



## **POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ**

# **OPIS PATENTOWY**

Nr 47314

Kl. 12 o, 14  
Kl. internat. ~~C 07 F~~

CO7c, 61/08

**Stamicarbon N. V.**

Heerlen, Holandia

### **Sposób uwodorniania kwasu benzoowego do kwasu cykloheksanokarboksylowego**

Patent trwa od dnia 3 października 1961 r.

Pierwszeństwo: 4 października 1960 r. dla zastrz. 1

28 kwietnia 1961 r. dla zastrz. 2 (Holandia)

Wynalazek dotyczy uwodorniania kwasu benzoowego do cykloheksanokarboksylowego. Uwodornianie kwasu benzoowego do kwasu cykloheksanokarboksylowego możliwe na drodze teoretycznej nie było dotychczas rzeczywistnione w praktyce. Jest jednak ogólnie wiadomo, że inne produkty jak np. estry etery i alkohole można wytwarzać przez uwodornianie kwasów karboksylowych łącznie z kwasem benzoowym.

Stwierdzono, że kwas benzoowy można uwodorniać do kwasu cykloheksanokarboksylowego bez tworzenia produktów ubocznych w ten sposób, że kwas benzoowy w postaci pary oraz wodór doprowadza się w temperaturze między temperaturą topnienia i wrzenia kwasu benzoowego przy panującym ciśnieniu do zetknię-

cia z katalizatorem, który zawiera w postaci metalu co najmniej jeden z takich metali jak pallad, rod, ruten, platyna, iryd, nikiel i kobalt. Katalizatory stosowane w postaci metalu mogą być naniesione na nośnik np. tlenek toru, tlenek glinu lub silikażel.

Sposób według wynalazku można prowadzić następująco: wodór przepuszcza się przez stopiony kwas benzoowy i utworzoną mieszaninę z par kwasu benzoowego i wodoru doprowadza do zetknięcia z katalizatorem. Jeżeli proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, wówczas temperatura kwasu benzoowego w postaci par i wodoru w czasie zetknięcia z katalizatorem powinna wynosić 122–249°C.

Mieszaninę par kwasu benzoowego i wodoru można wytworzyć również w inny sposób np.

kwasy benzoesowy odparowuje się osobno — jeżeli się chce, za pomocą gazu obojętnego jak np. azotu — a w końcu do par kwasu benzoesowego doprowadza wodór. Reakcja nie zostaje zakłócona obecnością gazu obojętnego.

Sposób według wynalazku można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym; możliwe jest również stosowanie niższych lub wyższych ciśnień np. 10, 25, 50, 100 atm. lub jeszcze wyższego ciśnienia. Stosowanie wysokiego ciśnienia wymaga użycia aparatury do uwodorniania odpornej na wysokie ciśnienie.

Środki stosowane do doprowadzania reagentów, regulowania temperatury i ciśnienia, doprowadzania mieszaniny reakcyjnej oraz do prowadzenia procesu w sposób ciągły są znane; nie wymagają więc objaśnienia.

Proces można prowadzić w sposób ciągły; nieprzereagowany kwas benzoesowy i nieużyty wodór można z powrotem zawrócić do układu. W takich przypadkach może okazać się, że działanie katalizatora po pewnym czasie zmniejsza się. Zmniejszenia działania katalizatora można uniknąć albo możliwie ograniczyć, jeżeli uwodornianie prowadzi się w obecności tlenu cząsteczkowego. Tlen można ewentualnie stosować w postaci gazu zawierającego tlen, np. powietrza. Już przy zastosowaniu bardzo małych ilości tlenu, mniejszych od 1% objętościowo tlenu w odniesieniu do ilości wodoru np. 0,1, 0,2 lub 0,6% objętościowo tlenu, uzyskuje się znaczne polepszenie żywotności katalizatora. W celu zapewnienia bezpiecznego prowadzenia uwodorniania nie należy przekroczyć granicy eksplozji mieszaniny gazu. Z tego względu w większości przypadków stosuje się nie więcej niż 5% objętościowych tlenu.

**Przykład I.** Przez 300 g stopionego kwasu benzoesowego w cylindrycznej wyparce (pojemność 1 litra) przepuszcza się wodór w temperaturze 134°C. Przez stopniowe doprowadzanie kwasu benzoesowego utrzymuje się jego ilość w wyparce na stałym poziomie. Otrzymaną mieszaninę z pary kwasu i wodoru zawierającą 1,6% objętościowych kwasu azotowego przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez rurę w kształcie litery U (o przekroju 1 cm<sup>2</sup>), w której umieszczono 25 cm<sup>3</sup> katalizatora. Szybkość przepustową mieszaniny gaz — para reguluje się w ten sposób, że do rury reakcyjnej wprowadza się 0,1 kg kwasu benzoesowego na 1 litr masy katalizatora na godzinę. W rurze reakcyjnej utrzymuje się temperatu-

rę 147°C. Jako katalizator stosuje się nikiel na tlenku glinu (15% Ni) w postaci tabletek o średnicy 3—4 mm. Wychodzącą z rury reakcyjnej mieszaninę gazu i pary ochładza się w strefie kondensacyjnej do temperatury 35°C. Nieskroplony gaz, który prawie całkowicie składa się z wodoru doprowadza się z powrotem do wyparki.

Ze strefy kondensacyjnej odprowadza się produkt reakcji, który składa się prawie całkowicie z kwasu cykloheksanokarboksylowego i zawiera tylko niewiele nieprzereagowanego kwasu benzoesowego (mniej niż 2%). W temperaturze pokojowej produkt przemienia się w białą krystaliczną masę, z której po przekrystalizowaniu z etanolu można otrzymać czysty kwas cykloheksanokarboksylowy (temperatura topnienia 31°C).

**Przykład II.** Uwodornianie kwasu benzoesowego prowadzi się za pomocą katalizatora palladowego (0,4% Pd) osadzonego na nośniku z tlenku glinu w sposób opisany w przykładzie I.

Do uwodorniania wybrano następujące parametry reakcji:

temperatura w przestrzeni wyparki 138°C;  
temperatura w rurze reakcyjnej 139°C;  
szybkość przepustowa na litr masy katalizatora/godzinę 0,04 kg kwasu benzoesowego.

Również w ten sposób otrzymuje się produkt reakcji, który prawie całkowicie składa się z kwasu cykloheksanokarboksylowego i zawiera niewielkie ilości kwasu benzoesowego (mniej niż 2%).

**Przykład III.** W takich samych warunkach jak w przykładzie I prowadzi się uwodornianie jak poniżej:

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| katalizator platyna na $Al_2O_3$  | (0,4% Pt) |
| temperatura w przestrzeni wyparki | : 133°C   |
| temperatura w rurze reakcyjnej    | : 162°C   |
| szybkość przepustowa              | : 0,02 kg |

Wynik jest taki sam jak w przykładzie I.

**Przykład IV.** W takich samych warunkach jak w przykładzie I prowadzi się uwodornianie jak poniżej:

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| katalizator: rod na $Al_2O_3$     | (0,5% Rh) |
| temperatura w przestrzeni wyparki | : 140°C   |
| temperatura w rurze reakcyjnej    | : 155°C   |
| szybkość przepustowa              | : 0,1 kg  |

Otrzymany kwas cykloheksanokarboksylowy zawiera mniej niż 2% kwasu benzoesowego,

podczas gdy w produkcie reakcji znajduje się 0,1 toluenu.

Przykład V. Przez 300 g kwasu stopionego kwasu benzooesowego znajdującego się w cylindrycznej wyparce (pojemność 1 liter) przepuszcza się wodór w temperaturze 130°C. Przez stopniowe doprowadzanie kwasu benzooesowego utrzymuje się jego ilość w wyparce na stałym poziomie. Otrzymaną mieszaninę z pary kwasu i wodoru zawierającą 1,5% objętościowo kwasu benzooesowego w postaci pary przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez rurę reakcyjną w kształcie litery U (o przekroju 1 cm<sup>2</sup>), w której umieszczono 25 cm<sup>3</sup> katalizatora. Szybkość przepustową mieszaniny pary i gazu reguluje się w ten sposób, że do rury reakcyjnej wprowadza się 0,6 kg kwasu benzooesowego na 1 liter katalizatora/godzinę. W rurze reakcyjnej utrzymuje się temperaturę 141°C. Jako katalizator stosuje się platynę na tlenku glinu (0,4% Pt) w postaci tabletek o średnicy 3—4 mm.

Mieszaninę gazu i pary wychodzącą z rury reakcyjnej chłodzi się w kondensatorze do temperatury 35°C. Gaz nieskroplony składający się prawie całkowicie z wodoru doprowadza się z powrotem do przestrzeni wyparki. Z przestrzeni kondensatora odprowadza się produkt reakcji składający się prawie całkowicie z kwasu cykloheksanokarboksylowego i zawierający tylko niewielkie ilości nieprzereagowanego kwasu benzooesowego. W temperaturze po-

kojowej produkt przemienia się w białą krystaliczną masę, z której po przekryształizowaniu z etanolu otrzymuje się czysty kwas cykloheksanokarboksylowy (temperatura topnienia 31°C). Po 24 godzinach początkowo wysoka konwersja, w czasie której w produkcie reakcji znaleziono mniej aniżeli 2% nieprzereagowanego kwasu benzooesowego, zmalała o 5%. Przez dodanie do mieszaniny gazu i pary 0,2% objętościowo tlenu w odniesieniu do ilości wodoru, konwersja osiąga swoją początkową wartość.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodorniania kwasu benzooesowego do kwasu cykloheksanokarboksylowego, znamieny tym, że kwas benzooesowy w postaci pary razem z wodorem doprowadza się do zetknięcia z katalizatorem w temperaturze między temperaturą topnienia i wrzenia kwasu benzooesowego przy panującym ciśnieniu, przy czym katalizator zawiera w postaci metalu co najmniej jeden z takich metali jak pallad, rod, ruten, platyna, iryd, nikiel i kobalt.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że uwodornianie prowadzi się w obecności wolnego tlenu.

Stamicarbon N.V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik  
rzecznik patentowy