



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118926.0

[51]Int.Cl⁶

C07C 69/15

[43]公开日 1995年9月6日

[22]申请日 94.11.19

[30]优先权

[32]93.11.19[33]GB[31]9323823.6

[32]93.11.19[33]GB[31]9323857.4

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 D·J·古利弗 S·J·基兴

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨厚昌

B01J 23/42 B01J 23/52

B01J 23/40 B01J 37/02

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于生产醋酸乙烯的催化剂的制法

[57]摘要

在制备生产醋酸乙烯用的钯和钯/金壳型催化剂的方法中, 一项改进包括用钡盐在载体上沉淀出水不溶性钯化合物及必要时加入的金化合物, 然后用还原剂还原。也可在还原后加入钡盐添加剂以降低该催化剂随使用而失活的倾向。

权利要求书

1. 用于由乙烯、醋酸及含氧气体生产醋酸乙烯中的壳浸渍催化剂的制备方法，所述催化剂含有沉淀在催化剂载体上的钨和必要时加入的金，其特征在于该方法依次包括如下各步骤：

(1) 用水溶性钨化合物及必要时加入的金化合物的水溶液浸渍催化剂载体；

(2) 令步骤(1)中得到的已浸渍载体与钨盐溶液接触，它能与水溶性钨化合物及必要时加入的金化合物反应，在该载体上沉淀出水不溶性钨化合物及金化合物；

(3) 通过用还原剂处理，使在步骤(2)中形成的水不溶性钨化合物及必要时存在的金化合物转变为金属钨和金；

(4) 用水洗涤步骤(3)的产物，以及

(5) 令步骤(4)的产物与助催化剂及必要时与钨盐添加剂接触，并干燥此催化剂。

2. 如权利要求1的一种方法，其中在步骤(2)中使用的钨盐包括氢氧化钨。

3. 如权利要求1或2中的一种方法，其中在步骤(2)中选择所用钨盐的量使得在已浸渍的载体与该钨盐溶液接触12~24小时后，在25°C测量该溶液的pH值为6.5~9.5。

4. 如前述各权利要求中任意一项的一种方法，其中载体包括粒径约3至约7毫米、孔隙率约0.2至约1.5毫升/克以比表面50~800米²/克的二氧化硅。

5. 如前述各权利要求中任意一项的一种方法, 其中在步骤(1)中用水溶性钨化合物的溶液浸渍催化剂载体, 其用量使得在步骤(5)中的最终催化剂产物每升含有 1.64~12.5 克的钨。

6. 如前述各权利要求中任意一项的一种方法, 其中在步骤(1)中用水溶性金化合物的溶液浸渍该催化剂载体, 其用量使得在步骤(5)中的最终催化剂产物每升含有 0.38~7.6 克的金。

7. 如前述各权利要求中任意一项的一种方法, 其中在步骤(5)中用醋酸钾作为助催化剂, 其用量使得以醋酸盐计在最终催化剂产物中占 1~9% (重量)。

8. 如前述各权利要求中任意一项的一种方法, 其中在步骤(5)中使用了钡盐添加剂, 其用量使得以醋酸盐计在最终催化剂产物中占 0.1~9% (重量)。

9. 如权利要求 8 中的一种方法, 其中该钡盐添加剂包括醋酸钡。

10. 一种生产醋酸乙烯的方法, 它包括在 100~200°C 的温度和大气压至 20 巴的压力下, 令乙烯、醋酸及含氧气体与如权利要求 1 至 9 中任意一项的方法制备的壳浸渍催化剂接触。

说明书

用于生产醋酸乙烯的催化剂的制法

本发明涉及催化剂的制造,更具体说涉及由乙烯、醋酸和含氧气体生产醋酸乙烯时使用的钯催化剂和钯/金催化剂的制造。

在含有钯、金的催化剂和碱金属醋酸盐助催化剂存在下,在气相由乙烯、醋酸和氧一起反应生产醋酸乙烯的方法是一个公知的方法。该各种催化组分一般是载于多孔的载体材料如二氧化硅或氧化铝之上的。

在这些催化剂的早期例子中,无论是钯还是金在整个载体上的分布,或多或少是均匀的(如见 US 3,743,607 和 GB 1,333,449)。后来人们认识到这是个缺点,因为人们发现载体内部的物质对反应不起作用,原因是在发生反应之前反应物不大会扩散到此载体内。换句话说,大量的钯和金从未与反应物相接触。

为了克服这个问题,发明了许多旨在制造最活性组分集中在载体最外壳的催化剂(壳部浸渍催化剂)的新方法。例如,GB 1,500,167 对如下的催化剂提出了权利要求,在这种催化剂中至少有 90% 的钯和金分布在载体颗粒从表面起沿其半径上不超过 30% 的部分;而 GB 1,283,777 则告诉我们,用碱溶液,如碳酸钠或氢氧化钠溶液预先处理多孔载体,可控制浸入多孔载体中的程度。

在 US 4,048,096 中叙述了被发现专门生产活性催化剂的另一种方法。这个专利中,用包括如下步骤的方法生产壳浸渍催化剂:(1)

用水溶性的钨和金化合物的水溶液浸渍催化剂载体, 该溶液的总量是吸收能力的 95~100%; (2) 通过让浸渍的催化剂载体与碱金属硅酸盐溶液接触, 使水溶性钨和金化合物沉积到该催化剂载体上, 碱金属硅酸盐的用量是: 在该碱金属硅酸盐与载体接触 12~24 小时后, 溶液的 pH 值为 6.5~9.5; (3) 用一种还原剂处理, 使水溶性钨和金化合物转变为金属钨和金; (4) 用水洗涤; (5) 将此催化剂与碱金属醋酸盐接触; (6) 干燥此催化剂。

US 4, 185, 308 叙述了生产醋酸乙烯用的壳浸渍钨/金催化剂的制法, 它是通过浸渍、沉淀、还原、洗涤、干燥、填入醋酸钾及最终干燥这样一系列步骤而制备的。在该专利中叙述了用碱金属盐如硅酸钠和氢氧化钠作为沉淀剂。

在 US 5, 179, 056、US 4, 189, 004 和 US 5, 179, 057 中叙述了用硅酸钠、硅酸锂、硅酸钾、氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾作为沉淀剂。

无论是非壳型还是壳型生产醋酸乙烯的催化剂, 用碱金属醋酸盐, 特别是醋酸钾作为助催化剂是公知的(例如见 US 3, 743, 607; US 3, 822, 308; US 4, 087, 622; US 5, 179, 056; US 5, 185, 308; US 5, 179, 057; US 5, 189, 004 和 US 5, 250, 487)。

按照 GB 1, 283, 737, 发现无论是有机酸还是无机酸, 弱酸的碱金属或碱土金属盐是醋酸乙烯催化剂特别有用的活化剂。据说已发现, 钠、锂、钾、铷、和铯盐及其混合物是最有效的。不过在实例中只使用了醋酸钾。

GB 1, 333, 449 叙述了一种包括用钨盐和金羧酸钡浸渍的载体组成的催化剂, 它们来自具有 2~10 个碳原子的羧酸, 最好是金羧

醋酸钡、金酸丙酸钡或金酸丁酸钡。按照 GB 1, 333, 449, 通过用活性组分浸渍该载体并进行干燥来制备此催化剂。因此 GB 1, 333, 449 没有叙述壳浸渍催化剂。

在 US 4, 370, 492 中也叙述了在催化剂中使用金酸醋酸钡。

加拿大专利申请 CA 2, 071, 698 叙述了在无钼和金存在下用钡作为含钯催化剂的组分。按照 CA 2, 071, 698, 用普通的方法, 比如用活性物溶剂浸渍载体的方法将催化活性物载于载体上, 然后将其干燥, 以及如果合适将其还原。按照 CA 2, 071, 698, 也可以通过比如在载体上进行沉淀或通过喷涂、蒸汽沉积或浸渍的方法来涂布活性物。在 CA 2, 071, 698 中的所有实例中叙述的制备方法预期用来制造非壳型催化剂。

加拿大专利申请 CA 2, 093, 610 叙述了通过下列步骤制备壳型催化剂: (1) 在溶剂中溶解钯、钾和 (a) 钼、(b) 钡或 (c) 金盐; (2) 用超声波处理该溶液; (3) 用处理过的溶液浸渍载体 1 次或几次, 以及 (4) 再次浸渍后都固定化。

现在已经发现, 在制造壳浸渍催化剂的过程中, 通过使用钡盐将水不溶性钯和必要时与金化合物一起沉淀到催化剂载体上, 得到高活性催化剂。

按照本发明, 提出了一种在由乙烯、醋酸和含氧气体生产醋酸乙烯时使用的壳浸渍催化剂的制法, 所述催化剂在催化剂载体上含有沉淀的钯以及必要时的金, 其特征在于该方法依次包括如下各步骤:

(1) 用水溶性钯化合物及必要时与金化合物的水溶液来浸渍催化剂载体;

(2) 将通过步骤 (1) 浸渍的载体与钡盐溶液接触, 它能够和水溶

性钯化合物及必要时加入的金化合物反应，使得在载体上沉淀出水不溶性钯和必要时加入的金化合物；

(3) 通过用还原剂进行处理，使在步骤(2)中形成的水不溶性钯化合物及必要时加入的金化合物转变为金属钯及金；

(4) 用水洗涤步骤(3)的产物，以及

(5) 用助催化剂及必要时加入的钡盐添加剂与步骤(4)的产物接触，并干燥此催化剂。

在本发明后面的实例中提出了一个醋酸乙烯的制造方法，该方法包括在由本说明书所述方法制备的催化剂存在下，在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围，让乙烯在含氧气体存在下与醋酸接触。

本发明催化剂所具有的优点是，通过消耗副产品如二氧化碳，使它们对生产醋酸乙烯具有高选择性。

在制备本发明的催化剂时，催化剂载体最好是多孔氧化硅、氧化铝、氧化硅/氧化铝或氧化钛，最好用氧化硅。该载体最好具有约3至约7毫米的粒径和约0.2至约1.5毫升/克的孔隙率。该催化剂最好有 $50\sim 800\text{米}^2/\text{克}$ 的表面积。

在本发明的方法中，先用含有水溶性钯化合物，必要时加入金化合物的水溶液浸渍载体。虽然用金化合物浸渍载体不是本发明的本质特征，然而在此处在浸渍步骤中使用钯和金化合物时，得到的催化剂具有改进了的生产率。

适于在本发明的方法中使用的水溶性钯化合物的例子有氯化钯(II)、四氯化钯(II)酸钠或四氯化钯(II)酸钾(Na_2PdCl_4 或 K_2PdCl_4)、硝酸钯(II)或硫酸钯(II)。在本发明的方法中可以用氯化金(III)作为水溶性金化合物。最好使用四氯化钯(II)酸钠和四氯化金(III)酸钠，因为

它们有良好的水溶性并容易得到。

使用的钨化合物的数量只要在步骤(5)的最终催化剂产物中保证每升催化剂中有1.65~12.5克钨即为合适(根据载体密度,相当于0.26~2.0%重量),当每升催化剂多于3.0克钨(基于载体密度,相当于重量百分比为高于0.48%)则更好;若每升催化剂中有多于3.9克钨(基于载体密度相当于重量百分比为高于0.62%)则最好。对于钨/金催化剂,钨含量最好多达7.5克/升(基于载体密度,相当于重量百分比为1.2%),而对于无金钨催化剂,钨含量最好多达12.5克/升(基于载体密度,相当于重量百分比为2.0%)。

如果有必要时使用的金的量,只要使步骤(5)中的最终催化剂产物中保证每升催化剂含有0.38~7.6克金(基于载体密度,相当于重量百分比为0.06~1.2%);若每升催化剂含有多于1.5克(基于载体的密度,相当于重量百分比高于0.24%)则更好;若每升催化剂含有金1.8~7.6克(基于载体的密度,相当于重量百分比为0.29~1.2%)则最好。当催化剂中有金存在时,在步骤(5)中最终催化剂产物中的金/钨重量比最好为0.10~1.25;以0.4~1.25则更好。

为进行有效沉淀,对载体进行钨或钨/金浸渍所用的溶液量,应该是催化剂孔隙体积的95~100%,最好为98~99%。

在浸渍之后,在第(2)步骤中用钡盐,最好是用氢氧化钡的水溶液来处理浸渍过的载体,氢氧化钡能与水溶性钨化合物及必要时加入的金化合物反应,在载体上沉淀出水不溶性钨化合物及金化合物。钡盐沉淀剂的数量使得该溶液与浸渍过的载体接触12~24小时后,在25°C测量的溶液pH值在6.5~9.5,最好在7.5~8。在本发明的第(2)步中,据认为氢氧化钨和氢氧化金沉淀或结合在载体上。

为了把在步骤(2)中沉淀出的水不溶性钯化合物及必要时加入的金化合物转变为金属态,在步骤(3)中用还原剂如肼、甲醛、乙烯或氢来处理在步骤(2)中浸渍过的载体。如果使用气态还原剂如乙烯或者氢,一般需要将浸渍过的载体加热到 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$,以便进行充分的还原。

通过上述的步骤(3)之后,用水洗涤被还原的物质(步骤(4)),然后用需要量的助催化剂如碱金属盐或碱土金属盐,最好是醋酸盐来浸渍并干燥(步骤(5))。作为助催化剂最好使用醋酸钾。以醋酸盐计,助催化剂在最终催化剂中的含量最好为 $1\sim 9\%$ (重量)(基于载体密度,醋酸钾相当于 $6.25\sim 56$ 克/升)。

也可以在步骤(5)中加入钾盐添加剂,如醋酸钡、丙酸钡、丁酸钡或氢氧化钡,最好是醋酸钡,加入量以醋酸盐计,在步骤(5)的最终催化剂产物中的重量含量最好为 $0.1\sim 9\%$ (基于载体密度,相当于 $0.6\sim 56$ 克/升)。已经发现,由于使用了钡盐添加剂,按照本发明方法制备的催化剂随使用而失活的趋势下降了。对于用普通沉淀剂如硅酸钠制备的壳形钯催化剂和钯/金型催化剂,也观察到了在催化寿命上的这个改进。

在按本发明方法制得的催化剂中,使用粒径约 $3\sim 7\text{mm}$ 孔体积约 $0.2\sim 1.5\text{ml/g}$ 的载体,钯及必要时加入的金将分布在催化剂载体最外层 1.0mm 厚深的层内。

使用本发明的催化剂制造醋酸乙烯一般是通过在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下,最好是在 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$,和在大气压至20巴的压力范围内让乙烯、醋酸及含氧气体与催化剂试样接触来进行的。此方法一般是用处于气相下的反应物非均相来进行的,氧气含量低于燃烧限。反应

一般在乙烯过量条件下进行, 而根据露点的考虑来决定醋酸的量。反应后, 分离醋酸乙烯并用普通的方法提纯。

现在考虑如下各实例及图 1~5 来说明本发明, 这些图表明醋酸乙烯生产的催化剂活性随使用时间的变化。

催化剂试样的一般制备方法

在使用这个方法的过程中只使用去离子水。

步骤(1): 载体浸渍

将 15 克粒径为 4~6 毫米的高比表面球状二氧化硅载体 (KA160 - 购自 Sud Chemie) 加到 8.7 毫升三水合四氯化钯酸钠 $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 和三水合金氯酸 $[\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液中。所用的钯和金配合物的量使得在载体上能添入所需数量的钯和金。可以以单一的一份来进行这步添加, 然后轻搅拌混合物直至溶液被充分吸收(约 2 分钟)。在浸渍后, 在室温下将浸过的载体放置 2 小时。

在实例中基于在实验室中预先得到的经验来选择 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的实际重量, 以使得在最终催化剂中得到所需的钯与金的名义目标浓度。因此, 在实验室中要进行在制备催化剂过程中金属损失的实验。基于在催化剂制备过程中的观察, 确立了如下两个经验公式, 用来确定为补偿此种损失的需要添加的钯和金的量。

需要的补充 Pd 量% (重量) = $0.04 + 0.05a$;

需要的补充 Au 量% (重量) = $0.085 - 0.21b + (0.48b^2)$

这里 a 和 b 分别是在最终催化剂产品中所需的钯和金的% (重量)。例如, 对于预期的损失需要过剩 0.0778% 的金来达到 0.4% (重量) 金的目标。因此, 反应用的金应使金的重量达到 0.078% (重量)。

当然,可以理解的是对任何金属损失,不同的实验室和不同的操作程序将需要不同的经验余量。

在各实例中,可以按催化剂密度为 625 克/升以每升催化剂的克数为单位计算出钯和金的量。

步骤(2): 沉淀

将在 18 毫升水中的氢氧化钡(或硅酸钠)沉淀剂溶液,迅速加入到湿润的被浸渍载体中,将水溶性钯化合物以及必要时加入的金化合物转变为水不溶性钯化合物及金化合物。用如下的公式来确定氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$)的浓度:

所需的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的量(摩尔数) =

$$1.8 \times [\text{所用 } \text{Na}_2\text{PdCl}_4 \text{ 摩尔数} + 2 \times (\text{所用 } \text{HAuCl}_4 \text{ 摩尔数}) + \text{每克所用载体 } 0.02 \text{ 毫摩尔量}]$$

将混合物搅拌短时间,然后静置过夜。

步骤(3): 还原

用 55% 的水合肼溶液 (Aldrich 供) 还原剂来处理步骤(2)载体上的水相,将在步骤(2)中形成的水不溶性钯化合物及必要时加入的金化合物转变为金属钯及金。用下面的公式决定使用的水合肼的量:

$$22.5 \times (\text{所用 } \text{Na}_2\text{PdCl}_4 \text{ 的摩尔数}) + 1.5 \times (\text{所用的 } \text{HAuCl}_4 \text{ 的摩尔数})]$$

将该混合物轻微搅拌,然后静置过夜。

步骤: (4) 洗涤

倾去水相,然后约 50 毫升水洗涤步骤(3)的产物 4 次,每次洗涤后倾去洗涤水。将该物质转移到装有旋塞的玻璃柱中,以大约每 12 小时/升的速度进一步用水洗涤,直至用硝酸银检测时洗涤水中

无氯离子。

步骤(5) - 干燥, 添加助催化剂并最终干燥

在强制通风的烘箱中, 在 60°C 将步骤 (4) 的产物干燥过夜, 冷却, 然后用在 8.7 毫升水中溶有所需数量的醋酸钾助催化剂及必要时加入的醋酸钡添加剂的溶液浸渍。当选择醋酸钾助催化剂及醋酸钡添加剂使用时, 不考虑潜在金属损失的裕量。搅动该混合物直至所有液体被吸收, 然后再在强制通风烘箱中, 在不锈钢筛网上, 在 60°C 下将该催化剂干燥过夜。

当使用氢氧化钡作为溶液剂时, 用 X 射线萤光法 (XRF) 测定的最终催化剂中钡的量大于以醋酸钡添加剂形式加入的钡的量, 因为从氢氧化钡沉淀剂中来的残留钡还存在。用 XRF 测量的最终催化剂中醋酸钾助催化剂量精确度为 $\pm 10\%$ 。

催化剂测试方法

将 2.5 克催化剂粒试样用 60 毫升 1 毫米的玻璃珠稀释, 加到内径 10~11 毫米的不锈钢管中, 在 7.8 巴表压及 150°C 下进行测试。在 160°C 下在氮气流中加热 3 小时, 然后在 150°C 下在乙烯气流中加热 10 分钟, 在 7.8 巴表压下使催化剂活化。然后将醋酸蒸汽与乙烯混合并通过该催化剂至少达 50 分钟。在加入的气体中逐渐加入在氨气中含氧 21% 的混合物, 同时维持催化剂床的最高温度为 150°C。保持催化剂的热点为 150°C。反应混合物的最终组成为乙烯: 醋酸: 氧: 氮 = 53.1: 10.4: 7.7: 28.6 (体积), 气体的总小时空速为 3850/小时。用气液色谱以小时计的间隔线分析产品流的气相组成。

以每小时每升催化剂生产的醋酸乙烯克数 (时空产率记作 STY) 计算出催化剂的活性。以产物中的已转化的乙烯的百分数计算

出催化剂的选择性。在达到最高氧含量之后 17~22 小时之间测量的活性及选择性的平均数基础上报告出数据。

实验结果汇总于如下表 1 中。随使用时间催化剂活性的变化示于图 1 至图 5 中。

实例 1 - 催化剂(G)

按照前述的一般方法, 在步骤 (1) 中用 0.5529 克 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1561 克 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 在步骤 (2) 中用 1.4845 克 $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 在步骤 (3) 中用 2.76 克 55% 的水合肼溶液以及在步骤 (5) 中用 1.15 克醋酸钾助催化剂(相当于在最终催化剂中重量百分数为 7% 或 43.8 克/升) 制备出名义目标组成为含钯 0.9% (重量, 即 5.62 克/升) 和含金 0.4% (重量, 即 2.50 克/升) 的催化剂。发现在达到最高氧含量之后 17~22 小时, 该催化剂的平均活性为每小时、每升催化剂 888 克醋酸乙烯, 催化剂活性随使用的变化情况如图 1 所示。

对照实例(a) - 催化剂(A)

按照实例 1 制备催化剂, 只是在步骤 (2) 中用 0.99 克五水合硅酸钠代替 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。发现此催化剂的活性为每升催化剂每小时生产 784 克醋酸乙烯。与实例 1 的催化剂比较, 表明在制备钯/金壳型催化剂时用钡盐作沉淀剂的本发明的优点。该催化剂活性与使用时间的关系如图 3 所示。

实例 2 - 催化剂(H)

按照实例 1 制备催化剂, 只是在步骤 (5) 中只用 0.825 克(相当于最终催化剂产物中重量百分比约为 5.1% 或 31.9 克/升) 醋酸钾作为助催化剂。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 881 克醋酸乙烯。该催化剂活性随使用时间的变化如图 1 所示。

实例 3 - 催化剂 (J)

按照实例 1 制备催化剂,只是在步骤 (2) 中用 0.742 克氢氧化钡作为沉淀剂。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 837 克醋酸乙烯(在达到最高氧浓度之后 17~22 小时)。

实例 4 - 催化剂 (K)

在步骤 (2) 中用 2.969 克氢氧化钡重复实例 1。平均活性为每升催化剂每小时 495 克醋酸乙烯。实例 1、3 和 4 的结果表明,随着在步骤 (2) 中使用的氢氧化钡沉淀剂的量增加,对平均活性的有益影响可经过最大值。

实例 5 - 催化剂 (I) - 钯催化剂

按照实例 1 制备催化剂,只是在步骤 (1) 中不用 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。发现此催化剂的平均活性为 299 STY。该催化剂活性与使用时间的关系如图 2 所示。

对照实例 (b) - 催化剂 (D)

按照实例 5 制备催化剂,只是在步骤 (2) 中用 0.99 克五水合硅酸钠作为沉淀剂代替氢氧化钡。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 247 克醋酸乙烯。与实例 5 中的催化剂 (I) 相比表明,在制备只有钯(而不是钯/金)的壳型催化剂时使用钡盐作为沉淀剂的本发明的优点。该催化剂活性与使用时间的关系如图 4 所示。

实例 6 - 催化剂 (c) - 醋酸钡添加剂

按照实例 1 制备催化剂,只是在步骤 (5) 中使用了 0.825 克醋酸钾助催化剂(相当于在最终催化剂产物中的重量百分数为 5.1%,即 31.9 克/升)和 0.795 克醋酸钡添加剂(相当于在最终催化剂产物中的重量百分数为 4.7%,即 29.8 克/升)的混合物。在完成了步骤 (2)

中的沉淀后测量载体上方溶液的 pH 值为 8。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 814 克醋酸乙烯。XRF 分析该催化剂发现它含有(重量)0.88%的钨, 0.45%的金, 1.71%的钾和 3.90%的钡。能降低随使用而失活的速率的钡添加剂的作用如图 1 所示。

对照实例(C) - 催化剂(B)

按照实例 6 制备催化剂, 只是在步骤 (2) 中用 0.99 克五水合硅酸钠代替氢氧化钡作为沉淀剂。用 XRF 分析该催化剂发现, 它含有(重量): 0.91%的钨, 0.41%的金, 1.77%的钾和 2.60%的钡。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 693 克醋酸乙烯。与实例 6 中的催化剂 (C) 相比较就显示出在制备具有醋酸钾助催化剂和醋酸钡添加剂的钨/金壳型催化剂时用钡盐作为沉淀剂的优点。此催化剂活性与使用时间的关系如图 3 所示。

实例 7 - 催化剂(F) - 醋酸钡添加剂、只用钨

按照实例 6 制备催化剂, 只是在步骤(1)中省去了 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。用 XRF 分析该催化剂发现, 它含有(重量): 0.94%的钨, 1.74%的钾和 4.10%的钡。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 513 克醋酸乙烯。钡添加剂降低随使用而失活的速率的作用如图 2 所示。

对照实例(d) - 催化剂(E)

按照实例 7 制备催化剂, 只是在步骤 (2) 中用 0.99 克五水合硅酸钠沉淀剂代替氢氧化钡。用 XRF 分析该催化剂发现, 它含有(重量): 0.88%的钨, 1.91%的钾和 2.70%的钡。发现该催化剂的活性为每升催化剂每小时 274 克醋酸乙烯 (与实例 7 相比活性下降了 87.2%)。这表明了制备含有醋酸钾助催化剂和醋酸钡添加剂只有

钯的壳型催化剂时,使用钡盐作为沉淀剂的优点。该催化剂活性与使用时间的关系如图 4 所示。

对照实例(e) - 催化剂(N)

按照对照实例(a)制备催化剂,只是在步骤(5)中使用了 2.9823 克醋酸钡添加剂,且不使用醋酸钾助催化剂。该催化剂活性与使用时间的关系如图 3 所示。这表明尽管活性较低,但其失活速度小于只使用醋酸钾助催化剂的相应催化剂(A)。

实例 8 - 催化剂(L)

在步骤(1)中使用 0.4343 克 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1219 克 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 在步骤(2)中使用 1.1963 克氢氧化钡; 在步骤(3)中使用 2.16 克 55% 的水合肼溶液以及在步骤(5)中使用 1.15 克(相当于在最终催化剂产物中的重量百分比为 7%) 的醋酸钾作为助催化剂,按照上述的一般方法制备名义目标组成(重量)为 0.7% 的钯(4.38 克/升)及 0.308% 的金(1.92 克/升)的催化剂。发现此催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 737 克醋酸乙烯,选择性为 94.0% (在氧气达最高浓度后 17~22 小时)。活性与使用时间的关系如图 5 所示。

实例 9 - 催化剂(M)

按照实例 8 制备催化剂,只是在步骤(5)中使用 0.72 克(相当于在最终催化剂产物中的重量百分数为 4.5%,即 28.1 克/升)的醋酸钾助催化剂和 0.48 克(相当于在最终催化剂产物中的重量百分数为 3%,即 18.8 克/升)的醋酸钡添加剂。发现该催化剂的平均活性为每升催化剂每小时 641 克醋酸乙烯,选择性为 93.5% (在氧气达最高浓度之后的 17~22 小时)。活性与使用时间的关系如图 5 所示。

所有催化剂的平均活性及选择性在表 1 中给出。结果表现出, 对于钯催化剂及钯/金催化剂, 以及对于以醋酸钾作为助催化剂的催化剂, 无论它们加不加醋酸钡添加剂, 使用钡盐作为沉淀剂都比用硅酸钠作沉淀剂要好。

在图 1 至图 5 中显示了这些催化剂活性与使用时间的关系。这表明本酸钡添加剂降低了以下各种催化剂的失活速度: (a) 在图 1 和图 5 中的以钡盐为沉淀剂的钯/金壳型催化剂; (b) 图 2 中以钡盐为沉淀剂的只用钯的壳型催化剂; (c) 图 3 中的以硅酸钠为沉淀剂的钯/金壳型催化剂; (d) 图 4 中以硅酸钠为沉淀剂的只用钯的壳型催化剂。

P16

表1

实验	催化剂	金属(s)	沉淀剂	助催化剂/ 添加剂	开车 17~22 小时 平均值		STY		
					STY	选择性	达到最高 氧含量时	第 24 小时	下降
1	G	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K	888	91.5	946(2)	897	49
2	H	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K	881	91.3	984	873	111
3	J	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K	837	92.3	-	-	-
4	K	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K	495	95.0	-	-	-
8	L	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K	737	94.0	-	-	-
6	C	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K/Ba	814	93.2	807	797	10
9	M	Pd/Au	Ba(OH) ₂	K/Ba	641	93.5	-	-	-
5	I	Pd	Ba(OH) ₂	K	299	95.5	572	284(1)	288
7	F	Pd	Ba(OH) ₂	K/Ba	513	93.8	648	502	146
(a)	A	Pd/Au	硅酸钠	K	784	93.1	877	774	103
(c)	B	Pd/Au	硅酸钠	K/Ba	693	92.6	735	687	48
(b)	D	Pd	硅酸钠	K	247	95.6	472	242(1)	230
(d)	E	Pd	硅酸钠	K/Ba	274	90.0	428	262	166
(e)	N	Pd/Au	硅酸钠	Ba	236	91.0	245(3)	237	8
					217	89.3	206	210	(-4)

(1) 在第 21 小时测量估计第 24 小时的 STY 会更低

(2) 开车时间未能确定, 估计初始 STY 约 1095, 这意味着下降值达 198.

(3) 在第 3 小时测量

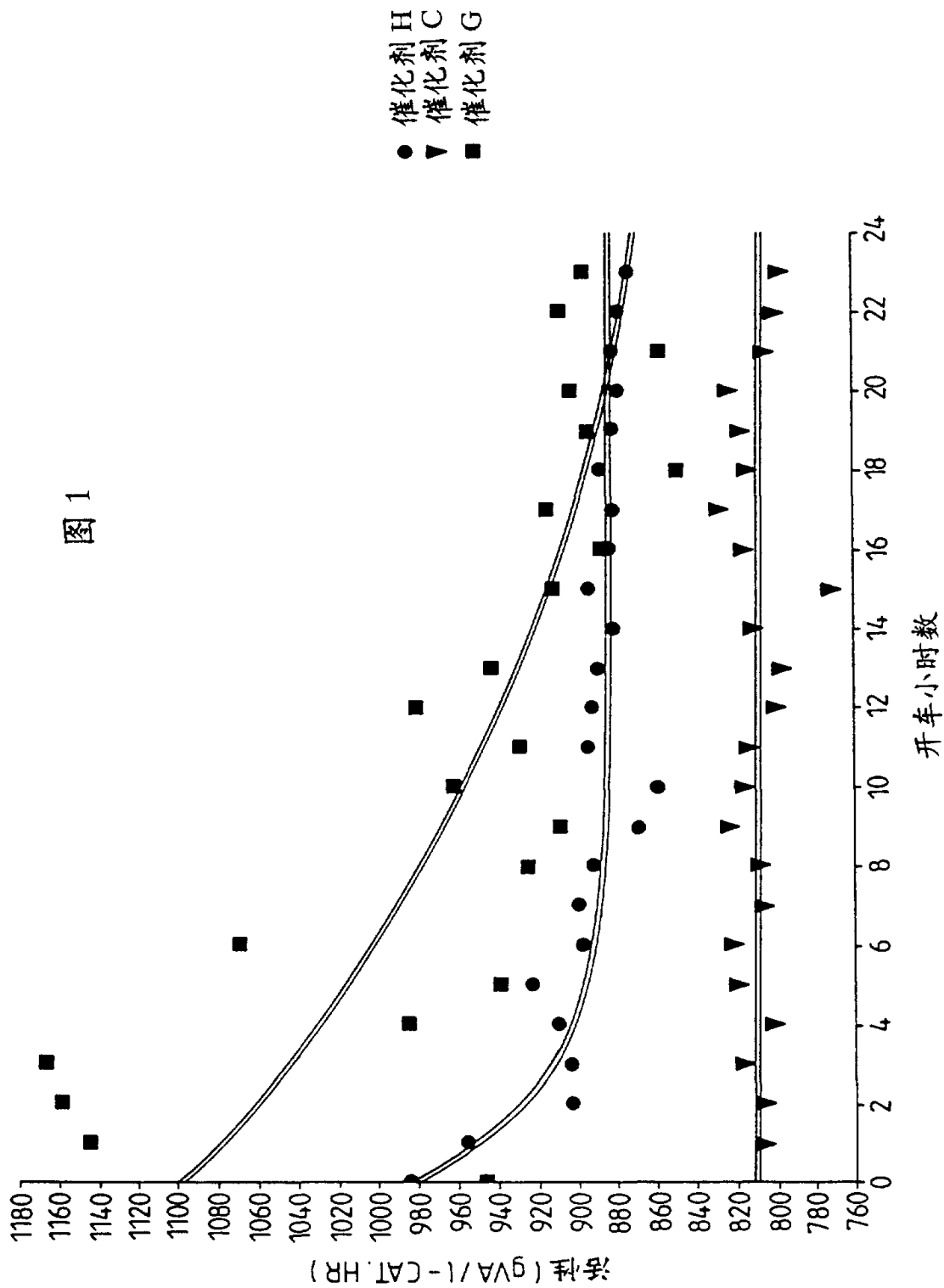


图 2

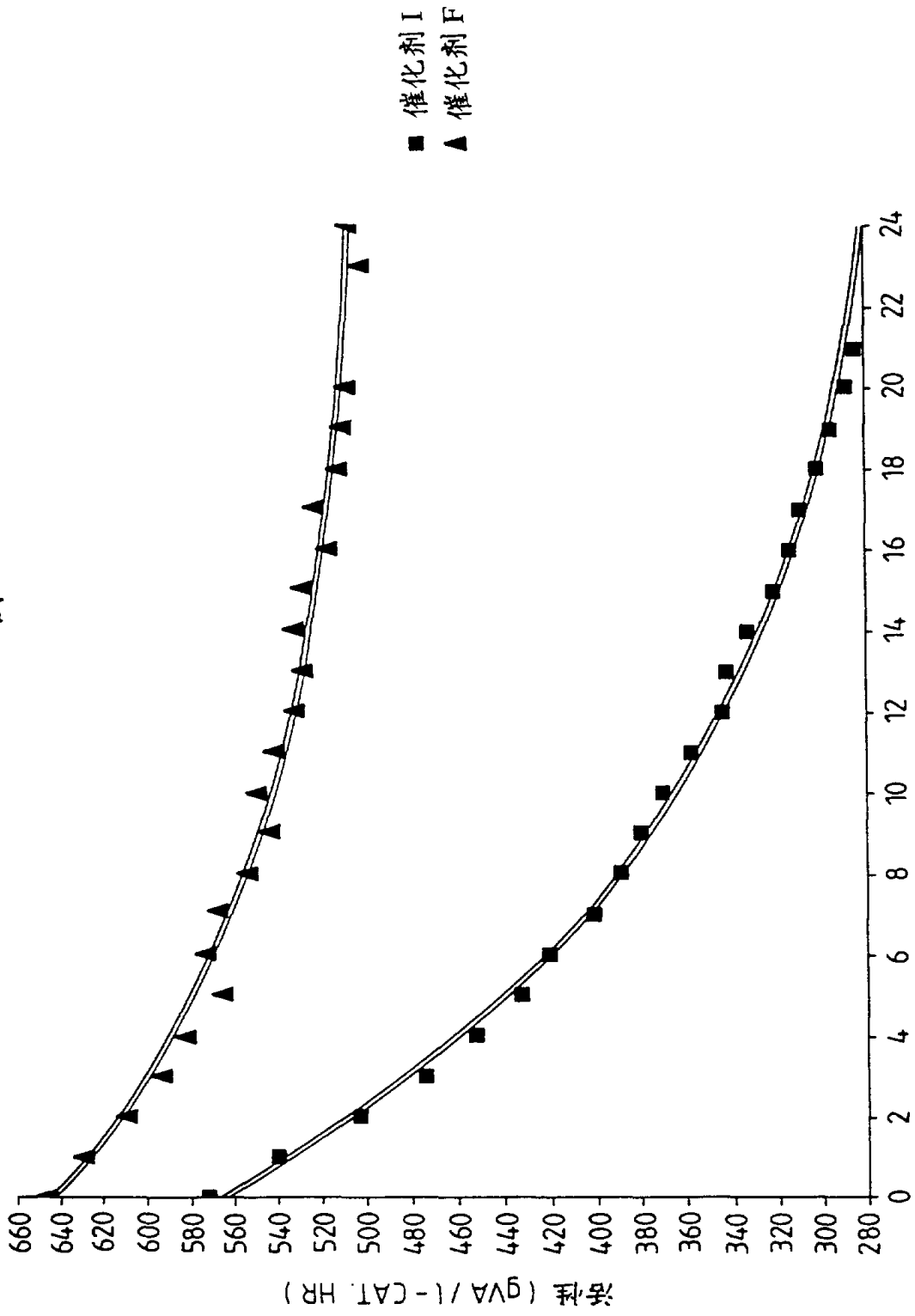


图 3

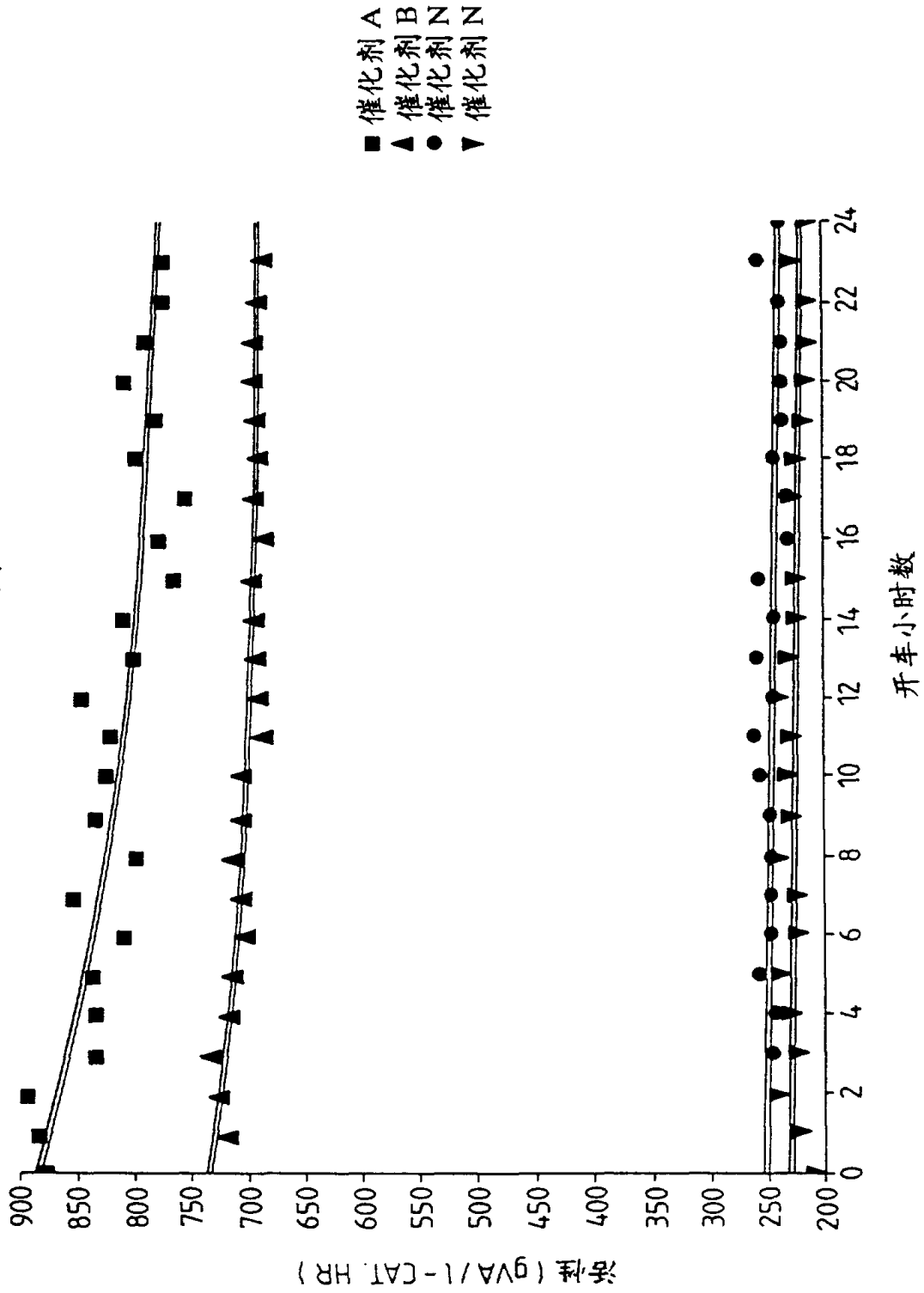


图 4

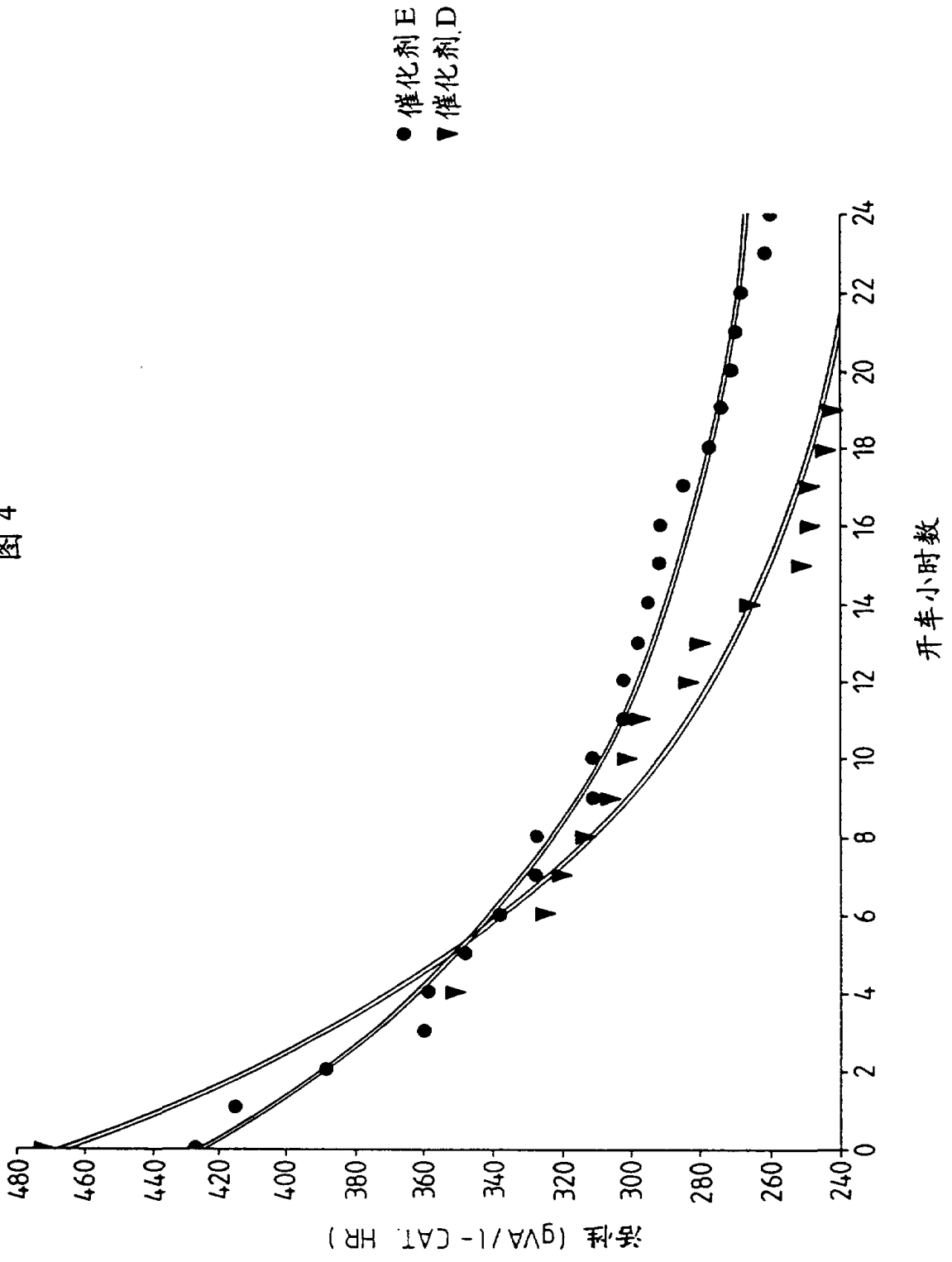


图 5

