



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.10.1973 (P. 165871)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.1975

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP C07c 69/54

Int. Cl.² C07C 69/54

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Standard Oil Company, Cleveland (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania estrów akrylowych lub metakrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów akrylowych lub metakrylowych w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego lub metakrylowego z alkoholem alifatycznym lub aromatycznym.

Znana jest dobrze reakcja utleniania, w której akroleina lub metakroleina ulega utlenieniu do odpowiedniego kwasu. Warunki procesu, katalizatory oraz stosunki reagentów dla tych reakcji są dokładnie opisane, na przykład, w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 881 212; 2 881 213; 2 881 214; 3 021 366; 3 197 419; 3 328 817; i 3 365 489; belgijskich nr nr 744 898; 745 055 i 763 423; brytyjskich nr nr 1 094 328; 1 111 440; 1 127 677; 1 131 132; 1 131 133 i 1 170 851; w opisie patentowym niemieckim 1 924 496 i kanadyjskim nr 810 234. Parametry podane w tych reakcjach mają bezpośrednie zastosowanie w sposobie według wynalazku.

Znana jest również dobrze reakcja estryfikacji kwasu akrylowego lub metakrylowego alkoholami.

Reakcję estryfikacji prowadzi się zazwyczaj w osobnym reaktorze i w warunkach różnych od stosowanych do przekształcania aldehydu w kwas. Dlatego estry kwasu akrylowego i metakrylowego otrzymuje się z aldehydów w procesie dwuetapowym. Jest rzeczą oczywistą, że proces dwuetapowy jest bardziej kosztowny i kłopotliwy niż proces jednoetapowy.

Dotychczas wykluczono możliwość przekształcania aldehydu w ester w procesie jednoetapowym. Wy-

2

nikało to z faktu, że alkohole w warunkach reakcji przekształcania akroleiny w kwas akrylowy ulegają znacznemu rozkładowi. Rozkład ten jest wyraźnie widoczny w przykładzie porównawczym A.

Sposobem według wynalazku estry akrylowe i metakrylowe otrzymuje się bezpośrednio z alkoholu i aldehydu przez wprowadzenie alifatycznego lub aromatycznego alkoholu, zawierającego do 10 atomów węgla do reakcji utlenienia akroleiny lub metakroleiny prowadzącej normalnie do otrzymania odpowiedniego kwasu. Wobec tego dwuetapowy proces polegający na a) utlenianiu, w którym akroleinę poddaje się reakcji z tlenem w obecności katalizatora utleniania, w podwyższonej temperaturze dla utworzenia odpowiedniego kwasu i b) estryfikacji, w której kwas akrylowy i metakrylowy poddaje się reakcji z alkoholem dla utworzenia odpowiedniego estru — sprowadza się do prostej jednoetapowej reakcji.

Jak już wspomniano, warunki procesu według wynalazku są w zasadzie identyczne ze stosowanymi podczas utleniania akroleiny lub metakroleiny dla otrzymania odpowiedniego kwasu. Jediną istotną różnicą jest to, że alkohol dodaje się bezpośrednio do reakcji utleniania w celu otrzymania estru zamiast kwasu.

Istotnym parametrem reakcji jest dodanie alkoholu do reakcji utleniania. W sposobie według wynalazku stosuje się dowolny alkohol alifatyczny lub aromatyczny zawierający do 10 atomów węgla.

Możnaby także stosować alkohole o wyższym ciężarze cząsteczkowym, lecz wówczas należałoby zachować szczególną ostrożność aby uniknąć znacznego spalania chociaż alkohol reaguje w obecności aldehydu. W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się alkohole alifatyczne o 1—4 atomach węgla oraz fenol, a szczególnie korzystnie metanol, etanol i fenol. Szczególne znaczenie w sposobie według wynalazku mają reakcje z metanolem, ze względu na zapotrzebowanie na te pochodne oraz wyjątkowo dobry przebieg reakcji.

Ilość alkoholu stosowanego w reakcji nie jest krytyczna i zależy przede wszystkim od żądanej ilości estru w produkcie reakcji. Ilość alkoholu dodawanego dla otrzymania odpowiedniego wyniku łatwo określa się doświadczalnie przez kontrolę składu strumienia produktu i odpowiednią regulację podawania reagentów.

Alkohol dodaje się do reakcji w dowolnym momencie. Najbardziej istotne jest, aby w czasie reakcji, obok alkoholu, była obecna pewna ilość aldehydu. Alkohol korzystnie wprowadza się do reakcji kiedy co najmniej 50% substancji organicznych w strefie reakcyjnej stanowi aldehyd. Według wynalazku alkohol miesza się z reagentami lub wtryskuje oddzielnie w dowolnym miejscu reaktora. Bez względu na sposób wprowadzenia, alkohol reaguje tworząc ester akrylowy lub metakrylowy.

Pozostałe parametry procesu takie jak stosunek reagentów, katalizator, temperatura i czas kontaktu są znane z procesu otrzymywania kwasu akrylowego i metakrylowego z odpowiednich aldehydów. Tym niemniej w sposobie według wynalazku parametry te można zmieniać w pewnych przedziałach i dlatego będą omówione.

W sposobie według wynalazku stosuje się różne katalizatory. Ogólnie stosuje się katalizatory utleniania, zwłaszcza katalizatory utleniające aldehydy do kwasów, a w szczególności stosuje się katalizatory, które utleniają akroleinę lub metakroleinę do odpowiedniego kwasu. Charakter tych katalizatorów może być bardzo różny, w zależności od użytych składników i sposobu przygotowania. Zazwyczaj katalizatorami są tlenki metali lub mieszaniny związków kompleksowych tlenków metali jakkolwiek niektóre składniki mogą znajdować się w stanie wartościowości zerowej. W każdym przypadku wiadomo jakie metale i w jakim stosunku stanowią główne składniki katalizatora. Według wynalazku korzystnie stosuje się katalizatory zawierające przynajmniej molibden a szczególnie korzystnie, zawierające co najmniej molibden i wanad. Najbardziej interesujące jednakże są katalizatory zawierające wanad, wolfram i molibden ze względu na ich znaną zdolność do tworzenia estru z aldehydu i alkoholu.

W sposobie według wynalazku szczególnie przydatne są katalizatory wymienione w cytowanych na wstępie opisach patentowych. Reprezentatywnymi przykładami takich katalizatorów są:

$\text{Co}_{10}\text{Te}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{56}$; $\text{V}_{2.5}\text{Ge}_{0.7}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$; $\text{V}_{2.4}\text{Cu}_{0.8}\text{Al}_{0.7}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$; $\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Mo}_{0.5}\text{TiSb}_4\text{O}_x$; $\text{Mo}_{0.5}\text{FeSb}_4\text{O}_x$; $\text{MoNiSb}_4\text{O}_x$; $\text{Mo}_2\text{CoSb}_4\text{O}_x$; $\text{V}_6\text{Co}_{8.6}\text{Sb}_{17}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$; CoMoO_x ; $\text{Sn}_6\text{Sb}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ na

BPO_4 ; $\text{V}_{1.6}\text{PMo}_{12}\text{O}_x$; $\text{Cr}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_x$; $\text{AsPMo}_{12}\text{O}_x$; $\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{Sb}_6\text{O}_x$; $\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{Sn}_6\text{O}_x$; $\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{Sb}_3\text{Sn}_3\text{O}_x$; oraz $\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{Mn}_3\text{O}_{53}$. Oczywiście wiele innych katalizatorów dogodnych do stosowania wynalazku jest znanych lub może być opracowanych i otrzymanych znanymi metodami.

Następnym parametrem reakcji, wpływającym na wydajność jest temperatura, którą można zmieniać w szerokim zakresie. Dolna granica musi być na tyle wysoka, aby mogła nastąpić żądana reakcja, zaś górna granica winna być taka, aby nie powstawały zbyt duże ilości produktów degradacji. Zazwyczaj stosuje się temperaturę około 250—450°C przy czym najbardziej korzystne są temperatury około 300—400°C.

W sposobie według wynalazku jako reagenty organiczne stosuje się dowolne, wymienione wyżej alkohole i aldehydy. Najkorzystniejsze są reakcje z akroleiną, ze względu na brak reakcji ubocznych. Surowce podawane do reaktora mogą oprócz reagentów zawierać dodatkowe składniki, takie jak woda, azot, formaldehyd, kwas octowy, olefiny, parafiny, tlenek węgla lub dwutlenek węgla. Szczególnie nieoczekiwane jest spostrzeżenie, że dodatek wody do reakcji powoduje bardzo dobre wyniki. Ilość wody można zmieniać w szerokich granicach, lecz korzystna ilość wynosi do około 2 moli wody na 1 mol alkoholu.

Stosunki reagentów można zmieniać w szerokich granicach. Korzystny stosunek aldehydu do tlenu i alkoholu wynosi 1:0,2 do 4:0,1 do 10. Szczególnie jest korzystny stosunek 1:0,5 do 2:1 do 6. Tlen zazwyczaj wprowadza się z powietrzem. Jest rzeczą zrozumiałą, że zmiana stosunku reagentów powoduje zmianę stopnia konwersji, wydajności i stosunku produktów, lecz zawsze w reakcji powstają estry akrylowe i metakrylowe.

Czas kontaktowania i inne parametry nie są tak istotne. Według wynalazku korzystny czas kontaktu wynosi około 0,5—10 sekund, szczególnie korzystny czas kontaktowania wynosi około 1—6 sekund. Stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub niższe albo wyższe od atmosferycznego. Reakcję można prowadzić w reaktorze zarówno ze złożem stałym lub ze złożem fluidalnym. Przykład porównawczy A. Reakcja czystego metanolu na katalizatorze utleniania.

Katalizator wanadowo-wolframowo-molibdenowy na dwutlenku krzemu jako nośniku, przygotowany sposobem podanym w przykładzie VI opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 3 567 773. Skład katalizatora wynosił w przybliżeniu 62% $\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ i 38% SiO_2 .

Reaktor ze złożem stałym wykonany był z rury ze stali kwasoodpornej o średnicy wewnętrznej 0,95 mm i długości 15,24 mm zaopatrzonej we wlot dla reagentów i wylot dla produktów. Reaktor wypełniono 4 ml katalizatora. Katalizator aktywowano w reaktorze w temperaturze 330°C w ciągu 30 minut, przy stałym przepływie powietrza.

Utrzymując temperaturę 330°C przepuszczano nad katalizatorem reagenty w składzie 6 części powietrza i 1 część metanolu, stosując czas kontaktu 1,5 sekundy. Metanol ulegał w 60,3% przekształ-

ceniu w produkty odpadowe a zatem, ze wzgledu na duze straty alkoholu mozna sie bylo spodziewac, ze rownoczesne utlenienie-estryfikacja nie bylaby mozliwe. Ten wynik wraz z wynikami otrzymanymi w reakcji alkoholu i aldehydu przedstawiono w tablicy 1.

Przyklady I—V. Otrzymywanie akrylanu metylu z akroleiny i metanolu.

Zastosowano reaktor i katalizator jak w przykladzie porownawczym A. Przeprowadzono szereg doswiadczen w celu poparcia wynalazku przykladami. Stosunek reagentow, warunki reakcji i wyniki przedstawiono w tablicy 1.

Przyklad I. Stanowi doswiadczenie analogiczne do przykladu porownawczego A, z ta jednak

metylu z metakroleiny i metanolu. Zastosowano reaktor i katalizator jak w przykladzie porownawczym A. Wprowadzono nad katalizator mieszanine metakroleiny, powietrza i metanolu w stosunku 1:6:1 w temperaturze 371°C. Czas kontaktu wynosil 1,5 sekundy. Metakroleina ulegala w 6,5% przekształceniu w produkty, z ktorych 33,5% wagowych stanowil metakrylan metylu a 66,5% kwas metakrylowy. Metanol ulegal przekształceniu w produkty odpadowe w okolo 30%.

Przyklad IX. Otrzymywanie akrylanu metylu nad katalizatorem Cu—V—Mo. Katalizator o skladzie $Cu_4V_8Mo_{51}O_x$ przygotowany w sposob podany w opisie patentowym Stanow Zjednoczonych Ameryki nr 3 567 772 umieszczono w reaktorze takim jak w przykladzie porownawczym A i aktywowano.

Tablica 1

Otrzymywanie akrylanu metylu z akroleiny i metanolu w reakcji jednoetapowej

Przyklad	Zasilanie	Temperatura °C	Czas kontaktu sekundy	Konwersja Akroleiny na produkt %	Produkty reakcji * (% molowe)		Konwersja metanolu produkty odpadowe %
	Akroleina: azot: powietrze: metanol				akrylan metylu	kwas akrylowy	
Przyklad porownawczy A	0/0/6/1	330	1,5	—	—	—	60,3
1	1/0/6/1	330	1,5	40,0	40,0	57,1	15,3
2	1/0/6/1	330	3,0	61,2	37,0	59,8	18,0
3	1/0/6/1	350	1,5	93,5	32,9	63,8	39,8
4	1/3/3/1	330	1,5	18,0	45,8	48,6	9,0
5	1/0/6/1/1 H ₂ O	330	1,5	73,0	31,5	64,4	32,0

* Pozostalymi produktami powstajacymi z akroleiny, poza akrylanem metylu i kwasem akrylowym, sa CO i CO₂.

roznicą, ze w przykladzie I do surówki dodaje się akroleinę. Rozklad metanolu do produktow odpadowych ulegal nieoczekiwanemu zmniejszeniu z 60,3% bez akroleiny do 15,3% w przypadku dodania akroleiny.

Przyklad VI. Otrzymywanie akrylanu etylu z akroleiny i etanolu.

Zastosowano reaktor i katalizator jak w przykladzie porownawczym A. Podawano do reaktora mieszanine akroleiny, powietrza i etanolu w stosunku 1:6:1 w temperaturze 330°C stosujac czas kontaktu 1,5 sekundy. Akroleina ulegala w 50% przekształceniu w produkty, z ktorych 2% wagowych stanowilo akrylan etylu a 98% kwas akrylowy. Jedynie 4,7% etanolu trafilalo do produktow odpadowych jako tlenku wegla.

Przyklad VII. Otrzymywanie akrylanu fenylu z akroleiny i fenolu. Zastosowano reaktor i katalizator jak w przykladzie porownawczym A. Podawano do reaktora mieszanine akroleiny, powietrza i fenolu w stosunku 1:6:0,5 stosujac czas kontaktu 3 sekundy. W temperaturze 330°C akroleina ulegala w 23% przekształceniu w produkty, z ktorych 4,4% stanowilo akrylan fenylu a 95,6% kwas akrylowy. Fenol tylko w 9% ulegal przemianie w produkty odpadowe.

Przyklad VIII. Otrzymywanie metakrylanu

Nad katalizatorem przepuszczano mieszanine akroleiny tlenu i metanolu w stosunku 1:6:1 przy czasie kontaktu 1,5 sekundy. Akroleina ulegala w 32,5% przekształceniu w produkty, z ktorych 20,1% stanowil akrylan metylu a 19,5% kwas akrylowy. Metanol ulegal przekształceniu w produkty odpadowe w 30%.

Przyklad X. Otrzymywanie akrylanu metylu na katalizatorze Sb—Mo—W. Przygotowano katalizator antymonowo-molibdenowo-wolframowy o wzorze empirycznym $Sb_{2,5}Mo_{7,5}O_x \cdot W_{1,5}^0$. W zlewce zawieszono w 1800 ml wody destylowanej 432 g MoO₃ i dodano 11,03 sproszkowanego, metalicznego wolframu. W drugiej zlewce przygotowano papke 291,5 g sproszkowanego Sb₂O₃ w 1800 ml wody. Obie papki ogrzewano oddzielnie do wrzenia pod chlodnica zwrotna przez 2 godziny a nastepnie zlanio razem. Koncową mieszanine zakryto i pozostawiono. Otrzymany produkt suszono w suszarce obrotowej a nastepnie pozostawiono na noc w temperaturze 110°C. Porcje wysuszonego katalizatora umieszczono w reaktorze opisanym w przykladzie porownawczym A i aktywowano przez ogrzewanie w temperaturze 330°C przez 30 minut w strumieniu powietrza. Nastepnie nad katalizatorem przepuszczano mieszanine akroleiny, powietrza i metanolu w temperaturze 330°C. Akroleina ulegala

w 5% przekształceniu w produkty z których 20% stanowił akrylan metylu i które nie zawierały kwasu akrylowego.

Sposobem opisanym w przykładach akroleinę poddawano reakcji z innymi alkoholami takimi jak butanol, alkohol trzeciorzędowo-butyłowy, heksanol, cykloheksanol, oktanol, dekanol, alkohol alilowy, alkohol propargilowy oraz naftol w celu otrzymania odpowiednich estrów akrylowych. W taki sam sposób poddaje się reakcji metakroleinę z wymienionymi alkoholami w celu otrzymania odpowiednich estrów metakrylowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów akrylowych lub metakrylowych polegający na reakcji utlenienia, w której akroleina lub metakroleina reaguje z tlenem cząsteczkowym w obecności katalizatora utleniania w podwyższonej temperaturze z wytworzeniem odpowiedniego kwasu i następnej reakcji estryfikacji, w której kwas akrylowy lub metakrylowy reaguje z alkoholem z wytworzeniem odpowiedniego estru, **znamienny tym**, że alkohol alifatyczny lub aromatyczny zawierający do 10 atomów węgla dodaje się do reakcji utleniania akroleiny lub metakroleiny w wyniku czego ester akrylowy lub metakrylowy tworzy się bezpośrednio w procesie utleniania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol alifatyczny o 1—4 atomach węgla lub fenol.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się metanol lub etanol.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania stosuje się katalizator, który jako jeden ze składników zawiera molibden.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania stosuje się katalizator, który zawiera przynajmniej molibden i wanad.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania stosuje się katalizator, który zawiera przynajmniej wanad, wolfram i molibden.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze około 250—450°C.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reakcji stosuje się wodę w ilości do około 2 moli na 1 mol alkoholu.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się akroleinę, metanol i powietrze w proporcji 1:1:6, a proces prowadzi się w obecności katalizatora wanadowo-wolframowo-molibdenowego osadzonego na dwutlenku krzemu w temperaturze 330°C pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym czas kontaktowania wynosi 1,5 sekundy.