

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY

66746

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,19/03

Zgłoszono: 30.XI.1966 (P 117 694)

Pierwszeństwo: 01.IV.1966 dla zastrz. 4—6
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 69/14

Opublikowano: 16.IV.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Kurt Sennewald, Wilhelm Vogr, Hermann Glaser

Właściciel patentu: Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack (Niemiecka Republika Federalna)

**Katalizator stosowany w reakcji otrzymywania octanu winylu
w fazie gazowej z etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu
lub powietrza oraz sposób wytwarzania tego katalizatora**

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator stosowany w reakcji otrzymywania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu lub powietrza oraz sposób wytwarzania tego katalizatora.

Znane są katalizatory stosowane w reakcji wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej, w temperaturze 120—250°C, korzystnie 150—200°C, pod ciśnieniem 1—10 ata, zawierające osadzone na nośniku pallad metaliczny lub pallad i inne metale 8 grupy układu pierwiastków, łącznie z takimi pierwiastkami, które zmieniając wartościowość mogą przeprowadzać metale 8 grupy w stan jonowy.

Z belgijskiego opisu patentowego nr 638489 znany jest również katalizator zawierający osadzony na nośniku pallad, platynę, rod, ruten lub iryd, aktywowany miedzią, srebrem, cynkiem, kadmem, cyną, ołowiem, chromem, molibdenem, wolframem, żelazem lub niklem. Katalizator ten wytworzony na przykład według przykładu I powyższego opisu, zawiera pallad i miedź osadzone na węglu aktywnym drogą redukcji mieszaniny chlorków takich jak PdCl_2 i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prowadzonej wodorem w obecności aktywnego węgla. Katalizator ten zawiera 8,66% wagowych palladu i zastosowany w reakcji wytwarzania octanu winylu charakteryzuje się wskaźnikiem 23. Określenie „wskaźnik wydajności czasowo-objętościowej” lub „wskaźnik” stosowane w opisie i przykładach o wartości oznaczonej liczbą oderwaną wskazuje ilość gramów

2

octanu winylu uzyskiwanego w ciągu 1 godziny z 1 litra katalizatora.

Z belgijskiego opisu patentowego nr 648814 znany jest również katalizator stosowany w reakcji wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, tlenu i kwasu octowego, zawierający pallad osadzony na nośniku takim jak tlenek glinu, z dodatkiem octanów metali alkalicznych albo metali ziem alkalicznych, na przykład Li, Na, K, Mg, i Ca w ilości 1—20% wagowych w stosunku do ciężaru nośnika. Katalizator ten zawiera na przykład 2% wagowych metalicznego palladu (uzyskanego drogą redukcji PdCl_2 za pomocą hydrazyny), i 1% wagowy octanu litu, przy czym charakteryzuje się wskaźnikiem 47,5, przy czym zwiększenie zawartości litu zwiększy się do 20% wagowych i powoduje wzrost wskaźnika do 57,3.

Wymienione znane katalizatory są albo bardzo kosztowne ze względu na dużą zawartość w nich metali szlachetnych jak i mało przydatne ze względu na niski wskaźnik wydajności czasowo-objętościowej, albo odznaczają się niezadowalającą trwałością przy dłuższym użytkowaniu jak i szybkim spadkiem aktywności.

Celem wynalazku było usunięcie wad dotychczas znanych katalizatorów reakcji wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej i uzyskanie katalizatora charakteryzującego się dużą trwałością, wysokim wskaźnikiem wydajności czasowo-objętościowej jak

I niższą zawartością palladu oraz znacznie powolniejszym spadkiem aktywności.

Według wynalazku, katalizator odpowiedni do stosowania w reakcji wytwarzania octanu winylu w fazie gazowej z etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu lub powietrza, zawierający metaliczny pallad i mrówczan lub octan metalu alkalicznego na nośniku, charakteryzuje się tym, że dodatkowo zawiera metaliczne złoto.

Tak więc korzystnym katalizatorem według wynalazku jest katalizator zawierający 0,1–6,0, korzystnie 0,5–2,0% wagowych palladu, 0,01–10,0, korzystnie 0,1–1,0% wagowych złota i 1,0–20,0, korzystnie 2,0% mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego.

Ilość wprowadzonego do katalizatora złota wynosi korzystnie 1–60, zwłaszcza 10–50% gram atomów złota w przeliczeniu na ogólną ilość zawartych w nim gram atomów palladu i gram atomów złota.

Katalizator może korzystnie zawierać mieszaninę octanów Na i/lub K i lub Rb i/lub Cs, a zwłaszcza mieszaninę eutektyczną o temperaturze topnienia 210°C złożoną z octanu potasu i octanu sodu, wykazujących odpowiednio temperatury topnienia 292 i 334°C, użytych w stosunku molowym 1:1.

Jako nośnik, katalizator zawiera kwas krzemowy (SiO_2), tlenek glinu, glinokrzemian, fosforan glinu, pumeks, azbest lub aktywny węgiel, z tym, że użyty nośnik powinien charakteryzować się aktywną powierzchnią rzędu 50–400 m^2/g . Korzystnie stosuje się kwas krzemowy o powierzchni aktywnej, mierzonej metodą BRT, rzędu, na przykład 180 m^2/g , o gęstości nasypowej 0,39 kg/l . Kwas krzemowy w porównaniu z innymi nośnikami takimi jak krzemianami, a również i tlenkiem glinu, ma tę zaletę, że jest całkowicie odporny na działanie kwasu octowego, zawartego w mieszaninie reagentów stosowanych w reakcji.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania wyżej opisanego katalizatora, gdyż zastosowanie niewłaściwego sposobu wprowadzenia złota, prowadzi do otrzymania katalizatora charakteryzującego się małą aktywnością odpowiadającą wskaźnikowi 15, (zamiast wskaźnika 50 albo 90–120).

Sposobem według wynalazku katalizator wytwarza się przez poddanie równocześnie redukcji soli palladu i soli złota lub związku kompleksowego złota w obecności nośnika do metalicznego palladu i metalicznego złota, za pomocą wodzianu hydrazyny, układu redukcyjnego mrówczanu metalu alkalicznego /kwas mrówkowy, boranu sodu, hydrochinonu lub wodoru.

W celu wytworzenia katalizatora, odpowiedni wyżej wymieniony nośnik nasycy się wodnym roztworem soli palladu, takiej jak na przykład PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ lub $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, oraz roztworem soli złota, takiej jak na przykład AuCl_3 lub kwasu czterochlorozłotowego III (H) $\text{AuCl}_4 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$, po czym mieszaninę odparowuje się do sucha. Suchą masę przenosi się do wodnego roztworu środka redukującego takiego jak hydrazyna, zdolnego do zredukowania zarówno soli palladu, jak i soli złota do postaci metalicznej, po czym uzyskany katalizator odsącza się i suszy.

Jeżeli jako środek redukujący stosuje się związki nie zawierające alkali takich jak na przykład hydrazyna, wówczas masę katalizatora po redukcji nasycy się jeszcze 10% roztworem octanu sodu lub roztworem mrówczanu albo octanu litu lub potasu, natomiast jeśli redukuje się za pomocą układu mrówczanu — kwas mrówkowy wówczas nasycanie octanem nie jest konieczne. Po nasyceniu katalizatora roztworem octanu, masę suszy się i wprowadza do reaktora.

Należy zaznaczyć, że nieprzestrzeganie powyższych zasad postępowania prowadzi do uzyskania katalizatora o niskiej aktywności, charakteryzującego się jak uprzednio podano zaledwie wskaźnikiem o wartości 15.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się nasycanie katalizatora roztworem zawierającym mieszaninę octanów różnych metali jak Na, K, Rb, lub Cs, gdyż po takiej obróbce uzyskuje się katalizator o wysokiej aktywności, nie wymagający regeneracji w ciągu znacznie dłuższego okresu czasu niż katalizator uzyskany drogą nasycania roztworem tylko jednego octanu. Prawdopodobnie niższa temperatura topnienia mieszaniny octanów wywiera pewien wpływ zarówno na aktywność katalizatora jak i okres jego użyteczności oraz na wydajność katalizowanej reakcji.

Katalizator według wynalazku wprowadza się do reaktora w kształcie cylindra o wewnętrznej średnicy 25 mm, przez który przetłacza się następnie mieszaninę gazową złożoną z 50% objętościowych etylenu, 30% objętościowych powietrza i 20% objętościowych kwasu octowego pod ciśnieniem 1–10 atm, przy utrzymaniu katalizatora w temperaturze 150–220°C, korzystnie 170–195°C. W podanych warunkach, pod ciśnieniem 6 atm, katalizator według wynalazku, na przykład oparty na nośniku krzemowym przy zawartości 1% wagowego palladu, 0,04% wagowych złota oraz 1–20% korzystnie 1–4% wagowych octanu metalu alkalicznego, charakteryzuje się wskaźnikiem 50. W procesie wytwarzania octanu winylu korzystnie stosuje się katalizator według wynalazku, zawierający 0,1–6,0, korzystnie 0,5–2,0% palladu oraz 1,0–10% wagowych złota i 1–20, zwłaszcza do 5% wagowych metalu alkalicznego w postaci soli metalu alkalicznego na przykład mrówczanu lub octanu.

Katalizator według wynalazku charakteryzuje się łatwym sposobem wytwarzania jak i niską ceną, gdyż zawierając na przykład zaledwie 1% wagowy palladu i 0,04% wagowych złota, odznacza się wysokim wskaźnikiem o wartości 50, co przy uwzględnieniu gęstości nasypowej wynoszącej 0,39 kg/litr , w przeliczeniu na 1 g palladu, odpowiada 12,8 g octanu winylu uzyskiwanego w ciągu 1 godziny.

Zwiększenie wydajności czasowo-objętościowej jak i przedłużenie okresu użytkowania katalizatora, drogą nasycania mieszaniną octanów ma również duże znaczenie ekonomiczne.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady, w których procenty o ile nie zaznaczono inaczej oznaczają procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykłady ilustrują również korzystny wpływ złota na aktywność katalizatora uwidaczniający się przy stosowaniu większych ilości złota.

Przykład I. 1 kg kwasu krzemowego, mieszając, nasycy się dokładnie roztworem wodnym zawierającym 10 g Pd w postaci PdCl_2 i 0,4 g Au jako $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, po czym mieszając suszy się i suchą masę przenosi powoli do roztworu zawierającego około 3% wodzianu hydrazyny ogrzanego do temperatury około 40°C. Chlorek palladu i kwas czterochlorozłotowy ulegają natychmiastowej redukcji, przy czym jednocześnie wywiązuje się azot. Po skończonej redukcji wodę dekantuje się, a masę przemywa destylowaną wodą i jeszcze wilgotną przenosi do 10% roztworu octanu sodu, następnie masę suszy się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze około 60°C, otrzymując katalizator zawierający około 1% Pd, 0,04% Au i 1,8% Na, w postaci CH_3COONa . Powierzchnia aktywna według metody BET'a wynosi 69 m^2/g .

400 ml wytworzonego katalizatora, wprowadzając się do reaktora stanowiącego rurę ze stali chromowo-niklowej 18/8, o średnicy zewnętrznej 25 mm, w której znajduje się druga rura chromoniklowa o średnicy zewnętrznej 14 mm, wyposażona w termoelementy do pomiaru temperatury, przy czym rura zewnętrzna utrzymywana jest w kąpeli cieczy o temperaturze 170°C.

Przez ustawiony pionowo reaktor przepuszcza się pod ciśnieniem 6 atm mieszaninę złożoną z 90 l etylenu, 50 l powietrza i 100 g kwasu octowego. Mieszaninę gazów odlotowych ochładza się do temperatury -70°C i oddzielone dające się skroplić składniki poddaje się frakcjonowanej destylacji. Wydajność reakcji początkowo charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości liczbowej 44, a po uływie 4 godzin wskaźnik osiąga niezmienną wartość 50.

Przykład II. 1 kg kwasu krzemowego w postaci kulek o średnicy 45 mm, nasycy się według uprzednio podanego sposobu wodnym roztworem zawierającym 8 g Pd jako PdCl_2 i 3 g Au jako $\text{H}(\text{AuCl}_4)$. Następnie w celu równomiernego osadzenia metalu na nośniku masę suszy się mieszając, po czym suchą masę przenosi się powoli do 4–5% roztworu wodzianu hydrazyny, utrzymywanego w temperaturze 40°C. Po skończonej redukcji ciecz dekantuje się, a katalizator przemywa starannie destylowaną wodą i jeszcze wilgotny przenosi się do 11,9% roztworu octanu potasu. Po zdekantowaniu nadmiaru roztworu octanu potasu katalizator suszy się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C, otrzymując kontakt zawierający około 0,8% Pd, 0,3% Au i 2,5% K w postaci CH_3COOK .

350 ml katalizatora stosuje się do wytwarzania octanu winylu, według sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że reakcji poddaje się mieszaninę gazów złożoną z 90 litrów etylenu, 65 litrów powietrza i 120 g kwasu octowego. Wskaźnik wydajności czasowo-objętościowej wynosi 106, a po 19 godzinach użytkowania katalizatora wskaźnik ulega obniżeniu do wartości 90, przy czym średni, dzienny spadek aktywności katalizatora odpowiada wskaźnikowi o wartości 0,484.

Przykład III. Stosuje się katalizator wytworzony według sposobu podanego w przykładzie II,

ale z tą różnicą, że masę zamiast roztworu octanu potasowego nasycy się 8,1% roztworem octanu litu. Otrzymany katalizator zawiera około 0,8% Pd, 0,3% Au i około 1% litu w postaci octanu litu.

Katalizator ten zastosowany w identycznych warunkach jak w przykładzie II, charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 87, ulegającym zmniejszeniu do wartości 46 po 15 dniach eksploatacji, co odpowiada średniemu dziennemu spadkowi wartości wskaźnika o 2,73.

Przykład IV. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, ale z tą różnicą, że zamiast roztworu zawierającego 0,4 g złota, stosuje się roztwór zawierający 12,7 g złota. Otrzymuje się katalizator zawierający około 1% Pd, 1,27% Au i 1,8% Na w postaci CH_3COONa . Katalizator ten zawiera 40% gramoatomów złota w przeliczeniu na łączną sumę gramoatomów palladu i złota. Katalizator ten stosuje się do wytwarzania octanu winylu według sposobu opisanego w przykładzie II, ale z tą różnicą, że użyta mieszanina gazów zawiera 120 g kwasu octowego, 90 NI etylenu i 65 NI powietrza. Katalizator ten charakteryzuje się wskaźnikiem 83 i po 24 godzinach eksploatacji osiąga wskaźnik 105–110, który nie ulega już zmianie po 200-godzinnej eksploatacji.

Przykład V. Stosuje się katalizator wytworzony według sposobu podanego w przykładzie IV. Katalizator ten zawiera 1% palladu i 0,79% złota (odpowiednio 30% gramoatomów złota w przeliczeniu na gramatomy obydwóch metali) i 18% Na w postaci CH_3COONa i w warunkach podanych w przykładzie IV charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 120.

Przykład VI. Stosuje się katalizator wytworzony według sposobu podanego w przykładzie IV. Katalizator ten zawiera 1% palladu i 1,84% złota (odpowiednio 50% gramoatomów złota w przeliczeniu na gramatomy obydwóch metali szlachetnych) i 1,3 Na w postaci CH_3COONa i w warunkach opisanych w przykładzie IV, charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 91–93.

Przykład VII. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie II, z tą różnicą, że zamiast octanem potasu stosuje się nasycanie 10% roztworem octanu sodu. Katalizator ten zawiera około 0,8% Pd i 0,3 Au jak i około 1,8% Na w postaci CH_3COONa , a zastosowany w warunkach opisanych w przykładzie II charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 83, który po upływie 21 godziny osiąga wartość 110, po czym w ciągu 17-dniowej eksploatacji zmniejsza się do wartości 70. Średni dzienny spadek wydajności wyrażony wskaźnikiem odpowiada wartości 2,35.

Przykład VIII. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie VII, ale z tą różnicą, że stosuje się katalizator nasycany 11% roztworem octanu sodowego i potasowego, użytymi w proporcji molowej $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa}$ jak 1 : 1. Katalizator ten zawiera około 0,8% Pd, 0,3% Au, 0,8% Na w postaci CH_3COONa i 1,5% K jako CH_3COOK i zastosowany w warunkach opisanych w przykładzie II, charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 116. Katalizatory wytworzone tym sposobem charakteryzują się szczególnie dużą trwałością

i wysokim wskaźnikiem 146, który w ciągu 18-dniowej eksploatacji nie wykazuje spadku aktywności a po 52 dniach eksploatacji wskaźnik odpowiadają wartości 110, to jest dzienny spadek aktywności katalizatora charakteryzuje wskaźnik 0,12.

Przykład IX. Stosuje się katalizator wytworzony według sposobu podanego w przykładzie VII. Katalizator ten zawierający 0,75% Pd i 0,28% Au, nasycy się 12,25% roztworem mieszaniny złożonej z octanu cezu i octanu potasu użytych w stosunku molowym $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COOCs}$ jak 4,1:1, (roztwór ten zawiera 3% potasu i 2,5% cezu w postaci octanów). W warunkach podanych w przykładzie VII poddaje się reakcji mieszaninę gazów złożoną z 100 l etylenu, 70 l powietrza i 160 g kwasu octowego. Katalizator ten charakteryzuje się wskaźnikiem o wartości 140–150, nie ulegającej zmianie po 70 dniach eksploatacji.

Przykład X. Jako nośnik stosuje się kwas krzemowy w postaci kulistych cząstek o przekroju 5–6 mm, charakteryzujący się powierzchnią aktywną około 120 m²/g, według normy BET i ciężarem nasypowym 0,52 Kg/l. Nośnik ten, mieszając, nasycy się wodnym roztworem PdCl_2 w takim stężeniu aby wytworzony katalizator zawierał 0,8% Pd, przy czym stosuje się taką ilość wody aby nośnik zaadsorbował ją całkowicie ilościowo. Następnie masę suszy się w taki sposób aby uzyskać równomierne osadzenie się metalu, po czym suchą masę wprowadza się powoli do ogrzanego do temperatury 40°C 4–5% roztworu wodzianu hydrazyny. Po zakończonej redukcji, roztwór dekantuje się, masę przemywa starannie wodą, po czym nasycy ją wodnym roztworem octanu sodu i suszy pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 60°C. Katalizator ten charakteryzuje się wskaźnikiem 34.

Przykład XI. Kwas krzemowy nasycy się wodnym roztworem, zawierającym wyliczone ilości palladu i złota w postaci PdCl_2 i $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, dobranym w takiej ilości aby roztwór mógł być całkowicie zaadsorbowany przez nośnik. Stosuje się roztwór o takim stężeniu palladu i złota aby wytworzony katalizator zawierał 0,8% palladu przy ilościach złota uwidocznionych w niżej podanej tablicy. Następnie, nasycony nośnik, mieszając suszy się w temperaturze 60°C, po czym redukuje według sposobu opisanego w przykładzie XI i suchą masę wysycy się roztworem octanu sodu i suszy ponownie pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Każdą z wytworzonych tym sposobem próbek katalizatora oznaczonych odpowiednio jako próbka i dla katalizatora wytworzonego według przykładu XI oraz próbki 2–6 dla katalizatora wytworzonego według przykładu XII stosuje się w ilościach po 350 ml w reakcji otrzymywania octanu winylu, prowadzonego w temperaturze 170°C, według niżej podanego sposobu.

Przez reaktor, ogrzewany za pomocą wody wprowadzonej do płaszcza ogrzewczego, wypełniony 350 ml katalizatora przetłacza się w ciągu 1 godziny, pod ciśnieniem 6 atm, mieszaninę złożoną z 420 N litrów etylenu, 350 N litrów powietrza i 70 N litrów kwasu octowego. Mieszaninę gazów wprowadza się do reaktora poprzez podgrzewacz ogrzewany parą

w celu odparowania kwasu octowego i podgrzania mieszaniny gazów, natomiast strumień gazów opuszczających reaktor kierowany jest do skraplacza ochłodzonego wodą, w celu wydzielenia produktu reakcji jak i nieprzereagowanego kwasu octowego po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury –80°C i skroplone produkty poddaje analizie.

Uzyskane w procesie wyniki przedstawiono w tablicy, w której podano skład katalizatora oraz wskaźnik, charakteryzujący aktywność katalizatora.

Tablica

Próbka	Skład katalizatora			Wskaźnik wydajności
	% wagowe	proporcja atomów Pd:Au:Na	zawartość % gramatomów Au w stosunku do sumy gramatomów Au i Pd	
1 ^x	0,8 Pd 4,92 NaOAc	1:0:8	—	34
2	0,8 Pd 0,03 Au 4,92 NaOAc	1:0,02:8	1,96	107
3	0,8 Pd 0,3 Au 4,92 NaOAc	1:0,2:8	16,66	127
4	0,8 Pd 1,48 Au 4,92 NaOAc	1:1:8	50	107
5	0,8 Pd 4,4 Au 4,92 NaOAc	1:3:8	75	69
6	0,8 Pd 14,8 Au 4,9 NaOAc	1:10:8	90,9	59

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator stosowany w reakcji otrzymywania octanu winylu, w fazie gazowej z etylenu kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu lub powietrza zawierający metaliczny pallad i mrówczan lub octan metalu alkalicznego na nośniku, **znamienny tym**, że dodatkowo zawiera metaliczne złoto.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,1–6,0, korzystnie 0,5–2,0% wagowych palladu. 0,01–10,0 korzystnie 0,1–1,0% wagowych złota i 1,0–20,0 korzystnie 2,0% mrówczanu lub octanu metalu alkalicznego.

3. Katalizator według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że zawiera 1–60, korzystnie 10–50% gramatomów złota w przeliczeniu na ogólną ilość zawartych w katalizatorze gramatomów palladu i gramatomów złota.

4. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę octanu sodu i/lub potasu i/lub rubidu i/lub cezu.

5. Katalizator według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera octan sodu i octan potasu w stosunku molowym 1 : 1.

6. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik zawiera kwas krzemowy (SiO_2), tlenek glinu, krzemian glinu, fosforan glinu, pumeks, azbest lub aktywny węgiel.

7. Sposób wytwarzania katalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się równoczesnej redukcji sól palladu i sól złota lub związku kompleksowego złota w obecności nośnika do metalicznego palladu i metalicznego złota, za pomocą wodzianu hydrazyny, układu redukcyjnego mrówczan metalu alkalicznego/kwas mrówkowy, boranu sodu, hydrochinonu lub wodoru.