

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856862号

(P3856862)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 31/38 (2006.01)	B O 1 J 31/38 Z
C O 7 C 67/05 (2006.01)	C O 7 C 67/05
C O 7 C 69/15 (2006.01)	C O 7 C 69/15
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-9153	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成8年1月23日(1996.1.23)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平8-318159		D e g u s s a A G
(43) 公開日	平成8年12月3日(1996.12.3)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
審査請求日	平成14年12月2日(2002.12.2)		ニクゼンプラッツ 1
(31) 優先権主張番号	19501891.5		B e n n i g s e n p l a t z 1, D
(32) 優先日	平成7年1月23日(1995.1.23)		- 4 0 4 7 4 D u e s s e l d o r f ,
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		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】 酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒、該担体触媒の製造法、酢酸ビニルモノマーの生産法、変形触媒担体並びに該変形触媒担体の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムからなる担体の上に、触媒活性成分としてのパラジウム、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の生産のための担体触媒において、担体が、付加的に、ジルコニウムおよび／またはチタンを含有していることを特徴とする、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒。

【請求項 2】

付加的な元素が担体の重量に対して 0.1 ～ 25 重量% の濃度で存在する、請求項 1 に記載の担体触媒。

【請求項 3】

塩基性溶液と、金塩およびパラジウム塩を含有する溶液とを用いて担体を含浸し、この場合、含浸は、同時にまたは順次、中間乾燥を伴うかまたは中間乾燥なしに行われ、存在する塩化物含量を除去するために担体を洗浄し、担体の上に析出した不溶性の化合物を、洗浄の前または後に還元し、こうして得られた触媒前駆物質を乾燥させ、アルカリ金属酢酸塩または反応条件下に酢酸ビニルモノマーの生産の際に完全にか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を用いて含浸することによって、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒を製造する方法において、担体を、前処理の際に、陽イオンとして、ジルコニウムおよび／またはチタンを含有し、かつ陰イオンとして、V I I A 族の元素または錯体状の陰イオンまたは有機酸の陰イオンを有する塩を用いるかまたは前記の元素の有機金属化合物を用いて含浸し、高められた温度で乾燥させ、引き続き、

10

20

160～800℃の温度でか焼させることを特徴とする、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒の製造法。

【請求項4】

担体を、担体の重量に対して0.1～25重量%の量での陽イオンを用いる前処理によって前被覆する、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

還元を、保護ガス中で、300～550℃の温度で実施する、請求項3または4に記載の方法。

【請求項6】

二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムからなる担体の上に、触媒活性成分としてのパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有し、塩基性の溶液、金塩およびパラジウム塩を含有する溶液を用いて担体を含浸させることによって得られ、この場合、含浸は、同時にかまたは順次、中間乾燥を伴うかまたは中間乾燥なしに行われ、存在する塩化物含量を除去するために担体を洗浄し、担体の上に析出した不溶性の化合物を、洗浄の前または後に還元し、こうして得られた触媒前駆物質を乾燥させ、アルカリ金属酢酸塩または反応条件下に酢酸ビニルモノマーの生産の際に完全にか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を用いて含浸することによって得られる、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒において、還元を、保護ガス中で、350～550℃の温度で実施することを特徴とする、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒。

【請求項7】

二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムからなる担体の上に、触媒活性成分としてのパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有し、塩基性の溶液、金塩およびパラジウム塩を含有する溶液を用いて担体を含浸させることによって得られ、この場合、含浸は、同時にかまたは順次、中間乾燥を伴うかまたは中間乾燥なしに行われ、存在する塩化物含量を除去するために担体を洗浄し、担体の上に析出した不溶性の化合物を、洗浄の前または後に還元し、こうして得られた触媒前駆物質を乾燥させ、アルカリ金属酢酸塩または反応条件下に酢酸ビニルモノマーの生産の際に完全にか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を用いて含浸することによって得られる、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒を製造する方法において、還元を、保護ガス中で、350～550℃の温度で実施することを特徴とする、酢酸ビニルモノマーの生産のための担体触媒の製造法。

【請求項8】

気相中で高められた圧力で、触媒に接してのエチレン、酢酸および酸素の反応によって酢酸ビニルモノマーを生産する方法において、請求項1から7までのいずれか1項に記載の担体触媒を使用することを特徴とする、酢酸ビニルモノマーの生産方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムからなる担体の上に、触媒活性成分としてのパラジウム、金およびアルカリ金属化合物を含有する、酢酸ビニルモノマー（VAM）を生産するための担体触媒並びに該担体触媒の製造法および該担体触媒の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

金、パラジウムおよびアルカリ金属化合物を含有する担体触媒は、酢酸ビニルの製造に使用されている。このためには、エテン、酢酸および分子状の酸素もしくは空気が、気相中で、場合によっては不活性ガスを添加しながら、100～250℃の温度および常圧または高められた圧力で、担体触媒の存在下に反応させられている。

【0003】

この種の製造方法は、ドイツ連邦共和国特許第1668088号明細書および米国特許第

10

20

30

40

50

4048096号明細書中に記載されている。前記の特許明細書には、金、パラジウムおよびアルカリ金属化合物を含有する担体触媒の製造法も開示されている。実施態様に応じて、触媒の横断面上に均一な貴金属分布および多少なりとも際立ったシェル形を有する触媒が得られる。

【0004】

前記の触媒は、通常、塩基性の溶剤および金塩およびパラジウム塩を含有する溶液を用いて担体を含浸させることによって得られ、この場合、含浸は、同時にかまたは順次、中間乾燥を伴うかまたは中間乾燥なしに行われる。引き続き、この担体は、場合によっては存在する塩化物含量を除去するために洗浄される。洗浄の前または後に、担体の上に析出した不溶性の貴金属化合物を還元させる。こうして得られた触媒前駆物質は、乾燥され、かつ触媒の活性化のために、アルカリ金属酢酸塩または酢酸ビニルモノマーの生産の際に完全にか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を用いて含浸される。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。

10

【0005】

触媒の還元は、水相中または気相中で行うことができる。水相中での還元には、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、水素もしくは保護ガス (N_2 95 容量% + H_2 5 容量%) またはエテンを用いて行うことができる。欧州特許第 0634209 号明細書の記載によれば、還元は、水素を用いて、40～260℃、有利に70～200℃の温度で行われている。しかしながらしばしば、触媒は、アルカリ金属酢酸塩を用いる活性化後によりよく、直接、製造反応器中でエテンを用いて還元されている。

20

【0006】

製造過程で、触媒は、ようやく緩徐に反応成分で負荷される。前記の運転段階の間に、触媒の活性は高められ、かつ通常、数日または数週間後によりよく、該触媒の最終的な水準に達するのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来の触媒と同じかもしくは改善された選択性で、より高い活性を示すような酢酸ビニルモノマーを生産するための担体触媒を記載することである。この触媒の製造法を記載するものである。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムからなる担体の上に、触媒活性成分としてのパラジウム、金およびアルカリ金属酢酸塩を含有する担体触媒によって解決される。この触媒は、担体が、付加的に元素の周期律表のⅠA、ⅠⅠA、ⅠⅠⅠAおよびⅠⅤB族からの少なくとも1つの元素を有していることによって特徴付けられる。

【0009】

この触媒は、公知技術水準から知られている方法により製造することができる。この場合、付加的な元素は、担体の前処理によって担体中に導入される。この前処理は、以下に変性とも呼称され、陽イオンとして、周期律表のⅠA、ⅠⅠA、ⅠⅠⅠAおよびⅠⅤB族の元素を有し、陰イオンとして、ⅤⅠⅠA族の元素または錯体状の陰イオン、例えば硝酸塩、硫酸鉛、炭酸塩または有機酸、例えば酢酸塩および乳酸塩の陰イオンを有する塩を用いて担体を含浸させることからなる。また、含浸のためには、前記の元素のオルガノ金属化合物、殊にアルコラートまたは別の前駆物質を使用することもできる。引き続き、前処理された担体は、乾燥され、かつ少なくとも160℃の温度で焼かれる。

40

【0010】

担体が、担体の重量に対して、0.1～25重量%の量での陽イオンを用いて前被覆されていることは有用であることが判明した。有利に、元素の周期律表のⅠⅠⅠAおよびⅠⅤB族、殊に、アルミニウム、ジルコニウムまたはチタンからの陽イオンは、その水溶性の

50

塩の形（酢酸塩、硝酸塩、塩化物）で使用される。担体は、周期律表の記載された族からの個々の陽イオンまたは陽イオンの任意の組合せを用いて前処理することができる。

【0011】

触媒のための担体材料としては、二酸化珪素、アルミノ珪酸塩または酸化アルミニウムが適している。二酸化珪素とは、沈殿した珪酸あるいはまた四塩化珪素の火焰加水分解によって得られたいわゆる熱分解法珪酸であってよい。触媒担体が、接触反応過程の反応条件下に、殊に酢酸の影響下に、該触媒担体の機械的強度を保持することは重要である。有利に、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る比表面積、殊に $50\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ を有する比表面積を有するような担体材料は有利である。

【0012】

触媒担体は、押出し品、タブレット状物、環状物または固定床触媒に常用の別の形態で存在することができる。外寸は、通常、 $2\sim15\text{ mm}$ の範囲内である。熱分解法珪酸の場合には、例えばドイツ連邦共和国特許第3803895C1号明細書および同第3912504A1号明細書中に記載された圧縮加工品が適している。

【0013】

前処理された触媒担体の乾燥およびか焼後に、該触媒担体は、パラジウムおよび金を含有する溶液を用いて含浸される。貴金属を含有する溶液と同時にまたは任意の順序で順次、触媒担体は、1つまたはそれ以上の塩基性の化合物を含有していることがある塩基性の溶液を用いて含浸される。1つまたはそれ以上の塩基性の化合物は、パラジウムおよび金をその水酸化物に移行させるために用いられる。

【0014】

塩基性の溶液中の化合物は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属珪酸塩またはこれらの混合物からなることができる。有利には、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムが使用される。

【0015】

貴金属を含有する溶液の製造のためには、パラジウム塩として、例えば塩化パラジウム、塩化ナトリウムパラジウムもしくは塩化カリウムパラジウムまたは硝酸パラジウムを使用することができる。金塩としては、塩化金（III）およびテトラクロロ金（III）酸が適している。好ましくは、塩化カリウムパラジウムもしくは塩化ナトリウムパラジウムおよびテトラクロロ金酸から出発される。

【0016】

塩基性溶液を用いる担体の含浸は、担体材料中の貴金属の析出に影響を及ぼすものである。塩基性の溶液は、貴金属溶液と同時にまたは任意の順序で前記の溶液と触媒担体とを接触させることができる。双方の溶液を用いて担体を順次含浸する場合、第一の含浸工程の後に、中間乾燥を行うことができる。

【0017】

有利に、触媒担体は、まず、塩基性の化合物を用いて含浸される。パラジウムおよび金を含有する溶液を用いる引き続く含浸は、触媒担体状の表面シェルの中にパラジウムおよび金の沈殿を生じてしまう。含浸順序を逆にした場合には、一般に、触媒担体の横断面上に貴金属の多少なりとも均一な分布を生じることになる。しかしながら、適当な処理方法の場合、逆の含浸順序の場合にも、定義されたシェルを有する触媒を得ることができる（例えば、米国特許代4048096号明細書を参照のこと）。均一であるかまたはほとんど均一な貴金属分布を有する触媒は、一般に、より僅かな活性および選択性を示すものである。

【0018】

1 mm 未満、有利に約 0.5 mm 未満のシェル厚を有する触媒は、特に適している。このシェル厚は、担体材料の上に塗布された塩基性化合物の量によって、貴金属の望ましい量に対して相対的に影響を及ぼされている。前記の比が大きければそれだけ一層、形成されるシェルの厚さは減少する。塩基性化合物対貴金属化合物の、望ましいシェル厚のために必要とされる量比は、担体材料の性質並びに選択された塩基性化合物および貴金属化合物

10

20

30

40

50

に左右される。必要とされる量比は、望ましい場合には、若干の予備試験によって測定される。この場合、生じたシェル厚は、簡単な方法で、触媒粒子を切り開くことによって測定することができる。

【0019】

塩基性化合物の最小限必要な量は、水酸化物へのパラジウムおよび金の移行のために必要とされるヒドロキシドイオンの化学量論的に計算された量から明らかになる。塩基性の化合物が、0.5 mmのシェル厚のために1～10倍の化学量論的過剰量で使用されなければならないものが基準値とみなされる。

【0020】

触媒担体は、塩基性化合物および貴金属塩を用いる細孔容量含浸 (Porenvolumenimpraegnierung) の方法により被覆される。中間乾燥を用いて作業される場合には、双方の溶液の容量は、容量が、それぞれ、担体材料の吸収能の約90～100%に相応するような程度に選択される。中間乾燥が放棄される場合には、双方の含浸溶液の個々の容量の総和は、上記の条件に相応していなければならない。この場合、個々の容量は、互いに1：9～9：1の比であることができる。有利に、3：7～7：3、殊に1：1の容量比が使用される。溶剤としては、双方の場合、有利に水が使用される。あるいはまた、適当な有機溶剤または水性有機溶剤を使用することもできる。

【0021】

貴金属塩溶液と塩基性溶液とを反応させて不溶性の貴金属化合物にすることは、緩徐に行われ、かつ調製方法に応じて、一般に、1～24時間後によく終了する。この後、水に不溶性の貴金属化合物は、還元剤を用いて処理される。例えば水性ヒドラジン水和物を用いる湿式還元または水素、エテンあるいはまたエタノール蒸気を用いる気相還元を用いて行うことができる。この還元は、標準温度または高められた温度および標準圧力または高められた圧力で行うことができる。有利に、水性ヒドラジン水和物を用いる湿式還元または保護ガスを用いる気相還元が使用される。

【0022】

貴金属化合物の還元の前もしくは後に、担体の上の場合によっては存在する塩化物は、徹底的な洗浄によって除去される。洗浄後に、この触媒は、塩化物を500 ppm未満、より良好には200 ppm未満含有していることになる。

【0023】

還元後に得られる触媒前駆物質は乾燥され、引き続き、アルカリ金属酢酸塩または反応条件下に酢酸ビニルモノマーの生産の際に完全にか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を用いて含浸される。好ましくは、酢酸カリウムを用いて含浸される。この場合、再度有利に、細孔容量含浸が使用され、即ち、容量が、選択された溶剤のために装入された担体材料のほぼ吸収能に相応するような、必要とされた量の酢酸カリウムが、溶剤、好ましくは水に溶解される。この容量は、担体材料の全細孔容量にほぼ等しいものである。

【0024】

完成した触媒は、引き続き、2%未満の残留湿分量になるまで乾燥させられる。この乾燥は、空気に接して、場合によっては不活性ガスとしての窒素雰囲気下に行われる。

【0025】

酢酸ビニルモノマーの合成には、それぞれ、使用された担体の重量に対して、パラジウム0.3～4重量%、好ましくは0.5～3重量%、金0.1～2重量%、好ましくは0.2～1.5重量%および酢酸カリウム1～10重量%、好ましくは3.5～10重量%を有する触媒を被覆することが好ましい。500 g/lの嵩密度を有する触媒担体の場合、前記の濃度の記載は、パラジウム1.5～20 g/l、金0.5～10 g/lおよび酢酸カリウム5～50 g/lの容量濃度に相応する。含浸溶液の調製のために、パラジウム化合物および金化合物の相応する量が、装入された担体材料の吸水能の約90～100%に相応する容量の水に溶解される。

【0026】

塩基性の溶液の調製の際にも同様に処理される。

【0027】

同様に、記載された陽イオンを用いて触媒担体を本発明により前処理するためには、細孔容量含浸が使用される。この後、触媒担体は、高められた温度で乾燥させられ、かつ160～800℃、有利に170～700℃の温度でか焼される。

【0028】

前処理された担体の上に塗布された触媒は、酢酸ビニルの製造の際に、従来の触媒よりも高い活性を示している。その上更に、前処理された触媒は、改善された貴金属付着が観察される。前処理されていない触媒担体を使用する場合には、貴金属化合物の還元後の塩化物の洗浄の際に、貴金属損失が生じる。この損失は、金については典型的に約10%であり、パラジウムについては約6%である。これとは異なり、触媒担体が本発明により前処理されている場合には、金損失は約6%に減少し、パラジウム損失は僅かに約3%に減少する。

10

【0029】

驚異的なことに、本発明による触媒の場合、高められた単粒強度 (Einzelkornfestigkeit) も観察される。この単粒強度は、本発明による担体触媒の場合、70N (例2) もしくは78N (例1) であり、他方、従来の方法により製造された担体触媒は、約48Nの単粒強度しか有していない (比較例1)。

【0030】

また、貴金属分散液も、本発明による触媒の場合には改善されている。従って、例えば本発明による触媒の場合、触媒1g当たりCO0.186mlの、貴金属分散液についての尺度としてのCO値 (CO-パルス-化学吸着によるCO-吸着) が測定され、他方、従来の触媒の場合のCO値は、僅かに触媒1g当たりCO0.158ml (比較例1) である。触媒活性貴金属が改善された分散を示すのは、本発明により前処理された触媒担体の比表面積が、塩基性の溶液、殊に苛性ソーダ溶液または苛性カリ溶液を用いる含浸によって減少されていないことを観察することができることに起因するものである。これとは異なり、前処理されていない担体の場合は、塩基性の溶液が作用する際に、比表面積が部分的に著しい減少を示している。

20

【0031】

本発明のもう1つの有利な実施態様は、触媒が、気相中で、水素を含有するガスを用いて、高められた温度で還元される場合に得られる。酢酸ビニルモノマーの合成のための触媒の気相還元は、確かに既に知られている。しかしながら、この気相還元は、相対的に低い温度で行われる。従って、例えば米国特許第4370492号明細書には、40～260℃、有利に70～200℃の温度での還元が指示されている。

30

【0032】

驚異的なことに、300～550℃、好ましくは350～500℃の温度範囲で、保護ガスを用いて還元される触媒が、酢酸ビニルモノマーの合成について、明らかにより高い活性と同時に、向上した選択性を示していることが判明した。このことは、殊に、担体を陽イオンで前処理しておかなかった触媒にも当てはまる。

【0033】

40

【実施例】

比較例 1:

ジュートケミー (Suedchemie) のアルミノ珪酸塩担体KA 160の上の常用のパラジウム-金-酢酸カリウム触媒を製造した。担体粒子は、約5mmの直径を有する球状であり、かつ160～175m²/gの比表面積、600g/lの嵩密度および0.68cm³/gの全細孔容量を有している。含浸溶液の濃度を、完成触媒が、使用された担体の重量に対して、パラジウム0.55重量%、金0.25重量%および酢酸カリウム5重量%の濃度に相応する、触媒担体の嵩容量1リットル当たり、パラジウム3.3g、金1.5gおよび酢酸カリウム30gを含有しているような程度に選択した。

【0034】

50

第一工程で、この担体を、まず、水酸化カリウムの溶液で含浸させた。水酸化カリウムの溶液の濃度を、含浸後に、担体上の水酸化カリウムの620%の化学量論的過剰量が存在するような程度に定めた。

【0035】

触媒担体の乾燥後に、該触媒担体を、テトラクロロ金酸および塩化第二パラジウム酸カリウムからなる水溶液を用いて含浸した。20分後に、水相中に不溶性の貴金属化合物を、ヒドラジン水和物を用いて4時間の間還元した。この後、この触媒担体を洗浄して塩化物不含にし、乾燥させてから、酢酸カリウム溶液を用いて含浸させ、かつ新たに乾燥させた。酢酸カリウムを用いる含浸の前に、DIN66132によるこの触媒の比表面積は、僅かに60~70 m²/gであった。酢酸カリウムを用いる含浸もしくは活性化によって、触媒の比表面積は41 m²/gに回復した。

10

【0036】

活性化の前の触媒のCO吸着は、触媒1 g当たりCOO. 158 mlであった。活性化された触媒の破壊強度もしくは単粒強度または圧縮強度を、48 Nで測定した（放射線測定の場合）。この触媒の貴金属を含有する外側シェルの厚さは、0.3 mmであった。

【0037】

例 1:

パラジウム-金-酢酸カリウム触媒を、比較例1で記載したのと同様にして製造した。しかしながら、この触媒担体を、予め、塩化アルミニウムで含浸した。触媒担体として、ジユートケミーのアルミノ珪酸塩担体KA 160を再度使用した。

20

【0038】

この触媒担体に、担体材料200 g当たり塩化アルミニウム水和物0.11モルが存在するように濃度を定めておいた、塩化アルミニウム水和物からなる水溶液を接触させた。この含浸工程の後に、触媒担体を、150~180℃の温度で2時間に亘って乾燥させ、かつ焼した。

【0039】

酢酸カリウムを用いる含浸の前に、触媒の比表面積は、まだ140~150 m²/gであった。酢酸カリウムを用いる活性化によって、触媒の比表面積は、94 m²/gに回復した。

【0040】

活性化前の触媒のCO吸着は、触媒1 g当たりCOO. 186 mlであった。活性化された触媒の破壊強度を、78 Nで測定した。該触媒の貴金属を含有する外側のシェルは、0.3 mmの厚さを有していた。

30

【0041】

例 2:

パラジウム-金-酢酸カリウム触媒を、比較例1で記載したのと同様にして製造した。しかしながら、この触媒担体を、予め、酢酸ジルコニウムで含浸した。触媒担体として、ジユートケミーのアルミノ珪酸塩担体KA 160を使用した。

【0042】

担体材料200 g当たり酢酸ジルコニウム0.11モルが存在するように濃度を定めておいた、酢酸ジルコニウムからなる水溶液を接触させた。この含浸工程の後に、触媒担体を、150~180℃の温度で2時間に亘って乾燥させ、かつ焼した。その他の点では、触媒を、比較例1で記載したのと同様にして製造した。

40

【0043】

酢酸カリウムを用いる含浸の前に、触媒の比表面積は、まだ140 m²/gであった。酢酸カリウムを用いる活性化によって、触媒の比表面積は、94 m²/gに減少した。

【0044】

活性化前の触媒のCO吸着は、触媒1 g当たりCOO. 168 mlであった。活性化された触媒の破壊強度を、70 Nで測定した。該触媒の貴金属を含有する外側のシェルは、0.3 mmの厚さを有していた。

50

【0045】

比較例 2:

常用のパラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、比較例1で記載したのと同様にして、熱分解法珪酸（DegussaのAEROSIL－担体（Traeger）350；比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ；嵩密度 490 g/l ；全細孔容量 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ ；直径 6 mm および高さ 5.5 mm のタブレット）からなる触媒担体の上で製造した。含浸溶液の濃度を、完成触媒が、触媒担体の嵩用量1リットル当たりパラジウム 2.71 g 、金 1.23 g および酢酸カリウム 24.6 g を有するような程度に選択した。これは、使用された担体材料の重量に対して、Pd 0.55 重量%、Au 0.25 重量%および酢酸カリウム 5.0 重量%に相応するものであった。その他の点では、触媒を、比較例1で記載したのと同様にして製造した。

10

【0046】

活性化前の触媒のCO吸着は、触媒1g当たりCO 0.144 ml であった。該触媒のシェル厚を、 0.5 mm で測定した。

【0047】

例 3:

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、比較例2で記載したのと同様にして製造した。しかしながら、この触媒担体を、予め、本発明により塩化アルミニウム水和物を用いて含浸した。塩化アルミニウム水和物を用いる含浸は、例1で記載したのと同様にして行った。触媒担体としては、比較例2の熱分解法珪酸から製造された担体を使用した。

【0048】

酢酸カリウムを用いる活性化の前の触媒のCO吸着は、触媒1g当たりCO 0.314 ml であった。

20

【0049】

使用例 1:

前記の実施例からの触媒の活性および選択性を、200時間までの期間に亘る長時間試験の間測定した。触媒の活性は、数時間または数日であるような形成段階の間に、連続的に増大し、かつ前記の段階の終了後によりやく一定の値に達している。第1表中に記載された測定値は、それぞれの形成段階の終了後になってよりやく得られた。

【0050】

試験のために、比較例1および2並びに例1～3の触媒を、油で加熱した流動管反応器（反応器の長さ 800 mm 、内径 24.8 mm ）中で、標準圧力および 400 h^{-1} の空間速度（GHSV＝ガス空間速度）で、以下のガス組成物を用いて試験した：

30

エテン 76.0 容量%、酢酸 18.0 容量%、酸素 6.0 容量%。

【0051】

触媒の活性および選択性に応じて、反応温度は、 $130\sim 145^\circ\text{C}$ の温度範囲で、触媒床の中央での温度が $150\sim 160^\circ\text{C}$ であるような程度に調節した。

【0052】

反応生成物を、反応器の出口で濃縮し、かつガスクロマトグラフィーを用いて該反応生成物の組成を試験した。触媒活性の尺度として、触媒の空時収量を、1時間当たりおよび触媒容量1リットル当たりの酢酸ビニルモノマーのg数（ $\text{VAM g}/(\text{h} \cdot \text{l}_{\text{触媒}})$ ）もしくは1時間当たりおよび触媒の kg 当たりの酢酸ビニルモノマーのg数（ $\text{VAM g}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{触媒}})$ ）で測定した。殊に、エテンの燃焼によって形成される二酸化炭素を、反応器の排ガス中で測定し、かつ触媒選択性の評価に採用した。

40

【0053】

第1表中には、前処理しなかった触媒担体の上に得られた触媒（比較触媒）VB1およびVB2と比較した前処理された触媒担体の上に得られた触媒B1、B2およびB3の試験結果が記載されている。

【0054】

【表1】

第 1 表：

触媒	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	排ガス中の CO ₂ [容量%]	触媒温度 [℃]
V B 1	4 9 . 2	7 6 . 2	1 . 1	1 5 9
B 1	6 4 . 7	1 0 0 . 3	1 . 7	1 5 5
B 2	5 3 . 7	8 3 . 3	1 . 5	1 5 5
V B 2	4 8 . 4	9 8 . 3	1 . 2	1 5 5
B 3	5 8 . 8	1 1 9 . 3	1 . 4	1 5 2

10

【 0 0 5 5 】

これらの実施例は、本発明による触媒が、CO₂の比較可能な形成の際に、酢酸ビニルモノマーの明らかに増大した空時収量を実現することを示している。

20

【 0 0 5 6 】

変性された熱分解珪酸からなる担体の上の触媒（例 3）は、重量に関して、変性されたアルミノ珪酸塩からなる担体 K A 1 6 0 の上の触媒（例 1 および 2）よりも明らかに高い空時収量を示している。その上更に、例 3 による触媒は、例 1 による相応する触媒よりも選択性が高いものである。

【 0 0 5 7 】

比較例 3：

常用のパラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 K A 1 6 0 の上で製造した。含浸溶液の濃度を、完成触媒が、触媒担体の嵩容量 1 リットル当たりパラジウム 3 . 3 g、金 1 . 5 g および酢酸カリウム 3 0 g を含有するような程度に選択した。これは、使用された担体の重量に対して、パラジウム 0 . 5 5 重量%、金 0 . 2 5 重量%および酢酸カリウム 5 . 0 重量%の濃度に相応する。

30

【 0 0 5 8 】

第一工程で、この担体を、まず、水中の水酸化ナトリウムからなる塩基性溶液を用いて含浸した。この NaOH 水溶液の容量は、乾燥触媒の吸水量の 5 0 % に相応するものであった。水酸化ナトリウムを用いる含浸後に、この担体を、直接、中間乾燥なしに、同様に容量が、乾燥担体材料の吸水能の 5 0 % に相応するものである塩化ナトリウムパラジウムとテトラクロロ金酸からなる貴金属水溶液を用いて含浸した。

【 0 0 5 9 】

貴金属化合物の加水分解のための 1 . 5 時間の待機時間の後に、担体粒子を洗浄して塩を除去した。

40

【 0 0 6 0 】

湖の触媒を乾燥させ、かつ欧州特許第 0 6 3 4 2 0 9 号明細書に記載されたのと同様にし、1 5 0 ℃で、気相中で保護ガスを用いて還元した。この後、この触媒を、酢酸カリウム水溶液を用いて含浸し、かつ新たに乾燥させた。乾燥を、気相中で窒素を用いて実施した。

【 0 0 6 1 】

塩基性溶液の水酸化ナトリウムの濃度を、担体粒子の上に、厚さ 0 . 3 mm の貴金属を含有するシェルが形成されるような程度に定めた。

50

【0062】

比較例 4：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、比較例3で記載したのと同様にして製造した。触媒担体として、アルミノ珪酸塩担体KA160を使用した。しかしながら、この触媒を、比較例2とは異なり、保護ガスではなくて、水相中でヒドラジンを用いて還元した。

【0063】

比較例 5：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、比較例3で記載したのと同様にして製造した。触媒担体として、アルミノ珪酸塩担体KA160を使用した。しかしながら、この触媒を、比較例3とは異なり、保護ガスではなくて、エテンを用いて気相中で150℃で還元した。

10

【0064】

例 4：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、比較例3で記載したのと同様にして製造した。担体触媒として、アルミノ珪酸塩担体KA160を使用した。しかしながら、この触媒を、比較例3とは異なり、150℃ではなくて、450℃で、気相中で保護ガスを用いて還元した。

【0065】

使用例 2：

比較例3、4および5並びに例4からの活性および選択性を、24時間までの期間に亘る試験の間測定した。

20

【0066】

この触媒を、油で加熱した流動管反応器（反応器の長さ710mm、内径23.7mm）中で、標準圧力および400h⁻¹の空間速度（GHSV）で、以下のガス組成物を用いて試験した：エテン75容量%、酢酸16.6容量%、酸素8.3容量%。この触媒を、触媒床中で測定した120～165℃の温度範囲で試験した。

【0067】

この反応生成物を、反応器の出口で、オンラインガスクロマトグラフィーを用いて分析した。触媒活性の尺度として、触媒の空時収量を、1時間当たりおよび触媒容量1リットル当たりの酢酸ビニルモノマーのg数（VAMg / (h · l_{触媒})）もしくは1時間当たりおよび触媒のkg当たりの酢酸ビニルモノマーのg数（VAMg / (h · kg_{触媒})）で測定した。殊に、エテンの燃焼によって形成される二酸化炭素を、同様にして測定し、かつ触媒選択性の評価に採用した。

30

【0068】

第2表中には、比較例3、4および5並びに例4からの触媒についての試験結果が記載されている。

【0069】

【表2】

第 2 表：

触媒	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	排ガス中の CO ₂ [容量%]	触媒温度 [℃]
VB3	24.5	38.0	0.81	156
VB4	57.2	88.6	3.76	155
VB5	94.7	146.8	4.44	155
B4	108.8	168.6	3.33	153

【0070】

例 4 は、450℃で保護ガスを用いて還元した触媒が、酢酸ビニルモノマーの明らかに増大した空時収量を実現することを示している。

【0071】

この触媒を、比較例 3 で記載したのと同様にして、150℃で保護ガスを用いて気相中で還元した場合、専ら、酢酸ビニルモノマーの極めて低い空時収量が生じる。液相中でヒドラジンを用いる還元（比較例 4）もしくはエテンを用いて気相中で150℃での還元（比較例 5）は、酢酸ビニルモノマーについての明らかに改善された空時収量を有する触媒を生じる。この触媒を、次に、例 4 で記載したのと同様にして、450℃で気相中で保護ガスを用いて還元した場合には、酢酸ビニルモノマーの空時収量を、驚異的なことに更に明らかに増大させることができる。比較例 4 および 5 からの僅かな選択性の触媒と比較して、選択性も、明らかに増大させることができた。

【0072】

比較例 6：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 KA160 の上で、例 4 で記載したのと同様にして製造した。しかしながら、この触媒担体を、予め、硝酸ランタンを用いて含浸した。

【0073】

この触媒担体に、担体材料 200 g 当たり硝酸ランタン 0.11 モルが存在するように濃度を定めておいた、硝酸ランタンからなる水溶液を接触させた。この含浸工程の後に、触媒担体を、150～180℃の温度で 2 時間に亘って乾燥させ、かつ焼した。

【0074】

比較例 7：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 KA160 の上で、比較例 6 で記載したのと同様にして製造した。硝酸ランタンの代わりに、この触媒担体を、塩化ビスマスを用いて前処理した。

【0075】

例 5：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 KA160 の上で、比較例 6 で記載したのと同様にして製造した。硝酸ランタンの代わりに、この触媒担体を、塩化チタン（III）を用いて前処理した。

【0076】

例 6：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 KA160 の上で、比較例 6

10

20

30

40

50

で記載したのと同様にして製造した。硝酸ランタンの代わりに、この触媒担体を、酢酸ジルコニウムを用いて前処理した。

【0077】

例B4～B6および比較例VB6およびVB7の触媒を、使用例2で記載したのと同様にして、活性および選択性について試験した。試験結果は、第3表中にまとめられている。

【0078】

【表3】

第3表：

触媒	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	活性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	排ガス中の CO ₂ [面積%]	触媒温度 [℃]
B4	108.8	168.6	3.33	153
VB6	53.7	83.2	1.41	147
VB7	65.9	102.1	1.04	145
B5	109.1	169.1	2.60	155
B6	111.5	172.8	2.04	139

【0079】

第3表中には、触媒が、それぞれ最高の空時収量を生じる触媒温度が記載されている。

【0080】

比較例6からの触媒（ランタン変性された触媒担体）および比較例7からの触媒（ビスマス変性された触媒担体）は、例B4～B6の触媒よりも劣った性能データを示している。

例5からの触媒（チタン変性された触媒担体）および例6からの触媒（ジルコニウム変性された触媒担体）は、変性されなかった触媒担体の上の例4からの触媒よりも、なお僅かに活性および選択性が高いものである。例6の触媒（ジルコニウム変性された触媒担体）は、139℃の相対的に極めて低い温度で、最も高い空時収量を生じている。

【0081】

例 7：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体KA160の上で、例4により製造した。

【0082】

しかしながらこの場合、例4による触媒とは異なり、この触媒を、パラジウム1.2重量%、金0.5重量%および酢酸カリウム5重量%の貴金属含量で製造した。

【0083】

例 8：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体KA160の上で、例4により製造した。

【0084】

しかしながらこの場合、例4による触媒とは異なり、この触媒を、パラジウム1.2重量%、金0.5重量%および酢酸カリウム5重量%の含量で製造した。付加的に、この触媒担体を、貴金属を用いて被覆する前に、例2で記載したのと同様に酢酸ジルコニウムを用いて含浸した。

10

20

30

40

50

【0085】

例 9：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 K A 1 6 0 の上で、例 8 により製造した。

【0086】

例 8 とは異なり、この触媒担体を、例 1 で記載したのと同様にして塩化アルミニウム水和物を用いて前処理した。

【0087】

第 4 表中には、例 7 からの前処理していない触媒担体の上に製造された触媒と比較して、前処理されたかもしくは変性された触媒担体の上に製造された触媒の試験結果が記載されている。この触媒を、使用例 2 で記載したのと同様にして試験した。

10

【0088】

【表 4】

第 4 表：

触 媒	活 性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	活 性 $\left(\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right)$	排ガス中の C O ₂ [面積 %]	触媒温度 [℃]
B 7	1 2 2 . 5	1 8 9 . 9	3 . 3	1 4 4
B 8	1 2 9 . 0	2 0 0 . 0	3 . 3	1 4 3
B 9	1 3 5 . 7	2 1 0 . 3	3 . 5	1 4 8
	1 4 5 . 5	2 2 5 . 5	5 . 6	1 5 5

20

【0089】

例 8 および 9 も、変性された触媒担体の上の触媒が、比較可能な選択性の場合に、明らかに高められた空時収量を有することを示している。

【0090】

例 10：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 K A 1 6 0 の上で、例 4 により製造した。触媒担体としては、熱分解法珪酸からなる担体を、比較例 2 と同様にして使用した。例 4 による触媒とは異なり、この触媒を、この場合には、パラジウム 1 . 2 重量 %、金 0 . 5 重量 % および酢酸カリウム 5 重量 % の貴金属含量で製造した。

【0091】

例 11：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 K A 1 6 0 の上で、例 10 により製造した。

【0092】

例 10 とは異なり、この触媒担体を、貴金属を用いて被覆する前に、例 2 で記載したのと同様にして酢酸ジルコニウムを用いて含浸した。

【0093】

例 12：

パラジウム－金－酢酸カリウム触媒を、アルミノ珪酸塩担体 K A 1 6 0 の上で、例 11 により製造した。

30

40

50

【0094】

例11とは異なり、この触媒担体を、酢酸ジルコニウムを用いて前処理した後に、150～180℃で乾燥させ、かつか焼するのではなくて、まず、120℃で乾燥させ、次に、400℃で、1～2時間の期間でか焼した。

【0095】

第5表中には、例10からの前処理していない触媒担体の上に製造された触媒と比較して、前処理されたかもしくは変性された触媒担体の上に製造された触媒の試験結果が記載されている。この触媒を、使用例2で記載したのと同様にして試験した。

【0096】

【表5】

10

第5表：

触媒	活性	活性	排ガス中の CO ₂ [面積%]	触媒温度 [℃]
	$\left[\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right]$	$\left[\frac{\text{VAM g}}{\text{h} \cdot \text{l 触媒}} \right]$		
B10	83.2	168.9	2.00	135
B11	103.9	210.9	1.93	133
B12	107.8	218.8	1.81	132

20

【0097】

第5表中の触媒試験結果は、変性された触媒担体の上の例11および12による触媒が、変性されていない触媒担体の上の例10からの触媒と比較して、明化により高い活性並びにより低いCO₂形成、ひいてはより高い選択性を有していることを示している。

【0098】

30

例 13

以下の実施例の場合、DegussaのAEROSIL-担体350（比較例2を参照のこと）を、種々のチタン化合物およびジルコニウム化合物を用いる含浸によって変性した。

【0099】

チタン1.5重量%を用いて担体100gを変性するために、15%の塩化チタン溶液（TiCl₃）33gを、水を用いて、担体材料の細孔容量に相応する80mlに希釈した。前記の溶液を用いて、この担体材料を含浸した。

【0100】

30分間の作用時間後に、この担体を、100℃で3時間の間、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、600℃で4時間の期間に亘ってか焼した。

40

【0101】

例 14：

チタン4重量%を用いて担体100gを変性するために、15%の塩化チタン溶液85.93gを、水を用いて80mlに希釈し、かつこの担体の含浸のために、担体の上に分布させた。

【0102】

30分間の作用時間後に、この担体を、100℃で3時間の間、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、600℃で4時間の期間に亘ってか焼した。

【0103】

例 15：

50

チタン 5 重量%を用いて担体 100 g を変性するために、テトラブトキシチタン ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) 35.5 g を、ブタノールを用いて 80 ml に希釈し、かつ担体の上に分布させた。

【0104】

30 分間の作用時間後に、この担体を、100℃で3時間の間、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、600℃で4時間の期間に亘ってか焼した。

【0105】

例 16:

ジルコニウム 5 重量%を用いて担体 100 g を変性するために、テトラブトキシジルコニウム (IV) 21.03 g を、ブタノールを用いて 80 ml に希釈し、かつ担体の上に分布させた。

10

【0106】

30 分間の作用時間後に、この担体を、100℃で3時間の間、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、600℃で4時間の期間に亘ってか焼した。

【0107】

例 17:

ジルコニウム 8 重量%を用いて担体 100 g を変性するために、塩化ジルコニル ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 28.23 g を、水 62.37 g の中に溶解し、かつ担体の上に分布させた。

【0108】

20

30 分間の作用時間後に、この担体を、120℃で一晩、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、500℃で3時間の期間に亘ってか焼した。

【0109】

担体粒子の圧縮強度は、変性の前に 101 N であった (放射線測定)。ジルコニウム 8 重量%を用いる変性後に、圧縮強度は、140 N であった。

【0110】

例 18:

例 17 と同様にジルコニウム 8 重量%を用いて担体 100 g を変性させた。担体粒子の圧縮強度の向上に対するか焼温度の影響を試験するために、担体粒子の 3 分の 1 を 200℃で3時間か焼し、更に 3 分の 1 を 400℃で3時間か焼し、残りの 3 分の 1 を 600℃で3時間か焼した。

30

【0111】

前記の担体粒子の圧縮強度は、123 N (200℃でのか焼)、153 N (400℃でのか焼) および 148 N (600℃でのか焼) であった。

【0112】

例 19:

例 17 の担体のジルコニウム含量を、新たな含浸によって更に増大させた。このために、塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 8.9 g を、水 7.23 g の中に溶解し、かつこれを用いて担体 14.95 g を含浸した。これによって、担体のジルコニウム含量は、21.1 重量%に増大した。

40

【0113】

30 分間の作用時間後に、この担体を、120℃で一晩、乾燥棚の中で乾燥させ、引き続き、炉の中で、500℃で3時間の期間に亘ってか焼した。

【0114】

21.1 重量%で変性された担体粒子の圧縮強度は、163 N であった。

フロントページの続き

- (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 トーマス タッケ
ドイツ連邦共和国 フリートリッヒスドルフ ハルトヴァルトアレー 1 2
- (72)発明者 ヘルベルト ミュラー
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ アイヒェンドルフシュトラッセ 2
- (72)発明者 ウーヴェ オールロッゲ
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ツム ヴァイアー 8
- (72)発明者 フランシス ピー デイリー
アメリカ合衆国 ケンタッキー モレイ シャープ ストリート 8 1 5
- (72)発明者 ハンス ランジンクーロートゲリンク
ドイツ連邦共和国 グラットバッハ ハウプトシュトラッセ 1 5
- (72)発明者 ヘルムフリート クラウゼ
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ オーデンヴァルトシュトラッセ 3 9

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平05-184927 (JP, A)
特開平04-108759 (JP, A)
特公昭49-018354 (JP, B1)
特開平06-007676 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-37/36