

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 27/10

C07C 67/00 C07C 67/05

C07C 51/02 C07C 51/16

B01J 23/44 B01J 23/48

B01J 23/56 B01J 23/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813993.0

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1446187A

[22] 申请日 2001.7.5 [21] 申请号 01813993.0

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 7 [33] US [31] 09/612,159

[86] 国际申请 PCT/US01/21184 2001.7.5

[87] 国际公布 WO02/04392 英 2002.1.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.10

[71] 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

共同申请人 艾拉·康斯坦丁·坎玛米多瓦

[72] 发明人 艾拉·康斯坦丁·坎玛米多瓦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 改善醋酸乙烯酯生产空时产率的高
选择性壳层浸渍的催化剂

反应条件下运行时, 在 120psig 表现出大于或等于
90% 的 VA 选择性。

[57] 摘要

Pd - Au 壳层浸渍的催化剂在二氧化硅载体上制备, Pd 负载量为 1.8 至约 7.2g/L 催化剂, Au 对 Pd 的重量比为 0.3 至 2.0, 其通过如下方法制备: 用钯和金盐或酸的水溶液浸渍载体, 此后用碱金属硅酸盐或者氢氧化物溶液在载体上沉淀 Pd 和 Au 的水不溶性化合物, 然后干燥, 之后与乙烯或氢气反应还原表面沉淀的 Pd 和 Au 化合物, 还原温度在大于 150℃ 直到 310℃, 使用氢气时最高为 299℃, 直到基本上所有的 Pd 和 Au 成分还原为游离金属态, 然后用乙酸钾浸渍载体, 达到总催化剂重量的 6 - 7wt%。对于乙酸乙烯酯(VA)的制备, 与同样组成但是用在 150℃ 还原的浸渍载体形成的催化剂相比, 这类催化剂具有高约 20 - 30% 的空时产率 (STY) 和比活度 (SA), 在 140 - 160℃ 以 4500/小时的气体每小时空速, 当在得到至少 600STY 结果的

ISSN 1008-4274

1. 一种生产催化剂的方法，该催化剂催化链烯、链烷酸和含氧气体制备链烷酸链烯基酯的反应，该催化剂包括被钯、金和链烷酸钾浸渍的载体颗粒，所述的方法包括步骤：

(a) 用水溶性钯和金化合物的水溶液浸渍载体颗粒；

(b) 用碱金属硅酸盐或氢氧化物作为沉淀剂从溶液中将水不溶性钯和金化合物沉淀到载体颗粒上；

(c) 用水洗涤沉淀后的载体直至所述洗涤水倾析液在硝酸银试验中为负；

(d) 干燥所述洗涤后的沉淀载体；

(e) 用乙烯作为还原剂在大于150℃直到310℃的温度或用氢气作为还原剂在大于150℃直到299℃的温度下将在载体颗粒上沉淀的水不溶性钯和金化合物转化为钯和金；

(f) 进一步用所述链烷酸钾浸渍载体颗粒达到载体颗粒初步润湿的程度；和

(g) 干燥催化剂。

2. 权利要求1的方法，其中催化剂载有1.0-4.5wt%钯。

3. 权利要求2的方法，其中催化剂用乙烯在200-310℃还原。

4. 权利要求2的方法，其中催化剂用氢气在200-299℃还原。

5. 一种生产催化剂的方法，该催化剂催化乙烯、乙酸和含氧气体制备乙酸乙烯酯的反应，该催化剂包括被钯、金和链烷酸钾浸渍的载体颗粒，所述的方法包括步骤：

(a) 用钯和金盐和酸的水溶液浸渍载体颗粒；

(b) 用碱金属偏硅酸盐或碱金属氢氧化物或其混合物作为沉淀剂从溶液中将水不溶性钯和金化合物沉淀到载体颗粒上；

(c) 用水洗涤沉淀后的载体直至所述洗涤水倾析液在硝酸银试验中为负；

(d) 干燥所述洗涤后的沉淀载体；

(e)用乙烯作为还原剂在大于150℃直到310℃的温度或用氢气作为还原剂在大于150℃直到299℃的温度下将在载体颗粒上沉淀的水不溶性钯和金化合物转化为钯和金;

(f)进一步用乙酸钾浸渍载体颗粒; 和

(g)干燥催化剂。

6. 权利要求5的方法, 其中四氯钯酸钾纯度为99.99%。

7. 权利要求6的方法, 其中四氯金酸的纯度为99.998%。

8. 权利要求7的方法, 其中催化剂载有0.5-1.2wt%Pd。

9. 权利要求8的方法, 其中催化剂载有0.3-2.4wt%Au。

10. 权利要求9的方法, 其中催化剂载有1.0-4.5wt%钾。

11. 权利要求10的方法, 其中浸渍载体用乙烯在250-310℃还原。

12. 权利要求10的方法, 其中催化剂用氢气在200-299℃还原。

13. 一种通过包含乙烯、乙酸和氧的反应气体组合物的催化气相反应, 以在50psig下的至少300g VA/L催化剂/小时和在120psig下的至少600g VA/L催化剂/小时的空时产率生产乙酸乙烯酯的方法, 包括步骤:

(a)将反应气体组合物与催化剂接触, 催化剂用下述方法制备:

(1)用钯和金盐和酸的水溶液浸渍载体颗粒;

(2)用碱金属偏硅酸盐或碱金属氢氧化物或其混合物作为沉淀剂从溶液中将水不溶性钯和金化合物沉淀到载体颗粒上;

(3)用水洗涤沉淀后的载体直至所述洗涤水倾析液在硝酸银试验中为负;

(4)干燥洗涤后的沉淀载体;

(5)用乙烯作为还原剂在大于150℃直到310℃的温度或用氢气作为还原剂在大于150℃直到299℃的温度下将在载体颗粒上沉淀的水不溶性钯和金化合物转化为钯和金;

(6)进一步用乙酸钾浸渍载体颗粒; 和

(7)干燥催化剂; 和

(b)将反应气体组合物保持在160℃或更低的温度。

14. 权利要求13的方法, 其中钯盐是纯度为99.99%的四氯钯酸钾。
15. 权利要求14的方法, 其中金酸是纯度为99.998%的四氯金酸。
16. 权利要求15的方法, 其中催化剂载有0.5-1.2wt%Pd。
17. 权利要求16的方法, 其中催化剂载有0.3-2.4wt%Au。
18. 权利要求17的方法, 其中催化剂载有1.0-4.5wt%钾。
19. 权利要求18的方法, 其中催化剂用乙烯在250-310℃还原。
20. 权利要求19的方法, 其中催化剂用氢气在200-299℃还原。

改善醋酸乙烯酯生产空时产率的高选择性壳层浸渍的催化剂

交叉引用的相关申请

不适用。

关于联邦政府资助研究的声明

不适用。

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及特定特性的壳层Pd - Au催化剂和它们的生产方法, 该催化剂可有效地催化链烯(例如乙烯)和链烷酸(例如乙酸)与氧制备链烷酸链烯基酯(例如醋酸乙烯酯)的气相反应, 得到高的空时产率、比活度, 并且以高选择性将链烯转化为链烷酸链烯基酯(诸如将乙烯转化为醋酸乙烯酯)。

2. 相关技术的描述

醋酸乙烯酯(VA)是一种高需求量的化学商品, 其作为单体用于制备聚(醋酸乙烯酯)。这种重要的聚合物及其衍生物具有广泛的用途, 如粘合剂、油漆和其它涂料、薄膜和层压材料。在现有技术中已经报道了许多生产VA的技术。主要的技术是乙烯与乙酸和氧的催化气相反应。现今广泛用于这个反应的催化剂类型是T. C. Bissot的U.S. Pat. No. 4, 048, 096中所述的表面壳层浸渍的催化剂。

Bissot的U.S. Pat. No. 4, 048, 096公开了一种催化剂, 其具有特定的活性, 即, 在150°C和120 psig反应压力下测定, 至少约83克醋酸乙烯酯每克贵金属(Pd+Au)每小时。该催化剂由下述成分组成:(1)催化剂载体颗粒, 粒径约3-7 mm, 孔隙容量0.2-1.5 ml/g;

(2) 钯和金, 分布在催化剂载体的表层, 深入到载体内小于约 0.5 mm, 每升催化剂的钯存在量约 1.5- 5.0 g, 每升催化剂的金存在量约 0.5- 2.25 g; 和 (3) 每升催化剂约 5- 60 g 的碱金属醋酸盐。钯是活性催化剂金属, 金是助催化剂。

Bissot的'096专利制备催化剂的方法包括:(1)将催化剂载体用水溶性钯和金的化合物的水溶液浸渍;(2)通过将浸渍过的催化剂载体与可与水溶性钯和金化合物反应形成不溶于水的钯和金化合物的化合物溶液接触(优选偏硅酸钠),将水不溶性的钯和金化合物沉淀到催化剂载体表面上;(3)通过用还原剂处理将水不溶性的钯和金化合物转化为载体表面上的钯和金金属;(4)用水洗涤催化剂;(5)干燥催化剂;(6)用碱金属醋酸盐助催化剂浸渍催化剂(例如钾助催化剂);和(7)干燥催化剂。

与在先的Pd - Au负载催化剂相比,在Bissot的'096中公开的改进包括将钯和金的催化剂负载分布在催化剂载体的表层上,其从表面进入载体内小于约0.5毫米。浸渍步骤采用钯和金化合物的水溶液进行,溶液的总体积为催化剂载体吸收容量的约95-100%。在Bissot的方法中,沉淀步骤的进行是通过用碱金属硅酸盐的溶液浸渍湿的催化剂载体,碱金属硅酸盐的量使得在碱金属硅酸盐溶液已经与催化剂载体接触约12-24小时之后,所述溶液的pH为约6.5-9.5。在Bissot的所有实施例中,沉淀物化合物还原为Pd和Au金属是通过与胼溶液反应完成的。

从阅读Bissot专利可知,与该醋酸乙烯酯(VA)生产技术有关的专门研究总是为了改进空时产率(STY)以及催化剂的比活度(SA)。自Bissot公开这种壳式催化剂以来,其他人已经努力在其空时产率、比活度和/或其选择性方面对催化剂进行改进。

在U. S. Pat. Nos. 5, 179, 056、5, 189, 004、和5, 342, 987中, W. J. Barley报道了一种Bissot型壳层浸渍的催化剂,如果其本质上不含钠,则在STY方面有所改进;例如,如果按照'056专利从本质上无钠的组分制备它,或如果如'004专利中用水或钾助催化剂水溶液洗涤除去其所

含的钠，或如'987专利中在催化剂生产的中间阶段用离子交换溶液洗涤。在所有上述专利中例举的催化剂被肼溶液还原。U.S. Pat. No. 5, 693, 586报道了一种Bissot型壳层浸渍的催化剂，其均由钾盐化合物试剂组成，具有改进的二氧化碳选择性。在这个专利中，所有的催化剂实例在 150℃ 温度下被乙烯还原。

Barley等人在U.S. Pat. No. 5, 274, 181中报道了一种Bissot型壳层浸渍的催化剂，如果以2.5 g/L (0.33 wt %)到6.1 g/L (1.05 wt %)的Pd负载、0.6至1.25的Au对Pd重量比制备，该催化剂在STY方面有所改进。这个专利的所有催化剂实例用与肼溶液的反应还原。

U.S. Pat. No. 5, 567, 839报道了一种Bissot型壳层浸渍的催化剂，如果使用钡盐而不是硅酸钠沉淀Pd和Au化合物进入壳层，该催化剂在STY方面有所改进。这个专利的所有催化剂实例用与肼溶液的反应还原。

在醋酸乙烯酯合成中钯金催化剂的选择性也受钯金属和金金属在多孔的催化剂载体基质外和 / 或内表面分布的程度和均匀性的影响，诸如在乙烯、乙酸和氧气相反应中二氧化碳选择性和氧转化率方面。

使钯和金金属在催化剂载体上均匀分布的尝试包括催化剂制备步骤的控制和 / 或使用各种特定孔隙度的载体基质。U.S. Pat. No. 5, 314, 858和U.S. Pat. No. 5, 332, 710公开了在用于醋酸乙烯酯生产的高效催化剂的制备中特别有用的改进。这些参考文献描述了工艺过程的实施方案，通过控制沉淀步骤，将水溶性的贵金属化合物作为不溶于水的化合物固定到载体表面上改进了钯和金在载体上的分布。在U.S. Pat. No. 5, 314, 858中，贵金属在载体上的固定采用了二个独立的沉淀步骤，以避免使用大过量的固定剂。U.S. Pat. No. 5, 332, 710描述了贵金属的固定，即，至少在开始沉淀期间，当浸渍过的载体沉浸在反应溶液中时，物理旋转浸渍过的催化剂载体。旋转沉浸过程生产的催化剂中沉淀在载体上的金属据称在载体表面上的薄壳层中分布更为均匀。在这些专利中，所有的催化剂实例在 150℃ 温度下被乙烯还原。

虽然已经作出了这样的改进，仍然继续希望在催化剂配方方面有所发展，使其在醋酸乙烯酯的生产中表现出更进一步改善的综合性能。

发明概述

本发明涉及Pd - Au壳层浸渍的催化剂和它们的生产方法，该催化剂可有效地催化乙烯和乙酸与氧制备醋酸乙烯酯的气相反应，得到高的空时产率、比活度，并且以高选择性将乙烯转化为醋酸乙烯酯。

Pd - Au壳层浸渍的催化剂在二氧化硅载体上制备，Pd负载为1.8至约7.2 g / L催化剂，Au对Pd的重量比为0.3至2.0，用钯和金盐或酸的水溶液浸渍载体，其优选高纯度的四氯钯酸钾(99.99%)和四氯金酸(hydrogentetrachloroaurate)(99.998%)，且此后通过浸渍过的载体与作为沉淀剂的碱金属偏硅酸盐或者碱金属氢氧化物或者其混合物的溶液反应将Pd和Au的水不溶性化合物沉淀到载体表面，优选将偏硅酸钠溶液用作沉淀剂，沉淀剂的用量超过中和Pd和Au盐所需的理论量。固定剂的过量取决于固定液的体积和载体的酸性。

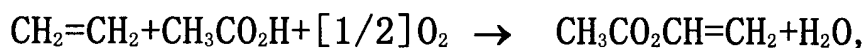
浸渍过的载体然后用去离子水洗涤直至最后的倾析液对于硝酸银试验为负，然后干燥除去水。干燥的载体同其表面沉淀的Pd和Au化合物一起随后与乙烯或者氢在大于150℃的温度下反应，对于乙烯温度可直至310℃，对于氢温度可直至299℃，对于乙烯优选在250- 325℃、对于氢优选在250-299℃进行反应10分钟至1小时，直到基本上全部所含的Pd和Au还原为其游离金属态，之后，载体用乙酸钾浸渍，使其达到催化剂总干重的6-7重量%。然后干燥催化剂。

上述催化剂的空时产率(STY)和比活度(SA)比相同催化剂组成但是用乙烯或氢在150℃还原的催化剂大约20-30%。当在得到至少600 gVA / L催化剂/ 小时的STY反应条件下，在140-160℃的温度范围，在4500 / 小时的气体时空速度下，催化剂显示出90%或者更高的醋酸乙烯酯选择性。此外，该催化剂的使用寿命很长。

发明详述

本发明包括用于促进链烯、链烷酸和含氧气体气相反应生产链烷酸链烯基酯的催化剂。该催化剂特别适用于乙烯、乙酸和含氧气体生产醋酸乙烯酯的气相反应。

在该催化气相反应工艺过程中，乙烯与乙酸和氧在汽相中在多相Pd - Au壳层催化剂上放热反应，得到醋酸乙烯酯和水：



$$\Delta\text{H}= - 178 \text{ kJ} / \text{mol}.$$

醋酸乙烯酯反应过程一般可在140 - 180℃、5 - 10大气压和~4500 h⁻¹的气体时空速度(GHSV)下进行。这得到了8-10%乙烯和15-40%乙酸转化率。氧转化率可以高达90%，产率分别基于乙酸和乙烯可高达为99%和94%。

反应温度可以在140-200℃之间。通常优选的反应温度范围是140-180℃，最优选140-160℃。在低于140℃的温度下，反应速率低，难以将乙酸保持在汽相中。高于180℃，对于使用的催化剂，越来越多的乙烯和乙酸原料转化为副产物。主要的副产物是二氧化碳。通常，形成的其它副产物，乙醛和乙酸乙酯为约1%或者更少。

反应压力在70 - 200 psig之间。一般工业设备采用的压力为100 - 150 psig。更高的压力使得难以将乙酸保持在汽相中，而低于70 psig的压力大大降低了反应的STY。

反应气体的总体积以气体时空速度(GHSV)表示为约3000-5000 STP升/升催化剂每小时。较高的GHSV值产生较高的STY和SA值而不显著降低醋酸乙烯酯生产的选择性。因此，较高的GHSV值是优选的，诸如4500。反应气体组合物以体积%表示包括27-60%乙烯、15-55% 惰性物质、12-17%乙酸和6-8%氧。反应运行时乙烯和乙酸大过量。这样做的主要理由是避免形成可能易燃/爆炸性的混合物。不采用大于9%的氧含量以避免爆炸性混合物。优选的范围分别是乙烯为50-60%、惰性物质为20-50%、乙酸为12-15%和氧为6-7%。在工业上，通常用氧代替空气，原料中乙烯的百分比提高。

用于本发明催化剂生产过程中的载体颗粒是固体颗粒原料，其能

够被钯、金和钾助催化剂浸渍，并且在用于生产诸如醋酸乙烯酯的链烷酸链烯基酯的条件下是惰性的。举例说明这类载体颗粒是微粒二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。二氧化硅是优选的载体。载体优选具有100至800平方米每克的表面积。平均直径5至6毫米、表面积150至200平方米每克和孔隙容量0.6至0.7 ml/g的二氧化硅珠，诸如Sud Chemie AG出售的“KA - 160”是最优选的载体物质的一个实例。

用于本发明方法的水溶性钯和金化合物的水溶液可以包括任何适合的钯或金化合物的水溶液，诸如氯化钯(II)、碱土金属四氯化钯(II)、硝酸钯(II)、硫酸钯(II)、氯化金(II)或金(III)酸(HAuCl_4)。然而，含钠化合物的优选程度较低，优选四氯化钯酸钾和四氯化金酸。然后，为了获得催化剂的高空时产率(STY)和比活度(SA)，优选使用高纯度形式的这些优选化合物，即平均纯度为99.9+%，优选99.99%。因此优选使用99.99%纯度的四氯化钯酸钾和99.998%纯度的四氯化金酸。

使用的Pd和Au化合物的量应使得在最终的催化剂中提供大约1.8 g/L至7.2 g/L的Pd负载，并且Au负载使其在催化剂中与Pd的重量比在0.3至2.0范围内。优选在催化剂中负载的Pd的量可提供大于200g VA/g Pd/小时的催化剂比活度，当在120 psig和大约140 - 160°C温度范围的反应条件下操作时，提供至少大约600g VA/L催化剂/小时的STY。用于达到所需STY值的Pd负载越低，转化为VA的选择性越高，因此Pd负载优选在大约3.0 g/L至5.4 g/L。

载体在称作“旋转浸渍到初步湿润的程度”的工序中浸渍。浸渍溶液的体积优选相当于载体孔隙容量的95 - 100% (更优选98 - 99%)。在该工序中，催化剂载体浸渍在Pd - Au浸渍溶液中，并在用可溶贵金属化合物浸渍载体的初期在其中滚动或旋转。在溶液中载体的旋转或滚动要进行至少15分钟，优选至少30分钟直到吸收所有的溶液。旋转可持续进行长达2小时，之后载体可不旋转地留在密封容器内1或2小时，以完成载体气孔内部的浸渍溶液分布。

可使用任何类型的旋转或滚动设备，对所使用的确定设备没有严格要求。然而，旋转运动的程度是严格的。旋转应该足够快，以使浸

渍过的载体的所有表面尽快均匀地与浸渍溶液接触。旋转不应如此生硬从而导致载体颗粒发生实际的磨损。通常,旋转的程度应该为大约1至30 rpm,可能甚至更高,特别是在开始的旋转中,这取决于使用的具体载体、载体的量和贵金属浸渍到载体内的量。所采用的每分钟转数是可变的,还可取决于使用的设备、尺寸和载体的形状、载体的种类和负载的金属。

用于本发明催化剂的沉淀剂包括钠、锂和钾的硅酸盐和氢氧化物。优选使用偏硅酸钠作为沉淀剂。沉淀剂优选以水溶液形式使用,取决于载体酸性和使用的溶液体积,其含有1.1至2.5摩尔过量的沉淀剂。所用这类溶液的体积优选仅够覆盖载体颗粒。将浸渍载体沉浸入固定溶液并在室温下保持完全覆盖(1天到长达大约3天(~70小时))直到获得6.5 - 8.8的最终pH值。碱金属的确切用量、固定时间和最终的pH取决于碱金属类型、载体的酸性和使用的贵金属的量。

在固定完成后,浸渍过的载体珠然后被除掉固定溶液,用去离子(D.I)水清洗。可分批或连续地进一步洗涤。在室温下的进一步洗涤应继续直到倾析出的洗涤水含有的氯离子低于100 ppm,其中最终的倾析液在硝酸银试验中结果为负。

清洗完成后,干燥浸渍过的载体珠,诸如在90 -150℃的强制空气或氮气炉中。

用于本发明方法的还原剂是乙烯或氢气,干燥的浸渍过的载体暴露在其中,对于乙烯是在大于150℃和直至310℃的温度,对于氢气是在高至299℃的温度;优选对于乙烯在大于200℃,更优选大于250℃诸如275 - 310℃的范围,对于氢气优选275 - 299℃;最优选对于乙烯在300℃,对于氢气在299℃,暴露的时间应足以使Pd和Au完全还原成它们的游离金属状态。通常,还原进行不超过5小时,优选小于1小时,优选约10-60分钟。

已经发现,与从浸渍载体在诸如150℃的较低温度在一般使用乙烯或氢的还原步骤中还原合成的催化剂相比,在这些高温下还原浸渍载体显著增加了催化剂活性。与从在150℃下还原的浸渍载体形成的催化

剂相比, 较高的还原温度使催化剂的STY增加了大约20-30%。因此, 对于同样的催化剂组合物而且具有0.6wt% Pd负载和0.5 wt% Au负载计算量, 提供了600 g VA / L催化剂/小时的STY, 在300℃还原浸渍载体合成的催化剂可在8-10℃的较低反应温度下操作, 其中对于醋酸乙烯酯转化的选择性是92-93%而不是在150℃还原的催化剂达到的90%。

为了还原, 浸渍载体珠可首先在诸如氮气流的惰性气体流中从室温加热到150℃。然后浸渍载体可在150℃保持在惰性气体流中0.5-1小时。在该加热期间吸附的水析出。然后温度可升到299-300℃。然后可保持惰性气体, 并可在惰性气体流中加入乙烯或氢气(优选1-5体积%)形成还原性气体混合物, 催化剂珠暴露于其中。

为了还原, 干燥的浸渍珠可直接加入在300℃的有乙烯-惰性气体流混合物的加热器或在299℃的有氢气-惰性气体流混合物的加热器。还原性气体流必须充足, 使催化剂金属完全还原, 其接触时间可以改变。

在气体混合物中还原大约10-15分钟至大约5小时后, 可关闭在惰性气体混合物中1-5%的乙烯或氢气, 只剩下纯惰性气体流, 然后将珠粒冷却回到室温。较短的还原时间得到了STY值更高的催化剂; 因此优选较短的还原时间, 从大约15分钟到大约1小时。氢气是优选的还原性气体。

用于本发明生产催化剂的方法的钾助催化剂可以包括链烷酸钾和任何钾化合物, 该化合物在形成链烷酸链烯基酯反应期间(即, 乙烯、链烷酸和含氧气体在催化剂存在下生产链烷酸链烯基酯)转化为链烷酸钾。乙酸钾优选作为助催化剂, 基于总催化剂干重, 其优选加入大约5-10 wt%。助催化剂优选以水溶液的形式使用。优选通过前述“旋转浸渍到初步湿润的程度”技术实现在还原的浸渍载体珠上施加助催化剂。

干燥催化剂以除去水。

实施例

制备催化剂

除非另有说明，下属所有实施例中用来生产催化剂的原料如下：

载体:KA - 160;金:四氯金(III)酸三水合物, 钯:钾或钠的四氯钯(II)酸盐, 99.99%;固定剂:偏硅酸钠, 无水:氢氧化钠;氢氧化钾;助催化剂:乙酸钾;水:去离子水(D. I.), 18兆欧-cm电阻;还原剂:在氮气中的5%乙烯或在氮气中的5%氢气, 如指示。

除非另有说明, 下述所有实施例中用来生产1 L催化剂的合成工艺如下。当使用的钯源不是四氯钯酸钾或固定剂不是偏硅酸钠时, 调节钯盐或固定剂的量以获得正确的摩尔比。

1. 浸渍步骤

用初步润湿技术在室温(R. T.)以6.90g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和12.70g K_2PdCl_4 在360ml D. I. 水中的溶液浸渍600g (1升) KA-160。将KA-160置于2升的圆底烧瓶中。将溶液倾入并没过KA-160后, 将烧瓶与旋转蒸发器连接。然后旋转烧瓶5-10分钟直至所有溶液被载体吸收。此后, 停止旋转, 使浸渍载体不被扰动至少1小时。在此期间, 将盛有浸渍载体的烧瓶塞住, 防止溶液从载体表面蒸发。

2. 固定步骤

为了制备0.125M Na_2SiO_3 固定液, 将18.30g Na_2SiO_3 溶于1200ml D. I. 水中(pH约13.0)。

通过迅速将固定液倾倒在珠粒上使来自步骤1的浸渍载体与固定液反应。固定液完全覆盖珠粒。固定反应在室温进行3天(约70小时), 最终pH值为8.0-8.5。

3. 洗涤步骤

然后将珠粒从固定液中取出, 用大约4L D. I. 水清洗。然后进一步分批洗涤。使用至少200L D. I. 水用于进一步洗涤。将浸渍的载体在室温下浸入40L水中。轻柔地搅拌珠粒上方的水层过夜。第二天倾析出洗涤水, 用另外的40L水代替, 洗涤/倾析过程进行5次, 以将氯离子含量降低至100ppm以下, 其中最终的倾析液在硝酸银试验中的结果为负。

4. 干燥步骤

浸渍的载体随后在90-100℃下于强制空气炉中干燥。

5. 还原步骤

还原步骤在以管式炉加热的玻璃管或石英管中进行。

浸渍的载体在氮气气流中（流速300-330ml/min）以5℃/分的速度从室温加热到150℃。然后将珠粒保持在150℃下的氮气气流中1小时。在此加热期间吸收的水析出。然后以1.5℃/分的速度在使用乙烯时将温度上升到300℃，在使用氢气时，将温度上升到299℃。随后，保持氮气气流，并且以300-330ml/min的流速引入含有5%还原气（乙烯或氢气，实施例1-12中使用乙烯，实施例13使用氢气）的氮气混合物。还原5小时后（实施例13使用了变化的时间），关闭在氮气混合物中的5%乙烯（或在实施例13中使用的氢气），剩下纯的氮气气流。然后将珠粒在氮气下冷却到室温。

6. 促进步骤

还原的浸渍载体用6-7wt%乙酸钾（KOAc）促进。用39.2-45.8g的KOAc在360ml D. I. 水中的溶液通过旋转浸渍将珠粒浸渍到初步润湿状态。将珠粒置于烧瓶中。

7. 最后的干燥步骤

在强制空气炉中于90-100℃下将催化剂干燥过夜。

催化剂反应

除非另有说明，在下述所有的实施例中反应器和催化剂条件如下：

反应器：

Zeton Altamira生产的微型反应器装置用于筛选催化剂，且该装置为所采用的操作而设计。气体通过Brooks质量流量计加入，乙酸通过ISCO注射泵加入。手动控制。装置与在线GC连接。

使用3/4英寸直径的反应管，从而可加入催化剂颗粒。催化剂装填通常为2.5g，用37.5g的5-mm玻璃珠作为稀释剂。所有催化剂含有市购二氧化硅型载体；Sud Chemie出售的KA-160。活性成分为钨。通常将另一种金属金和助催化剂乙酸钾加入催化剂。催化剂是壳层型式，其中金属位于5-mm球体的最初0.30-0.35mm内。

温度:

反应在135 - 170℃之间的三种不同温度下进行。其后, 对于在此报道的STY值, 基于数据点计算最小乘方Arrhenius曲线, 确定140℃、150℃和160℃的STY并示于下述结果表中。类似地, 在该3个温度下确定转化为乙酸乙烯酯(VA)的选择性, 计算多项式曲线, 确定在140℃、150℃和160℃的选择性数值, 表示在下述结果表中。主要的负产物是二氧化碳。通常, 形成约1%或更少的其它副产物乙醛和乙酸乙酯。

压力:

反应压力为120psig或50psig, 如下述结果表所示。通常在工业设备中使用的压力为100 - 150psig。一些使用本发明催化剂的操作在120psig的反应压力下进行。与试验室在50psig运行相比, 高效催化剂更好, 因为在120psig存在传质问题。对于后面的一系列运行, 压力保持在50psig。在50psig压力下催化剂的STY约为在120psig运行时催化剂STY值的一半。

流速:

反应气体的总体积(GHSV)保持在4500 STP 升/升催化剂每小时。在这些实施例中使用的起始体积%为55% C_2H_4 、26.0%He、12.5%乙酸和6.5% O_2 。在这些实施例中氧气以20%氧气-80%氮气的混合物被引入。为了评价全部的2.5g珠粒, 流速为: 乙烯是179标准立方厘米(sccm), 20% O_2 是106sccm, 乙酸是40.75sccm。气流流速通过0-500sccm量程的Brooks质量流量控制器控制和检测。

乙酸作为液体加入, 用ISCO泵控制流速, 得到0.1 μ l/min(液体)的最小流速。乙酸液体通过与乙烯和 O_2 /He一起被引入在150℃下的混合T形管中而汽化。乙酸(蒸汽)和其它气体随后在进入反应器前于静态在线混合器(static in line mixer)中混合。

可燃性:

乙烯和氧气混合物的可燃性极限取决于温度、压力和组成。其可由于其它的组分, 例如乙酸和氮而改变。通常, 基于不含乙酸的混合物, 在反应器入口处氧气浓度 \leq 9体积%。利用来自质量流量计的电子

输出的PLC计算机用于防止可自燃的乙烯氧气混合物的形成。

催化剂结果的表格^{1,2}

实施例 编号	来源	计算 Pd 浓度 (实际)	计算 Au 浓度 (实际)	温度 °C	反应压力 (psig)	反应 温度 °C	VA 选择性 %	空时 产率
1. (SMS)	99.998% Na ₂ PdCl ₄	0.63 (0.59)	0.52 (0.26)	150	120	140	94.7	220
						150	92.4	322
						160	89.5	470
2. (SMS)	99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.56)	0.52 (0.26)	150	120	140	94.6	205
						150	93.1	320
						160	90.2	495
3. (SMS)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.54)	0.52 (0.39)	150	120	140	94.7	280
						150	93.4	385
						160	91.2	530
4. (KOH)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.54)	0.52 (0.36)	150	120	140	94.2	288
						150	92.2	394
						160	90.2	500
5. (NaOH)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.54)	0.52 (0.28)	150	120	140	94.3	270
						150	93.3	378
						160	91.2	528
5a. (NaOH)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.54)	0.52 (0.28)	300	120	140	95.2	320
						150	93.8	420
						160	91.3	555
6. (SMS)	98% Na ₂ PdCl ₄	0.63 (0.63)	0.52 (0.25)	150	120	140	94.7	193
						150	92.8	309
						160	90.9	425
7. (SMS)	98% Na ₂ PdCl ₄	0.63 (NA)	0.52 (NA)	300	120	140	94.7	265
						150	91.9	391
						160	89.1	516
7a. (SMS)	98% Na ₂ PdCl ₄	0.63 (NA)	0.52 (NA)	500	120	140	0	0
						150	0	0
						160	0	0
8. (SMS)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.71)	2.4 (0.86)	150	120	140	92.6	455
						150	92.3	500
						160	90.9	560
8a. (SMS)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.71)	2.4 (0.86)	150	50	140	94.6	216
						150	93.3	270
						160	91.7	340
9. (SMS)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.36)	150	120	140	94.4	300
						150	92.4	430
						160	90.0	610
9a. (SMS)	99.99 % K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.36)	150	50	140	94.5	150
						150	93.4	220
						160	90.2	310

1. 在第一栏中, 使用的固定剂表示为SMS, NaOH或KOH, 它们分别代表偏硅酸钠、氢氧化钠和氢氧化钾。

2. 在第三和第四栏中, 给出了钯和金浓度的目标值, 在括号内的数值是ICP分析测定的钯和金的值。

催化剂结果的表格^{1,2}

实施例 编号	来源	计算 Pd 浓度 (实际)	计算 Au 浓度 (实际)	温度℃	反应压力 (psig)	反应 温度℃	VA 选择性 %	空时 产率
10. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	150	50	140	94.8	185
						150	93.1	252
						160	91.3	343
10a. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	300	50	140	94.3	260
						150	92.6	321
						160	90.0	413
10b. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	350	50	140	93.6	49
						150	92.9	98
						160	91.0	176
11. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	150	50	140	95.2	165
						150	93.9	230
						160	91.4	320
11a. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	275	50	140	94.6	220
						150	93.0	280
						160	90.6	365
11b. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	300	50	140	94.1	235
						150	92.9	310
						160	90.4	405
11c. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	325	50	140	94.4	120
						150	92.9	184
						160	90.4	278
12. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.96 (NA)	0.76 (NA)	300	50	140	91.6	211
						150	89.5	319
						160	83.4	420
13. (SMS)	99.99% K ₂ PdCl ₄	0.63 (0.58)	0.52 (0.34)	299℃ H ₂	50			
				10 分钟		150	92.3	430
				15 分钟		150	91.7	412
				30 分钟		150	91.5	394
				1 小时		150	91.4	420
5 小时	150	90.9	420					

1. 在第一栏中, 使用的固定剂表示为SMS, NaOH或KOH, 它们分别代表偏硅酸钠、氢氧化钠和氢氧化钾。

2. 在第三和第四栏中, 给出了钯和金浓度的目标值, 在括号内的数值是ICP分析测定的钯和金的值。

实施例1-5表明使用偏硅酸钠、氢氧化钠和氢氧化钾作为固定剂可得到良好的VA催化剂。采用的金的来源是ACS级四氯金(III)酸三水合物, 来自Aldrich, 其用于所有的实施例(1-13)。钯的来源是变化的。实施例3-5表示高纯度(99.99%) K₂PdCl₄比实施例2所示的低纯度(99%) K₂PdCl₄和实施例1所示的Na₂PdCl₄得到了更高的空时产率。

实施例5和5a显示, 当氢氧化钠用作固定剂和K₂PdCl₄(99.99%)用作钯源时, 在300℃比在150℃下还原催化剂更加有益。在这些实施例中, 制备一批浸渍载体, 将它们分成两部分用于在两个还原温度下还

原。在实施例5a中用300℃还原的催化剂表现出增加的空时产率。在160℃反应温度下,益处大约5%。可是在较低的操作温度140℃下,益处大于18%。

实施例6、7和7a同样用较低纯度 Na_2PdCl_4 (98%)制备,使用偏硅酸钠作为固定剂。不同的是浸渍载体分别用乙烯在150℃、300℃和500℃下还原。这些实施例表明,与在150℃还原相比,即使使用纯度较低的钠源,也可通过在300℃还原使空时产率得到更大的提高。然而,当浸渍载体在500℃还原时,活性降低为0。

实施例8、8a、9、9a显示在120 psig和50 psig两个反应压力下评价催化剂的结果。在实施例8和9中,在120 psig,空时产率是在50 psig和140℃或者150℃反应温度下运行的实施例8a和9a的约两倍。实施例8是采用高金负载的实例,其中在120 psig和160℃反应温度下的传质限值只提供了空时产率的最低限度(marginal)增加(12%)。在剩余的实施例中,反应压力维持在50 psig,以在实验室中解决这个质量传递问题。

实施例10、10a、10b显示使用偏硅酸钠作为固定剂和高纯度 K_2PdCl_4 (99.99%)作为钯源制备的催化剂得到的结果。与在150℃还原的催化剂相比,在300℃用乙烯还原得到的催化剂在生产VA中空时产率提高了20 - 40%。实施例10b表明,在350℃用乙烯还原,活性大大减小。

实施例11、11a、11b、11c显示同样制备的催化剂的结果,除了乙烯还原温度从150℃变化到325℃。性能最好的催化剂是由浸渍载体合成的在300℃左右的温度下还原的催化剂。

实施例12是一种催化剂,其中钯和金的负载分别被提高到0.96%和0.76%的目标值,乙烯还原温度是300℃。空时产率好,但是对VA的选择性比实施例11b低。

实施例13显示了一种催化剂的性能,其由在299℃用氢气(在氮气中的5%氢气)以不同的时间还原浸渍载体制成。

虽然已经详细描写了本发明的特定实施方案用于例证,但是可进行各种改变而不背离所附权利要求定义的本发明的精神和范围。