

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006029号
(P4006029)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int.C1.

F 1

C07C 51/215	(2006.01)	C07C 51/215	
B01J 23/652	(2006.01)	B01J 23/64	103Z
B01J 23/68	(2006.01)	B01J 23/68	Z
B01J 27/199	(2006.01)	B01J 27/199	Z
C07C 51/25	(2006.01)	C07C 51/25	

請求項の数 13 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-544942
(86) (22) 出願日	平成10年4月11日(1998.4.11)
(65) 公表番号	特表2001-524089(P2001-524089A)
(43) 公表日	平成13年11月27日(2001.11.27)
(86) 國際出願番号	PCT/EP1998/002124
(87) 國際公開番号	W01998/047850
(87) 國際公開日	平成10年10月29日(1998.10.29)
審査請求日	平成17年1月21日(2005.1.21)
(31) 優先権主張番号	19717076.5
(32) 優先日	平成9年4月23日(1997.4.23)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	セラニーズ・ケミカルズ・ヨーロッパ・ゲ ゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ ハフツング ドイツ連邦共和国、61476 クローン ベルク、フランクフルター・ストラーセ、 111
(74) 代理人	弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	弁理士 三原 恒男
(74) 代理人	弁理士 奥村 義道
(74) 代理人	弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エタンを酢酸に接触酸化する方法およびそのための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エタン、エチレンまたはそれらの混合物並びに酸素または酸素含有ガスより成るガス状供給原料を高温で、W、X、YおよびZ元素をa:b:c:dのグラム原子比で酸素と組み合わせて含有する下記式

$$W_a X_b Y_c Z_d \quad (I)$$

[式中、XはPd、Pt、Agおよび/またはAuより成る群から選択される1種類以上の元素であり、

YはV、Nb、Cr、Mn、Fe、Sn、Sb、Cu、Zn、U、Niおよび/またはBiより成る群から選択される複数の元素であり、

ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、Ru、Os、Co、Rh、Ir、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Pb、P、Asおよび/またはTeより成る群から選択される1種類以上の元素であり、

aは1であり、

bは0より大きい数であり、

cは0より大きい数でありそして

dは0~2の数である。]

で表せるタングステン含有触媒(ただし、触媒がYとして少なくともVおよびNb元素を含有するという条件がある)に接触させて前記供給原料から酢酸を選択的に製造する方法

。

【請求項 2】

X、Yおよび/またはZがそれぞれ複数の元素であり、指数b、cおよびdは種々の元素について異なる値を採ってもよい請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

反応温度が200～500 である請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

反応器の圧力が1～50 barである請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

bが0.0001～0.5の数を意味する請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。 10

【請求項 6】

cが0.1～1.0の数を意味する請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

dが0～1.0の数を意味する請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

反応器にエタンを少なくとも1種類の他のガスと混合して供給する請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

別のガスとして窒素、酸素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、エチレンおよび/または水蒸気を供給する請求項8に記載の方法。 20

【請求項 10】

触媒が以下の組成：

W_{1.00}P_{d_{0.0005}}V_{0.50}N_{b_{0.12}}

W_{1.00}P_{d_{0.0005}}V_{0.75}N_{b_{0.20}}

W_{1.00}P_{d_{0.0004}}V_{0.50}N_{b_{0.20}}C_{u_{0.10}}P_{0.05}

W_{1.00}P_{d_{0.0005}}V_{0.50}N_{b_{0.12}}S_{b_{0.10}}C_{a_{0.02}}

W_{1.00}P_{d_{0.0004}}A_{u_{0.0001}}V_{0.75}N_{b_{0.25}}T_{e_{0.002}}

W_{1.00}P_{d_{0.0005}}A_{g_{0.0001}}V_{0.75}N_{b_{0.12}}S_{i_{0.01}}

の少なくとも1つを酸素と一緒に含有する請求項1～9のいずれか一つに記載の方法

【請求項 11】

触媒を担体と混合するかまたは担体の上に担持させる請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。 30

【請求項 12】

エタン/エチレンと酸素とのモル比が1：1～10：ある請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

W、X、YおよびZ元素をa：b：c：dのグラム原子比で酸素と組み合わせて含有する下記式

W_aX_bY_cZ_d (I)

[式中、XはPd、Pt、Agおよび/またはAuより成る群から選択される1種類以上の元素であり、 40

YはV、Nb、Cr、Mn、Fe、Sn、Sb、Cu、Zn、U、Niおよび/またはBiより成る群から選択される複数の元素であり、

ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、Ru、Os、Co、Rh、Ir、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Pb、P、Asおよび/またはTeより成る群から選択される1種類以上の元素であり、

aは1であり、

bは0より大きい数であり、

cは0より大きい数でありそして 50

d は 0 ~ 2 の数である。]

で表される、エタン、エチレンまたはそれらの混合物並びに酸素から酢酸を選択的に製造するためのタングステン含有触媒（ただし、触媒が Y として少なくとも V および Nb 元素を含有するという条件がある）。

【発明の詳細な説明】

本発明はエタンおよび / またはエチレンをタングステン含有触媒の存在下に接触的に気相酸化することによって酢酸を選択的に製造する方法並びに該触媒に関する。

気相において > 500 でのエタンからエチレンへの酸化的脱水素は例えば米国特許第 4,250,346 号明細書、米国特許第 4,524,236 号明細書および米国特許第 4,568,790 号明細書から公知である。例えば米国特許第 4,250,346 号明細書には、元素のモリブデン、X および Y を a : b : c の割合で含有する触媒組成物をエタンからエチレンへの転化反応のために使用することが開示されている。この場合、X は Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V および / または W であり、そして Y は Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl および / または U であり、a は 1 であり、b は 0.05 ~ 1 でありそして c は 0 ~ 2 である。この場合、Co、Ni および / または Fe のについての c の合計の値は 0.5 よりも小さくなければならない。この反応は好ましくは添加された水の存在下に行う。この開示された触媒も同様にエタンを酢酸に酸化するのに使用することができ、酢酸への転化効率は約 18 % であり、エタンの転化率は 7.5 % である。

ヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 294,845 号明細書にはエタン、エチレンまたはそれらの混合物および酸素から酢酸を

A) 式

M_{0x}V_y \text{ または } M_{0x}V_y Z_z

[式中、Z は Li、Na、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ce、Al、Tl、Ti、Zr、Hf、Pb、Nb、Ta、As、Sb、Bi、Cr、W、U、Te、Fe、Co または Ni の 1 種類以上の金属でもよく、x は 0.5 ~ 0.9 であり、y は 0.1 ~ 0.4 でありそして z は 0.001 ~ 1 であり。]

で表されるか焼触媒および

B) エチレン水和化触媒および / またはエチレン酸化触媒を含有する触媒混合物の存在下に選択的に製造する方法が開示されている。2 番目の触媒成分 B は特にモレキュラーシップ触媒またはパラジウム含有酸化触媒が適する。達成可能な最大選択率は 7 % のエタン転化率では 27 % である。エタンの高い転化率はヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 294,845 号明細書に従い上記の触媒混合物でのみ達成されるが、成分 A および B を単独で含有する触媒では達成されない。

ヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 407,091 号明細書にエチレンおよび / または酢酸よりなる混合物の製造方法が開示されている。この場合にはエタンおよび / またはエチレンおよび分子状酸素を含有するガスを高温で、A、X および Y 元素を含有する触媒組成物と接触させる。この場合、A は Mo / Re / W であり、X は Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V および / または W であり、そして Y は Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl および / または U である。エタンから酢酸への酸化で上記の触媒を使用する場合に達成できた最高の選択率は 78 % である。他の副生成物として二酸化炭素、一酸化炭素およびエチレンが生じる。

上述のヨーロッパ特許出願公開明細書はモリブデンを主成分として含有する触媒を開示している。モリブデンを含有するこの触媒は、モリブデンが支配的な反応条件のもとで揮発性モリブデン化合物を生じ、この化合物が触媒の活性および選択性を低下させるという欠点を有している。

上述の各文献のいずれも、タングステンおよび貴金属を含有する触媒をエタンおよび / またはエチレンを酢酸に選択的に酸化するのに用いることは開示されていない。更に現在までに従来技術では、かゝる酸化のための意図する選択率が満足されていない。

ヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 620,205 号明細書からエチレンと酸素を一段階反

10

20

30

40

50

応させて酢酸を得る方法が公知である。この文献に記載された触媒はパラジウムおよびヘテロポリ酸あるいはその塩を含有している。この文献に記載の酸素含有触媒の一つはパラジウムおよびテルルの他にバナジウム、タンゲステンおよび燐も含有している。

それ故に本発明の課題は、エタンおよび/またはエチレンをできるだけ穏やかに反応条件のもとで簡単に、確実にかつ高い選択率で酸化して酢酸を得る方法を提供することである。

驚くべきことに本発明者は、タンゲステンを貴金属（例えばPb、Pt、AgおよびAu）、およびバナジウム、ニオブ、タンタルより成る群の複数種の元素と組み合わせて含有する触媒を使用してエタンおよび/またはエチレンを比較的穏やかな条件のもとに高い選択率で簡単に酸化して酢酸を得ることが可能であることを見出した。更に酸化タンゲステンは酸化モリブデンよりも揮発性が低い。従ってモリブデンの代わりにタンゲステンを含有する本発明の触媒はその活性および選択性に関して長期間にわたり安定であることが実証される。10

従って本発明は、エタン、エチレンまたはそれらの混合物並びに酸素または酸素含有ガスより成るガス状供給原料を高温で、W、X、YおよびZ元素をa:b:c:dのグラム原子比で酸素と組み合わせて含有する下記式のタンゲステン含有触媒



[式中、XはPd、Pt、Agおよび/またはAuより成る群から選択される1種類以上の元素であり、

YはV、Nb、Cr、Mn、Fe、Sn、Sb、Cu、Zn、U、Niおよび/またはBiより成る群から選択される複数種の元素であり、20

ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、Ru、Os、Co、Rh、Ir、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Pb、P、Asおよび/またはTeより成る群から選択される1種類以上の元素であり、

aは1であり、

bは0より大きい数であり、

cは0より大きい数でありそして

dは0~2の数である。]

のタンゲステン含有触媒（ただし、触媒がYとして少なくともVおよびNb元素を含有するという条件がある）に接触させて前記供給原料から酢酸を選択的に製造する方法に関する。30

XはPdが特に有利であり、YはV、Nb、Sbおよび/またはCuを意味するのが特に有利でありそしてZはK、Ca、Siおよび/またはPを意味するのが特に有利である。X、YおよびZが複数の異なる元素である限り、指数b、cおよびdも同様に複数の異なる値を取り得る。

更に本発明は、W、X、YおよびZ元素をa:b:c:dのグラム原子比で酸素と組み合わせて含有する、酢酸を選択的に製造するための触媒にも関する。

化学量論指数b、cおよびdが以下を意味するのが好ましい：

b 0.0001~0.5

c 0.1~1.0および

d 0.001~1.0。

有利な範囲より上にあるbの値は本発明の方法では二酸化炭素の生成に有利であり得る。これに対して上述の有利な範囲より下の含有量ではエチレン生成に有利であることが観察される。更にbの特に有利な値は本発明を経済的に実施することを可能とする。

別の特に有利な実施形態では本発明の触媒はタンゲステン、パラジウム、バナジウム、ニオブ元素の他にアンチモンおよびカルシウムを酸素と組合せて含有している。W:Pd:V:Nb:Sb:Ca元素のグラム原子比a:b:c¹:c²:c³:d¹は好ましくは以下の通りである：

a (W) = 1 ;

10

20

30

40

50

$b (Pd) = 0.0001 \sim 0.5$ 、特に $0.0002 \sim 0.05$
 $c^1 (V) = 0.1 \sim 1.0$
 $c^2 (Nb) = 0.1 \sim 0.5$
 $c^3 (Sb) = 0 \sim 0.5$
 $d^1 (Ca) = 0 \sim 0.2$

本発明の方法において特に有利に使用される触媒の例には以下のものがある：

$W_{1.00} Pd_{0.0005} V_{0.50} Nb_{0.12}$
 $W_{1.00} Pd_{0.0005} V_{0.75} Nb_{0.20}$
 $W_{1.00} Pd_{0.0004} V_{0.50} Nb_{0.20} Cu_{0.10} P_{0.05}$ 10
 $W_{1.00} Pd_{0.0005} V_{0.50} Nb_{0.12} Sb_{0.10} Ca_{0.02}$
 $W_{1.00} Pd_{0.0004} Au_{0.0001} V_{0.75} Nb_{0.25} Te_{0.002}$
 $W_{1.00} Pd_{0.0005} Ag_{0.0001} V_{0.75} Nb_{0.12} Si_{0.01}$

本発明の触媒は従来技術に記載の方法に従って製造することができる。この目的のためにには懸濁液から、特に各元素の出発成分をその相応する割合で含有する水溶液から出発する。

本発明の触媒を製造するための個々の成分の原料は酸化物の他に水に溶解する物質、例えばアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、および加熱することによって相応する酸化物に転化できる有機酸塩がある。これらの成分を混合するために金属化合物の水溶液または懸濁液を製造しそして混合する。

タンゲステンの場合には原料として市場で入手できるので、相応するタンゲステン酸塩、20 例えばタンゲステン酸アンモニウムを使用するのが有利である。

次いで得られる反応混合物を 5 分 ~ 5 時間、50 ~ 100 で攪拌する。次いで水を分離しそして残る触媒を 50 ~ 150 、特に 80 ~ 120 の温度で乾燥させる。

得られる触媒を次いでか焼工程に委ねる場合には、乾燥しそして粉末化した触媒を 100 ~ 800 、好ましくは 200 ~ 500 の範囲の温度で窒素、酸素または酸素含有ガスの存在下にか焼するのが有利である。か焼時間は 2 ~ 24 時間である。

触媒は適当な担体なしで使用してもまたは担体と混合してもまたは担体に塗布してもよい。通例の担体材料、例えば多孔質の二酸化珪素、溶融二酸化珪素、珪藻土、シリカゲル、多孔質または非多孔質酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、二酸化トリウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化錫、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化硼素、窒化硼素、炭化硼素、焼酸硼素、燐酸ジルコニウム、珪酸アルミニウム、窒化珪素または炭化珪素、またガラス纖維、炭素纖維、酸化金属網状物または金属網状物または相応するモノリス (monoliths) が適している。30

触媒を担体に適用する場合には、溶解したまたは懸濁した触媒成分を担体に乾式または湿式含浸処理することによって行なうことができる。別の可能な方法は、触媒成分の溶液または懸濁液を担体のゾルと混合し、次いで噴霧乾燥に委ねるものである。両方の場合とも後で上述の様にか焼する。

特に有利な担体材料は $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さい表面積を有する。特に有利な担体材料は比表面積の小さい二酸化珪素および酸化アルミニウムである。触媒は規則的にまたは不規則に成形された担体として成形した後に、粉末状態でまたは上述の状態で不均一系酸化触媒として使用することができる。40

反応は流動床でまたは固定床反応器で実施することができる。流動床で使用するためには触媒を一般に $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲の粒度に粉碎するかまたは噴霧乾燥することによって製造する。

ガス状供給原料は純粋なガスとしてまたは 1 種類以上の他のガスとの混合状態で供給されるエタンおよび / またはエチレンを含有する。かゝる追加的なガスまたはキャリヤーガスとしては例えば窒素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、空気および / または水蒸気が適している。分子状酸素を含有するガスは空気または空気よりも分子状酸素の多いまたは少ないガス、例えば純粋な酸素でもよい。水蒸気の割合は 0 ~ 50 容量 % の範囲であることができる。更に多い水蒸気濃度では生ずる酢酸水の後処理に方法技術的理由から必要に 50

多大な費用を掛ける必要が出る。しかし技術的には可能である。エタン / エチレンと酸素とのモル比は好ましくは 1 : 1 ~ 10 : 1、特に 2 : 1 ~ 8 : 1 である。達成可能なエタン転化率および酢酸の収率が更に高くなうので、多い酸素含有量が特に有利である。酸素または反応条件のもとでの爆発限界外の濃度範囲の分子状酸素含有ガスを添加するのが特に有利である。何故ならばそれによって本発明の方法の実施が簡単になるからである。しかしながら爆発限界内のエタン / エチレン / 酸素 - 混合物に調整することも可能である。反応は一般に 200 ~ 500、好ましくは 200 ~ 400 の温度で実施する。圧力は大気圧または過剰圧、例えば 1 ~ 50 bar、好ましくは 1 ~ 30 bar である。

反応は固定床 - または流動床反応器で実施することができる。エタンは酸素または分子状酸素含有ガスの供給前に最初に不活性ガス、例えば窒素または水蒸気と混合する。この混合ガスはガス混合物を触媒と接触させる前に予備加熱領域で反応温度に予備加熱する。反応器排ガスから酢酸を凝縮によって分離する。残りのガスは、酸素または分子状酸素含有ガス並びにエタンおよび / またはエチレンが計量供給される反応器の入口に戻す。

実施例 :

実施例に記載した触媒組成は相対的な原子比で示してある。

触媒の製造 :

触媒 (I) :

次の組成を有する触媒を製造する :

$W_{1.00} P d_{0.0005} V_{0.25} N b_{0.12}$

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 11.2 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 35.7 g の亜酸ニオブを溶解した溶液を滴加する。この一緒にした溶液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.043 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し (分級フラクション < 2 mm) 、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮 (2 t の圧縮圧) しそして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

触媒 (II) :

$W_{1.00} P d_{0.0005} V_{0.50} N b_{0.12}$

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 22.4 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 35.7 g の亜酸ニオブを溶解した溶液を滴加する。この一緒にした溶液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.043 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し (分級フラクション < 2 mm) 、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮 (2 t の圧縮圧) そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

触媒 (III) :

$W_{1.00} P d_{0.0005} V_{1.00} N b_{0.12}$

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 44.8 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 35.7 g の亜酸ニオブを溶解した溶液を滴加する。このと一緒にした溶液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL

10

20

30

40

50

のアセトンに 0.043 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し(分級フラクション < 2 mm)、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮し(2 t の圧縮圧)そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

触媒 (IV) :

W_{1.00} P d_{0.0005} V_{0.50} N b_{0.12} S b_{0.10} C a_{0.02}

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 22.4 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 35.7 g の蔥酸ニオブ、9.7 g の蔥酸アンチモンおよび 1.8 g の硝酸カルシウムを溶解した溶液を滴加する。この一緒にした溶液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.043 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し(分級フラクション < 2 mm)、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮し(2 t の圧縮圧)そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

10

触媒 (V) :

W_{1.00} P d_{0.0005} A g_{0.0001} V_{0.75} N b_{0.12} S i_{0.01}

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 33.6 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 35.7 g の蔥酸ニオブ、0.01 g の硝酸銀および 0.23 g の珪藻土を懸濁させた懸濁液を滴加する。この一緒にした液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.043 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し(分級フラクション < 2 mm)、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮し(2 t の圧縮圧)そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

20

触媒 (VI) :

W_{1.00} P d_{0.0004} V_{0.50} N b_{0.2} C u_{0.10} P_{0.05}

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 の温水に 22.4 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 の温水に 59.5 g の蔥酸ニオブ、8.91 g の硝酸銅および 1.6 g の磷酸(85 %濃度)を懸濁させた懸濁液を滴加する。このと一緒にした液を 90 で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.034 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し(分級フラクション < 2 mm)、次いで空気流のもとで 400 に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮し(2 t の圧縮圧)そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

30

触媒 (VII) :

W_{1.00} P d_{0.0003} A u_{0.0001} V_{0.75} N b_{0.25} T e_{0.002}

40

50

100 g のメタタングステン酸アンモニウムを 500 mL の水に 90 度で懸濁させる。この混合物に、250 mL の 90 度の温水に 22.4 g のメタバナジン酸アンモニウムを溶解した溶液を滴加する。一緒にされたこの混合物を 90 度で 15 分攪拌する。次いでこの混合物に、400 mL の 90 度の温水に 74.4 g の蔴酸ニオブ、0.015 g の四塩化金酸および 0.18 g のテルル酸を溶解させた溶液を滴加する。この一緒にした溶液を 90 度で 15 分攪拌する。得られた混合物に最後に、50 mL のアセトンに 0.026 g の酢酸パラジウムを溶解した溶液を添加しそしてこの混合物を 90 度で 15 分攪拌する。その後に水を蒸発させそして蒸発残さを 120 度で夜通し乾燥する。この固体を粉碎し(分級フラクション < 2 mm)、次いで空気流のもとで 400 度に 2 / 分の加熱速度で加熱する。この温度を 4 時間維持する。空気流を止めそしてこの物質をゆっくり冷やす。この触媒を磨り潰しそして圧縮し(2 t の圧縮圧)そして分級して、0.35 ~ 0.7 mm の分級フラクションを得る。

触媒の試験法 :

10 mL の触媒を 10 mm の内径を有するスチール製反応器に入れる。この触媒を空気流のもとで 250 度に加熱する。次いで圧力を予備圧力制御装置によって調整する。所望のエタン / 酸素 / 室素 - 混合物を水で蒸発領域に導入し、そこで水を蒸発させそしてガスと混合物する。反応温度を触媒床中の熱電対で測定する。反応ガスをガスクロマトグラフィーによってオンラインで分析する。

実施例中の言葉を以下の通り規定する :

$$\text{エタン転化率 (\%)} = 100 \times ([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])/([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \quad 20$$

$$\text{エチレン選択率 (\%)} = 100 \times ([\text{C}_2\text{H}_4])/([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

$$\text{酢酸選択率 (\%)} = 100 \times ([\text{CH}_3\text{COOH}])/([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

[]=モル % 濃度

$[\text{C}_2\text{H}_6]$ =未反応エタンの濃度

滞留時間は次の通りに規定される :

$$t \text{ (秒)} = \text{触媒の嵩容積 (mL)} / \text{反応条件で反応器を通過するガスの流量 (mL/秒)}$$

反応操作 :

反応器供給ガスは 40 容量 % のエタン、8 容量 % の酸素、32 容量 % の窒素および 20 容量 % の水蒸気よりなる。反応条件および結果を次の表に総括掲載する。

10

20

30

実施例	触媒	温度 (°C)	圧力 (bar)	滞留時間 (s)	エタン転化率 (%)	酢酸選択率 (%)	エチレン選択率 (%)	CO+CO ₂ 選択率 (%)
1	I	280	15	30	7	57	2	41
2	I	290	15	30	8	56	3	41
3	I	300	15	30	9	56	3	41
4	II	260	15	30	8	76	1	23
5	II	280	15	30	10	74	2	24
6	II	280	30	15	10	75	3	22
7	III	260	15	30	9	81	0	19
8	III	270	15	30	11	79	0	21
9	III	280	15	30	11	78	1	21
10	IV	260	15	30	7	80	1	19
11	IV	280	15	30	10	75	4	21
12	V	250	15	25	8	78	1	21
13	V	260	15	20	9	77	3	20
14	VI	250	15	20	10	80	1	19
15	VII	280	15	30	8	77	2	21

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 7 C	53/08	(2006.01)	C 0 7 C	53/08
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00

3 0 0

(72)発明者 ポルヒエルト・ホルガー

ドイツ連邦共和国、D 6 7 2 7 8 ボッケンハイム、マルグライダーストラーセ、14

(72)発明者 ディンガーディッセン・ウーヴェ

ドイツ連邦共和国、D 6 4 3 4 2 ゼーハイム ユーゲンハイム、リンネヴェーク、1

(72)発明者 レースキ・ライナー

ドイツ連邦共和国、D 6 5 9 2 9 フランクフルト、マグノーリエンストラーセ、3

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開平03-044336 (JP, A)

特開平04-257528 (JP, A)

特開平07-089896 (JP, A)

特開平09-067298 (JP, A)

特表2001-523237 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/215

C07C 51/25

C07C 53/08