

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國 ( 地 區 ) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ： ，  有  無 主 張 優 先 權

1997,11,13 60/065,316

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

## 五、發明說明 ( 1 )

相關申請案之交叉參照

不適用

有關聯邦贊助研究聲明

不適用

發明背景

### 1.發明範疇

本發明係有關具有特定特性之殼型鈀-金催化劑及其製法，該製法可有效催化烯(例如乙烯)於烷酸(例如乙酸)及氧氣之氣相反應俾於高時空產率、比活性、以及使用烯轉成烯基烷酸酯(例如乙烯轉成乙酸乙烯酯)之高度選擇性製造。

### 2.相關技藝說明

乙酸乙烯酯(VA)是一種常見高度需要用於製造聚(乙酸乙烯酯)之擔體之化學物質。此種重要的聚合物及其衍生物可廣泛地用於黏著劑、塗料及其它塗層、薄膜及積層材料。先前技術已經報告多種製造乙酸乙烯酯之方法。主要技術為乙烯與乙酸及氧氣之催化氣相反應。今日廣用於此型反應之催化劑為T.C. Bissot之美國專利第4,048,096號案所述該型表面殼型浸漬催化劑。

Bissot之美國專利第4,048,096號案揭示一種催化劑具有比活性於150°C及反應壓力於120 psig測量為每小時每克貴金屬(鈀+金)至少為83克乙酸乙烯酯。催化劑之組成為：(1)催化劑擔體粒子，具有粒子直徑約3至約7毫米以及孔隙容積約0.2至約1.5毫升/克，(2)鈀及金分布於催化劑擔

## 五、發明說明（2）

體表層，伸展入擔體內部小於約0.5毫米，鈀之存在量為約1.5至5.0克/升催化劑，以及金之存在量為約0.5至約2.25克/升催化劑，以及(3)每升催化劑約5至約60克鹼金屬乙酸鹽。鈀為活性催化劑金屬以及金為催化劑促進劑。

Bissot '096專利案之催化劑製備方法包含：(1)使用水溶性鈀及金化合物水溶液浸漬催化劑擔體，(2)沉澱水不溶性鈀及金化合物於催化劑擔體表面上，沉澱方式係經由浸漬後的催化劑擔體接觸可與水溶性鈀及金化合物反應之化合物(較佳為偏矽酸鈉)溶液而形成水不溶性鈀及金化合物，(3)經由使用還原劑處理而將水不溶性鈀及金化合物轉成鈀及金金屬於擔體表面上，(4)以水洗滌催化劑，(5)乾燥催化劑，(6)使用鹼金屬乙酸鹽促進劑(例如鉀促進劑)浸漬催化劑，以及(7)乾燥催化劑。

比較先前鈀-金支持的催化劑，Bissot '096專利案所揭示的改良包含鈀及金催化劑載荷分布於催化劑擔體表層由表面深入擔體小於0.5毫米。浸漬步驟係使用鈀及金化合物水溶液進行，而溶液總容積係占催化劑擔體吸收容積之約95至約100%。Bissot之沉澱步驟之進行方式係使用鹼金屬矽酸鹽溶液浸漬濕催化劑擔體，鹼金屬矽酸鹽之用量為於鹼金屬矽酸鹽溶液接觸催化劑擔體經歷約12至24小時後，溶液之pH為約6.5至約9.5。Bissot的全部實例中，沉澱化合物還原成為鈀金屬及金金屬係經由使用肼溶液完成。

如由研讀Bissot專利案顯然易知，乙酸乙烯酯(VA)製造業界主要考慮經常須改良催化劑的空間時間產率(STY)

### 五、發明說明 ( 3 )

及比活性(SA)。自從Bissot說明此種殼型催化劑之後，其它有多人也嚐試就時空產率、比活性、及/或選擇性方面改良催化劑。

於W.J. Barley之美國專利第5,179,056；5,189,004；及5,342,987號，報告Bissot型殼型浸漬催化劑若不含鈉則其時空產率改良；例如若Bissot型殼型浸漬催化劑其遵照'056專利案但大致不含鈉製備，或如同'004專利案若鈉含量係使用水或鉀促進劑水溶液洗滌去除，或如'987專利案係於製照的中間階段使用離子交換溶液洗滌催化劑。前述專利案中舉例說明的催化劑皆係使用肼溶液還原。美國專利第5,693,586號報告Bissot型殼型浸漬催化劑係由全鉀鹽化合物反應劑製備而具有改良之二氧化碳選擇性。本專利案中，全部範例催化劑皆係使用乙烯於150°C溫度還原。

Barley等人之美國專利第5,274,181號報告Bissot型殼型浸漬催化劑若係製備成具有鈀載荷量2.5克/升(0.33重量%)至6.1克/升(1.05重量%)，金對鈀之重量比為0.6至1.25之範圍，則就時空產率而言改良。本專利案之全部催化劑實例皆係經由與肼溶液反應還原。

美國專利第5,567,839號報告Bissot型殼型浸漬催化劑若使用銀鹽替代鈉鹽來將鈀及金化合物沉澱於殼內則時空產率改良。本專利案之全部催化劑實例皆係使用肼溶液還原。

鈀-金催化劑用於乙酸乙烯酯合成的選擇性也受鈀金屬及金金屬分布於多孔催化劑擔體基材外表面及/或內表

## 五、發明說明（4）

面的程度以及一致性影響，影響的選擇性例如為二氧化碳選擇性以及於乙烯、乙酸及氧氣相反應之氧轉化率。

試圖提供鈀金屬及金金屬一致分布於催化劑擔體上，涉及操控催化劑製備步驟及/或經由使用有多種規定孔徑之擔體基材。製備乙酸乙烯酯製造用的高度活性催化劑特別有用地改良揭示於美國專利第5,314,858號及美國專利第5,332,710號。此等參考文獻說明經由操控沉澱步驟，其中水溶性貴金屬化合物固定於擔體表面做為水不溶性化合物，改良鈀及金於擔體上分布之方法具體實施例。於美國專利第5,314,858號，固定貴金屬於擔體係利用分開二個沉澱階段達成，以防使用大為過量的固定劑。美國專利第5,332,710號說明經由以物理方式旋轉經過浸漬的催化劑擔體同時將浸漬後的擔體至少於初期沉澱期間係浸泡於反應溶液而固定貴金屬。旋轉浸漬程序獲得催化劑，其中沉澱於載劑上的金屬據稱更均勻分布於擔體表面的薄殼。此等專利案及全部催化劑實例皆係使用乙烯於150°C溫度還原。

儘管已做此等改良，但仍然持續希望開發具有甚至更為改良的乙酸乙烯酯製造型質組合的催化劑組合物。

### 發明概要

本發明係有關一種鈀-金殼型浸漬催化劑及其製法，該催化劑可有效催化乙烯與乙酸及氧氣的氣相反應俾以高時空產率、比活性數值製造乙酸乙烯酯，以及對乙烯之轉化成乙酸乙烯酯有高度選擇性。

## 五、發明說明 ( 5 )

鈰-金殼型浸漬催化劑係於氧化矽擔體上製造成具有鈰載荷量1.8至7.2克/升催化劑及金對鈰重量比0.3至2.0，催化劑之製法係經由使用鈰及金鹽或酸水溶液浸漬擔體，該水溶液較佳為高純度四氯鈰酸鉀(99.99%)及四氯金酸(99.998%)；以及進一步沉澱水不溶性鈰及金化合物於擔體表面，其沉澱方式係經由經浸漬的擔體於溶液反應，且使用鹼金屬偏矽酸鹽或鹼金屬氫氧化物或其混合物做為沉澱劑，較佳使用偏矽酸鈉溶液做為沉澱劑，而沉澱劑用量係超過中和鈰鹽及金鹽需要量的理論值。固定劑的過量係依據固定液容積之擔體酸度決定。

然後經浸漬候的擔體使用去離子水洗滌至最終傾析液於乾燥去除水後對硝酸銀試驗呈陰性反應為止。然後乾擔體帶有表面沉澱鈰及金化合物與乙烯或氫氣於高於150°C溫度反應，以及用於乙烯高達310°C以及用於氫氣高達299°C，較佳為於250°C至325°C溫度(用於乙烯)以及於250°C至299°C溫度(用於氫)反應10分鐘至1小時，直至實質上全部鈰及金含量皆被還原成為自由金屬態為止，隨後擔體使用乙酸鉀浸漬至以乾重為基準占催化劑總重6至7重量%為止。隨後將催化劑乾燥。

前述催化劑具有時空產率(STY)及比活性(SA)比其它方面皆完全相同但係使用乙烯或氫氣於150°C還原的催化劑組合物高約20-30%。於140°C至160°C溫度範圍，於氣體小時空間速度4500/小時，當於結果導致時空產率至少600克乙酸乙烯酯/升催化劑/小時的反應條件下操作時，催化

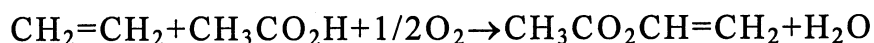
## 五、發明說明 (6)

劑將具有乙酸乙烯酯選擇性90%或以上。進一步此種催化劑具有長期操作壽命。

### 發明之詳細說明

本發明包含一種催化劑用以促進烯、烷酸、及含氧氣體之氣相反應而製造烯基烷酸酯。催化劑特別適合用於乙烯、乙酸及含氧氣體反應而製造乙酸乙烯酯。

於催化氣相反應方法中，乙烯與乙酸及氧氣於氣相使用非均質鈀-金殼型催化劑進行放熱反應，獲得乙酸乙烯酯及水：



$$\Delta\text{H}=-178\text{千焦/莫耳}$$

乙酸乙烯酯反應方法典型係於140-180°C，5-10大氣壓(atm)以及氣體小時空間速度(GHSV)約4500/小時進行。將獲得8-10%乙烯及15-40%乙酸轉化率。氧轉化率高達90%，基於乙酸及乙烯，產率分別高達99%及94%。

反應溫度為140°C至200°C。通常較佳反應溫度為140°C至180°C之範圍，以140-160°C為佳。於低於140°C之溫度，反應速率低，而難以維持乙酸於氣相。對指定催化劑而言，高於180°C，愈來愈多乙烯及乙酸進料被轉成副產物。主要副產物為二氧化碳。通常，其它副產物乙醛及乙酸乙酯之形成量為約1%或以下。

反應壓力為70-200 psig。典型，商用工廠使用的壓力為100-150 psig。壓力較高造成難以維持乙酸於氣相，而壓力低於70 psig造成反應之時空產率大減。

## 五、發明說明 ( 7 )

反應氣體之總容積以氣體小時空間速度(GHSV)表示為約3000-5000 STP升/升催化劑/小時。GHSV值較高，結果導致時空產率及比活性值增高，而未顯著降低製造乙酸乙烯酯之選擇值。因此以較高GHSV值如4500為佳。反應氣體組成，以容積%表示係於乙烯27-60%；惰性氣體15-55%；乙酸12-17%及氧氣6-8%之範圍。反應係使用大為過量的乙烯及乙酸操作。主要原因係為了防止形成可能可燃/爆炸性混合物的生成。未使用氧濃度高於約9%以防產生爆炸性混合物。較佳範圍分別為乙烯50-60%，惰性氣體20-50%，乙酸12-15%及氧6-7%。商業上使用氧氣替代空氣，且進料中的乙烯百分比提昇。

用於製造本發明之催化劑方法使用的擔體粒子為固體粒狀物質，該固體粒狀物質可浸漬以鈀、金及鉀促進劑，且於用於製造烯基烷酸酯例如乙酸乙烯酯之條件下呈惰性。此種擔體粒子例如粒狀氧化矽、氧化鋁及氧化矽-氧化鋁。以氧化矽為較佳擔體。擔體較佳具有表面積100至800平方米/克。具有平均直徑5至6毫米，表面積150至200平方米/克及孔隙容積0.6至0.7毫升/克之氧化矽珠粒，例如沙德(Sud)化學公司出售的「KA-160」為最佳擔體材料實例。

本發明方法使用的水溶性鈀及金化合物水溶液包括任何適當鈀或金化合物水溶液，例如氯化鈀(II)、鹼金屬四氯鈀(II)、硝酸鈀(II)、硫酸鈀(II)、氯化金(III)或四氯金(III)酸(HAuCl<sub>4</sub>)。但含鈉化合物較不佳，而較佳化合物為四氯鈀酸鉀及四氯金酸。但為獲得催化劑之時空產率(STY)及



## 五、發明說明 ( 8 )

比活性(SA)高值，較佳係以高純度形式利用此等較佳化合物，高純度表示99.9+%純度，且較佳為99.99%。如此，較佳使用99.99%純度的四氯鉍酸鉀及99.998%純度的四氯金酸。

鉍及金化合物用量為例如於最終催化劑提供鉍載荷量約1.8克/升至約7.2克/升，金載荷量讓催化劑之金含量相對於鉍之重量比係於0.3至2.0之範圍。較佳鉍於催化劑之載荷量係讓催化劑高於120 psig以及於140°C至約160°C之溫度範圍其提供時空產率至少約600克乙酸乙烯酯/升催化劑/小時之反應條件下操作時，具有比活性大於200克/乙酸乙烯酯/克鉍/小時。可用以獲得要求的時空產率值之鉍載荷量愈低，則對乙酸乙烯酯轉化選擇性愈高，如此鉍載荷量係以約3.0克/升至約5.4克/升之範圍為佳。

擔體以於描述為「旋轉浸漬至初期濕潤點」的過程。浸漬溶液容積較佳係相當於擔體孔隙容積之95至100%(較佳98至99%)。此種過程中，催化劑擔體浸泡於鉍-金浸漬溶液，於擔體使用可溶性貴金屬化合物浸漬的初期階段於鉍-金浸漬溶液中滾轉及旋轉。擔體於溶液的滾轉或旋轉須進行至少15分鐘，且較佳至少30分鐘至全部溶液皆被吸收為止。旋轉至少長達2小時，隨後擔體未旋轉而浸漬於密封容器內部經歷1至2小時俾完成浸漬溶液於擔體孔隙內部分布。

任何類型的旋轉或滾轉設備皆可使用，確切使用裝置並無特殊限制。但旋轉運動程度有其關鍵重要性。旋轉夠

## 五、發明說明 ( 9 )

快，讓浸漬擔體全部表面儘快均勻接觸浸漬溶液。旋轉溶液不可太苛性因而造成擔體粒子的實際磨蝕。通常，旋轉程度為約1至30 rpm，可能甚至更高，特別於旋轉開始時可較高，旋轉程度係依據確切使用的擔體、擔體用量、以及浸漬於擔體之貴金屬量決定。欲使用的轉數可有變化，也將依據使用的裝置、擔體大小及形狀、擔體類型及金屬載荷量決定。

本發明催化劑製法使用的沉澱劑包括鈉、鋰及鉀矽酸鹽及氫氧化物。較佳使用偏矽酸鈉做為沉澱劑。沉澱劑依據擔體酸度以及溶液使用溶劑決定，較佳使用含有1.1至2.5莫耳過量沉澱劑之水溶液形式。溶液之使用溶劑恰足以遮蓋擔體粒子。經浸漬後的擔體浸泡於固定溶液且讓其於室溫維持完整遮蓋(經歷1日長達約3日(約70小時))，直至達成終pH值6.5-8.8為止。鹼確切用量、固定時間及終pH係依據使用的鹼類型、擔體酸度、及貴金屬用量決定。

完成固定後，經浸漬的擔體珠粒由固定溶液中移出且使用去離子水(D.I.水)清洗。進一步於分批或連續模式進行洗滌。於室溫之進一步洗滌須連續至傾析洗液之氯離子含量低於100 ppm為止，其中最終傾析液接受硝酸銀試驗獲得陰性結果。

洗滌完成後，經浸漬的擔體珠粒經乾燥，例如於加壓空氣或氮氣烘箱於90-150°C乾燥。

本發明方法使用還原劑為乙烯或氫氣，乾燥後的浸漬擔體暴露於還原劑同時溫度維持高於150°C至至多310°C

## 五、發明說明 ( 10 )

(用於乙烯)及至多299°C(用於氫氣),較佳高於200°C及更佳高於250°C例如275°C至310°C用於乙烯及275°C至299°C用於氫氣,以及最佳於300°C用於乙烯及299°C用於氫氣,暴露時間係足夠將鈀及金完全還原成為自由金屬態的時間。通常,還原進行不超過5小時,較佳少於1小時,及更佳約10至60分鐘。

發現浸漬擔體於如此高溫還原比較由浸漬擔體合成的催化劑但其係於較低溫還原(例如150°C例如過去典型用於乙烯或氫氣還原步驟的溫度)的催化劑,催化活性顯著增高。還原溫度升高比較於150°C還原的經浸漬擔體形成的催化劑可提高催化劑的時空產率約20-30%。如此,對其它方面皆完全相同而具有0.6重量%鈀載荷量計算值以及0.5重量%經載荷量的計算值且操作而獲得時空產率600克乙酸乙烯酯/升催化劑/小時之催化劑組成物而言,由經浸漬的擔體合成且於300°C還原的催化劑可於8-10°C之較低反應溫度操作,其中對乙酸乙烯酯之轉化選擇性為92-93%,比較於150°C還原時選擇性為90%。

用於還原,經浸漬的擔體珠粒首先係於惰性氣流,如氫氣流下由室溫加熱至150°C。然後浸漬擔體於惰性氣流於150°C維持0.5小時。於此加熱期間逸放出被吸收的水。然後溫度升高至299-300°C。接著維持惰性氣流,乙烯或氫容積(較佳1-5%容積比)被導引入惰性氣流而形成還原氣體混合物,催化劑珠粒係暴露於此種還原氣體混合物。

用於還原目的,乾燥後的浸漬珠粒直接置於300°C之

## 五、發明說明 ( 11 )

加熱器內使用乙烯-惰性氣體或299°C加熱器內使用氫氣-惰性氣體流混合物。還原氣體流足夠提供催化劑金屬的完全還原，且接觸時間範圍不等。

於氣體混合物中，還原約10-15分鐘至約5小時後，惰性氣體混合物之1-5%乙烯或氫氣消失而留下純惰性氣體流，然後將珠粒冷卻為室溫。還原時間較短獲得具有較高時空產率值的催化劑；因此以約15分鐘至約1小時之較短還原時間為佳。以氫氣為較佳還原氣體。

本發明方法用以製造催化劑之鉀促進劑包括甲烷酸鹽類，以及於烯基烷酸鹽之生成反應(換言之，乙烯、烷酸及含氧氣體於催化劑存在下製造烯基烷酸酯之反應)期間可轉成烷酸鉀的任一種鉀化合物。較佳使用乙酸鉀做為促進劑，更佳以乾重為基準添加至占催化劑重量約5-10重量%程度。促進劑較佳係以水溶液形式施用。較佳係經由先前說明的「旋轉浸泡至初期濕潤點」技術而將促進劑置於經還原後且經浸漬的擔體珠粒上。

催化劑經乾燥而去除水。

### 實例

#### 催化劑之製備

除非另行指示，否則後文全部實例用於製造催化劑之原料如後：

擔體：KA160；金：四氯金酸(III)三水合物，鈦：鉀或鈉四氯鈦酸鹽(II)，99.99%；故定劑：偏矽酸鈉，無水物；氫氧化鈉；氫氧化鉀；促進劑：乙酸鉀；水：去離子

## 五、發明說明 ( 12 )

水(D.I.)，約18百萬歐姆-厘米電阻；還原劑：5% 乙烯於氮氣或5% 氫於氮氣，依指示使用。

除非另行陳明，否則後文全部實例1升催化劑之製備合成程序如後。當使用四氯鉍酸鉀以外的鉍來源或使用偏矽酸鈉以外的固定劑時，鉍鹽或固定劑用量經調整而獲得正確莫耳比。

### 1. 浸漬步驟

6.90克  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  及 12.70克  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  於 360 毫升去離子水溶液於室溫 (R.T.) 藉初期濕潤技術浸漬 600 克 (1 升) KA-160。KA-160 置於 2 升圓底瓶。將溶液傾倒於 KA-160 上後，燒瓶連接至旋轉蒸發器。然後燒瓶旋轉 5 至 10 分鐘至溶液皆被擔體吸附為止。然後停止旋轉，經浸漬的擔體保持不受干擾經歷至少 1 小時時間。該段期間含有經浸漬擔體的燒瓶加塞以防溶液由擔體表面蒸發。

### 2. 固定步驟

為了製備 0.125 M 偏矽酸鈉固定溶液，將 18.30 克偏矽酸鈉溶解於 1200 毫升去離子水 (pH 約 3.0)。

得自步驟 1 經浸漬的擔體係經由將固定溶液快速傾倒於珠粒上而與固定溶液反應。固定溶液完全覆蓋珠粒。讓固定反應於室溫進行 3 日 (約 70 小時) 至最終 pH 值 8.0-8.5。

### 3. 洗滌步驟

然後珠粒由固定溶液中移出以及使用約 4 升去離子水清洗。進一步以批次模式進行洗滌。用於進一步洗滌，共用至少 200 升去離子水。經浸漬的擔體浸沒於室溫 40 升水

## 五、發明說明 ( 13 )

中。珠粒上方的水層溫和攪拌隔夜。次日傾析去除洗滌水且換上另一份40升水。洗滌/傾析程序進行5日，俾降低氯離子含量至低於100 ppm，其中最終傾析進行硝酸銀試驗獲得陰性結果。

### 4. 乾燥步驟

然後浸漬後的擔體於加壓空氣烘箱於90-100°C乾燥隔夜。

### 5. 還原步驟

還原程序係於使用管爐加熱的玻璃或石英管進行。

經浸漬的擔體於氮氣流(流速300-330毫升/分鐘)由室溫以每分鐘5°C速率加熱至150°C。然後珠粒於150°C氮氣流下維持1小時。此加熱期間吸附的水逸放出。然後將溫度以每分鐘1.5°C速率升高至300°C(用於乙烯)或升高至299°C(用於氫)。然後維持氮氣流，以300-330毫升/分鐘流速導入5%容積比還原氣體(乙烯或氫，乙烯用於實例1-12以及氫用於實例13)於氮氣混合物。還原5小時後(實例13之時間不同)，5%乙烯(或實例13之氫)於氮氣混合物被脫離而留下純氮氣流。然後珠粒於氮氣下冷卻至室溫。

### 6. 促進步驟

經還原且經浸漬的擔體使用6-7重量%乙酸鉀(KOAc)促進。39.2-45.8克乙酸鉀於360毫升去離子水溶液用於浸漬珠粒，藉旋轉浸泡法浸泡至初期濕潤點模式。珠粒置於燒瓶內。

### 7. 終乾燥步驟

## 五、發明說明 ( 14 )

催化劑於加壓空氣烘箱於90-100°C 乾燥隔夜。

### 催化反應

除非另行指示，否則下述實例之反應器及催化劑條件如後：

### 反應器：

Zeton Altamira建造的微量反應器單元用於篩檢催化劑且設計用於伴隨的操作。氣體經由布魯克(Brooks)質量流量儀進給，乙酸係藉ISCO注射幫浦進給。以人工操控。單元係與線上氣相層析儀介面。

使用直徑3/4吋反應管，故可嵌入催化劑丸粒。催化劑載荷量典型為2.5克，連同37.5克5毫米玻璃珠做為稀釋劑。全部催化劑皆係用市售矽石類型擔體組成；沙德化學公司出售KA-160。活性成份為鈦。通常添加另一種金屬以及金以及一種促進劑亦即乙酸鉀至催化劑。催化劑屬於殼型催化劑，其中金屬係位於5毫米球體之最初0.30-0.35毫米範圍內。

### 溫度：

反應係於135至170°C 間之三種不同溫度進行。隨後為了獲得此處報告的時空產率值，基於資料點求出最小平方阿里尼斯曲線；決定140°C，150°C及160°C之時空速率值且結果報告於下表。同理，測量於三種溫度之轉成乙酸乙烯酯之選擇性，算出多項式曲線，決定140°C，150°C及160°C之選擇性值且結果報告於下表。主要副產物為二氧化碳。通常，其它副產物乙醛及乙酸乙烯酯之生成量為1%或

## 五、發明說明 ( 15 )

以下。

壓力：

如下表結果報告，反應壓力為120 psig或50 psig。典型，商用工廠使用的壓力為100-150 psig。部份使用本發明催化劑之操作回合係於120 psig反應壓力進行。由於於120 psig之質量傳輸問題，故於實驗室中催化劑表現比50 psig高。後來各系列回合壓力維持於50 psig。發現於50 psig壓力之催化劑之時空產率約為於120 psig操作時催化劑之時空產率之半。

流速：

反應氣體總容積(GHSV)維持於4,500 STP升/升催化劑/小時。本實例使用之初容積%為55% 乙烯，26.0% 氮，12.5% 乙酸及6.5% 氧。本例中氧係呈20% 氧-80% 氮之攪合物導入。用於評估2.5克全珠粒，流速為：乙烯179標準立方厘米(sccm)，20% 氧106 sccm，及乙酸40.75 sccm。氣體流速藉布魯克質量流量控制器控制與測量於0-500 sccm之範圍。

乙酸呈液體進給，流速藉ISCO幫浦控制而獲得最低流速0.1微升/分鐘(液體)。乙酸液體經氣化，氣化方式係以將乙酸液體連同乙烯及氧/氮導引入150°C之混合T字形。然後乙酸(蒸氣)及其它氣體於靜態線上混合機混合隨後再送入反應器。

可燃性：

乙烯與氧混合物的可燃限度隨溫度、壓力及組成決



## 五、發明說明 ( 16 )

定。可燃性藉額外成份例如乙酸及氫氣遷移。通常，反應器入口之氧濃度係占不含乙酸混合物 $\leq 9$ 容積%。利用來自質量流量器之電輸出的PLC電能用於防止形成可燃性乙烯-氧混合物。

催化劑結果表<sup>1,2</sup>

實例編號	來源	鈦計算值 (實測值)	金計算值 (實測值)	溫度 $^{\circ}\text{C}$
1. (SMS)	99.998% $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.59)	0.52 (0.26)	150
2. (SMS)	99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.56)	0.52 (0.26)	150
3. (SMS)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.54)	0.52 (0.39)	150
4. (KOH)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.54)	0.52 (0.36)	150
5. (NaOH)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.54)	0.52 (0.28)	150
5a. (NaOH)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.54)	0.52 (0.28)	300
6. (SMS)	98% $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.63)	0.52 (0.25)	150
7. (SMS)	98% $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (NA)	0.52 (NA)	300
7a. (SMS)	98% $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (NA)	0.52 (NA)	500
8. (SMS)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.71)	2.4 (0.86)	150
8a. (SMS)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.71)	2.4 (0.86)	150
9. (SMS)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.58)	0.52 (0.36)	150
9a. (SMS)	99.99% $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	0.63 (0.58)	0.52 (0.36)	150

## 五、發明說明 ( 17 )

實例編號	反應壓力 (PSIG)	反應溫度 °C	乙酸乙烯酯 選擇性 (%)	時空產率
1. (SMS)	120	140	94.7	220
		150	92.4	322
		160	89.5	470
2. (SMS)	120	140	94.6	205
		150	93.1	320
		160	90.2	495
3. (SMS)	120	140	94.7	280
		150	93.4	385
		160	91.2	530
4. (KOH)	120	140	94.2	288
		150	92.2	394
		160	90.2	500
5. (NaOH)	120	140	94.3	270
		150	93.3	378
		160	91.2	528
5a. (NaOH)	120	140	95.2	320
		150	93.8	420
		160	91.3	555
6. (SMS)	120	140	94.7	193
		150	92.8	309
		160	90.9	425
7. (SMS)	120	140	94.7	265
		150	91.9	391
		160	89.1	516
7a. (SMS)	120	140	0	0
		150	0	0
		160	0	0
8. (SMS)	120	140	92.6	455
		150	92.3	500
		160	90.9	560
8a. (SMS)	50	140	94.6	216
		150	93.3	270
		160	91.7	340
9. (SMS)	120	140	94.4	300
		150	92.4	430
		160	90.0	610
9a. (SMS)	50	140	94.5	150
		150	93.4	220
		160	90.2	310

1.於第一欄，使用的固定劑標示為SMS，NaOH或KOH  
分別表示偏矽酸鈉、氫氧化鈉及氫氧化鉀。

## 五、發明說明 ( 18 )

2.於第三及第四欄，列舉鈀及金之目標濃度，但括號數目係藉ICP分析測得之鈀及金測量值。

催化劑結果表<sup>1,2</sup>

實例編號	來源	鈀計算值 (實測值)	金計算值 (實測值)	溫度 °C
10. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	150
10a. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	300
10b. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.63)	0.52 (0.42)	350
11. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	150
11a. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	275
11b. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	300
11c. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.58)	0.52 (0.39)	325
12. (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.96 (NA)	0.76 (NA)	300
				299°C 氫
				10分鐘
13 (SMS)	99.99% K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0.63 (0.53)	0.52 (0.34)	15分鐘
				30分鐘
				1小時
				5小時

## 五、發明說明 ( 19 )

實例編號	反應壓力 (PSIG)	反應溫度 <sup>°C</sup>	乙酸乙烯酯 選擇性(%)	時空產率
10. (SMS)	50	140	94.8	185
		150	93.1	252
		160	91.3	343
10a. (SMS)	50	140	94.3	260
		150	92.6	321
		160	90.0	413
10b. (SMS)	50	140	93.6	49
		150	92.9	98
		160	91.0	176
11. (SMS)	50	140	95.2	165
		150	93.9	230
		160	91.4	320
11a. (SMS)	50	140	94.6	220
		150	93.0	280
		160	90.6	365
11b. (SMS)	50	140	94.1	235
		150	92.9	310
		160	90.4	405
11c. (SMS)	50	140	94.4	120
		150	92.9	184
		160	90.4	278
12. (SMS)	50	140	91.6	211
		150	89.5	319
		160	83.4	420
13 (SMS)	50	150	92.3	430
		150	91.7	412
		150	91.5	394
		150	91.4	420
		150	90.9	420

1.於第一欄，使用的固定劑標示為SMS，NaOH或KOH分別表示偏矽酸鈉、氫氧化鈉及氫氧化鉀。

2.於第三及第四欄，列舉鈮及金之目標濃度，但括號數目係藉ICP分析測得之鈮及金測量值。

實例1-5顯示使用偏矽酸鈉、氫氧化鈉及氫氧化鉀做為固定劑可獲得良好乙酸乙烯酯催化劑。使用的金來源為得

## 五、發明說明 ( 20 )

自亞力須(Aldrich)公司之ACS級四氯金酸(III)三水合物，用於全部實例(1-13)。鈀的來源不同。實例3-5顯示高純度(99.99%) $K_2PdCl_4$ 獲得比實例2之較低純度(99%) $K_2PdCl_4$ 以及實例1之高純度之 $Na_2PdCl_4$ 更高的時空產率。

實例5及5a顯示當使用氫氧化鈉做為固定劑以及使用(99.99%) $K_2PdCl_4$ 做為鈀來源時，於300°C還原催化劑比較於150°C的效果。實例中製造一批經浸漬的擔體，分成二份用以於二種還原溫度還原。實例5a之催化劑係使用300°C還原，顯示較高時空產率。於160°C反應溫度提高約5%。但於140°C操作溫度提高超過18%。

實例6、7及7a係同樣使用低純度(98%) $Na_2PdCl_4$ 使用偏矽酸鈉做為固定劑進行。差異為經浸漬後的擔體係使用乙烯於150°C、300°C及500°C還原。此等實例顯示即使使用較低純度鈉鹽，於300°C還原比較於150°C仍可獲得時空產率的大為改良。但當經浸漬的擔體係於500°C還原時，活性降為0。

實例8、8a、9、9a顯示於二種反應壓力，120及50 psig評比催化劑所得結果。於實例8及9於120 psig，時空產率約為於50 psig及反應溫度140°C或150°C操作的實例8a及9a之兩倍。帶有金載荷量高之實例8屬於於120 psig及160°C反應溫度之質量移轉限度僅提供時空產率邊際升高(12%)的案例。其餘實例，反應壓力維持於50 psig俾克服於實驗室之此種質量移轉問題。

實例10、10a、10b顯示使用偏矽酸鈉做為固定劑及高

## 五、發明說明 ( 21 )

純度(99.99%) $K_2PdCl_4$ 做為鈀來源製備的催化劑所得結果。於 $300^\circ C$ 進行乙烯還原，結果所得催化劑製造乙酸乙烯酯之時空產率比於 $150^\circ C$ 還原催化劑高20-40%。實例10b顯示使用乙烯於 $350^\circ C$ 還原，活性大減。

實例11、11a、11b、11c顯示以相同方式製備但乙烯還原溫度由 $150^\circ C$ 改變至 $325^\circ C$ 製備催化劑所得結果。效能最佳的催化劑為由接近 $300^\circ C$ 還原的經浸漬的擔體合成的催化劑。

實例12為一種催化劑，其中鈀及金載荷量分別升高至目標值0.96%及0.76%，乙烯還原溫度為 $300^\circ C$ 。時空產率良好，但對乙酸乙烯酯之選擇性比實例11b更低。

實例13顯示由經浸漬的擔體於氫氣(5%氫於氮氣)由 $299^\circ C$ 還原不等時間製成的催化劑的效能。

雖然已經就細節說明本發明之特定具體實施例用以舉例說明，但可未悖離隨附之申請專利範圍界定之本發明之精髓及範圍做出多種修改。

四、中文發明摘要（發明之名稱：**製造催化劑之方法及製造乙酸乙酯之方法**）

一種鈀-金殼型浸漬催化劑係製造於氧化矽擔體上，具有鈀載荷量為1.8克/升催化劑至約7.2克/升，以及金對鈀重量比於0.3至2.0，其製法係經由使用鈀鹽及金鹽或酸水溶液浸漬擔體，以及隨後使用鹼金屬矽酸鹽或氫氧化物溶液將水不溶性鈀及金化合物沉澱於其上，然後乾燥，表面沉澱的鈀及金化合物基於由與乙烯或氫於高於150°C至310°C溫度使用高達299°C氫氣還原至實質上全部鈀及金含量皆還原成自由態金屬為止，隨後擔體以乙酸鉀浸漬至占總催化劑重量6至7重量%的程度。用於製造乙酸乙烯酯

（續下頁）

英文發明摘要（發明之名稱：**A PROCESS FOR PRODUCING A CATALYST AND A PROCESS FOR PRODUCTION OF VINYL ACETATE**）

A shell impregnated catalyst of Pd-Au produced on a silica support to have a Pd loading of 1.8 g/L of catalyst to about 7.2 g/L and a Au to Pd weight ratio of 0.3 to 2.0 by impregnating the support with aqueous solutions of palladium and gold salts or acids and thereafter precipitating water insoluble compounds of Pd and Au on the with alkali metal silicate or hydroxide solutions, then dried, and the surface precipitated compounds of Pd and Au are then reduced by reaction with ethylene or hydrogen at a temperature of greater than 150° C up to 310° C or with hydrogen up to 299° C until substantially all of the Pd and Au contents are reduced to a free metal state, after which the support is impregnated with potassium acetate to an extent of 6 to 7 weight percent of the weight of the total catalyst. For production of vinyl acetate

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

(承上頁)

(VA), 此種催化劑具有時空產率(STY)及比活性(SA)比下述催化劑組合物高約20-30%, 該種催化劑組合物之其它方面皆相同但係由浸漬擔體形成, 製造條件係於150°C以及於140°C至160°C之溫度範圍以氣體小時空間速度4500/小時製成, 後述催化劑組合物當於可獲得時空產率至少600反應條件下操作時, 於120 psig具有乙酸乙烯酯選擇性90%或以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 英文發明摘要(發明之名稱: )

(VA) such catalyst has a space-time yield (STY) and specific activity (SA) about 20-30% greater than an otherwise identical catalyst composition that is formed from impregnated support reduced at 150° C, and in a temperature range of 140° C to 160° C at a gas hourly space velocity of 4500/hr will at 120 psig exhibit a VA selectivity of 90 % or greater when operated under reaction conditions that result in a STY of at least 600.



公告本

申請日期	90. 7. 11
案 號	90116948
類 別	B01J 23/46 Co7c 5/235

年 月 日  
91. 11. - 7 補充  
A4  
C4

527214

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
第90116948號修正本 修正日期：91年11月		
一、發明名稱	中 文	製造催化劑之方法及製造乙酸乙烯酯之方法
	英 文	A PROCESS FOR PRODUCING A CATALYST AND A PROCESS FOR PRODUCTION OF VINYL ACETATE
二、發明人	姓 名	艾拉 K. 柯漢馬梅多瓦
	國 籍	亞塞拜然
	住、居所	美國德州糖地夏田區2006號
三、申請人	姓 名 (名稱)	沙烏地阿拉伯商·沙烏地基礎工業公司
	國 籍	沙烏地阿拉伯
	住、居所 (事務所)	沙烏地阿拉伯利雅德市郵政信箱5101號
	代 表 人 姓 名	阿伯道拉曼 S. 歐尤貝德

裝 訂 線

## 六、申請專利範圍

第90116948號申請案申請專利範圍修正本

修正日期：91年11月

1. 一種製造催化劑之方法，該催化劑係催化烯、烷酸及含氧氣體反應而製造烯基烷酸酯，該催化劑包含擔體粒子浸漬有鈮、金及烷酸鉀，該方法包含下列步驟：
  - (a)以水溶性鈮及金化合物水溶液浸漬擔體粒子；
  - (b)使用鹼金屬矽酸鹽及氫氧化物做為沉澱劑，由溶液中沉澱水不溶性鈮及金化合物至擔體粒子上；
  - (c)以水洗滌沉澱擔體至洗滌水傾析物對硝酸鹽試驗呈陰性反應為止；
  - (d)乾燥經洗滌且經沉澱的擔體；
  - (e)使用乙烯做為還原劑於高於 $150^{\circ}\text{C}$ 至 $310^{\circ}\text{C}$ 溫度、或使用氫做為還原劑於高於 $150^{\circ}\text{C}$ 至 $299^{\circ}\text{C}$ 溫度，將沉澱於擔體粒子上之水不溶性鈮及金化合物轉成鈮及金於擔體粒子；
  - (f)進一步以烷酸鉀浸漬擔體粒子至擔體粒子之初濕潤點；以及
  - (g)乾燥催化劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑載荷有1.0至4.5重量%鉀。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該催化劑係以乙烯於 $200^{\circ}\text{C}$ 至 $310^{\circ}\text{C}$ 溫度還原。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該催化劑係以氫於 $200^{\circ}\text{C}$ 至 $299^{\circ}\text{C}$ 溫度還原。

## 六、申請專利範圍

5. 一種製造催化劑之方法，該催化劑係催化乙烯、乙酸及含氧氣體反應而製造乙酸乙烯酯，該催化劑包含擔體粒子浸漬有鈀，金及乙酸鉀，該方法包含下列步驟：
- (a)以鈀及金鹽類及酸類水溶液浸漬擔體粒子；
  - (b)使用鹼金屬偏矽酸鹽類或鹼金屬氫氧化物或其混合物做為沉澱劑，由溶液沉澱水不溶性鈀及金化合物於擔體粒子；
  - (c)以水洗滌沉澱擔體至洗滌水傾析物對硝酸鹽試驗呈陰性反應為止；
  - (d)乾燥經洗滌且經沉澱的擔體；
  - (e)使用乙烯做為還原劑於高於 $150^{\circ}\text{C}$ 至 $310^{\circ}\text{C}$ 溫度、或使用氫做為還原劑於高於 $150^{\circ}\text{C}$ 至 $299^{\circ}\text{C}$ 溫度，將沉澱於擔體粒子上之水不溶性鈀及金化合物轉成鈀及金於擔體粒子；
  - (f)進一步以乙酸鉀浸漬擔體粒子；以及
  - (g)乾燥催化劑。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該鈀鹽為具有99.99%純度之四氯鈀酸鉀。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該金酸為具有99.998%純度之四氯金酸。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該催化劑載荷0.5至1.2重量%鈀。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該催化劑載荷0.3至2.4重量%金。

## 六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該催化劑載荷1.0至4.5重量%鉀。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該經浸漬的擔體係使用乙烯於250°C至310°C溫度還原。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該催化劑係使用氫於200°C至299°C溫度還原。
13. 一種製造乙酸乙烯酯之方法，該方法係經由包含乙烯、乙酸及氧之反應性氣體組合物經催化的氣相反應於時空產率值於50 psig至少為300克乙酸乙烯酯/升催化劑/小時以及於120 psig時至少為600克乙酸乙烯酯/升催化劑/小時製造乙酸乙烯酯，該方法包含下列步驟：
  - (a) 將該反應氣體混合物送至接觸催化劑，該催化劑係經由下述步驟製造：
    - (1) 以鈹及金鹽類及酸類水溶液浸漬擔體粒子；
    - (2) 使用鹼金屬偏矽酸鹽類或鹼金屬氫氧化物或其混合物做為沉澱劑，由溶液沉澱水不溶性鈹及金化合物於擔體粒子；
    - (3) 以水洗滌沉澱擔體至洗滌水傾析物對硝酸鹽試驗呈陰性反應為止；
    - (4) 乾燥經洗滌且經沉澱的擔體；
    - (5) 使用乙烯做為還原劑於高於150°C至310°C溫度、或使用氫做為還原劑於高於150°C至299°C溫度，將沉澱於擔體粒子上之水不溶性鈹及金化合物轉成鈹及金於擔體粒子；

## 六、申請專利範圍

(6)進一步以乙酸鉀浸漬擔體粒子；以及

(7)乾燥催化劑；以及

(b)將反應氣體混合物維持於或低於160°C溫度。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該鈇鹽為99.99%純度之四氯鈇酸鉀。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該金酸為純度99.998%之四氯金酸。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該催化劑載荷0.5至1.2重量%鈇。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該催化劑載荷0.3至2.4重量%金。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該催化劑載荷1.0至4.5重量%鉀。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該催化劑係250°C至310°C溫度使用乙烯還原。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該催化劑係於200°C至299°C溫度使用氫還原。