

УДК 547.391.2 : 678.744.422

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА ГАЗОФАЗНЫМ АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕМ ЭТИЛЕНА

© 2012 г. П.С. Восканян

ЗАО «Ереванский НИИ «Пластполимер»», Республика Армения

Введение

Винилацетат (ВА) является одним из важнейших мономеров в промышленности пластических масс и служит базовым сырьем для синтеза полимеров сложных виниловых эфиров карбоновых кислот. К последним прежде всего следует отнести поливинилацетат — сложный эфир поливинилового спирта, а также поливиниловый спирт и поливинилацетали — производные поливинилового спирта, в частности поливинилбутираль, поливинилформаль и т.п. [1].

В производстве ВА в качестве основного сырья используют ацетилен, этилен, ацетальдегид, метанол, этилидендиацетат. До 1967 г. ВА в промышленности производили только из ацетилена и уксусной кислоты парофазным методом. Однако уже в середине 1980-х гг. две трети производимого ВА получали из этилена, уксусной кислоты и кислорода. В последние годы наблюдается тенденция к переходу на более дешевые и доступные виды сырья, в первую очередь метанол. В связи с этим просматривается устойчивый интерес к процессам получения винилацетата через метилацетат и этилидендиацетат [2].

В настоящее время в мире подавляющее число промышленных установок производят ВА из этилена методом газофазного ацетоксилирования. Основными производителями на мировом рынке винилацетата мономера являются: «Celanese», «Lyondell Basell», «Dow Chemical», «Du Pont» (США), «Ineos» (Великобритания), «Wacker Chemie» (Германия), «Acetex Chimie» (Франция). Мощности по производству ВА на постсоветском пространстве размещены на ООО «Ставролен» (Россия) — на основе этилена

и ОАО «Невинномысский Азот» (Россия) и «SSME Azot Association» (Украина) — на основе ацетилена. Мощность производства ВА на ООО «Ставролен» составляет 50 тыс. т/год. Синтез ВА проводят в газовой фазе над неподвижным слоем гетерогенного катализатора, представляющего собой сферические гранулы алюмосиликата, на который нанесены мелкодисперсный палладий, золото и ацетат калия. Активность катализатора — 270—300 г ВА/л.кат.ч, селективность образования ВА по этилену — 89—91 %. Срок службы катализатора — не менее 1 года. Единичная мощность производства ВА на основе ацетилена составляет 20—25 тыс. т/год. Катализатором данного процесса служит ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. Активность катализатора — 50—60 г ВА/л.кат.ч. Срок службы — не более 4 мес. Согласно прогнозам, ежегодное увеличение мирового рынка по производству ВА составит в среднем 5 % в год, при этом более высокие темпы роста ожидаются в странах Азии, в первую очередь в Китае [3].

В последние десятилетия в крупнотоннажном синтезе ВА газофазным ацетоксилированием этилена в неподвижном слое катализатора применяют высокопроизводительные каталитические системы с активностью 500—700 г ВА/л.кат.ч, позволяющие существенно повысить эффективность производства за счет увеличения единичной мощности реакторного узла до 200—300 тыс. т/год. Однако активность катализатора увеличивается в основном за счет повышения содержания драгметаллов в составе катализатора, что приводит к его значительному удорожанию. Отработанный катализатор направляется на извлечение драгметаллов, так как его регенерация неэффективна.

Восканян П.С. — канд. хим. наук, исполнительный директор.
Тел.: (+37410) 48-80-90. E-mail: plastpolymer1@yandex.ru

Синтез ВА из этилена проводят при давлении 0,8 МПа и медленном подъеме температуры в течение года от 145 до 200 °С для поддержания заданной активности катализатора; объемная скорость подачи газовой смеси составляет 2000 ч⁻¹, доля кислорода в смеси с этиленом в пересчете на сухой газ — 7,0 об.%, что лимитируется пределом взрываемости смеси этилена с кислородом. Следует отметить, что синтез ВА ведут при неполной конверсии исходных реагентов — этилена, уксусной кислоты и кислорода (~8; 18 и 45 %, соответственно). Непрореагировавшие исходные компоненты после соответствующих очисток возвращают в реакторный узел синтеза ВА. В связи с этим остаются актуальными проблемы интенсификации процесса синтеза ВА из этилена и исследования, направленные на поиск новых каталитических систем, в том числе на основе палладия и его соединений [4].

Кроме поиска более активных катализаторов на основе оптимизации химического состава катализатора и методов его приготовления, большой интерес представляет изучение природы и эффективности неорганического носителя как важного компонента катализатора, что несомненно ускорит процесс разработки и промышленного выпуска катализатора с активностью 1000 г ВА/л.кат.ч.

Из многочисленных публикаций известно, что в качестве носителя смешанных катализаторов синтеза ВА используют относительно дешевые и доступные неорганические материалы, такие как активированный уголь, пемза, силикагель, оксид алюминия, асбест, карбид кремния, цеолиты, алюмосиликагель и другие материалы, стойкие к действию уксусной кислоты [5—18]. Определенные требования предъявляются к механической прочности катализаторов синтеза ВА. От природы и пористой структуры носителя зависит способность к диспергированию металла на поверхности катализатора. Несмотря на большой выбор имеющихся материалов, в подавляющем большинстве опубликованных работ, на основании экспериментальных данных, предпочтение отдается носителям на основе оксида алюминия и силикагеля [19—39].

Ранее нами [40] было изучено влияние изменения начальных параметров синтеза ВА (давления, температуры, состава и объемной скорости парогазовой смеси) на скорость и селективность его образования. Далее в работе [41] было исследовано влияние изменения химического состава катализатора на его активность, селективность и срок службы.

Предложена математическая модель для выбора оптимального состава катализатора и показано, что при содержании 1,5 % Pd, 0,75 % Au и 5,0 % ацетата калия активность катализатора достигает в среднем 700 г ВА/л.кат.ч.

В настоящей работе исследовано влияние на активность катализатора природы и пористой структуры некоторых марок промышленных образцов оксида алюминия и силикагелей, методов и режимов их предварительной обработки для корректировки их пористой структуры с целью подбора эффективного носителя для катализатора газофазного синтеза ВА, содержащего палладий, золото и ацетат калия. Кроме того, предложена и проверена методика сравнительного математического прогнозирования стабильности катализаторов во времени на основании данных по его активности и селективности при краткосрочных испытаниях (48—72 ч).

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов катализаторов использованы промышленные и опытно-промышленные носители на основе оксида алюминия марок А1, ШН-2 (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань) и силикагеля марок КСК, КСС-3 (Опытно-промышленное производство ЗАО «Хим-Тех», г. Ереван). Характеристики носителей приведены в табл. 1.

При изучении влияния природы носителей на каталитическую активность их исходные образцы были подвергнуты предварительной обработке. Так, носители на основе оксида алюминия А-1 (гранулы цилиндрической формы высотой от 4 до 25 мм, диаметром 4—6 мм) и ШН-2 (сфера диаметром 5±±0,2 мм) были термообработаны на воздухе при 1100 и 1050 °С, соответственно. Образцы носителя КСС-3 на основе шарикового среднепористого силикагеля диаметром 5—6 мм были подвергнуты гидротермальной обработке в автоклаве при температурах от 200 до 300 °С и равновесном давлении пара в течение определенного времени (см. табл. 1).

Удельную поверхность носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции аргона на газовом хроматографе Цвет-800. Объем и радиус пор определяли с помощью ртутной порометрии на ртутной порометрической установке заводского исполнения П-5М, позволяющей измерять объем пор непосредственно по количеству вдуваемой в них ртути [42, 43]. Насыпную плотность носителя оп-

Таблица 1

Характеристики носителей

№	Наименование носителя	Метод обработки	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
1	A-I	Не обработан	0,4–0,55	180–220	0,8–0,9	$r_1 = 700$ $r_2 = 30000$
2	A-1	Термообработка при 1100 °С	0,62	11	0,50	$r_1 = 5000$ $r_2 = 76000$
3	ШН-2	Не обработан	0,80	100	0,40	100
4	ШН-2	Термообработка при 1050 °С	0,91	15	0,35	5000
5	КСК	Не обработан	0,48	350	0,90	500
6	КСС-3	Не обработан	0,52	550	0,84	306
7	КСС-3(1)	Гидротермальный, 6 ч, при 200 °С	0,54	160	0,83	1040
8	КСС-3(3)	Гидротермальный, 10 ч при 300 °С	0,54	127	0,82	1300
9	КСС-3(4)	Гидротермальный, 6 ч при 250 °С	0,54	100	0,80	1600
10	КСС-3(5)	Гидротермальный, 4 ч при 300 °С	0,54	170	0,82	850

ределяли как соотношение общей массы частиц к общему объему образца, измеренного в мерном цилиндре.

Стеновая установка для испытания катализаторов синтеза ВА, технологические параметры, способы приготовления катализаторов и методики анализа реакционной смеси, а также математические расчеты результатов экспериментов подробно описаны в работе [41].

Обсуждение результатов

На первом этапе проведено сравнение эффективности катализаторов, приготовленных на алюмооксидных носителях (А-1 и ШН-2) и носителях на основе шариковых крупнопористого и среднепористого силикагелей (КСК и КСС-3, соответственно). Для этого на образцах носителей 1–6 (табл. 1) были приготовлены нанесенные катализаторы, содержащие (г/дм³): Pd — 3,0, Au — 1,5 и калия ацетат (КА) — 30 (массовое содержание: 0,6 % Pd + 0,3 % Au + + 5 % КА) [41]. Катализаторы испытаны на стеновой установке при температуре 155 °С, давлении 0,8 МПа, отношении этилен : уксусная кислота 4 : 1, общей продолжительности процесса 48 ч с 8-часовой периодичностью анализов. Результаты испытаний, показывающие изменение количества ВА и

СО₂ во времени на образцах с разным носителем, представлены в табл. 2.

Из этих данных следует, что катализаторы на алюмооксидных носителях — исходных и термообработанных — гораздо активнее силикагелевых. Однако образцы на исходных алюмооксидных носителях (А-1, ШН-2) существенно уступают силикагелевым (КСК и КСС-3) в селективности по ВА. Предварительная термообработка алюмооксидных носителей (А-1/1100 °С; ШН-2/1050 °С) приводит к значительному увеличению скорости образования ВА и падению скорости образования побочного продукта — СО₂, вследствие чего резко возрастает селективность катализаторов по ВА. Однако термообработка не способствовала повышению стабильности катализаторов: изменения активности во времени практически во всех случаях нелинейны и свидетельствуют о снижении активности.

Математически рассматриваемые зависимости активности и селективности катализатора от времени его работы можно описать однотипными экспоненциальными уравнениями вида:

$$G(\text{BA}) = G_0(\text{BA})\text{тexp}(-\gamma\tau), \quad (1)$$

$$G(\text{CO}_2) = G_0(\text{CO}_2)\text{тexp}(-\gamma\tau), \quad (2)$$

где τ — текущее время работы катализатора; γ — ко-

Таблица 2

Изменения количества образующихся продуктов (G) и селективности образования ВА по этилену (S) во времени в зависимости от вида носителя

Носитель	Показатель	Количество, моль, продуктов (ВА и CO ₂) и селективность по ВА, %, во времени, ч					
		8	16	24	32	40	48
A-I	G(BA)	2,32	4,19	5,58	6,98	7,72	8,19
	G(CO ₂)	1,55	3,09	3,92	5,16	6,01	6,69
	S	75	73	74	73	72	71
A-I, т/о 1100 °C	G(BA)	2,98	5,68	8,19	10,51	12,75	14,98
	G(CO ₂)	0,59	0,99	1,82	2,34	3,15	4,48
	S	91	92	90	90	89	87
ШН-2	G(BA)	1,12	2,14	3,07	4,0	4,93	5,86
	G(CO ₂)	2,22	4,44	6,23	8,31	10,48	13,04
	S	50	49	49	49	48	47
ШН-2, т/о 1050 °C	G(BA)	3,07	5,95	8,56	11,08	13,3	15,35
	G(CO ₂)	0,46	1,17	1,49	2,46	2,96	3,79
	S	93	91	92	90	90	89
КСК	G(BA)	0,33	1,67	2,33	2,79	3,26	3,72
	G(CO ₂)	0,31	0,49	0,76	0,98	1,34	1,63
	S	89	87	86	85	83	82
КСС-3	G(BA)	0,74	1,44	2,09	2,74	3,3	3,86
	G(CO ₂)	0,22	0,51	0,68	0,89	1,26	1,69
	S	87	85	86	86	84	82

Примечание. Массовое содержание в катализаторе: 0,6 % Pd + 0,3 % Au + 5 % КА.

эффицент нестабильности работы катализатора во времени; G_0 — константы, не зависящие от времени, эквивалентные скорости образования продукта; $\exp(-\gamma\tau)$ — сомножитель, представляющий функциональную зависимость падения активности (нестабильности работы) катализатора во времени [41].

Катализаторы на основе силикагелей КСК и КСС-3, не прошедших термическую обработку (табл. 2), при очень низкой активности показали высокую селективность, сравнимую с таковой для катализаторов на термообработанных алюмооксидных носителях. Характер изменения активности катализаторов во времени также свидетельствует о постепенном снижении активности, но катализатор на основе носителя КСС-3 более стабилен.

Следовательно, при выборе носителя необходимо учитывать временной фактор, то есть изменение каталитических характеристик во времени, в течение

хотя бы нескольких сотен часов. В качестве ключевой характеристики нами выбрана селективность образования ВА по этилену (S) и рассмотрено изменение последней в процессе непрерывной работы установки в течение 48 и 200 ч. Расчеты проводили по формуле:

$$S = \frac{G_0(\text{BA})\tau \exp(-\gamma_1\tau)}{G_0(\text{BA})\tau \exp(-\gamma_1\tau) + G_0(\text{CO}_2)\tau \exp(-\gamma_2\tau)}, \quad (3)$$

где τ — текущее время работы катализатора; γ_1 и γ_2 — коэффициенты нестабильности работы катализатора.

Численные значения не зависящих от времени констант G_0 и коэффициентов нестабильности катализатора γ по отношению к образованию ВА и CO₂ приведены в табл. 3.

Для проверки адекватности уравнения (3) значения селективности, экспериментально опреде-

Таблица 3

Значения не зависящих от времени констант G_0 и коэффициентов нестабильности катализатора (γ) для образования ВА и CO_2 в зависимости от вида носителя

Носитель	Обработка носителя	Константа G_0 , моль/ч		Коэффициент нестабильности катализатора γ , ч ⁻¹	
		$G_0(\text{BA})$	$G_0(\text{CO}_2)$	ВА	CO_2
A-I	т/о 1100	0,40	0,07	-0,0053	+0,0050
ШН-2	т/о 1050	0,40	0,06	-0,0050	+0,0080
КСС-3	не обраб.	0,10	0,030	-0,0040	+0,0030
КСС-3(1)	гидро- т/о	0,430	0,055	-0,001	+0,008
КСС-3(3)	гидро- т/о	0,150	0,007	-0,007	+0,008
КСС-3(4)	гидро- т/о	0,300	0,043	-0,006	+0,005
КСС-3(5)	гидро- т/о	0,075	0,035	-0,005	+0,0005

Таблица 4

Изменение экспериментальных и расчетных значений селективности образования ВА по этилену (ΔS) во времени в зависимости от природы носителя

Носитель	ΔS	Изменение селективности, %, во времени, ч								
		8	16	24	32	40	48	96	144	200
A-I, т/о 1100 °C	эксп.	0,91	0,92	0,90	0,90	0,89	0,87	—	—	—
	расч.	0,91	0,90	0,89	0,89	0,88	0,87	0,83	0,71	0,59
ШН-2, т/о 1050 °C	эксп.	0,93	0,91	0,92	0,90	0,90	0,89	0,76	0,61	0,52
	расч.	0,92	0,91	0,90	0,89	0,88	0,87	0,74	0,65	0,50
КСК	эксп.	0,89	0,87	0,86	0,85	0,83	0,82	—	—	—
	расч.	0,89	0,87	0,86	0,85	0,83	0,81	0,66	0,42	0,3
КСС-3	эксп.	0,87	0,85	0,86	0,86	0,84	0,82	0,76	0,74	0,64
	расч.	0,86	0,85	0,84	0,84	0,83	0,82	0,75	0,70	0,62

ляемые в течение 48 ч, были сопоставлены расчетным. Затем аналогичная проверка, но уже в течение 200 ч, была проведена на двух наиболее активных катализаторах — на основе ШН-2 и КСС-3. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что расчетные значения селективности хорошо согласуются с экспериментально определенными. Адекватность описания изменений значений селективности образования ВА на исследованных временных участках позволяет применить уравнение (3) при расчетах с большей продолжительностью работы установки. Полученные результаты представляют практический интерес, так как позволяют корректно прогнозировать эффективность работы катализаторов во времени. В табл. 4 приведены изменения селективности, соответствующие каждому 8-часовому промежутку времени.

Анализ результатов, приведенных в табл. 4, показывает, что катализатор на основе силикагеля КСС-3 является самым стабильным, хотя его начальная активность существенно ниже активности катализаторов на алюмооксидных носителях (см. табл. 2). Поэтому при изучении влияния методов обработки носителя на изменение текстуры силикагеля КСС-3 был выбран наиболее простой и доступный метод — гидротермальная обработка. Варьируя температуру и продолжительность обработки, удалось наработать двадцать модифицированных образцов силикагелевого носителя КСС-3 с различной пористой структурой. При этом установлено, что с увеличением продолжительности гидротермальной обработки силикагеля КСС-3 при 300 °C удельная поверхность уменьшается, радиус пор увеличивается. Увеличение продолжительности гидротермальной обработки способствует более однородно-

Таблица 5

Изменение количества образующихся продуктов (G , моль) и селективности (S , %) образования ВА по этилену во времени в зависимости от вида модифицированного силикагелевого носителя

Носитель	Показатель	Количество, моль, продуктов (ВА и CO_2) и селективность по ВА, %, во времени, ч					
		8	16	24	32	40	48
КСС-3(1)	$G(\text{BA})$	3,35	6,67	9,97	13,32	16,63	19,93
	$G(\text{CO}_2)$	0,38	1,01	1,50	2,32	2,89	3,94
	S	94	93	93	92	91	91
КСС-3(3)	$G(\text{BA})$	1,30	2,42	3,26	4,00	4,74	5,39
	$G(\text{CO}_2)$	0,08	0,15	0,97	0,33	0,50	0,69
	S	97	97	96	96	95	94
КСС-3(4)	$G(\text{BA})$	2,33	4,37	6,23	8,09	9,58	10,88
	$G(\text{CO}_2)$	0,33	0,76	1,38	1,6	2,13	2,69
	S	93	92	90	91	90	89
КСС-3(5)	$G(\text{BA})$	0,56	1,20	1,58	2,00	2,37	2,74
	$G(\text{CO}_2)$	0,26	0,59	0,89	1,13	1,49	1,73
	S	81	80	78	78	76	76

Примечание. Массовое содержание в катализаторе: 0,6 % Pd + 0,3 % Au + 5 % КА.

Таблица 6

Экспериментальные и расчетные значения изменений селективности ВА по этилену (ΔS) во времени в зависимости от вида модифицированного силикагелевого носителя

Носитель	ΔS	Изменение селективности, %, во времени, ч								
		8	16	24	32	40	48	96	144	200
КСС-3(1)	эксп.	0,94	0,93	0,93	0,92	0,91	0,91	0,90	0,83	0,76
	расч.	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,86	0,81	0,74
КСС-3(3)	эксп.	0,97	0,97	0,96	0,96	0,95	0,94	0,83	0,62	0,34
	расч.	0,97	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93	0,79	0,56	0,3
КСС-3(4)	эксп.	0,93	0,92	0,90	0,91	0,90	0,89	–	–	–
	расч.	0,92	0,92	0,91	0,91	0,90	0,90	0,80	0,67	0,91
КСС-3(5)	эксп.	0,81	0,80	0,78	0,78	0,76	0,76	–	–	–
	расч.	0,81	0,80	0,79	0,78	0,77	0,76	0,72	0,66	0,60

му распределению пор по радиусу. Из полученных образцов носителей для последующих экспериментов по приготовлению смешанных палладиевых катализаторов были отобраны (по показателям пористой структуры и механической прочности) четыре модифицированных образца силикагелевых носителей (см. табл. 1): КСС-3(1), КСС-3(3), КСС-3(4), КСС-3(5).

На этих носителях были приготовлены образцы катализаторов с массовым содержанием 0,6 % Pd +

0,3 % Au + 5 % калия ацетата и испытаны в условиях, аналогичных условиям испытания катализаторов того же состава, приготовленных на образцах носителей 1–6 (см табл. 1). Результаты испытаний представлены в табл. 5. Из них следует, что гидротермальная обработка носителей существенно влияет на скорости образования продуктов реакции. Активность катализатора на гидротермально обработанных образцах силикагеля КСС-3(1) и КСС-3(4) сравнима (или превышает) аналогичные показате-

ли для катализаторов на термообработанных алюмооксидных носителях. Но селективность процесса по-прежнему снижается во времени, что говорит о нестабильности работы катализатора.

Для сравнительного прогнозирования стабильности работы катализаторов на модифицированных силикагелевых носителях во времени, аналогично описанному выше, сначала была проверена корректность уравнения (3) для испытаний катализаторов на стендовой установке продолжительностью 48 ч, затем для 200 ч. Результаты изменения селективности, соответствующие каждому 8-часовому промежутку времени, представлены в табл. 6.

Как следует из данных табл. 6, расчетные значения изменения селективности ΔS во времени хорошо согласуются с экспериментальными. Из этого можно заключить, что предлагаемое описание и в данном случае позволяет прогнозировать показатели работы катализаторов на длительный период работы установки (~1000 ч).

Графические зависимости полученных экспериментальных данных по изменению активности (скорости реакции в г ВА/л.кат.ч в момент τ), селек-

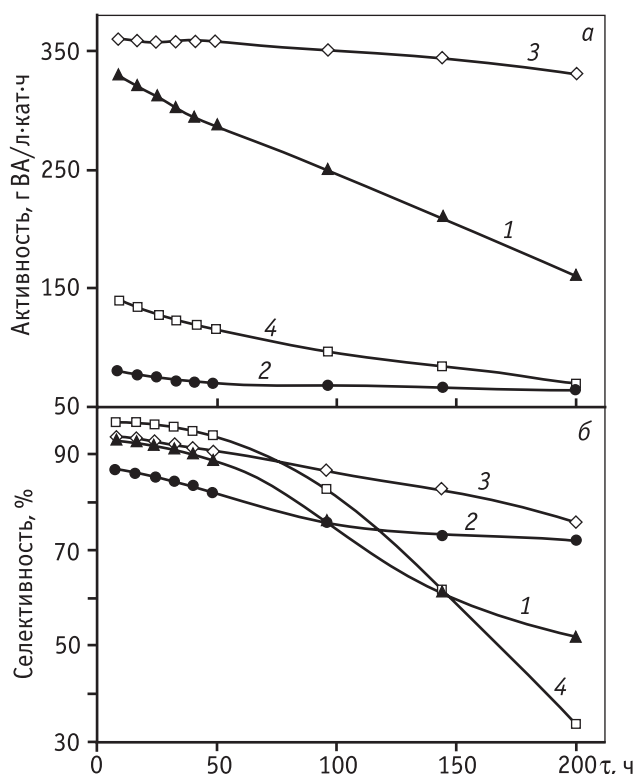


Рис. 1. Изменение активности (а) и селективности образования ВА (б) в течение 200 ч работы для катализаторов на основе носителей: 1 – ШН-2 (τ/o 1050 °С); 2 – КСС-3; 3 – КСС-3(1) (τ/o 200 °С, 6 ч); 4 – КСС-3(3) (τ/o 300 °С, 10 ч)

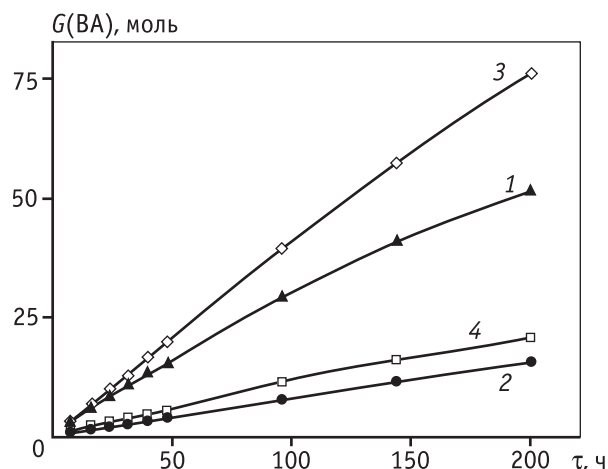


Рис. 2. Зависимость количества образовавшегося ВА от времени работы катализаторов на основе носителей: 1 – ШН-2 (τ/o 1050 °С); 2 – КСС-3; 3 – КСС-3(1) (τ/o 200 °С, 6 ч); 4 – КСС-3(3) (τ/o 300 °С, 10 ч)

тивности и количества образовавшегося ВА (моли за время τ , ч) во времени для четырех наиболее активных катализаторов — на основе носителей ШН-2 (τ/o 1050 °С), КСС-3, КСС-3(1) (τ/o 200 °С, $\tau = 6$ ч) и КСС-3(3) (τ/o 300 °С, $\tau = 10$ ч) приведены на рис. 1 и 2. Результаты испытаний четырех образцов катализаторов в течение 200 ч показали, что наибольшей активностью (рис. 1, а), селективностью образования ВА по этилену (рис. 1, б) и стабильностью во времени (рис. 2) обладает катализатор на основе силикагеля КСС-3(1). Катализатор на основе термообработанного оксида алюминия ШН-2 имеет высокую начальную активность и селективность, однако в течение 200 ч они снижаются примерно на 50 %.

Характер изменения количества образовавшегося ВА (G) во времени (рис. 2) указывает на снижение активности катализаторов во времени, но для катализатора на носителе КСС-3(1) зависимость G от времени практически линейна, что говорит о стабильной работе катализатора.

Для подтверждения данного вывода на пилотной установке синтеза ВА проведена экспериментальная проверка стабильности работы катализатора состава 0,6 % Pd + 0,3 % Au + 5 % калия ацетата на носителе КСС-3(1) с загрузкой в реактор 1 дм³ катализатора. Тестирование проводили в течение 1000 ч с подпиткой ацетата калия в парогазовую смесь при температуре 155 °С, давлении 0,8 МПа, объемной скорости парогазовой смеси 2000 ч⁻¹ и содержании кислорода в смеси с этиленом 7 об.%. Активность катализатора на протяжении 1000 ч

работы составляла 350—330 г ВА/л.кат.ч при селективности 94—93 %.

Далее в промышленных условиях была наработана партия катализатора аналогичного состава в количестве 100 л и загружена в 20 трубок (по 5 л в каждую) промышленного реактора. Катализатор работал около 6 мес. при температуре 145—165 °С и после выгрузки испытан на пилотной установке: его активность составила 360—320 г ВА/л.кат.ч при селективности 94—93 %, что на 20—25 % выше показателей, полученных на промышленном катализаторе (270—300 г ВА/л.кат.ч при селективности образования ВА по этилену 89—91 %).

Заключение

Исследования катализаторов газофазного синтеза ВА ацетоксилированием этилена показали, что помимо состава активных компонентов катализатора существенное влияние на показатели каталитического процесса синтеза ВА оказывают природа и пористая структура носителя.

Влияние природы и пористой структуры носителей на активность, селективность и стабильность катализаторов прослежено на примере нескольких марок промышленных образцов носителей оксида алюминия и силикагеля. Установлено, что посредством гидротермальной обработки силикагеля марки КСС-3 получают носитель для катализатора синтеза ВА с оптимальными текстурными характеристиками: насыпной плотностью 0,54 г/см³, удельной поверхностью 150 ± 10 м²/г, объемом пор 0,80—0,83 см³/г, радиусом пор 1100—1200 нм. Опытные промышленные и промышленные испытания катализатора на основе данного носителя подтвердили стабильность его работы при длительной (до 6 мес.) эксплуатации с активностью и селективностью, превышающими соответствующие показатели промышленного катализатора на 20—25 %. Прогнозируемый срок службы разработанного катализатора в промышленном реакторе составляет не менее 2,5—3 лет.

Проведена математическая обработка зависимостей скоростей образования основного продукта — винилацетата и побочного — диоксида углерода, полученных на катализаторах с различными носителями, что позволило разработать методику корректного прогнозирования эффективности работы катализаторов во времени на основании данных по активности и селективности, полученных в опыт-

ных условиях в течение 40—50 ч. Разработанная методика на практике позволит значительно сократить количество и продолжительность экспериментов при подборе носителей для катализаторов.

Литература

1. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983.
2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002.
3. Мировой рынок винилацетата. РПУ «Национальный центр маркетинга и конъюнктуры цен». Минск: ЭНЭКА, 2009.
4. Швец В.Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 49—55.
5. Пат. 2132325 (Россия). Процесс в псевдоожиженном слое для ацетоксилирования этилена при получении винилацетата / Н.К. Бенкалович, П.Р. Блюм, Л.М. Сирджак, М.Ф. Лемански, К. Папаризос, М.Э. Пепера, Д.Р. Вагнер. 1999.
6. Пат. 2149055 (Россия). Способ получения винилацетатного катализатора в псевдоожиженном слое / П.Р. Блюм, Л.М. Сирджак, М.Ф. Лемански, К. Папаризос, М.Э. Пепера, Д.Д. Суреш. 2000.
7. Пат. 2163841 (Россия). Способ получения катализатора для производства винилацетата / Р. Абель, И. Николау. 1999.
8. Пат. 2181356 (Россия). Объединенный способ получения винилацетата / Д. Саймон, Д. Д. Ватсон. 2002.
9. Пат. 2192409 (Россия). Способ ацетоксилирования олефинов / Т.К. Бристоу, С.Д. Китчен, Д. Ньютон. 2002.
10. Пат. 2193553 (Россия). Катализатор на основе палладия, золота, щелочного металла / Б. Херцог, Т. Ванг, И. Николау. 2002.
11. Пат. 2202411 (Россия). Катализатор синтеза винилацетата, содержащий палладий, золото, медь и определенный четвертый металл / И. Николау, Ф.М. Коллинг. 2002.
12. Пат. 2204548 (Россия). Винилацетатный катализатор, включающий металлический палладий и золото, а также ацетата меди / И. Николау, Д.А. Бруссар, Ф.М. Коллинг. 2002.
13. Пат. 2214307 (Россия). Катализатор для винилацетата, содержащий металлический палладий, медь и золото / Т. Ванг. 2002.
14. Пат. 2247709 (Россия). Интегрированный способ получения винилацетата / З. Цайс, Д.У. Дингер, Д. Фритч. 2004.

15. Пат. 2194036 (Россия). Способ получения винилацетата на катализаторе палладий-золото-медь / И. Николау, Д.А. Бруссар, Ф.М. Коллинг. 2001.
16. Пат. 2197472 (Россия). Способ получения винилацетата / Д.У. Коувз, С.Д. Китчин. 2003.
17. Пат. 2225254 (Россия). Катализатор и способ получения винилацетата, с его использованием. / С.Д. Китчин, Ц. Дайи. 2001.
18. Пат. 2261142 (Россия). Катализаторы для получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты / А. Хагемейер, Х. Вернер, У. Дингердиссен, К. Кюхляйн, Г. Дамбек, Г. Гайсс, А. Рутш, Ш. Вайдлих. 2003.
19. Пат. 2208481 (Россия). Катализатор для винилацетата, содержащий металлический палладий, медь и золото / Т. Ванг. 2003.
20. Пат. 2212937 (Россия). Способ получения катализатора для синтеза винилацетата / И. Николау, Ф.М. Коллинг, Л.Р. Джонсон, М.А. Левенштайн. 2002.
21. Пат. 2216401 (Россия). Катализатор для винилацетата, содержащий палладий, золото и аурат калия / Т. Ванг, Д. Брауссард. 2002.
22. Пат. 2239626 (Россия). Способ получения винилацетата / З. Цайс, Д.У. Дингер, Д. Фритч. 2004.
23. Пат. 2056405 (Россия). Способ получения винилацетата / П. Виртц, К.-Ф. Вернер, Ф. Вундер, К. Айхлер, Г. Рошер, И. Николау. 1996.
24. Пат. 2061544 (Россия). Катализатор для получения винилацетата / В.Д. Бартли, Г.Д. Харкриддер, С. Джобсон, М. Китсон, М.Ф. Лемански. 1996.
25. Пат. 2132230 (Россия). Способ приготовления катализаторов / Д.Д. Гулливер, С.Д. Китчен. 1996.
26. Пат. 2182516 (Россия). Гетерогенный биметаллический палладий — золотой катализатор для получения винилацетата и способ его получения. / Т. Ванг, Д.А. Бруссар. 2002.
27. Пат. 2184609 (Россия). Способ получения палладий золотого катализатора для производства винилацетата / И. Николау, Л.Р. Джонсон, Ф.М. Коллинг. 2000.
28. *Provine W., Mills P., Lerou J.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. № 101. P. 191.
29. *Macleod N., Keel J., Lambert R.* // Appl. Catal. 2004. Vol. A. № 261. P. 37.
30. *Luyben M.L., Tyreus B.D.* // Comput. Chem. Eng. 1998. № 22. P. 867.
31. *Chen M., Kumar D., Yi C.W., Goodman D.* // Science. 2005. № 310. P. 291.
32. *Han Y., Kumar D., Goodman D.* // J. Catal. 2005. № 230. P. 353.
33. *Han Y., Wang J., Kumar D., Yan Z., Goodman D.* // J. Catal. 2005. № 232. P. 467.
34. *Neurock M.* // J. Catal. 2003. № 216. P. 73.
35. *Stacchiola D., Calaza F., Burkholder F., Tysoe W.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. № 126. P. 15384.
36. *Han Y., Kumar D., Sivadinarayana C., Clearfield A., Goodman D.* // Catal. Lett. 2004. № 94. P. 131.
37. *Kumar D., Han Y., Chen M., Goodman D.* // Catal. Lett. 2006. № 106. P. 1.
38. *Crathorne E., MacGowan D., Morris S., Rawlinson A.* // J. Catal. 1994. № 149. P. 254.
39. *Kumar D., Chen M., Goodman D.W.* // Catalysis Today. 2007. № 123. P. 77—85.
40. *Варданян В.Д., Литвинцев И.Ю., Сапунов В.Н., Восканян П.С. и др.* // Химическая промышленность сегодня. 2003. № 3. С. 50.
41. *Восканян П.С.* // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 43.
42. *Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М.* Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М.: Химия, 1975.
43. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.