



C (45) Patent No. 67/00, 69/017
Patent No. 67/00, 69/017
(51) Kv.IK.4/Int.Cl.4 C 07 C 67/00, 69/017

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	842014
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.05.84
(24)	Alkupäivä - Giltighetsdag	18.05.84
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	19.11.85
(44)	Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.89
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

- (71) Ashland Oil, Inc., 1401 Winchester Avenue, Ashland, Ky., USA(US)
(72) Anil B. Goel, Worthington, Ohio, Peter Eugene Throckmorton, Plain City, Ohio, USA(US)
(74) Berggren Oy Ab
(54) Aryyliesterien valmistaminen - Framställning av arylestrar

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä aryyliesterien, kuten fenyyliesterien valmistamiseksi aromaattisen yhdisteen, kuten bentseenin nestefaasireaktiolla molekyylisen hapen kanssa karboksyylihapon läsnäollessa, jolla on edullisesti 6 tai enemmän hiiliatomia, ja näiden reaktiolla katalyytin kanssa, joka muodostuu oleellisesti palladiumin yhdisteestä, antimonin yhdisteestä ja ainakin yhden alkuaineen yhdisteestä valittuna ryhmästä, bromi, koboltti, nikkeli, mangaani, rauta ja tina, jolloin aromaattista yhdistettä lisätään jatkuvasti reaktioon, ja reaktiossa muodostuva vesi poistetaan nopeasti ja jatkuvasti reaktioalueelta.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av arylestrar, såsom fenylestrar medelst en vätskefasreaktion av en aromatisk förening, såsom bensen med molkylärt syre i närvaro av en karboxylsyra, som fördelaktigen har 6 eller flera kolatomer, och medelst en reaktion av dessa med en katalysator, som väsentligen består av en palladiumförening, antimonförening och åtminstone en förening av ett grundämne valt ur gruppen krom, kobolt, nickel, mangan, järn och tenn, varvid den aromatiska föreningen tillsätts kontinuerligt reaktionen och i reaktionen bildat vatten avlägsnas snabbt och kontinuerligt från reaktionsområdet.

Aryyliestereiden valmistaminen

Esillä olevan keksinnön kohteena on hapetusmenetelmä fenyyliestereiden valmistamiseksi, jossa bentseeni, molekyylinen happi ja karboksyylihapo reagoivat keskenään metallikatalyysaattorin läsnäollessa.

Fenolin valmistaminen suoralla hapetuksella on tunnettua. On olemassa esimerkiksi menetelmiä, jotka suoritetaan erittäin korkeissa lämpötiloissa, jossa muodostunut fenoli on herkkä lisähapettumiselle niin, että tapahtuu huomattavaa saannon heikkenemistä, kuten on esitetty US-patentissa 2 223 383, katalyyttien läsnäollessa. Hapetus voidaan suorittaa jonkin verran alemmissa lämpötiloissa, kuten on esitetty US-patentissa 3 133 122, mutta alhaiset konversiot ja ylimäärin tapahtuva ei-toivottujen tuotteiden tuotanto ovat olleet tyypillisiä reaktioille, kuten on esitetty US-patentissa 2 392 875.

Fenyyliasetaattien ja bifenyylin valmistamista bentseenistä ja etikkahaposta nestefaasissa palladiumasetaatin läsnäollessa ja ilman molekyyllisen hapen lisäystä on jo ehdotettu julkaisussa Stoichiometric reaction, Chem. and Ind., 12. maaliskuuta 1966, sivu 457.

US-patentissa 3 542 852 esitetään oksiaromaattisten yhdisteiden valmistusta, aromaattisen yhdisteen ja hapen reaktiolla katalyytin läsnäollessa katalyytin koostuessa raudasta, jalo-metallista tai jomman kumman yhdisteestä nitraatti-ionin ja karboksyylihapon läsnäollessa. Vielä myöhemmin fenyyliesterien ja fenolien valmistusta bentseeniin, molekyyllisen hapen ja alemman alifaattisen karboksyylihapon reaktiolla katalyytin läsnäollessa katalyytin koostuessa VIII ryhmän metallista (US-patentti 3 642 873) tai sellaisen metallin yhdisteestä (US-patentti 3 651 127) on esitetty. Vastaavasti tämän tyyppisen reaktion muunnoksia on esitetty US-patenteissa 3 646 111,

3 651 101, 3 772 383, 3 959 352 ja 3 959 354. US-patentissa 3 959 354 päätellään, että tämän tyyppiset nestefaasireaktiot katalyytin eluointiprobleemien vuoksi jne. ovat epäedullisia teolliseen prosessiin. US-patentissa 3 772 383 kuvataan nestefaasireaktiota käyttäen erittäin kompleksista katalyyttisysteemiä, jossa käytetään typpihappoa ja alempaa alifaattista karboksyylihappoa, kuten etikka-, propioni-, n-voi-, isovoi- tai kapronihappoa. Yleisesti ottaen nämä tekniikan tason menetelmät, jotka käsittelevät enimmäkseen höyryfaasireaktioita, tai nestefaasireaktioita, jossa kaikki reagoivat aineet (paitsi happi joissakin tapauksissa) sisällytetään alussa reaktioseoksiin, käyttävät alempia alifaattisia karboksyylihappoja, kuten etikka- ja propionihappoa, ja vaativat usein alkalia tai maa-alkalimetallikarboksyalaattia katalyytin osana. Tarkemmin sanottuna yleensä tekniikan tason katalyyttiprosessit ovat tuottaneet sängen alhaisia konversioita, yleensä vähemmän kuin 10 %, heikolla selektiivisyydellä haluttuun fenyyliesteriin nähden, ja fenoli on usein hapettamisreaktion primäärinen tuote. Alempien tyydyttyneiden karboksyylihappojen käyttö, erityisesti etikkahapon, tekniikan tason menetelmissä saa aikaan suuresti korrodoivan systeemin, mikä voi aiheuttaa reaktiolaitteisto-ongelmia ja kohtuuttomia lisäkustannuksia, kuin myös alhaisia konversioita ja heikkoja selektiivisyyksiä, kuten edellä mainittiin. Mikään tekniikan tason prosesseista ei esitä jatkuvaa bentseenin lisäystä eikä jatkuvaa veden poistamista reaktioseoksesta, kun sitä muodostuu.

Esillä olevassa keksinnössä pyritään bentseenin, molekyyllisen hapen ja karboksyylihapon muuntamiseksi vastaavaksi aromaattiseksi karboksylaatiksi hyvillä konversioilla, ja selektiivisyyksillä haluttuun tuotteeseen nähden. Keksinnölle on tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaatimuksen 1 tunnusosassa. Keksintö perustuu siis jossain määrin suhteellisesti korkeammassa lämpötilassa kiehuvan mono- tai polykarboksyylihapon, kuten lauriinihapon tai 1,10-dekaanidikarboksyylihapon käyttöön karboksyylihappolähtöaineena ko. menetelmässä. Kek-

sinnössä on havaittu, että vähintään 5 tai useampia hiiliatomeja sisältävien karboksyylihapojen ja nestereaktiofaasin käyttö menetelmässämme, kuten myös palladiumantimonikromi-tyyppinen katalyytti ei vain auta lisäämällä merkittävästi bentseenin konversiota ja lisäämällä selektiivisyyttä fenyylikarboksylaattiin nähden, kuten tekniikan tasossa on kuvattu, vaan että nämä karboksyylihapot ovat paljon vähemmän korrodoivia ja niitä on paljon helpompaa kierrättää kuin alempia alifaattisia karboksyylihappoja, joita on kuvattu tekniikan tasossa saman tyyppisissä reaktioissa.

Keksinnössä on myös havaittu vastakohtana sille, mitä aikaisemmin on tiedetty tämän tekniikan alueella, että katalyyttinen nestefaasireaktio tottaa fenyyliesterin korkeita konversioita ja määrällisiä saantoja, kun bentseeniä jatkuvasti liisätään reaktioon ja vettä poistetaan jatkuvasti reaktiosta, kun sitä muodostuu koko reaktion aikana. Bentseenin ylimäärät reaktioseoksessa hapetusreaktion aikana, kuten on esitetty tekniikan tason kuvauksessa, näyttävät olevan vastuussa ei-haluttujen sivutuotteiden, kuten bifenyylin, muodostumisesta. Vesi voidaan helposti poistaa bentseenin ollessa kyseessä poistamalla jatkuvasti ylimäärä bentseeni aseotrooppisella haihdutuksella, ja poistamalla vesi, kun sitä muodostuu reaktiossa, jos veden, joka on reaktion sivutuote, sallitaan jäädä reaktioseokseen, se voi aiheuttaa fenyylikarboksylaatin hydrolyysin muodostaen fenolia, mikä puolestaan voi aiheuttaa katalyytin inaktivoinnin.

Keksinnön mukaisten menetelmien katalyytit ovat edullisesti muodostuneet palladiummetallista tai palladiumyhdisteistä ja tavallisesti palladiumkarboksylaatista, antimoniyhdisteen ja kromiyhdisteen ja/tai nikkelin, mangaanin ja raudan yhdisteen yhteydessä. Muiden materiaalien huomattavien määrien käyttö, kuten niiden, joita on kuvattu tekniikan tasossa katalyytin jouduttajina, oleellisten palladiumin, antimonin ja kromin ja muiden nimettyjen metalliyhdistekomponenttien lisäksi maini-

tussa katalyytissä on tavallisesti haitallista tässä menetelmässä. Tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää yksin tai niitä voidaan käyttää kantoaineen tai kantoaineiden yhteydessä. Sopiviin kantoaineisiin kuuluvat piidioksidi, aluminiumoksidi, hiili, kvartsi, hohkakivi, piimaa ja vastaavat, ja muut, jotka hyvin tunnetaan tämän tekniikan alueen piirissä.

Tämän keksinnön mukaiset käyttökelpoiset karboksyylihapot ovat mono- ja polykarboksyylihappoja ja edullisesti sellaisia, joilla on 5 tai useampia hiiliatomeja, mikä vastaa kaavan $R(COOH)_n$, jossa n on kokonaisluku 1 tai 2 ja R on hiilivetyryhmä, jossa on vähintään 5-n hiiliatomia, jokin karboksyyli-anhydridi voi sisältyä karboksyylihapon kanssa, jos tarvitaan.

Tämä nestefaasihapetusmenetelmä tuottaa bentseenin ollessa reagoivana aineena karboksyylihapon konversioita noin 10 % tai suurempia selektiivisyyksien ollessa fenyyliesteriin nähden noin 100 %. Täten ko. menetelmä tuottaa tuotetta niin merkittävässä määrissä, että se on heti kilpailukykyinen parhaiden nykyisten käytössä olevien teknillisten menetelmien kanssa fenyyliesterien valmistamiseksi ja lopuksi itse fenolin. Tämän menetelmän fenyyliesteri tai fenyylikarboksylaattituote voidaan helposti konvertoida fenoliksi ja vastaavaksi karboksyylihapoksi tunnetuin keinoin hydrolyysillä tai pyrolyylillä. Fenoli voidaan ottaa helposti talteen tunnetuin keinoin, ja karboksyylihapo, keteeni ja happoanhydridi on helposti kierrätettävissä tämän keksinnön mukaisen hapetusreaktion uudelleenkäytössä.

Tämän keksinnön mukaisesti tyypillisessä reaktiossa bentseenin ja karboksyylihapon seos saatetaan yhteyteen katalyytin kanssa happea sisältävässä ilmapiirissä reaktiolämpötilassa noin 100-300 °C, edullisesti 140-200 °C, ja 1-100, edullisesti 1-10 ilmakehän paineessa, mutta kaikkein edullisimmin ilmakehän paineessa tai lähellä sitä. Molekyylin happi voi olla happea,

tai jotakin kaasumaista seosta, joka sisältää molekyylistä happea. Esimerkiksi molekyylinen happi voi olla ilman muodossa helppouden vuoksi. Katalyytti voi olla $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pd}:\text{n}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Sb}:\text{n}$ ja $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}:\text{n}$ seos esimerkiksi moolisuhteessa Pd:Sb 1:0,1 - 1:20 ja edullisesti 1:0,1-1:10. Esillä oleva keksintö edustaa huomattavaa parannusta rinnakkaiseen US-patenttihakemukseen S.N. 348 561 verrattuna siinä, että kromi tai muu määrätty metalliyhdiste myös sisältyy katalyyttiin moolisuhteessa noin 0,01:1 - 20:1 per moolia palladiumia/antimonia katalyytissä. Pd/Sb/M-yhdistelmän (jossa M on kromi, nikkeli, magnaani tai rauta) on havaittu olevan ainutlaatuisen siinä mielessä, että komponentit yksin, so. Pd, Sb tai Cr tai jonkin näiden kahden yhdistelmä, so. Pd/Sb, Pd/M tai Sb/M, kun niitä käytetään tähän hapetusreaktioon edullisissa reaktio-olosuhteissa, johtivat paljon alhaisempiin konversioihin kuin Pd/Sb/M-katalyytillä saavutetut.

Nestefaasireaktion aikana vesi poistetaan jatkuvasti, kun sitä muodostuu, ja siinä tapauksessa, jossa bentseeni on lähtöaineena, sitä lisätään jatkuvasti ja jonkin verran bentseeniä voidaan jatkuvasti poistaa veden kanssa, kun sitä muodostuu, aseotrooppisella haihdutuksella. Tässä tapauksessa päätuote (ja useimmissa tapauksissa ainut tuote pienien määrien CO_2 lisäksi), fenyylikarboksylaatti tuotettuna tämän keksinnön mukaisella menetelmällä ylittää huomattavasti parhaimmat saannot, joita tämän tekniikan alueella on saavutettu, pääasiallisesti määrällisessä selektiivisyydessä. Kuten aikaisemmin mainittiin, täten saatu fenyylikarboksylaatti voidaan hydrolysoida, jos niin halutaan, fenolin tuottamiseksi tunnetuin keinoin, ja karboksyylihapo ja katalyytti voidaan kierrättää takaisin reaktoriin.

Koska oleellisesti fenolia ei valmistu tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, katalyyttiaktiivisuuden uskotaan pysyvän yllä pitkiä ajanjaksoja jatkuvassa käytössä. Veden nopea poistaminen reaktioseoksesta on todennäköisesti vähintään

osittain syynä fenolin puuttumiseen reaktiotuotteessa. Fenolin läsnäolon reaktorissa uskotaan olevan syynä katalyytin turmeltumiseen ja lyhyeen katalyytin elinikään, ja tämän vuoksi fenolin läsnäolo on minimoitu menetelmässä. Tämän keksinnön mukaan menetelmää on seuraavissa esimerkeissä kuvattu lähemmin.

Esimerkki 1

Jokainen viidestä kokeesta suoritettiin seuraavan proseduurin mukaisesti. 500 ml:n lasireaktoriin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, Dean-Stark-tyyppisellä kollektorilla lauhduttiminen, lämpömittarilla ja syöttöputkilla kaasun ja nesteen syöttöä varten, syötettiin oktaanihappoa, Pd/Sb/Cr-katalyyttiä asetaatteina ja bentseeniä. Tämän syötön määrät on annettu taulukossa 1. Tuloksena olevaa seosta sekoitettiin hyvin ja lämmitettiin 5 tunnin ajan taulukon 1 mukaisissa lämpötiloissa (140-178 °C), samalla kun happea puhallettiin seoksen pinnan alle määrässä 50 ml/min. Vesi, jota muodostui reaktion sivutuotteena, haihdutettiin pois bentseenillä ja koottiin Dean-Stark-kokoojaan. Lisää bentseeniä syötettiin jatkuvasti, mutta hitaasti reaktoriin reaktion aikana. Kun reaktio oli kestänyt 5 tuntia, reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja analysoitiin GLC:llä, mikä osoitti oktaanin hapon fenyyliesterin muodostumisen. Muodostuneen fenyyliesterin määrät vaihtelivat riippuen reaktiolämpötilasta, ja ne on esitetty taulukossa 1. Voidaan nähdä, että kun lämpötila lisääntyi, myös fenyyliesterin määrä lisääntyi.

Esimerkki 2

Kuusi koetta suoritettiin täsmälleen esimerkin 1 mukaisesti, paitsi että katalyytin määrät (katalyyttiaste) vaihtelivat systemaattisesti 2 mooli-%:sta 0,03 mooli-%:iin. Reaktioita suoritettiin 5 tunnin ajan kaikissa tapauksissa, ja reaktioseokset analysoitiin GLC:llä. Tulokset on nähtävissä taulukosta 2, joka selvästi osoittaa, että kun katalyytin määrä väheni 2 mooli-%:sta 0,06 mooli-%:iin, katalyytin käännteislu-

kemat kasvoivat. Tämä antaa ymmärtää, että osa katalyytistä korkeammalla katalyyttiasteella oli tehotonta katalyyysissä, so. jäi käyttämättä. Täten erilaisia katalyytin asteita voidaan käyttää tarpeen mukaan.

Esimerkki 3

Tämä kymmenen kokeen sarja suoritettiin täsmälleen kuten esimerkissä 1, paitsi että Pd/Sb/Cr-suhteet vaihtelivat laajan asteikon, kuten myös sen tehon reaktion määrän osoittamiseksi. Kaikkia näitä reaktioita suoritettiin 5 tunnin ajan ja tuotteet analysoitiin GLC:llä. Saavutettiin niinkin korkea katalyytin käänteislukema kuin 90,4. Tulokset on nähtävissä taulukossa 3.

Taulukko 1

Lämpötilan vaikutus bentseenin asyloksylaatioon karboksyylihapossa käyttäen Pd/Sb/Cr-katalyyttiä. Reaktioaika - 5 tuntia.

Koe	Katalyytti- koostumus (moolia)	Oktaanihappo (moolia)	Bentseeni (moolia)	Reaktio- lämpötila (°C)	Fenyyliesterin tuotto millimoolia moolia tuo- tetta/moolia	Oktaanihapon konversio-%		
	Pd (OAc) ₂	Sb (OAc) ₃	Cr (OAc) ₃					
1	0,006	0,006	0,006	0,276	0,250	140 + 1 18	3	6,5
2	0,006	0,006	0,006	0,276	0,256	150 + 2 68	11,3	24,6
3	0,003	0,003	0,003	0,301	0,258	160 + 2 43	14,3	14,3
4	0,003	0,003	0,003	0,313	0,281	170 + 2 66	22,0	21,1
5	0,003	0,003	0,003	0,321	0,265	178 + 1 82	27,3	25,5

Taulukko 2

Katalyyttiasteen vaikutus bentseenin asyloksylaatioon lämpötilassa 160-180°C käyttäen Pd/Sb/Cr-katalyyttiä. Reaktioaika = 5 tuntia.

Koe	Katalyytti (mmoolia)			Oktaani- happo	Bentseeni (mmoolia)	Reaktio- lämpötila (°C)	Fenyyliesteri		Mooli-% katalyyttiä	Oktaani- hapon konversio-%
	Pd (OAc) ₂	Sb (OAc) ₃	Cr (OAc) ₃				(mmoolia)	tuot./ moolia Pd. (T.N.)		
1	6	6	6	276	253	160 + 1	72	12	2	26,4
2	3	3	3	301	258	160 + 2	43	14,3	1	14,5
3	1,5	1,5	1,5	307	251	180 + 2	45	30	0,5	15
4	0,75	0,75	0,75	320	278	180 + 2	37	48,8	0,23	11,7
5	0,37	1,6	0,39	610	450	178 + 2	29	78,2	0,06	4,8
6	0,18	0,8	0,2	582	204	178 + 2	11,7	65	0,03	2,1

79293

Esimerkki 4

Tämä koesarja suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, paitsi että kromi korvattiin muilla metallisuoloilla. Tyypillisessä kokeessa sekoitettiin 6 mmoolia palladiumasetaattia, 7 mmoolia antimoniasetaattia ja 0,28 mmoolia nikkeliasetaattia 276 mmooliin oktaanihappoa reaktorissa. Noin 5 ml bentseeniä lisättiin alussa ja reaktioseosta sekoitettiin ja kuumennettiin 160 C:een, samalla kun happea puhallettiin määrässä 50 ml/minuutti. Lisää bentseeniä pumpattiin sisään hitaasti ja reaktiota suoritettiin 5 tuntia, minkä ajan kuluessa syötettiin kokonaismääränä 220 mmoolia bentseeniä. GLC-analyysi osoitti, että noin 17,5 % syötetystä oktaanihaposta konvertui tuottaen 52 mmoolia oktaanihapon fenyyliesteriä. Katalyytin käänteislukemaksi saatiin 8,7. Muiden reaktioiden tulokset on annettu taulukossa 4.

Pb/Sb/Cr-suhteiden vaihtelun vaikutus bentseenin asyloksylaatioon lämpötilassa 160–180°C.

Reaktioaika = 5 tuntia

Koe	Katalyytti (mmoolia)			Moolisuhde		Mooli-%	Oktaani- hapo (mmoolia)	Bentseeni (mmoolia)	Reaktio- lämpötila (°C)	Fenyylicsteri (mmoolia)	% Oktaani- hapon tuot./ konv.-%	
	Pd	Sb	Cr	Pd/Sb/ Cr						moolia Pd (TN)		
1	6	6	12	1/1/2	2	276		250	160+2	51	8,5	19
2	3	3	4,5	1/1/1,5	2	138		251	160+2	24	8	18
3	6	6	6	1/1/1	2	276		259	160+2	65	11	24
4	0,35	0,33	0,39	1/1/1	0,1	329		230	180	23	66	7,1
5	0,37	1,6	0,41	1/4,3/1,1	0,11	345		238	175-80	33,2	90,4	9,6
6	0,37	3,2	0,41	1/8,6/1,1	0,11	335		203	180	21,8	59	6,6
7	0,37	1,6	0,8	1/4,3/2,4	0,11	335		225	180+1	24,1	64	7,3
8	0,35	0,8	0,41	1/2,2/1,1	0,1	351		220	180	21,3	61	6,2
9	0,35	0,8	1,7	1/4,3/4,4	0,11	320		225	180	25,1	71	8,0
10	0,36	0,8	0,21	1/2,2/0,6	0,12	311		168	180	15,0	42	5,0

Taulukko 4

M-vaihtelun vaikutus Pd/Sb/M-katalyytissä oktaanihapossa 160°C:ssa. Reaktioaika
= 5 tuntia.

Koe	Katalyytti		(mmoolia)		Oktaani- happo (mmoolia)	Bentseni (mmoolia)	Reaktio- lämpötila (°C)	Fenyyliesteri		Oktaani- hapon konv.-%
	Pd	Sb	M	(mmoolia)				(mmoolia)	tuot./ moolia Pd (T.N)	
1	6	6		Cr	276	259	160+2	65	11	24
2	6	7		Ni	276	220	160	52	8,7	17,5
3	6	6		Mn	276	205	160	28	4,6	10,0
4	6	6		Fe	276	187	160+1	42	7	16

Taulukko 5

Erilaisten karboksyylihappojen käyttö bentseenin asyloksylaatioon käyttäen Pd/Sb/Cr-katalyyttiä. Reaktioaika = 5 tuntia.

Koe	<u>Katalyytti (mmoolia)</u>			Karboksyyli- happo (mmoolia)	Bentseeni (mmoolia)	Reaktio- lämpötila (°C)	Fenyyliesteri (mmoolia)	tuot./ moolia Pd (TN)	Karbo- syyli- hapon konv.-%
	Pd (CPC) ₂	Sb (OAc) ₃	Cr (OAc) ₃						
1	3	3	3	Iauriinihappo 552	648	175+1	34	11,3	15
2	3	3	3	*DDA 276	245	160+1	27	9	10
3	6	6	6	Adipiinihappo	180	155+5	12	2	4,5
4	6	6	6	2-etyyliheksaa- nihappo 276	195	158+2	11	2	4,0

* 1,10-dekaanidikarboksyylihappo

Esimerkki 5

Tämä koesarja suoritettiin täsmälleen esimerkin 1 mukaisesti, paitsi että erilaisia karboksyylihappoja käytettiin oktaanihapon sijasta. Näiden kokeiden tulokset on annettu taulukossa 5.

Esimerkki 6

500 ml:n reaktoriin, joka oli varustettu kuten esimerkissä 1, syötettiin 1128 mmoolia oktaanihappoa, 3 mmoolia palladiumasettaattia, 3 mmoolia antimoniasetaattia, 3 mmoolia kromiasetaattia ja 10 ml bentseeniä. Reaktioseosta sekoitettiin ja kuumennettiin lämpötilassa 170-5 °C, samalla kun happea lisättiin määrässä 75 ml/minuutti. Reaktiota suoritettiin 24 tuntia, ja lisäbentseeniä syötettiin hitaasti reaktion kulun aikana. Johdetun bentseenin kokonaismäärä oli noin 700 mmoolia. Näytteet reaktioseoksesta otettiin vaihtelevin aikaväleihin ja analysoitiin GLC:llä. Tulokset, jotka on esitetty alla, osoittavat selvästi fenyyliesterien jatkuvaa tuotantoa.

Reaktioaika (h)	Paino-% fenyyli- esteriä	Reaktioaika (h)	Paino-% fenyyli- esteriä
2	8	12	27
3	12,4	15	30
6	18,5	18	32,3
9	23	24	38,5

Esimerkki 7

Kokeet suoritettiin korkeapainereaktorissa, joka oli varustettu joko sisään rakennetulla korkeapainelauhduttimella tai korkeapainelauhduttimella, joka oli yhdistetty reaktoriin ulkopuolelta. Tyypillisesti reaktoriin syötettiin 208 mmoolia oktaanihappoa, 0,5 mmoolia palladiumasettaattia, 0,5 mmoolia antimoniasetaattia, 0,5 mmoolia kromiasetaattia ja 100 mmoolia bentseeniä. Reaktori ylipaineistettiin 140 kPa:han asti

hapella. Reaktioseosta sekoitettiin ja kuumennettiin $170 \pm 5^\circ \text{C}$:ssa. Reaktorin ilmaa johdettiin jatkuvasti ulos ja paineistettiin puhtaalla hapella. Reaktiota suoritettiin 4 tuntia, ja analyysi osoitti, että oli muodostunut 7 mmoolia fenyyliesteriä. Katalyytin käänteislukemaksi saatiin 14.

Patenttivaatimukset

1. Hapetusmenetelmä fenyyliestereiden valmistamiseksi, jossa bentseeni, molekyylinen happi ja karboksyylihappo reagoivat keskenään metallikatalyysaattorin läsnäollessa, tunnettu siitä, että bentseenin, karboksyylihapon, jolla on kaava $R(COOH)_n$, joissa n on 1 tai 2 ja R on vähintään 5-n hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä, ja molekyyllisen hapon reaktioseos saatetaan kosketuksiin nestefaasisessa lämpötilassa välillä 100-300 °C katalyysaattorin kanssa, joka muodostuu palladiumista tai palladiumin yhdisteestä, antimoniyhdisteestä ja yhdisteestä, joka perustuu ainakin yhteen seuraavista aineista: kromi, nikkeli, mangaani ja rauta, ja että bentseeniä lisätään jatkuvasti reaktioseokseen, ja menetelmässä muodostuva vesi poistetaan jatkuvasti reaktioseoksesta, kun fenyyliesteriä muodostuu.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että palladiumyhdiste on palladiumasetaatti.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että antimoniyhdiste on antimoniasetaatti.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kromiyhdiste on kromiasetaatti.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karboksyylihappo on 1,10-dekaanidikarboksyylihappo.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karboksyylihappo on oktaanihappo.
7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nikkeliyhdiste on nikkeli-asetaatti.
8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mangaaniyhdiste on mangaaniasetaatti.

Patentkrav

1. Oxidationsförfarande för framställning av fenylestrar, vid vilket bensen, molekyllärt syre och en karboxylsyra omsätts sinsemellan i närvaro av en metallkatalysator, **kännetecknat** av att en reaktionsblandning av bensen, en karboxylsyra med formeln $R(\text{COOH})_n$, där n är 1 eller 2 och R är en kolvätegrupp med åtminstone 5- n kolatomer, och molekyllärt syre, i vätskefas vid temperaturen 100-300 °C bringas i kontakt med en katalysator bestående av palladium eller en palladiumförening, en antimonförening och en förening av åtminstone en av följande ämnen; krom, nickel, mangan och järn, och att bensen tillsätts reaktionsblandningen kontinuerligt, och det i förfarandet bildade vattnet kontinuerligt avlägsnas ur reaktionsblandningen, då fenylester bildas.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att palladiumföreningen är palladiumacetat.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** av att antimonföreningen är antimonacetat.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att kromföreningen är kromacetat.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, **kännetecknat** av att karboxylsyran är 1,10-dekandikarboxylsyra.

6. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att karboxylsyran är oktansyra.

7. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att nickelföreningen är nickelacetat.

8. Förfarande enligt patentkravet 3, **kännetecknat** av att manganföreningen är manganacetat.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer