

Ця заявка являє собою часткове продовження заявки на патент США 09/207851, поданої 8 грудня 1998р. і включеної у даний опис як посилання.

Передумови створення винаходу

Цей винахід стосується каталізатора й носія каталізатора, що можуть бути використані у процесі одержання вінілацетатного мономера (ВАМ) у псевдозрідженому шарі, зокрема активного й селективного каталізатора реакції з одержанням ВАМ у псевдозрідженому шарі, придатного для використання у реакторі з псевдозрідженим шаром, причому каталітично активний метал повинно бути добре дисперговано у носії цього каталізатора.

Вінілацетатний мономер зазвичай одержують у газовій фазі реакцією етилену, оцтової кислоти і кисню в присутності каталізатора на носії у реакторі з нерухомим шаром. У реакторі цього типу носій, такий, як діоксид кремнію або оксид алюмінію, імпрегнують каталітичним металом, таким, як паладій, у сполуках із золотом і сіллю лужного металу, як правило, у формі ацетату. Вимога, яку ставлять до процесу, що проводиться у реакторі з нерухомим шаром, полягає у тому, що каталізатор на носії слід виготовляти у формі відносно великих структурних елементів, таких, як кульки, діаметр яких може дорівнювати 2-50мм або більше.

Згідно із відомими публікаціями, що стосуються каталізаторів нерухомого шару, паладій і золото розподіляють більш-менш рівномірно по всьому носії (див., наприклад, US 3275680, US 3743607, US 3950400, GB 1333449 і південноафриканський патент 687990). Оскільки газоподібні реагенти дифундують у великі каталітичні структурні елементи далеко не в бажаній мірі, багато дорогих металовмісних каталітичних компонентів усередині каталізатора залишаються невикористаними. В дальшому було розроблено каталізатори нерухомого шару, в яких більшість каталітичних металів наносили на зовнішню оболонку елементів каталізатора на носії. Так, наприклад, у патенті GB 1500167 описано каталітичну структуру, в якій принаймні дев'яносто відсотків паладію й золота розподіляють у тій зоні частинки носія, яка віддалена від поверхні не більше, ніж на тридцять процентів радіусу частинки. Крім того, в англійському патенті №1,283,737 вказується на те, що міру проникнення у пористий носій можна регулювати шляхом попередньої обробки цього носія лужним розчином, наприклад, карбонату натрію або гідроксиду натрію. Інший шлях одержання активного каталізатора описано у патенті US 4048096, а подальші способи виготовлення каталізатора з імпрегнованою оболонкою наведено у патентах US 4087622 і US 5185308. Каталізатори з імпрегнованою оболонкою, що містять крім паладію й золота такі елементи, як сполуки лантанідів, наведені у патенті US 5859287 і WO 99/29418. Під час виготовлення інших каталізаторів нерухомого шару, описаних в EP-A 0723810, перед додаванням паладію й золота носії з діоксиду кремнію можна імпрегнувати сіллю металу групи IA, IIA, IIIA або IVB і потім кальцинувати. Кожна з цих публікацій стосується насамперед виготовлення каталізатора нерухомого шару, що може бути використаний при одержанні вінілацетату.

Новітній шлях одержання вінілацетатного мономера полягає у застосуванні здійснюваного у псевдозрідженому шарі способу, в якому газоподібні реагенти безупинно контактують із невеликими частинками каталізатора на носії в умовах псевдозрідженого шару. Переваги способу одержання ВАМ у псевдозрідженому шарі полягають у простішій конструкції реактора із псевдозрідженим шаром у порівнянні з багатотрубочастим реактором із нерухомим шаром і збільшенні терміну служби каталізатора, що уможливорюється зменшенням кількості гарячих плям, типових для реактора з нерухомим шаром. Більш того, безперервне додавання свіжого каталізатора дозволяє зберегти максимальні робочі характеристики каталізатора, усунути необхідність його повної заміни й позбутися ризику простоїв. Завдяки тому, що кисень у реактор із псевдозрідженим шаром можна вводити у підвищеній концентрації, не утворюючи вогнебезпечної суміші, з'являється можливість підвищення продуктивності реакції. У патентах US 5591688, US 5665667 і US 5710318 описано спосіб виготовлення каталізатора реакції з одержанням вінілацетату псевдозрідженого шару або спосіб одержання вінілацетату в псевдозрідженому шарі.

У будь-якому випадку, типовий технічно прийнятний каталізатор реакції з одержанням ВАМ, незалежно від того, чи використовують його у реакторах із нерухомим або псевдозрідженим шаром, містить золото й матеріали з умістом металевого паладію, такі, як наведені у патенті US 5859287 й опублікованій заявці EP 0723810, що включені у цей опис як посилання. Вважається, що золото утворює з паладієм сплав і перешкоджає агломерації або спіканню паладієвих частинок протягом терміну служби каталізатора в умовах проведення процесу. Хоча у функції заміників золота в каталітичних системах пропонувалося використовувати інші метали, було встановлено, що, урахувавши такі фактори, як активність і селективність, для каталізатора у формі частинок потрібне золото. Однак золото – це дорогий компонент. Таким чином, виникає потреба в розробленні технічно ефективного каталізатора, вміст золота в якому був би необов'язковим або зведеним до мінімуму.

Крім того, усе ще існує необхідність у розробленні каталізаторів реакції з одержанням ВАМ, насамперед каталізаторів псевдозрідженого шару, які б мали більш ефективну активність/селективність і які були б стійкішими до зносу. Як вказано у цьому описі, запропоновані каталізатор і носій каталізатора мають необхідні з технічного погляду характеристики активності/селективності без використання золота у функції каталітичного компонента. Більш того, у звичайних умовах псевдозрідженого шару каталітичні частинки за даним винаходом, як правило, виявляються стійкішими до зносу.

Стислий виклад суті винаходу

Каталітично активний матеріал, що може бути використаний з метою одержання вінілацетатного мономера з етилену, оцтової кислоти й кисневмісного газу в умовах псевдозрідженого шару, включає пористий мікросферичний носій, який містить каталітично активні паладієві кристаліти, тонко дисперговані у носії. Цей каталітичний матеріал не потребує введення золота для підтримання активності й селективності.

Спосіб виготовлення каталізатора реакції з одержанням вінілацетату псевдозрідженого шару, протягом здійснення якого каталітично активні дрібні паладієві кристаліти тонко диспергуються у носії, включає диспергування того чи іншого металовмісного матеріалу, що виявляє спорідненість до паладію, у носії з одержанням високодисперсних кристалітів паладію. Металовмісні матеріали, що виявляють спорідненість, можна диспергувати шляхом імпрегнування попередньо підготовленого мікросферичного носія або глибоко

вести у носій до імпрегнування розчинними паладієвмісними матеріалами.

Опис бажаних варіантів здійснення цього винаходу

Каталізатори реакції з одержанням вінілацетату за даним винаходом, що можуть бути використані у реакторі з псевдозрідженим шаром, включають каталітично активні паладієві кристаліти, тонко дисперговані у мікросферичних носіях. Вважається, що дрібні, тонко дисперговані кристаліти зберігають каталітичну активність й селективність без уведення у каталітичний матеріал золота.

Згідно з одним із варіантів здійснення цього винаходу, каталітично активні паладієві кристаліти вводять у частинку носія, придатну для використання у реакторі з псевдозрідженим шаром, таким чином, щоб ці кристаліти було добре дисперговано у внутрішній зоні частинки. У бажаних варіантах виконання каталізаторів паладієві кристаліти містяться у внутрішній зоні каталітичної частинки, а не сконцентровані на поверхні. Хоча концентрація паладієвих кристалітів може змінюватися від споду поверхневого шару до центру частинки, на ПЕМ-мікрофотографії паладієві кристаліти здаються тонко диспергованими, тобто їх практично рівномірно розподілено у внутрішній зоні без явних агломерацій. У порівнянні з частинками, сформованими аналогічним шляхом із використанням паладію й золота, що характеризуються наявністю значної кількості агломерованих Pd/Au-кристалітів, бажаніша структура каталітичної частинки за даним винаходом відрізняється невеликою кількістю агломерованих паладієвих кристалітів, якщо вони взагалі існують.

Середній діаметр паладієвих кристалітів у каталітичних частинках за цим винаходом, як правило, не перевищує ~20 нанометрів (нм). У бажаних варіантах виконання каталізаторів за даним винаходом розміри металевих кристалітів у каталітичній частинці, у тому числі паладієвих кристалітів, не досягають ~15нм, у найкращому варіанті - ~10нм. Зазвичай, розміри кристалітів знаходяться в межах ~5 - ~15нм.

З метою одержання тонкодисперсних паладієвих кристалітів усередині матеріалу мікросферичного носія за цим винаходом, металевий матеріал, що сполучає паладій і виявляє до нього спорідненість, необхідно добре диспергувати усередині частинки носія. До цих металевих матеріалів, що виявляють спорідненість, належать лантаниди, такі, як лантан і церій, і метали групи 3 і групи 4 (Періодичної системи елементів ІЮПАК), такі, як титан і цирконій. На відміну від золота, що при використанні утворює сплав золото/паладій, ці метали, які виявляють спорідненість, коли їх добре дисперговано у частинках носія, не призводять до агломування паладієвих кристалітів. Таким чином, якщо не існує агломерації, паладієві кристаліти повинні мати більшу питому площу поверхні, тобто буде поширено каталітичні ділянки.

Один із способів виготовлення каталітично активних матеріалів на носіях, запропонований у даному винаході, включає введення розчинів паладію і металовмісних матеріалів, що виявляють спорідненість, у контакт із попередньо підготовленим носієм у формі частинок. Усі металовмісні матеріали повинні бути цілком розчинними у середовищі придатного розчинника, бажано у воді, за температури, достатньо низької для того, щоб у процесі виготовлення агломерати металу не накопичувалися на частинці носія. У бажаному варіанті імпрегнування розчинними металовмісними матеріалами здійснюють за кімнатної температури. Отже, розчинник у функції середовища і металовмісний матеріал вибирають таким чином, щоб досягти повної розчинності, бажано за кімнатної температури, зокрема за 10-40°C, зазвичай за 20-30°C. Як вказано нижче, імпрегнований носій відновлюють з одержанням усередині частинки носія металевих кристалітів, що, як вважається, являють собою каталітично активні ділянки. У бажаному варіанті після імпрегнування здійснюється реакція відновлення, хоча з метою спрощення роботи з матеріалами можна провести проміжне сушіння каталітичних частинок. При цьому немає необхідності у "фіксуванні" розчинних солей металів на носії лужними матеріалами, що має бути проведеним перед реакцією відновлення під час виготовлення каталізаторів із "оболонкою" для псевдозрідженого шару.

За іншим способом виготовлення каталітично активних матеріалів на носіях, метал, що виявляє спорідненість, рівномірно диспергують по всьому матеріалу носія, а не імпрегнують пори носія звичайною фізичною сумішшю двох матеріалів або металовмісними матеріалами, які виявляють спорідненість, із наступним кальцинуванням. Так, наприклад, під час виготовлення пористого носія з діоксиду кремнію, що може бути використаний за даним винаходом, оксид металу, який виявляє спорідненість, такий, як оксид церію, оксид титану або оксид цирконію, можна вводити до золю діоксиду кремнію у процесі виготовлення носія. У бажаному варіанті здійснення способу, перед розпилювальним сушінням, у результаті якого утворюються частинки носія, що використовуються за даним винаходом, оксид металу, який виявляє спорідненість, заміщує певну кількість частинок діоксиду кремнію, введених у золь діоксиду кремнію. У іншому бажаному варіанті, протягом формування частинок носія каталізатора може використовуватися золь оксиду металу, що виявляє спорідненість. У попередньо підготовлені носії, що використовуються за цим винаходом, можна вводити суміші оксидів металів, які виявляють спорідненість. У попередньо підготовлених носіях каталізаторів за даним винаходом, що включають гомогенно розподілені оксиди металів, які виявляють спорідненість, такий оксид являє собою оксидну частину пористої структури носія.

У ще одному варіанті розчинами металовмісних матеріалів, що виявляють спорідненість, можна імпрегнувати попередньо сформовані, тісно зв'язані зі структурою носія частинки носія, що містять оксиди металів, які виявляють спорідненість.

Каталізатор, що може бути використаний за даним винаходом, наносять на матеріал у формі мікросферичних частинок, придатних для проведення процесу у псевдозрідженому шарі. Як добре відомо у галузі технології псевдозрідженого шару, ці частинки повинні бути достатньо малими, щоб у реакційних умовах їх можна було підтримувати у псевдозрідженому стані, й у той самий час мати достатню стійкість до зносу, завдяки якій під час проведення процесу зникла б необхідність у замінах надмірних кількостей каталізатора. Більш того, хоча звичайні розміри частинок не повинні бути настільки великими (розміри частинок визначають за їхніми середніми діаметрами), щоб підтримання їх у псевдозрідженому стані було пов'язано з технологічними проблемами, не повинно утворюватися й надмірної кількості дуже малих частинок (дріб'язку), що важко видалити із системи і які можуть засмітити газові рециркуляційні лінії. Таким чином, зазвичай прийнятні розміри каталітичних частинок псевдозрідженого шару розподіляються між більш великими й дрібнішими частинками у певних, передбачених для цих частинок інтервалах.

Під час здійснення способу за цим винаходом, розміри принаймні 50% частинок, як правило, не досягають ~105мкм, у бажаному варіанті цієї відмітки не досягають принаймні 75% частинок, найкраще, якщо це буде принаймні 85%. У типовому каталізаторі, що може бути використаний за даним винаходом, на долю частинок, розміри яких перевищують 105мкм, припадає менше, ніж 1-5%. Більш того, розміри менше, ніж 50% частинок, як правило, не досягають 44мкм, у бажаному варіанті цієї відмітки не будуть досягати розміри менше, ніж 35% частинок. Типовий каталізатор може містити приблизно 25-30% частинок, розміри яких не досягають 44мкм. Каталізатор, що може бути використаний за цим винаходом, буде містити принаймні 50% частинок із середнім діаметром, що коливається в межах 44-88мкм. Для фахівців у цій галузі техніки повинно бути зрозумілим, що розміри частинок у 44, 88 і 105мкм - це довільно вибрані значення у тому відношенні, що вони базуються на розмірах комірок стандартних сит. Розміри частинок і розподіл частинок за розмірами можна визначити за допомогою автоматичного лазерного приладу, такого, як Microxас 100.

Мікросферичні частинки, що можуть бути використані за даним винаходом, повинні мати пористість, достатню для того, щоб відбувалися дифузія газоподібних реагентів у частинку й контактування з каталітичними ділянками, введеними усередину частинки.

Таким чином, пористість повинна бути достатньо великою для того, щоб газу мали можливість дифундувати. Однак частинка з надмірно великою пористістю, як правило, або має недостатню стійкість до зносу, або питому площу поверхні, недостатню для каталітичної активності. Пористість (визначається ртутною порометрією) придатної мікросферичної частинки, як правило, знаходиться в межах ~0,2-0,7см³/г. Однак бажаніше, коли об'єм пор частинки коливається у діапазоні ~0,3-0,65см³/г, у найкращому варіанті ~0,4-0,55см³/г.

Питома площа поверхні (визначається за методом BET) використовуваних за цим винаходом частинок із середніми діаметром і пористістю, як правило, перевищує приблизно 50м²/г і може досягати ~200м²/г. За даними вимірів, типова питома площа поверхні коливається у діапазоні ~60 - ~125м²/г.

Хоча носії з діоксиду кремнію є найбажанішими за даним винаходом, тут можна використовувати й інші оксиди, якщо тільки сформовані частинки мають відповідні розміри й достатню пористість, які дають можливість розмістити необхідні каталітичні матеріали. До цих оксидів належать оксид алюмінію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид цирконію і їхні суміші.

Зазвичай використовувані носії, насамперед носії з діоксиду кремнію, наведено у патенті US 5591688, що включено у даний опис ж посилання. У випадку використання цих носіїв мікросферичні частинку формують шляхом розпилювального сушіння суміші золю діоксиду кремнію з частинками діоксиду кремнію з наступними сушінням і кальцинуванням. У процесі виготовлення носія з діоксидом кремнію у формі частинок змішують принаймні 10мас.%, у найкращому варіанті принаймні 50мас.%, золю діоксиду кремнію. Прийнятним діоксидом кремнію у формі частинок є біла сажа, така, як продукт Aerosil® (фірми Degussa Chemical Company). Типовий матеріал із діоксиду кремнію у формі частинок характеризується високою питомою площею поверхні (приблизно 200м²/г) при практично повній відсутності мікропор і, як правило, складається з агрегатів (із середнім діаметром у декілька сотен нанометрів) індивідуальних частинок із середнім діаметром приблизно 10нм (більше, ніж 7нм). У бажаному виконанні, діоксид кремнію є вільним від натрію. Діоксид кремнію у формі частинок уводять до суміші у кількості, достатній для досягнення цільової пористості в одержуваній частинці носія. Кількість діоксиду кремнію у формі частинок може досягати 90мас.%, і, як правило, кількість діоксиду кремнію у формі частинок у цій суміші знаходиться в інтервалі 10-50мас.%. Зазвичай суміш золь діоксиду кремнію/діоксид кремнію у формі частинок сушать розпилюванням за підвищеної температури близько 115-280°C, бажано 130-240°C, із наступним кальцинуванням за температури, що звичайно дорівнює 550-700°C, у бажаному варіанті 630-660°C. Згідно з одним із варіантів здійснення даного винаходу, частину діоксиду кремнію у формі частинок або його весь можна замінити металовмісним матеріалом, що виявляє спорідненість, таким, як оксид церію, діоксид титану, діоксид цирконію або оксид лантану. Цими оксидами, як правило, заміняють 0,5-20мас.% або більше, у бажаному варіанті 1-5мас.%, діоксиду кремнію у формі частинок.

За іншим варіантом, золь можна приготувати з оксиду, відмінного від діоксиду кремнію, або у сполучі з діоксидом кремнію. У цьому варіанті порошкоподібний оксид додають у золь, такий, як золь оксиду церію, діоксиду титану, діоксиду цирконію, як це описано вище для матеріалів із діоксиду кремнію, і результуючу суміш сушать розпилюванням із формуванням частинки носія каталізатора. Як порошкоподібний матеріал можна використовувати діоксид кремнію, оксид металу, що виявляє спорідненість, або їхню сполуку. Можуть застосовуватися й інші сумісні оксиди металів, при цьому необхідно тільки забезпечити такий розподіл металу, який виявляє спорідненість, в частинці, що буде достатнім для виготовлення каталізатора за цим винаходом. Кінцева частинка повинна бути мікросферичною і пористою, як це зазначено вище, й повинна містити метал, що виявляє спорідненість, розподілений по всій каталітичній частинці таким чином, щоб у результаті введення паладію і наступної реакції відновлення забезпечувався розподіл паладійових кристалітів за даним винаходом.

Хоча виготовлення каталізаторів за цим винаходом, як правило, не потребує присутності золота для стабілізації активності й селективності, золото можна додавати як необов'язковий компонент, насамперед із метою зберігання тривалої стабільності або цілісності. Уведення золота у каталітичну частинку має сенс, коли у процесі виготовлення метал, що виявляє спорідненість (наприклад, Се), уводять усередину попередньо підготовленого носія. Однак кількість золота при цьому, як правило, буде меншою, ніж та кількість, у якій його використовують у складі звичайних каталізаторів, його вміст у каталітичному матеріалі може досягати 5мас.%, бажаніше 3мас.%, і навіть набагато менше, ніж 1мас.%.

Рекомендований золь діоксиду кремнію, що може бути використаний за даним винаходом, включає частинки діоксиду кремнію з середнім діаметром, що звичайно перевищує 20нм, причому розмір цих частинок може досягати приблизно 100нм або більше. У бажаному варіанті золі включають частинки діоксиду кремнію розміром, що знаходиться в інтервалі ~40-80нм. Найбажанішим є золь діоксиду кремнію Nalco 1060, оскільки частинки діоксиду кремнію з відносно великими середніми розмірами (60нм) упаковуються не так щільно, як менші частинки золю (~20нм, як у типі 2327 фірми Nalco). Із золю з більш великими розмірами частинок

одержують кінцевий носій із підвищеною пористістю у мезопористому регіоні й меншим об'ємом мікропор.

Придатний каталізатор включає також сіль лужного металу (найбажаніше калію) в функції промотору в кількості, що досягає ~10мас.%, у бажаному варіанті 5-8мас.%, найбажаніше ~4мас.% (у перерахуванні на лужний метал). Каталізатор, як правило, включає принаймні 0,1мас.%, у найбажанішому варіанті принаймні 1мас.% лужного металу. Типова каталітична композиція включає 0,5-2мас.% паладію й 1-3мас.% калію. Бажано, якщо в функції сілі діє ацетат. Звичайно сіль лужного металу додають після імпрегнування паладієвим матеріалом і наступної реакції відновлення у формі розчину, застосовуючи для регулювання кількості солі лужного металу, що наноситься на каталітичну частинку, метод початкової вологості. У іншому варіанті лужний метал можна вводити у перший імпрегнвальний розчин.

Каталізатор, що може бути використаний за цим винаходом, як правило, містить від принаймні ~0,1мас.%, бажано від принаймні 0,2мас.% паладію до ~5мас.%, у бажанішому варіанті до 4мас.% паладію. Як зазначено вище, для регулювання кількості паладію на носії, у найкращому варіанті паладій уводять у матеріал носія методом початкової вологості.

Кількість використовуваного металу, що виявляє спорідненість, порівняння (хоча необов'язково еквівалентна) із кількістю паладію, яку необхідно ввести у каталізатор. Каталізатор може включати від принаймні ~0,1мас.%, бажано від принаймні 0,2мас.%, до ~10мас.%, або, у найбажанішому варіанті, до 5мас.% металу, що виявляє спорідненість.

У процесі виготовлення каталізатора за цим винаходом металовмісні (наприклад, такі, як паладіє- і церієвмісні) матеріали, імпрегновані усередину носія, відновлюють шляхом уведення у контакт із відповідним відновником. У результаті реакції відновлення імпрегнований паладієвмісний матеріал перетворюється на, каталітично активні паладієві кристаліти з нульовою валентністю, [Pd(0)]. До типових відновників, відомих у цій галузі техніки, відносяться водень, гідриди, алкани, алкени, гідазин і т.п. Для відновлення металовмісного матеріалу бажано використовувати гідазин (у найбажанішому варіанті у водному розчині). Найкраще проводити реакцію відновлення водним розчином гідазину після імпрегнування. Для завершення реакції, як правило, використовують надлишок відновника.

У бажаному варіанті, для видалення надлишку відновника, так само як і небажаних аніонів, таких, як галогеніди, імпрегновані й відновлені каталітичні частинки промивають відповідними розчинниками, такими, як вода. Промивання можна здійснювати кілька разів порціями промивної рідини до моменту досягнення цільового вмісту забруднюючих домішок. Перед додаванням промотору, такого, як ацетат калію, промиті частинки зазвичай повільно сушать.

Бажаний спосіб виготовлення каталізатора за даним винаходом включає введення розчинів паладію і принаймні одного металовмісного матеріалу, що виявляє спорідненість, у контакт із попередньо сформованими мікросферичними частинками пористого носія. Металовмісний матеріал повинний бути повністю розчиненим у середовищі розчинника за температури, достатньо низької для того, щоб у процесі виготовлення у частинці носія не накопичувалися агломерати цього матеріалу. У бажаному варіанті імпрегнування розчинним металовмісним матеріалом здійснюють за кімнатної температури. Отже, розчинник як середовище і металовмісний матеріал вибирають таким чином, щоб досягти повної розчинності, у бажаному варіанті за кімнатної температури. До зазвичай використовуваних солей металів відносяться галогеніди, а типовим розчинником є деіонізована або дистильована вода. Типові розчинні солі, що можуть бути використані за цим винаходом, включають солі тетрахлорпаладієвої кислоти, такі, як тетрахлорпаладати натрію або калію, хлорид паладію або дигідрат хлориду паладію, селенат паладію, сульфат паладію, тетраамінпаладій(III)хлорид і т.п. Найбажанішим є тетрахлорпаладат. Аналогічним чином можуть використовуватися інші розчинні солі металів у функції металовмісних матеріалів, що виявляють спорідненість, такі, як хлориди, броміди, йодиди, нітрати. Як правило, використовують галогенідні солі, у бажаному варіанті хлоридні солі. Оскільки ацетатні солі паладію й металів, що виявляють спорідненість, розчиняються у воді або в оцтовій кислоті неповністю, під час здійснення даного винаходу ці солі, як правило, не застосовуються.

Відомо про декілька методів імпрегнування цими розчинними солями металів частинок носія. Кращим методом імпрегнування розчинами солей є метод початкової вологості, в якому вимірюють кількість розчину солі, необхідну для заповнення пор носія без використання надлишку розчину. Таким чином цільову кількість паладіє- й інших металовмісних матеріалів можна наносити на носій, розраховуючи кількість металів і об'єм розчину, необхідні для заповнення пор. Оскільки імпрегнований розчином носій, як правило, піддають повільному сушінню без промивання, у носій зазвичай уводять усі метали імпрегнувального розчину.

Протягом здійснення способу попередньо сформовані мікросферичні частинки носія імпрегнують із застосуванням методу початкової вологості розчином (або розчинами) солей металів (паладію і принаймні одного металу, що виявляє спорідненість). Сполуки активного металу, паладію й металовмісного компонента, що виявляє спорідненість, розчиняють у придатному розчиннику у відповідних відношеннях. Далі у розчин, що містить каталітично активний метал (Pd) і металовмісний матеріал, який виявляє спорідненість, уводять матеріал носія й перемішують, забезпечуючи імпрегнування матеріалу носія у формі мікросферичних частинок активним металом і промоторним елементом. Імпрегнований носій каталізатора повільно сушать за підвищеної температури, наприклад, 40-80°C, зазвичай протягом ночі. У бажаному варіанті імпрегновані металовмісні матеріали відновлюють з одержанням активних паладієвих кристалітів, промивають з метою видалення галогеніду й відновника і сушать. Висушений матеріал уводять у другий розчин, що містить промоторну сіль лужного металу, у бажаному варіанті ацетат калію. Цей другий розчин нагрівають з метою випарювання розчинника з одержанням висушеного каталізатора, як це викладено вище. Кінцевий сухий каталізатор можна застосовувати у процесі одержання вінілацетату із вихідної реакційної суміші, що найбажаніше складається з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, у реакторі з псевдозрідженим шаром.

У бажаному варіанті імпрегнвальні солі у функції металовмісних матеріалів (Pd і метали, що виявляють спорідненість) розчиняють в одній порції розчинника. Розчинник використовують у такій кількості, щоб об'єм

пор носія було повністю заповнено першим розчином. Однак у деяких випадках цільовий металовмісний матеріал, який виявляє спорідненість, може виявитися нерозчинним у речовині, що діє в функції розчинника для інших використовуваних металовмісних сполук. За цих умов носій імпрегнують розчином, що включає деякі металовмісні компоненти, а потім імпрегнують другим розчином з умістом решти компонентів. До придатних розчинників належать вода й леткі органічні розчинники, такі, як карбонові кислоти з чотирма або менше атомами вуглецю, спирти, прості ефіри, складні ефіри й ароматичні сполуки. Найкращий розчинник - це вода. У іншому варіанті метали, що виявляють спорідненість, можна наносити на готовий каталізатор шляхом їхнього уведення протягом процесу формування мікросферичних частинок носія.

Каталізатори за цим винаходом можна використовувати у реакторі з псевдозрідженим шаром, проводячи реакцію етилену й оцтової кислоти з киснем і одержуючи вінілацетат у псевдозрідженому шарі. Реакційну температуру доцільно підтримувати в інтервалі $\sim 100-250^{\circ}\text{C}$, у бажаному варіанті $130-190^{\circ}\text{C}$. Прийнятний манометричний тиск протягом реакції коливається у діапазоні $\sim 50-200$ фунтів/кв.дюйм (3-14 бар), бажано 75-150 фунтів/кв.дюйм (5-10 бар). У реакторі з псевдозрідженим шаром частинки каталізатора підтримують у псевдозрідженому стані, пропускаючи крізь систему достатній газовий потік. У бажаному варіанті швидкість цього газового потоку підтримують на рівні, близькому до мінімальної швидкості, необхідної для забезпечення стабільності псевдозрідженого стану частинок. Надлишкова швидкість потоку може викликати проскакування газу крізь реактор, що знижує ефективність перетворення. З метою стабілізування активності протягом цього процесу, можна завантажити додаткову кількість промоторної солі лужного металу.

Нижче, виключно з ілюстративними цілями, наведено зразки, одержані протягом здійснення даного винаходу у бажаному варіанті.

Зразки 1-9 і порівняльний експеримент А.

З метою випробування каталітичних матеріалів за цим винаходом було проведено цілий ряд звичайних і порівняльних експериментів. Під час цих експериментів попередньо сформовані мікросферичні частинки носія (описаних нижче носія 1 або носія 2), використовуючи метод початкової вологості, імпрегнували водним розчином повністю розчиненого тетрахлорпаладату натрію разом із водним розчином повністю розчиненої тієї чи іншої сполуки металу, що виявляє спорідненість. Згідно з цим методом було відмірено певну кількість імпрегнувального розчину й за кімнатної температури її ввели у контакт із носієм у кількості, достатній виключно для заповнення пор носія без надлишкової рідини. Кінцеву імпрегновану тверду речовину сушили за температури 60°C протягом ночі. Висушену тверду речовину, в яку вводили металовмісні матеріали, відновлювали водним розчином гідразину (приготовленим із використанням 3г гідразингідрату й 80мл води), таким чином проводячи реакцію відновлення цих металовмісних матеріалів, результуючий розчин фільтрували, а твердий матеріал декілька разів промивали деіонізованою водою з метою видалення гідразину і залишків хлориду, яке перевіряли тестуванням із нітратом срібла. Результуючу тверду речовину сушили протягом ночі за температури 60°C , з використанням методу початкової вологості додатково імпрегнували водним розчином ацетату калію, узятим у кількості, достатній для введення у каталізатор цільової кількості калію, і протягом ночі сушили за температури 60°C . Приблизно два грами отриманого каталітичного матеріалу сполучали з інертним розріджувачем (Ce/K або Al/K на носії 1, який за реакційних умов виявився інертним) з одержанням у цілому приблизно 30см^3 твердої речовини. Усю цю тверду речовину завантажували у мікрореактор, як наведено нижче. Отримані результати подано у таблиці 1.

Виготовлення носія

Формувалися й використовувалися у зразках, одержаних протягом здійснення даного винаходу, попередньо отримані мікросферичні частинки носіїв двох типів: (1) носія, що включав 100% діоксиду кремнію і (2) носія, що включав діоксид кремнію у сполуках з іншими інертними носіями, такими, як оксид алюмінію, оксид церію, діоксид титану і діоксид цирконію. Перед застосуванням носії просівали і протягом виготовлення каталізатора застосовувався певний розподіл частинок за розмірами:

розміри 5% частинок не досягають 105мкм, але перевищують 88мкм,
розміри 70% частинок не досягають 88мкм, але перевищують 44мкм,
розміри 25% частинок не досягають 44мкм.

Носій 1

Носій 1 виготовляли шляхом розпилювального сушіння суміші золю діоксиду кремнію Nalco 1060 (фірми Nalco Chemical Company) і діоксиду кремнію Aerosil® 200 фірми Degussa (Degussa Chemical Company) згідно з патентом US 5591688. У найкращому виконанні, 80% діоксиду кремнію надходило у носій від золю, а 20% - від продукту Aerosil®. Висушені розпиленням мікросфери кальцинували на повітрі протягом 4 годин за температури 640°C .

Носій 2

Цілий ряд носіїв було виготовлено шляхом розпилювального сушіння суміші золю діоксиду кремнію Nalco 1060 фірми Nalco (Nalco Chemical Company), діоксиду кремнію Aerosil® 200 фірми Degussa (Degussa Chemical Company) і додаткового оксиду, такого, як оксид церію, діоксид титану, діоксид цирконію, оксид алюмінію і суміші діоксид кремнію/оксид алюмінію (такі, як продукти Aerosil® MOX 170 або Aerosil® COK 84). У найкращому виконанні, 80% діоксиду кремнію надходило у носій від золю, 20% - від продукту Aerosil®, а 1-3мас.% продукту Aerosil® заміщували оксидами церію або титану. Висушені розпиленням мікросферичні частинки носія з умістом церію кальцинували на повітрі протягом 4 годин за температури 640°C .

Випробування у реакторі

Готові каталізатори випробували у реакторі лабораторного типу з псевдозрідженим шаром із максимальною каталітичною ємністю 40см³. Каталізатор використовували в кількості, достатній для того, щоб конверсія кисню не перевищувала 30%, що дозволяло безпосередньо порівняти активність каталізаторів. Загальний об'єм каталізатора у 30см³, що завантажувався у реактор, одержували, змішуючи достатню кількість описаного вище інертного матеріалу у формі мікросферичних частинок із активним каталізатором, що здійснювалося до початку випробування. Реактор був устаткований двома отворами для впуску вихідної реакційної суміші, причому етилен, оцтова кислота, кисень і деяка кількість азоту надходили у реактор крізь

нижній отвір, а через центральний отвір подавався тільки азот.

Тиск у реакторі регулювався за допомогою регулятора протитиску, температуру в реакторі підтримували на рівні 152°C й усі лінії, що вели до реактора й відходили від нього, було устатковано нагрівальними засобами, за допомогою яких температура на цих лініях підтримувалася на рівні 160±5°C.

Із газоподібним потоком, що відходив із реактора, було проведено безперервний аналіз із використанням газового хроматографа фірми Hewlett Packard моделі 5890, устаткованого як термокондуктометричним детектором (ТКД), так і полуменевіоізаційним детектором (ПІД). Кисень, азот, етилен і діоксид вуглецю розділили у колонці з молекулярним ситом 13х паралельно з 23% SP1700 на 80/100 Chromosorb PAW й провели їхнє кількісне визначення за допомогою ТКД. Вінілацетат і оцтову кислоту було розділено у капілярній колонці з 4% DP-1701, а їхнє кількісне визначення здійснили на ПІД.

Виходячи з цих даних, розраховували активність (у грамах одержуваного вінілацетату на кілограм каталізатора на годину) і селективність (кількість молей одержуваного вінілацетату на моль вихідного етилену).

Таблиця

Зразок (експеримент)	Тип носія - розріджувач	Ai, мас. %	Pd, мас. %	K, мас. %	Імпрегнувальний метал, що виявляє спорідненість (мас. %)	Метал, що виявляє спорідненість у носії (мас. %)	Активність, г ВАМ/кг кат./год.	Селективність до ВАМ за етиленом (%)
A	I-Au/K	0,65	1,60	2,80	-	-	1617	94,6
1	I-Ce/K	-	1,60	2,74	Ce (0,60)	-	2174	94,8
2 ¹	I-Ce/K	-	0,81	2,65	Ce (1,16)	-	2774	91,8
3	I-Au/K	-	1,61	2,80	La (0,65)	-	1772	93,9
4	II-Ce/K	0,56	1,38	2,51	-	Ce (0,2)	1857	94,6
5	II-Ce/K	-	1,41	2,52	-	Ce (0,2)	1846	98,9
6	II-Ce/K	-	1,50	2,66	Ce (0,57)	Ce (0,6)	1752	92,1
7	II-Au/K	0,54	1,42	2,67	-	Ti (0,4)	1858	91,9
8	II-Au/K	-	1,44	2,66	-	Ti (0,6)	2158	94,2
9	II-Ce/K	-	1,41	2,70	Ce (0,65)	Ti (0,6)	2007	94,7

Примітка:

¹метали, відновлені у потоці розрідженого водню (1%-ного в азоті) за температури 180°C.

Ці дані свідчать про те, що для стабілізації активності й селективності каталізаторів за даним винаходом не потрібне золото. Більш того, каталізатори за цим винаходом з умістом церію під час проведення випробування у псевдозрідженому шарі демонстрували підвищену стійкість до зносу.

Не зважаючи на те, що даний винахід вище проілюстровано за допомогою конкретних варіантів його здійснення, для фахівців у цій галузі повинно бути зрозумілим, що ці методи можна модифікувати, не виходячи за рамки формули винаходу.