

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

210694
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 12 07 79
(21) (PV 4878-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 07 78
(85834/1978), od 14 07 78 (85835/1978),
od 14 07 78 (85836/1978) a od 21 07 78
(89125/1978) Japonsko

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 53/124
(C 07 C 53/124,
51/235)

(72)
Autor vynálezu MASUKO TATSUO, FUKAYA SHIGEO, MURAI NOBUYUKI, YOKKAICHI a
NOMA JUN, ISSHI (Japonsko)

(73)
Majitel patentu MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob přípravy kyseliny isomáselné

1

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny isomáselné oxidací isobutyraldehydu plynem obsahujícím molekulární kyslík.

Kyselina isomáselná se používá jako přísada do potravin nebo jako výchozí látka pro výrobu kyseliny methakrylové a methylmethakrylátu.

Je známo připravovat kyselinu isomáselnou oxidací isobutyraldehydu molekulárním kyslíkem v přítomnosti katalyzátoru, jak je popsáno například v J. Org. Chem. 26, 565 (1961), v britském patentu č. 824 116 a v japonské zveřejněné přihlášce patentu čís. 39 010/77. Tyto postupy však nejsou uspokojivé z hlediska selektivity vzhledem ke kyselině isomáselné, konverze isobutyraldehydu a selektivity vzhledem k vedlejším produktům, jako je aceton (bude zde označován „AT“), peroxidy (budou zde označovány „PO“), isopropylalkohol (bude zde označován „IPA“) apod.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nevýhody lze odstranit použitím nového zlepšeného postupu.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy kyseliny isomáselné kontinuální oxidací isobutyraldehydu molekulárním kyslíkem nebo plynem, obsahujícím molekulární kyslík, v kapalně fázi v přítomnosti sloučeniny obsahující alkalický kov, jehož podstatou

2

je, že se oxidace provádí za molárního poměru přiváděného kyslíku a isobutyraldehydu o hodnotě 0,5 až 1,07.

Jako sloučenin alkalického kovu lze v reakčním systému použít soli alkalických kovů, jako jsou draselné nebo sodné soli, výhodně soli alkalických kovů a kyseliny isomáselné, například isobutyrylát draselný a isobutyrylát sodný. Sloučenina alkalického kovu by měla být přítomna v množství 0,01 až 1, výhodně 0,05 až 0,5 mol/l reakčního roztoku. Alternativně lze jako sloučeninu alkalického kovu do reakčního systému přidávat uhličitán nebo hydroxid alkalického kovu.

Jako plyn obsahující molekulární kyslík lze pro oxidaci isobutyraldehydu použít obvykle vzduchu nebo směsi kyslíku a inertního zředujícího plynu, jako je dusík s obsahem alespoň 5 % obj. kyslíku.

Jako oxidačního reaktoru se používá míchaného nádržového reaktoru nebo probublaovací kolony. Průměrná doba zdržení v oxidačním reaktoru je 1 až 10, výhodně 2 až 8 hodin.

Oxidace podle vynálezu se provádí obvykle při teplotě 50 až 70, výhodně 55 až 65 °C, a při tlaku v rozmezí od tlaku atmosférického do přetlaku 1 MPa, výhodně při přetlaku 0,3 až 0,8 MPa.

Při oxidaci v kapalně fázi, jako je oxidace isobutyraldehydu, kde je konverze nízká, reakční rychlost vzrůstá v souvislosti s tím, že se absorpční rychlost kyslíku stává více určujícím faktorem.

Naopak je-li konverze vysoká, reakční rychlost se extrémně snižuje. Proto pro dosažení konverze blízké 100 % je nutno používat drsných reakčních podmínek, například vysoké reakční teploty a dlouhé doby zdržení.

Aby byl postup podle vynálezu ekonomicky atraktivní, používají se dva reaktory, a to jeden pro rychlou část reakce a druhý pro pomalou část reakce.

V rychlé části reakce je konverze isobutyraldehydu obvykle 90 až 95 %.

Aby se zabránilo explozi v plynné fázi, je nutno přivádět co nejmenší množství kyslíku a udržovat koncentraci kyslíku v odpadajícím plynu na co nejmenší úrovni.

Z uvedeného je zřejmé, že výhodný molární poměr přiváděného kyslíku a isobutyraldehydu je nižší než 0,5.

Použití molárního poměru kyslíku k isobutyraldehydu nižšího než 0,5 je ekonomicky nevýhodné v tom, že vzrůstá množství vedlejších produktů a klesá jak konverze isobutyraldehydu, tak selektivita na kyselinu isomáselnou.

Proto je podstatným znakem vynálezu přivádění kyslíku v molárním poměru k isobutyraldehydu o hodnotě alespoň 0,5, výhodně alespoň 0,54.

Přílišné zvýšení molárního poměru kyslíku k isobutyraldehydu má však za následek nebezpečí exploze. Kromě toho, vzhledem k omezení, vyplývajícím z ceny kyslíku, je výhodné omezovat koncentraci kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru, aby ležela mimo rozmezí exploze.

Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je v rozmezí 1 % obj. až dolní hranici exploze, výhodně v rozmezí 3 až 8 % obj. Je-li koncentrace kyslíku v odpadajících plynech nižší než 1 %, vzrůstá množství vedlejších produktů, jako je aceton, peroxidy, isopropylalkohol apod., a klesá selektivita isobutyraldehydu na kyselinu isomáselnou a výtěžek kyseliny isomáselné.

Vzhledem k nebezpečí exploze by měla koncentrace kyslíku v odpadajících plynech spadat mimo rozmezí exploze, tj. pod dolní hranici exploze.

Hodnota dolní hranice exploze pro koncentraci kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru se mění s teplotou, tlakem apod.

Reakční systém se výhodně reguluje tak, že obsah vody v reakčním roztoku se udržuje na 2,5 % hmot. nebo níže, výhodně na 2,0 % nebo níže.

Při postupu podle vynálezu se isobutyraldehyd kontinuálně oxiduje molekulárním kyslíkem. Pro tento účel lze použít buď kontinuálního postupu, kde se jak isobutyraldehyd, tak kyslík přivádějí kontinuálně, ne-

bo polokontinuálního postupu, kde se pouze kyslík přivádí kontinuálně.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu se oxidace provádí v prvním stupni v probublávací koloně při teplotě 50 až 70 °C, přičemž se konverze udržuje na 95 % nebo níže, a pak se proud vycházející z probublávací kolony podrobí další oxidaci alespoň v jednom míchaném nádržovém reaktoru při teplotě stejné nebo vyšší, než je teplota prvního stupně oxidace.

První stupeň oxidace v probublávací koloně se provádí za výše uvedených podmínek. Je ekonomicky nevýhodné provádět oxidaci v reaktoru typu probublávací kolony při vyšší konverzi než 95 %. Z tohoto důvodu se po prvním stupni oxidace v probublávací koloně, který se uskutečňuje při konverzi ne vyšší než 95 %, výhodně 90 až 95 procent, pro další oxidaci používá jeden nebo více míchaných nádržových reaktorů.

Je-li druhý stupeň oxidace prováděn v reaktoru typu probublávací kolony, kde se míchání uskutečňuje probubláváním, vyžaduje oxidace mnohem vyšší množství kyslíku, což je ekonomicky nevýhodné.

Druhý stupeň oxidace se provádí výhodně za teploty alespoň o 5 °C vyšší, než je teplota prvního stupně oxidace, výhodněji při teplotě 70 až 85 °C.

Průměrná doba zdržení v reaktoru nebo reaktorech v druhém stupni je obvykle 2 až 3 h.

Na konci druhého stupně oxidace se reakční směs 3 až 20 min zahřívá pod tlakem na 100 až 200 °C za účelem rozkladu peroxidických vedlejších produktů a pak se vede do odpařováku, kde se při tlaku v rozmezí od atmosférického tlaku do přetlaku 0,2 MPa a při teplotě 160 až 200 °C odpařuje žádaný produkt, kyselina isomáselná a nezeagovaný isobutyraldehyd a další látky. Část (přibližně 10 %) zbylých vysokovroucích látek a katalyzátoru (například isobutyraldehydu draselného) se odstraní z reaktoru a vyřadí a zbývající podíl se recirkuluje pro další použití v reaktoru.

Podle tohoto provedení lze vyrábět kyselinu isomáselnou s vysokou konverzí, vysokým výtěžkem a kratší dobou zdržení v reaktorech.

Toto provedení je tedy pro komerční výrobu kyseliny isomáselné velmi výhodné.

Způsob podle vynálezu lze různě obměňovat.

Jedním znakem způsobu podle vynálezu je recirkulace části reakčního roztoku odváděného z reaktoru zpět do reaktoru. Z tohoto hlediska by mělo být recirkulováno dostatečné množství reakčního roztoku tak, aby recirkulovaný reakční roztok měl vnitřní lineární rychlost alespoň 5 m/h, výhodně alespoň 10 m/h.

Reakční roztok může být recirkulován do reaktoru například kterýmkoli z těchto způsobů:

1) přetok z horní části reaktoru se uvádí zpět do reaktoru ve spodní části;

2) reakční roztok se odvádí ze spodní části reaktoru a vrací se do reaktoru v horní části a

3) reakční roztok se odvádí z horní části reaktoru a vrací se do reaktoru ve spodní části.

Z těchto postupů se dává přednost postupu 1), protože postup 2) zahrnuje určité problémy s ohledem na krátkou trasu výchozích látek, oddělování plynu a kontrolu hladiny kapaliny a postup 3) rovněž má určité problémy v souvislosti s kontrolou hladiny kapaliny.

Podle tohoto provedení lze vyrábět kyselinu isomáselnou s vysokou konverzí a s vysokou reakční rychlostí.

Při výhodnějším provedení způsobu podle vynálezu se část reakčního roztoku odvádí z reaktoru typu probublávací kolony prvního stupně a recirkuluje se do reaktoru prvního stupně.

Při způsobu podle vynálezu lze množství vedlejších produktů udržovat na nízké úrovni a vyrábět kyselinu isomáselnou s vysokou konverzí, s vysokým výtěžkem a s vysokou reakční rychlostí.

Pro úplnější vysvětlení vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, které však slouží pouze k ilustraci a vynález nijak neomezují.

Příklad 1

Do 300 ml reakční nádoby s pláštěm, opatřené míchadlem, se nasadí 250 ml kyseliny isomáselné (označované zde „IBAC“), obsahující 0,1 mol/l draslíku, a zahřeje se na 60 °C. Pak se přivádí roztok dále popsaného složení rychlostí 100 ml/h a vzduch rychlostí 56,2 l/h (molární poměr kyslíku k isobutyraldehydu, označovanému zde „IBD“, je 0,54) a reaktor pracuje při tlaku 0,5 MPa s průměrnou dobou zdržení 3 h:

	(% hmotnostní)
IBD	85,7
IBAC	12,48
isobutyraldehyd draselný (označovaný zde „IBAK“)	1,50
H ₂ O	0,32

Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 4,2 % obj.

Reakční směs odváděná z reaktoru prochází chladičem. Pak se odděluje plyn od kapaliny. Reakční roztok a plyn se podrobí plynové chromatografii pro stanovení složení.

Získané výsledky, tj. selektivita na AT, PO, IPA a IBAC a konverze IBD, jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

Postupuje se podle příkladu 1, avšak vzduch se přivádí rychlostí 69,9 l/h (molár-

ní poměr O₂ : IBD = 0,67). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Postupuje se podle příkladu 1, avšak obsah vody v roztoku je 3,66 % hmot. a vzduch se přivádí rychlostí 61,7 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,62). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Postupuje se podle příkladu 1, avšak roztok se přivádí rychlostí 186 ml/h a vzduch rychlostí 203,2 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 1,07) a průměrná doba zdržení je 1,6 h.

Příklad 5

Postupuje se podle příkladu 1, avšak vzduch se přivádí rychlostí 55,6 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,50). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklad 1

Postupuje se podle příkladu 1, avšak vzduch se přivádí rychlostí 54,9 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,47). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 6

Do 300 ml reakční nádoby s pláštěm, opatřené míchadlem, se nasadí 250 ml IBAC, obsahujícího 0,1 mol/l draslíku, a zahřeje se na 60 °C. Pak se přivádí roztok dále uvedeného složení rychlostí 58,5 ml/h a vzduch rychlostí 33,9 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,57) a reaktor pracuje při tlaku 0,5 MPa s průměrnou dobou zdržení 5 h.

(% hmotnostní)

IBD	85,5
IBAC	12,5
IBAK	1,61
H ₂ O	0,38

Následuje stejný postup jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 7

Postupuje se podle příkladu 6, avšak vzduch se přivádí rychlostí 41,8 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,70). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Srovnávací příklad 2

Postupuje se podle příkladu 6, avšak vzduch se přivádí rychlostí 17,2 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,29). Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

	nástřik Oz/IBD (molární poměr)	Průměrná doba zdržení (h)	Koncentrace kyslíku v plynech odpádajících z reaktoru (% objemová)	Selektivita * na vedlejší produkty (% molární)			Selektivita * na IBAC (% molární)	Konverze IBD (% molární)
				AT	PO	IPA		
příklad 1	0,54	3,0	4,2	1,80	1,51	0,79	92,5	92,7
příklad 2	0,67	3,0	7,5	1,54	0,97	0,28	94,2	92,4
příklad 3	0,62	3,0	5,5	2,3	1,15	0,74	92,0	95,8
příklad 4	1,07	1,6	13,6	1,33	1,08	0,25	94,6	84,1
příklad 5	0,50	3,0	3,5	1,88	2,38	1,34	88,8	91,0
srovnávací								
příklad 1	0,47	3,0	2,6	3,73	6,22	2,64	82,6	73,0
příklad 6	0,57	5	2,2	2,18	1,67	0,44	93,4	96,6
příklad 7	0,70	5	7,5	2,05	1,65	0,51	92,6	95,8
srovnávací	0,29	5	0,82	2,71	7,19	2,66	81,4	75,5
příklad 2								

* vztaženo na zreagovaný IBD

Ze srovnávání výsledků příkladů 1 až 7 se srovnávacími příklady 1 a 2 je zřejmé, že je-li molární poměr přiváděného O_2 k IBD nižší než 0,50, je jak selektivita na IBAC, tak konverze IBD nízká.

Příklad 8

Postupuje se podle příkladu 1, avšak vzduch se přivádí rychlostí 59,1 l/h (molární poměr O_2 : IBD = 0,58). Obsah vody na výstupu reakčního roztoku je 0,54 % hmot. Obsah kyslíku v plynu odpadajícím z reaktoru je 5,4 % obj. Získané výsledky, tj. selektivita na AT, PO, IPÁ a IBAC, jsou uvedeny v tabulce II.

Příklad 9

Postupuje se podle příkladu 8, avšak voda se přivádí rychlostí 0,082 mol/h. Obsah vody na výstupu reakčního roztoku je 2,02 procenta hmot. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Příklad 10

Postupuje se podle příkladu 8, avšak voda se přivádí rychlostí 0,165 mol/h a vzduch rychlostí 61,7 l/h (molární poměr O_2 : IBD = 0,62). Obsah vody na výstupu reakčního roztoku je 3,66 % hmot. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Nástrík O ₂ /IBD (molární poměr)	Koncentrace kyslíku v plynech odpádajících z reaktoru (% objemová)	Obsahu vody na výstupu reakčního roztoku (% hmotnostní)	AT	PO	IPA	Selektivita * na IBAC (% molární)
příklad 8	0,58	0,54	1,54	1,02	0,44	93,6
příklad 9	0,58	2,02	1,83	1,20	0,61	93,1
příklad 10	0,62	3,66	2,28	1,15	0,74	92,0

příklad 8

0,58

0,58

0,62

příklad 9

0,58

0,58

0,62

příklad 10

0,58

0,58

0,62

* vztaženo na zreagovaný IBD

93,6

93,1

92,0

0,44

0,61

0,74

1,02

1,20

1,15

1,54

1,83

2,28

Ze srovnání výsledků příkladů 8 a 9 s příkladem 10 je zřejmé, že je-li obsah vody v reakčním roztoku vyšší než 2,5 % hmot., je selektivita na IBAC nízká.

Příklad 11

Do 34 l reaktoru ve tvaru probublávací kolony s pláštěm se nasadí 26 l IBAC, obsahující 0,1 mol/l IBAK, a zahřívá se na 60 °C s plynem obsahujícím 9,35 % kyslíku, přiváděného rychlostí 12,63 m³/h. Pak se přivádí roztok IBAC/IBAK/H₂O v molárním poměru 5,87 : 0,53 : 2,28 rychlostí 0,62 l/h a IBD rychlostí 5,32 l/h (molární poměr O₂ : IBD = 0,88) a reaktor pracuje při 60 °C za přetlaku 0,6 MPa s průměrnou dobou zdržení 4,3 h. Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 4,5 % obj. Selektivity na vedlejší produkty a IBAC a konverze získané plynovou chromatografií, jsou uvedeny v tabulce III.

Pak se roztok převede do 300 ml reakční

nádoby s pláštěm, opatřené míchadlem, rychlostí 113 ml/h, přičemž se přivádí vzduch rychlostí 6,4 l/h, a reakční nádoba pracuje při 70 °C a přetlaku 0,5 MPa po dobu 3 h. Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 5,8 % obj. Selektivity na vedlejší produkty a IBAC a konverze IBD, získané plynovou chromatografií, jsou uvedeny v tabulce III.

Příklad 12

Provede se pouze první stupeň oxidace s dobou zdržení 8 h, přičemž se přivádí plyn obsahující 5,8 % kyslíku rychlostí 11,66 m³/h, IBD rychlostí 2,55 l/h a roztok IBAC/IBAK/H₂O rychlostí 0,36 l/h molární poměr O₂ : IBD = 1,06]. Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 4,2 % obj. Selektivita na vedlejší produkty a IBAC a konverze IBD, získané plynovou chromatografií, jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Selektivita *
na vedlejší produkty (% molární)

	AT	PO	IPA	Selektivita * na IBAC (% molární)	Konverze IBD (% molární)
příklad 11	1,66	1,09	0,31	96,0	90
	1,9	1,14	0,31	95,6	98,8
příklad 12	3,22	1,06	0,33	93,9	92,6

* vztaženo na zreagovaný IBD

Příklad 13

Do 34 l reaktoru ve tvaru probublávací kolony s pláštěm se nasadí 25 l IBAC, obsahujícího 0,1 mol/l IBAK, a zahřívá se na 60 °C s plynem obsahujícím 11,7 % kyslíku, přiváděným rychlostí 12,1 m³/h. Pak se přivádí roztok složený z 67,7 % mol IBAC, 6,12 % mol. IBAK a 26,2 % mol. H₂O rychlostí 0,96 l/h a IBD rychlostí 8 l/h (molární poměr O₂:IBD = 0,71) a reaktor pracuje při 60 °C za přetlaku 0,6 MPa s průměrnou dobou zdržení 3 h. Přetékající reakční roztok se vede do cirkulační nádrže a recirkuluje se do spodní části takovou rychlostí, že recirkulovaný roztok má vnitřní lineární rychlost 44,5 m/h. Z cirkulační nádrže se odebírají vzorky reakčního roztoku a analyzují plynovou chromatografií. Odpadní plyn

odháněný z hlavy prochází chladičem a odlučovačem kapek, načež se podrobuje plynové chromatografii. Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 4,2 % obj.

V tabulce IV jsou uvedeny získané výsledky, tj. selektivita na vedlejší produkty AT, PO a IPA, selektivita na žádaný IBAC, konverze IBD a rychlostní konstanta.

Příklad 14

Postupuje se podle příkladu 13, avšak vynechá se cirkulace reakčního roztoku. Koncentrace kyslíku v plynech odpadajících z reaktoru je 5,2 % obj. Získané výsledky, tj. selektivita na AT, PO, IPA a IBAC, konverze IBD a rychlostní konstanta, jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

	Selektivita *		IPA	Selektivita * na IBAC (% molární)	Konverze IBD (% molární)	Rychlostní konstanta (mol/l/h)
	AT	PO				

příklad 13

2,65

1,18

0,40

94,3

84,8

3,00

příklad 14

2,94

1,36

0,26

94,0

74,6

2,40

* vztaženo na zreagovaný IBD

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy kyseliny isomáselné kontinuální oxidací isobutyraldehydu molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík, v kapalně fázi v přítomnosti sloučeniny obsahující alkalický kov, vyznačující se tím, že se oxidace provádí za molárního poměru přiváděného kyslíku a isobutyraldehydu o hodnotě 0,5 až 1,07.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se koncentrace kyslíku v plynech odpařujících z reaktoru udržuje v rozmezí 1 % obj. až dolní hranici exploze.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se oxidace provádí v prvním stupni v probublávací koloně při teplotě 50 až 70 °C, přičemž se konverze udržuje na hodnotě nižší nebo rovné 95 %, a pak se proud vycházející z probublávací kolony podrobí další oxidaci alespoň v jednom míchaném nádržovém reaktoru při teplotě 55 až 85 °C.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se obsah vody v reakčním roztoku udržuje na hodnotě nejvýše 2,5 % hmot.