(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7685138号
(P7685138)

(45)発行日　令和7年5月29日(2025.5.29)

(24)登録日　令和7年5月21日(2025.5.21)

(51)国際特許分類

C07C 67/04 (2006.01)	C07C	67/04		
C07C 69/14 (2006.01)	C07C	69/14		
B01J 23/30 (2006.01)	B01J	23/30	Z	
B01J 23/652 (2006.01)	B01J	23/652	Z	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B	61/00	300	

FI

請求項の数　5　（全12頁）

(21)出願番号　特願2023-567579(P2023-567579)
(86)(22)出願日　令和4年10月24日(2022.10.24)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/039570
(87)国際公開番号　WO2023/112488
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
審査請求日　令和6年1月10日(2024.1.10)
(31)優先権主張番号　特願2021-203661(P2021-203661)
(32)優先日　令和3年12月15日(2021.12.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　524325812
クラサスケミカル株式会社
大分県大分市大字中ノ洲２番地
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100146466
弁理士　高橋 正俊
(74)代理人　100202418
弁理士　河原 肇
(74)代理人　100210697
弁理士　日浅 里美
(72)発明者　板垣 真太朗
東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　酢酸エチルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒の存在下で、エチレンと酢酸とを反応させて酢酸エチルを製造する方法であって、
前記触媒におけるパラジウム濃度を０．１～１４質量ｐｐｂの範囲とする、酢酸エチルの製造方法。
【請求項２】
前記ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸又はリンタングステン酸である、請求項１に記載の酢酸エチルの製造方法。
【請求項３】
前記担体がシリカである、請求項１又は２に記載の酢酸エチルの製造方法。
【請求項４】
前記反応の前に、前記触媒におけるパラジウム濃度を測定する工程を含む、請求項１又は２に記載の酢酸エチルの製造方法。
【請求項５】
前記反応の前に、前記触媒におけるパラジウム濃度を測定する工程を含み、パラジウム濃度が０．１～１４質量ｐｐｂの範囲である触媒のみを反応に供する、請求項１又は２に記載の酢酸エチルの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒を用いた酢酸エチルの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
気相接触反応により、低級脂肪族カルボン酸と低級オレフィンから、相当するエステルを製造できることはよく知られている。この反応において、ヘテロポリ酸又はその塩を担体に担持させた担持型触媒が有用であることもよく知られている（特許文献１）。
【０００３】
触媒を用いた工業的な製造プロセスにおいては、原料から導かれる不純物や反応により生成する副生物が触媒劣化を引き起こす原因となり、ひいては反応成績の低下に繋がるなどの問題が発生することがある。特に、循環系を持つプロセスで連続的に運転を行った場合、系内に様々な不純物や副生物が蓄積し、それらの影響で触媒劣化が進行し、更なる副反応を促進するという悪循環に陥る等の問題点がある。
【０００４】
担持型ヘテロポリ酸触媒を用いたエステル類の合成反応における触媒劣化抑制の解決策のひとつとして、供給原料に含まれるアセチレン類、ハロゲン類、アルデヒド類、塩基性窒素化合物、及び金属もしくは金属化合物を、実質的にフリーにすることが知られている（特許文献２～６）。
【０００５】
触媒反応では、原材料、実験器具、及び工業規模の製造装置に含まれる、質量ｐｐｍ又は質量ｐｐｂオーダーの低濃度の貴金属により、反応が進行することがある。例えば、非特許文献１では、炭酸ナトリウム中に含まれる質量ｐｐｂオーダーのパラジウムにより、鈴木・宮浦カップリング反応が進行することが報告されている。また、非特許文献２では、使用済みのＰＴＦＥ製撹拌子に含まれる極微量の金属により、鈴木・宮浦カップリング反応が進行することが報告されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【文献】特開平０９－１１８６４７号公報
【文献】特開２００４－１８４０４号公報
【文献】特開２００４－８３４７３号公報
【文献】特開平１１－２６９１２６号公報
【文献】特表２００２－５２０３８０号公報
【文献】特表２００２－５２０３８１号公報
【非特許文献】
【０００７】
【文献】Ｔｈｅ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、７０巻、ｐ．１６１－１６８（２００５年）．
【文献】ＡＣＳ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ、９巻、ｐ．３０７０－３０８１（２０１９年）．
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
極微量の貴金属コンタミによる予期せぬ反応を抑制するためには、先行技術に記載の供給原料中だけではなく、触媒等に含まれる貴金属成分を管理する必要がある。しかしながら、エチレンと酢酸とを反応させる酢酸エチルの製造に用いるヘテロポリ酸触媒系における、微量の貴金属成分の触媒毒としての作用については不明であった。
【０００９】
本発明は、エチレンと酢酸とを反応させる酢酸エチルの製造方法において、副反応の進行を抑制し、長時間、連続的に安定した運転が可能な、酢酸エチルの製造方法を提供する

ものである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、鋭意検討の結果、担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒の存在下、エチレンと酢酸とを反応させる酢酸エチルの製造方法において、触媒におけるパラジウム濃度を０．１～１４質量ｐｐｂの範囲に制御することで、副反応の進行が抑えられ、ひいては長時間、連続的に安定した運転が可能となることを見出し、本発明を完成させた。
【００１１】
すなわち本発明は以下の［１］～［４］に関する。
［１］
担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒の存在下で、エチレンと酢酸とを反応させて酢酸エチルを製造する方法であって、
前記触媒におけるパラジウム濃度を０．１～１４質量ｐｐｂの範囲とする、酢酸エチルの製造方法。
［２］
前記ヘテロポリ酸が、ケイタングステン酸又はリンタングステン酸である、［１］に記載の酢酸エチルの製造方法。
［３］
前記担体がシリカである、［１］又は［２］に記載の酢酸エチルの製造方法。
［４］
前記反応の前に、前記触媒におけるパラジウム濃度を測定する工程を含む、［１］～［３］のいずれかに記載の酢酸エチルの製造方法。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、エチレンと酢酸とを反応させる酢酸エチルの製造方法において、副反応の進行を抑制し、長時間、連続的に安定した運転が可能な、酢酸エチルの製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、その精神と実施の範囲内において様々な応用が可能である。
【００１４】
一実施形態の酢酸エチルの製造方法は、担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒の存在下で、エチレンと酢酸とを反応させて酢酸エチルを製造する方法であって、特定のパラジウム濃度を有する触媒を用いる酢酸エチルの製造方法である。
【００１５】
＜酢酸エチル製造用触媒＞
［酢酸エチル製造用触媒の製造］
一実施形態において、酢酸エチルは、固体酸触媒を用い、エチレンと酢酸とを気相中で反応させることにより製造される。酢酸エチル製造用の固体酸触媒は、触媒の主要な活性成分として、ヘテロポリ酸又はその塩（本開示において「ヘテロポリ酸塩」ともいう。）を含み、ヘテロポリ酸又はその塩が担体に担持されたものが用いられる。本開示においては、ヘテロポリ酸又はその塩が担体に担持されたものを、単に「触媒」という。
【００１６】
［ヘテロポリ酸及びその塩］
ヘテロポリ酸とは、中心元素及び酸素が結合した周辺元素からなる酸である。中心元素は、通常ケイ素又はリンであるが、元素の周期表の第１族～第１７族の多種の元素から選ばれる任意の１つから選択することができる。
【００１７】

ヘテロポリ酸を構成する中心元素としては、例えば、第二銅イオン；二価の、ベリリウム、亜鉛、コバルト、又はニッケルのイオン；三価の、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、リン、ビスマス、クロム、又はロジウムのイオン；四価の、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムのイオン、及び他の希土類イオン；五価の、リン、ヒ素、バナジウム、アンチモンのイオン；六価のテルルイオン；及び七価のヨウ素イオンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００１８】

また、周辺元素の具体例としては、タングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、及びタンタルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００１９】

このようなヘテロポリ酸は、「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」、又は「酸化金属クラスター」として知られている。よく知られているアニオン類のいくつかの構造には、この分野の研究者本人にちなんだ名前が付けられたものがあり、例えば、ケギン（Ｋｅｇｇｉｎ）型構造、ウエルス－ドーソン（Ｗｅｌｌｓ－Ｄａｗｓｏｎ）型構造、及びアンダーソン－エバンス－ペアロフ（Ａｎｄｅｒｓｏｎ－Ｅｖａｎｓ－Ｐｅｒｌｏｆｆ）型構造が知られている。詳しくは、「ポリ酸の化学」（社団法人日本化学会編、季刊化学総説Ｎｏ．２０、１９９３年）の記載を参照できる。ヘテロポリ酸は、通常、高分子量であり、例えば、７００～８５００の範囲の分子量を有し、その単量体だけでなく、二量体錯体をも含む。

【００２０】

ヘテロポリ酸の塩は、上記のヘテロポリ酸の水素原子の一部又は全てを置換した金属塩又はオニウム塩であれば、特に制限はない。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、バリウム、銅、銀、及びガリウムの金属塩、並びにアンモニウム塩等のオニウム塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００２１】

触媒として用いることができるヘテロポリ酸としては、例えば、以下が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ケイタングステン酸　$H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot xH_2O$

リンタングステン酸　$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot xH_2O$

リンモリブデン酸　$H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot xH_2O$

ケイモリブデン酸　$H_4[SiMo_{12}O_{40}]\cdot xH_2O$

ケイバナドタングステン酸　$H_{4+n}[SiV_nW_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

リンバナドタングステン酸　$H_{3+n}[PV_nW_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

リンバナドモリブデン酸　$H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

ケイバナドモリブデン酸　$H_{4+n}[SiV_nMo_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

ケイモリブドタングステン酸　$H_4[SiMo_nW_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

リンモリブドタングステン酸　$H_3[PMo_nW_{12-n}O_{40}]\cdot xH_2O$

（式中、ｎは１～１１の整数であり、ｘは１以上の整数である。）

【００２２】

ヘテロポリ酸としては、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸、又はリンバナドタングステン酸が好ましく、ケイタングステン酸又はリンタングステン酸がより好ましい。

【００２３】

このようなヘテロポリ酸の合成方法としては、特に制限はなく、どのような方法を用いてもよい。例えば、モリブデン酸又はタングステン酸の塩とヘテロ原子の単純酸素酸又はその塩を含む酸性水溶液（ｐＨ１～ｐＨ２程度）を熱することによって、ヘテロポリ酸を得ることができる。ヘテロポリ酸化合物は、例えば、生成したヘテロポリ酸水溶液から金属塩として晶析分離して単離することができる。

【００２４】

ヘテロポリ酸の製造の具体例は、「新実験化学講座８　無機化合物の合成（ＩＩＩ）」（社団法人日本化学会編、丸善株式会社発行、昭和５９年８月２０日、第３版）の１４１３頁に記載されているが、これに限定されるものではない。合成したヘテロポリ酸の構造確認は、化学分析のほか、Ｘ線回折、ＵＶ又はＩＲスペクトルの測定により行うことができる。

【００２５】

ヘテロポリ酸塩の好ましい例としては、上記の好ましいヘテロポリ酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、銅塩、銀塩、ガリウム塩、及びアンモニウム塩が挙げられる。

【００２６】

ヘテロポリ酸塩の具体例としては、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸のセシウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の銀塩、ケイタングステン酸のガリウム塩；リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸のセシウム塩、リンタングステン酸の銅塩、リンタングステン酸の銀塩、リンタングステン酸のガリウム塩；リンモリブデン酸のリチウム塩、リンモリブデン酸のナトリウム塩、リンモリブデン酸のセシウム塩、リンモリブデン酸の銅塩、リンモリブデン酸の銀塩、リンモリブデン酸のガリウム塩；ケイモリブデン酸のリチウム塩、ケイモリブデン酸のナトリウム塩、ケイモリブデン酸のセシウム塩、ケイモリブデン酸の銅塩、ケイモリブデン酸の銀塩、ケイモリブデン酸のガリウム塩；ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸のセシウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の銀塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸のセシウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の銀塩、リンバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドモリブデン酸のリチウム塩、リンバナドモリブデン酸のナトリウム塩、リンバナドモリブデン酸のセシウム塩、リンバナドモリブデン酸の銅塩、リンバナドモリブデン酸の銀塩、リンバナドモリブデン酸のガリウム塩；ケイバナドモリブデン酸のリチウム塩、ケイバナドモリブデン酸のナトリウム塩、ケイバナドモリブデン酸のセシウム塩、ケイバナドモリブデン酸の銅塩、ケイバナドモリブデン酸の銀塩、ケイバナドモリブデン酸のガリウム塩を挙げることができる。

【００２７】

ヘテロポリ酸塩としては、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩、ケイタングステン酸のセシウム塩、ケイタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸の銀塩、ケイタングステン酸のガリウム塩；リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸のセシウム塩、リンタングステン酸の銅塩、リンタングステン酸の銀塩、リンタングステン酸のガリウム塩；リンモリブデン酸のリチウム塩、リンモリブデン酸のナトリウム塩、リンモリブデン酸のセシウム塩、リンモリブデン酸の銅塩、リンモリブデン酸の銀塩、リンモリブデン酸のガリウム塩；ケイモリブデン酸のリチウム塩、ケイモリブデン酸のナトリウム塩、ケイモリブデン酸のセシウム塩、ケイモリブデン酸の銅塩、ケイモリブデン酸の銀塩、ケイモリブデン酸のガリウム塩；ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩、ケイバナドタングステン酸のセシウム塩、ケイバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸の銀塩、ケイバナドタングステン酸のガリウム塩；リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸のセシウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドタングステン酸の銀塩、又はリンバナドタングステン酸のガリウム塩であることが好ましい。

【００２８】

ヘテロポリ酸塩として、ケイタングステン酸のリチウム塩又はリンタングステン酸のセシウム塩が特に好適である。

【００２９】
［担体］
担体は特に制限はなく、触媒用担体として一般に用いられている多孔質物質を使用することができる。好ましい担体として、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、珪藻土、モンモリロナイト、チタニア、及びジルコニアが挙げられ、より好ましくはシリカである。
【００３０】
担体は、ＢＥＴ法で測定した比表面積が、１０～１０００m^2／ｇの範囲であることが好ましく、１００～５００m^2／ｇの範囲であることがより好ましい。
【００３１】
担体の嵩密度は、５０～１０００ｇ／Ｌの範囲であることが好ましく、３００～５００ｇ／Ｌの範囲であることがより好ましい。本開示において担体の嵩密度は、ガラス製のメスシリンダーに、担体を数回に分けて投入するとともに、投入時毎に担体の入ったメスシリンダーをタッピングしてメスシリンダーの計量容積丁度になるまで担体を投入し、担体の重量とメスシリンダーの容積とから算出した値である。
【００３２】
担体の吸水率は、０．０５～３ｇ－水／ｇ－担体であることが好ましく、０．１～２ｇ－水／ｇ－担体であることがより好ましい。
【００３３】
担体の細孔構造については、その平均細孔直径が１～１０００ｎｍの範囲であることが好ましく、２～８００ｎｍの範囲であることがより好ましい。平均細孔直径が１ｎｍ以上であると、ガスの拡散を容易にすることができる。平均細孔直径が１０００ｎｍ以下であると、触媒活性を得るために必要な担体の比表面積を確保することができる。
【００３４】
担体の形状には特に制限はない。例えば、粉末状、球状、及びペレット状が挙げられる。用いられる反応形式、反応器などに対応させて、最適な形状を選択することができる。
【００３５】
担体の粒子の大きさにも特に制限はない。担体が球状である場合、その粒子直径は１～１０ｍｍの範囲であることが好ましく、２～８ｍｍの範囲であることがより好ましい。反応管に触媒を充填して反応を行うときに、粒子直径が１ｍｍ以上であると、ガスを流通させるときの圧力損失の過度の増大を防止して、有効にガス循環を行うことができる。粒子直径が１０ｍｍ以下であると、触媒内部まで原料ガスを拡散させることが容易となり、有効に触媒反応を進行させることができる。
【００３６】
一実施形態では、ヘテロポリ酸又はその塩を担体に担持させる方法は、ヘテロポリ酸又はその塩の水溶液（ヘテロポリ酸水溶液）を担体に吸収（含浸）させる工程（含浸工程）と、ヘテロポリ酸水溶液を含浸させた担体の乾燥を特定乾燥条件で行う工程（乾燥工程）とを、この順番で含む。含浸工程と乾燥工程との間には、他の工程（例えば、風乾工程、含浸装置から乾燥装置への移送工程など）が含まれてもよいが、この２工程は連続して行うことが好ましい。
【００３７】
［触媒に含まれるパラジウム］
触媒に含まれるパラジウムの形態としては、特に制限はなく、例えば、金属パラジウム、酸化パラジウム、パラジウムの無機塩、及びパラジウム錯体が挙げられる。パラジウムは、触媒調製の際に意図せず混入したものであってもよい。例えば、パラジウムを使用した触媒を製造した後、同じ装置を用いて一実施形態の触媒を調製した場合が該当する。
【００３８】
触媒中に含まれるパラジウムの濃度（パラジウム原子の濃度）は、０．１～１４質量ｐｐｂの範囲であり、０．５～１２質量ｐｐｂの範囲であることが好ましく、１～１０質量ｐｐｂの範囲であることが更に好ましい。パラジウム濃度が１４質量ｐｐｂを超える場合

は、副反応により触媒劣化が進行する可能性がある。なお、前記濃度はヘテロポリ酸又はその塩、及び担体を含んだ触媒全体の質量を基準とする。

【００３９】

触媒中に含まれる質量ｐｐｂレベルのパラジウムの定量分析方法として、触媒を酸化雰囲気下で焼成し、次いで得られた焼成体からパラジウムを酸性溶液に抽出し、得られた抽出液中の貴金属濃度をＩＣＰ質量分析法にて測定する方法が挙げられる。具体的には、後記の比較例で用いた比較触媒Ｆの項に記載した分析操作による。

【００４０】

＜酢酸エチルの製造＞

一実施形態において、酢酸エチルは、担体に担持されたヘテロポリ酸又はその塩を固体酸触媒として用い、酢酸とエチレンとを気相中で反応させることで得ることができる。一実施形態においては、酢酸エチルの製造方法は、酢酸とエチレンとの反応の前に、触媒におけるパラジウムの濃度を測定する工程を含むことが好ましく、反応には、パラジウムの濃度が０．１～１４質量ｐｐｂの範囲の触媒を使用する。

【００４１】

酢酸及びエチレンは、窒素ガス等の不活性ガスで希釈することが、反応熱除去の面で好ましい。具体的には、固体酸触媒が充填された容器に、原料となる酢酸及びエチレンを含む気体を流通させて固体酸触媒と接触させることにより、これらを反応させることができる。

【００４２】

原料となる酢酸及びエチレンを含む気体に少量の水を添加することが、触媒活性を維持する観点から好ましく、一実施形態では、反応は水蒸気の存在下で行なわれる。ただし、あまりに多量の水を添加すると、アルコール、エーテル等の副生成物の生成量が増加するおそれがある。水の添加量は、酢酸、エチレン、及び水の合計に対する水のモル比として、０．５～１５ｍｏｌ％であることが好ましく、２～８ｍｏｌ％であることがより好ましい。

【００４３】

原料であるエチレンと酢酸との使用割合には特に制限はないが、エチレンと酢酸とのモル比で、エチレン：酢酸＝１：１～４０：１の範囲であることが好ましく、３：１～２０：１の範囲であることがより好ましく、５：１～１５：１の範囲であることが更に好ましい。

【００４４】

反応温度は、５０℃～３００℃の範囲とすることが好ましく、１４０℃～２５０℃の範囲とすることがより好ましい。反応圧力は、０ＰａＧ～３ＭＰａＧ（ゲージ圧）の範囲とすることが好ましく、０．１ＭＰａＧ～２ＭＰａＧ（ゲージ圧）の範囲とすることがより好ましい。一実施形態では、反応温度は１５０～１７０℃であり、反応圧力は０．１～２．０ＭＰａＧ（ゲージ圧）である。

【００４５】

原料を含む気体のＳＶ（気体時空速度）は、特に制限はないが、あまりに大きいと反応が十分に進行しないまま原料が通過してしまうことになり、一方で、あまりに小さいと生産性が低くなるなどの問題が生じるおそれがある。ＳＶ（触媒１Ｌあたりを１時間で通過する原料の体積（Ｌ／Ｌ・ｈ＝h^{-1}））は、５００～２００００h^{-1}であることが好ましく、１０００～１００００h^{-1}であることがより好ましい。

【実施例】

【００４６】

本発明をさらに以下の実施例及び比較例を参照して説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【００４７】

［シリカ担体の嵩密度測定］

風袋を測定したガラス製のメスシリンダーに、シリカ担体を数回に分けて投入するとと

もに、投入時毎に担体の入ったメスシリンダーをタッピングしてメスシリンダーの計量容積丁度になるまで担体を投入した。次いで、担体が入った状態でメスシリンダーの重量を測定し、メスシリンダーの風袋と容積から、担体の嵩密度を決定した。

【００４８】

［触媒Ａの調製］

市販のＫｅｇｇｉｎ型ケイタングステン酸・２４水和物（$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 24H_2O$、日本無機化学工業株式会社）１２０ｇと、硝酸パラジウム（$Pd(NO_3)_2$、富士フイルム和光純薬株式会社）０．００３ｍｇを、純水７５．８ｇ（７５．８ｍＬ）に溶かし、１０８ｍＬの水溶液を調製した。その後、得られた水溶液を、市販のシリカ担体（球状、直径：約５ｍｍ、嵩密度：４５１ｇ／Ｌ）０．３Ｌ（１３４ｇ）に加え、よくかき混ぜて担体に含浸させることで、ケイタングステン酸をシリカ担体に担持させた。ケイタングステン酸が担持されたシリカ担体を磁製皿に移し、１時間風乾させた後、熱風の温度を１２０℃、風速を５０ｍ／ｍｉｎに設定した通気式箱型熱風乾燥機（実験用通気棚式乾燥機、型名：ＬＡＢＯ－４ＣＳ、株式会社長門電機工作所）で１時間乾燥させて、触媒Ａ（仕込みから計算されるＰｄ濃度：５質量ｐｐｂ）を得た。

【００４９】

［触媒Ｂの調製］

硝酸パラジウムの使用量を０．００４ｍｇに変更した以外は触媒Ａと同様にして、触媒Ｂ（仕込みから計算されるＰｄ濃度：７質量ｐｐｂ）を得た。

【００５０】

［比較触媒Ｃの調製］

硝酸パラジウムの使用量を０．００８ｍｇに変更した以外は触媒Ａと同様にして、比較触媒Ｃ（仕込みから計算されるＰｄ濃度：１５質量ｐｐｂ）を得た。

【００５１】

［比較触媒Ｄの調製］

硝酸パラジウムの使用量を０．０１４ｍｇに変更した以外は触媒Ａと同様にして、比較触媒Ｄ（仕込みから計算されるＰｄ濃度：２５質量ｐｐｂ）を得た。

【００５２】

［参考触媒Ｅの調製］

硝酸パラジウムを使用しなかったこと以外は触媒Ａと同様にして、参考触媒Ｅ（仕込みから計算されるＰｄ濃度：０質量ｐｐｂ）を得た。

【００５３】

［比較触媒Ｆ］

市販のＫｅｇｇｉｎ型ケイタングステン酸・２４水和物（$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 24H_2O$、日本無機化学工業株式会社）と市販のシリカ担体（球状、直径：約５ｍｍ、嵩密度：４５１ｇ／Ｌ）の量比が、硝酸パラジウムを使用しなかった触媒Ｅと同一となるようにして、実プラントにて触媒Ｆを約３００ｋｇ製造した。触媒Ｆにおけるパラジウム濃度を測定したところ２３質量ｐｐｂであった。触媒Ｆの製造工程において、何らかの原因によりパラジウム成分がごく微量混入したものと推定される。パラジウム濃度は、以下の方法により測定した。

【００５４】

（パラジウム濃度の測定）

触媒Ｆをメノウ乳鉢にて粉砕した後、粉末２ｇを蓋つきのアルミナ製るつぼに充填し、空気流通下でマッフル炉にて９００℃で３時間焼成した。

【００５５】

焼成試料０．１ｇを石英ビーカーに入れ、次いで、超純水３ｍＬ、６８質量％硝酸水溶液（HNO_3；多摩化学工業株式会社、ＴＡＭＡＰＵＲＥ－ＡＡ－１００）１ｍＬ、及び３０質量％塩酸（ＨＣｌ；多摩化学工業株式会社、ＴＡＭＡＰＵＲＥ－ＡＡ－１００）１ｍＬを加えた。内容物を、１００℃に設定したホットプレート上で都度振とうさせながら２時間加熱した。内容物を冷却後に、超純水５ｍＬを加えた。続いて、溶液を０．４５μ

mのディスポーザブルフィルターでろ過し、ポリプロピレン製容器に回収した。石英ビーカーを超純水１０ｍＬで洗浄し、洗浄液を０．４５μmのディスポーザブルフィルターを通してろ過し、ろ液をポリプロピレン製容器に回収した。洗浄作業は計３回実施した。

【００５６】

ポリプロピレン製容器に回収したろ液を５０ｍＬに定容し、ＩＣＰ質量分析法にて溶液中のパラジウム濃度を定量した。パラジウム濃度分析値と仕込みの比較触媒Ｆの質量から、比較触媒Ｆ中のパラジウム濃度（質量ｐｐｂ）を算出した。ＩＣＰ質量分析では、Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ製　７７００を用い、検量線法にてパラジウム濃度を定量した。パラジウムはヘリウムモードにて測定し、ｍ／ｚ＝１０５を用いて定量した。

【００５７】

［酢酸エチルの製造］

触媒４０ｍＬを内径２５mmのステンレス製反応管に充填し、０．７５ＭＰａＧ（ゲージ圧）まで昇圧したのち、１５５℃まで昇温した。窒素ガス８５．５ｍｏｌ％、酢酸１０．０ｍｏｌ％、及び水４．５ｍｏｌ％の混合ガスを、ＳＶ（触媒１Ｌあたりを１時間で通過する原料の体積（Ｌ／Ｌ・ｈ＝h^{-1}））＝１５００h^{-1}の条件で３０分間処理した後、エチレン７８．５ｍｏｌ％、酢酸１０ｍｏｌ％、水４．５ｍｏｌ％、及び窒素ガス７．０ｍｏｌ％の混合ガスを、ＳＶ＝１５００h^{-1}の条件で導入し、反応を行った。

【００５８】

反応は、触媒層を１０分割した部分のうち、最も温度が高い部分が１６５．０℃となるよう反応温度を調整して行った。反応開始から所定時間の間に通過したガスを、冷却水にて凝縮させて回収し（以下、これを「凝縮液」と呼ぶ。）、得られた凝縮液の分析を行った。また、凝縮せずに残った未凝集ガス（以下、これを「未凝縮ガス」と呼ぶ。）について、凝縮液と同じ時間ガス流量を量り、その１００ｍＬを取り出して分析を行った。

【００５９】

［凝縮液の分析方法］

凝縮液は、ガスクロマトグラフィー装置により分析した。内部標準法を用い、反応液１０ｍＬに対し、内部標準として１，４－ジオキサンを１ｍＬ添加したものを分析液として用い、そのうちの０．２μＬを注入して、以下の条件で分析を行った。

・ガスクロマトグラフィー装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　７８９０Ｂ

・カラム：キャピラリーカラムＤＢ－ＷＡＸ（長さ３０m、内径０．３２mm、膜厚：０．５μm）

・キャリアガス：窒素ガス（スプリット比２００：１、カラム流量０．８ｍＬ／ｍｉｎ）

・温度条件：検出器温度を２５０℃、気化室温度を２００℃とし、カラム温度を、分析開始から５分間は６０℃に保持し、その後１０℃／ｍｉｎの昇温速度で８０℃まで昇温し、８０℃に到達後は３０℃／ｍｉｎの昇温速度で２００℃まで昇温し、２００℃で２０分間保持した。

・検出器：ＦＩＤ（H_2流量４０ｍＬ／ｍｉｎ、空気流量４５０ｍＬ／ｍｉｎ）

【００６０】

［未凝縮ガスの分析方法］

未凝縮ガスは、ガスクロマトグラフィー装置により分析した。絶対検量線法を用い、未凝縮ガスを１００ｍＬ採取し、これをガスクロマトグラフィー装置に付属した５００μＬのガスサンプラーに全量流し、以下の条件で分析を行った。

【００６１】

１．酢酸エチルの分析

・ガスクロマトグラフィー装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　７８９０Ａ

・カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｊ＆Ｗ　ＧＣカラム　ＤＢ－６２４

・キャリアガス：Ｈｅ（流量１．７ｍＬ／ｍｉｎ）

・温度条件：検出器温度を２３０℃、気化室温度を２００℃とし、カラム温度を、分析開始から３分間は４０℃に保持し、その後２０℃／ｍｉｎの速度で２００℃まで昇温し

た。
・検出器：ＦＩＤ（H_2流量４０ｍＬ／ｍｉｎ、空気流量４００ｍＬ／ｍｉｎ）
【００６２】
２．ブテンの分析
・ガスクロマトグラフィー装置：Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ７８９０Ａ
・カラム：ＳＨＩＭＡＤＺＵ ＧＣ ＧａｓＰｒｏ（３０ｍ）、Ａｇｉｌｅｎｔ Ｊ＆Ｗ ＧＣカラム ＨＰ－１
・キャリアガス：Ｈｅ（流量２．７ｍＬ／ｍｉｎ）
・温度条件：検出器温度を２３０℃、気化室温度を２００℃とし、カラム温度を、分析開始から３分間は４０℃に保持し、その後２０℃／ｍｉｎの速度で２００℃まで昇温した。
・検出器：ＦＩＤ（H_2流量４０ｍＬ／ｍｉｎ、空気流量４００ｍＬ／ｍｉｎ）
【００６３】
３．反応成績の算出
酢酸エチルの空時収率、及びブテン選択率は、次の式にて求めた。
酢酸エチル空時収率（ｇ／Ｌ・ｈ）＝（１時間あたりに生成した酢酸エチルの質量）／（使用した触媒の体積）
ブテン選択率（％）＝（生成したブテンのモル数／供給したエチレンのモル数）×１００
【００６４】
＜実施例１＞
触媒Ａ４０ｍＬを前記ステンレス製反応管（気相流通反応装置）に充填し、酢酸エチルの合成反応を行った。反応５時間後と２００時間後において、凝縮液と未凝縮ガスの分析を実施し、酢酸エチル空時収率とブテン選択率を算出した。結果を表１に示す。
【００６５】
＜実施例２＞
触媒Ａの代わりに触媒Ｂを用いたこと以外は実施例１と同様の方法で、酢酸エチルの合成反応を行い、実施例１と同様の方法で分析を行った。結果を表１に示す。
【００６６】
＜比較例１～３＞
触媒Ａの代わりにそれぞれ、比較触媒Ｃ、比較触媒Ｄ、比較触媒Ｆを用いたこと以外は実施例１と同様の方法で、酢酸エチルの合成反応を行い、実施例１と同様の方法で分析を行った。結果を表１に示す。
【００６７】
＜参考例１＞
触媒Ａの代わりに参考触媒Ｅを用いたこと以外は実施例１と同様の方法で、酢酸エチルの合成反応を行い、実施例１と同様の方法で分析を行った。結果を表１に示す。
【００６８】
【表１】
表1

	触媒	パラジウム濃度（質量ppb）	反応開始５時間後		反応開始200時間後	
			酢酸エチル空時収率（g/L･h）	ブテン選択率（％）	酢酸エチル空時収率（g/L･h）	ブテン選択率（％）
実施例１	触媒Ａ	5	293	0.30	255	0.17
実施例２	触媒Ｂ	7	295	0.43	251	0.15
比較例１	比較触媒Ｃ	15	297	0.82	236	0.17
比較例２	比較触媒Ｄ	25	301	0.80	235	0.16
比較例３	比較触媒Ｆ	23	305	0.79	239	0.18
参考例１	参考触媒Ｅ	0	295	0.14	255	0.15

【００６９】
表１に示す通り、実施例１～２と比較例１～２とを比べると、パラジウム（Ｐｄ）濃度が多いほど、反応開始５時間後のブテン選択率が高いことが分かる。本反応における主な副生物の一つであるブテンは、触媒コーキングの原因となるため、触媒寿命の観点からブテン選択率は小さいほど望ましい。
【００７０】
また、反応開始２００時間後の酢酸エチル空時収率は、パラジウム（Ｐｄ）濃度が多い比較例１～２で低下幅が大きくなっており、触媒中のパラジウム（Ｐｄ）濃度を小さくすることで、触媒寿命の観点でも優位性があることがわかる。
【００７１】
実施例１～２は参考例１と比較すると、反応開始５時間後のブテン選択率は高いものの、２００時間後の酢酸エチル空時収率は同程度となっており、寿命に関して同程度の性能であることが分かる。
【００７２】
比較例３の触媒Ｆは、パラジウム濃度が２３質量ｐｐｂであった。比較触媒Ｆは、参考触媒Ｅと比較して、副生物であるブテンの選択率が高くなっている。
【００７３】
担体にヘテロポリ酸又はその塩が担持された触媒を製造する際、触媒にパラジウムが混入する可能性のある製造装置を用いる場合、製造された触媒のパラジウム濃度を確認することで、酢酸エチルの製造に適した触媒であるか否かを、実際のプラントで用いる前に判断することができる。その結果、実プラントにおける酢酸エチルの製造効率を高めることが可能となる。

フロントページの続き

会社レゾナック内
(72)発明者　佐々木 拓朗
東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内
(72)発明者　細木 康弘
東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内
(72)発明者　岩間 康拓
東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内
審査官　阿久津 江梨子
(56)参考文献　特開２００２－７９０９０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－７１８２８（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５２０３８１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－８９８９６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３３５３２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－３４２０３（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　６７／０４
Ｃ０７Ｃ　６９／１４
Ｂ０１Ｊ　２３／６５２
Ｂ０１Ｊ　２３／３０
Ｃ０７Ｂ　６１／００