

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/89

B01J 37/02 C07C 67/055



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805740.9

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1107538C

[22] 申请日 1998.5.15 [21] 申请号 98805740.9

[30] 优先权

[32] 1997. 6. 3 [33] US [31] 08/867,911

[86] 国际申请 PCT/US98/09939 1998.5.15

[87] 国际公布 WO98/55225 英 1998.12.10

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.2

[71] 专利权人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 I·尼克劳 A·阿桂罗

P·M·柯林

[56] 参考文献

BE830106 1975.12.30 B01J23/52

CN1123527 1996.05.29 B01J23/52

US5347046 1994.09.13 B01J67/05

US5731457 1998.03.24 B01J67/05

审查员 沙开清

[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 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 包含沉积在含铜载体上的钯和金的
乙酸乙烯酯催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种通过乙烯、氧气和乙酸的反应生产乙酸乙烯酯的催化剂，它包含一种多孔载体，在其多孔表面上，金属铜沉积在由催化有效量的每一种都基本上未掺杂所述铜的金属钯和金沉积物所包围的区域中。本发明还公开了用于制备所述催化剂和采用所述催化剂来合成乙酸乙烯酯的方法。

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

1. 一种通过乙烯、氧气和乙酸的反应生产乙酸乙烯酯的催化剂，该催化剂包括一种多孔载体，在该多孔载体的表面上，金属铜以每升催化剂 0.3-5 克沉积在由每一种都基本上未掺杂所述铜的金属钯和金沉积物所包围的区域，其中金属钯的含量为每升催化剂 1-10 克，且金属金的含量为每升催化剂 0.5-10 克。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，它通过以下步骤制备：用水溶性铜盐的水溶液浸渗所述载体；通过与合适碱性化合物的反应，将所述铜作为水不溶性化合物固定；随后用钯和/或金的水溶性盐的一种或多种溶液浸渗所述催化剂，后者浸渗溶液中的单质钯和金的总量等于催化剂所需金属钯和金的预定量；通过溶解水溶性盐在其溶液中与合适碱性化合物的反应，将每次浸渗之后存在于催化剂中的溶液中的钯和/或金固定在催化剂上以沉淀钯和/或金的水不溶性化合物；然后，在每次将钯和/或金的水不溶性化合物固定之后，或在后者水不溶性化合物已全部固定在催化剂上之后，将存在于催化剂中的铜、钯和/或金的水不溶性化合物还原成游离金属态。

3. 根据权利要求 1 的催化剂，其中所述多孔载体是硅石。

4. 根据权利要求 1 的催化剂，其中铜的含量为 0.5-3.0 克/升催化剂。

5. 根据权利要求 1 的催化剂，其中金的含量为基于钯重量的 10-70 % 重量。

6. 根据权利要求 1 的催化剂，它还包含一种碱金属乙酸盐的沉积物。

7. 根据权利要求 6 的催化剂，其中所述碱金属乙酸盐为乙酸钾，其量为 10-70 克/升催化剂。

8. 一种制备权利要求 1 的催化剂的方法，它包括：用水溶性铜盐的水溶液浸渗多孔载体；通过与合适碱性化合物的反应，将所述铜作为水不溶性化合物固定；随后用钯和/或金的水溶性盐的一种或多种溶

液浸渗所述催化剂，其中单质钯和金的总量等于催化剂所需金属钯和金的预定量；通过使这种溶液中的溶解水溶性盐与合适碱性化合物反应，将每次浸渗之后存在于催化剂中的溶液中的钯和/或金固定在催化剂上以沉淀钯和/或金的水不溶性化合物；然后，在每次将钯和/或金的水不溶性化合物固定之后，或在后者水不溶性化合物已全部固定在催化剂上之后，将存在于催化剂中的铜、钯和/或金的水不溶性化合物还原成游离金属态。

9. 根据权利要求8的方法，其中在将钯和金全部还原在所述催化剂上之后，使用碱金属乙酸盐的溶液浸渗该催化剂。

10. 根据权利要求8的方法，其中所述水溶性铜化合物为三水合硝酸铜或二水合氯化铜，所述水溶性钯化合物为氯化钯(II)、氯化钯(II)钠、氯化钯(II)钾、硝酸钯(II)或硫酸钯(II)，所述水溶性金化合物为氯化金(III)或四氯化金(III)酸的碱金属盐，且用于固定所述铜、钯和金的所述碱性化合物为氢氧化钠。

11. 根据权利要求9的方法，其中所述碱金属乙酸盐为乙酸钾。

12. 根据权利要求8的方法，其中在将铜固定成水不溶性化合物之后，在没有任何金化合物的存在下，按序用水溶性钯化合物的溶液浸渗所述载体，通过与合适碱性化合物的反应，将钯作为水不溶性化合物固定在载体；用水溶性金化合物的溶液浸渗所述催化剂，通过与合适碱性化合物的反应，将金作为水不溶性化合物固定在载体；将相应固定水不溶性化合物中的铜、钯和金还原成其游离金属态，然后可选用碱金属乙酸盐的溶液浸渗该催化剂并干燥。

13. 根据权利要求8的方法，其中在将铜固定成水不溶性化合物之后，在没有任何金化合物的存在下，按顺序用包含成品催化剂上所需所有单质钯的一定量水溶性钯化合物的溶液、和仅包含成品催化剂上所需部分单质金的一定量水溶性金化合物的溶液来浸渗所述载体；通过旋转和/或滚动已浸渗载体，将后者溶液中的钯和金作为水不溶性化合物固定在载体上，同时将它浸渍在合适碱性化合物的溶液中，将固定铜、钯和金还原成其游离金属态；用一定量的水溶性金化合物浸渗所述催

化剂，使得该催化剂中的单质金的总量等于成品催化剂的所需量，所述后者溶液还包含足以将所加金作为水不溶性化合物固定的一定量合适碱性化合物，将固定的所加金还原成其游离金属态，然后可选用碱金属乙酸盐的溶液浸渗该催化剂并干燥。

14. 权利要求 1-7 中任一项的催化剂用于通过乙烯、氧气和乙酸的反应生产乙酸乙烯酯的用途，它包含：将乙烯、氧气和乙酸反应物与一种包含多孔载体的催化剂进行接触，其中在所述多孔载体的多孔表面上，金属铜沉积在由催化有效量的每一种都基本上未掺杂所述铜的金属钨和金沉积物所包围的区域中。

15. 根据权利要求 14 的用途，其中所述催化剂通过以下步骤制备：用水溶性铜盐的水溶液浸渗所述载体；通过与合适碱性化合物的反应，将所述铜作为水不溶性化合物固定；随后用钨和/或金的水溶性盐的一种或多种溶液浸渗所述催化剂，后者浸渗溶液中的单质钨和金的总量等于催化剂所需金属钨和金的预定量；通过溶解水溶性盐在其溶液中与合适碱性化合物的反应，将每次浸渗之后存在于催化剂中的溶液中的钨和/或金固定在催化剂上以沉淀钨和/或金的水不溶性化合物；然后，在每次将钨和/或金的水不溶性化合物固定之后，或在后者水不溶性化合物已全部固定在催化剂上之后，将存在于催化剂中的铜、钨和/或金的水不溶性化合物还原成游离金属态。

16. 根据权利要求 14 的用途，其中所述多孔载体是硅石。

17. 根据权利要求 14 的用途，其中所述催化剂包含 0.3-5.0 克的铜/升催化剂。

18. 根据权利要求 17 的用途，其中铜的所述量为 0.5-3.0 克/升催化剂。

19. 根据权利要求 17 的用途，其中所述催化剂包含每升催化剂，1-10 克钨、和 0.5-10 克金，其中金的量为基于钨重量的 10-125% 重量。

20. 根据权利要求 14 的用途，其中所述催化剂还包含一种碱金属乙酸盐的沉积物。

21. 根据权利要求20的用途，其中所述碱金属乙酸盐为乙酸钾，其在所述催化剂中的量为20-50克/升催化剂。

22. 一种通过乙烯、氧气和乙酸反应生产乙酸乙烯酯的方法，它包括：在合适的反应条件下，将前者反应物与按照权利要求8制备的催化剂进行接触。

23. 一种通过乙烯、氧气和乙酸反应生产乙酸乙烯酯的方法，它包括：在合适的反应条件下，将前者反应物与按照权利要求12制备的催化剂进行接触。

24. 一种制备通过乙烯、氧气和乙酸反应生产乙酸乙烯酯的方法，它包括：在合适的反应条件下，将前者反应物与按照权利要求13制备的催化剂进行接触。

包含沉积在含铜载体上的钯和金的乙酸乙烯酯催化剂

本发明涉及一种通过乙烯、氧气和乙酸反应生产乙酸乙烯酯的新的改进催化剂。

通过乙烯、氧气和乙酸的反应来生产乙酸乙烯酯是已知的，其中使用由承载在载体上的钯、金和铜组成的催化剂。尽管采用该催化剂的工艺能够以相对较高的生产率生产乙酸乙烯酯，但非常需要能够在催化剂寿命内达到甚至更高生产率的任何方法。

可以认为，以下参考文件是本文所要求的发明的基础。

美国专利 5332710(1994年7月26日授予 Nicolau 等人)公开了一种通过乙烯、氧气和乙酸的反应，来制备可用于生产乙酸乙烯酯的催化剂的方法，其中包括，用钯和金的水溶液盐浸渗多孔载体，通过在活性溶液中浸渍和滚动已浸渗载体，将钯和金作为不溶性化合物固定在载体上以沉积这些化合物，然后将这些化合物还原成游离金属态。

美国专利 5347046(1994年9月13日授予 White 等人)公开了通过乙烯、氧气和乙酸的反应，用于生产乙酸乙烯酯的催化剂的方法，它包含优选沉积在载体上的钯族金属和/或其化合物、金和/或其化合物、和铜、镍、钴、铁、锰、铅或银、或其化合物。

按照本发明，提供了一种通过乙烯、氧气和乙酸的反应，以低二氧化碳选择度生产乙酸乙烯酯的催化剂，它包含一种多孔载体，在其多孔表面上，金属铜沉积在由催化有效量的金属钯和金(每一种都基本上未掺杂铜)所包围的区域中。本发明催化剂在长期使用过程中其铜挥发损失较少，导致二氧化碳选择度增加较少，因此乙酸乙烯酯生产率由于这种应用而相对使用等量承载的钯-金-铜催化剂时损失较少，只是由于载体上的铜与一种或两种贵金属的共沉淀(固定作用)，载体上的铜基本上与钯和金中的一种或两种掺杂。

本文所要求的发明涉及前所未有的发现，即，在使用其中铜基本上

与钯和金中的一种或两种掺杂的承载钯-金-铜催化剂来生产乙酸乙烯酯的过程中，在可达到或超过 2 年的催化剂寿命期内，即，在需要更换或再生催化剂之前，催化剂的铜含量趋于基本上降低。铜的这种损失明显是因为，在反应条件下，催化剂颗粒表面之上或附近的铜与一种或多种反应物进行反应，形成一种易升华的化合物。但在本发明的催化剂中，在大多围绕铜并使其较少暴露于反应器内周围条件的钯和金之前，铜就固定在载体表面上。由此形成的任何升华的铜化合物都没什么机会分散在反应器中，因此在直接环境中，这种铜化合物的蒸汽压接近于升华铜化合物的分压。相对将铜与一种或两种贵金属在催化剂颗粒表面之上或附近进行掺杂的情况，这使得铜的升华损失相对较少。在这一点上要注意，在催化剂寿命期内，即，从将新鲜催化剂加入反应器中之时到关闭反应器以更换或再生催化剂之时，尽管采用任何承载钯-金-铜催化剂的乙酸乙烯酯工艺的二氧化碳选择度趋于升高，但当该催化剂除了钯和金还包含一定量的铜时，相对没有铜或较少铜的情形而言，这种二氧化碳选择度一般在催化剂寿命期内的任何时候都要降低。因此，相对采用其中铜在催化剂颗粒表面之上或附近与一种或两种贵金属掺杂的钯-金-铜催化剂的情形，在本发明催化剂寿命期内的较少量的铜损失可导致较高的总体乙酸乙烯酯生产率。

在制备本发明催化剂时，首先用水溶性铜盐，如三水合硝酸铜、氯化铜、无水或二水合的乙酸铜、硫酸铜、或溴化铜和类似物的水溶液浸渗合适的多孔催化剂载体。可以采用本领域已知的浸渗技术来浸渗铜盐。浸渗可优选通过“初始湿润”法来进行，其中用于浸渗的铜化合物的量为载体材料吸收能力的约 95-100%。该溶液的浓度要使得，单质铜在浸渗溶液中的量等于，例如约 0.3-5.0，优选约 0.5-3.0 克/升催化剂的范围内的某个预定量。

催化剂载体材料是由颗粒组成的，这些颗粒可具有各种规则或不规则的形状，如球状、片状、圆柱状、环状、星状或其它形状，而且其尺寸可以是，例如径长或宽度约 1-10 毫米，优选约 3-9 毫米。直径约 4-8 毫米的球体是优选的。载体材料可以由任何合适的多孔物质，如

硅石、矾土、硅石-矾土、二氧化钛、氧化锆、硅酸盐、硅铝酸盐、钛酸盐、尖晶石、碳化硅、或碳和类似物组成。

载体材料的表面积可以，例如在约 10-350 米²/克，优选约 100-200 米²/克的范围内，其平均孔径例如在约 50-2000 埃的范围内，且孔体积例如在约 0.1-2 毫升/克，优选约 0.4-1.2 毫升/克的范围内。

在用铜化合物的水溶液浸渗之后，通过在水溶液中与合适的碱性化合物，如碱金属氢氧化物、硅酸盐、硼酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐的反应，铜就被“固定”，即，作为水不溶化合物，如氢氧化物沉淀。氢氧化钠和氢氧化钾是优选的碱性化合物。碱性化合物中的碱金属的量应该为，例如可溶性铜盐中的每摩尔阴离子，约 1-2，优选约 1.1-1.6 摩尔。铜的固定可通过本领域已知的方法来进行。但优选通过初始润湿法来固定铜，其中浸渗载体例如在 150℃ 下干燥 1 小时，与等于载体孔体积约 95-100% 的一定量的碱性物质溶液接触，然后放置约 0.5-16 小时；或采用转浸法，其中将没有干燥的浸渗载体浸渍在碱性物质的溶液中，然后至少在初始沉淀的过程中，旋转和/或滚动以使在载体颗粒表面之上或附近形成沉淀铜化合物的薄带。例如，在约 1-10rpm 下旋转和滚动约 0.5-4 小时。美国专利 5332710 公开了所用的转浸法，将其内容整个并入本发明作为参考(仅用于美国专利)。

可选地，可洗涤含固定铜化合物的载体直到催化剂中基本上没有任何痕量的阴离子，如卤根；例如在 100℃ 或 1 小时的条件下，在流化床干燥器中干燥；例如在 200℃ 或 18 小时的条件下，在空气中加热煅烧；然后例如在蒸汽相中通过将含铜载体与气态烃，如乙烯(在氮气中，浓度为 5%)，如在 150℃ 下接触 5 小时，或在液相中通过将载体(在洗涤和干燥之前)与包含过量摩尔比胂:酮(例如，约 8:1-12:1)的水合胂在室温下接触约 0.5-3 小时来进行还原，然后按照所述洗涤和干燥该载体。尽管前述可选步骤都可单个或结合进行以达到任何所需目的，但这些步骤通常不是必需的，因为，往往通过针对钨和金化合物进行的类似步骤来适当洗涤、干燥和还原铜化合物，随后浸渗铜载体材料，以下要更详细描述。

然后，将包含固定不溶铜化合物，如氢氧化铜、或可能有一些氧化物的游离铜的区域的载体材料进行处理，以将催化量的钯和金沉积在含铜载体材料的表面上。可以使用各种方法来实现此目的，其中包括用钯和/或金的水溶性化合物的一种或多种水溶液来同时或分步浸渗该载体。氯化钯(II)、氯化钯(II)钠、氯化钯(II)钾、硝酸钯(II)或硫酸钯(II)是水溶性钯化合物的合适例子，且可使用氯化金(III)或四氯化金(III)酸的碱金属盐，如钠或钾盐作为水溶性金化合物。四氯化金(III)酸的碱金属盐和氯化钯(II)钠由于其良好的水溶性而优选。这些化合物的用量要能够提供每升成品催化剂，例如约 1-10 克钯和例如约 0.5-10 克金，其中金的量为基于钯重量的约 10-125% 重量。然后，按照以上有关将铜较早固定在载体上的描述，通过用合适碱性化合物的水溶液进行处理以沉淀出作为水溶性化合物，如氢氧化物的钯和金，将钯和金固定在含铜载体材料上。同样，氢氧化钠或氢氧化钾是优选的碱性固定化合物，且可按照以上有关将不溶性铜化合物固定在载体上的描述，通过初始润湿法或转浸法，将水不溶性钯和金化合物固定在含铜或铜化合物的载体材料的表面上。然后，在首先洗涤含固定金属化合物的催化剂之后，例如在 150℃ 进行 5 小时的条件下，用乙烯(如，在氮气中，浓度为 5%)将沉淀钯、金和铜(如果没有预先还原)化合物还原，直到没有阴离子，如卤根，然后例如在 150℃ 或约 1 小时的条件下进行干燥；或在洗涤和干燥之前，用水合肼水溶液进行这种还原，其中超过还原载体上所有金属化合物的过量肼，例如在约 8:1-15:1 的范围内，然后进行洗涤和干燥。可以采用本领域常规的其它还原剂和还原载体上固定金属化合物的方法。固定金属化合物的还原主要导致游离金属的形成，尽管也存在少量金属氧化物。

除了前述方法，也可采用“分步固定”法，将钯和金固定在含铜载体上，然后将水不溶性金属化合物还原成所需的游离金属态。在该方法中，使用前述特定步骤，首先通过初始润湿法，用钯和除金以外用于该催化剂的任何其它催化活性金属的水溶性化合物的水溶液浸渗含铜载体，然后通过初始润湿法或转浸法，优选转浸法，通过碱性固定

溶液处理以固定所存在的钯和其它金属。然后干燥该催化剂，并单独用可溶金化合物(具有催化剂所需量的单质金)的溶液浸渗，然后通过初始润湿法或转浸法，优选转浸法，通过碱性固定溶液处理以固定金。如果金要通过初始润湿法来固定，那么这种固定可与浸渗步骤结合起来，其中使用水溶性金化合物的单个水溶液和其量超过将溶液中所有金转化成固定不溶性金化合物，如氢氧化金所需量的碱性固定化合物。如果要在蒸汽相中使用烃，如乙烯或氢气作为还原剂，那么就要洗涤包含固定金属化合物的催化剂直到没有阴离子，干燥，然后如上所述用乙烯或其它烃来还原。如果要在液相中使用肼作为还原剂，那么就要在洗涤和干燥之前用过量水合肼的水溶液来处理包含固定金属化合物的催化剂以将金属化合物还原成游离金属，然后按照所述洗涤和干燥催化剂。

制备催化剂的另一种方法是“改性转浸”法，其中只有一部分金用钯和其它金属来金属，如果用于第一浸渗步骤，金属是采用转浸法，通过与碱性固定化合物的反应而固定的，例如用乙烯或水合肼将固定金属化合物还原成游离金属，其中洗涤和干燥是在乙烯还原之前或肼还原之后进行的。然后用水溶性金化合物溶液态的剩余金来浸渗该催化剂，如上所述，在洗涤和干燥之后或之前，再次例如用乙烯或肼来还原催化剂。

在通过任何前述方法制备出包含沉积在含铜载体材料上的游离金属态钯和金的催化剂之后，进一步用碱金属乙酸盐，优选乙酸钾或钠，最优选乙酸钾的溶液进行浸渗是有利的。然后干燥该催化剂，使得成品催化剂包含，例如约 10-70 克/升的催化剂，优选约 20-60 克的碱金属乙酸盐/升成品催化剂。

在使用按照本发明的催化剂制备乙酸乙烯酯时，将包含乙烯、氧气或空气、乙酸、和最好碱金属乙酸盐的气流通过催化剂之上。气流的组成可根据爆炸限度而在较宽限度内变化。例如，乙烯与氧气的摩尔比可以约 80:20-98:2，乙酸与乙烯的摩尔比可以约 100:1-1:100，且气态碱金属乙酸盐的含量可以是相对所用乙酸，约 2-200ppm。气流可

包含其它惰性气体，如氮气、二氧化碳和/或饱和烃。可以采用的反应温度是高温，优选在约 150-220℃ 的范围内。所采用的压力多少可以是低压，常压或高压，优选最高约 20 大气压（即，20.3 巴）的压力。

以下非限定性实施例可进一步说明本发明。

实施例 1

采用初始润湿法，使用足以得到具有约 1.9 克/升单质铜的三水合硝酸铜水溶液来浸渗包含 KA-160 (Sud Chemie 的注册商标) 硅石球的载体材料，该载体材料的公称直径约 7 毫米，表面积约 160-175 米²/克，且孔体积约 0.68 毫升/克。无需干燥，通过转浸法，用包含将铜转化成氢氧化铜所需量 120% 的氢氧化钠水溶液处理该载体，将铜固定在载体上。然后用水洗涤含固定氢氧化铜的载体，直到没有阴离子，然后在 100℃ 进行 1 小时的条件下在流化床干燥器中干燥。

然后通过“分步固定”(SF)法，将钨和金加入含氢氧化铜的载体中，其中首先通过初始润湿法，用足以得到约 7 克单质钨/升催化剂的氯化钨(II)钠水溶液来浸渗该载体。然后通过转浸法，用氢氧化钠水溶液(使得 Na/Cl 的摩尔比为约 1.2:1)处理该催化剂，将钨作为氢氧化钨(II)固定到载体上。然后在流化床中于 100℃ 或 1 小时的条件下干燥该催化剂，随后通过初始润湿法，用其量足以得到具有 4 克/升单质金的四氯金酸钠水溶液、和使得 Na/Cl 摩尔比约 1.8:1 的氢氧化钠来浸渗，以将金作为氢氧化金固定在载体上。然后水洗该催化剂直到没有氯根(约 5 小时)，然后在氮气流下干燥 1 小时。然后在 150℃ 进行 5 小时的条件下，通过将催化剂与乙烯(在氮气中，浓度为 5%)在蒸汽相中进行接触，将氢氧化铜、氢氧化钨和氢氧化金还原成游离金属。最后，通过初始润湿法，用其量足以得到 40 克乙酸钾/升催化剂的乙酸钾水溶液来浸渗该催化剂，然后在 100-150℃ 进行 1 小时的条件下，在流化床中干燥。

实施例 2

按照实施例 1 的步骤，只是在干燥之后，在用钨盐溶液浸渗之前，在 200℃ 进行 18 小时的条件下，将含固定氢氧化铜的载体在空气中加热

煅烧。

实施例 3

按照实施例 2 的步骤，只是在煅烧含氢氧化铜载体之后和用钯盐溶液浸渗之前，立即在 150℃ 进行 5 小时的条件下与乙烯（在氮气中，浓度为 5%）在蒸汽相进行接触，将氢氧化铜还原成金属铜。

实施例 4

按照实施例 3 的步骤，只是用四氯金酸钠水溶液进行浸渗，使用足够的溶液以得到 7 克而不是 4 克的单质金/升催化剂。

实施例 5

按照实施例 1 的步骤，只是在载体的初始浸渗中，使用足够的三水合硝酸铜水溶液以得到 1.39 克而不是 1.9 克的单质铜/升催化剂。

实施例 6

按照实施例 4 的步骤，只是在将氢氧化铜还原成金属铜之后，通过“改性转浸”（MRI）法，用钯和金来浸渗和固定催化剂。在该方法中，首先通过初始润湿法，用足以产生 7 克单质钯和 4 克单质金的钯和金盐的溶液来浸渗含铜载体，然后通过转浸法，在氢氧化钠水溶液中将金属固定。然后洗涤该催化剂直到没有氯根，在 150℃ 或 5 小时的条件下在氮气流中干燥，然后在 150℃ 进行 5 小时的条件下，在蒸汽相中用乙烯（在氮气中，浓度为 5%）来还原。随后通过初始润湿法，用足以得到具有另外 3 克/升单质金（总共 7）的催化剂的金盐水溶液、和使得 Na/Cl 摩尔比约 1.8:1 的氢氧化钠来浸渗该催化剂以另外固定金。然后按照实施例 1 所述，洗涤、干燥、乙烯还原和用乙酸钾浸渗该催化剂。

实施例 7

按照实施例 6 的步骤，只是起始用其量能够得到具有 1.39 而不是 1.9 克/升单质铜的催化剂的铜盐水溶液来浸渗该载体，钯盐溶液和第一增量金盐的浸渗可得到 2 而不是 4 克/升单质金，用第二增量金盐的浸渗可另外得到 2 而不是 3 克/升单质金，总共是 4 而不是 7 克/升单质金，钯和第一增量金是在液相中使用过量（胼与金属的重量比为

12:1)水合肼的水溶液还原的,第二增量金则是在 150℃或 5 小时的条件下,在蒸汽相中用乙烯(在氮气中,浓度为 5%)还原的。

试验按照实施例 1-7 所述制备的催化剂在通过乙烯、氧气和乙酸的反应,生产乙酸乙烯酯时的活性。为此,将约 60 毫升的在实施例中制备的每种催化剂放在单独的铬-镍钢篮中。在每个篮的上部和下部,使用热电偶测量每个篮的温度。将每个反应篮放在循环式 Berty 连续搅拌罐反应器中,然后使用电热套,保持在某个温度以达到约 45%的氧气转化率。将约 50 公升(在 N. T. P. 下测量)的乙烯、约 10 公升的氧气、约 49 公升的氮气、约 50 克的乙酸、和约 40 毫克的乙酸钾的气体混合物在约 12 大气压(即,12.2 巴)的压力下通过每个篮。在约 18 小时之后终止反应。通过在线气相色谱分析并结合离线液体产品分析(通过在约 10℃下冷凝产品气流),可对产品进行分析以得到最终产品的最佳分析。

下表给出了通过每个实施例催化剂在 CO₂(CO₂, %选择度)和重尾馏分(HE, %选择度)的百分选择度和反应的相对活性(Act.)上所得到的结果。此外,该表给出了以克/升催化剂(Pd/Au/Cu, 克/升)表示的钯、金和铜在每种催化剂中的含量,无论该催化剂是通过分步固定(SF)还是通过改性转浸(MRI)法(催化剂制备方法)制备的,也无论钯和金是用乙烯(C₂H₄)还是用肼(N₂H₄)或两者(C₂H₄+N₂H₄)(还原剂)还原成金属态的。

表

实施例	Pd/Au/Cu, 克/升	催化剂制备 方法	还原剂	CO ₂ , %选择度	HE, %选择度	相对活性
1	7/4/1.9	SF	C ₂ H ₄	8.32	1.3	2.07
2	7/4/1.9	SF	C ₂ H ₄	8.51	1.16	1.97
3	7/4/1.9	SF	C ₂ H ₄	8.31	1.16	1.99
4	7/4/1.9	SF	C ₂ H ₄	9.37	1.26	2.16
5	7/4/1.39	SF	C ₂ H ₄	8.12	1.92	2.03
6	7/4/1.9	MRI	C ₂ H ₄	8.33	1.12	2.05
7	7/4/1.39	MRI	C ₂ H ₄ + N ₂ H ₄	8.98	1.25	2.29

表中的结果表明，相对局限于将等量钯和金作为催化活性金属的催化剂，本发明催化剂一般由于二氧化碳选择度较低而可达到较高的起始乙酸乙烯酯生产率。但由于本发明催化剂中的铜存在于钯和金之下的载体表面上，铜在反应条件下的挥发损失率相对将铜与钯和金掺杂的情形时较低，因为铜和钯和/或金的掺杂水溶性盐同时固定或共沉淀成水不溶性化合物的形式，如氢氧化物。