

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/44



[12] 发明专利说明书

B01J 31/04 B01J 37/02

C07C 67/00 C07C 67/04

C07C 67/055 C07C 69/15

[21] ZL 专利号 00119796.7

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1112241C

[22] 申请日 2000.8.30 [21] 申请号 00119796.7
[71] 专利权人 中国石化上海石油化工股份有限公司
地址 200540 上海市金山区金一路 48 号
[72] 发明人 杨运信 张丽斌
审查员 许俊

[74] 专利代理机构 上海东方易专利事务所
代理人 沈原

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂

[57] 摘要

一种用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂，载体为 SiO_2 或者为 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物，活性组份含有 Pd (重量百分含量为 0.5 ~ 4.0%)、包含 Au、Ba 或 Cd 的组分 A (重量百分含量为 0.2 ~ 1.0%) 和 KOAc (重量百分含量为 >10.0 ~ 20.0%)。活性组份为蛋壳型非均匀分布，催化剂形状可为球状、棒状、圆柱状或拉西环状。本发明通过提高催化剂中助催化剂 KOAc 的含量解决了高活性醋酸乙烯酯催化剂初活性过高的技术难题。

ISSN 1008-4274

1、一种用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂，催化剂载体为 SiO_2 或者为 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物，负载的活性组份含有 Pd、组分 A 和 KOAc，Pd 的重量百分含量为 0.5 ~ 4.0%，组分 A 的重量百分含量为 0.2 ~ 1.0%，KOAc 的重量百分含量为 >10.0 ~ 20.0%，A 选自下列三组物质中的任何一组：

Au、Au 的盐类化合物或两者的混合物，或者，

Ba、Ba 的盐类化合物或两者的混合物，或者，

Cd、Cd 的盐类化合物或两者的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂，其特征在于所述的催化剂活性组份中 Pd 的重量百分含量为 0.7 ~ 1.8%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂，其特征在于所述的催化剂活性组份为蛋壳型非均匀分布，催化剂形状为球状、棒状、圆柱状或拉西环状。

一种用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂

技术领域

本发明涉及以乙烯、醋酸及氧气或含氧气体为原料，气相反应制备醋酸乙烯酯的催化剂。

背景技术

以乙烯、醋酸及氧气或含氧气体为原料，在固定床反应器中气相反应制备醋酸乙烯酯已是较成熟的工艺，合适的催化剂是活性组份含有 Pd 和 KOAc，并可含有 Au、Ba、Au 或 Cu，和/或其相应的盐类化合物，这些活性组份通常负载于 SiO_2 或 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物上，这类催化剂同样已趋于成熟。近年来，对原装置进行改扩建是多数国家增加醋酸乙烯酯产量的主要方法，而其核心技术之一就是催化剂的改进，其中较为普遍的做法是采用高活性醋酸乙烯酯催化剂。目前，提高催化剂的活性主要是通过增加活性组份钯的含量来实现的。但是仅仅增加钯的含量却存在某些问题，如对于一定的生产装置，系统转移反应热量的能力有限，而活性组份钯的含量的提高使得催化剂初期活性太高，从而导致反应热不易转移。

专利 US 5,990,344 提出了一种在高于 500°C 温度下烧结载体上的钯的技术方案，以期解决上述催化剂初活性过高的问题。通过该烧结步骤可使钯金属颗粒的明显增长，从而达到抑制催化剂初活性过高的目的，但其明显的缺陷是多了烧结这一步骤。

发明内容

本发明的目的是提供一种新的用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂，它通过提高催化剂中助催化剂 KOAc 的含量来解决催化剂初活性过高的技术难题，从而能方便有效地克服现有技术的缺陷。

本发明提供的用于乙烯法制备醋酸乙烯酯的高活性催化剂详述如下：

催化剂载体为 SiO_2 或者为 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物，负载的活性组份含有 Pd、组分 A 和 KOAc。Pd 的重量百分含量为 0.5 ~ 4.0%，最佳含量为 0.7 ~ 1.8%；组分 A 的重量百分含量为 0.2 ~ 1.0%；KOAc 的重量百分含量为 > 10.0 ~ 20.0%。A 选自下列三组物质中的任何一组：

Au、Au 的盐类化合物或两者的混合物，或者，

Ba、Ba 的盐类化合物或两者的混合物，或者，

Cd、Cd 的盐类化合物或两者的混合物。

活性组份最好为蛋壳型非均匀分布，催化剂形状可为球状、棒状、圆柱状或拉西环状。

发明人通过大量的试验发现，催化剂中 KOAc 控制在重量百分含量为 > 10.0 ~ 20.0% 的范围内都能得到预期的效果。在操作上需要注意的是，由于催化剂中存在较高含量的助催化剂 KOAc，在催化剂投入使用的初期应减少往反应器中补加 KOAc 的量，而反应器中催化剂的 KOAc 量可以通过分析反应液中的 KOAc 量计算得到。另外，在反应的一个月内应保持相对较高的醋酸投入量。一个月后，醋酸的投入量降至正常水平。

催化剂可用本技术领域的普通技术人员熟知的,用于制备同类球形或异型颗粒及活性组份呈蛋壳性分布的方法来制备,而以下所描述的制备过程是本发明所推荐的。

首先选用一种载体,其比表面积为 $50 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.5 \sim 1.5\text{ml}/\text{g}$,一般可以是 SiO_2 或者 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的混合物。

然后用 Pd 和助催化剂 A 的溶液浸渍载体,溶液中 Pd 的引入可选择 Pd 的可溶性盐等化合物,如氯化钯、醋酸钯、硝酸钯或氯钯酸; A 的引入可选择可溶性的盐。

将上述浸渍后的载体颗粒干燥至含湿率为 $90 \sim 99\%$, 然后进行碱液浸渍处理,可用的碱是碱金属的氢氧化物或碱金属的硅酸盐。为避免碱浸渍过程中贵金属流失,碱液的体积应相当于载体的总孔体积,即进行等体积的浸渍。所需的碱量可从将 Pd 和 Au 转化成氢氧化物所需的量计算出。实验发现,碱的适度过量是有利的,一般认为过量 $30\% \sim 80\%$ 是合适的。碱浸渍处理的时间为 $5 \sim 20$ 小时。接着对催化剂进行还原处理,通常可在室温下用水合肼溶液浸渍或在高温下置于还原气体中来实现。还原剂的量取决于 Pd 和 Au 的量,还原当量应为氧化当量的 $1 \sim 1.5$ 倍。还原时间一般为 $2 \sim 10$ 小时。

之后的过程是水洗以及干燥,然后再将助催化剂醋酸钾负载于载体上,通常采用浸渍法,最后进行干燥后得成品催化剂。

本发明的优点在于通过对催化剂活性组份的改进,解决了高活性醋酸乙烯酯催化剂初活性过高的技术难题,与现有的方法相比,本发明更加简单易行,不需增加烧结设备,从而降低了生产成本。

以下将通过实施例来进一步描述本发明的细节。

在催化剂的评价数据中：

$$\text{时空收率} = \frac{\text{生成的醋酸乙烯酯}}{\text{(催化剂体积} \cdot \text{反应时间)}} \quad (\text{g/l} \cdot \text{hr})$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{生成醋酸乙烯酯的乙烯量}}{\text{反应消耗的乙烯量}} \times 100 \%$$

具体实施方式

实施例 1~8:

一、催化剂的制备:

实施例 1:

纯 SiO_2 的球形载体, 直径 5~7mm, 比表面积为 $120 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.7 \sim 0.9 \text{ml/g}$. 用含有相当于 6.6 克钯的 Na_2PdCl_4 和相当于 2.8 克金的 HAuCl_4 配制水溶液 450ml, 然后取 1.1 升上述载体在其中浸渍片刻, 载体取出干燥至含水率为 98%, 然后将载体置于 540 ml 含有 47.4 克 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中, 室温下静置 12 小时。然后测定溶液的 PH 值为 8.2。加入 30ml 浓度为 85% (wt.) 的水合肼后静置 4 小时, 将载体上负载的钯和金的化合物完全还原成单质钯和金。然后用去离子水冲洗, 直至洗出液中不含有 Cl^- 为止。接着于 100°C 下干燥 4 小时, 冷却至室内温后, 用含有 60 克乙酸钾的水溶液等体积浸渍,

取出在 100℃下干燥至含水率小于 2%，最终得到活性组份呈蛋壳型分布的成品催化剂。

实施例 2~8 以及比较例的催化剂制备过程相同，各自的组成见表 1。

二、催化剂的评价：

在固定床反应器中装填 2790 克上述实施例 1~8 以及比较例的催化剂，先用乙烯试漏，确认无泄漏后，将乙烯流量调至 567.41mol/h，同时升温，当催化剂床层中温度达到 120℃时，投入醋酸，醋酸量为 69.20mol/h，几小时后，逐步投入氧气，起始投氧量 13.84mol/h，最终投氧量 41.52mol/h，醋酸投入量在反应的第五天增加到 83.04mol/h。

反应过程中控制床层热点温度为 142~150℃，反应器入口压力 0.8Mpa（表压），整个反应时间为 1000 小时。乙烯、醋酸和氧气是经预热器中混合后进料。调节醋酸泵以控制其流量，乙烯和氧气流量均采用质量流速控制器控制，反应气经冷凝器冷凝后排放，取反应液分析其中的反应产物乙酸乙烯和未反应的乙酸量，以及尾气中副反应产物二氧化碳，未冷凝的乙酸乙烯和未反应的氧气。

催化剂的评价结果见表 2。

表 1.

	催化剂活性组份的组成	载体
比较例	Pd (1.47%wt) Au (0.62%wt) KOAc (6.75%wt)	SiO ₂
实施例 1	Pd (1.47%wt) Au (0.62%wt) KOAc (10.48%wt)	SiO ₂
实施例 2	Pd (1.47%wt) Au (0.62%wt) KOAc (13.33%wt)	SiO ₂
实施例 3	Pd (1.47%wt) Au (0.62%wt) KOAc (16.78%wt)	SiO ₂
实施例 4	Pd (1.47%wt) Au (0.62%wt) KOAc (20%wt)	SiO ₂
实施例 5	Pd (1.80%wt) Au (0.76%wt) KOAc (10.48%wt)	SiO ₂
实施例 6	Pd (1.80%wt) Au (0.76%wt) KOAc (13.33%wt)	SiO ₂
实施例 7	Pd (1.80%wt) Au (0.76%wt) KOAc (16.78%wt)	SiO ₂
实施例 8	Pd (1.80%wt) Au (0.76%wt) KOAc (20%wt)	SiO ₂

表 2.

	480 小时内 初期时空收率 (g/l·h)	480 小时内初 期选择性 (%)	480 小时后 时空收率 (g/l·h)	480 小时后 选择性 (%)
比较例	1083	92.5	1025	92.7
实施例 1	957	93.3	1087	93.1
实施例 2	846	93.6	1060	93.5
实施例 3	730	94.4	983	94.1
实施例 4	683	94.8	795	94.5
实施例 5	950	92.2	1012	92.5
实施例 6	912	93.2	1096	92.8
实施例 7	926	94.3	1203	93.2
实施例 8	857	94.5	1005	93.6