



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1871064 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 200480030967.9

*C07C 5/48*(2006.01)

(22) 申请日 2004.07.30

*C07C 67/05*(2006.01)

(30) 优先权数据

60/496,668 2003.08.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2006.04.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2004/003302 2004.07.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02005/018804 EN 2005.03.03

(73) 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

(72) 发明人 J·F·布拉兹迪尔 R·J·乔治

B·I·罗森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅

(56) 对比文件

EP 0294846 A2, 1988.12.14, 全文.

CN 1419473 A, 2003.05.21, 实施例 2.

W0 03/033138 A1, 2003.04.24, 全文.

CN 1269259 A, 2000.10.11, 说明书第 2 页第 23 行至第 4 页第 5 行、第 4 页第 13-15 行.

CN 1303320 A, 2001.07.11, 说明书第 4 页第 14 行至第 6 页 27 行.

CN 85105406 A, 1987.01.14, 全文.

US 4524236 A, 1985.06.18, 全文.

审查员 李素燕

(51) Int. Cl.

*B01J 23/28*(2006.01)

*B01J 23/30*(2006.01)

*C07C 51/225*(2006.01)

*C07C 51/25*(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

催化剂组合物及其在乙烷氧化中的用途

(57) 摘要

本发明涉及催化剂组合物及其在乙烷氧化成乙烯和乙酸中的用途,所述催化剂组合物包含(i)载体,和(ii)与氧结合的元素钼、钒和铌,任选钨和组分 Z, Z 为元素周期表第 14 族的一种或多种金属;a、b、c、d 和 e 分别代表元素 Mo、W、Z、V 和 Nb 的克原子比, $0 < a \leq 1$ ;  $0 \leq b < 1$ ,  $a+b = 1$ ;  $0.05 < c \leq 2$ ;  $0 < d \leq 2$ ; 和  $0 < e \leq 1$ 。

1. 一种从含乙烷的气态混合物制备乙酸和乙烯的方法,所述方法包括在反应区中在催化剂组合物存在下将所述气态混合物与含分子氧的气体在 200 至 500°C 的温度下接触,其中制得的乙酸与乙烯的比率为 0.8 : 1 至 1.2 : 1,其中所述催化剂组合物由以下组分 (i) 和 (ii) 组成:(i) 载体,(ii) 与氧结合的元素钼、钒、铌,任选钨、组分 Z 和任选组分 Y,其中 a、b、c、d、e 和 f 分别代表元素 Mo、W、Z、V、Nb 和 Y 的克原子比,使得:

$$0 < a \leq 1; 0 \leq b < 1, a+b = 1;$$

$$0.05 < c \leq 2;$$

$$0 < d \leq 2;$$

$$0 < e \leq 1;$$

$$0 \leq f \leq 2,$$

所述组分 Z 为选自 Ge、Sn 和 Pb 中的一种或多种元素,所述组分 Y 为选自 Cr、Mn、Ta、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Cu、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、P、Si、Tl、U、Re、La、Ti、Hf 和 Zr 中的一种或多种元素。

2. 权利要求 1 的方法,其中  $0.01 < a \leq 1, 0.1 \leq c \leq 2, 0.1 \leq d \leq 2, 0.01 < e \leq 1$ 。

3. 权利要求 2 的方法,其中  $0.1 \leq d \leq 0.5$ 。

4. 权利要求 2 或 3 的方法,其中  $0.01 \leq e \leq 0.6$ 。

5. 权利要求 1 的方法,其中 Z 为 Sn。

6. 权利要求 1 的方法,其中 Y 选自 Bi、Ca、Ce、Cu、K、P、La、Hf、Zr 和 Ti。

7. 权利要求 6 的方法,其中 Y 选自 Hf、Ti 和 Zr。

8. 权利要求 7 的方法,其中 Y 为 Ti。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂组合物含有 Sn,还含有 Ti 作为组分 Y。

10. 权利要求 1 的方法,其中  $0.01 \leq f \leq 0.5$ 。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述载体包含至少一种金属氧化物载体。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述载体选自二氧化硅、二氧化钛、钛硅酸盐、氧化铝、铝硅酸盐、氧化锆和其混合物。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述载体选自二氧化硅、二氧化钛和二氧化硅与二氧化钛的混合物。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述载体为非氧化物载体。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述载体占催化剂组合物总重量的 20% 重量至 90% 重量。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述载体占催化剂组合物总重量的 40% 重量至 60% 重量。

17. 权利要求 1 的方法,其中铝、钛和锆中至少一种在组合物中作为载体组分和 / 或组分 Y。

18. 权利要求 1 的方法,其用于氧化乙烷和乙烯。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述气态混合物还包含乙烯。

20. 权利要求 1 或权利要求 19 的方法,其中水也作为进料组分。

21. 权利要求 1 的方法,其中乙酸与乙烯的比率为 0.9 : 1 至 1.1 : 1。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述方法在 1 至 50bar 的压力下进行。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述方法以固定床或流化床形式使用。

24. 权利要求 1 的方法,其中乙酸和乙烯的总选择性为至少 70%摩尔。
25. 权利要求 24 的方法,其中总选择性为至少 75%摩尔。

## 催化剂组合物及其在乙烷氧化中的用途

[0001] 反应

[0002] 本发明涉及用于乙烷和任选乙烯氧化成乙酸和乙烯的催化剂组合物及采用上述催化剂组合物制备乙酸和乙烯的方法。

[0003] 从例如 US 4, 250, 346、EP-A-1043064、WO 99/20592 和 DE 196 30832 可知,用于乙烷和 / 或乙烯氧化制备乙酸的方法的催化剂组合物在本领域中是已知的,所述催化剂组合物包含与氧结合的钼、钒和铌。

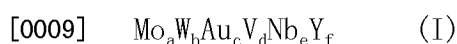
[0004] 美国专利 4, 250, 346 公开了在低于约 550°C 的温度下乙烷在气相反应中采用包含元素钼、X 和 Y ( 比例为  $Mo_aX_bY_c$  ) 的催化剂组合物氧化脱氢成乙烯和乙酸,其中 X 为 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V 和 / 或 W, 优选 Mn、Nb、V 和 / 或 W ;Y 为 Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和 / 或 U, 优选 Sb、Ce 和 / 或 U, a 为 1, b 为 0.05 至 1.0, c 为 0 至 2, 优选 0.05 至 1.0, 条件是 Co、Ni 和 / 或 Fe 的 c 总值小于 0.5。

[0005] WO 99/20592 涉及高温下在催化剂组合物存在下从乙烷、乙烯或其混合物和氧选择性地制备乙酸的方法,所述催化剂组合物的式为  $Mo_aPd_bX_cY_d$ , 其中 X 代表 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V、Te 和 W 中的一种或几种 ;Y 代表 B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Au、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Nb、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和 U 中的一种或几种, a = 1, b = 0.0001 至 0.01, c = 0.4 至 1, d = 0.005 至 1。

[0006] 德国专利申请 DE 196 30 832 A1 涉及类似催化剂组合物,其中 a = 1, b > 0, c > 0, d = 0 至 2。优选 a = 1, b = 0.0001 至 0.5, c = 0.1 至 1.0, d = 0 至 1.0。

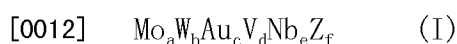
[0007] WO 99/20592 和 DE 19630832 的催化剂组合物都要求钯存在。

[0008] EP-A-1043064 公开了用于乙烷氧化成乙烯和 / 或乙酸和 / 或用于乙烯氧化成乙酸的催化剂组合物,所述催化剂组合物包含与氧结合的元素钼、钒、铌和金,不含钯,其经验式为:



[0010] 其中 Y 为选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 中的一种或多种元素 ;a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比,  $0 < a \leq 1$  ;  $0 \leq b < 1$  , a+b = 1 ;  $10^{-5} < c \leq 0.02$  ;  $0 < d \leq 2$  ;  $0 < e \leq 1$  ;  $0 \leq f \leq 2$ 。

[0011] WO 03/033138 公开了用于乙烷选择性氧化成乙酸和 / 或用于乙烯选择性氧化成乙酸的催化剂组合物,所述催化剂组合物包含与氧结合的元素钼、钒、铌和金,不含钯,其经验式为:



[0013] 其中 Z 为选自 B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Cu、Pt、Ag、Fe 和 Re 中的一种或多种元素 ;a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比,  $0 < a \leq 1$  ;  $0 \leq b < 1$  , a+b = 1 ;  $10^{-5} < c \leq 0.02$  ;  $0 < d \leq 2$  ;  $0 < e \leq 1$  ;  $0.0001 \leq f \leq 0.05$ 。优选 Z 为 Sn。所述催化剂对乙酸的选择性高而对乙烯的选择性低 ( 如果有 )。

[0014] 在氧存在下乙酸可与乙烯反应制备乙酸乙烯酯。特别是,希望提供制备乙酸乙

烯酯的完整方法,所述方法包括从乙烷和任选乙烯制备乙酸和乙烯的第一步,然后所述乙酸和乙烯随后反应以制备乙酸乙烯酯。第一步中制备的乙烯与乙酸的理想摩尔比为近似 1 : 1。

[0015] WO 01/90042 和 WO 01/90043 都公开了用于制备乙酸乙烯酯的完整方法,其中第一步为乙烷氧化成乙酸和乙烯,随后乙酸和乙烯转化成乙酸乙烯酯。

[0016] EP-A-0 877 727 公开了用于从含乙烯和 / 或乙烷的气态原料制备任何预定和可变比例的乙酸和 / 或乙酸乙烯酯的完整方法。所述完整方法包括第一步,其中乙烯和 / 或乙烷在第一反应区催化氧化以制备包含乙酸、水、乙烯和任选乙烷、一氧化碳和 / 或二氧化碳的第一产物流。在该第一反应区制备的乙酸和乙烯随后在第二反应区在催化剂存在下和含分子氧的气体接触以制备包含乙酸乙烯酯、水、乙酸和任选乙烯的第二产物流。

[0017] 仍需研发用于乙烷和任选乙烯氧化成乙酸和乙烯的催化剂组合物,所述催化剂组合物对乙酸和乙烯的总选择性高,降低了乙烯与乙酸的摩尔比。

[0018] 惊人的是,现在已经发现通过采用合适载体负载的包含与氧结合的钼、钒、铌的催化剂组合物,乙烷和任选乙烯可以对乙酸和乙烯高总选择性地氧化成乙酸和乙烯,其中所述催化剂组合物还包含组分 Z,所述组分为元素周期表中第 14 族的一种或多种金属(即 Ge、Sn 和 Pb)。

[0019] 有利的是,已经发现通过采用本发明的催化剂组合物,所制备的乙酸和乙烯之比可为近似 1 : 1,为随后与氧反应以制备乙酸乙烯酯的优选比率。此外,在催化剂组合物中实质不含贵金属如金和 / 或钯的情况下可实现高的总选择性。

[0020] 从而,本发明第一方面提供用于乙烷和任选乙烯氧化成乙酸和乙烯的催化剂组合物,所述催化剂组合物包含 (i) 载体,和 (ii) 与氧结合的元素钼、钒和铌,任选钨和组分 Z, Z 为元素周期表第 14 族的一种或多种金属;其中 a、b、c、d 和 e 分别代表元素 Mo、W、Z、V 和 Nb 的克原子比:

[0021]  $0 < a \leq 1; 0 \leq b < 1, a+b = 1;$

[0022]  $0.05 < c \leq 2;$

[0023]  $0 < d \leq 2;$ 和

[0024]  $0 < e \leq 1.$

[0025] 优选  $a > 0.01$ , 如  $a = 1$ 。优选  $c \geq 0.1$ 。优选  $d \geq 0.1$ , 如  $0.1 \leq d \leq 0.5$ 。优选  $e > 0.01$ 。优选  $e \leq 0.6$ , 如  $0.01 \leq e \leq 0.6$ 。

[0026] 本发明的催化剂组合物可任选包含另一种组分 Y, 所述组分为选自 Cr、Mn、Ta、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、P、Sb、Si、Tl、U、Re、Te、La、Ti、Zr、Hf、Au 和 Pd 中的一种或多种元素。

[0027] Y 的克原子比为 f, 其中  $0 \leq f \leq 2$ 。优选  $f \geq 0.01$ 。优选  $f \leq 0.5$ , 如  $0.01 \leq f \leq 0.5$ 。

[0028] 更优选地,本发明的催化剂组合物实质上不含贵金属,如金和钯。

[0029] 最优选地, Y(存在的情况下)选自 Bi、Ca、Ce、Cu、K、P、Sb、La、Ti、Zr、Hf 和 Te, 最优选选自 Ti 和 Zr。

[0030] 本发明的催化剂组合物包含载体。所述载体可为非氧化物载体,如碳化硅或石墨,但优选选自一种或多种金属氧化物载体,如二氧化硅、二氧化钛、钛硅酸盐

(titanosilicate)、氧化铝、铝硅酸盐、氧化锆或其组合,如二氧化硅和二氧化钛的混合物。优选的载体包括二氧化硅、二氧化钛和二氧化钛与二氧化硅的混合物载体。

[0031] 某些元素(如铝、钛和锆)可在本发明的催化剂组合物中作为载体组分和/或组分 Y 存在。

[0032] 本发明的催化剂组合物包含组分 Z,所述组分为 Ge、Sn 和 Pb 的一种或多种。优选 Z 为 Sn。有益的是,已发现与不含组分 Z 的同等催化剂组合物相比,本发明中加入克原子比的组分 Z 改变了制得的乙烯与乙酸的比率。组分 Z 的加入减少了制得的乙烯与乙酸的比率同时保持了对乙烯和乙酸的高的总选择性。因此,通过采用本发明的催化剂组合物,可能制备含乙烯和乙酸(比率接近 1 : 1)的产物流,该产物流可随后用于制备乙酸乙烯酯而无需进一步加入乙烯和乙酸。本文中所述的“接近 1 : 1”是指其中乙酸与乙烯的比率为 0.8 : 1 至 1.2 : 1,优选 0.9 : 1 至 1.1 : 1 的产物流。

[0033] 本发明第二方面涉及制备本发明第一方面的催化剂组合物的方法,所述方法包括如下步骤:

[0034] (a) 制备含钼、钒、铌、载体材料或其前体、组分 Z 和任选钨的溶液混合物;

[0035] (b) 干燥所述混合物以形成干燥的固体材料;和

[0036] (c) 煅烧所述固体材料以制得所述催化剂组合物。

[0037] 在本发明的第二方面的步骤(a)中制得的含钼、钒、铌、载体材料或其前体、组分 Z 和任选钨的溶液混合物还可包含另一种组分 Y,如上所述,这是催化剂组合物的一种组分。

[0038] 合适地,含钼、钒、铌、载体材料或其前体、组分 Z、任选钨和任选组分 Y 的混合物可通过在合适溶剂中混合各金属的化合物和/或络合物和载体材料或其前体制得。所述溶剂优选为水。最优选混合物为 20°C 至 100°C 下 pH 为 1 至 12,优选 2 至 8 的水溶液。

[0039] 优选地,钼以铵盐(如七钼酸铵)或钼的有机酸(如乙酸盐和草酸盐)的形式引入混合物中。可使用的其它钼化合物包括例如氧化钼、钼酸和/或氯化钼。

[0040] 优选地,钒以铵盐(如偏钒酸铵或十钒酸铵)或钒的有机酸(如乙酸盐和草酸盐)的形式引入混合物中。可使用的其它钒化合物包括例如氧化钒和硫酸钒。

[0041] 优选地,铌以铵盐(如草酸铌铵)的形式引入混合物中。也可使用其它铌化合物(如氯化铌),优选与草酸盐、羧酸或类似配位化合物络合以提高溶解性。

[0042] 引入金属组分混合物的载体材料可为预制备载体材料,如二氧化硅。包含两种或多种不同载体材料的载体(如二氧化钛和二氧化硅的混合物)可以预制备载体材料(如预制二氧化钛和预制二氧化硅载体材料)的混合物引入。或者,至少一种载体材料以其合适的前体形式引入,例如二氧化硅可以硅溶胶的形式引入或二氧化硅-二氧化钛载体可以 SiTi 共凝胶的形式引入。适合的 SiTi 共凝胶包括产自 Davicat (Grace-Davison) 的 SiTi 4150 共凝胶。

[0043] 优选地,组分 Z 以醋酸盐、氧化物、醇盐或草酸盐的形式引入混合物中。可使用的组分 Z 的其它化合物包括例如 Z 的卤化物和铵盐。例如优选的锡化合物包括草酸锡(II)和六氟锡酸铵。最优选地,锡(使用的情况下)以 SnO<sub>2</sub> 溶胶(用氢氧化四甲基铵稳定)的形式引入混合物中。

[0044] 通常,本发明的第二方面的步骤(a)中,含各元素的化合物混合物通过溶解足量可溶金属化合物和分散任何不溶化合物来制备,以提供催化剂组合物中所需元素克原子

比。载体材料或其前体可在混合过程的任何阶段引入,但优选在钼、钒、铌、组分 Z、任选钨和任选组分 Y 的混合物制备后引入。

[0045] 然后通过干燥,优选喷雾干燥将溶剂从混合物中去除以制得干燥的固体材料。所述干燥的固体材料随后经过煅烧以制得催化剂组合物。煅烧优选适合地在空气或氧气中加热到 200 至 550°C 保持 1 分钟至 24 小时而进行。

[0046] 载体一般占催化剂组合物总重量的至少约 20% 和 / 或高至约 90% 重量。优选载体占催化剂组合物总重量的至少 40% 重量和 / 或催化剂组合物总重量的高至 60% 重量。

[0047] 本发明的第三方面提供了从含乙烷和任选乙烯的气态混合物制备乙酸和乙烯的方法,所述方法包括在上述催化剂组合物存在下将所述气态混合物与含分子氧的气体在升高的温度下接触。

[0048] 使用的乙烷和任选乙烯可各自为实质上纯形式或与氮气、甲烷、二氧化碳和水蒸气(这些可为大量的,如大于 5% 体积)的一种或多种或氢气、一氧化碳、C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 烷烃和烯烃(这些可为少量的,如小于 5% 体积)的一种或多种混合。

[0049] 含分子氧的气体可为空气或比空气含分子氧更多或更少的气体,如氧气。合适的气体可例如用合适稀释剂如氮气稀释的氧气。

[0050] 除了乙烷外,优选进料入任选乙烯和含分子氧气体、水(蒸汽),因为这能提高对乙酸的选择性。

[0051] 升高的温度可合适地为 200 至 500°C,优选 200 至 400°C。

[0052] 压力可合适地为大气压或超过大气压,如 1 至 50bar,优选 1 至 30bar。

[0053] 第三方面的方法可为固定床或流化床方法,优选为流化床方法。

[0054] 可用于本发明实施的操作条件和其它信息可发现于上述现有技术,如美国专利 4,250,346。

[0055] 一般,采用本发明的催化剂组合物对乙酸和乙烯的总选择性为至少 70% 摩尔,优选至少 75% 摩尔,如至少 80% 摩尔。

[0056] 本文中所示的选择性是指反映生成的所需的乙酸产物的量与制得的产物中的总碳量相比的百分比:

[0057] % 选择性 = 100 \* 生成的乙酸摩尔数 / S

[0058] 其中 S = 流出物中除烷烃外所有含碳产物的酸当量摩尔总数(碳基)。

[0059] 在其中第一步为乙烷(任选和乙烯一起)氧化的用于制备乙酸乙烯酯的完整方法中,希望从乙烷氧化步骤制备乙烯与乙酸的近似比为 1 : 1 的乙酸和乙烯,由于这是随后乙酸和乙烯与氧反应制备乙酸乙烯酯的最佳比。

[0060] 因此,本发明的第四方面提供从含乙烷和任选乙烯的气态混合物制备乙酸乙烯酯的完整方法,所述完整方法包括:

[0061] (i) 在第一反应区,在上述催化剂组合物存在下将含乙烷和任选乙烯的气态混合物与含分子氧的气体在升高的温度下接触以制备含乙酸和乙烯的第一产物流,和

[0062] (ii) 在第二反应区,在适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂存在下将上述第一产物流的至少一部分所述乙烯和至少一部分所述乙酸与含分子氧的气体在升高的温度下接触以制备含乙酸乙烯酯的第二产物流。

[0063] 用于制备乙酸乙烯酯的第二反应区可为固定床反应器,但优选为流化床反应器。

[0064] 进料入第二反应区的氧可为任何合适的含氧气体,可适合地为空气或比空气含更多或更少分子氧的气体。合适地,该气体可为用合适稀释剂(如氮气、氩气或二氧化碳)稀释的氧气。优选实质上纯的氧用作氧进料。

[0065] 第一产物流优选含有接近 1 : 1 比率的乙酸和乙烯。

[0066] 在一个实施方案中,第一产物流可直接进料入第二反应区。在此实施方案中,乙烯和乙酸一起进料入第二反应区。

[0067] 或者,第一产物流可经过处理(例如通过常规分离)以从所述产物流制备含乙烯流和含乙酸流,所述含乙烯流和含乙酸流可分别进料入第二反应区。特别是,含乙烯流可含实质上纯的乙烯或可含乙烯与氮气、甲烷、乙烷、二氧化碳和水蒸气的一种或多种或氢气、C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 烯烃或烷烃的一种或多种的混合物。

[0068] 当第二反应区为流化床反应器时,乙酸可以液体形式或蒸气形式引入所述反应器中。当第二反应区为固定床反应器时,那么乙酸优选以蒸气形式引入所述反应器中。

[0069] 第二反应区的乙酸乙烯酯的制备(当在流化床反应器中进行时)可适合地在 100 至 400°C,优选 140 至 210°C 温度下和 10<sup>5</sup> 至 2×10<sup>6</sup>Pa 表压(1 至 20barg),优选 6×10<sup>5</sup> 至 1.5×10<sup>6</sup>Pa 表压(6 至 15barg),特别是 7×10<sup>5</sup> 至 1.2×10<sup>6</sup>Pa 表压(7 至 12barg) 压力下进行。

[0070] 本领域已知的用于制备乙酸乙烯酯的催化剂可用于第二反应区。因此,可用于第二反应区的对制备乙酸乙烯酯起作用的催化剂可包括如 GB 1 559 540、US 5,185,308 和 EP-A-0672453 中所述的催化剂,这些专利的内容通过引用结合于本文中。

[0071] GB 1 559 540 描述了对用乙烯、乙酸和氧反应制备乙酸乙烯酯起作用的催化剂,所述催化剂主要由如下组成:(1) 粒径为 3-7mm、孔体积为 0.2-1.5ml/g 的催化剂载体,所述催化剂载体的 10% 重量水悬浮液的 pH 值为 3.0-9.0,(2) 分布在催化剂载体表层的钯-金合金,表层从载体表面延伸少于 0.5mm,合金中钯含量为 1.5-5.0 克/每升催化剂,金的含量为 0.5 至 2.25 克/每升催化剂,和(3) 5-60 克/每升催化剂的碱金属醋酸盐。

[0072] US 5,185,308 描述了用于从乙烯、乙酸和含氧气体制备乙酸乙烯酯的壳浸渍催化剂,所述催化剂主要由如下组成:(1) 粒径为约 3-约 7mm、孔体积为 0.2-1.5ml/每克的催化剂载体,(2) 分布在催化剂载体粒子 1.0mm 厚最外层的钯和金,和(3) 约 3.5-约 9.5% 重量的乙酸钾,其中所述催化剂中金与钯的重量比为 0.6-1.25。

[0073] EP-A-0672453 描述了用于流化床乙酸乙烯酯方法的含钯催化剂及其制备。

[0074] 优选地,适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂包含 VIII 族金属、催化剂促进剂和任选助促进剂。对于 VIII 族金属,优选的金属为钯。合适的钯源包括氯化钯(II)、四氯钯钠(II)或四氯钯钾(II)(Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 或 K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>)、醋酸钯、硝酸钯(II)或硫酸钯(II)。金属浓度可大于基于催化剂总重量的 0.2% 重量,优选大于 0.5% 重量。金属浓度可高达 10% 重量。

[0075] 除了 VIII 族金属外,适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂可包含促进剂。合适的促进剂包括金、铜、铈或其混合物。优选的促进剂为金。合适的金源包括氯化金、四氯合金酸(HAuCl<sub>4</sub>)、NaAuCl<sub>4</sub>、KAuCl<sub>4</sub>、二甲基醋酸金、乙酰金酸钡或醋酸金。优选的金化合物为 HAuCl<sub>4</sub>。

[0076] 促进剂金属可为最终催化剂的 0.1-10% 重量。

[0077] 适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂还可包含助促进剂材料。合适的助促进剂包括



I 族、II 族、镧系或过渡金属,如镱、钡、钾、钠、锰、铈和 / 或镧,它们在最终催化剂中为盐的形式,如醋酸盐。优选的盐为醋酸钾或醋酸钠。催化剂组合中助促进剂优选占催化剂的 0.1-15% 重量,更优选 1-5% 重量。

[0078] 当采用液态醋酸进料时,优选的助促进剂盐的浓度为高至 6% 重量,特别是 2.5-5.5%。当酸以气相引入时,助促进剂盐优选浓度为高至 11% 重量。

[0079] 适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂可为负载型催化剂。合适的催化剂载体包括多孔二氧化硅、氧化铝、二氧化硅 / 氧化铝、二氧化钛、二氧化硅 / 二氧化钛或氧化锆。特别用于流化床方法,载体优选为二氧化硅,合适地,载体的孔体积为 0.2-3.5ml/ 每克载体,表面积为 5-800m<sup>2</sup>/ 每克载体,表观体密度为 0.3-1.5g/ml。

[0080] 适用于制备乙酸乙烯酯的催化剂可通过任何适合的方法制备。例如用于制备乙酸乙烯酯的催化剂可用 EP-A-0672453 中描述的方法制备。

[0081] 有利的是,本发明的第四方面中,高浓度的乙烯进料入第二反应区。进料入第二反应区的高浓度乙烯(高于总进料的 50% 摩尔)使得对乙酸乙烯酯的选择性最大化。

[0082] 希望的是,进料入第二反应区的乙烯的浓度为第二反应区总进料的至少 50% 摩尔,优选至少 55% 摩尔,更优选至少 60% 摩尔。合适地,乙烯的浓度为高至第二反应区总进料的 85% 摩尔,优选至少 50% 摩尔至 80% 摩尔,如至少 55% 摩尔至 80% 摩尔。

[0083] 通过乙烯、乙酸和氧反应制备乙酸乙烯酯(其中乙酸乙烯酯反应的总进料占至少 60% 摩尔)已在 EP 0985 657 A1 中得到描述,其内容通过引用结合于本文中。

[0084] 接近 1 : 1 的乙烯与乙酸的比率也是制备乙酸乙酯的完整方法的最佳比。

[0085] 因此,本发明的催化剂组合物也可用于制备乙酸乙酯的完整方法。

[0086] 因此,本发明的第五个方面提供从含乙烷和任选乙烯的气态混合物制备乙酸乙酯的完整方法,所述完整方法包括:

[0087] (i) 在第一反应区,在上述催化剂组合物存在下将含乙烷和任选乙烯的气态混合物与含分子氧的气体在升高的温度下接触以制备含乙酸和乙烯的第一产物流,和

[0088] (ii) 在第二反应区,在适用于制备乙酸乙酯的催化剂存在下将所述第一产物流的至少一部分所述乙烯和至少一部分所述乙酸和任选水在升高的温度下接触以制备含乙酸乙酯的第二产物流。

[0089] 用于制备乙酸乙酯的第二反应区可为固定床反应器,但优选流化床反应器。

[0090] 第一产物流优选包含接近 1 : 1 的比率的乙酸和乙烯。

[0091] 在一个实施方案中,第一产物流可直接进料入第二反应区。在此实施方案中,乙烯和乙酸一起进料入第二反应区。

[0092] 或者,第一产物流可经过处理(如通过常规分离)以从所述第一产物流制备含乙烯流和含乙酸流,所述含乙烯流和含乙酸流可分别进料入第二反应区。特别是,含乙烯流可含实质上纯的乙烯或可含乙烯与氮气、甲烷、乙烷、二氧化碳和水蒸气的一种或多种或氢气、C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 烯烃或烷烃的一种或多种的混合物。

[0093] 优选地,本发明的第五方面中,进料入第二反应区的乙烯的浓度为第二反应区的总进料的至少 50% 摩尔,优选至少 55% 摩尔,更优选至少 60% 摩尔。

[0094] 用于制备乙酸乙酯的本领域已知的催化剂可用于本发明方法的第五方面。可用于第二反应区的对制备乙酸乙酯起作用的催化剂可包括例如 EP-A-0926126 中描述的催化

剂,该专利的内容通过引用结合于本文中。

[0095] EP-A-0926126 描述了在系列建立的多个反应器中在杂多酸催化剂存在下通过使乙烯、丙烯或其混合物与饱和脂族 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 一元羧酸反应来制备酯的方法。

[0096] 现在将参考如下实施例进一步对本发明进行说明。

[0097] 催化剂制备

[0098] 对比催化剂 A

[0099] 二氧化硅上的 Mo<sub>1.00</sub>V<sub>0.529</sub>Nb<sub>0.124</sub>O<sub>x</sub> (= Mo<sub>60.5</sub>V<sub>32</sub>Nb<sub>7.5</sub>O<sub>x</sub>)

[0100] 制备如下三种溶液:

[0101] 溶液 A:45℃下通过搅拌将 214 克七钼酸铵溶于 250 克水中。

[0102] 溶液 B:将 75 克偏钒酸铵加入 2 升烧杯中的 725 克水中并加热至 80℃。偏钒酸铵没有完全溶解。

[0103] 溶液 C:将 74 克草酸铌铵加入 6 升不锈钢烧杯中的 275 克水中并加热至 45℃。30 分钟内形成溶胶。

[0104] 将溶液 C 加入溶液 B 中并在 80℃下蒸煮 30 分钟。然后将溶液 A 加入混合物中,随后在中等加热下搅拌 15 分钟。

[0105] 随后将 638 克二氧化硅溶胶 (Nalco 41D01) 加入搅拌的混合物中。

[0106] 以 10,000rpm 搅拌淤浆约 2 分钟。溶液匀化后立即在 mini-Niro 喷雾干燥器中进行喷雾干燥。喷雾干燥条件如下:入口温度为 290℃,出口温度为 138℃。

[0107] 在使用前,将催化剂组合物在静态马弗炉中在空气中在 375℃下锻烧 3 小时。

[0108] 得到的喷雾干燥的催化剂组合物具有在二氧化硅上的标称组成 Mo<sub>60.5</sub>V<sub>32</sub>Nb<sub>7.5</sub>O<sub>x</sub> 和催化剂总重量的 50%的标称金属负载。

[0109] 催化剂 B

[0110] 催化剂 B 具有与对比催化剂 A 相似的标称组成,但还加入了克原子比为 0.33 的锡。

[0111] 催化剂组合物按照催化剂 A 中所述方法制备,但将氢氧化四甲基铵稳定的 SnO<sub>2</sub> 溶胶用作锡源。

[0112] 催化剂 C

[0113] 催化剂 C 具有与催化剂 B 相似的标称组成,所不同的是约一半的锡被钛替代以得到标称组成含锡和钛(各克原子比为 0.165)的催化剂。

[0114] 催化剂组合物按照催化剂 A 中所述方法制备,但将氢氧化四甲基铵稳定的 SnO<sub>2</sub> 溶胶用作锡源,异丙氧化钛用作钛源。

[0115] 催化剂 D

[0116] 催化剂 D 具有与催化剂 B 相似的标称组成,但负载在二氧化硅-二氧化钛载体上。

[0117] 催化剂组合物按照催化剂 B 中所述方法制备,所不同的是 SiTi4150 (Davison 提供的共凝胶)代替催化剂 B 中所用的二氧化硅溶胶作为载体。

[0118] 催化剂 E

[0119] 催化剂 E 具有与催化剂 D 相似的标称组成,但负载在二氧化硅和二氧化硅-二氧化钛载体混合物上。

[0120] 催化剂组合物按照催化剂 B 中所述方法制备,所不同的是 50 : 50 比率的 SiTi

4150 (Davison 提供的共凝胶) 和 Nalco 41D01 (二氧化硅溶胶) 作为载体材料。

[0121] 对比催化剂 F

[0122] 催化剂 F 具有与催化剂 A 相似的标称组成, 但还加入了克原子比为 0.33 的 Ti。

[0123] 催化剂组合物按照催化剂 A 中所述方法制备, 但异丙氧化钛用作钛源。

[0124] 催化剂测试

[0125] 在流化床反应器中对催化剂组合物进行测试, 各催化剂测试条件列于下表中。

[0126] (HOS = 操作时间, Sel = 选择性, STY = 时空产率, Conv = 转化率, Acetic = 乙酸, e/a = 乙烯 / 乙酸比率)

[0127] 待用于测试的催化剂经过筛分以获得特定粒度分布 (psd): 70% 为 230/325 目 (50/50), 剩余部分 (pans) (微粒) 为 25%, 大于 170 目的为 5%。

[0128] 将催化剂 (10 克) 和粒度分布相同的惰性稀释剂 (St Gobain SA 539  $\alpha$  氧化铝, 43 克, 密度: 1.27g/ml) 加入 40cc 的流化床反应器中。

[0129] 反应一般在 280°C 至 320°C 的温度和 16barg 的反应压力下进行。采用 Brooks Mass Flow Controller 将乙烷、乙烯 (以模拟乙烯的再循环)、氮气和氧气的混合物进料入反应器中。水通过蒸发加入并在进入反应区前与这些进料气体混合。

[0130] 对挥发性反应器流出物进行取样并用气液色谱法分析, 其中水和乙酸通过气液色谱仪冷凝和分析。通过移动热电偶监控反应器床温度。

[0131] 对比催化剂 A

[0132] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS   | 最高温度 | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------|------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | °C   | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 1-22  | 289  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |
| 24-48 | 302  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |
| 49-70 | 311  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |
| 71-92 | 317  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |

[0133] 结果

| HOS   | 最高温度 | Sel                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv%                         |                | e/a |
|-------|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值   | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |
|       |      | %                             | %      | %               |                               |        |                 |                               |                |     |
| 1-22  | 289  | 62                            | 29     | 10              | 54                            | 53     | 21              | 5                             | 48             | 2.2 |
| 24-48 | 302  | 61                            | 30     | 10              | 77                            | 81     | 30              | 7                             | 68             | 2.1 |

|       |     |    |    |    |     |     |    |   |    |     |
|-------|-----|----|----|----|-----|-----|----|---|----|-----|
| 49-70 | 311 | 60 | 30 | 10 | 98  | 105 | 40 | 8 | 85 | 2.0 |
| 71-92 | 317 | 60 | 29 | 10 | 107 | 111 | 4  | 9 | 93 | 2.1 |

[0134] 这些结果表明不含组分 Z 的对比催化剂 A 制备了良好总选择性的乙烯和乙酸,但乙烯与乙酸的比率 (e/a) 高,接近 2 : 1。

[0135] 催化剂 B

[0136] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS   | 最高温度 | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------|------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | °C   | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 1-24  | 295  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |
| 25-47 | 309  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |
| 49-70 | 280  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |

[0137] 结果

| HOS   | 最高温度 | Se1                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv %                        |                | e/a |
|-------|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值   | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |
|       |      | %                             | %      | %               |                               |        |                 |                               |                |     |
| 1-24  | 295  | 40                            | 42     | 18              | 37                            | 83     | 39              | 6                             | 76             | 1.0 |
| 25-47 | 309  | 42                            | 40     | 18              | 49                            | 102    | 52              | 7                             | 95             | 1.0 |
| 49-70 | 280  | 41                            | 43     | 16              | 27                            | 60     | 24              | 4                             | 49             | 1.0 |

[0138] 这些结果表明含有锡作为组分 Z 的催化剂 B 生成了具有良好总选择性且乙烯与乙酸的比率接近 1 : 1 的乙烯和乙酸。因此,与对比催化剂 A 相比,加入 Sn 到催化剂组合物中使得乙烯与乙酸的比率降低,同时保持了高的总选择性。

[0139] 催化剂 C

[0140] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS  | 最高温度 | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------|------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|      | °C   | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 2-29 | 277  | 462   | 3200            | 60.0                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.5           |

|       |     |     |      |      |     |     |     |      |
|-------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| 30-51 | 296 | 462 | 3200 | 60.0 | 5.0 | 5.0 | 6.5 | 23.5 |
| 53-73 | 325 | 462 | 3200 | 60.0 | 5.0 | 5.0 | 6.5 | 23.5 |

## [0141] 结果

| HOS | 最高温度 | Se1                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv%                         |                | e/a |
|-----|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值 | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |
|     |      | %                             | %      | %               |                               |        |                 |                               |                |     |

|       |     |    |    |    |    |     |    |   |    |     |
|-------|-----|----|----|----|----|-----|----|---|----|-----|
| 2-29  | 277 | 42 | 42 | 16 | 21 | 45  | 18 | 3 | 34 | 1.0 |
| 30-51 | 296 | 43 | 39 | 19 | 36 | 70  | 35 | 5 | 57 | 1.1 |
| 53-73 | 325 | 40 | 39 | 21 | 50 | 102 | 63 | 7 | 93 | 1.0 |

[0142] 这些结果表明含有锡作为组分 Z 和钛作为组分 Y 的催化剂 C 生成了具有良好总选择性且乙烯与乙酸的比率接近 1 : 1 的乙烯和乙酸。因此,与对比催化剂 A 相比,加入 Sn 和 Ti 到催化剂组合物中使得乙烯与乙酸的比率降低,同时保持了高的总选择性。

## [0143] 催化剂 D

## [0144] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS   | 最高温度 | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------|------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | °C   | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 15    | 285  | 432   | 3190            | 59.5                          | 5.0                           | 4.9              | 6.3            | 24.3           |
| 19-21 | 297  | 432   | 3190            | 59.5                          | 5.0                           | 4.9              | 6.3            | 24.3           |
| 25-37 | 315  | 432   | 3190            | 59.5                          | 5.0                           | 4.9              | 6.3            | 24.3           |

## [0145] 结果

| HOS   | 最高温度 | Se1                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv%                         |                | e/a |
|-------|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值   | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |
|       |      | %                             | %      | %               |                               |        |                 |                               |                |     |
| 15    | 285  | 18                            | 61     | 22              | 18                            | 130    | 49              | 3                             | 45             | 0.3 |
| 19-21 | 297  | 20                            | 57     | 23              | 28                            | 168    | 72              | 4                             | 62             | 0.4 |

|       |     |    |    |    |    |     |     |   |    |     |
|-------|-----|----|----|----|----|-----|-----|---|----|-----|
| 25-37 | 315 | 23 | 53 | 24 | 48 | 234 | 114 | 5 | 92 | 0.5 |
|-------|-----|----|----|----|----|-----|-----|---|----|-----|

[0146] 这些结果表明含有锡作为组分 Z 和 Ti 作为部分载体的催化剂 D 生成了具有良好总选择性但乙烯与乙酸的比率小于 1 : 1 的乙烯和乙酸。因此,与对比催化剂 A 相比,加入 Sn 和 Ti 到催化剂组合物中使得乙烯与乙酸的比率降低,同时保持了高的总选择性。

[0147] 催化剂 E

[0148] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS   | 最高温度 | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------|------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | °C   | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 2-24  | 293  | 463   | 3190            | 60.0                          | 5.1                           | 4.9              | 6.7            | 23.3           |
| 25-45 | 315  | 463   | 3190            | 60.0                          | 5.1                           | 4.9              | 6.7            | 23.3           |

[0149] 结果

| HOS   | 最高温度 | Se1                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv%                         |                | e/a |
|-------|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值   | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |
|       |      | %                             | %      | %               |                               |        |                 |                               |                |     |
| 2-24  | 293  | 28                            | 51     | 21              | 25                            | 96     | 43              | 4                             | 68             | 0.5 |
| 25-45 | 315  | 32                            | 47     | 21              | 42                            | 130    | 67              | 6                             | 99             | 0.7 |

[0150] 这些结果表明含有锡作为组分 Z 和 Ti 作为部分载体的催化剂 E 生成了具有良好总选择性但乙烯与乙酸的比率小于 1 : 1 的乙烯和乙酸。因此,与对比催化剂 A 相比,加入 Sn 和 Ti 到催化剂组合物中使得乙烯与乙酸的比率降低,同时保持了高的总选择性。

[0151] 催化剂 F

[0152] 试验条件 (进料摩尔百分比)

| HOS   | 最高温度    | 总流量   | GHSV            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-------|---------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | °C      | ml/分钟 | h <sup>-1</sup> |                               |                               |                  |                |                |
| 0-194 | 310-320 | 428   | 3200            | 60.2                          | 5.0                           | 5.0              | 6.5            | 23.3           |

[0153] 结果

| HOS | 最高温度 | Se1                           |        |                 | STY                           |        |                 | Conv%                         |                | e/a |
|-----|------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----|
| 平均值 | °C   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Acetic | CO <sub>x</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | O <sub>2</sub> |     |

|         |     | % | %  | %  |   |     |     |   |     |     |
|---------|-----|---|----|----|---|-----|-----|---|-----|-----|
| 176-194 | 320 | 6 | 60 | 33 | 8 | 165 | 100 | 5 | 100 | 0.1 |

[0154] 这些结果表明含有钛作为催化剂组分但不含 14 族金属的对比催化剂 F 主要生成了乙酸。

[0155] 催化剂 B、D 和 E 的对比表明加入 Ti 作为部分载体也影响了制得的乙烯与乙酸的比率。

[0156] 催化剂 C、D 和 E 与 F 的对比表明加入 Sn 和 Ti 缓和了仅使用 Ti 的效果,使得乙烯与乙酸的比率调整到接近 1 : 1。