



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 180 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 51/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑳① Gesuchsnummer:	3476/82	⑦③ Inhaber:	Ashland Oil, Inc., Ashland/KY (US)
⑳② Anmeldungsdatum:	04.06.1982		
⑳③ Priorität(en):	29.06.1981 US 278764	⑦② Erfinder:	Trivedi, Bhupendra C., Godhra/Gujarat (IN) Grote, Dace, Columbus/OH (US) Mason, Thomas O., Columbus/OH (US)
⑳④ Patent erteilt:	31.03.1987		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.03.1987	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Acylium-fluorides.**

⑤⑦ Acylium-fluoride werden, ausgehend von Kohlenmonoxid, wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, hergestellt. Die organische Verbindung kann ein Ester einer Alkancarbonsäure mit bis zu 21 Kohlenstoffatomen mit einer Alkoholkomponente, die ein Alkanol mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, sein oder ein Olefin mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, das mindestens eine Doppelbindung aufweist, an die sich Kohlenmonoxid anlagern kann.

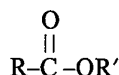
Das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die Fluorwasserstoffsäure reagieren in einer flüssigen Mischung während man Kohlenmonoxid und die organische Verbindung in die oberhalb der flüssigen Mischung befindliche Dampfphase einführt. Diese Dampfphase wird oberhalb der überkritischen Temperatur der Dampf-mischung gehalten. Die Einführung des Kohlenmonoxides und der organischen Verbindung in diese Dampfphase erfolgt im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung, beispielsweise Propylen, und die wasserfreie Fluorwasser-

stoffsäure unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen reagieren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Acylium-fluorides, ausgehend von Kohlenmonoxid, einer wasserfreien Säure und einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserfreie Säure wasserfreie Fluorwasserstoffsäure einsetzt, wobei man in einer flüssigen Phase das Kohlenmonoxid, die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure und die organische Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, umsetzt und die Umsetzung durchgeführt wird, während man Kohlenmonoxid und die organische Verbindung in die Dampfphase zuführt, welche sich oberhalb der flüssigen Reaktionsmischung befindet, wobei die Zugabe im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit durchgeführt wird, mit welcher das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure das Acylium-fluorid bilden, und wobei man die Dampfphase oberhalb der Flüssigkeit bei einer Temperatur und einem Druck hält, bei welchem das Kohlenmonoxid in der Dampfphase der Flüssigkeit in einer superkritischen flüssigen Phase und die organische Verbindung darin gelöst gehalten wird, und wobei die organische Verbindung aus einer Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, welche die folgenden umfasst:

(a) Ester der allgemeinen Formel:



in welchen

R ein Alkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist und

R' einen Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, und

(b) Olefine, die mindestens eine Doppelbindung aufweisen, an die Kohlenmonoxid angelagert werden kann, und die bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen, und wobei die Temperatur im Bereich von 40 °C bis 90 °C und der Druck im Bereich von 109 bar bis 340 bar liegt, und das endgültige Molverhältnis von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure zu organischer Verbindung in der Reaktionsmischung im Bereich von 1 bis 100 Molen an wasserfreier Fluorwasserstoffsäure pro Mol der organischen Verbindung liegt, und das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu der organischen Verbindung im Bereich von 1 bis 25 Molen an Kohlenmonoxid pro Mol der organischen Verbindung eingehalten wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung Isobuttersäure-isopropylester, Isobuttersäure-äthylester, Propionsäure-isopropylester, Propionsäure-äthylester oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Ester ist.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung Isobuttersäure-isopropylester ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung Äthylen, Propylen, Isobuten, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien oder eine Mischung aus zwei oder mehr derartigen Olefinen ist.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Verbindung Äthylen und/oder Propylen verwendet.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete organische Verbindung Propylen ist und dass sich das Isobuttersäurefluorid in der im wesentlichen wasserfreien flüssigen Phase unter raschem Rühren oder Durchschütteln der flüssigen Phase bildet, wobei das Molverhältnis von Fluorwasserstoffsäure zu Propylen im Bereich von 10:1 bis 100:1 liegt.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C liegt.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Bereich von 169 bar bis 197 bar liegt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylen und das Kohlenmonoxid in die Dampfphase im wesentlichen mit derselben Geschwindigkeit eingeführt werden, wie das Kohlenmonoxid, das Propylen und die Fluorwasserstoffsäure unter Bildung des Isobutrylfluorides reagieren und wobei vorzugsweise pro Mol an Propylen, das in die Reaktionsmischung eingeführt wird, 1,1 Mole an Kohlenmonoxid eingeführt werden.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich von 40 °C bis 70 °C und der Druck im Bereich von 169 bar bis 197 bar liegt, und dass das endgültige Molverhältnis von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure zu organischer Verbindung in der Reaktionsmischung im Bereich von 10 bis 20 Molen an wasserfreier Fluorwasserstoffsäure pro Mol an organischer Verbindung liegt, und das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zur organischen Verbindung im Bereich von 15 bis 25 Molen an Kohlenmonoxid pro Mol der organischen Verbindung liegt.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Acylium-fluorid aus der Reaktionsmischung entfernt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Acylium-fluorides, ausgehend von einer wasserfreien Säure und einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern. Beim erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Anlagerung des Kohlenmonoxides an die organische Verbindung, die zu dieser Reaktion befähigt ist, in der Anwesenheit der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure in einer flüssigen Phase. Während der Reaktion wird das Kohlenmonoxid und die genannte organische Verbindung in eine Dampfphase eingeführt, die sich oberhalb der flüssigen Phase befindet.

Ein bevorzugtes Acylium-fluorid, das nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wird, ist Isobutrylfluorid.

In den USA Patentschriften Nr. 3 167 585 und 3 703 549 wird hervorgehoben, dass ein wässriges, einen sauren Katalysator enthaltendes Reaktionsmedium nötig ist, um Carbonsäure aus Verbindungen herzustellen, die eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. Bei diesen Verfahren treten jedoch sehr störende irreversible Polymerisationen auf, und das wässrige saure Medium ist stark korrodierend, so dass zur Durchführung dieses Verfahrens teure Apparaturen benötigt werden.

In der USA Patentschrift Nr. 2 831 877 von Koch wird ein Verfahren beschrieben, welches schlechte Ausbeuten an Säurefluoriden liefert, die hergestellt werden, indem man ein Olefin mit Kohlenmonoxid und wasserfreier Fluorwasserstoffsäure in einer zwei-phasigen Reaktionsmischung herstellt. Dabei befindet sich das Kohlenmonoxid im gasförmigen Zustand und das Olefin und die Fluorwasserstoffsäure liegen im flüssigen Zustand vor. Dies führt häufig dazu, dass das Olefin dimerisiert oder polymerisiert und damit nicht mehr an der Reaktion weiter teilnimmt und von den Endprodukten abgetrennt werden muss.

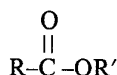
Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Acylium-anion-fluoriden, ausgehend von Kohlenmonoxid, einer wasserfreien Säure und einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, durchzuführen, das die Nachteile bisher bekannter entsprechender Verfahren zur Herstellung von Acylium-anion-fluoriden nicht aufweist. Das Verfahren soll insbeson-

dere zur Herstellung von Isobuttersäurefluorid, ausgehend aus Kohlenmonoxid, Propylen und wasserfreier Fluorwasserstoffsäure geeignet sein.

Überraschenderweise zeigte es sich, dass die angestrebten Ziele dadurch erreicht werden können, indem man in einer flüssigen Phase die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, das Kohlenmonoxid und die organische Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, umsetzt, während man in einer Dampfphase, die sich oberhalb dieser flüssigen Phase befindet, das Kohlenmonoxid und die fragliche organische Verbindung im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit zuführt, mit der sich in der flüssigen Phase das Acyliumfluorid bildet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Acyliumfluorides, ausgehend von Kohlenmonoxid, einer wasserfreien Säure und einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man als wasserfreie Säure wasserfreie Fluorwasserstoffsäure einsetzt, wobei man in einer flüssigen Phase das Kohlenmonoxid, die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure und die organische Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, umsetzt und die Umsetzung durchgeführt wird, während man Kohlenmonoxid und die organische Verbindung in die Dampfphase zuführt, welche sich oberhalb der flüssigen Reaktionsmischung befindet, wobei die Zugabe im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit durchgeführt wird, mit welcher das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure das Acyliumfluorid bilden, und wobei man die Dampfphase oberhalb der Flüssigkeit bei einer Temperatur und einem Druck hält, bei welchem das Kohlenmonoxid in der Dampfphase der Flüssigkeit in einer superkritischen flüssigen Phase und die organische Verbindung darin gelöst gehalten wird, und wobei die organische Verbindung aus einer Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, welche die folgenden umfasst:

(a) Ester der allgemeinen Formel:



in welchen

R ein Alkylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist und

R' einen Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, und

(b) Olefine, die mindestens eine Doppelbindung aufweisen, an die Kohlenmonoxid angelagert werden kann, und die bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen, und wobei die Temperatur im Bereich von 40 °C bis 90 °C und der Druck im Bereich von 109 bar bis 340 bar liegt, und das endgültige Molverhältnis von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure zu organischer Verbindung in der Reaktionsmischung im Bereich von 1 bis 100 Molen an wasserfreier Fluorwasserstoffsäure pro Mol der organischen Verbindung liegt, und das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu der organischen Verbindung im Bereich von 1 bis 25 Molen an Kohlenmonoxid pro Mol der organischen Verbindung eingehalten wird.

Wenn man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens als organische Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, einen Ester der oben genannten allgemeinen Formel verwendet, dann sind bevorzugte derartige Ester Isobuttersäureisopropylester, Isobuttersäure-äthylester Propionsäureisopropylester, Propionsäure-äthylester oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Ester. Von den genannten Estern ist der Isobuttersäureisopropylester speziell bevorzugt.

Wenn bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens die Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, ein Olefin ist, das mindestens eine Doppelbindung aufweist, an die das Kohlenmonoxid angelagert werden kann und ferner bis zu zwanzig Kohlenstoffatome besitzt, dann ist eine bevorzugte derartige Verbindung Äthylen, Propylen, Isobuten, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien oder eine Mischung aus zwei oder mehr derartigen Olefinen. Von den genannten Olefinen sind wieder Äthylen und/oder Propylen speziell bevorzugt.

Ganz speziell geeignet ist das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Isobuttersäurefluorid und in diesem Fall ist das Olefin, an welches das Kohlenmonoxid angelagert wird, Propylen.

Bei dieser bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt also die Zuführung des Propylens und der organischen Verbindung in die Dampfphase, welche sich oberhalb der flüssigen Reaktionsmischung befindet und die Zuführung erfolgt im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit, mit welcher das Kohlenmonoxid mit dem Propylen und der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure unter Bildung des Isobuttersäurefluorides reagiert und bei diesem Verfahren werden die Temperatur und der Druck der Dampfphase der Mischung, die sich oberhalb der flüssigen Phase befindet, in solchen Bereichen eingehalten, dass das Kohlenmonoxid in einer überkritischen flüssigen Phase vorliegt und ausserdem das Propylen darin gelöst wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Reaktion unter solchen Bedingungen durchgeführt, dass sich das Acyliumfluorid, beispielsweise Isobuttersäurefluorid, in wesentlichen Ausbeuten bildet. Das gebildete Acyliumfluorid kann dann aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

Falls erwünscht, kann das aus der Reaktionsmischung abgetrennte Acyliumfluorid mit Wasser umgesetzt werden, wobei sich die entsprechende Carbonsäure bildet, also bei Umsetzung von Isobuttersäurefluorid die Isobuttersäure.

Ferner ist es möglich, das abgetrennte Acyliumfluorid mit einem Alkohol umzusetzen, wobei sich der entsprechende Carbonsäureester bildet, also bei Verwendung von Isobuttersäurefluorid und Methanol der Isobuttersäuremethylester.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es ferner möglich, die erhaltene Produktmischung selbst mit Wasser umzusetzen, wobei sich die entsprechende Carbonsäure bildet oder die Produktmischung mit Alkohol umzusetzen, um einen Ester der Carbonsäure zu erhalten.

Beim erfindungsgemässen Verfahren werden das Kohlenmonoxid, die wasserfreie Säure und die organische Verbindung in einer flüssigen Mischung unter solchen Bedingungen umgesetzt, unter welchen sich das Acyliumfluorid in wesentlichen Ausbeuten bildet, d.h. dass dabei weniger als 10% an Polymerprodukten oder anderen unerwünschten Nebenprodukten gebildet werden. Nachdem die Reaktion begonnen hat, werden das Kohlenmonoxid und die organische Verbindung in die Dampfphase, die sich über der flüssigen Reaktionsmischung befindet, im wesentlichen mit derselben Geschwindigkeit eingeführt wie das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die wasserfreie Säure miteinander unter Bildung des Acyliumfluorides reagieren. Die Zugabe erfolgt dabei im allgemeinen mit 15 Mol-% und vorzugsweise mit 10 Mol-%. Das gebildete Acyliumfluorid kann Isobuttersäurefluorid, also Isobutyrylfluorid, sein.

Wenn bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens die organische Verbindung Propylen ist, dann arbeitet man zweckmässigerweise so, dass sich das Isobuttersäurefluorid in der im wesentlichen wasserfreien flüssigen Phase unter raschem Rühren oder Durchschütteln der flüssi-

gen Phase bildet, wobei das Molverhältnis von Fluorwasserstoffsäure zu Propylen im Bereich von 10:1 bis 100:1 liegt. Es werden dabei das Propylen und das Kohlenmonoxid in die Dampfphase im wesentlichen mit derselben Geschwindigkeit eingeführt, wie das Kohlenmonoxid, das Propylen und die Fluorwasserstoffsäure unter Bildung des Isobutyrylfluorides reagieren, wobei vorzugsweise pro Mol an Propylen, das in die Reaktionsmischung eingeführt wird, 1,1 Mole an Kohlenmonoxid eingeführt werden.

Bei der Herstellung von Isobuttersäurefluorid nach der oben erwähnten bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens ist es also nötig, dass das Propylen und das Kohlenmonoxid in die Dampfphase im wesentlichen mit derselben Geschwindigkeit eingeführt werden, wie das Kohlenmonoxid, das Propylen und die Fluorwasserstoffsäure unter Bildung des Isobuttersäurefluorides reagieren. Zweckmässigerweise sollen dabei Abweichungen um mehr als 10 Molprozent vermieden werden.

Es ist ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens, dass das Kohlenmonoxid und die Verbindung, die in der Lage ist, das Kohlenmonoxid anzulagern, vorzugsweise Propylen, in die Dampfphase, welche sich oberhalb der flüssigen Reaktionsmischung befindet, im wesentlichen mit der gleichen Geschwindigkeit zugeführt wird, mit welcher das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure unter Bildung des Acyliumfluorides, beispielsweise Isobuttersäurefluorides, reagieren. Dadurch kann das Auftreten von Nebenreaktionen, wie zum Beispiel einer Polymerisation, verhindert werden.

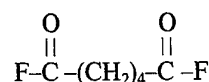
Die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzten Ausgangsmaterialien waren die folgenden:

Das Kohlenmonoxid kann von irgendeiner entsprechenden Quelle stammen, es muss jedoch ausreichend wasserfrei sein, sodass eine wasserfreie Reaktionsmischung aufrecht erhalten werden kann. Das Kohlenmonoxid kann mit anderen Substanzen verdünnt sein, wie zum Beispiel mit Wasserstoff, Propan oder einem nicht reagierenden Kohlenwasserstoff, der bei der Reaktion nicht stört. Man kann beispielsweise als Quelle für das Kohlenmonoxid trockenes Synthesegas einsetzen. Vorzugsweise wird jedoch trockenes Kohlenmonoxid selbst verwendet.

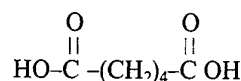
Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann als organische Verbindung, die in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, irgendeiner der Ester eingesetzt werden, welcher der weiter vorne genannten Formel entspricht. Bevorzugt eingesetzte Ester sind jedoch solche der Isobuttersäure und der Propionsäure, wie zum Beispiel der Isopropylester der Isobuttersäure, also des (2-Propanol-2-methylpropionat) oder der Äthylester der Isobuttersäure.

Bevorzugte Beispiele für Olefine, die mindestens eine Doppelbindung besitzen, welche in der Lage ist, Kohlenmonoxid anzulagern, und die bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweisen, sind Äthylen, Propylen, die Butene, 1,2-Butadien, Dodecen und 1-Hexylpropylen. Die Olefine können mit solchen Substituenten substituiert sein, die bei dem hier beschriebenen Verfahren nicht stören. Die bevorzugt eingesetzten Olefine sind Äthylen, Propylen, Isobuten, 1-Buten, 2-Buten und 1,3-Butadien. Von diesen Olefinen sind Äthylen und Propylen stark bevorzugt, wobei Propylen ganz besonders bevorzugt ist.

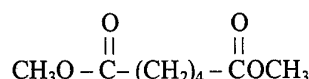
Wenn das Olefin zusätzliche Doppelbindungen aufweist, wie dies beim 1,3-Butadien oder 1,4-Pentadien der Fall ist, dann besteht eine zusätzliche Reaktionsfähigkeit, die zur Bildung von Diacylium-fluoriden oder Multiacylium-fluoriden führt. So kann beispielsweise das 1,3-Butadien eine Verbindung der folgenden Formel:



bilden, die mit Wasser unter Ausbildung der 1,6-Hexandionsäure der folgenden Formel:



reagiert, oder die mit einem Alkohol unter Ausbildung eines entsprechenden Esters reagiert, beispielsweise mit Methanol unter Bildung des Dimethylesters der 1,6-Hexandionsäure, der auch als Dimethyl-1,6-hexandion bezeichnet werden kann und die folgende Formel:



aufweist.

Obwohl alle hier beschriebenen organischen Verbindungen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzt werden können, so ist es dennoch besonders vorteilhaft, wenn zu diesem Zwecke Propylen verwendet wird.

Die wasserfreie Säure, die zur Durchführung des Verfahrens eingesetzt wird, ist wasserfreie Fluorwasserstoffsäure. Es ist möglich, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure einzusetzen, die geringe Mengen an Wasser enthält, nämlich weniger als 0,02 Prozent, vorausgesetzt, dass ein wasserfreies Säuresystem aufrecht erhalten wird.

Die angewandten Reaktionsbedingungen waren die folgenden:

Die Reaktion des Kohlenmonoxides mit einer hier beschriebenen organischen Verbindung und der hier beschriebenen Fluorwasserstoffsäure kann bei Temperaturen ablaufen, die im Bereich von 40 °C bis 70 °C liegen, vorzugsweise liegt jedoch die Temperatur bei etwa 50 °C. Der Druck, bei dem die Reaktion durchgeführt wird, kann im Bereich von 109 bar (1600 psi) bis 340 bar (5000 psi) liegen und vorzugsweise im Bereich von 169 bar (2500 psi) bis 197 bar (2900 psi). Der Druck und die Temperatur werden erhöht, wie dies für die Löslichkeit des Kohlenmonoxides in der wasserfreien Säure erforderlich ist, und auch wie es zur Aufrechterhaltung der überkritischen flüssigen Phase des Kohlenmonoxides nötig ist, in welcher die organische Verbindung gelöst ist und die sich über der flüssigen Phase des Reaktionsmediums befindet. Es sei darauf hingewiesen, dass der Ausdruck «Dampf» wie er in den vorliegenden Unterlagen verwendet wird, äquivalent mit dem Ausdruck «Gasförmig» oder dem Ausdruck «Gas» ist.

Das endgültige Molverhältnis von wasserfreier Säure zu organischer Verbindung, das hier beschrieben ist, soll in der Reaktionsmischung im Bereich von 1:1 bis 100:1, im allgemeinen jedoch im Bereich von 10:1 bis 20:1, und speziell bevorzugt im Bereich von 12:1 bis 16:1 liegen. Das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu organischer Verbindung soll im Bereich von 1:1 bis 25:1 oder höher liegen, speziell bevorzugt ist jedoch der Bereich von 15:1 bis 25:1.

Das Kohlenmonoxid und die wasserfreie Säure, wie zum Beispiel wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, sollen gründlich vermischt sein, sodass sie eine einzige flüssige Phase bilden bevor man die hier beschriebene organische Verbindung, wie zum Beispiel Propylen, und auch das Kohlenmonoxid, wie es benötigt wird, in den Reaktionsbehälter einführt. Die organische Verbindung selbst kann vermischt und verdünnt mit dem Kohlenmonoxid oder inerten Verdünnungsmitteln

sein, wie zum Beispiel Propan, ehe diese in den Reaktionsbehälter eingeführt wird.

Es ist sehr wichtig, dass die Zugabe des Kohlenmonoxides und der organischen Verbindung in den Reaktionsbehälter mit im wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, mit der das Kohlenmonoxid, die organische Verbindung und die wasserfreie Säure miteinander reagieren. Dies bedeutet, dass die Zugabegeschwindigkeit im Bereich von 15 Mol-% und vorzugsweise 10 Mol-% derjenigen Geschwindigkeit erfolgt, mit der die Ausgangsmaterialien reagieren, um das Acylium-fluorid zu bilden. Wenn die Zugabegeschwindigkeit des Kohlenmonoxides schneller oder grösser ist als diejenige der organischen Verbindung, dann treten im allgemeinen keine nachteiligen Erscheinungen auf. Wenn jedoch die Zugabegeschwindigkeit geringer ist als diejenige der organischen Verbindung, dann sind die Ausbeuten an dem Acylium-fluorid, beispielsweise dem Isobutyrylfluorid abnehmend, und zwar im allgemeinen, weil nachteilige Nebenreaktionen auftreten, wie zum Beispiel eine Polymerisation der Doppelbindung der ungesättigten Verbindung und/oder eine Carbonylierung der Oligomeren. Dementsprechend ist es sehr wichtig, dass die organische Verbindung mit im wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit zugesetzt wird, mit der sie verbraucht wird, oder dass dann, wenn die Zugabegeschwindigkeit an dem Kohlenmonoxid sich verlangsamt, die Zugabegeschwindigkeit der organischen Verbindung ebenfalls langsam sein muss.

Die geeignete Zugabegeschwindigkeit ist leicht kontrollierbar, indem man Proben entnimmt, um die Menge an gebildetem Acylium-fluorid, wie zum Beispiel Isobutyrylfluorid, festzustellen, die sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gebildet hat, oder indem man die Menge an Kohlenmonoxid bestimmt, das verbraucht worden war. Je nach diesen Ergebnissen wird dann die Zugabegeschwindigkeit in Übereinstimmung mit der Bildungsgeschwindigkeit des Acylium-fluorides oder in Übereinstimmung mit der Geschwindigkeit, in welcher das Kohlenmonoxid verbraucht wird, erhöht oder vermindert.

Es ist wichtig, dass die flüssige Phase der Reaktionsmischung so rasch wie möglich gerührt oder durchgeschüttelt wird, damit eine gleichmässige Mischung gewährleistet ist, sowie auch eine Verdünnung der zugegebenen organischen Verbindung und eine Überführung des Kohlenmonoxides und der organischen Verbindung aus der Dampfphase oder Gasphase in die flüssige Phase.

Die Reaktion des Acylium-fluorides, beispielsweise des Isobutyrylfluorides, mit dem Wasser oder dem Alkohol kann bei Temperaturen ablaufen, die im Bereich von 0 °C bis 150 °C liegen und bei Drucken, die im Bereich von 1,01 bar bis 344,74 bar (14,7 psia bis 5000 psia) zu finden sind. Normalerweise läuft jedoch die Reaktion bei Temperaturen ab, die im Bereich von 40 °C bis 70 °C liegen, und bei Drucken, die im Bereich von 34,47 bar bis 206,84 bar (500 psia bis 3000 psia) eingehalten werden. Die Temperaturen und die Drucke werden so festgesetzt, dass eine Zersetzung der herzustellenden Produkte vermieden wird.

Gemäss einer Ausführungsart der Erfindung wird die Reaktionsmischung selbst nach ihrer vollständigen Carbonylierung mit Wasser oder einem Alkohol umgesetzt. Die gesamte Menge an Wasser oder Alkohol kann in die Reaktionsmischung eingespritzt werden, nachdem die Carbonylierungsreaktion vollständig abgelaufen ist. Da die Hydrolysereaktion oder die Veresterungsreaktion eine exotherme Reaktion ist, kann eine Kühlung erforderlich sein. Anschliessend werden dann die Carbonsäuren oder die Ester abgetrennt.

Gemäss einer anderen Ausführungsart der Erfindung werden, nachdem die Carbonylierungsreaktion vollständig ist, 1 bis 100% des beständigen gebildeten Acylium-fluorides

aus der Produktmischung abgetrennt. Vorzugsweise werden Mengen im Bereich von 80 bis 100% des beständigen Acylium-fluorides abgetrennt, und die restliche Produktmischung wird in das Verfahren zurückgeführt, damit sie nach den hier beschriebenen Verfahrensstufen (a) und (b) reagieren kann.

Gemäss einer anderen Ausführungsart der Erfindung werden 1 bis 100%, und vorzugsweise 80 bis 100% der wasserfreien Säure aus der Produktmischung entfernt und in das Verfahren zurückgeführt, wobei diese wasserfreie Säure dann wieder mit dem Kohlenmonoxid in der flüssigen Phase vermischt wird.

Die hier beschriebenen Abtrennungen können nach irgendwelchen bekannten Abtrennungsverfahren durchgeführt werden, beispielsweise als Destillation oder als Extraktion.

In der Folge werden geeignete Reaktionsbehälter beschrieben.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann in irgendeinem geeigneten Reaktionsbehälter oder Reaktor durchgeführt werden, beispielsweise einem ständig gerührten Tank-Reaktionssystem, das in Anlehnung an den entsprechenden englischsprachigen Ausdruck (continuous stirred tank reactor) auch mit «CSTR» abgekürzt wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es äusserst wichtig, eine geeignete Menge an Kohlenmonoxid in der Lösung aufrecht zu erhalten. Die Menge an Kohlenmonoxid, die in der wasserfreien Säure, beispielsweise der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure, oder der Reaktionsmischung gelöst werden kann, kann empirisch von einem entsprechend ausgebildeten Fachmann für die jeweilige Temperatur und den jeweiligen Druck bestimmt werden. Bei einem Druck von 207,8 bar (3000 psig) und einer Temperatur von 80 °C werden beispielsweise 9 Gew.-Teile an Kohlenmonoxid (9 lbs Kohlenmonoxid) in 100 Gew.-Teilen (100 lbs) an Fluorwasserstoff gelöst. Bezogen auf die molare Menge an der organischen Verbindung, die umgesetzt werden soll, kann die Menge an Kohlenmonoxid, die für die Reaktion benötigt wird, bestimmt werden. Beispielsweise liegen, wie bereits weiter vorne erwähnt wurde, die erwünschten Bereiche an Molverhältnissen der organischen Verbindung zu dem Kohlenmonoxid zu der Säure im Bereich von 1:1-25: 1-100 und das bevorzugte Verhältnis beträgt dabei 1:25:14, insbesondere dann, wenn die eingesetzten Produkte Propylen, Kohlenmonoxid und wasserfreie Fluorwasserstoffsäure sind.

Andere Informationen, die benötigt werden, sind die erwünschten Reaktionsbedingungen, d.h. der Druck und die Temperatur, die im Reaktionsbehälter vorliegen. Aus diesen Werten können die Mol-% an Kohlenmonoxid, das in der Fluorwasserstoffsäure gelöst ist, bestimmt werden. Aus diesen Werten kann die Menge an Fluorwasserstoffsäure berechnet werden, die benötigt wird, um ausreichende Mengen an Kohlenmonoxid zuzuführen, damit dieses mit der organischen Verbindung reagieren kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Das zur Durchführung der Carbonylierung verwendete Reaktionsgefäss war ein Autoklav eines Rauminhaltes von 300 cm³ der Firma Engineers Magnedrive Hastelloy C, der mit einem Flügelrührer (Turbinenschaufrührer), einem Einlass für das Kohlenmonoxid, einem Einlass für das Propylen und einem Auslass zum Ablassen des Druckes aus dem Reaktionsbehälter und einer äusseren Heizvorrichtung versehen war.

Am Anfang wurde der Reaktionsbehälter mit Kohlenmonoxid durchgespült und dann wurden etwa 150 g (7,5 Mole) an wasserfreiem Fluorwasserstoff in den Reaktionsbehälter eingeführt. Das Kohlenmonoxid wurde dann mit dem vorher ausgewählten Druck in den Reaktionsbehälter einge-

führt, während der Fluorwasserstoff gerührt wurde und man den Reaktionsbehälter bei der vorher ausgewählten Temperatur ins Gleichgewicht brachte.

Nachdem sich der Druck des Kohlenmonoxides stabilisiert hatte, führte man Propylen in die Dampfphase der flüssigen Mischung, die sich oberhalb der flüssigen Phase befand, ein und zwar so, dass sich eine überkritische Mischung aus Propylen und Kohlenmonoxid bildete, die in die flüssige Phase überging. Die oben erwähnte Dampfphase, die sich oberhalb der flüssigen Phase befand, und in welche das Propylen eingeführt wurde, war eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Fluorwasserstoff. Das Propylen wurde über eine Messpumpe eingeführt, während das Kohlenmonoxid zugesetzt wurde, indem man den Druck im Reaktionsbehälter bei dem vorher ausgewählten Druck aufrecht hielt.

Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, d.h. nachdem die vorher bestimmte Menge an Propylen und Kohlenmonoxid zugesetzt worden war, wurde der Reaktionsbehälter eine zusätzliche Zeit gerührt, und zwar im Bereich von 15–30 Minuten. Anschliessend wurde der Reaktionsbehälter auf etwa -20°C gekühlt, und zwar unter Verwendung einer Mischung aus Aceton und Trockeneis, und dann wurden 38,5 g an Wasser in den Reaktionsbehälter während eines Zeitraumes von 5–10 Minuten und unter Kühlung eingepumpt. Der Reaktionsbehälter wurde dann belüftet, geöffnet, und die Produktmischung wurde mit weiteren Mengen an Eiswasser verdünnt, bis der Fluorwasserstoff etwa 10 Gew.-% der Mischung ausmachte. Dann setzte man 400 g an Natriumsulfat der Formel: (Na_2SO_4) zu und extrahierte die Isobuttersäure und die Oligomeren mit 4 getrennten Volumina an Cyclohexan, nämlich 400, 300, 200 und 200 ml.

Die Cyclohexanextrakte wurden miteinander vereinigt und durch Gas-chromatographie analysiert, und die Produkte wurden durch Destillation getrennt. Die hier angegebenen Prozentsätze an Ausbeute an der gebildeten Isobuttersäure beziehen sich auf die Menge an zugegebenem Propylen.

Tabelle I

Beispiel Nr.

Beispiel Nr.	Druck in psig	Bereich der Reaktions-temp. in $^{\circ}\text{C}$	Zugabezeit für Propylen in Min.	Zugabegeschwindigkeit für Propylen in Mol/Std.	Gesamtreaktionszeit in Minuten	Ausbeute an Isobuttersäure
1 (Vergleich)	1033	26–30	31,5	1,95	40	76
2 (Vergleich)	1595	29–31	28	2,1	30	76,5
3	1600	28–30	88	0,6	91	93
4	2800	29–32	27	2,1	34	98
5	2895	40–49	34,5	1,8	37	96
6	2919	68–72	28,5	2,1	30	96
7	2880	80–84	27	2,25	29	90
8	2830	29–32	30	1,95	32,5	97
9	2800	29–32	16,7	3,9	20	91
10 (Vergleich)	2850	27–32	10,0	6,0	14	89
11 (Vergleich)	2810	29–33	6,0	10,01	9	85
12 (Vergleich)	2800	30–34	5,5	11,00	9	85
13	3690	26–30	18,5	3,3	20	93

Man sieht aus den in der Tabelle I angegebenen Werten, dass bei den Beispielen 3, 4, 5, 6, 8, 9 und 13 im wesentlichen theoretische Ausbeuten an Isobutylfluorid erhalten werden, d.h. Ausbeuten von etwa 90%, wenn die Zugabegeschwindigkeit für das Propylen etwa diejenige Geschwindigkeit ist, mit der es verbraucht ist. Die anderen Beispiele zeigen, dass dann, wenn die Zugabegeschwindigkeit zu rasch ist oder der

In der nachfolgenden Tabelle I sind die Ergebnisse bezüglich der kontrollierten Zugabe an Propylen und Kohlenmonoxid bei verschiedenen Temperaturen und Drucken angegeben. In der ersten Spalte dieser Tabelle ist die Nummer des Beispiels angeführt. In der zweiten Spalte der Tabelle ist der Druckbereich während der Reaktion in Pfund pro Quadratinch Überdruck, also in psig, angegeben. Die dort in psig angegebenen Werte können in bar umgerechnet werden, indem man mit dem Faktor $6,89476 \times 10^{-2}$ multipliziert und zu dem erhaltenen Wert in bar dann noch 0,980665 bar, also 1 bar, hinzuzählt. Ein Wert von 3000 psig entspricht also 206,84 bar plus 1 bar, also 208 bar.

In der dritten Spalte der Tabelle ist der Temperaturbereich der Reaktion in $^{\circ}\text{C}$ angeführt.

In der vierten Spalte der Tabelle ist die Zeit angegeben, nach der die Zugabe des Propylens vollständig war. In der fünften Spalte der Tabelle sind die Mole an Propylen, die pro Stunde zugefügt wurden, angegeben.

In der sechsten Spalte der Tabelle wird die stattgefundene Reaktionszeit angegeben, und zwar basierend auf der Summe aus der Zugabezeit des Propylens und der zusätzlichen Zeit, die benötigt wurde, bis sich der Druck des Kohlenmonoxides stabilisiert hatte.

In der siebten Spalte sind die Prozent Ausbeute an Isobuttersäure angegeben, und zwar basierend auf der gesamten Menge an zugesetztem Propylen.

Bei den in der Tabelle I veranschaulichten Beispielen wurde ein Molverhältnis von Fluorwasserstoff zu Propylen von 15:1 eingehalten, also 15 Mole Fluorwasserstoff pro Mol Propylen. Ferner war das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Propylen, das in die Reaktionsmischung eingeführt wurde, 1,1 Mole an Kohlenmonoxid pro Mol an Propylen.

Die gesamte Menge an wasserfreiem Fluorwasserstoff, also an HF, die bei den in der Tabelle veranschaulichten Versuchen eingesetzt wurde, betrug 150 g. Das Kohlenmonoxid wurde, wie man aus den obigen Angaben sieht, in einem 10%igen Überschuss zugesetzt.

Druck zu niedrig ist, oder sich die Dampfphase nicht über dem kritischen Punkt befindet, oder die Löslichkeit des Kohlenmonoxides in dem Fluorwasserstoff zu gering ist, deutlich tiefere Ausbeuten an dem Isobutylfluorid erhalten werden.

Wie in der Tabelle I angeführt ist, sind die Beispiele 1, 2, 10, 11 und 12 Vergleichsbeispiele.