

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 72592

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Kl. 12o,19/03

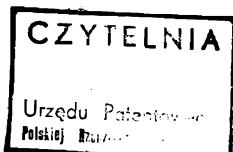
Zgłoszono: 31.01.1969 (P. 131492)

Pierwszeństwo: 28.09.1968 Republika  
Federalna  
Niemiec

MKP C07c 67/04

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1974



**Twórcy wynalazku:** Walter Krönig, Gerhard Scharfe

**Uprawniony z patentu:** Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

## Sposób otrzymywania katalizatora stosowanego w reakcji wytwarzania estrów winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora stosowanego w reakcji wytwarzania estrów winylowych. Estry winylowe otrzymuje się w reakcji etylenu, niższych kwasów karboksylowych zawierających 2—4 atomów węgla i tlenu w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze i pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem, w obecności katalizatorów na nośnikach zawierających pallad.

Wyżej wskazany sposób wytwarzania estrów winylowych znany jest na przykład z opisów patentowych RFN nr nr 1 185 604, 1 196 644, z opisu patentowego RFN DAS nr 1 244 766 i z belgijskich opisów patentowych nr nr 671 895 i 671 896.

Z opisu patentowego RFN DAS 1 244 766 znany jest sposób otrzymywania katalizatorów stosowanych w reakcji wytwarzania octanu winylu z etylenu, tlenu i kwasu octowego w fazie gazowej, według którego sole palladu i złota naimpregnowuje się razem na nośniku, następnie poddaje się redukcji na przykład za pomocą wodzianu hydrazyny, potem przemywa, suszy, nasycza octanami metali alkalicznych i suszy ponownie. Katalizatory wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się wielokrotnie wyższą aktywnością przy niższych temperaturach reakcji oraz lepszą selektywnością w stosunku do katalizatorów wytworzonych wyżej wskazanym sposobem.

Stwierdzono, że szczególnie aktywne katalizatory, nadające się do stosowania w reakcji wytwarzania

2

estrów winylowych w fazie gazowej z etylenu, kwasów karboksylowych zawierających 2—4 atomów węgla i tlenu w podwyższonej temperaturze i pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem, zawierające pallad i złoto osadzone na nośniku na drodze nasycania nośnika roztworami soli palladu i złota, suszenia i redukcji naniesionych soli do metalicznego palladu i złota otrzymuje się, jeśli nośnik katalizatora nasycza się równocześnie roztworem soli palladu i złota zawierającym ewentualnie sole innych metali oraz roztworem zawierającym związki, które mogą reagować na nośniku katalizatora z solami metali szlachetnych z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków metali szlachetnych, praktycznie nie zawierających chlorowca, siarki i azotu, lub kolejno poszczególnymi roztworami z ewentualnym suszeniem nośnika po nasyceniu go poszczególnym roztworem w ilościach, które odpowiadają 10—110%, korzystnie 90—100% chłonności nośnika katalizatora dla tych roztworów, po czym nasycony roztworami nośnik katalizatora poddaje się obróbce termicznej w takim czasie, aby co najmniej 95% wprowadzonej soli palladu i co najmniej 95% wprowadzonej soli złota przeszło w nierozpuszczalne w wodzie związki tych metali szlachetnych, które następnie przeprowadza się przez obróbkę środkami redukującymi w metale szlachetne, a zawarte w katalizatorze związki rozpuszczalne w wodzie usuwa się przed lub po redukcji przez przemywanie katalizatora wodą.

W zalecanej postaci wykonania sposobu, przed lub po obróbce środkami redukującymi wprowadza się do katalizatora dodatkowo karboksylany metalu alkalicznego, zwłaszcza octany metalu alkalicznego w takiej ilości, aby katalizator po wysuszeniu zawierał 1—30% wagowych karboksylanu metalu alkalicznego. Przykładami karboksylanów metali alkalicznych są: mrówczan sodowy, octan potasowy, octan sodowy, octan litowy, propionian potasowy i maślan potasowy.

Sposobem według wynalazku można nośnik katalizatora na przykład najpierw nasycić roztworem zawierającym rozpuszczone sole palladu i złota oraz ewentualnie sole innych metali, następnie ewentualnie suszyć a następnie nasycić roztworem zawierającym związki, które mogą reagować na nośniku katalizatora z solami metali szlachetnych z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków metali szlachetnych, które praktycznie nie zawierają chlorowców, siarki i azotu. Można jednak również nasycić najpierw roztworem zawierającym związki, które mogą reagować z solami metali szlachetnych z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków metali szlachetnych, które praktycznie nie zawierają chlorowców, siarki i azotu, potem ewentualnie suszyć a następnie nasycić roztworem zawierającym sole palladu i złota oraz ewentualnie sole innych metali. Można również mieszać oba roztwory do nasycania i nasycać nośnik roztworem wspólnym.

Jako rozpuszczalnik dla obu roztworów stosuje się przede wszystkim wodę. Można jednak również stosować odpowiednie rozpuszczalniki organiczne lub mieszaninę rozpuszczalników, składającą się z wody i rozpuszczalnika organicznego.

Jako sole palladu stosuje się na przykład chlorek palladowy, chlorek sodowo-palladowy, azotan palladowy, siarczan palladowy, jako sole złota stosuje się na przykład chlorek złotowy i kwas czterochlorozłotowy. Korzystnie stosuje się ogólnie dostępne i łatwo rozpuszczalne w wodzie: chlorek sodowo-palladowy i kwas czterochlorozłotowy. Roztwór soli palladu i złota może ewentualnie zawierać także sole innych metali, jak na przykład magnezu, wapnia, baru, ziem rzadkich, chromu, molibdenu, wolframu, manganu, renu, żelaza, kobaltu, niklu, rutenu, rodu, irydu, platyny i miedzi.

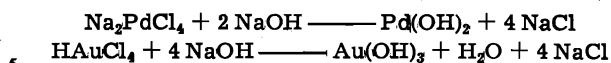
Roztwór związków mogących reagować na nośniku katalizatora z solami metali szlachetnych zawiera takie związki jak na przykład wodorotlenki metali alkalicznych, kwaśne węglany metali alkalicznych i węglany metali alkalicznych lub mieszaninę tych związków.

Jako nośniki katalizatorów nadają się przede wszystkim substancje, które w warunkach reakcji nie tracą pod wpływem kwasu octowego wytrzymałości mechanicznej. Odpowiednie są na przykład kwas krzemowy i krzemiany. Nośniki katalizatorów mogą się różnić w szerokim zakresie właściwościami fizycznymi. Odpowiednie są katalizatory o następującym zakresie właściwości:

chłonność 100—1000 g wody na kg nośnika, powierzchnia wewnętrzna według BET 50—200 m/g, średnie średnice porów 100—500 Å.

Reakcję wytwarzania nierozpuszczalnych w wo-

dzie związków palladu i złota przykładowo przedstawiają równania stechiometryczne



Celowe jest aby ilość związków w roztworze zawierającym związki reagujące z solami palladu i złota była ilością stechiometryczną w stosunku do ilości soli palladu i złota. Można również stosować te związki w nadmiarze, na przykład 1—10-krotnym w stosunku do ilości potrzebnej stechiometrycznie. Reakcja związków obu roztworów do nierozpuszczalnych związków metali szlachetnych następuje na nośniku szybciej lub wolniej, zależnie od zastosowanych warunków. W celu zmiany szybkości reakcji można dodawać do roztworu zawierającego związki reagujące z solami palladu i złota inne związki, które wpływają na szybkość reakcji, na przykład sole słabych kwasów i mocnych zasad lub sole mocnych kwasów i słabych zasad, takie jak na przykład octan sodowy lub fosforan sodowy. Jeśli miesza się roztwory przed nasyceniem nośnika, to na ogół po pewnym czasie następuje wytrącanie związków metali szlachetnych nierozpuszczalnych w wodzie. W takim przypadku celowe jest przystąpienie do nasycenia wspólnym roztworem przed czasem wytrącenia się związków metali szlachetnych nierozpuszczalnych w wodzie. Reakcja wytrącania się nierozpuszczalnych związków palladu i złota na nośniku kończy się na ogół po około 24 godzinach. Wtedy co najmniej 95% palladu i co najmniej 95% złota przechodzi w związki metali szlachetnych nierozpuszczalne w wodzie.

Przy otrzymywaniu katalizatora sposobem według wynalazku reakcję roztworów na nośniku można przeprowadzić w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej, na przykład w 70°C. Po zakończeniu reakcji, zawarte na nośniku katalizatora związki rozpuszczalne w wodzie, na przykład chlorki metali alkalicznych, jak również ewentualnie istniejący nadmiar związków z roztworu zawierającego związki reagujące z solami palladu i złota usuwa się przez przemywanie wodą. Przeemyty wodą katalizator traktuje się roztworami karboksylanów metali alkalicznych, tak aby katalizator zawierał po wysuszeniu 1—30% wagowych karboksylanu metalu alkalicznego. Przeemyty wodą katalizator można przed traktowaniem karboksylanami metali alkalicznych wysuszyć, po czym dopiero nasycać roztworem karboksylanów metali alkalicznych.

Można także nie nanosić na nośnik bezpośrednio roztworów zawierających karboksylany metali alkalicznych lecz dodać je przed reaktorem do strumienia gorących gazów reakcyjnych, które odparowują razem z karboksylanami metali alkalicznych, tak, że karboksylan metalu alkalicznego doprowadza się do katalizatora w postaci gazu.

Można także, zamiast wprowadzenia do katalizatora karboksylanów metali alkalicznych, wprowadzać związki metali alkalicznych, które w warunkach reakcji otrzymywania estrów winylowych przekształcają się całkowicie lub częściowo w karboksylany metali alkalicznych, takie jak na przykład wodorotlenki, węglany, borany, fosforany.

Jako niższe kwasy karboksylowe stosowane w reakcji otrzymywania estrów winylowych w obecności katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku stosuje się kwasy zawierające 2—4 atomów węgla, np. kwas octowy, kwas propionowy, kwas izomasłowy lub kwas n-masłowy.

Zawarte w katalizatorze po obróbce termicznej związki metali szlachetnych nierozpuszczalne w wodzie traktuje się środkami redukującymi. Może to następować przed lub po przemywaniu dla usunięcia związków rozpuszczalnych w wodzie i przed lub po doprowadzeniu związków metali alkalicznych.

Redukcję można prowadzić w fazie ciekłej, na przykład za pomocą roztworu wodzianu hydrazyny lub w fazie gazowej, na przykład za pomocą wodoru, par etylenu lub metanolu. Redukcja może następować w temperaturze normalnej lub w temperaturze podwyższonej pod ciśnieniem normalnym lub pod ciśnieniem podwyższonym. Korzystnie redukcję w sposobie według wynalazku prowadzi się przez traktowanie przemytego wodą katalizatora etylenem w temperaturze 100—200°C i pod ciśnieniem 1—10 atn lub przez traktowanie katalizatora przed przemywaniem, wodnym lub alkalicznym wodnym roztworem hydrazyny pod ciśnieniem normalnym w temperaturze pokojowej. Gotowy katalizator zawiera przeważnie 0,5—6,0 g palladu i 0,1—3,0 g złota na litr objętości nasypowej katalizatora.

Przykład I. Katalizator wytwarza się w następujący sposób: 1 litr nośnika z kwasu krzemowego, o powierzchni wewnętrznej 130 m<sup>2</sup>/g, ciężarze nasypowym 0,5 g/cm<sup>3</sup> i chłonności 400 ml wody/litr nośnika, odgazowuje się pod próżnią we wstrząsarce po czym, przy wstrząsaniu, nasycy się 390 ml wodnego roztworu Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> i HAuCl<sub>4</sub> w ilości odpowiadającej 3,3 g Pd i 1,5 g Au. Otrzymany kontakt suszy się w wyparce obrotowej pod próżnią wytworzoną za pomocą pompy wodnej. Wysuszony kontakt odgazowuje się pod próżnią we wstrząsarce i traktuje się, przy wstrząsaniu, roztworem 6 g NaOH w 390 ml wody. Kontakt pozostawia się przez 16 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przemycywa wód z przemywania ustalono, że 99,6% wprowadzonego palladu i 99,6% wprowadzonego złota przekształciło się w związki nierozpuszczalne w wodzie. Następnie katalizator suszy się, po czym nasycy się 30 g octanu potasowego w roztworze wodnym i ponownie suszy. W końcu redukuje się katalizator w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 5 atn, w czasie 24 godzin, w strumieniu etylenu. 2330 ml tak wytworzonego katalizatora napęlnia się rurę reakcyjną o długości 5 m i średnicy wewnętrznej 25 mm.

Poprzez katalizator przeprowadza się, w temperaturze 176°C i pod ciśnieniem przy wejściu do reaktora 5,3 atn, w postaci gazowej 51,7 moli kwasu octowego, 169,5 moli etylenu i 16,6 moli tlenu na godzinę. Otrzymuje się na litr katalizatora 452 g octanu winylu na godzinę. Z reagującego etylenu 91,6% przereagowuje na octan winylu a 8,4% na dwutlenek węgla.

Przykład II. Katalizator wytwarza się w na-

stępujący sposób: 1 litr nośnika katalizatora z przykładu I nasycy się 400 ml wodnego roztworu 12 g NaOH, suszy, a następnie nasycy się 380 ml wodnego roztworu Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> i HAuCl<sub>4</sub> zawierającego 3,3 g Pd i 1,5 g Au. Kontakt pozostawia się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Przemywanie katalizatora, napawanie octanem metalu alkalicznego i redukcję za pomocą etylenu przeprowadza się w analogiczny sposób jak w przykładzie I. W warunkach reakcji analogicznych jak w przykładzie I otrzymuje się za pomocą katalizatora wyniki podobne jak w przykładzie I.

Przykład III. Katalizator wytwarza się w następujący sposób: Do roztworu 42 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w wodzie dodaje się, mieszając, wodny roztwór Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> i HAuCl<sub>4</sub>. Wspólny roztwór rozcieńcza się wodą do 390 ml i nasycy nim 1 litr nośnika katalizatora analogicznego jak w przykładzie I. Katalizator pozostawia się przez 16 godzin w temperaturze pokojowej. Przemywanie katalizatora, nasycanie octanem metalu alkalicznego i redukcję za pomocą etylenu przeprowadza się w taki sam sposób jak w przykładzie I. W warunkach reakcji analogicznych jak w przykładzie I otrzymuje się wyniki podobne jak w przykładzie I.

Przykład IV. Katalizator wytwarza się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że stosuje się nośnik o powierzchni wewnętrznej 165 m<sup>2</sup>/g, a przed nasyceniem octanem potasowym katalizator redukuje się przez 4 godziny, bezciśnieniowo, w temperaturze 150°C, za pomocą etylenu. 2330 ml tak wytworzonego katalizatora napęlnia się rurę reakcyjną, o długości 5 m i średnicy wewnętrznej 25 mm. Poprzez katalizator przeprowadza się pod ciśnieniem wynoszącym 8,2 atn przy wejściu do reaktora, 200 moli etylenu, 60 moli kwasu octowego w postaci gazowej i 15 moli tlenu na godzinę. Przed wejściem do reaktora gaz ogrzewa się w przegrzewaczu do temperatury reakcji. Do reaktora wpompuje się sposobem ciągłym i odparowuje roztwór octanu potasowego w kwasie octowym. W stosunku do wprowadzonego kwasu octowego przy wejściu do reaktora doprowadza się sposobem ciągłym 10 ppm potasu, w postaci octanu potasowego. Prowadzono doświadczenie przez okres 2100 godzin. W ciągu tego czasu temperatura reakcji podniosła się ze 156 do 168°C. Średnio podczas całego doświadczenia wytwarzało się 380 g octanu winylu/litr katalizatora i godzinę. Z reagującego etylenu 96% reaguje do octanu winylu a 4% do dwutlenku węgla.

Przykład V. Katalizator wytwarza się jak w przykładzie IV, jednak przed nasyceniem go octanem potasowym redukuje się go wodnym roztworem hydrazyny, przemycywa wodą i suszy. 900 ml tak otrzymanego katalizatora napęlnia się rurę reakcyjną o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 25 mm. Poprzez katalizator przeprowadza się, w temperaturze 140°C i pod ciśnieniem 8 atn, w postaci gazowej, 77 moli etylenu, 19 moli kwasu octowego i 5,8 moli tlenu na godzinę. Wytwarza się na litr katalizatora 235 g octanu winylu na godzinę. Z reagującego etylenu 97,7% przereagowuje na octan winylu a 2,3% na dwutlenek węgla.

Przykład VI. Katalizator wytwarza się w następujący sposób: 1 litr nośnika z kwasu krzemowe-

go, o powierzchni wewnętrznej 165 m<sup>2</sup>/g, ciężarze nasypowym 0,5 g/cm<sup>3</sup> i chłonności 400 ml wody/litr nośnika katalizatora, odgazowuje się pod próżnią we wstrząsanym naczyniu a po tym, przy wstrząsaniu, nasycza się 390 ml wodnego roztworu Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> i HAuCl<sub>4</sub>, o zawartości 3,3 g Pd i 1,5 g Au. Następnie kontakt suszy się w wyparce obrotowej pod próżnią wytworzona za pomocą pompy wodnej i wysuszony kontakt odgazowuje się pod próżnią we wstrząsarce i traktuje, przy wstrząsaniu, roztworem 6 g NaOH w 390 ml wody. Kontakt pozostawia się przez 16 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przemywa się 24 godziny wodą destylowaną. Przez analizę wód z przemywania ustalono, że 99,2% wprowadzonego palladu i 99,2% wprowadzonego złota przekształca się w związki nierozpuszczalne w wodzie. Następnie katalizator suszy się. Po tym nasycza się 30 g octanu potasowego w roztworze wodnym i ponownie suszy. W końcu redukuje się katalizator w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 5 atn, w czasie 24 godzin, w strumieniu etylenu. 900 ml tak wytworzonego katalizatora napełnia się rurę reakcyjną o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 25 mm. Poprzez katalizator przeprowadza się, w temperaturze 140°C i pod ciśnieniem przy wejściu do reaktora 8 atn, w postaci gazowej, 6,3 moli kwasu propionowego, 84 mole etylenu i 6,2 moli tlenu na godzinę. Tworzy się na litr katalizatora 289 g propionianu winylu na godzinę. Z reagującego etylenu 95% przereagowuje na propionian winylu a 4% na dwutlenek węgla.

Przykład VII. Katalizator wytwarza się jak w przykładzie VI, stosując nośnik z kwasu krzemowego o powierzchni wewnętrznej 130 m<sup>2</sup>/g. Po obróbce ługiem sodowym katalizator traktuje się wodnym roztworem hydrazyny w temperaturze pokojowej. Następnie przemywa się katalizator wodą, suszy, a po tym nasycza się octanem potasowym, jak w przykładzie VI. 900 ml tak otrzymanego katalizatora napełnia się rurę reakcyjną o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 25 mm. Poprzez katalizator przeprowadza się, w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 5 atn, w postaci gazowej 6,3 moli kwasu izomasłowego, 84 mole etylenu i 6,2 moli tlenu na godzinę. Tworzy się na litr katalizatora 190 g izomaślanu winylu na godzinę. Z reagującego etylenu 96% przereagowuje na izomaślan winylu a 4% na dwutlenek węgla.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora stosowanego w reakcji wytwarzania estrów winylowych w fazie gazowej z etylenu, kwasów karboksylowych zawierających 2—4 atomów węgla i tlenu w podwyższonej temperaturze i pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem, zawierającego pallad i złoto osadzone na nośniku na drodze nasycania nośnika roztworami soli palladu i złota, suszenia i redukcji naniesionych soli do metalicznego palladu i złota,

znamienny tym, że nośnik katalizatora nasycza się równocześnie roztworem soli palladu i złota zawierającym ewentualnie sole innych metali oraz roztworem zawierającym związki, które mogą reagować na nośniku katalizatora z solami metali szlachetnych z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków metali szlachetnych, praktycznie nie zawierających chlorowca, siarki i azotu, lub kolejno poszczególnymi roztworami z ewentualnym suszeniem nośnika po nasycaniu go poszczególnym roztworem, w ilościach które odpowiadają 10 do 110%, korzystnie 90—100% chłonności nośnika katalizatora dla tych roztworów, po czym nasycony roztworami nośnik katalizatora poddaje się obróbce termicznej w takim czasie, aby co najmniej 95% wprowadzonej soli palladu i co najmniej 95% wprowadzonej soli złota przeszło w nierozpuszczalne w wodzie związki tych metali szlachetnych, które następnie przeprowadza się przez obróbkę środkami redukującymi w metale szlachetne, a zawarte w katalizatorze związki rozpuszczalne w wodzie usuwa się przed lub po redukcji przez przemywanie katalizatora wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przed lub po obróbce katalizatora środkami redukującymi wprowadza się do katalizatora związki metali alkalicznych, w postaci karboksylanów lub takich związków, które w warunkach reakcji wytwarzania estrów winylowych przekształcają się całkowicie lub częściowo w karboksylany metali alkalicznych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że do katalizatora wprowadza się związki metali alkalicznych w takich ilościach, aby katalizator po wysuszeniu zawierał 1—30% wagowych karboksylanu metalu alkalicznego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że nośnik katalizatora nasycza się wodnym roztworem soli palladu i złota oraz ewentualnie soli innych metali, które reagują na nośniku katalizatora z solami metali szlachetnych z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków metali szlachetnych.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako sole palladu i złota stosuje się chlorek sodowo-palladowy (Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) i kwas czterochlorozłotowy (HAuCl<sub>4</sub>).

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że jako wodny roztwór zawierający związki reagujące na nośniku katalizatora z solami palladu i złota z utworzeniem nierozpuszczalnych w wodzie związków tych metali, wolnych od chlorowca, siarki i azotu, stosuje się roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego lub dwuwęglanu metalu alkalicznego, węglanu metalu alkalicznego lub wodny roztwór mieszaniny wyżej wymienionych związków.

7. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tym, że nośnik katalizatora nasycza się solami palladu i złota w takich ilościach, aby gotowy katalizator zawierał 0,5—6,0 g palladu i 0,1—3,0 g złota na litr katalizatora.