

# 公 告 本

90年8月8日 修正  
補充

申請日期	88.12.3
案 號	88121205
類 別	B01J37/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書 476668

一、發明 名稱	中 文	用以於流體床反應器內製備乙酸乙烯酯之催化劑及其製造方法
	英 文	A catalyst useful for the production of vinyl acetate in a fluid bed reactor and method to produce the same
二、發明 人	姓 名	(1) 邁可 J. 巴克 (2) 喬治 F. 莎蘭
	國 籍	(1) 英 國 (2) 美 國
	住、居所	(1) 英國密得塞斯郡費爾然·德溫特巷14號 (2) 美國伊利諾州納波維爾·東第5街200號#424
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·標準油公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州芝加哥市·東蘭道夫道200號
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
1998,12,08 09/207,851

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

此申請案係美國申請案第09/207/851號案之部份延續申請案，1998年12月8日申請，其在此被併入以參考。

### 發明背景

本發明係有關用於流體床方法製備乙酸乙烯酯單體(VAM)之催化劑及催化劑撐體，且更特別而言係有關適用於流體床內之活化及選擇性之流體床VAM催化劑，其中催化性活化金屬被良好地分散於撐體內。

傳統上，乙酸乙烯酯單體係於氣相中藉由固定床反應器內之被支撐之催化劑存在中反應乙烯、乙酸及氧而製備。於此型反應器內，諸如砂石或氧化鋁之支撐材料以催化金屬浸漬，諸如，混合金及鹼金屬鹽(典型係乙酸鹽之形式)之鈀。固定床反應器方法之要件係被支撐之催化劑係形成相對較大之結構形狀，諸如球狀，且可為直徑為2至50mm或更大。

於固定狀催化劑之早期例子中，鈀及金被幾近均勻地分佈於整個載體，例如，美國專利第3,275,680；3,743,607及3,950,400號案，及英國專利第1,333,449號案及南非專利第687,990號案。因為氣態反應物並未充分擴散於大的固定床催化劑結構內，催化劑內許多昂貴之催化金屬組份未被使用。結果，固定床催化劑被發展，其中大部份催化劑金屬被沈積於支撐催化劑之外殼上。例如，英國專利第1,500,167號案描述一種催化劑結構，其中至少90%之鈀及金被分佈於載體顆粒之自表面起不多於30%顆粒半徑之部份。此外，英國專利第1,283,737號案教示滲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(2)

入多孔載體內之程度可藉由以例如碳酸鈉或氫氧化鈉之鹼溶液預處理多孔載體而控制。另一製造活性催化劑之方法係描述於美國專利第 4,048,096 號案，且另一製造殼浸漬催化劑之方法係揭示於美國專利第 4,087,622 及 5,185,308 號案。含有除鈀及金外之元素(諸如，鏷系化合物)之殼浸漬催化劑包含美國專利第 5,859,287 號案及 WO 99/29418 號案。於其它揭示於 EP-A-0723810 號案內之固定床催化劑中，矽石撐體可於添加鈀及金前以第 IA, IIA, IIIA 或 IVB 族金屬鹽浸漬，然後燒結。此等專利之每一者主要係考量製備用於製造乙酸乙烯酯之固定床催化劑。

製備乙酸乙烯酯單體之新方法係使用流體床之方法，其中氣體反應劑係於流體床條件下連續與小支撐催化劑顆粒接觸。流體床 CAM 方法之預期益處包含較多管固定床反應器簡單之流體床反應器設計及增加之催化劑壽命，其係因對於固定床反應器為典型之熱點。再者，連續添加補償催化劑保持催化劑性能且除去完全催化劑改變及斷路。較高之生產速率可被達成，因為較高之氧含量可安全地被供入流體床反應器內而不會產生可燃性混合物。最近頒佈之美國專利第 5,591,688 號案；5,665,667 及 5,710,318 號案(讓渡給本發明之被讓渡人，且在此被併入以供參考)係有關製備流體床乙酸乙烯酯催化劑，或用以製備乙酸乙烯酯之流體床方法。

於任何方面，傳統之商業可接受之 VAM 催化劑(不論用於固定床或流體床之反應器系統)使用與鈀金屬物種混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

### 五、發明說明(3)

合之金，諸如美國專利第 5,859,287 號案及歐洲公告申請案第 EP 0 723 810 號案，在此被併入以供參考。相信金與鈀形成合金且抑制於處理條件下之催化劑壽命期間鈀顆粒之聚結或燒結。雖然其它金屬已被建議作為催化劑系統之金之取代，金已被發現以活性及選擇性而言係商業可施行催化劑所需者。但是，金係催化劑製備中之昂貴組份。因此，其需要一種無需或減少金之存在之商業上有用之催化劑。

再者，持續需要 VAM 催化劑，特別是流體床催化劑，其具有更有利之活性/選擇性特性及係更能抗親和力。如說明書中所述，本發明之催化劑及催化劑撐體顯示商業明顯之活性/選擇性而無需金作為催化劑組份。再者，本發明之催化劑顆粒典型上顯示於一般流體床條件下之改良之抗親和力。

#### 發明綜述

一種用於在流體床條件下自乙烯、乙酸及含氧氣體製備乙酸乙烯酯單體之催化活性材料包含多孔微球撐體，其含有細微分散於撐體內之催化活性鈀結晶。催化劑材料無需加入金以保持活性及選擇性。

一種用以製備其間催化活性之小鈀結晶被細微分散於撐體內之乙酸乙烯酯流體床催化劑之方法，包含使選擇性之金屬物種分散於撐體內，其對鈀具有親和力而形成非常細微之鈀結晶。親和力金屬物種可藉由浸漬於預成形微球撐體上而分散或可於以可溶性鈀物種浸漬前被緻密併入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(4)

撐體內。

### 較佳實施例之描述

本發明之適用於流體床反應器系統之乙酸乙烯酯催化劑包含細微分散於微球撐體內之催化活性鈀結晶。相信小而細微分散之結晶保持催化活性及選擇性，且無需將金加入催化材料內。

於本發明之一方面，催化活性之鈀結晶被加入撐體顆粒內，其適用於流體床反應器系統，如此，鈀結晶被良好地分散於顆粒之內部區域。於較佳催化劑中，鈀結晶被包含於催化劑顆粒之內部區域，而非濃縮於表面。雖然自表面下至顆粒中心具有漸變之鈀結晶濃度，鈀結晶於TEM顯微照像中似乎細微分散，即，鈀結晶係實質均勻分佈於區域內而無主要之聚結。相較於使用鈀及金相似製備之顆粒，其顯示明顯數目之凝結之Pd/Au結晶，本發明之較佳催化劑顆粒顯示少(若有的話)的聚結之鈀結晶。

典型上，於本發明之催化劑顆粒內之鈀結晶於平均直徑係不多於約20nm。於本發明之較佳催化劑中，於包含鈀結晶之催化劑顆粒內降低之金屬結晶係少於約15nm且更佳係少於約10nm。典型之催化劑係約5與約15nm之間。

為於依據本發明之微球撐體內形成細微之鈀結晶，結合或對鈀具有親和力之金屬物種需被良好地分散於撐體顆粒內。此等親和力金屬物種包含鏷系化物，諸如，鏷及鈳及第3族及第4族(IUPAC週期系列系統)金屬，諸如，鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(5)

及銻。不同於使用形成金/鈀合金之金，當此等親和力金屬被良好分散於撐體顆粒內時，其不會形成鈀結晶之聚結。因此，無聚結作用，其應有較大鈀結晶表面區域能用作催化位置。

依據本發明，一種製備催化活性支撐材料之方法包含使鈀及添加之親和力金屬物種之溶液與預形成之顆粒撐體接觸。所有之金屬物種需於金屬之聚結不會於製備期間累積於撐體顆粒上之足夠低之溫度被完全溶於適當之溶劑介質，較佳係水。較佳者，以適當之金屬物種浸漬係於周圍溫度進行。因此，溶劑介質及金屬物種被選擇以達成完全之溶解性，較佳係於周圍溫度，諸如，10至40°C且一般係20至30°C。如下所述，浸漬撐體被還原而於支撐顆粒內形成金屬結晶，其被相信係催化活性位置。較佳者，還原步驟係於浸漬之後，即使其可於中間乾燥催化劑顆粒以促進材料之處理。其無需如於還原前需形成“殼”固定床催化劑般需以鹼物種使可溶性金屬鹽固定於撐體。

於另一製備催化活性撐體材料之另一方法中，親和力材料被緻密分佈於整個支撐材料，其係相反於僅二種材料之物理混合物或親和力金屬物種被浸漬於撐體之核內然後燒結。例如，於製備用於本發明之多孔矽石撐體中，親和力金屬之氧化物(諸如，氧化鈷、氧化鈦或氧化銻)可於撐體製備期間被加入矽石溶膠。於較佳方法中，親和力金屬之氧化物於噴灑乾燥前取代一部份被併入矽石溶膠內之一部份之矽石顆粒，其形成用於本發明之預成形撐體顆粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(6)

。於另一較佳實施例中，溶膠親和力金屬氧化物可被用於製備預成形之催化劑撐體。親和力金屬氧化物之混合物可被併入用於本發明之預成形撐體。於含有緻密分佈之親和力金屬氧化物之本發明預成形催化劑撐體中，親和力金屬氧化物係以氧化物而呈多孔撐體結構之一部份。

於進一步之實施例中，親和力金屬物種溶液可被浸漬於含有與撐體結構緻密結合之親和力金屬氧化物之預成形撐體顆粒上。

用於本發明之催化劑被支撐於適用於流體床方法之微球顆粒材料上。如流體床技術中已知者，此等顆粒需小到足以於反應條件下保持於流體床狀態，且保持足夠的抗親和力性，如此，過量之催化劑於方法期間無需被補充。再者，雖然典型顆粒尺寸(以平均顆粒直徑測量)不應大到被難以保持於流體床狀態，但是其需不應為過量之非常小之顆粒(細微)，其係難以自系統移除且其阻塞氣體循環管線。因此，典型之適當流體床催化劑顆粒於顆粒尺寸極限內具有較大至較小之顆粒分佈。

於本發明方法中，典型上，至少50%之顆粒係少於約105微米，較佳係至少75%之顆粒係少於105微米，且更佳係至少85%係少於105微米。於用於本發明之典型催化劑中，其可為少於1至5%之顆粒係多於105微米。再者，典型上，少於50%係少於44微米，且較佳係少於35%係少於44微米。典型催化劑可含有約25至30%之顆粒係少於44微米。用於本發明之典型催化劑具有至少50%之顆粒係具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(7)

44與88微米之間之平均直徑。熟習此項技藝者會瞭解44, 88及105微米顆粒尺寸係任意測量, 其中係基於標準篩尺寸。顆粒尺寸及顆粒尺寸分佈可藉由自動化之雷射裝置測量, 諸如, Microtrac 100。

用於本發明之微球顆粒係具有足夠孔性以使氣體反應物擴散於顆粒內且接觸被加入顆粒內之催化位置。因此, 孔體積需高到足以使氣體擴散。但是, 具有過度高孔體積之顆粒典型上不具有足夠的抗親和性或不具有用於催化活性之足夠表面積。典型之足夠微球顆粒具有之孔體積(以測量孔之儀器測量)係約0.2與0.7cc/克之間。較佳顆粒係具有約0.3與0.65cc/克之間之孔體積, 更佳係約0.4與0.55cc/克之間。

具有用於本發明之平均直徑及孔體積之顆粒之表面積(以BEET測量)典型上係高於約 $50\text{m}^2/\text{克}$ , 且範圍可高達約 $200\text{m}^2/\text{克}$ 。典型之測量表面積係約60至約 $125\text{m}^2/\text{克}$ 。

雖然以矽石為主之撐體係本發明之最佳, 但是其它氧化物可被使用, 只要具有適當尺寸及足夠孔體積之顆粒被產生, 其上可被置放所需催化材料。可能之氧化物包含氧化鋁、矽石-氧化鋁、氧化鈦、氧化鋇及其混合物。

典型可用之撐體(特別是矽石撐體)被描述於美國專利第 5,591,699號案, 其在此被併入以供參考。於此等撐體內, 微球顆粒係藉由噴灑乾燥矽石溶膠與矽石顆粒之混合物且其後乾燥燒結而製得。於此製備中, 至少10重量%(較佳係至少50重量%)之矽石溶膠與顆粒狀矽石混合。有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(8)

用之顆粒矽石係熔合矽石，諸如，Aerosil®(De Gussa Chemical Company)。典型之矽石顆粒材料具有高表面積(約 $200\text{m}^2/\text{克}$ )，且基本上無微孔，且典型上具有平均直徑約 $10\text{nm}$ (高於 $7\text{nm}$ )之個別顆粒之聚結體。較佳者，矽石係無鈉者。足夠之顆粒矽石被添加至混合物以於形成之撐體顆粒獲得所欲之孔體積。顆粒矽石之量之範圍可最高達混合物中之矽石之90重量%，且典型上之範圍係最高達10至50重量%。典型上，矽石溶膠/顆粒矽石之混合物係於升高溫度(諸如， $115^\circ\text{C}$ 至 $280^\circ\text{C}$ ，較佳係 $130^\circ\text{C}$ 至 $240^\circ\text{C}$ )時噴灑乾燥，且其後於 $550^\circ\text{C}$ 至 $700^\circ\text{C}$ (較佳係 $630^\circ\text{C}$ 至 $660^\circ\text{C}$ )間之溫度範圍燒結。

作為本發明之一部份，一部份或所有之顆粒矽石可以諸如鋁、鈦、鋇或鎳之氧化物之親和力金屬物種取代。典型上，顆粒矽石之0.5至20重量%或更多(較佳係1至5重量%)可被以此等氧化物取代。

另外，溶膠可自非矽石之氧化物或與矽石混合者製造。於此實施例中，顆粒氧化物被添加至溶膠，諸如氧化鋁、氧化鈦、氧化鋇之溶膠，如上之對於矽石材料所描述者，且所形成之混合物被噴灑乾燥以產生預成形之催化劑撐體顆粒。顆粒材料可為矽石、親和力金屬之氧化物或其混合。其它可相容之金屬氧化物可存在，只要其於顆粒內亦具有足夠之親和力金屬之分佈以形成本發明之催化劑。所形成之顆粒需為所述之微球狀及多孔，且需含有良好分佈於整個催化劑顆粒之親和力金屬氧化物，如此，鈦之加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(9)

入及其後之還原作用將形成依據本發明之鈮結晶分佈。

雖然本發明之催化劑典型上無需用於活性及選擇性之金之存在，金可被作為選擇性組份添加之，特別是用以保持長期之穩定性或整體性。金可為其間親和力金屬(例如，Ce)於製備期間被加入預成形撐體之催化劑顆粒內之有用組份。但是，金之量典型上係少於用於傳統催化劑中者且於催化劑材料內之存在量係最高達5重量%，較佳係最高達3重量%，且許多次係少於1重量%。

用於此發明之有利矽石溶膠係含有於溶膠內之典型上多於20nm之平均直徑之矽石顆粒，且最高可達約100nm或更大。較佳之溶膠含有約40至80nm之矽石顆粒。Nalco矽石溶膠1060係特別有利者，因為相對較大之60nm組之平均矽石顆粒尺寸係群係較約20nm之諸如Nalco 2327之較小溶膠顆粒不具效率。較大顆粒尺寸產生具有較高之中間孔洞體積及較少微體積之最終撐體。

適當催化劑亦含有最高達約10重量%(較佳係最高達5至8重量%，更佳係最高達約4重量%，以鹼金屬計算)之作為促進劑之鹼金屬(最佳係鉀)之鹽類。典型上，至少0.1重量%之鹼金屬存在於催化劑內，且更佳係至少1重量%。典型催化劑組成物含有0.5至2重量%之鈮及1至3重量%之鉀。較佳鹽係乙酸鹽。一般，鹼金屬鹽係以溶液添加，且於浸漬鈮物種及其後之還原作用之後，使用初濕技術控制置於催化劑顆粒上之鹼金屬鹽之量。於另外之實施例中，鹼金屬可被添加至最先之浸漬溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明(10)

用於本發明之催化劑典型上含有至少約0.1重量%(較佳係至少0.2重量%)之鈀至約5重量%(較佳係最高達4重量%)之鈀。如上所示,鈀係藉由初濕化以控制撐體上之鈀含量而加入撐體材料內。

所用之親和力金屬之量典型上係與被加入催化劑內之鈀含量同量(雖然無需相等)。催化劑可含有至少約0.1重量%(較佳係至少0.2重量%)之親和力金屬至約10重量%或更多(較佳係最高達5重量%)之金屬。

於製備本發明催化劑中,有利地,加入撐體內之浸漬金屬物種(諸如,鈀及鈷物種)藉由與適當還原劑接觸而還原之。此還原作用會將浸漬鈀物種轉移成催化活性之0價鈀(Pd(0))結晶。業界已知之典型還原劑包含氫、氫化物、烷、烯、聯氨等。較佳者,聯氨(最佳係水溶液)被用以還原金屬物種。浸漬後以水性聯氨還原係較佳。典型上,過量還原劑被用以使反應完全。

較佳者,浸漬及還原之催化劑顆粒以適當溶劑清洗(諸如,水)以移除過量之還原劑及非所欲之陰離子(諸如,鹵化物)。清洗可以部份清洗液體施行數次至所欲程度之污染被達成為止。典型上,被清洗之顆粒係於添加促進劑(諸如乙酸鉀)前被緩慢乾燥。

製備本發明催化劑之較佳方法係包含使鈀及至少一親和力金屬之溶液與預成形之多孔微球撐體接觸。金屬物種需於足夠低之溫度被完全溶於溶劑介質,如此,金屬物種之聚結不會於製備期間累積於撐體顆粒。較佳者,以可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 11 )

溶性金屬物種浸漬係於週圍溫度時施行。因此，溶劑介質及金屬物種被選用以達於週圍溫度之完全可溶。典型上使用之金屬鹽含有鹵化物，且典型溶劑係去離子水或蒸餾水。用於本發明之典型可溶性鹽包含四氫鉍酸之鹽，諸如，四氫鉍酸之鈉或鉀鹽、氯化鉍或氯化鉍二水合物、硒酸鉍、硫酸鉍、tetramminine鉍氯化物等。較佳係四氫鉍酸鹽。相似地，親和力金屬之其它可溶金屬鹽(諸如，氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽)可被使用。鹵化鹽(較佳係氯化物鹽)典型上被使用。因為鉍及親和力金屬之乙酸鹽係不足地溶於水或乙酸內，此等鹽典型上不被用於本發明。

此等可溶性金屬鹽可經由已知程序浸漬於撐體顆粒上。浸漬鹽溶液之較佳方法係初濕化技術，其中係使用用以填充撐體孔洞而無過量溶液測得之鹽溶液含量。因此，所欲程度之鉍及其它金屬物種可藉由計算用以填充孔洞所需之金屬量及溶液體積而置於撐體上。因為典型上溶液浸漬之撐體可無需清洗而被緩慢乾燥，浸漬溶液內之所有金屬將被加入撐體內。

於典型之程序中，預成形之微球撐體以金屬鹽(鉍及至少一親和力金屬)之溶液且使用初濕化技術浸漬。活化金屬、鉍及親和力金屬組份之化合物禮以適當比例溶於適當溶劑。然後，撐體材料被添加至含有催化活性金屬(Pd)及親和力金屬物種之溶液，且攪拌以使活化金屬及足進劑元素浸漬微球撐體材料。被浸漬之催化劑撐體於升高溫度時(諸如40至80°C)緩慢乾燥，典型上係整夜。較佳者，被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 12 )

浸漬之金屬物種被還原而形成活性鈰結晶，清洗以移除鹵化物及還原劑，並乾燥之。乾燥之材料被添加至含有促進劑鹼金屬鹽(較佳係乙酸鉀)之第二溶液。第二溶液被加熱以蒸發溶劑而獲得如上所述之乾燥催化劑。最後乾燥之催化劑可被用以自較佳含有乙烯、乙酸及含氧氣體之供料且於流體床反應器系統內製備乙酸乙烯酯。

較佳係浸漬之金屬物種鹽(Pd及親和力金屬)被溶於單一部份溶劑內。溶劑量係使撐體孔洞以第一溶液完全填充者。但是，於某些例子中，所欲之親和力金屬不能如被使用之其它金屬化合物般溶於相同溶劑內。於此情況中，含有一些金屬組份之溶液可被浸漬於撐體上。可用之溶劑包含水及揮發性有機溶劑，諸如，具有4個碳或更少之羧酸、醇、醚、酯及芳族化物。較佳溶劑係水。於本發明之進一步實施例中，親和力金屬被藉由製備微球撐體期間浸漬親和力金屬而置於完成之催化劑。

本發明催化劑可被用於作為流體床反應條件下之乙烯及乙酸與氧反應而製備乙酸乙烯酯之流體床反應器。反應適當溫度係保持於約100至250°C，較佳係130至190°C。適當之反應壓力係約50至200psig (3至14巴)，較佳係75至150psig(5至10巴)。於流體床反應器系統中，催化劑顆粒係藉由經系統之足夠氣體保持於流體化狀態。此氣體流較佳係被保持於接近用以保持流體化所需之最小速率之程度。過量之流速會造成經反應器之氣體之形成凹槽，其會降低轉化效率。額外之鹼金屬鹽促進劑可於方法期間被添加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明(13)

以保持活性。

下列範例係用以例示(而非限制)所述及界定之發明。

### 範例1-9及比較操作A

一系列之範例及比較操作實驗被進行以測試本發明之催化劑材料。於此等實驗中，與完全溶解之所選之親和力金屬之水溶液混合之四氫鉍酸鈉之完全溶解之水溶液藉由初濕化技術浸漬於預成形之微球撐體上(下述之撐體1或撐體2之材料)。於此技術中，測量含量之浸漬溶液於週圍溫度以僅填充撐體孔洞而無過量液體而決定之量與撐體接觸。形成之浸漬固體於60°C乾燥整夜。加入金屬物種之乾燥固體藉由與水性聯氨溶液(以每80毫升的水為3克聯氨水合物製得)接觸還原以還原金屬物種，且形成之溶液被過水濾且以去離子水清洗數次，以移除聯氨及殘餘之氯化物，藉由硝酸銀測試確認。所形成之固體於60°C乾燥整夜，且進一步以乙酸鉀之水溶液(其量係提供催化劑內所欲量之鉀)且藉由初濕化作用浸漬，且60°C乾燥整夜。約2克之形成之催化劑材料與惰性稀釋劑(Ce/K或 Au/K，於撐體1，其已被證實於所用之反應條件下係惰性)混合，以製備約30cc之總固體。總固體被注入如下所述之微反應器。結果係顯示於第1表。

### 撐體之製備

二種型式之預成形微球撐體被製備且被用於本發明之範例：(1)含有100%砂石之撐體材料，及(2)含有與其它已知惰性撐體材料(諸如，氧化鋁、氧化錫、氧化鈦及氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明 ( 14 )

化鋇)混合之矽石之撐體材料。使用前，撐體被篩選且特定顆粒尺寸分佈之撐體被用於催化劑之製備。

5%之顆粒係少於105微米但大於88微米。

70%之顆粒係少於88微米但大於44微米。

25%之顆粒係少於44微米。

### 撐體 1

撐體 1 係藉由依據美國專利第 5,591,688 號案噴灑乾燥 Nalco (Nalco 化學公司) 矽石溶膠 1060 及 DeGussa Aerosil® (DeGussa 化學公司) 200 矽石之混合物而製得。於乾燥撐體中，80% 矽石來自此溶膠且 20% 之矽石來自 Aerosil®。噴灑乾燥之微球於空氣中且於 640°C 燒結 4 小時。

### 撐體 2

一系列之撐體藉由噴灑乾燥 Nalco (Nalco 化學公司) 矽石溶膠 1060，DeGussa Aerosil® (DeGussa 化學公司) 200 矽石及額外氧化物 (諸如，氧化鋇、二氧化鈦、氧化鋇、氧化鋁或矽石 / 氧化鋁混合物，諸如 Aerosil® MOX 170 或 Aerosil® COK84) 之混合物而製得。於乾燥撐體中，80% 矽石來自此溶膠且 20% 之矽石來自 Aerosil®，且 1 至 3 重量 % 之 Aerosil® 以氧化鋇或氧化鈦取代。含有鋇之噴灑乾燥之微球於空氣中且於 640°C 燒結 4 小時。

### 反應器之測試

製得之催化劑於具有 40 立方公分之最大催化劑容量之工作檯規格之流體床反應器內測試。足夠之催化劑被使用，如此，氧之轉化被限制於 30%，以便直接比較催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明 ( 15 )

活性。30立方公分之總催化劑負載量藉由使上述足夠惰性微材料與活性催化劑於反應器測試前被混合而獲得之。反應器被配以二供料入口(乙烯、乙酸及氧)且一些氮係經由較低入口進入反應器，且氮氣僅被經由中間入口供入。

反應器壓力經由後壓調節器控制，且反應器溫度保持於152°C，且所由導入反應器或自反應器導出之管線被熱追蹤且保持於160±5°C。

氣體反應器流出物於線上使用Hewlett Packard 5890型之氣體色譜儀(配以熱導器(TCD)及火焰離子化(FID)檢測量)分析。氧、氮、乙烯及二氧化碳於13X分子篩管柱(與80/100 Chromosorb PAW之23% SP1700平行)分離，且以TCD定量。乙酸乙烯酯及乙酸於4%DP-1701毛細管分離且以FID定量。

活性(每小時每公斤催化劑之乙酸乙烯酯產物之克數)及選擇性(每莫耳乙烯供料之乙酸乙烯酯產物之莫耳數)自此等數據計算之。

範例 (操作)	撐體型 式-稀 釋劑	Au (wt%)	Pd (wt%)	K (wt%)	浸漬親 和力 (wt%)	撐體內 之親和 力金屬 (wt%)	活性 VAM克/ 催化劑 kg/小時	VAM對 乙烯之 選擇性 (%)
A	I-Au/K	0.65	1.60	2.80	--	--	1617	94.6
1	I-Ce/K	--	1.60	2.74	Ce(0.60)	--	2174	94.8
2 <sup>1</sup>	I-Ce/K	--	0.81	2.65	Ce(1.16)	--	2774	91.8
3	I-Au/K	--	1.61	2.80	La(0.65)	--	1772	93.9
4	II-Ce/K	0.56	1.38	2.51	--	Ce(0.2)	1857	94.6
5	II-Ce/K	--	1.41	2.52	--	Ce(0.2)	1846	98.9
6	II-Ce/K	--	1.50	2.66	Ce(0.57)	Ce(0.6)	1752	92.1
7	II-Au/K	0.54	1.42	2.67	--	Ti(0.4)	1858	91.9
8	II-Au/K	--	1.44	2.66	--	Ti(0.6)	2158	94.2
9	II-Ce/K	--	1.41	2.70	Ce(0.65)	Ti(0.6)	2007	94.7

<sup>1</sup>於180°C時以氮之稀釋流體(1%之於氮氣中)還原之金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

## 五、發明說明(16)

屬。

數據例示本發明催化劑保持活性及選擇性且無需金之存在。再者，本發明之加入錳之催化劑顯示於流體床測試期間之增加之抗親和力性。

此等範例及伴隨之說明書係以特殊實施例例示本發明。熟習此項技藝者會瞭解改良及變化係於下述申請專利範圍所欲之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用以於流體床反應器內製備乙酸乙烯酯之催化劑及其製造方法)

一種用於在流體床條件下自乙烯、乙酸及含氧之氣體製備乙酸乙烯酯單體之催化性活化材料，包含多孔微球狀撐體，其含有細微分佈於該撐體內之催化性活化之鈀結晶。此催化劑材料無需加入金以保持活性及選擇性。一種製備其間催化性活化之小的鈀結晶被細微分佈於該撐體內之乙酸乙烯酯流體床催化劑之方法，包含分散被選用之金屬物種於該撐體內，其對鈀具親和力而形成非常細微之鈀結晶。於以可溶性鈀物種浸漬前，此親和力金屬物種可藉由浸漬於預成形微球撐體或緻密併入撐體內而分散之。

英文發明摘要 (發明之名稱： )

A catalyst useful for the production of vinyl acetate in a fluid bed reactor and method to produce the same

A catalytically active material useful to prepare vinyl acetate monomer from ethylene, acetic acid, and an oxygen-containing gas under fluid bed conditions comprises a porous microspheroidal support containing catalytically active palladium crystallites finely dispersed within the support. This catalyst material does not require incorporation of gold to maintain activity and selectivity. A process to produce a vinyl acetate fluid bed catalyst in which catalytically active small palladium crystallites are finely dispersed within the support comprises dispersing selected metal species within the support which have an affinity to palladium to form very fine crystallites of palladium. The affinity metal species may be dispersed by impregnation onto a preformed microspheroidal support or may be intimately incorporated within the support before impregnation with a soluble palladium species.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第88121205號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年8月

1. 一種用以於流體床反應器系統內製備乙酸乙烯酯之催化劑材料之方法，包含：
  - 使預成形多孔微球撐體與鈀化合物及至少一親和力金屬氧化物所成溶液接觸，如此，該鈀及親和力金屬被細微分散於微球撐體內；
  - 將該鈀化合物還原成Pd(0)結晶；
  - 添加促進劑含量之鹼金屬鹽至該撐體；及
  - 回收所形成之催化劑材料。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該親和力金屬包含第3或4族之金屬或鏷系化合物。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該親和力金屬係錫或鏷。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該親和力金屬係鈦或鋇。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該促進劑鹼金屬鹽係乙酸鉀。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該預成形微球撐體與含鹵化物之鈀及親和力金屬鹽之溶液接觸。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該預成形之多孔撐體與鈀化合物溶液及至少一親和力金屬化合物之溶液於個別步驟中接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該親和力金屬氧化物係於以鈀化合物浸漬前被緻密加入該預成形之微球撐體內。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該預成形之微球撐體包含砂石。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鈀化合物及該親和力金屬之溶液係水溶液。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑材料不含有金。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鈀結晶係平均直徑少於10nm。
13. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第1項製得。
14. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第3項製得。
15. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第8項製得。
16. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第11項製得。
17. 一種用以於流體床反應器系統內製備乙酸乙烯酯之催化劑材料之方法，包含：

預成形多孔微球撐體顆粒，其中親和力金屬物種被緻密地分散於該微球撐體顆粒內；

使該預成形之多孔微球撐體與鈀化合物溶液接觸，如此，該鈀金屬被細微分散於微球撐體內；

將該鈀化合物還原成Pd(0)結晶；

添加促進劑含量之鹼金屬鹽；及

回收所形成之催化劑材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中被併入該預成形撐體內之該親和力金屬包含第3或4族之金屬或鑷系化合物。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該親和力金屬係鈷、鑷、鈦或鋳。
20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該鈹化合物溶液係水溶液。
21. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該多孔微球撐體顆粒藉由添加具有矽石顆粒之親和力金屬氧化物至矽石溶膠且噴灑乾燥形成多孔微球顆粒而預成形之。
22. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該多孔微球撐體顆粒藉由添加矽石顆粒至親和力金屬氧化物之溶且噴灑乾燥形成多孔微球顆粒而預成形之。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該具有矽石顆粒之親和力金屬氧化物被添加至該溶膠。
24. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該親和力金屬氧化物係鈷或鈦之氧化物或其等之混合物。
25. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該促進劑鹼金屬鹽乙酸鉀。
26. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該至少一親和力金屬化合物之溶液被浸漬於該微球撐體上。
27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該鈷化合物之溶液被浸漬於該微球撐體上。
28. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該催化劑材料不含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 六、申請專利範圍

有金。

29. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第17項製得。
30. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第21項製得。
31. 一種催化劑材料，其係依據申請專利範圍第27項製得。
32. 一種用於在流體床反應器系統內製備乙酸乙烯酯之催化劑，其包含被併入具有鹼金屬鹽促進劑之微球撐體結構內之催化活性鈀結晶，其中該鈀結晶係細微分散於整個該微球結構。
33. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其係不含金。
34. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其中該鈀結晶之平均直徑係少於10nm。
35. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其含有有效量之至少一包含第3或4族金屬或銻系化合物之親和力組份。
36. 如申請專利範圍第35項之催化劑，其中該親和力組份係銻或錳。
37. 如申請專利範圍第35項之催化劑，其中該親和力組份係鈦或鋇。
38. 如申請專利範圍第35項之催化劑，其中該親和力組份被浸漬於該撐體上。
39. 如申請專利範圍第35項之催化劑，其中該親和力組份於撐體製備期間被併入該撐體。
40. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其中該微球撐體係矽石或矽石/氧化鋁。
41. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其中該微球撐體係具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 六、申請專利範圍

有使至少50%之該顆粒具有少於105微米之平均直徑及至少50%之該顆粒具有44與88微米之間之平均直徑之顆粒尺寸分佈之多孔砂石。

42. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其中該微球撐體係具有0.2與0.7cc/克之間之孔洞體積。

43. 如申請專利範圍第32項之催化劑，其中該微球撐體係具有高於50m<sup>2</sup>/克之表面積。

44. 如申請專利範圍第33項之催化劑，其中該多孔預成形微球撐體係具有0.3至0.65cc/克之間之孔洞體積之砂石，其含有作為親和力組份之錳。

45. 如申請專利範圍第44項之催化劑，其含有1至5重量%之鉀。

46. 如申請專利範圍第45項之催化劑，其中該錳之至少一部份係被併入該預成形之微球撐體內。

47. 如申請專利範圍第46項之催化劑，其中該錳之至少一部份係被併入該預成形之微球撐體上。

48. 如申請專利範圍第46項之催化劑，其中該多孔預成形之微球撐體具有使至少50%之該顆粒具有少於105微米之平均直徑及至少50%之該顆粒具有44與88微米之間之平均直徑，且不多於5%之顆粒具有超過105微米之平均直徑及鈦結係平均直徑係10nm且包含該催化劑之0.2至4重量%之顆粒尺寸分佈。

49. 如申請專利範圍第48項之催化劑，其中該錳之一部份被併入該預成形微球撐體且一部份錳被浸漬於該預成形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

微球撐體上。

50. 一種製備乙酸乙烯酯之方法，包含使乙烯、乙酸及含氧氣體於流體床反應條件下之流體床反應器內與申請專利範圍第1項之催化劑接觸。
51. 一種製備乙酸乙烯酯之方法，包含使乙烯、乙酸及含氧氣體於流體床反應條件下之流體床反應器內與申請專利範圍第17項之催化劑接觸。
52. 一種製備乙酸乙烯酯之方法，包含使乙烯、乙酸及含氧氣體於流體床反應條件下之流體床反應器內與申請專利範圍第32項之催化劑接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線