

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66 895

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 120,10

Zgłoszono: 04.VII.1967 (P 121 520)

Pierwszeństwo: 07.VII.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 49/06

Opublikowano: 15.III.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Johannes Wölner, Wilhelm Neier

Właściciel patentu: Deutsche Texaco Aktiengesellschaft, Hamburg (Niemiecka Republika Federalna)

Ciągły sposób wytwarzania wyższych, nasyconych związków karbonylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania wyższych nasyconych związków karbonylowych w fazie ciekłej, na drodze kondensacji niższych związków karbonylowych i uwodorniania tworzących się podczas kondensacji alfa-, beta-nienasyconych związków karbonylowych. Reakcję prowadzi się w kolumnie ociekowej pracującej w sposób ciągły, w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w obecności katalizatora.

W opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 193 931 opisano jednostopniowy sposób wytwarzania ketonu metyloizobutyloвого w fazie ciekłej, w podwyższonej temperaturze, dochodzącej do 150°C i pod ciśnieniem cząstkowym wodoru, wynoszącym około jednej dziesiątej ogólnego ciśnienia, w obecności mieszanego katalizatora, składającego się z silnie kwaśnej żywicy kationitowej i z katalizatora procesu uwodorniania, selektywnego w odniesieniu do olefinowych związków o podwójnych wiązaniach.

Prowadząc proces według sposobu podanego powyżej przy zastosowaniu zawiesiny katalizatorów, stwierdzono jednak słabe wykorzystanie katalizatorów, zawartych w mieszaninie, zaś w przypadku prowadzenia procesu w sposób ciągły przez dłuższy okres czasu, występują techniczne trudności, związane z niejednorodnością mieszanego katalizatora.

Podczas wytwarzania ketonu metyloizobutylowego z acetonu, 2 moli acetonu powstaje 1 mol

2

tlenku mezytylu i następnie otrzymany tlenek mezytylu uwodarnia się do ketonu metyloizobutylowego. Jak wiadomo, powstały tlenek mezytylu może dalej reagować z acetonem, dając cały szereg związków oligomerycznych i polimerycznych. Stwierdzono, że w strefie reakcyjnej aceton, tlenek mezytylu i woda znajdują się w stanie równowagi, przy czym udział tlenku mezytylu wynosi około 16%. W miarę postępującego uwodorniania tlenku mezytylu, powstają dalsze ilości tego związku, co umożliwia uzyskanie znacznie wyższego stopnia przemiany acetonu na keton metyloizobutyloвого. Podczas prowadzenia procesu bardzo ważne jest także, aby utworzony z acetonu tlenek mezytylu, wykazujący dużą zdolność do reakcji, bezpośrednio po powstaniu poddać uwodornianiu do ketonu metyloizobutylowego i w ten sposób zapobiec dalszej jego reakcji z nadmiarem acetonu. W przeciwnym bowiem przypadku tlenek mezytylu wchodzi w reakcję z acetonem, dając wymienione powyżej związki oligomeryczne i polimeryczne, które stanowią niepożądane produkty uboczne, albo prowadzą do sklejenia silnie kwaśnych wymienników kationowych, lub kontaktu palladowego, nanieśionego na obojętnym nośniku. Może to być przyczyną zwęglania i zatykania przestrzeni reakcyjnej i może doprowadzić do przerwania reakcji.

W celu usunięcia wymienionych wad próbowano za pomocą szybkoobrotowego mieszadła uzyskać taki stan wymieszania katalizatora, który byłby

w przybliżeniu idealnym. Jednakże, na skutek dużej różnicy prędkości cząstek katalizatora i brzegów mieszczała, cząstki żywicy ulegają rozdrobnieniu, a brzegi mieszczała są ścierane. Bardzo drobne cząstki katalizatora w miarę trwania procesu utrudniają filtrację mieszaniny acetonu i ketonu metyloizobutyloвого, zaś starty z mieszczała cząstki metalu, mające bardzo dużą powierzchnię w stosunku do objętości, nawet w przypadku stali szlachetnej, rozpuszczają się natychmiast w mieszaninie reakcyjnej. Rozpuszczone jony metali ciężkich są wchłaniane przez żywicę jonowymienną i w ten sposób w wzrastającym stopniu blokują jej aktywne grupy kwasowe. Tym samym spada aktywność katalizatora mieszanego w sposób ciągły, a wzrasta tworzenie się produktów ubocznych.

W celu otrzymania katalizatora o jednolitym składzie sprasowywano silnie kwaśną żywicę kationitową i katalizator do uwodorniania, naniesiony na nośniku, tworząc kształtki o dokładnie jednakowym kształcie i wielkości. Jednak i na tej drodze nie uzyskano idealnego rozprowadzenia katalizatora, na skutek występujących różnic ciężarów właściwych obu ciał.

W celu uniknięcia efektu rozdrobnienia mieszaniny katalizatora, występującego przy stosowaniu mieszczała o bardzo dużej liczbie obrotów, jak również ścierania się samego mieszczała, przeprowadzono próby prowadzenia procesu w pionowej rurze reakcyjnej, do której od dołu wprowadza się strumień wodoru. Wodór wprowadzony do rury reakcyjnej wznosi się ku górze i powoduje wirowanie i wymieszanie mieszaniny reakcyjnej, acetonu i mieszaniny katalizatora. Jednak i w tym przypadku występują trudności o jakich wspomniano powyżej. Mianowicie, różnice ciężarów właściwych poszczególnych składników mieszaniny katalizatora nie zezwalają na idealne rozprowadzenie katalizatora. Poza tym, w przypadku zastosowania opisanego sposobu wykonania w odniesieniu do zawieszin, występuje tendencja do rozdzielania się składników mieszaniny reakcyjnej, co z kolei prowadzi do niedostatecznego wykorzystania samego katalizatora.

Wiadomo, że w procesie wytwarzania alkoholi i eterów na drodze przyłączenia wody przez olefiny, jako katalizatory stosuje się silnie kwaśne żywice kationowe, w których 25—75% jonów wodorowych jest zastąpionych przez jony metali ciężkich. Zastosowanie żywic kationitowych, zawierających jony metali ciężkich, ma prawdopodobnie zapewnić większą odporność katalizatora na przegrzanie silnie kwaśnego wymiennicza kationowego.

Wynalazek ma na celu opracowanie nowego katalizatora, przy którego stosowaniu możliwe byłoby równoczesne wykorzystanie aktywności kwaśnego katalizatora reakcji kondensacji związków karbonylowych, na przykład do kondensacji dwóch moli acetonu na mol tlenu mezytylu, z aktywnością katalizatora uwodorniania wiązań olefinowych tworzących się α , β -nienasyconych związków karbonylowych.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymuje się na drodze odpowiedniej obróbki silnie kwaśnego katalizatora. Na przykład, sul-

fonowany kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, albo stały nośnik, na przykład bentonit, z ładunkiem odpowiednich kwasów, nasycy się roztworem soli metalu szlachetnego, np. chlorku palladu, chlorku rutenu, chlorku toru, następnie odparowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a metal szlachetny osadzony na wymienniaczu kationowych w postaci soli, przeprowadza się w wolny metal na drodze redukcji wodorem w podwyższonej temperaturze.

Otrzymany w ten sposób katalizator dwuzakresowy jest niespodziewanie odporny na ścieranie i dzięki temu jest przydatny przede wszystkim w procesie wytwarzania nasyconych wyższych związków karbonylowych, prowadzonym sposobem ciągłym w kolumnie ociekowej, na drodze reakcji niższych związków karbonylowych z wodorem w obecności wymienionego kontaktu. Oprócz dużej odporności na ścieranie katalizator ten wykazuje nieoczekiwane wyjątkowo długi okres działania, połączony ze stałą, wysoką wydajnością. Nie można bowiem było przewidzieć, że bezpośrednie sąsiedztwo aktywnego metalicznego palladu obok grup kwasu sulfonowego na tych samych cząstkach nośnika nie doprowadzi do wzajemnego, ujemnego wpływu obu kontaktów, charakteryzujących się odmiennymi funkcjami i tym samym nie wpłynie na szybki spadek aktywności kontaktu.

Proces według wynalazku prowadzi się na stałym katalizatorze w postaci nieruchomego złoża, co umożliwia wyeliminowanie mieszania roztworu reakcyjnego. Aceton poddaje się reakcji z wodorem w temperaturze 80—250°C, a korzystnie 120—140°C i pod ciśnieniem 10—50 atn, zwłaszcza 25—35 atn, w obecności katalizatora w postaci złoża stałego, otrzymanego w sposób opisany powyżej.

W sposobie według wynalazku, przy zastosowaniu nowego katalizatora w postaci nieruchomego złoża, już w początkowym stadium reakcji osiąga się maksymalną szybkość tworzenia się ketonu metyloizobutyloвого, toteż już w tym stadium procesu wydajność na jednostkę objętości i czasu jest wyjątkowo duża i przewyższa wielokrotnie wydajność, jaką otrzymuje się w przypadku ciągłego prowadzenia procesu według znanych sposobów, np. w zastosowaniu mieszania. W dalszej części reaktora w wyniku postępującej przemiany acetonu na keton metyloizobutyloвого, stężenie acetonu w mieszaninie reakcyjnej stopniowo spada, na skutek tworzenia się ketonu metyloizobutyloвого i wody, co w znacznym stopniu wpływa na zwolnienie prędkości tworzenia się ketonu metyloizobutyloвого. Dzięki temu, przez zapewnienie różnej temperatury wzdłuż drogi reaktora, można w sposób stały wpływać na reakcję we wszystkich jej stadiach.

Korzystne w takim przypadku może na przykład okazać się prowadzenie procesu w rurze reakcyjnej, podzielonej na dwa lub kilka odcinków, z których górny odcinek powinien być silniej chłodzony, ze względu na silniejszy egzotermiczny przebieg procesu, ponieważ ciepło reakcji wynosi około 32 Kcal/mol ketonu metyloizobutyloвого. Chłodzenie kolejno niższych odcinków reaktora powinno być prowadzone mniej intensywnie, odpowiednio do

malejącej prędkości reakcji. Temperaturę reakcji w tych odcinkach należy ewentualnie podwyższyć w stosunku do temperatury w górnych odcinkach. Jako czynnik chłodzący stosuje się wodę przepływającą przez wymiennik ciepła pod ciśnieniem.

Inny sposób odprowadzania nadmiaru ciepła z górnej części reaktora polega na rozcieńczeniu katalizatora obojętnym wypełniaczem, w stopniu dostosowanym do szybkości reakcji, przebiegającej w górnej części rury reaktora. W przypadku stosowania żywicy kationitowej jako katalizatora w postaci stałego złoża, korzystne okazało się rozcieńczenie go obojętną solą sodową tejże żywicy.

Inny sposób rozcieńczania katalizatora polega na stopniowym obniżaniu jego stężenia przez wzrastający dodatek wypełniacza wzdłuż całego reaktora w kierunku z góry na dół, przy czym spadek stężenia powinien być dostosowany do szybkości reakcji. W takim przypadku istnieje nawet możliwość zastosowania czynnika chłodzącego o jednakowej, stałej temperaturze dla wszystkich faz procesu. Przetłaczanie wody pod ciśnieniem prowadzi się wówczas tylko przez jeden układ obiegowy. Stężenie palladu w stałym złoże katalizatora może wahać się w szerokich granicach, korzystnie jednak stosuje się pallad w ilości 0,1–10%, a zwłaszcza 1–3% w stosunku wagowym.

Wynalazek jest dokładniej opisany w następujących przykładach. Procenty i części podane w tych przykładach, jeżeli nie zaznaczono inaczej, oznaczają procenty i części wagowe.

Przykład I. 1 litr (408 g suchej masy) silnie kwaśnego wymiennicza kationowego, wytwarzanego na bazie polistyrenodwuwinylobenzenu, jak Dowex 50 W—X 8, w postaci wodoru-jonowej, w stanie wilgotnym poddaje się reakcji z 12,6 g metalicznego palladu, rozpuszczonego w wodnym roztworze 2 n kwasu solnego. Otrzymany roztwór rozprowadza równomiernie na wymienniczu kationowym poprzez wytrząsanie. Następnie w próżniowej wyparce rotacyjnej odparowuje się wodę do suchości. W ten sposób następuje równomierne naniesienie soli metalu szlachetnego na wymienniczu kationowym.

Z kolei kontakt z ładunkiem chlorku palladu podgrzewa się w kolumnie szklanej, wyposażonej w płaszcz grzejny, do temperatury 100°C w strumieniu przepływającego wodoru i przeprowadza redukcję soli palladowej do metalicznego palladu. Strumień wodoru przepuszcza się tak długo, dopóki w gazie końcowym nie można już praktycznie stwierdzić obecności chlorowodoru. Po wyłączeniu ogrzewania zostawia się do ochłodzenia w strumieniu azotu. Tak otrzymany kontakt jest bezpośrednio stosowany w procesie wytwarzania wyższych związków korbonylowych.

Keton metyloizobutyłowy (MIBK) wytwarza się w rurze ciśnieniowej ze stali V4A, o średnicy 26 mm i długości 2,40 m, napelnionej dwufunkcyjnym katalizatorem, otrzymanym wyżej opisanym sposobem w postaci złoża stałego. Płaszcz grzejny rury reakcyjnej składa się z dwóch odcinków o długości po 1,20 m, które niezależnie od siebie chłodzi się wodą pod ciśnieniem, różnie termostatowaną. Ciepło odprowadza się za pomocą pom-

py obrotowej poprzez wymiennik ciepła, chłodzony powietrzem. Pomiar temperatury przestrzeni reakcyjnej przeprowadza się za pomocą termoelementu, umieszczonego w rurze termometrycznej o średnicy 6 mm, poprzez całą długość reaktora, wzdłuż jego osi.

Do górnej części reaktora wprowadza się równocześnie aceton, uprzednio podgrzany do temperatury 120°C, za pomocą pompy dozującej w ilości 2,41 litrów na godzinę i wodór w ilości 180 litrów na godzinę. Stałe ciśnienie, wynoszące 30 atn, utrzymuje się przez zachowanie stałej temperatury wody obiegowej, wynoszącej w górnej części płaszcza grzejnego 95°C, a w dolnej części płaszcza 126°C. Maksymalna temperatura, występująca w górnej części reaktora wynosi około 140°C, a w dolnej części reaktora 137°C. Produkt reakcji przechodzi z dolnej części reaktora do chłodzonego odbieralnika ciśnieniowego, w którym następuje rozdział fazy ciekłej od gazowej. Obie fazy odprowadza się z odbieralnika oddzielnie. Przez ochładzanie par wodoru do niskiej temperatury (12–20 N. litrów/godzinę) uzyskuje się z fazy gazowej resztkowe ilości produktu reakcji, który łączy się z główną ilością produktu, otrzymanego z fazy ciekłej.

Otrzymany keton w stanie surowym zawiera podane w tablicy składniki:

Skład produktu	a)	b)	c)
	po upływie 139 godzin	po upływie 567 godzin	po upływie 8 godzin
Przedgon	0,55%	0,44%	0,5%
Aceton	54,0 %	55,70%	54,7%
Alkohol izopropylowy	1,6 %	1,0 %	1,3%
Keton metyloizobutyłowy (MIBK)	34,7 %	34,1 %	34,5%
Keton dwuizobutyłowy (DIBK)	1,3 %	1,3 %	1,3%
Wyższe ketony	0,65%	0,56%	0,6%
Woda	7,2 %	6,90%	7,1%

Wydajność ketonu metyloizobutyłowego (MIBK) wynosi 566 g/litr objętości katalizatora/godzinę, albo 1350 g ketonu metyloizobutyłowego/kg stałego złoża katalizatora/godzinę.

Przykład II. Do rury reakcyjnej, opisanej w przykładzie I, w części odpowiadającej górnemu odcinkowi chłodzenia, wprowadza się dokładnie wymieszaną mieszaninę, składającą się z 70 części kontaktu, w postaci złoża stałego, wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie I, zawierającego 1,5% palladu i 30 części wymiennicza kationowego, w postaci soli sodowej, Dowex 50 W—X8. Dolny odcinek chłodzenia natomiast napienia się rozcieńczonym kontaktem, w postaci złoża stałego, zawierającego 1,5% palladu. Podczas wprowadzania do reaktora od górnej jego części, acetonu w ilości 2,4 litrów na godzinę i 200 N. litrów wodoru/godzinę, ochładza się górny odcinek płaszcza wodą obiegową o temperaturze 125°C, podczas gdy w dolnym odcinku utrzymuje temperaturę wody ciśnieniowej równą 130°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania wyższych, nasyconych związków karbonylowych w fazie ciekłej, na drodze kondensacji niższych związków karbonylowych i uwodorniania, powstających podczas kondensacji α , β -nienasyconych związków karbonylowych w podwyższonej temperaturze, pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w ociekowej kolumnie zawierającej nieruchome złożo katalizatora, zwłaszcza silnie kwaśnej żywicy kationitowej i katalizatora uwodorniania, przede wszystkim metali szlachetnych, takich jak pallad, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się na nieruchomym złożu stałego katalizatora, na którym przez nasycanie roztworem związku szlachetnego metalu i następnie redukcję w podwyższonej tempe-

raturze osadzono szlachetny metal w postaci metalicznej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że niższe związki karbonylowe i wodór doprowadza się do reakcji współprądowo.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w reaktorze podzielonym na odcinki zaopatrzone w oddzielne układy chłodzenia.

4. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**, że stosuje się złożo stałego katalizatora rozcieńczone za pomocą obojętnego wypełniacza.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się na nieruchomym złożu katalizatora, na którym osadzono 0,1—10% wagowych szlachetnego metalu.