

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 9620079 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9620079**

(51) MPK⁶: **B01J 23/60** , B01J 23/656,
C07C 67/055, C07C 69/15

(22) Datum prijave: **10.05.1996**

(45) Datum objave: **30.06.1998**

(30) Prednost: **23.05.1995 US 08/448146;**
27.06.1995 DE 19523271

(86) PCT prijava: **10.05.1996 WO PCT/EP96/01994**

(87) PCT objava: **WO 96/37455, 28.11.1996**

(72) Izumitelj: **ABEL ROLAND, D-46147 Oberhausen, DE**

(73) Nosilec: **CELANESE GmbH, D-65926 Frankfurt am Main, DE**

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14 p.p. 322, 1000 Ljubljana, SI**

(54) **KATALIZATOR IN POSTOPEK ZA PRIPRAVO VINILACETATA**

(57) Predmet izuma sta katalizator in postopek za pripravo vinilacetata v plinasti fazi iz etilena, očetne kisline in kisika ali plinov, ki vsebujejo kisik, na katalizatorju, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali

njegove spojine, kadmijeve spojine, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali eno cirkonijsko spojino.

SI 9620079 A

Celanese GmbH

Katalizator in postopek za pripravo vinilacetata

Znano je, da lahko etilen v plinasti fazi presnovimo z očetno kislino in kisikom ali plini, ki vsebujejo kisik, na katalizatorjih z mirujočo plastjo, ki vsebujejo paladij/kadmij/alkalijsko kovino, v vinilacetat. Pri tem dobimo dobiček prostor-čas večji od 20 g/l . h (US-A-3 939 199, US-A-4 668 819, US-A-4 902 823, EP-A-0 403 950, US-A-5 225 388, EP-A-0 565 952, EP-A-0 634 208, EP-A-0 634 209, EP-A-0 634 214).

Sedaj smo presenetljivo ugotovili, da tovrstne katalizatorje znatno izboljšamo z dodatkom vsaj ene renijeve in/ali vsaj ene cirkonijeve spojine, se pravi, da dajo višji dobiček prostor-čas pri enaki ali višji selektivnosti sinteze vinilacetata in da se počasneje deaktivirajo.

Predmet izuma je potemtakem postopek za pripravo vinilacetata v plinasti fazi iz etilena, očetne kisline in kisika ali plinov, ki vsebujejo kisik, na katalizatorju, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali njegove spojine, kadmijeve spojine, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali vsaj eno cirkonijevo spojino.

Nadaljnji predmet izuma je katalizator, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali njegove spojine, kadmijeve spojine, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali vsaj eno cirkonijevo spojino.

Kot nosilci so primerni znani inertni nosilni materiali, kot kremenica, aluminijev oksid, alumosilikati, silikati, titanov oksid, cirkonijev oksid, titanati, silicijev karbid in oglje. Zlasti primerni so nosilci te vrste s specifično površino od 40 do 350 m²/g (izmerjeno z BET-metodo) in s srednjim radijem por od 50 do 2000 x 10⁻¹⁰ m (izmerjen z živosrebrovo porozimetrijo), predvsem kremenice (SiO₂) in zmesi SiO₂-Al₂O₃. Te nosilce uporabljamo v obliki kroglic, tablet, obročkov, zvezdic ali drugače oblikovanih delcev, katerih premer oz. katerih dolžina in debelina je splošno od 3 do 9 mm.

Prednostno je celokupni volumen por nosilca 0,4-1,2 ml/g, pri čemer naj manj kot 10 % tega volumna tvorijo "mikropore" s premerom por pod 30 x 10⁻¹⁰ m. Takšne nosilce lahko pripravimo iz aerogenega SiO₂ ali aerogene zmesi SiO₂-Al₂O₃, ki je v obliki steklastih mikrokrogel, ki jih lahko pripravimo npr. s plamensko hidrolizo silicijevega tetraklorida ali zmesi silicijevega tetraklorida-aluminijevega triklorida v plamenu vodik/kisik (US-A-3 939 199). Te mikrokrogle so na tržišču na razpolago pod imenom [®]Aerosil ali [®]Cabosil.

Zlasti prednostna je uporaba nosilca iz SiO₂ ali zmesi SiO₂-Al₂O₃ s površino od 50-250 m²/g in volumnom por od 0,4-1,2 ml/g, ki je stisnjen iz takšnih mikrokrogel ob uporabi organskih polnil (EP-A-0 403 950). Delci tega nosilca imajo velikost od 4 do 9 mm, pri čemer tvorijo 5 do 20 % volumna por nosilca pore z radijem od 200 do 3000 x 10⁻¹⁰ m in 50 do 90 % volumna por pore z radijem od 70 do 100 x 10⁻¹⁰ m. Zlasti koristno je, da te delce nosilca pripravimo iz mikrokrogel s tabletiranjem ali ekstrudiranjem ob dodatku enega ali več C₂ - C₂₀-karboksilatov Li, Mg, Al, Zn, Fe ali Mn kot veziv in ob dodatku organskih polnil (kot sladkorja, sečnine, višjih maščobnih kislin, parafinov z dolgimi verigami, mikrokristalinične celuloze) in maziv (kot kaolina, grafita, kovinskih mil) (US-A-5 225 388). Delce nato žarimo v plinih, ki vsebujejo O₂, pri okoli 500-900 °C okoli 0,25-5 ur.

Katalitsko aktivne snovi lahko nanesemo na nosilec na običajen način, npr. z enkratno ali večkratno impregnacijo nosilca z raztopino aktivnih snovi, naknadnim sušenjem in, po izbiri, z redukcijo. Seveda pa lahko aktivne snovi nanesemo tudi z npr. enkratnim ali večkratnim naprševanjem, naparevanjem ali potapljanjem ali z obarjanjem na nosilec.

Kot topila za katalitsko aktivne snovi so predvsem primerne voda ali nesubstituirane karboksilne kisline z 2 do 10 atomi ogljika, kot je očetna kislina, propionska kislina,

n- in izo-maslena kislina in različne valerianske kisline. Zaradi svojih fizikalnih lastnosti in tudi iz gospodarskih razlogov, uporabimo kot karboksilno kislino prednostno očetno kislino. Dodatna uporaba inertnega topila je smiselna takrat, kadar uporabimo karboksilno kislino, v kateri snovi niso dovolj topne. Tako se npr. paladijev klorid znatno bolje raztaplja v vodni očetni kislini, kot v ledocetni kislini. Kot dodatna topila pridejo v poštev tista, ki so inertna in ki se mešajo s karboksilno kislino, npr. voda ali etri, kot je tetrahidrofuran ali dioksan, pa tudi ogljikovodiki kot benzen.

Pripravimo lahko bodisi takoimenovane "popolnoma impregnirane" katalizatorje, pri katerih so katalitično aktivne kovinske spojine prodrle do jedra v delcu nosilca, ali pa takoimenovane "površinsko impregnirane katalizatorje" ("lupinaste katalizatorje"), pri katerih kovinske soli niso prodrle do jedra, pač pa le v bolj ali manj debel zunanji del delcev nosilca, t.j. takoimenovano lupino delcev. V obeh primerih lahko elemente, ki jih želimo nanesti, nanesemo posamezno v obliki raztopin njihovih spojin, ali tudi v poljubnih kombinacijah. Prednostno uporabljamo raztopine, ki vsebujejo vsaj eno spojino vsakega izmed elementov, katerega želimo nanesti. Posebno prednostna je uporaba ene same raztopine, ki vsebuje natančno eno spojino vsakega izmed elementov, katerega želimo nanesti. Kadar v nadaljevanju govorimo o "raztopini", s tem mislimo raztopino, ki vsebuje vsaj eno spojino enega od elementov Pd, alkalijsko kovino, Cd, Re, Zr, ali raztopino, ki vsebuje vsaj eno spojino iz dveh ali več teh elementov.

Za pripravo popolnoma impregniranih katalizatorjev prednostno postopamo na naslednji način (US-A-4 902 823, US-A-3 393 190, US-A-4 668 819):

Impregnacijo katalizatorskega nosilca z raztopino aktivnih komponent izvedemo tako, da nosilni material preplastimo z raztopino in nato, po izbiri, prebitno raztopino odlijemo ali odfiltriramo. Z ozirom na izgube raztopine je koristno, da uporabimo le količino raztopine, ki ustreza integralnemu volumnu por katalizatorskega nosilca in da previdno mešamo, tako da se delci nosilnega materiala enakomerno omočijo. Smotno je, da impregnacijski postopek in mešanje izvedemo istočasno, npr. v vrtečem bobnu ali v bobenskem sušilniku, čemur lahko takoj sledi sušenje. Nadalje je v splošnem smotno, da dimenzioniramo tako sestavo raztopine, katero uporabimo za impregnacijo katalizatorskega nosilca, da nanesemo želeno količino aktivne snovi z enkratno impregnacijo. Seveda pa lahko to količino nanesemo tudi z večimi impregnacijami, pri čemer prednostno po vsaki impregnaciji

izvedemo sušenje.

Za pripravo površinsko impregniranih katalizatorjev prednostno postopamo po eni izmed treh naslednjih metod, pri čemer vedno uporabimo raztopino vsaj ene spojine iz vsaj enega od elementov Pd, alkalijske kovine, Cd, Re in/ali Zr, z dinamično viskoznostjo vsaj 0,003 Pa.s, prednostno 0,005 do 0,009 Pa.s:

1. Delce nosilca, medtem ko jih močno mešamo, enkrat ali večkrat poškropimo z raztopino v obliki kapljic, ki imajo povprečni premer vsaj 0,3 mm, ali v obliki tekočih curkov in po vsakem škropljenju takoj posušimo. "Takojšnje" sušenje pri tem pomeni, da moramo s sušenjem poškropljenih delcev začeti hitro. Pri tem splošno zadošča, da začnemo s sušenjem delcev najkasneje znotraj 30 minut potem, ko končamo s škropljenjem. Volumen raztopine znaša pri vsakem škropljenju 5 do 80 % volumna por delcev nosilca. Ta metoda je obširno opisana v EP-A-0 634 214, na katero se tu izrecno sklicujemo ("vključena z referenco").
2. Delce nosilca, medtem ko jih močno mešamo, enkrat ali večkrat impregniramo z raztopino in jih po vsaki impregnaciji takoj posušimo. Pri tem pomeni "takojšnje" sušenje isto, kot pri 1. metodi, in volumen raztopine pri vsaki impregnaciji je 5 do 80 % volumna por delcev nosilca. Ta metoda je obširno opisana v EP-A-0 634 209, na katero se tu prav tako izrecno sklicujemo.
3. Delce nosilca enkrat ali večkrat impregniramo z raztopino in jih po vsaki impregnaciji posušimo, toda volumen raztopine, za razliko od 2. metode, ni navzgor omejen: sedaj znaša pri vsaki impregnaciji več kot 80 % volumna por. Zaradi večjega volumna raztopine močno mešanje ni več nujno potrebno, čeprav je splošno koristno. Namesto tega mora biti trajanje vsake impregnacije, kot tudi čas do začetka le-tej sledečega sušenja, t.j. čas od začetka vsake impregnacije do začetka sušenja, ki ji sledi, tako kratek, da potem, ko končamo z zadnjim sušenjem, lupina s 5-80 % volumna por delcev nosilca vsebuje katalitsko aktivne elemente. Kako kratek čas moramo izbrati za ta namen zlahka določimo s predhodnimi poizkusi. Ta metoda je obširno opisana v EP-A-0 634 208, na katero se tu prav tako izrecno sklicujemo.

Primerna metoda za določanje dosežene debeline lupine pri pripravljenih površinsko-impregniranih katalizatorjih sestoji iz razreza reprezentativnega števila impregniranih in posušenih delcev nosilca in merjenja debelin lupin pod mikroskopom. Pri tem naj bi imelo prednostno manj kot 5 % delcev debelino lupine, ki odstopa od želene vrednosti za več kot 15 %.

Sušenje impregniranega oz. poškopljenjega katalizatorskega nosilca lahko izvedemo tako pri popolnoma impregniranih katalizatorjih, kot tudi pri površinsko impregniranih katalizatorjih prednostno pod znižanim tlakom (0,1 do 0,8 bar). Temperatura pri sušenju naj splošno znaša 50 do 80 °C, prednostno 50 do 70 °C. Nadalje je splošno priporočljivo, da sušenje izvedemo v toku inertnega plina, npr. v toku dušika ali ogljikovega dioksida. Preostala vsebnost topila po sušenju naj bo prednostno manjša od 8 mas.%, še zlasti manjša od 6 mas.%.

Gotovi katalizatorji naj vsebujejo naslednje količine katalitsko aktivnih elementov:

Vsebnost paladija znaša splošno 0,6 do 3,5 mas.%, prednostno 0,8 do 3,0 mas.%, še zlasti 1,0 do 2,5 mas.%. Vsebnost alkalijskega elementa znaša splošno 0,3 do 10 mas.%.

Prednostno uporabljamo kalij in sicer splošno 0,5 do 4,0 mas.%, prednostno 1,0 do 3,0 mas.%, še zlasti 1,5 do 2,5 mas.%.

Vsebnost kadmija znaša splošno 0,1 do 2,5 mas.%, prednostno 0,4 do 2,5 mas.%, še zlasti 1,3 do 2 mas.%.

Vsebnost renija ali cirkonija znaša splošno 0,05 do 3 mas.%, prednostno 0,05 do 1 mas.%, še zlasti 0,05 do 0,5 mas.%.

Renij in cirkonij sta lahko v katalizatorju prisotna skupaj, pri čemer je v takem primeru celokupna vsebnost obeh elementov znotraj navedenih območij.

Navedeni odstotki se nanašajo na že v katalizatorju prisotne količine elementov Pd, alkalijskega elementa, Cd, Zr in/ali Re, glede na celokupno maso katalizatorja (aktivni elementi plus anioni plus nosilni material).

Za nanašanje na nosilec so primerne vse spojine paladija, kadmija, alkalijske kovine, renija in cirkonija, ki so topne, in ki ne vsebujejo nobenih za katalizator strupenih sestavin, kot npr. žvepla; prednostni so acetati in kloridi. Pri tem pa moramo v primeru kloridov zagotoviti, da kloridne ione odstranimo pred uporabo katalizatorja za sintezo vinilacetata. To dosežemo z izpiranjem lakiranega nosilca, npr. z vodo, potem, ko paladij, nanešen kot klorid, prevedemo v netopno obliko, npr. z redukcijo in/ali z obarjanjem s hidroksidi.

Kot spojine paladija so zlasti primerni karboksilati, prednostno soli alifatskih monokarboksilnih kislin z 2 do 5 atomi ogljika, kot je acetat, propionat ali butirat. Nadalje so primerni npr. nitrat, nitrit, oksihidrat, oksalat, acetilacetonat, acetoacetat. Zaradi svoje dobre topnosti in dostopnosti, je posebno prednostna paladijeva spojina paladijev acetat.

Kot alkalijsko spojino prednostno uporabimo vsaj eno K-, Rb- ali Cs-spojino, še zlasti vsaj eno K-spojino. Kot spojine so primerni predvsem karboksilati, še zlasti acetati in propionati. Primerne so tudi spojine, ki pod reakcijskimi pogoji preidejo v acetat, kot je hidroksid, oksid ali karbonat.

Kot kadmijeva spojina je predvsem primeren acetat.

Kot cirkonijeva spojina je predvsem primeren acetat in acetilacetonat.

Kot renijeva spojina sta posebno primerna Re_2O_7 in $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$.

Če izvedemo redukcijo paladijeve spojine, kar je včasih koristno, lahko za ta namen uporabimo plinasto redukcijsko sredstvo. Primerni so npr. vodik, metanol, formaldehid, etilen, propilen, izobutilen, butilen in drugi olefini. Reakcijska temperatura leži splošno med 40 in 260 °C, prednostno med 70 in 200 °C. Splošno je smotrno, da uporabimo redukcijsko sredstvo razredčeno z inertnim plinom, ki vsebuje 0,01 do 50 vol.%, prednostno 0,5 do 20 vol.% redukcijskega sredstva. Kot inerten plin lahko uporabimo npr. dušik, ogljikov dioksid ali žlahten plin. Količina redukcijskega sredstva je odvisna od količine paladija; redukcijski ekvivalent naj bi znašal vsaj 1- do 1,5-krat oksidacijskega ekvivalenta, toda večje količine redukcijskega sredstva ne škodijo. Redukcijo izvedemo po sušenju.

Pripravo vinilacetata izvedemo z vodenjem očetne kisline, etilena in kisika ali plinov, ki vsebujejo kisik, pri temperaturah od 100 do 220 °C, prednostno 120 do 200 °C, in pri tlakih od 1 do 25 bar, prednostno 1 do 20 bar, preko gotovega katalizatorja, pri

čemer lahko nezreagirane komponente krožijo. Smiselno vzdržujemo koncentracijo kisika pod 10 vol.% (glede na plinsko zmes brez oetne kisline). Včasih je koristno tudi razredčenje z inertnimi plini, kot je dušik ali ogljikov dioksid. Ogljikov dioksid je še zlasti primeren za razredčevanje v primeru krožnega postopka, saj se med reakcijo tvori v majhnih količinah.

S pomočjo katalizatorjev v smislu izuma dosežemo višji dobiček, prostor-čas in enako ali višjo selektivnost pri daljši delovni dobi katalizatorja, kot s katalizatorji, ki ne vsebujejo renija ali cirkonija.

Naslednji primeri naj pojasnijo izum. Odstotne navedbe elementov Pd, Cd, Zr, Re in K so masni odstotki glede na celokupno maso katalizatorja.

Kot katalizatorski nosilec smo uporabili SiO_2 v obliki tablet s premerom in višino po 6 mm. Tablete smo stisnili iz prahu [®]Aerosil-a s pomočjo magnezijevega stearata kot veziva, skladno z US-A-5 225 388. Površina nosilca je znašala 120 mg^2/g , njegov volumen por je bil 0,784 ml/g in njegova nasipna teža je bila 500 g/l. Volumen por 1 l nosilca je bil 392 ml.

I. Popolnoma impregnirani katalizatorji

Primerjalni primer 1

1 l nosilca iz kremenice smo impregnirali z raztopino iz 24,3 g paladijevega acetata, 21,3 g kadmijevega acetata in 23,8 g kalijevega acetata v 392 ml ledocetne kisline (volumen raztopine = 100 % volumna por nosilca), pri 60 °C. Nato smo ga sušili v sušilni omari pri 200 mbar pod dušikom, dokler ni bila rezidualna vsebnost oetne kisline 6 mas.%; temperatura sušenja je znašala 65 °C. Gotov katalizator je vseboval 2,3 mas.% Pd, 1,8 mas.% Cd in 1,9 mas.% K. Bil je popolnoma, t.j. do jedra impregniran.

50 ml tega katalizatorja smo napolnili v reakcijsko cev z notranjim premerom 8 mm in dolžino 1,5 m. Nato smo pri tlaku 8 bar (vstop reaktorja) in temperaturi katalizatorja 150 °C, plin, ki smo ga želeli zreagirati, vodili več dni preko katalizatorja. Ta plin je bil sestavljen iz 27 vol.% etilena, 55 vol.% dušika, 12 vol.% oetne kisline in 6 vol.% kisika. Rezultati so razvidni iz tabele 1. V tej tabeli pomeni "relativna hitrost padca storilnosti" kvocient padca storilnosti (= začetna storilnost

poizkusa minus končna storilnost poizkusa) in trajanja poizkusa, z ozirom na kvocient katalizatorja, uporabljenega v primerjalnem primeru 1. Ta katalizator ima torej kvocient (= relativna hitrost padca storilnosti) 1.

PRIMER 1a

Postopamo kot v primerjalnem primeru 1, z izjemo, da raztopina dodatno vsebuje 7,5 g cirkonijskega acetilacetona in znaša količina ledocetne kisline 389 ml. Rezultati so razvidni iz tabele 1.

PRIMER 1b

1 l Katalizatorja, pripravljenega kot v primerjalnem primeru 1, impregniramo z raztopino iz 4,2 g Re_2O_7 v 308 ml vode (volumen raztopine = 100 % volumna por katalizatorja) pri sobni temperaturi. Nato ga sušimo kot v primerjalnem primeru 1, dokler ni dosežena vsebnost vode 6 mas.%. Testiranje izvedemo kot v primerjalnem primeru 1. Rezultati so razvidni iz tabele 1.

TABELA 1 (Popolnoma impregnirani katalizatorji)

	Storilnost* (g/lh)	Selektivnost (%)	Relativna hitrost padca storilnosti
Primerjalni primer 1	813	94,3	1
Primer 1a	870	94,5	0,7
Primer 1b	840	94,8	0,7

* Začetna storilnost (gram vinilacetata na liter katalizatorja in uro).

II. Površinsko impregnirani katalizatorji

Primerjalni primer 2

Pri 65 °C raztopimo 25,3 g paladijevega acetata, 25 g kadmijevega acetata in 25,3 g kalijevega acetata v 130,0 ml brezvodne očetne kisline (ledocetne kisline) (volumen raztopine = 33 % volumna por) in visoko viskozno raztopino (7 mPa.s) napolnimo v posodo, predhodno segreto na 65 °C. Prav tako segrejemo na 65 °C 1 l

katalizatorskega nosilca in ga namestimo v bučo. Nato delce nosilca prelijemo s celotno impregnacijsko raztopino in tako dolgo močno mešamo, dokler delci popolnoma ne vpijejo te raztopine. Ta postopek je končan po 3 minutah.

Nato katalizator posušimo kot v primerjalnem primeru 1. Gotov katalizator vsebuje 2,3 mas.% Pd, 1,8 mas.% Cd in 1,9 mas.% K. Debelina lupine znaša 0,8 mm.

Testiranje izvedemo kot v primerjalnem primeru 1. Rezultati so razvidni iz tabele 2. "Relativna hitrost padca storilnosti" je definirana, kot v primerjalnem primeru 1, t.j. ponovno relativno glede na tam uporabljen katalizator.

PRIMER 2a

Postopamo kot v primerjalnem primeru 2, z izjemo, da raztopina dodatno vsebuje 7,0 g cirkonijskega acetilacetonata. Debelina lupine znaša 0,8 mm. Rezultati so razvidni iz tabele 2.

PRIMER 2b

1 l katalizatorja, pripravljenega kot v primerjalnem primeru 2, impregniramo z raztopino iz 3,5 g Re_2O_7 v 300 ml vode (volumen raztopine = 100 % volumna por katalizatorja) pri sobni temperaturi. Nato ga sušimo kot v primerjalnem primeru 1, dokler ne dosežemo vsebnosti vode 6 mas.%. Testiranje izvedemo kot v primerjalnem primeru 1. Rezultati so razvidni iz tabele 2.

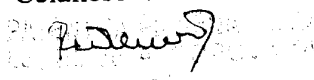
Tabela 2 (Površinsko impregnirani katalizatorji)

	Storilnost* (g/lh)	Selektivnost (%)	Relativna hitrost padca storilnosti
Primerjalni primer 2	922	95,8	1,4
Primer 2a	950	96,1	0,9
Primer 2b	940	96,0	1,0

*Začetna storilnost (gram vinilacetata na liter katalizatorja in uro)

Za

Celanese GmbH:



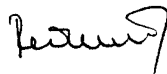
PATENTNI ZAHTEVKI

1. Postopek za pripravo vinilacetata v plinasti fazi iz etilena, očetne kisline in kisika ali plinov, ki vsebujejo kisik, na katalizatorju, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali njegove spojine, kadmij, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali vsaj cirkonijevo spojino.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da katalizator vsebuje vsaj eno kalijevo spojino.
3. Postopek po zahtevku 1 ali 2, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 3 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.
4. Postopek po kateremkoli izmed zahtevkov 1 do 3, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 1 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.
5. Postopek kateremkoli izmed zahtevkov 1 do 4, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 0,5 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.
6. Katalizator, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali njegove spojine, kadmij, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali vsaj eno cirkonijevo spojino, in pri čemer mora biti, kadar vsebuje katalizator paladij in/ali njegove spojine, kadmij in vsaj eno renijevo spojino, alkalijska spojina kalijeva spojina.
7. Katalizator po zahtevku 6, označen s tem, da katalizator vsebuje vsaj eno kalijevo spojino.
8. Katalizator po zahtevku 6 ali 7, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 3 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.
9. Katalizator po kateremkoli izmed zahtevkov 6 do 8, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 1 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.

10. Katalizator po kateremkoli izmed zahtevkov 6 do 9, označen s tem, da katalizator vsebuje 0,05 mas.% do 0,5 mas.% renija in/ali cirkonija glede na celokupno maso katalizatorja.

Za

Celanese GmbH:



PATENTNA PISARNA, D.O.O.
LJUBLJANA, ČOPOVA 14
14

IZVLEČEK

Katalizator in postopek za pripravo vinilacetata

Predmet izuma sta katalizator in postopek za pripravo vinilacetata v plinasti fazi iz etilena, ocetne kisline in kisika ali plinov, ki vsebujejo kisik, na katalizatorju, ki na nosilcu vsebuje paladij in/ali njegove spojine, kadmijeve spojine, kot tudi alkalijske spojine, označen s tem, da katalizator dodatno vsebuje vsaj eno renijevo in/ali eno cirkonijevo spojino.