

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-90283

(P2009-90283A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 31/26 (2006.01)	BO1J 31/26 Z	4G169
BO1J 31/28 (2006.01)	BO1J 31/28 Z	4H006
BO1J 31/34 (2006.01)	BO1J 31/34 Z	4H039
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 1O1D	
C07C 67/055 (2006.01)	BO1J 37/02 1O1C	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-256534 (P2008-256534)
 (22) 出願日 平成20年10月1日 (2008.10.1)
 (31) 優先権主張番号 102007047430.1
 (32) 優先日 平成19年10月4日 (2007.10.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウ
 ザー シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany

(74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒

(57) 【要約】

【課題】本発明による触媒は、公知の空時収率を達成するのに必要とされる触媒中の貴金属割合が減少されうるといふ利点を提供する。

【解決手段】チタン、鉄、ランタン、セリウム、イットリウムおよび/またはモリブデンもしくはそれらの酸化物で変性されている、担体上に触媒活性成分としてパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有する触媒によって解決される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

担体上に触媒活性成分としてパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有する触媒において、該触媒が、チタン、鉄、ランタン、セリウム、イットリウムおよび/またはモリブデンもしくはそれらの酸化物で変性されていることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

請求項 1 記載の触媒の製造法において、担体を少なくとも 1 つのドーピング成分の塩で含浸させ、か焼し、引き続き触媒活性成分で含浸させるか、または該担体材料をドーピング成分の酸化物と混合し、成形し、引き続き触媒活性成分で含浸させることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒の製造法。

10

【請求項 3】

ドーピング成分を触媒活性成分と同時に担体に施与することを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

酢酸ビニルモノマーを製造するための請求項 1 記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、触媒、該触媒の製造法ならびに酢酸ビニルモノマーを製造するための該触媒の使用に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

金、パラジウムおよびアルカリ金属化合物を含有する担持触媒は、酢酸ビニルの製造のために用いられる。このために、エテン、酢酸および分子状酸素もしくは空気が気相中で、場合により不活性ガスの添加下で、100～250 の温度および通例のまたは高められた圧力にて該担持触媒の使用下で反応させられる。

【0003】

酢酸ビニルモノマーの製造法は、DE 1 6 6 8 0 8 8、EP - A 0 4 6 4 6 3 3、EP - A 0 5 1 9 4 3 5、EP - A 0 6 3 4 2 0 8、EP - A 0 7 2 3 8 1 0、EP - A 0 6 3 4 2 0 9、EP - A 0 6 3 2 2 1 4、EP - A 0 6 5 4 3 0 1、EP - A 0 7 2 3 8 1 0、US 4, 0 4 8, 0 9 6、US 5, 1 8 5, 3 0 8 および US 5, 3 7 1, 2 7 7 から公知である。これらの文献は、担持触媒の製造法も記載する。実施態様に応じて、担体断面にわたって貴金属の均一な分布を有し、かつ多少とも際立ったシェルプロフィールを有する担持触媒が製造される。

30

【0004】

DE - B 2 1 0 0 7 7 8、US 4, 9 0 2, 8 2 3、US 5, 2 5 0, 4 8 7、US 5, 2 9 2, 9 3 1、US 5, 8 0 8, 1 3 6、EP 0 8 0 7 6 1 5、EP 0 9 1 6 4 0 2、EP 0 9 9 7 1 9 2 A 1、EP 1 3 2 3 4 6 9 A 2 および EP 0 9 8 7 0 5 8 から、触媒担体として熱分解法二酸化ケイ素をベースとする成形体を酢酸ビニルモノマーの製造に際して使用することが公知である。

40

【0005】

EP - A 0 4 6 4 6 3 3 は、少なくとも 1 つの貫通路を有する触媒担体をベースとする、酢酸ビニルモノマーを製造するための担持触媒を記載する。殊に、少なくとも 95% のパラジウム、金および/またはそれらの化合物が、表面～該担体の表面から 0.5 mm まで下方の範囲内で存在する中空円筒体が言及される。

【0006】

これらの特許明細書は、金、パラジウムおよびアルカリ金属化合物を含有する担持触媒の製造法も開示する。実施態様に応じて、担体断面にわたって貴金属の均一な分布を有し、かつ多少とも際立ったシェルプロフィールを有する触媒が得られる。

【0007】

50

通例、これらの触媒は、塩基性溶液および金塩およびパラジウム塩を含有する溶液で担体を含浸させることによって得られ、その際、含浸は、同時にまたは連続して、中間乾燥を伴ってまたは伴わないで行われる。引き続き、担体は、場合により存在する塩化物成分の除去のために洗浄される。洗浄前または洗浄後、担体上に沈殿させられた不溶性の貴金属化合物が還元されるそのようにして得られた触媒前駆体は乾燥させられ、かつ該触媒の活性化のために、アルカリ金属酢酸塩、または反応条件下で酢酸ビニルモノマーの製造に際して完全にまたは部分的にアルカリ金属酢酸塩に変化するアルカリ金属化合物で含浸させられる。有利なアルカリ金属化合物は、カリウム化合物、殊に酢酸カリウムである。

【0008】

触媒の還元は、水相中または気相中で行われうる。水相中での還元のために、例えばホルムアルデヒドまたはヒドラジンが適している。気相中での還元は、水素もしくはフォーミングガス(N_2 95体積% + H_2 5体積%)またはエテンで実施されうる。EP0634209によれば、40~260 の、有利には70~200 の温度で水素による還元が行われる。しかしながら、触媒は頻繁に、アルカリ金属酢酸塩による活性化後に初めて製造反応器中で直接エテンで還元させられる。

10

【0009】

製造プロセスにおいて、触媒はまずゆっくりと反応物で負荷される。この開始段階中に触媒の活性が高まり、かつ通例、数日または数週間後にその最終的な水準に達する。

【0010】

文献EP0431478は、担体上にパラジウムおよび金を含有する触媒を用いることによる、エチレン、酢酸および酸素からの気相中での酢酸ビニルの製造法を記載する。担体は SiO_2 / Al_2O_3 混合物から成り、その際、担体粒子は、バインダーとしての $C_2 \sim C_{20}$ カルボン酸のLi-、Mg-、Al-、Zn-またはMn塩を使って圧縮される。

20

【0011】

文献EP0723810A1は、二酸化ケイ素、アルミノケイ酸塩または酸化アルミニウムからの担体上に触媒活性成分としてパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有する、酢酸ビニルモノマーを製造するための担持触媒を記載し、その際、該担体は付加的に、周期系のIA族、IIA族、IIIA族およびIVB族からの少なくとも1つの元素を含有する。

30

【特許文献1】DE1668088

【特許文献2】EP-A0464633

【特許文献3】EP-A0519435

【特許文献4】EP-A0634208

【特許文献5】EP-A0723810

【特許文献6】EP-A0634209

【特許文献7】EP-A0632214

【特許文献8】EP-A0654301

【特許文献9】EP-A0723810

【特許文献10】US4,048,096

40

【特許文献11】US5,185,308

【特許文献12】US5,371,277

【特許文献13】DE-B2100778

【特許文献14】US4,902,823

【特許文献15】US5,250,487

【特許文献16】US5,292,931

【特許文献17】US5,808,136

【特許文献18】EP0807615

【特許文献19】EP0916402

【特許文献20】EP0997192A1

50

【特許文献 21】EP 1 3 2 3 4 6 9 A 2

【特許文献 22】EP 0 9 8 7 0 5 8

【特許文献 23】EP - A 0 4 6 4 6 3 3

【特許文献 24】EP - A 0 6 3 4 2 0 9

【特許文献 25】EP 0 4 3 1 4 7 8

【特許文献 26】EP 0 7 2 3 8 1 0 A 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の課題は、公知の空時収率を達成するのに必要とされる触媒中の貴金属割合が減少されうる触媒を提供することである。 10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の対象は、担体上に触媒活性成分としてパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有する触媒において、該触媒が、チタン、鉄、ランタン、セリウム、イットリウムおよび/またはモリブデン、もしくはそれらの酸化物で変性されていることを特徴とする触媒である。

【0014】

有利には、担体材料は 0.1 ~ 10 質量%の各々のドーピング成分を含有してよい。

【0015】

担体材料として、アルミノケイ酸塩、例えば Suedchemie 社の KA-160、二酸化ケイ素、例えば Aerolyst 3045 (Degussa) または二酸化チタン、例えば Aerolyst 7751 (Degussa) が使用されうる。 20

【0016】

本発明のさらなる一対象は、該触媒の製造法において、担体を少なくとも 1 つのドーピング成分の塩で含浸させ、か焼し、引き続き触媒活性成分で含浸させるか、または該担体材料をドーピング成分の酸化物と混合し、成形し、引き続き触媒活性成分で含浸させることを特徴とする製造法である。

【0017】

本発明の一実施態様において、少なくとも 1 つのドーピング成分を触媒活性成分と同時に担体上に施与してもよい。 30

【0018】

本発明による触媒は、公知の空時収率を達成するのに必要とされる触媒中の貴金属割合が減少されうるという利点を有する。

【実施例】

【0019】

実施例

実施例の触媒 A からの担体材料は、酸化イットリウム 4% および二酸化ケイ素 (Degussa Aerolyst 3045) 96% とから成る。活性成分は、パラジウム、金および酢酸カリウムである。 40

【0020】

比較例の触媒 B は、担体材料としてのアルミノケイ酸塩 (Suedchemie KA-160) に施与された、活性成分のパラジウム、金および酢酸カリウムからのみ成る。

【0021】

活性成分のパラジウム、金および酢酸カリウムを、実施例の触媒 C のために、二酸化チタン 4.5%、酸化鉄 4.5% および二酸化ケイ素 (Degussa Aerolyst 3045) 91% を有する担体材料に施与した。

【0022】

実施例の触媒 D は、酸化セリウム 0.3%、酸化鉄 0.8% および酸化モリブデン 0.01% で変性された二酸化チタン (Degussa Aerolyst 7751) に施与 50

された活性成分から成る。

【0023】

実施例の触媒Eの担体材料は、酸化イットリウム1%、酸化鉄0.65%および二酸化ケイ素(Degussa Aerolyst 3045)98.35%とから成る。

【0024】

実施例の触媒Fの場合、担体材料として、酸化ランタン3.5%および酸化モリブデン6%を有する二酸化ケイ素を使用し、それを活性成分のパラジウム、金および酢酸カリウムでかつ同時にまた酸化鉄0.9%で含浸させた。

【0025】

実施例の触媒Gのために、酸化ランタン1.5%および二酸化チタン(Degussa Aerolyst 7751)98.5%からの担体材料を使用し、かつ活性成分で含浸させた。

10

【0026】

比較例の触媒Hは、担体材料としての酸化ホウ素1%および二酸化ケイ素99%ならびに活性成分のパラジウム、金および酢酸カリウムとから成る。

【0027】

以下の表は、酢酸ビニルモノマーの収率を触媒の活性に関する基準として、155、圧力7barおよび3000h⁻¹のGHSVにて、1時間およびパラジウム1グラム当たりの酢酸ビニルモノマーをグラムで記録する。

【0028】

20

【表1】

触媒	収率 [g/h·g]
A	197,4
B	133,9
C	198,3
D	215,5
E	237,2
F	216,8
G	217,1
H	82,5

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 69/15 (2006.01)	C 0 7 C 67/055	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 C 69/15	
	C 0 7 B 61/00 3 0 0	
(74)代理人 100110593 弁理士 杉本 博司		
(74)代理人 100128679 弁理士 星 公弘		
(74)代理人 100135633 弁理士 二宮 浩康		
(74)代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト		
(74)代理人 230100044 弁護士 ラインハルト・アインゼル		
(72)発明者 ラルフ マイアー ドイツ連邦共和国 エッセン レギーネンシュトラッセ 1 9		
(72)発明者 クラウス シンマー ドイツ連邦共和国 ドッセンハイム シュリースハイマー シュトラッセ 4 1		
(72)発明者 ローマン レンネケ アメリカ合衆国 ケンタッキー パデューカ スプリング バレー ドライヴ アイエスオー		
(72)発明者 ヴェヌゴール アルナジャーテサン アメリカ合衆国 ケンタッキー パデューカ ウェストチェスター レーン 4 5 5 1		
(72)発明者 アンドレアス ガイセルマン ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ アム マイン フェッヘンハイマー シュトラッセ 3 4		
(72)発明者 ヘルマヌス ゲルハルデウス ジョゼフ ランシンク ロットゲリンク ドイツ連邦共和国 メンブリス/メンゼンゲゼース カイザーシュトラッセ 1 8 ツェー		
F ターム(参考) 4G169 AA03 BA02B BA04A BA04B BA21A BA21B BB04A BB04B BC01A BC03B BC33A BC33B BC40A BC40B BC42A BC42B BC43A BC43B BC59A BC59B BC66A BC66B BC72A BC72B BE08A BE08B CB07 CB63 CB74 4H006 AA02 AC48 BA02 BA05 BA25 BA32 BA55 BA81 KA13 4H039 CA66 CD10 CF10		