

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**69 021**

Patent dodatkowy  
do patentu

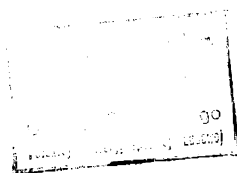
Kl. 12o, 19/03

Zgłoszono: 01.III.1968 (P 125 563)

Pierwszeństwo: 03.III.1967 dla zastrz. 1-5  
10.VIII.1967 dla zastrz. 6-10  
Niemiecka  
Republika  
Federalna

MKP C07c 67/04

Opublikowano: 20.XII.1973



Współtwórcy wynalazku: Hans Fernholz, Hans-Joachim Schmidt, Friedrich Wunder  
Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals  
Meister Lucius u.Brüning, Frankfurt n/Menem  
(Niemiecka Republika Federalna)

## Sposób wytwarzania octanu winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, tlenu lub gazów zawierających tlen oraz kwasów karboksylowych w podwyższonej temperaturze i ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalizatora.

Znany jest sposób wytwarzania estrów kwasów karboksylowych nienasyconych alkoholi przez reakcję wymiany kwasów karboksylowych z olefinami w obecności związków metali szlachetnych, przy czym tę reakcję wymiany prowadzi się w obecności tlenu molekularnego i układów redoksy, składających się z soli metali, które w warunkach reakcji zmieniają swoją wartościowość w sposób odwracalny. Reakcję można prowadzić w fazie ciekłej lub w fazie gazowej, przy ciśnieniu normalnym lub podwyższonym np. do 25 atm oraz w temperaturze 0-250°C, korzystnie w obecności soli zasadowych stosowanych w reakcji kwasów karboksylowych.

Jeden z przykładów realizacji w fazie gazowej polega na przykład na tym, że przepuszcza się etylen, powietrze i parę kwasu octowego ponad katalizatorem, który składa się z nośnika (pumeksu) nasyconego octanem palladowym, octanem sodowym i octanem żelazowym.

Znany jest również sposób, w którym w reakcji wymiany olefin z kwasami karboksylowymi i tlenem stosuje się jako katalizator octan palladowy w nieobecności układów redoksy, jednak w tej reakcji otrzymane wydajności na jednostkę objętości i czasu są wyjątkowo niskie. Poza tym znane są sposoby prowadzenia wyżej wymienionej reakcji, w których stosuje się katalizatory zawierające metaliczny pallad lub tlenek palladu.

Znane są także sposoby, w których w reakcji winylowania

2

w fazie gazowej stosuje się katalizatory zawierające osadzone na nośnikach metal szlachetny lub mieszaninę metali szlachetnych z 8 grupy układu okresowego oraz sól metalu alkalicznego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, tlenu lub gazów zawierających tlen oraz kwasów karboksylowych w podwyższonej temperaturze i ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalizatora zawierającego na nośniku, korzystnie stanowiącym kwas krzemowy, osadzoną jedną lub kilka soli jednego lub kilku metali szlachetnych z 8 grupy układu okresowego, korzystnie soli palladu kwasu karboksylowego stosowanego w reakcji, oraz korzystnie zawierającego jedną lub kilka soli alkalicznych kwasów karboksylowych i/lub odpowiednio układy redoksy, przy czym katalizator zawiera dodatkowo 0,01-200 g kadmu na litr katalizatora w postaci soli kadmowej kwasu karboksylowego. Sposób ten pozwala na osiągnięcie wysokich wydajności procesu na jednostkę objętości i czasu.

Szczególnie dobre wyniki osiąga się przy dodawaniu 5-40 g kadmu w postaci soli kadmowej kwasu karboksylowego na litr katalizatora.

Decydująca dla realizacji wynalazku jest obecność organicznej soli kadmowej. Reszta kwasu karboksylowego w tej soli może pochodzić z dowolnych kwasów karboksylowych, które w warunkach reakcji mogą zawierać obojętne podstawniki. Dla technicznej realizacji stosuje się jednak przeważnie sole kadmowe nie podstawionych kwasów karboksylowych, zawierających najwyżej 10 atomów węgla, korzystnie nie podstawionych alifatycznych kwasów monokarboksylowych

zawierających 2–5 atomów węgla, takie jak sole kadmowe kwasu octowego, kwasu propionowego, n-iizomasłowego i różnych kwasów walerianowych.

Szczególnie korzystne jest stosowanie soli kadmowej tego kwasu karboksylowego, który ma być stosowany do reakcji wymiany z etylenem i tlenem na żądany ester winylowy. Sole kadmowe działają jako przenośniki tlenu.

Zamiast soli kadmowej kwasu karboksylowego może być również stosowany związek tworzący tę sól *in situ*. Można więc np. stosować na początku reakcji tlenek kadmu lub węglan kadmu. Związki te są następnie przeprowadzane przez kwas karboksylowy w postaci pary stykającej się z katalizatorem w działającą katalitycznie sól kadmową tego kwasu karboksylowego.

Korzystne jest prowadzenie reakcji wymiany w obecności jednej lub więcej soli alkalicznych kwasu karboksylowego stosowanego w reakcji. Zalecane są sole sodowe, a zwłaszcza sole potasowe. Zalecane są ilości soli alkalicznych mieszczące się w granicach 0,1–25%, zwłaszcza 1–10% w przeliczeniu na ciężar układu składającego się z nośnika i katalizatora.

Korzystne jest przeprowadzanie reakcji wymiany według wynalazku w obecności układów redoksy przenoszących tlen, przez co osiąga się często dalszy wzrost przerobu i wydajności. Nadają się do tego celu znane organiczne i zwłaszcza nieorganiczne układy redoksy, które na skutek odwracalnej zmiany stopni utleniania są w stanie w warunkach reakcji utrzymywać reakcję katalityczną. Jako korzystne nieorganiczne układy redoksy należy wymienić np. sole metali, które mogą zmieniać swą wartościowość, jak np. miedzi, żelaza, manganu, ceru, wanadu, antymonu, ołowiu, chromu i tytanu. Zaleca się szczególnie sole żelaza.

Kwasy karboksylowe ulegające reakcji z etylenem mogą należeć do szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, aralifatycznego lub aromatycznego i zawierają jedną lub więcej grup karboksylowych. Istotne jest, aby dany kwas karboksylowy można było odparować w warunkach reakcji.

Tlen może być doprowadzany w czystej postaci elementarnej lub też w postaci mieszaniny z gazami obojętnymi, np. w postaci powietrza. Przy realizacji technicznej sposobu jest często konieczne, aby stosowane mieszaniny etylenu z tlenem znajdowały się poza znanym zakresem wybuchowości.

Jako sole metali szlachetnych z 8 grupy układu periodycznego stosuje się sole rutenu, rodu, irydu, platyny, a zwłaszcza palladu. Można również stosować odpowiednio mieszaniny soli. Szczególnie korzystne jest aby katalizator stosowany w sposobie wg wynalazku zawierał metale szlachetne w postaci ich soli takiego kwasu karboksylowego, który jest stosowany w reakcji. W przypadku reakcji wymiany etylenu z kwasem octowym szczególnie korzystne jest stosowanie octanu palladu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–300°C, korzystnie 120–250°C, przy ciśnieniu 0–25 atn, korzystnie 2–15 atn.

Jako nośniki katalizatora mogą być stosowane najkorzystniej różne materiały obojętne, np. węgiel, tlenek glinu, krzemiany takie jak wypalona glina, glinokrzemiany itp., węgiel krzemu, cyrkon i żel krzemionkowy. Szczególnie korzystny okazał się kwas krzemowy z powierzchnią właściwą 40–300 m<sup>2</sup>/g i ze średnim promieniem porów 50–2000 Å.

Reakcję wytwarzania octanu winylu można prowadzić w taki sposób, aby nie dopuścić do spadku selektywności katalizatora stosowanego w sposobie wg wynalazku przy dłuższej eksploatacji. Sposób ten polega na tym, że część katalizatora, która styka się najpierw z gazami reakcyjnymi, ulega okresowej lub stałej wymianie. Dokonuje się tego albo

przez okresową zmianę kierunku przepływu gazów reakcyjnych ponad katalizatorem lub przez okresowe lub ciągłe odbieranie katalizatora przy wlocie do reaktora i przez odpowiednie dodawanie tegoż katalizatora przy wylocie reaktora w ten sposób, że katalizator krąży w obiegu w kierunku przeciwnym do strumienia gazów reakcyjnych.

Każdy z tych środków pozwala na osiągnięcie w zasadzie tego samego skutku. Katalizator może być w ten sposób eksploatowany w cyklu trwającym np. trzy tygodnie.

Inny sposób prowadzenia reakcji sposobem wg wynalazku nie dopuszczający do spadku aktywności katalizatora polega na tym, że wymiana części katalizatora stykającej się najpierw z gazami reakcyjnymi jest przeprowadzana przez ciągłe lub okresowe wymieszanie katalizatora. W pionowym reaktorze można np. zwiększyć krótkotrwale przepływ wprowadzanych z dołu gazów tak silnie, że następuje wymieszanie katalizatora.

Korzystne jest zastosowanie katalizatora w złożu fluidalnym, przy czym zawieszone cząsteczki katalizatora kontaktują się ze wszystkich stron ze strumieniem gazów. Do tego celu nadają się zwłaszcza katalizatory o odpowiednio dobrej średnicy ziaren wynoszącej 0,01–1 mm.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony poniższymi przykładami.

**Przykład I.** 131 g (= 250 ml) nośnika w postaci kwasu krzemowego nasycy się roztworem 2,5 g octanu palladu w 100 ml lodowatego kwasu octowego, a następnie suszy. Nad tym katalizatorem przeprowadza się przy nadciśnieniu 4 at 57 ml etylenu, 95 g kwasu octowego i 44 litrów normalnych powietrza na godzinę w temperaturze 150°C, przy czym uzyskuje się wydajność octanu winylu na jednostkę objętości i czasu 30 g/lh.

Wyżej wymienioną ilość nośnika nasycy się roztworem 2,5 g octanu palladu i 5 g octanu kadmu w 100 ml lodowatego kwasu octowego, pomija suszenie, a pracuje poza tym w takich samych warunkach jak wyżej. Osiąga się wydajność octanu winylu na jednostkę objętości i czasu 102 g/lh, co stanowi 98% w przeliczeniu na przereagowany etylen.

**Przykład II.** 131 g (= 250 ml) nośnika w postaci kwasu krzemowego nasycy się roztworem 2,5 g octanu palladu i 5 g octanu potasu w 100 ml lodowatego kwasu octowego i suszy. Ponad tym katalizatorem przeprowadza się przy nadciśnieniu 4 at i w temperaturze 150°C 57 ml etylenu, 95 g kwasu octowego i 44 litrów normalnych powietrza na godzinę. Osiąga się wydajność octanu winylu rzędu 45 g/lh.

Wyżej wymienioną ilość nośnika nasycy się roztworem 2,5 g octanu palladu, 5 g octanu potasu i 5 g octanu kadmu w 100 ml lodowatego kwasu octowego i pracuje poza tym w tych samych warunkach jak wyżej. Osiąga się wydajność na jednostkę objętości i czasu rzędu 116 g/lh, co odpowiada 91% w przeliczeniu na przereagowany etylen.

**Przykład III.** 131 g (= 250 ml) nośnika w postaci kwasu krzemowego nasycy się roztworem 2,5 g octanu palladu, 5 g octanu żelaza i 5 g octanu potasu w 100 ml lodowatego kwasu octowego oraz suszy. Ponadto w ten sposób otrzymanym katalizatorem przeprowadza się przy nadciśnieniu 4 at i w temperaturze 150°C 57 litrów normalnych etylenu, 95 g kwasu octowego i 44 litry normalne powietrza na godzinę. Otrzymuje się wydajność octanu winylu na jednostkę objętości i czasu rzędu 42 g/lh, co stanowi 86% w przeliczeniu na przereagowany etylen.

Prowadząc reakcję w tych samych warunkach jak wyżej, stosuje się zamiast 5 g octanu żelaza 5 g octanu miedzi. Osiąga się wydajność na jednostkę objętości i czasu 46 g/lh, co stanowi 41%.

Jeżeli tę samą ilość wymienionego wyżej nośnika nasyci się roztworem 2,5 g octanu palladu, 5 g octanu potasu, 5 g octanu żelaza i 5 g octanu kadmu w 100 ml lodowatego kwasu octowego i poprowadzi reakcję poza tym w takich samych warunkach jak wyżej, to osiąga się wydajność octanu winylu na jednostkę objętości i czasu 124 g/lh.

Wyniki przykładów I–III są zestawione w tablicy, z której szczególnie wyraźnie wynika, w jaki sposób działa związek kadmu na wydajność katalizatora.

Tablica

| Katalizator                                       | Wydajność octanu winylu |          |
|---------------------------------------------------|-------------------------|----------|
|                                                   | bez kadmu               | z kadmem |
| Octan palladu                                     | 30 g/lh                 | 102 g/lh |
| Octan palladu +<br>ctan potasu                    | 45 g/lh                 | 116 g/lh |
| Octan palladu +<br>Octan potasu +<br>Octan żelaza | 42 g/lh                 | 124 g/lh |

Przykład IV. 262 g (= 500 ml) nośnika w postaci kwasu krzemowego zwilża się 40 ml kwasu octowego, a następnie nasyci roztworem 1,8 g octanu palladu i 12 g octanu kadmu w 70 ml kwasu octowego. Po wysuszeniu przeprowadza się nad tym katalizatorem w temperaturze 160°C i przy ciśnieniu 5 at 200 normalnych litrów etylenu, 280 g kwasu octowego i 130 litrów normalnych powietrza na godzinę. Osiąga się wydajność octanu winylu na jednostkę objętości i czasu 98 g/lh.

Przykład V. Nad 2,2 l katalizatora z przykładu II składającego się z nośnika nasyczonego roztworem 2,5 g octanu palladu, 5 g octanu potasu i 5 g octanu kadmu w 100 ml lodowatego kwasu octowego przeprowadza się na godzinę przy nadciśnieniu 5 at i w temperaturze 160–170°C mieszaninę 1400 g kwasu octowego, 1000 ml etylenu, 115 litrów normalnych tlenu i 315 ml azotu. Osiąga się wydajność octanu winylu 145 g/lh, co odpowiada 94% w przeliczeniu na przereagowany etylen. Reszta przechodzi w dwutlenek węgla. Przy dalszym podwyższaniu ciśnienia i temperatury można osiągnąć znacznie wyższe wydajności na jednostkę objętości i czasu bez obniżania selektywności katalizatora.

Przykład VI. 2,2 l (= 1150 g) nośnika w postaci kwasu krzemowego nasyci się roztworem 21,9 octanu palladu, 44 g octanu potasu, 1,2 g octanu żelaza i 44 g octanu kadmu w 870 ml lodowatego kwasu octowego i suszy. Nad tym katalizatorem (bez zmiany kierunku przepływu i katalizatora) przeprowadza się na godzinę przy nadciśnieniu 5 at i w temperaturze 170°C mieszaninę 1400 g kwasu octowego, 1000 litrów normalnych etylenu, 115 litrów normalnych tlenu i 315 litrów normalnych azotu. Osiąga się wydajność na jednostkę objętości i czasu 145 g/lh octanu winylowego rzędu 97,4% w przeliczeniu na przereagowany etylen, przy czym reszta przechodzi na dwutlenek węgla.

Po eksploatacji około 3000 godzin wydajność spada do 83% przereagowanego etylenu.

W warunkach wyżej podanych zmieniano co tydzień kie-

runek przepływu gazu reakcyjnego ponad katalizatorem. Po 3000 godzin eksploatacji nie stwierdzono żadnego obniżenia wydajności etylenu a po 5000 godzin wydajność etylenu wynosiła jeszcze 94%.

W warunkach wyżej podanych przeprowadzano wymianę katalizatora odbierając jedną trzecią katalizatora od strony wlotu do reaktora i napełniając nim bez jakiegokolwiek obróbki natychmiast reaktor od strony wylotu. Po 3000 godzin eksploatacji nie można było ustalić żadnego zmniejszenia selektywności jak również po 5000 godzin.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, tlenu lub gazów zawierających tlen oraz kwasów karboksylowych w podwyższonej temperaturze i ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu w obecności katalizatora zawierającego na nośniku, korzystnie stanowiącym kwas krzemowy, osadzoną jedną lub kilka soli jednego lub kilku metali szlachetnych z 8 grupy układu okresowego, korzystnie soli palladu kwasu karboksylowego stosowanego w reakcji oraz korzystnie zawierającego jedną lub kilka soli alkalicznych kwasów karboksylowych i/lub odpowiednie układy redoksy, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający dodatek 0,01–200 g kadmu w postaci soli kadmowej kwasu karboksylowego na litr katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający dodatek kadmu w postaci soli kadmowej kwasu karboksylowego w ilości 5–40 g na litr.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający dodatek kadmu w postaci soli kadmowej kwasu karboksylowego stosowanego jako substrat reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający związek kadmowy, który w warunkach reakcji przechodzi w sól kadmową kwasu karboksylowego.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający jako układ redoksy sole żelaza.

6. Sposób według zastrz. 1–5, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego czas działania przedłuża się w trakcie trwania procesu przez wymianę tej części katalizatora, z którą najpierw kontaktowały się świeże gazy reakcyjne.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego czas działania przedłuża się w trakcie trwania procesu przez zmianę kierunku przepływu gazów reakcyjnych przez katalizator.

8. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego czas działania przedłuża się w trakcie trwania procesu przez przemieszczanie części katalizatora najbardziej zdeaktywowanej, usytuowanej od strony wlotu gazów reakcyjnych do części usytuowanej od strony wylotu tych gazów.

9. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego czas działania przedłuża się w trakcie trwania procesu na drodze jego zmieszania za pomocą strumienia gazów reakcyjnych.

10. Sposób według zastrz. 6 i 9, znamieny tym, że mieszanie katalizatora przeprowadza się przez wprowadzenie go w stan fluidalny za pomocą strumienia gazów reakcyjnych.