



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208132

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 28 08 79
(21) (PV 5846-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 28 08 78
(P 28 37 457.4) Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/06
C 07 C 51/56

- (72) Autor vynálezu GOLIASCH KARL dr., BERGISCH-GLADBACH, MÜLLER HERBERT dr., KOBLENZ a
PELSTER HEINRICH dr., ODENTHAL (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby anhydridu kyseliny benzoové

Vynález se týká způsobu výroby anhydridu kyseliny benzoové z benzotrichloridu a kyseliny benzoové.

Je známa výroba anhydridu kyseliny benzoové reakcí benzotrichloridu s benzoanem sodným při teplotách 160 až 170 °C (DE patent č. 368 340, příklad 4).

Tento způsob má tu nevýhodu, že je nutno po ukončení reakce oddělit anhydrid kyseliny benzoové od vytvořených solí. Oddělení anhydridu kyseliny benzoové od solí je technicky náročné, neboť soli jsou v jemné, těžko filtrovatelné formě.

Také oddělení anhydridu kyseliny benzoové destilací je málo hospodárné, neboť destilace se provádí ve vakuu při teplotách asi okolo 200 °C a musí být prováděna ve speciálních aparaturách kvůli solím, které způsobují korozi a jsou obsaženy v destilační břečce.

Stejně tak málo je hospodárná extrakce reakční směsi pro izolaci anhydridu kyseliny benzoové, protože jsou potřebné přídavné aparatury a velká množství rozpouštědel. Nakonec je nutno oddělit extrakt od solí, z čehož vyplývají výše uvedené potíže.

Nyní byl nalezen způsob výroby anhydridu kyseliny benzoové, který se provádí tak, že se nechá reagovat benzotrichlorid s kyselinou benzoovou v molárním poměru od 1:2 do 1:3 při teplotách v rozsahu od 100 do 200 °C.

Při přednostním způsobu podle vynálezu se použije molárního poměru benzotrichloridu ke kyselině benzoové 1:2,5. Reakce probíhá při 140 až 180 °C.

Po ukončení reakce se oddělí, destilací při teplotě 120 až 200 °C, výhodně 140 až 180 °C a tlaku v oblasti 1,33 kPa až 26,6 kPa, výhodně 2,66 až 13,3 kPa, zbylá nezreago-

vaná kyselina benzoová a ještě neúplně zreagovaný benzotrichlorid, stejně jako benzoylchlorid, vzniklý v malém množství jako vedlejší produkt.

Přitom zůstává anhydrid kyseliny benzoové v destilační nádobě jako vysokovroucí destilační zbytek v čisté formě ($\approx 98\%$ čistota). Celková oddělená destilační směs, sestávající z kyseliny benzoové, benzotrichloridu a benzoylchloridu, se vede nazpět a přidává se k výchozí reakční směsi, tj. k nové vsádce. Tímto způsobem se vsádkové složky plně přemění a docílí se téměř kvantitativního výtěžku anhydridu kyseliny benzoové.

K urychlení reakce a ke zlepšení přeměny se může uvádět do reakční směsi plyn. Přitom se obecně postupuje tak, že množství inertního plynu během doby zavádění pomalu stoupá. Konečné množství inertního plynu může přitom stoupnout asi od dvojnásobku do desetinásobku, například čtyřnásobku až osminásobku, vztaženo na výchozí množství inertního plynu. Současně se zaváděním inertního plynu stoupá pomalu reakční teplota asi od 120 na 180 °C.

Jako inertní plyn přichází v úvahu dusík.

Množství inertního plynu, přiváděné do reakční směsi, je závislé na množství vsazeného materiálu a na rozměrech reaktoru a obecně je asi 1 až 10 m³, přednostně 3 až 8 m³ za hodinu na m³ reakčního objemu.

Stejného výsledku, tj. urychlení reakce a zlepšení přeměny lze dosáhnout, když se místo zavádění inertního plynu k reakční směsi přidá inertní organické rozpouštědlo. Přitom se přednostně inertní organická rozpouštědla nepřidávají na začátku reakce, ale až po dosažení asi 60% přeměny a odeznění prvního silného vývoje chlorovodíku. Je vhodné, přidává-li se inertní organické rozpouštědlo ve více malých dávkách nebo kontinuálně k reakční směsi tak, že se reakční směs udržuje pod zpětným tokem při teplotě asi 150 až 180 °C reakční březky.

Například mohou být použity alifatické, cykloalifatické, aralifatické nebo aromatické uhlovodíky až s 12 atomy uhlíku, výhodně až s 8 atomy uhlíku, které mohou být jednou nebo vícekrát substituované halogenem a/nebo alkylem s 1 až 10, výhodně 1 až 8 atomy uhlíku.

Jako halogeny mohou být uvedeny fluor, chlor, brom výhodně fluor, chlor.

Jako popřípadě substituované alifatické uhlovodíky mohou být například uvedeny pentan, hexan, dichlormethan, trichlormetan, tetrachlormetan, 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,2-trichlorethylen, 1,2-dichlorbutan, výhodně hexan.

Jako popřípadě substituované cykloalifatické uhlovodíky mohou být uvedeny cyklohexan, methylcyklohexan, výhodně cyklohexan, jako popřípadě substituované aralifatické uhlovodíky mohou být uvedeny toluen, xylen, trimethylbenzen, ethylbenzen, výhodně toluen a jako popřípadě substituované aromatické uhlovodíky mohou být uvedeny benzen, fluorbenzen, chlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen, 1-chlortoluen, výhodně chlorbenzen.

Při způsobu podle vynálezu se přednostně používají jako inertní organická rozpouštědla chlorované alifatické nebo aromatické uhlovodíky jako dichlormethan, chlorbenzen, dichlorbenzen.

Inertní rozpouštědla se mohou přidávat k reakční směsi jednotlivě nebo ve směsích. Je také možné, že se do reakční směsi zředěné rozpouštědlem přivádí inertní plyn.

Množství přidávaného inertního organického rozpouštědla je závislé na druhu rozpouštědla a může být snadno stanoveno předběžným pokusem.

Urychlení reakce může být též dosaženo připojením mírného vakua. Přitom se pracuje při tlaku asi 93,1 až 50,54 kPa, výhodně 56,5 až 53,2 kPa.

Způsob podle vynálezu může být prováděn jako diskontinuální nebo jako kontinuální.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se uvede do reakce v kotli s míchačem benzotrichlorid s kyselinou benzoovou v molárním poměru 1 : 2,5 za míchání a zahřívání asi na 140 až 150 °C. Zahřívá se tak dlouho, až začne dlouhodobý, stejnosměrný, u konce reakce slabší, vývin chlorovodíku. Po odeznění prvního vývoje chlorovodíku se začne zavádět do reakční směsi dusík. Přitom se obecně postupuje tak, že množství dusíku během doby zavádění pomalu stoupá. Konečné množství dusíku může být dvou- až desetinásobné proti výchozímu množství.

Po uvolnění 2,5 mol chlorovodíku, vztaženo na vložený benzotrichlorid, se reakce přeruší. Nakonec se reakční směs zpracuje oddestilováním ve vakuu asi při 2,66 až 13,3 kPa a teplotě asi 140 až 180 °C. Přitom se nezreagovaná kyselina benzoová se zbylým benzotrichloridem a benzoylchloridem oddělí od anhydridu kyseliny benzoové, který zůstává v čisté formě jako zbytek.

Anhydrid kyseliny benzoové připravený způsobem podle vynálezu z benzotrichloridu a kyseliny benzoové, je nededilující surovina vysoké čistoty (≥ 90%) a téměř bezbarvá. Vý- těžky jsou asi 95 % teorie, vztaženo na benzotrichlorid. Anhydrid kyseliny benzoové obsahuje méně než 1 % kyseliny benzoové a méně než 0,2 % benzoylchloridu (počítáno se zmydelnitelného obsahu Cl méně než 0,05 %).

Předností způsobu podle vynálezu jsou především v téměř kvantitativní přeměně benzotrichloridu na anhydrid kyseliny benzoové, stejně jako ve vysoké čistotě, ve které se tento anhydrid získá bez předchozí destilace.

Dále způsob podle vynálezu není třeba provádět ve drahých speciálních aparaturách a není třeba dalších dělicích operací, neboť při tomto reakčním způsobu není třeba dělit výchozí látky od anhydridu kyseliny benzoové.

Anhydrid kyseliny benzoové je například cenným meziproduktem pro výrobu benzoylkyanidu, který vzniká například reakcí s kyselinou kyanovodíkovou a který se používá k výrobě prostředků pro ochranu rostlin (např. DOS č. 2 224 161).

Způsob podle předmětu vynálezu je popsán v následujících příkladech provedení, aniž by jimi byl jakkoli omezen.

P ř í k l a d 1

Ve smaltovaném kotli o obsahu 1 m³, opatřeném míchačem, s chlazením i topením a s připojeným skleněným destilačním zařízením, se uvede do reakce zahřátím na 140 až 150 °C asi 500 kg (4,1 mol) kyseliny benzoové a asi 320 kg (1,64 mol) benzotrichloridu. Zahřívání se řídí podle vyvíjení chlorovodíku. To trvá asi 5 hodin. Unikající chlorovodík je veden do připojené absorpční předlohy pro výrobu kyseliny chlorovodíkové.

Následující vsádka se připojí k destilátu ze vsádky předchozí sestávajícímu asi z 200 až 300 kg směsi asi z 10 až 30 % benzotrichloridu, 50 až 80 % benzoylchloridu a 5 až 10 % kyseliny benzoové. K nové vsádce se přidá tolik kyseliny benzoové a benzotrichloridu, že molární poměr kyseliny benzoové a benzotrichloridu je asi 1 : 2,5. Přitom se obsah Cl v destilátu z předchozí vsádky považuje výhradně za obsah benzotrichloridu.

Po 3 až 4 hodinách reakční doby při 140 °C ustává vývoj chlorovodíku. Ponořenou trubkou se nyní začne přivádět dusík. Množství dusíku stoupá asi od 1 m³ za hodinu na počátku asi na 5 m³ za hodinu během pěti hodin.

Během asi 10 hodin se uvolní hlavní množství chlorovodíku. Průběh reakce je analyticky sledován. Reakce se pak přeruší, jeli uvolněno nejméně 2,5 mol chlorovodíku ze vsazeného benzo-trichloridu.

Po přerušení reakce se anhydrid kyseliny benzoové oddělí destilací při 140 až 180 °C a tlaku 2,6 až 13,3 kPa od zbytků nezreagované kyseliny benzoové a neúplně zreagovaného benzo-trichloridu, jakož i benzoylchloridu vzniklého jako vedlejší produkt. Anhydrid kyseliny benzoové zbývá jako vysokovroucí destilační zbytek v čisté formě ($\approx 98\%$) v destilační nádobě. Celková oddělená destilační směs sestávající z kyseliny benzoové, benzo-trichloridu a benzoylchloridu (jak je výše popsáno) se vede zpět a přidává k nové reakční vsádce.

Při provedení 16 vsádek popsáním způsobem se použije celkem 5 198 kg benzo-trichloridu a 8 806 kg kyseliny benzoové a získá se celkem 10 376 kg anhydridu kyseliny benzoové v čistotě $\approx 98\%$ jako destilačního zbytku.

Jako vedlejší produkt se získá 844 kg destilátu (předkap), který při obsahu Cl⁻ (vztaheno na čistý benzo-trichlorid) asi 30 %, odpovídá 465 kg benzo-trichloridu a 379 kg kyseliny benzoové. Po odpovídající vsádkové korektuře se vypočte výtěžek 95 % teorie, vztaheno na benzo-trichlorid a 100 % teorie, vztaheno na kyselinu benzoovou.

P ř í k l a d 2

Do 1 l tříhrdlé baňky, opatřené míchadlem, dávkovací nálevkou a zpětným chladičem (postavené na vhodných laboratorních vahách) se vloží 392 g (2 mol) benzo-trichloridu a 610 g (5 mol) kyseliny benzoové. Při tomto pokusu se sleduje průběh reakce na základě vyvíjením chlorovodíku způsobené ztráty hmotnosti; 100% přeměna se uvažuje při ztrátě hmotnosti 182,5 g.

Byly provedeny tyto pokusy:

1. reakce bez zavádění dusíku,
2. reakce se zaváděním dusíku a
3. reakce za přídavku chlorbenzenu (po 3 hodinách reakční doby se přidává po částech celkem 193 g chlorbenzenu).

Křivky závislosti přeměny na čase, zjištěné na základě ztrát hmotnosti jsou vedeny na připojeném výkresu, kde je znázorněna závislost reakční přeměny na čase. Na ose y je uvažována přeměna v % a na ose x je reakční doba v hodinách. Křivka označená písmenem a představuje průběh reakce s chlorbenzenem, křivka označená písmenem b označuje průběh reakce bez přísady a křivka označená písmenem c označuje průběh reakce s dusíkem.

Pokusy ukazují, že přidání chlorbenzenu, proti přivádění dusíku, několikrát zkrátí reakční dobu a přeměny se mohou zvýšit. Přitom se chlorbenzen po částech nepřidává na počátku reakce, ale teprve po 2/3 přeměny ve větších dávkách a přidává se tak, že vsádka neustále refluxuje asi při 180 °C teploty reakční břečky.

P ř í k l a d 3

Do 2 l trojhrdlé baňky, opatřené míchadlem a zpětným chladičem se umístí 586,5 g (3 mol) benzo-trichloridu a 722 g (6 mol) kyseliny benzoové a zahřívá se na 150 °C, přitom začne odštěpování chlorovodíku asi při 110 °C. Po 5 hodinách se zahřeje na 180 °C a na této teplotě se udržuje 3 hodiny. Potom se oddestiluje ve vakuu (140 až 180 °C, 2,6 až 2,66 kPa)

nepřeměněný benzotrichlorid a kyselina benzoová, stejně, jako vedlejší produkt benzoylchlorid (960 g destilátu). Jako destilační zbytek zůstane 703,9 g anhydridu kyseliny benzoové (98,2 %, teplota tání 39 až 40 °C), tj. 77,8% přeměna.

Při opakovaných pokusech za přivádění destilátu z předchozích pokusů ke vsádce se získá prakticky kvantitativní výtěžek, vztaženo na kyselinu benzoovou.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby anhydridu kyseliny benzoové z benzotrichloridu, vyznačující se tím, že se nechá reagovat benzotrichlorid s kyselinou benzoovou v molárním poměru od 1:2 do 1:3 s výhodou 1:2,5, při teplotách v rozsahu od 100 do 200 °C, s výhodou od 140 do 180 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se oddělí od reakční směsi benzoylchlorid, vzniklý jako vedlejší produkt a zbylá nezreagovaná kyselina benzoová a zbylý nezreagovaný benzotrichlorid a přivádí se zpět do výchozí reakční směsi.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se do reakční směsi přivádí inertní plyn a/nebo se k reakční směsi přidává inertní organické rozpouštědlo.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se jako inertního plynu použije dusíku.

5. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se použije inertních organických rozpouštědel, která se za reakčních podmínek odpaří, s výhodou chlorbenzen, dichlorbenzen a/nebo dichlormethan.

1 list výkresů

