



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 056 405** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 69/15, 67/05, B 01 J**
23/52, 23/48

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011720/04, 19.06.1992
(30) Приоритет: 21.06.1991 DE P.4120492.1
(46) Дата публикации: 20.03.1996
(56) Ссылки: Патент США N 4048096, кл. B 01J 31/04, опубл. 1977.

(71) Заявитель:
Хехст АГ (DE)
(72) Изобретатель: Петер Виртц[DE],
Карл-Фред Вернер[DE], Фридрих
Вундер[DE], Клаус Айхлер[DE], Гюнтер
Рошер[DE], Иоан Николау[US]
(73) Патентообладатель:
Хехст АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

(57) Реферат:
Использование: при приготовлении катализаторов для получения винилацетата окислительным этоксилированием этилена. Сущность изобретения: винилацетат получают в газовой фазе из этилена, уксусной кислоты и кислорода или кислородсодержащего газа на катализаторе, содержащем палладий и/или его соединения, а также соединения щелочных металлов золота или кадмия и/или их соединения на частицах носителя. Реакционную смесь пропускают через слой катализатора при 100 - 220°C и давлении 1 - 25 кг/см². Для получения катализатора прокаленные частицы носителя промывают кислотой, которая не реагирует с оксидом кремния, или

смесью оксид кремния-оксид алюминия, до прекращения вымывания с частиц носителя катионов связующего вещества, используемого при его прессовании. Затем частицы носителя импрегнируют палладием, а также золотом или кадмием. Импрегнированные частицы носителя обрабатывают раствором неорганического основания до получения существенно устойчивого слоя благородного металла. Затем частицы носителя импрегнируют щелочным соединением, используя предпочтительно ацетат или пропионат калия. Катализатор содержит 0,5 - 2,5% палладия, а также 0,2 - 0,7% золота или 0,5 - 5% кадмия и 0,5 - 5% калия или натрия в расчете на массу носителя. 4 з. п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 0 5 6 4 0 5 C 1

RU 2 0 5 6 4 0 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 056 405** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 69/15, 67/05, B 01 J**
23/52, 23/48

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011720/04, 19.06.1992

(30) Priority: 21.06.1991 DE P.4120492.1

(46) Date of publication: 20.03.1996

(71) Applicant:
Khekhst AG (DE)

(72) Inventor: Peter Virrts[DE],
Karl-Fred Verner[DE], Fridrikh Vunder[DE], Klaus
Ajkhler[DE], Gjunter Rosher[DE], Ioan Nikolau[US]

(73) Proprietor:
Khekhst AG (DE)

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF VINYLACETATE**

(57) Abstract:

FIELD: production of catalysts.
SUBSTANCE: vinylacetate is prepared of ethylene, acetic acid and oxygen or oxygen-containing gas, the process is carried out in gaseous phase with the help of catalyst. Mentioned above catalyst contains palladium and/or its compounds, compounds of alkali metals, aurum or cadmium and/or their compounds on the particles of carrier. Reaction mixture is passed through layer of catalyst, the process takes place at 100-220 C and pressure 1-25 kg/cm². Calcined particles of carrier are washed by acid which does not react with silicium oxide or by mixture of silicium oxide and

aluminium oxide. Said process is carried out to termination of washing away cations of binder material from carrier's particles. Then particles of carrier are impregnated by palladium, aurum and cadmium. Thus impregnated particles are treated by solution of inorganic base to prepare stable layer of precious metal. Then particles of carrier are impregnated by alkaline compound, potassium acetate or potassium propionate being preferred. Desired catalyst contains contains 0.5-2.5 % of palladium, 0.2-0.7 % of aurum or 0.5-5 % of cadmium and 0.5-5 % of potassium or sodium (as calculated for mass of carrier). EFFECT: improves efficiency of method. 5 cl, 1 tbl

RU 2 0 5 6 4 0 5 C 1

RU 2 0 5 6 4 0 5 C 1

Изобретение относится к способу получения винилацетата в газовой фазе.

Известно, что этилен в газовой фазе с уксусной кислотой и кислородом или кислородсодержащими газами на катализаторе может быть превращен в винилацетат. Пригодные для этого катализаторы содержат палладий и/или его соединения и щелочные соединения, а также дополнительно соединения кадмия и/или золота, и/или его соединения. Предпочтительные щелочные соединения это соединения калия. Эти активные компоненты наносятся на носитель. В качестве материала подложки применяют кремневую кислоту или оксид алюминия.

Известна особая форма распределения благородных металлов, при которой благородные металлы в оболочке осуществляют на частицах носителя, в то время как сердечник частиц совершенно свободен от благородных металлов. Посредством этого мероприятия получают повышенную специфическую производительность (г винилацетата/ г благородного металла). Распределение благородных металлов в форме оболочки достигается посредством импрегнирования и последующего осаждения благородных металлов щелочными соединениями.

Согласно известному способу общий объем пор очень эффективного носителя должен составлять 0,4-1,2 мл/г. Менее 10% этого объема должно быть образовано микропорами с диаметром пор менее 30 Å .

Такие носители могут изготавливаться из аэрогенного SiO_2 или аэрогенной смеси $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющихся в форме стеклянных микрошариков, которые могут быть получены, например, пламенным гидролизом тетраоксида кремния или смеси тетраоксида кремния триоксида алюминия в пламени гремучего газа. Эти шарики известны под названием аэросила или кабосила.

Известен носитель указанного вида, который состоит из SiO_2 или смеси $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наружной поверхностью в пределах 50-250 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом пор 0,4-1,2 мл/г. Частицы носителя имеют размер зерен 4-9 мкм 5-20% объема пор носителя образовано порами с радиусом 200-3000 Å , и 50-90% объема пор образовано порами с радиусом 70-100 Å .

Из микрошариков с добавкой одного или нескольких карбоксилатов Li, Mg, Al, Zn, Fe или Mn как связующих веществ и добавлением органических наполнителей (таких как сахар, мочевины, высшие жирные кислоты, парафины с большой длиной цепи, микрокристаллическая целлюлоза) и технологических добавок (как каолин, графит, металлические мыла) получают формованные изделия, т.е. формованные частицы носителя, изготавливаемые, например, посредством таблетирования или экструдирования. В заключение формованные изделия прокалывают в кислородсодержащих газах.

Опыты, при которых испытывались формованные изделия, прессованные со связующим, посредством импрегнирования

благородными металлами и заключительной обработкой щелочным соединением нанести оболочку из благородных металлов, не удалось. Вместо этого получили гомогенное распределение благородных металлов по всему формованному изделию.

Оболочкообразное распределение благородных металлов получается, если формованное изделие перед импрегнированием благородных металлов до тех пор промывают кислотой, пока больше не будет вымываться никаких катионов связующего средства (Li, Mg, Al, Zn, Fe или Mn).

Предметом изобретения является способ получения винилацетата в газовой фазе из этилена, уксусной кислоты и кислорода или кислородсодержащих газов на катализаторе, содержащем палладий и/или его соединения, и щелочные соединения, а также дополнительно соединения кадмия и/или золота, и/или его соединения на частицах носителя, который спрессован из SiO_2 или смеси $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с помощью связующего вещества, состоящего из одной или нескольких солей Li, Mg, Al, Zn, Fe, Mn карбоновой кислоты $\text{C}_2\text{-C}_{26}$, и в заключение прокаливается в кислородсодержащих газах при температуре 500-900 $^\circ\text{C}$ в течение 0,25-5 ч, после чего он представляет собой частицы размером 1-15 мм с удельной поверхностью 50-250 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом пор 0,4-1,2 мл/г. 5-20% объема пор составляют поры радиусом 200-3000 Å , и 50-90% объема пор составляют поры радиусом 70-100 Å . Способ отличается

тем, что реакционную смесь пропускают через слой катализатора при 100-220 $^\circ\text{C}$ и давлении 1-25 кг/см^2 . Используют катализатор, для получения которого прокаленные частицы носителя промывают кислотой, которая не реагирует с SiO_2 или смесью $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, до прекращения вымывания из частиц носителя катионов связующего вещества, используемого при прессовании носителя. Затем частицы носителя импрегнируют растворами соединений палладия, а также золота или кадмия. Затем импрегнированные частицы носителя обрабатывают раствором неорганического основания до получения существенно устойчивого слоя благородного металла на поверхности носителя. Далее на катализатор наносят соль щелочного металла, используя предпочтительно раствор ацетата или пропионата калия. В результате получают катализатор с содержанием палладия 0,5-2,5% а также золота 0,2-0,7% или кадмия 0,5-5% и калия или натрия 0,5-5% в расчете на массу носителя.

Благодаря достигаемому таким образом распределению благородных металлов в поверхностном слое частиц катализатора они очень легко доступны для реакционной смеси. Достигается более высокая удельная активность, чем при их гомогенном распределении в массе частиц известного катализатора. В результате этого при одном и том же содержании благородных металлов в катализаторе согласно изобретению можно производить винилацетата больше, чем при использовании известных катализаторов с гомогенным распределением активных компонентов. При одной и той же производительности по винилацетату можно

понизить содержание благородных металлов в катализаторе и, тем самым сократить затраты. Однако несмотря на промывку кислотой, при которой связующее вещество удаляется почти полностью, не страдает механическая стабильность носителя катализатора.

Содержание палладия на катализаторе в виде оболочки лежит в пределах 0,5-2,5 мас. преимущественно 0,7-1,8 мас. особенно 1,0-1,6 мас. по отношению к общей массе носителя катализатора. Если дополнительно вводится золото, то его доля составляет 0,2-0,7 мас. по отношению к общей массе носителя катализатора. Щелочные соединения, применяемые в качестве активаторов, составляют 0,5-5 мас. по отношению к общей массе катализатора. Если в качестве дополнительного активатора используется кадмий, то его доля лежит в пределах 0,5-5 мас. по отношению к общей массе катализатора.

Указанные процентные доли касаются только присутствующих на катализаторе количеств элементов палладия, золота, щелочного металла, кадмия. Возможные анионы при этом не учитываются. Предпочтительными являются следующие катализаторы: палладий-кадмий-калий, а также палладий-золото-калий, причем палладий или золото могут находиться на готовом катализаторе как металлы или как соединения.

Получение оболочковых катализаторов подразделяется на следующие операции. Прежде всего изготавливают стекловидные микрошарики, например посредством пламенного гидролиза тетраоксида кремния или смеси тетраоксида кремния триоксида алюминия. Наиболее пригодны микрошарики с поверхностью 150-250 м²/г, которые состоят из 95 мас. SiO₂ и максимумом 5 мас. Al₂O₃.

Затем из микрошариков с добавлением в качестве связующих средств одного или нескольких C₂-C₂₆ карбоксилатов Li, Mg, Zn, Al, Fe или Mn и добавлением органических наполнителей (сахар, мочевины, высшие жирные кислоты, парафины с большой длиной цепи, микрокристаллическая целлюлоза) и технологических добавок (каолин, графит, металлические мыла) получают формованные изделия. Предпочтительными связующими средствами являются соли Mo, Al, Li или соли Fe, в особенности соли Mg или Al C₅-C₂₂-карбоновых кислот, прежде всего C₁₀-C₂₀-карбоновых кислот. Эти соли или карбоксилаты применяют в таких количествах, чтобы сумма количеств Li, Mg, Zn, Al, Fe, Mn (рассчитанных как элементы) составляла 0,1-5 мас. по отношению к материалу носителя, преимущественно 0,3-1,5 мас. В заключение формованные изделия для удаления принесенного с этими добавками углерода в O₂ содержащих газах прокалывают при температуре 500-900°C в течение 0,25-5 ч. Поверхность носителя, его объем пор и доля в объеме пор, которые образованы порами с определенным радиусом (распределение по радиусу), определяются видом формования, температурой и продолжительностью прокалывания, относительным количеством связующих

веществ, наполнителей и микрошариков, а также поверхностью этих микрошариков. Эти параметры должны быть подобраны таким образом, чтобы формованное изделие после прокалывания обладало поверхностью 50-250 м²/г и имело объем пор 0,4-1,2 мл/г при величине частиц 1-15 мм. 5-20% объема пор образуется порами с радиусом 200-3000 Å, и 50-90% объема пор образуется порами с радиусом 70-1000 Å.

Величина частиц составляет 4-9 мм, особенно предпочтительно 5-7 мм. В качестве формованных изделий могут применяться шарики, таблетки или по-другому сформованные частицы.

Для кислотной промывки прокаленных формованных изделий (т.е. прокаленных и спрессованных частиц носителя) могут быть использованы все кислоты, которые не реагируют с SiO₂ или же смесью SiO₂-Al₂O₃ и катионы которых если они дезактивирующе действуют (как сульфат или хлорид) могут быть удалены посредством промывки носителя.

Предпочтительными кислотами являются минеральные кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота, наиболее предпочтительна соляная кислота. Могут также использоваться и смеси различных кислот. Промывание кислотой проводится до тех пор, пока не перестанут отдаваться никакие катионы связующего вещества. Это может быть установлено посредством того, что носитель после определенного времени удаляется из кислоты и затем промывается в свежей кислоте. Если в этой кислоте не будет больше установлено катионов связующего вещества, значит, продолжительность обработки была достаточной. Продолжительность кислотной обработки наряду с другими причинами зависит от типа кислоты и степени ее разбавления. В целом разбавленные кислоты требуют более продолжительного периода обработки. Предпочтительными являются 5-50%-ные кислоты, наиболее предпочтительны 10-20%-ные кислоты. Кроме того, тип и количество связующего материала и температура кислотной промывки также играют определенную роль. Для наиболее предпочтительной промывки кислотой с использованием 10-20%-ной соляной кислоты достаточна продолжительность обработки в течение 10-14 ч. Количество вводимой кислоты устанавливается так, чтобы катализатор полностью покрывался жидкостью.

После промывки кислотой вымывают анионы кислоты, если они являются вредными для катализатора (такие, как ионы хлорида или сульфата). Простейшим образом это происходит посредством того, что носитель до тех пор промывается проточной дистиллированной водой, пока современными методами анализа (например, выделением хлорида нитратом серебра или выделением сульфата хлоридом бария) не будет больше установлено никаких анионов. Предпочтительно в случае кислот с анионами, безвредными для катализа, проводить промывку водой.

Перед следующим импрегнированием носителя палладием, а также золотом или

кадмием носитель просушивают. Импрегнирование осуществляется посредством того, что соль названного металла, растворенная в растворителе, добавляется к материалу носителя. В качестве растворителя наиболее пригодны вода или спирты, такие как метанол или этанол. Количество растворителя соответствует интегральному объему пор носителя.

В качестве соединений палладия могут быть рассмотрены все соли и комплексы, которые являются растворимыми и в готовом (а если это будет необходимо, то и промытом) катализаторе не оставляют после себя никаких дезактивирующих веществ. Наиболее пригодны хлорид или другие растворимые и доступные выделения как оксид (гидрат) соли, такие как нитрат, оксалат и сульфат.

В качестве соединений золота может быть рассмотрен хлорид золота или растворимые соли золотохлористоводородной кислоты. В качестве соединений кадмия речь идет о таких соединениях, которые являются растворимыми, например карбоксилат, оксид, гидроксид, карбонат, хлорид, цитрат, тартрат, нитрат, ацетилацетонат, ацетоацетат.

Затем следует обработка основанием импрегнированного носителя, который перед этим опять просушивается. В качестве оснований речь идет, в частности, о гидроксидах щелочных металлов, силикатах щелочных металлов и карбонатах щелочных металлов. Предпочтительными являются гидроксиды щелочных металлов, наиболее предпочтительны гидроксид калия и гидроксид натрия. Применяются также и смеси различных оснований. Основание должно быть растворено в таком растворителе, в котором будут растворимы и применяемые при импрегнировании соединения Pd и Au, или же Cd. Здесь могут быть приняты во внимание вода и спирты. Для того, чтобы при обработке основанием предотвратить потери благородных металлов, объем растворителя должен соответствовать интегральному объему пор носителя. Однако могут быть применены также и увеличенные объемы растворителя. Необходимое количество основания вытекает из рассчитанного стехиометрически количества ионов гидроксида, которые будут необходимы для превращения палладия, а также золота или кадмия в гидроксиды. Установлено преимущество в применении избытка основания, например 100-200% стехиометрически необходимого количества, предпочтительно 105-150% наиболее предпочтительно 110-140%. Носитель должен до тех пор находиться в контакте с основанием, пока толщина оболочки, произведенной из благородного металла, не будет больше существенно изменяться. Это может быть просто установлено, а именно по истечении определенного времени частицы катализатора извлекаются и разрезаются. Продолжительность обработки основанием зависит от его концентрации и температуры окружающей среды, обработка проводится при комнатной температуре. В предпочтительном случае при введении гидроксида калия или натрия в воде достаточна продолжительность обработки около 6 ч. Однако более длительная

обработка также безвредна. В том случае, если используемые при импрегнировании палладием, золотом или кадмием, соли содержат вредные для катализатора компоненты (например, хлорид или сульфат), то катализатор промывается до тех пор проточной дистиллированной водой, пока эти дезактивирующие вещества более не наблюдаются.

Катализатор может быть восстановлен, например, раствором гидразингидрата или посредством пропускания газа-восстановителя, такого как этилен или метанол, при комнатной или повышенной температуре, причем газ-восстановитель разбавляется инертным газом, таким как азот. Количество восстанавливающего агента определяется количеством палладия и (при известных условиях) количеством используемого золота. Эквивалент восстановителя должен составлять 1-1,5 эквивалента окислителя, однако и большие количества не причиняют вреда.

После обработки основанием или после восстановления на катализатор наносят щелочное соединение, перед этим катализатор просушивают. Щелочное соединение растворяют в надлежащем растворителе, например воде или спирте. Количество растворителя соответствует интегральному объему пор в подлежащем импрегнированию материале носителя. В качестве щелочных соединений могут применяться карбоксилаты, например ацетат калия, ацетат натрия или пропионат натрия. Пригодны также и другие соли щелочных металлов, такие как гидроксиды, оксиды или карбонаты, поскольку они в условиях реакции могут быть переведены в ацетаты. Преимущественно используют соединения калия, в частности, ацетат калия. Катализатор перед загрузкой в реактор должен быть просушен.

Получение винилацетата осуществляется посредством пропускания уксусной кислоты, этилена и кислорода или кислородсодержащих газов при температуре 100-220°C, предпочтительно 120-200°C, и давлении 1-25 бар, предпочтительно 1-20 бар, через готовый катализатор, причем незамещенные компоненты могут быть снова введены в цикл. В соответствии с известными границами взрывоопасной концентрации концентрация кислорода не должна превышать 10 об. по отношению к свободной от уксусной кислоты смеси. Учитывая эти обстоятельства, целесообразно разбавление инертными газами. Для этой цели пригодны, например, азот или углекислый газ.

Пример 1. Прежде всего из SiO₂ микрошариков с поверхностью 200 м²/г и 10 мас. стеарата магния в качестве связующего вещества изготавливают носитель. Готовый носитель содержит 0,4 мас. магния. Поверхность составляет 186 м²/г, объем пор 0,8 мл/г. 78% объема пор образовано порами с радиусом 70-100 Å, и 16% объема пор порами с радиусом 200-3000 Å. Частицы носителя имеют форму цилиндров с выпуклыми торцевыми поверхностями (диаметр их 6 мм, высота 6 мм). 100 г носителя пропитывают (соответствующим объемом пор носителя) раствором 11,5 г

Pd-ацетата, 10,0 Cd-ацетата и 10,8 г K-ацетата в 66 мл ледяной уксусной кислоты и под азотом при давлении 200 мбар просушивают до остаточного содержания растворителя 2 мас. Получают катализатор, содержащий 2,3 мас. Pd, 1,8 мас. Cd и 2,0 мас. K. 50 мл готового, гомогенно импрегнированного катализатора вводят в реакционную трубку с внутренним диаметром 8 мм и длиной 1,5 м. При давлении 8 бар на входе в реактор и температуре катализатора 150°C реакционный газ, состоящий из 27 об. этилена, 55 об. азота, 12 об. уксусной кислоты и 6 об. кислорода, пропускают через реактор. Результаты представлены в таблице.

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р 2. Такой же носитель, как в сравнительном примере 1, импрегнируют раствором 2,6 г хлорида палладия и 3,3 г хлорида кадмия в 83 мл воды. После высушивания добавляют 1,5 г NaOH в 83 мл воды и перемешивают в течение 6 ч. После 16-часового отстоя при комнатной температуре осуществляется промывка большим количеством воды и в заключение высушивание. Затем производятся импрегнирование раствором 12,5 г ацетата калия в 83 мл воды и повторное высушивание. Получают гомогенно импрегнированный катализатор, содержащий 1,5 мас. Pd, 2,0 мас. Cd и 5,0 мас. K. Испытание на каталитическую активность осуществляют аналогично примеру 1.

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р 3. Такой же носитель, как и в сравнительном примере 1, импрегнируют раствором 2,8 г Na PdCl и 0,7 г HAuCl, затем высушивают. После осаждения с использованием 1,1 г водной NaOH промывают большим количеством воды и высушивают. Затем импрегнируют водным раствором 7,0 г ацетата калия и снова высушивают. Получают катализатор, который содержит 1,0 мас. Pd, 0,4 мас. Au и 2,8 мас. K. Катализатор также гомогенно импрегнирован. Испытание на каталитическую активность осуществляют в реакторе Берти при 154°C с газовой смесью, содержащей 8% кислорода, 37,5 этилена, 15,7 уксусной кислоты и 38,8 азота.

П р и м е р 1. Катализатор получают аналогично сравнительному примеру 2 с тем исключением, что носитель перед импрегнированием растворами хлорида палладия и хлорида кадмия в течение 14 ч находится в контакте с 10%-ной соляной кислотой при комнатной температуре. Затем его промывают проточной водой до полного отсутствия в промывной воде хлорид-иона и высушивают. Готовый катализатор содержит каталитически активные компоненты в виде оболочки толщиной 0,6 мм, остаточное содержание катионов связующего вещества (Mg) составляет 0,01% содержание активных компонентов 1,5 мас. Pd, 2,0 мас. Cd и 5,0 мас. K. Испытание на каталитическую активность осуществляется аналогично сравнительному примеру 1.

П р и м е р 2. Катализатор получают аналогично сравнительному примеру 3 с тем исключением, что носитель перед импрегнированием растворами солей палладия и золота находится в контакте с 10%-ной соляной кислотой при комнатной температуре. Затем его промывают

проточной водой до полного отсутствия в промывной воде хлорид-иона и высушивают. Готовый катализатор содержит каталитически активные компоненты в виде оболочки толщиной 0,6 мм, содержание активных компонентов составляет 1,0 мас. Pd, 0,4 мас. Au и 2,8 мас. K. Испытание на каталитическую активность осуществляют аналогично сравнительному примеру 3.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА в газовой фазе из этилена, уксусной кислоты и кислорода или кислородсодержащих газов на катализаторе, содержащем палладий и/или его соединения и соединения щелочных металлов, а также дополнительно включающем соединение кадмия, и/или золота, и/или их соединения, на частицах носителя, приготовленного прессованием из SiO₂ или смеси SiO₂ - Al₂O₃ с помощью связующего вещества, состоящего из одной или нескольких солей лития, магния, алюминия, цинка, железа или марганца, а также карбоновой кислоты C₂ - C₂₆ с последующей прокалкой в течение 0,25 - 5 ч в кислородсодержащих газах при 500 - 900°C и с получением носителя, обладающего поверхностью 50 - 250 м²/г и объемом пор 0,4 - 1,2 мл/г при размере частиц 1 - 15 мм, причем 5 - 20% объема пор с радиусом 200 - 3000 Å и 50 - 90% объема пор с радиусом 70 - 100Å, отличающийся тем, что реакционную смесь пропускают через слой катализатора при 100 - 220°C и давлении 1 - 25 кг/см², а при подготовке катализатора прокаленные частицы носителя:
 - a) промывают кислотой, которая не реагирует с SiO₂ или смесью SiO₂ - Al₂O₃, до прекращения вымывания с частиц носителя катионов связующего вещества, используемого при прессовании носителя;
 - b) затем частицы носителя импрегнируют палладием, а также золотом или кадмием;
 - c) затем импрегнированные частицы носителя обрабатывают раствором неорганического основания по крайней мере до получения существенно устойчивого слоя благородного металла на поверхности носителя;
 - d) далее на катализатор наносят соль щелочного металла, используя предпочтительно раствор ацетата или пропионата калия, и в результате получают катализатор с содержанием палладия 0,5 - 2,5%, а также золота 0,2 - 0,7% или кадмия 0,5 - 5% и калия или натрия 0,5 - 5% в расчете на массу носителя.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве кислоты на ступени a) используют соляную кислоту, серную кислоту, фосфорную кислоту или азотную кислоту.
3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве кислоты на ступени a) используют соляную кислоту.
4. Способ по одному из пп. 1 - 3, отличающийся тем, что в качестве основания на ступени c) используют гидроксид щелочного металла.
5. Способ по одному из пп. 1 - 4, отличающийся тем, что на ступени d) используют соединение калия.

Показатель	Сравнительные примеры			Примеры	
	1	2	3	1	2
RZA (г винуацетата на литр катализатора в час)	773	440	657	752	698
Специфическая производительность (г винуацетата на г благородного металла в час)	67,2	58,7	93,9	100,3	99,7
Сгорание, %	14	16	12,5	7,8	11,2
Содержание этилацетата, ppm	260	260	314	120	222

Примечания. "RZA" – удельный выход на единицу объема и времени.
 Сгорание означает долю в процентах замещенного этилена, который преобразуется в CO₂.
 Содержание этилацетата – относится к содержанию этилацетата по отношению к конденсированным продуктам реакции.