

87.3.23

公告本

412526

申請日期	87.05.20
案號	87107820
類別	C07C65/15, B01J 23/38

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

412526

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	用於製造乙酸乙烯酯之催化劑與方法，以及製備該催化劑之方法
	英 文	CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE, AND THE METHOD OF PREPARING THE CATALYST
二、發明 創作人	姓 名	1. 歐恩 尼克魯 2. 菲利普 M. 柯林 3. 阿道夫 阿古洛
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國德州寇帕克里斯提市愛佛賀路6717號2902室 2. 美國德州寇帕克里斯提市巴陸卡達廣場609號 3. 美國德州寇帕克里斯提市牛津道4606號
	姓 名 (名稱)	美商瑟蘭斯國際公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號
	代 表 人 姓 名	道格拉斯 N. 葛登

87.3.23

公告本

412526

申請日期	87.05.20
案 號	87107820
類 別	C07C65/15, B01J 23/38

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

412526

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	用於製造乙酸乙烯酯之催化劑與方法，以及製備該催化劑之方法
	英 文	CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE, AND THE METHOD OF PREPARING THE CATALYST
二、發明 創作人	姓 名	1. 歐恩 尼克魯 2. 菲利普 M. 柯林 3. 阿道夫 阿古洛
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國德州寇帕克里斯提市愛佛賀路6717號2902室 2. 美國德州寇帕克里斯提市巴陸卡達廣場609號 3. 美國德州寇帕克里斯提市牛津道4606號
	姓 名 (名稱)	美商瑟蘭斯國際公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號
	代 表 人 姓 名	道格拉斯 N. 葛登

412526

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 美國 1997.06.03 08/867,911

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明<sup>1</sup> ( )

## 發明領域

本發明係關於一種新穎及經改良的用於乙酸乙烯酯製備中之催化劑，該製備係藉由乙烯、氧及醋酸而完成。

包括相關技藝敘述之發明背景

使用一種由鈀、金及銅承載於一撐體上之催化劑於藉由乙烯、氧及醋酸之反應以製備乙酸乙烯酯係為已知，因使用此等催化劑之方法可製得相當高產量生產力之乙酸乙烯酯，故任何於該催化劑使用壽命期間可造成更大生產力之技術手段係極欲者。

以下文獻可視為對本文中所述發明有價值之文章。

美國專利第 5,332,710 號，1994 年 7 月 26 日頒予 Nicolau 等人，揭示一種製備一催化劑之方法，該催化劑係有用於藉由乙烯、氧及醋酸之反應進行的乙酸乙烯酯之製備，其包含以鈀及金之水可溶性鹽類浸漬一多孔性撐體，將鈀及金固定於該撐體上以形成不可溶化合物，此係藉由浸泡及翻動該經浸漬撐體於一反應性溶液中以澱積此等化合物而得，隨後還原此等化合物使成自由態金屬形式。

美國專利第 5,347,046 號，於 1994 年 9 月 13 日頒予 White 等人，揭示一種用於藉由乙烯、氧及醋酸之反應以製造乙酸乙烯酯之催化劑，其包含一鈀族金屬及/或其化合物，金及/或其化合物，以及，銅、鎳、鈷、鐵、錳、鉛、銀、或彼等之化合物，較佳係經澱積於一撐體材料上。

五、發明說明( <sup>2</sup> )

## 發明概述

依照本發明，係提供一種有用於藉由乙烯、氧、及醋酸之反應進行的乙酸乙烯酯之製備的催化劑，該催化劑具一低二氧化碳選擇性，其包含一多孔性撐體，該撐體之多孔性表面係澱積以金屬銅於一經金屬鈀及金催化有效量包圍之區域，此二金屬實質上皆非內混合以該銅者。除了該存在於該撐體中之銅係實質上內混合以鈀或金或二者兼具者，相較於使用一等量承載之鈀-金-銅催化劑，本發明之催化劑於長期使用下因揮發作用所損耗其本身之銅量較少，故造成較少的二氧化碳選擇性之上升，並因此催化劑之使用，使得乙酸乙烯酯產量之損耗較少。其係因該撐體上之銅與其中一種貴金屬或二者兼具之共沉澱作用(固定)。

## 發明詳述

本文中所述之發明係基於以下發現，其至今仍未被了解，係關於使用一種經承載之鈀-金-銅催化劑於乙酸乙烯酯之製造過程中，其中該銅係實質上內混合以鈀或金或二者，於其使用壽命期間，即，需要再更換或再生該催化劑，該催化劑中之銅含量傾向於實質地減少，此期間可能接近或超過二年。此等銅之損耗顯然係因於反應條件下，該位於催化劑顆粒之表面或接近其表面之銅，會與一或多種反應物反應而形成一具有昇華傾向之化合物。然於本發明之催化劑中，該銅在被鈀與金大量包圍之前即已固定於該撐體表面，此使得該銅於反應器中之環境條件下產生較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明<sup>3</sup> ( )

少之暴露。該因此形成之任何昇華的銅化合物較少有機會分散進入反應器中，並使得此等銅化合物之蒸氣壓因此而接近該鄰近環境的昇華的銅化合物之分壓。相較於當該銅係內混合以一或二種貴金屬於該催化劑顆粒表面或者接近該催化劑顆粒表面，藉由昇華之銅所造成的銅損耗量較少。關於此節，需注意的是，雖然使用任何承載的鈀-金催化劑進行之乙酸乙烯酯方法的二氧化碳選擇性於該催化劑之使用壽命期間傾向於上升，即，該催化劑之使用壽命期間係自使用新鮮之催化劑至反應器中至該反應器因置換或更新催化劑而關閉之時間，相較於無銅狀態或較少的銅存在下，當該催化劑除了鈀與金外另包含一定量的銅時，該二氧化碳選擇性在該催化劑使用壽命期間之任何時刻通常皆較低。因此，相較於使用一種該銅係內混合以一或兩種貴金屬於該催化劑顆粒表面或接近該催化劑顆粒表面之鈀-金-銅催化劑，本發明催化劑之使用壽命期間之較少量的銅損耗，造成較高的整體乙酸乙烯酯產量。

在本發明之催化劑製備中，一適合之多孔性催化劑撐體係首先與一水溶性銅鹽之水溶液內混合，該水溶性銅鹽係例如，硝酸銅三水合物、氯化銅、無水物或二酐、醋酸銅、硫酸銅、或溴化銅等等。可使用技藝中已知之內混合技術以內混合該銅鹽，較佳地，該內混合可藉由"初濕潤法(incipient wetness)"完成，其中，某一數量用以內混合之銅化合物溶液係來自約 95 至約 100 百分比之撐體材料吸收力。該溶液之濃度係可使內混合溶液中元素銅之量相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( )<sup>4</sup>

當於介於例如約 0.3 至約 5.0、較佳係約 0.5 至約 3.0 克/每升催化劑此範圍中之預定量。

該催化劑撐體材料係由具有任何不同的規則或不規則型式之顆粒所組成，例如球狀、錠狀、圓柱狀、環狀、星狀、或其他形狀，且其尺寸大小可為例如直徑長或寬度約 1 至約 10 公釐者，較佳係約 3 至 9 公釐。直徑為約 4 至約 8 公釐之球狀係較佳者。該撐體材料係可由任何合適的多孔性物質所構成，例如矽石、鋁土、矽鋁土、鈦、鋳、矽酸鹽、鋁矽酸鹽、鈦鹽、尖晶石或金剛砂等等。

該撐體材料可具一表面積，其範圍係介於例如自約 10 至 350 平方公尺/每克，較佳係介於自約 100 至 200 平方公尺/每克，具一平均孔隙大小，其範圍係介於例如自約 50 至 2000 埃，及具一平均孔體積，其範圍係介於例如約 0.1 至 2 毫升/每克，較佳係介於約 0.4 至約 1.2 毫升/每克。

將該撐體與一銅化合物之水溶液浸漬後，該銅即經「固定」，亦即，沉澱成一水不溶性化合物，例如氫氧化物，其係藉由與一種適合之鹼性化合物於水溶液中進行反應而成，該鹼性化合物係例如一鹼金屬氫氧化物、其矽酸鹽、硼酸鹽、碳酸鹽或重碳酸鹽。氫氧化鈉與氫氧化鉀係較佳之鹼性固定化合物。該鹼性化合物中之鹼金屬需以某一數量存在於銅鹽中，例如約 1 至 2，較佳係為約 1.1 至 1.6 每莫耳之陰離子。該銅之固定可以技藝中已知之技術為之，然較佳地，該銅之固定係藉由一初濕潤方法而進行，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ( <sup>5</sup> )

其中該內混合撐體於例如 150 °C 之溫度下乾燥 1 小時，並與數量相當於約 95 至 100% 的撐體孔隙體積之鹼性金屬溶液接觸，並靜置一段約 1/2 小時至約 16 小時之時間；或藉由一轉動浸泡方法，其中該未經乾燥之內混合撐體係浸泡於一鹼性金屬溶液中，並在至少沉澱初期之期間轉動及/或滾動，以使該經沉澱銅化合物之薄帶係於在該撐體顆粒之表面或接近撐體顆粒表面上形成。該轉動與滾動可藉由例如於約 1 至約 10 rpm 之轉速下、進行一段約 0.5 至約 4 小時之時間而完成。此經考慮之轉動浸泡法係揭示於美國專利第 5,332,710 號中，此專利全文皆併入本文中供作參考。

視需要地，該包含經固定的銅化合物之撐體可經清洗，直至基本上不含陰離子為止，該陰離子係例如：催化劑中之鹵化物；可經乾燥，例如，在一流動床乾燥器中、於 100 °C 下進行 1 小時；可經煨燒，例如，於空氣中在 200 °C 下加熱 18 小時；以及可經還原，例如，在氣相中藉由將該含銅撐體與一氣態碳氫化物例如乙烯 (5% 在氮氣中) 接觸，例如，於 150 °C 下經 5 小時；或藉由在液相中及於室溫下，於進行清洗及乾燥前，將該撐體與一含過量聯氨對銅莫耳比之聯氨水合物水溶液接觸，該莫耳比係例如約 8:1 至 12:1，並予乾燥約 0.5 至約 3 小時，之後，該撐體係如所述經清洗及乾燥。雖然任何的前述之視需要步驟可單獨或合併進行以完成任何所欲之目的，此等步驟通常並非必要，因為該銅化合物之清洗、乾燥與還原，通常可藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明( <sup>6</sup> )

由如本文中下列所述其中該含銅撐體材料係實質上地與鈮與金化合物內混合之類似步驟而充分地完成。

該含一固定的不可溶銅化合物區域之撐體材料，其例如氫氧化銅，或自由態銅金屬及可能的一些氧化物，係經處理以澱積催化量之鈮與金至該銅包含撐體顆粒之表面。任何不同之方法以完成本目的皆可使用，此等方法全部皆涉及同時或分別將該撐體與一或多種鈮及/或金水溶性化合物之水溶液進行內混合。氯化鈮(II)，鈉氯化鈮(II)，鉀氯化鈮(II)，硝酸鈮(II)或硫酸鈮(II)係適合之水溶性鈮化合物之例子，而鹼性金屬例如氯化金(III)或四氯化金(III)酸之鈉鹽或鉀鹽皆可用作水溶性金化合物。四氯化金(III)酸之鈉鹽或鉀鹽及鈉氯化鈮(II)係較佳者，因其具良好之水溶解度。所使用的此等化合物之量係為每升的最終催化劑可提供例如約 1 至 10 克之鈮，與例如約 0.5 至 10 克之金者，該金量係基於鈮重之自約 10 至 125 重量%。該鈮與金接著係固定於該含銅撐體材料上，其係藉由與一適合之鹼性化合物水溶液進行處理，以沉澱該鈮與金成水溶性化合物例如氫氧化物等，此係如同前述關於先固定銅於撐體上之部分。再次地，氫氧化鈉或氫氧化鉀係較佳之鹼性固定用化合物，而該固定或沉澱水不溶性鈮與金化合物於該銅或含銅化合物撐體材料之表面，可藉由如同前述關於先固定銅於撐體上之初濕潤法或轉動浸泡法完成。該經沉澱之鈮、金與銅化合物(若未預先還原)可經還原，例如在首次清洗該含固定金屬化合物之催化劑後，可以乙烯如 5% 在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

## 五、發明說明( )

氮氣中於 150 °C 下持續 5 小時，直至不含陰離子如鹵化物為止，並予乾燥，例如在 150 °C 下進行約 1 小時；或此等還原步驟可在清洗及乾燥前，以一種聯氨水化物之水溶液而進行，於該水溶液係含過量的、需要以還原所有出現於撐體中的金屬化合物之聯氨，該量係例如約 8:1 至約 15:1，繼之以清洗及乾燥。其他可用以還原該存在於撐體中的固定金屬化合物之還原劑及裝置係技藝中所習知者。雖然一極少量之金屬氧化物可能亦會出現，該固定金屬化合物之還原主要係造成自由態金屬之形成。

進行先前步驟之另一種選擇，係可使用一種"個別固定法(separate fix)"，以將鈮與金固定於該含銅撐體上，並還原該水不溶性金屬化合物至所欲之自由態金屬形式。於此方法中，係使用如前所述之特定步驟，該含銅撐體係藉由初濕潤方法，首先浸漬於一含鈮之水溶性化合物、與任何其他除了催化劑中所用之金以外的催化活性金屬之水溶液中，該鈮與其他存在之金屬係經由一鹼性固定溶液處理、並藉由初濕潤方法或轉動浸泡法而經固定，較佳係以轉動浸泡法進行之。該催化劑係繼而經乾燥，及分別浸漬於一具有催化劑中所欲的元素金量之可溶性金化合物溶液中，該金經由一鹼性固定溶液處理、並藉由初濕潤方法或轉動浸泡法而經固定，較佳係以轉動浸泡法進行之。若該金係藉由初濕潤方法而經固定，此等固定可同時使用一浸漬步驟，該浸漬步驟係藉由使用一可溶性金化合物之單一水溶液、以及一用量超過可轉化水溶液中所有的金為一固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( <sup>8</sup> )

定的不溶性金化合物例如三價金氫氧化物的量之鹼性固定化合物而進行。若使用一蒸氣態之烴類例如乙烯、或者使用氫作為還原劑，則該含固定的金屬化合物之催化劑需經清洗直至不含陰離子為止，經乾燥並以乙烯或其他如前所述之烴類還原之。然倘若使用蒸氣態之聯氨作為還原劑，則該含固定的金屬化合物之催化劑於清洗及乾燥以還原該金屬化合物至自由態金屬之前，係需以一過量聯氨水合物之水溶液處理，接著，該催化劑係如前所述經清洗及乾燥。

另一種製備該催化劑之方法係一"改良之轉動浸泡法(modified roto-immersion)"，其中只有部份之金係浸漬於鈹與其他金屬中，若使用於首次浸漬中，則該金屬係藉由轉動浸泡法與一鹼性固定化合物反應而固定，在以乙烯還原前或於以聯氨還原後，該固定之金屬化合物係以例如乙烯或聯氨水合物還原至自由態金屬，並經清洗與乾燥處理。接著，該催化劑係浸漬於其餘的以水溶性金化合物之溶液形式存在之金，在清洗與乾燥之前或之後，該催化劑係以如前所述之例如乙烯或聯氨再次地還原。

經以任何前述方法製備該含以游離金屬形式之鈹與金澱積至含銅撐體材料上之催化劑後，其最好係進一步以一鹼金屬醋酸鹽溶液浸漬，較佳係以醋酸鉀或醋酸鈉，最佳係以醋酸鉀為之。該催化劑繼而係經乾燥，以使該最終之催化劑包含例如，約 10 至約 70 克、較佳係約 20 至約 60 克之金屬醋酸鹽於每升之最終催化劑中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( )<sup>9</sup>

當使用本發明之催化劑以製備乙酸乙烯酯時，係將一含乙烯、氧氣或空氣、醋酸、及所欲之一鹼金屬醋酸鹽氣流通過該催化劑之上。該氣體流之組成可於廣泛之限制條件下變化，並將爆炸之限制列入考慮。例如，乙烯對氧之莫耳比可為約 80 : 20 至約 98 : 2，醋酸對乙烯之莫耳比可為約 100 : 1 至約 1 : 100，而該氣態鹼金屬醋酸鹽相對於所使用之醋酸其含量可為約 2-200 ppm。該氣體流亦可包含其他惰性氣體，例如氮、二氧化碳、及/或飽和烴類。可使用之反應溫度係高溫，較佳係介於約 150-220 °C 之範圍內者。所使用之壓力可為略為減低之壓力，正常之壓力或者高壓，較佳係一高達約 20 大氣壓之壓力。

下列非以限定之實施例係以進一步說明本發明。

## 實例 1

一種由 Sud Chemie KA-160 矽石球體構成之撐體材料，其具一約 7 公釐之公稱直徑，一約 160 至 175 平方公尺/克之表面積，與一約 0.68 毫升/克之孔隙體積，係藉由初濕潤方法，與一足以提供該催化劑約 1.9 克/升的元素銅之硝酸銅三水合物水溶液進行浸漬。未經乾燥，該銅係藉轉動浸泡法、及配合使用一含 120% 的所需轉化銅為氫氧化銅之氫氧化鈉量的氫氧化鈉水溶液處理，而固定於撐體上。該經固定之含氫氧化銅撐體接著係經水洗直至不含陰離子為止，並在一 100 °C 之溫度下於流動床乾燥器中乾燥 1 小時。

鈦與金接著係藉由"個別固定法(SF)"添加至該含氫氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( <sup>10</sup> )

銅撐體中，其中該撐體係首先藉由初濕潤方法、以一種足以提供每升催化劑約 7 克元素鈹之鈹氯化鈹(II)水溶液浸漬，繼而藉由轉動浸泡法、以一使鈉/氯莫耳比為約 1.2 : 1 之氫氧化鈉水溶液處理該撐體，而將鈹固定。該催化劑接著係在 100 °C 下、於一流動床乾燥器中乾燥 1 小時，其後係藉由初濕潤方法，以一足以提供每升催化劑 4 克之元素金、及鈉/氯莫耳比為約 1.8 : 1 之氫氧化鈉的四氯金酸鈉水溶液予以浸漬，以將該金以氫氧化金之形式固定於撐體上。該催化劑接著係經水洗直至不含氯為止(約 5 小時)，再於氮氣流中乾燥 1 小時。該銅、鈹與金之氫氧化物接著係藉由將該催化劑與乙烯(5%於氮氣中)於蒸氣態中在 150 °C 下接觸 5 小時而還原成自由態金屬。最後該催化劑係藉由初濕潤方法、以一足以提供每升催化劑 40 克醋酸鉀量之醋酸鉀水溶液浸漬，再於一流動床乾燥器中於 100-150 °C 下乾燥 1 小時。

## 實例 2

依照實例 1 之步驟，除了於乾燥後，及於以鈹鹽溶液浸漬前，將該含固定之氫氧化銅撐體藉由在空氣中、於 200 °C 下加熱 18 小時而予煨燒。

## 實例 3

依照實例 2 之步驟，除了在該含氫氧化銅撐體經煨燒後、以及以鈹鹽溶液浸漬之前，改以將該氫氧化銅於蒸氣態中、藉由與乙烯(5%於氮氣中)在 150 °C 下接觸 5 小時而直接還原成金屬銅。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( <sup>11</sup> )

## 實例 4

依照實例 3 之步驟，除了在該催化劑以四氯金酸鈉水溶液進行之浸漬中，改以一足以提供每升催化劑 7 克而非 4 克的元素金之溶液。

## 實例 5

依照實例 1 之步驟，除了改爲使用足夠之硝酸銅三水化物水溶液於該撐體之初浸漬方法中，以提供每升之催化劑 1.39 克而非 1.9 克之元素銅。

## 實例 6

依照實例 4 之步驟，除了在氫氧化銅還原至金屬銅之還原反應後，該催化劑之浸漬與固定鈇與金係藉由一"改良之轉動浸泡法(MRI)"而完成。於此方法中，該含銅撐體係首先藉由初濕潤方法、以一足以提供 7 克之元素鈇與 4 克之元素金之溶液浸漬，該經固定之金屬係藉由轉動浸泡法於一氫氧化鈉水溶液中進行。該催化劑繼而係經清洗直至不含氯爲止，然後於一氮氣流中在 150 °C 下乾燥 5 小時，並於蒸氣態中以乙烯(5%於氮氣中)於 150 °C 下還原 5 小時。該催化劑接著係藉由初濕潤方法，以足以提供每升催化劑另外的 3 克元素金(而總量爲 7)、以及可使鈇/氯莫耳比爲約 1.8:1 以固定該額外之金的氫氧化鈉之金鹽水溶液浸漬，該催化劑並以如實施例 1 所述之方法清洗，乾燥，以乙烯還原及以醋酸鉀浸漬。

## 實例 7

依照實例 6 之步驟，除了該撐體最初係以可提供每升催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六

五、發明說明( <sup>12</sup> )

化劑 1.39 克而非 1.9 克的元素銅量之銅鹽水溶液予以浸漬，該以鈿鹽溶液及首次添加之金鹽進行之浸漬係以提供 2 克而非 4 克每升之元素金，該以第二次添加之金鹽進行之浸漬係以提供 2 克而非 3 克每升之元素金，其總金量係 4 克而非 7 克每升，該鈿之還原與該首份金係於液態中、使用聯氨水合物之水溶液以一聯氨對金屬係 12 : 1 之過量用量而予處理，該第二次添加的金之還原係於氣態中、以乙烯(5%於氮氣中)於 150°C 下進行 5 小時而處理。

以如實施例 1-7 所述之方法製備之催化劑，係經測試其於該藉由乙烯、氧與醋酸的反應進行之乙酸乙烯酯製備中之活性。為達此目的，約 60 毫升的於實施例中所製備之各類型催化劑係置於個別之鉻鎳鋼籃中，每一籃之溫度係藉由一溫差電偶於籃之頂部及底部測之。每一反應籃係置於一伯悌牌(Berty)連續攪拌槽反應器之再循環形式中，並維持在一以一電熱幕進行下可提供約 45% 氧轉化率之溫度下。使一乙烯、約 10 公升氧氣、約 49 公升氮氣、約 50 毫克醋酸、及約 40 毫克醋酸鉀的約 50 公升之氣體混合物(在 N.T.P. 下測量)，在約 12 大氣壓之壓力下通過各籃，約 18 小時後，將反應終止。該產品之分析係藉由線上氣體色層分析法，及配合使用一於約 10 °C 下濃縮該產品流進行之離線液體產品分析而進行，而得到最終製品之最適化分析。

無論該催化劑係藉個別固定法(SF)或改良之轉動浸泡法(MRI)製備而成(Meth.Cat.Prepare.)，且無論該鈿與金係以乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明( <sup>13</sup> )

烯或聯氨( $N_2H_4$ )或使用二者( $C_2H_4 + N_2H_4$ )(紅色試劑)還原至金屬態，下表係以顯示以各例中製得之催化劑進行所得之結果，其係以二氧化碳之百分比選擇性( $CO_2$ ，%sel)，重端(HE，%sel)及反應之相關活性(Act.)表之，此外，該表顯示每一催化劑中之鈀、金與銅含量，其係依每升催化劑所含之克數表之(Pd/Au/Cu，g/L)。

表

實例	鈀 / 金 / 銅，克/升	催化劑製法	紅色試劑	二氧化碳， 選擇性%	重端， 選擇性%	活性
1	7/4/1.9	SF	$C_2H_4$	8.32	1.3	2.07
2	7/4/1.9	SF	$C_2H_4$	8.51	1.16	1.97
3	7/4/1.9	SF	$C_2H_4$	8.31	1.16	1.99
4	7/7/1.9	SF	$C_2H_4$	9.37	1.26	2.16
5	7/4/1.39	SF	$C_2H_4$	8.12	1.42	2.03
6	7/7/1.9	MRI	$C_2H_4$	8.33	1.12	2.05
7	7/4/1.39	MRI	$C_2H_4 + N_2H_4$	8.98	1.25	2.29

圖中顯示之結果指出，相較於一侷限於以等量之鈀與金為催化活性金屬之催化劑，本發明之催化劑因具一較低之二氧化碳選擇性，而通常產生一較高之最初乙酸乙烯酯產量。然因本發明催化劑中之銅係存在於撐體表面的鈀與金之下，因反應條件之揮發作用造成之銅損耗率，相較於該當銅係內混合以鈀與金之情況而言係較低，原因在於本發明中係同時固定或共沉澱該內混合的銅及鈀及/或金水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明<sup>14</sup> ( )

性鹽之水不溶性化合物例如氫氧化物。此等於本發明反應期間、因本發明催化劑中銅之揮發作用以致的銅之較緩慢損耗，造成一於該催化劑之使用壽命期間之較高乙酸乙烯酯生產力，及/或更長之催化劑使用壽命，即，因為較低之乙酸乙烯酯生產力、而必須更換或者再生該催化劑前之時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

402523

A5  
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 用於製造乙酸乙烯酯之催化劑與方法, 以及製備該催化劑之方法)

一種用於乙酸乙烯酯製備中之催化劑, 該製備係藉由乙烯、氧及醋酸而完成, 該催化劑包含一種多孔性撐體, 於其多孔性表面上係經澱積金屬銅於一由催化有效量的金屬鈀及金澱積物圍繞之區域, 該兩金屬皆實質上皆未與該銅內混合。本發明亦揭示該催化劑之製法及其用於合成乙酸乙烯酯之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱: CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE, AND THE METHOD OF PREPARING THE CATALYST)

A catalyst for the production of vinyl acetate by reaction of ethylene, oxygen and acetic acid comprising a porous support on the porous surfaces of which is deposited metallic copper in a zone surrounded by deposits of catalytically effective amounts of metallic palladium and gold, neither of which is substantially intermingled with said copper. Methods for preparing the catalyst and for synthesizing vinyl acetate utilizing the catalyst are also disclosed.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

402523

A5  
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 用於製造乙酸乙烯酯之催化劑與方法, 以及製備該催化劑之方法)

一種用於乙酸乙烯酯製備中之催化劑, 該製備係藉由乙烯、氧及醋酸而完成, 該催化劑包含一種多孔性撐體, 於其多孔性表面上係經澱積金屬銅於一由催化有效量的金屬鈀及金澱積物圍繞之區域, 該兩金屬皆實質上皆未與該銅內混合。本發明亦揭示該催化劑之製法及其用於合成乙酸乙烯酯之方法。

英文發明摘要 (發明之名稱: CATALYST AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE, AND THE METHOD OF PREPARING THE CATALYST)

A catalyst for the production of vinyl acetate by reaction of ethylene, oxygen and acetic acid comprising a porous support on the porous surfaces of which is deposited metallic copper in a zone surrounded by deposits of catalytically effective amounts of metallic palladium and gold, neither of which is substantially intermingled with said copper. Methods for preparing the catalyst and for synthesizing vinyl acetate utilizing the catalyst are also disclosed.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

412526

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於乙酸乙烯酯製備中之催化劑，該製備係藉由乙烯、氧及醋酸而完成，該催化劑包含一種多孔性撐體，於其多孔性表面上係經澱積金屬銅於一由催化有效量的金屬鈹及金澱積物圍繞之區域，該兩金屬皆實質上皆未與該銅內混合。
2. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其係依下列步驟製得：以一水溶性銅鹽之水溶液浸漬撐體；藉由與一適當之鹼性化合物反應而固定該銅成一水不溶性化合物，隨後以一或多種鈹及/或金之水溶性鹽類溶液浸漬該催化劑，該後者浸漬溶液中之元素鈹與金總量係相當於催化劑所欲之金屬鈹與金之預定量；藉由將溶解於此溶液中之水溶性鹽類與一種適當之鹼性化合物反應，以沉澱鈹及/或金之水溶性化合物，而於每一次浸漬後，在催化劑上固定溶液中所存在之鈹及/或金；在每一次之鈹及/或金水溶性化合物之固定後，或在該隨後之水溶性化合物全部皆經固定於催化劑上後，將催化劑中存在之銅、鈹及/或金之水溶性化合物形式還原成自由態金屬。
3. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中該多孔性撐體係砂石。
4. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其包含0.3至5克每升催化劑之銅。
5. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中該銅量係0.5至3.0克每升催化劑。
6. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其包含1至10克每

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

412526

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於乙酸乙烯酯製備中之催化劑，該製備係藉由乙烯、氧及醋酸而完成，該催化劑包含一種多孔性撐體，於其多孔性表面上係經澱積金屬銅於一由催化有效量的金屬鈹及金澱積物圍繞之區域，該兩金屬皆實質上皆未與該銅內混合。
2. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其係依下列步驟製得：以一水溶性銅鹽之水溶液浸漬撐體；藉由與一適當之鹼性化合物反應而固定該銅成一水不溶性化合物，隨後以一或多種鈹及/或金之水溶性鹽類溶液浸漬該催化劑，該後者浸漬溶液中之元素鈹與金總量係相當於催化劑所欲之金屬鈹與金之預定量；藉由將溶解於此溶液中之水溶性鹽類與一種適當之鹼性化合物反應，以沉澱鈹及/或金之水溶性化合物，而於每一次浸漬後，在催化劑上固定溶液中所存在之鈹及/或金；在每一次之鈹及/或金水溶性化合物之固定後，或在該隨後之水溶性化合物全部皆經固定於催化劑上後，將催化劑中存在之銅、鈹及/或金之水溶性化合物形式還原成自由態金屬。
3. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中該多孔性撐體係砂石。
4. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其包含0.3至5克每升催化劑之銅。
5. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中該銅量係0.5至3.0克每升催化劑。
6. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其包含1至10克每

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

- 升催化劑之鈀，及0.5至10克每升催化劑之金，而該金量係基於鈀重之自10至70重量%。
7. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中亦包含一種鹼金屬醋酸鹽之沉積物。
  8. 根據申請專利範圍第1項之催化劑，其中鹼金屬醋酸鹽係醋酸鉀，其係以10至70克每升催化劑之量存在。
  9. 一種製備用於藉乙烯、氧與醋酸之反應進行的乙酸乙烯酯製備中的催化劑之方法，其包含以一水溶性銅鹽之水溶液浸漬一多孔性撐體；藉由與一適當之鹼性化合物反應而固定該銅成一水不溶性化合物，隨後以一或多種鈀及/或金之水溶性鹽類溶液浸漬該催化劑，該後者浸漬溶液中之元素鈀與金總量係相當於催化劑所欲之金屬鈀與金之預定量；藉由將溶解於此溶液中之水溶性鹽類與一種適當之鹼性化合物反應，以沉澱鈀及/或金之水溶性化合物，而於每一次浸漬後，在催化劑上固定溶液中所存在之鈀及/或金；在每一次之鈀及/或金水溶性化合物之固定後，或在該隨後之水溶性化合物全部皆經固定於催化劑上後，將催化劑中存在之銅、鈀及/或金之水溶性化合物形式還原成自由態金屬。
  10. 根據申請專利範圍第2或9項之方法，其中在催化劑上全部之鉀及金之還原作用後，該催化劑係經以一鹼金屬醋酸鹽之溶液浸漬。
  11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該水溶性銅化合物係硝酸銅三水合物或氯化銅二水合物，該水溶性鈀化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

合物係氯化鈇(II)，鈉氯化鈇(II)，鉀氯化鈇(II)，硝酸鈇(II)或硫酸鈇(II)，該水溶性金化合物係氯化金(III)或四氯化金(III)酸之鹼金屬鹽類，而該用以固定銅、鈇與金之鹼性化合物係氫氧化鈉。

12. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該鹼金屬醋酸鹽係醋酸鉀。
13. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中於該銅經固定成一水不溶性化合物後，該撐體係依序經下列處理：於無任何金化合物之存在下，以一水溶性鈇化合物之溶液予以浸漬；藉由與一適當之鹼性化合物反應，而將鈇以一水不溶性化合物之形式固定於撐體上；該催化劑係經以一水不溶性金化合物浸漬，並藉由與一適當之鹼性化合物反應而將該金固定於撐體上；該經固定成水不溶性化合物之銅、鈇與金係經還原成游離金屬形式，且該催化劑係視需要地以一鹼金屬醋酸鹽浸漬及乾燥。
14. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中於該銅經固定成一水不溶性化合物後，該撐體係依序經下列處理：以一含最終催化劑所需的所有元素鈇量之水溶性鈇化合物、及僅含一部分的最終催化劑所需的元素金量之水溶性金化合物之溶液予以浸漬；於其後溶液中之鈇與金，係當該撐體浸於一適當之鹼性化合物溶液中時，藉由轉動及/或攪動該撐體，而以水不溶性化合物之形式固定之；該經固定之鈇與金係經還原至其游離金屬態；該催化劑係經以一含有可使催化劑中元素金之總量相當於最終催

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

化劑中所需之水溶性金化合物量之溶液予以浸漬；該後者溶液亦包含一足以固定所添加的金成水不溶性化合物之適當鹼性化合物量；該經固定之添加金係經還原成游離金屬態，而該催化劑係視需要地以一鹼金屬醋酸鹽浸漬，並予乾燥。

15. 一種藉由乙烯、氧與醋酸之反應製備乙酸乙烯酯之方法，其包含將後者反應物與一催化劑接觸，該催化劑含一多孔性撐體，於其多孔性表面上係經澱積金屬銅於一由催化有效量之金屬鈀及金包圍之區域，該二金屬實質上皆未以銅浸漬。
16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該催化劑係依下列步驟製得：以一水溶性銅鹽之水溶液浸漬撐體；藉由與一適當之鹼性化合物反應而固定該銅成一水不溶性化合物，隨後以一或多種鈀及/或金之水溶性鹽類溶液浸漬該催化劑，該後者浸漬溶液中之元素鈀與金總量係相當於催化劑所欲之金屬鈀與金之預定量；藉由將溶解於此溶液中之水溶性鹽類與一種適當之鹼性化合物反應，以沉澱鈀及/或金之水溶性化合物，而於每一次浸漬後，在催化劑上固定溶液中所存在之鈀及/或金；在每一次之鈀及/或金水溶性化合物之固定後，或在該隨後之水溶性化合物全部皆經固定於催化劑上後，將催化劑中存在之銅、鈀及/或金之水溶性化合物形式還原成自由態金屬。
17. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該多孔性撐體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂



## 六、申請專利範圍

係砂石。

18. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該催化劑係含每升催化劑0.3至5.0克之銅量。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該銅量係0.5至3.0克每升催化劑。
20. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該催化劑包含1至10克之鈹及0.5至10克之金於每升之催化劑中，該金量係基於鈹重之自10至125重量%。
21. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該催化劑係包含一鹼金屬醋酸鹽之沉澱物，該鹼金屬醋酸鹽係亦存在於接觸該催化劑之反應進料中。
22. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該鹼金屬醋酸鹽係醋酸鉀，其存在於催化劑中之量係20至50克每升催化劑。
23. 一種藉由乙烯、氧與醋酸之反應製備乙酸乙烯酯之方法，其包含於適當之反應條件下，將後者反應物與根據申請專利範圍第9項製得之催化劑接觸。
24. 一種藉由乙烯、氧與醋酸之反應製備乙酸乙烯酯之方法，其包含於適當之反應條件下，將後者反應物與根據申請專利範圍第13項製得之催化劑接觸。
25. 一種藉由乙烯、氧與醋酸之反應製備乙酸乙烯酯之方法，其包含於適當之反應條件下，將後者反應物與根據申請專利範圍第14項製得之催化劑接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂