

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1664

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.11.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.11.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/441603**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.01.2003**

(Věstník č. 1/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/US00/30360**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/036092**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 23/52

B 01 J 23/44

B 01 J 37/34

C 07 C 67/055

C 07 C 69/01

(71) Přihlašovatel:

**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
Dallas, TX, US;**

(72) Původce:

**Wang Tao, Corpus Christi, TX, US;
Broussard Jerry A., Atlanta, GA, US;
Gerberich H. Robert, Corpus Christi, TX, US;**

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby katalyzátoru

(57) Anotace:

Způsob výroby katalyzátoru pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, obsahující porézní nosič, na jehož porézní povrch se ukládají katalyticky aktivní množství kovového palladia a zlata spočívá v tom, že se porézní nosič impregnuje jedním nebo více z vodných roztoků vodou rozpustných sloučenin kovů, uvedené kovy se na nosič fixují jako vodou nerozpustné sloučeniny v jednom nebo více z fixačních kroků reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou a vodou nerozpustné sloučeniny katalyticky aktivních kovů se redukují na volný kov v jednom nebo více redukčních kroků, přičemž alespoň jeden z takových redukčních kroků se provádí ve vodném prostředí, které buď obsahuje redukční činidlo v něm rozpuštěné, nebo je probubláváno redukčním činidlem a do něhož se nosič, obsahující fixované, vodou nerozpustné kovové sloučeniny, ponoří za současné aplikace ultrazvuku na toto vodné prostředí.

CZ 2002 - 1664 A3

Způsob výroby katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález se týká nových a zlepšených katalyzátorů, obsahujících kovové palladium a zlato, které jsou vhodné pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové.

Dosavadní stav techniky

Výroba vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, za použití katalyzátoru s obsahem palladia a zlata, zachyceného na nosiči, je známá. I když způsob, využívající takový katalyzátor, je schopný poskytovat vinylacetát s poměrně vysokou produktivitou, byl by velmi žádoucí jakýkoli vhodný prostředek, který by mohl přinášet ještě větší produktivitu výroby, anebo snížení tvorby vedlejších produktů.

Následující odkazy mohou být považovány za týkající se předmětu zde nárokovaného vynálezu.

Patent US 3 775 342, zveřejněný 27. listopadu 1973 a patent US 3 822 308, zveřejněný 2. července 1974 (oba Kronig se spoluautory), předkládají způsob výroby katalyzátorů pro výrobu vinylacetátu. Tento způsob zahrnuje ovlivnění nosiče současně nebo následně roztokem A, který obsahuje rozpuštěné sole ušlechtilých kovů, jako jsou palladium a zlato, a roztokem B, který obsahuje sloučeniny, schopné na nosiči reagovat se solemi ušlechtilých kovů k vytvoření vodou nerozpustných sloučenin. Dále zahrnuje ovlivnění takových vodou nerozpustných sloučenin redukčním činidlem k přeměnění vodou nerozpustných sloučenin ušlechtilých kovů na volné kovy, promytí katalyzátoru k odstranění vodou rozpustných sloučenin a aplikaci sloučeniny

alkalického kovu, například karboxylátu alkalického kovu, před působením redukčním činidlem nebo po něm. Roztok A může volitelně také obsahovat sole jiných kovů, jako hořčíku, vápníku, baria a mědi.

US patent 5 322 710, zveřejněný 26 července 1994 (Nicolau se spoluautory), předkládá způsob výroby katalyzátoru, vhodného pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové. Tento způsob zahrnuje impregnaci (napuštění) porézního nosiče vodou rozpustnými solemi palladia a zlata, fixaci palladia a zlata ve formě nerozpustných sloučenin na nosič ponořením a převrácením impregnovaného nosiče v reaktivním roztoku po dobu alespoň 30 minut k vysrážení takových sloučenin a následnou redukci sloučenin na formu volných kovů.

Patent US 5 347 046, zveřejněný 13. září 1994 (White se spoluautory), předkládá katalyzátory k výrobě vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové, které zahrnují kov za skupiny palladia a/nebo jeho sloučeninu, zlato a/nebo jeho sloučeninu a měď, nikl, kobalt, železo, mangan, olovo nebo stříbro, nebo jejich sloučeniny, s výhodou umístěné na materiálu nosiče.

Obecným článkem o aplikaci ultrazvuku na reakce organokovů je práce K. S. Suslicka: "Organometallic Sonochemistry", *Advances in Organometallic Chemistry* 25, 73-119, 1986.

Příprava a aktivita Fe-Co katalyzátorů, vytvořených za použití ultrazvuku, je diskutována v práci K. S. Suslicka, M. Fanga, T. Hyeona a A. A. Cichowlase: "Nanostructured Fe-Co Catalysts Generated by Ultrasound", *Materials Research Society Symposia Proceedings* 351, 443-448, 1994.

Sonochemická redukce dvojmocného palladia k výrobě ultrajemných palldiových částic a stav, kdy koloidní disperze (rozptyl) těchto částic "vykazuje zajímavou katylytickou aktivitu", jsou diskutovány v práci autorů K. Okitsua, H. Bandowa a Y. Maedy: "Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Particles", Chemistry of Materials 8, 315-317, 1996.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu se katalyzátor, který je účinný pro výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové a obsahuje porézní nosič, na jehož porézních površích jsou nanášena katalyticky aktivní množství kovového palldia a zlata a, podle volby, jeden nebo více z přídatných katalyticky aktivních kovů, připravuje v krocích, při nichž se nosič impregnuje jedním nebo více z vodných roztoků vodou rozpustných sloučenin kovů, kovy se na nosič fixují (zachycují) jako vodou nerozpustné sloučeniny v jednom nebo více z fixačních kroků reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou a vodou nerozpustné sloučeniny katalyticky aktivních kovů se redukují na formy odpovídajícího volného kovu v jednom nebo více z redukčních kroků, přičemž alespoň jeden z takových redukčních kroků se provádí ve vodném prostředí, které buď obsahuje redukční činidlo v něm rozpuštěné, nebo je probubláváno redukčním činidlem, a do něhož se nosič, obsahující fixované, vodou nerozpustné kovové sloučeniny, ponoří za současné sonikace, to znamená aplikace ultrazvuku na toto vodné prostředí.

Způsobem podle tohoto vynálezu, za použití sonikace v kroku redukce, mohou být vyráběny katalyzátory, které jsou schopné uskutečňovat výrobu vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové s poměrně sníženou selektivností vzhledem k oxidu uhličitému

a/nebo tzv. těžkým koncům, takže použití takových katalyzátorů může poskytovat větší produktivitu výroby vinylacetátu než za použití kteréhokoli z různých katalyzátorů, známých v oboru.

Při výrobě katalyzátorů způsobem podle tohoto vynálezu se materiál nosiče katalyzátoru skládá z částic, majících kterýkoli z různých pravidelných nebo nepravidelných tvarů, jako jsou kuličky, tablety, válečky, kroužky, hvězdičky nebo jiné tvary a mohou mít rozměr, jako je průměr, délka nebo šířka, přibližně od 1 do 10 mm a lépe přibližně od 3 do 9 mm. Přednost se dává kuličkám o průměru přibližně od 4 do 8 mm. Nosičový materiál může sestávat z jakéhokoli porézního materiálu, například z oxidu křemičitého (siliky), oxidu hlinitého (aluminy), ze siliky-aluminy, z oxidu titaničitého, oxidu zirkoničitého, z křemičitanů, hlinitokřemičitanů, titaničitanů, korundu, karbidu křemičitého nebo z uhlíku a podobně.

Nosičový materiál může mít plochu povrchu v rozmezí například přibližně od 10 do 350 m²/g a lépe přibližně od 100 do 200 m²/g, střední velikost pórů v rozmezí například přibližně od 50 do 200 angstromů a objem pórů například přibližně od 0,1 do 2 ml/g a lépe přibližně od 0,4 do 1,2 ml/g.

Při výrobě katalyzátoru podle tohoto vynálezu může být nosičový materiál ovlivněn k uložení katalytického množství palladia, zlata a kteréhokoli přídavného katalyticky aktivního kovu, pokud je použit, na porézní povrchy nosičových částic. K uskutečnění tohoto úmyslu lze použít kterýkoli z různých způsobů, přičemž všechny zahrnují souběžné nebo oddělené impregnování nosiče jedním nebo více z vodných roztoků vodou rozpustných sloučenin katalyticky aktivních kovů. Příkladem vhodných vodou rozpustných sloučenin palladia jsou chlorid palladnatý, chlorid sodno-palladnatý, chlorid draselno-palladnatý,

dusičnan palladnatý nebo síran palladnatý. Jako vodou rozpustná sloučenina zlata může být použita sůl alkalického kovu, například sodná nebo draselná sůl chloridu zlatitého, nebo tetrachlorzlatité kyseliny.

Upřednostňovanými solemi pro impregnování zlatem a palladiem jsou, vzhledem ke své dobré rozpustnosti ve vodě, sůl alkalického kovu, odvozená od kyseliny tetrachlorzlatité a chlorid sodno-palladnatý.

Při výrobě katalyzátoru se impregnace nosičového materiálu roztoky vodou rozpustných solí katalyticky aktivních kovů může provádět kterýmkoli způsobem, známým odborníkovi v oboru. S výhodou se však taková impregnace provádí způsobem "počátečního provlhčení" (incipient wetness), kde množství roztoku vodou rozpustné sole, použitého pro impregnaci, představuje přibližně 95 až 100 % absorpční kapacity nosičového materiálu. Koncentrace roztoku nebo roztoků je taková, že množství katalyticky aktivních kovů v roztoku nebo v roztocích, absorbovaném nebo absorbovaných na nosič, se rovná požadovanému, předem stanovenému množství.

Pokud se provádí více než jedna taková impregnace, může každá impregnace zahrnovat vodou rozpustnou sloučeninu, odpovídající celému množství nebo jen části množství buď jednoho z katalyticky aktivních kovů, které jsou žádoucí v konečném katalyzátoru, nebo kterékoli kombinace takových kovů, pokud jsou množství takových kovů celkově v absorbovaném impregnačním roztoku rovna konečným požadovaným množstvím. Impregnace jsou takové, aby například poskytly přibližně od 1 do 10 gramů elementárního palladia a například přibližně od 0,5 do 10 gramů elementárního zlata na litr výsledného katalyzátoru. Množství zlata tak představuje přibližně od 10 do 125 % hmotnostních vzhledem ke hmotnosti palladia.

Po každé impregnaci nosiče vodným roztokem alespoň jedné vodou rozpustné sole katalyticky aktivního kovu se kov "fixuje", to znamená vysráží se, jako vodou nerozpustná sloučenina jako je hydroxid, reakcí s příslušnou alkalickou sloučeninou, například s hydroxidem alkalického kovu, křemičitanem, boritanem, uhličitanem nebo hydrogenuhličitanem, ve vodném roztoku. Upřednostňovanými alkalickými fixačními sloučeninami jsou hydroxid sodný a hydroxid draselný.

Alkalická sloučenina by měla být v takovém množství, které představuje například přibližně jednonásobek až dvojnásobek a lépe 1,1-násobek až 1,8 násobek množství, které je nezbytné k úplnému vysrážení kationtů katalyticky aktivních kovů, přítomných ve vodou rozpustných solích.

Fixování (upevnění) kovů je možné provádět způsobem "počátečního provlhčení", kde se impregnovaný nosič vysuší, například při teplotě přibližně 150 °C po dobu jedné hodiny, uvede se do styku s množstvím roztoku alkalického materiálu, které se rovná přibližně 95 % až 100 % objemu pórů nosiče a ponechá se ustát po dobu přibližně od 30 minut do 16 hodin.

Jinou možností je použití rotačně ponorného způsobu, kdy se impregnovaný nosič bez vysušení ponoří do roztoku alkalického materiálu a otáčí se s ním a/nebo se převrací během alespoň počátečního období srážení tak, že se vytvoří tenký proužek vysrážené vodou rozpustné sloučeniny na povrchu částic nosiče, anebo blízko povrchu částic nosiče. Při fixaci kovů rotačním ponořením se může otáčení a převracení provádět například přibližně při 1 až 10 otáčkách za minutu (rpm) po dobu například alespoň 30 minut a lépe po dobu přibližně 30 minut až 4 hodin. Předpokládaný způsob rotačního

ponoření je uveden ve výše zmíněném patentu US 5 332 710, jehož celý popis je zde začleněn jako reference.

Fixované, tj. vysrážené sloučeniny palladia, zlata a jiných katalyticky aktivních kovů, pokud byly použity, mohou být redukovány v jednom nebo více z redukčních kroků. Alespoň jeden z takových redukčních kroků se provádí za pomoci sonikace, to znamená uplatnění ultrazvuku na vodný roztok redukčního činidla, nebo na vodné prostředí, které se probublává plynným redukčním činidlem. Do každého z nich se ponoří nosičový materiál, obsahující na svých površích alespoň jednu fixovanou vodou nerozpustnou sloučeninu katalyticky aktivního kovu.

Redukčními činidly, která lze použít k redukování fixovaných, vodou nerozpustných sloučenin katalyticky aktivních kovů, včetně palladia a zlata, na formy jejich volného kovu za pomoci sonikace, jsou ta, která jsou v oboru dobře známá jako redukční činidla pro tyto účely, včetně plynů, například nižšího alkenu jako je ethylen, nebo vodíku, kterými se probublává vodné prostředí, do něhož je ponořen nosič, obsahující fixované, vodou nerozpustné sloučeniny, během sonikace a vodou rozpustná redukční činidla jako hydrazin, který je rozpuštěn ve vodném prostředí, do něhož se nosič s obsahem fixovaných sloučenin ponoří během sonikace.

Kromě toho mohou být samozřejmě ve spojení se sonikací použita i jiná redukční činidla, například chránící činidla jako povrchově aktivní látky, včetně aniontových povrchově aktivních látek, například solí alkalického kovu sulfatovaných C_{10} - C_{18} primárních nebo sekundárních jednosytných alkoholů, jako je dodecylsulfát sodný (SDS), i včetně neiontových povrchově aktivních látek, jako jsou estery oxyethylovaného vícesytného alkoholu či polyethylenglykolu s C_8 - C_{20} karboxylovou kyselinou, obsahující přibližně 5 až 50 oxyethylenových

jednotek, například poly(oxyethylen/20/sorbitanmonolaurát), běžně označovaný jako TWEEN 20 a poly(ethylen/40/glykolmonostearát) (PEG40-MS) a včetně vodou rozpustných polymerů, jako je polyvinylpyrrolidon.

Při výrobě katalyzátoru, která zahrnuje více než jeden redukční krok, mohou být jeden nebo všechny redukční kroky prováděny za použití sonikace. Ovšem pokud se sonikace používá v méně než ve všech redukčních krocích, potom se redukční kroky odlišné od těch, které sonikaci používají, mohou provádět například v plynné fázi s ethylenem, například přibližně s 5% ethylenem v dusíku a to po prvním promytí katalyzátoru s obsahem fixovaných kovových sloučenin, při teplotě přibližně 150 °C po dobu přibližně 5 hodin, dokud nejsou zbaveny aniontů, jako je halogenid. Poté jsou vysušeny během 1 hodiny při teplotě přibližně 150 °C. Jinou možností je provedení redukce před promytím a vysušením, v kapalně fázi při teplotě místnosti za sonikace s vodným roztokem hydrátu hydrazinu, přičemž přebytek hydrazinu, převyšující množství, požadované k redukování všech kovových sloučenin přítomných na nosiči, jev rozmezí například přibližně od 8:1 do 15:1. Následně se provede promytí a vysušení. Jiná redukční činidla a prostředky pro redukování fixovaných kovových sloučenin, přítomných na nosiči, mohou být použity tak, jak je v oboru běžné.

Redukce fixovaného palladia, zlata a i jiných kovových sloučenin, pokud byly použity, má za následek hlavně vytvoření volného kovu, ačkoliv může být přítomno i menší množství kovového oxidu. U způsobů, používajících více než jeden krok impregnace a fixace, se redukce může provádět následně po každém fixačním kroku, nebo až poté, kdy jsou veškeré kovové prvky fixovány na nosič. Kromě toho, že lze sonikaci použít v jednom nebo více z redukčních kroků, jak bylo popsáno výše, může být použita také v jednom či více z fixačních kroků,

například uplatněním sonikace na vodu, obsahující v ní ponořený nosič katalyzátoru, který obsahuje impregnovanou (vodou rozpustnou) kovovou sloučeninu.

Jednoduchý příklad provedení výše zmíněného způsobu výroby katalyzátoru zahrnuje jednu impregnaci nosiče vodou rozpustnými solemi tak, že impregnovaný nosič obsahuje palladium a zlato, které jsou žádoucí v konečném katalyzátoru, jeden krok fixace počátečním zvlhčením, rotačním ponořením nebo sonikací, jak bylo popsáno výše a jeden krok redukce pro zredukování fixovaného palladia a zlata na formu volného kovu za použití sonikace, jak bylo popsáno výše.

Jako jiný příklad výše zmíněného obecného postupu je možné použít způsob "odděleného fixování" k fixaci katalyticky aktivních kovových prvků na nosič a redukovat vodou nerozpustné kovové sloučeniny na požadované formy volného kovu. V tomto způsobu, používajícím výše uvedené specifické postupy, se nosič nejprve impregnuje vodným roztokem vodou rozpustné sloučeniny palladia a kteréhokoli přídavného katalyticky aktivního kovu, pokud je použit, odlišného od zlata a pak se palladium a přídavný kov, pokud je přítomný, fixují působením alkalického fixačního roztoku za použití počátečního zvlhčení, rotačního ponoření či sonikace. Následně se katalyzátor vysuší a odděleně se impregnuje roztokem rozpustné sloučeniny zlata, mající obsah elementárního zlata, jaký je vyžadován v katalyzátoru. Zlato se pak fixuje roztokem alkalického fixačního roztoku, jak bylo popsáno. Pokud se má zlato fixovat způsobem počátečního zvlhčení, může být takové působení kombinováno s krokem impregnace za použití jediného vodného roztoku rozpustné zlaté sloučeniny a alkalické fixační sloučeniny v množství, které převyšuje množství nezbytné k přeměně veškerého zlata v roztoku na fixovanou nerozpustnou sloučeninu zlata, například hydroxidu zlatitého. Fixované,

vodou nerozpustné sloučeniny katalyticky aktivních kovů se pak redukuje za pomoci sonikace, jak bylo popsáno výše.

Poté co je katalyzátor, obsahující palladium, zlato a kterýkoli přídavný katalyticky aktivní kov, pokud byl použit, ve formě volného kovu a uložený na materiál nosiče, připraven kterýmkoli z výše popsaných způsobů, je s výhodou dále impregnován roztokem octanu alkalického kovu, s výhodou octanu sodného nebo draselného a nejlépe octanu sodného. Poté se katalyzátor vysuší tak, že konečný katalyzátor obsahuje například přibližně 10 až 70 gramů a lépe 20 až 60 gramů alkalického kovu na jeden litr hotového katalyzátoru.

Pokud se vyrábí vinylacetát za použití katalyzátoru podle předkládaného vynálezu, přechází přes katalyzátor proud plynu, který obsahuje ethylen, kyslík nebo vzduch, kyselinu octovou a s výhodou octan alkalického kovu. Složení proudu plynu může být měněno v širokém rozmezí, s přihlédnutím s hranicím explosivnosti. Molární poměr ethylenu a kyslíku například může být přibližně od 80:20 do 98:2, molární poměr kyseliny octové a ethylenu může být přibližně od 2:1 do 1:10 a s výhodou přibližně od 1:1 do 1:5 a obsah plynného octanu alkalického kovu může být přibližně od 1 do 100 částí z milionu (ppm, parts per million), v závislosti na použité kyselině octové. Octan alkalického kovu se může k přívodnímu proudu běžně přidávat ve formě spreje (rozstříku) vodného roztoku takového octanu. Plynný proud také obsahuje další inertní plyny, jako dusík, oxid uhličitý a/nebo nasycené uhlovodíky.

Reakční teploty, které je možné použít, jsou zvýšené teploty, s výhodou takové, které se pohybují přibližně od 150 do 220 °C. Používanými tlaky mohou být tlaky poněkud snížené, normální tlaky i

zvýšené tlaky, s výhodou pak tlaky přibližně do rozsahu 2 026,5 kPa, tj. 20 atmosfér.

Následující příklady dále ozřejmují vynález, aniž by ho měly omezovat. V každém z příkladů se sonikace prováděla v sonikační baňce s kulatým dnem, o objemu 250 ml (od firmy Misonix) se třemi vedlejšími hrdly 24/40, za použití přístroje XL2020 Sonicator Programmable Ultrasonic Processor (Misonix), vybaveného rozrušovací klepací trubkou s plochou špičkou (z titanové slitiny, o průměru 3/4). Ultrazvukové vlny, emitované z přístroje, měly frekvenci přibližně 20 kHz. Sonikace se prováděla po dobu přibližně od 1 hodiny do 20 hodin. Sonikaci lze provádět kterýmkoli z různých typů sonikačních přístrojů, známých v oboru, z nichž některé jsou obchodně dostupné.

Nosičový materiál pro katalyzátor sestával z kuliček oxidu křemičitého (siliky) od firmy Sud Chemie KA-160, majících udávaný průměr 5 mm, plochu povrchu přibližně 160 až 175 m²/g a objem pórů přibližně 0,68 ml/g.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

100 ml křemičitého nosiče o velikosti částic 5 mm pro katalyzátor bylo odměřeno do baňky s kulatým dnem o objemu 500 ml. Z odměrného válce o objemu 100 ml byly přidány vodný Na₂PdCl₄ (7 g Pd na 1 l nosiče), vodný NaAuCl₄ (4 g Au na 1 l nosiče) a deionizovaná voda k vytvoření celkového objemu roztoku rovného celkovému objemu, který má nosič absorbovat. Roztok s obsahem Pd/Au byl nalit na křemičitý nosič k impregnaci nosiče metodou počáteční vlhkosti a nosič byl protřepáván po dobu přibližně 5 minut k zajištění úplné absorpce

roztoku. Takto upravený nosič byl poté nalit do hruškovité baňky o obsahu 1000 ml, obsahující 114 ml vodného roztoku hydroxidu sodného (od 50 % hm./hm. NaOH/H₂O, 120 % takového množství NaOH, které je potřebné k přeměně kovových solí na jejich hydroxidy). Baňka byla okamžitě umístěna rotační odparku, kde se otáčela po dobu 2,5 hodin rychlostí přibližně 5 otáček za minutu. Z upravovaného nosiče byl odstraněn roztok a tento nosič byl převeden do odměrného válce o objemu 500 ml, doplněného ponornou trubičkou k promývání spojitým proudem deionizované vody po dobu 5 hodin.

Efluent (vytékající roztok) byl testován dusičnanem stříbrným k prokázání přítomnosti chloridů prostřednictvím tvorby nerozpustného chloridu stříbrného. Z upravovaného nosiče byl odveden efluent a tento nosič byl převeden do sonikační baňky, obsahující 114 ml deionizované vody. Jedno hrdlo baňky bylo uzavřeno přepážkou a jiné přepážkou, obsahující kroupítko, připevněné k sacímu přívodu plynu. Třetí hrdlo bylo uzavřeno skleněnou zátkou s odvodem plynu. Kroupítko bylo umístěno pod povrchem vody a dusík probublával kroupítkem rychlostí toku 0,5 SCFH po dobu 2 hodin. Po zastavení přívodu dusíku byl přiváděn 5% C₂H₄ v dusíku rychlostí toku 0,5 SCFH. Neprodleně byl zapnut sonikátor a voda, obsahující nosič, byla sonikována 14 hodin při úrovni 1. Do odměrného válce o objemu 100 ml byly přidány KOAc (octan draselný, v množství 40 g/l nosiče) a deionizovaná voda k vytvoření takového objemu roztoku, který se rovnal množství roztoku, jež má absorbovat nosič. Upravovaný nosič byl impregnován metodou počáteční vlhkosti vodným roztokem octanu draselného a ponechán stát po dobu 15 minut. Katalyzátor byl převeden do sušičky s fluidním ložem k vysušení po dobu 1 hodiny při 100 °C.

Příklad 2

Byl použit stejný postup jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 23 hodin.

Příklad 3

Byl použit stejný postup jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 11 hodin.

Příklad 4

Byl použit stejný postup jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 7 hodin.

Příklad 5

Byl použit stejný postup jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že nosič obsahoval 7 g Au na 1 l a redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 6,5 hodiny.

Příklad 6

Byl použit stejný postup jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že nosič obsahoval 7 g Au na 1 l a redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 7,5 hodiny.

Příklad 7

125 ml křemičitého nosiče o velikosti částic 5 mm pro katalyzátor bylo odměřeno do baňky s kulatým dnem o objemu 500 ml. Z odměrného válce o objemu 100 ml byly přidány vodný Na_2PdCl_4 (7 g Pd na 1 l nosiče), vodný NaAuCl_4 (7 g Au na 1 l nosiče) a deionizovaná

voda k vytvoření celkového objemu roztoku, rovného celkovému objemu, který má nosič absorbovat. Roztok s obsahem Pd/Au byl nalit na křemičitý nosič k impregnaci nosiče metodou počáteční vlhkosti a nosič byl protřepáván po dobu přibližně 5 minut k zajištění úplné absorpce roztoku. Takto upravený nosič byl poté nalit do hruškovité baňky o obsahu 1000 ml, obsahující 142 ml vodného roztoku hydroxidu sodného (od 50 % hm./hm. NaOH/H₂O, 120 % takového množství NaOH, které je potřebné k přeměně kovových solí na jejich hydroxidy). Baňka byla okamžitě umístěna rotační odparku, kde se otáčela po dobu 2,5 hodin rychlostí přibližně 5 otáček za minutu. Z upravovaného nosiče byl odstraněn roztok a tento nosič byl převeden do odměrného válce o objemu 500 ml, doplněného ponornou trubičkou k promývání spojitým proudem deionizované vody po dobu 5 hodin.

Efluent (vytékající roztok) byl testován dusičnanem stříbrným k prokázání přítomnosti chloridů prostřednictvím tvorby nerozpustného chloridu stříbrného. Z upravovaného nosiče byl odveden efluent a upravovaný nosič byl převeden do sonikační baňky, obsahující 3,7 g dodecylsulfátu sodného, SDS, ve 142 ml deionizované vody. Jedno hrdlo baňky bylo uzavřeno přepážkou a jiné přepážkou, obsahující kropítko, připevněné k sacímu přívodu plynu. Třetí hrdlo bylo uzavřeno skleněnou zátkou s odvodem plynu. Kropítko bylo umístěno pod povrchem vody a dusík probublával kropítkem rychlostí toku 0,5 SCFH. Neprodleně byl zapnut sonikátor a upravovaný nosič s obsahem SDS byl sonikován 7 hodin při úrovni 1. Po sonikaci byl z upravovaného nosiče odstraněn roztok a upravovaný nosič byl převeden do odměrného válce o objemu 500 ml, doplněného ponornou trubičkou, k promývání spojitým proudem deionizované vody po dobu 5 hodin. Poté byl katalyzátor převeden do baňky s kulatým dnem k vysušení přes noc při 150°C za stálého přívodu dusíku. Impregnování KOAc probíhalo stejným způsobem, jako v příkladu 1.

Příklad 8

Byl použit stejný postup jako v příkladu 7, s tou výjimkou, že redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 7,5 hodiny.

Příklad 9

Byl použit stejný postup jako v příkladu 7, s tou výjimkou, že místo 3,7 g SDS byly přidány 2 g sloučeniny Tween 20 a redukce byla prováděna sonikací při úrovni 1 po dobu 7,5 hodiny.

Katalyzátory z uvedených příkladů byly testovány vzhledem ke své selektivitě vůči různým vedlejším produktům výroby vinylacetátu, používající reakci ethylenu, kyslíku a kyseliny octové. K tomu účelu bylo přibližně 60 ml každého typu katalyzátoru, připraveného v příkladech, umístěno do odděleného košíku z nerezové ocele. Teplota každého košíku byla měřena termočlánkem na dně a na vršku každého košíku. Každý reakční košík byl umístěn do Bertého nepřetržitě míchaného tankového reaktoru recirkulačního typu (nazývaného také "VAST", tj. vinylacetátový míchaný tankový reaktor, vinyl acetate stirred tank reactor) a byl udržován při teplotě, která poskytovala přibližně 45% konverzi kyslíku, pomocí elektricky vyhřívaného pláště.

Plynná směs přibližně 130 l/h ethylenu, přibližně 26 l/h kyslíku, přibližně 128 l/h dusíku, přibližně 130 g/h kyseliny octové a přibližně 2 mg/h octanu draselného byla ponechána procházet každým košíkem pod tlakem přibližně 1 215,9 kPa (12 atm). Reakce byla ukončena přibližně po 18 hodinách. Analýza produktů byla provedena v uspořádání on-line plynovou chromatografií, spojenou s analýzou kapalného produktu v uspořádání off-line kondenzací páry produktu přibližně při 10°C k získání optimální analýzy koncových produktů.

Tabulka 1 ukazuje pro každý příklad podrobnosti o způsobu výroby katalyzátoru a jeho úpravě, pokud se týká nominálních množství, to znamená celkových množství katalyticky aktivních kovů Pd a Au, impregnovaných (napuštěných) do nosiče (obsah kovů v katalyzátoru, nominální množství), procentních množství každého kovu, původně impregnovaného do nosiče a udrženého v konečném katalyzátoru (obsah kovů v katalyzátoru, % zadržení), časového trvání sonikace, vynaložené na každou redukci kovů na katalyzátoru (sonikace, doba v h) při úrovni intenzity 1 ve všech příkladech a redukčního činidla (red. činidlo), použitého k redukování a podrobností o způsobu syntetizování vinylacetátu ze složek plynného přívodu, pokud jde o selektivitu vůči CO_2 , těžkým koncům (HE) a ethylacetátu (EtOAc).

V tabulce 1 je také uvedena poměrná aktivita reakce, vyjádřená jako faktor aktivity (aktivita), vypočtený počítačem. Počítačový program používá série rovnic, které dávají do souvztažnosti (vzájemně korelují) faktor aktivity s teplotou katalyzátoru (během reakce), konverzí kyslíku a sérií kinetických parametrů pro reakce, které probíhají během syntézy vinylacetátu. Obecněji se faktor aktivity inverzně vztahuje k teplotě, vyžadované k dosažení konstantní konverze kyslíku.

Tabulka 1: Údaje, týkající se účinnosti katalyzátorů, získané z jednotky VAST, při provádění redukce sonikovaním

Příklad	Obsah kovů v katalyzátoru				Sonikace Doba v h	Red. čínidlo	Selektivnost v %			Aktivita
	Nominální množství v g/l		% zachycení				CO ₂	HE	EtOAc	
	Pd	Au	Pd	Au						
1	7	4	91	68	1	C ₂ H ₄	8,67	0,855	0,05	1,97
2	7	4	93	73	1	C ₂ H ₄	9,17	0,986	0,071	1,79
3	7	4	83	--	1	C ₂ H ₄	9,02	0,991	0,068	1,76
4	7	4	95	52	1	C ₂ H ₄	8,66	0,906	0,080	1,76
5	7	7	81	87	1	C ₂ H ₄	9,25	1,244	0,056	1,92
6	7	7	79	41	3,5	C ₂ H ₄	9,50	1,045	0,074	1,97
7	7	7	83	34	3	SDS	10,1	0,820	0,063	1,69
8	7	7	83	30	16	SDS	9,64	1,297	0,060	2,11
9	7	7	86	37	1	Tween 20	9,63	1,241	0,080	1,95

Výsledky uvedené v tabulce 1 potvrzují, že katalyzátory, obsahující Pd a Au na nosiči, připravené způsobem, který využívá sonikaci v kroku redukce, jsou účinné při výrobě vinylacetátu reakcí ethylenu, kyslíku a kyseliny octové. Konkrétně výsledky příkladů 1 až 5 ukazují, že katalyzátor, vyrobený způsobem podle tohoto vynálezu, je schopný katalyzovat reakci se selektivitou vůči CO₂ poněkud nižší, než jaká je při použití katalyzátorů podle dosavadního stavu techniky. Například katalyzátorů vinylacetátu Bayer takového typu, který je popsán v patentech GB 1 246 015 a v US 5 700 753, jež jsou zde začleněny jako reference. Bylo zjištěno, že data týkající se účinnosti Bayerova katalyzátoru, získaná z jednotky VAST, byla následující:

% CO ₂ selektivnosti:	9,51
% HE selektivnosti:	0,89
% EtOAc selektivnosti:	0,06
aktivita katalyzátoru:	1,37

Zastupuje:

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby katalyzátoru, účinného 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, že obsahuje kroky, v nichž se porézní nosič impregnuje jedním nebo více z vodných roztoků vodou rozpustných sloučenin katalyticky aktivních kovů, zahrnujících palladium a zlato, uvedené kovy se na nosič fixují jako vodou nerozpustné sloučeniny v jednom nebo více z fixačních kroků reakcí s vhodnou alkalickou sloučeninou a uvedené vodou nerozpustné sloučeniny se redukují na formy jejich volného kovu v jednom nebo více z redukčních kroků, přičemž alespoň jeden z takových redukčních kroků se provádí ve vodném prostředí, které obsahuje redukční činidlo, do něhož se nosič, obsahující uvedené fixované vodou nerozpustné kovové sloučeniny, ponoří za uplatnění sonikace na toto vodné prostředí.

2. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako uvedené redukční činidlo se použije ethylen.

3. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako uvedené redukční činidlo se použije dodecylsulfát sodný.

4. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako uvedené redukční činidlo se použije poly(oxyethylen/20/sorbitan-monolaurát).

5. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený porézní nosič se nejprve impregnuje jediným roztokem vodou rozpustných solí palladia a zlata, obsahujícím celé množství palladia a zlata, které je žádoucí v konečném katalyzátoru, palladium a zlato se fixují na nosič jako vodou nerozpustné sloučeniny v jediném fixačním

kroku uvedením zmíněného impregnovaného nosiče do styku s roztokem zmíněné alkalické sloučeniny a uvedené vodou nerozpustné sloučeniny palladia a zlata se redukují v jediném redukčním kroku na formy svého volného kovu za uplatnění uvedené sonikace.

6. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený porézni nosič se nejprve impregnuje vodným roztokem vodou rozpustné sole palladia, toto palladium se na nosič fixuje ponořením uvedeného porézniho nosiče do roztoku alkalické sloučeniny, schopné reagovat s uvedenou solí palladia k vytvoření vodou nerozpustné sloučeniny palladia, nosič obsahující fixované palladium se odděleně impregnuje vodou rozpustnou solí zlata, zlato se fixuje reakcí s alkalickou fixační sloučeninou a palladium a zlato se redukují na formy svého volného kovu za uplatnění uvedené sonikace.

7. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že po uložení uvedeného palladia a zlata ve formě volných kovů se na katalyzátor ukládá octan alkalického kovu.

8. Způsob výroby podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako zmíněný octan alkalického kovu se používá octan draselný.

Zastupuje: