



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 975** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **B 01J 23/52, C 07C 67/055, B 01J 23/89**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2000042449, 12.10.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2003

(30) Приоритет: 28.10.1997 US 08/959,897

(46) Дата публикации: 15.12.2003

(86) Заявка РСТ:
РСТ/US98/21488, 19981012

(72) Изобретатель:

Николау Иоан, US,
Бруссард Джерри А., US,
Коллинг Филипп М., US

(73) Патентовладелец:

СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛАЦЕТАТА, СОДЕРЖАЩИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЙ И ЗОЛОТО И АЦЕТАТ МЕДИ (II)

(57) Реферат:

Катализатор для изготовления винилацетата путем реакции этилена, кислорода и уксусной кислоты, содержащий пористый носитель, на пористой поверхности которого осаждены каталитически эффективные количества металлических палладия и золота и ацетата меди (II). Использование такого катализатора позволяет снизить селективность реакции в отношении

двуоксида углерода.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 6 1 9 7 5 C 2

U A 6 1 9 7 5 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 975** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01J 23/52, C 07C 67/055, B 01J 23/89**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2000042449, 12.10.1998

(24) Effective date for property rights: 15.12.2003

(30) Priority: 28.10.1997 US 08/959,897

(46) Publication date: 15.12.2003

(86) PCT application:
PCT/US98/21488, 19981012

(72) Inventor:

Nikolau Ioan, US,
Broussard Jerry A., US,
Colling Philip M., US

(73) Proprietor:

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
US

(54) **CATALYST FOR PRODUCTION OF VINYL ACETATE CONTAINING METAL PALLADIUM AND GOLD AND CUPRIC ACETATE (II)**

(57) Abstract:

A catalyst for the production of vinyl acetate by reaction of ethylene, oxygen and acetic acid comprising a porous support on the porous surfaces of which is deposited catalytically effective amounts of metallic palladium and gold, and cupric acetate. Use of this catalyst results in a reaction having a

relatively low selectivity to carbon dioxide.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 12, 15.12.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 6 1 9 7 5 C 2

U A 6 1 9 7 5 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 975** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **B 01J 23/52, C 07C 67/055, B 01J 23/89**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2000042449, 12.10.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 28.10.1997 US 08/959,897

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/US98/21488, 19981012

(72) Винахідник(и):

Ніколау Іоан , US,
Броуссард Джеррі А. , US,
Коллінг Філіп М. , US

(73) Власник(и):

СЕЛАНИЗ ІНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ВИРОБЛЕННЯ ВІНІЛАЦЕТАТУ, ЯКИЙ МІСТИТЬ МЕТАЛЕВІ ПАЛАДІЙ І ЗОЛОТО ТА АЦЕТАТ МІДІ (II)

(57) Реферат:

Каталізатор для виготовлення вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, який містить поруватий носій, на поруватій поверхні якого осажені каталітично ефективні

кількості металевих паладію і золота та ацетату міді (II). Використання такого каталізатора дозволяє знизити селективність реакції щодо двоокису вуглецю.

U A 6 1 9 7 5 C 2

U A 6 1 9 7 5 C 2

Опис винаходу

Даний винахід стосується нових і поліпшених каталізаторів для вироблення вінілацетату шляхом реакції між етиленом, киснем і оцтовою кислотою.

Відомо, що в один зі способів вінілацетат отримують шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, використовуючи каталізатор, який складається з металевих паладію і золота на носії. Використання такого каталізатора дає змогу одержувати досить великі рівні продуктивності процесу вироблення вінілацетату. Проте ці рівні обмежуються утворенням небажаних побічних продуктів і, зокрема, двоокису вуглецю. Утворення будь-якого продукту або побічного продукту процесу може бути схарактеризоване таким показником, як селективність, що визначається вираженою у відсотках кількістю такого продукту відносно його теоретичної максимальної кількості, яка може утворитися з даних реагентів. Таким чином, було б бажано за допомогою того чи іншого засобу знизити утворення двоокису вуглецю, тобто мати знижену CO_2 селективність процесу.

Серед відомих можна навести такі технічні рішення, скеровані на досягнення цієї мети.

В патентах США №3,775,342 від 27 листопада 1973р. і №3,822,308 від 2 липня 1974р., автори Кроніг (Kronig) та ін., розкритий спосіб одержання каталізаторів для вироблення вінілацетату, який включає у себе обробку підложниці одночасно або послідовно розчином А, що містить розчинені солі благородних металів, таких, як паладій і золото, і розчином В, що містить сполуки, спроможні реагувати на підложниці з солями благородних металів з утворенням нерозчинних у воді сполук цих металів, обробку таких нерозчинних у воді сполук відновлювальним агентом для перетворення нерозчинних у воді сполук благородних металів на чисті метали, промивку каталізатора для видалення водорозчинних сполук і застосування сполуки лужного металу, наприклад, карбоксилату лужного металу, до або після обробки відновлювальним агентом. Розчин А може також необов'язково містити солі декількох інших металів і, у тому числі, міді.

В патенті США №5,332,710 від 26 липня 1994р., автори Ніколау (Nicolau) та ін., розкритий спосіб отримання каталізатора для вироблення вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, який включає у себе просочування поруватої підложниці водорозчинними солями паладію і золота, фіксацію паладію і золота у формі нерозчинних сполук на підложниці шляхом занурення і перевертання просоченої підложниці в реакційному розчині для осадження таких сполук, і наступне відновлення сполук до їхньої металевої форми.

В патенті США №5,347,046 від 13 вересня 1994р., автори Уайт (White) та ін., описаний каталізатор для вироблення вінілацетату шляхом реакції, етилену, кисню й оцтової кислоти, який містить метал групи паладію і/або його сполуку, золото і/або його сполуку й один з металів - мідь, нікель, кобальт, залізо, марганець, свинець або срібло - або його сполуку, краще осаджений або осаджену на матеріал підложниці.

Згідно з даним винаходом пропонується каталізатор, призначений для вироблення вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти з низькою селективністю щодо двоокису вуглецю, який містить порувату підложницю, на поруватій поверхні якої осаджені каталітично ефективні кількості металевих паладію і золота та ацетату міді (II). Вважається, що мідь, що знаходиться в ацетаті міді (II), знижує селективність до двоокису вуглецю, що часто супроводжується підвищеннями продуктивності вироблення вінілацетату порівняно з тим, коли каталізатор не містить ацетату міді (II).

Матеріал підложниці каталізатора за даним винаходом складається з часток, які можуть мати як правильну, так і неправильну форму, наприклад, сфер, таблеток, циліндрів, кілець, зірочок та ін., і розміри по діаметру, довжині або ширині приблизно від 1 до 10мм і краще, якщо приблизно від 3 до 9мм. Серед них найбільш прийнятними є сфери діаметром приблизно від 4 до 8мм. Матеріалом підложниці може бути будь-яка підходяща порувата речовина, наприклад, кремнезем, глинозем, кремнезем-глинозем, оксид титану, оксид цирконію, силікати, алюмосилікати, титанати, шпінель, карбід кремнію, вуглець і под.

Матеріал підложниці може мати питому поверхню в межах, наприклад, приблизно від 10 до $350\text{м}^2/\text{г}$ і краще, якщо приблизно від 100 до $200\text{м}^2/\text{г}$, і середній розмір пор у межах, наприклад, приблизно від 50 до 2000 ангстрем, і питомий об'єм пор, наприклад, приблизно від 0,1 до $2\text{мл}/\text{г}$ і краще приблизно від 0,4 до $1,2\text{мл}/\text{г}$.

При виготовленні каталізатора за даним винаходом матеріал підложниці спочатку піддають обробці з осадженням каталітичних кількостей паладію і золота на поруватих поверхнях часток підложниці. Для цього можуть застосовуватися будь-які відомі способи, в яких використовується одночасне або роздільне просочування підложниці одним і більше водними розчинами водорозчинних сполук паладію і/або золота. У якості підходящих для цього водорозчинних сполук паладію можна назвати хлорид паладію (II), хлорид натрій-паладію (II), хлорид калій-паладію (II), нітрат паладію (II), і сульфат паладію (II), у той час як в якості водорозчинних сполук золота можуть використовуватися солі лужного металу, наприклад, натрієва або калійна сіль хлориду золота (III) або тетрахлорзолото (III) кислоти. Найбільш прийнятними солями для просочування є сіль лужного металу тетрахлорзолото (III) кислоти і хлорид натрій-паладію (II), завдяки їхній добрій розчинності у воді. Просочування можна здійснювати у спосіб "початкового змочування", де кількість розчину водорозчинної сполуки металу, що використовується для просочування, складає приблизно від 95 до 100% поглинальної спроможності матеріалу підложниці. Концентрація розчину або розчинів є такою, щоб кількість елементарних паладію і золота в розчині або розчинах, абсорбованих на підложниці, дорівнювала їхній потрібній, наперед визначеній кількості. Якщо такі просочування здійснюються два і більше разів, то в кожному з них водорозчинна сполука може міститися у кількості, еквівалентній всій або частині кількості одного каталітично активного металу чи комбінації двох каталітично активних металів, потрібних в кінцевому каталізаторі, поки кількості таких металів в усіх абсорбованих просочувальних розчинах дорівнюють кінцевим потрібним кількостям. Зокрема, може бути потрібним просочувати підложницю більш ніж одним розчином

водорозчинної сполуки золота, як це докладніше розглянуто нижче. Просочування повинні забезпечувати, наприклад, приблизно 1-10г елементарного паладію і, наприклад, приблизно 0,5-10г елементарного золота, причому кількість золота повинна становити приблизно 10-125% (мас.) від маси паладію.

Після кожного просочування підложниці водним розчином водорозчинної солі паладію і/або золота метал "фіксують", тобто осаджують у формі нерозчинної у воді сполуки, такої, як гідроксид, шляхом реакції з відповідною лужною сполукою, наприклад, гідроксидом, силікатом, боратом, карбонатом або бікарбонатом лужного металу у водному розчині. Кращими лужними сполуками, що фіксують, є гідроксиди натрію і калію. Лужний метал у лужній сполуці повинен знаходитися в кількості, наприклад, що приблизно в 1-2 рази і краще, якщо приблизно в 1,1-1,8 рази перевищує кількість, що потребується для реакції з каталітично активними катіонами, наявними у водорозчинній солі. Фіксацію металу можна здійснювати у спосіб початкового змочування, згідно з яким просочену підложницю просушують, наприклад, при температурі 150°C протягом 1год., приводять у контакт з розчином лужного матеріалу, кількість якого дорівнює приблизно 95-100% об'єму пор підложниці, і витримують у стаціонарному стані протягом приблизно 0,5-16год.; може бути застосований також роторно-імерсійний спосіб (або спосіб роторного занурення), при якому просочену підложницю без просушування занурюють у розчин лужного металу і обертають і/або перевертають протягом принаймні початкового періоду просочування так, щоб на поверхні часток підложниці або поблизу неї утворився тонкий шар осадженої водорозчинної сполуки. Обертання і перевертання можна здійснювати, наприклад, зі швидкістю приблизно 1-10об/хв протягом, наприклад, принаймні приблизно 0,5год. і краще протягом приблизно 0,5-4год. Розглянутий роторно-імерсійний спосіб описаний в патенті США №5,332,710, розкриття якого включене тут у формі посилання.

Фіксовані, тобто осаджені сполуки паладію і золота далі можуть бути відновлені, наприклад, у паровій фазі етиленом, наприклад, у 5%-й суміші в азоті при 150°C протягом 5год. після першої промивки каталізатора, що містить фіксовані сполуки металів, до повного його звільнення від аніонів, таких, як галіди, і просушування, наприклад, при 150°C протягом приблизно 1год. Таке відновлення може бути виконане також до промивки і просушування - в рідинній фазі при кімнатній температурі водним розчином гідрату гідразину, в якому надлишок гідразину вище його кількості, яка потребується для відновлення всіх сполук металів, присутніх на підложниці, складає, наприклад, приблизно від 8:1 до 15:1, з наступними промивкою і просушуванням. Для відновлення фіксованих сполук металів, наявних на підложниці, можуть бути застосовані також інші відновлювальні агенти і засоби, відомі у даній галузі. Внаслідок відновлення фіксованої сполуки металу, головним чином, утворюється чистий метал, але наявними можуть бути також малі кількості оксиду металу. В тих випадках, коли проводиться більше однієї стадії просочування і фіксації, відновлення можна здійснювати після кожної стадії фіксації або після того, як усі металеві елементи будуть фіксовані на підложниці.

В якості прикладу вищерозглянутого загального процесу для фіксації каталітично активних металевих елементів на підложниці і відновлення нерозчинних у воді сполук металів до бажаного металевого стану перед просочуванням ацетатом міді (II) може бути застосований також спосіб "роздільної фіксації". Згідно з цим способом, в якому використовуються розглянуті вище специфічні процеси, підложницю спочатку просочують водним розчином водорозчинної сполуки паладію шляхом початкового змочування, після чого паладій фіксують обробкою лужним розчином, що фіксує, у спосіб початкового змочування або роторного занурення, кращим з яких є роторне занурення. Далі каталізатор просушують і окремо просочують розчином розчинної сполуки золота з бажаною в каталізаторі кількістю елементарного золота, і золото фіксують обробкою лужним розчином, що фіксує, шляхом початкового змочування або роторного занурення, краще початкового змочування. Якщо золото повинно фіксуватися шляхом початкового змочування, то така фіксація може бути поєднана зі стадією просочування використанням єдиного водного розчину розчинної сполуки золота і лужної сполуки, що фіксує, у надлишковій кількості, більшій, ніж необхідно для перетворення всього золота в розчині на його фіксовану нерозчинну сполуку, наприклад, гідроксид золота (III). Якщо в якості відновлювального агента у паровій фазі використовується водень або вуглеводень, наприклад, етилен, то каталізатор, що містить фіксовані сполуки металів, промивають до тих пір, поки в ньому не залишиться жодних аніонів, просушують і відновлюють етиленом чи іншим вуглеводнем, як описано вище. Якщо в якості відновлювального агента в рідинній фазі використовується гідразин, то каталізатор, що містить фіксовані сполуки металів, піддають обробці водним розчином надлишкового гідрату гідразину до промивки і просушування для відновлення сполук металів до чистих металів, а потім каталізатор промивають і просушують, як описано вище.

Іншим специфічним способом виготовлення каталізатора до його просочування ацетатом міді (II) є "модифікований роторно-імерсійний спосіб", згідно з яким при першому просочуванні лише частину золота просочують паладієм, метали фіксують реакцією з лужним розчином, що фіксує, шляхом роторного занурення, фіксовані сполуки металів відновлюють до вільних металів, наприклад, етиленом або гідратом гідразину, а промивку і просушування виконують до відновлення етиленом або після відновлення гідратином. Після цього каталізатор просочують залишком золота у формі розчину водорозчинної сполуки золота і знову відновлюють, наприклад, етиленом або гідратином після або до промивки і просушування, як описано вище. Цей модифікований роторно-імерсійний спосіб більш детально описаний в міжнародній публікації №WO94/08714 від 28 квітня 1994р., розкриття якої включене тут у формі посилання.

Після того як каталізатор, що містить паладій і золото у металевому стані осаджені на матеріал підложниці, виготовлений будь-яким із вищеописаних способів, його просочують водним розчином ацетату міді (II), моногідратом або безводним, краще шляхом початкового змочування. Далі каталізатор просушують так, що кінцевий каталізатор містить ацетат міді (II) в кількості, еквівалентній, наприклад, приблизно 0,3-5,0 і краще, якщо приблизно 0,5-3,0 грамів елементарної міді на літр кінцевого каталізатора.

Каталізатор, що містить паладій і золото у металевому стані, може бути також просочений розчином ацетату лужного металу, краще, якщо ацетатом калію або натрію і найкраще, якщо ацетатом калію. Після просушування кінцевий каталізатор може містити, наприклад, приблизно 10-70 і краще, якщо приблизно 20-60 грамів ацетату лужного металу на літр кінцевого каталізатора. Необов'язкове просочування каталізатора ацетатом лужного металу може виконуватися до або після просочування ацетатом міді (II). Проте краще, якщо просочування ацетатом лужного металу поєднують з просочуванням ацетатом міді (II), тобто каталізатор, що містить металеві паладій і золото, просочують єдиним розчином ацетату міді (II) і ацетату лужного металу, одержуючи в результаті кінцевий каталізатор, який після просушування містить задані кількості обох ацетатів.

При виробленні вінілацетату із застосуванням каталізатора за даним винаходом над каталізатором пропускають потік газу, який містить етилен, кисень або повітря, оцтову кислоту і, бажано, ацетат лужного металу. Склад потоку газу може варіювати в широких межах з урахуванням його вибухонебезпечності. Наприклад, молярне співвідношення етилену до кисню може складати приблизно від 80:20 до 98:2, молярне співвідношення оцтової кислоти до етилену може складати приблизно від 100:1 до 1:100, краще, якщо приблизно від 10:1 до 1:8, а вміст газоподібного ацетату лужного металу може складати приблизно від 1 до 100 ppm (10^{-6} частин) відносно маси оцтової кислоти, що використовується. Потік газу може містити також інші інертні гази, такі, як азот, двоокис вуглецю і/або насичені вуглеводні. Температури реакції, які можуть бути використані, є підвищеними і знаходяться в діапазоні приблизно 150-220°C. Тиск, що використовується, може бути у певній мірі знижений, нормальний або підвищений і у кращому варіанті досягати приблизно 20 надлишкових атмосфер.

В одному з кращих варіантів здійснення способу вироблення вінілацетату з використанням каталізатора за даним винаходом до постачального потоку реагентів включається безгалогенна сполука міді. Безгалогенна сполука міді повинна бути у певній мірі розчинною у воді або оцтовій кислоті, наприклад, принаймні приблизно 0,3г/л при 20°C; нею може бути, наприклад, ацетат міді (II) (безводний або моногідрат), який є найбільш прийнятним, тригідрат або гексагідрат нітрату міді, сульфат міді (безводний або пентагідрат), формат міді (безводний або пентагідрат) і под. Кількість сполуки міді, що постачається для реакції, може бути такою, щоб забезпечити, наприклад, приблизно від 10 ppb (10^{-9} частин) до 50 ppm (10^{-6} частин), краще, якщо приблизно від 20 ppb до 10 ppm елементарної міді відносно кількості оцтової кислоти в потоці, що постачається. За цих умов кількість міді в ацетаті міді (II) каталізатора, втрачена внаслідок довготривалого випаровування каталізатора, відновлюється, завдяки чому зменшується зріст селективності щодо двоокису вуглецю.

Додатковою ілюстрацією даного винаходу служить розглянутий нижче приклад.

Приклад

В цьому прикладі каталізатор, що містить паладій і золото в металевому стані на матеріалі підложниці, виготовляють у спосіб "роздільної фіксації" з наступним просочуванням ацетатом міді (II) й ацетатом калію.

У якості матеріалу підложниці служили кремнеземні сферичні частки виробництва фірми Sud Chemie KA-160.

Частки мали номінальний діаметр 7мм, питому поверхню приблизно 160-175м²/г, і питомий об'єм пор приблизно 0,68мл/г. Матеріал підложниці спочатку просочували у спосіб початкового змочування водним розчином хлориду натрій-паладію (II), достатнім для забезпечення приблизно 7г елементарного паладію на літр каталізатора. Потім паладій фіксували на підложниці у формі гідроксиду паладію (II) роторно-імерсійною обробкою каталізатора водним розчином гідроксиду натрію з молярним співвідношенням Na/Cl приблизно 1,2:1.

Далі каталізатор просушували при 100°C протягом 1год. в сушарці із псевдозрідженим шаром, а потім просочували у спосіб початкового змочування водним розчином тетрахлораурату натрію у кількості, достатній для забезпечення каталізатора 4г/л елементарного золота, і гідроксидом натрію при молярному співвідношенні Na/Cl приблизно 1,8:1 для фіксації золота у формі гідроксиду золота на підложниці. Після цього каталізатор промили водою, видаливши з нього хлорид (приблизно 5год.) і просушили при 150°C протягом 1год. у потоці азоту. Далі гідроксиди паладію і золота відновили до чистих металів шляхом приведення каталізатора в контакт з етиленом (5% в азоті) в паровій фазі при 150°C протягом 5год. На завершення каталізатор був просочений шляхом початкового змочування водним розчином моногідрату ацетату міді (II) в кількості, достатній для забезпечення приблизно 1,9г елементарної міді на літр каталізатора, і ацетатом калію в кількості, достатній для забезпечення 40г ацетату калію на літр каталізатора, і просушили в сушарці із псевдозрідженим шаром при 100-150°C протягом 1год.

Каталізатор, виготовлений згідно з описаним вище Прикладом, був підданий випробуванню на його активність у виробництві вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню і оцтової кислоти. Для цього приблизно 60мл каталізатора було поміщено до кошика з дроту із неіржавкої сталі, температуру у верхній і донній частині якого можна було вимірювати за допомогою термопар. Кошик помістили до баку реактора Берті (Berty) циркуляційного типу з безперервним перемішуванням і витримали в ньому при температурі, яка забезпечувала приблизно 45% конверсію кисню електронагрівання оболонкою. Крізь кошик пропускали газову суміш приблизно із 130л/год. (при вимірюванні в нормальних умовах) етилену, приблизно 26л/год. кисню, приблизно 128л/год. азоту, приблизно 131л/год. оцтової кислоти і приблизно 2мг/год. ацетату калію під тиском приблизно 12 атмосфер. Реакція була завершена приблизно за 18год. Аналіз отриманих продуктів проводили в онлайнному режимі за допомогою газового хроматографа поряд з офлайнним аналізом рідинних продуктів шляхом конденсації потоку продукту при приблизно 10°C. Це дозволяло здійснювати оптимальний аналіз кінцевих продуктів. Результати аналізу показали 7,35% селективність процесу щодо CO₂, 0,98% селективність процесу щодо важких фракцій і виражену через коефіцієнт активності відносну активність реакції величиною 1,70. Обчислення коефіцієнта активності проводили за допомогою ЕОМ, в програмі якої була закладена низка рівнянь, які встановлюють співвідношення між коефіцієнтом активності і температурою каталізатора (в процесі реакції), конверсією кисню і рядом кінетичних параметрів для реакцій, що мають місце під час синтезу вінілацетату. У

загальному випадку коефіцієнт активності знаходиться в оберненій залежності з температурою, потрібною для досягнення постійної конверсії кисню.

Одержана в цьому прикладі 7,35% селективність щодо CO_2 є суттєво нижчою за ту, що зазвичай має місце при застосуванні аналогічним чином виготовлених 7мм паладійзолотих катализаторів, які не містять ацетату міді (II). Порівняння показало, що 7мм Pd/Au катализатор без ацетату міді (II), виготовлений згідно з описаним вище прикладом, мав CO_2 селективність приблизно 9,3% і активність приблизно 2,2.

Формула винаходу

1. Спосіб виготовлення катализатора для виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, який включає виготовлення поруватого носія, що містить осаді каталітично ефективних кількостей паладію і золота та міді, причому поруватий носій виготовляють за допомогою наступних стадій: просочування поруватого носія водним розчином водорозчинної солі паладію, фіксацію паладію у формі нерозчинної у воді сполуки шляхом реакції із відповідною лужною сполукою, наступне просочування катализатора розчином водорозчинної солі золота, фіксацію золота в розчині, наявному в останньому просочуванні, реакцією розчиненої водорозчинної солі в такому розчині із відповідною лужною сполукою для осадження нерозчинної у воді сполуки золота, і відновлення до їхнього металевого стану нерозчинних у воді сполук паладію і золота, наявних в катализаторі, і наступне просочування поруватого носія розчином сполуки міді, який відрізняється тим, що як сполуку міді використовують ацетат міді (II).

2. Спосіб виготовлення катализатора для виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти, який включає виготовлення поруватого носія, що містить осаді каталітично ефективних кількостей металевих паладію і золота та міді, причому поруватий носій виготовляють за допомогою наступних стадій: просочування носія розчином певної кількості водорозчинної солі паладію, що містить весь елементарний паладій, потрібний в кінцевому катализаторі, і певну кількість водорозчинної солі золота, що містить лише частину елементарного золота, потрібного на кінцевому катализаторі, фіксацію паладію і золота в останньому з цих розчинів у формі нерозчинних у воді сполук шляхом обертання і/або перевертання просоченого носія, який знаходиться у стані занурення в розчині відповідної лужної сполуки, відновлення фіксованих паладію і золота до їхнього металевого стану, наступне просочування катализатора іншим розчином певної кількості водорозчинної солі золота так, що загальна кількість елементарного золота в катализаторі дорівнює потрібній його кількості в кінцевому катализаторі, причому згаданий останній розчин містить також певну кількість відповідної лужної сполуки, достатню для фіксації додаткового золота у формі нерозчинної у воді сполуки, і відновлення фіксованого додаткового золота до його металевого стану, і наступне просочування поруватого носія розчином сполуки міді, який відрізняється тим, що як сполуку міді використовують ацетат міді (II).

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що згадане просочування є таким, що ацетат міді (II), осаджений на просоченому катализаторі, містить приблизно від 0,3 до 5,0 г елементарної міді на літр катализатора.

4. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що згаданий ацетат міді (II) містить приблизно від 0,5 до 3,0 г елементарної міді на літр катализатора.

5. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що згаданий поруватий носій містить приблизно від 1 до 10 г паладію і приблизно від 0,5 до 10 г золота на літр катализатора, причому кількість золота становить приблизно від 10 до 125 мас.% відносно маси паладію.

6. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що згаданий розчин ацетату міді (II) також містить розчинений ацетат лужного металу.

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що згаданим ацетатом лужного металу є ацетат калію, осаджений на катализаторі у кількості приблизно від 10 до 70 г на літр катализатора.

8. Спосіб виробництва вінілацетату шляхом реакції етилену, кисню й оцтової кислоти у якості реагентів, який відрізняється тим, що він включає у себе приведення в контакт цих реагентів з катализатором, що містить поруватий носій, на поруватій поверхні якого осаджені каталітично ефективні кількості металевих паладію і золота та ацетат міді (II).

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що згаданий ацетат міді (II) осаджують на катализатор у кількості, що включає у себе приблизно від 0,3 до 5,0 г елементарної міді на літр катализатора.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що згадана елементарна мідь в ацетаті міді (II) міститься в кількості приблизно від 0,5 до 3,0 г на літр катализатора.

11. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що згаданий катализатор містить приблизно від 1 до 10 г паладію і приблизно від 0,5 до 10 г золота на літр катализатора, причому кількість золота становить приблизно від 10 до 125 мас.% відносно маси паладію.

12. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що згаданий катализатор містить також осад ацетату лужного металу.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що згаданий ацетат лужного металу постачають в реакцію разом зі згаданими реагентами.

14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що згаданим ацетатом лужного металу є ацетат калію, який постачають в реакцію у кількості приблизно від 1 частки на мільйон до 100 часток на мільйон відносно маси оцтової кислоти, що використовується.

15. Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що згаданий ацетат міді (II) у кількості, що забезпечує

приблизно від 10 часток на мільярд до 50 часток на мільйон елементарної міді відносно маси оцтової кислоти, постачають в реакцію разом зі згаданими реагентами.

16. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що безгалогенну сполуку міді постачають в реакцію разом зі згаданими реагентами.

17. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що згадану безгалогенною сполукою міді є ацетат міді (II).

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 6 1 9 7 5 C 2

U A 6 1 9 7 5 C 2