

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 911 37351 ※IPC 分類： B01J 37/02

※ 申請日期： 91-12-25

壹、發明名稱

(中文) 微球型催化劑之製備方法

(英文) Process for the Preparation of a Microspheroidal Catalyst

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 麥可 J. 巴克

(英文) BAKER, Michael James

住居所地址：(中文) 英國米德塞克斯·費珊·朵溫特院子14號

(英文) 14 Derwent Close, Feltham, Middlesex TW 14 9QL, United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

參、申請人 (共 2 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 英商·BP化學有限公司

(英文) BP CHEMICALS LIMITED

住居所或營業所地址：(中文) 英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅

(英文) Britannic House, 1 Finsbury Circus, London EC2M 7BA, United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

代表人：(中文) 蘇珊 J. 戴伊

(英文) Susan Janet Day

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 彼得·強斯頓

(英文) JOHNSTON, Peter

住居所地址：(中文) 英國賀福德郡羅斯頓·古北路格瑞斯里小屋 16 號

(英文) 16 Gresley Lodge, Old North Road, Royston, Hertfordshire SG8 5AG, United Kingdom

國籍：(中文) 澳洲

(英文) Austrian

發明人 3

姓名：(中文) 丹尼斯·穆飛

(英文) MURPHY, Dennis

住居所地址：(中文) 英國薩福克新市集·默頓·新市集路石頭小屋 4 號

(英文) 4 Stone Cottages, Newmarket Road, Moulton, Newmarket, Suffolk
CB8 8QN, United Kingdom

國籍：(中文) 英國

(英文) United Kingdom

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 英商・強生瑪帝股份有限公司

(英文) JOHNSON MATTHEY P.L.C.

住居所或營業所地址：(中文) 英國倫敦特拉法加廣場・卡克斯普街2-4號

(英文) 2-4 Cockspur Street, Trafalgar Square London SW1Y 5BQ,
United Kingdom

國籍：(中文) 英國 (英文) United Kingdom

代表人：(中文) 楊 C. 衛夏特

(英文) Ian C. Wishart

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 英國; 2002,1,22; 0201378.7
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種製備一作用於乙烯之流化床乙酸化作用之催化劑的方法，以生產乙酸乙烯酯，本發明亦有關此一方法之應用方面。

5 【先前技術】

該製備用於乙烯之乙酸化作用以生產乙酸乙烯酯之催化劑的方法係為已知，如歐洲專利公開案 EP-A-0672453，其係有關一種用於製備一流化床催化劑的方法，其包含：以一含有鈮及 M 金屬之鹽類的溶液沈浸一含有實質惰性微
10 球型顆粒混合物之撐體，該 M 金屬係選自由鋇、金、鏷、鈮、鈾、鋳、鉛、鈣、鋁、鎵、銻及其等之混合物所構成之組群中。EP-A-0672453 係揭示多種製備方法，其中金屬鹽化合物係使用聯胺來還原。

已揭示多種用於處理含聯胺之流體的方法。其等係涉
15 及在一貴金屬或鹼金屬催化劑存在下，以一氧化劑分解聯胺(e.g. JP 2000107774、JP 63205194、JP 63036894)。此氧化性分解作用亦可於一鹼存在下進行(e.g. JP 63049295)。於一氧化劑不存在之狀況下，聯胺係可被熱分解或在一催化劑存在下被分解成氮及/或氨。

20 該等製備用於固定床之乙酸乙烯酯生產方法的催化劑製備方法係為已知且描述於專利及科學文獻中。其仍對於一用於生產乙酸乙烯酯之乙烯流化床乙酸化作用之催化劑的工業規模的製備的改良方法有一需求。本發明提供一生產用於此方法之流化床催化劑製備的整合性方法。

玖、發明說明

【發明內容】

根據本發明之一目的，其係在提供一種製備一催化劑的方法，該催化劑係作用於乙烯之流化床乙酸化作用，以生產乙酸乙烯酯，該方法包含下列步驟：

- 5 (a) 藉一初期濕化技術，以一鈮及金化合物之水溶液
 沈浸微球型二氧化矽撐體顆粒，同時攪拌該等撐
 體顆粒，較佳係連續攪拌；
- (b) 乾燥該等由步驟(a)所生產之經沈浸的撐體顆粒，
 同時攪拌該等經沈浸的撐體顆粒；
- 10 (c) 藉將經乾燥且經沈浸之撐體顆粒添加至一聯胺水
 溶液中，而將步驟(b)所生產之經沈浸之撐體顆粒
 的鈮及金化合物還原成各自的金屬，同時並攪拌
 之，以形成一漿液；
- (d) 過濾由步驟(c)所得之漿液，以移除過多的還原溶
15 液；
- (e) 以水清洗由步驟(d)所得之濾餅/漿液，並移除過多
 的水，以形成一餅；
- (f) 藉將由步驟(e)所得之濾餅與一或多種固體之第 I
 族、第 II 族、鑰系元素與過渡金屬的鹽類摻合，
20 而以一或多種第 I 族、第 II 族、鑰系元素與過渡
 金屬的鹽類沈浸由步驟(e)所得之濾餅；以及
- (g) 乾燥該由步驟(f)所得之經沈浸之濾餅，並攪拌該
 經沈浸之濾餅，以形成易流動之之催化劑顆粒。

玖、發明說明

本發明係提供一種方法，其為一整合方法且具有多種優點，其特別適用於生產微球型催化劑。

因此，已發現，藉一初期濕化技術來沈浸微球型顆粒並攪拌該撐體係為一提供相當均勻之沈浸程序的有效方法。藉使用一可同時加熱及攪拌之容器，該隨後之乾燥步驟係可使用相同的裝置而有效地進行。其具有降低處理材料與控制經沈浸之前驅金屬鹽類之位置與分佈的優點。

因此，依據本發明之另一具體實施例，其係提供一使用至少一催化活性金屬性沈浸微球型催化劑撐體顆粒的方法，該方法包含下列步驟：

(a') 藉初期濕化技術，以一至少一催化活性金屬之水溶液沈浸微球型撐體顆粒，同時攪拌該等撐體顆粒，以及

(b') 乾燥該等由步驟(a')所生產之經沈浸的撐體顆粒，同時攪拌該等經沈浸的撐體顆粒。

於本發明之方法，該等微球型撐體顆粒係適當地選自於無機氧化物所構成之組群中，其等諸如二氧化矽、氧化鋁、氧化鋇及其等之混合物，較佳係為氧化矽。於本發明方法之攪拌過程中，微球型撐體顆粒較佳係為抗磨損的。

合適的撐體顆粒具有大至小顆粒尺寸的分佈。典型而言，至少有 80%(且較佳係至少 90%)之撐體顆粒具有低於約 300 微米的平均直徑。

一用於本發明之典型的催化劑可具有下列之顆粒尺寸

玖、發明說明

分佈：

	0 到 20 微米	0-30 wt%
	20 到 44 微米	0-60 wt%
	44 到 88 微米	10-80 wt%
5	88 到 106 微米	0-80 wt%
	> 106 微米	0-40 wt%
	>300 微米	0-5 wt%

熟於此技者將認知到，該等 44、88 與 300 微米之撐
體顆粒尺寸係為隨機量測值，其中，其等係以標準網目尺
10 寸為基礎。顆粒尺寸與顆粒尺寸分佈可藉一自動雷射儀器
(諸如 Microtrac X100)來測量。

使用於本發明之微球型撐體顆粒係有足夠之孔洞，以
允許氣態反應物擴散進入顆粒中且與併於顆粒中之催化位
置接觸。因此，孔體積必須夠高以允許氣體擴散。然而，
15 具有過高孔體積之撐體顆粒典型上係將不具有抗磨損性或
不具有足夠之催化活性表面積。一合適之微球型撐體顆粒
具有一約 0.2 及 0.7 cc/g 間之孔體積(以氮吸收來量測)。
一較佳之撐體顆粒係具有約 0.3 及 0.65 cc/g 間之孔體積，
且更佳係約 0.4 與 0.55 cc/g 間之孔體積。

20 使用於本發明中之具有平均直徑與孔體積之撐體顆粒
的表面積(以氮 BET 量測)典型上係大於約 50 m²/g，且可
至 200 m²/g 的範圍。一典型之量測的表面積為約 60 至約
125 m²/g。

玖、發明說明

代表性之可使用的撐體顆粒(特別是二氧化矽撐體顆粒)係描述於美國專利第 5,591,688 號案中，其併於此以供參考。於此等撐體中，微球型顆粒係藉噴霧乾燥一含二氧化矽顆粒之二氧化矽溶膠混合物，而後乾燥且鍛燒而產生。於此製備中，至少有 10 wt%(較佳係至少 50 wt%)之二氧化矽溶膠與微粒狀之二氧化矽混合。一可使用之微粒狀二氧化矽係為一煙霧之二氧化矽，諸如 Aerosil® (Degussa Chemical Company)。一代表性之二氧化矽微粒材料係具有一高表面積(約 200 m²/g)，且實質上不具有微孔，且典型上係為個別顆粒(其等具有約 10nm (7nm 以上)之平均直徑)之聚集物(其具有數百個 nm 的平均直徑)。二氧化矽較佳係不含鈉。足量之微粒二氧化矽係添加至混合物中，以於所得之撐體顆粒中獲取一所欲之孔體積。微粒二氧化矽的量可達 90 wt.%的範圍，且一般為於混合物中之 10 至 50 wt.% 之二氧化矽的範圍。二氧化矽溶膠/微粒二氧化矽混合物一般係在升溫下，噴霧乾燥，該溫度諸如 115 至 280 °C 間，較佳係 130 至 240°C 間，而後於 550 至 700°C 間鍛燒，較佳係 600 至 660°C 間。

一用於製備本發明之催化劑撐體的有用的二氧化矽溶膠係包含一配製於溶膠中之二氧化矽顆粒，其典型上具有超過 20 毫微米之平均直徑，且可高達約 100 毫微米以上。較佳之溶膠係包含約 40 到 80 毫微米之二氧化矽顆粒。奈可(Nalco)二氧化矽溶膠 1060 係較佳，其乃由於 60 nm

玖、發明說明

包裝之相對較大之平均二氧化矽顆粒尺寸在效率上係低於約較小之溶膠顆粒(諸如，約 20 nm 之奈可(Nalco) 2327)。該等大的顆粒尺寸溶膠係產生一具有較高中間孔體積與較低微孔體積的終撐體。

5 於本發明之方法中，該等微粒撐體顆粒係以至少一催化活性金屬化合物沈浸。該催化活性金屬較佳係包含至少一第 VIII 族貴金屬。元素週期表(IUPAC)之第 VIII 族貴金屬為鈀、鉑、銨、釷、鐵及銻。該使用於本發明中之用於製備乙烯之乙酸化作用以生產乙酸乙烯酯之催化劑的方法
10 中的典型的貴金屬包含鈀。此一催化劑典型上含有至少約 0.1 %之鈀，較佳係至少 0.2 wt% 鈀至約 5 wt% 鈀，且最佳係高達 4 wt% 的鈀。

 於本發明之方法中，該等微球型撐體顆粒係藉初期濕化技術而沈浸。於此技術中，該撐體係與一欲被沈浸之化合物溶液接觸，其量係為 60 至 120% 之撐體顆粒孔體積
15 ，較佳係自 70 至 100 % 之孔體積。合適的溶劑可為水、羧酸(諸如，乙酸)、苯、甲苯、醇類(諸如，甲醇或乙醇)、腈(諸如，乙腈或苄腈)、四氫呋喃或加氯溶劑(諸如，二氯甲烷)。溶劑較佳係為水及/或乙酸。當本發明係用以製
20 備一用於乙烯之乙酸化作用以生產乙酸乙烯酯之催化劑時，該等撐體顆粒係以醋酸鈀、硫酸鈀、硝酸鈀、氯化鈀或含鹵素之鈀化合物(諸如 H_2PdCl_4 ，其一般亦可表示為 $[\text{PdCl}_2]_2\text{HCl}$)、及其等之第 I 族或第 II 族鹽類(諸如，

玖、發明說明

Na_2PdCl_4 與 K_2PdCl_4) 來沈浸。一較佳之水溶化合物係為 Na_2PdCl_4 。一較佳之乙酸可溶鈰化合物係為醋酸鈰。鈰化合物可由合適之試劑，於原位形成。

用於製造乙酸乙烯酯之催化劑亦可包含其他作為促進劑之金屬，諸如，金、銅、鈰與其等之混合物，較佳係為金。此等促進劑之使用量係為終催化劑組成物中含有 0.1 至 10 重量%之各促進劑金屬。典型言之，金的重量百分比係至少約 0.1 wt%，較佳係至少 0.2 wt% 的金至約 3 wt% 的金，且最佳係達 2 wt% 之金。鈰的重量百分比一般係至少約 0.1 wt%，較佳係至少 0.2 wt% 至約 10 wt%，或更佳係達 5 wt% 的鈰。銅的重量百分比一般係至少為 0.1 至約 10 wt%，較佳係達 5 wt% 之銅。

可使用之合適的金化合物包括氯化金、二甲基醋酸金、乙醯金酸鉍、醋酸金、四氯金酸(HAuCl_4 ，一般係以 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 表示)以及四氯金酸之第 I 族與第 II 族鹽類(諸如， NaAuCl_4 與 KAuCl_4)。較佳之金化合物係為 HAuCl_4 。金化合物可於原位由合適的試劑製得。

於初期濕化沈浸步驟與隨後之乾燥步驟期間，撐體顆粒的攪拌可在一攪動攪拌器中進行，諸如，帶式、犁頭型、V-型攪拌器。此具有一優點，即，相同之裝置可用於二步驟中。

經沈浸之顆粒的乾燥較佳係藉攪拌撐體顆粒並在至高 150°C 之溫度範圍內供應一外部熱能來進行。此可在不需

玖、發明說明

重新分佈金屬錯合物或前驅物鹽類之下，完成快速乾燥之步驟，其具有避免金屬移動的優點，而可獲得均勻沈浸之材料。

因此，依據本發明之另一目的，其係提供一用於乾燥
5 經沈浸之微球型催化劑撐體顆粒的方法，該方法包含攪拌經沈浸之撐體顆粒，同時，供應一在 50-200°C (較佳係 100-150°C) 之範圍內之外部熱能。

於乾燥期間，乾燥氣體(諸如，氮)，可於室溫至 200
°C 下，通過及/或經過催化劑。於乾燥後，該以至少一催
10 化活性金屬化合物沈浸之撐體顆粒可與一還原劑接觸，以將化合物轉換成其相對之金屬。

因此，依據本發明之又一目的，其在提供一用於將至少一沈浸於微球型撐體顆粒中之催化活性金屬化合物還原成其相對之金屬的方法，該方法包含將經沈浸之微球型撐
15 體顆粒添加至一可將至少一金屬化合物還原成其對應之金屬的還原劑溶液中並攪拌之。

已發現，在一流化床方法中，將經沈浸之顆粒添加至一還原劑溶液中，而非將還原劑溶液添加至經沈浸之顆粒中之方式具有一好處(特別是對製備一用於乙烯之乙酸化
20 作用以生產乙酸乙烯酯的催化劑而言)。特別是，本發明之目的係在提供一方法，其中於整個過程中，該還原劑係為高濃度，且相對於被還原之化合物而言，其量係超過的，已發現其可生產一層結構，尤其對於製備一用於乙酸乙

玖、發明說明

烯酯之乙酸化作用的催化劑而言是有利的。於此一層狀結構中，撐體顆粒具有至少一分佈於其中之催化活性金屬或其等之前驅物，其中，其等之金屬或前驅物係分佈於撐體顆粒中之位於該顆粒表面下之一層中，該層係位於該撐體

5 顆粒之內區域與外區域之間，且各內區域與外區域比該層具有一更低濃度的金屬或前驅物。此提供一優點，即，催化劑之外層係作為一保護層，且於顆粒磨損時，用以降低金屬的喪失，同時維持催化劑的活性。催化劑組成物的外區域亦可對催化活性金屬之污染提供一抵抗性。

10 該用於將至少一金屬化合物還原成其相對之金屬的較佳還原劑包含聯胺。較佳的還原劑溶液係為一聯胺之水溶液，其更佳係為一未因一鹼金屬氫氧化物而變成鹼性之聯胺水溶液。最佳之還原劑溶液係由一配製於水溶液中之聯胺所構成，其係不存在有任何其他添加成份。已發現，即

15 使在水性聯胺未因一鹼金屬氫氧化物而變成鹼性時，其亦可有效用於將至少一金屬化合物還原成其相對之金屬。

該沈浸於撐體中之至少一化合物係適當地含有鈰及金化合物，且還原劑係包含一配製於水溶液中之聯胺。

水溶液中之聯胺濃度較佳係為 1 到 20 wt %，諸如 3

20 至 20 wt%，例如 5 至 20 wt%。

當聯胺係使用以作為還原劑時，可自撐體材料上洗出過多的聯胺。於以聯胺還原的期間，其較佳係以一惰性氣體通過或經過該撐體顆粒，以自容器中移除氧(氣體)及還

玖、發明說明

原之氣體產物，特別是氫與氮。空氣並不是一種合適的清洗氣體，因為氧會造成聯胺的分解，其為一放熱反應，而可能不安全。

於還原步驟後，自材料中所洗出之未反應的聯胺可依
5 已知之方法來處理。已知，一純化含水性廢棄流之聯胺之特別有效的方法係為，於一合適之催化劑上不存在一氧化劑下，將聯胺催化分解成氮與氫。

因此，依據本發明之又一目的，其在提供一純化含有稀釋水性聯胺之廢棄流的方法，該方法包含將廢棄流與一
10 可用於分解聯胺之催化劑接觸。該用於分解聯胺之催化劑較佳係包含位於撐體上之釘。撐體上之釘的量較佳係在 1 至 10 重量%的範圍間。撐體較佳係選自於由無機氧化物、活性碳及石墨所構成之組群中，無機氧化物係諸如，二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、其等之混合物。反應較佳係在
15 0 至 100 °C 之溫度下，藉將該溶液流經一催化劑固定床而進行。於催化劑固定床中之水性聯胺溶液的滯留時間較佳係應受控制，以使得溶液溫度不會超過其沸點，溶液溫度最佳係應維持於 70 至 95 °C 的範圍內。

於適用於生產乙酸乙烯酯之催化劑組成物中，除了第
20 VIII 族貴金屬(諸如鈀)與任擇之促進劑(其選自於金、銅與銻)外，撐體顆粒亦可使用一或多種第 I 族、第 II 族、鑼系元素與過渡金屬之鹽類的促進劑來沈浸，較佳係為鎘、鋇、鉀、鈉、錳、銻、鑼或其等之混合物，其係以鹽類形

玖、發明說明

式存在於終催化劑組成物中，典型為乙酸鹽。一般而言，可能存在鉀。此等化合物之合適的鹽類為乙酸鹽，但亦可使用任何可溶的鹽類。此等促進劑之使用量為於終催化劑組成物中，各促進劑鹽類之量為 0.1 至 15 重量%，較佳係 3 至 9 %。已發現，此等促進劑鹽類可藉在有限量溶劑存在下，將撐體顆粒與固體促進劑金屬鹽類相摻合而沈浸。

因此，依據本發明之再一目的，其在提供一使用一或多種第 I 族、第 II 族、鏷系元素與過渡金屬之鹽類沈浸多孔微球型顆粒的方法，該方法包含，在一適用於鹽類之溶劑存在下，將顆粒與一或多種第 I 族、第 II 族、鏷系元素與過渡金屬之固體鹽類相摻合，其中該溶劑係納含於催化劑撐體顆粒之孔體積中。溶劑較佳係為水。

已發現，藉使用一固體鹽類與含有有限量溶劑於其之孔體積中之催化劑顆粒，該鹽類係以一均勻分佈之方式，滲入撐體中，且可使用濕式過濾材料來進行，而無需於與一鹽類溶液沈浸之前乾燥之。此外，鹽類的沈浸可藉在攪拌器(如，帶式 V-型、犁頭型)中，將濕式撐體與該固體鹽類摻合而進行，其具有一優點，即，相同的裝置可使用於後續之材料乾燥步驟中。

該以一或多種第 I 族、第 II 族、鏷系元素與過渡金屬鹽類沈浸之撐體較佳係在 60 °C 至 150 °C 之溫度範圍間乾燥。

玖、發明說明

【實施方式】

本發明將參照下列實施例來說明。

實施例 1--WD-1 之製備方法

藉初期濕化技術，以 Na_2PdCl_4 (含 4.10 kg 鉑) 與
5 HAuCl_4 (含 1.65 kg 金) 之水溶液沈浸二氧化矽撐體
(231.75kg)。金屬鹽類係溶於軟化水中，以得一 124 升之
沈浸溶液(約 82% 之撐體顆粒孔體積)。該沈浸製程係在
由 Hastalloy C276 合金所製造之帶式攪拌器中進行。

而後，於 145°C 之平均壁溫下，藉將蒸氣導入攪拌器
10 之蒸氣套中，而於帶式攪拌器中乾燥材料。於乾燥期間，
乾燥氣體排出氣體係經過攪拌器，而通過攪拌之材料上，
以移除散出的濕氣。

而後，將乾燥材料冷卻至室溫，且藉將固體材料加至
一攪拌之聯胺水溶液(946 升，5 重量%之聯胺)中，而將沈
15 浸之鹽類還原成金屬態。所得漿液係偶爾攪拌過夜。

而後，材料係以每次 800 升之軟化水傾注清洗四次，
並使用一轉筒離心機脫水。

濕材料(濾餅)係於帶式攪拌器中，與固態無水醋酸鉀
(10 kg)相摻合，而後，藉將蒸氣導入攪拌器之蒸氣套中，
20 以得一 145°C 之平均壁溫，而於攪拌下乾燥之。所釋放之
濕氣係藉將一乾空氣之排出氣體通過攪拌器而移除。

所得產物係為一易流動之催化劑材料，其適用於乙烯
之流化床乙酸化作用，以生產乙酸乙烯酯。

玖、發明說明

實施例 2--1.3R410 的製備

藉初期濕化技術，以 Na_2PdCl_4 (含 11.40 kg 鈀) 與 HAuCl_4 (含 4.56 kg 金) 之水溶液沈浸二氧化矽撐體 (1124kg)。金屬鹽類係溶於軟化水中，以得一 600 升之沈浸溶液。該沈浸製程係在由 Hastalloy C276 合金所製造之帶式攪拌器中進行。

而後，藉將蒸氣導入攪拌器之蒸氣套中，以得一 120 °C 之平均壁溫，而於帶式攪拌器中乾燥材料。於乾燥期間，一乾空氣之排出氣體係通過攪拌器而至經攪動之材料上，以移除所釋出之濕氣。

將經乾燥之材料冷卻至低於 35 °C，其係在蒸汽供應隔離之後先藉自然冷卻，且而後藉引入冷卻水至該蒸氣套而達成。

而後，該經沈浸之鹽類係藉將固體材料加至一攪拌之聯胺水溶液 (2200 升，5 重量%之聯胺) 中，而還原成金屬態。

而後，材料係被泵至一 Nutsche 壓力過濾器中，且於氮下過濾。濾餅係以每次約 1000 升之軟化水清洗三次。

濕材料 (濾餅) 係於帶式攪拌器中，與固態無水醋酸鉀 (60 kg) 相摻合，而後，藉將蒸氣導入攪拌器之蒸氣套中，以得一 120°C 之平均壁溫，而於攪拌下乾燥之。所釋放之濕氣係藉將一乾空氣之排出氣體通過攪拌器而移除。當

玖、發明說明

材料之濕氣含量在 20 至 25 重量%之範圍間時，停止乾燥程序。將該部份乾燥之材料轉送至一流化床乾燥器中，以移除殘餘之濕氣，其中該乾燥器係在注入空氣為 150°C 溫度之下操作。

- 5 所得產物係為一易流動之催化劑材料，其適用於乙烯之流化床乙酸化作用，以生產乙酸乙烯酯。

實施例 3-Ru/二氧化矽之厭氧分解以移除聯胺

- 在 66°C 下，一聯胺水溶液(2400 升，其具有 $[N_2H_4] =$
 10 1.8g/l)係再循環通過一 2.6% Ru/二氧化矽催化劑固定床 (Johnson Matthey Type 660)，該固定床包含 20Kg 的催化劑。該流經催化劑床之流速為 2.21/min。聯胺的分解係藉釋出一氣體產物(N_2 、 H_2 與 NH_3)並將溶液溫度升高至 70°C 而完成。溶液係再循環經該催化劑床，歷時 12 小時。終
 15 溶液之分析指出其已達成聯胺的完全分解($[N_2H_4] = <0.1$ g/l， $[NH_4OH] = 2.5$ g/l)。

實施例 4 -一定範圍內之撐體 Ru 催化劑之聯胺分解法

- 一聯胺水溶液(2.5 升， $[N_2H_4] = 3.8\%$ w/v)係再循環經
 20 一 Ru 催化劑之溢水床(催化劑床之體積為 500ml)，其流經催化劑床之流速為 130 ml/min。溶液樣品(1 至 5 ml)係在固定之時間間隔下移出，且測定聯胺之濃度。結果如下。

玖、發明說明

催化劑	重量 /g	溶液 溫度 /°C	再循環後之[N ₂ H ₄]%				
			0	10	30	50	70
2.5%Ru/SiO ₂ - Al ₂ O ₃	230	50	3.80	2.03	0.55	0.15	0.00
2.5%Ru/SiO ₂	200	50	3.80	1.94	0.32	0.05	0.00
2.5%Ru/C		30	3.80	1.72	0.36	0.00	0.00

【圖式簡單說明】

(無)

5 【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

肆、中文發明摘要

一種以至少一催化活性第 VIII 族貴金屬化合物沈浸微球型催化劑撐體顆粒之方法，該方法包含下列步驟：

(a') 藉初期濕化技術，以該至少一催化活性第 VIII 族貴金屬之水溶液沈浸該等微球型撐體顆粒，同時攪拌該等撐體顆粒，以及

(b') 乾燥該等由步驟(a')所生產之經沈浸的撐體顆粒，同時攪拌該等經沈浸的撐體顆粒。

該等微球型撐體顆粒較佳係為二氧化矽、氧化鋁、氧化鋇及其等之混合物。

該催化活性第 VIII 族貴金屬為鈀，該方法可使用以製備一作用於乙烯之流化床乙酸化作用的催化劑，以生產乙酸乙烯酯。

伍、英文發明摘要

A process for impregnating microspheroidal catalyst support particles with at least one compound of a catalytically active group VIII noble metal, which process comprises the steps of:

(a') impregnating the microspheroidal support particles by the incipient wetness technique with an aqueous solution of the at least one catalytically active group VIII noble metal, whilst agitating the support particles; and

(b') drying the impregnated support particles produced in step (a') whilst agitating the impregnated support particles.

The microspheroidal support particles are preferably silica, alumina, zirconia or mixtures thereof.

Where the catalytically active group VIII noble metal is palladium, the process may be used to prepare a catalyst active for the fluid bed acetoxylation of ethylene to produce vinyl acetate.

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

.....

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍

第 91137351 號專利申請案 申請專利範圍修正本 93 年 5 月 28 日修正補充

1. 一種用於製備一催化劑之方法，該催化劑係作用於乙烯之流化床乙酸化作用，以生產乙酸乙烯酯，該方法包含下列步驟：

5 (a) 藉一初期濕化技術，以一鈹及金化合物之水溶液沈浸微球型二氧化矽撐體顆粒，同時攪拌該等撐體顆粒；

(b) 乾燥該等由步驟(a)所生產之經沈浸的撐體顆粒，同時攪拌該等經沈浸的撐體顆粒；

10 (c) 藉將經乾燥且經沈浸之撐體顆粒添加至一聯胺水溶液中，而將步驟(b)所生產之經沈浸之撐體顆粒的鈹及金化合物還原成各自的金屬，同時並攪拌之，以形成一漿液；

(d) 過濾該由步驟(c)所得之漿液，以移除過多的還原溶液；

15 (e) 以水清洗該由步驟(d)所得之濾餅/漿液，並移除過多的水，以形成一餅；

(f) 藉將由步驟(e)所得之濾餅與一或多種固體之第 I 族、第 II 族、鑰系元素與過渡金屬的鹽類摻合，而以一或多種第 I 族、第 II 族、鑰系元素與過渡金屬的鹽類沈浸由步驟(e)所得之濾餅；以及

20 (g) 乾燥該由步驟(f)所得之經沈浸之濾餅，並攪拌該經沈浸之濾餅，以形成易流動之催化劑顆粒。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟(a)中，該

拾、申請專利範圍

等微球型二氧化矽撐體顆粒係藉初期濕化技術同時攪拌該等撐體顆粒而沈浸。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該鈮化合物係選自於由醋酸鈮、硫酸鈮、硝酸鈮、氯化鈮、含鹵素之鈮化合物以及含鹵素之鈮化合物之第 I 族與第 II 族鹽類所構成之組群中。
5
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金化合物係選自於由氯化金、二甲基醋酸金、乙醯金酸鉬、醋酸金、四氯金酸及四氯金酸之第 I 族與第 II 族鹽類所構成之組群中。
10
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(b)包含攪拌該等經沈浸之撐體顆粒，同時提供一在 50 至 200°C 之溫度範圍內的外來熱能。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟(g)中，該餅係在 60 至 150°C 之溫度範圍內乾燥。
15
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等微球型撐體顆粒係選自於由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯及其等之混合物所構成之組群中。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)與步驟(b)係在相同的裝置中進行，該裝置包含一可同時加熱並攪拌的容器。
20
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中步驟(a)與步驟(b)係在一攪動之攪拌器中進行。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(f)與步驟(g)

拾、申請專利範圍

係在相同之裝置中進行，該裝置包含一攪拌器。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水溶液中之聯胺濃度為 1 至 20 wt%。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聯胺之濃度為 3 至 20 wt%。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聯胺水溶液係未藉鹼金屬氫氧化物而呈鹼性。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含製備一催化劑，該催化劑含有至少約 0.1 wt% 至約 5wt% 的鈀以及約 0.1 至約 3wt% 的金。

15. 一種以至少一催化活性第 VIII 族貴金屬化合物沈浸微球型催化劑撐體顆粒的方法，該方法包含下列步驟：

(a') 藉初期濕化技術，以該至少一催化活性第 VIII 族貴金屬之水溶液沈浸該等微球型撐體顆粒，同時攪拌該等撐體顆粒，以及

(b') 乾燥該等由步驟(a')所生產之經沈浸的撐體顆粒，同時攪拌該等經沈浸的撐體顆粒；

其中步驟(a')與步驟(b')係在同一裝置中進行，該裝置係包含一攪動之攪拌器。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中步驟(b')包含攪動該等經沈浸之撐體顆粒並供應一溫度在 50 至 200°C 範圍間之外來熱能。

17. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之方法，其中該等微球型撐體顆粒係選自於由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯及

拾、申請專利範圍

其等之混合物所構成之組群中。

18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該至少一催化活性第 VIII 族貴金屬係包含鈀。
19. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其更包含一步驟(c')
5 ，該步驟(c')包含將該等經沈浸之撐體顆粒與一還原劑接觸，以將該至少一化合物轉變成其對應之金屬。
20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該等經沈浸之撐體顆粒係被添加至一還原劑溶液中並攪動之，該還
10 原劑溶液係用以將該至少一金屬化合物還原成其對應之金屬。
21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該還原劑包含一聯胺之水溶液。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該水溶液中之聯胺濃度為 1 至 20 wt%。
- 15 23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該聯胺濃度為 3 至 20 wt%。
24. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該沈浸於撐體中之至少一催化活性金屬化合物係包含鈀與金化合物。
- 20 25. 如申請專利範圍第 1 至 2 項、第 4 至 14 項與第 21 至 24 項中任一項之方法，其中於該還原步驟後，自該材料中洗出之未反應之聯胺係在撐體釘催化劑上無一氧化劑存在下，分解成氮與氫。
26. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其更包含一步驟(d')

拾、申請專利範圍

，其中該等撐體顆粒係進一步在一可用於鹽類之溶劑存在下，藉將該等撐體顆粒與一或多種固體之第 I 族、第 II 族、鑼系元素與過渡金屬之鹽類相摻合，而以一或多種第 I 族、第 II 族、鑼系元素與過渡金屬之鹽類沈浸之，其中該溶劑係納含於該催化劑撐體顆粒之孔體積中。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該溶劑為水。

28. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其更包含一步驟(e')，其中該等經沈浸之顆粒係在 60 至 150°C 之溫度範圍間乾燥。

29. 一種純化一含有稀釋水性聯胺之廢棄流的方法，其包含令該廢棄流與一用於將聯胺分解成氮與氫之催化劑相接觸，該催化劑包含位於一撐體上之鈎。

30. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該撐體上之鈎的含量係在 1 至 10 重量%之範圍間。

31. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該撐體係為一無機氧化物、活性碳或石墨。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該無機氧化物係選自於由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯及其等之混合物所構成之組群中。

33. 一種以一或多種第 I 族、第 II 族、鑼系元素與過渡金屬之鹽類沈浸多孔微球型顆粒的方法，該方法包含在一可用於鹽類之溶劑存在下，將該等顆粒與一或多種固體之第 I 族、第 II 族、鑼系元素與過渡金屬之鹽類

拾、申請專利範圍

相摻合，其中該溶劑係納含於該撐體顆粒之孔體積中

。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該溶劑為水。

35. 如申請專利範圍第 33 或 34 項之方法，其更包含一在

5 60 至 150°C 之溫度範圍間乾燥該等經沈浸之顆粒的步驟。

36. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該摻合步驟係在一攪拌器中進行。

37. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該等微球型撐
10 體顆粒係選自於由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯及其等之混合物所構成之組群中。