

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/60
C07C 67/055



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98812054.2

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101728C

[22] 申请日 1998.12.2 [21] 申请号 98812054.2
[30] 优先权
[32] 1997.12.11 [33] DE [31] 19755023.1
[86] 国际申请 PCT/EP98/07816 1998.12.2
[87] 国际公布 WO99/29418 德 1999.6.17
[85] 进入国家阶段日期 2000.6.9
[71] 专利权人 人造丝化学欧洲有限公司
地址 德国法兰克福
共同专利权人 国际人造丝公司
[72] 发明人 B·赫佐格 汪 涛 I·尼克劳
[56] 参考文献
CN1068051A 1993.01.20 C07C67/05
CN1068104A 1993.01.20 C07C69/15
CN1089189A 1994.07.03 B01J23/38
US5672734 1997.09.30 C07C67/05

WO96/37455 1996.11.28 C07C67/05
审查员 刘克宽
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 基于钯、金、碱金属和镧系元素的
催化剂以及制备乙酸乙烯酯的方法

[57] 摘要
本发明涉及一种包含钯和/或其化合物、金和/或其化合物、碱金属化合物、和至少一种镧系金属和/或其化合物的催化剂。本发明还涉及该催化剂在由乙酸、乙烯和氧气或含氧气体生产乙酸乙烯酯中的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在催化剂上，在气相中由乙烯、乙酸和氧气或含氧气体制备乙酸乙烯酯的方法，所述催化剂在载体上包含 0.5-2.0 重量%钼和/或其化合物、0.2-1.3 重量%金和/或其化合物、和 0.3-10 重量%碱金属化合物，其中所述催化剂还包含 0.01-1 重量%的一种选自锆、钪、铪、铌和钽的镧系金属和/或其化合物，在此百分比是指基于催化剂总量的金属含量。

2. 根据权利要求 1 所要求的方法，其中所述催化剂包含一种钾化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中所述催化剂包含基于所述催化剂总量的 0.05-0.5 % 重量的镧系金属。

4. 一种在载体上包含 0.5-2.0 重量%钼和/或其化合物、0.2-1.3 重量%金和/或其化合物、和 0.3-10 重量%碱金属化合物的催化剂，其中所述催化剂还包含 0.01-1 重量%的一种选自锆、钪、铪、铌和钽的镧系金属和/或其化合物，在此百分比是指基于催化剂总量的金属含量。

5. 根据权利要求 4 所要求的方法，其中所述催化剂包含一种钾化合物。

6. 根据权利要求 4 或 5 所要求的方法，其中所述催化剂包含基于所述催化剂总量的 0.05-0.5 % 重量的镧系金属。

基于钯、金、碱金属和铜系元素的催化剂 以及制备乙酸乙烯酯的方法

本发明涉及一种包含钯和/或其化合物、金和/或其化合物、碱金属化合物和至少一种铜系金属和/或其化合物的催化剂，并涉及它在由乙酸、乙烯和氧气或含氧气体制备乙酸乙烯酯时的应用。

已知乙烯可在含钯/金/碱金属的固定床催化剂上，在气相中与乙酸和氧气或含氧气体反应转化成乙酸乙烯酯。

含钯/金/碱金属的催化剂具有特定的贵金属分布，其中贵金属存在于载体颗粒的壳中，而所述颗粒的核则基本上没有贵金属。具有这种贵金属分布的催化剂的特征在于可提高比生产率(乙酸乙烯酯的克数/贵金属的克数)。壳形式的贵金属化合物通过使用碱性化合物将贵金属浸渍并随后沉淀而得到。

US-A4048096 公开了用于制备含钯、钾和金的催化剂的方法，其中首先使用包含钯盐与金盐的混合物的水溶液浸渍所述载体材料。然后金属盐通过碱处理而转化成水不溶性化合物，这样可随后固着到载体材料上。随后的还原剂处理可将钯和金化合物还原成相应的金属。最后，承载有钯和金的载体材料使用碱金属乙酸盐溶液进行处理并干燥。使用包含钯盐和金盐的水溶液的浸渍步骤的特征在于，浸渍溶液的体积对应于载体材料的孔体积。在所得催化剂的壳结构中，钯和金以约0.5毫米厚的壳分布在所述载体材料的表面上。

US-A3775342 还公开了一种用于制备含钯、钾和金的催化剂的方法，即，使用钯盐和金盐的溶液进行浸渍，然后用碱溶液进行处理，得到沉淀在所述载体上的水不溶性钯和金化合物，随后将这些金属化合物还原成相应的贵金属。可以在还原步骤之前或之后使用碱金属乙酸盐溶液来处理载体材料。

US-A5185308 公开了一种含钯、钾和金的壳催化剂，其中所述贵金

属作为 1 毫米厚的壳分布在所述载体材料之上。这种已知催化剂的金与钯的比率为 0.6-1.25(重量)。

还已知这样一种制备含钯、钾和金的壳催化剂的方法,即,在浸渍之前,用酸洗涤已具有粘合剂如碱金属或碱土金属羧酸盐的载体材料,然后在浸渍之后,用碱进行处理(EP-A-0519435)。

在 US-A5332710 所公开的制备含钯、钾和金的壳催化剂的方法中,将浸渍有钯盐和金盐水溶液的载体浸入包含氢氧化钠或氢氧化钾的固着水溶液,然后在其中搅拌至少 0.5 小时。

现已惊人地发现,这种催化剂可通过加入至少一种铜系金属和/或铜系金属化合物而显著改进,即,在对乙酸乙烯酯具有相同或更高选择性的情况下产生较高的时空产率。

因此,本发明首先涉及一种在催化剂上,在气相中由乙烯、乙酸和氧气或含氧气体制备乙酸乙烯酯的方法,所述催化剂在载体上包含 0.5-2.0 重量%钯和/或其化合物、0.2-1.3 重量%金和/或其化合物、和 0.3-10 重量%碱金属化合物,其中所述催化剂还包含 0.01-1 重量%至少一种铜系金属和/或其化合物,在此百分比是指基于催化剂总量的金属含量。

第二,本发明涉及一种在载体上包含 0.5-2.0 重量%钯和/或其化合物、0.2-1.3 重量%金和/或其化合物、和 0.3-10 重量%碱金属化合物的催化剂,其中所述催化剂还包含 0.01-1 重量%至少一种铜系金属和/或其化合物,在此百分比是指基于催化剂总量的金属含量。

按照本发明制备催化剂的方法优选如下进行(US-A3775342、US-A4048096、US-A5332710):

(1)首先在充分混合下,将载体颗粒用元素钯和金的至少一种盐以及至少一种铜系金属的至少一种盐的至少一种溶液浸渍一次或多次。

(2)使用碱性反应性的固着溶液处理已预处理的载体,这样贵金属和铜系金属就作为水不溶性化合物沉淀在所述载体颗粒的表面上,并因此固着。

(3)使用还原剂将沉积在载体颗粒上的贵金属化合物还原成相应的金属。这样可在载体颗粒的表面上得到掺杂有至少一种铜系金属的贵金属壳。

(4)通过洗涤已处理的催化剂,去除干扰阴离子。

每次在步骤(1)的工艺中所涂覆的元素钯和金、以及在每种情况下涂覆的铜系金属可作为盐溶液的形式, 单独或以任意的组合方式以任意的顺序来涂覆, 其中优选使用包含以盐形式待施用的这些元素的单个溶液。特别优选使用仅包含所要涂覆的这些元素每一种的一种盐的单个溶液。

该溶液优选包含单个铜系金属的盐, 但也可使用包含不同铜系金属的各一种盐的溶液。

以下在一般提及“盐的溶液”时, 都同样类似适用于这样一种情况, 其中顺序采用多种溶液, 每种溶液仅包含所要涂覆的所有盐的一部分, 其中各部分之和等于所要涂覆到载体上的盐的总量。

为实施步骤(1)的工艺, 将盐的溶液涂覆到载体颗粒上, 即, 使用该溶液一次或多次浸渍后者, 其中一次性采用总体积的溶液或采用分成二份或多份体积的溶液。但最好一次性使用总体积的盐溶液, 这样可通过一次浸渍, 使用所需量的所要涂覆的元素浸渍所述载体颗粒, 这时可随后立即干燥。如果顺序用多份体积的溶液进行浸渍, 那么每次浸渍之后要立即进行干燥。

“立即”干燥在本文中是指必需没有耽搁地开始干燥所述浸渍颗粒。关于此, 在浸渍结束之后 0.5 小时内开始干燥所述颗粒一般就足够了。

可以这样使用所要涂覆的盐的溶液浸渍所述载体颗粒, 即, 使用该溶液覆盖所述载体颗粒, 然后根据需要, 倒出或滤出过量溶液。关于溶液损失, 可有利地采用仅对应于催化剂载体整体孔体积的溶液量。

最好在浸渍过程中, 例如在旋转或搅拌的烧瓶或混合转筒中充分混合所述载体颗粒, 在此可随后立即进行干燥。旋转速率或搅拌强度一方面必须足够以保证载体颗粒进行良好的混合和润湿, 但另一方面, 不应太高, 否则所述载体材料会明显磨损。

盐的溶液的温度应该足够高以防在涂覆到载体上时发生盐沉淀。但该温度一般不应超过 70℃ 太多以避免溶剂的过分蒸发以及贵金属化合物的分解。

通过使用一种碱性反应性的溶液处理在步骤(1)中浸渍的载体颗粒, 可以将已涂覆元素的盐转化成水不溶性化合物, 这样它们可固着到所述载体的表面上(步骤(2))。

可以使用的固着溶液的例子为碱性反应性的水溶液。这些溶液的例子为碱金属硅酸盐、碱金属碳酸盐和碳酸氢盐或碱金属氢氧化物的水溶液。

碱金属氢氧化物, 尤其是氢氧化钾或氢氧化钠的水溶液是优选的。包含硼化合物的水溶液也可用作碱性反应性的溶液。对此特别适用的有硼砂、四硼酸钾的水溶液或碱金属氢氧化物溶液与硼酸的混合物。这种碱性溶液可具有缓冲性能。

碱性反应性的化合物在固着溶液中的量最好使得, 至少足以将所施用的钯、金和铜系金属盐化学计量地转化成水不溶性化合物。

但也可在固着溶液中使用过量的碱性反应性的化合物, 所述过量一般为化学计量所需量的 1-10 倍。

固着溶液的体积必须至少足以使固着溶液完全覆盖已浸渍的载体。固着优选利用 US-A5332710 所公开的“旋转浸渍技术”来进行, 在此将其作为参考并入本发明。该技术包括, 从固着溶液处理时开始, 通过旋转搅拌完全覆盖有固着溶液的载体。

可以采用任何一种能保持载体颗粒运动的旋转或类似处理方法, 因为具体的方式并不重要。但搅拌强度是重要的。搅拌的强度应使浸渍载体的整个表面积充分均匀地被碱性固着溶液所润湿。

然后将已处理的载体在室温下静置在固着溶液中最高达 16 小时, 这样可保证已涂覆的钯、金和铜系金属盐完全作为水不溶性化合物的形式沉淀在催化剂载体上。

但载体上的反应也可在高的温度下, 例如在 70℃ 下进行。

固着完成之后, 倒掉上层固着溶液。然后, 可根据需要洗涤已处理的载体, 这样可通过洗涤去除已处理载体上的可溶性化合物, 例如在固着步骤中释放的碱金属氯化物以及可能存在于固着溶液中的任何过量的碱性反应性的化合物。

为此，使用洗涤液，优选使用流动的软化水，在室温下连续洗涤所述已处理的载体。洗涤进行到基本上从所述载体去除各种干扰阴离子，如氯阴离子为止。

接着可对润湿的浸渍催化剂载体进行干燥，如果随后在气相中将沉积的贵金属化合物还原成相应的金属(步骤(3))，这种干燥是有利的。

可以使用气体还原剂将固着在催化剂载体上的水不溶性化合物还原成相应的金属(步骤(3))。还原温度一般为 40-260℃，优选 70-200℃。一般在还原时，最好使用由惰性气体稀释的还原剂，它包含 0.01-50% 体积，优选 0.5-20% 体积的还原剂。可以使用例如氮气、二氧化碳或稀有气体作为惰性气体。合适的还原剂的例子为氢气、甲醇、甲醛、乙烯、丙烯、异丁烯、丁烯或其它烯烃。还可在液相中，在 0-90℃，优选 15-25℃ 的温度下进行还原。可以使用的还原剂的例子为肼、甲酸或碱金属硼氢化物，优选硼氢化钠的水溶液。还原剂的量取决于贵金属的量；还原当量应该至少在数量上等于氧化当量，但较大量的还原剂并不有害。

在还原步骤中，选择还原条件以将已固着的水不溶性贵金属化合物还原成相应的贵金属是重要的。相反，已固着的水不溶性铜系金属化合物是否也在所选还原条件下转化成相应铜系金属并不关键，因为铜系金属是否作为元素和/或其化合物存在于所述新催化剂的贵金属壳中对用于制备乙酸乙烯酯的这种新催化剂的适用性并不重要。

如果在固着完成(步骤(2))之后没有进行洗涤步骤，或者如果使用还原剂的水溶液进行还原，那么已处理的催化剂载体必须在还原完成之后洗涤几次，以去除干扰化合物，例如去除来自浸渍步骤和由于贵金属的固着和还原而释放的氯化物残余物(步骤(4))。

为此，在室温下，使用洗涤液，优选使用流动的软化水连续洗涤已处理的载体，直到去除干扰阴离子，例如氯阴离子为止。

如果在步骤(3)中使用还原剂的水溶液，那么所有还原剂的残余物也可在洗涤步骤中去除。

然后将催化剂在不超过 150℃ 的温度下干燥(步骤(5))。

在步骤(6)中,使用碱金属化合物的溶液处理,优选浸渍已干燥的催化剂载体一或多次,其中一次性采用总体积的溶液或采用分成几份体积的溶液。但最好一次性使用总体积的溶液,这样可通过一次浸渍,使用所需量的所要施用碱金属化合物浸渍所述载体颗粒。在一次或多次浸渍时,碱金属化合物的溶液的体积一般为孔体积的 60-110%,优选 80-100%。

碱金属化合物的溶液还可通过一次或多次喷涂、蒸汽沉积或浸渍施用到所述载体上。

在使用碱金属化合物的溶液处理之后,所述催化剂载体最后在不超过 150℃ 的温度下干燥(步骤(7))。

碱金属化合物的用量应使得所述催化剂载体在干燥之后包含 0.1-10% 重量的碱金属。

在步骤(5)和(7)中进行的已处理催化剂载体的干燥可在热空气或惰性气体的气流中,例如在氮气或二氧化碳的气流中进行。干燥时的温度一般应该为 60-150℃,优选 100-150℃。干燥还可根据需要在减压下,一般在 0.01-0.08MPa 下进行。

如果干燥是步骤(1)组成部分和根据需要的其它步骤的组成部分,那么工艺相同。

包含钯、金、碱金属和至少一种铜系金属的成品壳催化剂具有以下金属含量:

钯含量:一般为 0.5-2.0% 重量,优选 0.6-1.5% 重量;

金含量:一般为 0.2-1.3% 重量,优选 0.3-1.1% 重量;

碱金属含量:一般为 0.3-10% 重量,且优选使用钾。

钾含量:一般为 0.5-4.0% 重量,优选 1.5-3.0% 重量;

铜系金属含量:一般为 0.01-1% 重量,优选 0.05-0.5% 重量。

如果使用一种以上的铜系金属掺杂含钯、金和碱金属的壳催化剂,那么术语“铜系金属含量”是指存在于成品催化剂中的所有铜系金属的总含量。所述百分数都是指存在于所述催化剂中的元素钯、金、碱金属和铜系金属的量,以所述催化剂的总量(活性元素加上阴离子加上

载体材料)为基。

合适的盐是钯、金、碱金属和铜系金属的任何可溶性盐；优选乙酸盐、氯化物、以及乙酸根合和氯的配合物。但在干扰阴离子的情况下，例如在氯阴离子的情况下，必须保证这些阴离子基本上在使用催化剂之前被去除。这可例如在已作为氯化物涂覆的钯和金已转化成不溶性形式之后，通过例如使用水洗涤已掺杂的载体来进行，其中所述转化例如通过用碱性反应性的化合物的固着作用和/或通过还原反应(步骤(2)和(3))来进行。

钯和金的特别合适的盐是氯化物、氯配合物和羧酸盐，优选具有2-5个碳原子的脂族单羧酸的盐，例如乙酸盐、丙酸盐或丁酸盐。其它合适的例子为硝酸盐、亚硝酸盐、水合氧化物、草酸盐、乙酰丙酮化物或乙酰乙酸盐。由于良好的溶解度和可得性，优选的钯和金盐尤其是钯和金的氯化物和氯配合物。

优选使用的碱金属化合物是至少一种钠、钾、铷或铯化合物，尤其是钾化合物。特别合适的化合物为羧酸盐，尤其是乙酸盐和丙酸盐。可在反应条件下转化成碱金属乙酸盐的化合物，如氢氧化物、氧化物或碳酸盐也是合适的。

所用的铜系金属化合物优选为至少一种镉、钹、钐、铈或镱化合物。但也可使用这些化合物的混合物。

氯化物、硝酸盐、乙酸盐和乙酰丙酮化物是特别优选的铜系金属化合物。

在这种新催化剂中，贵金属，和在每种情况下的铜系金属和/或其化合物作为壳被涂覆到所述载体颗粒上。

乙酸乙烯酯一般在100-220℃，优选120-200℃的温度下，在0.1-2.5MPa，优选0.1-2.0MPa的压力下，通过将乙酸、乙烯和含氧气体经过成品催化剂之上而制成，其中可以循环未反应的组分。在某些情况下，使用惰性气体如氮气或二氧化碳进行稀释也是有利的。二氧化碳特别适用于稀释，因为它在反应过程中少量生成。

与已知的催化剂相比，在相同的反应条件下，可以利用这种新的催

化剂在单位反应器体积和时间内制成更多的乙酸乙烯酯，同时可以提高选择性。

由此有助于所得粗乙酸乙烯酯的加工处理，因为由反应器出料的气体具有较高的乙酸乙烯酯含量，这样可进一步节省在加工处理阶段的能量。合适的加工处理法描述于例如 US-A5066365。

另一方面，如果要保持时空产率恒定，可以降低反应温度以更加选择性地反应而总生产率相同，这样可节省原料。这还涉及到降低作为副产物形成因此必须去除的二氧化碳的量，以及减少与此去除操作有关的夹带乙烯的损失。此外，该工艺可提高催化剂的使用寿命。

以下实施例用于说明本发明，而非对其限定。元素钯、金、钾和铜系金属的百分数都是基于所述催化剂总量的重量百分数。

所用的催化剂载体为 SiO_2 载体，购自 Sued-Chemie，品名为 KA 160，其形式是直径 5 毫米的珠粒。1 升载体的孔体积为 335 毫升。

实施例 1

将 5.37 克 (=0.0164 摩尔) 四氯合钯酸钾、3.36 克 (0.0089 摩尔) 四氯合金酸钾、和 0.74 克 (0.0018 摩尔) 五水合三硝酸镉称重在一起，然后溶解在 90 毫升软化水中 (溶液体积=100% 的孔体积)。在轻微搅拌下，将该溶液在室温下完全吸收到 147.5 克的载体材料上。为了沉淀不溶性的钯、金和镉化合物以形成贵金属壳，将预处理的载体与 3.1 克氢氧化钠在 300 毫升软化水中的溶液进行混合。加入碱性固着溶液之后，立即在旋转速率为 5 个转数/分钟 (rpm) 的旋转式蒸发器中搅拌该载体 2.5 小时。为了完成沉淀，将该混合物在室温下静置 14 小时。将上层溶液倒出，然后用软化水洗涤所述混合物直到没有氯阴离子。为此要求水在 200 毫升/分钟的速率下流动约 5 小时。为了检查有无氯阴离子，将硝酸银溶液加入洗涤水中，然后检查氯化银沉淀。随后将催化剂在 100℃ 下干燥 2 小时。然后使用由 5% 体积乙烯和 95% 体积氮气组成的气体混合物将其还原，即，将该气体混合物在 150℃ 的温度下通过所述催化剂之上 5 小时。分批使用 10 克乙酸钾在 75 毫升软化水中的溶液 (溶液体积=83% 的孔体积) 浸渍已还原的催化剂，然后在

100℃下用热空气干燥2小时。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.16%重量的Pr。

实施例2

采用类似于实施例1的工艺，只是使用0.71克(0.0017摩尔)五水合三硝酸钐作为镧系金属化合物替代五水合三硝酸镨。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.16%重量的Sm。

实施例3

采用类似于实施例1的工艺，只是使用0.7克(0.0016摩尔)五水合三硝酸铕作为镧系金属化合物。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.15%重量的Eu。

实施例4

采用类似于实施例1的工艺，只是使用0.34克(0.0008摩尔)五水合三硝酸铈作为镧系金属化合物。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.07%重量的Nd。

实施例5

采用类似于实施例1的工艺，只是使用0.3克(0.0008摩尔)六水合三氯化镱作为镧系金属化合物。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.08%重量的Dy。

实施例6

采用类似于实施例5的工艺，只是使用0.6克(0.0016摩尔)六水合三氯化镱。

成品催化剂包含1.1%重量的Pd、1.1%重量的Au、2.5%重量的K和0.16%重量的Dy。

对比例1a

采用类似于实施例 1 的工艺, 只是没有向包含四氯合钼酸钾和四氯合金酸钾的浸渍溶液中加入任何铜系金属盐。

成品催化剂包含 1.1% 重量的 Pd、1.1% 重量的 Au 和 2.5% 重量的 K。

将按照实施例 1-6 制成的新催化剂、以及按照对比例 1a 制成的已知催化剂在 Berty 反应器中进行测试。选择 Berty 反应器的夹套的平均温度以使得可观察到 45% 的恒定氧转化率。

所得结果在表 1 中给出。

实施例	时空产率	CO ₂ 选择性
1	793	8.97
2	780	9.23
3	802	8.79
4	726	8.50
5	733	9.0
6	722	9.3
对比例 1a	683	10.9

时空产率以每升催化剂每小时的乙酸乙烯酯克数来表示。

CO₂ 选择性以基于所反应的乙烯量的百分数(%)来表示。

惊人地发现, 即使向已知的含钼、金和钾的催化剂中加入少量铜系金属, 也可显著提高这些催化剂在制备乙酸乙烯酯时的 CO₂ 选择性和生产率(时空产率)。