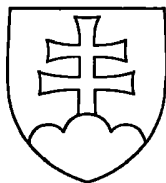


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 15.05.98  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/867 911  
(32) Dátum priority: 03.06.97  
(33) Krajina priority: US  
(40) Dátum zverejnenia: 16.05.2000  
(86) Číslo PCT: PCT/US98/09939, 15.05.98

(21) Číslo dokumentu:

# 1645-99

(13) Druh dokumentu: A3

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

**B 01J 23/89**  
C 07C 69/01  
C 07C 67/055

(71) Prihlasovateľ: CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION, Dallas, TX, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Nicolau Ioan, Corpus Christi, TX, US;  
Aguilo Adolfo, Corpus Christi, TX, US;  
Colling Philip M., Corpus Christi, TX, US;

(74) Zástupca: Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Katalyzátor na výrobu vinylacetátu, spôsob jeho prípravy a spôsob výroby vinylacetátu**

(57) Anotácia:  
Katalyzátor na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, pozostávajúci z pórovitého nosiča; na pórovitom povrchu nosiča je nanosená kovová meď v pásme obklopenom nánosom katalyticky účinných množstiev kovového paládia a zlata; žiadny z posledných dvoch kovov v podstate nie je zmiešaný s meďou. Vynález sa týka aj spôsobu prípravy katalyzátora a spôsobu syntézy vinylacetátu, využívajúceho uvedený katalyzátor.

Katalyzátor na výrobu vinylacetátu, spôsob jeho prípravy a spôsob výroby vinylacetátu

### Oblasť techniky

Vynález sa týka nového a zlepšeného katalyzátora na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej.

### Doterajší stav techniky

Spôsob výroby vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej s použitím katalyzátora, obsahujúceho paládium, zlato a meď na nosiči je známy. Hoci spôsob výroby s použitím uvedeného katalyzátora umožňuje vyrábať vinylacetát s vysokou úrovňou produktivity, veľmi vítaný je každý prostriedok na ďalšie zvýšenie produktivity počas životnosti katalyzátora.

Patent USA 5 332 710, z 26. júla 1994 od Nicalau et al. zverejňuje spôsob prípravy katalyzátora, vhodného na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, zahŕňajúci impregnáciu pórovitého nosiča vo vode rozpustnými soľami paládia a zlata, fixovanie paládia a zlata na nosiči vo forme nerozpustných solí ponáraním a prevaňovaním impregnovaného nosiča v reaktívnom roztoku na vyzrážanie uvedených nerozpustných zlúčenín, a následnú redukciu uvedených zlúčenín na voľnú kovovú formu.

Patent USA 5 347 046 z 13. septembra 1994 od White et al., zverejňuje katalyzátory na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, zahŕňajúce kovy skupiny paládia a/alebo ich zlúčeniny, zlato a/alebo jeho zlúčeninu, a meď, nikel, kobalt, železo, mangán, olovo alebo striebro, alebo ich zlúčeniny, výhodne nanosené na materiáli nosiča.

### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je katalyzátor, užitočný na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, ktorý má nízku selektivitu vzhľadom na oxid

uhličitý a ktorý pozostáva z pórovitého nosiča; na pórovitom povrchu nosiča je nanosená kovová meď vo vrstve obklopenej nánosom katalyticky účinných množstiev kovového paládia a zlata; žiadny z posledných dvoch kovov v podstate nie je zmiešaný s meďou. Katalyzátor podľa tohto vynálezu má pri dlhodobom použití menšie straty prcháním medi, čo má za následok menší vzrast selektivity voči oxidu uhličitému a tým menšie straty produktivity pri výrobe vinylacetátu v porovnaní s použitím ekvivalentného nosičového katalyzátora s paládiom, zlatom a meďou, ktorý má ale meď na nosiči v podstate zmiešanú s jedným alebo oboma kovmi (paládiom a/alebo zlatom) v dôsledku koprecipitácie (fixovania) zlúčenín paládia a zlata so zlúčeninou medi na nosič.

Vo vzťahu k tomuto vynálezu je doteraz nedocenené zistenie, že v priebehu výroby vinylacetátu s použitím paládiového-zlatého-medeného katalyzátora, v ktorom je meď v podstate zmiešaná s jedným alebo oboma vzácnymi kovmi paládiom a zlatom, obsah medi sa počas životnosti katalyzátora spravidla výrazne znižuje, to znamená ešte pred tým, ako je nevyhnutné katalyzátor vymeniť alebo nahradiť, čo sa môže blížiť alebo presahovať dva roky. Uvedené straty medi sú zrejme zapríčinené skutočnosťou, že meď, ktorá je v blízkosti alebo priamo na povrchu častíc katalyzátora reaguje s jedným alebo viacerými reaktantmi za vzniku zlúčeniny, ktorá má sklon k sublimácii. V katalyzátore podľa tohto vynálezu je meď ale kotvená (fixovaná) na povrchoch nosiča pred paládiom a zlatom, ktoré potom obklopujú meď a spôsobujú, že meď je v reaktore menej vystavená okolitému reakčnému prostrediu. Akákoľvek zlúčenina medi, ktorá by mohla sublimovať ako v predošlom prípade má iba menšiu možnosť rozptyľovať sa do v prostredia reaktora; tlak pár takej zlúčeniny medi v bezprostrednom okolí je preto blízko parciálnemu tlaku sublimujúcej zlúčeniny medi. Tento jav spôsobuje, že nastávajú menšie straty medi sublimáciou ako keď je meď premiešaná s jedným alebo oboma vzácnymi kovmi v blízkosti alebo priamo na povrchu častíc katalyzátora. V tejto súvislosti treba poznamenať, že selektivita oxidu uhličitého vinylacetátového procesu, využívajúceho nosičový paládiový-zlatý katalyzátor, má sklon sa zvyšovať počas životnosti katalyzátora, to znamená od nasadenia čerstvého katalyzátora do reaktora do odstavenia reaktora za účelom náhrady alebo regenerácie katalyzátora; uvedená selektivita oxidu uhličitého je všeobecne nižšia v ktoromkoľvek čase

životnosti katalyzátora ak katalyzátor obsahuje popri paládiu a zlate určité množstvo medi, ako keď meď nie je prítomná, alebo je prítomná iba v menšom podieli. Zníženie úniku medi počas životnosti katalyzátora podľa tohto vynálezu má tak za následok vyššiu výrobnú produktivitu vinylacetátu, ako keď sa použije platinový-zlatý-medený katalyzátor, v ktorom je meď premiešaná s jedným alebo oboma vzácnymi kovmi v blízkosti povrchu alebo priamo na povrchu častíc katalyzátora.

Pri príprave katalyzátora podľa tohto vynálezu sa najprv impregnuje vhodný pórovitý nosič vodným roztokom vo vode rozpustnej soli, napríklad trihydrátu dusičnanu meďnatého, chloridu meďnatého, bezvodého alebo dihydrátu octanu meďnatého, síranu meďnatého, alebo bromidu meďnatého a podobne. Technika impregnácie je v odbore známa a môže sa použiť na impregnáciu nosiča zlúčeninou medi. Výhodne sa impregnácia môže vykonať "nasiaknutím", teda spôsobom, pri ktorom množstvo roztoku zlúčeniny medi, použité na impregnáciu tvorí približne 95 až do 100 percent nasiakavosti materiálu nosiča. Koncentrácia roztoku je taká, aby sa množstvo elementárnej medi v impregnačnom roztoku rovnalo vopred určenému množstvu medi v rozmedzí, napríklad, približne od 0,3 do 5,0, výhodne približne od 0,5 do 3,0 gramov na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

Materiál nosiča katalyzátora pozostáva z častíc, ktoré majú niektorý z pravidelných alebo nepravidelných tvarov ako je napríklad tvar gúľ, tabliet, valcov, prstencov, hviezd alebo iných tvarov a môžu mať rozmery, napríklad priemer alebo šírku 1 až 10 mm, výhodne 3 až 9 mm. Výhodné sú guľové tvary s priemerom 4 až 8 mm. Materiál nosiča katalyzátora môže pozostávať z akejkoľvek vhodnej pórovitej látky, napríklad z oxidu kremičitého, oxidu hlinitého, oxidov kremičitého a hlinitého, oxidu titaničitého, zirkoničitého, kremičitanov, hlinitokremičitanov, titaničitanov, spinelu, karbidu kremíka, alebo uhlíka a podobne.

Materiál nosiča môže mať povrch napríklad v rozmedzí približne 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> až 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, výhodne približne 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> až 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, strednú veľkosť pórov napríklad približne 5 nm až do 200 nm a objem pórov v rozmedzí napríklad približne 0,1 ml.g<sup>-1</sup> až do 2 ml.g<sup>-1</sup>, výhodne okolo 0,4 ml.g<sup>-1</sup> až 1,2 ml.g<sup>-1</sup>.

Nasleduje impregnácia nosiča vodným roztokom zlúčeniny medi, meď sa "fixuje", to znamená zráža vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny, ako je napríklad hydroxid, reakciou s vodným roztokom príslušnej zásaditej zlúčeniny,

napríklad s vodným roztokom hydroxidu alkalického kovu, kremičitanu, boritanu, uhličitanu alebo hydrogenuhlčitanu alkalického kovu. Výhodné fixačné zlúčeniny sú hydroxidy sodný a draselný. Alkalický kov v jeho zlúčenine má byť v takom množstve, napríklad v množstve 1 až 2 moly, výhodne približne 1,1 až 1,6 molov na 1 mol aniónu rozpustnej soli medi. Fixácia medi sa môže vykonať technikou, známou v odbore. Výhodná je ale fixácia medi spôsobom nasiaknutia, pričom impregnovaný nosič sa potom suší, napríklad hodinu pri 150 °C, privedie sa do styku s roztokom zásaditej látky v objeme približne 95 až 100 % objemu pórov nosiča, nechá sa stať po dobu približne od 0,5 hodiny až do približne 16 hodín; alebo sa fixácia vykoná roto-imerzným spôsobom, pričom impregnovaný nosič sa bez sušenia ponorí do roztoku zásaditej látky a otáča sa a/alebo sa nechá prevaľovať v bubne najmenej po dobu počiatocnej fázy zrážania tak, aby sa na alebo v blízkosti povrchu nosiča vytvorila tenká vrstva (povlak) vyžrážanej zlúčeniny medi. Otáčanie alebo prevaľovanie sa môže uskutočniť napríklad pri približne 1 až 10 otáčkach za minútu po dobu približne 0,5 až do napríklad 4 hodín. Uvažovaný roto-imerzný spôsob je zverejnený v patente USA 5 332 710, ktorý sa tu zahŕňa týmto odkazom (iba pre patentovú prax v USA).

Nosič obsahujúci fixáciou ukotvenú zlúčeninu medi možno voliteľne preplachovať až do neprítomnosti aniónov, napríklad halogenidov v katalyzátore, sušiť napríklad v fluidnom lôžku hodinu pri 100 °C, kalcinovať, napríklad 18 hodinovým ohrevom pri 200 °C vo vzduchu, a redukovať, napríklad v plynnej fáze vystavením med' obsahujúceho nosiča plynnému uhľovodíku ako je etylén (5 % v dusíku) napríklad 5 hodín pri 150 °C, alebo v kvapalnej fáze vystavením nosiča pred premývaním a sušením účinku vodného roztoku hydrátu hydrazínu, obsahujúceho nadbytok (v molovom vyjadrení) hydrazínu k medi, približne v pomere napríklad 8:1 až 12:1, pri teplote miestnosti po dobu 0,5 až približne 3 hodín, potom sa nosič premyje a suší ako hore. Hoci ktorýkoľvek z uvedených voliteľných krokov sa môže z akéhokoľvek dôvodu vykonať samostatne, alebo v kombinácii, uvedené kroky nie sú často nevyhnutné, pretože premývanie, sušenie a redukcia zlúčeniny medi sa môže zvyčajne vhodne vykonať v obdobných krokoch, vykonávaných so zlúčeninami paládia a zlata, s ktorými je materiál med'ou impregnovaného nosiča následne impregnovaný, čo sa opisuje v ďalšom texte.

Uvedený materiál nosiča, obsahujúci vrstvu fixovanej nerozpustnej zlúčeniny medi, napríklad hydroxidu meďnatého, alebo voľnej kovovej medi pravdepodobne s malým obsahom oxidu, sa potom spracuje tak, aby sa na povrchu častíc nosiča obsahujúceho meď deponovalo katalytické množstvo paládia a zlata. Na tento účel možno použiť ktorýkoľvek z rôznych spôsobov, pričom všetky zahŕňajú súčasnú alebo oddelenú impregnáciu nosiča jedným alebo viacerými vodnými roztokmi vo vode rozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata. Chlorid paladnatý, chlorid paladnatosodný, chlorid paladnatodraselný, dusičnan paladnatý alebo síran paladnatý môžu slúžiť ako príklady vhodných, vo vode rozpustných zlúčenín paládia, zatiaľ čo sa ako vo vode rozpustné zlúčeniny zlata môžu použiť napríklad sodné alebo draselné soli chloridu zlatitého alebo tetrachlórzlatitá kyselina. Soľ alkalického kovu kyseliny zlatitej a chlorid paladnatosodný sú výhodné zlúčeniny, najmä pre ich dobrú rozpustnosť vo vode. Použijú sa také množstvá týchto zlúčenín, aby sa dosiahlo napríklad približne 1 až 10 g paládia a napríklad približne 0,5 až 10 g zlata na 1 dm<sup>3</sup> hotového katalyzátora, pričom obsah zlata tvorí približne 10 až 125 % (hmotnostných) hmotnosti paládia. Paládium a zlato sa potom fixujú na materiál nosiča obsahujúci meď pôsobením vodného roztoku vhodnej zásaditej zlúčeniny tak, aby sa paládium a zlato vyzrážali ako vo vode nerozpustné zlúčeniny, ako sú napríklad hydroxidy, ako sa opisuje v spojení s hore uvedenou fixáciou medi na nosič. Ako zásadité fixačné zlúčeniny sú výhodné opäť hydroxidy sodný a draselný. Fixácia alebo vyzrážanie vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a zlata na povrchu nosiča obsahujúceho meď, alebo zlúčeniny medi sa môže vykonať technikou nasiaknutia alebo roto-imerzným spôsobom, ako sa opisuje hore v spojení s fixáciou nerozpustnej zlúčeniny medi na nosič.

Vyzrážané zlúčeniny paládia, zlata a medi (ak neboli už redukované) možno redukovať napríklad etylénom, napríklad 5 % etylénu v dusíku po dobu 5 hodín pri 150 °C, po predchádzajúcom premytí katalyzátora, obsahujúceho fixáciu zakotvené zlúčeniny uvedených kovov, až do odstránenia aniónov, napríklad halogenidov a po sušení, napríklad približne 1 hodinu pri 150 °C; redukcia sa môže vykonať tiež pred premývaním a sušením vodným roztokom hydrátu hydrazínu, obsahujúcemu nadbytok (v molovom vyjadrení) hydrazínu vzhľadom na potrebné množstvo na úplnú redukciu zlúčenín kovov prítomných na nosiči, v pomere

hydrazín:kov napríklad približne 8:1 až 15:1, potom sa nosič premyje a suší. Na redukciu fixáciou zakotvených zlúčenín kovov na nosiči možno ďalej použiť aj iné redukčné činidlá a redukčné prostriedky, používané v odbore. Redukcia fixovaných (zakotvených) zlúčenín kovov vedie k vzniku voľného kovu, hoci v produkte môžu byť prítomné malé množstvá oxidov kovov.

Ako alternatívny spôsob k hore uvedenému spôsobu prípravy sa môže použiť spôsob "oddelenej fixácie" ("separate fix" method); pri tomto spôsobe sa fixuje paládium a zlato na nosiči obsahujúcom meď vo forme vo vode nerozpustných zlúčenín; vo vode nerozpustné zlúčeniny kovov sa redukujú na vyžadovanú formu voľných kovov. V tomto spôsobe sa impregnuje nosič obsahujúci meď použitím už uvedeného spôsobu nasiaknutím najprv vodným roztokom vo vode rozpustných zlúčenín paládia a zlúčenín akýchkoľvek ďalších katalyticky aktívnych kovov s výnimkou zlata; paládium a ďalšie prítomné kovy sa fixujú účinkom zásaditého fixačného roztoku nasiaknutím alebo roto-imerziou, výhodne roto-imerziou. Katalyzátor sa potom suší a oddelene impregnuje roztokom rozpustnej zlúčeniny zlata, obsahujúcej také množstvo zlata, aké sa vyžaduje v katalyzátore; zlato sa fixuje zásaditým fixačným roztokom nasiaknutím alebo roto-imerziou, výhodne nasiaknutím. Ak sa má zlato fixovať spôsobom nasiaknutím, možno fixáciu spojiť s krokom impregnácie použitím jedného spoločného vodného roztoku rozpustnej zlúčeniny zlata a zásaditej fixačnej zlúčeniny v množstve, ktoré je v nadbytku nad nevyhnutné množstvo na premenu zlata v roztoku na fixovanú nerozpustnú zlúčeninu zlata, napríklad na hydroxid zlatitý. Ak sa na redukciu plynnou fázou má použiť uhľovodík ako je etylén alebo vodík, katalyzátor obsahujúci fixáciu zakotvené zlúčeniny kovov sa premyje až do odstránenia aniónov, suší, a redukuje etylénom alebo už uvedeným iným uhľovodíkom. Ak sa má redukovať v kvapalnej fáze a použiť hydrazín ako redukčné činidlo, pôsobí sa na katalyzátor, obsahujúci fixáciu zakotvené zlúčeniny kovov, pred premývaním a sušením vodným roztokom hydrátu hydrazínu v nadbytku; redukciou vzniknú voľné kovy a potom sa katalyzátor premyje a suší ako hore.

Iný spôsob prípravy katalyzátora je spôsob "modifikovanej roto-imerzie" (modified roto-immersion" method), v ktorom sa impregnuje spolu s paládiom a ďalšími kovmi, ak sa použijú, v prvej impregnácii iba časť zlata; zlúčeniny kovov sa

potom fixujú reakciou so zásaditou fixačnou zlúčeninou spôsobom roto-imerzie, po premývaní a sušení sa fixované zlúčeniny kovov redukujú na voľné kovy, napríklad etylénom alebo pred premývaním a sušením hydrátom hydrazínu. Katalyzátor sa potom impregnuje ostávajúcim množstvom zlata vo forme roztoku vo vode rozpustnej zlúčeniny zlata a katalyzátor sa znova redukuje, napríklad etylénom alebo hydrátom hydrazínu, pred alebo po premývaní a sušení, ako sa opisuje hore.

Po príprave katalyzátora s paládiom a zlatom v kovovej forme, nanesenými ktorýmkoľvek hore uvedeným spôsobom na materiáli nosiča obsahujúcom meď, bude výhodné, ak sa katalyzátor ďalej impregnuje roztokom octanu alkalického kovu, výhodne octanom sodným alebo draselným, najvýhodnejšie octanom draselným. Katalyzátor sa potom suší tak, aby konečný produkt mal obsah octanu draselného napríklad približne 10 až 70 g na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, výhodne 20 až do približne 60 g na 1 dm<sup>3</sup> hotového katalyzátora.

Ak sa pripravuje vinylacetát s použitím katalyzátora podľa tohto vynálezu, prúd plynu, obsahujúci etylén, kyslík alebo vzduch, kyselinu octovú a vhodne octan alkalického kovu sa vedie cez katalyzátor. Zloženie plynného prúdu sa môže meniť v širokom rozmedzí ale s prihliadnutím na medze výbušnosti. Molový pomer etylénu ku kyslíku môže byť napríklad 80:20 až približne 98:2, molový pomer kyseliny octovej k etylénu môže byť približne 100:1 až po 1:100 a obsah plynného octanu alkalického kovu môže byť približne 2 až 200 ppm vzhľadom na použité množstvo kyseliny octovej. Prúd plynu môže tiež obsahovať iné inertné plyny, napríklad dusík, oxid uhličitý a/alebo nasýtené uhľovodíky. Možno použiť reakčné teploty v oblasti zvýšených teplôt, výhodne teploty v rozsahu od približne 150 do 220 °C. Použitý tlak môže byť mierne znížený tlak, normálny tlak alebo zvýšený tlak, výhodne tlak až do 2 MPa pretlaku.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

Na bližšie objasnenie vynálezu sa uvádzajú príklady, ktoré ale neobmedzujú rozsah vynálezu.



## Príklad 1

Materiál nosiča, pozostávajúci z guľičiek oxidu kremičitého (Süd Chemie, KA 160) s menovitým priemerom okolo 7 mm, špecifickým povrchom približne 160 až 175 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a s objemom pórov približne 0,68 ml.g<sup>-1</sup> sa impregnoval spôsobom nasiaknutia vodným roztokom trihydrátu dusičnanu meďnatého tak, aby sa dosiahol obsah kovovej medi približne 1,9 g na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora. Meď sa na nosiči fixovala bez sušenia roto-imerzným spôsobom účinkom vodného roztoku hydroxidu sodného, ktorý obsahoval 120 % množstva hydroxidu sodného, potrebného na premenu zlúčeniny medi na hydroxid meďnatý. Nosič s fixovaným hydroxidom meďnatým sa premýval vodou až do odstránenia aniónov a sušil hodinu pri 100 °C v sušiarňi s fluidným lôžkom.

K nosiču obsahujúcemu hydroxid meďnatý sa spôsobom "oddelenej fixácie" pridali paládium a zlato, pričom bol nosič najprv impregnovaný nasiaknutím vodným roztokom chloridu paladnosodného tak, aby sa dosiahol obsah kovového paládia približne 7 g na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora. Paládium sa potom fixovalo na nosiči vo forme hydroxidu paladnatého roto-imerziou katalyzátora s vodným roztokom hydroxidu sodného tak, že molový pomer Na:Cl bol 1,2:1. Katalyzátor sa potom hodinu sušil pri 100 °C v sušiarňi s fluidným lôžkom; katalyzátor sa potom impregnoval nasiaknutím vodným roztokom chloridu sodnozlatitého v množstve, ktoré postačovalo na dosiahnutie obsahu 4 g kovového zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, a hydroxidu sodného v takom pomere, aby molový pomer Na:Cl bol približne 1,8:1; týmto spôsobom sa zlato fixovalo na katalyzátore vo forme hydroxidu zlatitého. Potom sa katalyzátor premyl vodou až do odstránenia chloridov (približne 5 hodín premývania) a sušil hodinu v prúde dusíka. Hydroxidy medi, paládia a zlata sa potom 5 hodín redukovali plynnou fázou na kovy stykom katalyzátora s etylénom (5 % etylénu v dusíku) pri 150 °C. Nakoniec sa katalyzátor impregnoval nasiaknutím vodného roztoku octanu draselného v takom množstve, aby sa dosiahol obsah 40 g octanu draselného v 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, sušil v sušiarňi s fluidným lôžkom hodinu pri 100 až 150 °C.

## Príklad 2

Opakoval sa postup z Príkladu 1 upravený tak, že po sušení katalyzátora s fixovaným hydroxidom meďnatým a pred impregnáciou roztokom soli paládia sa materiál kalcinoval zahrievaním 18 hodín v prostredí vzduchu pri 200 °C.

## Príklad 3

Opakoval sa postup z Príkladu 2 upravený tak, že ihneď po kalcinácii nosiča s hydroxidom meďnatým a pred impregnáciou roztokom soli paládia sa hydroxid meďnatý 5 hodín redukoval plynnou fázou na kovovú meď stykom s etylénom (5 % etylénu v dusíku) pri 150 °C.

## Príklad 4

Opakoval sa postup z Príkladu 3 upravený tak, že pri impregnácii katalyzátora vodným roztokom chloridu sodnozlatitého sa použilo také množstvo roztoku, aby sa dosiahol obsah 7 gramov miesto 4 gramov kovového zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

## Príklad 5

Opakoval sa postup z Príkladu 3 upravený tak, že na prvú impregnáciu sa použilo také množstvo roztoku trihydrátu dusičnanu meďnatého, aby sa dosiahol obsah 1,39 gramu miesto 1,9 gramu kovovej medi na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

## Príklad 6

Opakoval sa postup z Príkladu 4 upravený tak, že po redukcii hydroxidu meďnatého na kovovú meď sa vykonala impregnácia a fixácia katalyzátora s paládiom a zlatom spôsobom "upravenej roto-imerzie" (MRI). V tomto spôsobe sa nosič, obsahujúci meď najprv impregnuje nasiaknutím roztokom solí paládia a zlata

v takom množstve, aby sa dosiahol obsah 7 gramov kovového paládia a 4 gramy kovového zlata v 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora; kovy sa fixovali spôsobom roto-imerzie vo vodnom roztoku hydroxidu sodného. Katalyzátor sa potom premýval do odstránenia chloridov, sušil 5 hodín pri 150 °C v prúde dusíka; kovy sa potom 5 hodín redukovali plynnou fázou etylénom (5 % etylénu v dusíku) pri 150 °C. Katalyzátor sa potom impregnoval nasiaknutím vodným roztokom soli zlata v takom množstve, aby katalyzátor obsahoval ďalšie 3 gramy (spolu teda 7 g) kovového zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, a hydroxidu sodného, aby molový pomer Na:Cl bol 1,8:1. Po fixovaní sa katalyzátor premýval, sušil, redukoval etylénom a impregnoval octanom draselným ako v Príklade 1.

#### Príklad 7

Opakoval sa postup z Príkladu 6 upravený tak, že sa nosič najprv impregnoval s takým množstvom vodného roztoku soli medi, aby sa dosiahol obsah kovovej medi 1,39 g miesto 1,9 g na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora; impregnácia roztokom soli paládia a prvý prídavok soli zlata sa vykonali tak, aby katalyzátor obsahoval 2 g miesto 4 g kovového zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, impregnácia s druhým podielom zlata sa vykonala tak, aby sa dosiahol obsah 2 g miesto 3 g kovového zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora (spolu 4 gramy miesto 7 gramov zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora); redukcia paládia a prvého prídavku zlata sa vykonala v kvapalnej fáze použitím roztoku hydrátu hydrazínu v nadbytku v hmotnostnom pomere hydrazínu ku kovu 12:1; redukcia druhého podielu zlata sa vykonala plynnou fázou etylénom (5 % etylénu v dusíku) pri 150 °C po dobu 5 hodín.

Katalyzátory pripravené podľa opisu v Príkladoch 1 až 7 sa skúšali a hodnotili podľa ich aktivity pri príprave vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej. 60 ml každého z katalyzátorov, pripravených v uvedených príkladoch sa vložilo do jednotlivých košíkov z chrómniklovej ocele. Teplota v košíkoch sa merala termoelektrickým článkom v hornej aj spodnej časti každého košíka. Každý reakčný košík sa vložil do Beryho reaktora recirkulačného typu s nepretržitým miešaním a udržiaval sa pri teplote, pri ktorej sa dosiahla približne 45%-ná konverzia kyslíka. Teplota sa udržiavala pomocou vyhrievacieho plášt'a. Cez každý košík sa nechala

pod tlakom 1,2 MPa prúdiť zmes plynov, približne 50 normálnych dm<sup>3</sup> etylénu, približne 10 normálnych dm<sup>3</sup> kyslíka, približne 49 normálnych dm<sup>3</sup> dusíka, približne 50 gramov kyseliny octovej a približne 40 mg octanu draselného. Reakcia sa ukončila po 18 hodinách. Analýzy produktov sa vykonávali plynovou chromatografickou analýzou on-line v kombinácii s off-line analýzou kvapalného produktu, získaného kondenzáciou produktového toku na približne 10 °C až do dosiahnutia optimálnych analýz konečného produktu.

V tabuľke sú výsledky, získané s katalyzátormi z jednotlivých príkladov, vyjadrené formou selektivity CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>, % sel.), ťažkých frakcií (HE, % sel.) a pomernej aktivity reakcie (Aktivita). Z tabuľky je ďalej zrejмый obsah paládia, zlata a medi, vyjadrený v gramoch na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora (Pd/Au/Cu, g.dm<sup>-3</sup>) a či bol katalyzátor pripravený oddelenou fixáciou (SF) alebo modifikovaným roto-imerzným spôsobom (MRI) (Spôsob. prípr. kat.) a či paládium a zlato boli redukované do stavu kovu etylénom (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) alebo hydrazínom (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), alebo oboma spôsobmi (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (redukčné činidlo).

Tabuľka 1

Príklad	Pd/Au/Cu, g.dm <sup>-3</sup>	Spôsob prípr. kat.	redukčné činidlo	CO <sub>2</sub> , % sel.	HE, % sel.	Aktivita
1	7/4/1,9	SF	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,32	1,3	2,07
2	7/4/1,9	SF	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,51	1,16	1,97
3	7/4/1,9	SF	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,31	1,16	1,99
4	7/7/1,9	SF	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,37	1,26	2,16
5	7/4/1,39	SF	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,12	1,42	2,03
6	7/7/1,9	MRI	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,33	1,12	2,05
7	7/4/1,39	MRI	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,98	1,25	2,29

Výsledky v tabuľke ukazujú, že katalyzátor podľa tohto vynálezu v porovnaní s katalyzátorom s ekvivalentnými množstvami paládia a zlata ako katalyticky aktívnymi kovmi všeobecne poskytuje vyššiu počiatočnú produktivitu reakcie na

vinylnacetát v dôsledku nižšej  $\text{CO}_2$  selektivity. Pretože v katalyzátore podľa tohto vynálezu je meď prítomná na povrchoch nosiča pod paládiom a zlatom, rýchlosť strát medi prcháním v podmienkach reakcie je nižšia ako v prípadoch, kedy je meď premiešaná s paládiom a zlatom ako dôsledok súčasnej fixácie alebo koprecipitácie vo forme vo vode nerozpustných zlúčenín, ako sú napríklad hydroxidy, zo zmiešaných, vo vode rozpustných solí medi, paládia a/alebo zlata.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pozostáva z pórovitého nosiča; na povrchoch ktorého je nanosená kovová meď v pásme obklopenom vrstvou katalyticky účinných množstiev kovového paládia a zlata, pričom v podstate ani jeden z posledných dvoch uvedených kovov nie je zmiešaný s meďou.

2. Katalyzátor podľa nároku 1, pripravený

- impregnáciou pórovitého nosiča vodným roztokom vo vode rozpustnej soli medi;
- fixáciou medi vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny reakciou s príslušnou zásaditou zlúčeninou;
- následnou impregnáciou katalyzátora jedným alebo viacerými roztokmi vo vode rozpustných solí paládia a/alebo zlata; množstvá paládia a zlata ako prvku v impregnačných roztokoch spolu sa rovnajú vopred určeným množstvám kovového paládia a zlata, vyžadovaným v hotovom katalyzátore;
- fixáciou paládia a/alebo zlata prítomných v roztoku na katalyzátor po každej impregnácii reakciou rozpustenej vo vode rozpustnej soli v roztoku s príslušnou zásaditou zlúčeninou, za vyzrážania vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata; a
- redukciou vo vode nerozpustných zlúčenín medi, paládia a/alebo zlata, prítomných v katalyzátore, na kov po každej fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata, alebo po fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín posledne uvedených kovov na katalyzátor.

3. Katalyzátor podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pórovitý nosič je oxid kremičitý.

4. Katalyzátor podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje približne 0,3 až 5 gramov medi na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

5. Katalyzátor podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že množstvo medi je približne 0,5 až 3,0 gramy medi na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

6. Katalyzátor podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje približne 1 až 10 gramov paládia a približne 0,5 až 10 gramov zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, pričom množstvo zlata tvorí približne 10 až 70 % (hmotnostných) hmotnosti paládia.

7. Katalyzátor podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje octan alkalického kovu.

8. Katalyzátor podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že octan alkalického kovu je octan draselný, ktorý je prítomný v množstve približne 10 až 70 gramov na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

9. Spôsob prípravy katalyzátora na výrobu vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa:

- impregnáciou pórovitého nosiča vodným roztokom vo vode rozpustnej soli medi;
- fixáciou medi vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny reakciou s príslušnou zásaditou zlúčeninou;
- následnou impregnáciou katalyzátora jedným alebo viacerými roztokmi vo vode rozpustných solí paládia a/alebo zlata; množstvá paládia a zlata ako prvku v impregnačných roztokoch spolu sa rovnajú vopred určeným množstvám kovového paládia a zlata, vyžadovaným v hotovom katalyzátore;
- fixáciou paládia a/alebo zlata prítomných v roztoku na katalyzátor po každej impregnácii reakciou rozpustenej vo vode rozpustnej soli v roztoku s príslušnou zásaditou zlúčeninou, za vyzrážania vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata; a
- redukciou vo vode nerozpustných zlúčenín medi, paládia a/alebo zlata, prítomných v katalyzátore, na kov po každej fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata, alebo po fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín posledne uvedených kovov na katalyzátor.

10. Spôsob podľa nároku 2 alebo 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po redukcii paládia a zlata na katalyzátore sa katalyzátor impregnuje roztokom octanu alkalického kovu.

11. Spôsob podľa nároku 2 alebo 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená vo vode rozpustná zlúčenina medi je trihydrát dusičnanu meďnatého alebo dihydrát chloridu meďnatého, vo vode rozpustná zlúčenina paládia je chlorid paladnatý, chlorid paladnatosodný, chlorid paladnatodraselný, dusičnan paladnatý, alebo síran paladnatý, vo vode rozpustná zlúčenina zlata je soľ alkalického kovu chloridu zlatitého alebo tetrachlórzlatitá kyselina; zásaditá zlúčenina na fixáciu medi, paládia a zlata je hydroxid sodný.

12. Spôsob podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že octan alkalického kovu je octan draselný.

13. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po fixácii medi vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny sa nosič postupne impregnuje roztokom vo vode rozpustnej zlúčeniny paládia bez prítomnosti zlúčeniny zlata, paládium sa fixuje na nosiči vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny reakciou s príslušnou zásaditou zlúčeninou, katalyzátor sa impregnuje roztokom vo vode rozpustnej zlúčeniny zlata, zlato sa fixuje na nosiči vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny reakciou s príslušnou zásaditou zlúčeninou; meď, paládium a zlato sa z fixovaných vo vode nerozpustných zlúčenín redukujú do formy voľných kovov, a katalyzátor sa voliteľne impregnuje roztokom octanu alkalického kovu a suší.

14. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po fixácii medi vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny sa nosič postupne impregnuje roztokom takého množstva vo vode rozpustnej zlúčeniny paládia, ktoré obsahuje celé množstvo paládia vyžadované na katalyzátore, a takého množstva vo vode rozpustnej zlúčeniny zlata, obsahujúcej iba časť čistého zlata z množstva, vyžadovaného na hotovom nosiči; paládium a zlato z posledne uvedeného roztoku sa fixujú na nosiči vo forme vo vode nerozpustných zlúčenín otáčaním a/alebo



prevalovaním impregnovaného nosiča v roztoku príslušnej zásaditej zlúčeniny; fixované zlúčeniny medi, paládia a zlata sa redukujú na formu voľných kovov, katalyzátor sa impregnuje roztokom takého množstva vo vode rozpustnej zlúčeniny zlata, ktoré obsahuje toľko zlata, aby celkové množstvo zlata v katalyzátore sa rovnalo vyžadovanému obsahu zlata v hotovom katalyzátore; posledne uvedený roztok, obsahuje tiež také množstvo príslušnej zásaditej zlúčeniny, ktoré postačuje na fixovanie pridaného zlata vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny; pridané zlato sa vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny redukuje do formy voľného kovu a katalyzátor sa voliteľne impregnuje roztokom octanu alkalického kovu a suší.

15. Spôsob výroby vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa uvedenie uvedených reaktantov do styku s katalyzátorom, pozostávajúcim z pórovitého nosiča; na povrchoch pórov nosiča je pásmo deponovanej kovovej medi obklopené vrstvou katalyticky účinných množstiev kovového paládia a zlata, pričom ani jeden z posledne uvedených kovov nie je s meďou vzájomne zmiešaný.

16. Spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor sa pripraví:

- impregnáciou pórovitého nosiča vodným roztokom vo vode rozpustnej soli medi;
- fixáciou medi vo forme vo vode nerozpustnej zlúčeniny reakciou s príslušnou zásaditou zlúčeninou;
- následnou impregnáciou katalyzátora jedným alebo viacerými roztokmi vo vode rozpustných solí paládia a/alebo zlata; množstvá paládia a zlata ako prvku v impregnačných roztokoch spolu sa rovnajú vopred určeným množstvám kovového paládia a zlata, vyžadovaným v hotovom katalyzátore;
- fixáciou paládia a/alebo zlata prítomných v roztoku na katalyzátor po každej impregnácii reakciou rozpustenej vo vode rozpustnej soli v roztoku s príslušnou zásaditou zlúčeninou, za vyzrážania vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata; a

- redukciou vo vode nerozpustných zlúčenín medi, paládia a/alebo zlata, prítomných v katalyzátore, na kov po každej fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín paládia a/alebo zlata, alebo po fixácii vo vode nerozpustných zlúčenín posledne uvedených kovov na katalyzátor.

17. Spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pórovitý nosič je oxid kremičitý.

18. Spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje približne 0,3 až 5,0 gramov medi na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

19. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že množstvo medi je približne 0,5 až 3,0 gramy medi na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

20. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje približne 1 až 10 gramov paládia a približne 0,5 až 10 gramov zlata na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora, pričom množstvo zlata tvorí približne 10 až 125 % hmotnosti paládia.

21. Spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje octan alkalického kovu a ten je prítomný tiež v podaní uvedených reaktantov, ktoré prichádzajú do styku s katalyzátorom.

22. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že octan alkalického kovu je octan draselný, ktorý je prítomný na katalyzátore v množstve približne 20 až 50 gramov na 1 dm<sup>3</sup> katalyzátora.

23. Spôsob výroby vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa styk uvedených reaktantov vo vhodných reakčných podmienkach s katalyzátorom, pripraveným podľa nároku 9.

24. Spôsob výroby vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa styk uvedených reaktantov vo vhodných reakčných podmienkach s katalyzátorom, pripraveným podľa nároku 13.

25. Spôsob výroby vinylacetátu reakciou etylénu, kyslíka a kyseliny octovej, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa styk uvedených reaktantov vo vhodných reakčných podmienkach s katalyzátorom, pripraveným podľa nároku 14.