

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119740

Int. Cl. C 07 c 69/12 Kl. 12 c-19/03

Patentsøknad nr. 170.637 Inngitt 22.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 29.VI 1970

Prioritet begjært fra: 23.XI-66 Tyskland,
nr. K 60.768

Knapsack Aktiengesellschaft,
5033 Knapsack bei Köln, Tyskland.

Oppfinnere: Kurt Sennwald, Gartenstr. 11, Knapsack
bei Köln, Wilhelm Vogt, Dr. Krauss Str. 11,
Knapsack bei Köln, Heinz Erpenbach, Giesdorfer Str.
22, Sürth bei Köln, Hermann Glaser Gartenstr. 19,
Knapsack bei Köln, Günter Roscher, Kelkheim/Ts. og
Wilhelm Riemenschneider, Frankfurt/Main, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat.

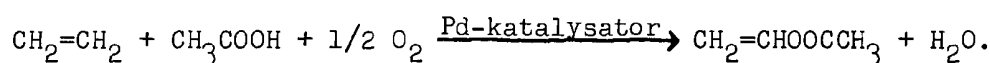
Det er kjent å fremstille vinylacetat ved omsetning av etylen, eddiksyre og molekylært oksygen resp. luft i gassfase ved temperaturer mellom 120 og 250°C, fortrinnsvis 150°C og 200°C, og ved trykk mellom 1 og 10 ata på palladiumholdige bærekatalysatorer som enten inneholder rent palladium eller palladium som også andre edelmetaller fra det periodiske systems 8. gruppe (platina, rhodium, ruthenium, iridium) i kombinasjon med aktiverende elementer, hvortil det spesielt skal nevnes gull, men også kobber, sølv, sink, kadmium, tinn, bly, krom, molybden, wolfram, jern, kobolt eller nikkel. Som bærer kommer det f.eks. på tale kiselsyre (SiO₂), kiselgur, aluminiumoksyd, aluminiumsilikat, aluminiumfosfat,

119740

pimpsten, asbest, silisiumkarbid eller aktivkull.

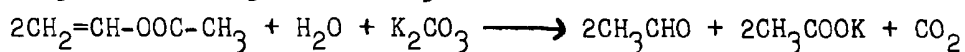
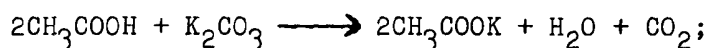
Videre er det kjent at de palladiumholdige bærekatalysatorer må inneholde en viss mengde alkali- eller jordalkalisalter, f.eks. av litium-, natrium-, kalium-, rubidium- eller cesiumacetater, enkeltvis eller i blanding, for å oppnå tilfredsstillende romtidsutbytter.

De ved vinylacetatdannelsen forløpende prosesser lar seg summarisk gjengi ved følgende likning



Fra de reaktorforlatende reaksjonsgasser fjernes ved avkjøling under et trykk fra 1 til 20 ata de utkondenserbare mengder som består av dannet vinylacetat, ikke omsatt eddiksyre og vann. Kondensatet opparbeides destillativt på kjent måte. Denne destillative opparbeidelse er spesiell enkel, da foruten en forbrenningsdel til karbondioksyd fra 7-13%, referert til det til 7-14% omsatte etylen, og en ubetydelig liten mengde acetaldehyd oppstår vinylacetat som eneste produkt.

Reaksjons-restgassen som inneholder ikke omsatt etylen, oksygen og karbondioksyd, blir etter tilblanding av ny etylen, oksygen og dampformede eddiksyre, nå som kretsløpssgass igjen tilført reaktoren. På denne måte får man en kretsløpssgass, hvori det hurtig innstiller seg et høyt karbondioksydinnhold ved forbrenningsdelen av ca. 1% av det anvendte etylen. Fjerningen av karbondioksyd fra reaksjons-restgassen kan foretas på vanlig måte i en kaliumkarbonatvasker ifølge likning $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$. Dermed må det imidlertid bemerkes at den fra kondensasjons-trinnet kommende reaksjons-restgass medfører til partialtrykket svarende eddiksyre og vinylacetat, som reagerer med kaliumkarbonat-oppløsningen på følgende måte:



Mellomkopling av en spesiell vasking mellom kondensasjonsstrinn og kaliumkarbonatvasker betyr en ekstra, kostökende, apparativ innbygning som gjør den samlede fremgangsmåte mer uøkonomisk.

Det er ifølge belgisk patent nr. 638.489 videre kjent at utgangsblandingen også kan inneholde et fortynningsmiddel, som eksempelvis nitrogen, karbondioksyd eller luft. Ifølge det

belgiske patent nr. 661.465 kan endelig etylen anvendes i ren form eller i blanding med inertgasser som nitrogen, etan eller karbon-oksyder.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat ved omsetning av etylen, eddiksyre og molekylart oksygen i gassfase ved temperaturer fra 120°C til 250°C, fortrinnsvis 150°C til 200°C og trykk fra 1 til 10 ata på bærekatalysatorer som inneholder metallisk palladium, metallisk gull og eventuelt også alkali- og/eller jordalkaliacetater, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man gjennomfører omsetningen i nærvær av 5 til 60 volumprosent karbondioksyd i kretsløpsegassen. Mer detaljert inneholder bærekatalysatoren 0,1 - 6,0, fortrinnsvis 0,5 - 2,0 vektprosent palladium og 0,01 - 10, fortrinnsvis 0,1 - 2 vektprosent gull.

En generell utførelsesform av oppfinnelsen består i at for å opprettholde et bestemt karbondioksydinnehold i området fra 20 til 60 volumprosent i kretsløpsegassen, fjerner man den karbondioksydmengden som overskrider denne bestemte volumprosentverdi ved utkondensering av vinylacetat, vann og uomsatte eddiksyredamper såvel som heri oppløst karbondioksyd ved temperaturer fra -30°C til +30°C og trykk fra 3 til 20 ata fra reaksjonsgassen.

For å opprettholde et bestemt karbondioksydinnehold i området fra 5 til 60 volumprosent i kretsløpsegassen, fjerner man den karbondioksydmengden som overskrider denne bestemte volumprosentverdi ved innføring av en delstrøm av den karbondioksydholdige reaksjonsrestgass i en karbonatvasker, eksempelvis en vandig kaliumkarbonatopløsning og forener denne nå karbondioksydfrie delstrøm med den karbondioksydholdige del av reaksjonsrestgassen eller kretsløpsegassen.

I en spesiell foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen kan det ved et høyt CO₂-innhold i kretsløpsegassen til slutt helt sees bort fra innretningen for en CO₂-fjerning, da i dette tilfelle det i kondensasjonstrinnet under trykk dannede kondensatmengde er i stand til å oppløse det nydannede karbondioksyd og således fjerne det fra reaksjonsgassen. Eventuelt kan man adskille den etter trykkavspenning fra råvinylacetatkondensatet unnvikende gassblanding i karbondioksyd og etylen, for igjen å ut-

119740

vinne det i kondensatet oppløste etylen. Den hertil nødvendige skilleinnretning er ikke omstendelig, da CO_2 -konsentrasjonen i den unnvikende avgass på grunn av kondensatets høyere oppløsningsevne for karbondioksyd sammenliket med etylen er større enn i den i kondensasjonsstrinnet inntredende reaksjonsgass.

På den annen side kan man også ved et bestemt, mellom 5 og 60 volumprosent liggende karbondioksydinnhold i krets-løpssgassen fjerne den til denne verdi overstigende prosentsats ved innføring av en delstrøm av den karbondioksydholdige reaksjons-restgass i en karbonatvasker, eksempelvis en vandig kaliumkarbonat-oppløsning og igjen forene denne nå karbondioksydfrie delstrøm med den karbondioksydholdige del av reaksjons-restgassen eller krets-løpssgassen. Derved innfører man fortrinnsvis 1 til 50 volumprosent av den karbondioksydholdige reaksjons-restgass som delstrøm i karbonatvaskeren.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det arbeides i nærvær av alkali- og/eller jordalkaliacetater, fortrinnsvis i en mengde på 0,5 til 20 vektprosent, referert til bærekatalysatoren.

Eksempel 1.

(Sammenlikningseksempel med diskontinuerlig arbeidsmåte).

1 liter kiselsyrebærer i kuleform av 4 mm diameter sammenblandes med en vandig oppløsning som inneholder 4 g Pd som PdCl_2 og 1,5 g Au som $\text{H}(\text{AlCl}_4)$ og fuktes grundig. Deretter tørkes under omrøring for å oppnå en jevn fordeling av edelmetall-saltene på bæreren, og den tørre masse innføres langsomt i en 4 til 5%-ig hydrazinhydratoppløsning ved 40°C . Etter edelmetallforbindelsenes avsluttende reduksjon heller man av den overstående væske, vasker grundig med destillert vann og innfører den ennå fuktige katalysator i en 11%-ig kaliumnatriumacetatoppløsning (molforhold $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$). Etter avdekantering av overskytende alkaliacetatoppløsning tørker man katalysatoren i vakuum ved 60°C . Denne således fremstilte katalysator, som inneholder 0,71 vektprosent Pd, 0,27 vektprosent Au, 1,5 vektprosent Na som CH_3COONa og 3 vektprosent K som CH_3COOK , ifylles i et rør av $1/8$ kromnikkelstål av 25 mm indre diameter, hvori det befinner seg et kjernerør av samme materiale av 14 mm ytre diameter til opptak av termomotstander for temperaturmålinger og holdes ved rørets temperering på 170°C . Gjennom det loddrettstående rør fører man ved et trykk på 6 ata pr.

time 800 Nl av en gassblanding, som består av 22% $\text{CH}_3\text{-COOH}$ -damp, 6% oksygen og 72% etylen, i rett passering uten tilbakeføring av ikke omsatt etylen. Fra reaksjonsgassen som forlater reaksjonsrøret utkondenseres ved avkjøling til 20°C de kondenserbare deler ved et trykk på 6 ata under etterfølgende kondensasjon ved -70°C og undersøkes analytisk. Pr. time fåes 125 til 130 g vinylacetat, tilsvarende et romtidsutbytte på 125 til 130 g vinylacetat/l katalysator og time. Reaksjons-restgassen består etter utkondensering av eddiksyre og vinylacetat av etylen, oksygen og 1,2% CO_2 . Vinylacetatutbyttet utgjør 90%, referert til etylen omsatt til 7,85%. Etter en driftstid på 30 dager kan det iakttas en ytelsesnedgang.

Eksempel 2.

(Eksempel med et CO_2 -innhold på 2 volumprosent i kretsløpsegassen).

Over 1 liter av den samme i eksempel 1 omtalte katalysator føres pr. time $0,80 \text{ Nm}^3$ av en gassblanding av tilsvarende sammensetning ved 6 ata og 170°C . Reaksjonsgassen som forlater reaktoren, føres gjennom et ved 6 ata og -12°C drevet kondensasjonsstrinn, og reaksjons-restgassen som forlater dette gjennom en kaliumkarbonatvasker. Kaliumkarbonatvaskeren drives ved ca. 70°C , således at kretsløpsegassen etter tilblending av frisk etylen, oksygen og eddiksyredamp dessuten inneholder ca. 2% CO_2 . Ved samme katalysator-ytelse som i eksempel 1 kan det etter en driftsperiode på over 40 dager ikke fastslås noen beskadigelse på katalysatoren, som ville være betinget ved det høyere CO_2 -innhold med 2% for reaktoren og 3,2% bak kondensasjonsstrinnet. Tross reaksjonsgassens avkjøling til -12°C ved 6 ata trykk går det i kaliumkarbonatvaskeren pr. time tapt 7 g vinylacetat og 1 g eddiksyre ved forsåpning resp. nøytralisering. Beregnet som bundet resp. fri eddiksyre tilsvarer dette et samlet tap på 6,5% av den omsatte eddiksyre.

Eksempel 3.

(Med 10 volumprosent CO_2 i kretsløpsegassen).

Under betingelsene i eksempel 2 føres kretsløpsegassen så lenge i kretsløp uten mellomkopling av en kaliumkarbonatvasker inntil det for reaktoren har innstilt seg et CO_2 -innhold på 10%. Bak reaktoren inneholder reaksjonsgassen ca. 11 til 11,5 volumprosent CO_2 . En delstrøm ($12,2\% = 70 \text{ Nl/time}$) av reaksjons-restgassen vaskes bak kondensasjonsstrinnet i en kaliumkarbonatvasker ved ca. 70°C omtrent fritt for karbondioksyd og tilbakeføres i kretsløp. Beregnet som bundet resp. fri eddiksyre utgjør vinylacetat- og

119740

eddiksyretapet nå bare 0,85% av omsatt eddiksyre.

En ved hjelp av CO_2 -innholdet på 10 volumprosent i kretsløpsgassen betinget nedsettelse av katalysatorytelsen kan ikke fastslås etter en driftstid på 35 dager. Det utgjør gjennomsnittlig 125 g vinylacetat/l katalysator og time.

Eksempel 4.

(Med 20 volumprosent CO_2 i kretsløpsgassen).

Et som i eksemplene 2 og 3 beskrevet forsøk, hvor man imidlertid lar CO_2 -innholdet i kretsløpsgassen stige til 20%, fører til samme resultat i katalysatorytelse. I kaliumkarbonatvaskeren innføres en delstrøm på ca. 35 Nl reaksjons-restgass, som omtrent tilsvarende 6,5% av den samlede mengde av reaksjons-restgassen. Vinylacetat- og eddiksyretapet i kaliumkarbonatvaskeren ligger - beregnet som eddiksyre - i størrelsesorden fra 0,2 til 0,5% av omsatt eddiksyre.

Eksempel 5.

(Med 30 volumprosent CO_2 i kretsløpsgassen).

Ved økning av CO_2 -innholdet til 30% i kretsløpsgassen kan det ikke fastslås noen nedsettelse av katalysatorytelsen som ligger i størrelsesorden fra 120 til 130 g vinylacetat/l katalysator og time. I de dannede råvinylacetatkondensater oppløses ved et trykk på 6 ata allerede mer enn 50% av det karbondioksyd som skal fjernes. Ved en trykkøkning til 11 ata oppløser det seg i kondensatene fullstendig det nydannede karbondioksyd, hvorfor CO_2 -innholdet i kretsløpsgassen ikke kan overstige 30 volumprosent. En kaliumkarbonatvasker overflødiggjøres i dette tilfelle.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av vinylacetat ved omsetning av etylen, eddiksyre og molekylært oksygen i gassfase ved temperaturer fra 120°C til 250°C , fortrinnsvis 150°C til 200°C og trykk fra 1 til 10 ata på bærekatalysatorer som inneholder metallisk palladium, metallisk gull og eventuelt også alkali- og/eller jordalkaliacetater, k a r a k t e r i s e r t ved at man gjennomfører omsetningen i nærvær av 5 til 60 volumprosent karbondioksyd i kretsløpsgassen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man for å opprettholde et bestemt karbondioksydinnhold i området fra 20 til 60 volumprosent i kretsløpsgassen, fjerner man den karbondioksydmengden som overskrider denne bestemte volum-

prosentverdi ved utkondensering av vinylacetat, vann og uomsatt eddiksyredamper såvel som heri oppløst karbondioksyd ved temperaturer fra -30°C til $+30^{\circ}\text{C}$ og trykk fra 3 til 20 ata fra reaksjongs-gassen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k - t e r i s e r t ved at man for å opprettholde et bestemt karbondioksydinnhold i området fra 5 til 60 volumprosent i kretsløpsgassen, fjerner man den karbondioksydmengden som overskrider denne bestemte volumprosentverdi ved innføring av en delstrøm av den karbondioksydholdige reaksjons-restgass i en karbonatvasker, eksempelvis en vandig kaliumkarbonat-oppløsning og forener denne nå karbondioksydfrie delstrøm med den karbondioksydholdige del av reaksjons-restgassen eller kretsløpsgassen.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i - s e r t ved at man innfører 1 til 50 volumprosent av den karbondioksydholdige reaksjons-restgass som delstrøm i karbonatvaskeren.

Anførte publikasjoner: -