di pressione cumulativa (variazione di pressione) in libbre per pollice quadra-

to (psig) rispetto al tempo.

TABELLA I (ESEMPIO I)

<u>Perdita di pressione cumulativa</u> (psi)	<u>Tempo in minuti</u>
-10	1,5
-10	3,5
20	5,5
80	7,5
110	9,5
130	11,5
170	13,5
200	15
240	17
260	18,5
280	19,5
290	20,5 pompa del propilene esclusa
350	22,5
390	24,5
460	26,5
490	30,5
580	41,0
670	51,5
710	59,5
720	66,5
770	80,5
790	92,5
790	97,5

ESEMPIO II

Si seguì la procedura sopra descritta, mantenendo un intervallo di temperatura di 26 fino a 32°C, un intervallo di pressione da 2730 a 2930 psig (186-200 bar), e una velocità di agitazione di 1800-1750 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire) /acqua era 15/1/0,95, la carica totale di propilene era 21,1 g, la velocità di aggiunta del propilene ri-

spetto all'HF molare per ora era 0,26, e il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) al punto di stabilizzazione della pressione fu di 88 minuti. Il propilene era aggiunto in 15,5 minuti. La resa di acido isobutirrico era 95% (41,4 g) con 0,4 g come residui altobollenti e nessun estere da auto-esterificazione.

ESEMPIO III

Si seguì la procedura sopra descritta, mantenendo la temperatura nell'intervallo di 77-87°C, l'intervallo di pressione da 2668-2860 psig (181-194 bar), la velocità di agitazione a 2000 giri per minuto. Il rapporto di carica molare HF/propilene/acqua era 15,7/1/0,99, la carica totale di propilene era 19,7 g, la velocità di aggiunta di propilene rispetto a HF molare per ora era di 0,16, il tempo di aggiunta di propilene era di 24,25 minuti, e il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) fino alla stabilizzazione della pressione, era di 34 minuti. In queste condizioni, la resa di acido isobutirrico basato sulla distillazione fu del 96%, il recupero di propilene fu del 98%, si ritrovarono 0,5 g di oligomeri e nessun estere di auto-esterificazione.

ESEMPIO IV

Si seguì la procedura descritta, mantenendo la temperatura nell'intervallo di settantaquattro (74) fino a ottantuno

(81) gradi centigradi, l'intervallo di pressione da 2711-2860 psig (186-194 bar), e la velocità di agitazione a 2000 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire)/acqua era di 15,0/1/0,95, la carica totale di propilene era 20,8 g, la velocità di aggiunta molare di propilene rispetto ad HF per ora era 0,15, il tempo di aggiunta di propilene era di 27 minuti, e il tempo di reazione apparente della stabilizzazione della pressione era di 29 minuti (comprendendo il tempo di aggiunta di propilene). In queste condizioni la resa di acido isobutirrico sulla base della distillazione fu del 98% con nessun estere da auto-esterificazione, con un recupero del 100%.

La resa di IBA sulla base dell'analisi per gascromatografia fu del 100%.

Esempio Comparativo

Il seguente esempio illustra la formazione di isopropil-isobutirrato per auto-esterificazione.

Si seguì la procedura descritta come usata nell'esempio I, mantenendo la temperatura nell'intervallo di ventisei (26) fino a ventinove (29) gradi centigradi, ma l'intervallo di pressione era di sessantuno (61) bar (900 psi) a settantuno (71) bar (1043 psi), e la velocità di agitazione era di 2100 giri per minuto. Il rapporto molare iniziale HF/propilene (che deve reagire)/acqua era 15/1/0,95, la carica totale di propilene era di 20,6 g, e la velocità di aggiunta molare di propilene

rispetto a HF per ora era di 0,14. Il tempo di aggiunta di propilene era di 29,5 minuti, e il tempo di reazione apparente (che comprende il tempo di aggiunta del propilene) fino a stabilizzazione della pressione era di 100 minuti. In queste condizioni la resa di acido isobutirrico sulla base della distillazione fu di solamente l'82%, con un recupero del 94%, ma si formarono 1,53 g di isopropil-isobutirrato (5% di selettività sulla base del propilene) a causa di auto-esterificazione.

ESEMPIO V

Si seguì la procedura descritta usando 149 g (7,4 moli) di fluoruro di idrogeno anidro ai quali si aggiunsero 15,3 g (0,47 moli) di metanolo anidro. La quantità totale di propilene aggiunta fu di 21 g (0,5 moli), che fornì un rapporto finale molare HF/propilene/metanolo di 14,8/1,0/0,94. L'intervallo di temperatura era da 29 a 33°C, l'intervallo di pressione era da 2796 psig (191 bar) a 2840 psig (194 bar), la velocità di agitazione era da 1450 a 1500 giri per minuto. Il tempo per l'aggiunta di propilene era di 38 minuti, e la velocità di aggiunta di propilene era approssimativamente di 0,11 moli di propilene per mole di fluoruro di idrogeno per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta del propilene) era da circa 80 a 90 minuti. La resa di metilisobutirrato era di circa il 97%, senza formazione di dimetiletere, acido acetico o acetato di metile. La quantità di materiali al

tobollenti era di solamente 0,6 g.

ESEMPIO VI

Si seguì la procedura dell'esempio V usando 150 g (7,4 moli) di fluoruro di idrogeno anidro ai quali si aggiunse 15,35 g (0,48 moli) di metanolo anidro. La quantità totale di propilene aggiunto fu di 21,1 g (0,50 moli), che fornì un rapporto molare finale HF/propilene/metanolo di 15/1/0,96. L'intervallo di temperatura era da 69 a 71°C, l'intervallo di pressione da 2722 psig (186 bar) a 2894 psig (198 bar), e la velocità di agitazione era da 1450 a 1500 giri per minuto. Il tempo totale di aggiunta per il propilene era di 38 minuti, e la velocità di aggiunta del propilene era di 0,10 moli di propilene per una mole di fluoruro di idrogeno anidro per ora. Il tempo di reazione apparente (comprensivo del tempo di aggiunta di propilene) era di circa 44 minuti.

La resa di metilisobutirrato era di circa il 99%, senza formazione di dimetiletere, acido acetico, o acetato di metile. La quantità di sostanze altobollenti era di solamente 0,25 g. Sebbene l'invenzione sia stata descritta con riferimento a dettagli specifici di alcune realizzazioni illustrative, essa non deve intendersi perciò limitata se non per quanto riguarda i dettagli contenuti nelle rivendicazioni seguenti.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di acido isobutirrico o metilisobutirrato dal propilene che comprende: far reagire propile

- ne con monossido di carbonio in un composto idrossilico scelto dal gruppo consistente di acqua e metanolo in presenza di fluoruro di idrogeno liquido a una temperatura da zero (0) a centoottanta (180) gradi centigradi, una pressione totale da cento (100) bar (1470 psi) a quattrocento (400) bar (6000 psi) e un tempo di contatto da un decimo (0,1) a centoottanta (180) minuti, detti monossido di carbonio e propilene essendo alimentati alla miscela di reazione sotto agitazione sostanzialmente alla stessa velocità della reazione fra detti reagenti, e la quantità totale di composto idrossilico reagito è una quantità per cui la miscela finale di reazione, dopo che la reazione è completata, è anidra, e la separazione del prodotto di reazione dal propilene, il composto idrossilico e monossido di carbonio dalla miscela di reazione.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il propilene e almeno uno dei reagenti scelto dal gruppo consistente di monossido di carbonio, e un composto idrossilico, sono alimentati nella fase vapore sopra la fase liquida.
- *3. Processo secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui il rapporto molare fra il composto idrossilico rispetto alle moli di propilene reagito è da nove decimi (0,9) a novecento e novantanove millesimi (0,999) moli di composto idrossilico per una mole di propilene reagito, cosicchè la miscela finale di reazione dopo che la reazione è completa è anidra.
4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui il rapporto molare del fluoruro di idrogeno anidro rispetto al propilene è da die

ci (10) a quaranta (40) moli di fluoruro di idrogeno per una (1) mole di propilene.

5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il rapporto molare di HF rispetto a propilene nella miscela di reazione è da dodici (12) a diciotto (18) moli di monossido di carbonio per una (1) mole di propilene.

6. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui la temperatura è nell'intervallo da settanta (70) a novanta (90) gradi centigradi, e la pressione è nell'intervallo da cento (100) a duecento (200) bar.

R I A S S U N T O

L'acido isobutirrico o il suo metilestere, cioè metilisobutirrato, sono formati da monossido di carbonio, propilene, in presenza di HF, e acqua o alcol, in condizioni per cui la miscela finale di prodotti di reazione è anidra.

COPIA USO ARCHIVIO

DOMANDA INTERNAZIONALE

SOTTO IL TRATTATO DI COO-

PERAZIONE BREVETTUALE

Richiesta

La sottoscritta richiesta che la presente domanda internazionale sia formulata secondo il trattato di cooperazione brevettuale.

(La seguente deve essere depositata presso l'Ufficio ricevente)

DOMANDA INTERNAZIONALE

No. PCT/US 83/00223

DATA DEL DEPOSITO INTERNAZIONALE: 18 FEBBRAIO 1983
(marca da bollo)

Nome dell'Ufficio ricevente
la domanda PCT Internazionale
PCT DOMANDA INTERNAZIONALE RO/US
Riferimento di deposito del richiedente/i o dell'Agenzia(e)
(indicare se desiderato *4395 dal richiedente)