

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningsskrift nr. 119744**

Int. Cl. C 07 c 67/00 Kl. 12q-21

Patentsøknad nr. 167.617 Inngitt 7.IV 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 29.VI 1970

Prioritet begjært fra: 9.IV-66 Tyskland,  
nr. F 48.917

---

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt/Main, 80, Tyskland.

Oppfinnere: Lothar Hörnig, Rauenthaler Weg 14,  
Frankfurt/Main og Therese Quadflieg,  
Kirchweg 14, Kelkheim/Taunus, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av fenylestere og eventuelt  
fenol fra benzen.

Fremgangsmåter hvor det ved direkte oksydasjon av benzen med oksygen dannes fenol, er kjent. Herved dreier det seg f.eks. om termiske fremgangsmåter ved meget høy temperatur (ca. 800°C) hvorved det dannede fenol lett videreoksyderes, således at det oppstår betraktelige utbyttetap. I nærvær av katalysatorer kan oksydasjonen gjennomføres ved ca. 400°C, idet det imidlertid ved siden av benzen oppstår det uønskede difenyl.

Det er tidligere ikke kjent å fremstille fenylestere ved direkte innvirkning av karboksylsyrer på benzen. For fremstilling av eksempelvis fenylacetat går man ut fra fenol som omsettes med acetylklorid eller eddiksyreanhydrid.

Kfr. kl. 12q-14/02

**119744**

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av fenylestere og eventuelt fenol fra benzen, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man omsetter en blanding av benzen, mettede alifatiske karboksylsyrer med 1-8 karbonatomer og molekylært oksygen i nærvær av rhodium, iridium, platina, rutenium og/eller palladium.

Som karboksylsyrer anvendes det mettede alifatiske monokarboksylsyrer med inntil 8 C-atomer eller deres blandinger. Egnede er f.eks. propionsyre, smørsyre og isosmørsyre, spesielt egnet er eddiksyre. Syrene anvendes hensiktsmessig i mest mulig konsentrert form, eksempelvis eddiksyre som iseddik. Mindre vanninnhold i de anvendte syrer forstyrrer imidlertid ikke. Det kan også anvendes blandinger av karboksylsyrene med de til dem svarende anhydrider.

Oksygenet kan tilføres i elementær form eller også i form av luft. Ved kretsløpsføring av reaksjonskomponentene anvendes best ren eller renest mulig oksygen.

Utgangsstoffene kan også inneholde andre stoffer som ikke influerer på fremstillingen av de tilsiktede reaksjonsprodukter som eksempelvis mettede hydrokarboner, edelgasser, karbonoksyder eller vann.

Egnede katalysatorer er elementene rhodium, iridium, platina, rutenium og spesielt palladium. Metallene kan også anvendes i blanding med hverandre.

Edelmetallene resp. deres blandinger kan anvendes alene, f.eks. i kolloidal form. Fortrinnsvis bringer man imidlertid, spesielt ved reaksjonsutførelse i gassfase det som katalysator anvendte edelmetall i finest mulig form på en bærer. Som bærematerialer egner det seg spesielt slike med store overflater, eksempelvis aluminiumoksyd, aluminiumoksyd, aluminiumsilikat, silikagel, kull, zeolit, pimpesten, leire, feltspat, molekylæriskter.

Edelmetallenes konsentrasjon på bæreren kan svinge innen vide grenser. I mange tilfelle er imidlertid meget små edelmetallkonsentrasjoner virksomme, f.eks. 0,1-10 vektprosent, referert til den samlede vekt av systemet som består av bærer og katalysator. Man får imidlertid også allerede fenylestere, resp. fenol ved konsentrasjoner som ligger under 0,1 vektprosent, eksempelvis ned til 0,05 vektprosent eller ved enda lavere konsentrasjoner. Selvsagt kan man også ved resultat arbeide ved konsentrasjoner over 10 vekt-

prosent. Edelmetallenes påføring på bæreren foregår etter kjente metoder. Ved siden av edelmetallene kan katalysatoren dessuten også inneholde mindre mengder, eksempelvis inntil 50 atomprosent andre, alene ikke virksomme metaller, eksempelvis gull, kobber, sølv, jern, mangan.

Spesielt gode resultater oppnås når man anvender ekstra aktivatorer. Disse kan være salter av en sterk base og en svak syre som f.eks. karbonater eller acylater av alkali- eller jordalkali-metaller. Man kan imidlertid også som aktivator bruke slike salter som med den anvendte karboksylsyre danner et puffersystem som f.eks. natriumfosfater eller borax. Som spesielt fordelaktig har det vist seg når det som aktivator anvendes et alkalimetallsalt av den anvendte karboksylsyre. I tilfelle omsetning av eddiksyre anvender man derfor eksempelvis ofte et alkaliacetat. Alt etter utførelse av reaksjonen kan aktivatoren være tilstede i fast form på bæreren eller også være oppløst eller suspendert i de flytende reaksjonskomponenter. Aktivatormengdene kan svinge innen vide grenser.

De for reaksjonens gjennomføring egnede temperaturer kan variere innen vide grenser, alt etter valg av karboksylsyrene eller i øvrige forsøksbetingelser, som karboksylsyrrers koketemperaturer under de anvendte trykkbetingelser, den dannede esters spaltningstemperaturer osv. Hensiktsmessig forløper reaksjonen ved temperaturer mellom 50 og 300°C, fortrinnsvis mellom 100 og 250°C.

Trykkene er heller ikke kritiske. Reaksjonen lar seg gjennomføre under normaltrykk, undertrykk eller overtrykk. Foretrukket er ofte trykk mellom 1 og 50, spesielt mellom 1 og 10 ata.

Som spesielt fordelaktig utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har det vist seg arbeidet i gass- resp. dampfase, idet utgangsstoffene i gassformet tilstand føres over den på en bærer påførte katalysator. Man kan imidlertid også arbeide i flytende fase, idet karbonsyrene i flytende form i nærvær av benzen og oksygen bringes i berøring med katalysatoren. Man kan endelig også arbeide i såkalte rislefase, idet karbonsyren i flytende form i nærvær av benzen og oksygen risler ned over den fast i reaksjonsrommet tilstedeværende katalysator.

De enkelte reaksjonsdeltakeres blandingsforhold kan svinge innen vide grenser. I mange tilfelle arbeides med et overskudd av benzen og oksygen. Ved den tekniske gjennomføring av

fremgangsmåten må det imidlertid påses at komponentens blandingsforhold ligger utenfor eksplosjonsgrensen.

De ikke omsatte reaksjonskomponenter benzen, karboksylsyre og oksygen føres hensiktsmessig i kretsløp.

Ved reaksjonen oppstår en blanding av fenylesteren av den anvendte karboksylsyre og eventuelt fenol. De to produkters blandingsforhold kan svinge innen vide grenser i avhengighet av forsøksbetingelsene, som temperatur, trykk, oppholdstid, vanninnhold i katalysatoren osv.

Opparbeidelsen av den ester- og eventuelt fenolholdige reaksjonsblanding kan foregå etter kjente metoder. Esteren kan anvendes som sådan eller også eventuelt ved hydrolyse eller termisk spaltning overføres i fenol.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen muliggjør å fremstille to verdifulle aromatiske produkter fenol og fenylester av tekniske utgangsmaterialer benzen og eksempelvis eddiksyre i en katalytisk oksydasjonsfremgangsmåte med relativt lave temperaturer.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved følgende eksempler, hvor utbytteangivelsene er vektprosent referert til omsatt benzen.

#### Eksempel 1.

I et med 250 ml katalysator fylt oppvarmbart reaksjonsrør med en indre diameter på 20 mm føres pr. time ved en katalysatortemperatur på 130°C og atmosfæretrykk 1 mol benzen, 1 mol eddiksyre og 0,4 mol oksygen i damp- resp. gasstilstand. Katalysatoren består av litiumspinellkuler (Ø 4 mm) som bæremateriale og inneholder 2 vektprosent metallisk palladium i finfordelt form og 2 vektprosent Na-acetat. Produktblandingen som forlater reaktoren avkjøles og det dannede kondensat opparbeides destillativt. Pr. time fåes 2,3 g eddiksyrefenylester og 0,5 g fenol. Utbyttet er omtrent 100%-ig. De ikke omsatte utgangsstoffer blir etter adskillelse av reaksjonsproduktene igjen ført i kretsløp til katalysatoren.

#### Eksempel 2.

I et med 300 ml katalysator fylt oppvarmbart reaksjonsrør med en indre diameter på 20 mm føres pr. time ved en reaktorindretemperatur på 185°C og 2 ata trykk 0,8 mol benzen, 2 mol propionsyre og 0,4 mol oksygen i form av luft i damp- resp. gass-tilstand. Katalysatoren består av sintret kiselsyre i kuleform (3 mm Ø) som bæremateriale og inneholder 2,3 vektprosent metallisk

palladium, 0,2 vektprosent gull og 5 vektprosent litiumpropionat. Fra reaksjonsblandingen som forlater reaktoren utvinnes pr. time 1 g fenol og 3,2 g propionsyrefenylester. Utbyttet utgjør 96%.

#### Eksempel 3.

I en med 300 ml katalysator fylt stålreaktor med en indre diameter på 20 mm føres pr. time ved 190°C katalysatortemperatur og 6 ata trykk 0,5 mol teknisk benzen, 2,5 mol 98%-ig eddiksyre og 0,4 mol oksygen i damp-, resp. gasstilstand. Katalysatoren består av Al-silikatkuler av 3 mm diameter og inneholder 2,8 vektprosent metallisk palladium og 0,4 vektprosent platinametall i finfordelt form, dessuten 2,5 vektprosent dinatriumhydrogenfosfat som aktivator. Pr. time dannes 1,8 g fenol, og 2 g eddiksyrefenylester. Utbyttet utgjør 97%.

#### Eksempel 4.

I et med 500 ml katalysator av samme sammensetning som i eksempel 3 fylt oppvarmbart reaksjonsrør med en indre diameter på 25 mm og 1000 mm høyde føres pr. time ved en reaktorindrettemperatur på 145 til 150°C og 11 ata trykk en oppløsning som består av 0,5 mol benzen, 1,8 mol eddiksyre og 0,3 mol eddiksyreanhydrid, samtidig innføres i reaktoren 0,3 mol oksygen. Reaksjonskomponentene innføres ved reaksjonsrørets topp. Produktet som forlater reaktoren, avkjøles til værelsetemperatur, avspennes til normaltrykk og opparbeides destillativt. Det dannes pr. time 1,2 g eddiksyrefenylester med et utbytte på 99%.

#### Eksempel 5.

En forfordampet blanding av 0,33 mol benzen og 0,33 mol eddiksyre føres sammen med 3 liter oksygen og 1,5 liter nitrogen pr. time ved 170°C og normaltrykk over en katalysator som befinner seg i en oppvarmbar glassreaktor av 20 mm indre diameter og 300 mm lengde. Katalysatoren består av en kiselgelbærer (partikkeldiameter 0,25-0,5 mm) som er impregnert med 3 vektprosent palladium og 3 vektprosent gull og videre inneholder 3 vektprosent kaliumacetat. Kaliumacetatet kan i denne eller en delmengde enten allerede ved katalysatorforberedningen eller underreaksjonen - oppløst i den anvendte eddiksyre bringes til det angitte prosentinnhold på metallkatalysatoren.

Fra reaksjonsproduktet lar det seg pr. time destillativt adskille 1,96 g eddiksyrefenylester. Det tilsvarende er omtrent 100%-ig selektivitet, referert til benzen. De ikke omsatte utgangsstoffer tilføres igjen til katalysatoren i kretsløp.

**119744**

Den således fremstilte eddiksyrefenylester spaltes ved 630°C og en oppholdstid på 8,3 sekunder i et kvartsrør i fenol og keten. Esteromsetningen utgjør 14%, fenolutbyttet 84% og ketenutbyttet 79%.

Eksempel 6.

En blanding av 20 g benzen, 80 g eddiksyre og 9,6 g kaliumacetat oppvarmes sammen med en finfordelt katalysator, som består av 2,16 g palladium med 10 atomprosent kobber, under omrøring og gjennomføring av 2,5 liter oksygen pr. time under tilbake-løp (96-98°C). Katalysatoren fremstilles ved felles reduksjon av metallkloridene med natriumhydrid i vandig-etanolisk oppløsning. Etter f.eks. 5 timers reaksjon lar det seg etter katalysatorens frafiltrering destillativt adskille 0,4 g fenylacetat fra ikke omsatt benzen-eddiksyreblanding. Ved siden av spor av CO<sub>2</sub> oppstår ingen andre biprodukter.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av fenylestere og eventuelt fenol fra benzen, k a r a k t e r i s e r t ved at man omsetter en blanding av benzen, mettede alifatiske karboksylsyrer med 1-8 karbonatomer og molekylært oksygen i nærvær av rhodium, iridium, platina, rutenium og/eller palladium.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at reaksjonen utføres i nærvær av en aktivator i form av slike salter som med karboksylsyren som benyttes som reaksjonsdeltaker, danner et puffersystem.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t ved at man arbeider ved temperaturer mellom 50 og 300°C.
4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t ved at man arbeider ved trykk mellom 1 til 50 ata.

Anførte publikasjoner: -