

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 504754

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 13.02.74 (21) 1996278/23-4

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 28.02.76. Бюллетень № 8

Дата опубликования описания 12.05.76

(51) М. Кл.² С 07С 69/16

(53) УДК 547.292'26.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. А. Лихолобов, М. Г. Волхонский, Ю. И. Ермаков, К. И. Матвеев
и Л. И. Кузнецова

(71) Заявитель

Институт катализа Сибирского отделения АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Изобретение относится к способу получения этиленгликоляацетатов, которые могут быть использованы для промышленного получения гликолей и других соединений.

Известны способы получения гликоляацетатов из олефинов и уксусной кислоты в присутствии солей палладия (II) и обратимого окислителя нитратов или нитритов металлов I группы.

Известен способ получения диацетатов гликолей из олефинов с окислителем-ацетилнитратом (I).

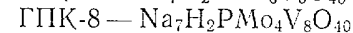
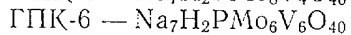
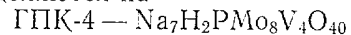
Приготовление контактного раствора ведут смешиванием 50 мл уксусного ангидрида, 10 мл ацетилнитрата и 0,28 г ацетата палладия. Далее в этот раствор подают смесь этилен-кислород в объемном отношении $C_2H_4 : O_2 = 2 : 1$ при температуре 40°C. Средняя скорость образования гликоляацетатов составляет 0,4 моль C_2H_4 /л раствора в час.

По данным хроматографического анализа полученный продукт содержит этиленгликоль-моноацетат (40%) и этиленгликольди-ацетат (60%).

Несмотря на то, что использование этого окислителя повышает стабильность каталитической системы, применение ацетилнитрата имеет тот недостаток, что в системе должна отсутствовать вода. К недостаткам можно отнести также и необходимость одновременной

подачи газообразного олефина и кислорода, что приводит к дополнительным затратам на осуществление циркуляции газовой смеси и повышает опасность взрыва в результате образования взрывоопасной смеси этилен-кислород.

С целью упрощения процесса, повышения выхода и обеспечения его взрывобезопасности согласно изобретению, в качестве окислителя используют натриевую соль фосформolibден-ванадиевых гетерополикислот (ГПК). Эти кислоты имеют различный количественный состав и подразделяются на



Эти кислоты в процессе окисления восстанавливаются и поэтому для их регенерации подают в раствор кислород. Количество последнего определяется количеством прореагировавшего этилена и составляет половину его объема.

Следует отметить, что процесс целесообразно вести в присутствии неорганических кислот— HNO_3 , H_2SO_4 и других для поддержания заданных значений pH среды, ибо изменение последней, например pH 3—1, ведет к изменению окислительно-восстановительного потенциала ГПК от 0,5 до 0,8 в.

Процесс получения гликольацетатов проводят следующим образом.

В раствор, содержащий уксусную кислоту, соль палладия (II) и раствор ГПК в уксусной кислоте, подают этилен. После восстановления ГПК (о чем судят по изменению окраски раствора) прекращают подачу этилена, подают чистый кислород. Процесс проводят при температуре не выше 20—60°C и давлении 1—10 атм.

Пример 1.

В реактор с перемешиванием загружают 50 мл уксусной кислоты, 11 мл 0,3М ГПК-6 в уксусной кислоте, 2 мл серной кислоты, 7 мл 0,1М $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Температура опыта 18°C, р 1 атм.

Исходная концентрация уксусной кислоты составляет 15 моль/л.

В раствор подают чистый этилен. Концентрация этилена в растворе постоянна и составляет $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. О скорости реакции судят по скорости поглощения этилена. Средняя скорость образования гликольацетатов составляет 0,58 моль C_2H_4 /л раствора в час.

Проводят 4 цикла (под циклом понимается поочередная подача кислорода и этилена). Всего поглотилось 0,6 л этилена. Раствор с восстановленной формой ГПК-6 обрабатывают кислородом. О переходе окисленной формы ГПК в восстановленную судят по цвету раствора (окисленная форма ГПК имеет темно-красный цвет, восстановленная — зеленый цвет).

Хроматографический анализ показывает, что основным продуктом является этиленгликольдиацетат (99%). Общее время процесса 1 час. Присутствует небольшое количество этиленгликольмоноацетата (~1%).

Пример 2. В реактор с перемешиванием загружают 30 мл уксусной кислоты, общая концентрация 11,5 моль/л, 10 мл 0,3М ГПК-8 в уксусной кислоте, 1,5 мл 0,5М $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и 4 мл HNO_3 . $T=18^\circ\text{C}$, $P=1$ атм. В раствор подают чистый этилен. Концентрация его $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Раствор с восстановленной формой ГПК обрабатывают кислородом. Проводят 6 циклов.

Всего поглощено 1,5 л этилена. Средняя скорость образования гликольацетатов составляет 1,03 моль C_2H_4 /л раствора в час. Средняя скорость поглощения кислорода составляет 0,8 моль O_2 /л раствора в час. Всего поглощено 0,66 л кислорода. Продуктами реакции являлись этиленгликольмоноацетат (30%), этиленгликольдиацетат (60%) и уксусный альдегид (10%). Общее время процесса 1,5 час.

10 Пример 3.

В раствор с перемешиванием загружают 30 мл уксусной кислоты, 8 мл 0,3М ГПК-4 в уксусной кислоте, общая концентрация 13 моль/л, 0,2 мл H_2SO_4 , 0,11 г $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 0,5 г LiOAc . Температура опыта 18°C, $P=1$ атм. Подают чистый этилен. После восстановления ГПК-4 контактный раствор обрабатывают кислородом. Проводят 4 цикла. Средняя скорость поглощения этилена составляет 0,3 моль C_2H_4 /л раствора в час. Всего поглощено 0,3 л этилена. Средняя скорость поглощения кислорода составляет 0,2 моль O_2 /л раствора в час.

20 Поглощено 0,22 л кислорода. Хроматографический анализ показал, что продукт состоит из этиленгликольмоноацетата (30%), этиленгликольдиацетата (35%), этилидендиацетата (18%), этиленгликоля (9%) и ацетальдегида (12%).

Общее время процесса 1,5 час.

30

Формула изобретения

35 Способ получения ацетатов этиленгликоля окислением кислородом этилена в растворе уксусной кислоты в присутствии солей двухвалентного палладия и обратимого окислителя при температуре не выше 60°C и давлении 1—10 атм, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и обеспечения его взрывобезопасности, в качестве обратимого окислителя применяют натриевую соль фосформолибденванадиевой гетерополикислоты с последующим окислением восстановленной в процессе формы гетерополикислоты кислородом.

45

Составитель М. Казанкова

Редактор Е. Шепелева

Техред З. Тараненко

Корректор М. Лейзерман

Заказ 916/5

Изд. № 1149

Тираж 575

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2