

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ И СТРУКТУРЫ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА

В. К. ЕРИЦЯН, Л. А. СОКОЛОВА, Н. М. ПОПОВА, В. К. БОЯДЖЯН,
 С. С. ХАЧАТРЯН, Л. П. ИСАХАНОВА и Г. Г. СТЕПАНЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»
 Институт органического катализа и электрохимии АН Казахской ССР, Алма-Ата

Поступило 23 IX 1975

Изучено влияние природы носителя на активность палладиевого катализатора парофазного синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода.

Показано, что наиболее положительное влияние на выход винилацетата оказывает применение в качестве носителей активной окиси алюминия марки А-1, ШН-2 и ВГ-1000. Структура и фазовый состав носителя значительно влияют на выход винилацетата. Наибольшая активность достигается на металлическом палладии и смеси ацетатов цинка и натрия (10% с вес.соотношением 1:1), осажденных на активной окиси алюминия марки А-1, прокаленной при 900° ($\gamma:\theta=1:1$), с удельной поверхностью 100 м²/г и радиусом пор до 300 и >300 Å.

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылок 5.

Экспериментальная часть

Исследованы палладиевые катализаторы с добавками смесей ацетатов натрия и цинка, нанесенных на различные носители и окись алюминия, прокаленную при различных температурах, в процессе синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода при 200° и давлении 6 ат. Продолжительность испытания каждого катализатора 10—12 час. Образцы окиси алюминия подвергали термической обработке при заданной температуре на воздухе. Температура в печи поддерживалась с помощью автоматического регулятора ЭПВ2-11А, обеспечивающего точность регулирования $\pm 10^\circ$. Фазовый состав Al_2O_3 марки А-1, прокаленной при 200—1200°, определялся на рентгеноструктурном ионизационном аппарате ДРОН-1 с $Cu-K_\alpha$ излучением и Ni-фильтром при скорости вращения счетчика 2 об/мин [1]. Величину удельной поверхности образцов определяли хроматографически по тепловой десорбции аргона [2]. Размер пор и распределение их объема по эффективным радиусам определяли методом ртутной порометрии на поромере ПА-5У [3].

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные испытания катализаторов, нанесенных на различные носители, представлены в табл. 1. Как видим, катализаторы на различных носителях резко отличаются по активности и селективности. Низкая активность (20—80 г ВА/л кат. час) характерна для контактов, обладающих типом пор—либо узких (τ до 50—80 Å), либо широких ($3 \cdot 10^4$ Å). Положительное влияние на катализ (выход винилацетата 300—500 г ВА/л кат. час) оказало применение в качестве носителя Al_2O_3 марки ШН-2, А-1, прокаленных до 900—1000°, и использование $\theta-Al_2O_3$ (сефераль ВГ-1000), величина поверхности которой колеблется от 50 до 110 m^2/g . Поэтому в дальнейшем нами была проведена серия опытов по выяснению влияния термической обработки Al_2O_3 марки А-1 на ее структуру, фазовый состав и активность Pd-катализатора в синтезе винилацетата.

Таблица 1

Носитель	Насыпной вес, г/см ³	Уд. поверх- ность, m^2/g	Уд. объем пор, см ³ /г	Преоблад. радиус пор, Å	Выход ВА, г/л кат. час	Селектив- ности, %	Состав конденсата*, вес. %			
							АА	ВА	H ₂ O	УК
Пемза	0,47	1	0,01	$3 \cdot 10^4$	20	45	0,01	0,7	0,7	98,6
Al_2O_3 , А-56	0,60	220	0,70	70	145	65	сл.	4,6	2,1	93,3
Al_2O_3 , А-15	0,61	200	0,70	85	165	60	0,01	5,2	8,8	92,0
Al_2O_3 , И-64	0,65	210	0,60	50	115	64	сл.	3,8	1,7	94,5
Алюмосиликат	0,64	270	0,45	40	85	50	0,01	2,8	1,7	95,5
Цеолит СаХ	0,65	—	—	5	40	45	0,01	1,3	1,0	97,7
Цеолит—NaХ	0,77	—	—	4	38	40	0,01	1,2	1,1	97,7
Силикагель КСК	0,42	350	0,95	64	65	45	сл.	2,1	1,6	96,3
Алюмосиликат ФН-331	0,78	11	0,43	$2,5 \cdot 10^2$ — $15 \cdot 10^3$	75	45	сл.	2,5	1,8	95,7
Al_2O_3 , А-1	0,55	180—200	0,90	70—3000	265	75	сл.	8,8	3,1	88,1
Алюмосиликат Ф-318	0,62	43	0,51	$2,5 \cdot 10^2$ — $15 \cdot 10^3$	70	50	0,01	2,4	1,7	95,9
Активированный уголь АР-3	0,60	900	0,70	15—20	90	45	0,01	2,9	1,8	95,3
Силикагель КСК, т/об. 300°	0,53	192	0,90	50	90	50	0,01	3,0	1,7	95,3
Al_2O_3 , ШН-2	0,55	180	0,70	100	180	65	0,01	5,8	2,6	91,6
Al_2O_3 , ШН-2 т/об. 900°	0,76	95	0,70	40—1000	300	75	0,01	9,5	3,4	87,1
Al_2O_3 , сфераль, ВГ-1000	0,80	86	0,48	200—5000	320	75	0,02	10,1	3,5	86,4
Al_2O_3 , А-1 т/об. 900°	0,50	110	0,85	250—5000	450	85	0,02	15,1	4,2	80,7

* АА — ацетальдегид, ВА — винилацетат, УК — уксусная кислота.

Как показали проведенные измерения, величина поверхности Al_2O_3 при увеличении температуры прокаливания до 700° (продолжительность прокаливания 6 час.) изменяется незначительно и составляет $\sim 180 м^2/г$. Дальнейшее повышение температуры до 1200° приводит к резкому снижению величины поверхности от 180 до $10 м^2/г$. Увеличение времени прокаливания до 6 час. при 900° также резко снижает поверхность от 180 до $100 м^2/г$; дальнейшее увеличение времени прокаливания не приводит к изменению поверхности Al_2O_3 (рис. 1). Наблюдаемые изменения в величине поверхности обусловлены изменением фазового состава Al_2O_3 и ее пористой структуры.

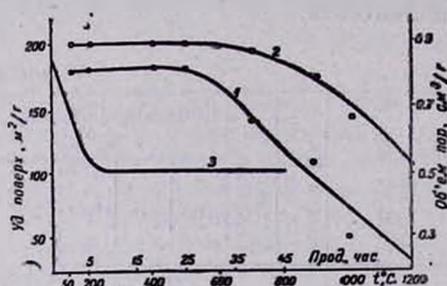


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности (1) и суммарного объема пор (2) от температуры прокаливания. 3 — продолжительность прокаливания при 900° .

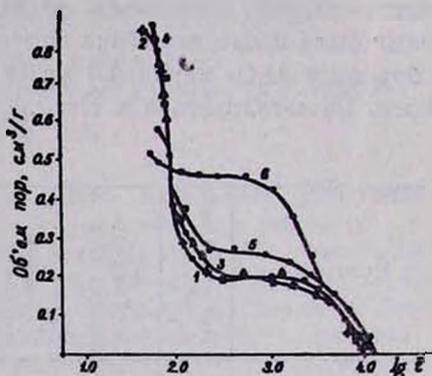


Рис. 2. Интегральные кривые распределения объема пор по эквивалентным радиусам в зависимости от температуры прокаливания: 1 — 200° , 2 — 500° , 3 — 700° , 4 — 900° , 5 — 1000° , 6 — 1200° .

Из рис. 2, на котором представлены интегральные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для образцов с различной температурой прокаливания, видно, что при повышении температуры прокаливания от 200 до 900° не происходит заметного изменения объема пор с радиусом 100 \AA , однако объем пор с меньшим радиусом резко уменьшается, т. е. наблюдается спекание наиболее мелких пор. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 1200° приводит к уменьшению также объема широких пор.

Согласно литературным данным [4, 5], в процессе термообработки $\gamma-Al_2O_3$ при 850° начинается происходить перестройка кубической $\gamma-Al_2O_3$ в псевдоромбоэдрическую $\theta-Al_2O_3$, которая затем при 1000° переходит в α -форму. Наши исследования подтвердили эти данные (рис. 3).

Размер кристаллов Al_2O_3 , рассчитанный по формуле Селякова, растет при этих фазовых переходах от 70 до $\sim 1000 \text{ \AA}$ (табл. 2).

На рис. 4 представлена диаграмма изменений интенсивности основных межплоскостных расстояний для γ (1,39, 1,97, 2,40), θ (2, 34, 1,97) и α (2,56) форм Al_2O_3 в процессе ее прокаливания при различных температурах в течение 8 час. Для сравнения приведена актив-

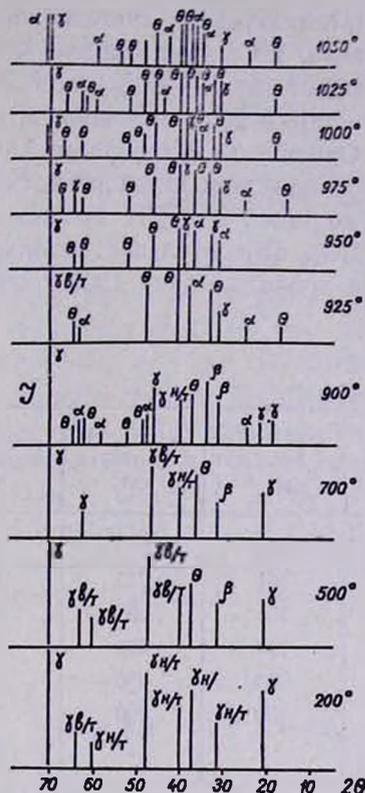


Рис. 3. Фазовый состав Al_2O_3 А-1 по данным рентгенофазного анализа в зависимости от температуры прокаливания.

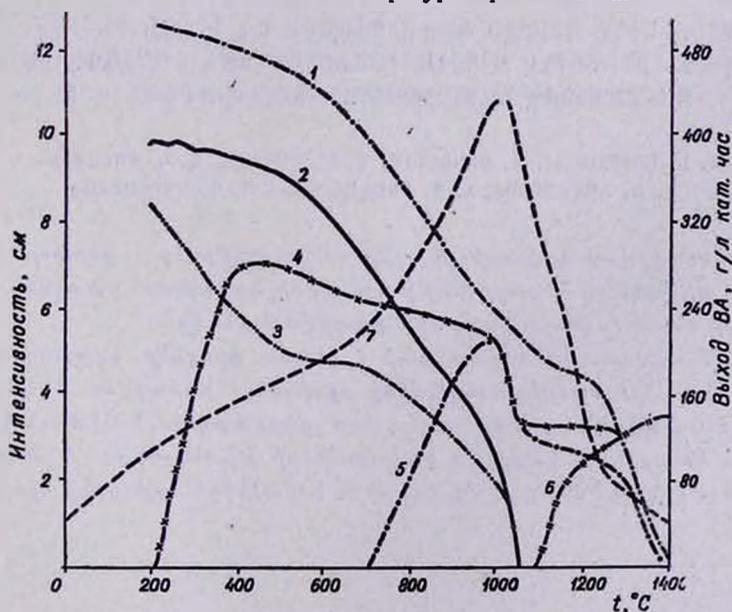


Рис. 4. Зависимость интенсивности линий γ -, θ -, α -форм от температуры прокаливания Al_2O_3 А-1 по данным рентгенофазного анализа: 1 — γ (1,39), 2 — γ (1,97), 3 — γ (2,4), 4 — θ (2,43), 5 — θ (1,97), 6 — θ (2,56). 7 — Выход винилацетата, г/л кат. час.

ность смешанного Pd-катализатора в синтезе винилацетата на образцах Al_2O_3 разной прокалики. Из рисунка видно, что интенсивность всех линий $\gamma-Al_2O_3$ резко падает (на 50—80%) при повышении температуры прокаливания от 200 до 900°, интенсивность $\theta-Al_2O_3$ при этом достигает максимума. Отношение θ -и γ -форм Al_2O_3 , прокаленной при 900°, составляет 1:1. В дальнейшем интенсивность γ и θ падает при повышении температуры до 1200°. В Al_2O_3 , прокаленной при 925°, уже появляется α -форма Al_2O_3 , относительное содержание которой растет с температурой. После прокалики при 1200° вся Al_2O_3 переходит в α -форму.

Таблица 2

Температура прокалики, °С	Удельная поверхность Al_2O_3 , m^2/g	Удельная поверхность кат-ра, m^2/g	Выход винилацетата, г/л кат. час	Селективн. процесса, %	Размер кристаллов по данным рентгенофазного анализа, Å
Без прокалики	180	160	265	75	70
200	180	161	270	70	70
500	180	158	290	75	80
700	140	120	350	80	90
900	110	80	450	85	200
1000	50	20	290	70	1000
1200	10	—	110	65	1000

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԵՎ ԿՐՈՂԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԳԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՅՆՏՆՍԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Կ. ԵՐԻՅԱՆ, Լ. Ա. ՍՈԿՈԼՈՎԱ, Ն. Մ. ՊՈՊՈՎԱ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ,
Ս. Ս. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Լ. Պ. ԻՍԱԽԱՆՈՎԱ և Գ. Գ. ՄՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կրողի բնույթի ազդեցությունը, գոլորշի ֆազում էթիլենից, թթվածնից և քացախաթթվից վինիլացետատի ստացման պայմաններում պարունակող կատալիզատորի ակտիվության վրա:

Ցույց է տրված, որ գերադասելի է որպես կրողներ օգտագործել A-1, ՊՈՒ-2 և ВГ-1000 մակնիշի ալյումինի օքսիդներ: Ամենամեծ ակտիվություն ունենում է այնպիսի կատալիզատորը, որը պարունակում է մետաղական պալադիում և նատրիումի ու ցինկի ացետատների խառնուրդ (1:1 հարաբերությամբ), նստեցված 900°-ում շիկացված A-1 մակնիշի ալյումինի օքսիդի վրա:

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE CARRIER AND THE
STRUCTURE OF ALUMINA ON THE CATALYTIC ACTIVITY
OF PALLADIUM CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF
VINYL ACETATE

V. K. ERITSIAN, L. A. SOKOLOVA, N. N. POPOVA, V. K. BOYAJIAN,
S. S. KHACHATRIAN, L. P. ISSAKHANOVA and G. G. STEPANIAN

The effect of the nature of the carrier on the activity of palladium catalysts in the production of vinyl acetate based on the vapour-phase oxidative reaction of ethylene with acetic acid has been investigated.

Active alumina ВГ-1000, А-1 and IIIH-2 calcinated at 500°C were found to be the most suitable carriers. Exhibiting a favourable effect on the formation of vinyl acetate (VA). Structure and phase composition of the carrier have a significant effect on the yield of VA. A maximum catalytic activity was achieved when the catalyst employed was metallic palladium containing equimolecular mixtures of zinc acetate with sodium acetate deposited on alumina А-1 as the carrier, calcinated at 900°C ($\gamma : \theta = 1 : 1$), with a specific surface of 100 m^2/g and pore sizes of 300 and $>300 \text{ \AA}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Толкачев, Таблицы межплоскостных расстояний, Изд. «Химия», Л., 1968.
2. Н. Е. Буянова, А. А. Корноухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, Изд. «Наука», Новосибирск, СО АН СССР, 1965.
3. Т. Г. Плаченов, Ртутные поромеры, Изд. ЛГУ, Л., 1957.
4. А. М. Калинина, ЖНХ, 4, 1260 (1959).
5. Б. Г. Лийсена, Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, Изд. «Мир», 1973.