

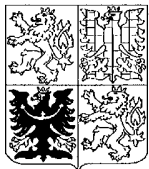
# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

**2000 - 4504**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **02.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/088980**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**

**(Věstník č. 8/2001)**

(86) PCT číslo: **PCT/US99/11395**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/62634**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**B 01 J 23/89**

**C 07 C 67/055**

**C 07 C 69/15**

(71) Přihlašovatel:

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,  
Dallas, TX, US;

(72) Původce:

Wang Tao, Corpus Christi, TX, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátor pro výrobu vinylacetátu**

(57) Anotace:

Katalyzátor pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové zahrnuje porézní nosič, na kterém jsou uložena katalyticky účinná množství kovového paladia, zlata a mědi. Katalyzátor se připraví tak, že porézní nosič obsahující katalyticky účinná množství předredukováného kovového paladia a mědi, se impregnuje roztokem zlatitanu draselného, načež se zlatitan draselný redukuje na kovové zlato. Alternativně může být nosič, obsahující předredukováné kovové zlato, impregnován komplexy paladia a mědi s následující fixací a redukcí komplexů na kovové paladium a měď. Způsob výroby vinylacetátu s použitím uvedeného katalyzátoru.

CZ 2000 - 4504 A3

## Katalyzátor pro výrobu vinylacetátu

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká nových a zlepšených katalyzátorů pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové.

### Dosavadní stav techniky

Výroba vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové s použitím katalyzátoru složeného z kovového paladia, zlata a mědi na nosiči je známa. I když může způsob využívající takového katalyzátoru poskytovat vinylacetát s poměrně dobrými výtěžky, každé urychlení schopné poskytnout ještě vyšší produktivitu včetně využití katalyzátoru, který je v některých ohledech snáze vyrobitelný než dosud používané katalyzátory, je zjevně výhodný.

Katalyzátory obsahující kovové paladium, zlato a měď, které jsou známé v dosavadním stavu techniky, se běžně připravují způsobem zahrnujícím kroky impregnace porézního nosiče jediným vodným roztokem nebo oddělenými roztoky solí paladia, zlata a mědi rozpustných ve vodě; reakcí impregnovaných ve vodě rozpustných solí s vhodnou alkalickou sloučeninou, například hydroxidem sodným, pro „fixaci“ kovových prvků ve formě sloučenin nerozpustných ve vodě, například hydroxidů; a redukce ve vodě nerozpustných sloučenin, například ethylenem nebo hydrazinem, pro převedení kovových prvků do formy volných kovů. Tento typ způsobu má nevýhodu v tom, že vyžaduje několik kroků, někdy alespoň dva kroky fixace.

Pro předkládaný vynález představují stav techniky následující spisy. US patent No. 5,332,710, udělený 26. července 1994, Nicolau a další, popisuje způsob výroby katalyzátoru použitelného pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, který zahrnuje

impregnaci porézního nosiče solemi paladia a zlata rozpustnými ve vodě, fixaci paladia a zlata ve formě sloučenin nerozpustných ve vodě na nosiči ponořením a pohybem impregnovaného nosiče v bubnu v reaktivním roztoku pro vysrážení těchto sloučenin, a následnou redukci sloučenin do formy volných kovů.

US patent No. 5,347,046, udělený 13. září 1994, White a další, popisuje katalyzátory pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, které obsahují kov ze skupiny paladia a/nebo jeho sloučeninu, zlato a/nebo jeho sloučeninu a měď, nikl, kobalt, železo, mangan, olovo nebo stříbro nebo jejich sloučeninu, s výhodou uložené na nosném materiálu.

Britský patent No. 1,188,777, publikovaný 22. dubna 1970 popisuje způsob současné výroby esteru nenasycené karboxylové kyseliny, například vinylacetátu, reakcí olefinu, karboxylové kyseliny a kyslíku a odpovídající karboxylové kyseliny, například kyseliny octové, z jejího aldehydu, při kterém se používá jediného katalyzátoru na nosiči obsahujícího sloučeninu paladia, například oxid nebo sůl, s jednou nebo více sloučeninami některého z dalších kovů, například kovového zlata nebo sloučeniny zlata jako zlatitanu draselného.

US patent No. 5,700,753 popisuje katalyzátor pro výrobu vinylacetátu (VA) vyráběný přidáváním organokovových komplexů zlata k předem redukovanému paladiovému katalyzátoru vyrobenému z  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ . Organokovová sloučenina zlata nevyžaduje krok fixace.

US patent No. 5,731,457 popisuje katalyzátor pro výrobu vinylacetátu připravený se sloučeninou mědi neobsahující halogen.

### **Podstata vynálezu**

Podle předkládaného vynálezu se poskytuje katalyzátor použitelný pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, s nízkou selektivitou pro oxid uhličitý, kde uvedený katalyzátor

se připravuje kroky zahrnujícími impregnaci porézního nosiče, jehož porézní povrchy obsahují katalyticky účinná množství předredukovaného kovového paladia a mědi, roztokem zlatitanu draselného ( $\text{KAuO}_2$ ), a redukcí zlatitanu draselného na katalyticky účinné množství kovového zlata. Alternativně může být nosič nejprve impregnován předem redukovaným kovovým zlatem prostřednictvím zlatitanu draselného, a po tomto kroku následuje impregnace, fixace a redukce komplexů Pd a Cu na nosiči. Použití takového katalyzátoru často vede k nižším selektivitám pro oxid uhličitý a těžkým podílům (heavy ends), což je obvykle doprovázeno vyšší produktivitou vinylacetátu, než použití různých běžných katalyzátorů obsahujících kovové paladium a zlato.

Jako další alternativa může být katalyzátor připraven použitím reakčních činidel prostých sodíku. Mohou být tedy například použity draselné soli popisovaných reakčních činidel.

#### Podrobný popis vynálezu

Podle předkládaného vynálezu se poskytuje katalyzátor použitelný pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, s nízkou selektivitou pro oxid uhličitý, kde uvedený katalyzátor obsahuje porézní nosič, na který jsou uložena katalyticky účinná množství kovového paladia, zlata a mědi, přičemž uvedený katalyzátor se připravuje kroky, které zahrnují:

(1) impregnaci nosiče katalyticky účinnými množstvími ve vodě rozpustných sloučenin paladia a mědi s následnou fixací a redukcí Pd a Cu do jejich kovové formy;

(2) uvedení předredukovaného Pd/Cu katalyzátoru do styku s roztokem zlatitanu draselného a redukcí zlatitanu draselného na katalyticky účinné množství kovového zlata.

Alternativně může být nosič

(1) nejprve uveden do styku s roztokem zlatitanu draselného, a může být provedena redukce zlatitanu draselného na katalyticky účinné množství kovového zlata, a

(2) uveden do styku s katalyticky účinnými množstvími ve vodě rozpustných sloučenin paladia a mědi, s následnou redukcí Pd a Cu do jejich kovové formy.

Použití katalyzátoru podle vynálezu často vede k nižší selektivitě pro oxid uhličitý, což je obvykle doprovázeno vyšší výtěžností vinylacetátu, než je tomu u různých běžných katalyzátorů využívajících kovového paladia a zlata.

Materiál nosiče katalyzátoru je složen z částic s různými pravidelnými nebo nepravidelnými tvary, jako jsou kuličky, tablety, válečky, kroužky, hvězdičky nebo jiné tvary, a může mít rozměry jako například průměr, délku nebo šířku od přibližně 1 do přibližně 10 mm, s výhodou přibližně 3 až 9 mm. Výhodné jsou kuličky o průměru přibližně 4 až přibližně 8 mm. Nosný materiál může být složen z jakékoliv vhodné porézní látky, jako je například oxid křemičitý (silica), oxid hlinitý (alumina), silica-alumina, titania, zirkonia, křemičitany, hlinitokřemičitany, titanáty, spinely, karbid křemíku, uhlík apod.

Nosný materiál může mít hustotu v rozmezí například od přibližně 0,3 do přibližně 1,2 g/ml, absorpční schopnost v rozmezí například 0,3 až 1,5 g H<sub>2</sub>O/g nosiče a specifický povrch v rozmezí například od přibližně 10 do přibližně 350, s výhodou přibližně 100 až přibližně 200 m<sup>2</sup>/g, průměrnou velikost pórů v rozmezí například 50 až přibližně 2000 Å (5 až 200 nm), a objem pórů v rozmezí například přibližně 0,1 až přibližně 2, s výhodou přibližně 0,4 až přibližně 1,2 ml/g.

Při výrobě katalyzátoru používaného při způsobu podle předkládaného vynálezu se na nosný materiál nejprve působí pro uložení katalytických množství paladia a mědi na porézní povrchy

částic nosiče. K tomuto účelu může být použita jakákoli z různých metod, které všechny zahrnují impregnaci nosiče vodným roztokem sloučenin rozpustných ve vodě, například solí, paladia a mědi. Příklady vhodných sloučenin paladia rozpustných ve vodě jsou chlorid paladnatý, chlorid paladnatosodný (např. tetrachlorpaladnatan sodný,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ), chlorid paladnatodraselný, dusičnan paladnatý nebo síran paladnatý, zatímco jako sloučeniny mědi rozpustné ve vodě mohou být použity například chlorid měďnatý (bezvodý nebo dihydrát), trihydrát dusičnanu měďnatého, octan měďnatý (bezvodý nebo monohydrát), síran měďnatý nebo bromid měďnatý apod. Výhodné soli pro impregnaci jsou tetrachlorpaladnatan sodný a chlorid měďnatý pro jejich dobrou rozpustnost ve vodě. Impregnace může být prováděna metodou „počátečního navlhčení (incipient wetness)“, při které se pro impregnaci použije množství roztoku sloučeniny kovu rozpustné ve vodě od přibližně 95 do přibližně 100 % z absorpční schopnosti nosného materiálu. Koncentrace roztoku je taková, že množství elementárního paladia a mědi v roztoku absorbovaném na nosiči je rovno požadovanému předem určenému množství. Impregnace je taková, aby poskytla například přibližně 1 až přibližně 10 g elementárního paladia, a například přibližně 0,3 až přibližně 5,0 g, s výhodou přibližně 0,5 až přibližně 3,0 g elementární mědi na litr hotového katalyzátoru.

Po impregnaci nosiče vodným roztokem sloučenin paladia a mědi rozpustných ve vodě se sloučeniny „fixují“, tj. srážejí ve formě sloučenin nerozpustných ve vodě, jako jsou hydroxidy, reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou, například hydroxidem, křemičitanem, boritanem, uhličitanem nebo hydrogenuhličitanem alkalického kovu ve vodném roztoku. Výhodnými alkalickými fixačními sloučeninami jsou hydroxidy sodný a draselný. Alkalický kov v alkalické sloučenině by měl být v množství například 1 až 2, s výhodou přibližně 1,1 až přibližně 1,8 krát vyšší než množství nezbytné pro reakci s katalyticky účinnými kationty přítomnými v soli

rozpuštěné ve vodě. Fixace paladia a mědi může být provedena metodou počátečního navlhčení, při které se impregnovaný nosič suší, například při teplotě 150 °C jednu hodinu, uvede se do styku s množstvím roztoku alkalického materiálu, které je rovné přibližně 95 až 100 % objemu pórů nosiče, a ponechá se stát po dobu přibližně 1/2 až přibližně 16 hod; nebo metodou rotačního ponoření, při které se impregnovaný nosič ponoří bez sušení do roztoku alkalického materiálu a otáčí se a/nebo převrací v bubnu alespoň v počáteční fázi srážení, takže se na povrchu nebo v blízkosti povrchu částic nosiče vytvoří tenký pás vysrážených sloučenin rozpustných ve vodě. Otáčení a převracení v bubnu se může provádět například rychlostí přibližně 1 až přibližně 10 ot/min, po dobu například alespoň přibližně 0,5 hod, s výhodou přibližně 0,5 až přibližně 4 hod. Uvažovaná metoda rotačního ponoření se popisuje v US patentu No. 5,332,710, jehož obsah se zařazuje odkazem.

Fixované sloučeniny paladia a mědi mohou být potom redukovány, například v parní fázi ethylenem, například 5% směsí s dusíkem při 150 °C 5 hod, po prvním praní katalyzátoru obsahujícího fixované sloučeniny až do jeho zbavení aniontů jako jsou halogenidy a sušení, například při 150 °C přes noc za konstantního promývání N<sub>2</sub>, nebo se taková redukce může provádět v kapalně fázi při teplotě laboratoře vodným roztokem hydrátu hydrazinu, přičemž se používá nadbytek hydrazinu vzhledem k množství nezbytnému pro redukci veškerých kovových sloučenin přítomných na nosiči v rozmezí například přibližně 8 : 1 až přibližně 15 : 1, a následně se katalyzátor promývá a suší. Mohou být také použita jiná v oboru běžná redukční činidla a způsoby redukce fixovaných sloučenin paladia a mědi přítomných na nosiči. Redukce fixovaných sloučenin vede hlavně ke tvorbě volných kovů, i když mohou být také přítomna menší množství kovových oxidů.

Ačkoli byly impregnace, fixace a redukce paladia a mědi popisovány jako souběžné pochody, tyto tři kroky mohou být

prováděny pro paladium a měď odděleně.

Po přípravě nosiče obsahujícího paladium a měď ve formě volných kovů jakýmkoli z výše uvedených způsobů se nosič impregnuje vodným roztokem zlatitanu draselného, s výhodou metodou počátečního navlhčení. Katalyzátor se potom suší tak, že obsahuje zlatitan draselný v množství dostatečném pro poskytnutí například od přibližně 0,5 do přibližně 10 g elementárního zlata na litr hotového katalyzátoru, přičemž množství zlata je od přibližně 10 do přibližně 125 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost přítomného paladia. Zlatitan draselný se potom redukuje na kovové zlato použitím jakéhokoli z výše popsaných postupů pro redukcí paladia a mědi z fixovaných sloučenin paladia a mědi na povrchu nosiče. Tato redukce zlatitanu draselného se provádí bez nutnosti jakéhokoli mezikroku fixace zlata na nosič ve formě sloučeniny nerozpustné ve vodě a promývání této sloučeniny až do zbavení iontů chloru, jak se popisovalo výše pro paladium a jak se obvykle požadovalo v případě zlata při výrobě katalyzátorů pro výrobu vinylacetátu obsahujících paladium a zlato. Odstranění těchto kroků fixace a praní v souvislosti se zlatem je důležitou výhodou při výrobě katalyzátoru podle předkládaného vynálezu.

Jedním z problémů při výrobě katalyzátorů pro získávání vinylacetátu bylo nízké zachycení (retence) ušlechtilého kovu na nosiči katalyzátoru. Použití prekurzorů  $\text{KAuO}_2$  poskytuje způsob výroby vysoce disperzních částic zlata neobsahujících soli, aniž by byl pro komplexy Au nutný krok fixace. Výhodou nepoužívání kroku fixace pro komplexy Au je zvýšení zachycení zlata, protože při kroku fixace/praní podle dosavadního stavu techniky se Au z katalyzátoru částečně vymývalo. Použitím způsobu podle vynálezu je možno dosáhnout vysokého zachycení kovového zlata v katalyzátoru. Katalyzátor také obsahuje Cu, Pd a Au rozptýlené v tenké vrstvě na povrchu nebo v blízkosti povrchu nosiče katalyzátoru.

Ačkoli jsou katalyzátory podle předkládaného vynálezu primárně popisovány v souvislosti s katalyzátory obsahujícími pouze paladium, zlato a měď jako katalyticky účinné kovy, katalyzátor může také obsahovat jeden nebo více dalších katalyticky účinných kovových prvků ve formě volného kovu, oxidu nebo směsi volného kovu a oxidu. Těmito kovovými prvky mohou být například hořčík, vápník, baryum, zirkon a/nebo cer. Jestliže má být v katalyzátoru přítomen další kov navíc k paladiu, zlatu a mědi, nosič může být obvykle impregnován ve vodě rozpustnou solí tohoto kovu rozpuštěnou ve stejném impregnačním roztoku jako je roztok obsahující ve vodě rozpustné soli paladia a mědi. Nosič může být tedy současně impregnován ve vodě rozpustnými solemi paladia, mědi a dalšího kovu, které se potom současně fixují a redukují stejným způsobem, jak se popisuje výše pro paladium a měď bez dalšího přidaného kovu. Katalyzátor obsahující paladium a měď ve formě volných kovů a další kov ve formě oxidu a/nebo volného kovu, se potom impregnuje zlatitanem draselným, který se dále redukuje na zlato ve formě volného kovu bez mezikroku fixace popisovaného výše v souvislosti s paladiem a mědí jako jedinými dalšími kovy přítomnými navíc ke zlatu.

Katalyzátor obsahující paladium, zlato a měď ve formě volných kovů může být s výhodou popřípadě impregnován roztokem octanu alkalického kovu, s výhodou octanem draselným nebo sodným, a nejvýhodněji octanem draselným (KOAc). Po sušení může hotový katalyzátor obsahovat například přibližně 10 až přibližně 70, s výhodou přibližně 20 až přibližně 60 g octanu alkalického kovu na litr hotového katalyzátoru.

V případě potřeby může být  $\text{KAuO}_2$  přidáván k předredukovanému katalyzátoru Pd/Cu společně s KOAc v jediném kroku.

Při výrobě vinylacetátu s použitím katalyzátoru podle předkládaného vynálezu se přes katalyzátor převádí proud plynu

obsahující ethylen, kyslík nebo vzduch, kyselinu octovou a v případě potřeby octan alkalického kovu. Složení proudu plynů může kolísat v širokých mezích, přičemž je třeba brát v úvahu meze výbušnosti. Molární poměr ethylenu ke kyslíku může být například přibližně 80 : 20 až přibližně 98 : 2, molární poměr kyseliny octové k ethylenu může být přibližně 100 : 1 až přibližně 1 : 100, s výhodou přibližně 10 : 1 až 1 : 10, a výhodněji 1 : 1 až přibližně 1 : 8, a obsah plynného octanu alkalického kovu může být přibližně 1 až přibližně 100 ppm, vztaženo na hmotnost použité kyseliny octové. Proud plynu může také obsahovat další inertní plyny jako je dusík, oxid uhličitý a/nebo nasycené uhlovodíky. Mohou být použity zvýšené reakční teploty, s výhodou teploty v rozmezí přibližně 150 až 220 °C. Může být použit poněkud snížený tlak, normální tlak nebo zvýšený tlak, s výhodou tlak až do přibližně 2,0 MPa.

Vynález budou dále ilustrovat následující příklady.

### **Příklady provedení vynálezu**

#### **Příklady 1 až 12**

Tyto příklady ilustrují výrobu katalyzátorů podle vynálezu obsahujících různá množství paladia a zlata ve formě volných kovů.

Nosný materiál obsahující předredukované kovové paladium byl připraven následujícím způsobem:

Nosný materiál v množství 250 ml obsahující kuličky oxidu křemičitého (silica) Sud Chemie KA-160 s jmenovitým průměrem 7 mm, hustotou přibližně 0,562 g/ml, absorpční schopností přibližně 0,583 g H<sub>2</sub>O/g nosiče, specifickým povrchem od přibližně 160 do 175 m<sup>2</sup>/g, a objemem pórů přibližně 0,68 ml/g, byl nejprve impregnován metodou počátečního navlhčení 82,5 ml vodného roztoku tetrachlorpaladnatanu sodného (Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) a chloridu měďnatého (CuCl<sub>2</sub>) dostatečného pro poskytnutí přibližně 7 g elementárního

paladia a přibližně 1,9 g elementární mědi na litr katalyzátoru. Nosič byl v roztoku protřepáván 5 min pro zajištění úplné absorpce roztoku. Paladium a měď byly potom fixovány na nosič ve formě hydroxidů paladnatého a měďnatého uvedením nosiče do styku metodou rotačního ponoření po dobu 2,5 hod při přibližně 5 ot/min s 283 ml vodného roztoku hydroxidu sodného připraveného z roztoku NaOH ve vodě s koncentrací 50 % hmotn./hmotn. v množství 120 % vzhledem k množství nezbytnému k převedení paladia a mědi na jejich hydroxidy. Roztok byl odsát a nosič byl potom promýván deionizovanou vodou až do zbavení chloridů (přibližně 5 hod) a sušen přes noc při 150 °C za konstantního promývání dusíkem. Paladium a měď byly potom redukovány na volné kovy uvedením nosiče do styku s ethylenem (5% v dusíku) v parní fázi při 150 °C 5 hod nebo s hydrazinem při teplotě laboratoře 4 hod s následným promýváním deionizovanou vodou 2 hod a sušením v sušárně při 150 °C 5 hod, za získání nosiče obsahujícího jmenovitá množství 7 g/l předredukovaného Pd a 1,9 g/l předredukované mědi.

Při výrobě zlatitanu draselného použitého pro impregnaci nosiče zlatem byl nejprve připraven hydroxid zlatitý  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , nejprve smísením 300 g tetrachlorzlatitanu(III) sodného,  $\text{NaAuCl}_4$ , obsahujícího 0,20 g Au/g roztoku s 73,6 g roztoku NaOH ve vodě s koncentrací 50 % hmotn./hmotn. rozpuštěného v 200 ml deioniované vody. Byl přidán nadbytek NaOH pro přivedení pH na přibližně 8 a roztok byl míchán a zahříván na 60 °C 3 hod za získání oranžové sraženiny. Filtrace poskytla oranžovou pevnou látku, která byla promývána deionizovanou vodou až do zbavení chloridů a sušena ve vakuové sušárně při 50 °C v proudu dusíku za získání oranžové pevné látky  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Analýza pevné látky ukázala obsah zlata 79,5 % hmotnostního, což je v souladu s vypočtenou hodnotou.

Hydroxid zlatitý v množství 0,5 g byl smísen s 0,12 g KOH v 35 ml vody a získaná oranžová suspenze byla zahřívána na teplotu 82 až 85 °C a míchána při této teplotě, dokud se pevná látka nerozpustila,

za získání čirého žlutého roztoku zlatitanu draselného,  $\text{KAuO}_2$ , v množství obsahujícím přibližně 0,4 g elementárního zlata. Tento roztok byl přidán k 100 ml nosiče obsahujícího jmenovitá množství 7 g/l předredukovaného Pd a 1,9 g/l předredukované Cu vyrobeného jak bylo popsáno výše s použitím ethylenu jako redukčního činidla. Impregnace byla prováděna dalších 25 až 30 min. Katalyzátor byl sušen v sušárně při 100 °C 5 hod v proudu dusíku. Zlato ve zpracovávaném katalyzátoru bylo potom redukováno 5% ethylenem v  $\text{N}_2$  při 120 °C 5 hod za získání volného kovového zlata na nosiči. )

Nakonec byl katalyzátor impregnován metodou počátečního navlhčení vodným roztokem 4 g octanu draselného ve 33 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a sušen v sušárně s fluidním ložem při 100 °C 1 hod.

Předcházející popis výroby katalyzátoru podle předkládaného vynálezu se specificky týká katalyzátorů podle příkladů 1 až 3, které obsahují jmenovitá množství, tj. odpovídající koncentracím a množstvím impregnačních roztoků, 7 g Pd, 1,9 g Cu a 4 g Au na litr katalyzátoru, a ve kterých jsou Pd, Cu a Au všechny redukovány ethylenem. V příkladu 4 bylo postupováno podle způsobů podle příkladů 1 až 3 s tím rozdílem, že množství materiálů a činidel byla úměrně zvýšena tak, aby byla získána šarže 6 l katalyzátoru obsahující stejná jmenovitá množství mědi, paladia a zlata jako v katalyzátoru podle příkladů 1 až 3. Katalyzátory podle příkladů 5 až 12, které mohou obsahovat množství Pd, Cu a/nebo Au rozdílná od množství podle příkladů 1 až 3, se připravují podobně s tím rozdílem, že koncentrace  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  a/nebo  $\text{KAuO}_2$  v příslušném impregnačním roztoku se změní pro získání požadovaných jmenovitých množství Pd, Au a/nebo Cu na nosiči, a redukce Pd, Cu a Au se vždy provede buď ethylenem nebo hydrazinem jak bylo popsáno výše. Redukční činidlo (Red.) používané při výrobě ( $\text{C}_2\text{H}_4$  nebo  $\text{N}_2\text{H}_4$ ), jmenovitá množství Pd, Cu a Au odpovídající koncentracím a množstvím impregnačních roztoků (jmen. množství, g/l), a skutečná množství Pd, Cu a Au v katalyzátorech podle příkladů 1 až 12 určená

analýzou jako procenta z celkového katalyzátoru včetně nosiče (% z celk. kat.) a procenta jmenovitých množství (% jmen. množ.), jsou uvedena v tabulce I.

Katalyzátory podle příkladů byly testovány na aktivitu a selektivitu pro různé vedlejší produkty při výrobě vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové. K tomuto účelu bylo vloženo přibližně 60 ml katalyzátoru vyrobeného podle výše uvedeného popisu do nerezového košíku s možností měření teploty termočlánkem jak v horní, tak i v dolní části košíku. Košík byl vložen do kontinuálního míchaného tankového reaktoru typu Berty recirkulačního typu a byl udržován při teplotě, která poskytla přibližně 45% konverzi kyslíku, pomocí elektrického topného pláště. Košíkem byla prováděna směs přibližně 50 l za normálních podmínek (měřeno za normální teploty a tlaku) ethylenu, přibližně 10 l za normálních podmínek kyslíku, přibližně 49 l za normálních podmínek dusíku, přibližně 50 g kyseliny octové a přibližně 4 mg octanu draselného za tlaku přibližně 1,2 MPa, a katalyzátor byl ponechán za těchto reakčních podmínek zrát alespoň 16 hod před dvouhodinovým experimentem, po kterém byla reakce ukončena. Analýza produktů byla prováděna on-line analýzou plynovou chromatografií spolu s off-line analýzou kapalných produktů kondenzací proudu produktů při přibližně 10 °C pro získání optimální analýzy konečných produktů oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), těžkých podílů (heavy ends, HE) a ethylacetátu (ETOAc), jejíž výsledky byly použity pro výpočet selektivity těchto látek pro každý příklad, jak se uvádí v tabulce I. Relativní aktivita reakce vyjádřená jako faktor aktivity (Akt.) je v tabulce uvedena také a počítá se na počítači následujícím způsobem. Počítačový program používá řadu rovnic, které provádějí korelaci faktoru aktivity s teplotou katalyzátoru (v průběhu reakce), konverzí kyslíku a řadou kinetických parametrů pro reakce probíhající při syntéze vinylacetátu. Obecněji je faktor aktivity nepřímo úměrný teplotě nezbytné pro dosažení konstantní konverze kyslíku.

Tabulka I

| Př. | Red                           | Obsah kovů v katalyzátoru |      |     |                           |      |      |                  |    |     |      | Akt. | % selektivita   |       |       |
|-----|-------------------------------|---------------------------|------|-----|---------------------------|------|------|------------------|----|-----|------|------|-----------------|-------|-------|
|     |                               | Jmen. množství g/l        |      |     | Skuteč. mn. (analýza) g/l |      |      | % zachycení kovu |    |     |      |      | CO <sub>2</sub> | HE    | EtOAc |
|     |                               |                           |      |     |                           |      |      |                  |    |     |      |      |                 |       |       |
|     |                               | Pd                        | Au   | Cu  | Pd                        | Au   | Cu   | Pd               | Au | Cu  |      |      |                 |       |       |
| 1   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1,9 | 6,65                      | 3,88 | 1,71 | 95               | 97 | 90  | 1,87 | 7,40 | 1,126           | 0,049 |       |
| 2   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1,9 | 6,44                      | 3,80 | 1,9  | 92               | 95 | 100 | 1,74 | 7,32 | 0,871           | 0,04  |       |
| 3   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1,9 | 6,58                      | 3,64 | 1,60 | 94               | 91 | 84  | 1,87 | 7,68 | 1,024           | 0,031 |       |
| 4   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1,9 | 6,30                      | 3,72 | 1,9  | 90               | 93 | 100 | 1,71 | 7,45 | 0,948           | 0,108 |       |
| 5   | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1,9 | 5,95                      | 3,88 | 1,84 | 85               | 97 | 97  | 1,99 | 9,10 | 0,754           | 0,106 |       |
| 6   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 5    | 1,9 | 6,65                      | 4,50 | 1,84 | 95               | 90 | 97  | 1,87 | 7,14 | 1,128           | 0,044 |       |
| 7   | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 5    | 1,9 | 6,51                      | 4,80 | 1,84 | 93               | 96 | 97  | 1,98 | 9,12 | 0,906           | 0,114 |       |
| 8   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 3,4  | 1,9 | 6,65                      | 3,13 | 1,84 | 95               | 92 | 97  | 1,88 | 7,44 | 1,280           | 0,050 |       |
| 9   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 7                         | 4    | 1   | 6,09                      | 3,28 | 0,94 | 87               | 82 | 94  | 2,13 | 8,16 | 1,552           | 0,064 |       |
| 10  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 8                         | 4,57 | 1,9 | 7,60                      | 4,43 | 1,79 | 95               | 97 | 94  | 2,11 | 8,2  | 1,595           | 0,046 |       |
| 11  | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 8                         | 4,57 | 1,9 | 7,36                      | 4,34 | 1,79 | 92               | 95 | 94  | 2,29 | 9,43 | 1,151           | 0,107 |       |
| 12  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 8                         | 4,57 | 2,2 | 7,76                      | 4,39 | 2,2  | 97               | 96 | 100 | 1,83 | 7,59 | 1,036           | 0,038 |       |

0000

Hodnoty uvedené v tabulce I ukazují, že katalyzátory podle předkládaného vynálezu mohou být v mnoha případech použity pro syntézu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové s nižšími selektivitami pro  $\text{CO}_2$  a těžké podíly než při použití různých  
5 běžných a/nebo komerčních katalyzátorů obsahujících paladium a zlato, přičemž jsou zachovány uspokojivé míry aktivity.

### Příklad 13

Příprava katalyzátoru pro výrobu vinylacetátu impregnací (1)  $\text{KAuO}_2$  a  
10 potom (2) Pd nebo Pd/Cu

Nosný materiál v množství 100 ml složený z kuliček oxidu křemičitého (silica) Sud Chemie KA-160 s jmenovitým průměrem 7 mm, hustotou přibližně 0,562 g/ml, absorpční schopností přibližně 0,583 g  $\text{H}_2\text{O}$ /g nosiče, specifickým povrchem přibližně 160 až  
15 175  $\text{m}^2/\text{g}$ , a objemem pórů přibližně 0,68 ml/g, byl nejprve impregnován metodou počátečního navlhčení 35 ml vodného roztoku  $\text{KAuO}_2$  (vyrobeného jako v příkladech 1 až 12) dostatečnými pro poskytnutí přibližně 4 g elementárního zlata na litr katalyzátoru. Nosič byl v roztoku protřepáván 5 min pro zajištění úplné absorpce roztoku.  
20 Zpracovaný nosič byl vložen do sušárny a byl sušen 5 hod při 100 °C za konstantního promývání  $\text{N}_2$ . Redukce byla prováděna 5%  $\text{C}_2\text{H}_4$  v  $\text{N}_2$  při 120 °C 5 hod. Tento katalyzátor s předredukovaným zlatem byl potom impregnován metodou počátečního navlhčení 35 ml vodného roztoku tetrachlorpaladnatanu sodného ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ) a chloridu  
25 měďnatého ( $\text{CuCl}_2$ ) v dostatečném množství pro poskytnutí přibližně 7 g elementárního paladia a přibližně 1,9 g elementární mědi na litr katalyzátoru. Nosič byl protřepáván v tomto roztoku 5 min pro zajištění úplné absorpce roztoku. Paladium a měď byly potom fixovány na nosič jako hydroxidy paladnatý a měďnatý uvedením zpracovaného nosiče  
30 do styku metodou rotačního ponoření na 2,5 hod při otáčkách přibližně 5 ot/min se 120 ml vodného roztoku hydroxidu sodného připraveného

z roztoku NaOH ve vodě s koncentrací 50 % hmotn./hmotn. v množství  
přibližně 120 %, vztaženo na množství nezbytné pro přeměnu paladia  
a mědi na jejich hydroxidy. Roztok byl odsát z nosiče, který byl potom  
promýván deionizovanou vodou až do odstranění chloridů (přibližně  
5 5 hod) a sušen přes noc při 150 °C za konstantního promývání  
dusíkem. Paladium a měď byly potom redukovány na volné kovy  
uvedením nosiče do styku s ethylenem (5 % v dusíku) v parní fázi při  
150 °C 5 hod, nebo s hydrazinem při teplotě laboratoře po dobu 4 hod,  
s následným promýváním deionizovanou vodou 2 hod a sušením  
10 v sušárně při 150 °C 5 hod, za získání katalyzátoru obsahujícího  
jmenovitá množství 4 g/l Au, 7 g/l Pd a 1,9 g/l Cu. Tento katalyzátor  
byl potom impregnován 4 g KOAc v 33 ml H<sub>2</sub>O a sušen v sušárně  
s fluidním ložem při 100 °C 1,5 hod.

15 Tento Pd/Au/Cu katalyzátor měl následující vlastnosti:

|                 |       |
|-----------------|-------|
| CO <sub>2</sub> | 8,80  |
| Aktivita        | 1,87  |
| HE              | 0,702 |
| EtOAc           | 0,078 |

20

**Zastupuje:**

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Katalyzátor pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, obsahující porézní nosič, na jehož porézních površích jsou uložena katalyticky účinná množství kovového paladia, zlata a mědi, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e katalyzátor je připravený způsobem zahrnujícím kroky impregnace porézního nosiče, jehož porézní povrchy obsahují  
10 katalyticky účinná množství předredukovaného kovového paladia a mědi, roztokem zlatitanu draselného, a redukce zlatitanu draselného na katalyticky účinné množství kovového zlata.
- 15 2. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e nosič obsahující předredukované paladium a měď se připravuje kroky zahrnujícími impregnaci uvedeného nosiče vodným roztokem ve vodě rozpustných solí paladia a mědi, fixaci uvedeného paladia a mědi ve formě sloučenin  
20 nerozpustných ve vodě reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou, a redukci ve vodě nerozpustných sloučenin paladia a mědi přítomných na nosiči do jejich volného kovového stavu.
- 25 3. Katalyzátor podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedenou ve vodě rozpustnou solí paladia je tetrachlor-paladnatan sodný a uvedenou ve vodě rozpustnou solí mědi je chlorid měďnatý.

4. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e obsahuje přibližně 1 až přibližně 10 g paladia, přibližně  
0,5 až přibližně 10 g zlata a přibližně 0,3 až přibližně 5,0 g  
mědi na litr katalyzátoru, přičemž množství zlata je od přibližně  
10 do přibližně 125 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost  
paladia.  
5
5. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e dále obsahuje uložený octan alkalického kovu.  
10
6. Katalyzátor podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e octanem alkalického kovu je octan draselný, který je  
přítomen v množství od přibližně 10 do přibližně 70 g/l  
katalyzátoru.  
15
7. Katalyzátor pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku  
a kyseliny octové obsahující porézní nosič, na jehož porézních  
povrchích jsou uložena katalyticky účinná množství kovového  
paladia, zlata a mědi, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e  
20 uvedený katalyzátor je připravený pomocí kroků zahrnujících  
impregnaci porézního nosiče roztokem zlatitanu draselného,  
redukci zlatitanu na katalyticky účinné množství kovového  
zlata, uvedení katalyzátoru s uloženým zlatem do styku s  
komplexy paladia a mědi rozpustnými ve vodě, a fixaci a  
25 redukci komplexů paladia a mědi do jejich kovového stavu.
8. Katalyzátor podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e je připravený z reakčních činidel prostých sodíku.

9. Katalyzátor podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor vytváří tenkou vrstvu Pd, Au a Cu na povrchu  
nosiče.
  
- 5 10. Katalyzátor podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e obsahuje také uložený octan alkalického kovu.
  
11. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e je připravený z reakčních činidel prostých sodíku.
  
- 10 12. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e zlatitan draselný se přidává současně s octanem  
draselným.
  
- 15 13. Způsob výroby katalyzátoru pro výrobu vinylacetátu reakcí  
ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , ž e zahrnuje následující kroky: porézní nosič, jehož  
porézní povrchy obsahují katalyticky účinná množství  
předredukovaného paladia a mědi, se impregnuje roztokem  
20 zlatitanu draselného, a zlatitan draselný se redukuje na  
katalyticky účinné množství kovového zlata.
  
- 25 14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e nosič obsahující předredukované paladium a měď se  
připravuje kroky zahrnujícími impregnaci nosiče vodným  
roztokem ve vodě rozpustných solí paladia a mědi, fixaci  
paladia a mědi ve formě sloučenin nerozpustných ve vodě  
reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou a redukcí ve vodě

rozpustných sloučenin paladia a mědi přítomných na nosiči do jejich volného kovového stavu.

- 5 15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e solí paladia rozpustnou ve vodě je tetrachlorpaladnatán sodný a solí mědi rozpustnou ve vodě je chlorid měďnatý.
- 10 16. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e porézní nosič obsahuje přibližně 1 až přibližně 10 g paladia, přibližně 0,5 až přibližně 10 g zlata a přibližně 0,3 až přibližně 5,0 g mědi na litr katalyzátoru, přičemž množství zlata je od přibližně 10 do přibližně 125 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost paladia.
- 15 17. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor se impregnuje roztokem octanu alkalického kovu.
- 20 18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e octanem alkalického kovu je octan draselný, který je uložený na katalyzátoru v množství od přibližně 10 do přibližně 70 g/l katalyzátoru.
- 25 19. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e zlatitan draselný se přidává současně s octanem draselným.

20. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor se připravuje z reakčních činidel prostých  
sodíku.
- 5 21. Způsob výroby katalyzátoru pro výrobu vinylacetátu reakcí  
ethyleny, kyslíku a kyseliny octové, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , ž e zahrnuje impregnaci porézního nosiče roztokem  
zlatitanu draselného, redukci zlatitanu na katalyticky účinné  
množství kovového zlata, uvedení katalyzátoru s naneseným  
10 zlatem do styku s komplexy paladia a mědi rozpustnými ve  
vodě a fixaci a redukci komplexů paladia a mědi do jejich  
kovového stavu.
- 15 22. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor se připravuje použitím reakčních činidel  
prostých sodíku.
- 20 23. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor tvoří tenkou vrstvu Pd, Au a Cu na povrchu  
nosiče.
24. Způsob podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e obsahuje také uložený octan alkalického kovu.
- 25 25. Způsob podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e zlatitan draselný se přidává současně s octanem  
draselným.

26. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor tvoří tenkou vrstvu Pd, Au a Cu na povrchu  
nosiče.
- 5 27. Způsob výroby vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny  
octové jako reakčních činidel, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , ž e zahrnuje uvedení reakčních činidel do styku  
s katalyzátorem obsahujícím porézní nosič, na jehož porézních  
10 površích jsou uložena katalyticky účinná množství kovového  
paladia, zlata a mědi, kde uvedený katalyzátor byl připraven  
kroky zahrnujícími impregnaci porézního nosiče, jehož porézní  
povrchy obsahují katalyticky účinná množství  
předredukovaného kovového paladia a mědi, roztokem  
15 zlatitanu draselného, a redukci zlatitanu draselného na  
katalyticky účinné množství kovového zlata.
28. Způsob podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e nosič obsahující předredukované paladium a měď se  
připravuje kroky zahrnujícími impregnaci uvedeného nosiče  
20 vodným roztokem solí paladia a mědi rozpustných ve vodě,  
fixaci paladia a mědi ve formě sloučenin nerozpustných ve  
vodě reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou a redukcí  
sloučenin paladia a mědi rozpustných ve vodě přítomných na  
nosiči do jejich volného kovového stavu.
- 25 29. Způsob podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e solí paladia rozpustnou ve vodě je tetrachlor-paladnatan  
sodný a uvedenou solí mědi rozpustnou ve vodě je chlorid  
měďnatý.
- 30

30. Způsob podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor obsahuje přibližně 1 až přibližně 10 g paladia,  
přibližně 0,5 až přibližně 10 g zlata a přibližně 0,3 až přibližně  
5,0 g mědi na litr katalyzátoru, přičemž množství zlata je od 10  
5 do 125 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost paladia.
31. Způsob podle nároku 30, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor obsahuje také uložený octan alkalického kovu.
- 10 32. Způsob podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e uvedeným octanem alkalického kovu je octan draselný,  
který je uložený na katalyzátoru v množství od přibližně 10 do  
přibližně 70 g/l katalyzátoru.
- 15 33. Způsob podle nároku 31, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e zlatitan draselný se přidává současně s octanem  
draselným.
- 20 34. Způsob podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
ž e katalyzátor se připravuje použitím reakčních činidel  
prostých sodíku.
- 25 35. Způsob výroby vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny  
octové jako reakčních činidel, v y z n a č u j í c í s e  
t í m , ž e zahrnuje uvedení reakčních činidel do styku  
s katalyzátorem obsahujícím porézní nosič, na jehož porézních  
nosičích jsou uložena katalyticky účinná množství kovového  
paladia, zlata a mědi, kde uvedený katalyzátor byl připraven  
kroky zahrnujícími impregnaci uvedeného porézního nosiče

19.04.01

5      roztokem zlatitanu draselného, redukci zlatitanu na katalyticky účinné množství klovového zlata, uvedení katalyzátoru s naneseným zlatem do styku s komplexy paladia a mědi rozpustnými ve vodě a fixaci a redukci komplexů paladia a mědi do jejich kovového stavu.

36.    Způsob podle nároku 35, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
         ž e katalyzátor se připravuje použitím reakčních činidel  
         prostých sodíku.

10

37.    Způsob podle nároku 35, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
         ž e katalyzátor tvoří tenkou vrstvu Pd, Au a Cu na povrchu  
         nosiče.

15      38.    Způsob podle nároku 35, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
         ž e obsahuje uložený octan alkalického kovu.

20      39.    Způsob podle nároku 37, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
         ž e zlatitan draselný se přidává současně s octanem  
         draselným.

25      40.    Způsob podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m ,  
         ž e katalyzátor tvoří tenkou vrstvu Pd, Au a Cu na povrchu  
         nosiče.

**Zastupuje:**