

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

130 960

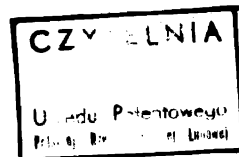
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 10 15 (P. 233447)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 04 25

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30



Int. Cl.³ C07C 51/54

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: ASHLAND OIL, Inc., Ashland (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu izomasłowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika kwasu izomasłowego z odpowiedniego fluoru monoacylu.

Wiadomo, że olefiny reagują łatwo z tlenkiem węgla w niskiej temperaturze i pod średnio wysokim ciśnieniem w obecności silnego kwaśnego środowiska, zwykle stanowiącego bezwodny fluorowodór, stężony kwas siarkowy lub bezwodny kwas chlorosulfonowy. Postulowany mechanizm karbonylowania jest zwykle określany jako reakcja Kocha i jest przykładowo opisany w opisie patentowym St. Zjed. Ameryki nr 2 831 877. Największą trudnością w realizowaniu reakcji Kocha na skalę przemysłową do wytwarzania niższych kwasów karboksylowych jest trudność odzyskiwania kwasu katalizującego w postaci nadającej się do zawracania do obiegu.

Komatsu i inni w Bull. Jap.Pet.Inst., 16, 124 - 131 (1974) stwierdzają, że ten problem odzyskiwania jako taki odnosi się zwłaszcza do reakcji Kocha, w której stosuje się niższą olefinę. Podają oni sposób postępowania dla odzyskiwania HF, który następuje po wytworzeniu kwasu piwalowego zgodnie z reakcją Kocha. Polega on na hydrolizowaniu mieszaniny reakcyjnej równomolową mieszaniną fluorowodoru i wody (54% wodny HF) i destylacji w celu odzyskania bezwodnego HF. Następnie hydrolizuje się pozostałość w postaci równomolowego kompleksu HF z kwasem piwalowym, stosując minimalną ilość wody aby utworzyć dwie warstwy. Warstwę górną stanowi wytwarzany kwas karboksylowy a drugą zawracany do obiegu 54% wodny HF.

Niestety sposób ten nie nadaje się do zastosowania w podobnym procesie wytwarzania kwasu izomasłowego, gdyż ten kwas karboksylowy jest rozpuszczalny w 50% wodnym HF. Jedyną drogą, aby przeprowadzić rozdzielanie faz jest rozcieńczenie roztworu kwasu karboksylowego znaczną ilością wody. W wyniku tego nie odzyskuje się skutecznie do użycia w procesie jednego mola HF na mol wytworzonego kwasu karboksylowego.

Sposób według wynalazku dotyczy całkowitego procesu wytwarzania bezwodnika kwasu izomasłowego w reakcji Kocha, w której jako środowisko reakcji lub katalizator stosuje się ciekły bezwodny HF. Jego celem jest zapewnienie procesu, w którym HF można odzyskiwać w zasadzie całkowicie w postaci bezwodnej nadającej się do zawracania do obiegu.

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu masłowego polegający na karbonylowaniu w jego początkowej fazie propylenu w obecności znacznego molarnego nadmiaru ciekłego bezwodnego fluorowodoru z przekształceniem propylenu w chlorek izobutyrylu, frakcjonowaniu otrzymanej mieszaniny i zawracaniu do procesu odzyskanego nieprzereagowanego bezwodnego fluorowodoru oraz hydrolizie pozostałości składającej się w zasadzie

z otrzymanego fluorku izobutyrylu według wynalazku charakteryzuje się tym, że fluorek izobutyrylu hydrolizuje się częściowo w temperaturze 0 - 100°C w obecności akceptora fluorowodoru i 0,05 - 0,5 mola wody na mol fluorku izobutyrylu, po czym wygasa się wodą reakcją hydrolizy i otrzymaną fazę ciekłą stanowiącą mieszaninę w stanie równowagi, składającą się w zasadzie z fluorku izobutyrylu i bezwodnika kwasu izomasłowego poddaje się destylacji frakcjonowanej, zwracając do etapu hydrolizy otrzymaną górną frakcję fluorku izobutyrylu i odbiera się jako produkt frakcję bezwodnika kwasu izomasłowego.

Reakcję hydrolizy prowadzi się w takim zakresie, aby woda użyta do wygaszania reakcji zapewniała równowagową mieszaninę składającą się w zasadzie z fluorku izobutyrylu, bezwodnika kwasu izomasłowego i kompleksu HF ze wspomnianym akceptorem, utworzonego podczas reakcji hydrolizy. Następnie usuwa się stały kompleks, produkt hydrolizy poddaje się frakcjonowanej destylacji, uzyskując górną frakcję fluorku izobutyrylu do zwracania do obiegu i frakcję pośrednią, składającą się głównie z bezwodnika kwasu izomasłowego. Zużyty akceptor HF regeneruje się, zwracając bezwodny HF i akceptor HF do obiegu.

Na rysunku przedstawiono schematycznie schemat procesu, ilustrujący wytwarzanie bezwodnika kwasu izomasłowego na drodze karbonylowania propylenu w obecności bezwodnego HF, w którym sposób według wynalazku stosuje się do wewnętrznego, cyklicznego ponownego użycia bezwodnego HF.

Chociaż sposób według wynalazku dotyczy tylko pewnych aspektów całego procesu wytwarzania bezwodnika kwasu izomasłowego, z którego znaczna część należy do stanu techniki, szczegółowy opis sposobu według wynalazku musi być wyjaśniony w kontekście całego rozważanego schematu procesu. Jak przedstawiono na rysunku, w reaktorze karbonylowania 1 poddaje się reakcji bezwodny fluorowodor, propylen pochodzący z przerobu ropy naftowej i tlenek węgla, wytwarzając fluorek izobutyrylu z selektywnością w zasadzie 100%. W związku z tym należy wspomnieć o warunkach pracy reaktora, które określa się jako optymalne dla poszczególnych jego konstrukcji. Dla różnych konstrukcji reaktora warunki te mogą, lecz nie muszą być optymalne. Określenie jednak takich warunków dla każdej określonej konstrukcji leży w możliwościach przeciętnego fachowca w tej dziedzinie.

Reakcję karbonylowania prowadzi się pod ciśnieniem $333,2 \cdot 10^5$ Pa, zapewniając doprowadzanie strumieniem 11 tlenku węgla i temperaturę 30°C. Strumień zasilający propylen 10 łączy się ze strumieniem bezwodnego HF 12 zapewniając w reaktorze karbonylowania ich wzajemny stosunek 1:15. Czas przebywania w reaktorze wynosi 30 minut. Strumień odcieku 13 z reaktora przepływa przez zawory do adiabaticznego rozprężania (nie pokazane) do odbieralnika lub wstępnego zbiornika rzutowego 2, w którym utrzymuje się ciśnienie $19,6 \cdot 10^5$ Pa.

Strumień gazu 14 odpływającego z odbieralnika 2 przepływa przez skrubler 3, podczas gdy kondensat, składający się głównie z fluorku izobutyrylu i ciekłego HF wprowadza się jako strumień 16 do urządzenia do destylacji HF 4. Górną frakcję HF wraz z uzupełniającym HF stanowi główny strumień 12 zasilający reaktor w HF. Pozostałość fluorku izobutyrylu z urządzenia do destylacji HF 4 wprowadza się do hydrolizera 5 jako strumień zasilający 18 hydrolizera. Do hydrolizera wprowadza się strumieniem 19 wodę, stanowiącą odciek ze skrubera gazu 3. Ponadto do hydrolizera 5 doprowadza się strumień akceptora HF, który w tym szczególnym przypadku przykładowo stanowi fluorek sodu.

Hydrolizę prowadzi się w temperaturze 0 - 100°C, korzystnie 0 - 40°C, w obecności 0,05 - 0,5 mola wody na mol fluorku izobutyrylu obecnego w mieszaninie reakcyjnej poddawanej hydrolizie, korzystnie 0,2 - 0,4 mola wody na mol fluorku izobutyrylu. Ważne jest, aby podczas reakcji hydrolizy do wygaszenia (ekstynkcji) stosować wodę. Powstały produkt reakcji hydrolizy stanowi równowagową mieszaninę bezwodnika kwasu izomasłowego, fluorku izobutyrylu i skompleksowanego fluorku sodu. Dalszą cechą sposobu według wynalazku jest utrzymywanie odpowiedniej ilości fluorku izobutyrylu w równowagowej mieszaninie, która, co ważne, służy jako rozpuszczalnik bezwodnika kwasu izomasłowego. Po odzyskaniu skompleksowanego fluorku sodu przez odśrodkowanie, jak pokazano na rysunku, na filtrze 7 lub w dowolny inny odpowiedni sposób, np. przez odwirowanie, fazę homogeniczną wprowadza się jako strumień 20 do kolumny do destylacji frakcyjnej produktu 6. Frakcję górną fluorku izobutyrylu z kolumny 6 zwraca się do obiegu do hydrolizera 5, a frakcję produktu stanowiącego bezwodnik kwasu izomasłowego odzyskuje się jako strumień 21.

Chociaż powyższy opis odnosi się do stosowania fluorku sodu jako akceptora fluorowodoru, można do tego celu stosować szereg innych związków. Akceptorem fluorowodoru może być dowolny związek, będący akceptorem protonów, lecz jednocześnie nie wchodzący w konkurencyjną reakcję z fluorkiem izobutyrylu albo bezwodnikiem kwasu izomasłowego. Korzystnymi akceptorami są fluorki metali alkalicznych, zwłaszcza wymieniony przykładowo poprzednio fluorek sodu. Sole te są atrakcyjne, gdyż łatwo tworzą kompleks z HF i są łatwe do regenerowania na drodze obróbki cieplnej, podczas której uwalniają bezwodny HF. Innym odpowiednim akceptorem, który można regenerować pod wpływem ciepła, jest węgiel aktywowany. Jako akceptory mogą też służyć trzeciorzędowe aminy, zasadowe żywice jonowymiennne jak również tlenki metali alkalicznych. Jednakże regenerowanie tych ostatnich akceptorów nie jest tak łatwe jak w przypadku akceptorów wskazanych jako korzystne.

Wracając do schematu przedstawionego na rysunku, skompleksowany fluorek sodu przepływa jako strumień 22 z filtru 7 do regeneratora HF 8. W tym przypadku regenerator ma postać prostego pieca. Powstały HF,

odprowadzany jako strumień 23 łączy się ze strumieniem 17 z urządzenia do destylacji HF 4 i zawraca do reaktora karbonylowania 1 wraz z uzupełniającym HF. Zregenerowany fluorek sodu zawraca się strumieniem 24 do hydrolizera 5.

Przykład I. W celu zilustrowania najlepiej metody realizacji sposobu według wynalazku, poprzedni szczegółowy opis uzupełniono, podając dane dotyczące składu poszczególnych strumieni przedstawionych na rysunku. Dane te dotyczą instalacji o zdolności produkcyjnej 454 kg moli bezwodnika kwasu izomastowego na godzinę. Odpowiednie szybkości przepływu (kg. moli/godzinę) dla różnych strumieni zestawiono w tabelcy.

Tabela
Szybkość przepływu strumienia w procesie wytwarzania bezwodnika
kwasu izomastowego /kg.moli/godzinę/

Strumień nr	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Propylen	220,0			6,6	6,5	6,3	0,1	23,1		0,2	0,2				
Propan	94,3			94,3	94,0	90,0	0,3	0,3		0,3	0,3				
Tlenek węgla		242,0		28,6	27,7	27,3	0,9	0,9		0,4	0,4				
Fluorowodor			3300	3088,5	10	ślady	3076,5	3000/-	10	18,4	128,4	ślady		229,1	
Fluorek izobutyrylu				202,7			202,7	5	200,7		równoważowe				
Kwas izomastowy										2	równoważowe				
Bazwodnik kwasu izomastowego											równoważowe	98,0			
Woda						5,2				101,4					
Ciepłe fluorki				10,7			10,7	0,7	10						
Fluorek sodu															
Kompleks NaHF ₂													229,1		229,1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu izomasłowego polegający na karbonylowaniu propylenu w obecności znacznego nadmiaru ciekłego, bezwodnego fluorowodoru, frakcjonowaniu otrzymanej mieszaniny i zawracaniu do procesu nieprzereagowanego bezwodnego fluorowodoru oraz hydrolizie otrzymanego fluorku izobutyrylu, z n a m i e n n y t y m, że fluorek izobutyrylu hydrolizuje się częściowo w temperaturze 0 - 100°C w obecności akceptora fluorowodoru i 0,05 - 0,5 mola wody na mol fluorku izobutyrylu, po czym wygasza się wodą reakcję hydrolizy i otrzymaną fazę ciekłą stanowiącą mieszaninę w stanie równowagi składającą się w zasadzie z fluorku izobutyrylu i bezwodnika kwasu izomasłowego poddaje się destylacji frakcjonowanej, zawracając do etapu hydrolizy otrzymaną górną frakcję fluorku izobutyrylu i odbiera się jako produkt frakcję bezwodnika kwasu izomasłowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że hydrolizę prowadzi się w temperaturze 0 - 40°C i w obecności 0,2 - 0,4 mola wody na mol fluorku izobutyrylu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że z mieszaniny reakcyjnej z etapu hydrolizy odzyskuje się kompleks fluorowodoru z akceptorem i ogrzewa, otrzymując bezwodny fluorowodór, który zawraca się do procesu i zregenerowany akceptor, który stosuje się ponownie w etapie hydrolizy.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek metalu alkalicznego.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako akceptor fluorowodoru stosuje się fluorek sodu.

