

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 685

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,19/03

Zgłoszono: 10.XI.1967 (P 123 508)

Pierwszeństwo: 12.XI.1966 dla zastrz. 2
27.XII.1966 dla zastrz. 1,3-5
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 69/14

Opublikowano: 15.IX.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Walter Kröning, Günter Roscher, Wulf Schwerdtel, Kurt Sennewald

Właściciele patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna) i Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania octanu winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu winylu przez reakcję etylenu z kwasem octowym i tlenem.

Znany jest sposób wytwarzania octanu winylu przez reakcję etylenu z kwasem octowym i tlenem w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów zawierających pallad metaliczny i sól metalu alkalicznego osadzonych na nośnikach. Sposobem tym otrzymuje się ester z dobrą wydajnością i z zadawalającą wydajnością na jednostkę czasu i objętości, lecz z biegiem czasu wydajność na jednostkę czasu i objętości spada, a także pogarsza się selektywność tworzenia się estru.

Ustalono, że przy prowadzeniu procesu znanym sposobem, w katalizatorze z biegiem czasu maleje zawartość soli metalu alkalicznego, gdyż część soli metalu alkalicznego zawartych w katalizatorze Frischa migruje i przechodzi do ciekłych składników tworzących się przy schładzaniu gazowego produktu reakcji.

Z opisu patentowego NRF nr 1185604 znany jest również sposób wytwarzania octanu winylu przez reakcję etylenu, tlenu i kwasu octowego prowadzoną w obecności innego katalizatora, a mianowicie katalizatora z metalicznego palladu. Wspomina się tam o korzystnym dla przebiegu reakcji wpływie dodatku octanu metalu alkalicznego do wprowadzanego kwasu octowego. Jednak i w tym sposobie nie udaje się utrzymać przez dłuższy czas początkowej aktywności katalizatora.

Stwierdzono, że stosując katalizator zawierający metaliczny pallad oraz sole metalu alkalicznego można utrzymać początkową aktywność katalizatora mierzoną wydajnością estru na jednostkę czasu i objętości oraz selektywnością rea-

2

kcji, to znaczy zabezpieczyć trwale stały i optymalny skład katalizatora, jeśli do jednego lub kilku składników reakcji, np. do wprowadzanego kwasu octowego doda się octanów metali alkalicznych, korzystnie w takiej ilości, jaka migruje z gorącego katalizatora i przechodzi do kondensatu. Podawanie octanów metali alkalicznych można prowadzić sposobem ciągłym, na przykład w ilości 2-200 części na milion, korzystnie 5-50 części na milion w stosunku do wprowadzanego kwasu octowego, lecz także sposobem periodycznym, przy czym w zależności od częstości wprowadzania tych związków dobiera się odpowiednio większe ich ilości.

Sposób według wynalazku polega więc na tym, że wytwarza się octan winylu na drodze reakcji etylenu z kwasem octowym i tlenem w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora zawierającego pallad metaliczny i sole metali alkalicznych osadzone na nośniku, przy czym do jednego lub kilku składników reakcji dodaje się w sposób periodyczny lub ciągły 2-200, korzystnie 5-50 części na milion octanu metalu alkalicznego w odniesieniu do wprowadzonego kwasu octowego.

Wprowadzanie octanów metali alkalicznych można prowadzić różnymi sposobami. Można na przykład rozpuścić octan metalu alkalicznego w kwasie octowym przygotowanym do reakcji i ustalić stężenie metalu alkalicznego w kwasie odpowiadające stężeniu metalu alkalicznego w kondensacie.

Można również wprowadzić octan metalu alkalicznego bezpośrednio do strefy odparowywania kwasu octowego.

Do strefy odparowywania kwasu octowego zawierającej

octan metalu alkalicznego można wprowadzić również etylen i cząsteczkowy tlen względnie powietrze.

Ponadto można octan metalu alkalicznego rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku, np. kwasie octowym lub wodzie i roztwór ten wtryskiwać do gorącego strumienia gazu przed reaktorem, do syntezy octanu winylu, przy czym rozpuszczalnik i octan metalu alkalicznego ulegają w tych warunkach odparowaniu i są wprowadzone wraz ze strumieniem gazu do reaktora.

Inny sposób wprowadzania octanów metali alkalicznych polega na przeprowadzaniu w całości lub w części ogrzanych gazowych składników reakcji w podwyższonej temperaturze, przez roztwór octanów metali alkalicznych, przy czym przepływające gorące gazy porywają cząsteczki soli i unoszą do strefy reakcyjnej. Ponadto można wprowadzić octany metali alkalicznych do składników reakcji w ten sposób, że składniki reakcji w całości lub w części w postaci gazowej przepuszcza się w podwyższonej temperaturze przez warstwy ciał stałych nasyconych octanami metali alkalicznych.

Jako stałe nośniki stosuje się np. porowate substancje, które w warunkach reakcji nie reagują ze składnikami reakcji.

Przykładowo można stosować jako nośnik kwas krzemowy. Stężenie octanów metali alkalicznych w nośnikach może wynosić około 1–20% wagowych.

Strumień gazu można przeprowadzić od dołu lub z góry, lub poziomo przez warstwę ciała stałego.

Korzystnie w warstwie ciała stałego ustala się temperaturę bliską temperaturze reakcji, ewentualnie nieco niższą lub wyższą. Również utrzymuje się w zbiorniku nośnika takie samo ciśnienie, jakie panuje w strefie reakcyjnej.

Jeśli po pewnym czasie eksploatacji ciała stałe zubożają się w octany metali alkalicznych, wówczas można włączyć inny agregat wypełniony świeżo nasyconymi ciałami stałymi.

W celu utrzymania odpowiedniego nasycenia ciał stałych można także wprowadzać w czasie eksploatacji, sposobem ciągłym lub okresowo, do warstwy ciała stałego octany metali alkalicznych w postaci roztworu.

Oczywiście możliwy jest cały szereg innych sposobów doprowadzania octanów metali alkalicznych, przy czym w opisie podano przykładowo niektóre charakterystyczne sposoby wykonania.

Szybkość migracji soli metali alkalicznych z gorących katalizatorów jest różna dla różnych metali.

Poniższa tablica 1 obrazuje wielkość migracji octanów metali alkalicznych z gorących katalizatorów w zależności od lotności octanów różnych metali alkalicznych.

Tablica 1

Metal alkaliczny	Zawartość w kondensacie w częściach na milion
Na	14–16
K	7
Cs	2–3

Jako katalizator reakcji stosuje się przede wszystkim pallad, ewentualnie zawierający dodatki metali, takich jak np. złoto, miedź, srebro i inne szlachetne metale VIII grupy układu periodycznego, jak np. iryd, ruten, platyna, rod, w ilościach wynoszących przykładowo 2–150 części wagowych na 100 części wagowych palladu. Korzystnie stosuje się katalizatory osadzone na nośniku. Odpowiednie stężenie metalu szlachetnego na nośniku wynosi 0,05–5 g, korzystnie 0,1–2 g

metal szlachetnego na 100 cm³ wypełnienia katalizatora. Jako nośniki metali szlachetnych nadają się porowate substancje, które w warunkach reakcji są obojętne w stosunku do składników reakcji.

Jako nośniki stosuje się na przykład kwas krzemowy, krzemiany, takie jak np. krzemian magnezu i krzemian glinu, krzemionka, wyprażony tlenek glinu, spinel, węgiel krzemowy, węgiel aktywny, fosforan glinu, azbest, pumeks itd.

Na nośnik zawierający metale szlachetne wprowadza się następnie sole metali alkalicznych.

Substancje nośnikowe winny wykazywać ogólnie powierchnię aktywną wynoszącą około 50–400 m²/g. Jako nośnik katalizatora stosuje się przede wszystkim kwas krzemowy o powierzchni aktywnej według BET wynoszącej np. 180 m²/g o ciężarze nasypowym np. 0,39 kg/l.

Katalizator zamocowany np. w przestrzeni reakcyjnej zawiera 0,1–10% wagowych, korzystnie 1–5% wagowych (w stosunku do nośnika katalizatora) soli metali alkalicznych. W zasadzie mogą być stosowane wszystkie metale alkaliczne. Zwłaszcza korzystne są lit, sód i potas lub mieszaniny tych metali alkalicznych. Metale alkaliczne nanosi się głównie w postaci octanów. Można również nanosić na katalizator metale alkaliczne w innej postaci, np. w postaci wodorotlenków, węglanów, boranów, fosforanów, soli kwasów karboksylowych.

Metale szlachetne nanosi się korzystnie na nośnik w postaci ich soli i redukuje się sole do metali odpowiednimi środkami, na przykład hydrazyną, mrówczanem sodu, gazami zawierającymi wodór, parami metanolu itd. Aniony wprowadzone z solami metali alkalicznych można usunąć ewentualnie przez wymywanie.

Reakcję etylenu z kwasem octowym i tlenem przeprowadza się w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturze 50–350°C, korzystnie 100–250°C.

Można stosować ciśnienie normalne, nieco niższe lub podwyższone np. do około 200 atn, korzystnie do 20 atn.

Stosunek molowy etylenu do tlenu może na przykład wynosić 80 : 20 do 98 : 2, a stosunek molowy kwasu octowego do etylenu 1 : 1 do 1 : 100.

Przepływ etylenu na godzinę przez litr przestrzeni reakcyjnej wynosi korzystnie 5–50 moli.

Korzystny jest podział przestrzeni reakcyjnej na szereg równoległych rur otoczonych z zewnątrz przez chłodzącą, korzystnie parującą ciecz, na przykład wodę.

Średnica wewnętrzna rur wynosi korzystnie 20–60 mm, przy długości 1–2 m, przy czym korzystne jest ustalenie takiej długości, przy której szybkość przepływu strumienia w odniesieniu do pustej przestrzeni reakcyjnej wynosi 10–200 cm/sek.

Następujące przykłady szczegółowo wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Przestrzeń reakcyjną składającą się z rury o średnicy wewnętrznej 20 mm i długości 1500 mm, otoczonej gorącą wodą wypełniono katalizatorem w ilości litra, który zawierał na nośniku litowo-glinowo-spinelowym 18 g palladu i 2 g octanu sodu. Przez katalizator przeprowadzono na godzinę bez stosowania podwyższonego ciśnienia, ruchem pionowym w temperaturze 140°C mieszaninę składającą się z 9,10 mola etylenu, 3,50 mola kwasu octowego i 1,65 mola tlenu.

W przestrzeni reakcyjnej wytworzył się octan winylu i woda, oraz niewielkie ilości dwutlenku węgla jako produktu ubocznego. W tablicy 2 podano wydajność octanu winylu w gramach octanu winylu na litr przestrzeni reakcyjnej i godzinę, jak również selektywność tworzenia się octanu winylu

wyrażoną jako stosunek molowy otrzymanego octanu winylu do wprowadzonego etylenu.

Przykład II. Pracowano w tych samych warunkach, jak w przykładzie I, lecz naniesiono w ciągu 6 godzin na katalizator w strefie reakcji 12 g octanu rozpuszczonego w 20 g kwasu octowego. Uzyskaną wydajność i selektywność podano w tablicy 2. Stwierdzono, że przez dodatek octanu sodu zapobiega się zmniejszeniu aktywności katalizatora.

Tablica 2

Przykład I			Przykład II	
Czas próby w dniach	Octan winylu g/Lh	Selektyw- ność w %	Octan winylu w g/Lh	Selektyw- ność w %
10	117	92	116	93
20	104	90	115	92
30	84	86	114	91
40	56	83	111	90

Przykład III. 1 kg nośnika z kwasu krzemowego w postaci kulek o średnicy 4 mm wymieszano i nasyciono dokładnie roztworem wodnym zawierającym 8 g Pd w postaci Pd Cl₂ i 3 g Au w postaci Au Cl₃. Następnie wysuszono nośnik mieszając, w celu równomiernego rozmieszczenia soli metali szlachetnych na nośniku, a suchą masę wprowadzono do 4–5% roztworu wodzianu hydrazyny o temperaturze 40°C.

Po zakończeniu redukcji związków metali szlachetnych ciecz zdekantowano, przemyto dokładnie i wysuszono katalizator pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Tak otrzymany katalizator zawiera około 0,8% Pd i 0,3% Au i ma ciężar nasypowy wynoszący 0,54 kg/l.

Masę katalityczną w ilości 350 cm³ wypełniono rurę wykonaną ze stali chromoniklowej 18/8 o średnicy wewnętrznej 25 mm, w której umieszczono rurę z tego samego materiału o średnicy zewnętrznej 14 mm, w której zamocowano oporniki termiczne służące do pomiaru temperatury, i w której następnie utrzymywano temperaturę 170°C. Przez ustawioną pionowo rurę przepuszczono na godzinę przy ciśnieniu 6 atn mieszaninę gazową składającą się z 100 Nl etylenu, 70 Nl powietrza i 160 g kwasu octowego. Mieszaninę gazową wychodzącą z rury kondensacyjnej poddano kondensacji przez chłodzenie do temperatury –70°C i zanalizowano otrzymany kondensat przez destylację lub za pomocą chromatografii gazowej.

Wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosiła tylko 10–20 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę.

Przykład IV. 350 cm³ katalizatora wytworzonego według przykładu III nasyciono w 350 cm³ 10% roztworu wodnego octanu sodu, zdekantowano, a następnie wysuszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Katalizator zawierał 0,76% Pd, 0,28% i 1,5% Na w postaci octanu sodu. W tych samych warunkach jak w przykładzie III, otrzymano na tym katalizatorze wydajność do 94 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę.

W ciągu 19 dni wydajność katalizatora spadła do 46 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę. W tym samym czasie przy średniej zawartości Na 15 części na milion w kondensatach piecowych migrowało z katalizatora nośnikowego 1,1 g Na, co stanowi około 40% początkowej zawartości octanu sodu w katalizatorze.

Po wyjęciu katalizatora i uzupełnieniu początkowej zawartości sodu przez zwykłe nasycenie katalizatora roztwo-

rem octanu sodu można otrzymać wydajności octanu winylu sięgające 70 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę.

Przykład V. Katalizator wytworzony według przykładu III nasyciono 15% roztworem octanu potasu do zawartości 4% 2K. W warunkach podanych w przykładzie III uzyskano na tym katalizatorze wydajności 140 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę. Po okresie eksploatacji wynoszącym 55 dni wydajność katalizatora wynosiła jeszcze 120 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę. W tym samym czasie migrowało z katalizatora z kondensatem 1,5 g potasu w postaci octanu, co stanowi 19% początkowej ilości octanu potasu. Widoczna jest wyraźnie istotnie zwiększona żywotność wyżej opisanego katalizatora w stosunku do katalizatora z przykładu IV, co jest wynikiem mniejszej szybkości migracji octanu potasu w stosunku do octanu sodu.

Przykład VI. Na tym samym katalizatorze jak w przykładzie V, zawierającym natomiast 3% potasu i 2,5% cezu w postaci octanów, otrzymano w warunkach podanych w przykładzie III wydajności 140–150 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę.

Po okresie eksploatacji wynoszącym 40 dni nie stwierdzono żadnego zmniejszenia wydajności.

W tym czasie uległo migracji 0,35 g cezu, co stanowi 8% początkowej ilości cezu, oraz 1,25 g potasu (22% początkowej ilości potasu) w postaci octanów.

Przykład VII. Na katalizatorze zawierającym 0,62% Pd, 0,25% Au, 1,4% Na i 2,5% K na kwasie krzemowym jako nośniku, w warunkach reakcji podanych w przykładzie III, osiągnięto w okresie rozruchu wydajność wynoszącą 135 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę, która w ciągu następnych 7 dni spadła do 120 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę. W ciągu tego czasu wskutek migracji octanów metali alkalicznych ich zawartość w kondensacie wynosiła około 15 części na milion Na i 7 części na milion K. Następnie do odparownika kwasu octowego ogrzanego do temperatury 190°C doprowadzono z dozowanym kwasem octowym octany metali alkalicznych w ilości, które zostały stwierdzone w kondensacie (15 części na milion Na i 7 części na milion K). W związku z tym w ciągu następnych 14 dni wydajność na jednostkę czasu i objętości wzrosła znowu do 130 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę.

Przykład VIII. Przez katalizator o pojemności 2,4 litry zawierający 0,7% Pd, 0,27% Au, 1,5% Na w postaci CH₃COONa i 3,3% K w postaci CH₃COOK osadzonych na kwasie krzemowym jako nośniku przepuszczano na godzinę w warunkach według przykładu III 690 Nl etylenu, 480 Nl powietrza i 1400 g kwasu octowego. W drugim dniu wydajność na jednostkę czasu i objętości wynosiły przeciętnie 135–140 g octanu winylu na 1 litr katalizatora/godzinę i w ciągu 45 dni utrzymywały się na tym samym stałym poziomie. Po następnych 10 dniach wydajność katalizatora spadła do 80 octanu winylu litr katalizatora/godzinę, w wyniku zmniejszenia się zawartości metalu alkalicznego w katalizatorze, na skutek migracji z gazami reakcyjnymi całej ilości octanu sodu i 35% octanu potasu z katalizatora.

W celu uzupełnienia ilości octanów metali alkalicznych w katalizatorze wbudowano przed reaktorem w strumieniu gazów wyjściowych ładunek ze 100 g nośnika katalizatora (kwas krzemowy) zawierającego 2,7% Na i 4,9% w postaci octanów i ogrzano ładunek, jak też i rurę reakcyjną do temperatury 170°C. W ciągu 14 dni migrowało z ładunku 95% octanu sodu i 70% octanu potasu. Uzupełnienie katalizatora octanu metalu alkalicznego powtórzone przez wymianę (odnowienie) ładunku octanu alkalicznego.

W wyniku zastosowania tego sposobu wydajność kataliza-

tora wzrosła w 60-tym dniu ponownie do 135 g octanu winylu litr katalizatora/godzinę i pozostała bez zmian w ciągu następnych 35 dni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania octanu winylu na drodze reakcji etylenu z kwasem octowym i tlenem w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora zawierającego pallad metaliczny i sole metali alkalicznych osadzone na nośniku, **znamienny tym**, że do jednego lub kilku składników reakcji dodaje się w sposób periodyczny lub ciągły 20–200, korzystnie 5–50 części na milion octanu metalu alkalicznego w odniesieniu do wprowadzonego kwasu octowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję

proceedzi się w obecności katalizatora osadzonego na nośniku, takim jak kwas krzemowy, zawierającego dodatek złota, miedzi, srebra i innych metali szlachetnych VIII grupy układu okresowego, takich jak np. iryd, ruten, platyna, rod.

3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że octany metali alkalicznych wprowadza się w postaci roztworu do substratów reakcji przed strefą reakcyjną lub w strefie reakcyjnej.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że do substratów wprowadza się octany metali alkalicznych przeprowadzając w podwyższonej temperaturze substrat w postaci gazowej lub częściowo gazowej przez roztwór octanów.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że do substratu wprowadza się octany metali alkalicznych przez przepuszczenie substratu przez warstwę ciał stałych nasyconych octanami metali alkalicznych.