



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 44243

(13) C2

(51) 6 C07C53/08, 51/25

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ (ВАРІАНТИ)

1

2

(21) 95104369

(22) 05 04 1994

(24) 15 02 2002

(46) 15 02 2002, Бюл. № 2, 2002 р

(86) PCT/JP94/00557, 05 04 1994

(31) 5/79730

(32) 06 04 1993

(33) JP

(31) 5/140910

(32) 11 06 1993

(33) JP

(72) Сузуки Тосіро, JP, Йошікава Хіроко, JP, Абе  
Кенті, JP, Сано Кенті, JP

(73) СЬОВА ДЕНКО КК, JP

(56) GB 1508331A, 1978 SU 509213A, 1976 EP  
156498A, 1985

(57) 1 Способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора, содержащего (а) металлический палладий и (b) по крайней мере, один компонент, выбранный из группы, включающей гетерополиоксикислоты и их соли, отличающийся тем, что катализатор содержит металлический палладий нулевой валентности

2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что гетерополиоксикислоты содержат один гетероатом, выбранный из группы, включающей фосфор, кремний, бор, алюминий, германий, титан, цирконий, церий, кобальт и хром и по крайней мере один полиатом, выбранный из группы, включающей молибден, вольфрам, ванадий, ниобий или тантал

3 Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что гетерополиоксикислоты представляют собой кремний-вольфрам-вольфрам-кислоту, фосфор-вольфрам-кислоту, фосфор-молибден-кислоту, кремний-молибден-кислоту, вольфрам-молибден-но-фосфор-кислоту, вольфрам-молибден-кремний-кислоту, вольфрам-ванадий-фосфор-кислоту, вольфрам-ванадий-кремний-кислоту, молибден-ванадий-кремний-кислоту, бор-вольфрам-кислоту, бор-молибден-кислоту и вольфрам-молибден-бор-кислоту

4 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что солями гетерополиоксикислот могут быть соли металлов или органические соли, в которых атомы водорода кислоты, полученной конденсацией двух или большего количества не-

органических кислородсодержащих кислот, частично или полностью замещены одним или большим количеством металлических или органических катионов

5 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что металлы, которые замещают атомы водорода гетерополиоксикислот, выбирают из группы, включающей металлы групп 1, 2, 11 и 13 развернутой формы Периодической таблицы элементов

6 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что металлы, которые замещают атомы водорода гетерополиоксикислот, выбирают из лития, натрия, калия, цезия, магния, бария, меди, золота и галлия

7 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соли гетерополиоксикислот выбирают из литиевой, натриевой или медной соли фосфор-вольфрам-кислоты или литиевой, натриевой и медной соли кремний-вольфрам-кислоты

8 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соотношение компонентов (а) (b) составляет 1 г-атом к интервалу от 0,025 до 500 г-моль соответственно

9 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что катализатор включает компоненты (а) и (b) на носителе

10 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что носитель представляет собой пористое вещество

11 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что носитель выбирают из оксида кремния, диатомитовой земли, монтмориллонита, оксида титана, активированного угля, оксида алюминия и алюмосиликата

12 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что металлический палладий компонента (а) получают, осаждая соль палладия на носитель и подвергая затем соль палладия восстановлению

13 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии воды

14 Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре 100 - 250°C и при давлении 0-30 кг/см<sup>2</sup>

(13) C2

(11) 44243

(19) UA

15 Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся** тем, что 5-80 об % этилена, 1-15 об % кислорода и 1-50 об % водяного пара вводят в процесс в газовой форме

16 Способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора, содержащего (а) металлический палладий, (b) по крайней мере один компонент, выбранный из группы, включающей гетерополиоксиды и их соли, и (с) по крайней мере один компонент, выбранный из металлов групп 11, 14, 15 и 16 развернутой формы Периодической таблицы элементов, **отличающийся** тем, что катализатор содержит металлический палладий нулевой валентности

17 Способ по п 16, **отличающийся** тем, что компонент (с) выбирают из меди, серебра, олова, свинца, сурьмы, висмута, селена или теллура

18 Способ по п 16 и 17, **отличающийся** тем, что компонент (с) является металлом или его соединениями

19 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-18, **отличающийся** тем, что гетерополиоксиды содержат один гетероатом, выбранный из группы, включающей фосфор, кремний, бор, алюминий, германий, титан, цирконий, церий, кобальт или хром, и по крайней мере один полиатом, выбранный из группы, включающей молибден, вольфрам, ванадий, ниобий или тантал

20 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-18, **отличающийся** тем, что гетерополиоксиды представляют собой кремнийвольфрамовую кислоту, фосфорвольфрамовую кислоту, фосформолибденовую кислоту, кремниймолибденовую кислоту, вольфрамомолибденофосфорную кислоту, вольфрамомолибденокремниевую кислоту, вольфрамованадифосфорную кислоту, вольфрамованадокремниевую кислоту, молибденованадокремниевую кислоту, борвольфрамовую кислоту, бормолибденовую кислоту или бормолибденовольфрамовую кислоту

21 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-20, **отличающийся** тем, что солями гетерополиоксидов могут быть соли металлов или органические соли, в которых атомы водорода кислоты, полученной конденсацией двух или большего количества неорганических кислородсодержащих кислот, частично или полностью замещены одним или большим количеством металлических или органических катионов

22 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-21, **отличающийся** тем, что металлы, замещающие атомы водорода гетерополиоксидов, выбирают из группы, включающей металлы групп 1, 2, 11 и 13 развернутой формы Периодической таблицы элементов

23 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-22, **отличающийся** тем, что металлы, замещающие атомы водорода гетерополиоксидов, выбирают из лития, натрия, калия, цезия, магния, бария, меди, золота и галлия

24 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-23, **отличающийся** тем, что соли гетерополиоксидов выбирают из литиевой, натриевой или медной соли фосфорвольфрамовой кислоты и литиевой, натриевой или медной соли кремнийвольфрамовой кислоты

25 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-24, **отличающийся** тем, что соотношение компонентов (а) (b) (с) составляет 1 г-атом к интервалам от 0,025 до 500 г-моль от 0,005 до 10 г-атом соответственно

26 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-25, **отличающийся** тем, что катализатор включает три компонента (а') металлический палладий, (b') по крайней мере одно соединение, выбранное из группы, включающей фосфорвольфрамовую кислоту, кремнийвольфрамовую кислоту, литиевую, натриевую или медную соли фосфорвольфрамовой кислоты или литиевую, натриевую или медную соли кремнийвольфрамовой кислоты, и (с') по крайней мере одно соединение, выбранное из группы, включающей висмут, селен или теллур

27 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-26, **отличающийся** тем, что катализатор включает компоненты (а), (b) и (с) на носителе

28 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-27, **отличающийся** тем, что носитель представляет собой пористое вещество

29 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-28, **отличающийся** тем, что носитель выбирают из оксида кремния, диатомитовой земли, монтмориллонита, оксида титана, активированного угля, оксида алюминия или алюмосиликата

30 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-29, **отличающийся** тем, что металлический палладий компонента (а) получают, осаждая соль палладия на носитель и подвергая затем соль палладия восстановлению

31 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-30, **отличающийся** тем, что процесс проводят в присутствии воды

32 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-31, **отличающийся** тем, что процесс проводят при температуре 100-250°C и при давлении 0-30 кг/см<sup>2</sup>

33 Способ по любому из предшествующих пунктов 16-32, **отличающийся** тем, что 5-80 об % этилена, 1-15 об % кислорода и 1-50 об % водяного пара вводят в процесс в газовой форме

Изобретение относится к способу получения уксусной кислоты из этилена и кислорода по одностадийной каталитической реакции

Предпосылки изобретения

До настоящего времени уксусную кислоту

обычно получают по способу, заключающемуся в окислении ацетальдегида, по способу, заключающемуся в реакции метанола с монооксидом углерода, по способу, заключающемуся в окислении низших парафинов, и т.п.

Способ, заключающийся в окислении ацетальдегида, представляет собой двухстадийный окислительный процесс, а именно окисление этилена с образованием ацетальдегида и окисление последнего с образованием уксусной кислоты. Так как ион палладия, способствующий окислению этилена в указанном способе, не в состоянии окислить образующийся ацетальдегид, то катализаторы, используемые на двух стадиях, отличаются друг от друга. Поэтому прямой синтез уксусной кислоты по указанному способу является затруднительным. Способ, заключающийся в карбонилировании метанола, имеет тот недостаток, что стоимость родия, катализатора, который используют в этом способе, чрезвычайно высока. С другой стороны, по способу, заключающемуся в окислении низшего углеводорода, можно синтезировать уксусную кислоту в одну стадию. Однако условия реакции являются сравнительно жесткими, и в результате образуется много побочных продуктов. Таким образом, в указанном способе трудно добиться улучшения селективности и повысить выход. Более того, все указанные выше способы осуществляются в виде гомогенных реакций в жидкой фазе, а потому требуют проведения сложных операций по регенерации катализаторов, выделения продуктов, а также других процедур.

Для получения уксусной кислоты по способу окисления этилена в одну стадию было предложено множество катализаторов. Например, в одном из изобретений заявляется использование металлического палладия - фосфорной кислоты или серосодержащих модификаторов катализаторов (не прошедшие экспертизу патентные заявки Японии (Kokai) с номерами 47-13221 и 51-29425). Более того, приводится описание способа, в котором с успехом используют в качестве катализатора палладиевую соль определенной гетерополиокислоты (не прошедшая экспертизу патентная заявка Японии (Kokai) с номером 54-57488). Для промышленного применения важно, чтобы при проведении реакций с использованием указанных катализаторов можно было усилить их активность, как можно сильнее замедлить их старение, а также использовать катализаторы, проявляющие высокую селективность по отношению к синтезу уксусной кислоты. Однако трудно признать, что ранее предложенные катализаторы обладают удовлетворительными свойствами при их использовании для получения уксусной кислоты в промышленных масштабах.

Известен способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора, содержащего (а) металлический палладий и (б) по крайней мере один компонент, выбранный из группы, включающей гетерополиокислоты или их соли (GB 1508331 A 1978).

Описание изобретения

Целью настоящего изобретения является улучшенный способ промышленного получения уксусной кислоты по реакции между этиленом и кислородом.

Для достижения поставленной цели авторами настоящего изобретения были проведены интен-

сивные исследования ради улучшения рабочих характеристик катализаторов, применяемых в производстве уксусной кислоты из этилена и кислорода. В результате авторами настоящего изобретения был найден катализатор, описываемый далее, который обеспечивает чрезвычайно высокий выход в единицу времени, проявляет низкую селективность по отношению к диоксиду углерода и обладает повышенным сроком службы, что и составляет сущность настоящего изобретения.

Таким образом, в настоящем изобретении заявляется способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора, содержащего (а) металлический палладий и (б) по крайней мере один компонент, выбранный из группы, включающей гетерополиокислоты или их соли, отличающийся тем, что катализатор содержит металлический палладий нулевой валентности.

В настоящем изобретении заявляется также способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора, содержащего (а) металлический палладий и (б) по крайней мере, один компонент, выбранный из группы, включающей гетерополиокислоты и их соли, и (с) по крайней мере, один компонент, выбранный из металлов групп 11 (1В), 14 (4В), 14 (5В) и 16 (6В) развернутой формы Периодической таблицы элементов.

Наилучший способ осуществления настоящего изобретения

В настоящем изобретении гетерополиокислоты и их соли могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с двумя или с тремя из них гетерополиокислоты могут содержать один гетероатом и один или несколько полиатомов, гетероатом преимущественно выбирают из группы, включающей фосфор, кремний, бор, алюминий, германий, титан, цирконий, церий, кобальт, хром и серу, а полиатом преимущественно выбирают из группы, включающей молибден, вольфрам, ванадий, ниобий и тантал.

Примеры гетерополиокислот могут включать кремнийвольфрамовую кислоту, фосфорвольфрамовую кислоту, фосформолибденовую кислоту, кремниймолибденовую кислоту, вольфрамомолибденофосфорную кислоту, вольфрамомолибденокремниевую кислоту, вольфрамованадокремниевую кислоту, молибденованадофосфорную кислоту, молибденованадокремниевую кислоту, борвольфрамовую кислоту, бормолибденовую кислоту, вольфрамомолибденоборную кислоту, молибденалюминиевую кислоту, вольфрамалюминиевую кислоту, молибденовольфрамалюминиевую кислоту, молибденогерманиевую кислоту, вольфрамogerманиевую кислоту, молибденовольфрамogerманиевую кислоту, молибденотитановую кислоту, вольфрамтитановую кислоту, молибденовольфрамтитановую кислоту, цериймолибденовую кислоту, церийвольфрамовую кислоту, цериймолибденовольфрамовую кислоту, молибденокобальтовую кислоту, вольфрамокобальтовую кислоту, фосфорниобиевую кислоту, кремнийниобиевую кислоту и кремнийтанталовую

кислоту. Наиболее предпочтительными из них являются кремнийвольфрамовая кислота, фосфорвольфрамовая кислота, фосформолибденовая кислота, кремниймолибденовая кислота, вольфрамомолибденофосфорная кислота, вольфрамомолибденокремниевая кислота, вольфрамованадофосфорная кислота, вольфрамованадокремниевая кислота, борвольфрамовая кислота, бормолибденовая кислота и бормолибденовольфрамовая кислота.

Солями гетерополикислот могут быть соли металлов или ониевые соли, в которых атомы водорода кислоты, порученной конденсацией двух или большего количества неорганических кислородсодержащих кислот, частично или полностью замещены одним или большим количеством металлических или ониевых катионов. Металлы, которые замещают атомы водорода гетерополикислот, выбирают из группы, включающей металлы групп 1 (1A), 2 (2A), 11 (1B) и 13 (3B) развернутой формы Периодической таблицы элементов, такие как щелочные металлы, щелочноземельные металлы, медь, серебро, золото, алюминий, галлий, индий и таллий. В качестве примера ониевых солей могут быть названы аммониевые соли, получаемые из аммиака или амина. Среди солей гетерополикислот особенно предпочтительны соли лития, натрия, калия, цезия, магния, бария, меди, золота и галлия, при этом наиболее предпочтительными являются литиевая, натриевая и медная соли фосфорвольфрамовой кислоты и литиевая, натриевая и медная соли кремнийвольфрамовой кислоты.

В катализаторе, используемом по первому аспекту настоящего изобретения, пропорции компонентов (a) (b) могут преимущественно составлять 1г-атом от 0,025 до 500г-моль, в частности, 1г-атом от 0,1 до 400г-моль. Если количество компонента (b) составляет менее 0,025г-моль на г-атом палладия, то может заметно ускоряться реакция горения этилена. С другой стороны, если количество компонента (b) составляет более 500г-моль, то может снижаться активность реакции образования уксусной кислоты.

Катализатор может быть полезен в качестве вещества, содержащего лишь компоненты (a) и (b), однако он преимущественно используется нанесенным на носитель.

В составе катализатора палладий существует на носителе не в виде палладиевой соли гетерополикислоты, а в виде металлического палладия, а гетерополикислота или ее соль находятся в непосредственном контакте с ним. В итоге совместное воздействие металлического палладия и гетерополикислоты или ее соли делает катализатор чрезвычайно активным и селективным, так что катализатор обладает превосходной активностью в реакции получения уксусной кислоты и селективностью при низких температурах по сравнению с палладиевой солью гетерополикислоты (не прошедшая экспертизу патентная заявка Японии (Kokai) с номером 54-57488) или с трехкомпонентным палладий содержащим соединением кислорода (прошедшая экспертизу патентная заявка Японии (Kokoku) с номером 46-6763).

Металлический палладий может быть нанесен на носитель обычными способами. Например, носитель для катализатора можно погрузить в раствор растворимой соли, такой как хлорид палладия, натриевая соль тетрахлорпалладиевой кислоты, нитрат палладия, сульфат палладия и ацетат палладия, высушить, а соединение палладия восстановить до металла с помощью подходящего восстановительного агента, такого как водород или гидразин. Соль палладия может также вступать во взаимодействие со щелочью с образованием соответствующего оксида палладия или гидроксида палладия, который затем восстанавливают до металлического палладия. Соль щелочного металла после восстановления удаляют промывкой в воде. Количество палладия, которое необходимо нанести на носитель, преимущественно составляет от 0,01 до 6% вес, более предпочтительно от 0,1 до 2% от веса носителя. Использование палладия в количестве более 6% вес экономически нецелесообразно. Не существует специальных ограничений по способу нанесения палладия и гетерополикислоты или ее соли на подложку. Однако обычно целесообразно первым наносить палладий. Металлический палладий и гетерополикислоту можно нанести на носитель любым выбранным способом.

В качестве носителей в настоящем изобретении могут применяться любые вещества, которые обычно используются в качестве носителей и которые являются пористыми или могут быть сделаны пористыми путем гранулирования. Примерами веществ-носителей являются оксид кремния, диатомитовая земля, монтмориллонит, оксид титана, активированный уголь, оксид алюминия и алюмосиликат.

Для нанесения на носитель гетерополикислоты по настоящему изобретению применяют любые методы, такие как метод пропитки, метод испарения досуха, метод формования, метод прилипания. Однако после осаждения гетерополикислоты на подложку нежелательно проводить термическую обработку катализатора при температуре выше приблизительно 350°C, поскольку нагрев вызывает разрушение скелета гетерополикислоты, в результате активность и селективность катализатора в реакции получения уксусной кислоты снижаются.

В катализаторе, используемом по второму аспекту настоящего изобретения, компонент (c) может быть преимущественно выбран из меди, серебра, олова, свинца, сурьмы, висмута, селена и теллура. Металлический элемент компонента (c) может содержаться в виде металла или соединения указанного элемента.

Пропорции компонентов (a) (b) (c) преимущественно составляют 1г-атом, от 0,025 до 500г-моль от 0,005 до 10г-атом, более предпочтительно 1г-атом от 0,1 до 400г-моль от 0,01 до 5г-атом. Если количество компонента (b) составляет менее 0,025г-моль на г-атом палладия, то может заметно ускоряться реакция горения этилена. С другой стороны, если количество компонента (b) составляет более 500г-моль, то может снижаться активность реакции образования уксусной кислоты.

Наиболее предпочтительно катализатор

включает три компонента (a') металлический палладий, (b') по крайней мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей литиевую, натриевую и медную соли фосфоровольфрамовой кислоты и литиевую, натриевую и медную соли кремнийвольфрамовой кислоты, (c') по крайней мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей висмут, селен и теллур

Катализатор может быть полезен в качестве вещества, содержащего лишь компоненты (a), (b) и (c), однако он преимущественно используется нанесенным на носитель

В составе катализатора палладий существует не в виде палладиевой соли гетерополиокислоты, а в виде металлического палладия, а гетерополиокислота, ее соль или компонент (c) находятся в непосредственном контакте с ним. В итоге совместное воздействие металлического палладия и гетерополиокислоты, ее соли или компонента (c) делает катализатор чрезвычайно активным и селективным, так что катализатор обладает превосходной активностью в реакции получения уксусной кислоты и селективностью при низких температурах по сравнению с палладиевой солью гетерополиокислоты (не прошедшая экспертизу патентная заявка Японии (Kokai) с номером 54-57488) или с трехкомпонентным палладийсодержащим соединением кислорода (прошедшая экспертизу патентная заявка Японии (Kokoku) с номером 46-8783)

Нет специальных ограничений, касающихся способа получения катализатора, так что могут использоваться любые подходящие способы нанесения металлического катализатора на носитель. Удобно получать катализатор путем нанесения на соответствующий носитель подходящего соединения палладия и по крайней мере одного соединения металла или металлов, выбранных из металлов компонента (c), восстановления соединения или соединений известными удобными способами и нанесения, по крайней мере, одного соединения, выбранного из гетерополиокислот и их солей

Например, катализатор можно приготовить следующим образом

Соединение палладия и соединение, по крайней мере, одного металла, выбранного из металлов компонента (c), растворяют в подходящем растворителе, в порученный раствор помещают носитель, дают указанным выше компонентам прилипнуть к носителю, испаряя раствор, или осаждения их на носитель, добавляя осадитель, такой как раствор щелочи, прилипшие или осажденные компоненты восстанавливают с помощью подходящего восстановителя, такого как водород или гидразин, и наносят, по крайней мере, одно соединение, выбранное из гетерополиокислот и их солей

Нет специальных ограничений на порядок нанесения компонентов (a), (b) и (c) на носитель. Указанные вещества можно наносить одновременно или последовательно

Компонент (c) наносят не в виде солей гетерополиокислот, а осаждают отдельно от гетерополиокислот и их солей

Для нанесения гетерополиокислот удобно ис-

пользовать метод пропитки, метод упаривания досуха и метод прилипания

Не существует специальных ограничений относительно соединения палладия, используемого для приготовления катализатора. Типичными примерами соединения палладия являются галогениды палладия, такие как хлорид палладия, соли органических кислот, такие как ацетат палладия, нитрат палладия, оксид палладия, сульфат палладия, тетрахлорпалладат (II) натрия и т. п.

Обычно палладий можно осаждать на носитель в количестве предпочтительно от 0,01 до 6% вес, более предпочтительно в количестве от 0,1 до 2% вес от веса носителя. Использование палладия в количестве более 6% вес экономически нецелесообразно

Не существует специальных ограничений на каждое из соединений металлов компонента (c), которые могут быть использованы для приготовления катализатора по изобретению. Типичными примерами указанных соединений являются галогениды, такие как хлорид теллура, хлорид селена, хлорид сурьмы, хлорид висмута и хлорид меди, оксиды, такие как оксид теллура, оксид селена, оксид сурьмы, оксид висмута и оксид меди, нитраты, такие как нитрат висмута, нитрат меди, нитрат серебра и нитрат свинца, ацетат, такие как ацетат меди, ацетат олова и ацетат свинца, теллуровая кислота, теллуристая кислота, селеновая кислота, селенистая кислота, сульфид сурьмы, сульфид висмута и сульфат меди. Если необходимо, то можно использовать каждый из металлов

В качестве носителей в настоящем изобретении могут применяться любые вещества, которые обычно используются в качестве носителей и которые являются пористыми или могут быть сделаны пористыми путем гранулирования. Примерами веществ-носителей являются оксид кремния, диатомитовая земля, монтмориллонит, оксид титана, активированный уголь, оксид алюминия и алюмосиликат

В процессе осуществления настоящего способа поручения уксусной кислоты по реакции этилена и кислорода, преимущественно в присутствии воды, целесообразно поддерживать температуру реакции в интервале предпочтительно от 100 до 250°C, более предпочтительно в интервале от 140 до 200°C. Более того, на практике целесообразно устанавливать давление реакции в зависимости от оборудования в интервале от нормального давления до 30 кг/кв. см G, более предпочтительно в интервале от 1 до 15 кг/кв. см G

Газы, которые подаются в реакционную систему в способе по настоящему изобретению, преимущественно включают этилен, кислород и водяной пар, а в случае необходимости в качестве разбавителя можно использовать азот, диоксид углерода или инертный газ

В реакционную систему, исходя из общего количества подаваемых газов, вводят следующие количества газов: этилен - предпочтительно от 5 до 80%об, более предпочтительно от 10 до 50%об, кислород - предпочтительно от 1 до 15%об, более предпочтительно от 3 до 10 об и водяной пар - предпочтительно от 1 до 50%об, более предпочтительно от 5 до 30%об

При осуществлении способа по настоящему изобретению целесообразно в качестве исходного материала использовать этилен высокой чистоты. Однако этилен можно смешивать с небольшим количеством низшего насыщенного углеводорода, такого как метан, этан или пропан. Более того, можно подавать кислород, разбавленный инертным газом, таким как азот и оксид углерода, например в виде воздуха. Однако в случае рециклирования реакционного газа обычно целесообразно использовать кислород высокой чистоты, по крайней мере, с чистотой 99%.

Далее участие водяного пара в реакции по изобретению является желательным и заметно повышает ее активность и селективность в сторону образования уксусной кислоты.

Смесь реакционных газов предпочтительно пропускают над катализатором с удельной скоростью от 100 до 10000  $\text{Hr}^{-1}$ , наиболее предпочтительно от 300 до 5000  $\text{Hr}^{-1}$  в стандартном состоянии.

В качестве примера реакционных систем можно привести систему с закрепленным слоем, систему с псевдоожиженным слоем и т.п. Однако с практической точки зрения целесообразно использовать систему с закрепленным слоем, имеющую коррозионноустойчивые реакционные трубки, заполненные катализатором, описанным ниже.

#### Примеры

Настоящее изобретение предметно поясняется ниже со ссылкой на следующие примеры.

#### Пример 1

В водный раствор, содержащий 10г тетрагидропалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор попитался. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 10мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрагидропалладат (II) натрия до металлического палладия, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Носитель, содержащий металлический палладий, помещают 90мл водного раствора, содержащего кремнийвольфрамовую кислоту в количестве 20% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час.

15мл полученного катализатора помещают в реакционную трубку и пропускают через нее газобразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 7 : 30 : 13, при температуре 150°C и давлении 5кг/кв.см G со скоростью подачи 45 норм. л/час, осуществляя реакцию. Полученный газ охлаждают и конденсат полученной жидкости собирают и анализируют методом газовой хроматографии.

В итоге получают следующие результаты: выход уксусной кислоты в единицу времени составляет 93,1г/л час, селективность образования уксусной кислоты составляет 78,5%, селективность образования диоксида углерода составляет 142%.

#### Пример 2

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что вместо кремний-

вольфрамовой кислоты используют фосфор-вольфрамовую кислоту.

#### Пример 3

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что вместо кремний-вольфрамовой кислоты используют вольфрамомолибденокремниевую кислоту.

#### Пример 4

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что вместо кремний-вольфрамовой кислоты используют вольфрамомолибденофосфорную кислоту.

#### Пример 5

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что вместо кремний-вольфрамовой кислоты используют молибденованадокремниевую кислоту.

#### Пример 6

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что вместо кремний-вольфрамовой кислоты используют молибденофосфорную кислоту.

#### Пример 7

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1 за исключением того, что вместо кремний-вольфрамовой кислоты используют соль галлия кремнийвольфрамовой кислоты.

Соль галлия кремнийвольфрамовой кислоты получают, добавляя по каплям при перемешивании водный раствор, содержащий 0,045г нитрата галлия, к водному раствору, содержащему 9,6г кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 8

Повторяют процедуру, приведенную в примере 7, за исключением того, что вместо соли галлия кремнийвольфрамовой кислоты используют магниевую соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 9

Повторяют процедуру, приведенную в примере 7, за исключением того, что вместо соли галлия кремнийвольфрамовой кислоты используют соль галлия фосфорвольфрамовой кислоты.

#### Пример 10

Повторяют процедуру, приведенную в примере 7, за исключением того, что вместо соли галлия кремнийвольфрамовой кислоты используют литиевую соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 11

Повторяют процедуру, приведенную в примере 7, за исключением того, что вместо соли галлия кремнийвольфрамовой кислоты используют медную соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 12

Повторяют процедуру, приведенную в примере 1, за исключением того, что в качестве носителя вместо оксида кремния используют оксид титана.

#### Пример 13

В 75мл деионизованной воды растворяют 150г фосфорвольфрамовой кислоты. К полученному раствору по каплям добавляют раствор 25г нитрата цезия в 160мл деионизованной воды. Воду из полученного осадка упаривают на водяной бане и получают вещество, напоминающее глину. Это вещество добавляют к раствору 11,7г ацетата палладия в ацетоне, растворитель упаривают и

остаток высушивают на воздухе при температуре 150°C в течение 3час. Остаток растирают до образования частиц с диаметром от 1 до 2мм, подвергают термообработке на воздухе при температуре 200°C в течение 3час и восстанавливают в атмосфере водорода при температуре 250°C в течение 5час. Полученный катализатор используют в реакции. Остальные процедуры проводят так же, как описано в примере 1.

#### Сравнительный пример 1

В водный раствор, содержащий 10г тетрахлорпалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 10мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрахлорпалладат (II) натрия до металлического палладия. Полученный носитель тщательно промывают водой и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Полученный катализатор используют в реакции. Остальные процедуры проводят так же, как описано в примере 1.

#### Сравнительный пример 2

В 90мл водного раствора, содержащего кремнийвольфрамовую кислоту в количестве 20% от веса используемого носителя, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Полученный катализатор используют в реакции. Остальные процедуры проводят так же, как описано в примере 1.

#### Сравнительный пример 3

В раствор ацетона, содержащий 1,2г ацетата палладия, добавляют к водному раствору, содержащему молибденованадофосфорную кислоту в количестве 20% от веса используемого носителя. В полученный раствор помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Полученный носитель затем дополнительно нагревают на воздухе при температуре 320°C в течение 5час. Полученный катализатор используют в реакции. Остальные процедуры проводят так же, как описано в примере 1.

Результаты, полученные в примерах 1 - 13 и в сравнительных примерах 1 - 3, представлены в таблице 1 (см. в конце описания).

#### Пример 14

В водный раствор, содержащий 10г тетрахлорпалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 20мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрахлорпалладат (II) натрия до металлического палладия, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Носитель, содержащий металлический палладий, помещают 90мл водного раствора, содержащего 0,43г теллурида калия с тем,

чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Далее носитель, включающий металлический палладий и теллур, помещают в 90мл водного раствора, содержащего кремнийвольфрамовую кислоту ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) в количестве 30% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час.

15мл полученного катализатора помещают в реакционную трубку и пропускают через нее газообразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 6 : 30 : 14, при температуре 150°C и давлении 8кг/кв см со скоростью подачи 45 норм, л/час, осуществляя реакцию.

Полученный газ охлаждают и конденсат полученной жидкости собирают и анализируют методом газовой хроматографии.

В итоге получают следующие результаты: выход уксусной кислоты в единицу времени составляет 200г/л час, селективность образования уксусной кислоты составляет 85,5%, селективность образования диоксида углерода составляет 5,2%.

#### Пример 15

Повторяют процедуру, приведенную в примере 14, за исключением того, что количество теллурида калия составляет 0,86г.

#### Пример 16

Повторяют процедуру, приведенную в примере 15, за исключением того, что вместо кремнийвольфрамовой кислоты используют фосфоровольфрамовую кислоту ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).

#### Пример 17

Повторяют процедуру, приведенную в примере 15, за исключением того, что вместо кремнийвольфрамовой кислоты используют вольфрамованадофосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ ).

#### Пример 18

Повторяют процедуру, приведенную в примере 15, за исключением того, что вместо кремнийвольфрамовой кислоты используют молибденованадокремниевую кислоту ( $\text{H}_5\text{SiMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ), а реакцию осуществляют, пропуская газообразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 7 : 30 : 13 со скоростью подачи 45 норм, л/час и давлением 5кг/кв см G.

#### Пример 19

В водный раствор, содержащий 10г тетрахлорпалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 20мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрахлорпалладат (II) натрия до металлического палладия, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Носитель, содержащий металлический палладий, помещают 90мл водного раствора, содержащего 0,45г антимоната калия с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Далее носитель, включающий металлический палладий и сурьму, помещают в 90мл водного раствора, содержащего

кремнийвольфрамовую кислоту ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) в количестве 30% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час

Полученный катализатор используют для проведения реакции в условиях, приведенных в примере 14

#### Пример 20

Повторяют процедуру, приведенную в примере 14, за исключением того, что вместо водного раствора, содержащего теллурит калия, используют водный раствор уксусной кислоты, содержащий 0,34г нитрата висмута

#### Пример 21

В водный раствор, содержащий 10г тетрахлорпалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 20мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрахлорпалладат (II) натрия до металлического палладия, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час. В носитель, содержащий металлический палладий, помещают 90мл водного раствора, содержащего 0,14г селенита калия с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час. Далее носитель, включающий металлический палладий и селен, помещают в 90мл водного раствора, содержащего кремнийвольфрамовую кислоту ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) в количестве 30% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час.

15мл полученного катализатора помещают в реакционную трубку и пропускают через нее газобразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 5 : 30 : 15, при температуре  $160^\circ\text{C}$  и давлении 8кг/кв. см G со скоростью подачи 45 норм, л/час, осуществляя реакцию.

Полученный газ охлаждают и конденсат полученной жидкости собирают и анализируют методом газовой хроматографии.

#### Пример 22

В водный раствор, содержащий 10г тетрахлорпалладата (II) натрия, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, содержащего 18г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 20мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают тетрахлорпалладат (II) натрия до металлического палладия, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час. В носитель, содержащий металлический палладий, помещают 90мл водного раствора, содержащего 0,86г теллурита калия с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час. Далее носитель, включающий металлический палладий и теллур, помещают в 90мл водного раствора, содержащего магниевую соль кремнийвольфрамовой кислоты в

количестве 30% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 4час.

Магниевую соль кремнийвольфрамовой кислоты получают, растворяя 0,12г нитрата магния в воде и добавляя при перемешивании полученный раствор по каплям к водному раствору, содержащему 28,8г кремнийвольфрамовой кислоты.

15мл полученного катализатора помещают в реакционную трубку и пропускают через нее газобразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 6 : 30 : 14, при температуре  $160^\circ\text{C}$  и давлении 8кг/кв. см G со скоростью подачи 45 норм, л/час, осуществляя реакцию.

Полученный газ охлаждают и конденсат полученной жидкости собирают и анализируют методом газовой хроматографии.

#### Пример 23

Повторяют процедуру, приведенную в примере 22, за исключением того, что вместо магниевой соли кремнийвольфрамовой кислоты используют соль галлия кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 24

Повторяют процедуру, приведенную в примере 22, за исключением того, что вместо магниевой соли кремнийвольфрамовой кислоты используют литиевую соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 25

Повторяют процедуру, приведенную в примере 22, за исключением того, что вместо магниевой соли кремнийвольфрамовой кислоты используют натриевую соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 26

Повторяют процедуру, приведенную в примере 22, за исключением того, что вместо магниевой соли кремнийвольфрамовой кислоты используют цезиевую соль кремнийвольфрамовой кислоты.

#### Пример 27

Повторяют процедуру, приведенную в примере 16, за исключением того, что вместо теллурита калия используют 0,68г ацетата меди.

#### Пример 28

Повторяют процедуру, приведенную в примере 14, за исключением того, что вместо теллурита калия используют водный раствор уксусной кислоты, содержащий 0,81г ацетата олова.

#### Пример 29

Повторяют процедуру, приведенную в примере 16, за исключением того, что вместо теллурита калия используют 1,3г ацетата свинца.

#### Пример 30

Повторяют процедуру, приведенную в примере 14, за исключением того, что вместо теллурита калия используют 0,58г нитрата серебра.

#### Пример 31

Повторяют процедуру, приведенную в примере 14, за исключением того, что в качестве носителя используют оксид титана.

#### Пример 32

В 1 N водном растворе соляной кислоты растворяют 10г тетрахлорпалладата (II) натрия и 0,43г, помещают 250мл носителя на основе оксида кремния, имеющего размер частиц 5мм с тем, чтобы весь раствор поглотился. Полученный носитель помещают в 200мл водного раствора, со-



державшего 28г метасиликата натрия и оставляют на 20час. Затем к смеси добавляют 20мл 85%-ного водного раствора гидразина и восстанавливают смесь, полученный носитель промывают водой и сушат при температуре 110°C в течение 4час. Носитель, включающий металлический палладий и теллур, помещают в 90мл водного раствора, содержащего кремнийвольфрамовую кислоту в количестве 30% от веса носителя с тем, чтобы поглотить весь раствор, и сушат при температуре 110°C в течение 4час.

15мл полученного катализатора помещают в реакционную трубку и пропускают через нее газобразную смесь этилена, кислорода, водяного пара и азота в объемном отношении 50 : 6 : 30 : 14, при температуре 150°C и давлении 8кг/кв. см G со скоростью подачи 45 норм, л/час, осуществляя реакцию. Полученный газ охлаждают и конденсат полученной жидкости собирают и анализируют методом газовой хроматографии.

Результаты, полученные в примерах 14 - 32, представлены в таблице 2 (см. в конце описания).

Таблица 1

	Гетерополиокислота	Носитель	Выход уксусной кислоты в единицу времени (г/л час)	Селективность (%)		
				AcOH(*)	AcH(**)	CO <sub>2</sub>
Прим 1	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	93,1	78,5	5,5	14,2
Прим 2	фосфорвольфрамовая кислота	оксид кремния	83,3	78,0	5,0	16,0
Прим 3	вольфрамомолибденокремниевая кислота	оксид кремния	91,2	77,6	4,4	17,5
Прим 4	вольфрамомолибденофосфорная кислота	оксид кремния	75,1	76,5	4,1	19,2
Прим 5	молибденованадокремниевая кислота	оксид кремния	94,0	61,4	19,4	17,6
Прим 6	молибденофосфорная кислота	оксид кремния	68,5	77,5	4,6	17,8
Прим 7	Ga соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	90,4	80,1	4,1	15,6
Прим 8	Mg соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	90,8	79,7	5,5	14,8
Прим 9	Ga соль фосфорвольфрамовой кислоты	оксид кремния	75,6	74,8	3,2	21,8
Прим 10	Li соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	91,0	79,9	3,9	16,1
Прим 12	Si соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	90,9	78,6	4,9	16,4
Прим 13	кремнийвольфрамовая кислота	оксид титана	91,5	79,1	4,8	14,2
Сравн. пример 1	лишь металлический палладий	оксид кремния	0	0	0	100
Сравн. пример 2	лишь кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	0	0	0	0
Сравн. пример 3	Rd соль молибденованадофосфорной кислоты	оксид кремния	13,1	32,0	50,1	15,4

(\*) AcOH = уксусная кислота

(\*\*) AcH = уксусный альдегид

Таблица 2

Катализатор системы Pd – гетерополиокислота – компонент (с)

	Гетерополиокислота	Носитель	Компонент (с) (атомное отношение к Pd)	Выход уксусной кислоты в единицу времени (г/л час)	Селективность (%)		
					AcOH(*)	AcH(*)	CO <sub>2</sub>
Прим 14	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Te (0,05)	200	85,5	8,9	5,2
Прим 15	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Te (0,1)	160	79,5	16,1	4,2

19		44243		20			
Прим 16	фосфорвольфрамовая кислота	оксид кремния	Te (0,1)	110	83,8	10,7	5,2
Прим 17	вольфрамованадофосфорная кислота	оксид кремния	Te (0,1)	113	78,7	16,9	4,2
Прим 18	молибденованадокремниевая кислота	оксид кремния	Te (0,1)	129	51,6	37,7	9,9
Прим 19	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Sb (0,05)	150	80,0	9,8	10,1
Прим 20	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Bi (0,02)	155	80,2	8,8	10,6
Прим 21	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Se (0,02)	240	86,4	8,1	5,1
Прим 22	Mg соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	Te (0,1)	151	79,4	17,0	3,4
Прим 23	Ga соль фосфорвольфрамовой кислоты	оксид кремния	Te (0,1)	159	78,9	16,5	3,6
Прим 24	Li соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	Te (0,1)	159	79,7	16,6	3,6
Прим 25	Na соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	Te (0,1)	158	79,1	16,3	4,5
Прим 26	Cs соль кремнийвольфрамовой кислоты	оксид кремния	Te (0,1)	158	78,6	16,9	4,4
Прим 27	фосфорвольфрамсовая кислота	оксид кремния	Cu (0,1)	114	78,9	5,4	15,3
Прим 28	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Sn (0,1)	140	79,6	5,8	14,4
Прим 29	фосфорвольфрамовая кислота	оксид кремния	Pb (0,1)	115	77,4	5,5	16,8
Прим 30	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Ag (0,1)	132	76,4	5,9	15,0
Прим 31	кремнийвольфрамовая кислота	оксид титана	Te (0,05)	191	86,0	8,1	5,5
Прим 32	кремнийвольфрамовая кислота	оксид кремния	Te (0,05)	189	86,4	8,5	4,9

(\*) AsOH = уксусная кислота

(\*\*) AsH = уксусный альдегид