

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97137755

※申請日期：97年10月01日

※IPC分類：B01J 23/54 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 觸媒

(英) Catalyst

37/02 (2006.01)

C07C 67/055 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 偉伯 武夫剛 2. 賀茲 尤瑞奇

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓名：(中) 梅爾 羅夫

(英) MAYER, RALF

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 辛曼爾 克勞斯

(英) SCHIMMER, KLAUS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 瑞內克 羅曼

(英) RENNEKE, ROMAN

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓名：(中) 阿如納傑特森 維紐高帕

(英) ARUNAJATESAN, VENUGOPAL

國籍：(中) 印度

(英) INDIA

5.姓 名：(中) 加索曼 安德利亞斯
(英) GEISSELMANN, ANDREAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6.姓 名：(中) 藍辛克洛傑林 赫曼拿斯
(英) LANSINK ROTGERINK, HERMANUS GERHARDUS JOZEF
國 籍：(中) 荷蘭
(英) NETHERLANDS

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/10/04 ; 102007047430.1 ☒ 有主張優先權

(英) INDIA

5.姓 名：(中) 加索曼 安德利亞斯
(英) GEISSELMANN, ANDREAS
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6.姓 名：(中) 藍辛克洛傑林 赫曼拿斯
(英) LANSINK ROTGERINK, HERMANUS GERHARDUS JOZEF
國 籍：(中) 荷蘭
(英) NETHERLANDS

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/10/04 ; 102007047430.1 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種觸媒，其製造方法及其用於製備醋酸乙烯酯單體的用途。

【先前技術】

含有金、鈀及鹼金屬化合物之經承載的觸媒係用於醋酸乙烯酯的製造。為達此目的，使乙烷、醋酸及分子氧或空氣在氣相中，有或沒有添加惰性氣體的情況下，在 100 至 250℃ 之間且在環境或超大氣壓的壓力下，在該經承載的觸媒存在下反應。

由 DE 16 68 088、EP-A 0 464 633、EP-A-0 519 435、EP-A 0 634 208、EP-A 0 723 810、EP-A 0 634 209、EP-A 0 632 214、EP-A 0 654 301、EP-A 0 723 810、US 4,048,096、US 5,185,308 及 US 5,371,277 得知製備醋酸乙烯酯單體的方法。這些文件也描述用於製備經承載的觸媒的方法。根據其具體例，製造出載體斷面上具有均勻貴金屬分佈之經承載的觸媒及有些明顯殼外形的觸媒。

DE-B 21 00 778、US 4,902,823、US 5,250,487、US 5,292,931、US 5,808,136、EP 0 807 615、EP 0 916 402、EP 0 997 192 A1、EP 1 323 469 A2 及 EP 0 987 058 揭示使用以熱解二氧化矽為底的成形體作為製備醋酸乙烯酯單體時的觸媒載體。

EP-A 0 464 633 描述用於製備醋酸乙烯酯單體之經承

載的觸媒，其係基於具有至少一個可使流體通過之通道的觸媒載體。特別是，可供參考的是其中至少 95% 鈀、金及/或其化合物係位於表面至該載體表面的下方 0.5 mm 之區域中的空圓柱體。

這些專利也揭示用於製造含有金、鈀及鹼金屬化合物之經承載的觸媒之方法。根據其具體例，獲得載體斷面上具有均勻貴金屬分佈的觸媒及有些明顯殼外形的觸媒。

這些觸媒通常係以鹼溶液及含有金及鈀鹽的溶液浸漬該載體而獲得，且該浸漬係以同時或接連的方式在有或無中間乾燥的情況下進行。接著清洗該載體以除去任何存在的氯化物。清洗前後，還原該載體上所沈澱的不溶性貴金屬化合物。將依此方式獲得的觸媒前驅物乾燥且以鹼金屬醋酸鹽或鹼金屬化合物浸漬，該鹼金屬化合物在製造醋酸乙烯酯單體時在反應條件下被完全或部分轉化為鹼金屬醋酸鹽以活化該觸媒。較佳的鹼金屬化合物為鉀化合物，特別是醋酸鉀。

該觸媒的還原可在水相或氣相中進行。為了在水相中進行還原，適合的還原劑為，例如，甲醛或肼。在氣相中還原可使用氫或氫/氮混合物（95 體積%的 N_2 + 5 重量% H_2 ）或乙烯進行。根據 EP 0 634 209，使用氫在 40 至 260 $^{\circ}C$ ，較佳為 70 至 200 $^{\circ}C$ 之間的溫度下進行還原。然而，該觸媒經常都藉由乙烯直接在生產反應器中就只在藉由鹼金屬醋酸鹽活化之後還原。

在該製造方法中，首先僅隨反應物緩慢地供應該觸媒

。在此起始階段時，該觸媒的活性提高且通常在數天或數周之後才達到其最終位準。

文件 EP 0 431 478 描述在氣相中由乙烯、醋酸及氧在載體上之含有鈮及金的觸媒上製備醋酸乙烯酯的方法。該載體包含 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物，該載體粒子係藉助於作為黏合劑之 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 羧酸的 Li、Mg、Al、Zn 或 Mn 鹽擠壓。

文件 EP 0 723 810 A1 描述用於製造醋酸乙烯酯單體之經承載的觸媒，其在由二氧化矽、鋁矽酸鹽或氧化鋁所組成之載體上含有作為催化活性成分的鈮、金及鹼金屬醋酸鹽，此外該載體含有至少一種周期表 IA、IIA、IIIA 及 IVB 族之元素。

【發明內容】

本發明提供一種觸媒，其包含在載體上作為催化活性成分的鈮、金及鹼金屬醋酸鹽，其特徵為該觸媒係藉由鈦、鐵、鎳、鈾、釷及/或鉬或其氧化物予以改質。

該載體材料可有利地含有 0.1 至 10 重量%之個別的摻雜成分。

有關載體材料，可使用鋁矽酸鹽，例如 Südchemie 的 KA-160；二氧化矽，例如 Aerolyst 3045 (Degussa)；或二氧化鈦，例如 Aerolyst 7751 (Degussa)。

本發明另外提供一種製造該觸媒之方法，其特徵為該載體係以至少一種摻雜成分的鹽浸漬，煅燒，及接著以該催化活性成分浸漬；或將該載體材料與該摻雜成分的氧化

物混合，成形，及接著以該催化活性成分浸漬。

在本發明的一個具體例中，可將至少一種摻雜成分與該催化活性成分同時施用於該載體上。

本發明的觸媒具有可降低達到習知空間-時間產量所需之觸媒中的貴金屬比例之優點。

【實施方式】

示範觸媒 A 的載體材料包含 4%氧化鉍及 96%二氧化矽（Degussa Aerolyst 3045）。活性成分為鈀、金及醋酸鉀。

比較性觸媒 B 僅包含活性成分鈀、金及醋酸鉀，而其被施用於作為載體材料的鋁矽酸鹽（Südchemie KA-160）。

在示範觸媒 C 的情形中，將該活性成分鈀、金及醋酸鉀施用於包含 4.5%的二氧化鈦、4.5%的氧化鐵及 91%的二氧化矽之載體材料（Degussa Aerolyst 3045）。

示範觸媒 D 包含被施用於二氧化鈦且以 0.3%的氧化鈾、0.8%的氧化鐵及 0.01%的氧化鉬改質之活性成分（Degussa Aerolyst 7751）。

示範觸媒 E 的載體材料包含 1%的氧化鉍、0.65%的氧化鐵及 98.35%的二氧化矽（Degussa Aerolyst 3045）。

在示範觸媒 F 的情形中，以含有 3.5%氧化鉬及 6%氧化鉬的二氧化矽作為載體材料且同時以該活性成分鈀、金和醋酸鉀及 0.9%的氧化鐵浸漬。

有關示範觸媒 G，使用包含 1.5% 氧化釧及 98.5% 二氧化鈦的載體材料（Degussa Aerolyst 7751），且以該活性成分浸漬。

比較性觸媒 H 包含 1% 氧化硼及 99% 二氧化矽作為載體材料，加上活性成分鈹、金及醋酸鉀。

下表以每小時每克鈹的醋酸乙烯酯單體克數為單位，記載在 155℃、7 巴的壓力及 3000 h⁻¹ 的 GHSV 下，測量醋酸乙烯酯單體的產量以表示觸媒的活性：

觸 媒	產 量 [g/h·g]
A	197.4
B	133.9
C	198.3
D	215.5
E	237.2
F	216.8
G	217.1
H	82.5

五、中文發明摘要

發明之名稱：觸媒

一種觸媒，其包含在載體上作為催化活性成分的鈀、金及鹼金屬醋酸鹽，其係藉由鈦、鐵、鎳、鉍、釷及/或鉬或其氧化物予以改質。

此觸媒可用於製備醋酸乙烯酯單體。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Catalyst

Catalyst comprising palladium, gold and alkali metal acetate as catalytically active components on a support, which is modified by means of titanium, iron, lanthanum, cerium, yttrium and/or molybdenum or oxides thereof.

It can be used for preparing vinyl acetate monomer.

十、申請專利範圍

1. 一種觸媒，其包含在載體上作為催化活性成分的鈀、金及鹼金屬醋酸鹽，其特徵為該觸媒係藉由鈦、鐵、鎳、鈾、釷及/或鉬或其氧化物予以改質。

2. 一種製造如申請專利範圍第 1 項的觸媒之方法，其特徵為該載體係以至少一種摻雜成分的鹽浸漬，煅燒，及接著以該催化活性成分浸漬；或將該載體材料與該摻雜成分的氧化物混合，成形，及接著以該催化活性成分浸漬。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中將該摻雜成分與該催化活性成分同時施用於該載體上。

4. 一種如申請專利範圍第 1 項的觸媒之用於製備醋酸乙烯酯單體的用途。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無