

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128:542.973:546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ Pd—Ag/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛИДЕНДИАЦЕТАТА ГИДРИРОВАНИЕМ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

А. М. АЙКАЗЯН и А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 VI 1987

Показано, что добавление небольших количеств каталитически неактивного для реакции гидрирования уксусного ангидрида серебра на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор проявляет проматрирующий эффект, который наиболее сильно выражается при содержании 8 ат.% серебра. Катализатор более эффективен при гидрокарбонилровании уксусного ангидрида и проявляет хорошую селективность для получения этилидендиацетата. Изменением соотношения Pd:Ag в катализаторе меняется его селективность в сопряженных реакциях.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Катализаторы хлорид палладия (П), Pd/уголь [1], металлический палладий, его оксиды и сульфиды [2], Pd/алюмосиликат [3] описаны в патентной литературе как активные контакты в процессе получения этилидендиацетата (ЭДА) гидрированием уксусного ангидрида (УА). Получение винилацетата (ВА) каталитическим разложением ЭДА на современном уровне развития производства наиболее перспективно с экономической и технической точек зрения.

В прежних работах нами было показано, что при добавлении небольших количеств более дешевого, чем палладий, серебра на палладий на силикагеле катализатор проявляет проматрирующий эффект в реакции гидрирования бензола. Добавление 8 ат.% серебра на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор увеличивает его активность при гидрировании бензола более, чем в 4 раза [4]. С этой точки зрения представляет большой практический интерес изучение влияния серебра на Pd/SiO₂ катализатор при гидрировании УА. Сопоставление полученных экспериментальных данных по гидрированию бензола и УА позволило бы сделать теоретические выводы о каталитически активных центрах на поверхности катализатора.

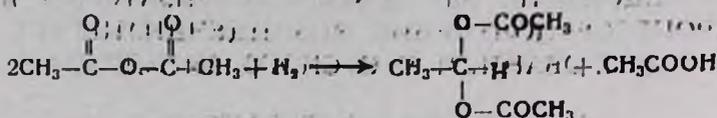
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Способы предварительной обработки носителя, приготовление катализаторов и условия их восстановления описаны в [5, 6].

В интегральный реактор Ф 17 мм, наполненный 10 см³ катализатора, сверху подавали смесь тщательно очищенного и высушенного водорода с УА в соотношении 3:1, с добавкой активатора CH₃J. Скорость подачи водорода составила 1 л/ч, температура гидрирования

160°. Полученный катализат конденсировался в холодильнике, соби-
рался в бюксе и через каждые 60 мин подвергался хроматографиче-
скому анализу на стальной колонке с насадкой хроматон N—AW,
покрытый неподвижной фазой 15% ПМС-100 (метилсиликоновое
масло)*.

Процесс гидрирования УА происходит по уравнению:



Наряду с основной реакцией обычно происходят и конкурирую-
щие реакции, приводящие к образованию других продуктов (ацетальде-
гид, этилацетат), из-за чего ухудшается выход ЭДА [7]. Поэтому,
кроме активности катализаторов, важна и их селективность по по-
лучению ЭДА. Результаты испытанной нами серии катализаторов
Pd (0,3%)—Ag/SiO₂ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и активность Pd—Ag/SiO₂ катализаторов в процессе гидрирования
уксусного ангидрида

Состав катализатора	Соотношение Pd, Ag	Каталитическая активность, моль/ч·г Pd			Выход ЭДА, % на 1 г Pd	Селектив- ность ЭДА, мол. %	
		общая	по CH ₃ COOH	по CH ₃ COH			по ЭДА
0,3% Pd/SiO ₂	—	0,3169	0,2000	0,0900	0,0269	4,00	8,4
0,3% Pd—4 ат. % Ag/SiO ₂	24:1	0,6815	0,6523	0,0000	0,0292	4,26	4,2
0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO ₂	12:1	0,7042	0,6743	0,0000	0,0310	4,52	4,4
0,3% Pd—15 ат. % Ag/SiO ₂	6:1	0,5955	0,1653	0,4200	0,0133	1,94	2,2
0,3% Pd—20 ат. % Ag/SiO ₂	4:1	0,2297	0,2102	0,0167	0,0028	0,41	1,2

Механизм реакции гидрокарбонилирования УА пока изучен не
полностью, но известно, что гидрокарбонилирование дает экономию
УА в 2 раза по сравнению с простым гидрированием. Результаты
испытаний серии катализаторов 0,3% Pd—Ag/SiO₂ при гидрокарбни-
лировании (CH₃J—20%) УА приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные показывают, что добавление серебра
к 0,3% Pd/SiO₂ катализатору приводит к увеличению общей катали-
тической активности гидрирования и гидрокарбонилирования УА, кото-
рая достигает максимального значения при 8 ат. % Ag, причем в слу-
чае гидрирования этот проматрирующий эффект серебра более яркий
(табл. 1 и 2). Однако увеличение активности при гидрировании УА
происходит в основном за счет увеличения выхода уксусной кислоты

Авторы приносят свою благодарность Мамяну В. А. за предоставленную воз-
можность проводить испытание катализаторов в НИО «Наирит».

(почти в 3,5 раза), тогда как выход ЭДА увеличивается незначительно (табл. 1). При гидрокарбонилировании общая активность катализатора увеличивается незначительно, но резко увеличивается выход ЭДА (почти в 6 раз), в основном за счет уменьшения выхода уксусной кислоты (табл. 2). Примерно такое увеличение активности за счет добавления 8 ат. % Ag наблюдалось и в случае гидрирования бензола [7] (кр. 2 рис. 2 и кр. 3 рис. 1), причем общие каталитические активности 0,3% Pd/SiO₂ катализатора при гидрировании и гидрокарбонилировании УА и гидрировании бензола соизмеримы и составляют 0,2—0,4 моль/ч на 1 г палладия.

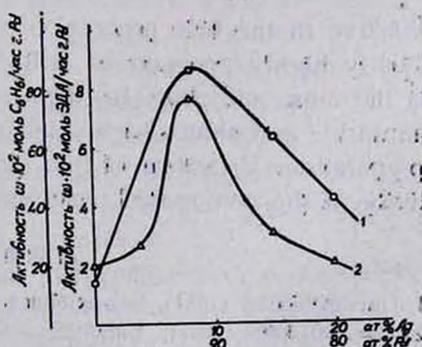
Таблица 2

Состав и активность Pd—Ag/SiO₂ катализаторов в процессе гидрокарбонилирования УА

Состав катализатора	СО, %	Соотношение Pd:Ag	Каталитическая активность, моль/ч·г Pd			Выход ЭДА, г на 1 г Pd	Селективность ЭДА, мол. %	
			общая	по CH ₃ COOH	по CH ₃ CONH			по ЭДА
0,3% Pd/SiO ₂	10,0	—	0,3531	0,3387	0,0000	0,0145	2,21	4,09
0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	12:1	0,3856	0,2990	0,0000	0,0866	12,64	22,4
0,3% Pd—15 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	6:1	0,2808	0,1775	0,0394	0,0639	9,33	22,7
0,3% Pd—20 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	4:1	0,1723	0,0392	0,0413	0,0418	6,12	24,2

Дальнейшее увеличение количества серебра (более 8 ат. % Ag) приводит к уменьшению и общей каталитической активности, и активности по ЭДА, однако увеличивается активность по уксусному альдегиду (табл. 1 и 2), т. е. изменение содержания серебра не только изменяет общую каталитическую активность, проводя ее через максимум, но и придает катализатору, разную селективность при различных содержаниях серебра.

Рис. Зависимость активности 0,3% Pd—Ag/SiO₂ катализаторов от состава: 1 — активность по ЭДА при гидрокарбонилировании УА, 2 — активность по гидрированию бензола.



Симбатное изменение активностей 0,3% Pd—Ag/SiO₂ катализаторов, одинаковый состав катализатора максимальной активности, соизмеримые начальные активности для всех трех реакций подтверждают ранее сделанный вывод о том, что причиной активации нанесенных серебром палладиевых катализаторов является увеличение активной

поверхности палладия. Однако увеличение селективности катализатора в реакции получения ЭДА при содержаниях серебра до ~ 10 и уксусного альдегида при содержаниях 15—20 ат. % серебра показывает, что на поверхности катализаторов в зависимости от содержания серебра образуются активные центры различных составов.

В процессе гидрирования бензола, протекающего до образования циклогексана, где нет сопряженных реакций, это не проявлялось.

Наблюдаемое явление открывает широкие возможности для применения Pd—Ag/носитель катализаторов в сопряженных реакциях гидрирования. Изменением соотношения Pd:Ag можно регулировать селективность катализатора и ускорить нужную реакцию.

**Pd—Ag/SiO₂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՔԱՑԱԽԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՀԻԴՐՄԱՄԲ ԷԹԻԼԻԴԵՆԴԻԱՑԵՏԱՏԻ
ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ**

Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ Լ. Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քացախանհիդրիդի հիդրման պրոցեսի համար ոչ ակտիվ արծաթի փոքր քանակները մեծացնում են 0,3 % Pd/SiO₂ կատալիզատորի ակտիվությունը: Ակտիվացնող ազդեցությունը ամենից ուժեղ է արտահայտվում 8-ատ. % Ag պարունակության դեպքում: Կատալիզատորը առավել էֆեկտիվ է քացախանհիդրիդի հիդրոկարբոնիլացման պրոցեսում և հանդես է բերում էթիլիդենդիացետատի ստացման լավ ընտրողականություն: Pd:Ag հարաբերության փոփոխությունը փոխում է կատալիզատորի ընտրողականությունը զուգորդված ռեակցիաների նկատմամբ:

**THE STUDY OF Pd—Ag/SiO₂ CATALYSTS IN THE PROCCESS OF
ETHYLIDENEDIACETATE PREPARATION BY HYDROGENATION
OF ACETIC ANHYDRIDE**

A. M. HAYKAZIAN and A. Sh. GRIGORIAN

It has been shown that addition of small amounts of catalytically inactive in the title process of silver exerts the promoting effect, particularly highly pronounced at 8 at % concentration of silver. The catalyst is the most effective in the reaction of hydrocarbonylation of acetic anhydride and shows high selectivity in the process of ethylidenediacetate preparation. Variation of Pd:Ag ratio in the catalyst changes its selectivity in the conjugated reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2075508А (1981), Великобритания/Moy David — С. А., 1982, v. 96, 103681.
2. Пат. 0034062 (1981), Европа/Isshiki Tomiga, Ito Akura, Keijima Jasuhiko, Watanabe Takayuki — С. А., 1982, v. 96, 34596.
3. Пат. 4374265 (1983), США/Larkins Thomas H. — С. А., 1983, v. 98, 142979.
4. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Израелян В. Р. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 386.
5. Алчуджян А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
6. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кривоштурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 278.
7. Пат. 3579566 (1971), США/Fenton Donald M. — С. А., 1971, v. 75, 36976.