



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 074 A1

4(51) C 01 B 31/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 255 175 4	(22)	28.09.83	(44)	30.01.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD
(72)	Hoppe, Hans, Prof. Dr. rer. nat.; Huschenbett, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Winkler, Friedrich, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Koppe, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Billig, Frank, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Riedel, Dietrich, Dipl.-Ing.; Schnegula, Eberhard, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat-Katalysatorträgern

(57) Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle durch Zinkchlorid- Wasserdampfaktivierung. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Produkten für die Vinylacetatsynthese. Das Ziel der Erfindung besteht darin, mit Zinkchlorid behandelte, kohlenstoffhaltige Produkte so zu aktivieren, daß neben einer großen inneren Oberfläche ein ausgeprägtes Meso- und Makroporensystem gebildet wird. Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß das Rohgranulat während des Carbonisierungsprozesses einer Wasserdampfaktivierung unterzogen wird. Die Erfindung kann in Anlagen, die Formkohlen nach chemischen Aktivierungsverfahren herstellen, angewendet werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat-Katalysator-trägern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlen, die als Katalysatorträger für die Vinylacetatsynthese aus Acetylen und Essigsäure in der Gasphase eingesetzt werden können.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Aktivkohlen für die Synthese von Vinylestern, speziell Vinylacetat, nach dem Zinkchlorid-verfahren hergestellt werden können.

In der PL-PS 105 476 wird ein Verfahren beschrieben, in dem Aktivkohlen aus Pech, Kohle und Halbkokspulver durch Granulierung, Carbonisieren und Dampfaktivieren gewonnen werden. Die Aktivkohlen sind als Filtermedien für Schutzmasken und als Katalysatorträger einsetzbar. Der Nachteil

dieses Verfahrens liegt darin, daß ein mehrstufiger komplizierter Carbonisierungs- und Aktivierungsprozeß durchgeführt werden muß, und daß die erzeugten Aktivkohlen einen zu geringen Anteil an Meso- und Makroporen besitzen. Nach der IN-PS 4 155 878 wird eine Aktivkohle aus Holzmehlstaub oder Kokosnußschalenstaub durch Voraktivieren mit Zinkchloridlösung, Carbonisieren, Waschen, Trocknen, Mischen mit teer- oder pechhaltigen Bindemitteln, Pelletieren, Dampfaktivieren und Abkühlen unter Inertgasatmosphäre hergestellt. Dieses Verfahren ist auf Grund seiner komplizierten vielstufigen Technologie ökonomisch nicht vertretbar.

In der DDR-PS 130 533 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kontaktträgermaterial aus weniger geeigneten Aktivkohlen oder Torf und Koksen beschrieben, in dem das Ausgangsprodukt kurzzeitig bei 800 bis 1000° C mit Wasserdampf oder Kohlendioxid unter Zusatz von Wasserstoffperoxid aktiviert wird. Prinzipiell ist auch eine Nachaktivierung von mikroporösen Aktivkohlen möglich, jedoch ist der ökonomische Aufwand zu hoch. Andererseits reicht eine Aktivierungszeit von höchstens 30 Minuten auch in Verbindung mit Wasserstoffperoxid nicht aus, um ein ausgeprägtes Mesoporensystem zu entwickeln. Kohlendioxid ist für die Aktivierung von Vinylacetatkontaktträgern ungeeignet. Eine reine Gasaktivierung von Torf oder Koksen führt ebenfalls nicht zur Qualität von Vinylacetatkatalysatorträgern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Kohlenstoffträger in einer Verfahrensstufe so zu aktivieren, daß sie nach einer bekannten Nachbehandlungsweise direkt als Kontaktträgermaterial für die Synthese von Vinylacetat aus Essigsäure und Acetylen eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Porenstruktur der Aktivkohle in der Weise aufgebaut wird, daß neben einem hohen Mikroporenanteil mit großer innerer Oberfläche ein ausreichendes Mesoporen- und Makroporensystem erzeugt wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Gemische aus bekannten Kohlenstoffträgern wie Braunkohlentieftemperatur-, Braunkohlenhochtemperaturkoks sowie anaktivierter und aktivierter Braunkohlenkokse, Torf und Torfkokse mit Sägemehl oder Holzschliff mit der gleichen oder bis zu 1,8-fachen Menge an salzsaurer Zinkchloridlösung angemaischt, granuliert und bei Temperaturen von 600 bis 800° C mit Wasserdampf aktiviert werden. Bei der Aktivierung werden 100 bis 150 l Wasserdampf (gerechnet auf NB) pro kg Ausgangsprodukt und Stunde zudosiert. Anschließend wird das aktivierte Produkt nach bekannten Verfahren nachbehandelt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an 4 Beispielen erläutert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

100 g lufttrockener Torf wurden mit der gleichen Menge lufttrockenem Sägemehl und 280 g salzsaurer Zinkchloridlösung (Dichte 1,92 g/cm³) intensiv vermischt und zu Granalien verpreßt. Das Granulat wurde bei 700° C 4 h im Inertgasstrom carbonisiert. Nach einer Wäsche mit 10 %iger wäßriger Salzsäure wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Benzenbeladung bei 16,3 Vol.-%	
benzengesättigter Luft (mmol/g)	4,50
Porenvolumina (cm ³ /g) Mesoporen	0,080
Makroporen	0,075

Anfangsumsatz des Katalysators mit Essigsäure und Acetylen (%)	36,0
Alterung des Katalysators (%)	54,0

Beispiel 2

100 g lufttrockener Schwelkoks der Korngröße $< 0,5$ mm wurden mit 65 g lufttrockenem Sägemehl und 265 g salzsaurer Zinkchloridlösung (Dichte $1,92 \text{ g/cm}^3$) intensiv vermischt und zu Granalien verpreßt. Das Granulat wurde bei 700°C 4 h im Inertgasstrom, dem 50 l/h Wasserdampf (gerechnet auf NB) zudosiert waren, aktiviert. Nach einer Wäsche mit 10 %iger wäßriger Salzsäure wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Benzenbeladung bei 16,3 Vol.-% benzengesättigter Luft (mmol/g)	5,89
Porenvolumina (cm^3/g) Mesoporen	0,258
Makroporen	0,260

Anfangsumsatz des Katalysators mit Essigsäure und Acetylen (%)	64,0
Alterung des Katalysators (%)	20,3

Beispiel 3

100 g lufttrockener Torf wurden mit der gleichen Menge lufttrockenem Sägemehl und 270 g salzsaurer Zinkchloridlösung (Dichte $1,92 \text{ g/cm}^3$) intensiv vermischt und zu Granalien verpreßt. Das Granulat wurde bei 700°C 5 h im Inertgasstrom, dem 60 l/h Wasserdampf (gerechnet auf NB) zudosiert wurden, aktiviert. Nach einer Wäsche mit 10 %iger wäßriger Salzsäure wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Benzenbeladung bei 16,3 Vol.-% benzengesättigter Luft (mmol/g)	5,63
Porenvolumina (cm^3/g) Mesoporen	0,085
Makroporen	0,090

Anfangsumsatz des Katalysators mit Essigsäure und Acetylen (%)	65,8
Alterung des Katalysators (%)	27,1

Beispiel 4

100 g lufttrockener wasserdampfaktivierter BHT-Koks der Korngröße $< 0,5$ mm wurden mit 135 g lufttrockenem Sägemehl und 350 g salzsaurer Zinkchloridlösung (Dichte $1,92 \text{ g/cm}^3$) intensiv vermischt und zu Granalien verpreßt. Das Granulat wurde bei 700°C 4 h im Inertgasstrom, dem 60 l/h Wasserdampf (gerechnet auf NB) zudosiert waren, aktiviert. Nach einer Wäsche mit 10 %iger wäßriger Salzsäure wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Benzenbeladung bei 16,3 Vol.-% benzengesättigter Luft (mmol/g)	5,82
Porenvolumina (cm^3/g) Mesoporen	0,180
Makroporen	0,120
Anfangsumsatz des Katalysators mit Essigsäure und Acetylen (%)	61,0
Alterung des Katalysators (%)	13,4

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat-Katalysator-trägern für die Vinylacetatsynthese aus Acetylen und Essigsäure unter Verwendung bekannter Kohlenstoffträger wie Braunkohlentieftemperatur-, Braunkohlenmitteltemperatur-, Braunkohlenhochtemperaturkoks sowie an-aktivierter und aktivierter Braunkohlenkokse, Torf und Torfkokse im Gemisch mit Sägemehl oder Holzschliff, dadurch gekennzeichnet, daß die kohlenstoffhaltigen Gemische mit der gleichen oder bis zu 1,8-fachen Menge an konzentrierter salzsaurer Zinkchloridlösung angemaischt und granuliert und bei Temperaturen von 600 bis 800° C mit Wasserdampf aktiviert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aktivierung 100 bis 150 l Wasserdampf (gerechnet auf NB) pro kg Ausgangsprodukt und Stunde zudosiert werden.