

公 告 本

申請日期	91 3 29
案 號	91106318
類 別	C07C67/00, B01J23/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

574205

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備催化劑之方法，催化劑及該催化劑之用途
	英 文	"A PROCESS FOR PREPARING A CATALYST, THE CATALYST AND A USE OF THE CATALYST"
二、發明 創作人	姓 名	1. 麥可 法蘭西斯 李曼斯基 MICHAEL FRANCIS LEMANSKI 2. 約翰 羅伯特 拉克梅爾 JOHN ROBERT LOCKEMEYER
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	1. 美國德州休斯頓市泰瑪蘭大道306號 306 TAMERLAINE DRIVE, HOUSTON, TEXAS 77024, USA 2. 美國德州糖果島市史東尼米斯特大道3403號 3403 STONEY MIST DRIVE, SUGAR LAND, TEXAS 77479, USA
	代 表 人 姓 名	1. 麥可 法蘭西斯 李曼斯基 MICHAEL FRANCIS LEMANSKI 2. 約翰 羅伯特 拉克梅爾 JOHN ROBERT LOCKEMEYER
三、申請人	國 籍	均美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	1. 美國德州休斯頓市泰瑪蘭大道306號 306 TAMERLAINE DRIVE, HOUSTON, TEXAS 77024, USA 2. 美國德州糖果島市史東尼米斯特大道3403號 3403 STONEY MIST DRIVE, SUGAR LAND, TEXAS 77479, USA

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：
國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
美國 2001年03月30日 60/280,189 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明的領域

本發明係關一種催化劑之製法，藉本發明製法能得的催化劑，及羧酸烯酯之製法包括於此催化劑存在中使一烯烴一羧酸與氧的混合物反應。

發明之背景

技術上瞭解自一烯烴、一羧酸與氧製備羧酸烯酯的催化劑。此等催化劑係以載體上作催化活性金屬類之8族金屬為基礎。催化劑製法多經文獻證實。

舉例，US-A-4048096的催化劑製法包括步驟有選擇一載體，沉澱一8族重金屬化合物於載體內，轉化沉澱之8族金屬化合物成金屬型，然後用水洗滌催化劑以淨化等。

由US-A-5179057及US-A-5189004得知催化劑製法的類似計劃。後二文件強調在催化劑製備期間脫除催化劑中引進之鈉離子，例如沉澱8族化合物先質(如四氯化鈮(II)鈉)的一部分、或沉澱8族金屬化合物用之部分沉澱劑(如矽酸鈉或氫氧化鈉)。二文件均指示移除鈉離子導致催化劑提高活性及在羧酸烯酯製法內用此催化劑時降低選擇性。

US-A-5250487與US-A-5422329係關在自烯烴、羧酸及氧製備羧酸烯酯方法中所用的8族金屬化合物。催化物以曾藉助一或多種羧酸鹽類黏合劑壓製之載體為基礎。用酸清洗載體粒子移除支座粒子中黏合劑的陽離子。此酸可係無機酸如鹽酸、硫酸、磷酸、或硝酸。若酸之陰離子有害於催化劑，諸如氯化物及硫酸鹽陰離子，可用蒸餾水洗去過多酸。若所用鹽類如氯化物或硫酸鹽於後來催化劑製備期

五、發明說明 (2)

間含有傷害催化劑的組分，則以水洗清催化劑。

例如，有關8族金屬催化劑之以往技術文獻內對於載體或催化劑製備期間有計畫地引進的某些催化劑雜質之不利影響並對此等雜質之脫除曾經注意。此類雜質可用專門措施移除。例如黏合劑的陽離子用酸洗脫。

WO-00/15333 教導改良催化劑製法，特別浸漬銀之氧化鋁基催化劑供環氧化的汽相生產。藉降低載體表面上所出現能離子化物之濃度，特別於催化劑製備前以沸水洗清載體處理達成改善。

已知8族金屬催化劑對由烯烴、羧酸與氧製備羧酸烯酯雖具可觀活性及選擇性，此等催化劑可盼更進改良，尤其經長期使用時其保持活性與選擇性的能力。

發明之概要

茲意外發現若製備催化劑以前載體接受水洗，即使催化劑製備過程中亦施水洗，所製得的8族金屬催化劑在羧酸烯酯製法內有進步之催化績效。

所謂"進步催化績效"係謂在至少一項催化劑性質上有改善，其催化劑性質包括催化活性、選擇性、長期的活性或選擇性績效、操作性(即抗失控)、轉化作用與工作速度。"選擇性"係指以轉化的烯烴量基礎計羧酸烯酯之選擇率。所謂改善特別係關催化劑長時間使用期中其保持活性與選擇性水準的能力。

鑒於有關8族金屬催化劑如前文提述之經歷指示、此結果出乎意料。即業界技術人士將期盼如此等文件所教在催

五、發明說明 (3)

化劑製程中洗滌亦能引導載體本身脫除原有雜質，是以不能自額外清洗載體即於催化劑製備前盼得更進有利影響。

就前文引用的 WO-00/15333 觀點除催化劑製程中清洗外使載體接受水洗亦不期望有利影響。換言之 WO-00/15333 並不教導任何後繼洗滌作催化劑製法的或其接續的一步。

因此，本發明提供催化劑之一種製法，其製程包括步驟：

(a) 選擇一矽基載體為載體，曾接受以一或多種含水液體系列洗滌包括在 20°C 時測得至少 pH 3 的水液，或係由一或多種曾接受該系列洗滌之材料所製矽基載體，

(b) 沉澱 8 族金屬化合物於載體上，

(c) 將沉澱的 8 族金屬化合物轉化成金屬類，及

(d) 使 8 族金屬 / 載體組合物於 (c) 步之前或後接受淨化處理。

本發明亦提供一種催化劑製法，程序含步驟

(a) 以在 20°C 時測量 pH 3 之水液組成的一或多種水液洗滌載體，其中載體係一矽基載體，

(b) 沉澱一 8 族金屬化合物於載體上，

(c) 將沉澱的 8 族金屬化合物轉化成金屬類，及

(d) 使 8 族金屬 / 載體組合物於 (c) 步之前或後接受淨化處理。

本發明亦提供一種催化劑能藉根據本發明製備催化劑的方法獲得。

本發明亦提供一種羧酸烯酯之製法，包含使一含烯烴、

五、發明說明 (4)

一羧酸及氧的混合物於本發明催化劑存在中反應。

發明之詳細說明

本發明所用矽基載體可屬任何種類。舉例，載體可另含諸如氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯、漂白土、人造與天然沸石及其等混合物材料，尤其氧化鋁。載體的矽石含量以載體重量基計典型至少 50 %w，較特色地至少 90 %w。載體內矽石含量常見最高 99.99 %w，以同一基底計一般最多 99.9 %w。

載體典型為多孔載體，宜有比表面積至少 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 用 B.E.T. 法則量，特別在 0.05 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內，更佳範圍自 0.2 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ；吸水能量自 0.05 至 3 ml/g ，用傳統吸水法測量，特別自 0.1 至 2 ml/g 。文內提述之 B.E.T. 法在 S. Brunauer, P.Y. Emmett & E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309-16 (1938) 中細述。

特別有益者為用 B.E.T. 法測得比表面積在 10 至 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其自 50 至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的矽石類。

無論用何載體，均可形成顆粒、塊狀及小片之類。在管狀固定床反應器中宜弄成圓形例如球形、小丸、圓筒、圓環或片狀，典型大小範圍自 2 mm 至 2 cm 。

本發明用載體經過一或多種水液系列洗滌。須知此處系列洗滌包括用一或多種洗液的單步洗滌與連續多步洗滌組合。根據本發明洗液所含水液在 20°C 測量時皆有 pH 至少 3。業界技術人士認知水液可含少量的酸諸如得自大氣內二氧化碳溶解之結果，因而可有 pH 略低於 7，例如低至

五、發明說明 (5)

pH 3。此項水液含酸極少或係弱酸，致使仍被視作實質上非酸性水液。

在 20°C 測量時水液宜全有 pH 至少 5，特別至少 6，尤佳至少 7。典型於 20°C 測量時洗液均有最高 pH 10，特別最多 9，特別最大 8。

文內用辭 "pH" 指水液用傳統 pH 測量深針測得的水液 pH，將針用緩衝溶液校準。

水液適合含較大部分水，可能含或不含較少量其他組份例如有機物質如酯、醚或酮等，或如醋酸鹽、碳酸鹽、硝酸鹽或草酸鹽等，特別如鋰、鈉、鉀、銨、一烷基銨、二烷基銨、三烷基銨及四烷基銨鹽等。此類其他組份可能對催化劑之製備或用於製備羧酸烯酯時對催化劑的績效無損。或者此等其他組份洗滌後可能餘留在載體上時可經進一步清洗載劑，藉蒸發或藉分解(即藉煅燒)而移出載體。

不願受理論約束，相信洗滌結果能離子化之物類移出載體或至少移出載體表面，其能離子化的物類對沉澱作用與/或移化成金屬物類有影響，以致催化劑活性表面之形態改變至某一程度有利於羧酸烯酯製法中催化劑績效。相信以下能離子化的物類可支持此等影響：矽酸鹽，鋁矽酸鹽，硫酸鹽，氯化物，鈉鹽，鋁鹽，鈣鹽，鎂鹽等類。

含上述一鹽之水液可稱為離子交換溶液。水液內有鹽存在可助脫除堅固結合於載體的能離子化物質，俾在較佳時間或較低溫度獲得想望結果。

五、發明說明 (6)

離子交換溶液宜含鹽量至多0.1莫耳/公升。離子交換溶液宜含鹽量至少0.001莫耳/公升。離子交換溶液含鹽量較佳在自0.05至0.002 mol/l範圍內。其餘溶液可係前述之脫離子液體。

水液的含水量特別當其中不含外加鹽作成離子交換溶液時宜至少為90 %w，較佳至少99 %w，特別至少99.9 %w，尤佳至少99.99 %w相對水液重量計。以相同基礎計含水量至多99.999 %w。含水液體宜為水。

含水液體宜有低導電性。此類低導電性水液典型不含形成離子交換溶液之外加鹽。98°C時測量的導電率宜最多500 μmho (mho 為 Ω^{-1} 或 Siemen，或 S)，更適最多100 μmho ，較佳最多20 μmho ，尤佳最高5 μmho 。相同基礎計導電率常至少0.1 μmho ，更常至少0.2 μmho 。此處傳導率須知為導電率，用一電池常數1.0/cm之導電測量探針量得。宜用一YSI 3401型(商標)導電測量探針連接於YSI 35型(商標)傳導計。此等低導電性水液典型係脫離子水液。脫離子水液可用一種離子交換物質如離子交換樹脂，典型酸式的陽離子交換材料或鹼式之陰離子交換材料藉脫離子作用獲得，但以用酸式(H^+)陽離子交換材料及鹼式(OH^-)陰離子交換材料為佳。

洗滌的程序與型式對本發明並不重要。洗滌可以連續方式或以分批型態作業完成。可係一次洗滌，惟洗滌次數亦可係2，或3或更多，例如多達5或10。水性液體在洗滌中用量相對載體量對本發明亦不重要。洗滌可在自10-300°C範

五、發明說明(7)

圍內溫度完成，較佳於自 50-150°C 範圍內例如約 100°C 溫度進行。但當用離子交換溶液時溫度宜在自 20-120°C 範圍內，例如約 70°C。

洗滌可藉導電度試驗追蹤，其導電度試驗包括使水試樣與載體試樣，未洗及洗過的接觸，在 95°C 時每一水試樣與各別載體試樣達到平衡後測量其導電率。此導電試驗中於 95°C 量得導電率，水試樣量為 3 g/g 載體試樣，在與載體試樣接觸前水之導電率在 98°C 為 1.5 μmho 。導電率試驗中適宜用水為經 H^+ 式內陽離子交換物質及 OH^- 式陰離子交換物質脫離子之水。

載體典型洗滌至一程度使導電率試驗中洗過後載體測得的導電率比未洗催化劑測得之值低 50%，較佳低 30%，尤佳低 20%。載體洗滌程度常至導電率試驗內測得的導電度至少 1%，較常為未洗催化劑所得值之至少 5%。

載體典型清洗至導電率試驗內測得洗過後載體導電度低於 200 μmho 的程度，較特別地低於 75 μmho ，更佳低於 50 μmho 。載可洗到使導電率試驗中量得之導電度達到儘可能低。不過實際上載體可清洗至導電率試驗內測得導電度在 2 μmho 以上，較常在 3 μmho 以上的程度。

作清洗載體之另一選擇或附加作業，構成載體的一或多項材料可接受一系列洗滌並至前述程度。然後自其材料經習用混合與/或成型方式諸如擠壓法作為載體。

本發明用之 8 族金屬宜有原子序至少 44，最大 78，可應用一種或數種 8 族金屬。8 族金屬以鉕為佳。

五、發明說明(8)

除8族金屬外催化劑較佳以一1b族金屬為基礎。可用一或多種1b族金屬。1b族金屬較佳為金。

本文所用"8族金屬"與"1b族金屬"之辭分別指R.C. Weast(編)"理化手冊", 54版CRC Press出版封面內頁"元素週期表"的8族與1b族金屬。

一較佳具體例中催化劑基礎為8族金屬鈀與1b族金屬金。

文內用辭"8族金屬/載體組合物"指包含載體與分散於載體上之8族金屬的組合物, 無論所含8族金屬是否係一8族金屬化合物或8族金屬化合物前身, 或成金屬類式。

8族金屬化合物適當地及1b族金屬化合物隨意地藉一或數種包含8族金屬化合物前身與隨意地1b族金屬化合物前身的含水溶液孔隙浸漬沉澱在載體上, 然後用沉澱劑使8族金屬化合物及隨意1b族金屬化合物自此等溶液中沉澱於載體上。較詳言之, 能用的材料與方法可係US-A-4048096, US-A-5179057及US-A-5189004發表者, 本文引用參考。

浸漬溶液之容積宜相當於載體吸水能量的至少80%, 較佳95至100%。

適宜之8族金屬化合物前身與1b族金屬化合物前身舉例為水溶性酸與鹽類如氯化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽及硫酸鹽等。較佳含此8族的酸與鹽為氯化鈀(II)、硝酸鈀(II)、硫酸鈀(II), 尤其四氯化鈀(II)。較佳含此等1b族金屬之酸與鹽類為氯化金(III), 特別四氯金(III)酸。

五、發明說明(9)

沉澱劑包括例如鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬碳酸鹽，及較佳鹼金屬矽酸鹽。適宜鹼金屬為鋰、鈉、與鉀。較佳沉澱劑係矽酸鈉。矽酸鈉約一種有效式為矽酸鈉五水合物。沉澱劑相對8族金屬與隨意1b族金屬合併計宜用過量。舉例，每莫耳8族金屬化合物前身可用1-3莫耳，較佳1.5-2.5莫耳量之沉澱劑。若有1b族金屬前身存在則可用增量的沉澱劑，例如每莫耳1b族金屬化合物前身2-10莫耳，較佳2.5-8莫耳。

沉澱劑宜用水溶液。水溶液典型有足夠掩蓋浸過之濕載體粒子的體積。或者於以含8族金屬化合物前身與隨意一1b族金屬化合物前身之一或數溶液浸漬後載體粒子可經乾燥，繼以含沉澱劑的水液浸漬。後一情況下沉澱劑水液容量典型相當於載體吸水能量之至少80%，較佳95-100%。

沉澱作用可完成的溫度典型在1-100°C範圍內，較典型在5-50°C範圍間，例如約20°C。沉澱步驟中應用反應時間舉例至少2小時，較佳至少3小時，例如可高至100小時，較常在6-40小時範圍內例如24小時。沉澱反應期間可任粒子靜止，或相對沉澱劑溶液或相互活動。例如，在沉澱初段反應如前15分鐘、或前30分鐘、或第一小時期間粒子可相對地互相移動。沉澱反應完成後於20°C測量時沉澱溶液之pH宜在6.5-11範圍例如6.5-9.5，較佳在7.5-10範圍內，特別自7.5-8。最後pH可藉改變沉澱劑量調整。

8族金屬化合物前身量可使所製催化劑的8族金屬含量

五、發明說明 (10)

典型在 10 至 500 mmol/kg 催化劑範圍內，較佳在 20 至 200 mmol/kg 催化劑範圍間，例如約 75 mmol/kg 或約 138 mmol/kg。

1b 族金屬化合物前身量可使所製催化劑內 1b 族金屬典型量在 1 至 200 mmol/kg 催化劑範圍中，較佳在 5 至 100 mmol/kg 催化劑範圍間，例如約 37.2 mmol/kg 或約 65 mmol/kg。

沉澱之 8 族金屬化合物與所含的 1b 族金屬化合物可轉化成金屬物類。若 8 族金屬化合物內 8 族金屬，及如所含 1b 族金屬化合物中之 1b 金屬非呈價狀態，則可藉還原反應達成轉化為金屬物類。適宜還原劑與還原方法參見 US-A-4048096，US-A-5179057 及 US-A-5189004，在此引用參考。

舉例，還原作用可藉還原劑如肼、乙烯、甲醛、氫，還原性糖類如葡萄糖、一氧化碳、甲酸鉀、草酸鉀、檸檬酸銨或氫硼化鈉等完成。還原反應可在水溶液內進行，其中例如在 8 族金屬化合物內含每莫耳 8 族金屬及 1b 族金屬化合物內所含 1b 族金屬最多 50 莫耳，較佳最多 25 莫耳的還原劑。如此常得結果 8 族金屬及所含 1b 族金屬之完全還原。適宜還原劑用量足夠完成至少 90%，較佳至少 99% 的 8 族金屬，及所含 1b 族金屬成金屬物類的完全還原。

較佳用氫作還原劑。用氫時典型無液態稀釋劑存在，典型絕對壓力在 50 至 2000 kPa (0.5 至 20 巴) 範圍，較代表性 100 至 1000 kPa (1 至 10 巴)，氫分壓典型在 1 至 2000 kPa

五、發明說明 (11)

(0.01至20巴)，溫度典型範圍10至300°C，代表型自50至250°C。

另一較佳具體例中用肼作還原劑。用肼時典型含水性稀釋劑，溫度典型在0至100°C範圍，較代表性自5至50°C，例如20°C。

可用多種還原劑組合，或用二種以上分開還原步驟。舉例，已沉澱有8族金屬化合物及若含已沉澱1b族金屬化合物可一部分以第一還原劑，例如8族金屬與1b金屬(如含有)總量約20 %-mole或約40 %-mole或約60 %-mole者還原，而在其後步驟中以第二還原劑還原其餘部分。第一與第二還原劑可自前文所述還原劑內獨立選出。第一還原劑係選自肼、乙烯、甲醛、一氧化碳及氫硼化鈉。第一還原劑以肼為宜。第二還原劑係選自氫、還原糖類如葡萄糖，甲酸鉀、草酸鉀及檸檬酸銨。第二還原劑以氫較佳。

一特別具體例中沉澱的8族金屬化合物及若含有之沉澱1b族金屬化合物主要量可用化學計算量或較少的第一還原劑，較佳肼，還原任第一還原劑完全反應。主要量可係8族金屬與1b族金屬(如有存在)總量之至少50 %-mole，但較佳者至少80 %-mole，或至少90 %-mole，或甚至最少95 %-mole。此特別具體例內以第一還原劑之還原作用可繼經淨化步驟(c)，然後隨意經後述一乾燥步驟，8族金屬與(若有的任何)1b族金屬可以第二還原劑，尤其氫還原。此一步驟順序因避免連帶使用過量第一還原劑的處理問題而有利，同時於提純步驟(c)期間儘可能減少8族金屬及(所

五、發明說明 (12)

含) 1b族金屬的損失並在催化劑上引導高產率之金屬物類。

運用還原劑組合與運用二步以上分別還原相信亦具效果且於根據本說明製備催化劑時有益但省略文內界定任何(a)步的洗滌系列。不過，此類催化劑不蒙本發明優點之利。

另一具體例中8族金屬化合物前身、及如有存在的隨意1b族金屬化合物前身在一步內經沉澱並轉化成金屬物類。按照例如WO-99/08790與WO-99/08791發表之程序。即謂根據本發明的催化劑製法步驟(b)與(c)可作單一步驟實現。

淨化處理宜包括8族金屬/載體組合物用一或多種含水液體的系列洗滌，目的在脫除至少一部分無用化學物，於8族金屬化合物在載體上完成沉澱作用後及隨意地於8族金屬化合物轉化為金屬物類後遺留於8族金屬/載體組合物上。

淨化處理用含水液體可自(a)步載體洗滌前文說明的含水液體中適當選擇。淨化處理可在溫度範圍0至100°C內實行，較佳溫度範圍5至50°C，例如約20°C。

淨化處理可藉任何適宜措施偵監，例如運用前文敘述之導電率試驗。或者，淨化處理可按須脫除污染物的消失追蹤，如鈉離子或氯化物，根據例如8族金屬化合物前身，沉澱劑及還原劑之性質。在此方面可參考US-A-4048096，US-A-5179057與US-A-5189004，文內引用參考。

淨化處理即(d)步可如後述於(c)步後及一隨意(e)步前，或在(b)步後及(c)步前進行。如前文報告，在(d)步

五、發明說明 (13)

前實行一步(c)及(d)步後完成另一步(c)，適當地於一隨意(e)步前可有利。

本製備催化劑方法可另含一步(e)以鹼金屬源浸漬，諸如US-A-4048096，US-A-5179057與US-A-5189004所發表，在此引用參考。可用任何鹼金屬源使移置8族金屬/載體組物上的鹼金屬能形成一鹼金屬羧酸鹽或在與羧酸接觸後保持鹼金屬羧酸鹽存在，諸如其後使用催化劑於製備羧酸烯酯期間。

鹼金屬之適宜來源例如鹼金屬碳酸鹽，較佳鹼金屬羧酸酯。鹼金屬羧酸鹽典型自一價羧酸如丁酸、丙酸、及較佳醋酸衍生。鹼金屬可係鋰、鈉、鉀、銣及鉍的任一或多種。較佳鹼金屬為鉀。較佳鹼金屬羧酸鹽係醋酸鉀。鹼金屬羧酸鹽量典型在使催化劑中鹼金屬量在每公斤催化劑內自0.1至5莫耳範圍，較佳0.2至2 mole/kg，例如340 mole/kg或585 mole/kg，或765 mole/kg，或1560 mole/kg。

用鹼金屬羧酸鹽浸漬之步驟可在催化劑製備的任一階段進行。8族金屬/載體組合物宜於(d)步後以鹼金屬羧酸鹽浸漬，特別於(d)步與(c)步後。

催化劑製程之某些階段處可望履行一步乾燥。乾燥典型用一惰氣如氮或氬、或空氣完成，溫度範圍在50至300°C，較代表性自80至150°C，例如90°C或115°C或120°C。

乾燥步驟舉例可按起始載體洗滌(見(a)步)，按淨化處理(見(d)步)或按(e)步浸漬實行。涉及液體中催化劑製法的最後一步較佳為一乾燥步驟，其後催化劑可接受或不受

五、發明說明 (14)

實質乾燥作業，諸如碾磨與篩選。

用本文上述方法所製催化劑典型為一貝殼型催化劑，即催化劑含催化活性物類如8族金屬物在載體表面層內。舉例，90 %-mole之8族金屬物類可分佈在表面層內，自載體表面伸展最多2 mm。較佳具體例中90 %-mole的8族金屬物類可分配於表面層間至多離載體表面展延1.5 mm，特別距表面最多1 mm。有關表面層常自載體表面伸展至少0.05 mm，特別至少0.1 mm。

本發明製備羧酸烯酯之方法包括使一含烯烴、羧酸與氧的混合物於本發明催化劑存在中反應。製法常係一氣相製程，其中含反應劑之氣相進料與固態催化劑接觸。催化劑宜呈催化劑粒子的流化床式或更適當呈填充床式。製程可成分批進行，但更適宜以連續法完成。

羧酸以單羧酸例如丁酸、丙酸為宜或醋酸更佳。

烯烴典型係單烯烴，例如1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、丙烯，或較佳乙烯。

最好，羧酸為醋酸，烯烴係乙烯，在此情況中羧酸烯酯乃醋酸乙烯酯。

羧酸量相對進料之莫耳數宜在1至20 %-mole，較佳在5至15 %-mole範圍間。烯烴量相對進料的莫耳數宜在10至80 %-mole範圍內，較適宜在30至60 %-mole。氧量宜在相對進料莫耳數的1至15 %-mole，較適當在5至10 %-mole範圍內。業界技術者能了解氣相進料一莫耳分數相當於一體積分數。

五、發明說明 (15)

氧之來源可係空氣。本發明製法內可用空氣，但較佳用可自空氣分離而得的含氧氣體。

此外，混合物可有惰性化合物存在，例如甲烷、乙烷、二氧化碳或氫。相對進料之莫耳數，典型可含惰性化合物量50至80 %-mole，較代表地10至60 %-mole。

製程宜於溫度範圍100至250°C，特別在130至200°C範圍內完成。進行時期溫度可漸升以補償可能發生之催化劑活性損失。製程宜在絕對壓力自200 kPa至2600 kPa (1至25 錶壓 barg) 範圍間進行，特別自200 kPa至2100 kPa (1至20 barg) 範圍內。

通常較佳於高氧濃度作業。但實際操作中為保持反應器流體在可燃性限度外，當烯烴及/或充氧濃度增高時濃度則必須降低。實際安全作業條件視氣體成分以及個別工場情況如溫度與壓力而定。因此，各別工場中需限定與烯烴及充氧所有濃度可用的氧濃度。

當用填充床反應器操作氣相法程序時、GHSV較佳範圍可係1000至10000 Nl/(1.h)。“GHSV”之辭代表氣體時空間速度，乃進料的體積流量，此處界定為標準情況時(即0°C與100 kPa (1巴)絕對壓)流速除以催化劑床容量。

羧酸烯酯可藉熟知措施自反應產物中回收，例如用分餾或反應性蒸餾。

除非另外指定，文內所述有機化合物典型有至多10碳原子，特別最多6碳原子。有機化合物認係其分子內含碳原子與氫原子及碳-氫鍵之化合物。

五、發明說明 (16)

本發明的某些特色在各別具體例環境中明晰闡述，顯然亦可在單一具體例內合併提供。反之，單一具體例背景中所述發明特色亦可分開或任何適當半組合內提供。

本發明將藉以下非限制性實例說明。

實例 1 (比較用)

用以下步驟製備催化劑：

1. 一 25 g 試樣矽石球狀載體 (球徑 5 mm，表面積 137 m²/g，吸水能量 0.63 ml/g，以 KA-160 商標得自 Südchemie) 於 120°C 在空氣中乾燥，置乾燥器放冷至周圍溫度，然後以 15.7 ml 四氯化鈉鉍 (II) (Na₂PdCl₄) 與四氯金 (III) 酸 (HAuCl₄) 在脫離子內含 0.220 g 鉍與 0.121 g 金之溶液中浸漬。將一裝有載體的容器徐緩搖動使載劑得以吸取溶液。溶液完全吸收後任浸漬之載體在室溫靜置 2 小時。

2. 於是加 30 ml 含 1.68 g 五水合矽酸鈉 (Na₂SiO₃·5H₂O) 的溶液以全部掩蔽濕浸之支座。任其靜置 15 小時。

3. 隨添加 1 ml 的 85 %w 水合肼，徐緩混合並任置室溫中 4 小時使鉍鹽與金鹽還原為金屬物類。

4. 鉍 / 載體組合物於是經傾析法以脫離子蒸餾水洗三次，繼經連續洗滌直到洗水不含氯化物，以硝酸銀液試驗時無沉澱存在檢定。洗過之鉍 / 載體組合物隨後在氮下於約 120°C 乾燥 4 小時，在防濕保護的容器中冷卻。

5. 鉍 / 載體組合物隨後以含 1.34 g 鉀之醋酸鉀脫離子水溶液 15.7 ml 浸漬，於氮下約 120°C 乾燥 15 小時並放冷。

如此製得的催化劑在長 30 cm、內徑 1.51 cm 之反應管內

五、發明說明 (17)

試驗。管內裝2.5 g催化劑稀釋於10 cm玻璃珠床中。反應管內進料49 mole-%乙烯、13 mole-%醋酸與7.6 mole-%氧(其餘為氮)的混合氣。按未稀釋之催化劑計算、GHSV為4250 Nl/(1.h)。催化劑溫度起始於147°C，絕對壓力880 kPa (即7.8 barg)，空間-時間-生產定額為750 g醋酸乙烯酯/(1催化劑.h)，起始選擇性為93%。緩慢升高套層溫度使空間-時間-生產定額保持750 g醋酸乙烯酯/(1催化劑.h)不變。425小時後套層溫度為190°C，選擇性84%。

實例2 (根據本發明)

重複實例1程序，惟矽石球載體試樣於第1步使用前接受洗滌。沉浸500 g載體試樣於沸脫離子水(6 kg，98°C時導電率1.5 μ mho)在一不斷補充之容器(流量0.76 l/min)中完成清洗。不斷於95°C測量洗水的導電率。12分鐘後導電率尖峯值為60 μ mho，120分鐘後導電率為6 μ mho，載體在此點接受第1步之乾燥。

在任何點處遲早可認為洗水與載體已達到平衡。如此所得導電率適當代表當如前說明分別對未洗及洗過的載體實施導電性試驗時可得的值。

試驗催化劑時升高套層溫度保持空間-時間-生產定額恒定於750 g醋乙烯酯/(1催化劑.h)。起始選擇性為93%，425小時後套層溫度168°C，選擇性為91%。

實例3 (根據本發明，預言的)

按照實例2手續製備催化劑，但有以下不同：略去第3步，第4步後在空氣中於120°C乾燥鈰/載體組合物，在氫/

五、發明說明 (18)

氮(20:80 v/v)混合物內以500 Nl/(1催化劑.h)混合物之流量於溫度200°C及絕對壓力110 kPa (1.1巴)接受還原反應歷4小時。

實例4 (根據本發明, 預言的)

按照實例2手續製備催化劑, 惟有不同在略除第3步, 代以在空氣中於約120°C乾燥鈰/載體組合物, 放冷後在氮/氮(20:80 v/v)混合物內以500 Nl/(1催化劑.h)氮氣混合物之流量於200°C溫度及110 kPa (1.1 bara)絕對壓力接受還原4小時。

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：製備催化劑之方法，催化劑及該催化劑之用途)

一種製備催化劑之方法，其製程包含步驟

(a) 選擇一載體，其為矽基載體且曾接受以一或多種含水液體之系列洗滌，該水液體由在20°C時測得至少pH 3的水液體所組成；或其為矽基載體，係由一或多種曾接受該系列洗滌之材料所製成，

(b) 沉澱8族金屬化合物於載體上，

(c) 將沉澱的8族金屬化合物轉化成金屬類，及

(d) 使8族金屬/載體組合物於(c)步之前或後接受淨化處理；藉此程序可得一催化劑；以及一種羧酸烯酯的製法包括在此催化劑存在中使一含烯烴、一羧酸與氧之混合物反應。

英文發明摘要(發明之名稱： "A PROCESS FOR PREPARING A CATALYST, THE CATALYST AND A USE OF THE CATALYST")

A process for preparing a catalyst which process comprises the steps of

(a) selecting a carrier which is a silica based carrier which has been subjected to a series of washings with one or more aqueous liquids consisting of aqueous liquids which have a pH of least 3, when measured at 20°C, or which is a silica based carrier which is formed from materials one or more of which have been subjected to a said series of washings,

(b) precipitating a Group 8 metal compound onto the carrier,

(c) converting the precipitated Group 8 metal compound into metallic species, and

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

英文發明摘要(發明之名稱：)

(d) subjecting the Group 8 metal/carrier composition to a purification treatment, before or after step (c); a catalyst which is obtainable by this process; and a process for preparing an alkenyl carboxylate comprising reacting a mixture comprising an olefin, a carboxylic acid and oxygen in the presence of the catalyst.

六、申請專利範圍

1. 一種製備催化劑之方法，其製程包含步驟：

(a) 選擇一載體，其為矽基載體且曾經一或多水液體之系列洗滌，該水液體由在 20℃ 測量時 pH 至少 3 之水液體所組成；或其為矽石基載體，係由一或多種曾受該系列洗滌之材料所製成，

(b) 將一 8 族金屬化合物沉澱於載體上，

(c) 將此沉澱之 8 族金屬化合物轉化成金屬物類，及

(d) 在(c)步驟以前或其後使 8 族金屬/載體組合物受淨化處理。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中洗滌用液為水。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中洗滌程度係使該洗過載體在導電率試驗中測得的導電率比未洗催化劑之所得值小 30%，其中該導電率試驗包括將水試樣與未洗載體及洗過的載體試樣接觸，在各水試樣與各別載體試樣於 95℃ 達到平衡檢測量其 95℃ 時之導電率，水試樣量為每克載體試樣 3 克，該水與載體試樣接觸前在 98℃ 時的導電率為 1.5 微姆歐(μmho)，導電率係用一電池常數 1.0/厘米之導電率測量探針測得。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中洗滌程度在使洗過的載體在導電率試驗中所測導電率比未洗催化劑之所得值低 20%。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中洗滌程度使洗過的載體在導電率試驗中所測導電率低於 75 微姆歐，其中導電率試驗包括將一水試樣與一洗過之載體試樣

六、申請專利範圍

接觸，並於95℃量度水試樣與載體試樣在95℃達到平衡後的導電率，每克載體試樣之水試樣量為3克，該水與載體試樣接觸前的導電率在98℃為1.5微姆歐，導電率係用一電池常數1.0/厘米之導電性測量探針測得。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中洗滌程度在使洗過的載體在導電率試驗中所測導電率低於50微姆歐。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中8族金屬及隨意附加一1b族金屬沉澱於載體上，藉一或多種含8族金屬化合物前身及隨意一1b族金屬化合物前身的含水溶液孔隙浸漬載體，隨後用一沉澱使8族金屬化合物及隨意1b族金屬化合物自此等溶液中沉澱於載體上。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中8族金屬化合物前身及隨意1b族金屬化合物前身係選自水溶性鈹及隨意金的酸與鹽類，沉澱劑係選自鋰、鈉及鉀之氫氧化物、重碳酸鹽、碳酸鹽與矽酸鹽等。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中沉澱的8族金屬化合物及如有存在之沉澱1b族金屬化合物用氫作還原劑還原轉化成金屬物類。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中淨化處理包含以一或多種含水液體系列洗滌。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中含附加以鹼金屬源浸漬的(e)步驟。
12. 一種根據申請專利範圍第1或2項之方法所製得之催化劑。

六、申請專利範圍

13. 根據申請專利範圍第12項之催化劑，其中作8族金屬的鈀量範圍自10至500毫莫耳／公斤催化劑，附加作1b族金屬的含量範圍自1至200毫莫耳／公斤催化劑，及鹼金屬範圍自0.1至5毫莫耳／公斤催化劑。
14. 一種製備羧酸烯酯之方法，包括使一含烯烴，羧酸與氧的混合物於根據申請專利範圍第12項之催化劑之存在中反應。

裝

訂

線