

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

80 871

Patent dodatkowy
do patentu

MKP B01j 11/12
C07c 69/14

Zgłoszono: 30.11.1968 (P. 130331)

Pierwszeństwo: 02.12.1967 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.1974

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1976

Int. Cl.² B01J 23/44

C 207C 69/14 A

Urzedu Patentowego

Twórcy wynalazku: Hans Fernholz, Hans Joachim Schmidt, Friedrich Wunder
Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania katalizatora palladowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora palladowego, do alkenylowania kwasów karboksylowych olefinami, w fazie gazowej.

Wiadomo, że do alkenylowania kwasów karboksylowych olefinami w fazie gazowej, na przykład do wytwarzania octanu winylu z etylenu, kwasu octowego i tlenu cząsteczkowego, stosuje się katalizatory zawierające pallad metaliczny lub związek palladu dwuwartościowego. Katalizatory zawierające pallad metaliczny wytwarza się, ogólnie biorąc w ten sposób, że odpowiedni materiał nośnikowy impregnuje się roztworem soli palladu, a następnie sól tę redukuje się w fazie ciekłej lub gazowej. Aktywność i wydajność takich katalizatorów, zawierających pallad metaliczny, zależy głównie od rodzaju użytego środka redukującego i od warunków, w jakich przeprowadzono redukcję. Katalizatory takie, oprócz palladu powinny zawierać także inne substancje, działające jako moderatory lub jako przenośniki tlenu. W tym celu po wykonaniu redukcji należy je poddawać dodatkowo impregnacji, roztworem jednej lub kilku tych substancji. Kłopotliwy jest również sposób otrzymywania katalizatora używanego do alkenylowania, zawierającego dwuwartościowy pallad w postaci tlenku. Sposób ten polega na tym, że materiał nośnikowy zaimpregnowany roztworem soli palladu ogrzewa się powoli, w obecności powietrza do temperatury 500°C lub najpierw działa nań wodorem w temperaturze 100°C, a następnie utlenia się wytworzony w tym procesie pallad metaliczny w strumieniu tlenu w temperaturze 750–820°C. Również w tym przypadku, celowa jest dodatkowa impregnacja katalizatora, roztworem substancji lub mieszaniny substancji działających współkatalitycznie.

Znacznie prostszy jest natomiast sposób wytwarzania katalizatora zawierającego dwuwartościowy pallad w postaci soli lub związków o charakterze soli. Katalizator taki można otrzymać na drodze prostego procesu produkcyjnego, który polega na impregnacji materiału nośnikowego, roztworem zawierającym oprócz soli palladu także inne potrzebne składniki. Przykładowo, należy wymienić wysokosprawny katalizator opisany w niemieckim opisie patentowym (zgłoszenie patentowe P. 125 563) (F 51 719 IVb/120). Sposób wytwarzania tego katalizatora polega na nasyceniu materiału nośnikowego, a zwłaszcza kwasu krzemowego odpowiednim roztworem i wysuszeniu. Roztwór ten zawiera octan palladu, octan metalu alkalicznego, octan kadmu i ewentualnie octan żelaza, lub inny odpowiedni związek typu redoks, służący jako przenośnik tlenu. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający octan palladu charakteryzuje się ponadto tym, że przy użyciu stosunkowo małych ilości szlachetnego metalu osiąga się dużą aktywność i selektywność. Wynika to ze szczególnie korzystnego rozproszenia aktywnych substancji, na powierzchni lub zewnątrz materiału nośnego.

Okazało się, że wydajność katalizatora zawierającego octan palladu zależy od stosowanego sposobu produkcji, przy czym decydujące znaczenie ma sposób suszenia. Polega to z jednej strony na tym, że octan palladu jest nietrwały pod względem cieplnym i w podwyższonej temperaturze rozkłada się z wydzieleniem palladu metalicznego. Nieoczekiwanie okazało się, że pallad nie tylko nie jest aktywnym składnikiem katalizatora, lecz że jego obecność w katalizatorze jest wręcz szkodliwa i rozkład ten pogarsza znacznie selektywność katalizatora. Z drugiej strony ujemny wpływ suszenia na wydajność katalizatora wynika z tego, że resztki rozpuszczalnika zawarte w katalizatorze wyraźnie obniżają jego aktywność i czas skutecznego działania. Bardzo zaskakujący jest także fakt zmniejszenia wydajności i czasu działania katalizatora, występujący również w przypadku użycia kwasu octowego, jako rozpuszczalnika podczas syntezy octanu winylu z mieszaniny etylenu, kwasu octowego i tlenu cząsteczkowego prowadzonej w fazie gazowej. Podobne wyniki stwierdzono w przypadku zastosowania soli palladu z wyższymi kwasami karboksylowymi, na przykład propionianu, maślanu i izomaślanu palladu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora palladowego, zawierającego karboksylan palladu osadzony na nośniku, służącego do alkenylowania kwasów karboksylowych olefinami w fazie gazowej. Sposób ten charakteryzuje się tym, że najpierw nasycą się nośnik roztworem zawierającym karboksylan palladu i suszy go w temperaturze poniżej 80°C , odparowując rozpuszczalnik do zawartości poniżej 20% wagowych, korzystnie poniżej 6% wagowych. Jako karboksylan palladu stosuje się przede wszystkim octan palladu, zwłaszcza do otrzymywania octanu winylu z etylenu i kwasu octowego. Jeżeli jako kwas karboksylowy używa się do alkenylowania, nie kwasu octowego lecz innego kwasu, nadającego się do prowadzenia reakcji w fazie gazowej, wówczas zasadniczo można stosować także sole palladu i użytego kwasu karboksylowego.

Impregnowanie można prowadzić w ten sposób, że materiał nośnikowy zalewa się roztworem karboksylowym palladu, a nadmiar roztworu dekantuje się lub odsąca. Jednakże biorąc pod uwagę występujące straty roztworu, korzystniej jest stosować tylko taką ilość roztworu, która odpowiada całkowitej pojemności porów nośnika katalizatora, a następnie dobrze wymieszać, aby zapewnić równomierne zwilżenie wszystkich cząstek materiału nośnika. Dobre wymieszanie można osiągnąć na przykład za pomocą mieszadła. Szczególnie celowe jest równoczesne prowadzenie procesu impregnacji i mieszania, na przykład w bębnie obrotowym lub w suszarce wykonującej ruch zataczający, przy czym natychmiast po zaimpregnowaniu można wysuszyć katalizator. Do impregnowania materiału nośnikowego, celowe jest użycie takiej ilości roztworu karboksylanu palladu o odpowiednim stężeniu, aby wypełnić nim wszystkie pory nośnika katalizatora i aby jednorazowa impregnacja, wystarczyła do naniesienia potrzebnej ilości substancji aktywnych. Zaimpregnowany katalizator celowo można suszyć w temperaturze 80°C – 0°C lub w niższej, przy czym korzystne jest stosowanie próżni. Zaleca się także prowadzenie suszenia w stumienu gazu obojętnego, na przykład azotu lub dwutlenku węgla.

Roztwór, za pomocą którego impregnuje się nośnik, powinien zawierać, oprócz karboksylanu palladu, celowo jeszcze sole metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych i/lub kadmu. Sole te działają jako aktywatory i/lub jako przenośniki tlenu. Ponadto korzystna jest w roztworze zawartość soli metali, działających jako przenośniki tlenu lub jako układy redoks. Są to sole metali, które mają zdolność odwracalnej zmiany wartościowości. Należy tu wymienić na przykład octany miedzi, manganu, żelaza, kobaltu, ceru i uranu, które jak wiadomo są łatwo dostępne. Przydatność tych soli wzrasta jeszcze bardziej, gdy są one szczególnie dobrze rozpuszczalne w roztworze soli palladu, użytym do zaimpregnowania materiału nośnikowego. Jeżeli jako rozpuszczalnik używa się kwas karboksylowy poddawany alkenylowaniu, wówczas można oczywiście stosować także węglany, tlenki, wodorotlenki lub inne związki, z których w trakcie procesu tworzą się odpowiednie sole kwasu karboksylowego „in situ”. Dodawanie takich soli metali jest zbędne wówczas, gdy materiał nośnikowy, jak to często ma miejsce, sam zawiera metale zdolne do zmiany wartościowości i występujące w takiej postaci, że działają jako przenośniki tlenu lub też, co najmniej częściowo, mogą ulegać w warunkach reakcji przekształceniu na sole alkenylowanego kwasu. Stosując, na przykład materiał nośnikowy zawierający 0,004–1% wagowych żelaza, nie jest konieczne dalsze dodawanie związku typu redoks. Zawartość metali typu redoks w katalizatorze palladowym powinna wynosić poniżej 5% wagowych, a korzystnie 0,002–2% wagowych.

Wymienione jako dodatki sole metali, jak również wyżej wymienione sole metali 1 i 2 grupy układu okresowego, powinny celowo zawierać taki sam anion jak karboksylan palladu. Jeżeli alkenolowanym kwasem nie jest kwas octowy, lecz wyższy kwas karboksylowy, wówczas, tak jak to już wyżej stwierdzono dla karboksylanu palladu, jako sole metali dodatkowych można stosować sole tego wyższego kwasu karboksylowego. Ponieważ jednak w warunkach alkenylowania sole te mogą tworzyć się w czasie przepuszczania par kwasu karboksylowego, a więc w czasie trwania procesu, korzystniejsze jest stosowanie od razu octanów, łatwiej dostępnych.

Szczególnie korzystne wyniki można osiągnąć za pomocą katalizatorów, w których zawartość palladu wynosi 0,05–3% wagowych, a korzystnie 0,1–1,5% wagowych, zawartość metali alkalicznych 0,4–12% wagowych, korzystnie 1–5% wagowych oraz zawartość kadmu 0,1–15% wagowych, a korzystnie 1–5% wagowych.

Katalizatory takie można otrzymać na przykład w ten sposób, że nośnik, w którym objętość porów wynosi na przykład 0,825 ml/g, impregnuje się roztworem zawierającym 0,6–2,5% octanu palladu, 2,3–8,5% octanu kadmu oraz 3,6–12% octanu potasu.

Jako materiały nośnikowe mają zastosowanie: węgiel, tlenek glinu, krzemiany jak wypalona glina, glinokrzemiany itp., żel krzemionkowy, węgiel krzemu, cyrkon i inne obojętne materiały. Nośniki charakteryzują się przede wszystkim powierzchnią właściwą w zakresie od 1 do 1000 m²/g, a zwłaszcza od 20 do 300 m²/g i średnim promieniem porów w zakresie od 5 do 2000Å. Jako materiał nośnikowy szczególnie najlepiej nadaje się kwas krzemowy o powierzchni właściwej 40–300 m²/g i średnim promieniu porów 50–600Å. Do otrzymywania kontaktów stosowanych w procesach fluidalnych, najlepiej nadają się nośniki mikrosferoidalne, posiadające ziarno o wymiarach 0,1–0,6 mm.

Do wytwarzania roztworu soli palladu, używanego i impregnowania materiału nośnikowego można stosować wszystkie rozpuszczalniki, które są obojętne w stosunku do uczestniczących substancji i w których rozpuszcza się karboksylan palladu oraz sole dodatkowe. Jako rozpuszczalniki należy wymienić na przykład wodę, ketony, jak aceton, czterowodorofuran i dioksan, niższe alkanole, jak metanol i etanol jak również benzen i ich mieszaniny. Ponadto, jako rozpuszczalniki można stosować kwasy karboksylowe, nadające się do alkenyloowania w fazie gazowej i dające się odparować w warunkach reakcji. Mogą to być kwasy alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczno-alifatyczne lub aromatyczne, zawierające mniej niż 10 atomów węgla w cząsteczce. Uprzywilejowane są nasycone kwasy tłuszczowe zawierające 2–4 atomy węgla w cząsteczce, a więc kwas propionowy, n-maśtowy i izomaśtowy, a zwłaszcza octowy.

Wynalazek objaśniają poniższe przykłady. Przez „selektywność” należy tu rozumieć stopień przereagowania etylenu z kwasem karboksylowym na ester winylowy, wyrażony w procentach wagowych. (Pozostała ilość przereagowania etylenu ulega głównie przekształceniu na dwutlenek węgla i wodę.)

Przykład porównawczy. 1455g (czyli 3 l) kwasu krzemowego, użytego jako nośnik o powierzchni właściwej 120m²/g, objętości porów 0,825 ml/g, średnim promieniu porów 100Å i ciężarze usypowym 0,5 g/ml, nasyca się roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie 23,2 g octanu palladu, 60 g octanu potasu, 60 g octanu kadmu i 1,6 g octanu żelaza w 1100 ml kwasu octowego. Nad powierzchnią takiego nie wysuszonego katalizatora przepuszcza się, w temperaturze 165°C i pod ciśnieniem 4 atm, 2100 NI etylenu, 2100g kwasu octowego i 1400 NI powietrza na godzinę. Otrzymuje się octan winylu z wydajnością 12 g na litr i godzinę.

Tablica

Przykład	Warunki suszenia katalizatora		Wydajność octanu-winyłu g/l godz.	Selektywność (% wag. etylenu przekształconego na octan winylu)
	Temperatura suszenia °C	Ilość kwasu octowego pozostałego po wysuszeniu g %		
Przykład porównawczy	bez suszenia	1160	42	12
1	80	290	18,5	43
2	80	94	6	142
3	80	3	0,2	143
4	120	0	0	138
5	50	29	1,8	210
6	40	54	3,4	200

Przykłady I–VI. Katalizator, wytworzony w sposób opisany w przykładzie porównawczym suszy się i poddaje reakcji, w warunkach podanych w przykładzie porównawczym. Suszenie prowadzi się w strumieniu azotu pod ciśnieniem 100 torów, zmieniając w poszczególnych przykładach temperaturę suszenia i stopień wysuszenia (mierzony ilością kwasu octowego pozostającego po zakończeniu suszenia) oraz zachowując niezmiennie inne warunki. W powyższej tabeli podano wydajność i selektywność katalizatora, w zależności od temperatury suszenia i stopnia wysuszenia. W tabeli tej, umieszczono również odpowiednie liczby zaczerpnięte z przykładu porównawczego, w celu zestawienia ich z pozostałymi wynikami.

Przykład VII. 1200 g żelu krzemionkowego o ciężarze usypowym 0,4 g/ml, objętości porów 0,990 ml/g oraz zawartości żelaza 0,1% wagowych nasycy się roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie 19,8 g octanu palladu, 60 g octanu kadmu i 60 g octanu potasu w 1050 ml kwasu octowego. Żel nasycony roztworem suszy się, w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 100 torów w strumieniu azotu do momentu, gdy w otrzymanym katalizatorze pozostaje jeszcze 74 g kwasu octowego. Prowadząc doświadczenie w tych samych warunkach co w przykładzie porównawczym otrzymuje się octan winylu z wydajnością 204 g/l godz. i selektywnością 93%.

Doświadczenie przeprowadzone z metanolem jako rozpuszczalnikiem, z propylenem jako olefiną lub kwasem propionowym jako kwasem karboksylowym, prowadzi do analogicznych wyników.

Przykład VIII. Postępując w sposób opisany w przykładzie VII, z zastosowaniem glinokrzemianu zamiast żelu krzemionkowego uzyskuje się wydajność 168 g/l godz. i selektywność 93%.

Przykład IX. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie VII, stosując węgiel kamienny zamiast żelu krzemionkowego, i uzyskuje wydajność 175 g/l godz. i selektywność 91%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora palladowego, zawierającego karboksylan palladu osadzony na nośniku, służącego do alkenylowania kwasów karboksylowych olefinami w fazie gazowej, z n a m i e n n y t y m, że nośnik nasycy się roztworem zawierającym karboksylan palladu i suszy go w temperaturze poniżej 80°C, odparowując rozpuszczalnik do zawartości poniżej 20% wagowych, korzystnie poniżej 6% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako karboksylan palladu stosuje się octan palladu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, z n a m i e n n y t y m, że katalizator suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że katalizator suszy się w strumieniu gazu, obojętnego w stosunku do tego katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik stosuje się kwas karboksylowy poddawany alkenylowaniu.

6. Sposób według zastrz. 1–5, z n a m i e n n y t y m, że jako nośnik stosuje się kwas krzemowy o powierzchni właściwej 20–300 m²/g, średnim promieniu porów 5–2000 Å i zawartości żelaza 0,004–1% wagowych.