

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

E. SŁUŻBOWY
69 037Patent dodatkowy
do patentu

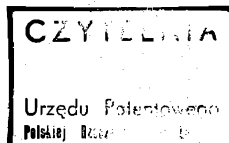
Kl. 12o,19/03

Zgłoszono: 17.VII.1969 (P 134 897)

19.VII.1968 dla zastrz.
1-6
Pierwszeństwo: 02.XI.1968 dla zastrz.
7-11
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 69/02

Opublikowano: 21.I.1974



Współtwórcy wynalazku: Hans Fernholz, Hans-Joachim Schmidt, Friedrich Wunder

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius u.Brüning,
Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób selektywnego wytwarzania estrów allilowych kwasów karboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnego wytwarzania estrów allilowych kwasów karboksylowych w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze przez poddanie reakcji propylenu i tlenu albo gazu zawierającego tlen z kwasem karboksylowym w obecności katalizatora składającego się z obojętnego nośnika, jednej lub kilku soli metali szlachetnych.

Wiadomo, że octan allilu powstaje podczas reakcji alkoholu allilowego z kwasem octowym. Wiadomo także, że octan allilu można otrzymać poddając propylen reakcji z kwasem octowym w obecności związków metali szlachetnych należących do VIII grupy układu okresowego pierwiastków. Reakcja ta przebiega w obecności cząsteczkowego tlenu i układu redoksy zmieniającego w sposób odwracalny swoją wartościowość w zależności od warunków reakcji.

Opisywaną reakcję można na przykład przeprowadzić w fazie ciekłej, w temperaturze mieszczącej się w zakresie temperatur 60°–160°C, pod ciśnieniem cząstkowym propylenu wynoszącym 5–60 kg/cm². W tych warunkach jednak tylko 7–30% molowych propylenu przechodzi w octan allilu. Pozostała ilość propylenu reaguje z wytworzeniem octanu propylenu lub izopropylenu albo innych ubocznych produktów reakcji takich jak akroleina i tlenek węgla. Znany jest również sposób wytwarzania octanu allilu z propylenem tlenu i kwasu octowego na katalizatorze palladowym w temperaturze 50°–250°C, w fazie ciekłej albo gazowej. W reakcji tej powstają jednak ubocznie znaczne ilości acetonu.

Znane katalizatory stosowane w opisywanych znanych sposobach wytwarzania estrów allilowych kwasów karboksylowych

2

wykazują krótki okres aktywności i wskutek tego są mało przydatne w skali technicznej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnego wytwarzania estrów allilowych kwasów karboksylowych w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze przez poddanie propylenu i tlenu albo gazu zawierającego tlen reakcji z kwasem karboksylowym w obecności katalizatora składającego się z obojętnego nośnika, jednej lub kilku soli metali szlachetnych należących do VIII grupy układu okresowego, najkorzystniej z soli palladowej kwasu karboksylowego stosowanego w tej reakcji jako substancja wyjściowa i ewentualnie z soli metali I i II grupy układu okresowego, którego cechą charakterystyczną jest to, że substancje wyjściowe przepuszczają się przez katalizator zawierający 0,1–20, najkorzystniej 0,1–5% wagowych, w stosunku do katalizatora, bizmutu, najkorzystniej w postaci jego soli oraz układ redoksy. Sposobem według wynalazku wytwarza się z wysoką wydajnością na jednostkę objętości i czasu, przy stosowaniu opisanego katalizatora, ponad 96% estru allilowego kwasu karboksylowego w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji propylen.

W sposobie według wynalazku może być stosowany bizmut w postaci metalu, jednak korzystniej jest stosować sól bizmutu.

Szczególnie dobre wyniki osiąga się stosując bizmut w postaci soli kwasu karboksylowego, najkorzystniej kwasu karboksylowego będącego substancją wyjściową w tym procesie. Sól bizmutowa kwasu karboksylowego może być ewentualnie wytworzona in situ na katalizatorze, na przykład z wo-

dotlenku bizmutu, tlenku bizmutu albo z metalicznego bizmutu i środka utleniającego.

W przypadku zastosowania bizmutu w postaci na przykład wodorotlenku albo tlenku bizmutu szczególne znaczenie ma możliwość utworzenia się zasadowych albo obojętnych soli kwasu karboksylowego w zależności od warunków reakcji. W niektórych przypadkach może być z powodzeniem zastosowany sposób według wynalazku nawet wówczas, kiedy dodana ilość bizmutu jest mniejsza od 0,01% wagi w stosunku do katalizatora.

W reakcji przeprowadzonej sposobem według wynalazku mogą być użyte nasycone alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne albo aromatyczne kwasy karboksylowe o jednej albo o kilku grupach karboksylowych. Istotne znaczenie ma jednak zdolność przechodzenia zastosowanych kwasów karboksylowych w stan gazowy w warunkach reakcji i brak w ich cząsteczkach olefinowych wiązań podwójnych. Cząsteczka takiego kwasu karboksylowego nie powinna w zasadzie zawierać więcej niż 10 atomów węgla. W sposobie według wynalazku najkorzystniej stosuje się proste, nasycone alifatyczne kwasy jednokarboksylowe o cząsteczkach zawierających 2–4 atomów węgla takie jak kwas propionowy, n-masłowy i izomasłowy, najkorzystniej kwas octowy.

W reakcji według wynalazku może być stosowany tlen ewentualnie w mieszaninie z gazami obojętnymi na przykład w postaci powietrza albo w mieszaninie z dwutlenkiem węgla. W warunkach technicznych celowe jest stosowanie mieszaniny propylenu i tlenu, której skład różni się od składu mieszaniny wybuchowej tych substancji.

Tlen wprowadza się korzystnie do mieszaniny reakcyjnej w ten sposób, aby w okresie początkowym reakcji jego ciśnienie cząstkowe powoli wzrastało. Dzięki temu uzyskuje się znacznie wyższą wydajność katalizatora przy wytwarzaniu estrów alilowych kwasów karboksylowych na przykład octanu alilu. Wyższą wydajność uzyskuje się wskutek utworzenia się szczególnie aktywnej postaci katalizatora, której powstanie nie jest możliwe przy szybkim wzroście ciśnienia cząstkowego tlenu.

Szczególnie korzystne w skali technicznej jest ciągłe zawracanie nie przereagowanych substancji wyjściowych do reaktora po całkowitym albo częściowym oddzieleniu produktów reakcji, przy czym każdorazowo uzupełnia się ubytek substancji wyjściowych.

W sposobie według wynalazku stosuje się odpowiednie sole takich metali szlachetnych VIII grupy układu okresowego, jak ruten, rod, iryd, platyna, najkorzystniej sole palladu. Z powodzeniem może być zastosowana również odpowiednia mieszanina soli metali szlachetnych; szczególnie korzystne jest stosowanie metali szlachetnych w postaci soli kwasu karboksylowego będącego substancją wyjściową w omawianej reakcji. W przypadku reakcji propylenu z kwasem octowym szczególnie korzystne jest stosowanie octanu palladowego jako katalizatora.

Jako nośnik dla katalizatora stosuje się różne obojętne substancje takie jak węgiel aktywny, dwutlenek tytanu, krzemian tytanu, tlenek cyrkonowy, ortokrzmian cyrkonowy, fosforan cyrkonowy, tlenek glinowy, wypalony tlenek glinowy, glinokrzemiany, węglík krzemu i żel kwasu krzemowego. Szczególnie korzystne jest stosowanie żelu kwasu krzemowego o powierzchni właściwej 40–500, najkorzystniej 40–300 m²/g i o średnim promieniu por 50–2000 Å.

Reakcję według wynalazku prowadzi się korzystnie w obecności jednej lub kilku soli metali I i II grupy układu okresowego, najkorzystniej w obecności co najmniej jednej

soli metalu alkalicznego kwasu karboksylowego stosowanego jako substancja wyjściowa. Korzystne jest stosowanie soli sodowej, a szczególnie korzystne soli potasowej. Wymienione sole dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości 0,1–25% wagowych, najkorzystniej 1–10% wagowych w stosunku do katalizatora.

W skali technicznej szczególnie korzystne jest przeprowadzenie reakcji według wynalazku tak, aby sole alkaliczne kwasów karboksylowych były wprowadzane do katalizatora w sposób ciekły lub periodyczny. Przy ciągłym wprowadzaniu tych soli ich ilość wyniosł 0,1–400 ppm, najkorzystniej 1–100 ppm w stosunku do stosowanego kwasu karboksylowego.

Jeżeli nawet dla reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku nie jest konieczne stosowanie układu redoksy przenoszącego tlen, to jednak jego zastosowanie często zwiększa wydajność reakcji.

Stosowane są w tym celu znane organiczne, a szczególnie nieorganiczne układy redoksy, które wskutek odwracalnej przemiany swego stopnia utlenienia w zależności od warunków reakcji wpływają na jej przyspieszenie. Jako odpowiednie nieorganiczne układy redoksy stosuje się na przykład sole metali, które mogą zmieniać swoją wartościowość w sposób odwracalny takie jak sole miedzi, żelaza, manganu, ceru, wanadu, antymonu, ołowiu, chromu i tytanu. Szczególnie korzystne jest stosowanie w tym celu soli miedzi lub ceru.

Dalszą korzystną modyfikacją jest taki sposób prowadzenia reakcji według wynalazku, który pozwala na zahamowanie spadku selektywności katalizatora przy dłuższym jego stosowaniu i który polega na ciągłej albo periodycznej wymianie części katalizatora stykających się w pierwszej kolejności z gazową mieszaniną reakcyjną. Osiąga się to przez periodyczną zmianę kierunku przepływu gazów reakcyjnych przez katalizator albo przez ciągłe lub periodyczne odprowadzanie katalizatora u wejścia do reaktora i odpowiednie doprowadzanie go u wyjścia z reaktora tak, że katalizator przesuwa się w przeciwnym kierunku do strumienia gazów reakcyjnych.

Obie te modyfikacje sposobu przeprowadzenia reakcji według wynalazku dają prawie taki sam efekt. Katalizator znajdujący się w określonej objętości może w ten sposób wykonać na przykład jeden pełny obieg w ciągu 3 tygodni.

Opisywaną reakcję można także przeprowadzić w ten sposób, że przez ciągłe lub periodyczne mieszanie zawartości reaktora, inne części katalizatora stykają się w pierwszej kolejności z mieszaniną gazów reakcyjnych. W pionowo ustawionym reaktorze można na przykład zwiększać periodycznie szybkość wprowadzanej do niego od dołu mieszaniny gazów reakcyjnych do tego stopnia, że będzie to powodować równocześnie mieszanie katalizatora. Można również zastosować fluidyzację katalizatora. Drobnorozdrobniony katalizator, którego cząstki mają taką wielkość, aby w warunkach przebiegu reakcji przy odpowiedniej szybkości strumienia mieszaniny gazów reakcyjnych mogły pozostawać w ciągłym ruchu w postaci złoza fluidalnego. W tej korzystnej odmianie sposobu przeprowadzenia reakcji, która w wielu przypadkach pozwala na dalsze zwiększenie wydajności stosuje się jako nośnik katalizatora żel kwasu krzemowego o cząstkach kulistych, których średnica wynosi 0,08–2 mm, najkorzystniej 0,1–0,2 mm.

Reakcję sposobem według wynalazku przeprowadza się w temperaturze 0°–300°C, najkorzystniej 120°–250° i pod ciśnieniem 0–25 atmosfer, najkorzystniej 2–10 atmosfer.

Przykład 1. 970 g żelu kwasu krzemowego nasycy się roztworem 40 g azotanu bizmutawego w 735 ml wody

i 67 ml stężonego kwasu azotowego. Wyszuszony nośnik katalizatora umieszcza się w naczyniu, do którego wprowadza się również 2 litry 5% roztworu wodorotlenku potasowego. Po zsedymetowaniu cząstek stałych dekantuje się ług potasowy i przemywa je wodą. Następnie odsącza się nośnik, suszy go, nasycy roztworem 40 g octanu potasowego, 21,5 g octanu palladowego w 730 ml kwasu octowego i suszy w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem. Gotowy katalizator zawiera około 1,95% wagowych octanu palladowego, 6,5% octanu potasowego i 1,56% bizmutu w postaci octanu.

2 l otrzymanego katalizatora wypełnia się rurę reakcyjną, po czym przepuszcza się przez nią mieszaninę złożoną z azotu i tlenu z szybkością 650 Nl azotu i 20 Nl tlenu na godzinę, pod ciśnieniem 5 atmosfer. Równocześnie katalizator ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 170°C. Podczas ogrzewania do strumienia gazowego po osiągnięciu temperatury 100°C wprowadza się kwas octowy w ilości 140 g na godzinę, a po osiągnięciu temperatury 130°C wprowadza się do niego propylen w ilości 1600 Nl na godzinę. Po ogrzaniu katalizatora do temperatury 170°C dopływ kwasu octowego zwiększa się do 2000 g na godzinę, a dopływ tlenu zwiększa się powoli w ciągu 36 godzin do 196 Nl na godzinę. Wydajność katalizatora wynosi średnio 245 g octanu allilu na 1 l kontaktu i godzinę. Nie zmienia się ona w ciągu 1000 godzin pracy. Wydajność octanu allilu w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji propylen wynosi 97%. Pozostałe 3% propylenu ulegają rozkładowi z wytworzeniem dwutlenku węgla i wody.

Przykład II. Przez 2 l świeżo przygotowanego katalizatora o składzie podanym w przykładzie I przepuszcza się azot w ilości 650 Nl na godzinę i pod ciśnieniem 5 atmosfer.

Równocześnie katalizator ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 170°C. Podobnie jak w przykładzie I do strumienia gazowego wprowadza się po osiągnięciu temperatury 100°C kwas octowy w ilości 140 g na godzinę, a po osiągnięciu temperatury 130°C wprowadza się do niego propylen w ilości 1600 Nl na godzinę. W miarę wzrostu temperatury ilość wprowadzanego kwasu octowego zwiększa się do 2000 g na godzinę. Po ogrzaniu katalizatora do temperatury 170°C przepływa przez niego w ciągu godziny około 3,0 Nm³ mieszaniny gazowej złożonej z 21,7% objętościowych azotu, 53,5% objętościowych propylenu, 24,9% objętościowych kwasu octowego. Do tej mieszaniny gazowej dodaje się w ciągu 2 godzin 195 Nl tlenu. W tych warunkach odpowiadających warunkom reakcji opisanej w przykładzie I uzyskuje się stałą wydajność katalizatora wynoszącą 165 g octanu allilu na 1 litr kontaktu i godzinę. Wydajność octanu allilu w przeliczeniu na propylen wynosi 96%. Reszta propylenu ulega rozkładowi na dwutlenek węgla i wodę.

Przykład III. Nośnik otrzymany w sposób opisany w przykładzie I i zawierający wodorotlenek bizmutu, nasycy się roztworem 40 g octanu potasowego, 21,5 g octanu palladowego i 2,8 g octanu miedziowego w 730 ml kwasu octowego, po czym suszy w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem.

Przez 2 l otrzymanego katalizatora przepuszcza się w warunkach opisanych w przykładzie I propylen, kwas octowy, tlen i azot. Po osiągnięciu właściwych warunków przebiegu reakcji nowy katalizator pracuje z wydajnością 285 g octanu allilu na 1 litr kontaktu i godzinę, która nie obniża się po 800 godzinach pracy. Octan allilu otrzymuje się z wydajnością 95% w przeliczeniu na propylen. Pozostała ilość propylenu rozkłada się na dwutlenek węgla i wodę.

Przykład porównawczy I. Przez katalizator o objętości 2 l otrzymany w opisany sposób przez naniesienie roztworu 21,5 g octanu palladowego, 40 g octanu potasowego i 40 g octanu kadmowego na 970 g żelu kwasu krzemowego i następnie wysuszenie, przepuszcza się w takich samych warunkach, jak opisano w przykładzie I, mieszaninę propylenu, kwasu octowego, tlenu i azotu. Wydajność katalizatora wynosi 270 g octanu allilu na 1 l kontaktu i godzinę. Spada ona jednak po 100 godzinach pracy do 215 g, a po 500 godzinach pracy do 60 g octanu allilu na 1 l kontaktu i na godzinę. Octan allilu otrzymuje się w tych warunkach z wydajnością około 95%. Pozostałe 5% propylenu ulegają rozkładowi na dwutlenek węgla i wodę.

Przykład porównawczy II. Przy zastosowaniu katalizatora zawierającego 0,7% wagowych palladu, 0,3% wagowych złota i 4% wagowych octanu potasowego na żelu kwasu krzemowego jako nośniku otrzymuje się w warunkach opisanych w przykładzie porównawczym I maksymalną wydajność katalizatora wynoszącą 210 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę. Wydajność ta po 100 godzinach pracy obniża się do 135 g, a po 500 godzinach pracy do 45 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę.

Przykład IV. Przez katalizator o objętości 200 ml opisany w przykładzie I przepuszcza się w temperaturze 170°C i pod ciśnieniem atmosferycznym 13 Nl azotu, 32 Nl propylenu, 40 g kwasu octowego i 3,9 Nl tlenu na godzinę. Katalizator pracuje z wydajnością 32 g octanu allilu na litr objętości i godzinę. Octan allilu otrzymuje się z wydajnością 95% w przeliczeniu na propylen.

Przykład V. W celu przeprowadzenia opisanej reakcji w sposób ciągły stosuje się aparat złożony z rury reakcyjnej o długości 4500 mm i o średnicy 32 mm, pompy gazowej i pompy cieczowej, kompresora gazowego, wyparki dla kwasu octowego, skraplacza i odbieralnika skroplin. Tlen dodaje się do strumienia gazowego przed wyparką kwasu octowego. Świeży propylen zasysa się do obiegu przez kompresor. Dwutlenek węgla powstający jako produkt uboczny usuwa się z układu tak, aby jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej (bez kwasu octowego) wynosiło 20% objętościowych.

Reaktor napełnia się 3,6 l katalizatora opisanego w przykładzie I. Następnie w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 7 atmosfer przepuszcza się przez reaktor 8,5 Nm³ mieszaniny gazowej na godzinę. Mieszanina gazowa składa się z około 72% objętościowych propylenu, 8% objętościowych tlenu i 20% objętościowych dwutlenku węgla oraz 6,29 kg kwasu octowego. W wyniku reakcji otrzymuje się 7,05 kg skroplin, zawierających 22,0% wagowe octanu allilu, na godzinę. Odpowiada to wydajności katalizatora wynoszącej 430 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę. Nie ulega ona zmianie jeszcze po 2500 godzinach pracy. Octan allilu otrzymuje się z wydajnością 98% w przeliczeniu na propylen. Reszta propylenu rozkłada się na dwutlenek węgla i wodę.

Przykład porównawczy III. 970 g żelu kwasu krzemowego nasycy się roztworem 40 g azotanu bizmutu w 735 ml wody i 67 ml stężonego kwasu azotowego. Wyszuszony nośnik katalizatora wprowadza się do 2 litrów 5% roztworu wodorotlenku potasowego dekantuje się nadmiar ługu potasowego i przemywa wodą. Następnie nośnik odsącza się, suszy, nasycy roztworem 40 g octanu potasowego oraz 21,5 g octanu palladowego w 730 ml kwasu octowego i suszy w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem. Gotowy katalizator zawiera około 1,95% wagowych octanu palladowego, 6,5% octanu potasowego i 1,56% bizmutu w postaci octanu.

2 litry opisanego katalizatora umieszcza się w rurze reak-

cyjnej o średnicy wewnętrznej wynoszącej 33 mm i o długości 3 m. Przez katalizator przepuszcza się, pod ciśnieniem 5 atmosfer, mieszaninę 450 NI azotu i 15 NI tlenu na godzinę. Równocześnie ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 180°C. Podczas ogrzewania, do strumienia gazowego wprowadza się po osiągnięciu temperatury 100°C kwas octowy w ilości 120 g na godzinę, a po osiągnięciu temperatury 130°C wprowadza się do niego propylen w ilości 2000 NI na godzinę.

Przy dalszym ogrzewaniu do temperatury 180°C dopływ kwasu octowego do mieszaniny reakcyjnej zwiększa się do 1500 g na godzinę, a dopływ tlenu powoli wzrasta do 262 NI na godzinę w ciągu 36 godz. W tych warunkach wydajność katalizatora wynosi średnio 250 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę. Octan allilu otrzymuje się w ciągu pierwszych 600 godzin pracy z wydajnością 96,5% w przeliczeniu na propylen. Wydajność ta powoli się obniża i po 1000 godzinach wynosi już tylko 91,5%. Reszta propylenu rozkłada się na dwutlenek węgla i wodę.

Przykład VI. W takich samych warunkach jak opisano w przykładzie porównawczym III przepuszcza się przez świeżo przygotowany katalizator w ilości 2 l o opisanym tam składzie, podane tam ilości propylenu, tlenu, kwasu octowego i azotu. Co tydzień pobiera się 1/3 ilości katalizatora przy wejściu do reaktora i wprowadza się ją do wyjścia z reaktora. Katalizator pracuje z średnią wydajnością 260 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę. Octan allilu otrzymuje się z wydajnością 96% w przeliczeniu na propylen. Po 1000 godzinach pracy nie stwierdza się żadnego spadku aktywności katalizatora.

Przykład VII. 3 l żelu kwasu krzemowego ważące 1,18 kg o cząstkach kulistych, których średnia średnica wynosi od 0,08 do 0,1 mm, a objętość ich por wynosi 1,1 ml na g, miesza się dobrze z roztworem 30 g krystalicznego azotanu bizmutu w 57 ml stężonego kwasu azotowego i 1200 ml wody, po czym suszy do stałej wagi w temperaturze 100°C, w środowisku azotu, pod obniżonym ciśnieniem.

Nośnik zawierający sól bizmutu wprowadza się do 6 litrów 5% roztworu potasowego i odsacza po 10 minutach. Wilgotny osad miesza się w 6 l destylowanej wody, ponownie odsacza po 10 minutach, a następnie suszy do stałej wagi w temperaturze 50°C w środowisku azotu, pod obniżonym ciśnieniem. Tak przygotowany nośnik nasycą się roztworem 32,1 g octanu palladowego, 60 g octanu potasowego i 2,1 g octanu miedziowego w 1200 ml kwasu octowego w temperaturze 75°C, po czym suszy do stałej wagi w temperaturze 50°C, w środowisku azotu i pod obniżonym ciśnieniem. 1 litr otrzymanego w ten sposób katalizatora umieszcza się w reaktorze fluidalnym, który składa się z rury o średnicy wewnętrznej wynoszącej 50 mm i o długości 2 m ogrzewanej za pomocą oleju. W celu przeciwdziałania ewentualnym stratom katalizatora jest ona przedłużona dodatkową rurą o średnicy 150 mm i o długości 0,5 m.

Przez katalizator przepuszcza się, w początkowych warunkach opisanych w przykładzie porównawczym III takie same ilości azotu, tlenu, kwasu octowego i propylenu. Z chwilą osiągnięcia temperatury 180° i przy pełnym dopływie tlenu przez reaktor przepływa 450 NI azotu, 2000 NI propylenu, 1500 g kwasu octowego i 262 NI tlenu na godzinę. W tych warunkach wydajność katalizatora wynosi średnio 540 g octanu allilu na godzinę. Octan allilu otrzymuje się z wydajnością 97% w przeliczeniu na propylen. Wydajność nie ulega zmianie jeszcze po 1000 godzin pracy reaktora.

Przykład VIII. W celu przeprowadzenia reakcji opisanej w przykładzie VII w aparacie o zamkniętym obiegu

gazowym stosuje się rurę reakcyjną o wewnętrznej średnicy wynoszącej 50 mm i o długości 2,5 m przedłużonej dodatkową rurą o średnicy 150 mm i o długości 0,5 m. Oprócz tego aparat zaopatrzony jest w kompresor gazowy, wyparkę dla kwasu octowego, skraplacz i odbieralnik skroplin. Tlen wprowadzany jest do obiegu przed wyparką, a świeży propylen zasysany jest do obiegu przez kompresor. Dwutlenek węgla powstający jako produkt uboczny usuwany jest z układu tak, aby jego stężenie w cyrkulującej mieszaninie gazowej (bez kwasu octowego) utrzymywało się na poziomie około 14,5% objętościowych.

W reaktorze umieszcza się 2 l fluidalnego katalizatora opisanego w przykładzie VI. Przez katalizator przepuszcza się, w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 7 atmosfer, mieszaninę gazów składającą się z około 76% objętościowych propylenu, 8% objętościowych tlenu i 14,5% objętościowych dwutlenku węgla oraz 3,75 kg kwasu octowego, w ilości 7,1 Nm³ na godzinę. Otrzymuje się 4,7 kg skroplin na godzinę zawierających 33,1% wagowego octanu allilu to znaczy 780 g octanu allilu na litr kontaktu i godzinę.

Octan allilu otrzymywany jest z wydajnością 97% w przeliczeniu na propylen. Nie stwierdzono żadnych zmian w wydajności katalizatora po 1500 godzinach pracy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego wytwarzania estrów allilowych kwasów karboksylowych w fazie gazowej przez poddanie propylenu i tlenu albo gazu zawierającego tlen, reakcji z kwasem karboksylowym, w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora, który składa się z obojętnego nośnika jednej lub kilku soli jednego lub kilku metali szlachetnych należących do VIII grupy układu okresowego pierwiastków, najkorzystniej soli palladowej stosowanego kwasu karboksylowego i ewentualnie z soli metali I i II grupy układu okresowego, znamienny tym, że substancje wyjściowe przepuszcza się przez katalizator zawierający 0,01–20%, najkorzystniej 0,1–5% wagowych bizmutu, najkorzystniej w postaci soli bizmutu i ewentualnie układ redoksy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że bizmut stosuje się w postaci soli kwasu karboksylowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że bizmut stosuje się w postaci soli kwasu karboksylowego użytego w reakcji jako substancja wyjściowa.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności 0,1–25% wagowych w stosunku do katalizatora soli alkalicznej kwasu karboksylowego będącego jedną z substancji wyjściowych reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że do co najmniej jednej z gazowych substancji wyjściowych przed wejściem do reaktora wprowadza się co najmniej 0,1 ppm w przeliczeniu na stosowany w reakcji kwas karboksylowy, soli alkalicznej kwasu karboksylowego.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że stosuje się sól alkaliczną kwasu karboksylowego, będącego substancją wyjściową w reakcji.

7. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że części katalizatora stykające się w pierwszej kolejności z mieszaniną gazów reakcyjnych wymienia się w sposób ciągły lub okresowy.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że wymiana części katalizatora odbywa się przez okresową zmianę kierunku przepływu gazów reakcyjnych przez katalizator.

9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że wymiana części katalizatora odbywa się przez ciągłe lub periodyczne odprowadzanie go u wejścia do reaktora i doprowadzanie go u wyjścia z reaktora.

10. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że wymiana

części katalizatora odbywa się przez ciągłe lub periodyczne jego mieszanie.

11. Sposób według zastrzeżenia 7 i 10, znamienny tym, że wymiana części katalizatora odbywa się przez jego fluidyzację.