

Настоящее изобретение относится к улучшенным катализаторам, содержащим палладий и золото и применяемым для получения винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа.

Известен способ получения винилацетата в реакции этилена, уксусной кислоты и кислорода в газовой фазе в присутствии катализатора, содержащего палладий, золото и ацетат щелочного металла в качестве промотора. Каталитические компоненты обычно наносят на пористый материал носителя такого, как окись кремния или алюминия.

В известных ранее катализаторах палладий и золото были более или менее однородно распределены в массе носителя /см. например, патенты США 3743607 и 3743607, а также патент Великобритании 1333449/. Далее было установлено, что такой прием невыгоден, поскольку материал внутри инертной части носителя не участвует в реакции в связи с отсутствием значительной диффузии реагентов в носитель до реакции. Другими словами, значительная часть палладия и золота никогда не контактирует с реагентами.

С целью преодоления указанной проблемы были разработаны новые методы получения катализатора, направленные на приготовление катализатора, активные компоненты которого сконцентрированы в самой дальней от центра области оболочки носителя (катализаторы с пропитанной оболочкой). Так например, в патенте Великобритании 1500107 описываются катализаторы, в которых, по крайней мере 90% палладия и золота распределены в той части массы частицы носителя, которая распространяется на глубину не более, чем на 30% величины радиуса частицы от поверхности, тогда как в патенте Великобритании 1283737 указывается, что степень проницаемости пористого носителя может регулироваться его предварительной обработкой щелочным раствором, например, карбонатом натрия или гидроксидом натрия.

Другой подход, с помощью которого были получены наиболее активные катализаторы, описан в патенте США 4048096. В этом патенте катализаторы с пропитанной оболочкой получают с помощью способа, включающего стадии (1) пропитки носителя водными растворами водно-растворимых соединений палладия и золота, причем общий объем растворов составляет 95 - 100% абсорбционной емкости подложки катализатора, (2) осаждения водно-нерастворимых соединений палладия и золота на носителе путем поружения пропитанного носителя в раствор силиката щелочного металла, причем количество силиката щелочного металла такого, что после контактирования силиката щелочного металла с носителем в течение 12 - 24 часов раствора составляет 6,5 - 9,5; (3) превращения водно-растворимых соединений палладия и золота в металлические палладий и золото путем обработки восстанавливающим агентом; (4) промывки водой; (5) контактирования катализатора с ацетатом щелочного металла и (6) сушки катализатора. Утверждается, что с использованием такого способа могут быть получены катализаторы с удельной активностью, по крайней мере, 83 г винилацетата на грамм предшественника-металла в час при 150°C. В колонке 5 патента США 4048096 указывается, что описанный выше способ предпочтительно использовать для получения катализаторов, содержащих 1,65-3,3 г палладия и 0,75-1,5 г золота на литр готового катализатора. В случае типичной подложки из оксида кремния с плотностью примерно 600 г/л такие интервалы, выраженные в % вес., соответствуют 0,25-0,54% и 0,11-25% и, следовательно, соотношению Au:Pd, выраженному в % вес., 0,23-0,91.

В качестве эффективных количеств ацетата щелочного металла указывается интервал 5-60 г/л, предпочтительно, 25-35 г/л, что в случае ацетата калия соответствует 0,75-9,2% вес., предпочтительно 3,8-5,4%.

Шесть примеров в соответствии с изобретением раскрыты в патенте США 4048096. Во всех таких примерах описывается использование катализаторов с весовым соотношением золото-палладий 0,42-0,45 и с содержанием золота 2,1 г/л или ниже.

Наиболее активный катализатор описан в примере 3, где указывается, что такой катализатор содержит золото в количестве 2,1 г/л, при соотношении золото-палладий, равном 0,42, и производительность 610 г винилацетата в час на литр катализатора при 150°C. Компьютерный прогноз активности такого катализатора на основе данных, полученных в ходе исследований, дает более высокое значение производительности, порядка 661.

Было установлено, что катализаторы с пропитанной оболочкой, обладающие производительностью выше 661 г винилацетата в час на литр катализатора при 150°C, могут быть получены при весовом соотношении золото-палладий в интервале 0,60 - 1,25. Кроме этого было установлено, что при заданном содержании металлов производительность может быть дополнительно улучшена путем обеспечения в катализаторе содержания ацетата калия 3,5 - 9,5% вес.

Обнаружение этого факта является совершенно неожиданным и противоречит данным патента США 4048096, в котором предлагается использовать весовое соотношение золото-палладий менее 0,5.

Катализаторы с пропитанной оболочкой раскрыты также в патенте США 4087622. В строках 47 - 50 колонки 2 указывается, что процентное содержание металлического золота относительно общего веса металлического палладия и золота предпочтительно составляет 5 - 60% вес. Такие значения соответствуют широкому интервалу весовых соотношений золото-палладий, 0,05 - 1,5, что указывает на незначительность изменения такого параметра. Кроме этого приведен широкий интервал содержания ацетата щелочного металла (1 - 30% вес.) и примеры даны лишь на катализаторы, содержащие 3% ацетата калия. В примерах 4-1-4-7 показано влияние изменения содержания золота в катализаторе при фиксированном значении содержания палладия и не приведено никаких данных относительно решающего значения соотношения золото-палладий в широком интервале содержания палладия.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается катализатор с пропитанной оболочкой для получения винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа, причем указанный катализатор имеет производительность выше 661 г винилацетата в час в расчете на литр катализатора при

150°C и содержит (1) каталитически активную подложку в виде частиц с диаметром 3-7 мм и объемом пор 0,2 - 1,5 мл/г, (2) палладий и золото, распределенных в наиболее удаленном от центра слое частиц подложки катализатора толщиной 1,0 мм, и (3) 3,5 - 9,5% вес. ацетата калия, причем весовое соотношение золото-палладий в указанном катализаторе составляет 0,60 - 1,25.

Катализаторы настоящего изобретения обладают дополнительным преимуществом, состоящем в том, что они высоко селективны в отношении получения винилацетата по сравнению с выходом побочных продуктов, таких как двуокись углерода.

Что касается компонентов катализатора, то предпочтительно, чтобы подложка катализатора представляла собой пористую двуокись кремния, алюминия, систему оксид кремния /оксид алюминия, или оксид титана, причем предпочтительным является первое вещество. Такая подложка должна иметь величину удельной поверхности 100 - 800 м²/г. Что касается содержания в катализаторе палладия, то обычно оно должно превышать 2,5 г/л катализатора с тем, чтобы обеспечить указанные выше значения производительности. В случае типичных катализаторов с содержанием натрия 0,5% вес. содержание палладия, предпочтительно, должно быть выше 3,0 г на литр катализатора, более предпочтительно выше 3,9 г/л катализатора и наиболее предпочтительно 3,9 - 6,1 г/л катализатора. С другой стороны, содержание золота должно быть выше 1,5 г/л катализатора и в случае катализаторов с указанным выше содержанием натрия оно должно быть выше 1,8 г/л катализатора, более предпочтительно выше 2,3 г/л катализатора и наиболее предпочтительно 2,3 - 7,6 г/л катализатора. Наконец, предпочтительно, чтобы весовое соотношение золото-палладий составляло 0,7 - 1,05, предпочтительно 0,85 - 1,05.

Что касается содержания в катализаторе ацетата калия, то предпочтительно, чтобы оно составляло 5 - 9% вес. с целью достижения оптимальной активности.

В соотношении с одним из вариантов настоящего изобретения количество нежелательного побочного продукта - этилацетата может быть существенно снижено в результате применения катализатора, в котором весовое соотношение золото-палладий выше или равно 0,9.

Катализаторы настоящего изобретения могут быть легко получены в соответствии со способом, подробно описанным в патенте Великобритании 1559540. На первой стадии такого способа подложку пропитывают раствором, содержащим требуемые количества палладия и золота в виде растворимых солей. Примеры таких солей включают растворимые производные галогенидов. Пропитывающий раствор предпочтительно представляет собой водный раствор и объем используемого раствора таков, что соответствует 95 - 100% объема подложки, предпочтительно, 98 - 99%.

После пропитки влажную подложку обрабатывают водным раствором соли щелочного металла, выбранной из силикатов, карбонатов или гидроксидов щелочных металлов. Соль щелочного металла используют в таком количестве, что после контактирования раствора с пропитанной подложкой в течение 12 - 24 часов pH раствора составляет 6,5 - 9,5, предпочтительно, 7,5 - 8 при измерении при 25°C.

Предпочтительными солями щелочного металла являются силикат натрия, карбонат натрия и гидроксид натрия.

В ходе описанной выше обработки предполагается, что гидроокиси палладия и золота осаждаются или внедряются в подложку. Для превращения этих веществ в металлическое состояние пропитанную подложку обрабатывают таким восстанавливающим агентом, как этилен, гидразин, формальдегид или водород. В случае использования водорода обычно необходимо нагревать катализатор до 100 - 300°C с тем, чтобы осуществить полное восстановление.

После проведения описанных выше стадий восстановленный катализатор промывают водой, пропитывают требуемым количеством ацетата щелочного металла и после этого высушивают.

Катализаторы настоящего изобретения, полученные в соответствии с описанным выше способом, обычно содержат 0,5 % вес. натрия, главным образом из осаждающего агента. Желательно, чтобы содержание натрия в таких катализаторах было меньше указанного значения с тем, чтобы достичь оптимальной производительности катализатора. Содержание натрия в таком катализаторе может быть снижено, например, путем промывки раствором ацетата калия или в результате использования реагентов, не содержащих натрия.

Получение винилацетата с использованием катализаторов настоящего изобретения обычно осуществляют путем контактирования этилена, уксусной кислоты и кислорода или воздуха с катализатором при температуре 100 - 200°C, предпочтительно, 140 - 180°C и при давлении в интервале от атмосферного до 20 бар. Обычно процесс осуществляют в гетерогенном варианте, причем реагенты находятся в газовой фазе, при уровнях содержания кислорода ниже пределов воспламеняемости. Обычно реакцию проводят при избытке этилена, в то время как количество уксусной кислоты определяется соображениями, связанными с температурой точки росы. После завершения реакции винилацетат отделяют и очищают общепринятыми методами.

Далее настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Общий метод получения образцов катализатора.

В этом способе используют только деионизированную воду.

Стадия (1). Пропитка подложки.

Пропитку из шариковой двуокиси кремния с высокой величиной удельной поверхности /KA160-ex Sud Chemie/, в количестве 15 г добавляли к 8,7 мл водного раствора Na₂PdCl₄ и HAuCl₄. Комплексы палладия и золота использовали в таких количествах, чтобы обеспечить желаемые содержания палладия и золота на носителе. Добавление проводили одной порцией и смесь осторожно перемешивали до полной абсорбции раствора. Пропитанную подложку выдерживали в течение двух часов при комнатной температуре.

Стадия (2). Осаждение.

18 мл раствора метасиликата натрия в воде быстро добавляли к влажной пропитанной подложке. Концентрацию 18 мл раствора метасиликата натрия (SMS) определяли с использованием следующей формулы:

$1,8 \times //1$ моль SMS/моль Na_2PdCl_4 + $/2$ моля SMS/моль HAuCl_4 + $/0,02$ ммоль SMS/г подложки//. Смесь периодически перемешивали в течение 15 минут и затем выдерживали в течение ночи в спокойном состоянии.

Стадия (3). Восстановление.

Водную фазу над черными гранулами обрабатывали 85% раствором гидрата гидразина. Количество гидрата гидразина определяли по следующей формуле:

$22,5 \times //1$ моль N_2H_4 /моль Na_2PdCl_4 + $/1,5$ моль N_2H_4 / моль HAuCl_4 /. Полученную смесь осторожно перемешивали и затем выдерживали в течение ночи в спокойном состоянии.

Стадия (4). Промывка.

Водную фазу, содержащую небольшое количество суспендированного твердого черного вещества сливали и шариковые частицы четырежды промывали 50 мл воды, проводя декантацию после каждой промывки. Катализатор переносили в стеклянную колонку, снабженную пробочным краном, и затем промывали дополнительным количеством воды с примерной скоростью 1 л за 12 часов до отрицательной реакции промывных жидкостей на содержание хлорида при определении раствором нитрата серебра.

Стадии (5) - (7). Сушка, введение ацетата калия и окончательная сушка.

Катализатор сушили в течение ночи при 60°C в печи с принудительной подачей воздуха, охлаждали, затем пропитывали раствором, содержащим требуемое количество ацетата калия в 8,7 мл воды. Смесь перемешивали до абсорбирования всей жидкости, после чего катализатор снова сушили при 60°C на сите из нержавеющей стали в печи с принудительной подачей воздуха.

Метод испытания катализатора и полученные результаты.

Испытания проводили при давлении 7,8 бар и 150°C с использованием образцов в количестве 2,5 г из гранул катализатор размером 5-6 мм, разбавленных 30 мл стеклянных шариков размером 1 мм, причем всю систему загружали в трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10-11 мм. Катализатор активировали при давлении 7,8 бар путем нагревания в течение 3 часов при 160°C в токе азота или гелия и затем в течение 10 минут при 150°C в потоке этилена. Затем пары уксусной кислоты смешивали с этиленом и пропускали над катализатором в течение, по крайней мере, часа. К полученной газовой смеси постепенно добавляли смесь 21% кислорода с гелием поддерживая при этом значение 150°C максимальной температуры в слое катализатора. Температуру на катализаторе поддерживали при 150°C в течение 6 часов и после этого по мере дезактивации катализатора температуре давали понижаться. Окончательный состав реакционной смеси был следующим: этилен: уксусная кислота: кислород: гелий = 53,1 : 10,4 : 7,7 : 28,6 при общей объемной скорости газового потока 3850 час^{-1} . Газовый поток продукта реакции анализировали в паровой фазе с часовыми интервалами времени с помощью газожидкостного хроматографа, включенного в реакционную линию.

Активность рассчитывали как количество полученного винилацетата в г на литр катализатора в час/выход по объему времени ВОВ, а селективность - как процентное количество превращенного этилена, присутствующего в продукте. Все значения активности и селективности измерены через 20 часов после достижения полного содержания кислорода.

Альтернативный способ приготовления каталитических образцов.

Ниже описан альтернативный, улучшенный способ получения катализатора.

Стадия (1). Пропитка подложки.

Использовали описанный выше метод.

Стадия (2). Осаждение.

Использовали тот же способ, что был описан выше за исключением того, что в качестве осаждающего агента использовали гидроксид натрия. Количество используемого гидроксида натрия определяли по следующей формуле:

$1,8 \times /2$ моля NaOH /моль Na_2PdCl_4 + (4 моля NaOH /моль HAuCl_4) + (0,04 ммоль NaOH /г подложки)/.

Стадия (3). Восстановление.

Использовали ту же методику, что описана выше.

Стадия (4). Промывка.

Продукт со стадии (3) промывали водой в соответствии с указанным выше. Однако при промывке на колонке вместо воды использовали ацетат калия (5%).

Стадия (5). Сушка.

Продукт со стадии (4) сушили в течение ночи при 60°C на сите из нержавеющей стали в печи с принудительной подачей воздуха.

Пример 1.

Каталитические испытания, демонстрирующие влияние содержания благородного металла на активность и селективность катализатора.

Катализаторы готовили согласно описанному выше первому общему способу. Содержание благородного металла варьировали таким образом, чтобы получить статистически составленный ряд экспериментов. Составы испытанных катализаторов определяли XRF-анализом и они приведены в таблице 1. В каждом случае содержание ацетата калия составляло 7,0% вес., что соответствует 2,8% вес. калия. Было установлено, что полученная подложка содержит 0,4% вес. калия и таким образом, общее содержание калия составило 3,2%. Весовое количество катализатора в каждом тесте варьировали в интервале 0,5 - 2,5 г, что

позволяло измерять активности и селективности катализатора в широком интервале конверсий. Содержание натрия в катализаторах составило примерно 0,5% вес.

Условия испытания описаны выше. Общий поток реагентов был таким, что при испытании 2,5 г катализатора объемная скорость газового потока составила 3850 час⁻¹. При испытаниях с меньшими количествами катализатора общую скорость потока регулировали таким образом, чтобы изменять значения объемной скорости газового потока. Активность, селективность и конверсию кислорода измеряли через 20 часов в потоке и соответствующие значения приведены в таблице 2.

Изменения активности, селективности и конверсии в зависимости от состава и веса катализатора описываются следующими выражениями:

Уравнение 1. $BOB = e^y$,
где $y = 6,76 + 0,40(Pd - 0,82) + 0,13(Au/Pd - 0,81)^2 - 0,57(Au/Pd - 0,81) - 0,16(Kat. \text{ вес.} - 1,5)$ $R^2 = 0,95$

Уравнение 2. Селективность = $100 - e^z$,
где $z = 1,41 - 0,29(Au/Pd - 0,81) + 0,49(Au/Pd - 0,81)^2 - 0,39(K - 3,25) + 0,10(Kat. \text{ вес.} - 1,5)$ $R^2 = 0,74$

Уравнение 3. Конверсия кислорода:
 $= 24,5 + 10,0(Pd - 0,82) + 7,74(Pd - 0,81) - 14,1(Au/Pd - 0,81)^2 + 11,6(Kat. \text{ вес.} - 1,5) R^2 = 0,96$

Используемые в этих уравнениях сокращения обозначают следующее: Pd = весовой процент палладия в катализаторе; Au/Pd = весовое соотношение золота к палладию; Кат. вес. = вес. катализатора, г; R = содержание калия, % вес., BOB = выход по объему времени в граммах винилацетата на литр катализатора в час. Значения коэффициентов корреляции R^2 свидетельствуют о хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Для определения влияния состава катализатора при постоянной конверсии уравнение (3) изменяли таким образом, чтобы выразить вес катализатора, как функцию содержания палладия, соотношения золото/палладий и конверсии. В такую функцию входит значение конверсии кислорода 30%. Вес катализатора в уравнениях 1 и 2 затем заменяли весовой функцией, полученной путем такой перегруппировки уравнения (3), которая приводила к выражениям, описывающим изменения каталитической активности и селективности от содержания металла при постоянной конверсии.

Улучшенная активность катализатора может быть достигнута путем повышения содержания в катализаторе палладия и повышением соотношения золото/палладий до оптимального значения 0,9 - 0,95. Дальнейшее повышение соотношения золото/палладий понижает активность катализатора.

С повышением соотношения золото/палладий также увеличивается селективность. Наконец, при использовании катализаторов с соотношением золото/палладий 0,9 или выше образуется лишь незначительное количество побочного продукта - этил ацетата, или его не образуется вообще.

Таблица 1

Данные, используемые для моделирования STY, селективности и конверсии в зависимости от содержания палладия и соотношения Au/Pd

Содержание Pd, % вес.	Содержание Au, % вес.	Au/ Pd	Содержание K, % вес.	Вес к-ра	STY	Селективность	Конверсия O ₂
-----------------------	-----------------------	--------	----------------------	----------	-----	---------------	--------------------------

0,58	0,26	0,45	3,3	0,77	801	95,4	12,3
1	2	3	4	5	6	7	8
0,58	0,26	0,45	3,3	2,49	602	94,5	30,0
0,88	0,42	0,48	3,3	2,50	702	94,9	36,3
0,91	0,34	0,37	3,2	2,50	654	93,8	33,9
0,91	0,34	0,37	3,2	2,50	624	94,2	32,2
0,91	0,34	0,37	3,2	0,76	835	95,2	12,7
1,01	0,44	0,44	3,1	2,50	727	94,7	35,9
0,91	0,34	0,37	3,2	1,25	747	94,5	19,0
1,06	1,21	1,14	3,1	0,85	993	96,2	16,0
0,58	0,83	1,43	3,2	2,50	592	95,4	28,6
0,58	0,83	1,43	3,2	0,80	771	96,0	11,4
0,92	0,83	0,90	3,1	2,46	760	95,4	35,1
1,00	0,87	0,87	3,1	1,55	939	95,3	28,0
1,01	0,44	0,44	3,1	0,80	991	95,1	15,7
0,91	0,34	0,37	3,2	0,50	879	95,8	9,2
0,91	0,34	0,37	3,2	2,09	709	94,0	30,7
0,74	0,49	0,66	3,3	2,50	693	94,8	35,7
0,70	0,29	0,41	3,4	2,50	644	95,2	32,2
0,88	0,42	0,40	3,3	2,50	691	94,9	36,3
0,87	1,16	1,33	3,2	0,85	916	96,0	14,5
0,58	0,26	0,45	3,3	2,48	555	95,5	25,3
1	2	3	4	5	6	7	8
0,92	0,83	0,90	3,1	1,48	937	96,2	26,6
0,87	1,16	1,33	3,2	0,89	857	96,4	14,0

3,2% К примерно соответствует 7,0% вес. КОАс.

Пример 2.

Каталитические испытания, демонстрирующие влияние содержания ацетата калия на активность и селективность катализатора.

Катализаторы, содержащие различные количества ацетата калия готовили согласно общему методу, описанному выше в рамках статистически составленного ряда экспериментов. Партию катализатора синтезировали при заданном содержании палладия 0,9% вес. и соотношении золото/палладий 0,44. Полученную партию катализатора пропитывали ацетатом калия в количествах 0,3; 5,7 и 9% вес. Анализ на содержание металла проводили методом XRF и результаты представлены в табл.2.

Полученные катализаторы оценивали с использованием условий описанных выше. В таблице 2 также приведены значения активности (ВОВ.г ВА/час/л катализатора) и селективности (% в расчете на этанол), измененные через 20 часов в потоке.

Изменения активности лучше всего описываются уравнением:

$$\text{ВОВ} = 180,5 \cdot \text{КоАС} - 12,4 \cdot \text{КоАС}^2 + 147 \quad R^2 = 0,998,$$

где КоАС = реальное содержание КоАС, % вес.

Значения квадрата корреляционного коэффициентов (R^2) указывает на хорошее совпадение с экспериментальными данными. Определен интервал оптимальных количеств ацетата калия, обеспечивающий улучшенную активность катализатора. Установлено, что в изученном интервале содержаний калия также увеличивается и селективность.

Таблица 2

Активности и селективность катализатора

Заданная конц. КоАС, % вес.	Кол-во КоАС согласно XRF анализу, % вес.	Действительная ВОВ конц. КоАС, % вес.	Сел. (через 20 час.)	
0	0,48	0	140	84,3
3	1,77	3,24	539	93,2
5	2,48	5,02	631	94,2
7	3,31	7,10	677	94,0
9	4,06	8,99	585	94,3

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
