

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 860

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12q,21

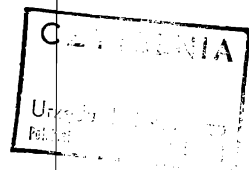
Zgłoszono: 10.04.1967 (P. 119 925)

Pierwszeństwo: 09.04.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 37/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 28.03.1974



Twórcy wynalazku: Lothar Hörnig, Therese Quadflieg

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt nad Me-
nem (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania estrów fenylowych i ewentualnie fenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów fenylowych i ewentualnie fenolu przez reakcję benzenu z alifatycznym kwasem karboksylowym.

Znane są metody, w których tworzy się fenol przez bezpośrednie utlenianie benzenu za pomocą tlenu. Są to np. metody termiczne z zastosowaniem bardzo wysokiej temperatury rzędu około 800°C, w których otrzymany fenol łatwo ulega dalszemu utlenianiu, w wyniku czego powstają znaczne straty wskutek zmniejszenia wydajności. W obecności katalizatorów można przeprowadzić utlenianie w temperaturze około 400°C, przy czym jednak obok benzenu powstaje niepożądany dwufenyl.

Dlatego sposoby otrzymywania estru fenyloвого przez bezpośrednie oddziaływanie kwasów karboksylowych na benzen nie były dotąd znane. W przypadku wytwarzania np. octanu fenylu stosuje się fenol, który poddaje się reakcji z chlorem acetylu albo z bezwodnikiem kwasu octowego.

Opisano już także reakcję benzenu i kwasu octowego z octanem palladu w temperaturze 100°C, która prowadzi głównie do wytwarzania dwufenylu obok niewielkiej ilości octanu fenylu. Zachodzi w tym przypadku reakcja stechiometryczna, ponieważ zastosowana sól palladu podlega nieodwracalnie reakcji wymiany natomiast nie następuje kataliza, która obejmuje regenerację

2

soli, w wyniku czego możliwa jest reakcja wymiany przekraczająca stosunki stechiometryczne.

Obecnie okazało się, że benzen, kwas karboksylowy i tlen można poddawać reakcji katalizacyjnej w obecności platyny i/albo palladu, przy czym wydajność octanu fenylu lub fenolu, w odniesieniu do przereagowanego benzenu jest prawie 100%-wa. Dwufenyl nie tworzy się przy tym wcale.

Sposób według wynalazku polega na tym, że poddaje się reakcji mieszaninę benzenu, kwasu alifatycznego zawierającego 2—3 atomy węgla i tlenu cząsteczkowego, w obecności katalizatora, który zawiera 0,1—10% wagowych platyny i/lub palladu, osadzonego na nośniku oraz soli silnej zasady i słabego kwasu jako aktywatora.

Jako kwasy karboksylowe stosuje się alifatyczne kwasy karboksylowe o 2—3 atomach węgla, jak kwas octowy i kwas propionowy. Kwasy stosuje się korzystnie w możliwie stężonej postaci, np. kwas octowy w postaci kwasu octowego lodowatego. Niewielkie ilości wody w zastosowanych kwasach nie są jednak szkodliwe. Można również stosować mieszaniny kwasów karboksylowych z odpowiadającymi im bezwodnikami.

Tlen wprowadza się do mieszaniny w postaci elementarnej, można jednak również stosować do tego celu powietrze z wykorzystaniem zawartego w nim tlenu. W przypadku prowadzenia składni-

ków reakcji w obiegu najkorzystniej stosuje się tlen czysty lub o znacznym stopniu czystości.

Substancje wyjściowe mogą zawierać również inne substancje, nie przeszkadzające w uzyskiwaniu zastrzeżonych produktów reakcji, jak np. węglowodory nasycone, gazy szlachetne, tlenki węgla lub wodę.

Jako katalizatory stosuje się platynę i/albo pallad. Metale szlachetne lub ich mieszaninę można stosować bez nośnika, np. w postaci koloidalnej. Korzystnie jednak metal szlachetny użyty jako katalizator osadza się w postaci możliwie silnie rozdrobnionej na nośniku, zwłaszcza w przypadku prowadzenia reakcji w fazie gazowej. Jako nośniki stosuje się korzystnie materiały nośnikowe o rozwiniętej powierzchni, np. tlenek glinu, krzemian glinu, żel krzemionkowy, węgiel, zeolity, pumeks, glinki, skałenie, sita molekularne.

Stężenie metali szlachetnych na nośniku może wahać się w szerokich granicach. W wielu przypadkach skuteczne są już bardzo niewielkie stężenia metali szlachetnych, np. 0,1–10% wagowych, w odniesieniu do całkowitego ciężaru układu składającego się z nośnika i katalizatora. Jednak estry fenyłowe lub fenol otrzymuje się również już przy stężeniach poniżej 0,1% wagowych, np. aż do 0,05% wagowych albo przy stężeniach jeszcze mniejszych. Można oczywiście stosować również stężenia powyżej 10% wagowych z pozytywnym wynikiem. Osadzenie metali szlachetnych na nośniku przeprowadza się w znany sposób. Oprócz metali szlachetnych katalizator może także zawierać jeszcze niewielkie ilości, np. do 50% atomowych, innych metali, które same nie są aktywne, np. złoto, miedź, srebro, żelazo, mangan.

Jako aktywatory stosuje się sole metali alkalicznych użytych kwasów karboksylowych i/albo kwasu fosforowego. W przypadku zastosowania w reakcji kwasu octowego stosuje się zatem korzystnie octan metalu alkalicznego. W zależności od sposobu przeprowadzenia reakcji aktywator można dodawać w postaci stałej na nośniku albo też w postaci roztworu lub zawiesiny w ciekłych składnikach reakcji. Ilości aktywatora mogą się wahać w szerokich granicach.

Reakcję można prowadzić w temperaturze zmieniającej się w szerokim zakresie, w zależności od różnych czynników, jak rodzaj użytego kwasu karboksylowego, temperatura rozkładu powstałego estru itd. Proces prowadzi się korzystnie w temperaturze 100–200°C.

Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem normalnym, niższym lub wyższym od normalnego. Korzystnie stosuje się ciśnienie 1–12 ata.

Szczególnie korzystne jest przeprowadzenie procesu według wynalazku w fazie gazowej lub parowej, przy czym substancje wyjściowe w stanie gazowym lub pary przeprowadza się przez katalizator osadzony na nośniku. Można jednak prowadzić proces również w fazie ciekłej, przy czym kwas karboksylowy doprowadza się w postaci ciekłej do kontaktu z katalizatorem w obecności benzenu i tlenu.

Stosunki biorących udział w reakcji składników

w mieszaninie mogą się wahać w szerokich granicach. W wielu przypadkach stosuje się nadmiar benzenu i tlenu. W przypadku prowadzenia procesu w skali technicznej należy jednak uważać, aby składniki nie tworzyły mieszaniny wybuchowej.

Nieprzereagowane składniki reakcji, benzen, kwas karboksylowy i tlen stosuje się korzystnie ponownie do przeprowadzenia reakcji.

Podczas reakcji powstaje mieszanina estru fenyłowego użytego kwasu karboksylowego i fenolu. Stosunek obu tych produktów w mieszaninie może ulegać zmianie w szerokich granicach, w zależności od warunków procesu, jak temperatura, ciśnienie, czas pozostawiania mieszaniny w reaktorze, zawartość wody w katalizatorze itd.

Wydzielenie produktu głównego mieszaniny reakcyjnej, zawierającej estry i ewentualnie fenol, przeprowadza się w znany sposób. Ester można użyć bezpośrednio lub ewentualnie przeprowadzić także w fenol na drodze hydrolizy lub termicznego rozszczepienia.

Sposób według wynalazku pozwala wytworzyć dwa wartościowe produkty aromatyczne, jakimi są fenol i ester fenyłowy, z technicznych surowców wyjściowych, w jednym katalitycznym procesie utleniania i w stosunkowo niskiej temperaturze.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady, przy czym temperatury podano w stopniach Celsjusza, a wydajności w procentach wagowych w odniesieniu do przereagowanego benzenu.

Przykład I. Przez ogrzewaną rurę reakcyjną długości 1 m i średnicy wewnętrznej 20 mm, wypełnioną 250 ml katalizatora przeprowadza się przy temperaturze katalizatora 130° i pod ciśnieniem atmosferycznym w fazie gazowej 1 mol benzenu, 1 mol kwasu octowego i 0,4 mola tlenu na 1 godzinę. Katalizator składa się z kulek spinelu litowego (ϕ 4 mm) jako nośnika i zawiera 2% wagowych metalicznego palladu w postaci silnie rozdrobnionej i 2% wagowych octanu sodu. Opuszczającą reaktor mieszaninę produktów ochładza się i otrzymane skropliny poddaje się destylacji w celu wydzielenia produktu głównego. Otrzymuje się 2,3 g estru fenyłowego kwasu octowego i 0,5 g fenolu na 1 godzinę. Nieprzereagowane substancje wyjściowe po oddzieleniu produktów reakcji zawraca się do katalizatora i stosuje ponownie do przeprowadzenia reakcji.

Przykład II. Przez ogrzewaną rurę reakcyjną o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 20 mm, wypełnioną 300 ml katalizatora, przeprowadza się na 1 godzinę przy wewnętrznej temperaturze reaktora 185° i pod ciśnieniem 2 ata w fazie gazowej 0,8 mola benzenu, 2 mole kwasu propionowego i powietrze w takiej ilości, aby doprowadzić 0,4 mola tlenu. Katalizator składa się z kulek spekanego kwasu krzemowego o średnicy 3 mm jako nośnika i zawiera 2,3% wagowych metalicznego palladu, 0,2% wagowych złota i 5% wagowych propionianu litu.

Z mieszaniny reakcyjnej opuszczającej reaktor otrzymuje się 1g fenolu i 3,2 g estru fenyłowego

kwasu propionowego na 1 godzinę. Wydajność wynosi 96%.

Przykład III. Przez reaktor stalowy o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 20 mm, wypełniony 300 ml katalizatora, przeprowadza się przy temperaturze katalizatora 190° i pod ciśnieniem 6 ata w fazie gazowej 0,5 mola technicznego benzenu, 2,5 mola 98 procentowego kwasu octowego i 0,4 mola tlenu na godzinę. Katalizator składa się z kulek z krzemianu glinu o średnicy 3 mm i zawiera 2,8% wagowych metalicznego palladu i 0,4% wagowych metalicznej platyny w postaci silnie rozdrobnionej, ponadto 2,5% wagowych wodorofosforanu dwusodowego jako aktywatora. Otrzymuje się 1,8 g fenolu i 2 g estru fenyłowego kwasu octowego na godzinę. Wydajność wynosi 97%.

Przykład IV. Przez ogrzewaną rurę reakcyjną o średnicy wewnętrznej 25 mm i wysokości 1000 mm, wypełnioną 500 ml katalizatora o takim samym składzie, jak w przykładzie III, pompuje się na godzinę przy wewnętrznej temperaturze reaktora 145 — 150° i pod ciśnieniem 11 ata roztwór, który składa się z 0,5 mola benzenu, 1,8 mola kwasu octowego i 0,3 mola bezwodnika kwasu octowego. Jednocześnie wprowadza się do reaktora 0,3 mola tlenu. Składniki reakcji wprowadza się do szczytowej części rury reakcyjnej. Produkt opuszczający reaktor ochładza się do temperatury pokojowej, rozpręża do ciśnienia normalnego i podaje destylacji w celu wydzielienia produktu głównego. Otrzymuje się 1,2 g estru fenyłowego kwasu octowego na godzinę z wydajnością 99%-ową.

Przykład V. Gazową mieszaninę, w ilości 0,33 mola benzenu i 0,33 mola kwasu octowego łącznie z 3 litrami tlenu i 1,5 litra azotu na godzinę przeprowadza się w temperaturze 170°C i pod normalnym ciśnieniem przez katalizator, który znajduje się w ogrzewanym reaktorze szklanym o średnicy wewnętrznej 20 mm i długości 300 mm. Katalizator składa się z nośnika z żelu krzemionkowego o średnicy cząstek 0,25 — 0,5 mm, impregnowanego za pomocą 3% wagowych palladu i 3% wagowych złota i poza tym zawiera 3% wagowych octanu potasu. Octan potasu wprowadza się w całości lub w części już w czasie przygotowywania katalizatora albo też w czasie reak-

cji, po rozpuszczeniu w doprowadzanym kwasie octowym, dotąd aż podana ilość zostanie osadzona na katalizatorze.

Z produktu reakcji oddziela się przez destylację 1,96 g estru fenyłowego kwasu octowego na godzinę, co odpowiada prawie 100% przemianie przereagowanej części benzenu w ester. Nieprereagowane substancje wyjściowe zawraca się do katalizatora i stosuje ponownie do przeprowadzenia reakcji.

Przykład VI. Mieszaninę 20 g benzenu, 80 g kwasu octowego i 9,6 g octanu potasu łącznie z silnie rozdrobnionym katalizatorem, który składa się z 2,16 g palladu i 10% atomowych miedzi ogrzewa się w fazie ciekłej pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 96—98°, przy jednoczesnym mieszaniu przepuszczając 2,5 litra tlenu na godzinę. Katalizator sporządza się przez jednoczesną wspólną nieoddzielną redukcję chlorku palladu i chlorku miedzi za pomocą wodoru sodowego w roztworze wodno-etanolowym. Po 5-godzinnej reakcji i po odsączeniu katalizatora można oddzielić od nieprereagowanej mieszaniny benzenu i kwasu octowego 0,4 g octanu fenyłu na drodze destylacji. Obok śladów CO₂ nie powstają żadne inne produkty uboczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów fenyłowych i ewentualnie fenolu przez reakcję benzenu z alifatycznym kwasem karboksylowym, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji mieszaninę benzenu, kwasu alifatycznego zawierającego 2—3 atomy węgla i tlenu cząsteczkowego, w obecności katalizatora, który zawiera 0,1—10% wagowych platyny i/lub palladu, osadzonego na nośniku oraz soli silnej zasady i słabego kwasu jako aktywatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywatory stosuje się sole metali alkalicznych użytych kwasów karboksylowych i/albo kwasu fosforowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 100—200°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 1—12 ata.