

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

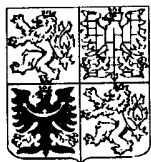
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4049-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 12. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.12.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19754992**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 23/54
C.07 C 69/15

(71) Přihlašovatel:

CELANESE GMBH, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Herzog Bernhard Dr., Oberhausen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalysátor, způsob jeho výroby a způsob
výroby vinylacetátu za použití tohoto
katalysátoru**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby katalysátoru pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny octové a kyslíku, nebo z plynů obsahujících kyslík, který obsahuje palladium a/nebo jeho sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny, jakož i sloučeniny alkalických kovů, na poresním nosiči ve formě částic, který se vyrobí tak, že se a/ nosič impregnuje rozpustnými sloučeninami palladia a zlata; b/ rozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči převedou přidávkou alkalicky reagujícího roztoku na nosiči na nerozpustné sloučeniny palladia a zlata; c/ nerozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči redukuje redukčním činidlem v kapalně nebo plynné fázi; d/ nosič se impregnuje alespoň jednou rozpustnou sloučeninou alkalického kovu; a e/ nosič se nakonec suší při teplotě nejvýše 150°C, přičemž se katalysátor před, během nebo po některém z kroků postupu a/ až e/ ozařuje mikrovlnami. Dále se týká katalysátoru tímto způsobem vyrobeného a způsobu výroby vinylacetátu za použití tohoto katalysátoru.

CZ 4049-98 A3

Katalysátor, způsob jeho výroby a způsob výroby vinylacetátu za použití tohoto katalysátoru

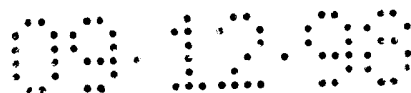
Oblast techniky

Vynález se týká katalysátoru, který obsahuje palladium a/nebo jeho sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny a alespoň jednu sloučeninu alkalického kovu, způsobu jeho výroby a jeho použití pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z kyseliny octové, ethylenu a kyslíku, nebo z plynů, obsahujících kyslík.

Dosavadní stav techniky

Ze současného stavu techniky je známo, že se vinylacetát může vyrábět v plynné fázi z ethylenu, kyslíku a kyseliny octové reakcí na katalysátorech, které na poresním nosném materiálu (jako například oxidu křemičitém) obsahují palladium, zlato a sloučeninu alkalického kovu.

Obzvláštní význam pro aktivitu a selektivitu těchto katalysátorů má při tom rozptýlení vzácných kovů na nosném materiálu. Vzhledem k tomu, že reaktanty katalysované reakce nejsou bez dalšího schopné difundovat do střední nebo vnitřní oblasti poresního nosného materiálu, probíhá reakce v podstatě pouze na vnějších oblastech katalysátoru. Tak nepřispívají kovové komponenty, nacházející se ve vnitřních nebo středních oblastech nosiče, signifikantně k reakčnímu mechanismu, což vede ke snížení výkonu katalysátoru, vztaženému na hmotnost vzácných kovů.



V rámci vývoje výkonných katalysátorů pro výrobu vinylacetátu jsou tedy přednostní snahy o přípravu katalysátorů, u kterých by se vyskytovaly katalyticky aktivní vzácné kovy ve slupce částic nosného materiálu, zatímco by jádro částic nosného materiálu bylo prakticky prosté vzácných kovů. Takovéto slupkovité katalysátory se dají principiálně vyrobit impregnací nosného materiálu rozpustnými sloučeninami vzácných kovů, následujícím vysrážením nerozpustných sloučenin vzácných kovů na nosiči působením alkalických sloučenin, jakož i závěrečnou redukcí na vzácné kovy.

Spis US-A-4 048 096 popisuje výrobu katalysátoru, obsahujícího palladium, zlato a draslík, pro výrobu vinylacetátu, při které se postupuje tak, že rozpuštěné soli palladia a zlata jsou adsorbovány nosičem z roztoku, který má stejný objem, jako mají póry nosného materiálu v suchém stavu, přičemž se částice nosného materiálu pohybují v rotující nádobě. Bez toho, že by se nosič před tím usušil, se soli vzácných kovů převedou na částicích nosiče následně přidávkou alkálií na nerozpustné sloučeniny a tím se na povrchu částic nosiče fixují. Závěrečným zpracováním redukčním činidlem se sloučeniny palladia a zlata redukují na odpovídající kovy. Po nanesení sloučeniny alkalického kovu v dalším impregnačním kroku se získá katalysátor, který má požadovanou slupkovitou strukturu z palladia a zlata o tloušťce 0,5 mm na povrchu nosného materiálu.

Také spis US-A-3 775 342 popisuje výrobu katalysátoru pro výrobu vinylacetátu, který obsahuje palladium, zlato a draslík. Při tomto způsobu se nosný materiál v libovolném pořadí zpracuje dvěma roztoky, z nichž jeden obsahuje roz-

puštěné soli palladia a zlata a druhý alkalicky reagující látku. Po zpracování prvním roztokem se nosič v mezikroku usuší, načež se uvede do kontaktu s druhým roztokem. Objem obou roztoků odpovídá objemu pórů nosného materiálu.

Spis US-A-5 332 710 ukazuje výrobu katalysátoru pro výrobu vinylacetátu, při kterém se nerozpustné soli vzácných kovů rovněž srážejí na částicích nosiče přidávkem alkálií. Při tom se částice nosiče ponoří do alkalicky reagujícího roztoku a od počátku srážení se alespoň půl hodiny rotačně pohybují v bubnu. Tento způsob se označuje jako "rotation-immersion".

Katalysátory, vyrobené podle výše popsaných způsobů, vedou při výrobě vinylacetátu často ještě k nežádoucí vysoké tvorbě produktů odbourávání a vedlejších produktů, jako je například oxid uhličitý, čímž je negativně ovlivněna aktivita a selektivita celkové reakce.

Vzhledem ke skutečnosti, že se u vinylacetátu jedná o produkt, vyráběný ve velkovýrobním měřítku, spočívá tedy úkol předloženého vynálezu v tom, dát k dispozici katalysátor, který by při výrobě vinylacetátu v plynné fázi vykazoval dále zvýšenou selektivitu.

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby katalysátoru pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny octové a kyslíku, nebo z plynů obsahujících kyslík, který obsahuje palladium a/nebo jeho sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny, jakož i sloučeniny alkalických kovů,

na poresním nosiči ve formě částic, jehož podstata spočívá v tom, že katalysátor se vyrobí tak, že se

- a) nosič impregnuje rozpustnými sloučeninami palladia a zlata;
- b) rozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči převedou přidavkem alkalicky reagujícího roztoku na nosiči na nerozpustné sloučeniny palladia a zlata;
- c) nerozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči redukuje redukčním činidlem v kapalně nebo plynné fázi;
- d) nosič se impregnuje alespoň jednou rozpustnou sloučeninou alkalického kovu; a
- e) nosič se nakonec suší při teplotě nejvýše 150 °C .

Tento způsob se vyznačuje tím, že se katalysátor před, během nebo po některém z kroků postupu a) až e) ozařuje mikrovlnami.

Předmětem předloženého vynálezu je dále katalysátor pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny octové nebo kyslík obsahujícího plynu, který obsahuje palladium a/nebo jeho sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny, jakož i sloučeniny alkalických kovů, na poresním nosiči ve formě částic, který je možno získat výše uvedeným způsobem.

Dalším předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu, kyseliny

octové a kyslíku a/nebo plynu obsahujícího kyslík, za přítomnosti katalysátoru, získatelného výše popsáním způsobem.

Překvapivě vedou katalysátory podle předloženého vynálezu při výrobě vinylacetátu nejen ke zlepšené selektivitě reakce, ale umožňují také vyšší výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru.

Částice nosiče katalyzátoru podle vynálezu mohou mít libovolný geometrický tvar, například tvar kuliček, tablet, válečků, kroužků nebo hvězdiček v pravidelném nebo nepravidelném provedení. Rozměr částic nosiče, například průměr, popřípadě délka a šířka, leží obecně mezi 1 až 10 mm, obzvláště mezi 3 až 9 mm. Výhodný je tvar částic nosiče ve formě kuliček, například kuliček o průměru od 4 do 8 mm.

Jako nosiče se mohou použít známé inertní nosné materiály, jako je například kyselina křemičitá, oxid hlinitý, alumokřemičitany, křemičitany, oxid titaničitý, oxid zirkonu, titanáty, karbid křemíku a uhlí. Obzvláště vhodné jsou dále takzvané pyrogenní kyseliny křemičité, získané takzvanou plamennou hydrolysou chloridu křemičitého nebo pyrogenní $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ -směsi, získané plamennou hydrolysou chloridu křemičitého a dalšího kovového chloridu, jako je například chlorid hlinitý (US-A-3 939 199 a EP-A-0 723 810). Výhodně se jako nosný materiál používá kyselina křemičitá (SiO_2), baddelyt (ZrO_2) a směs $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. V případě pyrogenních nosných materiálů jsou obzvláště vhodné tvarovky, popsané v DE-OS-38 03 895 a DE-OS-39 12 504.

Rozhodující pro schopnost použití jako nosného

materiálu je to, aby nosný materiál za reakčních podmínek katalytického procesu výroby vinylacetátu, obzvláště za vlivu kyseliny octové, udržel svoji mechanickou pevnost.

Zvláště vhodné jsou nosiče tohoto druhu se specifickým povrchem od 50 do 400 m²/g (měřeno metodou BET) a se středním průměrem pórů od 50 do 2000 Å (měřeno rtuťovou porometrií) .

Při kroku a) způsobu podle předloženého vynálezu, takzvaném impregnačním kroku, se částice nosiče impregnují rozpustnými sloučeninami palladia a zlata. Jako sloučeniny palladia a zlata přicházejí v úvahu všechny soli a komplexy, které jsou v dále popsaných rozpouštědlech rozpustné, dále dostupné srážením jako hydroxidy nebo oxidy a které v hotovém katalysátoru, popřípadě po promývacím kroku, nezanechávají žádné látky, které by ovlivňovaly výkonnost katalysátoru.

Jako palladiové sloučeniny jsou vhodné například chlorid palladnatý, chlorid sodno-palladnatý, chlorid draselno-palladnatý, dusičnan palladnatý, dusitan palladnatý, síran palladnatý, oxyhydrát palladnatý, šťavelan palladnatý, acetylacetonát palladnatý nebo acetoacetát palladnatý. Dále se mohou použít také palladiové soli alifatických monokarboxylových kyselin se 2 až 5 uhlíkovými atomy, výhodně octan palladnatý.

Jako rozpustné sloučeniny zlata se mohou použít chlorid zlatitý, octan zlatitý, kyselina tetrachlorozlatitá, jakož i její soli s alkalickými kovy.

Všeobecně se uvedené sloučeniny používají v takovém

množství, aby hotový katalysátor obsahoval 2 až 14 g/l , výhodně 4 až 8 g/l palladia a 1 až 8 g/l , výhodně 2 až 5 g/l zlata.

Jako rozpouštědla pro sloučeniny palladia a zlata, jakož i pro sloučeniny alkalických kovů, nanášené v kroku d) , jsou vhodné všechny sloučeniny, ve kterých jsou zvolené soli rozpustné a které jsou po impregnaci v následujícím kroku sušení lehce opět odstranitelné. Vhodná je především voda nebo nesubstituované karboxylové kyseliny se 2 až 10 uhlíkovými atomy, jako je například kyselina octová, kyselina propionová, kyselina n-másečná, kyselina isomásečná a různé kyseliny valerové. Pro své dobré fyzikální vlastnosti a též z ekonomických důvodů se jako karboxylová kyselina výhodně používá kyselina octová. Dodatečné použití inertního rozpouštědla je účelné tehdy, když se použije karboxylová kyselina, v níž jsou sloučeniny palladia a zlata nedostatečně rozpustné. Tak se například chlorid palladnatý podstatně lépe rozpouští ve vodné kyselině octové než v ledové kyselině octové. Jako dodatečná rozpouštědla přicházejí v úvahu taková, která jsou inertní a která jsou současně mísitelná s karboxylovou kyselinou, například voda nebo ethery, jako je tetrahydrofuran nebo dioxan, ale též uhlovodíky, jako je benzen.

V rámci impregnace nosného materiálu se mohou pro každý z nanášených kovů použít různé soli odpovídajícího kovu, výhodně se však vychází pouze z jedné soli daného kovu.

Impregnace nosného materiálu rozpustnými sloučeninami palladia a zlata v kroku a) se může provádět za použití roztoku, který obsahuje současně všechny sloučeniny palladia

a zlata. Při tom se může nosný materiál sytit tímto roztokem jednou nebo vícekrát. Vzhledem k tomu, že by použité množství sloučenin palladia a zlata mělo být při jednorázovém a vícenásobném sycení identické, je třeba při vícenásobném sycení odpovídajícím způsobem rozdělit celkový objem roztoku.

V alternativní formě provedení se může impregnace nosného materiálu ale také provádět za použití dvou oddělených roztoků, z nichž jeden obsahuje sloučeniny palladia a druhý obsahuje sloučeniny zlata. V tomto případě se mohou oba roztoky uvádět do kontaktu s nosným materiálem buď současně nebo také v libovolném pořadí postupně, přičemž v posledním případě se musí nosič po impregnaci prvním roztokem usušit.

Pro efektivní impregnaci má celkový objem roztoku solí vzácných kovů, popřípadě obou roztoků vzácných kovů společně činit 90 až 100 %, výhodně 95 až 100 % a obzvláště 98 až 99 % objemu pórů nosného materiálu v suchém stavu. V praxi se může také postupovat tak, že se částice nosného materiálu převrství přebytkem roztoku solí vzácných kovů a potom se tento roztok slije nebo odfiltruje. Výhodně se ale přidává pouze výše uvedené, přibližně objemu pórů nosiče katalysátoru odpovídající, množství roztoku.

Ukázalo se jako výhodné, během impregnace za účelem dosažení intensivního promísení, částicemi nosiče pohybovat. Tohoto se může dosáhnout pomocí otáčející se nebo pohybující se nádoby nebo mísícího bubnu. Rychlost otáčení, popřípadě všeobecně intenzita pohybu bubnu, by při tom měla být jednak dostatečná k tomu, aby se dosáhlo úplného smočení částic nosiče impregnačním roztokem a na druhé straně nesmí

ale být tak vysoká, aby nedocházelo ke zřejmému otěru nosného materiálu.

Popřípadě se impregnovaný nosný materiál suší při teplotě nejvýše 150°C , výhodně v rozmezí 80 až 150°C a obzvláště 100 až 150°C . Toto sušení se může například provádět v sušárně s dmychadlem v proudu horkého vzduchu nebo v sušárně v proudu inertního plynu, obzvláště v proudu dusíku nebo oxidu uhličitého. Popřípadě se suší za sníženého tlaku, výhodně za tlaku v rozmezí $0,01$ až $0,08$ MPa.

V kroku b), takzvaném fixačním kroku, se rozpustné sloučeniny palladia a zlata, nacházející se na částicích nosiče, převedou za působení alkalicky reagujícího roztoku na nerozpustné sloučeniny a tím se na nosiči fixují. Při tom se předpokládá, že u nerozpustných sloučenin jedná o hydroxidy a/nebo oxidy vzácných kovů.

Jako alkalický roztok při tom přichází v úvahu každý roztok, který je schopen převést rozpustné sloučeniny palladia a zlata na nerozpustné sloučeniny. Jako alkalické sloučeniny se používají hydroxidy, křemičitany a uhličitany alkalických kovů. Výhodné jsou vodné roztoky alkalických kovů, obzvláště hydroxid sodný nebo hydroxid draselný. Také se mohou jako alkalické roztoky použít roztoky, které obsahují sloučeniny boru. Při tom jsou obzvláště vhodné vodné roztoky natriumtetraborát-dekahydrátu ("borax"), kaliumtetraborátu nebo směsi hydroxidů alkalických kovů a kyseliny borité.

Množství alkalických sloučenin, obsažených ve vodném roztoku, se účelně volí tak, aby se alespoň dosáhlo stechio-



metrické reakce nanesených rozpustných sloučenin palladia a zlata. Může se ale také použít přebytek alkalických sloučenin, přičemž tento přebytek je obvykle jedno až desetinásobné množství, vztaženo na stechiometricky potřebné množství.

V následjícím jsou popsány dvě vhodné metody I a II pro provádění fixačního kroku b) , které se mohou použít při výrobě katalysátoru podle předloženého vynálezu .

Při metodě I se nosný materiál, impregnovaný podle kroku a) , dá na dostatečně dlouhou dobu do alkalického roztoku, jehož koncentrace je taková, aby se vysrážely požadované nerozpustné sloučeniny vzácných kovů. Objem alkalického roztoku se volí takový, aby se dosáhlo úplného překrytí a ponoření impregnovaných částic nosiče. Dále se impregnované částice nosiče, ponořené do alkalického roztoku při počínajícím vylučování nerozpustných sloučenin palladia a zlata rotačně pohybují, přičemž by rotace měla probíhat po dobu alespoň 30 minut, výhodně jedné hodiny a maximálně po dobu 4 hodin. Tato fixační metoda se označuje jako "rotation-immersion" a je detailně popsána v US-A-5 332 710 , na což je zde výslovně brán zřetel.

V případě, že se pro fixaci sloučenin palladia a zlata na částice nosiče použije dále popsaná metoda II , měl by se v kroku a) impregnovaný nosič před fixačním krokem b) usušit.

Fixační krok b) spočívá při metodě II z alespoň dvou oddělených stupňů zpracování s alkalickým fixačním roztokem. V prvním fixačním stupni se impregnovaný a potom usušený nosič uvede do kontaktu s fixačním roztokem. Objem

tohoto prvního fixačního roztoku odpovídá objemu pórů a tedy schopnosti absorpce nosného materiálu v suchém stavu. Množství v něm obsažených alkalických sloučenin má být změřeno tak, aby molární poměr alkalických kovů z alkalických sloučenin k aniontům z rozpustné kovové soli byl v rozmezí $0,7 : 1$ až $2 : 1$. Alkalický fixační roztok se vlije pro nasátí na částice nosného materiálu a tyto se potom nechají stát až 24 hodin, výhodně 2 až 8 hodin.

Druhý fixační stupeň se může při této metodě II provádět ve dvou variantách A) a B).

Při obou variantách činí molární poměr mezi alkalickým kovem z alkalické sloučeniny k aniontu z kovové soli ve fixačním roztoku asi $0,2 : 1$ až $2 : 1$.

Podle varianty A) metody II se neusušené částice nosného materiálu uvedou do styku s druhým fixačním roztokem, přičemž objem fixačního roztoku by měl nosič alespoň přímo překrýt. Alkalický fixační roztok se pro nasátí nalije na částice nosiče a tyto se potom nechají stát po dobu až 16 hodin, alespoň však 2 hodin a výhodně alespoň 4 hodin.

Podle varianty B) se nosič po kontaktu s prvním fixačním roztokem ve druhém kroku zpracuje pomocí způsobu rotation-immersion podle US-A-5 332 710. Při tom se mosič ponoří v alkalickém fixačním roztoku druhého stupně a současně se rotačně pohybuje. Rotační pohyb by měl trvat alespoň půl hodiny, výhodně jednu hodinu a maximálně po dobu až 4 hodin.

Nezávisle na variantě A) nebo B) může být zpracování



ve druhém fixačním stupni tak dalece ekvivalentní se zpracováním v prvním stupni, že se použije fixační roztok stejné koncentrace a objem druhého fixačního roztoku rovněž odpovídá objemu pórů a tím absorpční schopnosti nosného materiálu v suchém stavu. Výhodně je celkový molární poměr alkalického kovu k aniontu z kovové soli pro oba fixační stupně dohromady v rozmezí 1,1 : 1 až 3,3 : 1 .

V návaznosti na fixační krok metody I nebo fixační krok metody II , se může nosič promýt vodou, výhodně destilovanou vodou, aby se odstranily případně ještě na nosném materiálu se nacházející anionty, jako jsou například chloridy, které pocházejí z impregnačního kroku a které byly uvolněny vyloučením vzácných kovů. Dále se tímto promytím odstraní také popřípadě ještě přítomný přebytek alkalických sloučenin.

Popřípadě se impregnovaný nosný materiál po fixačním kroku suší při teplotě nejvýše 150 °C , výhodně 80 až 150 °C a obzvláště 100 až 150 °C . Toto sušení se může provádět například ve ventilátorové sušárně v proudu horkého vzduchu, nebo ale také v sušárně v proudu inertního plynu, obzvláště v proudu dusíku nebo oxidu uhličitého. Popřípadě se může sušit za sníženého tlaku, výhodně za tlaku 0,01 až 0,08 MPa . Takovéto sušení je na tomto místě výhodné obzvláště tehdy, když se provádí dále popsany redukční krok c) v plynné fázi. V případě redukce v kapalně fázi naproti tomu předchozí sušení není nutné.

V kroku c) se nosič, jakož i na něm vysrážené sloučeniny palladia a zlata, zpracovávají redukčním činidlem, aby se vysrážené sloučeniny palladia a zlata převedly do kovové formy. Tato redukce se může jednak provádět v kapal-

né fázi při teplotě v rozmezí 0°C až 90°C , výhodně 15°C až 25°C . Jako redukční činidlo se při tom použije například hydrazin, kyselina mravenčí nebo borhydrid alkalického kovu, výhodně natriumborhydrid.

Dále je možná také redukce v plynné fázi pomocí vodíku, ethylenu, propylenu, isobutylenu, butylenu nebo jiných olefinů jako redukčních činidel. V tomto případě je výhodné provádět reakci při zvýšené teplotě v rozmezí 40°C až 260°C , výhodně 70°C až 200°C . Je dále výhodné redukční činidlo ředit inertním plynem. Jako inertní plyn se může například použít dusík, oxid uhličitý nebo vzácné plyny. Obvykle obsahuje takto inertním plynem zředěné redukční činidlo 0,01 až 50 % objemových, výhodně 0,5 až 20 % objemových redukčního činidla.

Nezávisle na tom, zda se redukce provádí v kapalně nebo plynné fázi, mělo by se redukční činidlo přidávat v přebytku, vztaženo na redukovaný katalysátor, aby se zajistilo, že se veškeré nerozpustné sloučeniny vzácných kovů převedou do kovové formy.

V návaznosti na redukci se mohou částice katalysátoru znovu jednou nebo vícekrát promýt, výhodně destilovanou vodou, aby se odstranily rušivé anionty, jako jsou například chloridy, jakož i zbytky použitých alkalických sloučenin. Proces promývání může sloužit také k tomu, aby se odstranily zbytky redukčního činidla z kroku c) .

Potom se katalysátor znovu usuší, přičemž podmínky sušení by se měly volit analogické podmínkám sušení v návaznosti na fixační krok b) .

Nakonec je nutný přídavek alespoň jedné sloučeniny alkalického kovu. Katalysátor se proto v kroku d) impregnuje výhodně vodným roztokem sloučeniny alkalického kovu. Jako sloučeniny alkalických kovů se mohou použít sloučeniny sodíku, draslíku, rubidia nebo cesia, výhodné jsou sloučeniny draslíku. Jako anionty těchto sloučenin alkalických kovů jsou vhodné především karboxyláty, obzvláště acetáty nebo propionáty. Obzvláště výhodné je použití octanu draselného. Použitelné jsou ovšem také sloučeniny, které za daných reakčních podmínek uvolňují octany alkalických kovů, to znamená v případě použití kyseliny octové jako rozpouštědla to jsou hydroxidy, oxidy nebo uhličitany alkalických kovů. Při této impregnaci se principiálně postupuje stejným způsobem, jako se postupuje při impregnaci nosného materiálu v kroku a) . Pro použitelná rozpouštědla platí stejné podmínky a definice jako v případě roztoků v impregnačním kroku a) . Sloučenina alkalického kovu se použije v takovém množství, aby katalysátor obsahoval po dále popisovaném sušícím kroku 0,1 až 10 % hmotnostních alkalického kovu, výhodně 1 až 4 % hmotnostní alkalického kovu, obzvláště draslíku, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru.

Potom se katalysátor suší v kroku e) při teplotě nejvýše 150 °C , výhodně v rozmezí 80 °C až 150 °C a obzvláště 100 °C až 150 °C . Toto sušení se může provádět například v horkovzdušné sušárně v proudu horkého vzduchu, nebo ale také v sušárně v proudu inertního plynu, obzvláště v proudu dusíku nebo oxidu uhličitého. Popřípadě se může sušit za sníženého tlaku, výhodně v rozmezí 0,01 až 0,08 MPa.

Výše popsany způsob, zahrnující výše popsané kroky a)

až e) , se vyznačuje tím, že se katalysátor během nebo po některém z kroků a) až e) ozáří mikrovlnami.

Jedna forma provedení způsobu podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se nezpracovaný nosič katalysátoru před impregnačním krokem a) vystaví ozáření mikrovlnami.

Alternativně k tomu se může katalysátor po impregnačním kroku a) a před fixačním krokem b) ozářit mikrovlnami.

Použití mikrovln je také možné během redukčního kroku c) , obzvláště tehdy, když se uvedená redukce provádí v plynné fázi.

Dále se může katalysátor ozářit mikrovlnami také teprve v návaznosti na krok e) a tímto způsobem se temperovat.

Ozáření katalysátoru se provádí obvykle při frekvenci záření v rozmezí 300 MHz až 30 GHz , výhodně se pracuje při frekvenci 2,45 GHz . Osvědčil se při tom výkon záření v rozmezí 10 až 2000 W , výhodně 180 až 900 W a obzvláště 300 až 600 W , jakož i doba ozáření až 10 hodin, výhodně 1 až 60 minut, obzvláště 5 až 15 minut.

Katalysátor, vyrobený pomocí kroků a) až e) způsobu podle předloženého vynálezu, jakož i pro vynález podstatného ozáření mikrovlnami, obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru :

0,2 až 2,5 % hmotnostních, výhodně 0,6 až 1,5 % hmotnost-

ních palladia,
0,2 až 2,5 % hmotnostních, výhodně 0,3 až 1,0 % hmotnost-
ních zlata a
0,1 až 10 % hmotnostních, výhodně 1,0 až 4,0 % hmotnost-
ních alkalického kovu, obzvláště draslíku.

Výroba vinylacetátu se provádí uváděním kyseliny octové, ethylenu a kyslíku nebo plynů obsahujících kyslík při teplotách 100 až 220 °C, s výhodou 120 až 200 °C a za tlaku v rozmezí 0,1 až 2,5 MPa, s výhodou 0,1 až 2,0 MPa přes hotový katalyzátor podle předloženého vynálezu, přičemž nezreagované složky se mohou vést v oběhu. Často je však také výhodné zředění inertními plyny jako je dusík nebo oxid uhličitý. Obzvláště oxid uhličitý je vhodný ke zředování při způsobu práce s cirkulací, protože se tvoří v malých množstvích během reakce.

Osvědčilo se provádění výroby vinylacetátu v míchaném reaktoru, takzvaném Berty-reaktoru, postupem s recyklováním v plynné fázi při konstantní konversi kyslíku asi 45 % . Nejprve se do reaktoru naplní katalysátor a potom se zavádí odměřené množství kyseliny octové, ethylenu a kyslíku, zředěné dusíkem a teplota se zvýší na požadovanou hodnotu pomocí topného pláště. Reakce se obvykle ukončí po asi 18 hodinách, pokud bylo možno nastavit teplotu tak, aby byla konverze kyslíku konstantní 45 % . Složení směsi produktů se zjišťuje pomocí plynové chromatografie.

Vyšší selektivita, jakož i větší výtěžky za jednotku času na jednotku prostoru se mohou v praxi využít dvěma způsoby :

Jednak je ve stávajících zařízeních za zachování všech

obvyklých reakčních podmínek možné produkovat větší množství vinylacetátu za jednotku času na jednotku objemu. Na základě vyšší selektivity má z reaktoru vystupující směs produktů dále vyšší podíl vinylacetátu a méně vedlejších produktů, obzvláště oxidu uhličitého. Tím je ulehčeno zpracování, to znamená získání vinylacetátu, neboť například množství oddělovaného oxidu uhličitého je menší a odpovídajícím způsobem klesnou také ztráty spolustrhávaného ethylenu, spojené s oddělováním oxidu uhličitého. tímto způsobem se může ušetřit edukt. Principiální zpracování produkční směsi v návaznosti na výrobu vinylacetátu je například popsán v EP-A-0 423 658 .

Druhá možnost využití zlepšených vlastností katalysátorů podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se reakční teplota při výrobě vinylacetátu může snížit při zachování stejných výtěžků za jednotku času na jednotku prostoru. Nižší reakční teplota opět působí pozitivně na celkovou dobu životnosti katalysátoru.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1 a 2

Jako nosič katalysátoru se použije oxid křemičitý ve formě kuliček firmy Südchemie AG o průměru 7 mm a s objemem pórů 324 ml vody/g . 250 ml nosiče se impregnuje vodným roztokem, který obsahuje natriumtetrachlorpalladát a natriumtetrachloraurát. Potom se nosič suší při teplotě, která nepřestoupí 100 °C , v horkém vzduchu. Takto zpracovaný nosič se impregnuje vodným roztokem hydroxidu sodného, přičemž objem hydroxidu sodného je stejný, jako je ab-

sorpční schopnost nosiče za sucha. Po prvním stupni se basí zpracovaný nosič nechá stát po dobu 4 hodin a potom se vlije do druhého roztoku hydroxidu sodného. Objem tohoto druhého roztoku hydroxidu sodného je rovněž stejný jako je absorpční schopnost nosného materiálu za sucha. Po druhém zpracování se basí ošetřený materiál nechá stát po dobu asi 16 hodin. Po fixaci se basí ošetřený materiál důkladně promyje destilovanou vodou a katalysátor se usuší v konstantním proudu dusíku při teplotě nepřesahující 150 °C. Usušený katalysátor se potom redukuje ethylenem při teplotě 150 °C. Redukující plyn obsahuje 5 % ethylenu v dusíku a vede se přes katalysátor po dobu 5 hodin za atmosférického tlaku. Redukovaný katalysátor se potom impregnuje vodným roztokem, obsahujícím 10 g octanu draselného, při objemu roztoku, který odpovídá absorpční schopnosti nosiče. Katalysátor se suší při teplotě, nepřesahující 150 °C. Potom se katalysátor při teplotě místnosti ozáří po dobu 10 minut mikrovlnami o frekvenci záření 2,45 GHz při výkonu záření 600 W.

Srovnávací příklad

Výroba katalysátoru se provádí stejně, jako je popsáno v příkladě 1, v návaznosti na poslední sušení se však neprovede ozáření mikrovlnami.

Výroba vinylacetátu

Katalysátory, vyrobené podle příkladů 1 a 2 a podle srovnávacího příkladu, se použijí pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z plynů, obsahujících ethylen, kyselinu octovou a kyslík, v Betry-reaktoru. Výsledky pokusu jsou shrnuty v následující tabulce 1.

T a b u l k a 1

Výroba vinylacetátu za použití katalysátorů, získaných podle příkladů 1 a 2 a srovnávacího příkladu.

Příklad	Výtěžek na prostor za čas (g VA/l _{kat} .h)	CO ₂ -selektivita (% , vztaženo na množ. zreagovaného ethylenu)
1	746	8,8
2	742	8,9
srovn.	715	9,5

ČESKÁ ZPRAVODATELSTVÍ
122 00 PRAHA 2, NÁROK 1

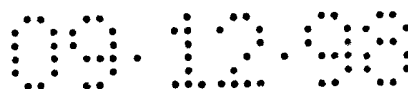
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby katalysátoru pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi z ethyleny, kyseliny octové a kyslíku, nebo z plynů obsahujících kyslík, který obsahuje palladium a/nebo jeho sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny, jakož i sloučeniny alkalických kovů, na poresním nosiči ve formě částic, přičemž katalyzátor se vyrobí tak, že se

- a) nosič impregnuje rozpustnými sloučeninami palladia a zlata;
- b) rozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči převedou přidavkem alkalicky reagujícího roztoku na nosiči na nerozpustné sloučeniny palladia a zlata;
- c) nerozpustné sloučeniny palladia a zlata se na nosiči redukuje redukčním činidlem v kapalně nebo plynné fázi;
- d) nosič se impregnuje alespoň jednou rozpustnou sloučeninou alkalického kovu; a
- e) nosič se nakonec suší při teplotě nejvýše 150 °C ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se katalyzátor před, během nebo po některém z kroků postupu a) až e) ozařuje mikrovlnami.

2. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ozařování kata-



lysátoru provádí při frekvenci záření 300 MHz až 30 GHz, výhodně 2,45 GHz a při výkonu záření 10 až 2000 W, výhodně 180 až 900 W, obzvláště 300 až 600 W, po dobu až 10 hodin, výhodně 1 až 60 minut, obzvláště 5 až 15 minut.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nosič katalysátoru vystaví ozáření mikrovlnami před impregnačním krokem a) .

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se katalysátor vystaví ozáření mikrovlnami po impregnačním kroku a) a před fixačním krokem b) .

5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se katalysátor vystaví ozáření mikrovlnami během redukčního kroku c) , výhodně tehdy, když se provádí redukce v plynné fázi.

6. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se katalysátor vystaví ozáření mikrovlnami v návaznosti na krok e) .

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v kroku c) nerozpustné sloučeniny palladia a zlata na nosiči zpracovávají buď v kapalně fázi při teplotě v rozmezí 0 °C až 90 °C, výhodně 15 °C až 25 °C, hydrazinem, kyselinou mravenčí nebo borhydridem alkalického kovu, výhodně natriumborhydridem, jako redukčním činidlem, nebo v plynné fázi při teplotě v rozmezí 40 °C až 260 °C, výhodně 70 °C až 200 °C, vo-

díkem, ethylenem, propylenem, isobutylenem nebo butylenem jako redukčním činidlem.

8. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nosič v kroku
d) impregnuje vodným roztokem sloučeniny alkalického kovu,
výhodně karboxylátem alkalického kovu, obzvláště octanem
draselným.

9. Katalysátor pro výrobu vinylacetátu v plynné fázi
z ethylenu, kyseliny octové a kyslíku, nebo z plynů
obsahujících kyslík, který obsahuje palladium a/nebo jeho
sloučeniny, zlato a/nebo jeho sloučeniny, jakož i sloučeniny
alkalických kovů, na poresním nosiči ve formě částic, zís-
katelný způsobem podle jednoho nebo více z nároků 1 až 8 .

10. Katalysátor podle nároku 9 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje, vztaženo
na celkovou hmotnost katalysátoru, 0,2 až 2,5 % hmotnost-
ních, výhodně 0,6 až 1,5 % hmotnostních palladia, 0,2 až
2,5 % hmotnostních, výhodně 0,3 až 1,0 % hmotnostních zlata
a 0,1 až 10 % hmotnostních, výhodně 1,0 až 4,0 % hmotnost-
ních alkalického kovu, obzvláště draslíku.

11. Způsob výroby vinylacetátu v plynné fázi z ethylenu,
kyseliny octové a kyslíku, nebo z plynů obsahujících kyslík,
za přítomnosti katalysátoru podle nároku 9 nebo 10 .

12. Způsob podle nároku 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí při
teplotě v rozmezí 100 °C až 220 °C , výhodně 120 °C až
200 °C a za tlaku v rozmezí 0,1 až 2,5 MPa, výhodně 0,1 až
2 MPa .