
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002829**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van carbonzure esters.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C07C67/39, B01J23/64.
- ⑦1 Aanvrager: Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha te Osaka, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.
- *

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002829.
- ②2 Ingediend 14 mei 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 17 mei 1979, 17 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 59631/79, 59632/79.
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 19 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden van carbonzure esters.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van carbonzure esters en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het bereiden van carbonzure esters door het in aanraking brengen van een aldehyde en een alcohol met een specifieke katalysator bij aanwezigheid van zuurstof.

Tot dusver zijn vele methoden voorgesteld voor het bereiden van carbonzure esters in één trap door het laten reageren van een aldehyde met een alcohol (zie b.v. Japanse octrooipublikatie No. 34368/70). Echter zijn deze methoden nog niet toegepast als industriële methoden omdat in deze methoden een ontledingsreactie wordt veroorzaakt gelijktijdig met de gewenste reactie waardoor grote hoeveelheden koolwaterstoffen en kooldioxyde worden geproduceerd waardoor de opbrengst aan de gewenste carbonzure ester wordt verlaagd en het moeilijk is de activiteit van de gebruikte katalysator over langdurige tijdsperioden te handhaven.

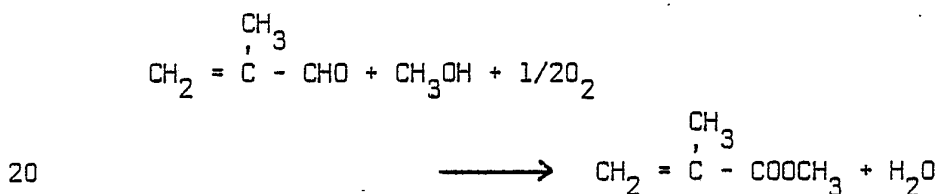
In het bijzonder als een α,β -onverzadigd aldehyde, zoals acroleïne, methacroleïne of dergelijke, wordt gebruikt, dat een hoge praktische waarde in de industrie bezit, zijn de reactietussenprodukten gering van stabiliteit en worden in het bijzonder ontledingsprodukten zoals kooldioxyde, alkenen en dergelijke in grote hoeveelheden geproduceerd en wordt de activiteit van de katalysator sterk verlaagd. Daarom ondanks het feit dat een dergelijke werkwijze reeds lang wordt gewenst, is het tot dusver niet bevredigend gebleken als industriële werkwijze.

Om een katalysator te ontwikkelen met een grote activiteit, een hoge selectiviteit en een lange levensduur, hebben de onderhavige uitvinders speurwerk uitgevoerd en als gevolg daarvan is ontdekt, dat de bovenvermelde problemen van de stand van de techniek kunnen worden opgelost door het gebruik van een katalysator omvattend een intermetallische verbindingen bevattend palladium en ten-

minste één element gekozen uit de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth of een katalysator die genoemde intermetallische verbinding bevat en een alkalimetaalverbinding of een aardalkalimetaalverbinding.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een carbonzure ester door het laten reageren van een aldehyde met een alcohol bij aanwezigheid van zuurstof met een katalysator, met het kenmerk, dat de katalysator een intermetallische verbinding omvat bevattend palladium en tenminste één element uit
10 de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth of genoemde intermetallische verbinding en een alkalimetaalverbinding of een aardalkalimetaalverbinding.

Als methacroleïne wordt toegepast als het aldehyde en methanol als de alcohol, kan de reactieweg voor de bereiding van een carbonzure ester volgens de uitvinding door de volgende formules worden aangegeven:



Als bij de uitvinding toe te passen aldehyde kunnen worden genoemd b.v. verzadigde alifatische aldehyden zoals formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, isobutyraldehyde, glyoxal en dergelijke, α ./ β -onverzadigde alifatische aldehyden zoals acroleïne, methacroleïne, crotonaldehyde en dergelijke; aromatische aldehyden zoals benzaldehyde, tolualdehyde, ftaalaldehyde en dergelijke; derivaten van deze aldehyden enz. Deze aldehyden kunnen alleen worden toegepast of gemengd in twee of meer. Voorts kan als aldehyde-bron worden toegepast een verbinding die een aldehyde levert in het reactiestelsel zoals een primaire alcohol, omdat de primaire alcohol
30 ook wordt geoxydeerd met de onderhavige katalysator tot het overeenkomstige aldehyde. Daar echter de onderhavige katalysator preferentieel de reactie van het aldehyde met een alcohol katalyseert, remt de aanwezigheid van het aldehyde de oxydatie van de alcohol waardoor de produktie van verschillende soorten carbonzure esters als
35

bijprodukten wordt geremd. Als geen aldehyde wordt gebruikt wordt de primaire alcohol geoxydeerd tot het overeenkomstige aldehyde en reageert het aldus verkregen aldehyde snel met de alcohol onder verkrijging van de overeenkomstige carbonzure ester en daarom kunnen primaire alcoholen als de aldehydebron worden toegepast.

Als alcohol toegepast bij de uitvinding kunnen worden genoemd b.v. verzadigde alifatische alcoholen zoals methanol, ethanol, isopropanol, octanol en dergelijke; diolen zoals ethyleenglycol, butaandiol en dergelijke; onverzadigde alifatische alcoholen zoals allylalcohol, methallylalcohol en dergelijke; aromatische alcoholen zoals benzylalcohol en dergelijke. In het bijzonder lagere alcoholen, zoals methanol, ethanol en dergelijke, reageren snel en worden daarom geprefereerd. Deze alcoholen kunnen afzonderlijk of gemengd in twee of meer worden toegepast.

De verhouding van de hoeveelheid toegepast aldehyde tot de hoeveelheid toegepaste alcohol bij de reactie volgens de uitvinding is niet speciaal beperkt en de reactie kan worden uitgevoerd over een ruim gebied van aldehyde/alcohol molaire verhoudingen zoals 100/1 tot 1/1000 ofschoon in het algemeen de hoeveelheid aldehyde bij voorkeur klein is b.v. varieert bovenstaande verhouding van 1/2 tot 1/50.

De bij de uitvinding toegepaste zuurstof is moleculaire zuurstof en kan zuurstofgas zelf zijn of een gemengd gas bereid door verdunnen van het zuurstofgas met een voor de reactie inert verdunningsmiddel b.v. stikstof, kooldioxyde of dergelijke, en lucht kan ook worden toegepast. De hoeveelheid in het reactiestelsel aanwezige zuurstof is niet kleiner dan de stoechiometrische hoeveelheid die vereist is voor de reactie, bij voorkeur niet kleiner dan 1,2-maal de stoechiometrische hoeveelheid.

De bij de uitvinding toegepaste katalysator omvat een intermetallische verbinding omvattend palladium met tenminste één element gekozen uit de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth en het gebruik van een katalysator omvattend genoemde intermetallische verbinding verhindert dat kooldioxyde en koolwaterstoffen worden gevormd door splitsing van de C-C-binding van het uit-

gangsaldehyde of zijn oxydatiereactie-tussenprodukten, maakt het mogelijk dat de activiteit van de katalysator over een lange tijdsperiode wordt gehandhaafd en maakt dat de gewenste carbonzure ester met een hoge selectiviteit wordt bereid. Deze intermetallische verbinding heeft betrekking op een verbinding die wordt gespecificeerd door een techniek zoals het specificeren van de roosterconstante door röntgenstraaldiffractie, in welke verbinding Pd is gecombineerd met tenminste één metallisch element gekozen uit de groep bestaande uit Pb, Ag, Tl en Bi in een enkelvoudige integrale verhouding en welke verbinding nieuwe eigenschappen bezit die verschillen van die van de samenstellende metaalelementen. Er kunnen bv. worden toegepast binaire intermetallische verbindingen zoals Pd_3Pb_1 , Pd_5Pb_3 , δ - Pd_1Hg_1 , Pd_2Hg_5 , Pd_1Tl_2 , Pd_2Tl_1 , Pd_3Bi_1 , Pd_1Bi_1 , Pd_1Bi_2 en dergelijke en drie of meer component-intermetallische verbindingen die deze elementen bevatten. Voorts omvat de term "intermetallische verbinding" behalve de bovenvermelde intermetallische verbindingen in nauwere zin, die welke elementen zoals koolstof, boor, aluminium, silicium, titaan, ijzer, magnesium, calcium, tellurium, antimoon, rhodium, ruthenium, iridium, platina, nikkel, goud en dergelijke in het kristalrooster van de bovenvermelde intermetallische verbindingen (intrusietype verbindingen of vaste oplossingen) bevatten of die een deel van het van de kristalroostermetalen hebben vervangen (substitutietype verbindingen of vaste oplossingen). Dit intrusietype of substitutietype verbindingen (of vaste oplossingen) zijn doelmatig als de katalysator toegepast bij de werkwijze volgens de uitvinding. Deze intermetallische verbindingen kunnen afzonderlijk worden toegepast of in combinatie van twee of meer. De katalysator volgens de uitvinding kan behalve de bovenvermelde intermetallische verbindingen stoffen bevatten, afgeleid van de uitgangsmaterialen voor de bereiding van de katalysator zoals lood, kwik, thallium, bismuth, verbindingen daarvan en dergelijke. Echter veroorzaakt de aanwezigheid van metallisch palladium b.v. de splitsing van de C-C-binding van het aldehyde of de reactietussenprodukten en is daarom niet gewenst.

Volgens een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt een katalysator omvattend de bovenvermelde in-

termetallische verbinding en een alkalimetaalverbinding of een aard-
alkalimetaalverbinding gebruikt. Ofschoon het niet duidelijk is of
genoemde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaalverbinding een
chemische combinatie vormt met of slechts een mengsel is met de
5 bovenvermelde intermetallische verbinding, veroorzaakt het inbren-
gen van genoemde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaalverbin-
ding in de katalysator een opmerkelijk effect in de verbetering
van de activiteit en selectiviteit van de katalysator. Bijzonder
geprefereerd zijn verbindingen van aardalkalimetalen zoals magnesi-
10 um, calcium en dergelijke. Deze alkalimetaalverbindingen of aard-
alkalimetaalverbindingen kunnen alleen of in combinatie van twee
of meer worden toegepast.

De katalysator kan volgens verschillende methoden worden be-
reid ofschoon de moeilijkheid van het vormen van een intermetalli-
sche verbinding varieert afhankelijk van de combinatie van de me-
15 taalelementen en het verdient aanbeveling de structuur van de ver-
kregen katalysator te bevestigen volgens een techniek zoals een
röntgenstraaldiffractie of dergelijke, en de omstandigheden voor het
bereiden van de katalysator experimenteel te kiezen. De methoden
20 voor genoemde proef zullen voor zichzelf spreken voor de deskundige.
Een typische methode voor het bereiden van de katalysator wordt
beneden verklaard. Een katalysatordrager kan worden bereid door het
impregneren van een geschikte drager (b.v. actieve koolstof, silica,
alumina, magnesia, magnesiumhydroxyde, titaanoxyde, calciumcarbo-
25 naat, aluminium, nikkel, ijzeroxyde, siliciumcarbide, een organisch
hoogpolymeer poreus materiaal of dergelijke) met een waterige op-
lossing van tenminste één verbinding gekozen uit de oplosbare ver-
bindingen van lood, kwik, thallium en bismuth, welke oplossing even-
tueel de bovenvermelde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaal-
30 verbinding (b.v. oxyde, hydroxyde, anorganisch zuurzout, zoals car-
bonaat, nitraat, sulfaat en dergelijke; en organisch carboxylaat,
zoals acetaat en dergelijke) kan bevatten, het drogen van de geïm-
pregneerde drager door afdampen, het onderdompelen van de gedroogde
geïmpregneerde drager in een zure waterige oplossing van een oplos-
baar palladiumzout zoals palladiumchloride, met verwarmen en het
35

daarna onderwerpen van de drager aan reductie met een reductiemiddel zoals formaldehyde, hydrazine of dergelijke, of als alternatief het impregneren van de gedroogde geïmpregneerde drager met een zure waterige oplossing van een oplosbaar palladiumzout, het drogen van de aldus geherïmpregneerde drager en het onderwerpen van de gedroogde drageraan reductie met een reductiemiddel zoals waterstofgas. Een katalysatordrager kan ook worden bereid volgens een andere werkwijze bestaande in het bereiden van een oplossing van een palladiumverbinding en tenminste één van de verbindingen van lood, kwik, thallium en bismuth in water of een organisch oplosmiddel, of als alternatief het neerslaan van de complexe verbinding die in een geschikte verhouding palladium en tenminste één lid gekozen uit de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth bevat uit een oplosmiddel en het oplossen van de complexe verbinding in een ander oplosmiddel voor het bereiden van een oplossing die de bovenvermelde katalysator vormende metaalelementen bevat, het eventueel toevoegen van de eerder genoemde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaalverbinding daaraan, het impregneren van een geschikte drager met de aldus verkregen oplossing en het vervolgens reduceren van de geïmpregneerde drager volgens een natte-reductiemethode met een reductiemiddel zoals formaldehyde of dergelijke, of als alternatief het drogen van de geïmpregneerde drager en het daarna reduceren ervan volgens een droge-reductiemethode met waterstofgas of dergelijke. Deze katalysatoren kunnen rechtstreeks worden toegepast in de vorm van de bovenvermelde intermetallische verbinding (of een mengsel van de intermetallische verbinding en de eerder genoemde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaalverbinding) zonder haar te ondersteunen op een drager. Ofschoon het algemeen is dat deze katalysatoren worden bereid op de bovenbeschreven wijze, voor gebruik bij de reactie, kunnen zij ook in het reactiestelsel worden gevormd. Als metaalverbinding toegepast bij de bovenvermelde bereiding van de katalysator, kan worden toegepast elke verbinding mits deze bij reductie een intermetallische verbinding vormt en zij kan geschikt worden uitgekozen b.v. uit carboxylaten zoals formaten, acetaten, naftenaten en dergelijke; zouten van anorganische zuren

zoals sulfaten, nitraten en dergelijke; organische metaalcomplexen zoals benzonitrilecomplexen en dergelijke; oxyden; hydroxyden en dergelijke.

De hoeveelheid katalysator op de drager in de katalysator of drager volgens de uitvinding is niet speciaal beperkt ofschoon de hoeveelheid van de bovenvermelde intermetallische verbinding op de drager gewoonlijk 0,1 - 20 gew.%, bij voorkeur 1 - 10 gew.% gebaseerd op het gewicht van de drager, bedraagt en de hoeveelheid van de bovenvermelde alkalimetaalverbinding of aardalkalimetaalverbinding op de drager gewoonlijk 0,5 - 30 gew.% en bij voorkeur 1 - 15 gew.% op basis van het gewicht van de drager bedraagt. De hoeveelheid van de toegepaste drager kan sterk variëren afhankelijk van de soort en hoeveelheden van de uitgangsmaterialen, de samenstelling en de bereidingsmethode van de katalysator, de reactieomstandigheden en dergelijke, en is niet speciaal beperkt ofschoon de gewichtsverhouding van de hoeveelheid van de toegepaste katalysator tot de hoeveelheid uitgangsaldehyde in het algemeen 1/1000 tot 20/1 bedraagt. Echter is deze uitvinding niet beperkt tot dit gebied en in het bijzonder is dit gebied van geen betekenis in het geval van een reactie met vloeiend systeem.

Als de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd als vloeibare fase-reactie of druppelstromingsreactie, verdient het aanbeveling de pH van het reactiestelsel op 6 - 8 te houden door toevoeging van een verbinding (b.v. oxyde, hydroxyde, carbonaat, carboxylaat of dergelijke) van een alkalimetaal of een aardalkalimetaal. Als de pH van het reactiestelsel groter is dan 8 is er een neiging dat nevenreacties van het uitgangsaldehyde en dergelijke toenemen en de selectiviteit voor de gewenste carbonzure ester afneemt. Wanneer anderzijds de pH beneden 6 ligt is er een neiging dat het behoud van activiteit van de katalysator nadelig wordt beïnvloed. De alkalimetaalverbindingen of aardalkalimetaalverbindingen kunnen afzonderlijk of in combinatie van twee of meer worden toegepast.

De reactie volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd zelfs bij een temperatuur niet lager dan 100°C ofschoon het een uitste-

kend kenmerk is dat zelfs bij een temperatuur van 30 - 90°C de gewenste carbonzure ester kan worden geproduceerd met een hoge reactiesnelheid en een hoge selectiviteit. Ofschoon de reactie kan worden uitgevoerd onder verlaagde druk of onder druk, is het mogelijk de gewenste carbonzure ester met een hoge selectiviteit te berei-

5 den volgens een eenvoudige methode waarbij zuurstof of een zuurstof bevattend gas in het reactiestelsel bij normale druk wordt geblazen.

De reactie volgens de uitvinding kan ladingsgewijze of continu worden uitgevoerd volgens een reactie in de gasfase, in de

10 vloeibare fase, een druppelstromingsreactie of dergelijke. Ofschoon de reactie kan worden uitgevoerd bij afwezigheid van een oplosmiddel kan zij ook geschieden in een oplosmiddel dat inert is ten opzichte van de reactiecomponenten b.v. in hexaan, decaan, benzeen,

15 dioxan, DMF of dergelijke. De reactor kan van elk bekend type zijn zoals van het vaste bed-type, het gefluidiseerde bed-type, het roertanktype en dergelijke.

De uitvinding wordt nader toegelicht met onderstaande voorbeelden onder verwijzing naar de tekening die grafieken afbeeldt tonend de resultaten van de röntgenstraaldiffractieproeven van

20 Pd_3Pb_1 bereid in het referentievoorbeeld 1 en voorbeeld I, en waarbij de bovenste kaart toont het diffractiepatroon van Pd_3Pb_1 bereid in referentievoorbeeld 1 (welk patroon overeenkomt met dat van Pd_3Pb_1 in ASTM-kaart), terwijl de benedenkaart toont het diffractiepatroon van de katalysator op drager (samenstelling: $\text{Mg}^2\text{Pb}^5\text{Pd}^5/\text{SiO}_2$)

25 bereid in voorbeeld I en de abscissen van de grafiek tonen de intensiteit. In de voorbeelden en de referentievoorbeelden zijn alle procenten op het gewicht betrokken tenzij anders vermeld.

Referentievoorbeeld 1

30 In 100 cm³ aceton werden opgelost 5,5 g bis(benzonitrile)palladiumdichloride $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, en een oplossing van 10 g loodacetaat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 70 cm³ methanol daaraan toegevoegd ter verkrijging van een bruin neerslag. Het neerslag werd afgescheiden door filtratie en gedroogd, waarna 4,5 g van het neerslag werd ge-

35 dispergeerd in 50 cm³ water en 4 cm³ van een waterige formaldehyde-

oplossing en 20 cm³ van een 1N waterig natriumhydroxydeoplossing werd toegevoegd aan de dispersie ter verkrijging van een zwarte onoplosbare stof. Het produkt werd daarvan afgescheiden door filtratie, gewassen met water, gedroogd en daarna onderworpen aan röntgenstraaldiffractieproeven waarbij werd gevonden, dat het produkt een intermetallische verbinding was van Pd₃Pb₁, en zijn diffractiepatroon overeenkwam met dat van Pd₃Pb₁ in de ASTM-kaart. De resultaten van de röntgenstraaldiffractieproef van Pd₃Pb₁ verkregen volgens de bovenvermelde bereidingsmethode, wordt getoond in de tekening (zie het bovenste diffractiekaart in de tekening). Het smeltpunt van het produkt werd bepaald door differentiële thermische analyse waarbij bleek, dat het 1220°C was wat overeenkwam met dat van Pd₃Pb₁. Bij de röntgenstraaldiffractieproef werd CuK α toegepast als de röntgenstraalbron. Dezelfde straalbron werd ook toegepast in de volgende referentievoorbeelden en voorbeelden.

Referentievoorbeeld 2

In 100 cm³ verdund chloorwaterstofzuur werd opgelost 12,8 g palladiumchloride gevolgd door het toevoegen daaraan van 40 cm³ van een waterige oplossing met daarin opgelost 9,1 g loodacetaat en het verkregen mengsel werd tot droog ingedampt op een waterbad en daarna aan de lucht gecalcineerd bij 300°C gedurende 3 uren. Vervolgens werd het mengsel gereduceerd in een waterstofstroom bij 300°C gedurende 12 uren. De aldus verkregen katalysator werd onderworpen aan röntgenstraaldiffractieproeven waarbij werd gevonden, dat zij grotendeels uit een intermetallische verbinding van Pd₃Pb₁ bestond en een kleine hoeveelheid van een intermetallische verbinding van Pd₅Pb₃ bevatte. De diffractiepieken van deze verbindingen van Pd₃Pb₁ en Pd₅Pb₃ vielen samen met die van Pd₃Pb₁ en Pd₅Pb₃ op de ASTM-kaart. Geen diffractiepiek van metallisch palladium werd waargenomen.

Voorbeeld I

In ongeveer 40 cm³ water werden opgelost 1,76 g magnesiumacetaat (CH₃COO)₂Mg.4H₂O en 0,92 g loodacetaat (CH₃COO)₂Pb.3H₂O, en 10 g silicagel (Fuji Davidson 50) werd daaraan toegevoegd, geïmpregneerd met de oplossing gevolgd door indampen tot droog onder

onder roeren op een kokend waterbad en gecalcineerd in lucht bij 500°C gedurende 3 uren, toegevoegd aan een waterig verdund chloorwaterstofzuuroplossing, bevattend 0,83 g palladiumchloride, PdCl_2 . verwarmd tot 60°C en aldus geïmpregneerd met palladium onder roeren.

5 Na de toevoeging van 2 cm³ van een waterige formaldehydeoplossing en een 1 N waterige natriumhydroxydeoplossing werd de verkregen katalysator op drager afgescheiden door filtratie, gewassen met water en daarna gedroogd. Volgens de resultaten van het röntgenstraal-

10 diffractiepatroon van de katalysator verschijnen de diffractiepieken bij $2\theta = 38,6^\circ$, $44,8^\circ$, $65,4^\circ$ en $78,6^\circ$, waaruit werd bevestigd, dat de katalysator een intermetallische verbinding van Pd_3Pb_1 is. Geen diffractiepiek van metallisch Pd werd waargenomen. Het resultaat van de röntgenstraaldiffractieproef was als getoond in de tekening.

15 (Zie de laagste kaart.)

In een 200 cm³ kolf met vier halzen uitgerust met een droogijs-methanol condensor, een gasleiding, een roerder en een thermometer, werden gebracht 100 cm³ methanol, 4 g van de bovenverkre-gen katalysator en 7 g methacroleïne en de reactie werd uitgevoerd bij

20 40°C gedurende 2 uren onder doorleiden van lucht door de kolf met een debiet van 10 dm³/uur. Na de reactie geschiedde de analyse gaschromatografisch (Chromosolb 101, glaskolom van 5 m lengte, 210°C) waarbij werd gevonden dat de omzetting van methacroleïne 75% was en methylmethacrylaat werd verkregen in een opbrengst van 67,2%

25 (89,6% selectiviteit). Een geringe hoeveelheid propaan (0,8% selectiviteit) en een geringe hoeveelheid kooldioxyde werden geproduceerd.

Voorbeeld II

In ongeveer 40 cm³ water werd 1,76 g magnesiumacetaat opgelost en 10 g silicagel (Fuji Davidson 5D) werd hieraan toegevoegd geïmpregneerd met de oplossing en tot droog ingedampt op een kokend waterbad, gecalcineerd in lucht bij 500°C gedurende 3 uren en daarna toegevoegd aan een verdunde chloorwaterstofzuuroplossing bevattend 0,83 g palladiumchloride en 0,92 g loodacetaat onder verwarming van de oplossing op 60°C voor het impregneren van het silica-

35

gel met de oplossing. Het aldus behandelde silicagel werd afgescheiden door filtratie, gedroogd, gereduceerd in een stroom waterstof bij 300°C gedurende 3 uren, gewassen met een verdund waterig natriumhydroxydeoplossing, gewassen met water en daarna gedroogd. Uit
5 het resultaat van de röntgendiffractieproef van de katalysator werd bevestigd dat het produkt een intermetallische verbinding Pd_3Pb_1 is. Toen de reactie werd uitgevoerd onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I onder gebruik van de katalysator bedroeg de omzetting van methacroleïne 87% en de opbrengst aan methylmethacryla
10 laat 58% (86,6% selectiviteit) en een geringe hoeveelheid propaan (0,5% selectiviteit) en een geringe hoeveelheid carbondioxyde werden geproduceerd.

Vergelijkend voorbeeld 1

Toen een katalysator op een drager van silicagel werd bereid op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering dat geen
15 loodacetaat werd toegepast, en de reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I, bedroeg de omzetting van methacroleïne 44,8% en de opbrengst aan methylmethacrylaat 14,2% (30,5% selectiviteit), en werden aanzienlijke hoeveelheden kooldioxyde en propaan
20 (18,8% selectiviteit) geproduceerd.

Voorbeeld III

Toen de reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering dat het methacroleïne werd vervangen door 3,5 g methallylalcohol was de omzetting van methallylalcohol
25 100% en werd methacroleïne verkregen in een opbrengst van 33,5%, methylmethacrylaat in een opbrengst van 52,5% en methacrylzuur in een opbrengst van 1,4% en werden methylformaat en kleine hoeveelheden propaan (1,9% opbrengst) en kooldioxyde geproduceerd als bijprodukten.

Vergelijkend voorbeeld 2

Toen de reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I onder toepassing van de katalysator van vergelijkend voorbeeld 1, bedroeg de omzetting van methallylalcohol 100%; de opbrengst
aan methacroleïne bedroeg 27,5%; de opbrengst aan methylmethacrylaat
35 bedroeg 14,9%; grote hoeveelheden gasvormige bijprodukten werden ge-

produceerd en de opbrengst aan propaan was 50,2%.

Voorbeeld IV

5 Een katalysator op een aluminiumoxydedrager werd bereid op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering, dat γ -aluminiumoxyde (Neobead, handelsnaam van Mizusawa Chemicals Co., Ltd.) en dat de hoeveelheid palladiumchloride 0,42 g bedroeg. De vorming van een intermetallische verbinding werd bevestigd door de röntgenstraaldiffractieproef.

10 In een 300 cm³ reactor van het uitstekende mengtanktype voorzien van een roerder, een condensor, een gasleiding, een thermometer, een toevoerleiding voor vloeistof en een afvoerleiding voor vloeistof, werden gebracht 26 g van de katalysator (palladiumgehalte 2,5%) verkregen volgens de boven beschreven methode, 300 cm³ methanol en 30 cm³ methacroleïne en lucht werd ingeblazen met een debiet van 10 dm³/uur bij 60°C, om de ladingsgewijze reactie gedurende 15 3 uren tot stand te brengen. Vervolgens werd een 20% 's oplossing van methacroleïnemethanol toegevoerd met een debiet van 25 cm³/uur en een oplossing van 1,6 g NaOH in 1 dm³ CH₃OH bij een debiet van 25 cm³/uur zodat de pH aan de uitgang van de reactieoplossing 6 - 8 was. Na verloop van 150 uren bedroeg de omzetting van methacroleïne 20 74,5% en de opbrengst aan methylmethacrylaat 68,4% (91,8% 's selectiviteit) en kleine hoeveelheden methacrylzuur (3,3% 's selectiviteit) methylformaat (6 mol-%/MMA), propaan (0,5% selectiviteit) en kooldioxyde werden geproduceerd als bijprodukten. Zelfs na verloop van 25 1000 uren nam de katalysator niet in activiteit af en de omzetting van methacroleïne bedroeg 76% en de opbrengst aan methylmethacrylaat bedroeg 68,7% (90,4% 's selectiviteit).

Voorbeelden V - VII

30 De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering dat het methacroleïne uit voorbeeld I werd vervangen door elk der aldehyden vermeld in tabel A waarbij de resultaten eveneens vermeld in die tabel, werden verkregen.

Tabel A

	Aldehyde	Omzetting van aldehyde	Opbrengst aan ester	Selectiviteit, voor ester
5 voorbeeld V	isobutyral- dehyde	61,0%	56,7%	93,0%

voorbeeld VI benzaldehyde 66,1% 59,0% 89,2%

voorbeeld VII propionaldehyde 74,9% 67,7% 90,4%

(aldehyde 0,1 mol; methanol 100 cm³; de katalysator 4 g; de reactie-
tijd 2 uren; lucht 10 dm³/uur)

10 De hoeveelheid kooldioxyde en de overeenkomstige koolwater-
stoffen geproduceerd als bijprodukten, waren zeer gering.

Voorbeeld VIII

15 Toen 4 g van de katalysator van voorbeeld IV en 40 g n-propa-
nol in een reactor werden gebracht en daarin zuurstof werd gebla-
zen met een debiet van 3 dm³/uur bij 50°C, voor het verkrijgen van
de reactie gedurende 2,5 uren, werden 0,65 g propionaldehyde, 0,06 g
propionzuur en 3,56 g propylpropionaat verkregen en bovendien
ethaan en kooldioxyde geproduceerd elk in een hoeveelheid van ten
hoogste 0,5 mmol.

20 Vergelijkend voorbeeld 3

25 Toen de reactie werd uitgevoerd onder dezelfde omstandighe-
den als in voorbeeld VIII met uitzondering dat in de handel be-
schikbaar 5%'s palladiumaluminiumoxyde (bereid door Japan Engelhard
Co.) werd gesubstitueerd voor de katalysator van voorbeeld IV, wer-
den 0,2 g propionaldehyde, 3,7 g propionzuur en 8,8 g propylpropio-
naat verkregen. Grote hoeveelheden gassen werden geproduceerd als
bijprodukten en ethaan en kooldioxyde werden elk geproduceerd in
een hoeveelheid van 60 mmol of meer.

Voorbeeld IX

30 Op dezelfde wijze als in voorbeeld I liet men 10 g isobuta-
nol en 100 cm³ methanol reageren bij aanwezigheid van 10 g van de
katalysator van voorbeeld I bij 40°C gedurende 2 uren onder toevoe-
ging van lucht door het reactiestelsel met een debiet van 10 dm³ per
uur ter verkrijging van methylisobutyraat in een opbrengst van 18,7%.

Voorbeeld X

Onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld IX liet men 10 g 1.3-propaandiol reageren ter verkrijging van dimethylmalonaat in een opbrengst van 17,1%.

5 Voorbeeld XI

Een van een mantel voorziene buisreactor van 10 mm binnendiameter werd gepakt met 10 g van de katalysator uit voorbeeld IV en verwarmd tot 60°C met warm water circulerend in de mantel. Toen lucht werd toegevoerd met een debiet van 2 dm³/uur en een 7%'s oplossing van methacroleïne in methanol met een debiet van 30 cm³/uur vanuit het bovenste deel van de reactor en de reactie werd uitgevoerd volgens druppelstroming, was de omzetting van methacroleïne 82%; de opbrengst aan methylmethacrylaat bedroeg 74,2% (90,5%'s selectiviteit) en als bijprodukten werden geringe hoeveelheden methacrylzuur (2,9%'s selectiviteit), propaan (0,5%'s selectiviteit), kooldioxyde en methylformiaat geproduceerd.

15 Voorbeeld XII

Een van een mantel voorziene buisreactor van 7 mm binnendiameter werd gepakt met 7,5 g van de katalysator bereid in voorbeeld II en een 4%'s oplossing van methacroleïne in methanol werd daaraan toegevoerd met een debiet van 10 cm³/uur bij 60°C, alsmede lucht met een debiet van 1 dm³/uur bij 60°C voor het bewerken van de reactie in druppelstroming. De omzetting van methacroleïne bedroeg 28,0% en de opbrengst aan methylmethacrylaat was 26,3% (93,9% selectiviteit) en er werd geen propaan als bijprodukt waargenomen.

25 Voorbeeld XIII

De reactie werd uitgevoerd onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld XI met uitzondering dat een oplossing bereid door toevoeging van magnesiumacetaat aan de oplossing van methacroleïne in methanol, zodat de concentratie van magnesiumacetaat in de oplossing 1 g per dm³ werd aan de reactor wordt toegevoerd. Na verloop van 200 uren bedroeg de omzetting van methacroleïne 83,4% en methylmethacrylaat werd verkregen als het hoofdprodukt in een opbrengst van 72,8% (87,3% selectiviteit). Als bijprodukten werden geproduceerd methacrylzuur in een opbrengst van 1,9% (2,3% selectiviteit), propaan in een opbrengst van 1,2% (1,4% selectiviteit), methylformaat (3,5 mol-%/MMA)

800 2829

en kooldioxyde. Na verloop van 2000 uren bedroeg de omzetting van methacroleïne 79,3%; de opbrengst aan methylmethacrylaat bedroeg 72,3% (91,2% selectiviteit); de opbrengst aan methacrylzuur bedroeg 1,9% (2,3% selectiviteit); de opbrengst aan propaan was 0,5% (0,6% selectiviteit); en bovendien werden methylformaat (3,0 mol-%/MMA) en kooldioxyde (1,7 mol-%/MMA) geproduceerd. Vanaf het begin van de reactie tot het verloop van 2000 uren was de hoeveelheid geproduceerd methylmethacrylaat nagenoeg constant.

Voorbeeld XIV

De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld XIII met uitzondering dat het magnesiumacetaat (1 g/dm^3) werd vervangen door calciumacetaat (1 g/dm^3). Na verloop van 500 uren bedroeg de methacroleïneomzetting 78,6% en werd methylmethacrylaat verkregen in een opbrengst van 70,1% (89,1% selectiviteit). Zelfs na verloop van 200 uren werden nagenoeg constante resultaten verkregen; de omzetting van methacroleïne bedroeg 75,3% en de opbrengst aan methylmethacrylaat bedroeg 69,4% (92,2% selectiviteit). De hoeveelheden van de bijprodukten waren even klein als in voorbeeld X.

Voorbeeld XV

Toen 4 g van de katalysator volgens voorbeeld I, 3,5 g methacroleïne en 100 cm^3 ethanol werden gebracht in een reactor en lucht werd ingeblazen met een debiet van $10 \text{ dm}^3/\text{uur}$ bij 40°C voor het bewerken van de reactie gedurende 2 uren, was de omzetting van methacroleïne 75,5% en de opbrengst aan ethylmethacrylaat 65,3% (86,5%'s selectiviteit).

Voorbeeld XVI

Toen 4 g van de katalysator van voorbeeld IV, 3,5 g methacroleïne en 100 cm^3 methanol werden gebracht in een reactor en daarin zuurstof werd geblazen met een debiet van $3 \text{ dm}^3/\text{uur}$ bij 40°C voor het bewerken van de reactie gedurende 1 uur bereikte de omzetting van methacroleïne 99,0% en de opbrengst van methylmethacrylaat 94,3% (95,3%'s selectiviteit).

Voorbeeld XVII

In een reactor werden gebracht 4 g van de katalysator van

voorbeeld IV, 5,6 g acroleïne en 100 cm³ ethanol, en lucht werd erin geblazen met een debiet van 10 dm³/uur bij 50°C voor het bewerken van de reactie gedurende 2 uren. De omzetting van acroleïne bedroeg 87,5% en de opbrengst van ethylethacrylaat bedroeg 81,2% (92,8% selectiviteit).

Voorbeeld XVIII

In 100 cm³ DMF werden opgelost 2,36 g van de bruine neerslagen (die bestonden uit een Pd-Pb-complex en geen IR-absorptie vertoonden als gevolg van nitrile doch wel IR-absorptie als gevolg van azijnzuurradicaal) verkregen uit loodacetaat en het bis(benzonitrile)palladiumchloride verkregen in het referentievoorbeeld 1 en 10 g 2%'s magnesium op een drager van aluminiumoxyde daaraan toegevoegd, geïmpregneerd met een oplossing, daarvan afgescheiden door filtratie en vervolgens gewassen met water. Aan de gewassen drager werden toegevoegd 100 cm³ water gevolgd door daaraan toevoegen van 4 cm³ van een waterige formaldehydeoplossing en 20 cm³ van een 1 N waterige natriumhydroxydeoplossing bij 60°C en daarna werd de aldus behandelde drager ervan gescheiden door filtreren, wassen met water en daarna gedroogd ter verkrijging van een katalysator. Toen de reactie werd uitgevoerd onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I onder gebruik van 4 g van de katalysator bedroeg de omzetting van methacroleïne 55% en de opbrengst aan methylmethacrylaat 52,2% (95,0%'s selectiviteit) terwijl methylformaat en geringe hoeveelheden propaan (0,4%'s selectiviteit) en kooldioxyde werden geproduceerd als bijprodukten.

Voorbeelden XIX - XXVIII

De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering dat de in voorbeeld I gebruikte katalysator door elk der katalysatoren, getoond in tabel B, werd vervangen. De resultaten zijn eveneens vermeld in tabel B. Tabel B geeft de getallen op de schouder van de symbolen van de metaalatomen in de kolom van de katalysatorbeladingssamenstelling aan, de beladen hoeveelheden (gew.%) van de metalen op drager gebaseerd op de drager en de verbindingen na de schuine strepen zijn dragers. Gevonden werd dat het resultaat van de röntgenstraaldiffractieproef dat in de katalysator

van voorbeeld XIX een intermetallische verbinding van δ -Pd₁Hg₁ was gevormd ($2\theta = 38,5^\circ, 42,2^\circ, 68,0^\circ, 74,7^\circ$). Uit de resultaten van de röntgenstraaldiffractieproef werd gevonden, dat de in voorbeeld XX toegepaste katalysator een zodanige intermetallische verbinding was dat de diffractiepieken verschenen bij diffractiehoeken (2θ) van $38,9^\circ, 45,2^\circ, 65,8^\circ$ en 79° . Ook werd bevestigd uit de diffractiepieken dat de katalysator van voorbeeld XXI een Pd-Tl-intermetallische verbinding was met 2θ van $38,5^\circ, 44,7^\circ, 65^\circ$ en $78,1^\circ$. In alle gevallen werden geen diffractiepieken als gevolg van metallisch palladium waargenomen. De diffractieproeven werden gewoonlijk uitgevoerd bij hoeken van $30 - 90^\circ$ echter in het geval van de aluminiumoxydedrager geschiedde de bepaling bij stompe hoeken omdat de diffractiepieken van aluminiumoxyde die van de intermetallische verbindingen overlaptten.

Voorbeelden XXIX - XXXV

De reactie werd uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I met uitzondering, dat de katalysator toegepast in voorbeeld I werd vervangen door elk der katalysatoren getoond in tabel C, nadat de reactie werd uitgevoerd bij 50°C waarbij de resultaten vermeld in tabel C werden verkregen. Uit röntgenstraaldiffractieproeven bleek, dat een intermetallische verbinding werd gevormd.

Tabel B

No.	Katalysatorsamenstelling	Omzetting van metha- croleïne %	Opbrengst van methyl- methacry- laat %	Selectivi- teit voor methyl- methacry- laat, %	Selecti- viteit voor pro- pyleen %	Diffraactiepiek (2 θ, graden)			
XIX	Mg ² Hg ^{2,5} Pd ^{2,5} /SiO ₂	24,3	21,2	87,2	0	38,5	42,2	68,0	74,7
XX	Mg ² Bi ^{2,5} Pd ^{2,5} /SiO ₂	86,4	75,2	87,0	0,9	38,9	45,2	65,8	79
XXI	Mg ² Tl ^{2,5} Pd ^{2,5} /SiO ₂	71,3	60,4	84,6	0,7	38,5	44,7	65	78,1
XXII	Mg ² Pb ⁵ Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (N)	87,1	72,9	83,7	1,1	38,6	78,6	112,7	117,3
XXIII	Mg ² Pb ¹⁰ Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (N)	90,4	77,1	85,3	0,9	38,6	78,7	113,0	117,5
XXIV	Ca ² Pb ¹⁰ Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (N)	69,0	57,1	82,8	1,0	38,6	78,7	113,0	117,5
XXV	Ca ² Pb ¹⁰ Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (SK)	86,0	74,7	86,9	1,2	38,6	78,7	113,0	117,5
XXVI	Li ² Pb ⁵ Pd ⁵ /SiO ₂	75,8	69,3	91,4	1,4	38,6	44,8	65,4	78,6
XXVII	Pb ⁵ Pd ⁵ /C	62,3	51,5	82,7	0,7	38,6	44,8	65,4	78,6
XXVIII	Pb ⁵ Pd ⁵ /SiO ₂	65,3	60,0	91,9	0,7	38,7	44,8	65,5	78,7

N: Neobead, handelsnaam (Mizusawa Chemicals) voor γ-alumina.

SK: Katalysator Chemical Industry Co., Ltd.

Tabel C

No.	Katalysatorsamenstelling	Omzetting van metha- croleïne	Opbrengst van methyl- methacry- laat	Selectiviteit voor methyl- methacrylaat	Selectiviteit voor propaan
		%	%	%	%
XXIX	Pb ⁴ Pd ² /MgO	90,0	80,7	89,6	1,3
XXX	Tl ⁵ Pd ⁵ /CaCO ₃	23,7	22,3	94,1	0,2
XXXI	Mg ² Pb ³ Pd ⁵ /Fe ₂ O ₃	81,0	66,7	82,3	1,1
XXXII	Mg ² Pb ⁵ Tl ^{0,5} Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (N)	75,3	64,2	85,2	0,8
XXXIII	Mg ² Pb ⁴ Bi ¹ Pd ^{2,5} /Al ₂ O ₃ (N)	89,2	78,1	87,5	1,3
XXXIV	Rh ¹ Pb ⁵ Pd ⁵ /MgO	93,2	78,4	84,1	-
XXXV	Ru ^{1,4} Pb ⁵ Pd ⁵ /MgO	94,0	88,1	93,7	-

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor het bereiden van een carbonzure ester door het laten reageren van een aldehyde met een alcohol bij aanwezigheid van zuurstof met een katalysator, met het kenmerk, dat de katalysator omvat een intermetallische verbinding bevattend palladium en tenminste één element gekozen uit de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de intermetallische verbinding Pd_3Pb_1 is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het aldehyde methacroleïne, acroleïne of een mengsel daarvan is.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk dat de alcohol methanol, ethanol of een mengsel daarvan is.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat de katalysator als drager bevat één lid, gekozen uit de groep bestaande uit aluminiumoxyde, siliciumoxyde, calciumcarbonaat, actieve kool, magnesiumoxyde, magnesiumhydroxyde en een organisch hoogpolymeer poreus materiaal.
6. Werkwijze voor het bereiden van een carbonzure ester door laten reageren van een aldehyde, met een alcohol bij aanwezigheid van zuurstof met een katalysator, met het kenmerk, dat genoemde katalysator omvat (1) een intermetallische verbinding die palladium bevat en tenminste één element gekozen uit de groep bestaande uit lood, kwik, thallium en bismuth, en (2) tenminste één verbinding gekozen uit de groep bestaande uit alkalimetaalverbindingen en aardalkalimetaalverbindingen.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat genoemde alkalimetaalverbindingen en aardalkalimetaalverbindingen natriumverbindingen, kaliumverbindingen, calciumverbindingen en magnesiumverbindingen zijn.
8. Werkwijze volgens conclusies 6 - 7, met het kenmerk, dat de intermetallische verbinding Pd_3Pb_1 is.
9. Werkwijze volgens conclusies 6 - 8, met het kenmerk, dat het aldehyde methacroleïne, acroleïne of een mengsel daarvan is.

10. Werkwijze volgens conclusies 6 - 9, met het kenmerk, dat de alcohol methanol, ethanol of een mengsel daarvan is.

11. Werkwijze volgens conclusies 6 - 10, met het kenmerk, dat genoemde katalysator omvat als een drager een lid gekozen uit de
5 groep bestaande uit aluminiumoxyde, siliciumoxyde, calciumcarbo-
naat, actieve kool, magnesiumoxyde, magnesiumhydroxyde en een orga-
nisch hoogpolymeer poreus materiaal.

8002829

