

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127496

Int. Cl. C 07 c 67/04 Kl. 12 o-19/03

Patentsøknad nr. 1061/68 Inngitt 19.3.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 24.9.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 2.7.1973

Prioritet begjært fra: 22.3.1967 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. F 51 902

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister
Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinnere: Lothar Hörnig, Frankfurt/Main,
Hans Fernholz, Fischbach/Ts.,
Hans Joachim Schmidt, Frankfurt/Main,
Friedrich Wunder, Flörsheim/Main og
Therese Quadflieg, Kelkheim/Ts,
alle: Forbundsrepublikken Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat.

Det er kjent forskjellige fremgangsmåter til fremstilling av vinylacetat fra etylen, eddiksyre og molekylært oksygen i gassfase i nærvær av katalysatorer som inneholder palladiumforbindelser. Eksempelvis får man ifølge tysk utlegningskrift nr. 1.191.366 vinylacetat når etylen, oksygen og eddiksyredamp føres over en katalysator som foruten palladiumacetat dessuten også inneholder alkaliacetater og redoksforbindelser som jernacetat. I fransk patent nr. 1.407.526 nevnes palladiumforbindelser sammen med alkali- og jordalkaliacetater som katalysatorer for fremstilling av vinylacetat i gassfase, mens i tysk patent nr. 1.221.637 er det omtalt palladiumoksyd eventuelt sammen med acetater fra det periodiske systems 2. bigruppe som

2
127496

egnet katalysator for vinylacetatdannelsen. Det er også kjent at nærvær av alkali- eller jordalkaliacetater eller acetater av sink og kadmium i katalysatorsystemet utøver en gunstig innvirkning på ovennevnte katalysatorsystemers ytelse og levetid.

Ved gjennomføring av disse fremgangsmåter viser det seg imidlertid at etter noen tid faller katalysatorens ytelse og samtidig blir selektiviteten dårligere med hensyn til vinylacetatdannelsen, således at det eksempelvis er nødvendig med en regenerering av katalysatoren etter relativt kort driftstid.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat fra etylen, molekylært oksygen og eddiksyre i gassfase i nærvær av en palladiumkatalysator, av acetater fra det periodiske systems første hovedgruppe og/eller annen hovedgruppe og eventuelt av redokssystemet, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man anvender palladiumforbindelser og at det sammen med eddiksyren tilføres mengder fra 1 til 100 ppm, referert til eddiksyren, av katalytisk virksomme acetater til reaksjonssonen.

Betegnelsen av det periodiske systems grupper anvendes på samme måte som i Holleman, Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin 1955.

De katalytiske virksomme acetater tilføres sammen med eddiksyre i den grad til katalysatoren, som katalysatoren under reaksjonen utarmes på disse acetater.

De katalytisk virksomme acetater, eksempelvis acetatene av litium, natrium, kalium, rubidium, cesium, kalsium, strontium, barium, sink, kadmium, jern og palladium, spesielt litium-, natrium-, kalium-, sink- og kadmiumacetat, kan innføres i reaksjonssonen på forskjellige måter:

Således kan man innsprøyte acetatene i eddiksur oppløsning, i den varme gasstrøm som består av en eller flere reaksjonskomponenter og/eller en inert gasstrøm som karbonoksyder, nitrogen, mettede hydrokarboner. Det består også den mulighet å tilføre den ovennevnte oppløsning i flytende form direkte til katalysatoren. Reaksjonsgassene og/eller en inert gasstrøm kan imidlertid også før inntreden i reaksjonssonen helt eller delvis ved forhøyet temperatur bringes i berøring med en eddiksur oppløsning av acetatene. Således kan man eksempelvis føre disse gasser helt eller delvis gjennom eller over en oppløsning inneholdende de katalytisk virksomme ace-

tater. I en spesielt hensiktsmessig utførelsesform bringes acetatene i fast tilstand ved forhøyet temperatur i berøring med en del av reaksjonsgassene eller den samlede reaksjonsgasstrøm før inntreden i den katalysatorholdige sone. Herved kan de katalytisk virksomme acetater eller også slike forbindelser av de angjeldende metaller, som i nærvær av eddiksyre danner acetater, som oksydene, hydroksydene, karbonatene, silikatene, fosfatene, osv. befinne seg på et inert bæremateriale, eksempelvis kiselsyre. Hensiktsmessig lar man da de varme gasser før deres inntreden i katalysatorsonen helt eller delvis strømme over eller gjennom en eller flere av de ovennevnte faste metallforbindelser.

Det acetatholdige bæremateriale kan befinne seg utenfor eller innenfor reaktoren som inneholder katalysatoren og kan være anordnet således at de gassformede reaksjonskomponenter først føres over acetatsonen, deretter over katalysatorsonen.

Derved kan temperaturen i de to soner være forskjellig.

De katalytisk virksomme acetater kan innføres i reaksjonssonen kontinuerlig eller diskontinuerlig, idet acetatmengden som tilføres til katalysatoren er avhengig av tilføringstypen. Ved den kontinuerlige tilsetning av acetatene utgjør den 1-100 ppm, referert til anvendt eddiksyre. Den diskontinuerlige innføring av acetatene i reaksjonssonen betinger samme acetatmengder.

Forholdsreglene ifølge oppfinnelsen refererer seg i den i gass- resp. dampfase utførte fremstilling av vinylacetat av etylen, eddiksyre og molekylært oksygen i nærvær av forbindelser av palladium som katalysatorer. Egnede forbindelser er eksempelvis palladiumacylater, f.eks. palladiumpropionat og -isobutytrat, palladiumsaltet av cykloheksakarbonsyre, palladiumbenzoat, imidlertid spesielt palladiumacetat, videre palladiumoksyd, palladiumoksydhydrater og salter av palladium med uorganiske syrer som palladiumnitrat og palladiumsulfat. Også kompleksforbindelser av palladium, eksempelvis forbindelser av alkali- og palladiumacylater kan anvendes som katalysatorer. Palladiumforbindelsene kan bringes i berøring med reaksjonskomponentene alene, men fortrinnsvis i nærvær av et bærestoff, hvorpå de er påført i mest mulig finfordelt form.

Som bærematerialer egnet det seg eksempelvis aluminiumoksyd, asbest, kull, zeolitt, pimpstein, leire, feltspat, molekylære sikter, kiselsyre, kiselgur, silisiumkarbid.

127496

4

Påføring av edelmetallforbindelsene på bæreren foregår etter kjente metoder, eksempelvis ved fukting av bæresubstansen med en oppløsning av edelmetallsaltet og deretter hel eller delvis fjerning av oppløsningsmidlet. En annen fremstillingsmåte består i at bestemte forbindelser av palladium først dannes på bærestoffet som f. eks. fremstillingen av oksyhydrater resp. oksyder ved forsåpning av palladiumklorid ved termisk spaltning av palladiumnitrat eller også ved oksydasjon av palladium.

Ved siden av palladiumforbindelsene kan katalysatoren dessuten også inneholde mindre mengder, eksempelvis inntil 50 mol% andre, for seg alene, ikke virksomme metallforbindelser, som f.eks. oksydene, oksyhydrater eller salter av platina, gull, sølv, kobber og jern, mangan, aluminium, titan, antimon og vismut. Ofte er det spesielt fordelaktig å anvende forbindelser av slike metaller som samtidig under reaksjonsbetingelsene opptrer i flere verdighetstrinn, altså som er kjent som redokssystemer, eksempelvis salter av kobber, bly, cerium, vanadium, tellur, krom, molybden, mangan og jern. Katalysatoren kan altså eksempelvis inneholde gulloksyd, platinaoksyd, kobberacetat, sølvpropionat, jernacetat eller manganfosfat.

Palladiumforbindelsens konsentrasjon på bæreren kan svinge innen vide grenser. I mange tilfeller er den virksomt allerede meget små konsentrasjoner av disse forbindelser, f.eks. 0.1-10 vekt%, referert til den samlede vekt av systemet som består av bærer og katalysator. Man får imidlertid også allerede vinylacetat ved konsentrasjoner som ligger under 0.1 vekt%. Selvsagt kan man også resultatrikt arbeide ved konsentrasjoner over 10 vekt%. Det kan også anvendes blandinger av palladiumforbindelsene som katalysatorer.

Katalysatoren inneholder foruten palladiumforbindelsen acetater fra det periodiske systems 1. hovedgruppe og/eller 2. hovedgruppe, spesielt acetatene av litium, kalium, natrium, sink og kadmium. Den kan også inneholde forbindelser av disse elementer som eksempelvis alkalifosfater, jordalkalikarbonater, osv., som ved behandling med eddiksyre kan overføres i de tilsvarende acetater. Katalysatorens acetatinnhold utgjør hensiktsmessig 0.1-20 vekt%, fortrinnsvis 0.5-10 vekt%. De i reaksjonssonen eksempelvis ved reaksjonsgassstrømmen innførte acetater er hensiktsmessig de samme acetater som katalysatoren allerede inneholder som katalytisk virksomme acetater. Eddiksyren anvendes fortrinnsvis i mest mulig konsen-

trert form, eksempelvis som iseddik. Mindre vanninnhold forstyrrer imidlertid ikke. Således dannes eksempelvis også ved anvendelse av ca. 90%-ig eddiksyre vinylacetat. Det kan også anvendes eddiksyre-eddiksyreanhydrid-blandinger. Eddiksyren som skal anvendes kan også allerede inneholde katalytisk virksomme acetater.

Oksygenet kan tilføres i elementær form eller også i form av luft. Ved kretsløpføring av reaksjonskomponentene anvendes best rent eller omtrent rent oksygen. Utgangsstoffene kan også inneholde andre stoffer som ikke influerer på fremstillingen av vinylacetat, eksempelvis mettede hydrokarboner, edelgasser og karbonoksyder.

Reaksjonskomponentene innføres hensiktsmessig i fordampet tilstand inn i reaksjonssonen.

Fremstillingen av vinylacetat lar seg gjennomføre under normaltrykk, overtrykk eller undertrykk. Hensiktsmessig arbeider man i et trykkområde mellom 1 og 50 ata, spesielt mellom 1 og 20 ata, og ved reaksjonstemperaturer mellom 80 og 300°C, fortrinnsvis mellom 120 og 220°C.

De enkelte reaksjonsdeltageres blandingsforhold kan svinge innen vide grenser. Ved den tekniske gjennomføring av fremgangsmåten er det imidlertid å påse at komponentenes blandingsforhold ligger utenfor eksplosjonsgrensene. De ikke omsatte reaksjonskomponenter etylen, eddiksyre og oksygen føres hensiktsmessig i kretsløp etter at de som biprodukter dannede karbonoksyder helt eller delvis er fjernet.

Opparbeidelsen av reaksjonsblandingen som forlater reaksjonssonen kan foregå etter kjente metoder, eksempelvis ved destillering av det etter avkjøling dannede vinylacetat, eddiksyre og vannholdig kondensat.

I forhold til de tidligere kjente fremgangsmåter for vinylacetatfremstilling i gassfase i nærvær av edelmetallforbindelser, spesielt palladiumforbindelser, utmerker fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved tilføring av katalytisk virksomme acetater inn i reaksjonssonen seg ved at det ikke inntreer noen utarming av disse acetater på katalysatoren. Herved kan katalysatorens levetid vesentlig forlenges uten at det inntreer en nedgang i dens ytelse eller en innvirkning på dens selektivitet.

Eksempel 1.

a) Det ble gjennomfuktet 131 g = 250 ml av en kiseltsyre-

bærer med en oppløsning av 2,5 g palladiumacetat, 0,5 g jernacetat og 5 g kaliumacetat i 100 ml eddiksyre og tørket. Over den således dannede katalysator ble det ved 5 ato og 160°C ført 113 g 99%-ig eddiksyre, 94 g Nl etylen og 48 Nl luft. Det fremkom et romtidsutbytte på 88 g/lh vinylacetat. Etter 63 dagers driftstid var katalysatorens ytelse sunket til 28 g/lh vinylacetat.

b) Under de samme betingelser som omtalt under a) ble det foran katalysatoren anordnet et sjikt av en med kaliumacetat fuktet kiselsyrebærer (20 g kaliumacetat på 100 g kiselsyre). Etter 63 dagers driftstid utgjorde katalysatorens romtidsutbytte ennå 83 g/lh vinylacetat.

Eksempel 2.

a) Det ble fuktet 131 g = 250 ml av en kiselsyrebærer med en oppløsning av 2,5 g palladiumacetat, 5 g kadmiumacetat og 0,5 g jernacetat i 100 ml eddiksyre og tørket. Over denne katalysator ble det ved 5 ato og 180°C ført 225 g iseddik, 162 g Nl etylen og 100 Nl luft. Det fremkom et romtidsutbytte på 186 g/lh vinylacetat. Etter 120 dager var ytelsen sunket til 96 g/lh vinylacetat.

Av sammenligningsforsøk med og uten nærvær av eddiksyre i den anvendte gasstrøm kan det utledes at f.eks. natriumacetat bare kan bringes gassformet i reaksjonssonen i en forsvinnende mengde, mens derimot det omtrent tredobbelte av gassformet natriumacetat kan innføres i en etylen- og eddiksyreholdig gasstrøm. Først mengder av denne størrelsesorden av natriumacetat i den anvendte gass muliggjør den ifølge oppfinnelsen oppnådde forlengelse av katalysatorens levetid.

b) Under de samme forsøksbetingelser som under a) ble det hver 10. dag sprøytet en oppløsning av 0.28 g kadmiumacetat i 40ml eddiksyre på katalysatoren. Etter 120 dager utgjorde katalysatorens ytelse ennå 174 g/lh vinylacetat.

Eksempel 3.

a) Det ble fuktet 131 g = 250 ml av en kiselsyrebærer med en oppløsning av 2,5 g palladiumacetat og 5 g natriumacetat i 100 ml eddiksyre og tørket. Over denne katalysator ble ved 5 ato og 160°C ført 113 g iseddik, 94 Nl etylen og 48 Nl luft. Det fremkom et romtidsutbytte på 45 g/lh vinylacetat. Etter en driftstid på 30 dager var ytelsen falt til 17 g/lh vinylacetat.

b) Under de samme betingelser som under punkt a) ble det anvendt en eddiksyre hvori det pr. liter var oppløst 60-80 mg natrium-

acetat. Etter 30 dagers driftstid utgjorde romtidsutbyttet ennå 45 g/lh vinylacetat.

Eksempel 4.

a) På 700 ml av en sintringsbestandig kiselsyre i kuleform (midlere diameter 3,5 mm), som inneholdt 0,5 vekt% gulloksyd, ble det påført 10,2 g i fortynnet salpetersyre oppløst palladiumnitrat. Deretter ble det nitratholdige stoff oppvarmet under lufttilførsel i ca. 10 timer ved 400-500°C. 325 ml av den nitratfrie katalysator ble fuktet med en konsentrert oppløsning av 3,5 g natriumacetat og 0.7 g sinkacetat i eddiksyre. Etter fjernelse av overskytende eddiksyre under nedsatt trykk ble katalysatoren tørket i 5 timer ved 170°C og fylt i en oppvarmbar stålreaktor med 25 mm indre diameter. Pr. time ble det ved et trykk på 6 ato og 180°C ført 1,3 mol dampformet eddiksyre over 150 ml av den for katalysatortilberedningen anvendte kiselsyre som inneholdt 10 g natriumacetat og 2 g sinkacetat. Deretter ble det sammenblandet med 72 Nl etylen og 10 Nl oksygen og tilført reaktorens katalysatorsone. I reaktoren hersket en temperatur på 170°C og et trykk på 6 ato.

Gassblandingen som forlot reaktoren ble avkjølt og det vinylacetat som dannet seg i det dannede kondensat adskilt destillativt fra ikke-omsatt eddiksyre og det ved reaksjonen dannede vann. De ikke-omsatte utgangsprodukter ble igjen ført i kretsløp til reaktoren. Etter en driftstid på ca. 17 dager ble den bare med natrium- og sinkacetat anvendte kiselsyre utvekslet med ny kiselsyre som inneholdt acetatet i den opprinnelige konsentrasjon. Pr. liter katalysator pr. time ble det fremstilt 62 g vinylacetat. Utbytte referert til anvendt etylen utgjorde 91 vekt%.

b) Arbeider man som angitt under a) med den eneste forskjell at eddiksyren som skal omsettes før sin inntreden i katalysatorsonen ikke ble bragt i berøring med natrium og sinkacetatholdig kiselsyre, så faller allerede etter ca. 10 dager romtidsutbyttet til 35 g vinylacetat/lh. Samtidig sank utbyttet til 88 vektprosent referert til anvendt etylen.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat fra etylen, molekylært oksygen og eddiksyre i gassfase i nærvær av en palladiumkatalysator, av acetater fra det periodiske systems første hovedgruppe og/eller annen hovedgruppe og eventuelt av redoks-systemet,

127496

k a r a k t e r i s e r t ved at man anvender palladiumforbindelser og at det sammen med eddiksyren tilføres mengder fra 1 til 100 ppm, referert til eddiksyren, av katalytisk virksomme acetater til reaksjonssonen.

Anførte publikasjoner: -