

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 123568

Int. Cl. B 01 j 11/12 Kl. 12g-11/12
C 07 c 69/00 12 o-19/03

Patentsøknad nr. 170.962 Inngitt 13.12.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 13.12.1971

Prioritet begjært fra: 17.12.1966 Tyskland,
nr. F 50987

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Walter Krönig, Friedrich-Weskott-Str. 8,
Leverkusen og Wulf Schwerdtel, An der
Joch 3, Köln-Stammheim, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av elementært edelmetallholdig
katalysator, fortrinnsvis en palladiummetallkatalysator på
en bærer til bruk ved fremstilling av organiske estere.

Det er kjent å fremstille umettede organiske estere ved
omsetning av monoolefiner med organiske syrer og oksygen ved for-
høyet temperatur i gassfase i nærvær av katalysatorer som inneholder
palladiummetall fortrinnsvis på bærere.

I disse katalysatorer foreligger edelmetallet i metallisk
form. Generelt går man ved fremstilling av disse katalysatorer ut
fra edelmetallsalter, som man fører på bæreren og reduserer der-
etter saltene til metallene med de vanlige reduksjonsmidler som
eksempelvis hydrazin, formaldehyd, maursyre osv. Man kan imidlertid
også først overføre de på bærerne påførte salter i hydroksydene,
eksempelvis ved omsetning med alkalilut og deretter overføre hydrok-

sydene med de nevnte reduksjonsmidler i den metalliske form. Videre er det mulig å redusere de på bæreren påførte edelmetallsalter ved forhøyet temperatur direkte med hydrogen og deretter å utvaske de gjenblivende salter fra katalysatoren.

De på denne måte fremstilte katalysatorer er i og for seg egnet for den foreskrevne kjemiske omsetning. Etter lengere driftstider blir imidlertid den katalytiske virkning noe dårligere, delvis ved avleiring av høymolekylære hydrokarbonholdige produkter på katalysatoren. Det er da ønskelig å regenerere katalysatoren. Ved edelmetallkatalysatorer går man vanligvis i første rekke frem således at man underkaster katalysatoren for en oksyderende behandling med molekyllart oksygen ved forhøyet temperatur ved 400 til 600°C, idet de på katalysatoren avleirede hydrokarbonforbindelser avbrennes. Deretter overføres de herved i oksyder overførte edelmetaller igjen med de nevnte reduksjonsmidler i den metalliske form.

Det har imidlertid nå vist seg at ved denne i og for seg for edelmetallkatalysatorer vanlige regenereringstype lar ikke mer katalysatorens gamle aktivitet seg tilbakevinne for den her aktuelle katalytiske omsetning. De regenererte katalysatorer har bare omtrent halvparten eller mindre av de nyfremstilte katalysatorers aktivitet, således at altså den vanlige regenereringstype for edelmetallkatalysatorer ikke kan anvendes her.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av en elementært edelmetallholdig katalysator, fortrinnsvis en palladiummetallkatalysator på en bærer, til bruk ved fremstilling av organiske estere ved omsetning av olefiner med organiske syrer av oksygen ved forhøyet temperatur, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at edelmetallkatalysatoren fremstilles ved reduksjon av edelmetallforbindelser i nærvær av hydrokarboner ved forhøyet temperatur.

Fortrinnsvis anvendes palladiummetall-bærekatalysatorer. Som spesielt nyttig har det vist seg at man overfører palladiumforbindelsene før reduksjonen i oksydene. Katalysatorene som anvendes ifølge oppfinnelsen har den fordel at de på samme måte igjen lar seg regenerere til deres fulle begynnelsesaktivitet. Ved slike katalysatorer som skal regenereres overføres edelmetallet ved innvirkning av molekyllart oksygen ved regenerasjonen i oksydet, og man overfører nå oksydet ved innvirkning av gassformet hydrokarbon, fortrinnsvis olefiner, ved forhøyet temperatur i metallet og anvender

deretter den regenererte katalysatoren igjen i prosessen.

Reduksjonen med hydrokarboner kan man gjennomføre ved temperaturer fra 100 til 600°C, fortrinnsvis 300 til 500°C. Man arbeider hensiktsmessig ved normaltrykk, kan imidlertid også gjennomføre reduksjonen ved forhøyet trykk. Mest hensiktsmessig fører man olefinene gassformet gjennom katalysatorsjiktet, idet det egner seg en gassmengde pr. time fra 10 til 500, fortrinnsvis 50 til 200 normalliter pr. liter katalysator. Innvirkningstiden utgjør alt etter de anvendte reaksjonsbetingelser, som gassmengde, temperatur etc. f.eks. 1 til 12 timer. Som hydrokarboner kan det f.eks. anvendes metan, etan, propan, butan eller fortrinnsvis olefiner, som etylen, propen, buten.

Som edelmetallkatalysator for fremstilling av den organiske ester egner det seg edelmetallene fra det periodiske systems VIII. gruppe, fortrinnsvis palladium med andre edelmetaller som f.eks. sølv eller gull. Edelmetallenes egnede konsentrasjoner på bæreren er 0,05 til 5 g, fortrinnsvis 0,1 til 2 g, av edelmetallene pr. 100 cm³ katalysatorfylling. Ved anvendelse av blandinger, f.eks. blandinger av palladium og gull, kan man eksempelvis anvende 2 til 150 vektdeler gull pr. 100 vektdel palladium.

Som bærer for edelmetallene egner det seg porøse stoffer, som under reaksjonsbetingelsene ikke angripes av reaksjonsdeltakerne. Det kan her eksempelvis nevnes kiseltsyre, silikater, glødete aluminiumoksyder, spineller osv.

Det har vist seg hensiktsmessig til katalysatoren å sette alkalisalter, nemlig mengder fra 0,1 til 10, fortrinnsvis 1 til 5 vektprosent (referert til katalysatorbæreren). Spesielt egnet er saltene av natrium og kalium eller blandinger av disse alkali-metaller. Alkaliene innfører man vanligvis som salter av de organiske syrer som anvendes som reaksjonsdeltagere, altså f.eks. eddiksyre, propionsyre, smørsyre osv. Man kan imidlertid også påføre alkaliene i annen form på katalysatoren, f.eks. som hydroksyder, karbonater, fosfater osv. Ved katalysatorens regenerering lønner det seg mest mulig å fjerne de på den brukte katalysator befinnende alkalisalter ved vasking med vann før man underkaster katalysatoren den røstende behandling; denne forholdsregel er generelt bare ønskelig når det består mulighet for innvirkning av alkaliforbindelsen på bæreren.

Som råstoffer for fremstilling av de umettede organiske estere skal her eksempelvis nevnes monoolefinene etylen, propylen, butylen, hepten, decen. Alkylbenzoler forholder seg likeledes som

olefinene og skal derfor medomfattes av dette begrep. Det skal nevnes toluol, xyloler, etylbenzol og metyletylbenzolene. Som organiske syrer anvendes fortrinnsvis mettede karbonsyrer eller aromatiske karbonsyrer som f.eks. eddiksyre, propionsyre, smørsyre, benzosyre, ftalsyre, adipinsyre, heksahydrobenzosyre. Som hovedreaksjonsprodukt får man når det gås ut fra olefiner og eddiksyre, eksempelvis vinylacetat, allylacetat og metallylacetat, idet det gås ut fra etylen og de nevnte høyere syrer, vinylpropionat resp. vinylbutyrat.

Olefinenes omsetning med de organiske syrer og oksygen kan foregå ved temperaturer mellom 50 og 350°C, fortrinnsvis 100 til 250°C, ved vanlig eller forhøyet trykk til f.eks. 200 ato, fortrinnsvis 20 ato. Molforholdet mellom hydrokarboner og oksygen kan eksempelvis utgjøre mellom 80 : 20 til 98 : 2 og molforholdet syre til hydrokarboner f.eks. 1 : 1 til 1 : 100. Timeproduksjonen av hydrokarboner gjennom 1 liter av reaksjonsrommet kan f.eks. ligge mellom 5 og 50 mol.

Ved arbeider i gassfase anordner man katalysatoren fortrinnsvis fast i reaksjonsrommet. Det har vist seg hensiktsmessig å oppdele reaksjonsrommet i flere parallelle rør, som utenifra er omgitt av en kjøllende, fortrinnsvis fordampende væske, som eksempelvis vann. Rørets innvendige vidde utgjør hensiktsmessig mellom 20 og 60 mm, lengden mellom 1 og 20 m, idet det er hensiktsmessig å velge lengden således at man får strømningshastigheter - referert til tomt reaksjonsrom - mellom 10 og 200 cm/sek.

Reaksjonsproduktene som forlater reaktoren kan opparbeides på vanlig måte, f.eks. idet de avkjøles til omtrent værelsetemperatur og idet det fra kondensatet på i og for seg kjent måte i ren form isoleres den dannede ester. De ikke omsatte hydrokarboner og syrer såvel som det ikke omsatte oksygen tilbakeføres i reaksjonsrommet, hensiktsmessig etter fjerning av den som biprodukt dannede kullsyre.

Når etter en lengere driftstid katalysatorens virkning er blitt dårligere, underkaster man den regenerasjon under de ovennevnte betingelser. Denne regenerasjon kan foregå i selve reaksjonsrommet. Det er imidlertid ofte mer fordelaktig å fjerne katalysatoren fra reaksjonsrommet og å regenerere i et spesielt aggregat.

Eksempel 1.

Katalysatoren besto av en litium-aluminium-spinellbærer,

hvorpå det i form av natriumpalladiumklorid ble påført så meget palladiumsalt at den ferdige katalysator inneholdt 18 g Pd pr. liter. Saltet ble i alkalisk hydrazinoppløsning redusert på vanlig måte til metall. Deretter ble det vasket klorfritt og tørket. Etter 2 timers oppvarming i luftstrøm ved 600°C ble nå metallet overført i palladiumoksyd.

En del av katalysatoren ble nå ved 400°C i etylenstrøm behandlet i 3 timer, mens en sammenlikningsprøve ble redusert under samme betingelser med hydrogen. Begge prøver ble nå gjennomfuktet med natriumacetat i vandig oppløsning, således at den ferdige katalysator inneholder 2 vektprosent natriumacetat. Etter tørkning ved 120°C ble begge katalysatorer anvendt i identiske reaksjonsrør. Reaksjonsrørene av 24 mm innvendig vidde og 2.500 mm lengde, som var omgitt av en varmtvannsmantel, ble fylt med 1 liter katalysator i kuleform (3 mm kulediameter).

Over 1 liter av katalysatoren ble det uten trykk i nedadgående strømning ved 140°C pr. time ført en blanding bestående av:

9,10 g mol etylen
3,50 g mol eddiksyre
1,65 g mol oksygen

I reaksjonsrommet foregikk da omsetningen til vinylacetat og vann, idet det dannet seg mindre mengder CO_2 som biprodukt.

Etter 1000 timer var begge katalysatorers aktivitet sunket til halvparten av begynnelsesaktiviteten. De ble derfor for regenerasjon fjernet fra reaktoren, vasket saltfri, avbrent med luft forsiktig ved $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$, idet det igjen dannet seg oksydet av palladiumet. Den videre behandling idet det ble gått ut fra oksydet, var som ved fremstillingen av den nye katalysator.

Etter regenereringen ble katalysatoren igjen bygget inn i reaksjonsrøret og drevet under betingelser som beskrevet for den friske katalysator.

Resultatene fremgår av tabell 1.

Det er oppført driftstid i timer, ytelse i g vinylacetat/l reaksjonsrom og time såvel som selektivitet i molprosent vinylacetat, referert til omsatt etylen.

Tabell 1.

Driftstid time	Katalysator etylenbehandlet			Katalysator hydrogenbehandlet		
	frisk Ytelse g/l.time	regenerert Selekti- vitet %	Ytelse g/l.time	frisk Ytelse g/l.time	regenerert Selekti- vitet %	Ytelse g/l. time
100	120	92	120	92	122	93
200	120	92	120	91	122	92
300	118	92	120	90	122	93
400	115	91	114	90	118	92
500	110	91	112	90	115	91
600	106	89	110	88	111	91
700	100	89	98	87	104	91
800	90	87	93	86	93	90
900	80	87	70	86	90	90
1000	60	87	55	86	65	90

Det sees at ved etylenbehandlingen er det mulig en regenerasjon til full begynnelsesaktivitet i motsetning til H_2 -behandling.

Eksempel 2.

a) Katalysatoren ble fremstilt på følgende måte: Som bærer ble det anvendt en kiselgel i form av kuler av ca. 3 til 5 mm diameter. Bærerens indre overflate utgjorde $120 \text{ m}^2/\text{g}$. På denne bærer ble det påført natrium-palladiumklorid i vandig oppløsning i slike mengder at den ferdige katalysator inneholder 3,3 g palladium pr. liter. Dessuten ble det påført gullklorid i vandig oppløsning i slike mengder at den ferdige katalysator inneholder 1,5 g gull pr. liter.

Dermed metallsaltet gjennomfuktede katalysatorbærer ble tørket og deretter ble metallsaltene redusert med alkalisk hydrazinhydratoppløsning. Deretter ble katalysatoren vasket klorfri. Etter tørkning ble katalysatoren oppvarmet i 4 timer ved 500°C i luftstrøm, idet palladiummetallet gikk over i palladiumoksyd. Ved en temperatur på 400°C ble katalysatoren deretter behandlet i 4 timer med gassformet etylen, idet det pr. time ble ledet 100 liter etylen over 1 liter av katalysatoren. Etter avkjøling og spyling med nitrogen ble katalysatoren således gjennomfuktet med kaliumacetat at den i en liter inneholder 25 g kaliumacetat.

b) Over 1 liter av denne katalysator ble det ved 5 atm. trykk i nedadgående strømming ved 140°C pr. time ført en blanding bestående av 10,1 g mol etylen, 8,3 g mol eddiksyre, 2,0 g mol oksygen.

I reaksjonsrommet foregikk deretter omsetning av reaksjonsdeltakerne til vinylacetat og vann, idet det dannet seg mindre mengder kullsyre som biprodukt. I følgende tabell 2 anføres under 2 b) produksjonen av vinylacetat, referert i g vinylacetat/liter reaksjonsrom og time såvel som selektiviteten av dannelsen av vinylacetat som mol-forhold av dannet vinylacetat, referert til omsatt etylen. Resten til 100 er i det vesentlige karbondioksyd.

c) Etter en driftstid på 1100 timer hadde resultatene blitt dårligere. Ytelsen var falt til 50 g/liter og time og selektiviteten til 85%, således at katalysatoren skulle regenereres. Den ble fjernet fra reaksjonsrommet og for fjerning av deri inneholdt kaliumacetat vasket godt med vann. Deretter ble katalysatoren først oppvarmet med en 2% oksygenholdig nitrogen, senere med luft ved 550°C i 12 timer, idet de i katalysatoren inneholdte polymeriserte kullstoff-forbindelser ble fjernet som kullsyre. Etter avsluttet oksydasjon ble katalysatoren redusert på ovennevnte måte med etylen og deretter igjen belagt med kaliumacetat. Reaksjonen med denne katalysator ble gjennomført på

samme måte som beskrevet ovenfor. De dannede resultater fremgår av tabell 2 under punkt 2 c). Man ser at den regenererte katalysator i ytelse og selektivitet fullstendig tilsvarer den friske katalysator. d)

Til sammenlikning ble det gjennomført følgende forsøk:

Den friske katalysator ble først fremstilt som ovenfor beskrevet, men etter gjennomføring av reduksjonen med hydrazin og utvasking av saltene ble det til katalysatoren satt de ovennevnte mengder kaliumacetat. Med denne katalysator ble reaksjonen gjennomført på omtalt måte. Resultatene med hensyn til ytelse og selektivitet fremgår av tabell 2 under punkt 2 d). Etter en driftstid på 1100 timer var også her regenerering ønskelig, og den ble gjennomført på samme måte som beskrevet ovenfor, imidlertid ble den oksyderte katalysator ikke redusert med etylen men under samme betingelser med hydrogen. Den regenererte katalysators virkning fremgår av tabell 2 under punkt 2 e). Det sees at bare ca. 60% av den friske katalysators aktivitet ble oppnådd.

123568

Tabell 2.

Driftstid h	Katalysator etylen-behandlet 2 b)				Katalysator hydrasin/H ₂ -behandlet 2 d)			
	frisk	regenerert	frisk	regenerert	frisk	regenerert	frisk	regenerert
100	106	92	110	93	110	92	61	90
200	112	92	108	93	109	92	60	90
400	110	92	107	92	102	93	58	88
600	105	91	104	91	96	92	49	87
800	92	89	95	88	82	90	21	85
1000	70	86	76	86	60	89		
1100	51	85	58	84	43	88		

123568P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av elementært edelmetallholdig katalysator, fortrinnsvis en palladiummetallkatalysator på en bærer, til bruk ved fremstilling av organiske estere ved omsetning av olefiner med organiske syrer og oksygen ved forhøyet temperatur, k a r a k t e r i s e r t ved at edelmetallkatalysatoren fremstilles ved reduksjon av edelmetallforbindelser i nærvær av hydrokarboner ved forhøyet temperatur.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes gassformede hydrokarboner.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det som hydrokarbon anvendes olefiner, fortrinnsvis etylen.
4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at man overfører den ved katalysatorfremstillingen anvendte edelmetallforbindelse til oksydet før reduksjonen.
5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at man ved katalysatorens regenerering overfører edelmetallet til oksydet før reduksjonen.
6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t ved at reduksjonen foretas ved temperaturer fra 100 til 600°C, fortrinnsvis 300 til 500°C.

Anførte publikasjoner: -