

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

# [12] 发明专利申请公开说明书

B01J 23/52  
C07C 67/055 B01J 31/04  
B01J 23/66 B01J 23/58

[21] 申请号 97199336. X

[43]公开日 1999年11月17日

[11]公开号 CN 1235561A

[22]申请日 97.10.29 [21]申请号 97199336. X

[30]优先权

[32]96.10.31 [33]US [31]08/741,543

[86]国际申请 PCT/US97/19996 97.10.29

[87]国际公布 WO98/18553 英 98.5.7

[85]进入国家阶段日期 99.4.30

[71]申请人 米兰纽姆石化公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 斯蒂文·M·奥古斯丁

戴维·W·史密斯 罗尼·M·黑尼斯

迈克尔·D·伊文斯

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

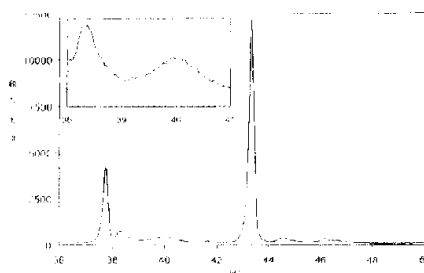
代理人 过晓东

权利要求书 7 页 说明书 27 页 附图页数 3 页

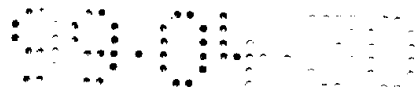
[54]发明名称 制备载体上的钨-金催化剂的改进方法

[57]摘要

本发明提供一种制备载体上的钨-金催化剂的改进方法,所述催化剂具有高活性和高选择性。该方法涉及在还原金属前在非还原气氛中于 100—600℃ 的温度下煅烧浸渍有钨和金盐的载体。本发明的催化剂可用于通过乙烯、乙酸和氧的汽相反应来制备乙酸乙烯酯。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

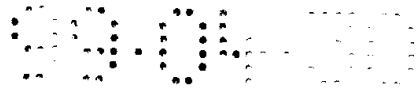
1、一种制备载体上的钯—金催化剂的方法，其中，用钯和金盐浸渍惰性载体，然后将所述盐还原为相应的金属，制得对通过乙烯、乙酸和氧的汽相反应制备乙酸乙烯酯具有高选择性和活性的催化剂，其改进之处包括，在将所述钯和金还原为金属态之前，通过非还原气氛中于约 100—600°C 下加热来煅烧该经浸渍并在其中沉积有钯和金盐的载体，以分解至少 10% 的钯和金盐。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述载体上的催化剂包含约 0.1—3 重量%的钯、0.1—3 重量%的金，而且钯和金的重量比为 5: 1—1: 3。

3、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述惰性载体具有 0.1—0.75 cc/g 的孔体积，而且表面积为 0.5—500 m<sup>2</sup>/g。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中，所述惰性载体选自：氧化铝、二氧化硅、二氧化硅—氧化铝和二氧化钛，所述催化剂包含约 0.5—1.5 重量%的钯、0.25—0.75 重量%的金，而且钯和金的重量比为 2.5: 1—1: 1.5。

5、如权利要求 4 所述的方法，其中，所述惰性载体的孔体积为 0.2



-0.65 cc/g, 表面积为 1-200 m<sup>2</sup>/g。

6、如权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述惰性载体是表面积为 2-50 m<sup>2</sup>/g、 $\alpha$ -氧化铝含量超过 95%的氧化铝。

7、如权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述惰性载体是表面积为 30-200 m<sup>2</sup>/g 的二氧化硅或者二氧化硅-氧化铝。

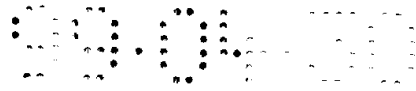
8、如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述非还原气氛是惰性或氧化气体, 其选自: 氮、氦、氩、氟、氧化氮、氧、空气和二氧化碳。

9、如权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述钯和金在室温-550°C 的温度下进行还原, 还原剂选自: 氨、一氧化碳、氢、烃、烯烃、醛、醇、肼、伯胺、羧酸、羧酸盐和羧酸酯。

10、如权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述经浸渍的载体在 350-600°C 下煅烧, 并分解 70%或更多的钯和金盐。

11、如权利要求 10 所述的方法, 其中, 所述还原剂是氢或氢与惰性气体的混合物, 还原反应温度为 100-550°C。

12、如权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述经浸渍的载体在 400



—550℃下煅烧。

13、如权利要求 12 所述的方法，其中，所述还原反应的温度是 350—525℃。

14、如权利要求 9 所述的方法，其中，所述经浸渍的载体在最高至 350℃的温度下煅烧，并分解 70%的钯和金盐。

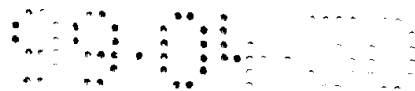
15、如权利要求 14 所述的方法，其中，所述还原剂是氢或氢与惰性气体的混合物，还原反应温度为 100—550℃。

16、如权利要求 15 所述的方法，其中，所述还原反应温度为 150—525℃。

17、如权利要求 15 所述的方法，其中，所述经浸渍的载体在 150—275℃下煅烧，然后进行还原，还原时的温度从 150—275℃以每分钟 0.1—25℃的速率升高至 475—525℃。

18、一种制备载体上的钯—金催化剂的方法，所述催化剂包含 0.1—3 重量%的钯，0.1—3 重量%的金，而且钯和金的重量比为 5: 1—1: 3，所述方法包括：

(1) 使惰性载体与碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸



氢盐、碱金属偏硅酸盐的水溶液接触，以填满所述载体约 25—95% 的吸收容量，然后与四氯金酸和氯化钯或者氯亚钯酸钠的水溶液接触，以基本上完成钯和金盐的沉积，由此用钯和金盐浸渍所述载体，该载体选自：氧化铝、和二氧化钛，其孔体积为 0.1—0.75 cc/g，表面积为 0.5—500 m<sup>2</sup>/g；

(2) 干燥除去水；

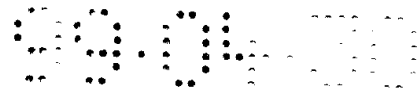
(3) 通过在惰性或氧化气体中于 100—350°C 下加热来进行煅烧，以分解 10—70% 的钯和金盐，所述气体选自：氮、氮、氩、氦、氧化氮、氧、空气和二氧化碳；然后

(4) 在氢或者氢和惰性气体的混合物中于 100—550°C 下还原，将钯和金转化为金属态。

19、如权利要求 18 所述的方法，其中，煅烧是在 150—275°C 下进行，然后进行还原，还原时的温度从 150—275°C 以每分钟 0.1—25°C 的速率升高至 475—525°C。

20、如权利要求 18 所述的方法，其中，用 1—15 重量%的碱金属羧酸盐、碱金属氢氧化物或者它们的混合物的溶液处理，由此活化所述催化剂。

21、如权利要求 20 所述的方法，其中，用包含 1—15 重量%的乙酸钾和最多至 5 重量%氢氧化钾的溶液处理，由此活化所述催化剂。



22、一种制备载体上的钯—金催化剂的方法，所述催化剂包含 0.1—3 重量%的钯，0.1—3 重量%的金，而且钯和金的重量比为 5: 1—1: 3，所述方法包括：

(1) 使惰性载体与四氯金酸和氯化钯或者氯亚钯酸钠的水溶液接触，基本上完全填满所述载体的吸收容量，然后与碱金属碳酸盐的水溶液接触，以基本上完成钯和金盐的沉积，由此用钯和金盐浸渍所述载体，该载体选自：二氧化硅、和二氧化硅—氧化铝，其孔体积为 0.1—0.75 cc/g，表面积为 0.5—500 m<sup>2</sup>/g；

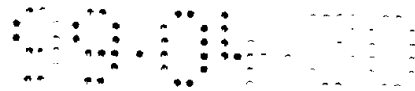
(2) 干燥除去水；

(3) 通过在惰性或氧化气体中于 100—350°C 下加热来进行煅烧，以分解 10—70%的钯和金盐，所述气体选自：氮、氮、氩、氦、氧化氮、氧、空气和二氧化碳；然后

(4) 在氢或者氢和惰性气体的混合物中于 100—550°C 下还原，将钯和金转化为金属态。

23、如权利要求 22 所述的方法，其中，煅烧是在 150—275°C 下进行，然后进行还原，还原时的温度从 150—275°C 以每分钟 0.1—25°C 的速率升高至 475—525°C。

24、如权利要求 22 所述的方法，其中，用 1—15 重量%的碱金属羧酸盐的溶液处理，由此活化所述催化剂。



25、如权利要求 24 所述的方法，其中，用包含 1—4 重量%的乙酸钾的水溶液处理，由此活化所述催化剂。

26、一种制备载体上的钯—金催化剂的方法，所述催化剂包含 0.1—3 重量%的钯，0.1—3 重量%的金，而且钯和金的重量比为 5: 1—1: 3，所述方法包括：

(1) 使惰性载体与碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属偏硅酸盐的水溶液接触，以填满所述载体约 25—95%的吸收容量，然后与四氯金酸和氯化钯或者氯亚钯酸钠的水溶液接触，以基本上完成钯和金盐的沉积，由此用钯和金盐浸渍所述载体，该载体选自：氧化铝、二氧化硅、二氧化硅—氧化铝、和二氧化钛，其孔体积为 0.1—0.75 cc/g，表面积为 0.5—500 m<sup>2</sup>/g；

(2) 干燥除去基本上所有缔合的水；

(3) 通过在惰性或氧化气体中于 350—600℃下加热来进行煅烧，以分解 70%或更多的钯和金盐，所述气体选自：氮、氮、氩、氦、氧化氮、氧、空气和二氧化碳；然后

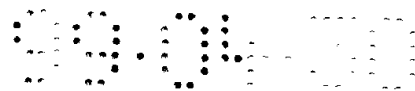
(4) 在氢或者氢和惰性气体的混合物中于 100—550℃下还原，将钯和金转化为金属态。

27、如权利要求 26 所述的方法，其中，所述经浸渍的载体在 400—550℃下煅烧，然后在 350—525℃下还原。

28、如权利要求 26 所述的方法，其中，用 1—15 重量%的碱金属羧酸盐、碱金属氢氧化物或者它们的混合物的溶液处理，由此活化所述催化剂。

29、根据任一前述权利要求的方法得到的在载体上的钯—金催化剂。





# 说明书

---

## 制备载体上的钯-金催化剂的改进方法

### 相关申请的交叉参考

本申请要求于 1995 年 11 月 7 日递交的第 60/011,586 号美国临时申请和于 1996 年 6 月 12 日递交的第 60/019,811 号美国申请的权益。

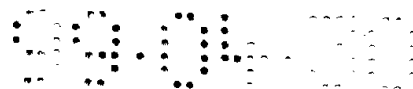
### 发明领域

本发明涉及制备载体上的钯-金催化剂的改进方法，所述催化剂可用于乙烯、乙酸和氧的汽相反应来制备乙酸乙烯酯。更具体而言，该方法涉及用钯和金盐浸渍惰性载体，然后在将钯和金还原成它们的金属态之前煅烧经浸渍的载体。

### 发明背景

通过乙烯、乙酸和氧的汽相反应并使用包含金属钯、金属金和碱金属乙酸盐的催化剂来制备乙酸乙烯酯的方法是已知的，并公开于第 3,743,607 和 3,775,342 号美国专利中。

已使用各种方法来制备用于以上过程中的在载体上的钯-金催化剂。所有的方法通常都包括还原步骤。因为金属通常由金属盐水溶液中沉积在载体上，之后必须用还原剂处理其上沉积有金属盐的载体，由此将该金属盐还原为相应的金属态，所述还原剂例如是乙烯、丙烯、



异丁烯、肼、氢、甲醇、甲醛、甲酸和盐等。还原后，载体上几乎所有的钯和金都以金属形式存在，通过用碱金属乙酸盐如乙酸钠和乙酸钾浸渍来活化该载体。

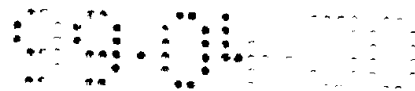
在几种情况下，在催化剂的制备过程中还包括氧化步骤。例如在第 5,194,417 号美国专利中，在基本上将所有的钯和金还原为金属后，与氧化剂接触，优选含氧气体，由此氧化或者至少部分氧化“原始催化剂”，然后在除去氧化剂后与还原剂接触。“原始催化剂”在如此处理后，可改善选择性和产率。

第 4,087,622 号美国专利的一个实施方案公开了在制备载体上的钯—金催化剂的过程中同时包括氧化和还原步骤的另一种方法。在该方法中，在沉积大部分的钯和金之前，在载体上沉积少量的金属盐，转化为相应的金属氧化物，然后还原成金属。该金属盐的顺序氧化和还原反应实现了在大部分钯和金沉积之前预先在载体上沉积少量的金属，其与本发明的区别在于，本发明中所有的金属盐都沉积在载体上，而且经浸渍的载体在还原之前在非还原气氛下被加热。

第 3,917,676 号美国专利包括了用于丙烯和乙酸与氧反应制备乙酸烯丙酯的钯—铅催化剂。在一个实施方案中，在沉积金属盐并干燥后，在空气中于 250℃ 下烧结钯—铅催化剂 5 小时，然后在 200℃ 下进行氢气还原 5 小时。

## 发明概述

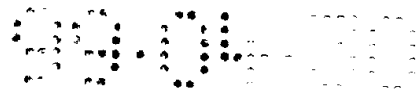
现在发现，在催化剂制备过程中，如果在还原金属之前煅烧经浸渍



的载体，可制备具有高选择性和高活性的在载体上的钯—金催化剂。以本发明的方法制得的催化剂可用于通过乙酸、乙烯和氧的汽相反应来制备乙酸乙烯酯。更具体而言，本发明的方法涉及制备载体上的钯—金催化剂的改进方法，其中，用钯和金盐浸渍惰性载体，然后在还原之前通过非还原气氛中于约 100—600℃ 下加热来煅烧该经浸渍的载体，以至少部分分解钯和金盐。由本发明的改进方法制得的催化剂包含约 0.1—3 重量%的钯、0.1—3 重量%的金，而且钯和金的重量比为 5: 1—1: 3。本发明方法中所用的惰性载体具有 0.1—0.75 cc/g 的孔体积，而且表面积为 0.5—500 m<sup>2</sup>/g，并优选是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅—氧化铝和二氧化钛。

煅烧在非还原气氛中进行，所述非还原气氛通常是惰性或氧化气体，如氮、氩、氦、氖、氧化氮、氧或者空气。煅烧步骤最普遍使用的气氛是氮、氧、空气或者它们的混合物。可使用常规方法和还原剂来完成还原反应，所述还原剂包括氨、一氧化碳、氢、烃、烯烃、醛、醇、肼、伯胺、羧酸、羧酸盐和羧酸酯。虽然可在室温至 550℃ 的温度下进行还原反应，但是优选在 100—550℃ 下还原钯和金。优选使用的还原剂包括氢、乙烯、丙烯、碱性肼和碱性甲醛，而更优选乙烯和氢。

使用本发明的方法时，可通过改变煅烧和还原期间的条件来改变催化剂使其覆盖所有范围的选择性和活性。在本发明之制备高选择性催化剂的一个非常有用的实施方案中，经浸渍的载体在非还原气氛中于约 350—600℃ 的温度下煅烧，然后进行还原，该还原步骤优选使用氢气并在 350—525℃ 下进行。更优选的是，在 450—550℃ 下进行煅烧，



在 450—500℃ 下进行还原。在另一个有利于高活性之催化剂制备的非常有用的实施方案中，经浸渍的载体在 100—350℃、更优选在 150—275℃ 下煅烧，然后还原钯和金。优选的是，在该方法中，使用氢气并逐渐增加温度至最高为 525℃，由此来进行还原反应。

### 附图简述

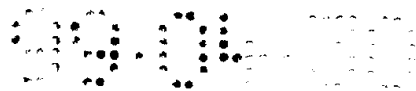
图 1 是实施例 1A 之高选择性钯—金催化剂的 X—射线衍射图谱，其显示峰集中在约 38.3 和 40.0 度  $2-\theta$ ，它们分别相当于富金和富钯的晶粒。

图 2 是实施例 8E 之高活性钯—金催化剂的 X—射线衍射图谱，其显示峰集中在约 38.3 和 39.8 度  $2-\theta$ ，它们分别相当于富金和富钯的晶粒。

图 3 是实施例 14A 之高活性钯—金催化剂的 X—射线衍射图谱，其显示峰集中在约 38.3 和 39.8 度  $2-\theta$ ，它们分别相当于富金和富钯的晶粒。

### 发明详细描述

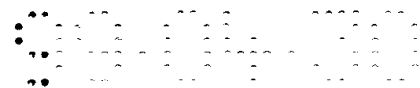
本发明提供了经改进的在载体上的双金属催化剂，可用于乙烯酯的制备，特别是通过乙烯、乙酸和氧的汽相反应来制备乙酸乙烯酯 (VA)。本发明的催化剂具有更高的活性和选择性，其包括浸渍在惰性载体上的钯 (Pd) 和金 (Au)。在本发明的另一个方面，其提供了制备载体上的 Pd-Au 催化剂的新方法，其中，用钯和金盐浸渍载体，在非还原气



氛中加热，由此煅烧该载体以分解所有的或者部分的钯和金，然后还原成相应的金属。在一个非常有用的实施方案中，在氢气存在下加热经浸渍的载体，由此还原钯和金盐。

根据煅烧和反应时所用的条件，本发明之经改进的催化剂基本上具有更高的选择性和/或活性。在一个用于制备具有最佳选择性之催化剂的方法中，在相对较高的温度下进行煅烧，例如高于约 350°C。以此方法制得的在载体上的 Pd-Au 催化剂具有高选择性，可用于其中氧的转化率几乎达到完全消耗的乙酸乙烯酯制备方法中。在另一个实施方案中，制备高活性催化剂，即具有高时空产率。此等催化剂可用于氧转化率不是一个限制因素并涉及 VA 之最佳产量的反应中。为得到高活性催化剂，煅烧步骤中所用的温度通常不应超过约 350°C。

任何用于制备该类型之钯-金催化剂的常规惰性载体材料都可用于本发明中。它们包括例如：氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、硅胶、硅酸、硅酸盐、二氧化钛、浮石、硅藻土、碳化硅等。通常情况下，惰性载体有时也称为催化剂载体或多孔载体，其孔体积为 0.1—0.75 cc/g，表面积为 0.5 m<sup>2</sup>/g—500 m<sup>2</sup>/g。最优选的是，孔体积为 0.2 cc/g—0.65 cc/g，表面积为 1 m<sup>2</sup>/g—200 m<sup>2</sup>/g。在本发明之非常有用的实施方案中，载体的表面积为 2—50 m<sup>2</sup>/g，而且所述载体是氧化铝或者二氧化钛。氧化铝载体上的 Pd-Au 催化剂是本发明特别有用的实施方案，但更优选的是，氧化铝载体具有高的 α-氧化铝含量，通常超过 95%。在本发明另一个特别有用的实施方案中，载体为二氧化硅或者二氧化硅-氧化铝，该载体的表面积为 30—200 m<sup>2</sup>/g。虽然催化剂载体最常



见的是颗粒、球或片状，但也可使用其他形状的载体，如棒或圆柱状的，以及松散填充的形状如星和环状。

浸渍惰性载体的步骤通常情况下是已知和常规的。通常情况下，同时或者如更经常的是连续地用钯和金盐的水溶液以及在载体上反应形成钯和金盐的碱金属化合物水溶液处理多孔载体。溶液的浓度和所用各溶液的量根据最终催化剂产品中所需的钯和金的浓度来调节。然后除去水，使钯和金盐沉积在载体上。其上沉积有钯和金盐并已干燥的载体接着根据本发明的方法进行煅烧和还原，其中详细描述如下。

在实施本发明时，贵金属盐在氧化铝或者二氧化钛上的沉积通常如下完成：首先用碱金属化合物如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属偏硅酸盐等的水溶液处理载体。所用的碱金属水溶液的体积应足以填满约 25—95% 的载体吸收容量。更典型的是，50—90 的载体孔体积被填满。在本发明的一个非常有用的实施方案中，70—85% 的载体吸收容量被碳酸钠水溶液填满。对于本发明，载体的孔体积被认为是其吸收容量。

已用包含碱金属化合物的水溶液处理的氧化铝或二氧化钛载体然后与包含钯和金之溶解盐的第二水溶液接触。可用于制备第二水溶液的代表性的钯和金盐包括氯化钯、氯亚钯酸钠、硝酸钯、硫酸钯、氯化金、四氯金酸、四氯金酸钠等。四氯金酸和氯化钯或氯亚钯酸钠的溶液是最经常使用的，这是因为它们具有高度的水溶性，而且易于得到。

对于本发明的另一个优选实施方案，其中载体是二氧化硅或者二氧化硅—氧化铝，在用碱金属化合物的水溶液处理之前用钯和金溶液进



行浸渍。在该方法中，载体的吸收容量基本上完全被钯和金盐的水溶液填满。通常情况下，这可通过在载体上滴加所述溶液直至达到开始湿润为止来完成。已用钯和金盐浸渍的载体接着与化学反应计量过量的碱金属化合物接触。这可方便地通过将已浸渍的载体浸没在碱金属化合物的水溶液中来完成。如果以此方式处理二氧化硅或者二氧化硅-氧化铝载体，碱金属化合物优选是碱金属碳酸盐。

本发明制备催化剂的方法此时是根据常规方法进行的，与现有技术不同的是，在进行还原之前煅烧经浸渍的载体，即在升高的温度下于非还原气氛下加热，但是该加热温度低于熔点。煅烧操作是本发明的基本特征。在煅烧期间，浸渍在载体上的钯和金盐被分解。通常情况下，该处理能够分解部分的钯和金盐，而分解的方式和程度取决于煅烧条件。即使煅烧是在非还原气氛下进行的，两种金属、但主要是金，由于其化学势还可进行自还原反应。即使在较低限的温度下进行煅烧时，也可发生自还原反应。

在约 100—600°C 下进行煅烧。用于煅烧的非还原气体是惰性或者氧化气体，如氮、氩、氙、氟、氧化氮、氧、空气、二氧化碳等。也可使用上述气体的混合物。在本发明的非常有用的实施方案中，在氮、氧或者空气或者它们的混合物的气氛中进行煅烧。煅烧时间是可变的，最普遍在约 1—5 小时之间。

在本发明之非常令人希望的一个方面中，催化剂的特性可通过改变煅烧步骤中的条件来改变。可以此方式制备覆盖全部选择性和活性范围的催化剂。例如，在约 100—350°C 范围的温度下煅烧经浸渍的载体，



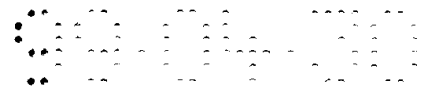
可制得高活性的催化剂。另一方面，在非还原气氛中于超过约 350°C 的温度下煅烧或加热经浸渍的载体时，可制得高选择性的催化剂。因此，用本发明的方法可制备具有最佳活性、最佳选择性或者在最佳值之间的平衡活性和选择性的在载体上的 Pd-Au 催化剂。这是明显的，因为工厂设计和设备是变化的，而且需要使用不同的操作条件和催化剂，以达到最大的产量。对于本发明的方法，可设计催化剂以使其性能对具体的生产条件是最佳的。

Pd 和 Au 盐的分解程度取决于煅烧经浸渍之催化剂时所用的温度和时间长度，并可通过监测挥发性分解产物来跟踪。例如，如果用 Pd 和 Au 碳酸盐浸渍载体，可测定二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 的量。能跟踪分解反应即可控制所制备催化剂的类型。

在煅烧步骤后，还原所得产物，以将钯和金盐转化为相应的金属。通常情况下，可使用任何已知使用常规还原剂的方法，所述还原剂例如是氨、一氧化碳、氢、烃、烯烃、醛、醇、肼、伯胺、羧酸、羧酸盐和羧酸酯。氢、乙烯、丙烯、碱性肼和碱性甲醛是非常有用的还原剂，而乙烯和氢是特别优选的。还原时所用的温度为室温—约 550°C。

因为用于还原金属的方法影响最终催化剂的性能，所以根据需要高活性、高选择性、还是这些性质的某种平衡，来改变还原时的条件。在本发明的一个非常用于的实施方案中，在约 100—550°C 下进行还原。更优选的是，高温下进行的还原反应使用氢气作为还原剂。虽然可使用纯氢气，但更普通的是使用氢气和惰性气体如氮、氦、氩、氙等的混合气体。这些混合物通常包含最多至约 50% 的氢气，更通常的是包

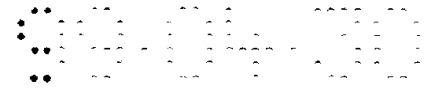




括约 5—25% 的氢气和 75—95% 的惰性气体。还原时间通常在 1—5 小时之间变化。

对于以氧为基础生产乙酸乙烯酯具有高度选择性的在载体上的钯—金催化剂可通过具体选择煅烧和还原时的条件来制备。在一个方法中，经浸渍的载体优选是氧化铝或者二氧化钛，其在非还原气氛中于 350—600℃ 的温度下煅烧，以分解 70% 或更多的钯和金盐，随后在氢气中于 100—550℃ 下还原，基本上将所有的钯和金转化为金属。在一个更优选的方法中，经浸渍的载体于 400—550℃ 的温度下煅烧，以分解 85% 或更多的盐，然后于 350—525℃ 下还原。更优选的是，在煅烧后，所得产物在氢气中于约 450—500℃ 下还原。以此方式制得的在载体上的钯—金催化剂具有优异的选择性，并非常有利于氧为限制试剂的反应，即、其中氧转化率通常为 97% 或更高的反应。在这些情况下，催化剂的固有活性没有被完全利用，这是因为氧是受限制的，而且尽可能多地使用氧来制造所需产物——乙酸乙烯酯是非常有利的。可制得高度选择性的在载体上的钯—金催化剂，其具有分离的富钯和富金晶粒相，它们在 X—射线衍射图谱中以两个明显的峰出现，在 38 和 41 度的  $2-\theta$  角之间。富钯和富金晶粒具有范围分别在约 2.246 Å—2.257 Å 和 2.343 Å—2.355 Å 之间的 Miller 111 指数平面的 d—空间间隔。

在本发明的另一个实施方案中，制备具有高活性的在氧化铝、二氧化钛、二氧化硅或者二氧化硅—氧化铝载体上的 Pd-Au 催化剂。高活性催化剂对于以下反应是有利的，其中不消耗大部分的氧，但其过量，以使时空产率最佳化。该类型的反应通常用于希望乙酸乙烯酯为高产



量的商业操作中。

为得到具有最佳活性的催化剂，经浸渍的载体在非还原气体中于低于约 350°C、优选在 150—275°C 之间的温度下煅烧。在该条件下的金属盐分解通常在 10—70% 之间、更通常为 30—60%。在结束煅烧操作时，根据上述方法还原产物。虽然还原反应在高于标准温度的范围下进行，如 100—550°C，但在 150—525°C 下还原可达到最好的结果。更有利的是，在还原期间，温度逐渐由煅烧时的温度增加到还原所用的最大温度——通常在 475—525°C 之间。温度增加速率可为 0.1°C 每分钟—约 25°C 每分钟，但最普遍的是从 1°C 每分钟—15°C 每分钟。本发明的此方面可方便地如下进行：在煅烧完成时清除非还原气体系统，同时保持温度，然后引入氢气或者氢气/惰性气体混合物，并以所希望的升温速率将温度升高至还原反应所希望的最大温度。然后在剩余的还原反应期间保持该温度。在本发明之制备高活性催化剂的特别有用的实施方案中，煅烧在 175—250°C 下进行，接着还原所得之经煅烧的产物，同时以 5—15°C 每分钟的速率逐渐将温度由煅烧温度升高至约 500°C。根据上述煅烧和还原方法制得的高活性的在载体上的钯—金催化剂具有富钯和富金晶粒相，它们在 X—射线衍射图谱中以两个明显的峰出现，在 38 和 41 度的  $2-\theta$  角之间。富钯和富金晶粒具有范围分别在约 2.259 Å—2.273 Å 和 2.343 Å—2.355 Å 之间的 Miller 111 指数平面的  $d$ —空间间隔。

根据本发明方法制得的催化剂，其中在还原金属前煅烧经浸渍的载体，该催化剂具有约 0.1—3 重量%的钯和 0.1—3 重量%的金。更优选



的是，所述催化剂包含 0.5—1.5 重量%的钯和 0.25—0.75 重量%的金。钯和金的重量比通常在 5: 1—1: 3 之间，更优选在 2.5: 1—1: 1.5 之间。钯和金的重量百分数和比值是合适的，与催化剂特性无关，即不论催化剂具有高活性、高选择性、还是具有选择性和活性的平衡。

根据用在载体上的 Pd-Au 催化剂实际进行乙烯、乙酸和氧的汽相反应来制造乙酸乙烯酯，由本发明方法得到的催化剂在使用前通过用碱金属羧酸盐和/或碱金属氢氧化物处理来活化。常规的碱金属羧酸盐如 C<sub>2-4</sub> 脂族羧酸的钠、钾、锂和铯盐可用于此目的。活化剂的量通常为 1—15%。最普遍使用乙酸钠和钾来活化催化剂，并任选地使用相应的碱金属氢氧化物。活化作用是如下完成的：在经还原的催化剂上施用包含碱金属羧酸盐的溶液，然后干燥除去水。另外，使碱金属化合物如碱金属的氢氧化物、碳酸盐或硼酸盐与羧酸在载体上的 Pd-Au 催化剂存在时反应，也可由此施用碱金属羧酸盐。

在本发明的优选实施方案中，其中制备高选择性或高活性的在氧化铝和二氧化钛载体上的 Pd-Au 催化剂，用包含 1—15 重量%、更优选 2.5—10 重量%的乙酸钾和最多至 5 重量%的氢氧化钾的水溶液进行处理，由此活化催化剂。更优选的是，如果在活化步骤中使用氢氧化钾，其使用量在 0.1—3 重量%。在另一个优选实施方案中，其中制备高活性的在二氧化硅或二氧化硅—氧化铝载体上的催化剂，用包含 1—4 重量%乙酸钾的水溶液处理，由此进行活化。

根据本发明的方法制备的催化剂可有利地用于通过乙烯、乙酸和氧的汽相反应制备乙酸乙烯酯。该催化剂在如以上所述的各种操作条件



下是非常有效的，而且在需要重新活化前有长的寿命。用本发明的方法可得到具有所希望之特性的催化剂，例如选择性和活性，以在设定的操作条件下实现最大的产量。

以下实施例更详细地说明本发明的各种实施方案，并使本领域技术人员能够实施本发明。但是，不应认为这些实施例是本发明范围的限制，因为它们进行各种改进是很明显的。在实施例中，所有的份和百分数都是以重量计的，除非另有说明。

钯和金的重量百分数是通过诱导偶联等离子体原子发射光谱（ICP）测定的。载体上的 Pd-Au 催化剂的 X-射线衍射数据是使用粉末衍射仪来收集的，该衍射仪具有铜源和镍过滤器。将催化剂样品研磨至平均粒径低于 120 微米，并使用常规 X-射线样品夹持器。所用的 X-射线波长为 1.54056 Å，这相当于铜 K- $\alpha$  发射。收集数据，并在 36-50 度的  $2-\theta$  角之间作图，间隔为 0.02 度，每个间隔的计数时间为 3 秒。所得衍射图相对于惰性载体的已知衍射曲线进行校正，并使用 Bragg 定律将  $2-\theta$  衍射角数据转化为 Miller 指数平面的 d-间隔。如果使用二氧化硅作为载体，则加入经研磨的氧化铝作为内标。

使用填充床活塞式流动管（标称 1 英寸 O.D. 不锈钢）反应器，评估催化剂片对乙酸乙烯酯的产生。床体积为 30 ml，其可产生深度约为 3 英寸的催化剂。压力、温度、送料速率以及空间速度根据催化剂的主要目的在于选择性还是活性来变化。

在评估高选择性催化剂的方法中，在此称为方法 A，氧是限制试剂，所用条件使得  $O_2$  转化率接近于完全消耗。方法 A 中所用的送料速率



(mol/hr) 如下:

|    |        |
|----|--------|
| 乙烯 | 0.403  |
| 乙酸 | 0.115  |
| 氧  | 0.0444 |
| 水  | 0.0202 |
| 氮  | 0.0190 |

因为在氧基本上完全转化的条件下, 催化剂的固有活性不能充分利用, 在该条件下仍评估本发明催化剂, 以使时空产率最佳化。这些方法称为方法 B, 使用以下送料速率 (mol/hr) 来进行:

|    |        |
|----|--------|
| 乙烯 | 1.37   |
| 乙酸 | 0.325  |
| 氧  | 0.125  |
| 水  | 0.0570 |
| 氮  | 0.0532 |

还在小规模上测定了催化剂活性。该小规模的反应提供了快速且可靠的测定使用少量催化剂之反应的速率的方法。反应速率是催化剂活性的指标, 以每秒每克催化剂产生的乙酸乙烯酯的微摩尔量 ( $\mu\text{mol/g}$  催化剂  $\cdot$  秒) 计算。微反应器具有 3/8 英寸的玻璃反应器管, 催化剂体积约为 0.4 ml。这些反应中使用 0.5 g 之经研磨的催化剂, 并在 1 大气



压 (14.7 psia) 和 140°C 下进行。该微反应中所用的送料速率 (mol/hr) 和空间速度 (/hr) 如下:

|      |       |
|------|-------|
| 乙烯   | 0.225 |
| 乙酸   | 0.018 |
| 氧    | 0.025 |
| 空间速度 | 1600  |

### 实施例 1

根据以下通用步骤制备一系列具有高选择性的在载体上的 Pd-Au 催化剂。在三百 (300) g 氧化铝 (5/16" 片, 98%  $\alpha$ -氧化铝, 孔体积为 0.23 ml/g, 表面积约为 4 m<sup>2</sup>/g, 粉碎强度为 25-45 lbs) 上喷涂一定体积的 2.33 N 碳酸钠水溶液, 以填充约 75% 的孔体积, 然后用在 15 ml 水中的 0.35 g H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>、6.33 g PdCl<sub>2</sub>、0.75 g NaHCO<sub>3</sub>、4.21 g NaCl 的溶液完全填充所述孔。喷涂在室温下进行, 同时在一个旋转蒸发盘中振摇载体。经涂敷的载体静置约 1 小时, 然后用热空气进行干燥, 并同时振摇以确保基本上所有的钯和金都转化为相应碳酸盐。根据本发明的改进方法, 在非还原气流 (流速 200 ml/min, 系统压力 70 psig) 中煅烧经浸渍的载体, 以分解全部或基本上全部的钯和金碳酸盐。改变煅烧温度 ( $T_c$ )、煅烧时间 ( $t_c$ ) 和非还原气体, 具体见下表 I。

在煅烧结束时, 在 20% H<sub>2</sub> 和 80% N<sub>2</sub> 的混合物中还原催化剂。如果氧或空气被用作煅烧步骤中的非还原气体, 则在引入 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合物



前用  $N_2$  清洗系统以除去所有痕量的氧。在煅烧温度和还原温度不同的情况下，催化剂保持在氮气氛下直至达到还原时的温度。 $H_2/N_2$  混合物的流速是 500 ml/min，系统压力是 70 psig。还原温度 ( $T_R$ ) 和还原时间 ( $t_R$ ) 每次发生变化，具体见表 1。还原完成时，基本上所有的钯和金都被还原为金属态，在氮气流下冷却催化剂，然后用去离子水过夜洗涤。干燥催化剂，然后浸没在包含 5 重量% 乙酸钾和 0.5 重量% 氢氧化钾的水溶液约 2 小时使其活化。干燥后，使用方法 A 在 35 psig 的压力、132°C 的温度、和 455/hr 的空间速度下评估催化剂制造乙酸乙烯酯的能力。结果见表 I。

根据上述在用氢还原前加入高温煅烧步骤的方法制备的所有钯-金催化剂都具有分离的富钯和富金晶粒相，它们在 X-射线衍射图谱中以两个明显的峰出现，在 38 和 41 度的  $2-\theta$  角之间。对于本发明，术语富钯和富金是指在金属化学计量学的基础来理解。图 1 是实施例 1A 之钯-金催化剂所得的 X-射线衍射图谱，代表了在高于约 350°C 进行氢气还原时所得的所有催化剂的 X-射线衍射图谱，这些催化剂具有更高的选择性。集中在约 38.3 和 39.9 度  $2-\theta$  的峰相当于 Miller 111 指数平面的  $d$ -空间间隔分别为 2.354 Å 和 2.258 Å 的富钯和富金晶粒。



表 I

|                      | 1A   | 1B*  | 1C*  | 1D*  | 1E*  | 1F*  | 1G*  | 1H*            | 1I*            |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|----------------|
| 非还原气体                | 空气   | 空气   | 空气   | 空气   | 空气   | 空气   | 空气   | N <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| T <sub>c</sub> (°C)  | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  | 300  | 400  | 425            | 500            |
| T <sub>c</sub> (hrs) | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3              | 3              |
|                      |      |      |      |      |      |      |      |                |                |
| T <sub>R</sub> (°C)  | 500  | 500  | 500  | 500  | 350  | 500  | 425  | 425            | 500            |
| T <sub>R</sub> (hrs) | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3              | 3              |
|                      |      |      |      |      |      |      |      |                |                |
| %Pd                  | 1.19 | 1.22 | N.D. | 1.17 | 1.22 | 1.21 | 1.31 | 1.17           | 1.17           |
| %Au                  | 0.53 | 0.53 | N.D. | 0.53 | 0.55 | 0.55 | 0.59 | 0.53           | 0.53           |
|                      |      |      |      |      |      |      |      |                |                |
| 氧转化率(%)              | 98.2 | 98.0 | 97.9 | 97.7 | 97.6 | 99.2 | 98.4 | 99.3           | 98.3           |
| 百分选择性                | 70.4 | 70.1 | 69.4 | 70.7 | 67.6 | 69.2 | 67.8 | 67.1           | 68.2           |
| 百分产率                 | 69.2 | 68.7 | 68.0 | 69.0 | 66.0 | 68.7 | 66.7 | 66.7           | 67.1           |

\*涂敷两次碳酸钠溶液，使金属盐沉积，并在两次涂敷期间进行干燥。

B、E、F、H 和 I 用 1.75 N 碳酸钠溶液。D 用 1.25 N 碳酸钠溶液。G 用 1.5 N 碳酸钠溶液。

## 实施例 2

为证实根据本发明的方法得到的经改进的钯-金催化剂的多功能性，评估根据实施例 1A 的方法制得的催化剂在不同反应条件下制造乙酸乙烯酯的能力。送料比与方法 A 相同。反应条件和所得结果见表 II。百分选择性和产率以氧为基础，并以每小时每升催化剂制得的乙酸乙烯酯的克数计算时空产率 (g VA/l cat · hr)。



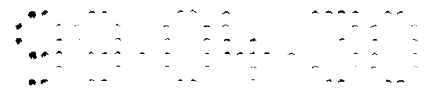


表 II

|             | 2A   | 2B   | 2C   | 2D   | 2F   |
|-------------|------|------|------|------|------|
| 反应温度 (°C)   | 132  | 140  | 140  | 150  | 160  |
| 反应压力 (psig) | 35   | 35   | 45   | 45   | 45   |
| 空间速度 (/hr)  | 455  | 641  | 641  | 850  | 1000 |
|             |      |      |      |      |      |
| 氧转化率 (%)    | 97.1 | 88.1 | 89.2 | 83.6 | 85.2 |
| 百分选择性       | 70.2 | 70.6 | 71.1 | 67.1 | 60.4 |
| 百分产率        | 68.2 | 62.3 | 63.4 | 56.1 | 51.6 |
| 时空产率        | 174  | 235  | 239  | 280  | 303  |

### 实施例 3

根据实施例 1 的常规步骤制备具有不同钯和金浓度的催化剂，不同之处在于，使用 0.81 N 碳酸钠水溶液处理氧化铝。在用包含钯和金盐的水溶液处理并部分干燥后，在干燥之前用 0.81 N 碳酸钠水溶液第二次处理经浸渍的载体。所有其它的处理都与实施例 1A 相同，包括煅烧和还原步骤。表 III 中给出了钯和金的重量负载、负载比以及钯和金在最终催化剂中的重量百分数。使用方法 A 评估催化剂对乙酸乙烯酯产量的能力，反应条件和结果见表 III。

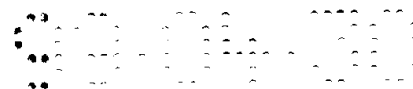
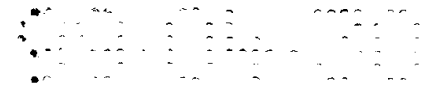


表 III

|                | 3A   | 3B   | 3C   | 3D   |
|----------------|------|------|------|------|
| Pd 负载 (wt%)    | 1.2  | 0.6  | 0.6  | 0.9  |
| Au 负载 (wt%)    | 0.3  | 0.6  | 0.3  | 0.45 |
| 重量负载比 (Pd: Au) | 4: 1 | 1: 1 | 2: 1 | 2: 1 |
|                |      |      |      |      |
| Pd wt.% (实际)   | 1.28 | 0.6  | 0.73 | 0.89 |
| Au wt.% (实际)   | 0.3  | 0.55 | 0.33 | 0.39 |
|                |      |      |      |      |
| 反应温度 (°C)      | 132  | 132  | 132  | 132  |
| 反应压力 (psig)    | 35   | 35   | 35   | 35   |
| 空间速度 (/hr)     | 455  | 455  | 455  | 455  |
|                |      |      |      |      |
| 氧转化率 (%)       | 99.2 | 90.7 | 87.4 | 97.1 |
| 百分选择性          | 64.3 | 67.7 | 68.7 | 64.2 |
| 百分产率           | 63.8 | 61.4 | 60.8 | 62.3 |

#### 实施例 4

为证实改变浸渍所用碱的能力，重复实施例 1A，但不同之处在于，用 1.25 N 氢氧化钠代替碳酸钠，而且在与钯和金盐溶液接触后，第二次与 1.25 N 的氢氧化钠水溶液接触。同样，煅烧温度为 200°C，还原在 350°C 下进行。所有的其它步骤见实施例 1A。使用方法 A (温度 132°C; 压力 35 psig; 空间速度 455/hr) 评估 Pd-Au 催化剂 (1.11%Pd; 0.49



%Au) 在制造乙酸乙烯酯方面的能力。氧转化率为 95.1%，百分选择性和百分产率（以氧为基础）分别是 66.9 和 63.6。

### 实施例 5

进行以下实施例，以证实通过改变制备条件，即、煅烧和还原时所用的条件，可制备具有更高活性的催化剂。如实施例 1 所述在氧化铝上沉积钨和金，然后在空气气流（流速 200 ml/min；系统压力 70 psig）中于 200℃下煅烧经浸渍的载体 1 小时，以分解约 40%的钨和金碳酸盐。用氮气清洗系统，以除去所有的痕量氧。引入 20%氢和 80%氮的混合物（流速 500 ml/min；系统压力 70 psig），以约 10℃每分钟的速率将温度增加至 500℃，并保持 1 小时以完成还原反应。回收催化剂，并根据实施例 1 中的相同步骤进行活化，使用方法 B 评估其性能。催化剂包含 1.16%钨和 0.49%金，与实施例 1 的催化剂相比，其活性明显增高。催化剂评估所用的反应条件以及所得的结果见表 IV。



表 IV

|             | 5A    | 5B    | 5C    | 5D    |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 反应温度 (°C)   | 130   | 135   | 140   | 150   |
| 反应压力 (psig) | 35    | 35    | 35    | 110   |
| 空间速度 (/hr)  | 3800* | 3800* | 3800* | 3800* |
| 氧转化率 (%)    | 36.8  | 42.3  | 49.6  | 73.5  |
| 百分选择性       | 75.3  | 73.2  | 70.8  | 64.4  |
| 百分产率        | 27.7  | 31.0  | 35.1  | 47.3  |
| 时空产率        | 597   | 671   | 754   | 1072  |

\*为得到该时空产率，将 10 ml 催化剂用惰性氧化铝稀释至 33 ml 的总体积。

上述数据证实了通过改变反应条件来改变产量（时空产率）的能力。特别值得注意的是，5D 在所用的条件下可实现超过 1000 g VA/l cat · hr 的时空产率。

### 实施例 6

为显示不同煅烧和还原条件时得到的催化剂的不同特性，评估根据实施例 1 和 5 的方法制备的催化剂在高氧转化率（方法 A）和高空间速度（方法 B）的条件下在制造乙酸乙烯酯方面的性能，所得结果见表 V。

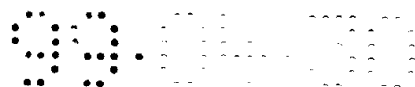


表 V

| 催化剂实施例      | 1    | 5    | 1    | 5    |
|-------------|------|------|------|------|
| 评估所用方法      | A    | A    | B    | B    |
|             |      |      |      |      |
| 反应温度 (°C)   | 132  | 132  | 150  | 150  |
| 反应压力 (psig) | 35   | 35   | 35   | 35   |
| 空间速度 (/hr)  | 455  | 455  | 1350 | 1350 |
|             |      |      |      |      |
| 氧转化率 (%)    | 97.3 | 100  | 71.9 | 83.1 |
| 百分选择性       | 70.8 | 64.6 | 67.9 | 69.7 |
| 百分产率        | 68.9 | 64.6 | 48.8 | 57.9 |
| 时空产率        | 175  | 164  | 373  | 442  |

### 实施例 7

使用二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 作为载体, 根据实施例 5 的方法制备钯-金催化剂。所用二氧化钛的表面积为  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $24 \text{ ml/g}$ , 粉碎强度为  $15-20 \text{ lbs}$ 。按照实施例 1A 相同的步骤完成钯和金盐的沉积, 不同之处在于, 使用  $100 \text{ g}$  载体, 试剂的体积相应减少。经浸渍的载体在  $200^\circ\text{C}$  下于氧气 (流速  $50 \text{ ml/min}$ ; 大气压) 中煅烧 1 小时。完成煅烧后, 用氨清洗系统 30 分钟, 然后引入  $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$  混合物。以约  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率将温度升高至  $500^\circ\text{C}$ , 并在  $500^\circ\text{C}$  下保持 1 小时以完成还原反应。在清洗和还原反应期间保持大气压。洗涤催化剂, 根据标准步骤活化, 然后使用实施例 2 相同的条件评估其在制造乙酸乙烯酯方



面的性能。催化剂包含 1.03wt%Pd 和 0.43%Au。所得结果见表 VI。

百分选择性和产率以氧为基础。

表 VI

|             | 7A   | 7B   | 7C   | 7D   | 7F   |
|-------------|------|------|------|------|------|
| 反应温度 (°C)   | 132  | 140  | 140  | 150  | 160  |
| 反应压力 (psig) | 35   | 35   | 45   | 45   | 45   |
| 空间速度 (/hr)  | 455  | 641  | 641  | 850  | 1000 |
|             |      |      |      |      |      |
| 氧转化率 (%)    | 98.2 | 86.8 | 84.6 | 80   | 82.2 |
| 百分选择性       | 67.3 | 70.5 | 69.7 | 70.5 | 67.8 |
| 百分产率        | 66.1 | 61.2 | 58.9 | 56.4 | 55.7 |
| 时空产率        | 168  | 230  | 222  | 282  | 330  |

### 实施例 8

使用不同的煅烧和还原条件制备在氧化铝载体上的 Pd-Au 催化剂，以显示对催化剂活性的影响。使用小规模方法评估所有的催化剂，测定乙酸乙烯酯的生成速率。催化剂编号为 8A-J，煅烧和还原条件、催化剂的钯和金重量百分数、以及各催化剂的反应速率见表 VII。

用 X-射线衍射检查催化剂 8E，图 2 是该催化剂的 X-射线衍射图谱。分别集中在 39.8 和 38.3 度  $2-\theta$  的峰相当于 Miller 111 指数平面的  $d$ -空间间隔分别为 2.265 Å 和 2.348 Å 的钯和金晶粒。

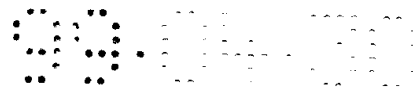


表 VII

|    | 非还原<br>气体      | T <sub>C</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(hrs) | T <sub>R</sub><br>(°C) | t <sub>R</sub><br>(hrs) | % Pd | % Au | 反应速率(μ<br>mol/g.cat-sec) |
|----|----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------|------|--------------------------|
| 8A | O <sub>2</sub> | 130                    | 1                       | 500                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.593                    |
| 8B | O <sub>2</sub> | 170                    | 1                       | 500                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.515                    |
| 8C | O <sub>2</sub> | 200                    | 1                       | 100                    | 1                       | 1.16 | 0.49 | 0.613                    |
| 8D | O <sub>2</sub> | 200                    | 1                       | 300                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.687                    |
| 8E | O <sub>2</sub> | 200                    | 1                       | 500                    | 1                       | 1.16 | 0.49 | 0.791                    |
| 8F | O <sub>2</sub> | 350                    | 1                       | 100                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.472                    |
| 8G | O <sub>2</sub> | 350                    | 1                       | 300                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.535                    |
| 8H | O <sub>2</sub> | 350                    | 1                       | 500                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.688                    |
| 8I | O <sub>2</sub> | 500                    | 1                       | 100                    | 1                       | 1.16 | 0.49 | 0.354                    |
| 8J | O <sub>2</sub> | 500                    | 1                       | 300                    | 1                       | 1.11 | 0.48 | 0.305                    |

1: 反应速率数据是 5 次运转的平均值

2: 反应速率数据是 2 次运转的平均值

### 实施例 9

根据实施例 5 的方法制备载体上的钯-金催化剂, 不同之处在于, 使用氦气氛进行煅烧, 还原时用 5% H<sub>2</sub>/95% N<sub>2</sub>。在达到 500°C 后, 保持温度 1 小时。使用小规模方法测定催化剂活性, 反应速率为 0.601 μ mol/g cat.-sec。

### 实施例 10 和 11

#### 对比例 A-C

为证实在还原钯和金盐前进行煅烧可得到更好的结果, 制备五个



催化剂，并在小规模生产乙酸乙烯酯中进行比较。所有催化剂都使用相同的经浸渍的载体，其是按照实施例 1 的方法得到的。第一个催化剂（实施例 10）根据本发明的方法制备，其中在 200°C 下在氧气中煅烧经浸渍的载体，然后根据实施例 5 的方法在 500°C 下还原。第二个催化剂（实施例 11）根据本发明的方法制备，其中在用碱性甲醛还原前，在 200°C 下煅烧，所述甲醛是本领域中常规还原剂。对于碱性甲醛处理，200 g 催化剂用包含 24 ml 37% 甲醛溶液和 56 ml 0.81 N 氢氧化钠的 65 ml 溶液饱和。在室温下静置 15 分钟后，将样品加热至 66°C，并保持 30 分钟。将混合物冷却至室温，用 5 重量% 乙酸洗涤，然后连续地用温热的去离子水过夜洗涤，在 105°C 下于空气中干燥。第三个催化剂（对比例 A）省略煅烧步骤，还原反应与实施例 10 之催化剂所用的相同。第四个催化剂（对比例 B）在使用碱性甲醛还原金属盐之前不进行煅烧。第五个催化剂（对比例 C）根据第 5,194,417 号美国专利制备，其中氧化和还原一部分对比例 B 的原始催化剂。这五个催化剂分别如实施例 1 所述用乙酸钾处理进行活化，并在小规模反应中评估，测定催化剂活性。反应速率如下：

|             |   |                            |
|-------------|---|----------------------------|
| 实施例 10 的催化剂 | — | 0.647 $\mu$ mol/g cat.-sec |
| 实施例 11 的催化剂 | — | 0.396 $\mu$ mol/g cat.-sec |
| 对比例 A 的催化剂  | — | 0.456 $\mu$ mol/g cat.-sec |
| 对比例 B 的催化剂  | — | 0.309 $\mu$ mol/g cat.-sec |
| 对比例 C 的催化剂  | — | 0.270 $\mu$ mol/g cat.-sec |





从以上数据可以看出，用包括还原之前的煅烧步骤的本发明方法得到的催化剂（实施例 10 和 11）得到的反应速率明显高于相应的省略煅烧步骤制得的催化剂（对比例 A 和 B）的反应速率。同样，这些数据还显示，当还原后用类似的处理时，如对比例 C 的催化剂，不能得到更高的反应速率。

### 实施例 12

为证实用钯和金浸渍载体可改变方法的能力，进行以下实验。对于该实施例，300 g 氧化铝（5/16" 片，98%  $\alpha$ -氧化铝，孔体积为 0.23 ml/g，表面积约为 4 m<sup>2</sup>/g）在旋转盘中用 50 ml 包含 6.503 g PdCl<sub>2</sub>、3.288 g HAuCl<sub>4</sub>、4.203 g NaCl、0.752 g NaHCO<sub>3</sub> 的水溶液喷涂。混合物静置 30 分钟，然后通过用加热枪加热来除去水。载体用 75 ml 2.33 N 碳酸钠水溶液处理，然后干燥。在 200°C 下于氧气中煅烧如此得到的经浸渍的载体 1 小时。清洗除去氧气后，引入 5% 氢/95% 氮混合物，并在约 1 小时的时间内将温度升高至 500°C，然后在 500°C 和大气压下再保持 1 小时，由此还原所述催化剂。按常规方法活化，并在小规模反应器中评估其制造乙酸乙烯酯的性能，催化剂的反应速率为 0.599  $\mu$  mol/g cat.-sec。

### 实施例 13

为证实使用偏硅酸钠浸渍载体的能力，重复实施例 1 的步骤，不



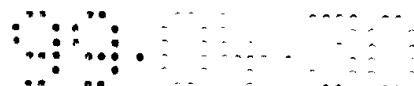
同之处在于，用 2.33 N 偏硅酸钠溶液替代碳酸钠溶液。如实施例 12 所述煅烧和还原经浸渍的载体，以得到 Pd-Au 催化剂，在用乙酸钾和氢氧化钾活化后，该催化剂在小规模反应器制造乙酸乙烯酯中的反应速率为  $0.559 \mu \text{ mol/g cat.} \cdot \text{sec}$ 。

### 实施例 14 和对比例 D 和 E

制备三个高活性的在二氧化硅-氧化铝载体上的 Pd-Au 催化剂，称为 14A、14B 和 14C。催化剂 14A 如下制备：用在 62 ml 水中包含 1.02 g  $\text{HAuCl}_4$ 、2.11 g  $\text{PdCl}_2$ 、0.25 g  $\text{NaHCO}_3$ 、和 1.40 g  $\text{NaCl}$  的溶液浸渍 100 g 二氧化硅-氧化铝载体（5 mm，球状；约 5%氧化铝；孔体积 0.62 ml/g；表面积  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ；堆积密度  $0.77 \text{ g/ml}$ ）。载体浸没在约 100 ml 的 1.05 N 碳酸钠水溶液中，静置 16 小时。通过倾析除去水后，在对流炉中于  $105^\circ\text{C}$  干燥经浸渍的载体。

5 g 按上述方式浸渍的载体在氧气流（流速  $50 \text{ ml/min}$ ；大气压）中于  $230^\circ\text{C}$  下加热 1 小时，由此进行煅烧，分解约 45% 的钯和金碳酸盐。用氦气清洗系统，除去所有痕量的氧气，然后以相同的流速和压力引入 5% 氢和 95% 氮的混合物。以  $10^\circ\text{C}$  每分钟的速率将温度升高至  $500^\circ\text{C}$ ，并在  $500^\circ\text{C}$  下保持 1 小时。用去离子水洗涤并干燥后，将催化剂浸没在包含 2.5 wt% 乙酸钾的水溶液约 40 分钟，然后干燥，由此活化所述催化剂。催化剂包含 1.16 wt% 钯和 0.39 wt% 金。

按相同的方法制备催化剂 14B 和 14C，但是改变用于处理二氧化硅-氧化铝载体的第一水溶液中的金属盐浓度，由此改变钯和金的负



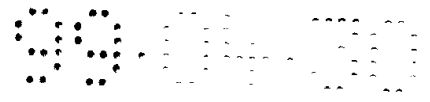
载量。催化剂 14B 包含 1.17 wt% 钯和 0.75 wt% 金，而催化剂 14C 包含 2.21 wt% 钯和 0.75 wt% 金。

为进行对比，制备另外两个催化剂，对比催化剂 D 和 E。按照与催化剂 14A 相同的步骤制备对比催化剂 D，但是在沉积期间使用 1.0 N 的碳酸钠水溶液，而且催化剂不进行煅烧，还原剂为肼。对比催化剂 E 也按照与催化剂 14A 相同的步骤制备，但是用 1.0 N 的偏硅酸钠水溶液替代碳酸钠水溶液，在用肼还原前不对催化剂进行煅烧。肼还原反应如下进行：用 35% 的肼水溶液涂敷催化剂片，然后在室温下静置 6 小时。

所有的上述催化剂，即、14A、B 和 C 以及对比催化剂 D 和 E，都使用小规模反应进行评估，测定乙酸乙烯酯的形成速率。在评估前，所有催化剂都如 14A 所述用乙酸钾进行活化。结果如下：

|         |                           |
|---------|---------------------------|
| 催化剂 14A | 0.848 $\mu$ mol/g.cat-sec |
| 催化剂 14B | 1.06 $\mu$ mol/g.cat-sec  |
| 催化剂 14C | 0.943 $\mu$ mol/g.cat-sec |
| 对比催化剂 D | 0.464 $\mu$ mol/g.cat-sec |
| 对比催化剂 E | 0.592 $\mu$ mol/g.cat-sec |

用 X-射线衍射检查催化剂 14A，图 3 是该催化剂的 X-射线衍射图谱。分别集中在 39.8 和 38.2 度  $2-\theta$  的峰相当于 Miller 111 指数平面的  $d$ -空间间隔分别为 2.265 Å 和 2.353 Å 的钯和金晶粒。



# 说明书附图

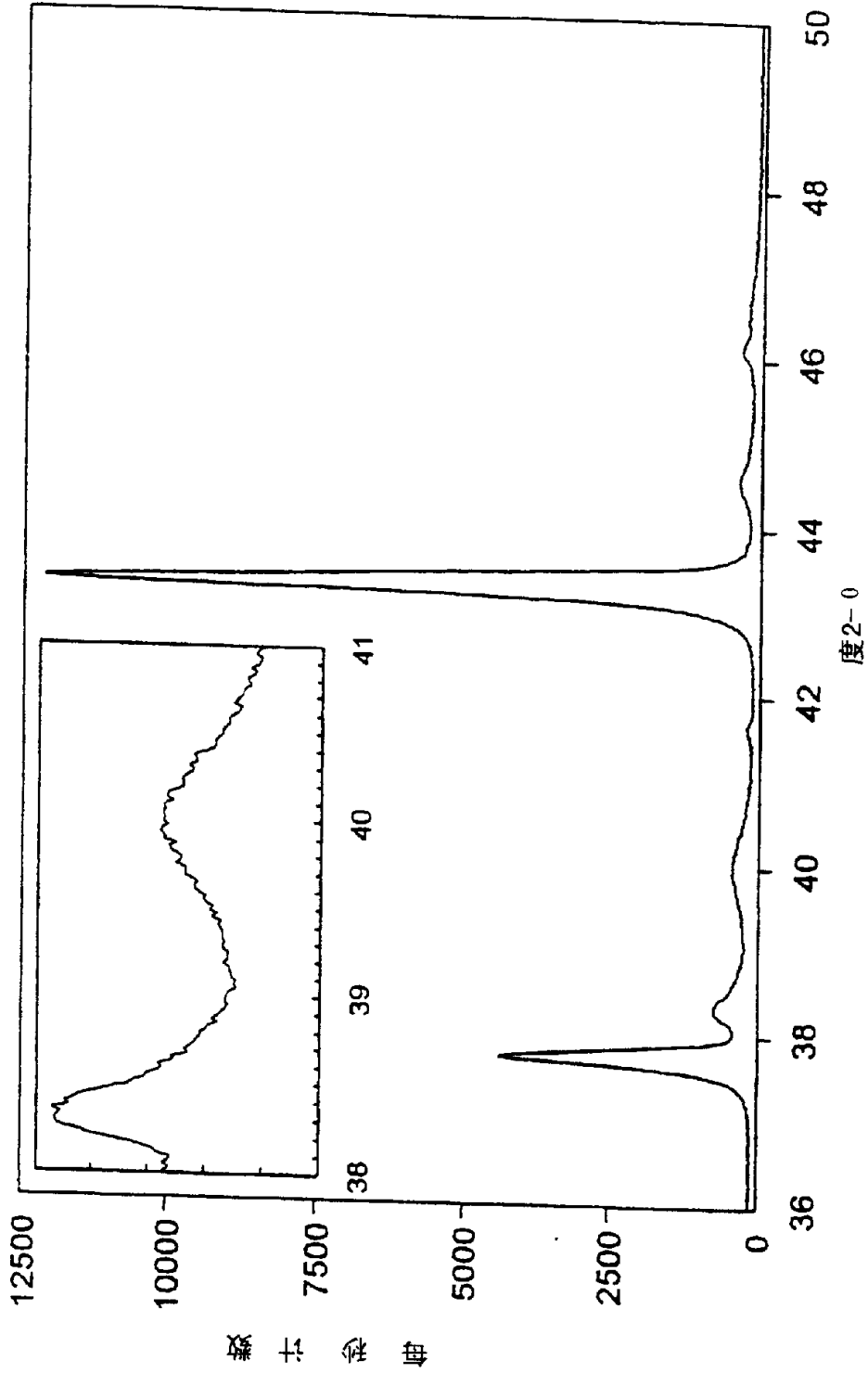


图1

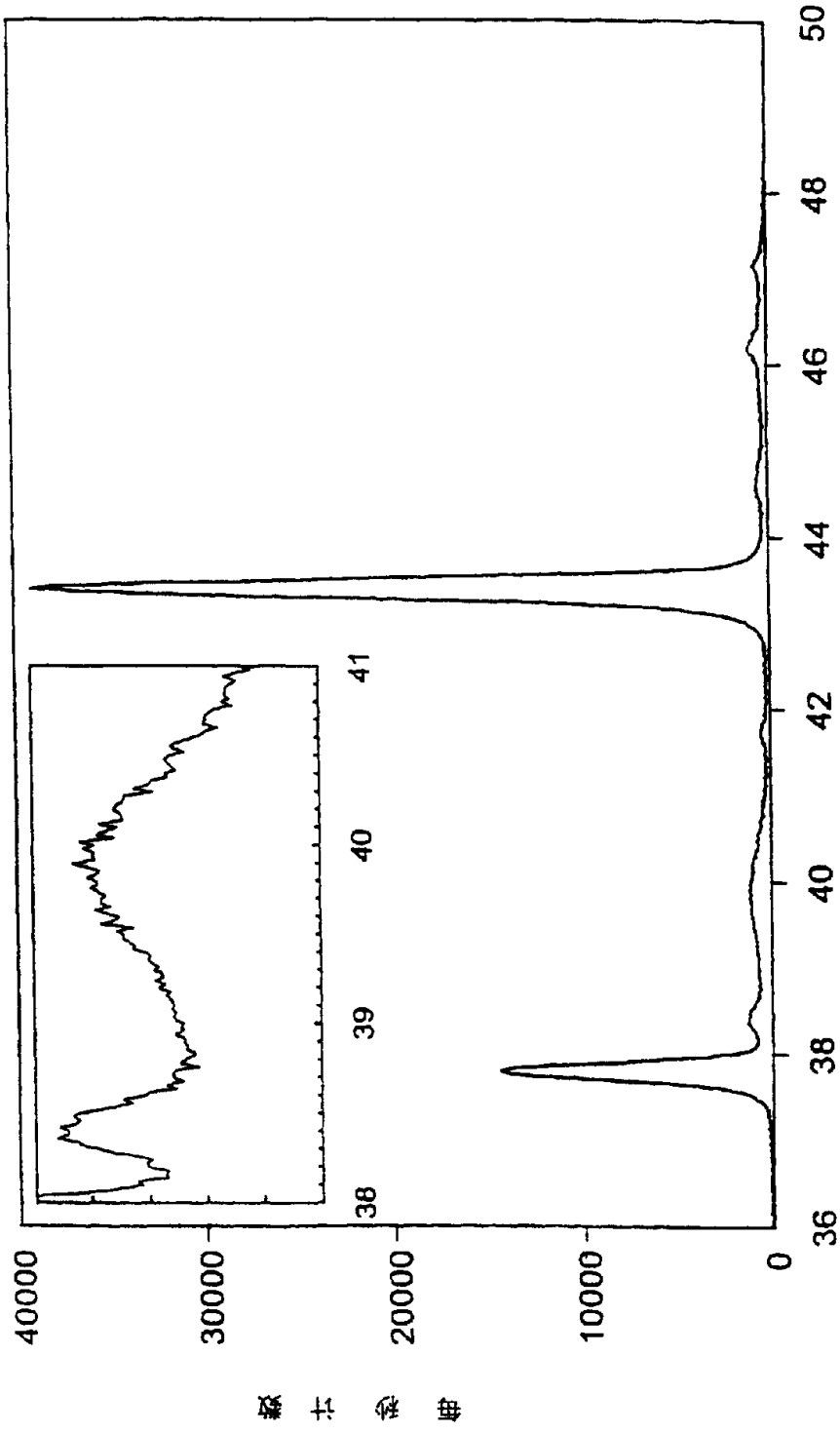
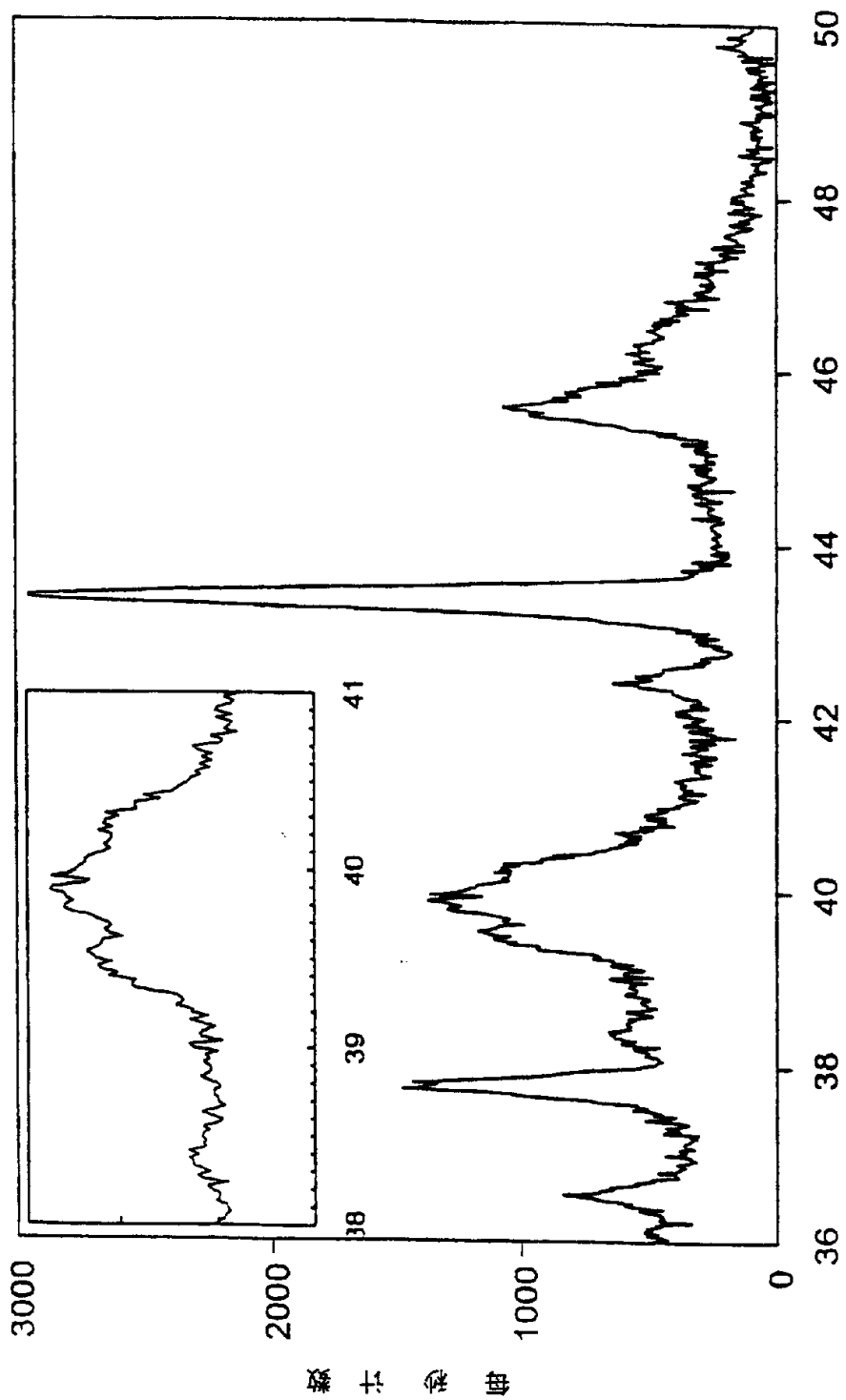


图2



度2-0

图3