



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 321476

(13) B1

(51) Int Cl.

B01J 23/54 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

C07C 67/055 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20002879	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.12.02 PCT/EP98/07816
(22)	Inng.dag	2000.06.06	(85)	Videreføringsdag	2000.06.06
(24)	Løpedag	1998.12.02	(30)	Prioritet	1997.12.11, DE, 19755023
(41)	Alm.tilgj	2000.07.28			
(45)	Meddelt	2006.05.15			

(73)	Innehaver	Celanese International Corp , 1601 West LBJ Freeway, TX75234-6034 DALLAS, US			
		Celanese Chemicals Europe GmbH , Lurgiallee 14, D-60439 Frankfurt am Main, DE			
(72)	Oppfinner	Ioan Nicolau, Corpus Christi, TX, US			
		Tao Wang, Corpus Christi, TX, US			
		Bernhard Herzog, Oberhausen, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Katalysator på basis av palladium, gull, alkali og minst et ytterligere metall, og fremgangsmåte for fremstilling av vinylacetat			
------	------------	---	--	--	--

(56)	Anførte publikasjoner	EP A1 723810
------	-----------------------	--------------

(57) Sammen drag

Foreliggende oppfinnelse angår en katalysator som inneholder palladium og/eller dets forbindelser, gull og/eller dets forbindelser, alkalimetallforbindelser og minst ett lantanoidmetall og/eller dets forbindelser og dens anvendelse for fremstilling av vinylacetat av eddiksyre, etylen og oksygen eller gasser som inneholder oksygen.

Foreliggende oppfinnelse angår en katalysator som inneholder palladium og/eller dets forbindelser, gull og/eller dets forbindelser, alkalimetallforbindelser og minst ett ytterligere metall og/eller dets forbindelser, og dens anvendelse for fremstilling av vinylacetat fra eddiksyre, etylen og oksygen eller oksygenholdige gasser.

Det er kjent at man i gassfasen kan omsette etylen med eddiksyre og oksygen eller oksygenholdige gasser til vinylacetat på palladium/gull/alkalimetall inneholdende fastsjiktkatalysatorer.

10

Katalysatorene som inneholder palladium/gull/alkalimetall har en spesiell edelmetallfordeling ved hvilken edelmetallene foreligger i et skall på varepartiklene mens kjernen av partiklene er stort sett fri for edelmetaller. Katalysatorer med denne edelmetallfordelingen utmerker seg på grunn av en økt spesifikk ytelse (g vinylacetat/g edelmetall). Edelmetallforbindelsen i skallform oppnår man ved impregnering og etterfølgende presipitering av edelmetallene med alkaliske forbindelser.

I den i US-A-4 048 096 viste fremgangsmåten for fremstilling av palladium, kalium og gull inneholdende katalysatorer, impregneres først bærematerialet med en vandig oppløsning som inneholder en blanding av palladium- og gullsalter. Deretter overføres metallsaltene ved behandling ved hjelp av alkalier til vannuoppløselige forbindelser og de festes på denne måten på bærematerialet. Ved etterfølgende behandling med et reduksjonsmiddel reduseres palladium- og gullforbindelsene til de tilsvarende metallene. Til slutt behandles det med palladium og gull belagte bærematerialet med en alkalimetallacetatoppløsning og tørkes. Impregneringstrinnet med den vandige oppløsningen som inneholder palladium- og gullsaltene, er kjennetegnet ved at volumet til impregneringsoppløsningen tilsvarer porevolumet til bærematerialet. Den oppnådde katalysatoren har en skallstruktur der palladium og gull er fordelt i en skalltykkelse på 0,5 mm over overflaten til bærematerialet.

30

Også US-A-3 775 342 viser en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer som inneholder palladium, kalium og gull ved impregnering med en oppløsning av palladium- og gullsalter, ved etterfølgende behandling med en alkalioppløsning som resulterer i at vannuoppløselige palladium- og gullforbindelser bunnfelles på bæreren, og ved etterfølgende reduksjon av metallforbindelsene til de tilsvarende edelmetaller. En behandling av bærematerialet med en alkalimetallacetatoppløsning kan skje før eller etter reduksjonstrinnet.

35

I US-A-5 185 308 vises en skallkatalysator som inneholder palladium, kalium og gull hvor edelmetallene er fordelt i en skalltykkelse på 1 mm over bærer materialet. Den kjente katalysatoren kjennetegnes ved et vektforhold mellom gull og palladium i
5 området fra 0,6 til 1,25.

Dessuten er fremstillingen av en skallkatalysator som inneholder palladium, kalium og gull kjent hvorved en med et bindemiddel, f.eks. et alkali- eller jordalkalikarboksylat, utstyrt bærer materiale vaskes før impregneringen med en syre og etter impregneringen
10 behandles den med en base (EP-A-0 519 435).

I den i US-A-5 332 710 viste fremgangsmåten for fremstilling av en skallkatalysator som inneholder palladium, gull og kalium dyppes den med en vandig palladium- og gullsaltoppløsning impregnerte bæreren i en vandig fikserløsning som inneholder
15 natriumhydroksid eller kaliumhydroksid og beveges deri i det minste 0,5 timer.

Overraskende er det nå funnet at slike katalysatorer blir tydelig forbedret ved tilsats av minst ett ytterligere metall utvalgt fra gruppen bestående av praseodym, neodym, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium,
20 thulium, ytterbium og lutetium, scandium, yttrium og lantan og/eller deres forbindelser, dvs. at de fører til et høyere rom-tid-utbytte med samme eller høyere selektivitet for vinylacetat.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av vinylacetat i gassfasen fra etylen, eddiksyre og oksygen eller oksygenholdige gasser på
25 en katalysator som inneholder 0,5 – 2,0 vekt-% palladium og/eller dets forbindelser, 0,2 – 1,3 vekt-% gull og/eller dets forbindelser, og 0,3 – 10 vekt-% alkalimetallforbindelser på en bærer, kjennetegnet ved at katalysatoren inneholder ytterligere 0,01 – 1 vekt-% av minst ett ytterligere metall utvalgt fra gruppen bestående av praseodym, neodym,
30 prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium og lutetium, scandium, yttrium og lantan og/eller deres forbindelser, hvorved prosentangivelsene refererer til metallinholdene på basis av totalmassen av katalysatoren.

35 Videre er det ifølge oppfinnelsen tilveiebragt en katalysator inneholdende 0,5 – 2,0 vekt-% palladium og/eller dets forbindelser, 0,2 – 1,3 vekt-% gull og/eller dets forbindelser, og 0,3 – 10 vekt-% alkalimetallforbindelser på en bærer, kjennetegnet ved

at katalysatoren inneholder ytterligere 0,01 – 1 vekt-% av minst ett ytterligere metall valgt fra gruppen bestående av praseodym, neodym, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium og lutetium såvel som elementene scandium, yttrium og lantan og/eller deres forbindelser, hvorved
5 prosentangivelsene refererer til metallinnholdene på basis av totalmassen av katalysatorer.

Det er ifølge oppfinnelsen foretrukket at katalysatoren inneholder minst en kaliumforbindelse. Videre er det foretrukket at katalysatoren inneholder 0,05 vekt-% til
10 0,5 vekt-% nevnte ytterligere metall på basis av totalmassen av katalysatoren. Dessuten er det foretrukket at nevnte ytterligere metall er praseodym, samarium, europium, neodym eller dysprosium.

I det følgende vil gruppen av nevnte minst ene ytterligere metall som benyttet i
15 foreliggende katalysator for enkelhets skyld betegnes "nevnte minst ene ytterligere metall".

For fremstilling av katalysatorene ifølge oppfinnelsen går man fortrinnsvis slik frem (US-A-3 775 342, US-A-4 048 096, US-A-5 332 710):

20

- (1) Først vætes bærerpartiklene ved grundig blanding med minst en oppløsning av minst ett salt av elementene palladium og gull såvel som av minst ett salt av nevnte minst ene ytterligere metall, en eller flere ganger.
- 25 (2) Den forbehandlede bæreren behandles med en alkalisk reagerende fikseroppløsning som fører til at edelmetallene og nevnte minst ene ytterligere metall presipiterer i form av vannuoppløselige forbindelser på overflaten av bæreparkiklene og således fikseres disse.
- 30 (3) Ved behandling med et reduksjonsmiddel reduseres de på bæreparkiklene presipiterte edelmetallforbindelser til de tilsvarende metaller. På denne måten dannes på overflaten til bæreparkiklene et med nevnte minst ene ytterligere metall dotert edelmetallskall.
- 35 (4) Gjennom vasking av den behandlede katalysatoren fjernes forstyrrende anioner.
- (5) Det foregår tørking av den behandlede katalysatoren ved maksimalt 150°C.

- (6) Den tørkede bæreren behandles med en oppløsning som inneholder minst en alkalimetallforbindelse.
- 5 (7) Deretter tørkes den behandlede bæreren ved maksimalt 150°C.

Ved arbeidsmåten ifølge trinn (1) er det også mulig at saltoppløsningene som inneholder de katalytisk aktive substanser påføres ved en- eller flere gangers sprøyting, damping eller dypping på bæreren.

10

Som bærer egner seg de kjente inerte bærermaterialene som kiselsyre, aluminiumoksid, alumosilikater, silikater, titanoksid, zirkonoksid, titanater, silisiumkarbid og kull. Spesielt egnet er bærere av denne typen med en spesifikk overflate på 40 til 350 m²/g (målt ved hjelp av BET-metoden) og en gjennomsnittlig poreradius på 50 til 2000 Å (Ångström) (målt med kvikksølvporosimetri), fremfor alt kiselsyre (SiO₂) og SiO₂-Al₂O₃-blandinger. Disse bærerne kan anvendes i hvilken som helst form som f.eks. i form av kuler, tabletter, ringer, stjerner eller annerledes formede partikler hvis diameter, henholdsvis hvis lengde og tykkelse, ligger generelt ved 3 til 9 mm.

15

- 20 Slike bærere kan f.eks. fremstilles av aerogent SiO₂ eller en aerogen SiO₂-Al₂O₃-blanding som f.eks. kan fremstilles ved flammehydrolyse av silisiumtetraklorid eller en silisiumtetraklorid-aluminiumtrikloridblanding i en knallgassflamme (US-A-3 939 199).

- Som oppløsningsmiddel for palladium-, gull- og alkalimetallsaltene, og saltene av nevnte minst ene ytterligere metall egner alle forbindelser seg hvor de valgte saltene er oppløselige og som kan fjernes lett igjen ved tørking etter impregnering. Det egner seg for acetatene fremfor alt usubstituerte karboksylsyrer med 2 til 10 karbonatomer, som eddiksyre, propionsyre, n- og isosmørsyre og de forskjellige valeriansyrer. På grunn av dens fysikalske egenskaper og også med økonomiske hensyn foretrekkes eddiksyre blant karboksylsyrene. For kloridene, kloro- og acetatokompleksene egner seg fremfor 30 alt vann. Den ytterligere anvendelsen av et ytterligere oppløsningsmiddel er da hensiktsmessig når saltene er ikke-tilstrekkelig oppløselige i eddiksyren eller i vannet. Således er det mulig å oppløse f.eks. palladiumklorid vesentlig bedre i en vandig eddiksyre enn i iseddik. Som ytterligere oppløsningsmiddel anvendes de som er inerte 35 og blandbare med eddiksyre henholdsvis vann. Det nevnes som tilsetser for eddiksyreketoner som aceton og acetylaceton, fjernereter som tetrahydrofuran eller dioksan, men også hydrokarboner som benzen.

Det er mulig å påføre flere salter av palladium, gull, alkalimetall og det respektive lananoidmetallet, men generelt påfører man akkurat ett salt av hvert av disse elementene.

- 5 Elementene palladium og gull som skal respektivt påføres ifølge arbeidsmåten ifølge trinn (1) såvel som nevnte minst ene ytterligere metall som respektivt skal påføres, kan påføres enkeltvis i form av saltoppløsninger eller også i hvilken som helst kombinasjon i en hvilken som helst rekkefølge, fortrinnsvis anvender man en enkel løsning som inneholder disse elementene som skal påføres i form av salter. Spesielt foretrukket er
10 anvendelsen av en enkel løsning, som inneholder fra hvert av disse elementene som skal påføres, akkurat ett salt.

- Fortrinnsvis inneholder denne oppløsningen et salt av et enkelt av nevnte minst ene ytterligere metall, men man kan også anvende en oppløsning som inneholder respektivt
15 et salt av forskjellige slike ytterligere metaller.

- Når man i det følgende snakker generelt om "oppløsningen av saltene" så gjelder hensiktsmessig det samme for tilfellet at flere oppløsninger anvendes etter hverandre som inneholder respektivt kun en del av alle saltene som skal påføres hvorved de enkle
20 deler kompletterer til totalmengden av saltene som skal påføres på bæreren.

- For gjennomføring av arbeidsmåten ifølge trinn (1) påføres oppløsningen av saltene på bærerpartiklene idet man vøter disse en eller flere ganger med denne oppløsningen hvorved totalvolumet av oppløsningen anvendes på en gang eller i to eller flere del-
25 volumer underdelt. Imidlertid er det hensiktsmessig å anvende det totale volumet av saltoppløsningen på en gang slik at bærerpartiklene impregneres ved engangsvøting med den ønskede mengden av elementene som skal påføres hvorved tørkingen kan foregå øyeblikkelig. Ved vøting i rekkefølge med flere delvolumer, tørker man øyeblikkelig etter hvert vøtetrinn.

- 30 Den "øyeblikkelige" tørkingen betyr at man må begynne raskt med tørkingen av de vøtede partiklene. Derved er det generelt tilstrekkelig hvis man begynner tørkingen av partiklene etter slutten av et vøtetrinn senest etter ½ time.

- 35 Vøtingen av bærerpartiklene med oppløsningen av saltene som skal påføres, foretas således at oppløsningen påføres over bærerpartiklene og eventuelt overskytende oppløsning helles av eller frafiltreres. Med hensyn til oppløsningstap er det fordelaktig

å anvende kun den det integrale porevolumet til katalysatorbæreren tilsvarende mengden av oppløsningen.

Det er hensiktsmessig å blande bærerpartiklene grundig i løpet av vætingen, f.eks. i en kolbe som dreies eller beveges eller roteres i en blandetrommel hvorved tørkingen kan foregå øyeblikkelig. Rotasjonshastigheten eller intensiteten av bevegelsen må på den ene siden være tilstrekkelig nok til å garantere en god gjennomblanding og fukting av bærerpartiklene og på den andre siden må de ikke være så høye at det fører til vesentlig slitasje av bærermaterialet.

Oppløsningen av saltene burde ha en temperatur som er tilstrekkelig til å forhindre en presipitering av saltene i løpet av påføring på bæreren. Temperaturen burde generelt ikke ligge vesentlig over 70°C for å forhindre en for sterk fordampning av oppløsningsmiddelet og en nedbrytning av edelmetallforbindelsene.

Gjennom behandlingen av bærerpartiklene som vætes ifølge arbeidstrinn (1) med en alkalisk reagerende oppløsning overføres saltene til de påførte elementene til vannuoppløselige forbindelser og fikseres således på bæreroverflaten (arbeidstrinn (2)).

Som fikseroppløsninger anvendes f.eks. vandige alkalisk reagerende oppløsninger. Eksempler på slike løsninger er vandige oppløsninger av alkalimetallsilikater, alkalimetallkarbonater og -hydrogenkarbonater eller alkalimetallhydroksider.

Foretrukket er en vandig oppløsning av alkalihydroksidene, spesielt kalium- eller natriumhydroksid. Også vandige oppløsninger som inneholder borforbindelser kan anvendes som alkalisk reagerende oppløsninger. Herved egner seg spesielt vandige oppløsninger av boraks, kaliumtetraborat eller blandinger av alkalilut og borsyre. Den alkaliske oppløsningen kan ha bufferegenskaper.

Mengden av den alkalisk reagerende forbindelsen som inneholdes i fikseroppløsningen er hensiktsmessig så stor at den er minst tilstrekkelig for den støkiometriske omsetningen av de påførte palladium- og gullsaltene, og saltene av nevnte minst ene ytterligere metall til vannuoppløselige forbindelser.

Det kan også anvendes et overskudd av den alkalisk reagerende forbindelsen som inneholdes i fikseroppløsningen hvorved overskuddet ligger generelt ved den 1- til 10-dobbelte mengden på basis av den støkiometrisk nødvendige mengden.

Volumet av fikseroppløsningen må beregnes i det minste slik at det er tilstrekkelig å dekke den impregnerte bæreren fullstendig med fikseroppløsning. Fortrinnsvis foregår fikseringen ifølge den fra US-A-5.332.710 kjente "Rotation-Immersion"-teknikken.

- 5 Denne teknikken er kjennetegnet ved at den med fikseroppløsningen fullstendig dekkede bæreren beveges roterende fra begynnelsen av behandlingen med fikserløsningen.

- 10 Det er mulig å anvende hver rotasjonsmåte eller lignende behandling som holder bærepunktene i bevegelse ettersom den nøyaktige måten ikke er kritisk. Viktig er intensiteten av bevegelsen. Denne må være tilstrekkelig til å fukte den totale overflaten av den impregnerte bæreren homogent med den alkaliske fikseroppløsningen.

- 15 Deretter forblir den behandlede bæreren opp til 16 timer ved romtemperatur i fikseroppløsningen for å garantere at de påførte palladium- og gullsaltene og saltene av nevnt minst ene ytterligere metall presipiteres fullstendig på katalysatorbæreren i form av vann-uoppløselige forbindelser.

- 20 Omsetningen på bæreren kan også gjennomføres ved økt temperatur f.eks. ved 70°C.

- Etter avsluttet fiksering helles den overskytende fikseroppløsningen av. Eventuelt følger nå en vask av den behandlede bæreren for å fjerne de på den behandlede bæreren foreliggende løselige forbindelser, f.eks. de fra fiksertrinnet frigjorte alkalimetallklorider og et eventuelt for hønden overskudd av den i fikseroppløsningen
25 inneholdende alkaliske reagerende forbindelsen ved vasking.

- For dette formålet vaskes den behandlede bæreren ved romtemperatur med vaskevæsken, fortrinnsvis med flytende, demineralisert vann, kontinuerlig. Vasketrinnet fortsetter inntil forstyrrende anioner, f.eks. klorider fra bæreren, er stort
30 sett fjernet.

- Deretter kan man tørke den fuktige impregnerte katalysatorbæreren, som er hensiktsmessig, dersom den etterfølgende reduksjon av de adskilte edelmetallforbindelser til de tilsvarende metaller (arbeidstrinn (3)) gjennomføres i gassfasen.

- 35 Reduksjon av de på katalysatorbæreren fikserte vannuoppløselige forbindelser til de tilsvarende metaller kan gjennomføres med et gassformet reduksjonsmiddel

(arbeidstrinn (3)). Reduksjonstemperaturen ligger generelt mellom 40 og 260°C, fortrinnsvis mellom 70 og 200°C. Generelt er det hensiktsmessig å anvende for reduksjon et med inert gass fortynnet reduksjonsmiddel som inneholder 0,01 til 50 vol-%, fortrinnsvis 0,5 til 20 vol-%, reduksjonsmiddel. Som inert gass kan f.eks. nitrogen, karbondioksid eller en edelgass anvendes. Som reduksjonsmiddel kan det f.eks. anvendes hydrogen, metanol, formaldehyd, etylen, propylen, isobutylene, butylen eller andre olefiner. Reduksjon kan også gjennomføres i flytende fase ved en temperatur fra 0°C til 90°C, fortrinnsvis fra 15 til 25°C. Som reduksjonsmiddel er det mulig å anvende f.eks. vandige oppløsninger av hydrazin, maursyre eller alkaliborhydrid, fortrinnsvis natriumborhydrid. Mengden av reduksjonsmiddelet er avhengig av mengden av edelmetallene; reduksjonsekvivalenten burde i det minste være den samme som oksidasjonsekvivalenten, men det skader ikke med større mengder reduksjonsmiddel.

Ved reduksjonstrinnet er det vesentlig å velge reduksjonsbetingelser slik at det foregår en reduksjon av de fikserte vandige oppløselige edelmetallforbindelser til de tilsvarende edelmetaller. Derimot er det uvesentlig om også de fikserte vandige oppløselige forbindelsene av nevnte minst ene ytterligere metall overføres til de tilsvarende metaller under de valgte reduksjonsbetingelser, ettersom det ikke er kritisk for egnetheten av katalysatorene ifølge oppfinnelsen for vinylacetatfremstilling dersom nevnte minst ene ytterligere metall foreligger i edelmetallskallet av katalysatorene ifølge oppfinnelsen som elementer og/eller som deres forbindelser.

Hvis vasketrinnet ikke skjedde etter den avsluttede fikseringen (arbeidstrinn (2)) eller om reduksjon skjer ved hjelp av en vandig oppløsning av et reduksjonsmiddel, er det nødvendig å vaske flere ganger (arbeidstrinn (4)) etter avsluttet reduksjon av den behandlede katalysatorbæreren for å fjerne forstyrrende forbindelser, f.eks. for å fjerne kloridrester som stammer fra impregneringstrinnet og som frigjøres ved fikseringen og reduksjon av edelmetallene.

For dette vaskes kontinuerlig den behandlede bæreren ved romtemperatur med vaskevæske, fortrinnsvis med flytende, demineralisert vann inntil forstyrrende anioner, f.eks. klorider, er fjernet.

Hvis man i arbeidstrinn (3) anvender en vandig oppløsning av et reduksjonsmiddel, er det også mulig å fjerne rester av det anvendte reduksjonsmiddelet med vasketrinnet.

Deretter tørkes katalysatoren ved temperaturer på maksimalt 150°C (arbeidstrinn (5)).

Ifølge arbeidstrinn (6) behandles den tørkede katalysatorbæreren deretter med en oppløsning av en alkalimetallforbindelse en eller flere ganger, fortrinnsvis våtes, hvorved det totale oppløsningsvolumet anvendes på en gang eller delt i del-volumer.

- 5 Hensiktsmessig er det å anvende det totale volumet av oppløsningen på en gang slik at bærerpartiklene impregneres med den ønskede mengden av alkalimetallforbindelser som skal påføres ved engangsvæting. Oppløsningsvolumet til alkalimetallforbindelsen ligger ved den engangs- eller ved en flergangsvæting generelt mellom 60 og 110%, fortrinnsvis mellom 80 og 100% av porevolumet.

10

Oppløsningen av alkalimetallforbindelsen kan også påføres på bæreren ved en eller flere gangers sprøyting, damping eller dypping.

Etter behandling med en oppløsning av en alkalimetallforbindelse, tørkes

- 15 katalysatorbæreren til slutt ved maksimalt 150°C (arbeidstrinn (7)).

Alkalimetallforbindelsen anvendes i slike mengder at katalysatorbæreren inneholder etter tørkingen 0,1 til 10 vekt-% alkalimetall.

- 20 Tørkingen av den behandlede katalysatorbæreren som skal gjennomføres ifølge arbeidstrinnene (5) og (7) skjer i en varmluftstrøm eller i en inert gasstrøm f.eks. i en nitrogen- eller karbondioksidstrøm. Temperaturen ved tørkingen burde derved generelt være 60 til 150°C, fortrinnsvis 100 til 150°C. Eventuelt tørkes derved under forminsket trykk generelt ved 0,01 Mpa til 0,08 Mpa.

25

Er tørkingen bestanddel av arbeidstrinn (1) og eventuelt av de andre arbeidstrinn, så går man frem på samme måte.

De ferdige skallkatalysatorer som inneholder palladium, gull, alkalimetall og nevnte

- 30 minst ene ytterligere metall, har følgende metallinnhold:

Palladiuminnhold:	generelt 0,5 – 2,0 vekt-%, fortrinnsvis 0,6 – 1,5 vekt-%;
-------------------	--

- | | |
|-----------------|--|
| 35 Gullinnhold: | generelt 0,2 – 1,3 vekt-%,
fortrinnsvis 0,3 – 1,1 vekt-%; |
|-----------------|--|

Alkalimetallinnhold: generelt 0,3 – 10 vekt-%,
fortrinnsvis anvender man kalium.

Kaliuminnhold: generelt 0,5 – 4,0 vekt-%,
5 fortrinnsvis 1,5 – 3,0 vekt-%;

Innhold av nevnte minst ene ytterligere metall: generelt 0,01 – 1 vekt-%,
fortrinnsvis 0,05 – 0,5 vekt-%.

- 10 Anvender man for dotering av skallkatalysatorene som inneholder palladium, gull og alkalimetall, mer enn ett av nevnte minst ene ytterligere metall, forstår man under betegnelsen "Innhold av minst ene ytterligere metall" totalinnholdet av alle i den ferdige katalysatoren inneholdende slike metaller. De angitte prosenttall angår alltid de i katalysatoren tilstedeværende mengder av elementene palladium, gull, alkalimetaller og
15 nevnte minst ene ytterligere metall på basis av totalmassen av katalysatoren (aktive elementer pluss anioner pluss bærer materiale).

Som salter egner seg alle salter av palladium, gull, et alkalimetall og et element av nevnte minst ene ytterligere metall som er oppløselige; foretrukket er acetatene,
20 kloridene, acetat- og klorkompleksene. Derved må det garanteres i tilfelle av forstyrrende anioner, som f.eks. klorider, at disse anionene fjernes stort sett før anvendelsen av denne katalysatoren. Dette skjer gjennom vasking av den doterte bæreren, f.eks. med vann, etter at f.eks. det som klorid påførte palladium og gull ble overført i en uoppløselig form, f.eks. gjennom fiksering med alkalisk reagerende
25 forbindelser og/eller gjennom reduksjon (arbeidstrinn (2) og (3)).

Som salter av palladium og gull egner seg fortrinnsvis klorid, klorkomplekser og karboksylat, fortrinnsvis saltene til de alifatiske monokarboksylysyrer med 2 til 5 karbonatomer, fortrinnsvis acetatet, propionatet eller butyratet. Dessuten egner seg
30 f.eks. nitratet, nitrittet, oksidhydratet, oksalatet, acetylacetonatet eller acetoacetatet. På grunn av den gode oppløseligheten og tilgjengeligheten er spesielt kloridene og klorkompleksene av palladium og gull foretrukne palladium- og gullsalter.

Som alkalimetallforbindelser anvendes fortrinnsvis en natrium-, kalium-, rubidium- eller cesiumforbindelse, spesielt en kaliumforbindelse. Egnet som forbindelse er
35 fremfor alt karboksylater, spesielt acetater og propionater. Egnet er også forbindelser

som overføres under reaksjonsbetingelsene til alkaliacetatet som f.eks. hydroksidet, oksidet eller karbonatet.

Som forbindelser av nevnte minst ene ytterligere metall anvendes fortrinnsvis minst en
5 praseodym-, neodym-, samarium-, europium- eller dysprosiumforbindelse. Men man kan også anvende blandinger av disse forbindelsene.

Som forbindelse av nevnte minst ene ytterligere metall egner seg fremfor alt kloridene, nitratene, acetatene og acetylacetonatene.

10

Ved katalysatorene ifølge oppfinnelsen er edelmetallene og de respektive nevnte minst ene ytterligere metall og/eller dets forbindelser påført i et skall på bærerpartikkelen.

15

Fremstillingen av vinylacetat foregår generelt ved føring av eddiksyre, etylen og
15 oksygeninnholdende gasser ved temperaturer fra 100 til 220°C, fortrinnsvis 120 til 200°C og ved trykk på fra 0,1 til 2,5 Mpa, fortrinnsvis 0,1 til 2,0 Mpa, over den ferdige katalysatoren hvorved ikke-omsatte komponenter kan føres i kontinuerlig omløp. Under visse omstendigheter er også en fortynning med inerte gasser som nitrogen eller karbondioksid fordelaktig. Spesielt karbondioksid egner seg for fortynning ettersom det
20 dannes i små mengder i løpet av reaksjonen.

Ved hjelp av katalysatorene ifølge oppfinnelsen er det mulig å fremstille, ved lignende reaksjonsbetingelser sammenlignet med de kjente katalysatorer, mer vinylacetat pr. reaktorvolum og tid ved samtidig forbedret selektivitet.

25

Derfor forenkles bearbeidelsen av det oppnådde råvinylacetatet ettersom vinylacetatinnholdet i reaktor-utløpsgassen er høyere, noe som ytterligere fører til en energibesparelse i bearbeidingsdelen. En egnet bearbeidelse beskrives f.eks. i
US-A-5 066 365.

30

Vil man derimot holde rom-tid-utbyttet konstant, kan man redusere reaksjonstemperaturen og på denne måten gjennomføre ved lignende totalytelse mer selektivt hvorved man sparer edukter. Derved oppnår man også en reduksjon av mengden av karbondioksid som oppstår som biprodukt og som derfor må fjernes, og det
35 med denne fjerningen koblede tapet av medfjernet etylen. I tillegg fører denne fremgangsmåten til en forlengelse av katalysatorstandtiden.

De følgende eksempler skal forklare oppfinnelsen nærmere, men skal ikke virke begrensende. Prosentangivelsene av elementene palladium, gull, kalium og nevnte minst ene ytterligere metall er vektprosent, på basis av totalmassen til katalysatoren.

- 5 Som katalysatorbærer ble det anvendt den fra firma Süd-Chemie tilbudte SiO_2 -bærer med betegnelsen KA 160 i form av kuler med en diameter på 5 mm. Porevolumet av 1 l bærer var 335 ml.

Eksempel 1

10

- 5,37 g (= 0,0164 mol) kaliumtetraklorpalladat, 3,36 g (0,0089 mol) kaliumtetrakloraurat og 0,74 g (0,0018 mol) praseodymtrinitrat-pentahydrat ble veid sammen og oppløst i 90 ml demineralisert vann (oppløsningsvolum = 100% av porevolumet). Under lett bevegelse ble denne oppløsningen fullstendig absorbert av 147,5 g bæremateriale ved
- 15 romtemperatur. For presipitering av uoppløselige palladium-, gull- og praseodymforbindelser, som fører til dannelse av et edelmetallskall, ble den forbehandlede bæreren blandet med en oppløsning av 3,1 g natriumhydroksid i 300 ml demineralisert vann. Øyeblikkelig etter tilsats av den alkaliske fikseroppløsningen ble bæreren beveget over et tidsrom på 2,5 timer på rotasjonsfordamperen ved en
 - 20 rotasjonshastighet på 5 omdreining pr. minutt (opm). For komplettering av presipitasjon ble prøven latt stå over et tidsrom på 14 timer ved romtemperatur. Deretter ble den overskytende oppløsningen helt av og prøven ble vasket kloridfritt med demineralisert vann. For dette var en vannstrømningshastighet på 200 ml/min. i omtrent 5 timer nødvendig. For å sjekke fraværet av klorid ble vaskevannet blandet
 - 25 med en sølvnitratoppløsning og det ble undersøkt på sølvkloridutfelling. Deretter ble katalysatoren tørket ved en temperatur på 100°C over et tidsrom på 2 timer. Deretter skjedde reduksjon med en gassblanding som består av 5 mol-% etylen og 95 mol-% nitrogen idet denne gassblandingen føres over katalysatoren i løpet av et tidsrom på 5 timer ved en temperatur på 150°C . Deretter ble den reduserte katalysatoren porsjonsvis
 - 30 fuktet med en oppløsning av 10 g kaliumacetat i 75 ml demineralisert vann (oppløsningsvolum = 83% av porevolumet) og tørket ved en temperatur på 100°C i løpet av et tidsrom på 2 timer med varmluft.

- 35 Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og 0,16 vekt-% Pr.

Eksempel 2

- Det ble anvendt samme arbeidsmåte som vist i Eksempel 1, som forbindelse av nevnte minst ene ytterligere metall ble imidlertid anvendt 0,71 g (0,0017 mol)
- 5 samariumtrinitrat-pentahydrat i stedet for praseodymtrinitrat-pentahydrat.

Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og 0,16 vekt-% Sm.

10 **Eksempel 3**

- Man anvendte samme arbeidsmåte som vist i Eksempel 1, men som forbindelse av nevnte minst ene ytterligere metall ble det imidlertid anvendt 0,7 g (0,0016 mol) europiumtrinitrat-pentahydrat.

- 15 Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og 0,15 vekt-% Eu.

Eksempel 4

- 20 Man anvendte samme arbeidsmetode som vist i Eksempel 1, som forbindelse av nevnte minst ene ytterligere metall ble det imidlertid anvendt 0,34 g (0,0008 mol) neodymtrinitrat-pentahydrat.

- 25 Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og 0,07 vekt-% Nd.

Eksempel 5

- 30 Det ble anvendt samme arbeidsmetode som vist i Eksempel 1, som forbindelse av nevnte minst ene ytterligere metall ble det imidlertid anvendt 0,3 g (0,0008 mol) dysprosiumtriklorid-heksahydrat.

- Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og
- 35 0,08 vekt-% Dy.

Eksempel 6

Det ble anvendt samme arbeidsmetode som vist i Eksempel 5, imidlertid ble det anvendt 0,6 (0,0016 mol) dysprosiumtriklorid-heksahydrat.

5

Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au, 2,5 vekt-% K og 0,16 vekt-% Dy.

Sammenligningseksempel 1a

10

Det ble anvendt samme arbeidsmetode som vist i Eksempel 1, men riktignok avsto man fra tilsatsen av saltene av nevnte minst ene ytterligere metall til impregner-oppløsningen som inneholdt kaliumtetraklorpalladat og kaliumtetrakloraurat.

15

Den ferdige katalysatoren inneholdt 1,1 vekt-% Pd, 1,1 vekt-% Au og 2,5 vekt-% K.

Undersøkelsen av de ifølge Eksemplene 1 – 6 fremstilte katalysatorene ifølge oppfinnelsen såvel som av den kjente katalysatoren fremstilt ifølge sammenligningseksempel 1a, skjedde i en Berty-reaktor. Den gjennomsnittlige mantel-temperaturen til Berty-reaktoren valgte man slik at man kunne observere en konstant oksygenomsetning på 45%.

20

Resultatene vises i Tabellen.

Eksempel	Rom-tid-utbytte	CO ₂ -selektivitet
1	793	8,97
2	780	9,23
3	802	8,79
4	726	8,50
5	733	9,0
6	722	9,3
Sammenligningseksempel 1a	683	10,9

25

Rom-tid-utbyttet i gram vinylacetat pr. liter katalysator og time.

CO₂-selektivitet i %, på basis av mengden av omsatt etylen.

Overraskende ble det funnet at til og med lavere tilsatser av nevnte minst ene ytterligere metall til de kjente katalysatorene som inneholder palladium, gull og kalium forbedret tydelig CO₂-selektiviteten og produksjonsevnen (rom-tid-utbytte) til disse katalysatorene for vinylacetatfremstillingen.

P a t e n t k r a v

1.
Fremgangsmåte for fremstilling av vinylacetat i gassfasen fra etylen, eddiksyre og
5 oksygen eller oksygenholdige gasser på en katalysator som inneholder 0,5 – 2,0 vekt-%
palladium og/eller dets forbindelser, 0,2 – 1,3 vekt-% gull og/eller dets forbindelser og
0,3 – 10 vekt-% alkalimetallforbindelser på en bærer, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at katalysatoren inneholder ytterligere 0,01 – 1 vekt-% av minst
ett ytterligere metall utvalgt fra gruppen bestående av praseodym, neodym, prometium,
10 samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium,
ytterbium og lutetium, scandium, yttrium og lantan og/eller deres forbindelser, hvorved
prosentangivelsene refererer til metallinnholdene på basis av totalmassen av
katalysatoren.
- 15 2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
katalysatoren inneholder minst en kaliumforbindelse.
3.
20 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at katalysatoren inneholder 0,05 vekt-% til 0,5 vekt-% nevnte ytterligere
metall på basis av totalmassen av katalysatoren.
4.
25 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 – 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte ytterligere metall er praseodym, samarium, europium, neodym eller
dysprosium.
5.
30 Katalysator inneholdende 0,5 – 2,0 vekt-% palladium og/eller dets forbindelser, 0,2 –
1,3 vekt-% gull og/eller dets forbindelser, og 0,3 – 10 vekt-% alkalimetallforbindelser
på en bærer, k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren
inneholder ytterligere 0,01 – 1 vekt-% av minst ett ytterligere metall valgt fra gruppen
bestående av praseodym, neodym, prometium, samarium, europium, gadolinium,
35 terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium og lutetium såvel som
elementene scandium, yttrium og lantan og/eller deres forbindelser, hvorved

prosentangivelsene refererer til metallinnholdene på basis av totalmassen av katalysatorer.

6.

- 5 Katalysator ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
katalysatoren inneholder minst en kaliumforbindelse.

7.

- Katalysator ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
10 katalysatoren inneholder 0,05 vekt-% til 0,5 vekt-% nevnte ytterligere metall på basis av
totalmassen av katalysatoren.

8.

- Katalysator ifølge et av kravene 5 – 7, k a r a k t e r i s e r t
15 v e d a t nevnte ytterligere metall er praseodym, samarium, europium, neodym eller
dysprosium