



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.03.74 (P. 169806)

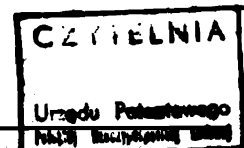
Pierwszeństwo: 26.03.73 Republika Federal-
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 25.04.1978

MKP C07c 69/14

Int. Cl.²
C07C 69/14



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius u. Brüning; Frankfurt nad Me-
nem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania nienasyconych estrów kwasów karboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych estrów kwasów karboksylowych przez reakcję olefin lub cykloolefin z kwasami karboksylowymi i tlenem w fazie gazowej na katalizatorach, które zawierają sole metali szlachetnych lub metale szlachetne VIII grupy układu okresowego oraz jako aktywatory sole metali alkalicznych i/albo metali ziem alkalicznych, ewentualnie w mieszaninie z innymi solami na nośnikach, w temperaturze 100—250°C i pod ciśnieniem 2—20 atmosfer.

Wytwarzanie nienasyconych estrów kwasów karboksylowych przez reakcję olefin z tlenem i kwasami karboksylowymi na katalizatorach, które zawierają sole metali szlachetnych lub metale szlachetne albo ich mieszaniny, jest znane. Proces przeprowadza się najczęściej w fazie gazowej pod ciśnieniem normalnym albo pod ciśnieniem do 25 atmosfer i w temperaturze 100—250°C.

Stosowane katalizatory składają się z soli metali szlachetnych albo z metali szlachetnych VIII grupy i ewentualnie I podgrupy układu okresowego, w szczególności palladu i jego soli i ewentualnie dodatkowo złota, albo ich mieszanin na nośnikach, które jako aktywatory zawierają np. sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych, kadmu, złota albo bizmutu. Jako nośniki stosuje się np. kwas krzemowy, tlenek glinu, spinele, pumeks, węgiel aktywny. Na ogół katalizatory stosuje się w formie kulistej, jako kształtki prasowane na

2

wytlaczarce, w formie tabletek albo jako nieregularne ziarna.

Dla opłacalności procesu decydujące znaczenie ma wydajność estrów na jednostkę czasu i objętości (utworzona ilość estru na godzinę).

Środki do zwiększenia wydajności estru na jednostkę czasu i objętości przez zmianę warunków reakcji albo układu katalizatora są dlatego licznie opisane w literaturze.

Tak np. można zwiększyć wydajność estrów na jednostkę czasu i objętości przez podwyższenie temperatury reakcji i ciśnienia reakcji. Możliwości te są jednak ograniczone, ponieważ dla każdego katalizatora powyżej określonej granicy temperatury wzrasta silnie tworzenie powstającego jako produkt uboczny dwutlenku węgla kosztem tworzenia estru. Najkorzystniejsza temperatura mieści się na ogół w zakresie 150—200°C. Ponadto również przez podwyższenie ciśnienia reakcji sprzyja się tworzeniu estrów. Wydajność estrów na jednostkę czasu i objętości zależy również od stężenia tlenu w mieszaninie reakcyjnej. Granica zapłonu mieszaniny reakcyjnej przesuwają się jednak ze wzrostem ciśnienia w kierunku mniejszych stężeń tlenu, tak że również możliwość zwiększenia wydajności przez podwyższenie ciśnienia jest ograniczona.

W technice stosuje się dlatego na ogół ciśnienie reakcji 5—10 atm. Dalsze możliwości polepszenia wydajności estrów na jednostkę czasu i objętości

polegają na zmianie materiałów nośnika dla składników katalitycznie aktywnych lub także na zmianie wielkości ziarna materiałów nośnikowych. W ten sposób uzyskano np. w przypadku octanu winylu w reaktorach z warstwą nieruchomą wydajności na jednostkę czasu i przestrzeni do 495 g/l.h.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że wydajność na jednostkę czasu i przestrzeni znanych katalizatorów można znacznie zwiększyć, jeśli zawartość metali szlachetnych i zawartość aktywatorów zwiększa się w obrębie wąskiego zakresu, przy czym zmienia się stosunek zawartości metali szlachetnych do zawartości aktywatora. Np. nie występuje żaden zauważalny dodatni efekt, jeśli zwiększa się wyłącznie zawartość metalu szlachetnego. Również przez podwielokrotne zwiększenie ilości aktywatorów odpowiednio do zwiększenia zawartości metalu szlachetnego nie można uzyskać wyraźnego zwiększenia wydajności estrów na jednostkę czasu i objętości. Ponadto nie można osiągnąć zauważalnego zwiększenia wydajności na jednostkę czasu i objętości, jeśli zawartość metalu szlachetnego katalizatora przekroczy wartość graniczną. Wynika to wyraźnie z przeciwstawienia wyników podanych w obydwóch przykładach.

Porównanie przykładu Ia i Ih wskazuje, że np. w przypadku octanu winylu, stosując znany z literatury wzorcowy katalizator (przykład Ia), zwiększenie zawartości metalu szlachetnego z 1 do 5% wagowych daje zaledwie zwiększenie wydajności octanu winylu na jednostkę czasu i objętości z 320 g/l.h do 360 g/l.h. Porównanie przykładu Ia z Ib i Ic wskazuje ponadto, że podwielokrotne zwiększenie zawartości metalu szlachetnego i zawartości aktywatora w porównaniu z katalizatorem wzorcowym z przykładu Ia powoduje zaledwie zwiększenie wydajności octanu winylu na jednostkę czasu i objętości o 20 względnie 40 g/l.h. Natomiast nieoczekiwanie przez zwiększenie ilości metali szlachetnych i aktywatorów w określonym stosunku jak w przykładach Id i Ig, można uzyskać wydajności octanu etylu na jednostkę czasu i objętości do 903 g/l.h.

Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny do wytwarzania octanu winylu z kwasu octowego i etylenu, można go jednak stosować również z użyciem innych olefin niż etylen, jak np. propylen, izobutylen, butylen, penten, heksen, albo cykloolefin, jak cykloheksen, do wytwarzania estrów nienasyconych, jeśli znane z literatury katalizatory, użyte dla poszczególnych olefin względnie cykloolefin, zostaną zmodyfikowane odpowiednio do sposobu według wynalazku. W przypadku wytwarzania octanu allilu z propylenu, kwasu octowego i tlenu można w ten sposób zwiększyć wydajność na jednostkę czasu i objętości z 370 g/l.h do 750 g/l.h.

Sposób wytwarzania nienasyconych estrów kwasów karboksylowych, według wynalazku, przez reakcję olefin albo cykloolefin z kwasami karboksylowymi i tlenem w fazie gazowej na katalizatorach, które zawierają sole metali szlachetnych albo metale szlachetne VIII i ewentualnie I podgrupy układu okresowego oraz jako aktywatory związki

potasu, kadmu albo bizmutu na nośnikach, w temperaturze 100—250°C i pod ciśnieniem 2—20 atmosfer, polegają na tym, że proces przeprowadza się w obecności katalizatora, który zawiera 1,3—3% wagowych metalu szlachetnego, przy czym stosunek zawartości metalu każdego poszczególnego aktywatora do zawartości metalu szlachetnego wynosi 0,5:1 do 3:1.

Sposób według wynalazku umożliwia nie tylko znaczne zwiększenie wydajności estrów na jednostkę czasu i objętości w porównaniu ze znanymi dotychczas procesami, lecz również przemiana użytego kwasu karboksylowego i użytej olefiny jest wyższa. Wynika stąd wyższe stężenie estrów w kondensatach przeznaczonych do przeróbki. Przeróbka stężonych roztworów estrów wymaga mniejszego nakładu destylacyjnego niż rozdzielanie destylacyjne rozcieńczonych mieszanin.

Układ doświadczalny (przedstawiony na załączonym schemacie):

Mieszaninę olefin lub cykloolefin, tlenu i CO₂ przeprowadza się przez wyparkę 1 kwasu karboksylowego, ukształtowaną w postaci kolumny pęcherzykowej, w której następuje naładowanie strumienia gazu odpowiednim kwasem karboksylowym. Mieszaninę gazową, opuszczającą wyparkę 1 kwasu karboksylowego, doprowadza się przez wyposażony w płaszcz, ogrzewany przewód do reaktora 2. Reaktor składa się z zaopatrzonej w płaszcz rury o długości 5,60 m i średnicy wewnętrznej 32 mm. Ilość wypełnienia katalizatora wynosi 4,4 litra. Ciepło reakcji jest odprowadzane za pomocą wrzącej wody w płaszczu zewnętrznym.

Mieszaninę gazową, opuszczającą reaktor, oziębia się w skraplaczu 3, chłodzonym solanką, do temperatury około 5°C. Dające się skroplić składniki, nieprzereagowany kwas karboksylowy, utworzony ester, woda, zostają upłynnione i przez pośredni pojemnik 4 rozprężone do zbiornika 5. Pozostały gaz resztkowy, nieprzereagowana olefina względnie cykloolefina, nieprzereagowany tlen, utworzony jako produkt uboczny CO₂, zostają zawrócone do reakcji przez sprężarkę 6. Zużyta olefinę zastępuje się przez utrzymywanie ciśnienia po stronie ssącej sprężarki przez świeżą olefinę. Zużyty tlen doprowadza się po stronie ciśnieniowej sprężarki. Utworzony w reakcji jako produkt uboczny CO₂ usuwa się z układu jako gaz odlotowy w celu utrzymania warunków stacjonarnych.

Przykład I. Wytwarzanie octanu winylu.

a) 4,4 litra nośnika z kwasu krzemowego w formie kulistej o średnicy 4—6 mm nasyca się roztworem octanu palladu, octanu potasu, octanu kadmu w kwasie octowym. Po wysuszeniu katalizator zawiera 1% wagowy palladu, 1,5% wagowego kadmu i 1,9% wagowego potasu w postaci ich octanów.

Przez katalizator przeprowadza się w opisanym układzie doświadczalnym na godzinę 20 Nm³ mieszaniny gazowej o następującym składzie: 58,6% objętościowych etylenu, 15% objętościowych kwasu octowego (obliczony ciężar cząsteczkowy 60), 6,4% objętościowych tlenu, 20% objętościowych CO₂ (obojętnego).

Temperaturę w katalizatorze ustala się przez odpowiednie nastawienie ciśnienia pary w zewnętrznym płaszczu reaktora na 183°C. Przy wlocie reaktora ustala się ciśnienie 9 atm. W pojemniku kondensatu 5 otrzymuje się na godzinę 8,7 kg mieszaniny o następującym składzie, 80,5% wagowych kwasu octowego, 16,1% wagowych octanu winylu, 3,4% wagowych wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 320 g/l·h.

b) Układ doświadczalny i warunki reakcji są takie jak w przykładzie Ia, Reaktor zawiera 4,4 litra katalizatora o takim samym materiale nośnikowym jak w przykładzie Ia, jednakże katalizator zawiera 1,5% wagowych palladu, 2,25% wagowych kadmu, 2,9% wagowych potasu w postaci ich octanów. Na godzinę otrzymuje się 8,85 kg surowego kondensatu o składzie: 79,0% wagowych kwasu octowego, 17,0% wagowych octanu winylu, 4,0% wagowe wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 340 g/l·h.

c) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie Ia. Katalizator zawiera jednakże 2,5% wagowego palladu, 3,7% wagowego kadmu, 4,7% wagowego potasu w postaci ich octanów. Na godzinę otrzymuje się 8,9 g surowego kondensatu o następującym składzie: 77,2% wagowego kwasu octowego, 17,8% wagowego octanu winylu, 5,0% wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 360 g/l·h.

d) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie Ia. Katalizator zawiera jednak 2,0% wagowe palladu, 1,8% wagowego kadmu, 2% wagowe potasu w postaci ich octanów. Na godzinę otrzymuje się 10,0 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 53,1% wagowego kwasu octowego, 37,6% wagowego octanu winylu, 9,3% wagowego wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 835 g/l·h.

g) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie Ia. Katalizator zawiera 2,5% wagowego palladu, 1,8% wagowego kadmu, 2,0% wagowe potasu w postaci ich octanów. Na godzinę otrzymuje się 10,2 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 51,3% wagowego kwasu octowego, 39,0% wagowych octanu winylu, 9,7% wagowych wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 903 g/l·h.

h) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie Ia. Katalizator zawiera 5% wagowych palladu, 1,8% wagowego kadmu, 2% wagowe potasu w postaci ich octanów. Na godzinę otrzymuje się 8,9 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 77,0% wagowych kwasu octowego, 17,7% wagowego octanu winylu, 5,3% wagowego wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 360 g/l·h.

i) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie Ia. 4,4 l nośnika katalizatora według przykładu Ia nasycza się roztworem octanu palladu, octanu potasu, złocianu baru w kwasie octowym. Katalizator zawiera po wysuszeniu 1,4% wagowego palladu, 0,4% wagowego złota, 2,0% wagowe

potasu i 0,3% wagowego baru. Na godzinę otrzymuje się 9,7 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 58,7% wagowego kwasu octowego, 33,9% wagowego octanu winylu, 7,4% wagowego wody. Wydajność octanu winylu na jednostkę czasu i objętości wynosi 746 g/l·h.

Przykład: II. Octan allilu. Urządzenie aparaturowe jak w przykładach Ia-i. Temperatura reakcji wynosi 185°C, ciśnienie przy wlocie reaktora 7,0 atm. Na godzinę przeprowadza się przez reaktor 11,4 Nm³ gazu o następującym składzie: 40,0% objętościowych propylenu, 20,8% wagowych kwasu octowego (obliczony ciężar cząsteczkowy 60), 7,5% objętościowego obojętnego tlenu.

a) 4,4 litra materiału nośnikowego według przykładu Ia nasycza się roztworem octanu palladu, złocianu baru, octanu bizmutu, octanu potasu w kwasie octowym. Katalizator zawiera po wysuszeniu 0,9 wagowego palladu, 0,3% wagowego złota, 1,2% wagowego bizmutu, 2,9% wagowego potasu.

W niżej podanych warunkach reakcji otrzymuje się na godzinę 7,3 g surowego kondensatu o następującym składzie: 72,6% wagowego kwasu octowego, 22,2% wagowego octanu allilu, 5,2% wagowe wody. Wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi 370 g/l·h.

b) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie IIa. Katalizator zawiera po wysuszeniu 1,8% wagowego palladu, 0,5% wagowego złota, 1,22% wagowego bizmutu, 2,9% wagowego potasu. Na godzinę otrzymuje się 8,5 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 50,7% wagowych kwasu octowego, 40,0% wagowych octanu allilu, 9,3% wagowego wody. Wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi 750 g/l·h.

c) Układ doświadczalny i warunki reakcji jak w przykładzie IIa i b. Katalizator zawiera 1,8% wagowego palladu, 0,5% wagowego złota, 2,4% wagowego bizmutu, 5,8% wagowego potasu. Na godzinę otrzymuje się 7,4 kg surowego kondensatu o następującym składzie: 71,2% wagowego kwasu octowego, 22,7% wagowego octanu allilu, 6,1% wagowego wody. Wydajność octanu allilu na jednostkę czasu i objętości wynosi 380 g/l·h.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nienasyconych estrów kwasów karboksylowych przez reakcję olefin cykloolefin z kwasami karboksylowymi i tlenem w fazie gazowej na katalizatorach, które zawierają sole metali szlachetnych albo metale szlachetne VIII i ewentualnie I podgrupy układu okresowego oraz jako aktywatory związki potasu, kadmu albo bizmutu na nośnikach, w temperaturze 100—250°C i pod ciśnieniem 2—20 atmosfer, **znamienny tym**, że proces przeprowadza się w obecności katalizatora, który zawiera 1,3—3% wagowych metalu szlachetnego, przy czym stosunek zawartości metalu każdego poszczególnego aktywatora do zawartości metalu szlachetnego wynosi 0,5:1 do 3:1.

