



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95103247.X

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1995 年 12 月 13 日

B01J 23 / 58

[22]申请日 95.2.22

[30]优先权

[32]94.6.2 [33]US[31]252,800

[32]95.1.20 [33]US[31]375,867

[71]申请人 标准石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·R·布卢姆 L·M·西尔扎克
M·F·科曼斯基 C·巴帕里佐斯
M·A·佩皮拉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

B01J 23 / 60 B01J 23 / 66

B01J 23 / 68

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 制备乙烯基乙酸酯催化剂的方法

[57]摘要

本发明为一种制备具有 Pd-M-A 式用于烯烃和二烯烃流化床氧化作用的催化剂的方法, 其中

M = Ba、Au、Cd、Bi、Cu、Mn、Fe、Co、Ce、U 或其混合物

A = 碱金属或其混合物, 并且

M 的含量为 0 至 5% (重量)

A 的含量为大于 0 至 10% (重量),

该方法包括将包含载在固定载体上的 Pd-M 的固定床氧化作用催化剂前体与流化床催化剂粘合剂物质一起研磨形成均一的浆状物, 干燥该浆状物形成固体流化床催化剂前体的微球状颗粒, 并且还可任选地用碱金属盐溶液浸渍该微球状颗粒生成流化床催化剂。该催化剂特别适用于由乙烯、乙酸和氧制备乙烯基乙酸酯。

(BJ)第 1456 号

1. 一种制备可用于在流化床反应器中烯烃或二烯烃氧酰化作用的具有Pd-M-A式的可流化催化剂的方法，其中M包括Au、Ba、Cd、Bi、Cu、Mn、Fe、Co、Ce、U或其混合物，A包括碱金属或其混合物，M的含量为0至约5%(重量)，A的含量为大于0至约10%(重量)，该方法包括：

a) 制备载于固定床催化剂载体上主要由Pd-M组成的固定床催化剂前体；

b) 所述固定床催化剂前体与流化床催化剂粘合剂一起研磨形成浆状物，

c) 干燥所述浆状物形成固体流化床催化剂前体的微球状颗粒，并且作为可任选的，

d) 用碱金属盐溶液浸渍流化床催化剂前体的微球状颗粒来制成流化床催化剂。

2. 如权利要求1所述的方法，其中所述固定床催化剂前体由带有钯-金合金表面层的载体组成。

3. 如权利要求2所述的方法，其中所述固定床催化剂的Pd-Au合金表面层从该固定床催化剂载体的表面基本上均匀地延伸至深度小于0.5mm处。

4. 如前述任一项权利要求所述的方法，其中所述流化床催化剂粘合剂是惰性载体的含水浆状物，所述惰性载体选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛或其混合物组成的组。

5. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中固定床催化剂前体和流化床催化剂粘合剂的经研磨的浆状物在以下条件下干燥, 所述条件为从干燥器中排出的90%的微球状催化剂颗粒的直径小于200微米。

6. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中固定床催化剂前体和流化床粘合剂的经研磨的浆状物在以下条件下干燥, 所述条件为从干燥器中排出的80%的微球状催化剂颗粒的直径小于100 微米。

7. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中在用碱金属盐浸渍微球状颗粒之前流化床催化剂前体的微球状颗粒经受热处理。

8. 如权利要求7所述的方法, 其中所述热处理由以下步骤组成, 该步骤为微球状颗粒在400-900°C的空气中焙烧1至24小时, 优选在550-700°C焙烧1至6小时。

9. 如权利要求7至8任一项所述的方法, 其中在用碱金属盐进行任何附加浸渍之前用还原剂对经焙烧的微球状颗粒进行处理。

10. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中所述碱金属盐选自乙酸钠、乙酸钾、和乙酸锂组成的组。

11. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中在与流化床催化剂粘合剂一起研磨之前所述固定床催化剂前体先用碱金属盐溶液浸渍。

12. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中M是Au。

13. 如前述任一项权利要求所述的方法, 其中A是K。

14. 一种制备乙烯基乙酸酯的方法, 该方法包括在有按权利要求1至13任一项所述方法制备的流化床催化剂的存在下, 使乙烯、乙酸和氧气在气相下相互反应。

制备乙烯基乙酸酯催化剂的方法

本申请是1994年6月2号申请的申请号为08/252,800 美国申请的部分续申请。

本发明涉及的是用于烯烃或二烯烃氧酰化作用(oxacylation)的钯-碱或钯/助催化剂金属/碱金属催化剂的制备方法。具体的说,用于实现由乙烯、乙酸和一种含氧气体制备乙烯基乙酸酯。更具体地说,本发明涉及的是用于制备乙烯基乙酸酯的钯-金-钾流化床催化剂的制备方法。

在存在含有钯、金和一种碱金属乙酸盐助催化剂的催化剂的条件下,通过使乙烯、乙酸和氧共同在气相中反应来制备乙烯基乙酸酯已是公知技术。该催化剂组分通常是载在多孔载体材料如二氧化硅或氧化铝上。

在这些催化剂的早期实例中,钯和金都程度不同地均匀分散在载体中(见例如U.S.专利NO. 3,275,680; 3,743,607 和3,950,400和GB1333449)。后来这被意识到是一种缺陷,因为发现在载体内部的材料对反应没有贡献,其原因是在发生反应前反应物没有显著地扩散入载体中。换句话说,相当数量的钯和金根本未接触到反应物。

为了解决这个问题,设计了催化剂新的制备方法,目的在于使制得的催化剂中活性组分集中在载体的最外壳层上(壳层浸渍催

化剂)。例如, GB专利NO.1500167所要求保持的催化剂, 其中90%以上的钯和金在载体颗粒上分布的部位为自表面至低于颗粒半径30%处。GB专利NO.1283737指出, 通过用碱溶液例如碳酸钠或氢氧化钠溶液对多孔载体进行预处理可以控制向多孔载体内穿透的程度。

U.S. 专利NO.4, 048,096 公开了所发现的制备有特别活性催化剂的另一种途径。在该专利中通过包括如下步骤的方法制备了壳层浸渍催化剂, 所述步骤为: (1)用水溶性钯和金化合物的水溶液浸渍载体, 该溶液的总容积为所述催化剂载体吸收容量的95%至100%, (2)通过将已浸渍的载体在碱金属硅酸盐溶液中浸泡使水不溶性钯和金化合物在载体上沉淀, 碱金属硅酸盐的数量为, 在碱金属硅酸盐与载体接触12至24小时后, 该溶液的PH值为6.5至9.5; (3)通过用还原剂处理使水溶性钯和金化合物转化为金属钯和金; (4)用水洗涤; (5)使该催化剂与碱金属乙酸盐接触并(6)干燥该催化剂。使用该方法, 声称所得到的催化剂的比活性在150°C下测量为每克贵金属每小时至少83克乙烯基乙酸酯。壳层浸渍催化剂还公开于U.S. 专利NO. 4, 087, 622中。再有, U. S. 专利NO. 5, 185, 308也公开了壳层浸渍Pd-Au催化剂及制造方法。上述的各件专利主要涉及的是用于制造乙烯基乙酸酯的固定床催化剂的制备。

如果烯烃或二烯烃的氧酰化作用, 特别是由乙烯、乙酸和氧制备乙烯基乙酸酯可以按流化床方法进行, 则在经济上是有益的。然而, 直到发现本发明的方法之前, 流化床型Pd-Au- 碱金属催化剂的制备还未得到具有经济上可行的制备乙烯基乙酸酯的流化床方法所必须性能的催化剂。

本发明的主要目的是提供用于烯烃或二烯烃氧酰化作用的流化床Pd基催化剂的制备方法。

本发明的另一目的是提供用于制备乙烯基乙酸酯的流化床Pd基或Pd-Au-K催化剂的制备方法。

本发明的其它目的和优点一部分在后面的说明部分提出，一部分从说明中可明显地看出或者通过实施本发明可以得知。通过所附权利要求具体指出的手段和组合可以实现和达到本发明的目的和优点。

为了实现前述本发明的目的，需制备用于烯烃或二烯烃氧酰化作用，特别是用于由乙烯、乙酸和氧制备得乙烯基乙酸酯的具有如下通式的流化床催化剂，该通式为：Pd-M-A其中M包括Ba、Au、Cd、Bi、Cu、Mn、Fe、Co、Ce、U和它们的混合物，A包括碱金属或其混合物(优选K)，所述催化剂的制备方法包括将包含载在固定床载体上的Pd-M的固定床氧酰化作用(例如乙烯基乙酸酯)催化剂前体与流化床催化剂含水粘合剂材料一起研磨形成均匀的含水浆状物，喷雾干燥该含水浆状物以除去水形成固体流化床催化剂前体的微球状颗粒，并任选将该微球状颗粒浸渍碱金属盐溶液以生成流化床催化剂。典型的，催化剂中Pd和碱金属的重量百分比为：Pd 0.1至5.0%(重量)，优选0.5至2.0%(重量)；碱金属大于0至约10%(重量)，优选0.01至5%(重量)。M典型的重量百分比范围为0至约5%，优选大于0至5%，特别优选0.1至3%。催化剂的平衡量物质包括惰性载体物质。根据所使用的具体固定床催化剂前体，可能已含有碱金属乙酸盐，在某些情况下喷雾干燥后可能仅需少量浸渍或不需浸渍附加的碱金属盐。

还有，为了使催化剂具备在流化床中经济地使用所要求的高耐磨损性，一般需要在某个制备阶段使该催化剂经历一个焙烧步骤。一般在喷雾干燥后、在添加碱金属盐之前对该催化剂进行焙烧有利，但对于某些固定床催化剂前体来说可在添加碱金属盐之后进行焙烧步骤。在催化剂焙烧后，进行最终的化学还原步骤是有益的。可以使用本领域技术人员公知的液体或气体还原剂使Pd或存在的其它可还原金属得以还原。

本发明方法优选实施例包括将一种固定床载体物质(例如二氧化硅、氧化锆、氧化铝、或它们的混合物)浸渍Pd和Au的金属盐溶液，将金属盐还原在载体表面生成金属Pd和Au，并干燥该浸渍过的载体形成固定床催化剂前体。

在本发明的另一个优选实施例中，含水浆状物的干燥是通过在升高的温度下喷雾干燥该催化剂浆状物来进行，以形成催化剂的微球状颗粒。

在本发明的另一个优选实施例中，制备了Au和Pd的金属盐溶液以使得在所述得到的催化剂上提供的Au与Pd的重量比在0.10至1.00之间，更优选0.2至0.8，特别优选0.25至0.75。制备所述盐溶液的具体细节是通用的且是本领域普通技术人员知识范围内的技术。例如可参见U.S. 专利NO. 5, 185, 308，这里通过引用将其引入本文。优选，固定床催化剂前体由带有钯-金合金表面层的载体构成，该合金表面层优选由固定床催化剂载体的表面基本均匀地延伸至小于0.5mm的深度。

在本发明这一方面的优选实施例中所选择的碱金属是钾。优选，碱金属盐选自乙酸钠、乙酸钾和乙酸锂组成的组。

现在具体参照本发明的优选实施例进行说明，而提出的以下实施例仅用作说明目的。

通过采用下述的新的方法确证可以得到Pd/Au/K流化床催化剂。总的来说，该方法包括将颗粒尺寸等于或大于至少0.5mm、优选至少3mm的固定床载体物质用Pd和Au的金属盐水溶液浸渍，使金属盐还原以在载体物质上沉积Au和Pd，干燥该载体物质以形成固定床催化剂前体，将固定床催化剂前体与惰性流化床含水粘合剂一起研磨以形成均匀的含水浆状物，干燥该浆状物以除去水分形成催化剂前体的微球状颗粒，焙烧干燥过的催化剂并将喷雾干燥过的物质用碱金属的金属盐溶液浸渍。

优选采用Pd和Au的盐的水溶液，最优选四氯钯酸钠(Sodium tetrachloropalladate)和氯金酸水溶液。

可以采用各种还原剂来在载体表面上沉积Pd和Au。典型地是使用硅酸钠接着通过水合肼还原来进行该沉积。

可以采用通用手段使干燥过的颗粒尺寸减小，例如磨碎、粉碎、研磨等。含水浆状物的喷雾干燥是从含水浆状物中除去水分的有代表性的优选方法。但使颗粒干燥形成微球状颗粒的其它通用手段也可用于实施本发明。

干燥过的催化剂优选在400°C至900°C下在空气中焙烧1至24小时。最优选在550°C至700°C下在空气中焙烧1至6小时。

优选采用碱金属的金属盐水溶液。优选的碱金属是钾，典型的是采用乙酸钾水溶液来浸渍喷雾干燥过的颗粒，但也可采用其它的碱金属羧酸盐。

在实施本发明中适用的流化床载体/粘合剂物质其中包括二氧

化硅、氧化铝、氧化锆、和尤其二氧化钛及其混合物。总的来说，优选这些物质的水溶胶，但是也可以应用当在除水外其它液体介质中悬浮时可用作粘合剂的固体微粒，所述液体介质例如是醇，诸如乙醇、丁醇、异丁醇。典型的是从喷雾干燥器中排出的催化剂颗粒的90%直径小于200微米。优选从喷雾干燥器中排出的催化剂颗粒的80%直径小于100微米。

按本方法制备的流化床催化剂证明可非常有效地用于通过乙烯、氧、氮和/或 CO_2 和乙酸相互反应生产乙烯基乙酸酯。典型地进料比为 $0.05-0.4 \text{ O}_2 : 0.2-0.7 \text{ N}_2/\text{CO}_2 : 1.0 \text{ C}_2\text{H}_4 : 0.05-0.5 \text{ CH}_3\text{COOH}$ ，优选为 $0.08-0.35 \text{ O}_2 : 0.25-0.65 \text{ N}_2 : 1.0 \text{ C}_2\text{H}_4 : 0.07-0.35 \text{ CH}_3\text{COOH}$ ，特别优选的是 $0.1-0.3 \text{ O}_2 : 0.3-0.6 \text{ N}_2 : 1.0 \text{ C}_2\text{H}_4 : 0.1-0.3 \text{ CH}_3\text{COOH}$ 。

以下通过实施例说明本发明

实施例1

按U. S. 专利5, 185, 308的报告制备
固定床催化剂

按如下所述制备在KA-160二氧化硅球体(5mm)上组成为0.91%(重量)Pd, 0.34%(重量)Au、和3.2%(重量)K的代表性固定床催化剂:

将适当重量的 $\text{Na}_2 \text{ PdCl}_4$ 和 HAuCl_4 溶入8.7ml 的蒸馏水中并浸渍在15g KA-160二氧化硅球上。使湿的固体静置数小时。然后将硅酸钠水溶液倾倒在湿的固体上。该固体再次静置过夜。然后向覆盖催化剂球体的溶液中添加水合肼水溶液。该湿固体静置过夜。然后该固体脱水并用蒸馏水洗去氯化物。该固体在 60°C 下干

燥，然后用适当量的乙酸钾水溶液浸渍该固体，并在60°C 下干燥制得的催化剂。

在如下条件下评价该催化剂：

进料：	C ₂ H ₄ ：HOAc：O ₂ ：He=
	53.1：10.4：7.7：28.6
GHSV：	3850/小时
温度：	150°C(在热点)
压力：	115Psig
催化剂充填量：	2.50g
催化剂稀释：	4mm的玻璃珠30cc

在8.0%的乙烯转化率下得到94.2%的乙烯基乙酸酯选择性(以报告的32.2%的氧气转化率为基准计算)。

实施例2

按与实施例1相同的方法制备流化床催化剂

按照与实施例1相同的方法进行流化床催化剂的制备，不同之处是用微球状二氧化硅载体代替KA-160。在显微镜下检查制得的催化剂表明存在有还原的金属颗粒与载体混合以及聚集的金属和载体形成的“团块”。催化剂分析表明仅含0.16%(重量) Pd 和0.072%(重量) Au，表示大部分金属已被洗掉。

在实施例1的条件下评价5.0g的催化剂，仅得到0.56% 的乙烯转化率，其乙烯基乙酸酯的选择性为86%。

实施例3

按本发明的方法制备流化床催化剂

采用上面指出步骤的优选方法制备对应于0.90%(重量)Pd、0.40%(重量)Au、3.1%(重量)K的目标组成的催化剂。

将 Na_2PdCl_4 (8.57 g) 和 HAuCl_4 (2.18g)溶于128g蒸馏水中。该溶液然后缓慢地添加到210g球状二氧化硅载体(KA- 160, Sud Chemie)中。使该溶液载体混合物回荡并轻轻摇动以保证均匀覆盖。该混合物在室温下放置两小时,基本上全部溶液被载体吸收。向浸渍过的载体上倾倒15.1g硅酸钠溶于252g蒸馏水所形成的溶液。使该混合物静置三小时。这时添加26.8g水合肼并使该混合物静置过夜。然后用蒸馏水将固体球彻底洗涤以从固体上除去氯化物。该固体在60°C干燥过夜,然后将干燥固体球压碎。粉碎的催化剂(200g)与133.3g硅溶胶(30%(重量) SiO_2)和足够量的水研磨过夜以得到一定的研磨均一度。然后将催化剂浆状物喷雾干燥形成微球状颗粒。然后用0.75g乙酸钾溶于10g 蒸馏水形成的溶液浸渍一部分微球状固体(15g)。该固体在60°C下干燥过夜。对制成的催化剂用显微镜检测表明是构造良好的微球状颗粒。

在实施例1指出的条件下在40cc流化床反应器中对该催化剂进行评价, 不同之处是由用足够量惰性二氧化硅流化床载体稀释的7.5g催化剂组成催化剂床,得到的总的床体积为30cc。获得了 5.2%的乙烯转化率,其乙烯基乙酸酯的选择性为93.7%,表明所采用的制备方法是有有效的。

实施例4-8

方法变量对流化床催化剂性能的影响

对实施例3中制备的催化剂进行测试以确定氧气进料浓度、空速和温度对性能的影响。乙烯进料百分比保持恒定，且当氧气或乙酸浓度上升时下调氮气进料。得到如下的观察结果：

表I

实施例	4	5	6	7	8
%O ₂ 进料	7.7	15.4	15.4	15.4	15.4
%HOAc进料	10.4	10.4	15.8	10.4	10.4
T(°C)	160	160	160	160	170
GHSV	3080	3850	3850	3080	3080
C2=转化率 (%)	6.0	7.4	7.7	8.5	10.2
VAM 选择性 (%)	93.0	90.6	92.5	91.2	86.4

上面列出的表I表明在宽范围的进料条件下保持了良好的选择性和转化率。

实施例9

将6.80gNa₂PdCl₄和1.73g H₂AuCl₄溶入110g蒸馏水中，并用该溶液浸渍在200gKA-160二氧化硅球体(5mm)上。使湿固体静置两小

时，然后添加12.0g Na_2SiO_3 溶于240g蒸馏水中所形成的溶液，轻轻混合，并使固体静置2小时。向该混合物中添加21.3g 55%的水合肼。该混合物放置过夜。从固体中脱除溶液并用新鲜蒸馏水洗涤固体直到获得氯化物的阴性测试结果。然后在60°C 下干燥该催化剂前体球过夜。粉碎200g该催化剂前体并与19.05g 粉碎的KA-160(洗涤以除去Cl)、202.8g Snotex-N-30硅溶胶(36%(重量) 固体)、和足够量的水混合以使该浆状物具有一定的研磨均一性。该浆状物研磨过夜，然后喷雾干燥，微球状催化剂颗粒在110°C烘箱中干燥。该固体的元素分析结果为0.62%(重量)Pd和0.23%(重量)Au。

将1.66g乙酸钾溶于13.5g 蒸馏水中，并用该溶液浸渍15.85g上述的微球状颗粒。干燥后该固体含有9.5%(重量)的乙酸钾。

实施例10至13

在流化床测试反应器中放置14.5g实施例9 中的催化剂与足够量的可流化二氧化硅的混合物，该混合物总量达30cc。条件和结果如下：

实施例	10	11	12	13
%C ₂ H ₄ 进料	50.2	48.4	45.6	45.9
%O ₂ 进料	5.3	8.6	9.7	8.9
%HOAc进料	10.3	9.9	13.5	13.7
%N ₂ 进料	34.3	33.1	31.2	31.4
总流量	380.8	394.3	418.5	415.9
温度 (C)	156	157	165	158
压力 (psig)	115	115	115	115
C ₂ H ₄ 转化率 (%)	12.9	17.5	20.5	16.2
VAM选择性 (%)	90.0	87.7	86.1	89.3

实施例14

在640°C的空气中焙烧一部分实施例9中制备的催化剂2小时。该试样在含21%H₂的N₂气流中还原，由室温起始温度渐升至100°C。该温度下保持3小时然后该催化剂在N₂气氛下冷却。对该试样评价耐磨损性，发现有足够的耐磨损性可用于商业应用。

实施例15

将实施例9中制备的部分催化剂16.0g在640°C空气中焙烧2 小时。向该焙烧过的固体上添加1.6g的乙酸钾溶于13.5gH₂O 中形成的溶液。该催化剂然后在60°C下干燥。

实施例16至17

16.05g实施例15 的催化剂与足够量的微球状惰性二氧化硅混合使总量达33cc。该催化剂混合物在流化床测试反应器中测试，结果如下。

实施例	16	17
%C ₂ H ₄ 进料	57.2	45.2
%O ₂ 进料	6.7	10.5
%HOAc进料	14.0	13.4
%N ₂ 进料	32.2	30.9
总流量	405	422.5
温度℃	154	168
压力(psig)	115	115
C ₂ H ₄ 转化率(%)	11.1	16.9
VAM选择性(%)	91.8	83.7

实施例18

按实施例9所叙述的方式制备喷雾干燥的催化剂，不同之处是它含有来自所述溶胶的17%(重量)的二氧化硅，并提高钯和金试剂的浓度使得得到0.69%(重量)Pd和0.25%(重量)Au(无乙酸钾)。16g该微球状固体在400℃下焙烧0.5小时接着在640℃下焙烧2小时。在该焙烧过的固体上(15g)浸渍溶于13.5g蒸馏水中的1.57g乙酸钾。该最终的催化剂在60℃下干燥。

实施例19至21

13.3g实施例18中的催化剂与足够的惰性微球状二氧化硅混合使总量达30cc。该催化剂混合物在流化床反应器中进行测试，结果如下。

实施例	19	20	21
%C ₂ H ₄ 进料	47.9	45.6	44.8
%O ₂ 进料	5.1	9.7	11.1
%HOAc进料	14.2	13.6	13.4
%N ₂ 进料	32.7	31.0	30.6
总流量	399	419	426
温度°C	115	158	167
压力(psig)	115	115	115
C ₂ H ₄ 转化率(%)	11.5	15.5	18.7
VAM选择性(%)	92.0	89.3	86.0

实施例22

所含金属基本上贯穿载体颗粒分布的其它固定床乙烯基乙酸酯催化剂也可用做本发明的固定床催化剂前体。例如使用U. S. 3,743, 607中所叙述的含有Pd/Au的催化剂是有利的。这类催化剂的有代表性的制备过程如下：

1kg二氧化硅载体(3mm)用10g呈PdCl₂的Pd和0.4g呈HAuCl₄的Au的溶液浸渍。然后将完全干燥的固体置于40°C的3% 水合肼溶液

中。在Pd和Au的还原结束之后，洗涤固体以除去氯化物。干燥后可将催化剂前体粉碎，并与硅溶胶（溶胶的量应足以从中提供 $\sim 20\%$ （重量）的二氧化硅）一起研磨。另外添加水直到浆状物具有能有效地进行研磨的适宜粘度。研磨持续过夜，然后经研磨的浆状物喷雾干燥生成适用于流化床反应器的微球状催化剂颗粒。用 $\sim 7.0\%$ （重量）的乙酸钾浸渍这些微球状颗粒，得到的流化床催化剂具有乙烯加乙酸氧化成乙烯基乙酸酯的活性和选择性。

实施例23

按照U. S. 3,759, 839的教导制备含有乙酸钯、乙酸镉、和乙酸钾的催化剂。将适当量的这三种试剂溶于乙酸（足以充满载体的孔体积）并沉积在二氧化硅球体（5mm）上，在干燥后得到如下的组成：1.5%（重量）乙酸钯、4.5%（重量）乙酸镉、和4.5%（重量）乙酸钾。然后该固定床催化剂可以用作制备流化床乙烯基乙酸酯催化剂的前体。粉碎该固定床催化剂球体，然后与适当量的硅溶胶（Nissoon Snotex-N-30）一起球磨，以在喷雾干燥过的催化剂上从该溶胶中得到 $\sim 17\%$ 的二氧化硅。还向该浆状物中添加足够量的水以提供一定的流体稠度。在充分研磨后（通常经过一夜为宜）该浆状物可以喷雾干燥形成微球状、可流化的催化剂颗粒。该可流化的催化剂然后可进行焙烧、还原，还原可以使用气态还原剂（例如 H_2 或乙烯）或液体还原剂（例如含水的肼）、或者现场进行还原。当在流化床反应器中按实施例3所述的条件测试时，获得了乙烯基乙酸酯良好的产率。

上面已经结合具体实施例对本发明进行叙述，确信本领域技

术人员按照前述的说明可明显看出还可进行许多改变、改进的变化。对应的，所有这些改变、改进和变化都应属于所附权利要求和实质和宽范围内。