

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

102972

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.02.76 (P. 187164)

Pierwszeństwo: 14.02.75 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1979

Int. Cl.² C07C 67/05
C07C 69/145

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst AG, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania estrów alkenylowych kwasów karboksylowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów alkenylowych kwasów karboksylowych, w fazie gazowej, przez reakcję kwasu karboksylowego z olefiną i tlenem albo gazami zawierającymi tlen w podwyższonej temperaturze i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem na katalizatorze na nośniku, zawierającym karboksylan palladu i ewentualnie aktywatory.

Znane jest wytwarzanie estrów alkenylowych kwasu karboksylowego w fazie gazowej przez reakcję kwasu karboksylowego z olefiną i z tlenem albo gazami zawierającymi tlen w podwyższonej temperaturze i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem na katalizatorze na nośniku, zawierającym karboksylan palladu. Odpowiednie substancje wyjściowe stanowią na ogół kwasy karboksylowe, które w warunkach doświadczenia dają się odparować i nie zawierają więcej niż 10 atomów węgla w cząsteczce, szczególnie niepodstawione alifatyczne kwasy monokarboksylowe o 2—5 atomach węgla w cząsteczce. Jako olefiny nadają się takie, które zawierają 2—12 atomów węgla, szczególnie o 2—4 atomach węgla w cząsteczce. Duże znaczenie gospodarcze mają szczególnie sposoby wytwarzania octanu winylu lub octanu allilu przez acetoksylowanie etylenu lub propylenu. Tego rodzaju sposoby są np. opisane w opisach patentowych RFN nr 1 296 138 i nr 1 768 984.

2 W sposobie według polskiego opisu patentowego nr 69 037 /odpowiadającego opisowi patentowemu RFN nr 1 768 984/ zwiększa się dopływ kwasu octowego podczas okresu początkowego zawsze w ciągu mniej niż jednej godziny do wartości końcowej. Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi 245 g/l h, podczas gdy wydajność w sposobie według niniejszego wynalazku wynosi odpowiednio 770—780 g/l h.

10 W polskich opisach patentowych nr nr 69 775 i 69 769 opisano sposoby wytwarzania nienasyconych estrów kwasów karboksylowych, w których część potrzebnych kwasów karboksylowych wytwarza się in situ z odpowiednich aldehydów. Dopływ aldehydu octowego w tych znanych sposobach wynosi niezmiennie 25 g/h aldehydu octowego lub 500 g/h kwasu octowego, to znaczy że stężenie kwasu octowego nie zmienia się, w szczególności nie zostaje powoli zwiększone do wartości końcowej.

15 Sposób wytwarzania estrów alkenylowych kwasów karboksylowych według wynalazku przez reakcję kwasu karboksylowego z olefiną i tlenem albo gazami zawierającymi tlen, w fazie gazowej, w temperaturze 100—250°C i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora, zawierającego karboksylan palladu i ewentualnie aktywatory, osadzonego na nośniku, polega na tym, że w gazie wchodzącym do reaktora

zwiększa się równomiernie albo skokowo w czasie 1—60 godzin, korzystnie 1—40 godzin, stężenie kwasu karboksylowego w taki sposób, by stosunek stężenia początkowego kwasu karboksylowego do jego stężenia końcowego wynosił 0,1—0,8.

Sposób polega na nieoczekiwanym spostrzeżeniu, że w początkowym i rozruchowym okresie reakcji zawartość kwasu karboksylowego w gazie wchodzącym do reaktora ma decydujące znaczenie dla wydajności, aktywności i żywotności katalizatora-karboksylanu palladu na nośniku. Istotne jest to, że początkowe stężenie kwasu karboksylowego jest niższe niż stężenie końcowe. Jako „stężenie początkowe” określa się dalej stężenie kwasu karboksylowego w gazie wchodzącym do reaktora, które zostaje ustalone na początku dodawania kwasu karboksylowego.

Jako „stężenie końcowe” określa się stężenie kwasu karboksylowego w gazie wchodzącym do reaktora, które zostaje ustalone przy ruchu ciągłym. Początkowe stężenie kwasu karboksylowego w wysokości stężenia końcowego może dać w następstwie nierównomierne wydajności, albo prowadzi często do zmniejszonej żywotności katalizatora. Obowiązuje to w szczególnej mierze dla wysokoaktywnych katalizatorów o wydajności na jednostkę czasu i objętości większej niż 300 g/litr.h /= g produktu na litr katalizatora i na godzinę/. Tak np. stwierdzono, że katalizator — octan palladu na nośniku przy natychmiastowym nastawieniu stężenia końcowego kwasu octowego w wysokości 18% objętościowych pary kwasu octowego w gazie wchodzącym do reaktora po upływie 40 godzin osiąga maksymalną wydajność na jednostkę czasu i objętości 560 g octanu winylu/litr.h, która w ciągu 300 godzin spada do 250 g/litr.h. Natomiast znaleziono, że ten sam katalizator, w poza tym takich samych warunkach reakcji, lecz wychodząc z niższego stężenia początkowego kwasu octowego i przy powolnym zwiększaniu stężenia kwasu octowego do powyższej wartości końcowej 18% objętościowych w gazie wchodzącym do reaktora daje praktycznie stałą wydajność na jednostkę czasu i objętości 871 g/litr.h.

Podobne wyniki osiągnięto również przy oksacylowaniu innych olefin takich, jak propylen albo izobutylen z innymi kwasami karboksylowymi takimi, jak kwas propionowy albo kwas masłowy, tak że sposób według wynalazku pod względem substancji wyjściowych ma ogólne znaczenie.

Nieoczekiwaną zależność od stężenia początkowego kwasu karboksylowego w procesach oksacylowania wykazują wszystkie katalizatory, które zawierają pallad w postaci karboksylanu na nośniku, ewentualnie z aktywującymi albo katalizującymi substancjami dodatkowymi. Jako karboksylany palladu nadają się przy tym sole palladu niepodstawionych alifatycznych kwasów monokarboksylowych, zawierające do 10 atomów węgla w cząsteczce.

Często celowe jest stosowanie soli palladu tego kwasu karboksylowego, którego ester alkenylowy ma być wytworzony. Korzystnie stosuje się sole niepodstawionych alifatycznych kwasów monokarboksylowych o 2—5 atomach węgla w cząsteczce,

to znaczy sole kwasu octowego, kwasu propionowego, kwasu n- i izo-masłowego albo różnych kwasów walerianowych. Szczególnie korzystne jest stosowanie octanu palladu, ponieważ ten karboksylan palladu jest łatwo dostępny jako produkt handlowy. Można go stosować zarówno do reakcji kwasu octowego jak również do reakcji wyższych kwasów karboksylowych.

Jako materiał nośnikowy dla katalizatora nadają się np. węgiel, tlenek glinu, krzemiany, spinele, glinokrzemiany, węgiel krzemu, cyrkon, żel krzemionkowy, kwas krzemowy albo ich mieszaniny. Szczególnie korzystne jest stosowanie kwasu krzemowego o powierzchni właściwej 40—300 m²/g oraz o średnim promieniu porów 50—2000 Å.

Aktywujące albo kokatalizujące dodatki do oksacylowania olefin w sensie wynalazku stanowią np. karboksylany metali alkalicznych i karboksylany metali ziem alkalicznych, jak np. octan potasu, octan sodu, octan litu, propionian sodu, izomaślan wapnia, octan magnezu; nadają się również takie związki metali alkalicznych albo metali ziem alkalicznych, które w warunkach reakcji przechodzą w karboksylany, jak np. wodorotlenki, tlenki, węglany. Jako aktywujące albo kokatalizujące dodatki nadają się dalej sole, związki i związki kompleksowe kadmu, złota, bizmutu, miedzi, manganu, żelaza, kobaltu, ceru, wanadu, uranu, które nie zawierają chlorowca albo siarki, np. karboksylany, tlenki, wodorotlenki, węglany cytryniany, winiany, azotany, acetyloacetony, benzoiloacetony, acetoctany, acetożłociany. Szczególnie przydatne są: octan kadmu, octan bizmutu, acetyloacetony miedzi, acetożłocian baru, cytrynian żelaza. Można również stosować mieszaniny różnych dodatków.

Właściwe oksacylowanie następuje przez przeprowadzanie kwasu karboksylowego, olefiny i tlen lub gazów zawierających tlen w temperaturze 100—250°C, korzystnie 120—220°C, i pod ciśnieniem 1—25 barów, korzystnie 1—20 barów, przez katalizator składający się z nośnika, karboksylanu palladu i ewentualnie dodatków aktywujących, przy czym nieprzereagowane składniki mogą być prowadzone w obiegu. Korzystne jest przy tym takie dobranie stosunków stężenia, że mieszanina reakcyjna znajduje się poza znanymi granicami eksplozji.

Celowo utrzymuje się niskie stężenie tlenu, np. przy zastosowaniu etylenu poniżej 8% objętościowych, w odniesieniu do wolnej od kwasu octowego mieszaniny gazowej. Ewentualnie korzystne jest również jednak rozcieńczenie za pomocą gazów obojętnych, takich jak azot albo dwutlenek węgla. Szczególnie CO₂ nadaje się do rozcieńczania w procesach kołowych, ponieważ jest on tworzony w niewielkich ilościach podczas reakcji.

Jako olefiny nadają się wszystkie nienasycone węglowodory o wzorze C_nH_{2n}, które dają się odparować i występują w warunkach reakcji w postaci gazowej, przede wszystkim takie, które zawierają do 12 atomów węgla w cząsteczce, zatem etylen, propylen, 1-buten, 2-buten i izobutylen.

Kwasy karboksylowe, nadające się dla sposobu według wynalazku, stanowią niepodstawione, na-

sycone, alifatyczne kwasy monokarboksylowe, zawierające do 10 atomów węgla w cząsteczce, które w warunkach reakcji dają się odparować. Korzystnie stosuje się niepodstawione, nasycone, alifatyczne kwasy monokarboksylowe o 2—5 atomach węgla w cząsteczce, zatem kwas octowy, kwas propionowy, kwas n- i izo-masłowy albo różne kwasy walerianowe.

Okres początkowy oksacylowania obejmuje ogółem okres czasu aż do ustalenia przewidzianych dla ruchu ciągłego warunków reakcji i stężeń końcowych składników reakcji. Sposób według wynalazku dotyczy części tego okresu początkowego, który rozpoczyna się w momencie dozowania kwasu karboksylowego.

Temperatura katalizatora powinna być do tego momentu tak wysoka, że niemożliwe jest skraplanie kwasu karboksylowego na katalizatorze, zatem 100—250°C, korzystnie 120—220°C. Ta temperatura może być identyczna z temperaturą podczas ruchu ciągłego, może być jednak od niej również wyższa albo niższa w obrębie wymienionych granic. Ciśnienie może na początku dodawania kwasu karboksylowego również odpowiadać już podczas ruchu ciągłego nastawionemu ciśnieniu albo przyjmując dowolną inną wartość w wyżej wymienionych granicach 1—25 barów, korzystnie 1—20 barów. Aby uniemożliwić skraplanie kwasu karboksylowego na katalizatorze celowe jest jednak nieprzekraczanie ciśnienia przewidzianego dla ruchu ciągłego.

Według wynalazku na początku dodawania kwasu karboksylowego stosuje się taką ilość kwasu karboksylowego, która odpowiada początkowemu stężeniu kwasu karboksylowego w gazie wchodzącym do reaktora wynoszącemu 10—80%, korzystnie 40—70%, przewidzianego stężenia końcowego.

W dalszym przebiegu okresu początkowego stężenie to zwiększa się stale albo stopniowo tak, że zostaje osiągnięte stężenie końcowe kwasu po upływie 1—60 godzin, korzystnie po upływie 1—40 godzin.

Gaz wchodzący do reaktora składa się na początku dodawania kwasu karboksylowego na ogół z użytej przy oksacylowaniu olefiny albo z mieszaniny olefiny i gazu obojętnego. Może on jednakże składać się również tylko z gazu obojętnego, do którego zostaje domieszana olefina dopiero po rozpoczęciu dodawania kwasu karboksylowego. Jako gazy obojętne nadają się np. azot albo dwutlenek węgla.

Dodawanie tlenu do gazu wchodzącego do reaktora można prowadzić na początku dodawania kwasu karboksylowego, można je jednak rozpocząć również wcześniej albo później. Korzystnie dodaje się tlen dopiero wtenczas, gdy kwas octowy znajduje się w naczyniu kondensacyjnym dla gazów wychodzących z reaktora.

Wysokość stężenia tlenu podczas okresu rozruchu może być dobierana dowolnie w obrębie zakresu wyznaczonego przez granice wybuchowości, to znaczy np. przy zastosowaniu etylenu w mieszaninie gazowej wolnej od kwasu octowego może wynosić do 8% objętościowych. Korzystne jest jednakże utrzymywanie początkowo niskiego stęże-

nia tlenu i odpowiednio do wzrastającego stężenia kwasu karboksylowego dalsze zwiększanie aż do przewidzianej wartości końcowej.

Sposób według wynalazku pozwala na osiągnięcie wyższych wydajności na jednostkę czasu i objętości i wyższe przeroby w ciągu dłuższego okresu czasu niż dotychczas, tak że jest on szczególnie ekonomiczny.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład porównawczy I. Nasyca się 1000 g/około 2 litry/ nośnika z kwasu krzemowego o powierzchni 120 m²/g i objętości porów 0,8 ml/g roztworem 46,5 g octanu palladu, 45 g octanu kadmu, 54,5 g octanu potasu i 3,7 g octanu manganu w 716 ml kwasu octowego i suszy pod ciśnieniem 2 torów i w temperaturze 60°C w atmosferze azotu. Gotowy katalizator zawiera /w % wagowych/ 1,9% palladu, 1,7% kadmu i 0,07% manganu, każdorazowo liczone jako pierwiastki.

Przez 2 litry katalizatora przeprowadza się w ogrzewanej olejem rurze reakcyjnej w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 8,5 bara /wlot reaktora/ na godzinę mieszaninę gazową, składającą się z 5320 Nl etylenu, 1554 Nl gazu obojętnego /azot+dwutlenek węgla/ i 4380 g kwasu octowego /=¹⁶³⁶ Nl pary kwasu octowego/.

Do tej mieszaniny dodaje się powoli wzrastającą ilość tlenu w taki sposób, że po upływie 3 godzin osiągnięte jest stężenie tlenu 6,3% objętościowych w mieszaninie gazowej. Potem podwyższa się temperaturę do 180°C. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 40 godzin 560 g/litr.h, po upływie 140 godzin 310 g/litr.h i po upływie 300 godzin 250 g/litr.h.

Przykład I. Przez 2 litry katalizatora, opisanego w przykładzie porównawczym I, prowadzi się w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 8,5 bara w ciągu godziny mieszaninę gazową, składającą się z 5320 Nl etylenu, 1554 Nl gazu obojętnego i 1460 g kwasu octowego. Po upływie godziny zwiększa się ilość kwasu octowego na godzinę o dalsze 1460 g aż do ogółem 4380 na godzinę. Ilości etylenu i gazu obojętnego pozostają przy tym niezmienione. Jednocześnie, jak w przykładzie porównawczym I, doprowadza się w ciągu 3 godzin stężenie tlenu do 6,3% objętościowych i temperaturę do 180°C. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 100 godzin 871 g/litr.h. Pozostaje ona niezmienną również po upływie 300 godzin.

Przykład porównawczy II. Do rury reakcyjnej, wymienionej w przykładzie porównawczym I, wprowadza się 2 litry katalizatora, wytworzonego przez nasycanie 1000 g wymienionego w przykładzie porównawczym I nośnika roztworem 29 g octanu palladu, 7 g acetoctanu baru i 47 g octanu potasu w 754 ml kwasu octowego i wysuszonego. Katalizator zawiera 1,25% wagowego palladu, 0,25% wagowego złota, 1,8% wagowego potasu i 0,26% wagowego baru, obliczone jako pierwiastki.

Przez katalizator przeprowadza się w temperaturze 170°C i pod ciśnieniem 8,5 bara /wejście reaktora/ na godzinę 8,5 Nm³ mieszaniny opisanej w przykładzie porównawczym I. Do tej gazowej mieszaniny dodaje się powoli wzrastającą ilość tlenu

w taki sposób, że po upływie 5 godzin osiągnięte jest stężenie tlenu 6,3% objętościowych w gazie wchodzącym do reaktora. W ciągu tego czasu podwyższa się jednocześnie temperaturę reaktora do 178°C. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi w tych warunkach po upływie 40 godzin 510 g na litr katalizatora i godzinę, po upływie 140 godzin 290 g/litr.h i po upływie 300 godzin 200 g/litr.h.

Przykład II. Przez 2 litry katalizatora, opisanego w przykładzie porównawczym II, prowadzi się w temperaturze 170°C i pod ciśnieniem 8,5 bara początkowo mieszaninę gazową składającą się z 5320 Nl/h etylenu, 1554 Nl/h gazu obojętnego i 1460 g/h kwasu octowego. Po upływie 15 minut zwiększa się ilość kwasu octowego powoli i równomiernie w taki sposób, że po upływie 3 godzin osiągnięta jest taka sama ilość kwasu octowego, jak w przykładzie porównawczym I. Stężenie tlenu doprowadza się, jak w przykładzie porównawczym II, w ciągu 5 godzin do 6,3% objętościowych w mieszaninie gazowej. Otrzymuje się wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości 790 g na litr katalizatora i godzinę, która po upływie 800 godzin jest jeszcze niezmieniona.

Przykład porównawczy III. Do reaktora wprowadza się 2 litry katalizatora, wytworzonego przez nasycanie 1000 g wymienionego w przykładzie porównawczym I nośnika roztworem 39 g octanu palladu, 103 g octanu potasu i 33,5 g acetyloacetianu miedzi. Katalizator zawiera po wysuszeniu 1,6% palladu, 3,8% potasu i 0,7% miedzi, każdorazowo obliczone jako pierwiastki.

Pod ciśnieniem 6,5 bara /wejście reaktora/ i przy temperaturze reaktora wynoszącej początkowo 170°C prowadzi się przez katalizator na godzinę 2000 Nl propylenu, 1925 Nl gazu obojętnego /azot+dwutlenek węgla/ i 2600 g kwasu octowego /odpowiednio 970 Nl pary kwasu octowego/. Do tej mieszaniny gazowej dodaje się powoli wzrastającą ilość tlenu w taki sposób, że stężenie tlenu w gazie wchodzącym do reaktora po upływie 6 godzin osiąga 7% objętościowych. W tym samym czasie podwyższa się temperaturę reaktora do 185°C. Otrzymuje się po upływie 65 godzin wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości 420 g na litr katalizatora i godzinę, po upływie 135 godzin 285 g/litr.h i po upływie 250 godzin 220 g/litr.h.

Przykład III. Postępuje się, jak w przykładzie porównawczym III, przeprowadzając jednakże przez 2 litry katalizatora w temperaturze 170°C początkowo mieszaninę gazową, która składa się z 2000 Nl/h propylenu, 1925 Nl/h gazu obojętnego i 1100 g/h kwasu octowego /=410 Nl/h pary kwasu octowego/. Ilość kwasu octowego zwiększa się w ciągu 6 godzin równomiernie do 2600 g na godzinę. Jednocześnie doprowadza się w tym czasie stężenie tlenu powoli do 7% objętościowych w mieszaninie gazowej i temperaturę reaktora do 185°C. Otrzymuje się w tych warunkach, które odpowiadają warunkom końcowym przykładu porównawczego III, stałą wydajność na jednostkę czasu i objętości 770—780 g octanu allilu na litr katalizatora i godzinę.

Przykład porównawczy IV. 1000 g, to znaczy około 2 litry, wymienionego w przykładzie porównawczym I nośnika, nasycy się roztworem 35,5 g octanu palladu, 15 g acetoziocianu baru, 15 g octanu bizmutu i 110 g octanu potasu w 700 ml kwasu octowego i suszy. Katalizator zawiera 1,4% wagowego palladu, 0,5% wagowego złota, 0,6% wagowego bizmutu, 3,9% wagowego potasu i 0,2% wagowego baru, obliczone jako pierwiastki.

Przez 2 litry katalizatora przeprowadza się w temperaturze 185°C i pod ciśnieniem 7 barów 2400 Nl/h propylenu i 2200 g/h kwasu propionowego i dodaje się do mieszaniny gazowej powoli wzrastającą ilość tlenu w taki sposób, że po upływie 5 godzin osiągnięte jest stężenie tlenu 7,5% objętościowych w mieszaninie gazowej. Wydajność propionianu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 60 godzin 220 g propionianu allilu na litr katalizatora i godzinę, po upływie 170 godzin 154 g/litr.h i po upływie 220 godzin jeszcze 133 g/litr.h.

Przykład IV. Przez 2 litry katalizatora o składzie, podanym w przykładzie porównawczym IV, prowadzi się w temperaturze 185°C i pod ciśnieniem 7 barów początkowo mieszaninę gazową, składającą się z 2400 Nl/h propylenu i 500 g/h kwasu propionowego. W ciągu 5 godzin zwiększa się ilość kwasu propionowego stopniowo każdorazowo o 340 g na godzinę aż do 2200 g/h. W tym samym czasie doprowadza się stężenie tlenu do 7,4% objętościowych. Wydajność propionianu allilu na jednostkę czasu i przestrzeni wynosi po upływie 120 godzin 380 g na litr katalizatora i godzinę i jest jeszcze niezmieniona po upływie dalszych 150 godzin.

Przykład porównawczy V. Przez 1 litr katalizatora o składzie, wymienionym w przykładzie porównawczym IV, prowadzi się w temperaturze 135°C i pod ciśnieniem 5,5 barów mieszaninę gazową 1500 Nl/h propylenu i 1335 g/h kwasu masłowego, do której dodaje się stopniowo wzrastającą ilość tlenu w taki sposób, że po upływie 20 godzin osiągnięte jest stężenie tlenu 8% objętościowych w mieszaninie gazowej. Wydajność maślanu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 30 godzin 165 g maślanu allilu na litr katalizatora i godzinę i spada w trakcie dalszych 48 godzin do 105 g/litr.h.

Przykład V. Postępuje się, jak w przykładzie porównawczym V, rozpoczynając jednakże z ilością kwasu masłowego w mieszaninie gazowej 335 g w pierwszej godzinie. Zwiększa się po upływie godziny tę ilość o 50 g na godzinę, dotąd aż po upływie 20 godzin osiąga się 1335 g/h. Stężenie tlenu doprowadza się w tym samym czasie do wartości 8% objętościowych w mieszaninie gazowej. Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 30 godzin 258 g maślanu allilu na litr katalizatora i godzinę, po upływie dalszych 96 godzin jeszcze 245 g/litr.h.

Przykład porównawczy VI. Stosuje się katalizator, który wytworzono przez nasycanie 960 g /odpowiednio około 2 litry/ węgla aktywnego o objętości porów 0,85 ml/g i powierzchni 950 m²/g roztworu 34 g octanu palladu, 20,5 g acetoziocianu

baru, 14 g octanu bizmutu i 105 g octanu potasu w 720 ml kwasu octowego i wysuszono. Katalizator zawiera 1,4% wagowego palladu, 0,7% wagowego złota, 0,6% wagowego bizmutu, 3,8% wagowego potasu i 0,2% wagowego baru, obliczone jako pierwiastki.

Przez 2 litry katalizatora prowadzi się w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 6 barów mieszaninę gazową składającą się z 4000 Nl/h izobutyleny, 800 Nl gazu obojętnego /azot+dwutlenek węgla/ i 3200 g/h kwasu octowego /=1200 Nl/h pary kwasu octowego/. Do mieszaniny gazowej dodaje się wzrastającą powoli ilość tlenu, aż po upływie 4,5 godziny osiągnięte jest stężenie tlenu w mieszaninie gazowej 6,25% objętościowych. Wydajność octanu metallilu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie 24 godzin 240 g na litr katalizatora i godzinę, a po upływie 120 godzin tylko 155 g/litr. h.

Przykład VI. Postępuje się, jak w przykładzie porównawczym VI, zaczynając jednak z ilością kwasu octowego 1500 g/h. Po upływie 30 minut zwiększa się ilość kwasu octowego powoli w ciągu 4 godzin aż do 3200 g/h, tak że po upływie 4,5 godziny przeprowadza się przez katalizator taką samą mieszaninę, składającą się z 4000 Nl izobutyleny, 1200 Nl pary kwasu octowego, 880 Nl gazu obojętnego i 400 Nl tlenu, jak w przykładzie porównawczym VI. Wydajność na jednostkę czasu i objętości jest teraz stała i wynosi 350 g octanu metallilu na litr katalizatora i godzinę.

Przykład porównawczy VII. Przez 2 litry katalizatora, opisanego w przykładzie porównawczym I, przeprowadza się w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 8,5 barów mieszaninę gazową, złożoną z 5320 Nl/h etylenu i 1550 Nl/h gazu obojętnego /azot i dwutlenek węgla/. Po ustaleniu warunków, do mieszaniny gazowej doprowadza się 4380 g/h kwasu octowego /odpowiednio 1636 Nl/h pary kwasu octowego/ i po otrzymaniu kondensatu w odbieralniku /po upływie około 10–15 minut/ 50 Nl/h tlenu. Ilość tlenu zwiększa się w ciągu 40 godzin /licząc od początku dozowania kwasu octowego/ powoli do 535 Nl/h, odpowiednio 6,3% objętościowych w ogólnej ilości gazu. Zmiany w składzie gazu podczas tej fazy początkowej przedstawiono poniżej:

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek						
	wsadu						
	AcOH	15 min	1h	5h	10h	20h	40h
etylen	←	5320	/stała/	→			
kwas octowy	←	1636	/stała/	→			
gaz obojętny		1550	1500	1430	1350	1270	1150
tlenu		0	50	120	200	280	400
							535

W dalszym przebiegu doświadczenia ostatnie z wymienionych ilości gazu pozostają niezmiennione. W tym doświadczeniu, w którym stosunek stężenia początkowego do stężenia końcowego kwasu octowego wynosi 1, otrzymuje się następujące wydajności octanu winylu na jednostkę czasu i objętości: po upływie 100 h ogólnego czasu procesu 470 g/lh, po upływie 200 h 280 g/lh i po upływie 300 h 215 g/lh.

Przykład VII. Stosuje się ten sam katalizator i metodę doświadczalną, jak w przykładzie porównawczym VII, jednakże na początku stosuje się mniejszą ilość kwasu octowego, którą w trakcie doświadczenia zwiększa się zgodnie z następującymi danymi, przy jednoczesnym zwiększeniu ilości tlenu lub zmniejszeniu ilości gazu obojętnego.

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek						
	wsadu						
	AcOH	15 min	1h	5h	10h	20h	40h
etylen	←	5320	/stała/	→			
kwas octowy		450	505	605	825	1155	1410
gaz obojętny		2735	2630	2460	2160	1750	1375
tlenu		0	50	120	200	280	400
							535

W tym doświadczeniu stosunek stężenia początkowego do stężenia końcowego kwasu octowego wynosi 0,27 i okres czasu dla zwiększenia stężenia kwasu octowego 40 godzin. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości po ogólnym czasie procesu 100 godzin wynosi 885 g/lh. Jest on jeszcze niezmienniony po upływie 300 godzin.

Przykład porównawczy VIII. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie porównawczym VII, to znaczy kwas octowy stosuje się od razu w całej ilości i ta pozostaje stała podczas przebiegu doświadczenia. Dozowanie tlenu rozpoczyna się jednak dopiero po upływie 30 godzin i zwiększa się ją w ciągu dalszych 30 godzin według następujących danych:

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek						
	wsadu	AcOH	20h	30h	40h	50h	60h
etylen	←	5320	/stała/	→			
kwas octowy	←	1636	/stała/	→			
gaz obojętny		1550	1550	1500	1370	1230	1015
tlenu		—	—	50	180	320	535

Stosunek stężenia początkowego do stężenia końcowego kwasu octowego wynosi 1, wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie ogółem 120 godzin 443 g/lh, po upływie 180 godzin 275 g/lh i po upływie 280 godzin jeszcze tylko 195 g/lh.

Przykład VIII. W takich samych pozostałych warunkach, jak w przykładzie porównawczym VIII, stosuje się na początku mniejszą ilość kwasu octowego, którą zwiększa się dopiero w ciągu ogółem 60 godzin do wartości końcowej.

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek						
	wsadu	AcOH	20h	30h	40h	50h	60h
etylen	←	5320	/stała/	→			
kwas octowy		650	950	1140	1300	1450	1636
gaz obojętny		2535	2235	1995	1705	1415	1015
tlenu		—	—	50	180	320	535

W tym doświadczeniu stosunek stężenia początkowego do stężenia końcowego kwasu octowego wynosi 0,4. Po upływie 60 godzin zastosowane ilości pozostają stałe. Otrzymuje się wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i przestrzeni po upływie ogółem 120 godzin /od rozpoczęcia dozowania kwasu octowego/ 840—850 g/1h, która jest jeszcze niezmienną również po upływie ponad 300 godzin.

Przykład porównawczy IX. Przez 2 litry katalizatora, opisanego w przykładzie porównawczym III, przeprowadza się pod ciśnieniem 6,5 barów /wlot reaktora/ i w temperaturze reakcji 180°C mieszaninę gazową złożoną z 2000 Nl/h propylenu i 1925 Nl/h gazu obojętnego /azot i dwutlenek węgla/. Po ustaleniu stałych warunków dodaje się do mieszaniny gazowej 2600 g/h kwasu octowego, odpowiednio 970 Nl/h pary kwasu octowego. Po upływie 10 godzin od rozpoczęcia dozowania kwasu octowego dodaje się do tej mieszaniny gazowej najpierw 50 Nl/h tlenu i ilość tlenu zwiększa się w ciągu dalszych 50 godzin aż do 345 Nl/h /= 7% objętościowych/ przy odpowiednim zmniejszeniu zawartości gazu obojętnego. Zmiany w składzie gazu podczas okresu początkowego doświadczenia wynikają z następującej tablicy:

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek wsadu AcOH	10h	30h	60h
propylen	← 2000 /stała/ →			
kwas octowy	← 970 /stała/ →			
gaz obojętny		1925	1875	1725 1580
tlen		0	50	200 345

Począwszy od 60 godzin skład gazu wsadowego pozostaje stały w dalszym przebiegu doświadczenia. Wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi po upływie ogółem 90 godzin 400 g/1h, po upływie 150 godzin 240 g/1h i po upływie 300 godzin tylko jeszcze 190 g/1h.

Przykład IX. Stosuje się ten sam kataliza-

tor i metodę doświadczalną, jak w przykładzie porównawczym IX, ilość początkowa kwasu octowego wynosi jednakże tylko 1300 g/h. Zwiększa się ją w ciągu 60 godzin do 2600 g/h /= 970 Nl/h/.

- 5 Czasową zmianę składu gazu w fazie początkowej podano dalej.

Skład gazu w Nl/h po upływie:

	początek wsadu AcOH	10h	30h	60h
propylen	← 2000 /stała/ →			
kwas octowy		485	600	770 970
gaz obojętny		2410	2245	1925 1580
tlen		0	50	200 345

- 20 Stosunek stężenia początkowego do stężenia końcowego kwasu octowego wynosi 0,5. Otrzymuje się w dalszym przebiegu doświadczenia po upływie ogółem 90 godzin wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości 780—800 g na litr katalizatora i godzinę, która również po upływie 300 godzin jest jeszcze niezmienną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów alkenyloowych kwasów karboksylowych przez reakcję kwasu karboksylowego z olefiną i tlenem albo gazami zawierającymi tlen, w fazie gazowej, w temperaturze 100—250°C i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora, zawierającego karboksylan palladu i ewentualnie aktywatory, osadzonego na nośniku, **znamienny tym**, że w gazie wchodzącym do reaktora zwiększa się równomiernie albo skokowo w czasie 1—60 godzin stężenie kwasu karboksylowego w taki sposób, by stosunek stężenia początkowego kwasu karboksylowego do jego stężenia końcowego wynosił 0,1—0,8.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie kwasu karboksylowego zwiększa się w czasie 1—40 godzin.