



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108778496 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 201780018539.1

(22) 申请日 2017.03.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108778496 A

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据

2016-054644 2016.03.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/009057 2017.03.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/159466 JA 2017.09.21

(73) 专利权人 千代田化工建设株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 桥本智佳子 金井隆一 游志雄

松村哲朗 梅原洋一

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 于巧玲

(51) Int.Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

(54) 发明名称

催化剂载体用乙烯基吡啶树脂、其制造方法及甲醇的羰基化反应应用催化剂

(57) 摘要

本发明提供一种耐热性、耐磨耗性及担载铑的催化剂的催化剂活性优异的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂、其制造方法及甲醇的羰基化反应应用催化剂。该乙烯基吡啶树脂中,来自吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g以上280m²/g以下,平均细孔径为

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07D 213/16 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 2631010 A1,2013.08.28

JP H07309800 A,1995.11.28

CN 1349852 A,2002.05.22

CN 102794198 A,2012.11.28

CN 103071469 A,2013.05.01

CN 1186796 A,1998.07.08

Muhammad Abdul HAMID 等.4-

Vinylpyridine-Ethylene Glycol

Dimethacrylate Copolymers.Formation of

Porous Structure by Using Cyclohexanone

and Toluene as Diluents in Suspension

Polymerization.《Polymer Journal》.1996,第

28卷(第12期),

审查员 侯淼

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下。

1. 一种催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,其特征为:来自吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为 $70.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $280\text{m}^2/\text{g}$ 以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下,其中所述催化剂载体用乙烯基吡啶树脂为乙烯基吡啶与二乙烯基苯的共聚物。

2. 一种权利要求1所述的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其是将含有乙烯基吡啶、交联剂、细孔形成剂及聚合引发剂的油性介质与水性介质混合,利用悬浮聚合的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其特征为:

前述聚合引发剂含有主聚合引发剂与半衰期温度低于主聚合引发剂的辅助聚合引发剂,前述辅助聚合引发剂相对于单体总量为0.25质量%以下,

前述细孔形成剂含有两种以上的有机溶剂,前述催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的SP值与前述细孔形成剂的SP值的差的绝对值为1.80以上2.80以下。

3. 如权利要求2的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其中前述主聚合引发剂相对于前述单体总量为1.50质量%以下。

4. 如权利要求2或3催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其中前述细孔形成剂含有具有苯环的有机溶剂。

5. 如权利要求2或3的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其中前述辅助聚合引发剂的半衰期温度低于前述悬浮聚合的温度,前述主聚合引发剂的半衰期温度高于前述悬浮聚合的温度。

6. 一种甲醇的羰基化反应用催化剂,其特征为:在如权利要求1的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂上担载铑而成。

7. 如权利要求6的甲醇的羰基化反应用催化剂,其中在醋酸86.5质量%、碘甲烷8.0质量%、水5.5质量%的混合液中,在 220°C 、氮气环境的条件下的热分解速度为每小时0.25摩尔%以下。

催化剂载体用乙烯基吡啶树脂、其制造方法及甲醇的羰基化 反应用催化剂

【技术领域】

[0001] 本发明关于一种催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,可使用作为通过甲醇的羰基化反应制造醋酸用的催化剂载体。

【现有技术】

[0002] 醋酸是聚醋酸乙烯酯、乙酰基纤维素及醋酸酯类的原料,以及对苯二甲酸制造工厂的溶剂等,是用途广泛的基础化学品。

[0003] 作为在化学工业上利用的醋酸制造方法,公知的例如有利用甲醇的羰基化、乙醛的部分氧化,以及丁烷及丙烷等的氧化等的方法,现在大部分是通过甲醇的羰基化来进行。

[0004] 作为利用甲醇的羰基化进行的醋酸制造方法,在使铑化合物与碘甲烷均匀溶解的含有水的醋酸溶剂中,使甲醇与一氧化碳反应的“孟山都法”(专利文献1)为周知的方法。另外,近年来还有文献提出将孟山都法改良的方法,是一种在使用了多孔质乙烯基吡啶树脂载体担载铑的催化剂的不均匀系统中进行反应的技术(专利文献2~5),并且也谋求实用化。

[0005] 在这些改良方法中,除了能够以高产率由甲醇制造醋酸的孟山都法的优点之外,还进一步具有通过降低反应生成液的水分浓度,减少碘甲烷水解所产生的氢碘酸的生成量可抑制装置系统的腐蚀或制品醋酸的分离纯化步骤的负荷,通过使铑络合物固定化,达到催化剂的高浓度化,可提高反应速率,通过将催化剂封在反应器内,减少催化剂的析出,可降低分离回收所必要的成本与负荷这些优点。

[0006] 作为这些技术中所可使用的多孔质乙烯基吡啶树脂,专利文献6揭示了一种乙烯基吡啶树脂,其为通过将在乙烯基吡啶单体中添加作为交联剂的二乙烯基苯、作为细孔形成剂的异辛烷、及作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰而成的油相与含有为了调整比重及防止乙烯基吡啶在水相中溶解所添加的氯化钠、为了防止溶解于水相的乙烯基吡啶单体的聚合所添加的亚硝酸钠、及用以使油相在水相中均匀分散的纤维素系悬浮稳定剂的水相在聚合反应器内混合,使油相分散,在80℃下聚合2小时之后,在95℃下热处理5小时而制造。

[0007] 另外,在使用不均匀系催化剂的醋酸制造过程中,从接触效率的观点看来,主要是使用在反应溶剂中使固体催化剂流动,与一氧化碳接触的搅拌槽型反应器或气泡塔型反应器等。因为流动或与反应器的搅拌机、壁面等接触所发生的固体催化剂磨耗(例如粉化),预料到会对催化剂寿命或设备故障有影响,因此必须尽量减少此现象。专利文献7揭示了一种通过控制3~5nm的细孔容积比等以提升耐磨耗性,抑制粉化的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂及其制造方法。专利文献7所揭示的乙烯基吡啶树脂,具有足以作为甲醇羰基化反应的催化剂载体使用的比表面积、细孔容积、平均细孔径、耐热性及耐磨耗性。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1]特公昭47-3334号公报

- [0011] [专利文献2]特开昭63-253047号公报
[0012] [专利文献3]特开平5-306253号公报
[0013] [专利文献4]特开平5-306254号公报
[0014] [专利文献5]特开平6-315637号公报
[0015] [专利文献6]特公昭61-25731号公报
[0016] [专利文献7]特开2012-81440号公报

【发明内容】

[0017] [发明所要解决的课题]

[0018] 然而,大容量生产设备不断要求更具经济效益的程序,使用不均匀系催化剂的甲醇的羰基化反应,也会期望提升反应速率、或催化剂进一步的长寿命化。

[0019] 为了提升乙烯基吡啶树脂的耐热性或耐磨耗性而考虑提高交联度。但是,若提高交联度,则因为聚合速度变大、或树脂构造的自由度变小等的原因,一般而言,细孔径总体而言变小,亦即细孔径的分布会有往小孔径侧位移的倾向,因此会发生催化剂活性降低的问题。另外,若提高交联度,则乙烯基吡啶树脂中吡啶基的含有比例减少,这也会导致催化剂活性降低的问题发生。

[0020] 例如针对乙烯基吡啶树脂的交联度与催化剂活性的关系,专利文献5的实施例中作了详细检讨,并且指出若使交联度在17摩尔%至28摩尔%,则乙烯基吡啶树脂的耐热性提升,分解速度(脱氮速度)大幅降低,然而催化剂活性会下降至大约40%。

[0021] 本发明鉴于上述课题,目的为提供一种耐热性、耐磨耗性及担载铑的催化剂的催化剂活性优异的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂、其制造方法及甲醇的羰基化反应用催化剂。

[0022] [用于解决课题的手段]

[0023] 本发明人等钻研的结果,发现一种乙烯基吡啶树脂,通过满足来自乙烯基吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g以上280.0m²/g以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下,可达到上述目的,于是完成了本发明。

[0024] 该本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,其特征为:来自吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g以上280.0m²/g以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下。

[0025] 上述催化剂载体用乙烯基吡啶树脂优选乙烯基吡啶与二乙烯基苯的共聚物。

[0026] 本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其是将含有乙烯基吡啶、交联剂、细孔形成剂及聚合引发剂的油性介质与水性介质混合,利用悬浮聚合的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,其特征为:前述聚合引发剂含有主聚合引发剂与半衰期温度低于主聚合引发剂的辅助聚合引发剂,前述辅助聚合引发剂相对于单体总量为0.25质

量%以下,前述细孔形成剂含有两种以上的有机溶剂,前述催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的SP值与前述细孔形成剂的SP值的差的绝对值为1.80以上2.80以下。

[0027] 前述主聚合引发剂相对于前述单体总量,优选为1.50质量%以下。

[0028] 另外,前述细孔形成剂优选含有具有苯环的有机溶剂。

[0029] 另外,前述辅助聚合引发剂的半衰期温度优选为低于前述悬浮聚合的温度,前述主聚合引发剂的半衰期温度优选为高于前述悬浮聚合的温度。

[0030] 本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂,其特征为:在上述催化剂载体用乙烯基吡啶树脂上担载铑而成。

[0031] 上述甲醇的羰基化反应用催化剂,在醋酸86.5质量%、碘甲烷8.0质量%、水5.5质量%的混合液中,在220℃、氮气环境的条件下的热分解速度优选为每小时0.25摩尔%以下。

[0032] [发明的效果]

[0033] 依据本发明,可提供耐热性、耐磨耗性及催化剂活性优异的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂。而且,在此催化剂载体用的乙烯基吡啶树脂上担载铑的催化剂,耐热性、耐磨耗性及催化剂活性优异,因此适合使用于醋酸的制造。

[0034] 【附图的简单说明】

[0035] 图1表示醋酸的制造装置的一例的模式图。

[0036] 图2表示实施例及比较例的热分解速度与交联度的关系图。

[0037] 图3表示实施例1及比较例1的催化剂分解率与粉化速度的关系图。

[0038] 图4表示实施例1及比较例1的催化剂分解率与催化剂活性的关系图。

[0039] 【实施方式】

[0040] 本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,是来自乙烯基吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g.以上280.0m²/g以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下的乙烯基吡啶树脂。

[0041] 这种本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂(以下也简记为“乙烯基吡啶树脂”),如后述实施例所示那样,耐热性及耐磨耗性优异,且担载铑的催化剂在甲醇的羰基化反应之中催化剂活性优异。例如以本发明的乙烯基吡啶树脂作为载体的催化剂,耐磨耗性高,直到分解率(氮减少率)约25%耐磨耗性几乎不会降低,因此即使在分解率约25%的情况,也能够使催化剂流动以使催化剂与一氧化碳接触的搅拌槽型反应器或气泡塔型反应器中使用。在为了使催化剂流动而以设置于反应器内的搅拌机来搅拌反应液的搅拌槽型反应器或通过将气泡供给至反应器内来搅拌反应液的气泡塔型反应器中,因为与搅拌机、气泡及反应器的壁面冲撞或反应液的流动,催化剂容易磨耗,然而本发明的乙烯基吡啶树脂的耐磨耗性优异,因此适合使用于搅拌槽型反应器或气泡塔型反应器。另外,以本发明的乙烯基吡啶树脂作为载体的催化剂的耐热性优异,因此可在高温下使用。而且,甲醇的羰基化反应的催化剂活性也优异,因此可效率良好地反应而得到醋酸。此外,直到分解率约25%,催化剂活性几乎不会降低。另一方面,在上述本发明的条件一个都不满足的情况,无法得到上述耐热性、耐磨耗性及催化剂活性皆优异的本发明的效果。

[0042] 此处,如上述那样,为了提升乙烯基吡啶树脂的耐热性或耐磨耗性,而考虑提高交联度。但是,若提高交联度,则因为聚合速度变大、或树脂构造的自由度变小等的原因,一般而言会有细孔径全体变小的倾向,因此会发生催化剂活性降低的问题。另外,若为了提高交联度而增加交联剂的使用比例,则例如在使用不具有吡啶基的交联剂的情况,乙烯基吡啶树脂中的吡啶基的含有比例减少,碘(季铵化吡啶基)/铈的摩尔比变小,因此铈络合物不稳定,这也会导致催化剂活性的降低的问题发生。

[0043] 在本发明中,通过制作出满足所有上述特定条件的乙烯基吡啶树脂,可提供提升耐热性及耐磨耗性,而且提升催化剂活性的乙烯基吡啶树脂。

[0044] 细节如后述,在细孔形成剂的存在下使原料单体(亦即乙烯基吡啶及交联剂等)悬浮聚合反应以制造乙烯基吡啶树脂时,通过将辅助聚合引发剂的量定为相对于单体总量为0.25质量%以下的少量,可不增加聚合速度而使单体聚合,并且通过使用共存杂质减少的高纯度交联剂,而将交联度提高到35摩尔%以上70摩尔%以下,同时将来自吡啶基的氮的含量定在3.00质量%以上8.00质量%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g以上280.0m²/g以下及平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下,可制作出提升耐热性及耐磨耗性而且提升催化剂活性的乙烯基吡啶树脂。

[0045] 在本说明书之中,“比表面积”是利用BET(Brunauer-Emmett-Teller)吸附等温式由氮气的吸附量所计算出的比表面积,使用Yuasa Ionics股份有限公司制的“AUTOSORB-1”,并使用液态氮,通过3点法作测定。

[0046] “平均细孔径”是使用Yuasa Ionics股份有限公司的“AUTOSORB-1”,并使用液态氮,通过3点法作测定。在本发明中,“平均细孔径(D)”,是指以一个圆筒形细孔来代表全部细孔的时的代表径。具体而言,只需要将比表面积(A)与全部细孔容积(V)这两个物性值代入下述式即可计算。

[0047] $D=4V/A$

[0048] “全部细孔容积”为全部细孔的容积总量,可使用Yuasa Ionics股份有限公司的“AUTOSORB-1”,并使用液态氮,通过3点法作测定。

[0049] “具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例”,是将“具有10nm以上的细孔径的细孔的容积总量”除以“全部细孔容积”所得到的值。“具有10nm以上的细孔径的细孔的容积总量”,也可使用Yuasa Ionics股份有限公司的“AUTOSORB-1”,并使用液态氮,通过3点法作测定。

[0050] “来自乙烯基吡啶基的氮的含量”,是本发明的乙烯基吡啶树脂中来自乙烯基吡啶基的氮原子的总量的比例,通过元素分析,求得乙烯基吡啶树脂中来自乙烯基吡啶基的氮的总质量,将该氮的总质量除以乙烯基吡啶树脂的质量所得到的值。来自乙烯基吡啶基的氮的含量可通过CHN CORDER作测定。

[0051] “碳原子及氮原子的摩尔比C/N”是通过元素分析,求得乙烯基吡啶树脂中的碳原子的总摩尔数C及氮原子的总摩尔数N,将C除以N所得到的值,可通过CHN CORDER作测定。

[0052] “交联度”是由下述式所求得的值。

[0053] 交联度(摩尔%) = $A/B \times 100$

[0054] A:乙烯基吡啶树脂的合成所使用的交联剂(具有两个以上乙烯基等的反应性部位的化合物)的摩尔数

[0055] B:乙烯基吡啶树脂的合成所使用的单体的总摩尔数

[0056] 本发明的乙烯基吡啶树脂中,来自乙烯基吡啶基的氮的含量优选为3.00质量%以上8.00质量%以下。交联度优选为40摩尔%以上70摩尔%以下。另外,碳原子及氮原子的摩尔比C/N优选为14.00以上30.00以下。而且,全部细孔容积优选为0.20cc/g以上0.40cc/g以下。

[0057] 另外,本发明的乙烯基吡啶树脂,优选为细孔径满足平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下的条件,而且以规定量存在细孔径为2.0nm以下的细孔的树脂。例如相对于乙烯基吡啶树脂的比表面积(亦即乙烯基吡啶树脂总比表面积),具有2.0nm以下的细孔径的细孔的比表面积的比例为10%以上70%以下,优选为12%以上60%以下。

[0058] 为了达到高活性,物质在细孔内的扩散(亦即,在细孔内发生羰基化反应,且将所产生的醋酸排出细孔外)必须容易进行。因此必须具有某程度的大细孔,具体而言平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下。另一方面,观察到羰基化反应活性物种的铑羰基化复合物为二聚物(Φ 1nm $\times$ 高度1nm左右)。而且认为,对于反应而言有效的细孔径为分子的2~3倍以下,亦即大概在2.0nm以下。此外,细孔径为分子的2~3倍时,因为壁面效果,其位能最为稳定,因此认为细孔径为2.0nm以下的细孔对于活性的贡献大。所以,本发明的乙烯基吡啶树脂,平均细孔径优选为5.0nm以上25.0nm以下,具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例优选为4.0%以上90.0%以下,且上述具有2.0nm以下的细孔径的细孔的比表面积的比例优选为10%以上70%以下。

[0059] 另外,本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂优选为球状,其粒径优选为50~1000 μ m,优选为150~750 μ m。粒径可通过激光衍射法求得。

[0060] 本发明的乙烯基吡啶树脂只要满足上述条件即可,因应被要求在该条件的范围内的特性,使各数值成为所希望的值即可。例如在特别要求催化剂的长寿命的情况,使来自吡啶基的氮的含量低达3.00质量%左右,并且尽量提高C/N。另外,在催化剂寿命较短也被要求较高催化剂活性的情况,将C/N定为12.00左右,并且将来自吡啶基的氮的含量定为8.00质量%左右。

[0061] 本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,可通过例如将含有乙烯基吡啶、交联剂、细孔形成剂及聚合引发剂的油性介质与水性介质混合,使油性介质的小滴分散于水性介质中悬浮聚合的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的制造方法,聚合引发剂含有主聚合引发剂与半衰期温度低于主聚合引发剂的辅助聚合引发剂,辅助聚合引发剂相对于单体总量为0.25质量%以下,细孔形成剂含有两种以上的有机溶剂,所得到的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的SP值与细孔形成剂的SP值的差的绝对值定为1.80以上2.80以下来制造。

[0062] 悬浮聚合的单体为乙烯基吡啶及交联剂(交联性单体)。只要满足上述物性,则也可在乙烯基吡啶及交联剂加入其他单体进行共聚合。

[0063] 作为乙烯基吡啶不受限定,可使用2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、在吡啶环具有甲基或乙基等的低级烷基的4-乙烯基吡啶衍生物或2-乙烯基吡啶衍生物等、

2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶等。这些单体可单独使用,或可使用两种以上的单体。乙烯基吡啶相对于单体总量优选为20摩尔%以上65摩尔%以下。这是因为在未满20摩尔%的情况,催化剂内的碘(吡啶基的季铵化所产生)/铈的摩尔比变小,铈络合物变得不稳定,催化剂活性降低,若高于65摩尔%,则会有得到耐热等的物理稳定性所必要的交联构造不足的倾向。

[0064] 交联剂是具有两个以上乙烯基等的反应性部位的化合物,优选为具有两个以上乙烯基的化合物。具有两个以上乙烯基的化合物,可列举二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基萘、或三乙烯基苯等的芳香族聚乙烯基化合物、丁二烯、酞酸二烯丙酯、二丙烯酸乙二醇、或二甲基丙烯酸乙二醇等的脂肪族聚乙烯基化合物等的不含氮的化合物、或二乙烯基吡啶、三乙烯基吡啶等。另外,交联剂相对于单体总量是使用35摩尔%以上70摩尔%以下,优选为40摩尔%以上70摩尔%以下。

[0065] 其他单体,可列举乙基乙烯基苯、苯乙烯等的具有一个乙烯基的单体。但是,在本发明中,优选二乙烯基苯等的交联剂多,优选其他单体少或不使用。此处,交联剂(例如二乙烯基苯)为具有两个以上乙烯基等的反应性部位的化合物,然而在与该交联剂一起进行合成时,作为杂质所产生的只具有一个交联性部位的化合物(例如乙基乙烯基苯等的其他单体)一般而言也会共存。像这样,在使用杂质共存的交联剂的情况,若增加交联剂的使用比例,虽然可提高交联度,然而与使用杂质共存量降低的高纯度交联剂来提高交联度的情况相比,乙烯基吡啶基的含有比例较低。所以,在本发明中,为了提高耐磨耗性或耐热性,是使用共存杂质减少的高纯度交联剂,亦即通过使其他单体的量成为例如相对于单体总量为3.0摩尔%以下,而将交联度提高到35摩尔%以下70摩尔%以上,同时将来自吡啶基的氮的含量定在3.00质量%以上8.00质量%以下,以提高催化剂活性。

[0066] 将这些单体,以使所产生的乙烯基吡啶树脂符合来自乙烯基吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,且碳原子及氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下的比率混合。而且,在所得到的混合物中添加细孔形成剂(多孔剂)及聚合引发剂,而得到油性介质。

[0067] 本发明中的细孔形成剂,是指使单体溶解然而不易使单体聚合所产生的聚合物溶解的溶剂。

[0068] 在利用悬浮聚合法合成乙烯基吡啶树脂时,通过使与单体一起装入的细孔形成剂与所产生的聚合物在油性介质的小滴中相分离,可产生许多网状交联的微凝胶。通过在悬浮聚合后将存在于该微凝胶彼此的间隙的细孔形成剂除去,所得到的乙烯基吡啶树脂会成为具有细孔的物体。对于所得到的乙烯基吡啶树脂所具有的细孔的大小等造成影响的微凝胶粒径、微凝胶彼此的融合、或微凝胶间隙中的有机溶剂分布,会显著被微凝胶与细孔形成剂的相溶性影响。聚合物(乙烯基吡啶树脂)与细孔形成剂的相溶性,会受两者的极性所影响,极性愈接近,相溶性愈高。

[0069] 在本发明中,使用了两种以上的有机溶剂作为这样的细孔形成剂。而且,使用了由下述式所表示的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂(聚合物)的SP值与细孔形成剂的SP值的差的绝对值(以下也记载为“SP绝对差”)为1.80以上2.80以下的物质作为细孔形成剂。SP值是代表分子间结合力的凝集能量密度的平方根所表示的溶解参数,可通过Fedors法求得。细

孔形成剂的SP值,是构成细孔形成剂的各有机溶剂的SP值乘以该有机溶剂相对于细孔形成剂的体积基准含有比例,并将各有机溶剂所得到的值合计的值。具体而言,例如在细孔形成剂由三种有机溶剂(第1有机溶剂、第2有机溶剂、第3有机溶剂)所构成的情况,一般而言,可通过下述式求得。

[0070] $SP\text{绝对差} = | \text{催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的SP值} - \text{细孔形成剂的SP值} |$

[0071] $\text{细孔形成剂的SP值} = (\text{第1有机溶剂的SP值} \times (\text{第1有机溶剂的体积} / \text{细孔形成剂的体积})) + (\text{第2有机溶剂的SP值} \times (\text{第2有机溶剂的体积} / \text{细孔形成剂的体积})) + (\text{第3有机溶剂的SP值} \times (\text{第3有机溶剂的体积} / \text{细孔形成剂的体积}))$

[0072] 构成细孔形成剂的有机溶剂,可使用例如具有使交联共聚物(亦即本发明的乙烯基吡啶树脂)膨润的性质的有机溶剂、或非膨润性的有机溶剂等。具体而言,可列举三甲基苯、甲苯、二甲苯、2-乙基己醇、酞酸二辛酯、辛烷、壬烷、正十二烷等。细孔形成剂优选为含有三甲基苯、甲苯、二甲苯等的具有苯环的有机溶剂。通过细孔形成剂所含有的有机溶剂的苯环与由乙烯基吡啶、交联剂及因应必要聚合的其他单体所构成的共聚物的芳香族环之间的相溶性,该具有苯环的有机溶剂会均匀分布在微凝胶内的骨架或微凝胶彼此的间隙,因此能够消除所得到的乙烯基吡啶树脂构造不均匀的现象,较不易发生粉化或热分解。

[0073] 细孔形成剂优选使用三甲基苯及甲苯的至少一者与选自辛烷、酞酸二辛酯及正十二烷的至少一种,质量比优选为三甲基苯及甲苯的总质量:辛烷、酞酸二辛酯及正十二烷的总质量=1:0.1~9.0。

[0074] 细孔形成剂的总量,优选为油性介质的5质量%以上50质量%以下,更优选为10质量%以上30质量%以下。

[0075] 此外,细孔形成剂可通过在悬浮聚合反应后加热、蒸馏、利用溶剂的萃取等而除去。

[0076] 聚合引发剂必须使用主聚合引发剂与半衰期温度低于主聚合引发剂的辅助聚合引发剂两者。本发明所使用的辅助聚合引发剂,例如10小时半衰期温度低于主聚合引发剂10~35℃左右,10小时半衰期温度为40~65℃。而且,辅助聚合引发剂的使用量,相对于单体总量必须在0.25质量%以下。像这样,通过将辅助聚合引发剂的量降低,定为相对于单体总量为0.25质量%以下,在细孔形成剂的存在下进行的悬浮聚合反应较平稳地起始及进行。亦即,能够以聚合速度不变大的方式使单体聚合。因此,尽管交联度高,细孔径的减少会受到抑制,可产生具有有助于细孔内扩散的某程度大细孔的乙烯基吡啶树脂,具体而言,具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下的乙烯基吡啶树脂。所以,细孔径减少造成催化剂活性降低的问题不会发生,而成为耐热性及耐磨耗性高,且催化剂活性优异的乙烯基吡啶树脂。例如甲醇羰基化反应条件下的耐热性、耐磨耗性大幅提升,而且即使分解进行至作为使用于流动层的催化剂的物理强度的界限,也依然具有足够的催化剂活性。

[0077] 本发明所使用的主聚合引发剂不受特别限定,如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等,任何以往用来使乙烯基化合物的反应起始所使用过的物质皆可使用。这些可单独使用或使用两种以上。

[0078] 主聚合引发剂的使用量并无特别限定,若残存,则可能会对催化剂活性或催化剂寿命造成不良影响,因此优选定在完成聚合的最小限度。另外,聚合速度变大,因此会有细

孔径变小的倾向。所以,主聚合引发剂的使用量,相对于单体总量,适合为0.10质量%以上1.50质量%以下。

[0079] 本发明所使用的辅助聚合引发剂为具有低于主聚合引发剂的半衰期温度的聚合引发剂。辅助聚合引发剂,可使用偶氮系聚合引发剂,例如2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)等的偶氮腈化合物、有机过氧化物,例如二异丙基过氧碳酸酯、二正丙基过氧碳酸酯等的过氧二碳酸酯类、叔己基过氧特戊酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯等的过氧酯类。这些可单独使用或使用两种以上。辅助聚合引发剂的使用量,相对于单体总量为0.25质量%以下,优选为0.05质量%以上0.15质量%以下。

[0080] 另外,作为辅助聚合引发剂优选使用半衰期温度低于悬浮聚合的温度的物质,且作为主聚合引发剂优选使用半衰期温度高于悬浮聚合的温度的物质。通过使用半衰期温度低于悬浮聚合温度的物质作为辅助聚合引发剂,在全体开始聚合之前,可产生作为核的寡聚物。主聚合引发剂具有使聚合物成长的作用,因此通过使用半衰期温度高于聚合温度的物质作为主聚合引发剂,可持续一点一点地产生自由基直到聚合结束。

[0081] 此外,两种以上的细孔形成剂或聚合引发剂,可使用预先混合调制的物质,或也可在反应器内通过搅拌等来混合。

[0082] 通过使用这种油性介质,使单体在水性介质中悬浮聚合,可使所得到的乙烯基吡啶树脂为来自乙烯基吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,且全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70.0m²/g以上280.0m²/g以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下。通过调整各单体、细孔形成剂、或辅助聚合引发剂的比例等、各制造条件的平衡,可制造出具有所希望的来自乙烯基吡啶基的氮的含量、交联度、碳原子与氮原子的摩尔比C/N、全部细孔容积为10nm以上的细孔的比例、比表面积、或平均细孔径的乙烯基吡啶树脂。例如可通过改变辅助聚合引发剂的量、细孔形成剂的组合、量及比来调整平均细孔径,另外还可通过改变碳原子与氮原子的摩尔比C/N、及辅助聚合引发剂的量来调整耐热性。

[0083] 本发明所使用的水性介质,只要可与油性介质混合,使油性介质中的单体进行悬浮聚合,则并未受到特别限定,例如使分散稳定剂(悬浮稳定剂)、表面活性剂、自由基去除剂、比重调整剂、pH调整剂等溶解或分散于水中的而成液体。

[0084] 本发明所可使用的分散稳定剂也不受特别限定,可使用以往使用的聚乙烯醇、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚甲基丙烯酸钠、聚丙烯酸钠、淀粉、明胶、苯乙烯/马来酸酐共聚物的铵盐等的水溶性高分子、碳酸钙、硫酸钙、膨润土、硅酸镁等的无机盐。

[0085] 本发明所可使用的表面活性剂、自由基去除剂、比重调整剂、pH调整剂也不受特别限定,任何以往使用过的物质皆可使用。例如作为表面活性剂可使用十二烷基苯磺酸等,作为自由基去除剂可使用亚硝酸钠等,作为比重调整剂可使用氯化钠、碳酸钠、硫酸钠等,pH调整剂可使用氢氧化钠等。

[0086] 悬浮聚合的温度只要在聚合可进行的温度即可,若太低,则添加至水性介质的比重调整剂或分散稳定剂的溶解不充分。另外还认为,若超过80℃,则因为聚合热,部分温度

上升、沸腾,油性介质的分散会变得不稳定。例如在使用偶氮系聚合引发剂(10小时半衰期温度30~67℃)的情况,适合采用25~80℃。具体而言,例如通过徐缓升温,在50~80℃下使聚合物聚合,然后继续升温,在85℃~95℃下施加热处理,可制造出本发明的乙烯基吡啶树脂。另外,悬浮聚合的反应时间为例如2~6小时、热处理时间为3~20小时。

[0087] 另外,为了将所产生的聚合热尽量除去,优选将反应温度恒定。这是因为会有聚合的反应热造成液温上升,油性介质的分散变得不稳定的顾虑,同时因为温度上升,自由基的产生增加的结果,成为核的寡聚物的生成数变多,形成树脂的聚合物的分子量变小的缘故。

[0088] 以上所述本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂,与以往的产品相比,耐热性、耐磨耗性较优异,甚至兼具物质扩散容易且活性物种稳定的细孔,因而催化剂活性优异,因此担载铑等的催化剂的活性高。所以,可提升甲醇羰基化反应速率,同时可使催化剂长寿化,因此能够提升过程的经济性。

[0089] 通过在本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂上担载铑,可制作出本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂。本发明的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的耐热性、耐磨耗性优异,而且催化剂活性优异。所以,于其上担载铑的催化剂,耐热性、耐磨耗性及催化剂活性也优异。例如在醋酸86.5质量%、碘甲烷8.0质量%、水5.5质量%的混合液中,在220℃、氮气环境的条件下的热分解速度可定为每小时0.25摩尔%以下。

[0090] 在乙烯基吡啶树脂上担载铑的方法不受特别限定,例如通过使乙烯基吡啶树脂和、铑的卤化物、或醋酸铑等的铑盐在含有碘甲烷的溶液中并在一氧化碳加压下(0.7~3MPa)接触,可在乙烯基吡啶树脂上担载铑。此时,乙烯基吡啶树脂中的乙烯基吡啶基的氮原子发生季铵化,通过卤化铑、碘甲烷与一氧化碳的反应所产生的铑络合离子,亦即铑羰基络合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$ 会离子交换地吸附于其上,可得到本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的固体催化剂。铑的担载量不受特别限定,可定在相对于乙烯基吡啶树脂为0.2~5.0质量%左右。

[0091] 通过使用这种甲醇的羰基化反应用催化剂,在反应液中使甲醇与一氧化碳反应,可制造出醋酸。这种醋酸的制造方法,具有例如在含有本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的反应液中,使甲醇(羰基化原料)与一氧化碳反应,产生醋酸(羰基化合物)的反应步骤;以及将来自反应步骤的反应生成液蒸馏,回收含有醋酸(羰基化合物)的气相蒸馏物的蒸馏步骤。

[0092] 图1为可利用甲醇的羰基化进行醋酸的制造的醋酸制造装置的模式图。如图1所示那样,醋酸制造装置主要具备:进行反应步骤的羰基化反应器1、进行闪蒸步骤以作为蒸馏步骤的闪蒸器2、进行轻馏分分离步骤的轻馏分蒸馏塔(a light end distillation column)4、进行静置步骤的倾析器5。

[0093] 在羰基化反应器1中导入羰基化原料的甲醇与一氧化碳。作为反应溶剂的醋酸会在羰基化反应器1与闪蒸器2之间循环。主要由醋酸所构成的闪蒸器2塔底液会返回羰基化反应器1。来自闪蒸器2的气相部分会流入轻馏分蒸馏塔4,在轻馏分蒸馏塔4的内部进行分离。由轻馏分蒸馏塔4的下部可分离回收醋酸,醋酸以外的成分与醋酸之中并未回收的部分会由其顶部馏出。

[0094] 在羰基化反应器1内的反应溶剂中分散地存在本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂。

[0095] 甲醇与一氧化碳发生反应而产生醋酸。此时可适当地添加碘化烷基(例如碘甲烷)等的反应促进剂。此反应通常是以醋酸为反应溶剂来进行,此情况下,醋酸为反应生成物,同时也具有反应溶剂的作用。例如在分散有本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的羰基化反应器1内的反应液中吹入一氧化碳气体,在本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的存在下,在反应温度100~200℃、反应压力1~5MPa左右的条件下,甲醇与一氧化碳反应而产生醋酸。在此反应中,产生了醋酸甲酯、二甲醚、水等的反应副产物,这些与溶剂、反应促进剂及未反应原料一起成为制品醋酸分离回收后的残液而被送回反应步骤,因此反应步骤中,液相是由所有这些成分的混合物所构成。

[0096] 反应步骤中所产生的反应生成液,在后续的蒸馏步骤之中接受分离操作,所产生的醋酸会被分离回收而作为制品,其他的残液,一部分被送回反应步骤,其余移至静置步骤。例如反应液来自进行反应步骤的羰基化反应器1,通过滤网等而被取出,并且流入闪蒸器2。在蒸馏步骤中采用的手段,首先,在闪蒸器2使反应液的一部分气化,分离成气相与液相(闪蒸步骤),然后,将该气相部分由闪蒸器2上部导引至轻馏分蒸馏塔4,由其下部分离回收醋酸(轻馏分分离步骤)。采用这种手段,是因为反应生成液如以上所述那样,是各种成分的混合物,醋酸为这些之中挥发度小的成分,然而实际上,挥发度更小(或非挥发性的)杂质会混入,因此必须由塔底液回收醋酸作为制品。闪蒸器2与轻馏分蒸馏塔4,如图1那样,可分成不同的塔而构成,或可一体地设置在单一塔的底部与其上部。此外,羰基化反应一般为放热反应,因此通过在闪蒸器2使一部分气化,可得到使被送回反应步骤的液相部分冷却的效果,而且通过将受到加热的反应生成液导入闪蒸器2,能够使其具有作为轻馏分蒸馏塔4用的蒸发罐的机能。

[0097] 在轻馏分蒸馏塔4中进行气相部分的分离。可使构成气相部分的成分之中挥发度最小的醋酸的一部分积存在轻馏分蒸馏塔4的下部,且其他气相成分全部被包含在塔顶蒸馏物中。醋酸可由轻馏分蒸馏塔4的下部取出,接受必要的纯化处理之后,作为制品被分离回收。另一方面,来自塔顶的流出液会被导入倾析器5。

[0098] 在蒸馏步骤将醋酸分离之后,导入倾析器5的轻馏分蒸馏塔4的塔顶流出液,是以碘甲烷、醋酸甲酯、水为主成分。通过将流出液静置在倾析器5,流出液中所含有的碘甲烷以重的油相的形式被分离,可得到水相。分离出的碘甲烷会返回羰基化反应器1。

[0099] 另外,在闪蒸器2中并未气化的部分,会成为液相部分而积存在闪蒸器2的底部,作为来自蒸馏步骤的塔底液(亦即来自闪蒸器2的液相部分)被送回进行反应步骤的羰基化反应器1。

[0100] 本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的活性高,因此在上述醋酸的制造方法之中,可效率良好地醋酸制造。

[0101] 另外,本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的耐磨耗性优异,因此进行反应步骤的羰基化反应器1可采用使催化剂流动的搅拌槽型反应器或气泡塔型反应器。亦即,在制造醋酸时,可在反应器内使本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂与反应液一起流动,同时与一氧化碳接触而使其反应,作为此反应器可采用搅拌型反应器或气泡型反应器。

[0102] 而且,本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的耐热性也优异,因此可提高羰基化反应的反应温度。所以,通过依照反应的状态来改变反应温度,可制造出稳定量的醋酸,另外还可延长催化剂寿命。

[0103] 因为例如蒸馏步骤等的纯化型设备的故障、或随着羰基化反应的反应条件变更而发生的条件追从的延迟等,会有反应液的水浓度增加的情形。若水浓度增加,则催化剂中的铈的固液平衡发生变化,铈容易溶出至反应液中,催化剂活性降低,醋酸的制造量减少,同时副产物的醋酸甲酯增加,催化剂的分解速度增加,催化剂寿命变短。此外,醋酸甲酯是在 $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow\text{CH}_3\text{COOCH}_3+\text{H}_2\text{O}$ 的副反应中产生。

[0104] 然而,本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂的耐热性优异,因此可使反应温度上升。具体而言,在反应液的水浓度增加时,通过设置于反应器内或反应器外的热交换器等,使反应液温度暂时上升。像这样,若在反应液的水浓度上升时使反应温度上升,则催化剂活性会上升。所以,醋酸制造量的减少会受到抑制,可制造出稳定量的醋酸。另外,通过使反应液的温度上升,铈变得难以溶出至反应液,另外,随着催化剂活性的上升,甲醇会被消耗,因此醋酸甲酯的水解进行,水浓度及醋酸甲酯降低。所以,通过铈被催化剂吸附,催化剂活性复原,以及醋酸甲酯减少,也可降低催化剂的分解速度。像这样,催化剂活性复原,并且催化剂的分解速度降低之后,只要降低反应温度,依照通常的条件进行反应即可。亦即,在使用本发明的甲醇的羰基化反应用催化剂制造醋酸时,也可具有反应液的水浓度上升时提高该反应液温度的步骤,另外,在此反应液的水浓度上升时提高该反应液温度的步骤之后,可具有该水浓度下降时降低该反应液温度的步骤。

[实施例]

[0105] 以下,为了更进一步理解本发明,使用实施例作说明,然而实施例完全不会限定本发明。

[0106] 1. 乙烯基吡啶树脂的调制

[0107] [实施例1]

[0108] 使10质量%的NaCl(比重调整剂)、0.3质量%的 NaNO_2 (自由基去除剂)、0.064质量%的明胶(分散稳定剂)及0.009质量%的十二烷基苯磺酸钠(表面活性剂)溶于离子交换水中,调制出625g的水性介质。

[0109] 另外,将42.5质量%的4-乙烯基吡啶(乙烯基吡啶单体)、37.5质量%的二乙烯基苯(纯度:96质量%、其余为乙基乙烯基苯)(交联剂)、10质量%的甲苯(细孔形成剂)、5质量%的酞酸二辛酯(细孔形成剂)、5质量%的正十二烷(细孔形成剂)混合,调制出混合液375g。在所得到的液体中使相对于所得到的液体中所含有的单体总量(4-乙烯基吡啶、二乙烯基苯及乙基乙烯基苯的总量)100质量%,将0.18质量%的过氧化苯甲酰基(主聚合引发剂)、及0.07质量%的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))(辅助聚合引发剂)溶解,调制出油性介质。将油性介质装入附夹套的1000ml悬浮聚合反应器。此处,由反应器下部供给所调制出的水性介质,并徐缓进行搅拌。此外,该附夹套的1000ml悬浮聚合反应器是内部具有搅拌构件的搅拌型反应器。

[0110] 在25℃下搅拌至油滴均匀分散,然后,使65℃的温水流过反应器夹套,使反应器内液体升温,进行聚合。此聚合为放热反应,因此会产生反应热,通过调整流过反应器夹套的温水的温度,抑制反应器内液体温度的上升,将反应器内液体温度调整在64℃~66℃的范围。保持此状态3小时之后,将流过反应器夹套的温水温度定为90℃,使反应器内液体升温至85℃以上,在此状态保持4小时。然后,将流过反应器夹套的温水的温度定为25℃,使反应

器内液体冷却至常温之后,通过过滤进行固液分离,并回收所产生的树脂。利用温水将所回收的树脂洗净,进一步加入甲醇,在65℃下进行萃取洗净,将细孔形成剂的甲苯、酞酸二辛酯及正十二烷除去之后,以筛网进行分级,得到最终的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂。所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂为球状。

[0111] [实施例2~14及比较例1~7]

[0112] 将二乙烯基苯(交联剂)、细孔形成剂种类及比率、聚合温度、聚合引发剂添加量改成表1所示那样,除此之外与实施例1相同,而得到催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂。表1中还记载了交联度、及催化剂载体用乙烯基吡啶树脂的SP值与细孔形成剂的SP值的差的绝对值(SP绝对差)。比较例1的催化剂载体用乙烯基吡啶树脂相当于专利文献7所记载的乙烯基吡啶树脂。各实施例2~14及比较例1~7所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂分别为球状。

[0113] 2.物性的测定

[0114] 通过以下的方法测定所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂的物性。

[0115] (1)比表面积、全部细孔容积、具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例、平均细孔径的测定

[0116] 依照上述方法,使用Yuasa Ionics股份有限公司制AUTOSORB-1测定所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂的比表面积、全部细孔容积、具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例、平均细孔径。关于比表面积,首先求得乙烯基吡啶树脂总比表面积(Total)及只是具有2.0nm以下的细孔径的细孔的比表面积($\leq 2\text{nm}$),进一步求得该只是具有2.0nm以下的细孔径的细孔的比表面积相对于总比表面积的比例(比率(%))。将结果记载于表2。

[0117] (2)树脂组成的分析

[0118] 通过CHN CORDER分析树脂所含有的碳、氢、氮量,由此值求得氮含量(N含量)、碳原子与氮原子的摩尔比(C/N比)。将结果揭示于表1。

[0119] (3)粉化率的测定

[0120] 将所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂取出17g(干燥),添加碘甲烷17质量%甲醇溶液100g,振动18小时,进行吡啶基的季铵化。

[0121] 将季铵化的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂装入300ml筒型可分离式烧瓶(附4枚挡板),以40mm盘式涡轮搅拌翼、搅拌速度1000rpm进行搅拌18、72、144小时。

[0122] 搅拌结束后,以孔径90 μm 的筛网进行固液分离,将通过液体装在已知质量的300ml烧杯,在90℃下蒸干,测定质量,制作出粉化物。粉化率是由所得到的粉化物质量与装入的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂质量的比求得。另外,由72小时、144小时后的粉化率(%)与搅拌时间求得粉化速度,以其平均值作为各粉化速度。

[0123] (4)催化剂活性测定

[0124] (i)催化剂化

[0125] 将所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂8.5g(干燥基准)与反应液79.7g(甲醇31.3质量%、碘甲烷21.6质量%、醋酸47.1质量%)及规定量的醋酸铈装入200ml锆制高压灭菌釜,在反应温度180℃、CO压力5.0MPaG下使其反应1小时而催化剂化。以ICP发光分光法分析反应结束后的液体的结果,反应液中铈的残存率为0.2摩尔%以下(担载率99.8摩

尔%以上)。

[0126] (ii) 反应测试

[0127] 将上述催化剂全部与反应液80g(甲醇25质量%、醋酸62.5质量%、碘甲烷12.5质量%)装入200ml锆制高压灭菌釜,在反应温度180℃、CO压力5.0MPaG下使其反应1小时,将在所装入的甲醇的60mol%反应掉的时间点的CO消耗速度定为羰基化反应速率(STY;mol/L/h)。接下来,将比较例1的STY定为1.00,以相对于比较例1的STY的值求得羰基化反应速率比。

[0128] (5) 热分解速度测定

[0129] 将所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂依照前述方法催化剂化,与碘甲烷8.0质量%、水5.5质量%、醋酸86.5质量%的溶液100ml一起装入200ml锆制高压灭菌釜,以氮气置换高压灭菌釜内的空气,然后在搅拌下加热至220℃。然后,在高压灭菌釜内搅拌,同时维持220℃的状态,24小时后采取液体,测定氮浓度,求得离脱的吡啶基量。另外,测定所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂中的氮浓度,求出与上述测定24小时后采取液体所得到的离脱的吡啶基的比(离脱吡啶基量(摩尔)/所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂中的氮量(摩尔)),将该比除以分解时间(24小时),求得每小时的热分解速度。

[0130] 将所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂的物性揭示于表1及表2。此外,表1及表2之中,将二乙烯基苯的纯度标记为“DVB纯度”、来自吡啶基的氮的含量标记为“N含量”、碳原子与氮原子的摩尔比C/N标记为“C/N比”、三甲基苯标记为TMB、酞酸二辛酯标记为DOP、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)标记为V65、过氧化苯甲酰基标记为BP0。另外,由所得到的结果得到热分解速度与交联度的关系,将其表示于图2。

[0131] 此外,比较例4及比较例6由于催化剂活性可能低而未发生羰基化反应,另外,比较例5的耐磨耗性低,且在羰基化反应中分解粉化,任一者皆无法求得STY比、热分解速度及粉化速度。

[0132] 针对实施例1及比较例1所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂进行以下的操作及评估。将所得到的催化剂载体用4-乙烯基吡啶树脂25.5g(干燥基准)与反应液1000g(甲醇31.3质量%、碘甲烷21.6质量%、醋酸47.1质量%)及规定量的醋酸铈装入2000ml锆制高压灭菌釜,在反应温度180℃、CO压力5.0MPaG下使其反应1小时而催化剂化。接下来,将所得到的催化剂与碘甲烷8.0质量%、水5.5质量%、醋酸86.5质量%的溶液1000ml一起装入2000ml锆制高压灭菌釜,以氮气置换高压灭菌釜内的空气,然后在搅拌下加热至220℃。然后,通过在高压灭菌釜内,在搅拌下维持220℃的状态至成为目标分解率(10~30%)的时间(记载于表中“时间(hr)”栏),而得到目标分解率的催化剂。测定液中的氮浓度,求得离脱的吡啶基量,进行分解率的确认。

[0133] 将通过上述方法所得到的分解率不同的催化剂取出相当于4-乙烯基吡啶树脂17g(干燥基准),装入300ml筒型可分离式烧瓶(附4枚挡板),以40mm盘式涡轮搅拌翼、搅拌速度250rpm进行搅拌18、72、144小时。搅拌结束后,以孔径90μm的筛网进行固液分离,将通过液体装在已知质量的300ml烧杯,在90℃下蒸干,测定质量,制作出粉化物。粉化率可通过所得到的粉化物质量与装入的催化剂质量的比求得。另外,由72小时与144小时后的粉化率(%)与搅拌时间求得粉化速度,将其平均值定为各粉化速度,求得与催化剂分解率的关系。将结果揭示于表3(实施例1)、表4(比较例1)以及图3。

[0134] 将上述方法所得到的分解率不同的催化剂取出相当于4-乙烯基吡啶树脂8.5g(干燥基准),通过上述所记载的反应测试,求得活性,并求得催化剂分解率与催化剂活性的关系。将结果揭示于表5(实施例1)、表6(比较例1)以及图4。

[0135] 如表1及表2所示那样,来自乙烯基吡啶基的氮的含量为3.00质量%以上8.00质量%以下,交联度为35摩尔%以上70摩尔%以下,碳原子与氮原子的摩尔比C/N为12.00以上36.00以下,全部细孔容积为0.20cc/g以上0.45cc/g以下,比表面积为70m²/g以上280m²/g以下,平均细孔径为5.0nm以上25.0nm以下,且具有10nm以上的细孔径的细孔在全部细孔中所占的容积的比例为4.0%以上90.0%以下全部满足的实施例1~14的乙烯基吡啶树脂,为耐热性、耐磨耗性及催化剂活性优异的树脂。另一方面,上述条件有一部分满足但是有任一个不满足的条件情况,如比较例1~7所示那样,无法得到耐热性、耐磨耗性及催化剂活性优异的乙烯基吡啶树脂。

[0136]

【表 1】

	交联度	DVB 纯度	含量	C/N比	细孔形成剂 (wt%)						SP 绝对差	引发剂 (wt%)		聚合温度
	(mo%)	(wt%)	(wt%)	(mol/mol)	甲苯	TMB	辛烷	DOP	正十二烷	V65		BPO	(°C)	
实施例 1	40	96	7.08	14.12	10	—	—	5	—	5	0.07	0.18	65	
实施例 2	40	96	7.08	14.12	—	10	—	5	—	5	0.07	0.18	65	
实施例 3	40	96	7.08	14.12	—	10	7	3	—	—	0.15	0.37	65	
实施例 4	40	96	7.08	14.12	10	—	—	5	—	5	0.17	0.18	65	
实施例 5	40	96	7.08	14.12	—	10	—	3	—	7	0.24	0.61	65	
实施例 6	40	96	7.08	14.12	—	12	6	2	—	—	0.24	0.61	65	
实施例 7	45	96	6.39	15.77	10	—	—	5	—	5	0.07	0.18	65	
实施例 8	50	96	5.69	17.82	10	—	—	5	—	5	0.07	0.18	65	
实施例 9	51	96	5.56	18.29	10	—	—	—	—	10	0.07	0.18	65	
实施例 10	53	96	5.28	19.31	10	—	—	—	—	10	0.07	1.00	70	
实施例 11	55	96	5.00	20.45	—	10	—	5	—	5	0.07	0.18	65	
实施例 12	55	96	5.00	20.45	—	10	—	5	—	5	0.07	1.00	65	
实施例 13	60	96	4.31	23.92	8	—	—	1	—	12	0.21	0.75	70	
实施例 14	66	96	3.61	28.72	8	—	—	1	—	12	0.21	0.75	70	
比较例 1	27	56	6.19	16.20	—	15	—	5	—	—	0.34	0.84	65	
比较例 2	31	80	7.60	13.24	12	—	8	—	—	—	0.38	0.92	70	
比较例 3	34	96	7.78	12.76	10	—	8	—	—	—	0.38	0.92	68	
比较例 4	55	96	5.00	20.45	—	20	—	—	—	—	0.07	0.18	65	
比较例 5	55	96	5.00	20.45	—	—	—	—	—	20	0.07	0.18	65	
比较例 6	55	96	5.00	20.45	10	—	—	10	—	—	0.07	0.18	65	
比较例 7	23	56	7.14	13.91	—	15	—	5	—	—	0.21	0.84	65	

[0137]

【表 2】

	比表面积 (m ² /g)			全孔容积 (cc/g)	平均孔径 (nm)	具有 10nm 以上的 细孔径的细孔		STY (mol/L·h)	STY 比 (-)	热分解速度 (%/h)	粉化速度 (%/h)
	Total	≤2nm	比率 (%)			容积的含 计量 (cc/g)	在全部细孔中 所占的容积的 比例 (%)				
实施例 1	76.4	44.30	57.98	0.28	14.8	0.24	83.9	15.1	1.68	0.15	0.02
实施例 2	73.6	28.64	38.91	0.32	17.2	0.28	87.5	15.9	1.77	0.15	0.05
实施例 3	75.5	22.29	29.52	0.20	14.2	0.17	85.0	14.6	1.62	0.17	0.02
实施例 4	74.4	23.35	31.38	0.25	13.5	0.20	80.0	15.1	1.68	0.16	0.02
实施例 5	78.7	35.29	44.84	0.29	14.6	0.24	82.8	14.8	1.64	0.17	0.06
实施例 6	89.7	30.68	34.20	0.24	10.5	0.21	77.8	14.2	1.58	0.14	0.04
实施例 7	76.7	21.29	27.76	0.24	12.6	0.16	66.7	14.0	1.56	0.09	0.03
实施例 8	79.4	15.89	20.01	0.24	11.9	0.13	54.2	13.4	1.49	0.05	0.04
实施例 9	112.0	42.21	37.69	0.35	12.6	0.26	74.9	14.0	1.56	0.04	0.03
实施例 10	150.0	35.38	23.58	0.28	7.5	0.05	17.9	12.2	1.36	0.03	0.02
实施例 11	108.1	20.82	19.26	0.26	9.5	0.06	23.1	12.0	1.33	0.02	0.06
实施例 12	151.0	19.82	13.13	0.21	5.6	0.01	4.2	10.5	1.17	0.03	0.04
实施例 13	181.0	73.90	40.83	0.37	8.1	0.19	51.4	12.4	1.38	0.02	0.06
实施例 14	276.0	114.00	41.30	0.40	5.8	0.07	17.0	9.8	1.09	0.02	0.03
比较例 1	60.1	2.00	3.33	0.11	7.2	0.01	9.3	9.0	1.00	0.27	0.05
比较例 2	67.2	21.71	32.31	0.26	15.4	0.23	88.5	14.2	1.58	0.32	0.05
比较例 3	65.7	11.84	18.02	0.21	12.1	0.15	71.4	13.7	1.52	0.27	0.01
比较例 4	4.2	2.70	64.29	0.03	1.1	0.00	6.7	—	—	—	—
比较例 5	108.5	57.87	53.34	0.72	26.5	0.65	90.3	—	—	—	—
比较例 6	2.6	1.60	61.54	0.01	2.8	0.00	20.0	—	—	—	—
比较例 7	39.4	12.20	30.96	0.21	20.9	0.20	95.1	12.8	1.42	0.38	0.02

[0138]

【表3】

[0139]

时间 (hr)	催化剂分解率 (%)	粉化速度 (%/h)
0	0.0	0.0025
96	10.5	0.0020
117	17.0	0.0029
120	19.3	0.0031
144	20.4	0.0067
168	24.9	0.0132
192	27.4	0.0090

[0140] 【表4】

[0141]

时间 (hr)	催化剂分解率 (%)	粉化速度 (%/h)
0	0	0.0100
36	7.9	0.0039
48	9.6	0.0127
48	11.6	0.0079
72	16.9	0.0014
84	21.5	0.0276
120	30.9	0.0448

[0142] 【表5】

[0143]

时间 (hr)	催化剂分解率 (%)	STY比 (—)
0	0	1.68
96	10.5	1.67
120	19.3	1.84
144	20.4	1.86
168	24.9	1.56
192	27.4	1.56

[0144] 【表6】

[0145]

时间 (hr)	催化剂分解率 (%)	STY比 (—)
0	0	1.00
36	7.9	1.13
48	11.6	1.11
72	16.9	1.13
96	24.5	0.97
120	30.9	0.90

[0146] 本申请主张2016年3月18日申请的日本国专利申请第2016-54644的优先权，引用其内容作为本申请的一部分。

[0147] 【符号说明】

[0148] 1: 羰基化反应器

[0149] 2: 闪蒸器

[0150] 4: 轻馏分蒸馏塔

[0151] 5: 倾析器

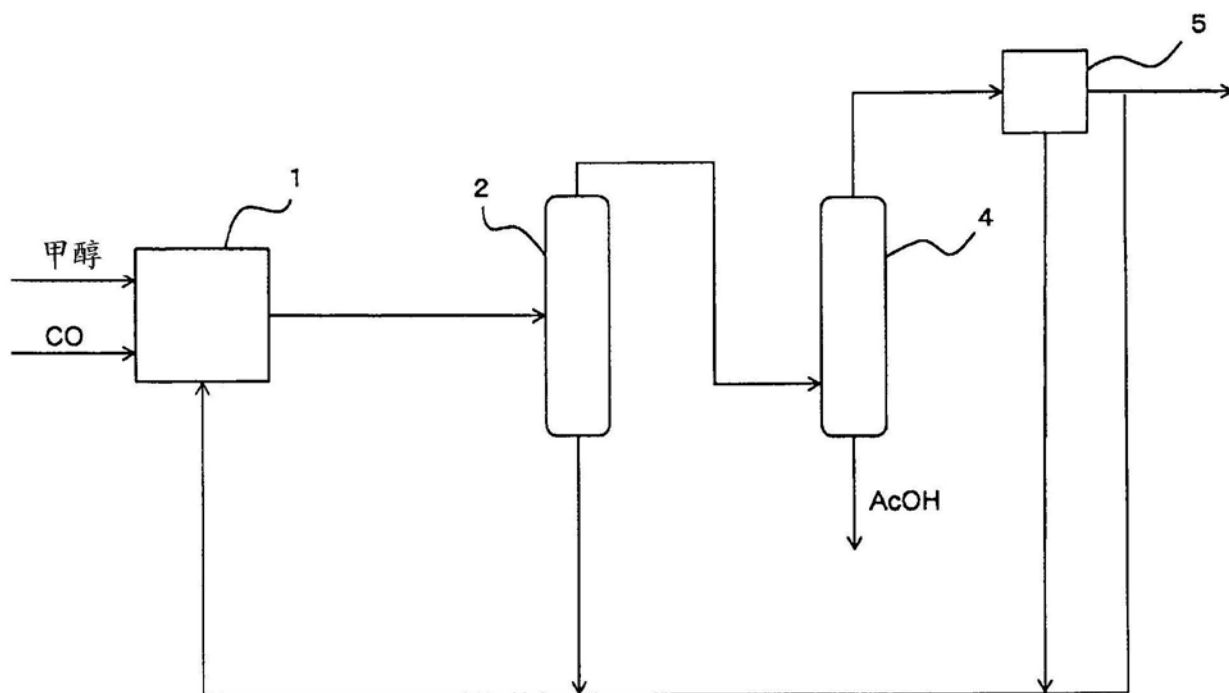


图1

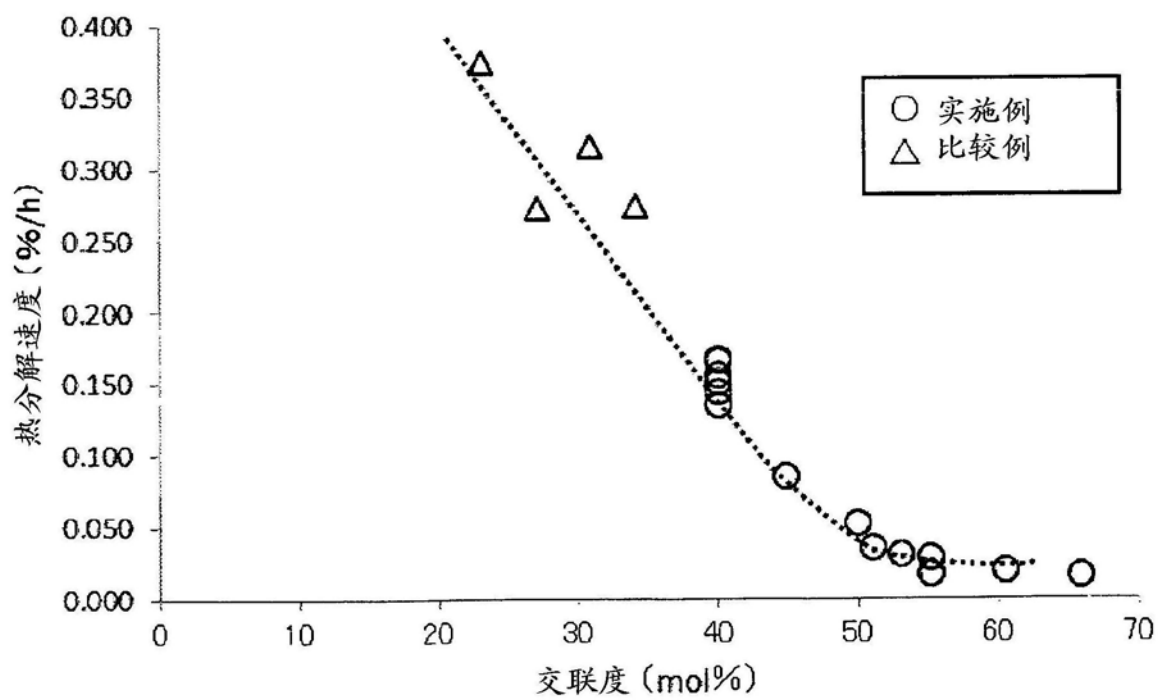


图2

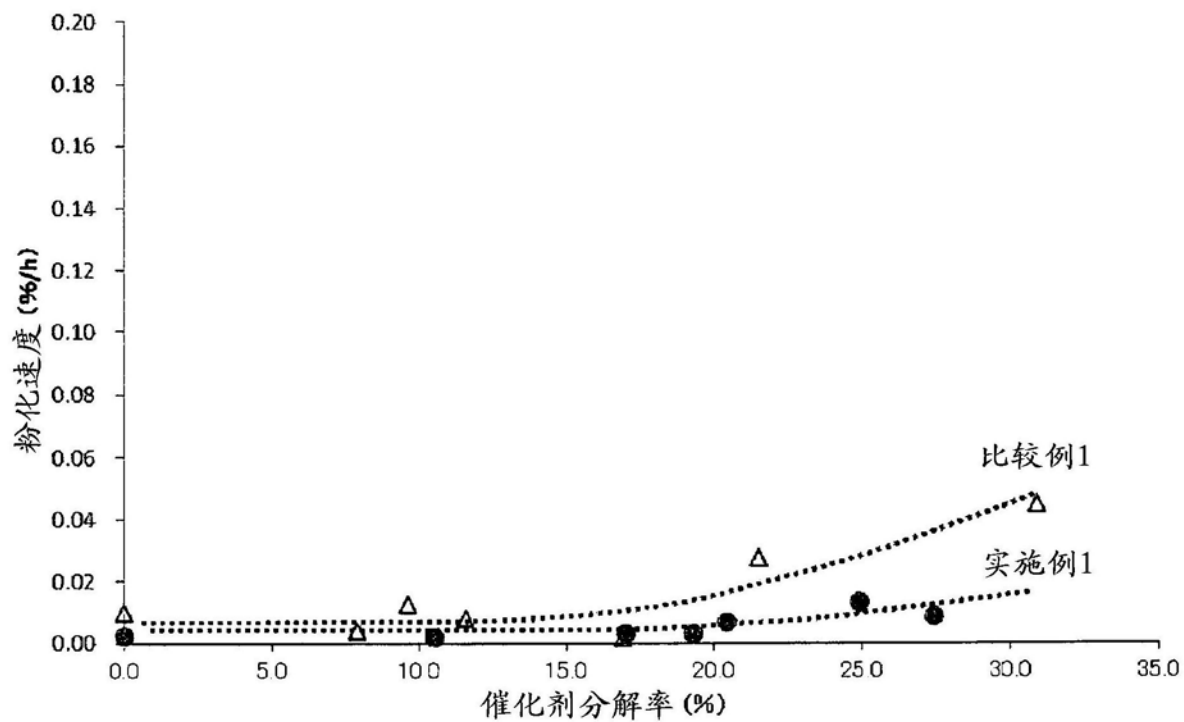


图3

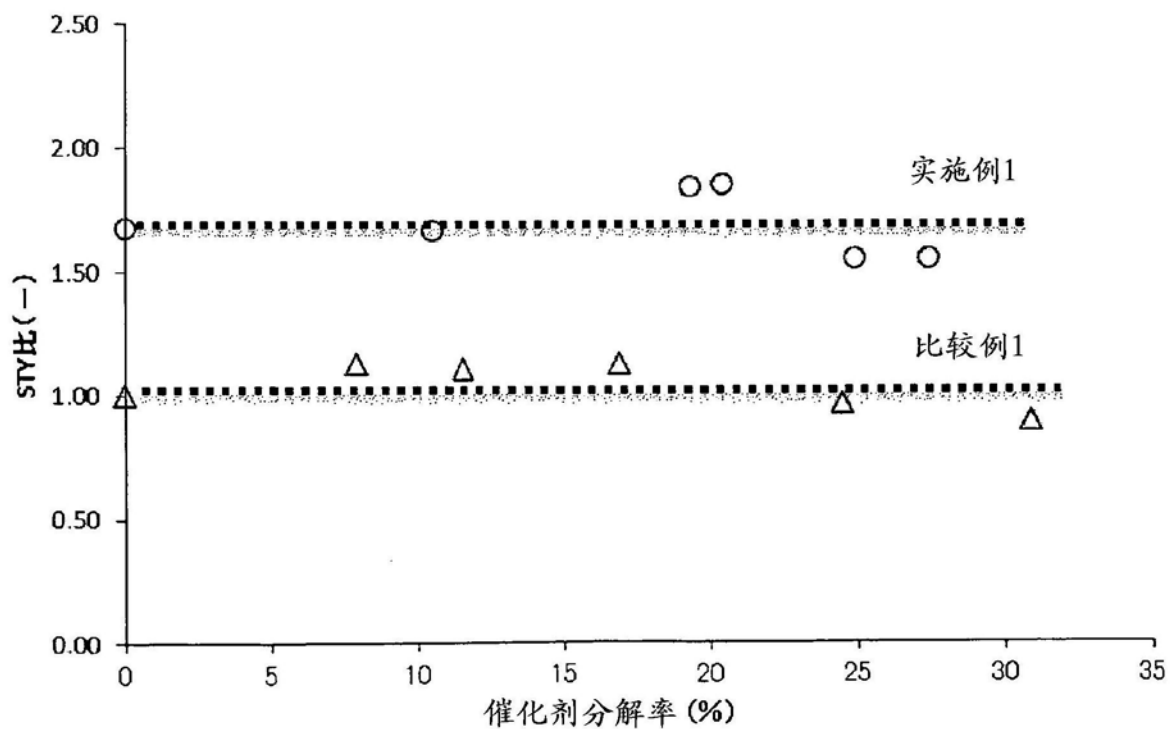


图4