

PATENTSCHRIFT 143 600

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	143 600	(44)	03.09.80	3(51)	C 07 C 69/14 C 07 C 67/04 C 08 F 214/26 C 08 F 216/12
(21)	AP C 07 C / 212 891	(22)	15.05.79		
(31)	78/15 355	(32)	17.05.78	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Gruffaz, Max; Micaelli, Odile, FR
(73) Rhone-Poulenc Industries, Paris, FR
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat durch Reaktion von Äthylen mit Essigsäure in der Gasphase. Erfindungsgemäß wird in Anwesenheit eines festen fluorierten Polymeren als Katalysator gearbeitet, das Sulfonsäureseitengruppen enthält. Dabei wird ein Polymer verwendet, das strukturelle Einheiten entsprechend der Formeln I bis III enthält, in denen n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 einschließlich, R ein Fluoratom oder ein einwertiger Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, X ein $O(CF_2)_m$ -, OCF_2CFY - oder $OCFYCF_2$ -Rest, m eine ganze Zahl größer oder gleich 2 und kleiner oder gleich 10 und Y ein Fluoratom oder ein Trifluormethylrest ist. Der erfindungsgemäße Katalysator ist sehr wirksam und wird auch nach längerer Einsatzzeit nicht inaktiviert. - Formeln I bis III -

212 891 -1-

Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat aus Essigsäure und Äthylen, wobei insbesondere die Essigsäure mit dem Äthylen in Anwesenheit eines besonderen Katalysators in der Dampfphase reagiert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Reaktion von Essigsäure mit Äthylen in Anwesenheit von sauren Katalysatoren zur Herstellung von Äthylacetat ist bekannt. Eine bestimmte Anzahl von Katalysatoren sowie Arbeitsbedingungen sind in der Literatur vorgeschlagen worden. So wurden verschiedene Katalysatoren zur Durchführung dieser Reaktion in der Dampfphase untersucht (vergleiche Y. MURAKAMI, T. MATTORI und H. UCHIDA, Kogyo kagaku zasshi, 72, S. 1945-1948, 1969) Hierbei wurde insbesondere die katalytische Aktivität von Mischungen von Siliziumwolframsäure und Silikagel oder Phosphorsäure und Kieselgur mit derjenigen von Ionenaustauscherharzen wie AMBERLITE IR 120 B und AMBERLYST 15 verglichen, wobei das erste gelatineartig und das zweite makroporös ist, wobei beide kommerziell bei der Firma Röhm und Haas erhältlich sind. Hierbei ergab sich, daß Phosphorsäure auf Kieselgur ebenso wie AMBERLITE IR 120 B praktisch keine katalytische Aktivität bei dieser Reaktion besitzen. Ferner wurde festgestellt, daß, obwohl Katalysatoren auf der Basis von Siliziumwolframsäure eine anfängliche Aktivität besitzen, die bei relativ hohen Temperaturen merk-

212 891

-2-

31.8.1979

AP C 07 C/212 891

(55 426/12)

lich ist, im Verlauf von wenigen Stunden entaktiviert werden. Ihre Wirksamkeit bei der vorgesehenen Reaktion ist praktisch bei Temperaturen unterhalb von 150 °C Null, während bei hohen Temperaturen diese Katalysatoren die Bildung von Aceton begünstigen.

Ferner wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß, obwohl AMBERLYST 15 der wirksamste Katalysator bei dieser Synthese ist, er ebenfalls nach mehreren Stunden bei der für die Reaktion erforderlichen Temperatur inaktiv wird.

Die Katalysatoren des ersten Typs eignen sich daher nicht zur Durchführung der Reaktion in der Gasphase aufgrund ihrer geringen Aktivität. Die Verwendung von Harzen, wie sie in den veröffentlichten Arbeiten in Betracht gezogen wurden, scheiterte an deren Instabilität und an der Deaktivierung dieser Harze bei der Temperatur, die für einen guten Ablauf der Reaktion erforderlich ist. Folglich sind die Vorschläge nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Äthylacetat durch Reaktion von Äthylen mit Essigsäure in der Dampfphase zur Durchführung einer derartigen Synthese in industriellem Maßstab in keiner Weise zufriedenstellend.

Es ist bekannt, daß Äthylacetat einer derjenigen Ester ist, die am meisten in der Industrie insbesondere aufgrund der ausgezeichneten Qualitäten als Lösungsmittel verwendet wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat zu schaffen, daß eine Verwirklichung in industriellem Maßstab zur einfachen und billigen Herstellung von Äthylacetat ermöglicht.

212 891

- 3 -

31.8.1979

AP C 07 C/212 891

(55 426/12)

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat zuschaffen, daß Katalysatoren verwendet, die wirksamer und stabiler unter den für die Herstellung dieses Esters erforderlichen Bedingungen sind bei

212 891

-4-

31.8.1979

AP C 07 C/212 891

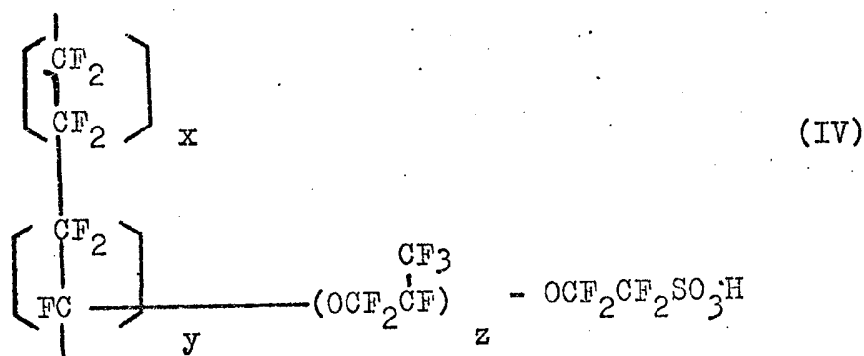
(55 426/12)

Die Katalysatoren, die Gruppen der Formel I enthalten, sind Polymere von Perfluoralkenylsulfonsäuren oder Copolymere dieser Säuren mit Fluoräthylenen wie Tetrafluoräthylen. Diese Polymere können etwa entsprechend den US-PS 3 041 317 und 3 624 053 hergestellt werden.

Die Katalysatoren, die Gruppen II oder III enthalten, können auf verschiedene bekannte Weisen, wie sie beispielsweise in den US-PS 3 282 875 und 3 882 093 beschrieben sind, hergestellt werden.

Unter diesen Katalysatoren sind Polymere bevorzugt, die Gruppen I oder III enthalten, in denen n gleich 1, 2 oder 3, Y ein Trifluormethylrest, R ein Fluoratom und m = 2 ist.

Eine besonders bevorzugte Klasse derartiger Polymere wird durch die Copolymeren gebildet, die durch Polymerisation von Perfluoräthylen mit einem Perfluorvinyläther - dieser Äther trägt Sulfongruppen - erhalten werden und folgende Struktur aufweisen.



in der z eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, während das Verhältnis x zu y 2 bis 50 ist und vorzugsweise von 5 bis 13 variiert.

Derartige Polymere sind kommerziell unter dem Namen NAFION erhältlich.

lysatorschicht sowie Mittel aufweist, die dazu bestimmt sind, ein Mitreißen des festen Katalysators zu verhindern. Man kann beispielsweise die Katalysatorschicht auf einem Metallrost oder zwischen einer oberen und einer unteren Schicht aus Glas- oder Keramikugeln oder aus Glaswolle anordnen.

Bevorzugt wird der Katalysator mit einem inerten Material wie Quarz oder Siliziumdioxid gemischt verwendet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1 bis 5

Herstellung des Katalysators

Der in den nachfolgenden Beispielen verwendete Katalysator wurde ausgehend aus NAFION 501-Pulver hergestellt, das ein kommerziell erhältliches fluoriertes Polymer ist, das in Form eines Kaliumsalzes vorliegt. Das NAFION 501-Pulver wird mit 5%iger Chlorwasserstoffsäure behandelt (um das Polymer aus einer Salzform (K^+) in seine Säureform (H^+) umzuwandeln), bis zur Neutralität mit destilliertem Wasser gespült und dann bei 100 °C unter Vakuum getrocknet.

Einsatzweise

In einen vertikalen rohrförmigen Reaktor aus Glas von 67 cm Länge und einem Volumen von 93 cm³, der mit einem Doppelmantel ausgerüstet ist, gibt man 50 cm³ des Katalysators gegebenenfalls in Mischung mit inertem Material, und dann in den oberen Teil des Reaktor Glaskugeln. Der Reaktor wird durch eine Flüssigkeit, die durch den Doppelmantel strömt, erhitzt und mit einem abwärts gerichteten Strom von Äthylen und Essigsäure versorgt. Der austretende Strom wird kontinuierlich durch Gaschromatographie analysiert.

212 891

-6-

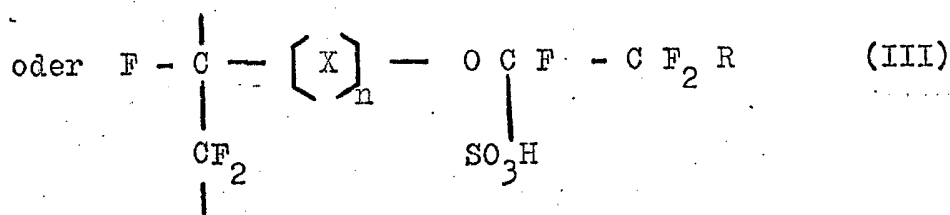
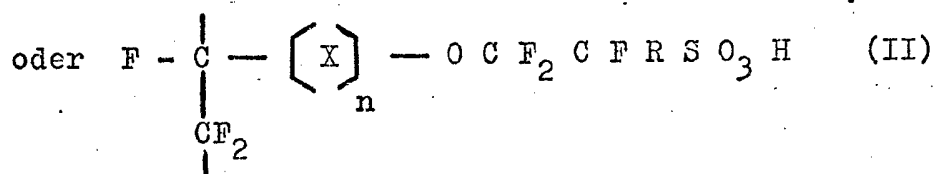
31.8.1979

AP C 07 C/212 891

(55 426/12)

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Äthylacetat durch Reaktion von Äthylen mit Essigsäure in der Gasphase, gekennzeichnet dadurch, daß man in Anwesenheit eines festen fluorierten Polymeren arbeitet, das Sulfonsäureseitengruppen enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Polymer verwendet wird, das strukturelle Einheiten entsprechend der Formeln:



enthält, in denen n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 einschließlic, R ein Fluoratom oder ein einwertiger Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, X ein $\text{O}(\text{CF}_2)_m-$, $\text{OCF}_2\text{CFY}-$ oder OCFYCF_2- Rest, m eine ganze Zahl größer oder gleich 2 und kleiner oder gleich 10, und Y ein Fluoratom oder ein Trifluormethylrest ist.

212891

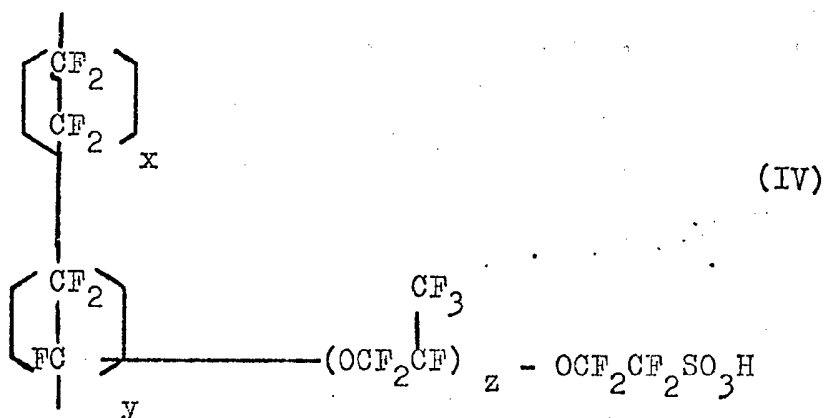
- 7 -

31.8.1979

AP C 07 C/212 891

(55 426/12)

3. Verfahren, nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß ein Polymer verwendet wird, das Einheiten entsprechend den Formeln I und II enthält, wobei n gleich 1, 2 oder 3, Y ein Trifluormethylrest, R ein Fluoratom und m = 2 ist.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man in Anwesenheit eines Polymers arbeitet, das folgende strukturelle Einheiten aufweist:



in der z eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und das Verhältnis x/y 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 13 ist.

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Polymer verwendet, das etwa 0,01 bis 6 Milliäquivalent Säure/g und vorzugsweise etwa 0,05 bis 2 Milliäquivalent Säure/g enthält.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man das Polymer in Form einer Mischung mit einem inerten Material, vorzugsweise Siliziumdioxid verwendet.

212 891

-8-

31.8.1979

AP C 07 C/212 891

(55 426/12)

7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man bei atmosphärischem Druck arbeitet.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man bei einer Temperatur zwischen 100 und 200° C, vorzugsweise 125 und 170 °C arbeitet.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß man mit einem molaren Verhältnis von Äthylen zu Essigsäure zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 5 und 15 arbeitet.