

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 610

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :⁷

B 01 J 23/54

B 01 J 23/66

C 07 C 67/055

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-2160**
(22) Přihlášeno: **02.12.1998**
(30) Právo přednosti: **11.12.1997 DE 1997/19755023**
(40) Zveřejněno: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)
(47) Uděleno: **09.12.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1998/007816**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/029418**

(73) Majitel patentu:

CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH,
Frankfurt, DE
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
Dallas, TX, US

(72) Původce:

Herzog Bernhard, Oberhausen, DE
Wang Tao, Corpus Christi, TX, US
Nicolau Ioan, Corpus Christi, TX, US

(74) Zástupce:

JUDr. Miloš Všečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Katalyzátor na bázi palladia, zlata, alkalického
kovu a lanthanoidu a způsob přípravy
vinylacetátu**

(57) Anotace:

Řešení se týká katalyzátoru, který obsahuje 0,5 až 2,0 %
hmotn. palladia a/nebo jeho sloučenin, 0,2 až 1,3 % hmotn.
zlata a/nebo jeho sloučenin, 0,3 až 10 % hmotn. sloučenin
alkalických kovů a nejméně jeden lanthanoidový kov, vybraný
ze skupiny, zahrnující praseodym, neodým, promethium,
samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium,
holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium,
yttrium a lanthan, a/nebo jeho sloučeniny v množství 0,01 až
1 % hmotn. Způsob výroby vinylacetátu z kyseliny octové,
ethylenu a kyslíku nebo kyslík obsahujících plynů za použití
tohoto katalyzátoru.

CZ 294610 B6

Katalyzátor na bázi palladia, zlata, alkalického kovu a lanthanoidu a způsob přípravy vinylacetátu

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká katalyzátoru, který se skládá z palladia a/nebo jeho sloučenin, zlata a/nebo jeho sloučenin, sloučenin alkalických kovů a nejméně jednoho lanthanoidového kovu a/nebo jeho sloučenin, a použití katalyzátoru pro přípravu vinylacetátu z kyseliny octové, ethylenu a kyslíku nebo kyslík obsahujících plynů.

Dosavadní stav techniky

15 Je známo, že ethylen může reagovat v plynné fázi s kyselinou octovou a kyslíkem nebo kyslík obsahujícími plyny na katalyzátorech s pevným ložem, které obsahují palladium/zlato/alkalický kov, na vinylacetát.

Katalyzátory, obsahující palladium, zlato/alkalický kov, mají specifické rozdělení vzácných kovů, přičemž vzácné kovy jsou přítomny ve slupce na nosiči částic, zatímco jádro částic v podstatě neobsahuje vzácné kovy. Katalyzátory s tímto rozdělením vzácných kovů se vyznačují zvýšenou specifickou produktivitou (g vinylacetátu/g vzácného kovu). Sloučenina vzácného kovu ve slupkové formě je získána napuštěním a následujícím vysrážením vzácných kovů použitím alkalických sloučenin.

25 Při způsobu přípravy katalyzátorů, obsahujících palladium, draslík a zlato, popsaném v patentu US-A-4 048 096, se impregnuje nejprve materiál nosiče vodným roztokem, který obsahuje směs solí palladia a zlata. Kovové soli jsou pak konvertovány úpravou alkáliemi na ve vodě nerozpustné sloučeniny a tímto způsobem jsou fixovány na materiálu nosiče. Následující úpravou redukčním činidlem se redukují sloučeniny palladia a zlata na odpovídající kovy. Nakonec je materiál nosiče s naneseným palladiem a zlatem upraven roztokem acetátu alkalického kovu a vysušen. Krok napouštění vodným roztokem, obsahujícím soli palladia a zlata, se vyznačuje tím, že objem napouštěcího roztoku odpovídá objemu pórů materiálu nosiče. Vzniklý katalyzátor má slupkovitou strukturu, ve které je palladium a zlato ve slupce o tloušťce zhruba 0,5 milimetru po celém povrchu materiálu nosiče.

Patent US-A-3 775 342 také popisuje způsob přípravy katalyzátorů, obsahujících palladium, draslík a zlato, napouštěním roztokem solí palladia a zlata, následující úpravou alkalickým roztokem za vzniku vodnerozpustných sloučenin palladia a zlata, které se vysrážejí na nosiči a následující redukcí kovových sloučenin na příslušné odpovídající vzácné kovy. Úprava materiálu nosiče roztokem acetátu alkalického kovu může proběhnout před nebo po kroku redukce.

Patent US-A-5 185 308 popisuje slupkový katalyzátor, obsahující palladium, draslík a zlato, ve kterém jsou vzácné kovy rozptýleny ve slupce o tloušťce 1 milimetr po celém povrchu materiálu nosiče. Známý katalyzátor má hmotnostní poměr zlata k palladiu v rozsahu od 0,6 do 1,25.

Dále je známa příprava slupkového katalyzátoru, obsahujícího palladium, draslík a zlato, promýváním materiálu nosiče, který byl opatřen pojivem, například karboxylátem alkalického kovu nebo karboxylátem kovu alkalických zemin před napouštěním kyselinou a úpravou zásadou po napouštění (EP-A-0 519 435).

5 Ve způsobu přípravy slupkového katalyzátoru, obsahujícího palladium, draslík a zlato, popisovaného v patentu US-A-5 332 710, je nosič, napuštěný vodným roztokem solí palladia a zlata, ponořen do vodného fixačního roztoku, obsahujícího hydroxid sodný nebo hydroxid draselný a míchán v něm po dobu nejméně 0,5 hodiny.

Podstata vynálezu

10 Nyní bylo překvapivě zjištěno, že katalyzátory tohoto typu mohou být významně zlepšeny přidáním nejméně jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan, a/nebo sloučeniny lanthanoidového kovu, tj. poskytují vyšší výtěžek za jednotku času na jednotku prostoru se stejnou nebo vyšší
15 selektivitou na vinylacetát.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny octové a kyslíku nebo kyslík obsahujících plynů na katalyzátoru, který obsahuje 0,5 až 2,0 % hmotnostních palladia a/nebo jeho sloučenin, 0,2 až 1,3 % hmotnostních zlata a/nebo jeho
20 sloučenin a 0,3 až 10 % hmotnostních sloučenin alkalických kovů na nosiči, přičemž katalyzátor dodatečně obsahuje 0,01 až 1 % hmotnostní nejméně jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan, a/nebo jeho sloučenin, přičemž se procentní údaje vztahují na obsahy kovů, vztažené na
25 celkovou hmotnost katalyzátoru.

Vynález se dále týká katalyzátoru, který obsahuje 0,5 až 2,0 % hmotnostní palladia a/nebo jeho sloučenin, 0,2 až 1,3 % hmotnostního zlata a/nebo jeho sloučenin a 0,3 až 10 % hmotnostních sloučenin alkalických kovů na nosiči, přičemž dodatečně obsahuje 0,01 až 1 % hmotnostní
30 nejméně jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan, a/nebo jeho sloučenin, přičemž se procentní údaje vztahují na obsahy kovů, vztažené na celkovou hmotnost katalyzátoru.

35 Způsob přípravy katalyzátorů podle vynálezu je výhodně následující (US-A-3 775 342, US-A-4 048 096, US-A-5 332 710) :

(1) Nejprve jsou částice nosiče napuštěny jednou nebo vícekrát tak, že se dobře promísí nejméně s jedním roztokem nejméně jedné soli palladia a zlata a nejméně jednou solí nejméně
40 jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan.

(2) Předupravený nosič je upraven fixačním roztokem s alkalickou reakcí, což má za následek
45 vysrážení vzácných kovů a lanthanoidových kovů ve formě vodonerozpustných sloučenin na povrchu částic nosiče, čímž jsou kovy fixovány.

(3) Sloučeniny vzácných kovů, nanesené na částicích nosiče, jsou redukovány na příslušné odpovídající kovy úpravou redukčním činidlem. Tímto způsobem je připravena slupka vzácného kovu, napuštěná nejméně jedním lanthanoidovým kovem na povrchu částic nosiče.
50

(4) Rušící anionty jsou odstraněny promýváním upraveného katalyzátoru.

(5) Upravený katalyzátor je vysušen při teplotě, která nepřekračuje 150 °C.

(6) Vysušený nosič je upraven roztokem, který obsahuje nejméně jednu sloučeninu alkalického kovu.

5 (7) Nakonec je upravený nosič vysušen při teplotě, která nepřekračuje 150 °C.

Při způsobu podle kroku (1) se může také postupovat tak, že roztoky solí, které obsahují katalyticky aktivní látky na nosiči, se mohou nanést použitím jednonásobného nebo vícenásobného postříkání, napařením nebo ponořením.

10

Pod pojmem "lanthanoidové kovy" se rozumí 14 prvků vzácných zemin, tj. cer, praseodym, neodým, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium a lutecium a prvky skandium, yttrium a lanthan, protože se jejich chemické chování podobá chování prvků vzácných zemin.

15

Vhodné nosiče jsou známé materiály inertních nosičů, jako je kyseliny křemičitá, oxid hlinitý, hlinitokřemičitany, křemičitany, oxid titanu, oxid zirkonia, titaničitany, karbid křemíku a uhlí. Obzvláště vhodné nosiče tohoto typu jsou nosiče se specifickým povrchem 40 až 350 m²/g (měřeno metodou BET) a středním poloměrem pórů 5 až 200 nm (měřeno rtuťovou porozimetrií), obzvláště kyselina křemičitá (SiO₂) a směsi SiO₂O/Al₂O₃. Tyto nosiče mohou být použity v jakékoliv formě, jako například ve formě kuliček, tablet, kroužků, hvězdic nebo částic dalších tvarů s průměrem nebo délkou a tloušťkou všeobecně 3 až 9 mm.

20

Nosiče tohoto typu mohou být připraveny například z aerogenního SiO₂ nebo aerogenní směsi SiO₂/Al₂SiO₃, které mohou být připraveny například plamennou hydrolyzou chloridu křemičitého nebo směsi chloridu křemičitého a chloridu hlinitého v kyslíko-vodíkovém plamenu (US-A-3 939 199).

25

Vhodná rozpouštědla pro soli palladia, zlata, alkalických kovů a lanthanoidových kovů jsou všechny sloučeniny ve kterých jsou vybrané soli rozpustné a které mohou být opět snadno odstraněny po napuštění následujícím sušením. Pro acetáty jsou obzvláště vhodné nesubstituované karboxylové kyseliny s 2 až 10 uhlíkovými atomy, jako je kyselin octová, kyselina propionová, kyselina na izomáselná a různé kyseliny valerové. Mezi karboxylovými kyselinami je výhodně používána kyselina octová z důvodu jejích fyzikálních vlastností a také z důvodů ekonomických. Voda je obzvláště vhodná pro chloridy a chlorové a acetátové komplexy. Dodatečné použití dalšího rozpouštědla je vhodné, jestliže jsou soli nedostatečně rozpustné v kyselině octové a vodě. Tak například chlorid palladnatý může být značně lépe rozpuštěn ve vodném roztoku kyseliny octové než v ledové kyselině octové. Vhodná dodatečná rozpouštědla jsou ta, která jsou inertní a jsou mísitelná s kyselinou octovou nebo vodou. Rozpouštědla, která mohou být použita jako přísady kyseliny octové, jsou ketony, jako je aceton nebo acetylaceton, dále také ethery, jako je tetrahydrofuran nebo dioxan, ale také uhlovodíky, jako je benzen.

35

40

Je možné použít více solí palladia, zlata, alkalického kovu a obzvláště lanthanoidového kovu, ale všeobecně je správně použita jedna sůl každého z těchto prvků.

45

Prvky palladium a zlato, které mají být naneseny při odpovídajícím způsobu kroku (1), a odpovídající nanášený lanthanoidový kov, mohou být aplikovány ve formě roztoků solí, jednotlivě nebo také v jakékoliv vhodné kombinaci a v jakékoliv vhodné posloupnosti, výhodně použitím jednoho roztoku, který obsahuje tyto prvky, které mají být naneseny ve formě solí. Obzvláště výhodné je použití jednoho roztoku, který obsahuje přesně jednu sůl každého z těchto prvků, které mají být aplikovány.

50

Tento roztok výhodně obsahuje sůl jednoho lanthanoidového kovu, ale je také možné použít roztok, který obsahuje vždy jednu sůl různých lanthanoidových kovů.

Tam, kde se všeobecně vyjadřuje "roztok solí", se stejný pojem aplikuje analogicky na případ, kde je více roztoků používáno v posloupnosti, přičemž každý obsahuje pouze část celkového množství solí, které mají být naneseny, v každém případě sumu množství jednotlivých částí z celkového množství solí, které mají být aplikovány na nosič.

Pro způsob kroku (1) je roztok solí aplikován na částice nosiče tak, že se tyto jednou nebo vícekrát sytí tímto roztokem, přičemž celkový objemu roztoku se použije v jednom nebo dvou nebo více částečných objemů. Je však vhodné použít celkový objem roztoku solí najednou, takže částice nosiče jsou napuštěny požadovaným množstvím prvků, které mají být aplikovány, jedním napuštěním, přičemž sušení může následovat okamžitě. V případě postupného napouštění ve více částečných objemech je sušení prováděno okamžitě po každém napouštění.

"Okamžitě" sušení v této souvislosti znamená, že sušení napuštěných částic musí být zahájeno bez zpoždění. Pro tento případ je všeobecně postačující, aby bylo sušení částic zahájeno ne později než půl hodiny po ukončení napouštění.

Napuštění částic nosiče roztokem nanášených solí je prováděno převrstvením částic nosiče roztokem a popřípadě vylitím nebo odfiltrováním přebytečného roztoku. S ohledem na ztráty roztoku je výhodné používat pouze množství roztoku, které odpovídá celkovému objemu pórů nosiče katalyzátoru.

Je vhodné částice nosiče během napouštění dobře mísit, například v otáčivé nebo pohybující se nádobě nebo v mísicím bubnu, přičemž může okamžitě následovat sušení. Rychlost otáčení nebo intenzita míchání musí být na jedné straně dostatečné k zajištění dobrého promísení a zvlhčení částic nosiče, ale na druhé straně nesmí být velká, protože potom dochází ke značnému oteru materiálu nosiče.

Roztok solí by měl mít teplotu, která je dostatečně vysoká, aby bylo zabráněno srážení solí během aplikace na nosič. Teplota by však neměla být všeobecně o mnoho vyšší než 70 °C, aby bylo zabráněno nadměrnému odpařování rozpouštědla a rozkladu sloučenin vzácných kovů.

Zpracováním částic nosiče, napuštěných podle kroku (1), roztokem s alkalickou reakcí se převedou soli nanesených prvků na vodonerozpustné sloučeniny a tím jsou sloučeniny fixovány na povrchu nosiče (krok (2)).

Jako fixační roztoky se dají použít například vodné roztoky s alkalickou reakcí. Příklady těchto roztoků jsou vodné roztoky křemičitanů alkalických kovů, uhličitany alkalických kovů, hydrogenuhličitany alkalických kovů nebo hydroxidy alkalických kovů.

Výhodně je používán vodný roztok hydroxidů alkalických kovů, obzvláště hydroxid draselný nebo sodný. Vodné roztoky, které obsahují sloučeniny bóru, mohou být také použity jako roztoky s alkalickou reakcí. Obzvláště vhodné jsou v tomto případě roztoky boraxu, tetraboritanu draselného nebo směsi roztoku hydroxidu alkalického kovu a kyseliny borité. Alkalické roztoky mohou mít pufovací vlastnosti.

Množství sloučeniny s alkalickou reakcí, přítomné ve fixačním roztoku, je výhodně takové, že je přinejmenším postačující pro stechiometrickou reakci nanesených solí palladia, zlata a lanthanoidového kovu na vodonerozpustné sloučeniny.

Je však také možné použít přebytek sloučeniny s alkalickou reakcí, přítomné ve fixačním roztoku, přičemž přebytek je všeobecně 1 až 10-násobkem stechiometricky potřebného množství.

Objem fixačního roztoku musí být přinejmenším postačující k úplnému potažení napouštěného nosiče fixačním roztokem. Fixování výhodně probíhá použitím metody rotačního ponoření, popsané v patentu US-A-5 332 710, na který je zde odkazováno. Tato technika je charakterizovaná tím, že se fixačním roztokem úplně pokrytým nosičem od počátku zpracování s fixačním roztokem rotačně pohybuje.

Může být použit každý typ otáčení nebo podobné zpracování, které udržuje částice nosiče v pohybu, protože přesný a správný způsob není rozhodující. Avšak intenzita míchání je důležitá. Měla by být postačující pro to, aby byl celý povrch napuštěného nosiče zvlhčen stejnoměrně alkalickým fixačním roztokem.

Upravený nosič je pak ponechán ve fixačním roztoku v klidu při teplotě místnosti až po dobu 16 hodin, aby bylo zajištěno, že jsou aplikované soli palladia, zlata a lanthanoidového kovu úplně vysráženy ve formě vodonerozpustných sloučenin na nosiči katalyzátoru.

Reakce na nosiči však může být také provedena při zvýšené teplotě, například při 70 °C.

Po dokončení fixace je fixační roztok nad sedlinou vylit. Popřípadě může po tomto kroku následovat promytí upraveného nosiče k odstranění rozpustných sloučenin, které jsou přítomny na nosiči, například chloridů alkalických kovů, uvolněných ve fixačním kroku a popřípadě přítomného přebytku sloučeniny s alkalickou reakcí, přítomné ve fixačním roztoku.

Z tohoto důvodu je upravený nosič promýván promývací kapalinou, výhodně proudem demineralizované vody, při teplotě místnosti. Vymývání je prováděno do té doby, dokud nejsou rušící anionty, například chloridy, úplně odstraněny z nosiče.

Vlhký napuštěný nosič katalyzátoru pak může být sušen, což je vhodné, když je prováděna následující redukce nanesených sloučenin vzácných kovů na příslušné odpovídající kovy (krok (3)) v plynné fázi.

Redukce vodonerozpustných sloučenin, fixovaných na nosiči katalyzátoru, na příslušné odpovídající kovy může být provedena plynným redukčním činidlem (krok (3)).

Teplota redukce je všeobecně mezi 40 a 260 °C, výhodně mezi 70 a 200 °C. Pro redukci je všeobecně vhodné používat redukční činidlo, které je naředěno inertním plynem a obsahuje 0,01 až 50 % objemových, výhodně 0,5 až 20 % objemových redukčního činidla. Je možné použít jako inertní plyn například dusík, oxid uhličitý nebo vzácný plyn. Příklady vhodných redukčních činidel jsou vodík, methanol, formaldehyd, ethylen, propylen, izobutylen, butylen nebo jiné olefiny. Redukce může být také prováděna v kapalně fázi při teplotě od 0 °C do 90 °C, výhodně od 15 do 25 °C. Příklady redukčních činidel, která mohou být použita, jsou vodné roztoky hydrazinu, kyseliny mravenčí nebo borohydridy alkalických kovů, výhodně borohydrid sodný. Množství redukčního činidla závisí na množství vzácných kovů, redukční ekvivalent by se měl přinejmenším alespoň rovnat oxidačnímu ekvivalentu, ale větší množství redukčního činidla nejsou škodlivá.

Je důležité vybrat redukční podmínky v kroku redukce tak, že fixované vodonerozpustné sloučeniny vzácných kovů jsou redukovány na příslušné odpovídající vzácné kovy. Na druhé straně je nepodstatné, zdali jsou fixované vodonerozpustné sloučeniny lanthanoidových kovů také konvertovány při vybraných redukčních podmínkách na příslušné odpovídající lanthanoidové kovy, protože pro vhodnost nových katalyzátorů pro přípravu vinylacetátu není rozhodující, zdali jsou lanthanoidové kovy přítomny jako prvky a/nebo jejich sloučeniny ve slupce vzácného kovu nových katalyzátorů.

Jestliže po dokončení fixace (krok (2)) není použit žádný krok promývání, nebo když redukce probíhá ve vodném roztoku redukčního činidla, pak po dokončení redukce musí být upravený nosič katalyzátoru několikrát promyt k odstranění rušivých sloučenin, například k odstranění chloridových zbytků, vzniklých v kroku napouštění a uvolněných v důsledku fixace a redukce vzácných kovů (krok (4)).

Z tohoto důvodu je upravený nosič promýván nepřetržitě promývací kapalinou, výhodně proudem demineralizované vody při teplotě místnosti, dokud nejsou rušivé anionty, například chloridy, odstraněny.

Jestliže je v kroku (3) použit vodný roztok redukčního činidla, mohou být zbytky použitého redukčního činidla také odstraněny promývacím krokem.

Katalyzátor je pak sušen při teplotách, které nepřekračují 150 °C (krok (5)).

V kroku (6) je pak vysušený nosič katalyzátoru upraven, výhodně napuštěn, jednou nebo vícekrát roztokem sloučeniny alkalického kovu, přičemž celkový objem roztoku je použit najednou nebo rozdělen na části. Je však vhodné použít celkový objem roztoku najednou tak, že jsou částice nosiče napuštěny požadovaným množstvím sloučeniny alkalického kovu, která má být aplikována, jedním napuštěním. V případě jednoho nebo vícenásobného napuštění je objem roztoku sloučeniny alkalického kovu všeobecně mezi 60 a 110 %, výhodně mezi 80 a 100 % objemu porů.

Roztok sloučeniny alkalického kovu může být také aplikován na nosič jedním nebo vícenásobným postříkáním, napařením nebo ponořením.

Po úpravě roztokem sloučeniny alkalického kovu je nosič katalyzátoru nakonec vysušen při teplotě ne vyšší než 150 °C (krok (7)).

Sloučenina alkalického kovu je použita v takovém množství, že nosič katalyzátoru obsahuje 0,1 až 10 % hmotnostních alkalického kovu po vysušení.

Sušení upraveného nosiče katalyzátoru, prováděné v krocích (5) a (7), probíhá v proudu horkého vzduchu nebo v proudu inertního plynu, například v proudu dusíku nebo kyslíčnicku uhličitého. Teplota během tohoto sušení by měla být všeobecně 60 až 150 °C, výhodně 100 až 150 °C. Sušení je popřípadě prováděno za sníženého tlaku, všeobecně od 0,01 MPa do 0,08 MPa.

Jestliže sušení tvoří část kroku (1) a popřípadě i dalších kroků, postupuje se stejným způsobem.

Hotové slupkové katalyzátory, obsahující palladium, zlato, alkalický kov a nejméně jeden lanthanoidový kov, mají následující obsahy kovů:

	Obsah palladia:	všeobecně 0,5 až 2,0 % hmotnostní, výhodně 0,6 až 1,5 % hmotnostních,
45	Obsah zlata:	všeobecně 0,2 až 1,3 % hmotnostní, výhodně 0,3 až 1,1 % hmotnostní,
	Obsah alkalického kovu:	všeobecně 0,3 až 10 % hmotnostních, a výhodně je používán draslík.
50	Obsah draslíku:	všeobecně 0,5 až 4,0 % hmotnostní, výhodně 1,5 až 3,0 % hmotnostní,

Obsah lanthanoidového

kovu: všeobecně 0,01 až 1 % hmotnostní,
výhodně 0,05 až 0,5 % hmotnostních.

- 5 Jestliže je více než jeden lanthanoidový kov použit k napuštění slupkových katalyzátorů, obsahujících palladium, zlato a alkalický kov, pak pojem "obsah lanthanoidového kovu znamená celkový obsah všech lanthanoidových kovů, přítomných v upraveném katalyzátoru. Uváděná procenta se vždy týkají množství prvků palladium, zlato, alkalický kov a lanthanoidový kov, které jsou přítomny v katalyzátoru, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru (aktivní prvky plus anionty plus materiál nosiče).

- 15 Vhodné soli jsou všechny soli palladia, zlata, alkalického kovu a lanthanoidového prvku, které jsou rozpustné, výhodně jsou používány acetáty, chloridy a acetátové a chlorové komplexy. Avšak v případě rušivých aniontů, jako například v případě chloridů, musí být zajištěno, že jsou tyto anionty v podstatě odstraněny před použitím katalyzátoru. Toto probíhá promýváním napuštěného nosiče například vodou potom, co bylo například palladium a zlato, které byly aplikovány jako chlorid, konvertovány na nerozpustnou formu, například fixací sloučeninami s alkalickou reakcí a/nebo redukcí (kroky (2) a (3)).

- 20 Obzvláště vhodné soli palladia a zlata jsou chlorid, chlorové komplexy a karboxyláty, výhodně soli alifatických monokarboxylových kyselin s 2 až 5 uhlíkovými atomy, například acetát, propionát nebo butyrát. Další vhodné příklady jsou dusičnan, dusitan, oxidhydrát, šťavelan, acetylacetonát nebo acetoacetát. Z důvodu dobré rozpustnosti a využitelnosti jsou obzvláště výhodné jako soli palladia a zlata chloridy a chlorové komplexy palladia a zlata.

- 25 Výhodně používaná sloučenina alkalického kovu je nejméně jedna sloučenina sodíku, draslíku, rubidia nebo cezia, obzvláště sloučenina draslíku. Obzvláště výhodné sloučeniny jsou karboxyláty, zejména acetáty a propionáty. Sloučeniny, které jsou konvertovány při reakčních podmínkách na acetát alkalického kovu, jako jsou například hydroxid, oxid nebo uhličitán, jsou také vhodné.

- 30 Používaná sloučenina lanthanoidového kovu je výhodně nejméně jedna sloučenina praseodymu, neodymu, samaria, europa nebo dysprosia. Je však také možné používat směsi těchto sloučenin.

- 35 Chloridy, dusičnany, acetáty a acetylacetonáty jsou obzvláště vhodné jako sloučeniny lanthanoidového kovu.

V nových katalyzátorech podle předloženého vynálezu jsou vzácné kovy a obzvláště lanthanoidové kovy a/nebo jejich sloučeniny aplikovány ve slupce na částicích nosiče.

- 40 Vinylacetát se všeobecně připravuje vedením proudu kyseliny octové a plynů, obsahujících ethylen a kyslík, při teplotách od 100 do 220 °C, výhodně od 120 do 200 °C, při tlacích od 0,1 do 2,5 MPa, výhodně od 0,1 do 2,0 MPa, přes hotový katalyzátor, přičemž je možné recyklovat nezreagované složky. Za určitých okolností je také výhodné provádět ředění inertními plyny, jako je dusík nebo oxid uhličitý. Oxid uhličitý je obzvláště vhodný pro ředění, protože se tvoří v malých množstvích během reakce.

- 50 Při stejných reakčních podmínkách je možné pomocí nových katalyzátorů připravit více vinylacetátu na objem reaktoru za jednotku času ve srovnání se známými katalyzátory při současně zlepšené selektivitě.

Tím je usnadněno zpracování vzniklého surového vinylacetátu, protože obsah vinylacetátu, vypouštěného z reaktoru, je vyšší, což má dále za důsledek úsporu energie v části zpracování, vhodné zpracování je například popsáno v US-A-5 066 365.

Jestliže je na druhé straně požadováno udržení konstantního výtěžku na jednotku prostoru za jednotku času, je možné snížit reakční teplotu a tak provádět reakci selektivněji se stejnou celkovou produktivitou, přičemž se v tomto případě ušetří výchozí materiály. Toto je také spojeno se snížením množství oxidu uhličitého, který se tvoří jako vedlejší produkt a musí být proto odstraněn a se ztrátou strhávaného ethylenu, což je spojeno s tímto odstraňováním. Kromě toho tento způsob vede ke zvýšení využitelné životnosti katalyzátoru.

Následující příklady jsou určeny k objasnění vynálezu, ale neomezují ho. Procenta prvků palladia, zlata, draslíku nebo lanthanoidového prvku jsou hmotnostní procenta, vztažená k celkové hmotnosti katalyzátoru.

Použitý nosič katalyzátoru byl SiO_2 nosič, který je možno získat od firmy Süd-Chemie pod názvem KA 160 ve formě kuliček s průměrem 5 mm. Objem pórů 1 l nosiče byl 335 ml.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5,37 g (= 0,0164 mol) tetrachloropalladitanu draselného, 3,36 g (0,0089 mol) tetrachlorozlatitanu draselného a 0,74 g (0,0018 mol) pentahydrátu dusičnanu praseodymitého bylo společně odváženo a rozpuštěno v 90 ml demineralizované vody (objem roztoku = 100 % objemu pórů). Při mírném míchání byl tento roztok úplně adsorbován na 147,5 g materiálu nosiče při teplotě místnosti. K vysrážení nerozpustných sloučenin palladia, zlata a praseodymu, které vede k vytvoření slupky vzácných kovů, byl předupravený nosič smíchán s roztokem 3,1 g hydroxidu sodného ve 300 ml demineralizované vody. Okamžitě po přidání fixačního roztoku alkalického kovu byl nosič míchán v rotační odparce při rychlosti 5 otáček za minutu po dobu 2, 5 hodiny. K dokončení srážení byla směs odstavena při pokojové teplotě po dobu 14 hodin. Přebytkový roztok nad sedimentem pak byl vylit a směs byla promývána demineralizovanou vodou až do odstranění chloridu. Pro tuto úpravu byla nezbytná průtoková rychlost vody 200 ml/min po dobu přibližně 5 hodin. Ke kontrole odstranění chloridu byl do vody přidán roztok dusičnanu stříbrného a bylo provedena zkouška na vysrážení chloridu stříbrného. Katalyzátor byl následovně sušen při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin. Pak byl redukován plynou směsí, skládající se z 5 % objemových ethylenu a 95 % objemových dusíku, vedením této plyné směsi přes katalyzátor při teplotě 150 °C po dobu 5 hodin. Redukovaný katalyzátor pak byl napuštěn roztokem 10 g octanu draselného v 75 ml demineralizované vody (objem roztoku = 83 % objemu pórů) v dávkách a sušen horkým vzduchem při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin.

Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,16 % hmotnostního Pr.

Příklad 2

Způsob byl analogický jako v příkladu 1, ale použitá sloučenina lanthanoidového kovu bylo 0,71 g (0,0017 mol) pentahydrátu dusičnanu samaritého namísto pentahydrátu dusičnanu praseodymitého.

Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,16 % hmotnostního Sm.

Příklad 3

Způsob byl analogický jako v příkladu 1, ale 0,7 g (0,0016 mol) pentahydrátu dusičnanu europitého bylo použito jako sloučenina lanthanoidového kovu.

5

Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,15 % hmotnostního Eu.

10 Příklad 4

Způsob byla analogický jako v příkladu 1, ale 0,34 g (0,0008 mol) pentahydrát dusičnanu neodymitého bylo použito jako sloučenina lanthanoidového kovu.

15

Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,07 % hmotnostního Nd.

20 Příklad 5

Způsob byl analogický jako v příkladu 1, ale 0,6 g (0,0016 mol) hexahydrátu chloridu dysprositého bylo použito jako sloučenina lanthanoidového kovu.

25 Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,16 % hmotnostního Dy.

Příklad 6

30

Způsob byl analogický jako v příkladu 5, ale 0,3 g (0,008 mol) hexahydrátu chloridu dysprositého bylo použito jako sloučenina lanthanoidového kovu.

35 Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au, 2,5 % hmotnostního K a 0,08 % hmotnostního Dy.

Příklad 1a (srovnávací)

40 Způsob byl stejný jako v příkladu 1, ale žádné soli lanthanoidového kovu nebyly přidány do napouštěcího roztoku, obsahujícího tetrachloropalladitan draselný a tetrachlorozlatitan draselný.

Upravený katalyzátor obsahoval 1,1 % hmotnostního Pd, 1,1 % hmotnostního Au a 2,5 % hmotnostního K.

45

Nové katalyzátory, připravené jako v příkladech 1 až 6 a známý katalyzátor, připravený jako ve srovnávacím příkladu 1a, byly testovány v Bertyho reaktoru. Průměrná teplota pláště Bertyho reaktoru byla vybrána tak, že byla dodržena konstantní konverze kyslíku 45 %. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

50

Tabulka

Příklad	Měrný výkon reaktoru	Selektivita CO ₂
1	793	8.97
2	780	9.23
3	802	8.79
4	726	8.50
5	733	9.0
6	722	9.3
Porovnávací příklad 1a	683	10.9

5 Měrný výkon reaktoru (výtěžek na jednotku prostoru za jednotku času) je uváděn v gramech vinylacetátu na litr katalyzátoru a hodinu.

Selektivita CO₂ v % se vztahuje na množství zreagovaného ethylenu.

10 Překvapivě bylo zjištěno, že dokonce malé přídavky lanthanoidových kovů do známých katalyzátorů, obsahujících palladium, zlato a draslík, výrazně zlepšují selektivitu CO₂ a produktivitu (výtěžek na jednotku prostoru za jednotku času) těchto katalyzátorů při přípravě vinylacetátu.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny octové a kyslíku nebo
20 plynů, obsahujících kyslík, na katalyzátoru, který obsahuje 0,5 až 2,0 % hmotnostní palladia a/nebo jeho sloučenin, 0,2 až 1,3 % hmotnostní zlata a/nebo jeho sloučenin a 0,3 až 10 % hmotnostních sloučenin alkalických kovů na nosiči, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor dodatečně obsahuje 0,01 až 1 % hmotnostní nejméně jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium,
25 terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan, a/nebo jeho sloučenin, přičemž se procentní údaje vztahují na obsahy kovů, vztažené na celkovou hmotnost katalyzátoru.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor obsahuje nejméně
30 jednu draselnou sloučeninu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor obsahuje 0,05 % hmotnostního až 0,5 % hmotnostního lanthanoidového kovu, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

35

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že lanthanoidový kov je praseodym, samarium, europium, neodym nebo dysprosium.

40 5. Katalyzátor, který obsahuje 0,5 až 2,0 % hmotnostní palladia a/nebo jeho sloučenin, 0,2 až 1,3 % hmotnostního zlata a/nebo jeho sloučenin a 0,3 až 10 % hmotnostních sloučenin alkalických kovů na nosiči, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor dodatečně obsahuje 0,01 až 1 % hmotnostní nejméně jednoho lanthanoidového kovu, vybraného ze skupiny, zahrnující praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutecium, skandium, yttrium a lanthan, a/nebo jeho slouče-

nin, přičemž se procentní údaje vztahují na obsahy kovů, vztažené na celkovou hmotnost katalyzátoru.

5 6. Katalyzátor podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor obsahuje nejméně jednu sloučeninu draslíku.

10 7. Katalyzátor podle nároku 5 nebo 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor obsahuje 0,05 % hmotnostního až 0,5 % hmotnostního lanthanoidového kovu, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

15 8. Katalyzátor podle některého z nároků 5 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že lanthanoidový kov je praseodym, samárium, europium, neodým nebo dysprosium.

Konec dokumentu
