Exemplaar voor de uitvinder: HENDRIK VAN KRANEN, te Amsterdam.------

Oa 9754 Ned.

Octrooiraad
van het Koninkrijk
der Nederlanden

Octrooibewijs

Octrooi No. 96748.
Klasse No. 12 o
Groep 11 a (12 o 11 b; 12 o 11 c; 12 o 12 c; 12 o 14; 12 o 27 d 1 a).
I.P.C. C 07 c.

De Octrooiraad verklaart, dat op de aanvrage, ingediend op

18 april 1958, te 24 uur -- minuten

een octrooi is verleend aan:

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, te 's-Gravenhage.-------

Uitvinders: HENRICUS GEORGIUS PETER VAN DER VOORT, HENDRIK VAN KRANEN, HERMAN THEODOR PHILIPPI en GEORGE CORNELIS ADRIAAN SCHUIT, allen te Amsterdam.----------

voor: Werkwijze voor het katalytisch selectief ontleden van mierezuur in mengsels van alifatische carbonzuren.----------

Aan dit bewijs is een exemplaar van het octrooischrift gehecht, genummerd 96748 en gedagtekend 16 december 1960.

De bescherming krachtens dit octrooi kan zich uiterlijk uitstrekken tot en met 15 december 1900 acht en zeventig.----------

Uitgereikt te 's-Gravenhage, 27 januari 1961.
De Octrooiraad,

Namens de Voorzitter.

Tr.

OCTROOIRAAD NEDERLAND

C. D. 661.731.067.8 : 661.732.067.8 : 661.732.1.092.42 : 661.732.1.092.46

Auteursrecht voorbehouden.

Uitgegeven 16 januari 1961.
Dagtekening 16 december 1960.

OCTROOIRAAD

NEDERLAND

OCTROOI No. 96748.

KLASSE 12 o 11 a (12 o 11 b; 12 o 11 c; 12 o 12 c; 12 o 14; 12 o 27 d 1 a).

I.P.C. C 07 c.

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ,
te 's-Gravenhage.

Uitvinders: HENRICUS GEORGIUS PETER VAN DER VOORT, HENDRIK VAN KRANEN, HERMAN THEODOR PHILIPPI en GEORGE CORNELIS ADRIAAN SCHUIT, allen te Amsterdam.

Werkwijze voor het katalytisch selectief ontleden van mierezuur in mengsels van alifatische carbonzuren.

Aanvrage No. 227017 Ned., ingediend 18 april 1958, 24 uur; openbaar gemaakt 15 augustus 1960.

1

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het katalytisch selectief ontleden van mierezuur, aanwezig in mengsels, die tevens nog één of meer alifatische carbonzuren met 2 t/m 8 koolstofatomen per molecule bevatten, door deze mengsels bij verhoogde temperatuur in aanraking te brengen met een katalysator.

Een dergelijke werkwijze is van belang bij processen, waarbij mengsels ontstaan, die naast één of meer alifatische carbonzuren met 2 t/m 8 koolstofatomen per molecule, mierezuur als ongewenst bijprodukt bevatten, zoals bij de oxydatie van aceetaldehyde tot azijnzuur, bij de oxydatie van lage koolwaterstoffen tot lage alifatische carbonzuren of bij de katalytische oxydatie met zuurstof of lucht van sommige dialkylbenzenen tot ftaalzuren, zoals bijvoorbeeld de oxydatie van para- of meta-diisopropylbenzeen tot tere- respectievelijk isoftaalzuur, in azijnzuur bevattend milieu. De aldus verkregen mengsels bevatten naast mierezuur gewoonlijk ook nog water.

Het is zeer moeilijk mierezuur door destillatie uit dergelijke waterhoudende mengsels van mierezuur en azijnzuur te verwijderen.

Ten einde deze moeilijkheid op te lossen, zijn reeds verschillende werkwijzen voorgesteld om het mierezuur uit deze mengsels te verwijderen. Onder meer is voorgesteld het mierezuur te verwijderen met behulp van een selectieve verestering. Een dergelijke werkwijze is bijvoorbeeld beschreven in Chem. Abstr. **36**, 6499[2] (1942).

Aangezien een dergelijke verestering dikwijls lastig is, werd ook reeds voorgesteld het mierezuur te verwijderen door dit te ontleden.

De katalytische ontleding van mierezuur was uit een aantal publikaties bekend. Hierin worden de volgende katalysatoren genoemd: Rh (Chem. Abstr. **7**, 2334[7] (1913)), Pd (Chem. Abstr. **20**, 3280[6] (1926)), de metalen van de Pt-groep (Chem. Abstr. **19**, 1524[4] (1925) en **24**, 290[9] (1930)) en Ag (Chem. Abstr. **16**, 4115[9] (1922)). Verder was het bekend uit Chem. Abstr. **33**, 6694[2] (1939) mierezuur te ontleden door dit in dampvorm te leiden

2

over een elektrisch verhitte draad van gegrafitiseerde kool of Pt.

In het Amerikaanse octrooischrift 2.656.379 is beschreven, dat mierezuur uit een mengsel van mierezuur en andere organische verbindingen, zoals bijvoorbeeld azijnzuur, kan worden verwijderd door dit mengsel bij temperaturen van 260—343° C over geactiveerde oxyden van Al, Th, Ti, Si of over houtskool te leiden.

In Lesokhim. Prom. 1939 No. 4, blz. 34—39 (Chem. Abstr. **34**, 5273 (1940)) wordt een werkwijze beschreven volgens welke men mierezuur, dat aanwezig is in een azijnzuur en mierezuur bevattend mengsel, selectief kan ontleden door dit mengsel in de dampfase met lucht in contact te brengen met bijvoorbeeld platina. Deze katalysator blijkt bij 155—160° C evenwel nog inactief te zijn, zodat bij hogere temperaturen moet worden gewerkt. Bij 213—265° C worden pas bruikbare resultaten bereikt, doch hierbij treedt ook reeds ontleding van het azijnzuur op in hoeveelheden van 3—5 gew.%.

Aan al deze bekende methoden kleeft het bezwaar, dat de vereiste temperaturen hoog zijn, waardoor een gedeeltelijke ontleding van de andere zuren dan mierezuur, bijvoorbeeld azijnzuur, onvermijdelijk is. Een dergelijke ontleding is hoogst ongewenst, aangezien deze andere zuren dan mierezuur veelal de zuren zijn, die men zich als eindprodukt wenst.

Het is nu gebleken, dat, indien men de ontleding van deze laatste zuren geheel wenst te vermijden, bij voorkeur beneden 200° C moet worden gewerkt. Het was dus van groot belang een katalysator te vinden, die bij dergelijke lage temperaturen een hoge ontledingsgraad van mierezuur teweeg bracht naast een hoge selectiviteit en dus onder de reactieomstandigheden de andere, te isoleren zuren onaangetast laat. Door de keuze van een katalysator van speciale samenstelling is het nu mogelijk gebleken aan al deze eisen te voldoen.

Volgens de uitvinding wordt mierezuur, aanwezig in mengsels, die tevens nog één of meer ali-

fatische carbonzuren met 2 t/m 8 koolstofatomen per molecule bevatten, katalytisch selectief ontleed door deze mengsels bij 80—220° C in aanraking te brengen met een katalysator, die bestaat uit één of meer der metalen uit de 4e of 5e periode van de VIIIe groep van het Periodiek Systeem op actieve kool als drager.

Bij voorkeur past men katalysatoren toe, die bestaan uit één of meer der metalen platina, osmium, of iridium op actieve kool.

Onder deze reactieomstandigheden blijken de overige zuren, zoals azijnzuur, in het geheel niet, althans in te verwaarlozen hoeveelheden te worden aangetast, terwijl het mierezuur nagenoeg kwantitatief kan worden ontleed in bijvoorbeeld CO_2 en H_2.

Het is zeer verrassend, dat door het aanbrengen van het metaal op actieve kool (bijvoorbeeld Norit) als drager de activiteit dusdanig kan worden verhoogd, dat de ontleding van het mierezuur thans bij veel lagere temperatuur kan geschieden.

Het is gebleken, dat niet alle metalen voor het bovenomschreven doel kunnen worden gebruikt. Uit vergelijkende proeven is nl. gebleken, dat de activiteit van Pt, Ir, Os, Ru, Rh en Pd in veel sterkere mate worden verhoogd door het aanbrengen op actieve kool dan die van andere metalen, die doorgaans voor dezelfde katalytische reacties kunnen worden toegepast als deze zojuist genoemde metalen. De onderstaande tabel, waarin de verhouding tussen de activiteiten van diverse metalen op kool zijn aangegeven, moge dit verduidelijken.

Pt	Ir	Os	Ru	Pd	Rh	Ni	Co	Fe
100	100	100	20	20	20	1	1	1

Ook is gebleken, dat het gebruik van actieve kool als drager zeer essentieel is. Indien bijvoorbeeld Pt op Al_2O_3, SiO_2 of op een aluminiumsilicaat als drager wordt toegepast, bleek de activiteit nog geen 5% te bedragen van die, welke wordt bereikt door dit metaal op actieve kool aan te brengen.

De metaalconcentratie op de actieve kool kan binnen vrij ruimte grenzen variëren. Bij voorkeur neemt men een hoeveelheid van 0,05—5 gew.% metaal, berekend op de hoeveelheid actieve kool. Met een katalysator bestaande uit 2 gew.% Pt op Norit werden bijvoorbeeld zeer goede resultaten bereikt.

Een geschikte bereidingswijze voor een dergelijke katalysator is bijvoorbeeld de actieve kool te drenken in een oplossing van H_2PtCl_6, het mengsel droog te dampen en daarna het residu bij 500° C te reduceren met H_2.

De temperatuur, waarbij de selectieve ontleding van het mierezuur bij voorkeur wordt uitgevoerd, ligt tussen 100 en 200° C.

De doorvoersnelheid, d.i. het aantal grammen mierezuur, dat per uur over 1 g katalysator wordt geleid, die bij de onderhavige werkwijze kan worden toegepast, bedraagt bij voorkeur 0,05—1.

Men kan de selectieve ontleding uitvoeren zowel in de dampfase als in de vloeibare fase. Indien de laatste werkwijze wordt gekozen, zal in de regel, afhankelijk van de samenstelling van het te behandelen mengsel en de reactietemperatuur, onder verhoogde druk moeten worden gewerkt.

Ook bij het werken in de gasfase kan het werken onder verhoogde druk in bepaalde gevallen van voordeel zijn.

Het is mogelijk de ontleding volgens de onderhavige werkwijze uit te voren in afwezigheid zowel als in aanwezigheid van moleculaire zuurstof (bijvoorbeeld lucht), zonder dat in het laatste geval de andere zuren oxydatief worden afgebroken.

Het te behandelen mierezuur en andere zuren bevattende mengsel mag naast deze componenten nog andere bestanddelen bevatten. Veelal zal steeds water aanwezig zijn, doch ook koolwaterstoffen, koolmonoxyde, kooldioxyde, formaldehyde en dergelijke mogen aanwezig zijn.

Indien deze mengsels zwavelverbindingen bevatten, is het mogelijk, dat deze de katalysator na verloop van tijd vergiftigen. Men kan in dat geval de katalysator weer regenereren door deze bij ca. 500° C met waterstof te behandelen. Een dergelijke behandeling van de gerede katalysator of van de drager kan ook als vóórbehandeling worden toegepast alvorens de katalysator voor de ontledingsreactie te gebruiken.

Het grote belang van de werkwijze volgens de uitvinding komt naar voren bij de bovengenoemde oxydatie van meta- en para-diisopropylbenzeen tot ftaalzuren in azijnzuur milieu, waarbij bij continue uitvoering zeer grote hoeveelheden azijnzuur bevrijd moeten worden van mierezuur en vervolgens gerecirculeerd en waarbij zelfs een geringe ontleding van azijnzuur een groot verlies betekent.

Voorbeeld I.

Een mengsel, bestaande uit 85% azijnzuur, 4% mierezuur en 11% water, werd gedurende 200 uren met een doorvoersnelheid van ca. 7 (dit is berekend op mierezuur een doorvoersnelheid van 0,3) bij 150° C en atmosferische druk over een bed geleid van ca. 3 g Pt op Norit, voor 2 gew.% uit Pt bestaande. Het verkregen produkt werd op verschillende tijdstippen geanalyseerd, waarbij steeds een mierezuurgehalte van slechts 0,6 gew.% werd gevonden, hetgeen overeenkomt met een nagenoeg constante mierezuurconversie van 85%, terwijl slechts 0,003 gew.% van het azijnzuur werd ontleed.

Voorbeeld II.

Gedurende 200 uren werd een mengsel van de volgende samenstelling: ca. 3 gew.% mierezuur, ca. 15 gew.% water, ca. 80 gew.% azijnzuur en ca. 2 gew.% p-diisopropylbenzeen in de dampfase over de in voorbeeld I bescheven katalysator geleid. De toegepaste hoeveelheid katalysator was ook hier 3 g, de doorvoersnelheid betrokken op het mengsel bedroeg 7 en de temperatuur 150° C, terwijl wederom een mierezuurconversie van ruim 80% werd verkregen en ook hier slechts 0,003 gew.% van het azijnzuur werd ontleed.

Voorbeeld III.

Ten einde het effect van de aanwezigheid van lucht aan te tonen, werd een aantal proeven gedaan met als voeding het in voorbeeld II beschreven mengsel, terwijl wederom 3 g van een katalysator, bestaande uit 2 gew.% Pt op Norit, werd toegepast. De doorvoersnelheid berekend op de gehele vloeistof bedroeg steeds 8,5.

De resultaten zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Proef No.	Temperatuur ° C	Duur van de proef in uren	Met of zonder lucht	Mierezuur-conversie %
1	150	14	zonder lucht	80
2	150	50	1 vol. dl. lucht per vol.dl. zuurdamp	98
3	130	2	zonder lucht	55
4	130	2	1 vol.dl. lucht per vol.dl. zuurdamp	99
5	120	20	idem	93

De azijnzuurontleding bedroeg bij al deze proeven minder dan 0,1 gew.%

Voorbeeld IV.

Gedurende twee uren werd bij atmosferische druk een vloeibaar mengsel, voor 3,7 gew.% bestaande uit mierezuur en voor 96,3 gew.% uit capronzuur, geleid over 20 g van de in de vorige voorbeelden beschreven katalysator. De resultaten van de verschillende proeven zijn in onderstaande tabel weergegeven. De waarden van de doorvoersnelheid hebben hier betrekking op de totale hoeveelheid vloeistof.

Reactietemp. in ° C	Mierezuurontleding in gew.%	
	Bij doorvoersnelheid 2	Bij doorvoersnelheid 7
130	34	13
150	51	21
170	60	27

De ontleding van het capronzuur bedroeg minder dan 0,1 gew.%.

Aanvrage No. 227017

Voorbeeld V.

Het in voorbeeld IV beschreven mengsel van capronzuur en mierezuur werd bij 170° C in de vloeistoffase bij een doorvoersnelheid van 2, berekend op de totale hoeveelheid vloeistof, gedurende 400 uren continu over een bed gevoerd van 20 g Pt op Norit, voor 2 gew.% uit Pt bestaande. De mierezuurconversie varieerde tijdens de proef van 55 tot 60%, waarbij de katalysatoractiviteit aan het einde van de proef nog niet was verminderd.

Conclusies.

1. Werkwijze voor het katalytisch selectief ontleden van mierezuur, aanwezig in mengsels, die tevens nog één of meer alifatische carbonzuren met 2 t/m 8 koolstofatomen per molecule bevatten door deze mengsels bij verhoogde temperatuur in aanraking te brengen met een metaal uit de 4e of 5e periode van de VIIIe groep van het Periodiek Systeem als katalysator, met het kenmerk, dat men de ontleding uitvoert bij 80—220° C en één of meer der genoemde metalen op actieve kool als drager toepast.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat één of meer der metalen uit de 5e periode van de VIIIe groep op actieve kool wordt toegepast.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de ontleding uitvoert bij 100—200° C.

4. Werkwijze volgens één der voorafgaande conclusies, gekenmerkt door een doorvoersnelheid, waarbij 0,05—1 g mierezuur per gram katalysator per uur wordt doorgeleid.