

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3978234号  
(P3978234)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1J 23/52 (2006.01)	BO1J 23/52	Z
BO1J 37/16 (2006.01)	BO1J 37/16	
CO7C 67/055 (2006.01)	CO7C 67/055	
CO7C 69/15 (2006.01)	CO7C 69/15	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 21 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-520816	(73) 特許権者	ミレニアム ペトロケミカルズ インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成9年10月29日(1997.10.29)		アメリカ合衆国オハイオ, シンシナティ, ノースレイク ドライブ 11500
(65) 公表番号	特表2001-503321(P2001-503321A)	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓
(43) 公表日	平成13年3月13日(2001.3.13)		弁理士 浅村 肇
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/019996	(74) 代理人	弁理士 小堀 貞文
(87) 国際公開番号	W01998/018553		弁理士 池田 幸弘
(87) 国際公開日	平成10年5月7日(1998.5.7)	(74) 代理人	
審査請求日	平成15年11月4日(2003.11.4)		
(31) 優先権主張番号	08/741,543		
(32) 優先日	平成8年10月31日(1996.10.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】担持型パラジウム・金触媒を製造する改良された方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不活性担体を、パラジウム及び金の塩の水溶液、及び、前記不活性担体上で反応してパラジウム及び金の塩を形成するアルカリ金属化合物の水溶液、で処理することにより、不活性担体にパラジウム及び金の塩を含浸させ、前記パラジウム及び金の塩が上に付着した前記含浸担体を、150 ~ 350 の温度で非還元性雰囲気中で加熱することによりか焼して前記パラジウム及び金の塩の少なくとも10%を分解し、次に550 までの温度で対応する金属へ還元すること：を包含する、エチレンと酢酸と酸素の反応による酢酸ビニルの気相生成のための担持型パラジウム・金触媒を製造する方法であって、しかも、還元中、温度を、0.1 ~ 25 /分の速度で、か焼温度から最高還元温度に上昇させる、前記のパラジウム・金触媒製造方法。

【請求項2】

前記担持型パラジウム・金触媒が0.1 ~ 3重量%のパラジウム、0.1 ~ 3重量%の金を含み、パラジウム対金の重量比が5 : 1 ~ 1 : 3である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記触媒が0.5 ~ 1.5重量%のパラジウム、及び0.25 ~ 0.75重量%の金を含み、パラジウム対金の重量比が2.5 : 1 ~ 1 : 1.5である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

不活性担体が0.1 ~ 0.75 cc/gの気孔率(細孔容積)を有し、比表面積が0.5 ~ 500 m<sup>2</sup>/gである、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

不活性担体が、 $0.2 \sim 0.65 \text{ cc/g}$  の細孔容積及び  $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

不活性担体が、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ及びチタニアからなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

不活性担体が、 $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有し、95%より大きな - アルミナ含有量を有するアルミナである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

不活性担体が、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有するシリカ又はシリカ・アルミナである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

非還元性雰囲気、ヘリウム、窒素、アルゴン、ネオン、窒素酸化物、酸素、空気及び二酸化炭素からなる群から選択された不活性又は酸化性ガスである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

還元剤を、アンモニア、一酸化炭素、水素、炭化水素、オレフィン、アルデヒド、アルコール、ヒドラジン、第一級アミン、カルボン酸、カルボン酸塩及びカルボン酸エステルからなる群から選択する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

還元剤が水素又は水素と不活性ガスとの混合物である、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

還元温度が  $350 \sim 525$  である、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

か焼中、パラジウム及び金の塩の  $10 \sim 70\%$  を分解する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

含浸担体を  $150 \sim 275$  でか焼し、 $0.1 \sim 25$  / 分の速度で  $150 \sim 275$  から  $475 \sim 525$  まで温度を上昇させながら還元する、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

不活性担体は、 $0.1 \sim 0.75 \text{ cc/g}$  の細孔容積及び  $0.5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有し、アルミナ又はチタニアであり、前記不活性担体を、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、又はアルカリ金属メタケイ酸塩の水溶液と接触させることにより前記担体の吸収力の  $25 \sim 95\%$  を満たし、然る後、テトラクロロ金酸及び塩化パラジウム又はナトリウムクロロパラダイトの水溶液と接触させてパラジウム及び金の塩を本質的に完全に沈積させることにより、前記担体を含浸する、請求項 13 又は 14 に記載の方法。

## 【請求項 16】

不活性担体は、 $0.1 \sim 0.75 \text{ cc/g}$  の細孔容積及び  $0.5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有し、シリカ又はシリカ・アルミナであり、前記不活性担体を、テトラクロロ金酸及び塩化パラジウム又はナトリウムクロロパラダイトの水溶液と接触させて前記担体の吸収力を本質的に完全に満たし、然る後、アルカリ金属炭酸塩の水溶液と接触させてパラジウム及び金の塩を本質的に完全に沈積させることにより、前記担体を含浸する、請求項 13 又は 14 に記載の方法。

## 【請求項 17】

担体をか焼する前に、含浸担体を乾燥して実質的に全ての付随する水を除去する工程を含む、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 18】

アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属水酸化物、又はそれらの混合物の  $1 \sim 15$  重量

10

20

30

40

50

%溶液で処理することにより、触媒を活性化する、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

1 ~ 1 5 重量%の酢酸カリウム及び 5 重量%までの水酸化カリウムを含有する水溶液で処理することにより触媒を活性化する、請求項 1 5 に従属した請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

1 ~ 4 重量%の酢酸カリウムを含有する水溶液で処理することにより触媒を活性化する、請求項 1 6 に従属する請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の方法により得られ、エチレンと酢酸と酸素の反応による酢酸ビニルの気相生成用に使用される、担持型パラジウム・金触媒。 10

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、エチレン、酢酸及び酸素を気相反応させて酢酸ビニルを製造するために用いられる、担持型パラジウム・金触媒を製造するための改良された方法に関する。詳しくは、本方法は、不活性担体をパラジウム及び金の塩で含浸し、そのパラジウム及び金をそれらの金属状態へ還元する前に、含浸担体をか焼する工程を用いるものである。

〔背景技術〕

金属パラジウム、金属金、及びアルカリ金属酢酸塩を含む担持型触媒を用いてエチレン、酢酸及び酸素の気相酸化により酢酸ビニルを製造する方法は知られており、米国特許第 3 20

7 4 3 , 6 0 7 号及び第 3 , 7 7 5 , 3 4 2 号明細書に記載されている。これらの方法で用いられる担体に支持した（担持型）パラジウム・金触媒を製造するのに種々の方法が用いられている。一般に、それらの方法は、全て還元工程を含んでいる。金属は金属塩の水溶液から担体に付着させるのが典型的なもので、それらは後で、金属塩が上に付着したそれら担体をエチレン、プロピレン、イソブチレン、ヒドラジン、水素、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸及び塩等のような還元剤で処理することにより対応する金属状態に還元しなければならない。還元後、実質的に全てのパラジウム及び金を金属状態で存在させた担体を、酢酸ナトリウム又はカリウムのようなアルカリ金属酢酸塩を含浸させることにより活性化する。

幾つかの例では、触媒製造手順中に酸化工程も入れている。例えば、米国特許第 5 , 1 9 30  
4 , 4 1 9 号では、実質的に全てのパラジウム及び金を金属に還元した後、「未使用触媒（virgin catalyst）」を酸化剤、好ましくは酸素含有ガスと接触させることにより酸化するか、少なくとも部分的に酸化し、次に酸化剤を除去した後、還元剤と接触させる。「未使用触媒」のそのような処理によって、選択性及び収率の向上を達成することができる。

一つの態様として、担持型パラジウム・金触媒を製造する時に、酸化工程と還元工程の両方を含む別の方法が米国特許第 4 , 0 8 7 , 6 2 2 号明細書に記載されている。この方法では、パラジウム及び金の大部分を付着させる前に、少量の金属塩を担体に付着させ、対応する金属酸化物に転化し、次に続いて金属へ還元する。パラジウム及び金の大部分を付着する前に、少量の金属を予め担体に付着させるために金属塩を連続的に酸化及び還元するこの方法は、全ての金属塩を担体に付着し、その含浸した担体を還元前に非還元性雰囲気中で加熱する本発明とは異なるものである。 40

米国特許第 3 , 9 1 7 , 6 7 6 号明細書には、プロピレン及び酢酸と酸素とを反応させてアシルアセテートを製造するためのパラジウム・鉛触媒が記載されている。一つの態様として、金属塩を付着し、乾燥した後、パラジウム・鉛触媒を空気中で 2 5 0 で 5 時間焼結し、次に 2 0 0 で 5 時間水素還元にかける。

国際特許出願 No . W O 9 4 / 0 8 7 1 4 には、酢酸ビニルを製造するための担持型パラジウム・金触媒の製造について記載されている。多孔質担体をパラジウム及び金の水溶性塩で含浸する。次にこの含浸した担体をアルカリ性化合物の固定用溶液（定着液）中に浸漬し、パラジウム及び金を水不溶性化合物として担体上に沈積させる。次に、連続的室 50

素流の下で150 で洗浄及び乾燥を行う。然る後、乾燥した触媒を150 でエチレンで還元する。

〔発明の開示〕

触媒製造中、金属を還元する前に含浸担体をか焼すると、大きな選択性及び大きな活性度を持つ担持型パラジウム・金触媒が生成することが今度発見された。本発明の方法により製造される触媒は、酢酸、エチレン及び酸素の気相反応により酢酸ビニルを製造するのに有用である。特に、本発明の方法は、担持型パラジウム・金触媒を製造するための改良された方法に関し、この場合、不活性担体をパラジウム及び金の塩で含浸し、還元する前に、その含浸した担体を約100 ~ 約600 の温度で非還元性雰囲気中で加熱することによりか焼してパラジウム及び金の塩の少なくとも部分的分解を行う。本発明の改良方法により製造された触媒は、0.1 ~ 3重量%のパラジウム、0.1 ~ 3重量%の金を含み、パラジウム対金の重量比は5 : 1 ~ 1 : 3である。この方法で用いる不活性担体は、0.1 ~ 0.75 cc / g の気孔率（細孔容積）及び0.5 ~ 500 m<sup>2</sup> / g の比表面積を有し、好ましくはアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、及びチタニアである。

か焼は、非還元性雰囲気中で行い、その雰囲気は典型的にはヘリウム、窒素、アルゴン、ネオン、窒素酸化物、酸素、又は空気のような不活性又は酸化性ガスである。窒素、酸素、空気、又はそれらの混合物の雰囲気が、か焼工程のために最も一般に用いられている。還元は慣用的手順及び還元剤を用いて達成することができ、それら還元剤にはアンモニア、一酸化炭素、水素、炭化水素、オレフィン、アルデヒド、アルコール、ヒドラジン、第一級アミン、カルボン酸、カルボン酸塩、及びカルボン酸エステルが含まれる。還元は、周囲温度 ~ 550 までの温度で行うことができるが、100 ~ 550 の温度でパラジウム及び金を還元するのが好ましい。非常に有用な還元剤には、水素、エチレン、プロピレン、アルカリ性ヒドラジン、及びアルカリ性ホルムアルデヒドが含まれ、エチレン及び水素が好ましい。

本発明の方法を用いることにより、か焼及び還元中の条件を変えることにより、選択性及び活性度の全ての多様な範囲にまたがる触媒を特別に製造することができる。大きな選択性を持つ触媒を製造するための、本発明の極めて有用な一つの態様では、含浸した担体を非還元性雰囲気中で約350 ~ 約600 までの温度でか焼し、然る後、還元を、好ましくは水素を用いて350 ~ 525 の温度で行う。か焼を450 ~ 550 で行い、450 ~ 500 の温度で還元するのがなお一層好ましい。高活性度触媒を製造するのに都合のよい更に別な極めて有用な態様では、含浸した担体を100 ~ 350 の温度、一層好ましくは150 ~ 275 の範囲の温度でか焼し、然る後、パラジウム及び金を還元する。この方法では、還元を、温度を最高約525 まで徐々に上昇させながら、水素を用いて行うのが好ましい。

【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例1Aの高選択性パラジウム・金触媒のX線回折像であり、金に富む結晶子及びパラジウムに富む結晶子に夫々相当する約38.3°及び40.0°の2 の所に中心を持つピークを示している。

第2図は、実施例8Eの高活性度パラジウム・金触媒のX線回折像であり、金結晶子及びパラジウム結晶子に夫々相当する約38.3°及び39.8°の2 の所に中心を持つピークを示している。

第3図は、実施例14Aの高活性度パラジウム・金触媒のX線回折像であり、金結晶子及びパラジウム結晶子に夫々相当する約38.3°及び39.8°の2 の所に中心を持つピークを示している。

〔発明の詳細な説明〕

エチレン、酢酸及び酸素の気相酸化により、ビニルエステル、特に酢酸ビニル（VA）を製造するのに有用な改良された担持型二金属触媒を提供する。改良された活性度及び選択性を有する本発明の触媒は、不活性担体上にパラジウム（Pd）及び金（Au）を含浸させたものからなる。本発明の別の態様として、担持型Pd-Au触媒を製造するための新規な方法において、パラジウム及び金の塩を含浸させた担体を、対応する金属へ還元する

前に、非還元性雰囲気中で加熱することによりか焼して、パラジウム及び金の塩の全て又は一部分を分解する。極めて有用な一つの態様として、パラジウム及び金の塩を、含浸した担体を水素の存在下で加熱することにより還元する。

本発明の改良された触媒は、か焼及び還元のために用いた条件により、実質的に一層大きな選択性及び(又は)増大した活性度を有する。最適の選択性を有する触媒を生ずるよう設計した一つの方法では、か焼を比較的高い温度、即ち、約350より高い温度で行う。このやり方で製造された担持型Pd-Au触媒は、大きな選択性を示し、酸素転化が殆ど完全に消滅するまで進行する酢酸ビニルの製造方法で有用である。別の態様として、大きな活性度を持つ触媒、即ち、大きな空間・時間・収率(space-time-yield)を与える触媒が製造される。そのような触媒は、酸素転化が限定因子(limiting factor)ではなく、むしろその過程がVAの最適生産性に関係しているような方法で有用である。高活性度触媒を得るためには、か焼工程中に用いる温度は、一般に約350を越えるべきではない。

10

この種の方法のためのパラジウム・金触媒を製造するためにこれまで用いられてきた慣用的不活性担体材料は、いずれでも本発明で用いることができる。これらには、例えば、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、シリカゲル、ケイ酸、ケイ酸塩、チタニア、軽石、ケイソウ土、炭化ケイ素等が含まれる。一般に、不活性担体は、時々触媒担体又は多孔質担体と呼ばれることもあるが、 $0.1 \text{ cc/g} \sim 0.75 \text{ cc/g}$ の気孔率、及び $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。最も好ましくは、気孔率は $0.2 \text{ cc/g} \sim 0.65 \text{ cc/g}$ の範囲にあり、比表面積は $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

本発明の非常に有用な態様として、担体の比表面積は $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、担体はアルミナ又はチタニアである。アルミナ担持Pd-Au触媒は、本発明の特に有用な態様であり、アルミナ担体が大きなアルミナ含有量、典型的には95%より大きな含有量を有するならば、尚一層好ましい。担体がシリカ又はシリカ・アルミナである場合の別な極めて有用な態様では、担体の比表面積は $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。触媒担体は粒子、球又はペレットの形態であるのが最も一般的であるが、棒又は円筒のような他の形、ゆるく詰まった形状、例えば、星型及びリング状のものも用いることができる。

20

不活性担体を含浸する方法は一般に知られており、慣用的なものである。典型的には、多孔質担体材料を同時に、又は一層頻繁な場合として、パラジウム及び金の塩の水溶液及び担体上で反応してパラジウム及び金の塩を形成するアルカリ金属化合物の水溶液で連続的に処理する。用いる溶液の濃度及び各溶液の量は、最終触媒生成物に望まれるパラジウム及び金の濃度によって支配される。次に水を除去して、支持体上に付着したパラジウム及び金の塩を残す。パラジウム及び金の塩が上に付着した乾燥担体を、次に本発明の方法に従い、下で一層詳細に記述するように、か焼及び還元にかける。

30

本発明を実施する場合、貴金属塩をアルミナ又はチタニア上に付着するのは、一般にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属メタケイ酸塩等のようなアルカリ金属化合物の水溶液で担体を先ず処理することにより達成される。アルカリ水溶液の使用量は、担体の吸収力(吸収容量: absorptive capacity)の約25~95%を満たすのに十分なものとする。最も典型的には、担体気孔率の50~90%を満たす。本発明の極めて有用な態様では、担体の吸収力の70~85%を炭酸ナトリウム水溶液で満たす。本発明の目的から、担体の気孔率はその吸収力になると考えられる。

40

アルカリ金属化合物を含有する水溶液で処理されたアルミナ又はチタニア担体を、次に溶解したパラジウム及び金の塩を含有する第二水溶液と接触させる。第二水溶液を製造するのに用いることができる代表的なパラジウム及び金の塩には、塩化パラジウム、ナトリウムクロロパラダイト(sodium chloropalladite)、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化金、テトラクロロ金酸、テトラクロロ金酸ナトリウム等が含まれる。テトラクロロ金酸及び塩化パラジウム又はナトリウムクロロパラダイトの溶液が、それらの大きな水溶性及び入手し易さを考慮して最も一般に用いられている。

担体がシリカ又はシリカ・アルミナである場合の本発明の別の好ましい態様として、パラ

50

ジウム及び金の溶液による含浸を、アルカリ金属化合物の水溶液で処理する前に行う。この手順では、担体の吸収力は、パラジウム及び金の塩の水溶液で本質的に完全に満たされる。これは、溶液を担体上に、最初の湿潤が達成されるまで滴下することにより達成されるのが典型的である。パラジウム及び金の塩で含浸された担体を、次に反応の化学量論性に基づいて過剰モルのアルカリ金属化合物と接触させる。これは、アルカリ金属化合物の水溶液中に含浸担体を浸漬することにより簡単に達成される。シリカ又はシリカ・アルミナ担体をこのように処理する場合、アルカリ金属化合物はアルカリ金属炭酸塩であるのが好ましい。

製法のこの点まで本発明の触媒の製造を慣用的手順に従って行うのに対し、従来法とは異なる点として、含浸した担体を、還元に進む前に、か焼、即ち高温だが融点よりは低い温度で非還元性雰囲気中で加熱する。か焼操作は本方法の必須の特徴である。か焼中、担体上に含浸させたパラジウム及び金の塩は分解する。この処理方式により一般にパラジウム及び金の塩の一部が分解し、その分解の程度はか焼条件に依存する。か焼は非還元性雰囲気中で行われるが、両方の金属、主に金がそれらの化学的ポテンシャルにより自然還元を受けることができる。か焼を温度範囲の下端で行なった場合でも、幾らかの自動還元が起きる。

か焼は約100 ~ 約600 の範囲の温度で行われる。か焼のために用いられる非還元性ガスは、ヘリウム、窒素、アルゴン、ネオン、窒素酸化物、酸素、空気、二酸化炭素等のような不活性又は酸化性ガスである。前記ガスの混合物を用いてもよい。本発明の極めて有用な態様として、か焼は窒素、酸素又は空気、又はそれらの混合物中で行う。か焼時間は変化するが、最も一般的には約1 ~ 5時間である。

か焼工程で用いる条件を変えることにより、触媒特性を変えることができることは、本発明の極めて望ましい特徴である。このやり方で、選択性及び活性度の全範囲にまたがる触媒を製造することができる。例えば、約100 ~ 約350 の温度範囲で含浸担体をか焼することにより、高活性度触媒が製造される。一方、含浸担体をか焼する場合、即ち、非還元性雰囲気中で約350 より高い温度で加熱すると、高選択性触媒が得られる。従って、本発明の方法を用いて、最適活性度、最適選択性、又はそれら最適値の間のどこかの活性度と選択性との釣合いを有する担持型Pd-Au触媒を製造することができる。このことは重要である。なぜなら、プラントの設計及び設備は、最大の生産率を達成するように変化させ、異なった操作条件及び触媒を使用することを必要とするからである。本発明の方法を用いて、触媒を特定の製造条件について性能を最適にするように設計することができる。

Pd及びAuの塩の分解度は使用温度及び含浸触媒をか焼する時間の長さに依存し、揮発性分解生成物を監視することにより追跡することができる。例えば、担体をPd及びAu炭酸塩で含浸した場合、発生する二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の量を測定することができる。分解を追跡することができることにより、生成する触媒の型を調節することができる。

か焼工程に続き、得られた生成物を還元してパラジウム及び金の塩を対応する金属に転化する。一般にアンモニア、一酸化炭素、水素、炭化水素、オレフィン、アルデヒド、アルコール、ヒドラジン、第一級アミン、カルボン酸、カルボン酸塩、及びカルボン酸エステルのような慣用的還元剤を用いた既知の方法を用いることができる。水素、エチレン、プロピレン、アルカリ性ヒドラジン、及びアルカリ性ホルムアルデヒドが有用な還元剤であり、エチレン及び水素が特に好ましい。還元のために用いる温度は、周囲温度から約550 までの範囲にある。

金属を還元するのに用いる手順は最終的触媒の特性に影響を与えるので、還元のために用いる条件は、大きな活性度、大きな選択性、又はこれらの性質の或る釣り合いが望まれるか否かに依存して変化させる。本発明の非常に有用な一つの態様として、還元は約100 ~ 約550 までの温度で行う。一層好ましい場合として、高い温度での還元は、還元剤として水素を用いて行う。純粋な水素を用いてもよいが、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等のような不活性ガスと水素との混合物を用いるのが一層一般的である。これらの混合物は、一般に約50%までの水素を含み、一層典型的には、約5 ~ 25%の水素及び

10

20

30

40

50

75 ~ 95%の不活性ガスからなる。還元時間は1 ~ 5時間の範囲にあるのが典型的である。

酸素に基づき、酢酸ビニル生成に対する大きな選択度を示す担持型パラジウム・金触媒は、か焼及び還元のために用いる条件の慎重な選択により製造することができる。一つの方法として、好ましくはアルミナ又はチタニアである含浸担体を、非還元性雰囲気中で約350 ~ 約600までの温度で加熱して、Pd及びAu塩の70%以上を分解し、続いて水素中で約100 ~ 約550までの温度で還元し、実質的に全てのPd及びAuを金属へ転化する。更に一層好ましい方法として、含浸担体を約400 ~ 約550までの温度でか焼し、塩の85%以上を分解し、次に約350 ~ 約525で還元する。か焼後、得られた生成物を水素中で約450 ~ 約500までの温度で還元するならば、  
10  
尚一層好ましい。このやり方で製造した担持型Pd-Au触媒は、優れた選択性を示し、酸素が限定試薬である反応、即ち酸素転化率が典型的には97%以上である反応で極めて有用である。これらの状況では、酸素が限定されているので触媒の固有の活性度は完全には利用されておらず、従って、希望の生成物、即ち、酢酸ビニルを製造するために出来るだけ多くの酸素を用いることが極めて有利になる。38°と41°の2角度の間のX線回折像中の明確な二つのピークとして現れる偏析したパラジウムに富む結晶子相と金に富む結晶子相とを有する極めて選択性の高い担持型Pd-Au触媒を製造することができる。パラジウムに富む結晶子と金に富む結晶子とは、夫々約2.246 ~ 約2.257、及び約2.343 ~ 約2.355の範囲の、ミラー指数111のd-面間隔を有する。  
20

本発明の別態様として、大きな活性度を有するアルミナ、チタニア、シリカ、又はシリカ・アルミナ担持Pd-Au触媒が製造される。高活性度触媒は、酸素の殆どが消費されず、むしろ空間・時間・収率を最適にするために過剰で存在する方法で有利である。この種の方法は、酢酸ビニルの大きな生産率が望まれる商業的操作で一般に使用されている。最適活性度を有する触媒を得るために、含浸担体を非還元性ガス中で約350より低い温度で、好ましくは150 ~ 275の範囲の温度でか焼する。これらの条件下で金属塩の分解は10 ~ 70%、一層一般的には30 ~ 60%の範囲になるのが典型的である。か焼操作が終わった時、生成物を次に前に記載した手順に従って還元する。還元は標準温度範囲、即ち、100 ~ 550に互って行うことができるが、約150 ~ 約525の温度で還元することにより最良の結果が得られる。還元中、温度をか焼に使用した温度から還元のために使用する最高温度 - 一般に475 ~ 525 - まで徐々に上昇させるならば、尚一層有利である。温度を上昇させる速度は約0.1 /分 ~ 約25 /分までにすることができるが、最も一般的には1 /分 ~ 15 /分である。本発明のこの特徴は、か焼操作が完了した時にその温度を維持しながら非還元性ガスで装置をパージし、次に水素又は水素/不活性ガス混合物を、温度を還元に望まれる最高温度まで希望の速度で上昇させながら導入することにより達成するのが簡単である。次にその温度を還元時間の残りの間維持する。高活性度触媒を製造するための本発明の特に有用な態様として、か焼を175 ~ 250で行い、得られたか焼生成物を、次に温度をか焼温度から約500まで5 ~ 15 /分の速度で上昇 (ramped up)させながら還元する。前記か焼及び還元方法に従って製造された高活性度担持型パラジウム・金触媒は、38°及び41°の  
30  
2角度の間でX線回折像中に二つの明確なピークとして現れるパラジウムに富む結晶子相及び金に富む結晶子相を有する。パラジウム結晶子及び金結晶子は、夫々約2.259 ~ 約2.273、及び約2.343 ~ 約2.355の範囲の、ミラー指数111のd-面間隔を有する。  
40

含浸した担体を、金属を還元する前にか焼する本発明の方法により製造した触媒は、約0.1重量% ~ 約3重量%までのパラジウム含有量、及び約0.1重量% ~ 約3重量%までの金含有量を有する。一層好ましくは、触媒は0.5 ~ 1.5重量%のパラジウム及び0.25 ~ 0.75重量%の金を含有する。パラジウム対金の重量比は、一般に約5 : 1 ~ 約1 : 3の範囲にあり、一層好ましくは2.5 : 1 ~ 1 : 1.5の範囲にある。Pd及びAuの重量%及び比率は、触媒の特性には関係なく、即ち触媒が高活性度、高選択性、又  
50

は選択性と活性度との釣り合いを示すか否かには関係なく、適用することができる。

エチレン、酢酸及び酸素を気相反応させて酢酸ビニルを製造するための担持型 Pd - Au 触媒を用いて慣用的やり方に従って、本発明の方法で得られた触媒を、使用する前に、アルカリ金属カルボン酸塩及び（又は）アルカリ金属水酸化物で処理することにより活性化する。C<sub>2-4</sub>脂肪族カルボン酸のナトリウム、カリウム、リチウム及びセシウム塩のような慣用的アルカリ金属カルボン酸塩がこの目的で用いられる。活性化剤の量は、1 ~ 15 % の範囲にあるのが典型的である。酢酸ナトリウム及びカリウムが触媒を活性化するのに最も普通に用いられており、場合により対応するアルカリ金属の水酸化物と一緒に用いる。活性化は、アルカリ金属カルボン酸塩を含有する溶液を、還元された触媒に適用し、然る後、乾燥して水を除去することにより達成される。アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又はホウ酸塩のようなアルカリ金属化合物を、担持型 Pd - Au 触媒の存在下でカルボン酸と反応させることにより、アルカリ金属カルボン酸塩を適用することもできる。

アルミナ又はチタニアの上に支持された高選択性又は高活性度 Pd - Au 触媒を製造する場合の本発明の好ましい態様として、1 ~ 15 重量%、一層好ましくは 2.5 ~ 10 重量% の酢酸カリウム及び 5 重量% までの水酸化カリウムを含有する水溶液で処理することにより触媒を活性化する。一層好ましくは活性化工程で水酸化カリウムを用いた場合、それは 0.1 ~ 3 重量% の量で用いる。シリカ又はシリカ・アルミナ上に支持された高活性度触媒を製造する場合の別の好ましい態様として、1 ~ 4 % の酢酸カリウムを含有する水溶液で処理することにより活性化を達成する。

本発明に従って製造された触媒は、エチレン、酢酸及び酸素の気相反応により酢酸ビニルを製造するために用いるのに有利である。前に論じたような種々の操作条件下で触媒は極めて効果的であり、再活性化を必要とする前に長い寿命を示す。本発明の方法を用いることにより、希望の特性、即ち、選択性及び活性度を有する触媒を特別に製造することができる。その結果与えられた操作条件の組合せで最大の生産性を達成することができる。

次の例は、本発明の種々の態様を一層完全に例示しており、当業者が本発明を実施することができるように与えられている。しかし、これらの例は本発明の範囲を限定するものではなく、多くの変更がそれらから明らかになるであろう。実施例では、全ての部及び% が、別に指示しない限り、重量に基づく。

パラジウム及び金の重量% は、誘導結合したプラズマ原子発光分光分析 (ICP) により決定した。担持 Pd - Au 触媒についての X 線回折データは、銅源及びニッケルフィルターを用いた粉末 X 線回折計を用いて収集した。触媒試料は 120 μ より小さな平均粒径まで粉碎し、慣用的 X 線試料ホルダーを用いた。用いた X 線波長は 1.54056 Å であり、それは銅 K 線に相当する。データを収集し、36° ~ 50° の 2θ 角度の間で、0.02° ずつ増加させ、各増加部分で 3 秒のカウント時間を用いてプロファイルのプロットした。得られた回折像は不活性担体の既知の回折線と照合して補正し、2θ 回折角度データを、ブラッグの法則を用いてミラー指数の d 面間隔に直した。担体としてシリカを用いた場合、内部基準としての働きをさせるため粉碎アルミナを添加した。

触媒ペレットを、充填床プラグフロー (plug flow) 管 [公称 2.54 cm (1 インチ) の外形を有するステンレス鋼] 反応器を用いて酢酸ビニルの生成について評価した。床の体積は 30 ml で、これは約 7.62 cm (3 インチ) の触媒深さを生じた。主に触媒選択性に注目するか、又は触媒活性度に注目するかにより、圧力、温度、供給速度、空間速度を変化させた。

ここで方法 A として言及する、高選択性触媒を評価するように設計した方法では、酸素が限定試薬 (limiting reagent) であり、O<sub>2</sub> 転化が完全消費近くまで遂行されるような条件を用いた。方法 A のために用いた供給速度 (モル/時) は次の通りであった：

エチレン	0.403
酢酸	0.115
酸素	0.0444
水	0.0202
窒素	0.0190

10

20

30

40

50

本質的に完全に酸素が転化する条件下で、触媒の固有の活性度は未だ完全には利用されていないので、本発明の触媒を、空間・時間・収率を最適にする条件下でも評価した。方法 B としてここで言及するこれらの方法は、次の供給速度（モル/時）を用いて行なった：

エチレン	1.37
酢酸	0.325
酸素	0.125
水	0.0570
窒素	0.0532

触媒活性度も微小な規模で決定した。これらの規模の小さな反応では、少量の触媒を用いて反応速度を決定する迅速で信頼性のある手段を与える。触媒活性度の指標になる反応速度は、触媒 1 g 当たり、1 秒で生成する酢酸ビニルの  $\mu$  モル（ $\mu$  モル/触媒 1 g・秒）として報告されている。マイクロ反応器は、約 0.4 ml の触媒体積を持つ 0.953 cm（3/8 インチ）のガラス反応管を持っていた。0.5 g の粉碎触媒をこれらの反応のために用い、それら反応を  $6.894 \times 10^3 \text{ N/m}^2$  の圧力〔1 気圧（14.7 psia）〕及び 140 で行なった。マイクロ反応で用いた供給速度（モル/時）及び空間速度（/時）は次の通りであった：

エチレン	0.225
酢酸	0.018
酸素	0.025
空間速度	1,600

#### 実施例 1

改良された選択性を有する一連の担持型 Pd - Au 触媒を次の一般的手順に従い製造した。300 g のアルミナ（5/16 ペレット；アルミナ 98%；気孔率 0.23 ml/g；比表面積約  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ；粉碎強度 25 ~ 45 ポンド）に、気孔率の約 75% を充填するように計算した体積の 2.33 N の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を噴霧し、次に 3.05 g の  $\text{HAuCl}_4$ 、6.33 g の  $\text{PdCl}_2$ 、0.75 g の  $\text{NaHCO}_3$  及び 4.21 g の  $\text{NaCl}$  を 15 ml の水の中に入れて溶液を噴霧し、気孔を完全に充填した。噴霧は、回転蒸発皿の中に入れて担体を回転させながら周囲温度で行なった。被覆した担体を約 1 時間放置し、回転させながら熱風銃を用いて乾燥し、本質的に全ての Pd 及び Au が対応する炭酸塩に転化するようにした。本発明の改良に従い、含浸させた担体を非還元性ガスを流しながら〔流量 200 ml/分；系のゲージ圧力 482.63 Pa（70 psig）〕か焼し、全て又は実質的に全てのパラジウム及び金の炭酸塩を分解した。か焼温度（ $T_c$ ）、か焼時間（ $t_c$ ）、及び非還元性ガスを変化させ、それらを各実験について表 I に詳細に示す。

か焼時間が終わった時、触媒を 20% の  $\text{H}_2$  及び 80% の  $\text{N}_2$  の混合物中で還元した。もし酸素又は空気をか焼工程で非還元性ガスとして用いたならば、装置を  $\text{N}_2$  でパージし、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合物を導入する前に、微量の酸素を全て除去した。か焼温度と還元温度とが異なっている場合には、還元を用いる温度に到達するまで、触媒を窒素雰囲気中に維持した。 $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合物の流量は 500 ml/分であり、系の圧力は 70 psig であった。還元温度（ $T_R$ ）及び還元時間（ $t_R$ ）はそれらの実験で変化させ、表 I に記載する。還元が完了した時、即ち本質的に全ての Pd 及び Au が金属状態に還元された時、触媒を  $\text{N}_2$  流中で冷却し、暖かい脱イオン水で一晩洗浄した。触媒を乾燥し、次に 5 重量% の酢酸カリウム及び 0.5 重量% の水酸化カリウムを含有する水溶液中に約 2 時間浸漬することにより活性化した。乾燥後、ゲージ圧力 241.3 Pa（35 psig）、132 の温度、455 / 時の空間速度で方法 A を用いて酢酸ビニルを生成する能力について触媒を評価した。

水素で還元する前に高温か焼を組み入れた、上に記載した手順に従って製造した Pd - Au 触媒は、全て 38° と 41° の 2 角度の間の X 線回折像中に二つの明確なピークとして現れる偏析したパラジウムに富む結晶子相と金に富む結晶子相とを持っていた。本発明の目的から、用語、「パラジウムに富む」及び「金に富む」は、金属化学量論性に基づくものと理解されたい。第 1 図は、実施例 1 A の Pd - Au 触媒について得られた X 線回折

10

20

30

40

50

像であり、水素還元を約350より高い温度で行なった場合に得られた、典型的には、改良された選択性を示す全ての触媒について得られるX線回折像を代表するものである。約38.3°及び39.9°の2の所に中心を持つピークは、夫々2.354及び2.258のミラー指数111のd-面間隔を持つパラジウムに富む結晶子及び金に富む結晶子に相当する。

表 I

	1A	1B*	1C*	1D*	1E*	1F*	1G*	1H*	1I*
非還元性ガス	空気	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>						
T。(°C)	500	500	500	500	500	300	400	425	500
t。(時)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
T。(°C)	500	500	500	500	350	500	425	425	500
t。(時)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Pd%	1.19	1.22	N.D.	1.17	1.22	1.21	1.31	1.17	1.17
Au%	0.53	0.55	N.D.	0.53	0.55	0.55	0.59	0.53	0.53
酸素転化率(%)	98.2	98.0	97.9	97.7	97.6	99.2	98.4	99.3	98.3
選択性(%)	70.4	70.1	69.4	70.7	67.6	69.2	67.8	67.1	68.2
収率(%)	69.2	68.7	68.0	69.0	66.0	68.7	66.7	66.7	67.1

\* 金属塩を付着させながらNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液の適用を2度、乾燥を間に入れて行なった。1.75NのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をB、E、F、H及びIに対して用いた。1.25NのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をDに対して用いた。1.5NのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液をGに対して用いた。

#### 実施例 2

本発明の方法により得られた改良されたPd-Au触媒の融通性(versatility)を例示するため、実施例1Aの手順に従い製造された触媒を、異なった反応条件を用いて酢酸ビニルの生成について評価した。用いた供給物比は、方法Aの場合と同じであった。反応条件及び得られた結果を表IIに示す。選択性%及び収率%は酸素に基づき、空間・時間・収率は、触媒1リットル当たり1時間で生成した酢酸ビニルのg数(VAのg/触媒1リットル・時)として報告されている。

表II

	2 A	2 B	2 C	2 D	2 F
反応温度(°C)	132	140	140	150	160
反応圧力(psig) ×6.8947Pa	35	35	45	45	45
空間速度(/時)	455	641	641	850	1,000
酸素転化率(%)	97.1	88.1	89.2	83.6	85.2
選択性(%)	70.2	70.6	71.1	67.1	60.4
収率(%)	68.2	62.3	63.4	56.1	51.6
空間・時間・収率	174	235	239	280	303

10

## 実施例 3

20

種々のパラジウム及び金の含有量を有する触媒を、実施例 1 の一般的手順に従って製造した。但しアルミナを処理するのに 0.81 N の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を用いた。パラジウム及び金塩を含む水溶液で処理し、部分的に乾燥した後、その含浸した担体を第二の時間 0.81 N の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液で処理し、然る後、乾燥した。他の処理は、か焼及び還元工程を含めて、全て実施例 1 A の場合と同じであった。最終触媒中のパラジウム及び金の重量 % と同様、パラジウム及び金の付着重量、付着比を、表 III に示す。それら触媒を方法 A を用いた酢酸ビニル生産性について評価し、反応条件及び結果を表 III に報告する。

表III

	3 A	3 B	3 C	3 D
P d 付着量 (重量%)	1.2	0.6	0.6	0.9
A u 付着量 (重量%)	0.3	0.6	0.3	0.45
付着重量比 (P d : A u)	4:1	1:1	2:1	2:1
P d 重量% (実測)	1.28	0.6	0.73	0.89
A u 重量% (実測)	0.3	0.55	0.33	0.39
反応温度 (°C)	132	132	132	132
反応圧力 (p s i g) ×6.8947Pa	35	35	35	35
空間速度 (／時)	455	455	455	455
酸素転化率 (%)	99.2	90.7	87.4	97.1
選択性 (%)	64.3	67.7	68.7	64.2
収率 (%)	63.8	61.4	60.8	62.3

10

20

## 実施例 4

含浸に用いた塩基を変えることができることを実証するため、実施例 1 A を繰り返した。但し炭酸ナトリウムの代わりに 1.25 N の NaOH を用い、パラジウム及び金の塩の溶液と接触させた後、1.25 N の NaOH 水溶液との第二接触を行なった。また、か焼温度は 200 で、還元を 350 で行なった。他の手順は全て実施例 1 A に記載した通りである。Pd - Au 触媒 (1.11% の Pd ; 0.49% の Au) を、方法 A [温度 132 ; ゲージ圧力 241.3 Pa (35 p s i g) ; 空間速度 455 / 時] を用いて酢酸ビニルの製造について評価した。酸素転化率は 95.1% であり、選択性% 及び収率% (酸素に基づく) は、夫々 66.9 及び 63.6 であった。

30

## 実施例 5

製造手順を変えることにより、即ち、か焼及び還元のために用いた条件を変えることにより、活性度が向上した触媒を生成することができることを実証するため次の実験を行なった。実施例 1 に記載したようにしてパラジウム及び金をアルミナに付着し、含浸した担体を、流れる空気流 [流量 200 ml / 分 ; 系のゲージ圧力 482.6 Pa (70 p s i g) ] 中で 1 時間 200 でか焼し、Pd 及び Au 炭酸塩の約 40% を分解した。次にその系を窒素でパージし、微量の酸素を全て除去した。20% の水素及び 80% の窒素からなる混合物を導入し [流量 500 ml / 分 ; 系のゲージ圧力 482.6 Pa (70 p s i g) ]、温度を約 10 / 分の速度で 500 へ上昇させ、1 時間維持し、還元を完了した。触媒を回収し、実施例 1 で用いたのと同じ手順に従い活性化し、方法 B を用いて評価した。触媒は 1.16% のパラジウム及び 0.49% の金を含み、実施例 1 の触媒と比較して、著しく改良された活性度を示した。触媒を評価するために用いた反応条件及び得られ

40

50

た結果を表IVに示す。

表IV

	5 A	5 B	5 C	5 D
反応温度(°C)	130	135	140	150
反応圧力(psig)	35	35	35	110
空間速度(/時)	3800*	3800*	3800*	3800*
酸素転化率(%)	36.8	42.3	49.6	73.5
選択性(%)	75.3	73.2	70.8	64.4
収率(%)	27.7	31.0	35.1	47.3
空間・時間・収率	597	671	754	1072

\* この空間速度を得るために、10mlの触媒を不活性アルミナで全体積が33mlになるまで希釈した。

上のデータは、反応条件を変えることにより、生産性(空間・時間・収率)を変えることができることを示している。5Dの場合、報告した条件下で1000gのVA/触媒1リットル・時より大きな空間・時間・収率を達成することができたことは、特に注目値する。

#### 実施例6

異なったか焼及び還元条件を用いて得られた触媒の異なった特性を例示するため、実施例1及び5の手順に従って製造した触媒を高酸素転化率(方法A)及び高空間速度(方法B)の条件下で酢酸ビニルの生成について評価し、結果を表Vに示す。

表V

触媒の実施例	1	5	1	5
評価に用いた方法	A	A	B	B
反応温度(°C)	132	132	150	150
反応圧力(psig) =241.3Pa	35	35	35	35
空間速度(/時)	455	455	1,350	1,350
酸素転化率(%)	97.3	100	71.9	83.1
選択性(%)	70.8	64.6	67.9	69.7
収率(%)	68.9	64.6	48.8	57.9
空間・時間・収率	175	164	373	442

## 実施例 7

担体としてチタニア ( $TiO_2$ ) を用いて、実施例 5 の一般的手順に従い、Pd - Au 触媒を製造した。用いたチタニアは  $4 m^2 / g$  の比表面積、 $24 ml / g$  の気孔率、及び 15 ~ 20 ポンドの破壊強度を持っていた。パラジウム及び金の塩の付着は、実施例 1 A で用いたのと同じ手順に従って達成した。但し 100 g の担体を用い、試薬の体積はそれに対応して減少させた。含浸した担体を酸素 (流量  $50 ml / 分$ ; 大気圧) 中で 200 で 1 時間か焼した。か焼操作が完了した時、系をヘリウムで 30 分間パージし、 $H_2 5\% / N_2 95\%$  の混合物を導入した。次に温度を約  $10 / 分$  の速度で 500 へ上昇させ、1 時間 500 に維持して還元を完了させた。パージ及び還元操作中、大気圧を維持した。触媒を洗浄し、標準的方法により活性化し、実施例 2 の場合と同じ条件を用いて酢酸ビニルの生成について評価した。触媒は 1.03 重量% の Pd 及び 0.43 % の Au を含んでいた。得られた結果を表 VI に記載する。選択性% 及び収率% は、酸素に基づく。

表 VI

	7 A	7 B	7 C	7 D	7 F
反応温度 (°C)	132	140	140	150	160
反応圧力 (psig) × 6.8947 P a	35	35	45	45	45
空間速度 (∕時)	455	641	641	850	1,000
酸素転化率 (%)	98.2	86.8	84.6	80	82.2
選択性 (%)	67.3	70.5	69.7	70.5	67.8
収率 (%)	66.1	61.2	58.9	56.4	55.7
空間・時間・収率	168	230	222	282	330

## 実施例 8

触媒活性度に対する影響を示すため、異なったか焼及び還元条件を用いてアルミナに担持した Pd - Au 触媒を製造した。触媒は全て微小規模の方法を用いて評価し、酢酸ビニル生成速度を決定した。8 A ~ J として記号を付けた触媒の各各について、か焼及び還元条件、パラジウム及び金の重量%、及び反応速度を表 VII に記載する。

触媒 8 E を X 線回折により調べ、第 2 図はその触媒についての X 線回折像である。約  $39.8^\circ$  及び約  $38.3^\circ$  の 2 の所に中心を持つピークは、夫々パラジウム結晶子及び金結晶子に相当し、夫々 2.265 及び 2.348 のミラー指数 111 の d - 面間隔を有する。

表VII

	8 A	8 B	8 C	8 D	8 E <sup>1</sup>	8 F	8 G <sup>2</sup>	8 H	8 I	8 J
非還元性ガス	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>				
T <sub>o</sub> (°C)	130	170	200	200	200	350	350	350	500	500
t <sub>o</sub> (時)	1	1	1	1	1	1	1	1		
T <sub>R</sub> (°C)	500	500	100	300	500	100	300	500	100	300
t <sub>R</sub> (時)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
P d %	1.11	1.11	1.16	1.11	1.16	1.11	1.11	1.11	1.16	1.11
A u %	0.48	0.48	0.49	0.48	0.49	0.48	0.48	0.48	0.49	0.48
還元速度 μM/触媒1g/秒	0.593	0.515	0.613	0.687	0.791	0.472	0.535	0.688	0.354	0.305

<sup>1</sup> 反応速度データは、5回の実験の平均値である。

<sup>2</sup> 反応速度データは、2回の実験の平均値である。

#### 実施例 9

実施例 5 の手順に従って、担持型パラジウム・金触媒を製造した。但し、か焼をヘリウム雰囲気を用いて行い、還元のために H<sub>2</sub> 5 % / N<sub>2</sub> 95 % を用いた。500 に達した後、温度を 1 時間維持した。微小規模の方法を用いて触媒活性度を決定し、反応速度は 0.6

1 μmol / 触媒 1 g · 秒であった。

実施例 10 及び 11

#### 比較例 A ~ C

パラジウム及び金の塩を還元する前にか焼することにより改良された結果が得られることを実証するため、五つの触媒を製造し、微小規模の酢酸ビニル生成について比較した。触媒は、全て実施例 1 の手順に従って得られた同じ含浸担体を用いた。第一触媒（実施例 10）を、本発明に従い、含浸した担体を 200 で酸素中でか焼し、次に実施例 5 の手順に従い 500 で還元することにより製造した。第二触媒（実施例 11）を、本発明に従い、200 でか焼し、その後、アルカリ性ホルムアルデヒド - 従来法で用いられている慣用的還元方法 - で還元することにより製造した。アルカリ性ホルムアルデヒド処理のために、200 g の触媒に、24 ml の 37 % ホルムアルデヒド溶液及び 56 ml の 0.81 N 水酸化ナトリウムからなる溶液、約 65 ml を飽和した。室温で 15 分間放置した後、試料を 66 に加熱し、30 分間保持した。混合物を室温へ冷却し、5 重量 % 酢酸を用いてデカンテーションにより洗浄し、次に暖めた脱イオン水で一晩連続的に洗浄し、105 で空気中で乾燥した。第三触媒（比較例 A）はか焼工程を省略し、還元は実施例 10 の触媒に対して用いたものと同じであった。第四触媒（比較例 B）は、アルカリ性ホルムアルデヒドを用いて金属塩を還元する前に、か焼しなかった。第五触媒（比較例 C）は、米国特許第 5,194,417 号の手順に従い、比較例 B の未使用触媒の一部分を酸化及び還元することにより製造した。五つの触媒の各々を、実施例 1 に記載したように、酢酸カリウムで処理することにより活性化し、微小規模の反応で評価し、触媒活性度を決定し

10

20

30

40

50

た。反応速度は次の通りであった：

実施例 10 の触媒	-	0.647 $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒
実施例 11 の触媒	-	0.396 $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒
比較例 A の触媒	-	0.456 $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒
比較例 B の触媒	-	0.309 $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒
比較例 C の触媒	-	0.270 $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒

還元前にか焼工程を含む本発明の触媒（実施例 10 及び 11）で得られた反応速度は、か焼工程を省略した以外は夫々同じように製造した触媒（比較例 A 及び B）で得られたものよりもかなり大きいことが上のデータから明らかである。また、比較例 C の触媒のように、同様な処理を還元後に用いた場合、改良された反応速度は得られなかったことをデータは示している。

10

#### 実施例 12

担体をパラジウム及び金で含浸する方法を変えることができることを実証するため、次の実験を行なった。この実施例のためには、300 g のアルミナ（5/16 ペレット；98% アルミナ；気孔率 0.23 ml/g；比表面積約 4 m<sup>2</sup>/g）に、6.503 g の PdCl<sub>2</sub>、3.288 g の HAuCl<sub>4</sub>、4.203 g の NaCl 及び 0.752 g の NaHCO<sub>3</sub> を含有する水溶液 50 ml を回転皿中で噴霧した。混合物を 30 分間放置し、次に加熱銃で加熱することにより水を除去した。次に担体を 75 ml の 2.33 N の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で処理し、乾燥した。このようにして得られた含浸担体を酸素中 200 で 1 時間か焼した。パージして酸素を除去した後、水素 5% / 窒素 95% の混合物を導入し、温度を 500 へ約 1 時間に亘って上昇させ、次に 500 及び大気圧で更に 1 時間維持することにより触媒を還元した。通常のやり方で活性化し、酢酸ビニル生成について微小反応器で評価すると、触媒は 0.599  $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒の反応速度を与えた。

20

#### 実施例 13

メタケイ酸ナトリウムを用いて担体を含浸することができることを実証するため、実施例 1 の手順を繰り返した。但し炭酸ナトリウム溶液を、2.33 N のメタケイ酸ナトリウム溶液で置き換えた。含浸担体を実施例 12 に記載したようにか焼及び還元し、担持型 Pd-Au 触媒を与え、それは酢酸カリウム及び水酸化カリウムで活性化した後、微小反応器で酢酸ビニルの生成に対し 0.559  $\mu$ モル / 触媒 1 g · 秒の反応速度を持っていた。

#### 実施例 14 及び比較例 D 及び E

30

14 A、14 B 及び 14 C として言及する、シリカ・アルミナ上に担持した三つの高活性度 Pd-Au 触媒を製造した。触媒 14 A は次のようにして製造した。100 g のシリカ・アルミナ担体（5 mm の球；約 5% のアルミナ；気孔率 0.62 ml/g；比表面積 140 m<sup>2</sup>/g；嵩密度 0.77 g/ml）を、1.02 g の HAuCl<sub>4</sub>、2.11 g の PdCl<sub>2</sub>、0.25 g の NaHCO<sub>3</sub>、及び 1.40 g の NaCl を 62 ml の水に入れたものからなる溶液で含浸した。次にその担体を約 100 ml の 1.05 N 炭酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、約 16 時間放置した。デカンテーションにより水を除去した後、含浸担体を 105 の対流炉中で乾燥した。

上のやり方で含浸した担体 5 g を、次に 230 で 1 時間流れる酸素流（流量 50 ml / 分；大気圧）中で加熱することによりか焼し、パラジウム及び金の炭酸塩の約 45% を分解した。次に系をヘリウムでパージし、微量の酸素を全て除去し、水素 5% 及び窒素 95% の混合物を同じ流量及び圧力で導入した。温度を 10 / 分の速度で 500 へ上昇し、500 で 1 時間維持した。脱イオン水で洗浄し、乾燥した後、触媒を約 40 分間 2.5 重量% の酢酸カリウムを含有する水溶液中に浸漬し、乾燥することにより活性化した。触媒は 1.16 重量% の Pd 及び 0.39 重量% の Au を含んでいた。

40

触媒 14 B 及び 14 C を同様に製造した。但しパラジウム及び金の付着量を、シリカ・アルミナ担体を処理するのに用いた第一水溶液中の金属塩の濃度を変えることにより変化させた。触媒 14 B は、1.17 重量% の Pd 及び 0.75 重量% の Au を含み、触媒 14 C は、2.21 重量% の Pd 及び 0.75 重量% の Au を含んでいた。

更に比較のため二つの触媒を製造し、比較触媒 D 及び E として示す。比較触媒 D は触媒 1

50

4 Aと同様に製造したが、但し付着中、1.0 Nの炭酸ナトリウム水溶液を用い、触媒をか焼せず、還元剤はヒドラジンであった。比較触媒Eも触媒14 Aと同様に製造したが、但し1.0 NのNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>水溶液を炭酸ナトリウム水溶液の代わりに用い、ヒドラジンで還元する前に触媒をか焼しなかった。ヒドラジン還元は、触媒ペレットを35%のヒドラジン水溶液で覆い、周囲条件下で6時間放置することにより達成した。

上の触媒の全て、即ち、14 A、B及びC、比較触媒D及びEを、微小規模の反応を用いて評価し、酢酸ビニル形成速度を決定した。触媒は全て、14 Aについて記述したように、酢酸カリウムで活性化した後、評価した。結果は次の通りであった：

触媒14 A	0.848 μモル/触媒1 g・秒
触媒14 B	1.06 μモル/触媒1 g・秒
触媒14 C	0.943 μモル/触媒1 g・秒
比較触媒D	0.464 μモル/触媒1 g・秒
比較触媒E	0.592 μモル/触媒1 g・秒

10

触媒14 AをX線回折により調べた。第3図はこの触媒のX線回折像である。約39.8°及び約38.2°の2θの所に中心を持つピークは、パラジウム結晶子及び金結晶子に相当し、夫々2.265及び2.353のミラー指数111のd-面間隔を持っている。

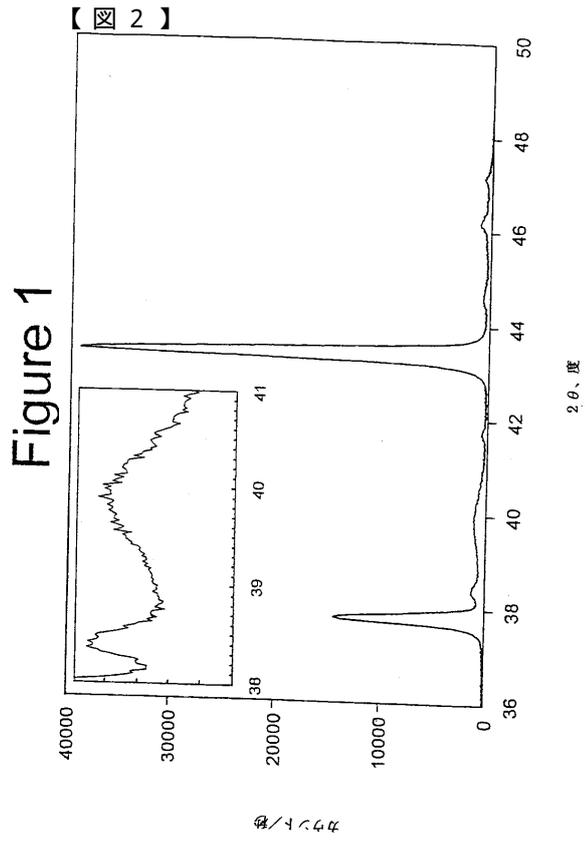
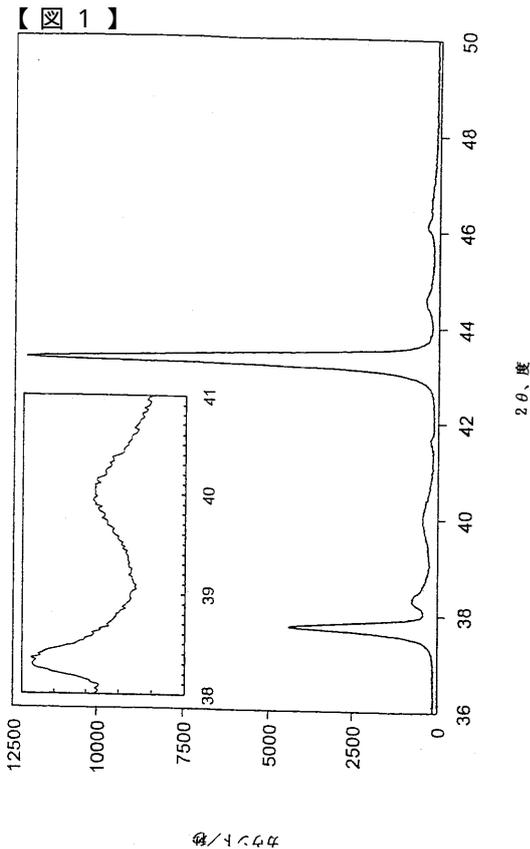


Figure 2

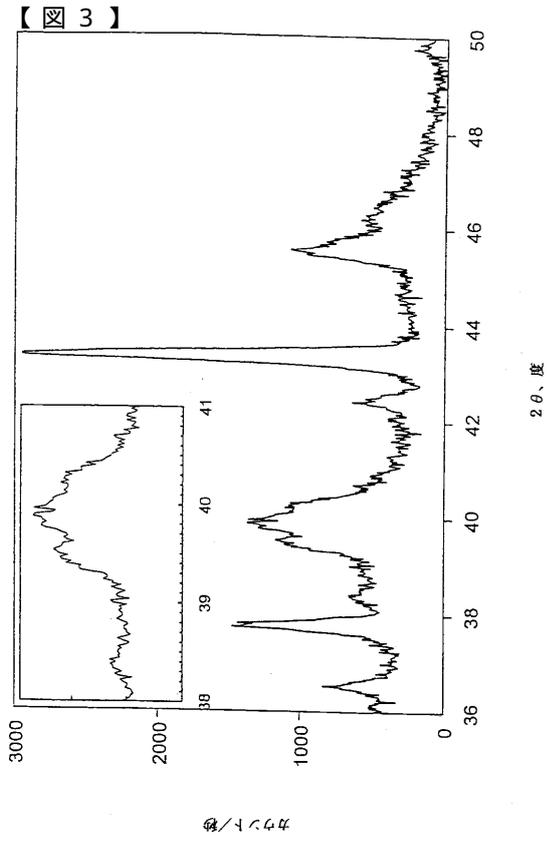


Figure 3

---

フロントページの続き

- (72)発明者 オーガスチン, スチーブン, エム.  
アメリカ合衆国オハイオ, メイソン, ブラックバード プレース 9687
- (72)発明者 スミス, デビッド, ダブリュ.  
アメリカ合衆国オハイオ, シンシナティ, キャンドルメイカー ドライブ 2198
- (72)発明者 ヘインズ, ロニー, エム.  
アメリカ合衆国オハイオ, ラブランド, マラード トレース 6207
- (72)発明者 エバンズ, マイケル, ディ.  
アメリカ合衆国オハイオ, シンシナティ, ナンセン アベニュー 119

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特表平08-504358(JP, A)  
特表平08-507720(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00 ~ 38/74