

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4491063号
(P4491063)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl.	F 1
B 01 J 31/34	(2006.01) B 01 J 31/34 Z
C 07 B 61/00	(2006.01) C 07 B 61/00 300
C 07 C 67/00	(2006.01) C 07 C 67/00
C 07 C 69/15	(2006.01) C 07 C 69/15

請求項の数 11 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-139287
(22) 出願日	平成11年5月19日(1999.5.19)
(65) 公開番号	特開2000-473(P2000-473A)
(43) 公開日	平成12年1月7日(2000.1.7)
審査請求日	平成18年5月11日(2006.5.11)
(31) 優先権主張番号	9810928.3
(32) 優先日	平成10年5月22日(1998.5.22)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	591001798 ビーピー ケミカルズ リミテッド B P C H E M I C A L S L I M I T E D イギリス国、ティーダブリュー16 7ビ ーピー、ミドルセックス、サンバリー オ ン テムズ、チャーツリー ロード
(74) 代理人	100064012 弁理士 浜田 治雄
(72) 発明者	サイモン ジェームズ キッchin イギリス国、エルエス25 5エイチジー 、ノース ヨークシャー、ヒーラム、メイ ン ストリート、ヒルサイド ハウス(番 地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酢酸ビニルの製造における触媒およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1)触媒支持体と、(2)パラジウムと、(3)ヘテロポリ酸と、(4)少なくとも1種の酢酸触媒プロモータと、(5)酢酸カドミウム、金、銅およびニッケルから選択される酢酸ビニル触媒プロモータの少なくとも1種とを含むことを特徴とする酢酸ビニルの製造に使用する触媒。

【請求項2】

支持体が多孔質シリカ、アルミナ、シリカ/アルミナ、チタニア、ジルコニアもしくは炭素を含む請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

ヘテロポリ酸含有量が50重量%までである請求項1に記載の触媒。

【請求項4】

酢酸触媒プロモータがセレンイウム、チタニウム、テルリウムおよび/またはバナジウム含有化合物から選択される請求項1~3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項5】

酢酸触媒プロモータが酸化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトン酸塩である請求項4に記載の触媒。

【請求項6】

酢酸ビニル触媒プロモータが金である請求項1~5のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項7】

10

20

更に少なくとも 1 種の酢酸ビニル触媒コプロモータを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 8】

酢酸ビニル触媒コプロモータがアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩から選択される請求項 7 に記載の触媒。

【請求項 9】

酢酸ビニル触媒コプロモータが酢酸ナトリウムもしくは酢酸カリウムである請求項 8 に記載の触媒。

【請求項 10】

エチレンを酸素含有ガスおよび必要に応じ水と請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸ビニルの製造方法。 10

【請求項 11】

100 ~ 400 の温度および 1 ~ 20 barg の圧力にて行う請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酢酸ビニルの製造方法およびこの方法に使用するための新規な触媒に関するものである。

【0002】

酢酸ビニルは一般に、酢酸およびエチレンを分子状酸素と酢酸ビニルを製造するのに活性な触媒の存在下に接触させることにより工業的に製造される。 20

【0003】

酢酸ビニルの製造に使用するのに適する触媒は第VIII族金属、たとえばパラジウム、アルカリ金属酢酸塩プロモータ、たとえば酢酸ナトリウムもしくはカリウム、および必要に応じコプロモータ、たとえば酢酸カドミウムもしくは金を含むことができる。特に US 5185308 号は、酢酸の存在下におけるエチレンの接触酸化による酢酸ビニルの製造方法を開示している。使用する触媒は金および酢酸カリウムで促進された支持パラジウム触媒である。

【0004】

酢酸ビニルを製造するため供給原料として有用な酢酸は、工業にて一般的に慣用される数種の方法により、たとえば第VIII族貴金属触媒、沃化アルキルプロモータおよび有限濃度の水の存在下におけるメタノールおよび / またはその反応性誘導体の液相カルボニル化により製造することができる。次いで製造された酢酸を酢酸ビニルの製造における反応体として使用する。すなわち、この方法は 2 段解法となる傾向がある。 30

【0005】

US 3373189 号は、パラジウム触媒を用いるエチレンと酸素との酢酸ビニルの製造方法に関するものである。US 4188490 号は、酸化亜鉛支持体上のパラジウム触媒を用いる酢酸および酢酸ビニルの製造方法を開示している。US 3637818 号は、貴金属およびマンガンもしくはコバルトの酸化物の存在下におけるエチレンの酸化によるアセトアルデヒド、酢酸および酢酸ビニルの製造方法を開示している。上記方法は液相にて行われる。 40

【0006】

今回、酢酸ビニルはエチレンと必要に応じ水と酸素含有ガスとを含む反応体混合物から、全過程における別途の段階として最初に酢酸を製造する必要なしに直接に製造しうることが突き止められた。改変パラジウム触媒の使用により、酢酸ビニルを 1 段階法にて直接製造することができる。

【0007】

従って本発明は酢酸ビニルの製造方法を提供し、この方法は (1) 触媒支持体と、(2) パラジウムと、(3) 酸と、(4) 少なくとも 1 種の酢酸触媒プロモータと、(5) 少なくとも 1 種の酢酸ビニル触媒プロモータおよび / またはコプロモータとからなる触媒の存 50

在下にエチレンを酸素含有ガスおよび必要に応じ水と反応させることを特徴とする。

【0008】

本発明の他の実施形態においては酢酸ビニルの製造に使用するための触媒も提供され、この触媒は(1)触媒支持体と、(2)パラジウムと、(3)酸と、(4)少なくとも1種の酢酸触媒プロモータと、(5)少なくとも1種の酢酸ビニル触媒プロモータおよび/またはコプロモータとからなっている。

【0009】

本発明は、酢酸ビニルを製造するための新規かつコスト上効果的なルートを提供する。この方法は酢酸ビニルの生成に対し高度に選択性であるだけでなく、その後にこの方法にて共反応体として使用される酢酸の独立した別途の製造を必要としない。これに対し、改変パラジウム触媒の使用は酢酸を生成させるための各反応体の現場における酸化をもたらし、次いでこれをエチレンにより酢酸ビニルまで酸化させる。触媒の二官能性は直接法をもたらす。

10

【0010】

本発明は、エチレンと酸素含有ガスと必要に応じ水とからの酢酸ビニルの製造方法を提供する。エチレンは実質的に純粋とすることができます、或いは窒素、メタン、エタン、二酸化炭素、水素および低レベルのC3/C4アルケンもしくはアルカンの1種もしくはそれ以上と混合することもできる。

【0011】

酸素含有ガスは空気または空気よりも分子状酸素の豊富もしくは貧弱なガスとすることができます。好適には、ガスは適する希釈剤(たとえば窒素もしくは二酸化炭素)で希釈された酸素とすることができます。好ましくは、酸素含有ガスは酸素である。

20

【0012】

水を必要に応じ反応室中へ同時供給することができる。水を反応室中に存在させる場合、これは50容量%までの量、好ましくは10~30容量%の範囲の量にて存在させることができる。

【0013】

少量の酢酸も反応室中へ導入することができる。

【0014】

好適には酢酸は循環流を介して導入することができる。酢酸を導入することが望ましければ、これは50容量%まで、好ましくは5~20容量%の範囲の量にて存在させることができる。

30

【0015】

本発明の触媒はパラジウムを含む。パラジウム濃度は触媒の全重量に対し0.5重量%より大、好ましくは1重量%より大とすることができます。パラジウム濃度は固定床もしくは流動床の各用途につき10重量%程度に高くすることができます。

【0016】

本発明の触媒は支持触媒である。適する触媒支持体は、多孔質シリカ、アルミナ、シリカ/アルミナ、チタニア、ジルコニアもしくは炭素で構成することができる。好ましくは支持体はシリカである。好適には支持体は支持体1g当たり0.2~3.5m¹の気孔容積と、支持体1g当たり5~800m²の表面積と<0.3~1.5g/m¹の見掛け嵩密度とを有することができる。固定床法で使用される触媒につき支持体は典型的には3~9mmの寸法を有し、球状、錠剤、押出物、成形ピルもしくは任意適する形状とすることができます。流動床法にて使用される触媒につき支持体は典型的には、触媒粒子の少なくとも60%が200μm未満の粒子直径を有し、好ましくは少なくとも50%が105μm未満かつ触媒粒子の40%以下が40μm未満の直径を有するような粒子寸法分布を有することができる。

40

【0017】

触媒組成物は少なくとも1種の酢酸触媒プロモータを含む。適するプロモータはセレンium、チタニウム、テルリウムおよび/またはパラジウム-含有化合物を包含する。好まし

50

くは酢酸触媒プロモータは上記金属の少なくとも1種の酸化物、酢酸塩もしくはアセチルアセトン酸塩である。好ましくは最終触媒の酢酸触媒プロモータ含有量は10重量%までである。

【0018】

パラジウム化合物および酢酸プロモータの他に、触媒は少なくとも1種の酢酸ビニル触媒プロモータおよび／またはコプロモータをも含み、好ましくはプロモータとコプロモータとの両者を含む。適するプロモータは金、銅および／またはニッケル、並びに酢酸カドミウムを包含する。好適プロモータは金である。適する金の供給源は金クロライド、テトラクロルアウリック酸、HAuCl₄、NaAuCl₄、KAuCl₄、ジメチル金アセテート、バリウムアセトアウェートもしくは金アセテートを包含する。好適な金化合物はHAuCl₄である。金属は最終触媒中に0.1～10重量%の量にて存在することができる。適するコプロモータはアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、好ましくは酢酸塩、たとえば酢酸カリウムもしくはナトリウムを包含する。好ましくは最終触媒におけるコプロモータ含有量は酢酸塩として0.1～9.5重量%の範囲である。好適な触媒成分(5)は金および酢酸ナトリウムもしくはカリウムのいずれかである。

【0019】

触媒組成物は酸を含む。好ましくは酸は強酸である。適する酸はヘテロポリ酸を包含し、これらはシリコタングステン酸、ホスホタングステン酸、ホスホモリブデン酸、シリコモリブデン酸、タングストモリブド隣酸、タングストモリブド珪酸、タングストバナド隣酸、タングストバナド珪酸、モリブドバナド隣酸、モリブドバナド珪酸、ボロタングステン酸、ボロモリブデン酸、タングストモリブド硼酸、モリブドアルミニウム酸、タングストアルミニウム酸、モリブドタングストアルミニウム酸、モリブドゲルマニウム酸、タングストゲルマニウム酸、モリブドタングストゲルマニウム酸、モリブドチタン酸、タングストチタン酸、モリブドタングストチタン酸、セリックモリブジン酸、セリックタングステン酸、セリックモリブドタングステン酸、モリブドコバルト酸、タングストコバルト酸、モリブドタングストコバルト酸、ホスホニオブ酸、シリコニオブ酸およびシリコタンタル酸を包含する。これらのうちシリコタングステン酸、ホスホタングステン酸、ホスホモリブデン酸、シリコモリブデン酸、タングストモリブド隣酸、タングストモリブド珪酸、タングストバナド隣酸、タングストバナド珪酸、モリブドバナド珪酸、ボロタングステン酸、ボロモリブデン酸およびボロモリブドタングステン酸が特に好適である。好ましくは、最終触媒における酸含有量は50重量%までである。

【0020】

最終触媒組成物は好適には、選択率を最大にしながら酢酸ビニル生成速度を最大化するよう最適化することができる。

【0021】

本発明の触媒は好適にはGB-A-1559540号に詳細に記載された方法により作成することができる。作成法の第1段階にて、支持体には所要のパラジウムおよびプロモータ金属(たとえば金)を可溶性塩の形態で含有する溶液を含浸させる。この種の塩の例は可溶性ハロゲン化物誘導体を包含する。含浸溶液は好ましくは水溶液であり、使用する溶液の容積は支持体の気孔容積の50～100%、好ましくは固定床触媒につき気孔容積の95～99%、または流動床触媒につき気孔容積の50～99%に相当するような量である。

【0022】

含浸の後、湿潤支持体を必要に応じアルカリ金属珪酸塩、炭酸塩もしくは水酸化物から選択されるアルカリ金属塩の水溶液で処理して、当業者に熟知された金属シェル構造を発生させる。アルカリ金属塩の使用量は、溶液が12～24時間にわたり含浸支持体と接触した後に溶液のpHが好適には2.5で測定して6.5～9.5、好ましくは7.5～8の範囲となるような量である。好適金属塩はナトリウム金属珪酸塩、炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムである。

【0023】

10

20

30

40

50

上記処理に際し、パラジウムおよびプロモータ（たとえば金）、水酸化物が支持体上に沈殿し或いは混入すると思われる。或いは、含浸支持体を大気圧もしくは減圧下で室温～150、好ましくは60～120にて金属還元の前に乾燥させることもできる。この種の材料を金属状態まで変換させるには、含浸支持体をたとえばエチレン、ヒドラジン、ホルムアルデヒドもしくは水素のような還元剤で処理する。水素を使用する場合は、一般に触媒を100～300まで加熱して完全な還元を行う必要がある。

【0024】

上記各工程を行った後、還元された触媒を水洗し、次いで乾燥させる。乾燥されたキャリアに次いで所要量の酢酸ビニル触媒コプロモータ、たとえばアルカリ金属酢酸塩および酢酸触媒プロモータ、たとえば水性セレニウム含有化合物を含浸させ、その後に乾燥させる。乾燥されたキャリアをさらに水に溶解された適量のヘテロポリ酸で処理し、最終生成物を乾燥させる。触媒作成の方法は、酢酸ビニル収率および選択率の最大化に基づき触媒性能を最適化させるよう変化させることができる。

10

【0025】

本発明の触媒を用いる酢酸ビニルの製造は典型的にはエチレン、水および酸素含有ガス（たとえば酸素もしくは空気）を100～400、好ましくは140～210の温度および1 barg～20 barg、好ましくは6～15 bargの圧力にて触媒と接触させることにより行われる。

【0026】

この方法は固定床反応器もしくは流動床反応器にて行うことができ、好ましくは気相で行われる。

20

【0027】

以下、本発明を実施例により説明する。

【0028】

実施例1は本発明による例である。比較例A、BおよびCは本発明によらず、この方法は本発明によらない触媒を用いる（例A、これは酢酸ビニル触媒プロモータもしくはコプロモータを含有しないため；例B、これは酸または酢酸触媒プロモータを含有しないため；および例C、これは酢酸触媒成分および酢酸ビニル触媒成分が別途の床であるため）。

【0029】

実施例1

30

（a）触媒の作成

1.7 g のテトラクロルパラジウム酸ナトリウム（II）と1.5 g のナトリウムテトラクロルアウレート（III）水和物とを34 g の水に溶解して含有する水溶液に、全容液を吸収すべく粒子寸法5～7 mmを有する68.4 g の多孔質シリカキャリア（KA160、ズード・ヘミー社）を入れた。得られたキャリアを6.5 g のメタ珪酸ナトリウムを含有する76.5 g の水溶液に添加し、溶液で完全に覆った。この混合物を18時間にわたり静置させ、次いで20 g の99%ヒドラジン水和物を溶液に添加してPdおよびAuを還元した。得られた混合物を4時間にわたり或いは還元が完結するまで静置させた。キャリアを溶液から分離すると共に、脱イオン水により塩素イオンがAgNO₃溶液により流出液中に見られなくなるまで洗浄した。得られたキャリアを60にて24時間乾燥させた。5 g の水に溶解された0.0071 g のセレニウム酸カリウム（VI）と0.51 g の酢酸カリウムとを含有する水溶液に10 g の乾燥キャリアを添加した。このキャリアは全容液を吸収し、60にて24時間にわたり乾燥させた。その後、3.3 g のシリコタンゲステン酸水和物を5 g の水に溶解して含有する水溶液をキャリアに添加して、完全に吸収させた。Pd、Au、セレニウム塩およびシリコタンゲステン酸を含有する得られたキャリアを60にて24時間にわたり乾燥させた。

40

【0030】

酢酸ビニルの製造

5 g の得られた触媒を60 ml のガラスビーズ（寸法1 mm）に反応チューブ内で均一分配させた。エチレンと酸素と水蒸気と不活性ガスとの容量比40:6:31:23における

50

る混合物を装置中へ 160 の温度および 8 barg の圧力にて 15.8 Nl / hr の流速で導入して反応を生ぜしめた。流出液をオンラインにてガスクロマトグラフィーにより分析した。84.5 g / hr. L の酢酸ビニル空時収率と 76 % の選択率とが炭素バランスに基づき得られた。CO₂ 選択率は 22 % であった。

【0031】

比較例 A

触媒の作成

テトラクロルパラジウム酸ナトリウム (II) (9.5 g) を水 (90 g) に溶解させた。多孔質シリカキャリア (KA160、ズード・ヘミー社、粒子寸法 5 ~ 7 mm) (180 g) に、前記水溶液を全溶液が吸収されるまで含浸させた。得られたキャリアを、メタ珪酸ナトリウム (17.7 g) を含有する水溶液 (170 g) に添加した。この混合物を 18 時間にわたり静置させ、次いで 20 g の 99 % ヒドラジン水和物を溶液に添加してパラジウムを還元した。得られた混合物を 4 時間にわたり或いは還元が完結するまで静置させた。キャリアを溶液から分離すると共に、塩素イオンが AgNO₃ 溶液により流出液中に見られなくなるまで脱イオン水で洗浄した。得られたキャリアを 60 にて 48 時間にわたり乾燥させた。セレニウム酸カリウム (VI) (0.164 g) を水 (10 g) に溶解し、20 g の乾燥キャリアにより完全に吸収させた。次いでキャリアを再び 60 にて 24 時間にわたり乾燥させた。その後、シリコタンクスチレン酸水和物 (6.3 g) を水 (10 g) 中に溶解して含有する水溶液をキャリアに添加して、完全に吸収させた。パラジウムとセレニウム塩とシリコタンクスチレン酸とを含有する得られたキャリアを 60 にて 24 時間乾燥させた。

【0032】

5 g の得られた触媒を反応チューブ内で 60 ml のガラスビーズ (寸法 1 mm) に均一分配させ、エチレンと酸素と水蒸気と不活性ガスとの容量比 40 : 6 : 31 : 23 における混合物を装置中へ 150 の温度および 8 barg の圧力にて 15.5 Nl / hr の流速で導入して反応を生ぜしめた。流出液をオンラインでガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0033】

その結果、次のデータが得られた：酢酸空時収率 235 g / hr. L、酢酸ビニル空時収率 2.1 g / hr. L、アセトアルデヒド空時収率 3.5 g / hr. L および二酸化炭素空時収率 21.2 g / hr. L。酢酸への全選択率は 87 % であり、酢酸ビニルへの全選択率は 0.54 % であった。

【0034】

比較例 B

(a) 触媒の作成

US 5185308 号に従い 0.9 Pd、0.4 Au および 7 重量 % KOAc の KA160 に対する公称充填量により酢酸ビニル触媒を作成した。

【0035】

2.5 g の得られた触媒を 60 ml のガラスビーズ (寸法 1 mm) に反応チューブ内で均一分配させ、エチレンと酸素と水蒸気と不活性ガスとの容量比 47 : 7 : 19 : 27 における混合物を装置中へ 150 の温度および 8 barg の圧力にて 21.1 Nl / hr の流速で導入して反応を生ぜしめた。流出液をオンラインでガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0036】

その結果、次のデータが得られた：二酸化炭素空時収率 119.6 g / hr. L。酢酸、酢酸ビニルまたは他の副生物は検出されなかった。

【0037】

比較例 C

(a) 触媒の作成

触媒は比較例 A および B に従って作成した。

10

20

30

40

50

【0038】

(b) 酢酸ビニルの製造

反応チューブに比較例Aにより得られた触媒1(5g)および比較例Bにより得られた触媒2(2.5g)、並びにガラスビーズ(60ml、寸法1mm)を充填した。ガラスビーズ(32ml)に均一分配された触媒1をチューブの上部に入れ、ガラスビーズ(16ml)における触媒2を下部に入れた。2mlのガラスビーズを触媒1部分と触媒2部分との間に存在させ、それぞれ5mlをチューブの頂部および底部に存在させた。エチレンと酸素と水蒸気と不活性ガスとの容量比50:8:21:21における混合物を装置中へ150℃の温度および8 bargの圧力にて15.8Nl/hrの流速で導入して反応を生ぜしめた。流出液をオンラインのガスクロマトグラフィーにより分析した。

10

【0039】

次の結果が得られた：酢酸ビニル空時収率115g/hr.L、炭素バランに基づき77%の選択率、11%のCO2選択率および5%の酢酸選択率。酢酸エチルおよびエタノールが少量副生物であった。

【0040】

2段解法で操作した際に本発明の方法により達成される選択率と対比しうる反応選択率だけが得られたことが判るであろう。

フロントページの続き

(72)発明者 チン ダイイ

中華人民共和国、チェンドゥ 610064、ワンジャ シアン 21、ユニット3 フロア 3

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開平10-072403 (JP, A)

特開昭51-001389 (JP, A)

特開平10-081508 (JP, A)

特開昭51-111495 (JP, A)

特開平02-152937 (JP, A)

特表2002-508240 (JP, A)

特開昭56-123946 (JP, A)

特開平06-047281 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C07B 61/00

C07C 67/00

C07C 69/15