



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003131895/04, 28.03.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2002

(30) Конвенционный приоритет:
30.03.2001 US 60/280,189

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2005

(45) Опубликовано: 27.08.2006 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4048096 A, 13.09.1977. EP 0519435
A, 23.12.1992. RU 99101904 A, 20.09.1999. US
6207610 B1, 27.03.2001.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
30.10.2003

(86) Заявка РСТ:
US 02/09632 (28.03.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/078843 (10.10.2002)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ЛЕМАНСКИ Майкл Фрэнсис (US),
ЛОКЕМЕЙЕР Джон Роберт (US)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ
Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА, КАТАЛИЗАТОР И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора, к катализатору, который получают с помощью способа по настоящему изобретению, и к способу получения алкенилкарбоксилата, включающему в себя взаимодействие смеси, содержащей олефин, карбоновую кислоту и кислород, в присутствии катализатора. Описан способ получения катализатора, который включает в себя стадии (а) выбора носителя, который представляет собой носитель на основе окиси кремния, подвергнутый ряду промывок одной или несколькими жидкостями на основе воды, состоящими из жидкостей на основе воды, которые имеют рН, по меньшей мере, 3, измеренный при 20°C, или который представляет

собой носитель на основе окиси кремния, формируемый из материалов, один или несколько из которых подверглись указанному ряду промывок, (b) осаждения соединения металла группы 8 на носитель, (с) преобразования осажденного соединения металла группы 8 в частицы металла и (d) обработки композиции "металл группы 8/носитель" с целью очистки, до или после стадии (с). Описан также катализатор, полученный с помощью вышеуказанного способа, и способ получения алкенилкарбоксилата в присутствии полученного катализатора. Технический эффект - поддержание стабильной активности и селективности катализатора во время использования в течение длительного периода времени. 3 н. и 11 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003131895/04, 28.03.2002

(24) Effective date for property rights: 28.03.2002

(30) Priority:
30.03.2001 US 60/280,189

(43) Application published: 27.01.2005

(45) Date of publication: 27.08.2006 Bull. 24

(85) Commencement of national phase: 30.10.2003

(86) PCT application:
US 02/09632 (28.03.2002)(87) PCT publication:
WO 02/078843 (10.10.2002)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

LEMANSKI Majkl Frehnsis (US),
LOKEMEJER Dzhon Robert (US)

(73) Proprietor(s):

ShELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPIIJ
B.V. (NL)

(54) CATALYST PREPARATION PROCESS, CATALYST, AND A METHOD FOR USING THIS CATALYST

(57) Abstract:

FIELD: organic synthesis catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a process for preparing catalyst, to catalyst prepared by this process, and to alkenyl carboxylate production process involving reaction of mixture containing olefin, carboxylic acid, and oxygen in presence of catalyst. Catalyst preparation process comprises following stages: (i) providing silica-based carrier subjected to a series of washings with one or several aqueous liquids with pH at

least 3 (20°C) or silica-based carrier formed from materials, one or several of them were subjected to indicated series of washings; (ii) precipitating group VIII metal onto carrier; (iii) transforming precipitates group VIII metal into metal particles; and (iv) treating combination group VIII metal/carrier to purify it before or after stage (iii).

EFFECT: stabilized activity and selectivity of catalyst over a long period of time.

14 cl, 7 ex

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора, к катализатору, который получают с помощью способа по настоящему изобретению, и к способу получения алкенилкарбоксилата, включающему в себя взаимодействие смеси, содержащей олефин, карбоновую кислоту и кислород, в присутствии катализатора.

Предпосылки изобретения

Катализаторы для получения алкенилкарбоксилата из олефина, карбоновой кислоты и кислорода являются известными в данной области. Такие катализаторы основываются на металле группы 8 в виде каталитически активных частиц металла на носителе. Получение катализатора подробно описано.

Например, способ получения катализатора в патенте США US-A-4048096 включает в себя стадии выбора носителя, осаждения соединения металла группы 8 на носитель, преобразования осажденного соединения металла группы 8 в частицы металла, а затем очистки катализатора путем промывки водой.

Подобные схемы для получения катализатора известны из патентов США US-A-5179057 и US-A-5189004. Последние документы освещают удаление из катализаторов ионов натрия, которые вводятся во время получения катализатора, например, в виде части предшественника осажденного соединения металла группы 8 (например, натрийтетрахлорпалладия (II)) или в виде части осадителя, который используется для осаждения соединения металла группы 8 (например, силиката натрия или гидроксида натрия). Оба документа говорят о том, что удаление ионов натрия приводит к увеличению активности катализатора и к понижению селективности, когда катализатор используется в способе для получения алкенилкарбоксилата.

Патенты США US-A-5250487 и US-A-5422329 относятся к катализаторам на основе металлов группы 8, предназначенным для использования в способе для получения алкенилкарбоксилата из олефина, карбоновой кислоты и кислорода. Катализаторы основываются на частицах носителя, которые прессуются с добавлением связующего из одной или нескольких солей карбоновых кислот. Частицы носителя промывают кислотой для удаления катионов связующего из частиц подложки. Кислота может представлять собой минеральную кислоту, такую как хлористоводородная кислота, серная кислота, фосфорная кислота или азотная кислота. Если анион кислоты является вредным для катализатора, таким как хлоридный и сульфатный анионы, избыток кислоты может быть удален путем ее вымывания дистиллированной водой. Если соли, используемые во время последующего получения катализатора, содержат составляющие, вредные для катализатора, такие как хлорид или сульфат, катализатор промывают водой.

Таким образом, в документах, соответствующих современному уровню техники, относящихся к катализаторам на основе металлов группы 8, внимание уделяется вредным воздействиям на определенный катализатор примесей, которые сознательно вводятся во время получения носителя или катализатора, и удалению этих примесей. Такие примеси могут быть удалены путем использования соответствующих средств. Например, катионы связующего удаляют путем промывки кислотой.

Заявка на патент WO-00/15333 описывает получение улучшенных катализаторов, в частности катализаторов на основе окиси алюминия, импрегнированной серебром, для получения эпоксидов в паровой фазе. Усовершенствование достигается путем понижения концентрации ионизирующихся частиц, присутствующих на поверхности носителя, в частности путем обработки носителя с помощью промывки кипящей водой, до получения катализатора.

Хотя известные катализаторы на основе металлов группы 8 имеют удовлетворительную активность и селективность при получении алкенилкарбоксилата из олефина, карбоновой кислоты и кислорода, дополнительное усовершенствование этих катализаторов является желательным, в особенности, в отношении их способности поддерживать уровень активности и селективности во время использования в течение длительного периода времени.

Краткое описание изобретения

Авторы неожиданно обнаружили, что катализаторы на основе металлов группы 8, имеющие улучшенные характеристики катализа при получении алкенилкарбоксилатов, получаются в случае, если перед получением катализатора носитель подвергается

5 промывке водой, даже если промывка водой применяется также и в ходе получения катализатора.

Под термином "улучшенные характеристики катализатора" подразумевается, что имеется улучшение, по меньшей мере, одного из свойств катализатора, при этом свойства катализатора включают в себя активность катализатора, селективность, изменение

10 характеристик активности или селективности со временем, работоспособность (то есть стойкость к вымыванию), степень превращения и скорость работы. Под "селективностью" подразумевается селективность по отношению к алкенилкарбоксилату, по отношению к количеству преобразованного олефина. Рассматриваемое улучшение относится, в частности, к способности катализатора поддерживать его уровень активности и

15 селективности во время использования в течение длительного периода времени.

Этот результат является неожиданным с точки зрения имеющихся сведений, которые относятся к катализаторам на основе металлов группы 8, как упоминается выше. А именно, специалист в данной области ожидал бы, что промывки в ходе получения катализатора, как обсуждается в этих документах, тоже должны приводить к удалению

20 примесей, уже присутствующих в самом носителе, так что нельзя ожидать дополнительного полезного эффекта от дополнительной промывки носителя, то есть перед получением катализатора.

Полезный эффект воздействия промывки водой на носитель, в дополнение к промывке в ходе получения катализатора, является также неожиданным с точки зрения заявки WO-00/15333, упоминаемой выше. А именно, заявка WO-00/15333 не говорит ни о какой

25 последующей промывке, а именно в качестве стадии получения катализатора или после получения катализатора.

Соответственно, настоящее изобретение предусматривает способ получения катализатора, и этот способ включает в себя стадии

30 (а) выбора носителя, который представляет собой носитель на основе окиси кремния, который подвергнут ряду промывок одной или несколькими жидкостями на основе воды, состоящими из водных жидкостей, которые имеют pH, по меньшей мере, 3, если измерять при 20°C, или который представляет собой носитель на основе окиси кремния, который формируется из материалов, один или несколько из которых подвергаются указанному

35 ряду промывок,

(b) осаждения соединения металла группы 8 на носитель,

(c) преобразования осажденного соединения металла группы 8 в металлические частицы и

(d) обработки композиции "металл группы 8/носитель" с целью очистки, до или после

40 стадии (c).

Настоящее изобретение также предусматривает способ для получения катализатора, который включает в себя стадии

(а) промывки носителя одной или несколькими жидкостями на основе воды, состоящими из водных жидкостей, которые имеют pH, по меньшей мере, 3, если измерять при 20°C,

45 где носитель представляет собой носитель на основе окиси кремния,

(b) осаждения соединения металла группы 8 на носитель,

(c) преобразования осажденного соединения металла группы 8 в металлические частицы и

(d) обработки композиции "металл группы 8/носитель" с целью очистки, до или после

50 стадии (c).

Настоящее изобретение также предусматривает катализатор, который получают с помощью способа для получения катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение также предусматривает способ получения

алкенилкарбоксилата, включающий в себя взаимодействие смеси, содержащей олефин, карбоновую кислоту и кислород, в присутствии катализатора по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Носитель на основе окиси кремния для использования в настоящем изобретении может

5 быть любого вида. Например, носитель может содержать дополнительные материалы, такие как окись алюминия, окись магния, окись циркония, фуллерову землю, искусственные и природные цеолиты, и их сочетания, в частности окись алюминия. Содержание окиси кремния в носителе составляет, как правило, по меньшей мере, 50% массовых, чаще, по меньшей мере, 90% массовых, по отношению к массе носителя. Часто
10 содержание окиси кремния в носителе составляет самое большее 99,99% массовых, чаще, самое большее 99,9% массовых, в том же отношении.

Как правило, носитель представляет собой пористый носитель, предпочтительно, имеющий удельную площадь поверхности, по меньшей мере, 0,01 м²/г, в частности в пределах от 0,05 до 1000 м²/г, еще конкретнее, в пределах от 0,2 до 1000 м²/г, как
15 измеряется с помощью метода Б.Э.Т., и адсорбционную емкость по отношению к воде от 0,05 до 3 мл/г, в частности от 0,1 до 2 мл/г, как измеряется с помощью обычной методики адсорбции воды. Метод Б.Э.Т., как он упоминается здесь, подробно описан в S. Brunauer, P.Y. Emmett и E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309-16 (1938). Особенный интерес представляют те виды окиси кремния, которые имеют удельную площадь
20 поверхности в пределах от 10 до 1000 м²/г, в особенности от 50 до 500 м²/г, измеренную с помощью метода Б.Э.Т.

Безотносительно к используемому носителю, он может находиться в форме частиц, крупных кусков, кусков и тому подобное. Для использования в трубчатом реакторе с неподвижным слоем они предпочтительно формируются в округлой форме, например в
25 форме сфер, гранул, цилиндров, колец или таблеток, как правило, имеющих размеры в пределах от 2 мм до 2 см.

Для использования в настоящем изобретении носитель подвергается ряду промывок одной или несколькими жидкостями на основе воды. Ряд промывок понимается здесь как включающий в себя и единственную стадию промывки, и сочетание последовательных
30 стадий промывки, в которых используют одну или несколько промывочных жидкостей. В соответствии с настоящим изобретением, промывочные жидкости содержат жидкости на основе воды, которые все имеют рН, по меньшей мере, 3, если измерять при 20°C. Специалист в данной области заметит, что жидкости на основе воды могут содержать небольшое количество кислоты, например, в результате растворения атмосферной
35 двуокиси углерода, и они могут, по этой причине, иметь рН чуть ниже 7, например до рН 3. Такие жидкости на основе воды содержат очень немного кислоты, или кислота представляет собой слабую кислоту, так что они все еще рассматриваются как по существу неокислотные жидкости на основе воды.

Предпочтительно, все жидкости на основе воды имеют рН, по меньшей мере, 5, в частности, по меньшей мере, 6, еще конкретнее, по меньшей мере, 7, если измерять при 20 °C. Как правило, все промывочные жидкости имеют рН, самое большее, 10, в частности, самое большее, 9, еще конкретнее, самое большее, 8, если измерять при 20°C.

Как он здесь используется, термин "рН" относится к рН водной жидкости, измеренному путем использования обычного датчика для измерения рН, который калибруется с
45 использованием буферных растворов.

Желательно, чтобы жидкости на основе воды содержали по большей части воду, и они могут содержать или не содержать относительно малые количества других компонентов, например, органических материалов, например, сложных эфиров, простых эфиров, спиртов
50 или кетонов, или солей, подобных ацетатам, карбонатам, нитратам или оксалатам, в частности, таких солей как соли лития, натрия, калия, аммония, моноалкиламмония, диалкиламмония, триалкиламмония и тетраалкиламмония. Эти другие компоненты не могут быть вредными для получения катализатора или для характеристик катализатора, используемого при получении алкенилкарбоксилатов. В противоположном случае, эти

другие компоненты, когда они остаются на носителе после промывки, могут удаляться из носителя, например, путем дополнительной промывки носителя, путем испарения или путем разложения (то есть прокаливанием).

Не имея в виду быть связанными какой-либо теорией, авторы предполагают, что в результате промывки ионизируемые частицы удаляются из носителя или, по меньшей мере, с поверхности носителя, а эти ионизируемые частицы имеют влияние на осаждение и/или преобразование в металлические частицы, так что морфология активной поверхности катализатора изменяется до такой степени, которая благоприятствует рабочим характеристикам катализатора при получении алкенилкарбоксилатов. Предполагается, что с этими эффектами могут быть связаны следующие ионизируемые частицы: силикаты, алюмосиликаты, сульфаты, хлориды, соли натрия, соли алюминия, соли кальция, соли магния и тому подобное.

Жидкости на основе воды, которые содержат соль, как описывается выше, могут быть названы ионообменными растворами. Присутствие солей в жидкостях на основе воды может упростить удаление ионизирующихся частиц, которые прочно связаны с носителем, так что желаемый результат может быть достигнут за более короткое время или при более низкой температуре.

В подходящем случае, ионообменный раствор содержит соль в количестве, самое большее, 0,1 моль/л. В подходящем случае, ионообменный раствор содержит соль в количестве, по меньшей мере, 0,001 моль/л. Предпочтительно, ионообменный раствор содержит соль в количестве, находящемся в пределах от 0,002 до 0,05 моль/л. Оставшаяся часть раствора может представлять собой деионизованную жидкость, как указано далее.

Содержание воды в жидкостях на основе воды, в особенности когда они не содержат добавленной соли, с тем, чтобы сформировался ионообменный раствор, предпочтительно, составляет, по меньшей мере, 90% массовых, более предпочтительно, по меньшей мере, 99% массовых, в частности, по меньшей мере, 99,9% массовых, еще конкретнее, по меньшей мере, 99,99% массовых по отношению к массе жидкости на основе воды. Часто содержание воды составляет, самое большее, 99,999% массовых, в том же отношении. Предпочтительно, жидкость на основе воды представляет собой воду.

В подходящем случае, жидкости на основе воды имеют низкую электропроводность. Такие жидкости на основе воды с низкой электропроводностью, как правило, не содержат добавленной соли, как в случае образования ионообменного раствора. В подходящем случае, электропроводность составляет, самое большее, 500 мк(Ом⁻¹) (Ом⁻¹ имеет размерность Ω^{-1} , или Сименс, или С), лучше, самое большее, 100 мк(Ом⁻¹), предпочтительно, самое большее, 20 мк(Ом⁻¹), в частности, самое большее 5 мк(Ом⁻¹), если измерять при 98°C. Часто электропроводность составляет, по меньшей мере, 0,1 мк(Ом⁻¹), чаще, по меньшей мере, 0,2 мк(Ом⁻¹), в том же отношении. Электропроводность, как здесь понимается, представляет собой электрическую проводимость, измеряемую путем использования датчика для измерения электропроводности, имеющего постоянную ячейки 1,0/см. Удобно использовать датчик для измерения электропроводности YSI Model 3401 (торговая марка), соединенный с измерителем проводимости YSI Model 35 (торговая марка). Такие жидкости на основе воды с низкой электропроводностью, как правило, представляют собой деионизованные водные жидкости. Деионизованные водные жидкости могут быть получены путем деионизации с использованием ионообменного материала, такого как ионообменная смола, как правило, катионообменного материала в кислой форме, или анионообменного материала в основной форме, но предпочтительно с использованием катионообменного материала в кислой (H⁺) форме и анионообменного материала в основной (OH⁻) форме.

Степень и тип промывки не представляют собой предмета настоящего изобретения. Промывка может осуществляться непрерывным способом или может представлять собой операцию периодического типа. Может иметь место одна промывка, но количество промывок может также составлять две или три, или более, например до пяти или десяти.

Количество жидкости на основе воды, используемой при промывке, по отношению к количеству носителя также не является предметом настоящего изобретения. Промывка может осуществляться при температуре в пределах от 10 до 300°C, предпочтительно, при температуре в пределах от 50 до 150°C, например около 100°C. Однако когда

5 используется ионообменный раствор, температура предпочтительно находится в пределах от 20 до 120°C, например около 70°C.

Промывка может отслеживаться путем применения теста на электропроводность, причем этот тест на электропроводность включает в себя приведение в контакт образцов воды с образцами носителя, непромытого и промытого, и измерение электропроводности

10 каждого образца воды после того, как он достигнет равновесия с соответствующим образцом носителя, при 95°C. В этом тесте на электропроводность последняя измеряется при 95°C, количество воды в образце составляет 3 г/г образца носителя, и электропроводность воды перед приведением в контакт с образцом носителя составляет

15 1,5 мк(Ом⁻¹), при 98°C. Вода, пригодная для использования в исследовании электропроводности, представляет собой воду, которую деионизируют с использованием катионообменного материала в форме Н⁺ и анионообменного материала в форме ОН⁻.

Обычно носитель промывают до такой степени, что при исследовании электропроводности электропроводность, измеряемая для промытого носителя, составляет

20 менее чем 50% от значения, полученного для непромытого катализатора, предпочтительно, менее чем 30%, более предпочтительно, менее чем 20%. Часто носитель промывают до такой степени, что при исследовании электропроводности измеряемая электропроводность составляет, по меньшей мере, 1%, чаще, по меньшей мере, 5%, от значения, полученного для непромытого катализатора.

Как правило, носитель промывают до такой степени, что при исследовании электропроводности электропроводность, измеренная для промытого носителя, составляет

25 менее чем 200 мк(Ом⁻¹), чаще менее чем 75 мк(Ом⁻¹), предпочтительно, менее чем 50 мк(Ом⁻¹). Носитель может промываться таким образом, чтобы достигнуть того, чтобы электропроводность, измеряемая в тесте на электропроводность, была настолько низкой,

30 насколько это возможно. Однако на практике носитель может промываться до такой степени, что электропроводность, измеряемая в тесте на электропроводность, является большей, чем 2 мк(Ом⁻¹), чаще, большей, чем 3 мк(Ом⁻¹).

В качестве альтернативы или в дополнение к промывке носителя, один или несколько материалов, из которых формируется носитель, может подвергаться ряду промывок и до

35 такой степени, как описано выше. Впоследствии носитель может быть сформирован из этих материалов с помощью обычных способов смешивания и/или формования, таких как экструзия.

Металл группы 8, пригодный для использования в настоящем изобретении, имеет атомный номер, по меньшей мере, 44, и самое большее, 78. Могут применяться один или

40 несколько металлов группы 8. Предпочтительно, металл группы 8 представляет собой палладий.

Предпочтительно, катализатор основывается на металле группы Ib, в дополнение к металлу группы 8. Могут применяться один или несколько металлов группы Ib. Металл группы Ib предпочтительно представляет собой золото.

Термины "металл группы 8" и "металл группы Ib", как они здесь используются, относятся к металлам группы 8 и группы Ib, соответственно, Периодической таблицы элементов Менделеева, как опубликовано в R. C. Weast (Ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", 54th edition, CRC Press, inside cover.

В предпочтительном воплощении катализатор основывается на палладии, как металле

50 группы 8, и на золоте, как металле группы Ib.

Термин "композиция металл группы 8/носитель", как он здесь используется, относится к любой композиции, содержащей носитель и металл группы 8, диспергированный на носителе, независимо от того, присутствует ли металл группы 8, как соединение металла

группы 8 или предшественник соединения металла группы 8, или в форме металлических частиц металла.

В подходящем случае соединение металла группы 8 и, необязательно, соединение металла группы Ib осаждают на носитель путем пропитки пор носителя одним или несколькими водными растворами, содержащими предшественник соединения металла группы 8 и, необязательно, предшественник соединения металла группы Ib, а затем осаждают соединение металла группы 8 и, необязательно, соединение металла группы Ib на носитель из таких растворов с использованием осадителя. Более подробно, применяемые материалы и способы могут быть такими, как описывается в патентах США US-A-4048096, US-A-5179057 и US-A-5189004, которые включаются сюда в качестве ссылок.

Объем импрегнирующего раствора предпочтительно соответствует, по меньшей мере, 80%, предпочтительно, 95-100%, от емкости абсорбции воды носителя.

Подходящие предшественники соединений металла группы 8 и предшественники соединений металла группы Ib представляют собой, например, водорастворимые кислоты и соли, такие как хлориды, нитраты, нитриты и сульфаты. Такими предпочтительными кислотами и солями, содержащими металл группы 8, являются хлорид палладия (II), нитрат палладия (II) и сульфат палладия (II) и, в особенности, натрий-палладий (II) тетрагидрид. Такие предпочтительные кислоты и соли, содержащие металл группы Ib, представляют собой хлорид золота (III) и, в особенности, золотохлористоводородную кислоту.

Осадитель включает в себя, например, гидроксиды щелочных металлов, бикарбонаты щелочных металлов, карбонаты щелочных металлов и, предпочтительно, силикаты щелочных металлов. Пригодные для использования щелочные металлы представляют собой литий, натрий и калий. Предпочтительный осадитель представляет собой силикат натрия. Пригодная для использования форма силиката натрия представляет собой натрий метасиликат пентагидрат. Осадитель используется, в удобном случае, в избытке по отношению к металлу группы 8 и, необязательно, металлу группы Ib, взятым вместе. Например, осадитель может использоваться в количестве от 1 до 3 моль, предпочтительно, от 1,5 до 2,5 моль, на моль предшественника соединения металла группы 8. Если присутствует предшественник соединения металла группы Ib, может быть использовано дополнительное количество осадителя, например, от 2 до 10 моль, предпочтительно, от 2,5 до 8 моль, на моль предшественника соединения металла группы Ib.

Осадитель предпочтительно используется в виде водного раствора. Водный раствор, как правило, имеет объем, достаточный для покрытия импрегнированных, влажных частиц носителя. В качестве альтернативы, после импрегнирования одним или несколькими растворами, содержащими предшественник соединения металла группы 8 и, необязательно, предшественник соединения металла группы Ib, частицы носителя могут быть высушены и впоследствии пропитаны водным раствором, содержащим осадитель. В последнем случае объем водного раствора осадителя, как правило, соответствует, по меньшей мере, 80%, предпочтительно, 95-100%, адсорбционной емкости носителя по отношению к воде.

Температура, при которой может осуществляться осаждение, как правило, находится в пределах от 1 до 100°C, чаще, в пределах от 5 до 50°C, например около 20°C. Время реакции, применяемое на стадии осаждения, может составлять, например, по меньшей мере, 2 часа, более предпочтительно, по меньшей мере, 3 часа, и оно может составлять, например, до 100 часов, а чаще оно находится в пределах от 6 до 40 часов, например 24 часа. Во время осаждения частицы могут оставаться статичными, или они могут перемещаться по отношению к раствору осадителя или по отношению друг к другу. Например, частицы могут перемещаться по отношению друг к другу во время начальных стадий осаждения, например, в течение первых 15 минут, или первых 30 минут, или первого часа. После завершения осаждения pH осаждаемого раствора предпочтительно

находится в пределах от 6,5 до 11, например от 6,5 до 9,5, но более предпочтительно он находится в пределах от 7,5 до 10, в частности от 7,5 до 8, если измерять при 20°C. Конечное значение pH может быть установлено путем изменения количества осадителя.

5 Количество предшественника соединения металла группы 8 может быть таким, чтобы в полученном катализаторе содержание металла группы 8 находилось, как правило, в пределах от 10 до 500 ммоль/кг катализатора, и предпочтительно в пределах от 20 до 200 ммоль/кг катализатора, например, около 75 ммоль/кг или около 138 ммоль/кг.

10 Количество предшественника соединения металла группы Ib может быть таким, чтобы в полученном катализаторе содержание металла группы Ib находилось, как правило, в пределах от 1 до 200 ммоль/кг катализатора, и предпочтительно в пределах от 5 до 100 ммоль/кг катализатора, например, около 37,2 ммоль/кг или около 65 ммоль/кг.

Осажденное соединение металла группы 8 и, если оно присутствует, соединение металла группы Ib могут быть преобразованы в металлические частицы. Если металл группы 8 в соединении металла группы 8 и, если он присутствует, металл группы Ib в соединении металла группы Ib не находятся в состоянии их нулевой валентности, преобразование в металлические частицы может осуществляться путем восстановления. Соответствующий восстановитель и способы восстановления известны из патентов США US-A-4048096, US-A-5179057 и US-A-5189004, которые включаются сюда в качестве ссылок.

20 Например, восстановление может осуществляться путем использования восстановителя диборана; аминов, таких как аммиак и гидразин; карбоновых кислот и их солей, таких как щавелевая кислота, оксалат калия, муравьиная кислота, формиат калия, цитрат аммония; альдегидов, таких как формальдегид, ацетальдегид; перекиси водорода; восстанавливающих сахаров, таких как глюкоза; спиртов, иных, чем восстанавливающие сахара, таких как метанол и этанол; многоатомных фенолов, таких как гидрохинон и катехин; водорода; моноокси углерода; олефинов, таких как этилен, пропен и изобутен; или борогидрида натрия. Восстановление может быть осуществлено в водном растворе, который содержит, например, самое большее, 50 моль, предпочтительно, самое большее, 25 моль, восстановителя на моль металла группы 8, присутствующего в соединении металла группы 8 и, если он присутствует, металла группы Ib в соединении металла группы Ib. Это часто приводит к полному восстановлению металла группы 8 и, если он присутствует, металла группы Ib. Удобно, чтобы использовалось такое количество восстановителя, которое является достаточным для полного восстановления, по меньшей мере, 90 %, в частности, по меньшей мере, 99 %, металла группы 8 и, если он присутствует, металла группы Ib до металлических частиц.

Предпочтительно, в качестве восстановителя используется водород. Если используется водород, то, как правило, жидкий разбавитель не присутствует, абсолютное давление, как правило, находится в пределах от 50 до 2000 кПа (от 0,5 до 20 бар), чаще, от 100 до 1000 кПа (от 1 до 10 бар), как правило, парциальное давление водорода находится в пределах от 1 до 2000 кПа (от 0,01 до 20 бар), и, как правило, температура находится в пределах от 10 до 300°C, чаще от 50 до 250°C.

В другом предпочтительном воплощении в качестве восстановителя используется гидразин. Когда используют гидразин, обычно присутствует водный разбавитель, и, как правило, температура находится в пределах от 0 до 100°C, чаще, от 5 до 50°C, например 20°C.

50 Могут быть использованы сочетания восстановителей или могут быть применены две или более стадии восстановления. Например, осажденное соединение металла группы 8 и, если оно присутствует, осажденное соединение металла группы Ib могут быть частично восстановлены с помощью первого восстановителя, например, в количестве около 20% молярных или около 40% молярных, или около 60% молярных от общего количества металла группы 8 и металла группы Ib (если присутствует), а на следующей стадии оставшаяся часть может быть восстановлена с помощью второго восстановителя. Первый и второй восстановители могут быть независимо выбраны из восстановителей, описанных

выше.

Предпочтительные первые восстановители выбирают из диборана; аминов, таких как аммиак и гидразин; карбоновых кислот и их солей, таких как щавелевая кислота, оксалат калия, муравьиная кислота, формиат калия, цитрат аммония; альдегидов, таких как формальдегид, ацетальдегид; перекиси водорода; восстанавливающих сахаров, таких как глюкоза; многоатомных фенолов, таких как гидрохинон и катехин; или борогидрида натрия. Предпочтительный первый восстановитель представляет собой гидразин.

Вторые восстановители удобно выбрать из водорода; моноокиси углерода; спиртов, таких как метанол и этанол; альдегидов, таких как формальдегид и ацетальдегид; и олефинов, таких как этилен, пропен и изобутен. Предпочтительный второй восстановитель представляет собой водород.

Восстановление, при котором используется первый восстановитель, предпочтительно осуществляется как жидкофазная реакция, то есть восстановление, которое включает в себя приведение в контакт композиции "металл группы 8/носитель" с первым восстановителем, присутствующим в жидкой фазе.

Восстановление, при котором используется второй восстановитель, предпочтительно осуществляется как газофазная реакция, то есть как восстановление, которое включает в себя приведение в контакт композиции "металл группы 8/носитель" со вторым восстановителем, присутствующим в газовой фазе, в отсутствие сплошной жидкой фазы, предпочтительно, в отсутствие жидкой фазы.

В конкретном воплощении главное количество осажденного соединения металла группы 8 и, если оно присутствует, осажденного соединения металла группы Ib может быть восстановлено в жидкофазной реакции путем использования первого восстановителя. Это может быть достигнуто путем использования соответствующего количества первого восстановителя и предоставления первому восстановителю возможности полностью израсходоваться в реакции. Большее количество первого восстановителя может оказаться необходимым, если он имеет тенденцию к разложению в преобладающих условиях реакции. Главное количество может составлять, по меньшей мере, 50% молярных, а предпочтительно, оно может составлять от 70 до 99% молярных, более предпочтительно, от 80 до 90% молярных, от общего количества металла группы 8 и металла группы Ib (если присутствует). В этом конкретном воплощении за восстановлением с помощью первого восстановителя может следовать стадия очистки (с), а затем, необязательно, стадия сушки, как описывается ниже, а после этого оставшаяся часть металла группы 8 и металла группы Ib (если присутствует) может быть восстановлена с помощью второго восстановителя, в частности водорода. Эта последовательность стадий является преимущественной, поскольку устраняются проблемы, которые связаны с удалением избыточных, непрореагировавших восстановителей (они могут представлять собой вредные материалы, такие как гидразин), при этом она сводит к минимуму возможные потери металла группы 8 и металла группы Ib (если присутствует) во время стадии очистки (с), и она приводит к высокому выходу частиц металла на катализаторе. В дополнение к этому неожиданно обнаружено, что путем применения сочетания жидкофазной реакции и газофазной реакции, вместо применения только жидкофазной реакции, происходит улучшение дисперсности металлических частиц в катализаторе, измеренной по увеличению химической адсорбции моноокиси углерода на катализаторе. Предполагается, что лучшая дисперсность металлических частиц приводит к улучшению характеристик катализатора.

В другом воплощении предшественник соединения металла группы 8 и, если присутствует, необязательно, предшественник соединения металла группы Ib осаждается и преобразуется в металлические частицы в одну стадию, следуя, например, таким методикам, как описано в заявках WO-99/08790 и WO-99/08791. Это означает, что при получении катализатора в соответствии с настоящим изобретением стадия (b) и стадия (с) могут осуществляться в виде единой стадии.

Обработка с целью очистки в подходящем случае включает в себя ряд промывок

композиции "металл группы 8/носитель" одной или несколькими жидкостями на основе воды, с целью удаления, по меньшей мере, части бесполезных химикатов, которые остаются на композиции "металл группы 8/носитель" после выполнения осаждения соединения металла группы 8 на носитель, и, необязательно, после преобразования

соединения металла группы 8 в частицы металла.

Соответственно, водные жидкости для использования при обработке с целью очистки могут быть выбраны из жидкостей на основе воды, как описывается выше, для промывки носителя на стадиях (а). Обработка с целью очистки может осуществляться при температуре, находящейся в пределах от 0 до 100°C, предпочтительно, при температуре в пределах от 5 до 50°C, например около 20°C.

Обработка с целью очистки может отслеживаться с помощью любых пригодных для использования средств, например путем применения теста на электропроводность, как описывается выше. Альтернативно, обработка с целью очистки может отслеживаться по исчезновению загрязнений, которые должны быть удалены, таких как ионы натрия или хлорида, в соответствии с природой, например, предшественника соединения металла группы 8, осадителя и восстановителя. В этой связи могут быть упомянуты патенты США US-A-4048096, US-A-5179057 и US-A-5189004, которые включаются сюда в качестве ссылки.

Обработка с целью очистки, то есть стадия (d), может осуществляться после стадии (c) и перед необязательной стадией (e), как описывается далее, или после стадии (b) и перед стадией (c). Как указано выше, может быть выгодным осуществление стадии (c) перед стадией (d) и осуществление другой стадии (c) после стадии (d), и, соответственно, перед необязательной стадией (e).

Настоящий способ для получения катализатора может включать в дополнение стадию (e) пропитки с помощью источника щелочного металла, такой как описывается в патентах США US-A-4048096, US-A-5179057 и US-A-5189004, которые включаются сюда в качестве ссылок. Может быть использован любой источник щелочного металла, такой, что щелочной металл, осажденный на композицию "металл группы 8/носитель", может формировать карбоксилат щелочного металла или поддерживать присутствие карбоксилата щелочного металла при контакте с карбоновой кислотой, например, во время последующего использования катализатора при получении алкенилкарбоксилата.

Подходящие источники щелочного металла представляют собой, например, карбонаты щелочных металлов, а предпочтительно, карбоксилаты щелочных металлов. Карбоксилат щелочного металла, как правило, получают из монокарбоновой кислоты, такой как масляная кислота, пропионовая кислота и, предпочтительно, уксусная кислота. Щелочной металл может представлять собой один или несколько металлов из лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Предпочтительно, щелочной металл представляет собой калий. Предпочтительный карбоксилат щелочного металла представляет собой ацетат калия. Количество карбоксилата щелочного металла, как правило, является таким, чтобы содержание щелочного металла катализатора находилось в пределах от 0,1 до 5 моль/кг, более предпочтительно, от 0,2 до 2 моль/кг катализатора, например, 340 ммоль/кг, или 585 ммоль/кг, или 765 ммоль/кг, или 1560 ммоль/кг.

Стадия пропитки с помощью карбоксилата щелочного металла может осуществляться на любой стадии получения катализатора. Предпочтительно, композицию "металл группы 8/носитель" пропитывают карбоксилатом щелочного металла после стадии (d), в частности после стадии (d) и стадии (c).

На некоторых стадиях получения катализатора может быть желательным осуществление стадии сушки. Сушка, как правило, осуществляется при температуре в пределах от 50 до 300°C, чаще, в пределах от 80 до 150°C, например 90°C, или 115°C или 120°C, с использованием инертного газа, такого как азот или гелий, или воздуха.

Стадия сушки может осуществляться, например, после начальной промывки носителя (например, стадии (a)), после обработки с целью очистки (например, стадии (d)) или после пропитки на стадии (e). Предпочтительно, последняя стадия при получении

катализатора, в которой участвуют жидкости, представляет собой стадию сушки, после которой катализатор может подвергаться или не подвергаться по существу сухим операциям, таким как измельчение и просеивание.

Катализатор, который получают с помощью способов, описанных выше, как правило, представляет собой катализатор оболочечного или коркового типа, то есть катализатор, который содержит каталитически активные частицы, то есть частицы металла группы 8, в поверхностном слое носителя. Например, 90% (молярных) частиц металла группы 8 может распределяться в пределах поверхностного слоя, простирающегося, самое большее, на 2 мм, от поверхности носителя. В более предпочтительных воплощениях, 90% (молярных) частиц металла группы 8 может быть распределено в пределах поверхностного слоя, простирающегося, самое большее, на 1,5 мм, в частности, самое большее, на 1 мм, от поверхности носителя. Часто, рассматриваемый поверхностный слой простирается, по меньшей мере, на 0,05 мм, в частности, по меньшей мере, на 0,1 мм, от поверхности носителя.

Настоящий способ получения алкенилкарбоксилата включает в себя взаимодействие смеси, содержащей олефин, карбоновую кислоту и кислород, в присутствии катализатора по настоящему изобретению. Этот способ часто представляет собой газофазный способ, где входные газы, содержащие реагенты, взаимодействуют с твердым катализатором. Катализатор в подходящем случае присутствует в форме псевдооживленного слоя частиц катализатора, или, лучше, в форме уплотненного слоя. Способ может осуществляться как периодический процесс, однако лучше осуществлять способ в виде непрерывного процесса.

Карбоновая кислота предпочтительно представляет собой монокарбоновую кислоту, например масляную кислоту, пропионовую кислоту или, предпочтительно, уксусную кислоту.

Олефин, как правило, представляет собой моноолефин, например 1-бутен, 2-бутен, изобутен, пропилен, или, предпочтительно, этилен.

Наиболее предпочтительно, карбоновая кислота представляет собой уксусную кислоту, а олефин представляет собой этилен, в этом случае алкенилкарбоксилат представляет собой винилацетат.

Количество карбоновой кислоты в подходящем случае находится в пределах от 1 до 20% молярных, лучше, в пределах от 5 до 15% молярных, по отношению к количеству молей на входе. Соответствующее количество олефина находится в пределах от 10 до 80% молярных, лучше в пределах от 30 до 60% молярных, по отношению к количеству молей на входе. Соответствующее количество кислорода находится в пределах от 1 до 15% молярных, лучше в пределах от 5 до 10% молярных, по отношению к количеству молей на входе. Специалист в данной области поймет, что для вводимых газов молярная фракция соответствует объемной фракции.

Источник кислорода может представлять собой воздух. Воздух может быть использован в способе по настоящему изобретению, но предпочтительным является, чтобы использовался кислородсодержащий газ, который может быть получен путем выделения из воздуха.

Кроме того, в смеси могут присутствовать инертные соединения, например метан, этан, двуокись углерода, азот или аргон. Инертные соединения могут, как правило, присутствовать в количестве от 5 до 80% молярных, чаще от 10 до 60% молярных, по отношению к количеству молей на входе.

Предпочтительно, способ может осуществляться при температуре в пределах от 100 до 250°C, в частности, в пределах от 130 до 200°C. Со временем температура может постепенно повышаться, чтобы компенсировать потерю активности катализатора, если она имеется. Способ предпочтительно может осуществляться при давлении датчика в пределах от 1 до 25 бар изб. (то есть избыточное давление по показаниям манометра бар), в частности, в пределах от 1 до 20 бар изб.

Как правило, является предпочтительным работать при высокой концентрации

кислорода. Однако, в реальной практике, чтобы оставаться вне пределов воспламеняемости реакторных потоков, концентрация кислорода должна быть понижена, когда повышается концентрация олефина и/или кислорода. Реальные условия безопасной работы зависят, наряду с композицией газа, также и от условий индивидуальной установки, таких как температура и давление. По этой причине для каждой индивидуальной установки будет определяться концентрация кислорода, которая может использоваться вместе с любой концентрацией олефина и кислорода. При осуществлении способа как газофазного способа, с использованием реактора с уплотненным слоем, GHSV может предпочтительно находиться в пределах от 1000 до 10000 нл/ (л в час). Термин "GHSV" обозначает Gas Hourly Space Velocity, которая представляет собой объемную скорость потока на входе, которая определяется здесь в пересчете на нормальные условия (то есть 0°C и 100 кПа (1 бар) абсолютного давления), деленную на объем слоя катализатора.

Алкенилкарбосилат может быть извлечен из продукта реакции с помощью известных средств, например фракционной дистилляции или реакционной дистилляции.

Если не указано иного, рассматриваемые здесь органические соединения, как правило, имеют, самое большее, 10 атомов углерода, в частности, самое большее, 6 атомов углерода. Необходимо, чтобы органические соединения представляли собой соединения, которые содержат в своих молекулах атомы углерода и атомы водорода, и связи углерод-водород.

Является очевидным, что определенные особенности настоящего изобретения, которые, для ясности, описываются здесь в контексте отдельных воплощений, могут также быть получены в сочетании, в одном воплощении. Наоборот, особенности настоящего изобретения, которые описываются в контексте одного воплощения, могут также реализовываться по отдельности или в любом пригодном для использования частичном сочетании.

Настоящее изобретение будет проиллюстрировано посредством следующих неограничивающих примеров.

Пример 1 (для сравнения)

Катализатор получают путем применения следующих стадий:

1. 25 г образца носителя в виде сфер из окиси кремния (диаметр сфер 5 мм, площадь поверхности 137 м²/г, адсорбционная емкость по отношению к воде 0,63 мл/г, получены от Suedchemie под торговой маркой KA-160) сушат при 120°C на воздухе, охлаждают до температуры окружающей среды в эксикаторе, а затем пропитывают с помощью 15,7 мл раствора натрий-палладий (II) тетрахлорида (III) (Na₂PdCl₄) и тетрахлорзолотой кислоты (HAuCl₄) в деионизованной воде, содержащего 0,220 г палладия и 0,121 г золота. Контейнер, содержащий носитель, осторожно встряхивают, чтобы дать возможность носителю впитать раствор. После полного впитывания раствора пропитанному носителю дают возможность постоять в течение 2 часов при комнатной температуре.

2. Затем добавляют 30 мл раствора, содержащего 1,68 г пентагидрата метасиликата натрия (Na₂SiO₃·5H₂O), чтобы полностью покрыть влажную пропитанную подложку. Всей этой смеси дают возможность постоять в течение 15 часов.

3. Затем добавляют 1 мл 85% (масс.) гидразингидрата, осторожно перемешивают и дают возможность постоять в течение 4 часов при комнатной температуре, чтобы восстановить соли палладия и золота до частиц металла.

4. Затем композицию палладий/носитель три раза промывают дистиллированной деионизованной водой, путем декантирования, с последующей непрерывной промывкой до тех пор, пока промывочная вода не станет свободной от хлорида, что проверяется по отсутствию осадка при тестировании с помощью раствора нитрата серебра. Затем промытую композицию палладий/носитель сушат примерно при 120°C в течение 4 часов в атмосфере азота и охлаждают в контейнере, защищенном от влаги.

5. Затем композицию палладий/носитель пропитывают с помощью 15,7 мл раствора ацетата калия в деионизованной воде, содержащей 1,34 г калия, сушат примерно при 120 °C в течение 15 часов в атмосфере азота и охлаждают.

Катализатор, полученный таким образом, исследуют в реакционной трубке, имеющей длину 30 см и внутренний диаметр 1,51 см. Трубку загружают 2,5 г катализатора, разбавленного в 10 см слое стеклянных шариков. В реакционную трубку подают газообразную смесь из 49% молярных этилена, 13% молярных уксусной кислоты и 7,6% молярных кислорода (остаток - азот). GHSV составляет 4250 нл/(л в час) в расчете на 5 неразбавленный катализатор. При начальной температуре катализатора 147°C и абсолютном давлении 880 кПа (то есть 7,8 бар в датчике) объемная производительность составляет 750 г винилацетата/(л катализатора в час) и начальная селективность составляет 93 %. Температуру кожуха медленно увеличивают таким образом, чтобы 10 поддерживать объемную производительность постоянной на уровне 750 г винилацетата/(л катализатора в час). Через 425 часов температура кожуха составляет 190°C, а селективность составляет 84%.

Пример 2 (в соответствии с настоящим изобретением)

Процедуры примера 1 повторяют, за исключением того, что перед использованием на 15 стадии 1 образец носителя из сфер из окиси кремния подвергают промывке. Эту промывку осуществляют путем погружения 500 г образца носителя в кипящую деионизованную воду (6 кг, имеет электропроводность 1,5 мк(Ом⁻¹), при 98°C) в непрерывно пополняемом сосуде (скорость потока 0,76 л/мин). Электропроводность промывочной воды измеряют непрерывно при 95°C. Через 12 минут пиковое значение электропроводности составляет 60 20 мк(Ом⁻¹), а через 120 минут электропроводность составляет 6 мк(Ом⁻¹), в этот момент носитель подвергают сушке согласно стадии 1.

В любой момент времени можно считать, что промывочная вода достигла равновесия с носителем. Данные по электропроводности, полученные таким образом, достаточно 25 хорошо представляют значения, которые были бы получены, если применять тест на электропроводность, как описывается выше, к непромытому носителю и к промытому носителю, соответственно.

При исследовании катализатора объемная производительность поддерживается постоянной при значении 750 г винилацетата/(л катализатора в час) путем увеличения 30 температуры кожуха. Начальная селективность составляет 93%, а через 425 часов температура кожуха равна 168°C, а селективность составляет 91%.

Пример 3 (в соответствии с настоящим изобретением, прогноз)

Катализатор получают в соответствии с процедурами примера 2, за исключением 35 следующих различий: стадия 3 отсутствует, и после стадии 4 композицию палладий/носитель сушат на воздухе при 120°C, затем подвергают восстановлению в смеси водород/азот (20:80 объем/объем) при скорости потока смеси водород/азот 500 нл/(л катализатора в час), при температуре 200°C и при абсолютном давлении 110 кПа (1,1 бар) в течение 4 часов.

Пример 4 (в соответствии с настоящим изобретением, прогноз)

Катализатор получают в соответствии с процедурами примера 2, за исключением 40 тех различий, что стадия 3 отсутствует, и что вместо этого композицию палладий/носитель сушат на воздухе при температуре около 120°C и охлаждают, а затем подвергают восстановлению в смеси водород/азот (20:80 объем/объем), при скорости потока смеси водород/азот 500 нл/(л катализатора в час), при температуре 200°C и при абсолютном 45 давлении 110 кПа (1,1 бар) в течение 4 часов.

Пример 5

Катализатор получают из промытого и высушенного носителя, как получают в примере 2, путем применения следующих стадий:

1. 25 г образца промытого и высушенного носителя пропитывают с помощью 15,7 мл 50 раствора натрийпалладий (II) тетрахлорида (III) (Na₂PdCl₄) и тетрахлорзолотой кислоты (HAuCl₄) в деионизованной воде, содержащей 0,220 г палладия и 0,121 г золота.

Контейнер, содержащий носитель, осторожно встряхивают, чтобы дать возможность носителю впитать раствор. После завершения впитывания раствора пропитанный носитель

оставляют стоять в течение 2 часов при комнатной температуре.

2. Затем добавляют 30 мл раствора, содержащего 1,68 г пентагидрата метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), чтобы полностью покрыть влажный пропитанный носитель. Всей этой смеси дают возможность постоять в течение 15 часов.

5 3. После этого добавляют 2,5 мл 2,8% массовых раствора гидразингидрата в воде, осторожно перемешивают и оставляют стоять в течение 4 часов при комнатной температуре. Это приводит к восстановлению около 55% молярных от общего количества солей палладия и золота до частиц металла.

4. Затем композицию палладий/носитель три раза промывают дистиллированной деионизованной водой, путем декантирования, с последующей непрерывной промывкой до тех пор, пока промывочная вода не станет свободной от хлорида, что проверяется по отсутствию осадка при тесте с помощью раствора нитрата серебра. Затем промытую композицию палладий/носитель сушат примерно при 120°C в течение 4 часов в атмосфере азота и охлаждают в контейнере, защищенном от влаги.

15 5. Затем композицию палладий/носитель подвергают восстановлению в смеси водород/азот (15:85 объем/объем), при скорости потока смеси водород/азот 500 нл/(л катализатора в час), при температуре 220°C и при давлении 100 кПа, до завершения восстановления, то есть примерно 2 часа.

20 6. Затем композицию палладий/носитель пропитывают с помощью 15,7 мл раствора ацетата калия в деионизованной воде, содержащего 1,34 г калия, сушат примерно при 120 °C в течение 15 часов в атмосфере азота и охлаждают.

Катализатор, полученный таким образом, имеет содержание палладия 0,75 % массовых, содержание золота 0,4 % массовых, и хемосорбция на нем моноокси углерода составляет 25,3 ммоль на кг катализатора.

25 Пример 6 (Прогноз)

Винилацетат получают следующим образом.

Катализатор, полученный в примере 5, исследуют в реакционной трубке, имеющей длину 30 см и внутренний диаметр 1,51 см. Трубку загружают 2,5 г катализатора, разбавленного в 10 см слое стеклянных шариков. В реакционную трубку подают газобразную смесь из 49% молярных этилена, 13% молярных уксусной кислоты и 7,6% молярных кислорода (остаток - азот). Значение GHSV составляет 4250 нл/(л в час), в расчете на неразбавленный катализатор, и давление составляет 880 кПа (то есть 7,8 бар изб.). При начальной температуре катализатора 147°C получают винилацетат. Температура кожуха медленно увеличивается таким образом, чтобы поддерживать объемную производительность постоянной.

35 Пример 7 (Прогноз)

Пример 5 повторяют с тем исключением, что на стадии 3 используют 2,5 мл 12% массовых гидразингидрата в воде, вместо 2,5 мл 2,8% массовых гидразингидрата в воде. Это приводит на данной стадии 3 к восстановлению около 82-85% молярных от общего количества солей палладия и золота до металлических частиц.

Катализатор, полученный таким образом, исследуют при получении винилацетата, как описывается в примере 6.

Формула изобретения

45 1. Способ получения катализатора для получения алкенилкарбоксилата, который включает в себя стадии

(а) выбора носителя, который представляет собой носитель на основе окиси кремния, подвергнутый ряду промывок одной или несколькими жидкостями на основе воды, состоящими из жидкостей на основе воды, которые имеют pH, по меньшей мере, 3, измеренный при 20°C, или который представляет собой носитель на основе окиси кремния, формируемый из материалов, один или несколько из которых подверглись указанному ряду промывок,

50 (b) осаждения соединения металла группы 8 на носитель,

(с) преобразования осажденного соединения металла группы 8 в частицы металла и
(d) обработки композиции "металл группы 8/носитель" с целью очистки, до или после
стадии (с).

2. Способ по п.1, где промывочная жидкость представляет собой воду.

5 3. Способ по п.1 или 2, где степень промывки является такой, что при тесте на электропроводность последняя (электропроводность), измеряемая для промытого носителя, составляет менее чем 30% от значения, найденного для непромытого катализатора, где тест на электропроводность включает в себя приведение в контакт образцов воды с образцами непромытого носителя и промытого носителя и измерение при
10 95°C электропроводности каждого образца воды после того, как он достигнет равновесия с соответствующим образцом носителя при 95°C, причем количество воды в образце составляет 3 г/г образца носителя, электропроводность воды перед приведением в контакт с образцом носителя составляет 1,5 мк(Ом⁻¹) при 98°C, и электропроводность измеряется путем использования датчика для измерения электропроводности, имеющего
15 постоянную ячейки 1,0/см.

4. Способ по п.3, где степень промывки является такой, что в тесте на электропроводность измеряемая электропроводность для промытого носителя составляет менее чем 20% от значения, полученного для непромытого катализатора.

20 5. Способ по любому из пп.1-4, где степень промывки является такой, что при тесте на электропроводность измеряемая электропроводность для промытого носителя составляет менее чем 75 мк(Ом⁻¹), где тест на электропроводность включает в себя приведение в контакт образца воды с образцом промытого носителя и измерение при 95°C электропроводности образца воды после того, как он достигнет равновесия с образцом
25 носителя при 95°C, причем количество образца воды составляет 3 г/г образца носителя, электропроводность воды перед приведением в контакт с образцом носителя составляет 1,5 мк(Ом⁻¹), при 98°C, и электропроводности измеряются с использованием датчика измерения электропроводности, имеющего постоянную ячейки 1,0/см.

6. Способ по п.5, где степень промывки является такой, что при тесте на
30 электропроводность измеряемая электропроводность для промытого носителя является меньшей, чем 50 мк(Ом⁻¹).

7. Способ по любому из пп.1-6, где металл группы 8 и, необязательно, в дополнение к нему металл группы Ib осаждают на носитель путем пропитки пор носителя одним или несколькими водными растворами, содержащими предшественник соединения металла
35 группы 8 и, необязательно, предшественник соединения металла группы Ib, а затем осаднения соединения металла группы 8 и, необязательно, соединения металла группы Ib из таких растворов на носитель путем использования осадителя.

8. Способ по п.7, где предшественники соединений металлов группы 8 и, необязательно, предшественники соединений металлов группы Ib выбирают из
40 водорастворимых кислот и солей палладия и, необязательно, золота, а осадитель выбирают из гидроксидов, бикарбонатов, карбонатов и силикатов лития, натрия и калия.

9. Способ по любому из пп.1-8, где осажденное соединение металла группы 8 и, если оно присутствует, осажденное соединение металла группы Ib преобразуют в частицы металла путем восстановления с использованием водорода в качестве восстановителя.

45 10. Способ по любому из пп.1-9, где обработка с целью очистки включает в себя ряд промывок одной или несколькими жидкостями на основе воды.

11. Способ по любому из пп.1-10, который дополнительно включает стадию (е) пропитки источником щелочного металла.

12. Катализатор для получения алкенилкарбоксилата, получаемый с помощью способа
50 получения катализатора по любому из пп.1-11.

13. Катализатор по п.12, который содержит палладий в качестве металла группы 8 в количестве, находящемся в пределах от 10 до 500 ммоль/кг катализатора, и дополнительно золото в качестве металла группы Ib в количестве, находящемся в

пределах от 1 до 200 ммоль/кг катализатора, и щелочной металл в количестве, находящемся в пределах от 0,1 до 5 моль/кг катализатора.

14. Способ получения алкенилкарбоксилата, включающий в себя взаимодействие смеси, содержащей олефин, карбоновую кислоту и кислород, в присутствии катализатора по п.12 или 13.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50