



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.08.79 (P. 217793)

Pierwszeństwo: 17.08.78 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 21.04.80

Opis patentowy opublikowano: 25.01.1983

Int. Cl.³ C07C 51/44
C07C 53/12

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego przez reakcję octanu metylu i/albo eteru dwumetylowego z tlenkiem węgla, ewentualnie w obecności wodoru, w warunkach bezwodnych w temperaturze 350—575 K i pod ciśnieniem 0,1—30 MPa w obecności układu katalizatorów złożonego z metali szlachetnych VIII grupy układu okresowego pierwiastków albo ich związków i jodu i/albo jego związków.

Sposób według wynalazku polega na tym, że jako promotory stosuje się alifatyczny kwas karboksylowy o 1—8 atomach węgla oraz co najmniej jeden heterocykliczny związek aromatyczny, w którym przynajmniej jeden heteroatom stanowi czwartorzędowy atom azotu.

W opisie patentowym RFN DOS nr 26 10 036 opisano już porównywalny sposób wytwarzania bezwodników kwasu monokarboksylowego, jednakże z tą różnicą, że obok metalu szlachetnego VIII grupy układu okresowego i jodku stosuje się promotor wielokrotny, który zawiera metal, korzystnie chrom, żelazo, kobalt, nikiel, oraz związek organoazotowy albo związek organofosforowy z trójwiązalnym azotem lub fosforem.

W sposobie według opisu patentowego FRN DOS nr 26 10 036 przeszkadza to, że związki metalu i produkty pochodne promotora wielokrotnego są w znacznej mierze nierozpuszczalne we wrzącym bezwodniku octowym, tak że potrzebne w procesie ciągłym prowadzenie obiegu układu katalizatora

2

i promotora stają się bardzo utrudnione, jeśli nie zupełnie niemożliwe. Te nierozpuszczalne związki utrudniają również oddzielanie bezwodnika octowego od układu katalizatora i promotora w rozmiarze niedopuszczalnym. Wskutek tego należałoby podejmować uciążliwą, powodującą straty obróbkę pośrednią kosztownego katalizatora zawierającego metal szlachetny, przy czym występujące straty katalizatora prowadzą do szybkiego zmniejszenia aktywności w całym układzie. Te okoliczności uniemożliwiały dotychczas przeprowadzenie procesu w skali technicznej.

Wynalazek przedstawiony wyżej unika tych wad, przy czym stwierdzono nieoczekiwanie, że można zrezygnować z zastosowania trudnorozpuszczalnych soli metali, np. chromu, w mieszaninie promotora, jeśli zamiast związku organoazotowego albo związku organofosforowego z trójwiązalnym azotem lub fosforem stosuje się heterocykliczny związek aromatyczny z azotem czwartorzędowym oraz alifatyczny kwas karboksylowy o 1—8 atomach węgla. Tego rodzaju addukty z azotem czwartorzędowym w warunkach reakcji występują w stanie stopionym i nie przeszkadzają w żaden sposób w prowadzeniu obiegu układu katalizatora. Równie mało zostaje obniżona przez tę wymianę selektywność układu katalizatora, raczej postępowanie według wynalazku zwiększa znacznie aktywność układu katalizatora.

Stosowane w sposobie według wynalazku heterocykliczne związki aromatyczne o co najmniej jednym czwartorzędowym atomie azotu jako heteroatom pojedynczo albo w mieszaninie zarówno w warunkach reakcji jak również w warunkach przeróbki produktów reakcji karbonylowania octanu metylu lub eteru dwumetylowego tworzą stopy, które okazały się przydatnymi rozpuszczalnikami dla kompleksów metali szlachetnych i poza tym mieszają się dobrze z bezwodnikiem kwasu octowego.

Addukty o takich właściwościach stanowią np.: a) jodek N-metylopirydyniowy, jodek N,N-dwumetyloimidazoliowy, jodek N-metylo-3-pikoliniowy, jodek N-metylo-2,4-lutydyniowy, jodek N-metylo-3,4-lutydyniowy, jodek N-metylo-chinoliniowy;

b) octan pirydyniowy, octan N-metyloimidazoliowy, octan 3-pikoliniowy, octan 2,4-lutydyniowy, octan 3,4-lutydyniowy.

Właściwość promotora u tych adduktów jest znacznie wzmocniona przez obecność alifatycznego kwasu karboksylowego o 1—8 atomach węgla.

Wynalazek charakteryzuje się również korzystnie i do wyboru tym, że:

a) stosuje się związki heterocykliczne, których temperatura topnienia albo temperatura topnienia mieszanin jest niższa niż 413 K, temperatura wrzenia bezwodnika kwasu octowego;

b) związki heterocykliczne stosuje się w postaci ich adduktów z kwasem octowym albo jodkiem metylu;

c) układ katalizatora i promotora metal szlachetny lub jego związek, jod lub jego związek, kwas karboksylowy, związek heterocykliczny stosuje się w stosunku atomowym lub molowym 1 : (1—1400) : (10—2000) : (1—1200);

d) mieszaniny tlenku węgla i wodoru stosuje się z zawartością do 10% objętościowych wodoru.

Korzystnie przeprowadza się sposób według wynalazku w temperaturze 400—475 K i pod ciśnieniem 2—15 MPa. Na mol octanu metalu i/albo eteru dwumetylowego stosuje się korzystnie 0,0001—0,01 mola metalu szlachetnego VIII grupy układu okresowego pierwiastków albo jego związków. Korzystnie stosuje się układ katalizatora i promotora metal szlachetny lub jego związek, jod lub jego związek, kwas karboksylowy, związek heterocykliczny w stosunku atomowym lub molowym 1 : (10—300) : (25—600) : (10—300). Korzystne jest zastosowanie kwasu octowego jako kwasu karboksylowego.

Przykład schematu przeprowadzenia sposobu według wynalazku przedstawiono schematycznie na załączonym rysunku i opisano poniżej.

W reaktorze ciśnieniowym 1 (wykonanym z Hastelloy C) poddaje się reakcji octan metylu i/albo eter dwumetylowy i tlenek węgla albo mieszaninę złożoną z CO i H₂ o zawartości do 10% objętościowych H₂ w obecności układu katalizatora złożonego z metali szlachetnych VIII grupy układu okresowego pierwiastków albo ich związków i jodu i/albo jego związków, korzystnie jodku metylu. oraz w obecności kwasu karboksylowego, korzystnie kwasu octowego, i co najmniej jednego heterocyklicznego związku aromatycznego, w którym co

najmniej jeden heteroatom stanowi czwartorzędowy atom azotu, jako promotora pod ciśnieniem korzystnie 2—15 MPa i w temperaturze korzystnie 400—475 K z utworzeniem bezwodnika octowego. Nieprzereagowany tlenek węgla i ewentualnie wodor prowadzi się w obiegu przez pompę obiegową do gazu 2, podczas gdy niewielki strumień częściowy opuszcza układ jako gaz odlotowy przez płuczkę 3.

Świeży tlenek węgla, ewentualnie zawierający wodor, dozuje się do gazu obiegowego przez przewód 4 odpowiednio do przemiany. Odpowiadającą przemianę ilości świeżego octanu metylu i/albo eteru dwumetylowego podaje się przez przewód 5 przy głowicy płuczki 3 i doprowadza przez przewód 6 do reaktora 1. Mieszanina reakcyjna spływa przez przewód 7 z reaktora 1. W kolumnie destylacyjnej 8 następuje oddzielenie składników łatwoprzegrzewających (octan metylu lub eter dwumetylowy, jodek metylu), które przez przewód 9 i 6 doprowadza się ponownie do reaktora 1. Faza błotna kolumny dla składników łatwoprzegrzewających 8 zostaje rozłożona w wyparce 10 na westylat i katalizator. Ten ostatni przechodzi przez przewody 11, 9 i 6 do ponownego użycia do reaktora 1. Destylat z wyparki 10 rozdziela się w kolumnie destylacyjnej 12 na kwas octowy, który przez przewody 13, 11, 9 i 6 płynie z powrotem do reaktora 1 i na wytworzony bezwodnik octowy, który odbiera się przez przewód 14.

Przykład I. 250 g octanu metylu, 1,6 g RhCl₃·3H₂O, 50 g CH₃J, 50 g kwasu octowego i 60 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji w autoklawie Hastelloy z CO pod ciśnieniem 4 MPa i w temperaturze 450 K. Po 45 min czasu reakcji analiza wykazuje tworzenie 271 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 578 g Ac₂O/g Rh·h.

Przykład II. 250 g octanu metylu, 1,6 g RhCl₃·3H₂O, 100 g CH₃J, 60 g kwasu octowego i 120 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 6 MPa i w temperaturze 450 K w autoklawie Hastelloy. Po 32 min czasu reakcji analiza wykazuje 276 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 828 g Ac₂O/g Rh·h.

Przykład III. 250 g octanu metylu, 0,2 g RhCl₃·3H₂O, 140 g CH₃J, 80 g kwasu octowego i 180 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 5 MPa i w temperaturze 450 K w autoklawie Hastelloy. Po 78 min czasu reakcji analiza wykazuje 271 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 2667 g Ac₂O/g Rh·h.

Przykład IV. 250 g octanu metylu, 1,6 g RhCl₃·3H₂O, 80 g CH₃J, 50 g kwasu octowego i 100 g jodku N-metylocholinoliniowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 3,5 MPa i w temperaturze 455 K w autoklawie Hastelloy. Po 29 min czasu reakcji otrzymuje się 278 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 919 g Ac₂O/g Rh·h.

Przykład V. 250 g octanu metylu, 1,6 g RhCl₃·3H₂O, 60 g CH₃J, 70 g kwasu octowego i 70 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji w autoklawie Hastelloy z CO pod ciśnieniem 5 MPa i w temperaturze 450 K. Po 31 min czasu reakcji w mieszaninie reakcyjnej znaleziono

283 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 876 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład VI. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 80 g CH_3J , 100 g kwasu octowego i 180 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 3 MPa i w temperaturze 443 K. Po 24 min czasu reakcji stwierdzono 273 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 1092 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład VII. 250 g octanu metylu, 1,5 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 60 g CH_3J , 60 g kwasu octowego i 60 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji w temperaturze 450 K i pod ciśnieniem 5 MPa w autoklawie Hastelloy z mieszaniną złożoną z CO i H_2 , która zawiera 8% objętościowych H_2 . Wykryto w mieszaninie reakcyjnej po upływie 34 min 279 g kwasu octowego, co odpowiada 840 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$. Dwuocetan etylidenu był wykrywalny tylko w ilościach śladowych.

Przykład VIII. 250 g octanu metylu, 2 g Pd (CH_3CO_2), 40 g CH_3J , 80 g kwasu octowego i 50 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji w autoklawie Hastelloy w temperaturze 460 K i pod ciśnieniem 5 MPa z CO. Po upływie 132 min analiza wykazuje 191 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 91 g $\text{Ac}_2\text{O/g Pd}\cdot\text{h}$.

Przykład IX. 250 g octanu metylu, 2 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 g CH_3J , 10 g kwasu octowego i 30 g jodku N-metylo-3,4-lutydyniowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 15 MPa i w temperaturze 455 K w autoklawie Hastelloy. Po upływie 135 min analiza wykazuje 259 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 147 g $\text{Ac}_2\text{O/Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład X. 250 g octanu metylu, 18 g IrCl_3 , 50 CH_3J , 60 g kwasu octowego i 80 g jodku N-metylo-2,4-lutydyniowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 12 MPa i w temperaturze 470 K w autoklawie Hastelloy. Po upływie 84 min analiza wykazuje 269 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 166 g $\text{Ac}_2\text{O/g Ir}\cdot\text{h}$.

Przykład XI. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g CH_3J , 50 g kwasu octowego, 20 g jodku N-metylopirydyniowego i 40 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji w autoklawie Hastelloy w temperaturze 450 K i pod ciśnieniem 3 MPa z CO. Po 39 min czasu reakcji znaleziono w mieszaninie reakcyjnej 276 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 679 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XII. 250 g octanu metylu, 1 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g CH_3J , 50 g kwasu octowego, 15 g jodku N-metylopirydyniowego i 30 g jodku N-metylo-2,4-lutydyniowego poddaje się reakcji z CO w temperaturze 430 K i pod ciśnieniem 5 MPa w autoklawie Hastelloy. Po upływie 170 min stwierdzono analitycznie 269 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 243 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XIII. 250 g octanu metylu, 0,8 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 g CH_3J , 90 g kwasu octowego, 120 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego i 60 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji z CO w autoklawie Hastelloy pod ciśnieniem 10 MPa w temperaturze 445 K. Po 38 min czasu reakcji stwierdzono 278 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 1402 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XIV. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 60 g CH_3J , 50 g kwasu octowego, 40 g octanu pirydyniowego poddaje się reakcji z CO w autoklawie Hastelloy w temperaturze 450 K i pod ciśnieniem 5 MPa. Po 51 min czasu reakcji stwierdzono 273 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 514 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XV. 250 g octanu metylu, 0,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 150 g CH_3J , 75 g kwasu octowego i 100 g octanu N-metyloimidazoliowego poddaje się reakcji z CO w temperaturze 460 K i pod ciśnieniem 6 MPa w autoklawie Hastelloy. Po upływie 71 min wykryto 281 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 1012 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XVI. 200 g eteru dwumetylowego, 1,8 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 70 g CH_3J , 60 g kwasu octowego i 90 g jodku N-metylo-3-pikoliniowego poddaje się reakcji z CO w autoklawie Hastelloy w temperaturze 440 K i pod ciśnieniem 8 MPa. Po 126 min czasu reakcji w mieszaninie reakcyjnej, zawierającej octan metylu, stwierdzono 209 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 141 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XVII. W ciąglej aparaturze doświadczalnej ze stopu Hastelloy do reaktora wypełnionego 2 litrami mieszaniny reakcyjnej doprowadza się 2,2 kg świeżego octanu metylu na godzinę. Średnia temperatura reakcji wynosi 450 K. Ciśnienie reakcji ustala się przez stały dopływ CO na 5 MPa. Odpywająca mieszanina reakcyjna zawiera około 9% wagowych octanu metylu, około 55% wagowych bezwodnika octowego, około 10% wagowych kwasu octowego, około 10% wagowych jodku metylu i około 13% wagowych soli czwartorzędowej (stosunek molowy jodku N-metylo-3-pikoliniowego do jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego = 1:2). Stężenie rodu ($\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wynosi około 18 milimoli Rh/litr mieszaniny reakcyjnej. Przeróbkę destylacyjną i zwracanie przeprowadza się w sposób podany w schemacie. Otrzymuje się około 3 kg bezwodnika kwasu octowego na godzinę. Odpowiada to wydajności objętościowej 1500 g $\text{Ac}_2\text{O/litr}\cdot\text{h}$ lub 811 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$. Wydajność bezwodnika, w odniesieniu do przereagowanego octanu metylu, jest prawie ilościowa.

Przykład XVIII. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g jodku metylu, 40 g kwasu mrówkowego i 60 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 5 MPa i w temperaturze 450 K w autoklawie Hastelloy. Po 68 min. czasu reakcji znaleziono w produkcie reakcji 278 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 392 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XIX. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g jodku metylu, 60 g kwasu propionowego i 60 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji z CO pod ciśnieniem 5 MPa i w temperaturze 450 K w autoklawie Hastelloy. Po 52 min czasu reakcji analiza wykazuje tworzenie 274 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 505 g $\text{Ac}_2\text{O/g Rh}\cdot\text{h}$.

Przykład XX. 250 g octanu metylu, 1,6 g $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 g jodku metylu, 75 g kwasu masłowego i 60 g jodku N,N-dwumetyloimidazoliowego poddaje się reakcji w autoklawie Hastelloy z CO pod ciśnieniem 6 MPa i w temperaturze 450 K. Po

58 min czasu reakcji wykazano w produkcie reakcji 270 g bezwodnika kwasu octowego, co odpowiada 446 g Ac_2O /g $\text{Rh}\cdot\text{h}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego przez reakcję octanu metylu i/albo eteru dwumetylowego z tlenkiem węgla, ewentualnie w obecności wodoru, w warunkach bezwodnych w temperaturze 350—575 K i pod ciśnieniem 0,1—30 MPa w obecności układu katalizatorów złożonego z metali szlachetnych VIII grupy układu okresowego pierwiastków albo ich związków i jodu i/albo jego związków, **znamienny tym**, że jako promotory stosuje się alifatyczny kwas karboksylowy o 1—8 atomach węgla oraz co najmniej jeden heterocykliczny związek aromatyczny, w którym przynajmniej jeden heteroatom stanowi czwartorzędowy atom azotu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki heterocykliczne, których temperatura topnienia albo temperatura topnienia mieszanin wynosi poniżej 413 K, temperatury wrzenia bezwodnika kwasu octowego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się związki heterocykliczne w postaci ich adduktów z kwasem octowym albo jodkiem metylu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalizatorów i promotorów złożony z metalu szlachetnego lub jego związku, jodu lub jego związku, kwasu karboksylowego, związku heterocyklicznego w stosunku atomowym względnie molowym 1 : (1—1400) : (10—2000) : (1—1200).

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaniny tlenku węgla i wodoru zawierające do 10% objętościowych wodoru.

