



(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **197 82 189.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/04624**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/026867**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.1997**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.06.1998**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **13.07.2017**

(51) Int Cl.: **B01J 23/44 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
8/335817 **16.12.1996** **JP**

(73) Patentinhaber:
Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Strehl Schübel-Hopf & Partner mbB
Patentanwälte European Patent Attorneys, 80538
München, DE

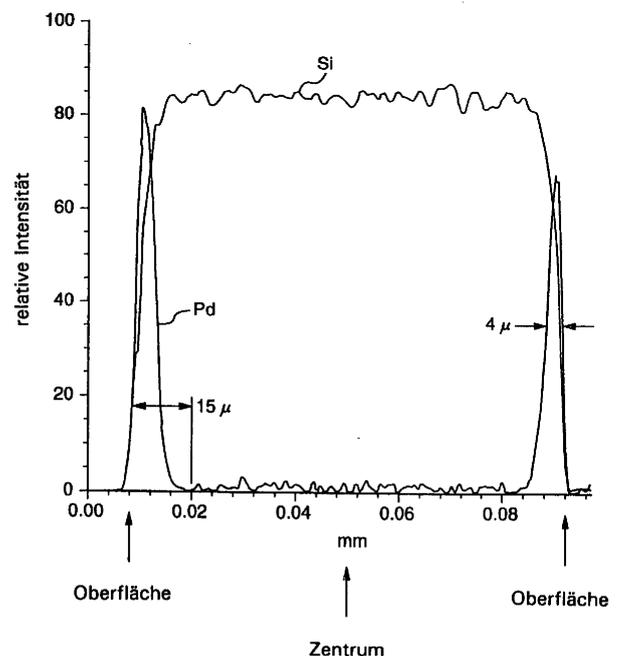
(72) Erfinder:
Yamaguchi, Tatsuo, Shizuoka, JP; Yamamatsu,
Setsuo, Shizuoka, JP; Okamoto, Hiroshige,
Okayama, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	44 26 389	C1
DE	26 01 154	A1
DE	27 15 094	A1
DE	19 44 933	A

(54) Bezeichnung: **Edelmetall-Trägerwerkstoff**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Edelmetall-Trägerwerkstoff beschrieben, der einen Träger und eine auf den Träger aufgebrauchte palladiumhaltige Metallkomponente umfaßt, wobei der Werkstoff (A) eine Schicht, in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, im Innern des Trägers und (B) eine Schicht, in der Palladium aufgebracht ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von weniger als 100 µm aufweist.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft einen Metall-Trägerwerkstoff, bei dem eine palladiumhaltige Metallkomponente auf einen Träger aufgebracht ist, Verfahren zur Herstellung dieses Metall-Trägerwerkstoffes und die Verwendung dieses Metall-Trägerwerkstoffes als Katalysator für chemische Umsetzungen.

Stand der Technik

[0002] Palladium oder Palladiummetallverbindungen werden seit vielen Jahren in der Industrie als Katalysatoren eingesetzt.

[0003] Der hier verwendete Ausdruck "Palladiummetallverbindung" umfaßt intermetallische Palladiumverbindungen, bei denen das Gitter von Palladium durch ein anderes Metall ersetzt ist, und Palladiumlegierungen, bei denen das Palladium und ein anderes Metall eine feste Lösung bilden.

[0004] Palladium wird allein als Katalysator verwendet. Jedoch wird Palladium im allgemeinen in Form einer Dispersion auf einem Träger eingesetzt, da Palladium teuer ist und dadurch eine hohe Reaktivität gewährleistet wird. Bei chemischen industriellen Verfahren werden Palladium-Trägerkatalysatoren in breitem Umfang für verschiedene Reaktionen, wie Oxidationsreaktionen, Reduktionsreaktionen, Hydrierungsreaktionen und dergl., und in Katalysatoren zur Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen oder dergl. verwendet. Palladium wird je nach den charakteristischen Merkmalen und Anwendungsgebieten der Umsetzungen auf verschiedene Träger aufgebracht. Bei einem Katalysator, bei dem eine Edelmetallkomponente gleichmäßig auch im Innern des Trägers aufgebracht ist, kann die Diffusion der Reaktanten und der Reaktionsprodukte durch den Widerstand, den feine Poren im Innern des Trägers erzeugen, behindert werden. In diesem Fall entsteht die Situation, daß die im Innern des Trägers aufgegebenen Katalysatorkomponenten nicht in wirksamer Weise eingesetzt werden. Außerdem werden bei einigen Arten von Reaktionen, bei einigen Typen von Reaktoren und dergl. die auf die Teilchenoberfläche eines Trägers aufgegebenen Katalysatorkomponenten deaktiviert, da ihre Wirkstellen als Folge einer Adsorption von Reaktionsnebenprodukten, einer Anreicherung von Giftsubstanzen und dergl. bedeckt werden oder die Trägerteilchen aufgrund einer Kollision von Trägerteilchen untereinander oder mit Wandoberflächen oder dergl. durch Abrieb abgetragen werden. Infolgedessen kommt es zu einem Verlust der wirksamen Komponenten des Katalysators und zu einer Desaktivierung des Katalysators. Daher wird im Hinblick auf eine Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators unter Aufrechterhaltung

seiner Reaktionsaktivität seit langem vorgeschlagen, die aktiven Komponenten des Katalysators geringfügig innerhalb der Trägeroberfläche aufzubringen, ohne daß sie an der äußeren Oberfläche des Trägers verteilt sind. Als ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Katalysators sind Imprägnierungsverfahren, Ionenaustauschverfahren, Verfahren unter chemischer Umsetzung (beispielsweise wird lösliches Palladium durch eine Umsetzung unlöslich gemacht und auf einem Träger abgeschieden) oder dergl. bekannt.

[0005] Ein Beispiel für ein Verfahren, bei dem die Verteilung einer Palladiumkomponente auf einem Träger verändert wird, ist in Journal of Chemical Society of Japan, Bd. 4, (1990), S. 261–268, beschrieben. Dort wird angegeben, daß dann, wenn sphärisches Aluminiumoxid mit einem Teilchendurchmesser von 3 μm (3000 μm) als Träger verwendet wird und in Salzsäure gelöstes Palladium durch Ionenaustausch daran adsorbiert wird, die Palladiumverteilung und die Menge des aufgegebenen Palladiums sich mit der Adsorptionszeit, z. B. nach 1 Minute, nach 25 Minuten, nach 1 Stunde, nach 12 Stunden und nach 20 Stunden, verändern und die Adsorption innerhalb von etwa 1 Stunde annähernd ihr Gleichgewicht erreicht. Jedoch ergibt sich bei einer Adsorptionszeit von 1 Minute im wesentlichen keine Verteilung des Palladiums von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von etwa 300 μm , vielmehr wird das Palladium in Form eines Bandes, das sich in einer Breite von etwa 150 μm ausgehend von der vorgeannten Tiefe von etwa 300 μm in Richtung zum Trägerinnern erstreckt, verteilt. Ferner nimmt die Menge des aufgegebenen Palladiums im Laufe der Zeit zu und nach spätestens 1 Stunde hat sich das Palladium gleichmäßig im gesamten Träger verteilt. In der genannten Druckschrift gibt es keine Angaben für den Zustand bis zu 1 Minute. Berücksichtigt man jedoch, daß nach 1 Minute im wesentlichen kein Palladium im Bereich von der äußeren Oberfläche bis zu einer Tiefe von etwa 300 μm des Trägers vorhanden ist und das Palladium in Form eines Bandes mit einer Breite von etwa 150 μm ausgehend von dieser Tiefe von 300 μm in Richtung zum Trägerinnern verteilt ist, so ist es tatsächlich schwierig, nach diesem Verfahren die Verteilung so zu steuern, daß das Palladium im wesentlichen innerhalb des sehr engen Bereiches von der äußeren Oberfläche bis zu einer Tiefe von 100 μm des Trägers vorliegt. Ferner ist ein Beispiel für die Herstellung eines Katalysators, bei dem Kieselgel als Träger verwendet wird und Palladiumionen und Ammoniumionen gleichzeitig vorliegen, bekannt, jedoch ist in diesem Fall das Palladium gleichmäßig in den Trägerteilchen verteilt.

[0006] Es ist kein Palladium-Trägerwerkstoff bekannt, bei dem Palladium nur in dem sehr engen Bereich von der äußeren Oberfläche bis zu einer Tiefe von 100 μm im Träger vorliegt.

[0007] DE 27 15 094 A1 offenbart einen Katalysator für die selektive Hydrierung von hochungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Palladium auf einem teilchenförmigen Aluminiumoxidträger, wobei das Palladium hauptsächlich in einem Bereich bis zu nicht mehr als 150 µm unter der Teilchenoberfläche der Teilchen liegt.

[0008] DE 26 01 154 A1 beschreibt Katalysatoren aus Edelmetall und Trägermaterial, wobei eine edelmetallfreie oder edelmetallarme Randzone, eine edelmetallreiche Ringzone und ein edelmetallfreier oder edelmetallarmer Kern vorliegt.

[0009] DE 44 26 389 C1 offenbart Hydrodehalogenierungskatalysatoren, die Pd auf einem Alumosilikat enthalten und der Pd-Gehalt 0,5 bis 8 Massen-% und der SiO₂-Gehalt 1 bis 50 Massen-% beträgt, wobei die Pd-Konzentration über den Trägerquerschnitt im Bereich von 50 bis 250 µm unterhalb der äußeren Trägeroberfläche ein Maximum in Höhe des 2,5- bis 7-fachen der durchschnittlichen Pd-Konzentration des Katalysators aufweist.

[0010] DE 1 944 933 OS offenbart das Imprägnieren eines Trägers mit einer alkalischen Lösung und das anschließende Trocknen, so dass eine Pd-Lösung absorbiert und Pd daran fixiert werden kann.

Offenbarung der Erfindung

[0011] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen Trägerwerkstoff bereitzustellen, bei dem die Palladiumverteilung im Träger gesteuert ist und Pd nur selektiv in einem bestimmten Bereich vorliegen darf, um das auf einen Träger aufgebrachte Edelmetall Pd effektiv auszunutzen. Erfindungsgemäß wird auch ein hochwirksamer Palladium-Trägerwerkstoff bereitgestellt, bei dem Palladium nur in der Nähe der Oberfläche eines Trägers und nicht im Innern des Trägers vorhanden ist. Ferner ist die Erfindung auf eine Edelmetall-Trägerzusammensetzung mit einer langen Katalysatorlebensdauer abgestellt, wobei eine zusätzliche Schicht, in der kein Palladium vorhanden ist, als äußerste Schicht für den Fall vorgesehen ist, daß eine Anreicherung von Substanzen, die den Katalysator vergiften würden, und ein Verlust von aktiven Komponenten aufgrund von Abrieb zu erwarten sind.

[0012] Die Erfinder haben Untersuchungen über Trägerkatalysatoren und deren Reaktionseigenschaften auf der Grundlage von zahlreichen Reaktionsbeispielen durchgeführt. In zahlreichen Fällen, bei denen teure Edelmetallkomponenten, wie Palladium und dergl., als Katalysatorkomponenten verwendet werden, ist es wesentlich, die Katalysatorkomponenten auf einen Träger aufzubringen. Die Erfinder haben festgestellt, daß es sich als wirksam erweist, Palladium so aufzubringen, daß die Reaktanten sofort reagieren können. Dies bedeutet, daß es

dann, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten in den feinen Poren die Reaktionsgeschwindigkeit des Trägers beeinträchtigt, wirksam ist, einen Katalysator bereitzustellen, bei dem eine Edelmetallkomponente, wie Palladium oder dergl., möglichst nahe an der äußeren Oberfläche des Trägers verteilt ist und keine Edelmetallkomponente sich im Innenbereich des Trägers, wo sich ein starker Einfluß der Diffusion ergibt, vorhanden ist. Ferner haben die Erfinder festgestellt, daß es dann, wenn bei einem palladiumhaltigen Metall-Trägerwerkstoff, der für die Reformierung von Schweröl geeignet ist, Reaktionen stattfinden, bei denen die Anreicherung von Giftstoffen stattfindet, z. B. bei Verbrennungskatalysatoren oder dergl., oder ein Abrieb von Katalysatorpartikeln möglich ist, z. B. in einem Wirbelschichtreaktor, einem Blasensäulenreaktor, einem Rührtyppreaktor oder dergl., möglich ist, die Dauerhaftigkeit des Katalysators ohne eine Verringerung der Reaktionsaktivität erheblich zu verbessern, indem man eine Edelmetallkomponente aufbringt, bei der eine dünne, palladiumfreie Schicht als äußerste Schicht der Katalysatorpartikel verwendet wird. Wenn es gelingt, die Dauerhaftigkeit ohne eine Verringerung der Reaktionsaktivität zu verbessern, so läßt sich dadurch die Katalysatorlebensdauer erheblich verlängern und die Wirtschaftlichkeit erhöhen. Ein Verfahren, mit dem sich ein Metall-Trägerwerkstoff, bei dem eine Edelmetallkomponente in einer sehr dünnen Schicht von weniger als 100 µm verteilt ist, erhalten läßt, oder ein Verfahren, mit dem sich ein Metall-Trägerwerkstoff mit einer sehr dünnen Schicht, die im wesentlichen frei von einem palladiumhaltigen Metall ist, auf der Oberfläche erhalten läßt, ohne daß die Reaktionsaktivität verringert wird, wobei das Palladium sich in einer oberflächenschicht mit einer Dicke von weniger als 100 µm, jedoch nicht im Innern befindet, sind bisher aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

[0013] Somit ist die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur exakten Steuerung der Nachbarschaftsbeziehung der Oberfläche eines Trägers eines Trägerkatalysators mit einem Gehalt an Palladium oder einer Palladiummetallverbindung abgestellt.

[0014] Die Erfindung umfaßt die in den Patentansprüchen aufgeführten Gegenstände.

[0015] Da im erfindungsgemäßen Edelmetall-Trägerwerkstoff Palladium in einem für die Umsetzung im Träger wirksamen Bereich vorhanden ist, ergeben sich eine hohe katalytische Aktivität und eine effektive Ausnutzung des teuren Edelmetalls. Ferner wird es durch Bereitstellen einer palladiumfreien Trägerschicht als äußerster Schicht möglich, den Edelmetall-Trägerwerkstoff bei zahlreichen Umsetzungen als Katalysator, der eine lange Lebensdauer aufweist und eine hohe Beständigkeit gegen Vergiftungs- und Abrieberscheinungen besitzt, einzusetzen. Außerdem läßt sich durch Bereitstellung einer

Schicht ohne Palladiumkomponente, die in kontrollierter Weise auf eine sehr dünne Beschaffenheit beschränkt ist, auf der Oberfläche des Trägers eine starke Verringerung der katalytischen Aktivität verhindern.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0016] Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Linienanalyse eines Teilchenschnittes des Palladium-Trägerkatalysators von Beispiel 1 unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde.

[0017] Fig. 2 zeigt die Ergebnisse der Linienanalyse eines Teilchenschnittes des Palladium-Trägerkatalysators von Vergleichsbeispiel 2 unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde.

[0018] Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Linienanalyse eines Teilchenschnittes des Palladium-Trägerkatalysators von Beispiel 2 unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde.

Beste Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung

[0019] Die Erfindung betrifft einen Edelmetall-Trägerwerkstoff, bei dem Palladium nur in einem bestimmten Bereich des Trägers aufgebracht ist, um das Palladium in wirksamer Weise auszunutzen, und bei dem eine Schicht im Innern des Trägers vorgesehen ist, in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist. Außerdem betrifft die Erfindung einen Edelmetall-Trägerwerkstoff, bei dem Palladium auf einem Träger in der Weise aufgebracht ist, daß das Palladium nur in einem bestimmten Bereich des Trägers verteilt und aufgebracht ist und der sowohl im äußersten Bereich als auch im Innern des Trägers Schichten aufweist, in denen kein Palladium aufgebracht ist. Nachstehend werden die Schichten, in denen im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, als palladiumfreie Schichten oder gelegentlich auch nur als unbeladene Schichten bezeichnet. Ferner werden die Schichten, in denen Palladium aufgebracht ist, als Palladium-Trägerschichten oder gelegentlich nur als beladene Schichten bezeichnet.

[0020] Was die Dicke der mit Palladium beladenen Schicht und die Dicke der Schicht, die nicht mit Palladium beladen ist, betrifft, so werden die optimalen Bereiche je nach der Dicke oder dem Teilchendurchmesser des Trägers ausgewählt.

[0021] Für den erfindungsgemäßen Fall eines Trägers mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 200 μm wird in einer Ausführungsform das Palladium im Bereich von der Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von 80 μm verteilt. Wenn ferner eine Schicht, die im wesentlichen nicht mit Palladium beladen ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des

Trägers bis zur angegebenen Tiefe vorgesehen ist, ist es bevorzugt, eine Schicht, die im wesentlichen nicht mit Palladium beladen ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von 30 μm vorzusehen und eine Schicht, die mit Palladium beladen ist, in einer Tiefe von 30 bis 80 μm von der Oberfläche auszubilden. Wenn eine hohe Abriebwahrscheinlichkeit besteht und die Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Trägers gering ist, ist es in einigen Fällen bevorzugt, eine Schicht, in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von 10 μm vorzusehen und eine Schicht, die mit Palladium beladen ist, in einer Tiefe von 10 bis 25 μm von der Oberfläche auszubilden. Wenn andererseits kein Abrieb vorliegt, jedoch der Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit in den feinen Poren ein Problem darstellt, so läßt sich die Palladiumkomponente in wirksamer Weise verwenden, indem man Palladium in einem engeren Bereich von 10 μm Breite in der Nähe der Trägeroberfläche aufbringt.

[0022] Wenn der Teilchendurchmesser des Trägers kleiner ausgestaltet wird, d. h. nicht mehr als 10 μm , so wird der Einfluß der Diffusion verringert, so daß sich somit in einigen Fällen eine geringe Wirkung der Erfindung ergibt. Da es jedoch möglich ist, als äußerste Schicht die unbeladene Schicht mit einer Dicke von nicht mehr als 1 μm vorzusehen, so läßt sich eine starke Verbesserung der Dauerhaftigkeit erwarten. Es ist bevorzugt, im Träger die mit Palladium beladene Schicht, die Schicht, die im Bereich von der äußeren Oberfläche bis zur angegebenen Tiefe im wesentlichen nicht mit Palladium beladen ist, und die unbeladene Schicht im Innern je nach dem Verwendungszweck und den Reaktionseigenschaften festzulegen, die optimale Bauweise hierfür auszuwählen und sodann den resultierenden Palladium-Trägerwerkstoff einzusetzen.

[0023] Erfindungsgemäß bedeutet die Wendung, daß "im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist", daß im wesentlichen kein Peak vorhanden ist, der eine Palladiumverteilung einer relativen Intensität von nicht weniger als 10% beim herkömmlichen analytischen Röntgen-Mikrosondenverfahren gemäß den nachstehenden Angaben oder bei der sekundären Elektronenreflektionsabbildung eines Rasterelektronenmikroskops von hohem Auflösungsvermögen zeigt.

[0024] Erfindungsgemäß lassen sich Träger mit Größen < 200 μm und mit verschiedenen Gestalten verwenden. Zu speziellen Beispielen für die Gestalt des Trägers gehören Kügelchen, Ellipsoide, Säulen, Tabletten, hohle Säulen, Plättchen, Stäbchen, Platten, Bienenwaben und dergl. Die Trägergestalt kann in geeigneter Weise je nach dem Reaktionstyp variiert werden. Beispielsweise wird bei einer Festbettreaktion eine Gestalt, die nur einen geringen Druckverlust

ergibt, z. B. eine Hohlsäule, eine Bienenwabe oder dergl., ausgewählt, während unter Suspensionsbedingungen in einer flüssigen Aufschlammungsphase im allgemeinen eine kugelförmige Gestalt gewählt wird.

[0025] Die Art des erfindungsgemäß verwendeten Trägers ist nicht kritisch, sofern es sich um einen herkömmlichen Träger handelt, z. B. um Kieselgel, Aluminiumoxid, Aktivkohle, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid, Zeolith, kristallines Metasilicat oder dergl. oder ein poröses Material mit Poren in der Größenordnung eines Nanometers. Wenn eine große Trägeroberfläche erforderlich ist, wird im allgemeinen beispielsweise Aktivkohle verwendet, während dann, wenn es auf die mechanische Festigkeit ankommt, beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid, Zeolith, kristallines Metasilicat und dergl., verwendet werden. Somit läßt sich der erfindungsgemäße Edelmetall-Trägerwerkstoff herstellen, indem man die Gestalt und die Art des Trägers je nach dem Verwendungszweck variiert.

[0026] Erfindungsgemäß wird eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, wie Li, Na, K, Rb, Cs und dergl., Erdalkalimetallen, wie Be, Mg, Ca, Sr, Ba und dergl., und Seltenen Erdmetallen, wie La, Ce, Pr und dergl., ausgewählten Metalls vorher auf einen Träger aufgebracht. Als basische Metallsalzkomponente werden solche Komponenten bevorzugt, die durch einen Vorgang, wie eine Calciniertung oder dergl., in Oxide übergeführt werden, beispielsweise Salpetersäuresalze, Essigsäuresalze und dergl.

[0027] Der erfindungsgemäße Träger wird beispielsweise erhalten, indem man ein lösliches Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls auf einen Träger, wie Kieselgel, Aluminiumoxid, Aktivkohle, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Zeolith, kristallines Metasilicat oder dergl. durch Imprägnierung, Adsorption oder dergl. aufbringt und anschließend das Produkt einer Trocknung und Calciniertung unterwirft. Ferner läßt sich ein Kieselgel mit einem verstärkten Grad der Dispersion mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls erhalten, indem man ein lösliches Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls in einer Kiesel-sollösung dispergiert und die erhaltene Dispersion sprühtrocknet und sodann die getrocknete Dispersion calciniert. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, in dem mindestens ein unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Seltenen Erdmetallen ausgewähltes Metall dispergiert ist, läßt sich erhalten, indem man ein lösliches Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Selte-

nen Erdmetallen ausgewählten Metalls in einer Siliciumdioxid- und Aluminiumoxid-Sollösung dispergiert, die erhaltene Dispersion sprühtrocknet und anschließend die getrocknete Dispersion calciniert. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, in dem mindestens ein unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert ist, läßt sich erhalten, indem man ein lösliches Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls in einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Sol dispergiert, die erhaltene Dispersion sprühtrocknet und anschließend die getrocknete Dispersion calciniert. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid, das mindestens ein unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewähltes Metall enthält, läßt sich erhalten, indem man lösliche Salze von Magnesium und Aluminium, wie Magnesiumnitrat, Aluminiumnitrat und dergl., in einer Kiesel-sollösung löst und dispergiert, ferner ein lösliches Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls gleichmäßig dispergiert, anschließend die erhaltene Dispersion sprühtrocknet und sodann die getrocknete Dispersion calciniert.

[0028] Die Trocknung des Trägers, auf den eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls aufgebracht ist, wird bei einer Temperatur von nicht unter 100°C und vorzugsweise nicht unter 110°C 1 bis 48 Stunden durchgeführt. Die Calciniertung wird bei einer Temperatur von 300–800°C, vorzugsweise 300–700°C und insbesondere von mehr als 450°C für einen Zeitraum von 1–48 Stunden durchgeführt.

[0029] Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Edelmetall-Trägerwerkstoffes können beliebige Träger verwendet werden, die durch vorheriges Aufbringen einer basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter den vorerwähnten Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metallsalzes und Trocknen und/oder Calciniertung erhalten worden sind.

[0030] Die erfindungsgemäß verwendete Palladiumverbindung umfaßt lösliche Salze von Palladium, wie Palladiumchlorid, Palladiumacetat und dergl., wobei Palladiumchlorid besonders bevorzugt wird.

[0031] Da Palladiumchlorid in Wasser nicht vollständig löslich ist, ist es zur Herstellung einer Palladiumchloridlösung üblich, das Palladium in ausreichendem Maße in einer wäßrigen Salzsäurelösung oder einer wäßrigen Natriumsalzlösung zu lösen.

[0032] Als Lösung einer Aluminiumverbindung wird erfindungsgemäß eine wäßrige Lösung eines lösli-

chen Aluminiumsalzes, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat oder dergl., verwendet.

[0033] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren beruht auf dem Prinzip, daß die Palladiumkomponente durch eine chemische Reaktion zwischen der löslichen Palladiumverbindung und der basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls, die vorher auf einen Träger aufgebracht worden ist, unlöslich gemacht und immobilisiert wird.

[0034] Ferner beruht das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren, bei dem eine nicht mit Palladium beladene Schicht als äußerste Schicht ausgebildet wird, ebenfalls auf dem vorerwähnten Prinzip des Unlöslichmachens und Immobilisierens. Zunächst wird als Aluminiumverbindung ein lösliches Aluminiumsalz, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat oder dergl. verwendet, und man läßt das Aluminium mit dem Träger an dessen äußerer Oberfläche durch eine chemische Reaktion zwischen dem löslichen Aluminiumsalz und einer basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls reagieren, wobei die Reaktionsstellen des Palladiums verbraucht werden. Die basische Metallsalzkomponente des mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls im Innern und die Palladiumkomponente im Innern werden durch die Umsetzung immobilisiert.

[0035] Die Menge der Aluminiumkomponente variiert je nach der Dicke der Schicht, in der die palladiumhaltige Metallkomponente nicht aufgebracht wird, und wird auf der Grundlage der Menge der basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls, die vorher auf den Träger aufgebracht worden ist, festgelegt. Üblicherweise handelt es sich um 0,001 bis 2 Mol und vorzugsweise von 0,005 bis 1 Mol pro 1 Mol der basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls, die vorher auf den Träger aufgebracht worden ist.

[0036] Bezüglich der Einzelheiten des Mechanismus, nach dem erfindungsgemäß die Palladiumverteilung erreicht wird, gibt es zahlreiche Unklarheiten. Jedoch haben die Erfinder den Schluß gezogen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der palladiumhaltigen löslichen Komponente im Innern des Trägers und die Insolubilisierungsgeschwindigkeit dieser Komponente durch eine chemische Reaktion gut ausgeglichen werden, was es ermöglicht, Palladium in einem sehr engen Bereich in der Nähe der Trägeroberfläche zu immobilisieren. Außerdem haben die Erfinder

den Schluß gezogen, daß in dem Fall, bei dem der Träger an seiner äußeren Oberfläche eine Schicht, in der im wesentlichen kein Palladium vorhanden ist, aufweist, dann, wenn man das Aluminium mit der basischen Metallsalzkomponente in der Nähe der äußeren Oberfläche des Trägers unter Verbrauch der basischen Metallsalzkomponente, die zur Umsetzung mit der Palladiumkomponente in der Nähe der äußeren Oberfläche des Trägers befähigt ist, reagieren läßt und anschließend Palladium aufbringt, das Palladium mit der basischen Metallsalzkomponente im Innern des Trägers reagiert, da die reaktive basische Metallsalzkomponente in der Nähe der äußeren Oberfläche des Trägers bereits verbraucht worden ist, wodurch das Palladium im Innern des Trägers immobilisiert wird.

[0037] Der erfindungsgemäße Edelmetall-Trägerwerkstoff läßt sich erhalten, indem man momentan einen Träger, der durch vorheriges Dispergieren einer Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls im Träger und anschließende Trocknung und/oder Calcinierung erhalten worden ist, in eine Lösung einer Palladiumverbindung, wie Palladiumchlorid oder dergl., die auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehalten wird, einbringt.

[0038] Der erfindungsgemäße Edelmetall-Trägerwerkstoff, der ferner eine unbeladene Schicht als äußerste Schicht aufweist, läßt sich erhalten, indem man einen Träger, der durch vorheriges Dispergieren einer Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls und anschließende Trocknung und/oder Calcinierung erhalten worden ist, sofort in eine auf nicht unter 70°C gehaltene Aluminiumlösung einbringt, um den Träger mit dem Aluminium unter Bildung einer Oberflächenschicht, die im wesentlichen nicht mit Palladium beladen ist, reagieren zu lassen, und anschließend eine Lösung einer Palladiumverbindung, wie Palladiumchlorid oder dergl., mit dem Träger bei einer Temperatur nicht unter 70°C in Kontakt bringt. Der auf diese Weise erhaltene Trägerwerkstoff weist die nicht mit Palladium beladene Schicht als äußerste Schicht auf. Die Dicke der beladenen Schicht beträgt weniger als 100 µm.

[0039] Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bedient sich einer Immobilisierung aufgrund einer chemischen Reaktion. Die Reaktion ist innerhalb kurzer Zeit beendet. Es handelt sich hiermit um ein bahnbrechendes Verfahren, bei dem es im Gegensatz zu einem durch Ionenaustausch erhaltenen Träger nicht erforderlich ist, den in eine Reaktantenlösung eingebrachten Träger innerhalb kurzer Zeit nach dem Einbringen aus dem Reaktionsgemisch zu entnehmen. Außerdem ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, die mit Palladium beladene Schicht und die nicht mit Palladium beladene Schicht scharf mit hoher

Genauigkeit zu steuern und das Palladium so auf den Träger aufzubringen, daß die Palladiumverteilung in Richtung in die Nähe der Oberfläche sich verändert. Nach Einbringen des Trägers in die Lösung der Palladiumverbindung oder die Lösung der Aluminiumverbindung reagiert diese Verbindung mit einer Komponente, z. B. einem Alkalimetall oder dergl., in der Nähe der Trägeroberfläche, so daß sie unlöslich gemacht und immobilisiert wird, wodurch die mit Palladium beladene Schicht und die nicht mit Palladium beladene Schicht gebildet werden. Wenn demzufolge diese Insolubilisierungs-Immobilisierungs-Reaktion langsam verläuft, diffundiert die Palladium- oder Aluminiumkomponente in den feinen Poren des Trägers in dessen zentralen Bereich. Daraus ergibt sich, daß die mit Palladium beladene Schicht oder die nicht mit Palladium beladene Schicht an der Oberfläche verbreitert werden.

[0040] Dies bedeutet, daß bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens jeweils die folgenden Bedingungen erfüllt werden: (i) Die Temperatur der Lösung der Palladiumverbindung wird auf nicht unter 70°C gehalten. (ii) Ein Träger, in dem vorher eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert worden ist, wird einer Trocknung und/oder Calciniierung unterzogen und sodann verwendet. (iii) Der getrocknete und/oder calcinierte Träger wird zu einer Lösung einer Palladiumverbindung gegeben. (iv) Der Träger wird momentan zu der Lösung der Palladiumverbindung gegeben.

[0041] Wenn ferner die nicht mit Palladium beladene Schicht als äußerste Schicht vorgesehen ist, wird jede der folgenden Bedingungen erfüllt: (i) Die Temperatur der Lösung der Aluminiumverbindung wird auf nicht unter 70°C gehalten. (ii) Ein Träger, in dem vorher eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert worden ist, wird einer Trocknung und/oder Calciniierung unterzogen und sodann verwendet. (iii) Der getrocknete und/oder calcinierte Träger wird zu einer Lösung einer Aluminiumverbindung gegeben. (iv) 1) Der Träger wird momentan zu der Lösung einer Aluminiumverbindung gegeben und sodann wird eine Lösung einer Palladiumverbindung, die auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehalten wird, momentan zugesetzt, oder 2) der Träger wird momentan zu einer Lösung eines Gemisches einer Aluminiumverbindung und einer Palladiumverbindung gegeben.

[0042] Die Reaktionstemperatur bei der vorstehenden Stufe (i) stellt einen der Steuerfaktoren dar und wird je nach der Menge der basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls, die vorher auf den Träger aufgebracht

worden ist, variiert. Wenn jedoch die Temperatur zu niedrig ist, so wird die Reaktion langsam und es ergibt sich eine Verbreiterung der Metallverteilung. Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Edelmetall-Trägerwerkstoffes ist die Temperatur vorzugsweise so hoch, daß sich eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, um eine scharfe Schicht zu erhalten. Es ist wichtig, daß die Temperatur nicht unter 70°C liegt. Vorzugsweise liegt die Temperatur nicht unter 80°C und insbesondere nicht unter 90°C. Die Umsetzung kann unter Druck bei einer Temperatur, die nicht unter dem Siedepunkt der Lösung liegt, durchgeführt werden, wobei es jedoch im allgemeinen bevorzugt ist, die Umsetzung bei einer Temperatur, die nicht über dem Siedepunkt liegt, durchzuführen, um den Vorgang zu erleichtern.

[0043] Es ist erforderlich, einen Träger zu verwenden, in dem vorher eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert worden ist. Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren wird durch die Insolubilisierungs-Immobilisierungs-Reaktion zwischen der basischen Metallsalzkomponente und Aluminium und Palladium die nicht mit Palladium beladene Schicht auf der Trägeroberfläche bereitgestellt und Palladium wird im Innern des Trägers immobilisiert. Ferner muß der Träger vor seiner Verwendung einer Trocknung und/oder Calciniierung unterworfen werden. Die feinen Poren des Trägers, der einer Trocknung und/oder Calciniierung unterworfen worden ist, werden mit einer Gaskomponente, wie Luft oder dergl., gefüllt. Diese Gaskomponente verhindert, daß die Lösung der Palladiumverbindung und die Lösung der Aluminiumverbindung durch die feinen Poren in den zentralen Bereich des Trägers diffundieren. Es wird angenommen, daß dies einen der Faktoren darstellt, der für eine scharfe Verteilung sorgt.

[0044] Wie vorstehend unter (iii) ausgeführt, ist es erforderlich, den getrockneten und/oder calcinierten Träger zu der Lösung der Palladiumverbindung oder zu der Lösung der Aluminiumverbindung zu geben. Durch vorheriges Dispergieren des Trägers nur in Wasser oder dergl. und durch anschließendes Zugeben der Dispersion zur Lösung der Palladiumverbindung oder der Lösung der Aluminiumverbindung ist es ebenfalls möglich, einen Edelmetall-Trägerwerkstoff mit einer relativ scharfen Verteilung der mit Palladium beladenen Schicht und der nicht mit Palladium beladenen Schicht zu erreichen, sofern die vorstehenden Bedingungen (i) (ii) und (iv) erfüllt werden. Jedoch wird in einigen Fällen ein Teil der Basenkomponente im Träger in der Flüssigkeit gelöst, wodurch es in einigen Fällen zu einer Beeinträchtigung der Flüssigkeitseigenschaften und zu einer Beeinträchtigung der Durchführbarkeit kommt. Daher ist ein solches Zugabeverfahren nicht erwünscht.

[0045] Wie vorstehend unter (iv) ausgeführt, erfolgt das Einbringen des Trägers in momentaner Weise. Wird das Einbringen des Trägers innerhalb eines langen Zeitraums durchgeführt, so wird ein Gemisch von Trägern mit verschiedenen Verteilungszuständen erhalten, was vermutlich auf den für das Einbringen erforderlichen zeitlichen Ablauf zurückzuführen ist. Erfindungsgemäß bedeutet der Ausdruck "momentan", daß die zum Einbringen des Trägers erforderliche Zeitspanne innerhalb von 15 Sekunden und vorzugsweise innerhalb von 10 Sekunden liegt, obgleich diese Zeitspanne je nach der Dicke und dem Teilchendurchmesser des eingeführten Trägers variieren kann. Es ist insbesondere bevorzugt, die Zeitspanne für das Einbringen so nahe wie möglich an 0 Sekunden heranzuführen.

[0046] Ein weiteres Beispiel für ein erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren, bei dem eine Aluminiumlösung oder sowohl eine Aluminium- als auch eine Palladiumlösung zu einer Trägeraufschlammung gegeben werden, ist nachstehend aufgeführt.

[0047] Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens werden jeweils die folgenden Bedingungen erfüllt: (i) Eine Lösung eines Salzes mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls wird auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehalten. (ii) Ein getrockneter und/oder calcinierter Träger, in dem vorher eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert worden ist, wird momentan zu der vorstehend unter (i) erwähnten Lösung gegeben, um eine Aufschlammung zu bilden. (iii) Eine Lösung einer Palladiumverbindung wird momentan zu der Aufschlammung gegeben.

[0048] Ferner läßt sich der mit Palladium beladene Werkstoff, bei dem eine nicht mit Palladium beladene Schicht die äußerste Schicht darstellt, erhalten, indem man (i) eine Lösung eines Salzes mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls auf einer Temperatur von nicht unter 70°C hält, (ii) momentan die Lösung gemäß dem vorstehenden Abschnitt (i) mit einem getrockneten und/oder calcinierten Träger, in dem vorher eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls dispergiert worden ist, unter Bildung einer Aufschlammung zusetzt und anschließend (iii) momentan die Aufschlammung mit einer Lösung einer Aluminiumverbindung und anschließend mit einer Lösung einer Palladiumverbindung oder mit einer Mischlösung der Lösung der Aluminiumverbindung und der Lösung der Palladiumverbindung versetzt.

[0049] Als in der vorstehenden Stufe (i) verwendetes Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls wird mindestens ein Bestandteil aus der Gruppe Salze mit organischen Säuren, Salze mit anorganischen Säuren, Hydroxide und dergl. der vorstehenden Metalle verwendet, wobei jedoch Essigsäuresalze und Salpetersäuresalze, die durch Calciniierung in Oxide umgewandelt werden, bevorzugt sind.

[0050] Da man ferner im erfindungsgemäßen Edelmetall-Trägerwerkstoff Aluminiumionen und Palladiumionen mit mindestens einem unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metall reagieren läßt, variiert die Menge der basischen Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls, die im Träger dispergiert und immobilisiert ist, je nach der Dicke der nicht mit Palladium beladenen Schicht auf der Oberfläche des Trägers oder der Menge des auf den Träger aufzubringenden Palladiums. Sie wird jedoch im Bereich von 1 bis 100 Mol und vorzugsweise von 2 bis 50 Mol pro 1 Mol des aufgebracht Palladiums ausgewählt.

[0051] Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren beträgt die Menge des eingesetzten Trägers üblicherweise das 5- bis 200-fache der Menge des aufgebracht Palladiums.

[0052] Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung eines mit metallischem Palladium beladenen Werkstoffes beschrieben, bei dem man einen beladenen Werkstoff, in dem eine Palladiumverbindung immobilisiert ist, einem Reduktionsvorgang unterwirft. Der mit metallischem Palladium beladene Wirkstoff läßt sich erhalten, indem man den beladenen Werkstoff, in dem eine Palladiumkomponente dispergiert und immobilisiert ist, in einer wäßrigen Lösung oder dergl. dispergiert und anschließend die erhaltene Dispersion unter Rühren einer Reduktionsbehandlung unter Verwendung von Formalin, Ameisensäure, Hydrazin, Methanol, Wasserstoffgas oder dergl. unterwirft.

[0053] Wie vorstehend ausgeführt, ist es erfindungsgemäß erstmals möglich geworden, einen Palladium-Trägerwerkstoff zu erhalten, der eine mit Palladium beladene Schicht in einem bestimmten flachen Bereich in der Nähe der äußeren Oberfläche des Trägers aufweist und der ferner eine Schicht, in der kein Palladium auf der äußeren Oberfläche des Trägers aufgebracht ist, aufweist.

[0054] Ferner läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Edelmetall-Trägerwerkstoff herstellen, der mit einer intermetallischen Palladiumverbindung, bei der das Gitter von Palladium durch ein

anderes Metall ersetzt ist, oder mit einer Palladiumlegierung, in der Palladium und ein anderes Metall eine feste Lösung bilden, beladen ist. Erfindungsgemäß handelt es sich bei der intermetallischen Palladiumverbindung und der Palladiumlegierung um Palladiummetallverbindungen gemäß der vorstehenden Definition.

[0055] Nachstehend wird die Erfindung anhand eines Beispiels für ein Verfahren zur Herstellung einer intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung, die als Katalysator bei der Herstellung eines Carbonsäureesters aus einem Aldehyd und einem Alkohol durch eine oxidative Carbonierungsreaktion in Gegenwart von Sauerstoff wirkt, beschrieben.

[0056] Zunächst wird eine lösliche Palladiumverbindung, wie Palladiumchlorid oder dergl., an einem Träger durch das vorerwähnte Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Edelmetall-Werkstoffes unlöslich gemacht oder immobilisiert. Bei dieser Stufe wird die Verteilung der Palladiumkomponente gesteuert. Anschließend wird unter Verwendung einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Bleinitrat oder dergl., die Bleikomponente auf den Träger aufgebracht. Durch die anschließende Reduktionsbehandlung läßt sich ein mit einer intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung beladener Wirkstoff erhalten. Außerdem läßt sich ein erfindungsgemäßer Katalysator auf der Basis einer intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung von sehr hoher Reinheit, der sich bei der Reaktion zur Herstellung von Carbonsäureestern hervorragend verhält, in wirksamer Weise erhalten, indem man die aufgetragenen Palladiumionen und Bleiionen einer Reduktionsbehandlung in Gegenwart von sowohl Bleiionen als auch mindestens einer aus der Gruppe der C₁- bis C₅-Fettsäuren, Alkalimetallsalzen und Erdalkalimetallsalzen davon bestehenden Gruppe unterwirft.

[0057] Das Prinzip des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird auf intermetallische Palladium-Blei-Verbindungen angewandt, die Palladium und Blei und eine untergeordnete Menge mindestens eines weiteren unterschiedlichen Elements, wie Quecksilber, Thallium, Wismuth, Tellur, Nickel, Chrom, Kobalt, Indium, Tantal, Kupfer, Zink, Zirkonium, Hafnium, Wolfram, Mangan, Silber, Rhenium, Antimon, Zinn, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Platin, Gold, Titan, Aluminium, Bor, Silicium oder dergl., enthalten, angewandt. Gemäß einem Verfahren aufgrund des vorstehenden Prinzips läßt sich ein mit einer Palladiummetallverbindung beladener Werkstoff erhalten, bei dem die Metallverteilung im Träger gesteuert ist.

[0058] Als Verbindungen von Blei und Quecksilber, Thallium, Wismuth, Tellur, Nickel, Chrom, Kobalt, Indium, Tantal, Kupfer, Zink, Zirkonium, Hafnium, Wolfram, Mangan, Silber, Rhenium, Antimon, Zinn, Rho-

dium, Ruthenium, Iridium, Platin, Gold, Titan, Aluminium, Bor oder Silicium, lassen sich Salze mit organischen Säuren, organische Komplexe, Salze mit anorganischen Säuren, Hydroxide und dergl. erwähnen. Als Bleiverbindungen eignen sich beispielsweise Bleinitrat, Bleiacetat und dergl.

[0059] Bei der intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung ist die Menge des aufgetragenen Palladiums nicht kritisch. Sie beträgt jedoch üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers. Auch die Menge des aufgetragenen Bleis ist nicht kritisch. Sie beträgt im allgemeinen 0 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers.

[0060] Im Fall der intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung, die insbesondere als Katalysator zur Herstellung eines Carbonsäureesters aus einem Aldehyd und einem Alkohol wirksam ist, ist das Atomverhältnis des aufgetragenen Palladiums und Bleis wichtiger als die einzelnen Mengen an aufgetragtem Palladium und Blei. Das bedeutet, daß im Fall einer intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung das Pd/Pb-Atomverhältnis des durch Aufbringen von Palladium und Blei auf einen Träger aufgetragenen Katalysators im Bereich von 3/0,1 bis 3/3, vorzugsweise von 3/0,1 bis 3/2,0 und insbesondere von 3/0,8 bis 3/1,5 gewählt wird.

[0061] Als C₁-C₅-Fettsäure, die bei der Reduktionsbehandlungsstufe zur Bildung der intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung zuzusetzen ist, lassen sich Propionsäure, Essigsäure, Buttersäure, Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und dergl. verwenden. Jedoch wird die leicht verfügbare Essigsäure bevorzugt. Die C₁-C₅-Fettsäure kann in einer Menge von vorzugsweise 0,1–30 Mol und insbesondere von 1 bis 15 Mol pro 1 Mol des aufgetragenen Palladiums im Katalysator zugesetzt werden. Sie kann innerhalb des Löslichkeitsbereichs von niederen Fettsäuren eingesetzt werden.

[0062] Als Alkali- oder Erdalkalimetall, das bei der Reduktionsbehandlungsstufe zur Bildung der intermetallischen Palladium-Blei-Verbindung zuzusetzen ist, lassen sich Hydroxide oder Fettsäuresalze einsetzen. Im Hinblick auf die Durchführbarkeit und dergl. werden jedoch Fettsäuresalze bevorzugt.

[0063] Die Reduktionsbehandlung zur Bildung des erfindungsgemäßen Werkstoffes mit aufgetragener intermetallischer Palladium-Blei-Verbindung läßt sich bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 200°C durchführen. Wenn die Temperatur nicht unter dem Siedepunkt liegt, wird der zur Aufrechterhaltung der flüssigen Phase erforderliche Druck angelegt. Vorzugsweise wird die Reduktion unter Bedingungen von Raumtemperatur bis 160°C und Normaldruck bis

einige Atmosphären durchgeführt. Außerdem kann die Zeit für die Reduktionsbehandlung je nach den Behandlungsbedingungen variiert werden. Im allgemeinen beträgt sie jedoch 0,5 bis 5 Stunden. Üblicherweise ist es bevorzugt, die Bedingungen so einzustellen, daß die Behandlung im Hinblick auf den Betriebsablauf innerhalb von 24 Stunden beendet ist.

[0064] Im erfindungsgemäßen Verfahren können neben der Blei enthaltenden Palladiummetallverbindung in ähnlicher Weise Palladiummetallverbindungen verwendet werden, die Wismuth, Thallium, Quecksilber, Tellur, Kupfer, Gold oder dergl. als Metall enthalten, wodurch man einen mit einer Palladiummetallverbindung beladenen Werkstoff erhält, bei dem die Verteilung dieser Metalle auf dem Träger gesteuert ist.

[0065] Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, mit metallischem Palladium beladene Werkstoff sowie der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, mit einer Palladiummetallverbindung beladene Werkstoff lassen sich in breitem Umfang als Katalysatoren bei katalytischen Reaktionen einsetzen. Sie können als Katalysatoren beispielsweise für folgende Reaktionen eingesetzt werden: oxidative Reaktionen zwischen Aldehyden und Alkoholen zur Herstellung von Carbonsäureestern, partielle Hydrierung von Acetylenen zu Olefinen, vollständige Hydrierung von Acetylenen zu Paraffinen, Umwandlung von Diolefinen in Monoolefine, selektive Hydrierung von Olefinen, aliphatische Dehalogenierung, aromatische Dehalogenierung, Reduktion von Säurechloriden, Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen zu aromatischen Aminen, Hydrierung von aromatischen Carbonylen, Ringhydrierung von Benzoesäure, Hydrierung von Phenol zu Cyclohexan, Hydrierung von aromatischen Ketonen zu aromatischen Alkoholen, Hydrierung von aromatischen Ketonen zu Alkylaromaten, Hydrogenolyse von aromatischen Carbonylverbindungen, Decarbonylierung von aromatischen Carbonylverbindungen, Hydrierung von aromatischen Nitrilen zu aromatischen Aminen, Hydrierung von aromatischen Nitrilen zu aromatischen Aldehyden, Disproportionierung von Cyclohexen, Übertragung von Olefinen, reduktive N-Methylierung von Anilinen, Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen zu Hydrazobenzolverbindungen, Hydrierung von Nitrohexanen zu Cyclohexanon, Hydrierung von Nitroolefinen zu Alkylaminen, Hydrierung von Oxamen zu primären Aminen, Debenzylierung, Hydrierung von Epoxiden zu Alkoholen, reduktive Aminierung, Hydrierung von Chinonen zu Hydrochinonen, Ringhydrierung von aromatischen Estern, Hydrierung von Furanringen, Ringhydrierung von Pyridinverbindungen, Hydrierung von Salpetersäuresalzen zu Hydroxylaminen, Hydrierung von Peroxiden, Hydrierung von aliphatischen Nitroverbindungen, Acetoxylierung, Carbonylierung, Dehydrierung, Flüssigphasenoxidation, Desoxoreaktio-

nen, Oxidation von Kohlenmonoxid, Reduktion von NO_x und dergl.

[0066] Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Messung der Palladiumverteilung durch EPMA

[0067] Eine Probe, die durch Einbetten des erhaltenen Edelmetall-Trägerwerkstoffes in ein Harz und Polieren desselben erhalten worden war, wurde der Linienanalyse eines Teilchenschnittes in Tiefenrichtung unter den folgenden Bedingungen unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen:

Beschleunigungsspannung: 15 kV

Abtastverfahren: stufenweise Abtastung

Maß des Stufenabstands: 0,2–0,3 μm

Meßzeit/Stufe: 150 msec

Einstellung des Elektronenstrahldurchmessers: 0 μm

Elektronenstrahl-Stromstärke: 2×10^{-8} A

Spektralkristall: Pd = PETH, Pb = PETH, Si = TAP

Referenzbeispiel zur Herstellung eines Trägers

[0068] Aluminiumnitrat und Magnesiumnitrat wurden zu SNOW TEX N-30 (SiO_2 -Gehalt: 30 Gew.-%) (Handelsbezeichnung der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) als Kieselöl in einer solchen Menge gegeben, daß das Al/(Si + Al)-Verhältnis 10 Mol-% und das Mg/(Si + Mg)-Verhältnis 10 Mol-% betragen. Nach Auflösen wurde die erhaltene Lösung mit einer auf eine Temperatur von 130°C eingestellten Sprühtrocknungsvorrichtung sprühgetrocknet. Man erhielt einen kugelförmigen Träger mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 60 μm . Dieser kugelförmige Träger wurde an der Luft 2 Stunden bei 300°C und sodann 3 Stunden bei 600°C calciniert. Dieses Produkt wurde erfindungsgemäß als Träger eingesetzt.

Beispiel 1

[0069] Palladiumchlorid wurde zu einer wäßrigen Lösung von 15 Gew.-% Palladiumchlorid und 10 Gew.-% Natriumchlorid unter Rühren in der Weise zugesetzt, daß der Palladiumanteil 5 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile eines Trägers betrug. Das Palladiumchlorid wurde vollständig in der Lösung gelöst. Die Temperatur der Lösung wurde auf 90°C gehalten. Anschließend wurde der im Referenzbeispiel zur Herstellung des Trägers erhaltene Träger in trockenem Zustand momentan zu der vorstehenden Lösung gegeben. Anschließend wurde der Überstand dekantiert. Der Träger, an dem Palladium adsorbiert war, wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der gewaschene Träger wurde mit destilliertem Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde bei 90°C gerührt und unter Rühren tropfenweise mit einer wäßrigen Hydrazinlösung in einem Anteil von

3 Mol pro 1 Mol des Pd innerhalb von 30 Minuten versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde 24 Stunden einer Reduktionsbehandlung unterworfen, wodurch man einen Palladium-Trägerkatalysator erhielt.

[0070] Der auf diese Weise erhaltene Katalysator wurde zur Herstellung einer Probe in ein Harz eingebettet und poliert. Diese Probe wurde der Linienanalyse eines Teilchenschnittes unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Fig. 1** dargestellt. Wie aus **Fig. 1** hervorgeht, wurde bestätigt, daß das Pd in der Nähe der Oberfläche verteilt und aufgebracht war, nämlich im Tiefenbereich von nicht mehr als 50 µm, und im Innern nicht vorhanden war.

Vergleichsbeispiel 1

[0071] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Temperatur zum Adsorbieren des Palladiums auf Raumtemperatur verändert wurde. Man erhielt einen mit Palladium beladenen Katalysator.

[0072] Die Ergebnisse der EPMA-Analyse des erhaltenen Katalysator sind in **Fig. 2** dargestellt. Aus **Fig. 2** ist ersichtlich, daß das Pd gleichmäßig verteilt und von der Oberfläche des Trägers bis zum Innern aufgebracht war.

Beispiel 2

[0073] Eine wäßrige Aluminiumnitratlösung in einer Menge, die 0,35 Gew.-teilen Aluminium pro 100 Gew.-teile des Trägers von Beispiel 1 entsprach, wurde auf 90°C erwärmt und gerührt. Der im Referenzbeispiel zur Herstellung des Trägers in trockenem Zustand erhaltene Träger wurde momentan zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90°C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch momentan mit einer wäßrigen Lösung von 15 Gew.-% Palladiumchlorid und 10 Gew.-% Natriumchlorid, die auf 90°C erwärmt worden war, in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil an Palladium 5 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des Trägers betrug. Das erhaltene Gemisch wurde 1 weitere Stunde bei 90°C gerührt, um das Palladiumchlorid vollständig am Träger zu adsorbieren. Anschließend wurde die Flüssigkeit dekantiert. Der Träger, an dem Palladium adsorbiert war, wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der auf diese Weise erhaltene Träger in eine 18 gew.-%ige wäßrige Natriumacetatlösung in einer solchen Menge gegeben, daß die Menge an Natriumacetat das 18-fache der Menge des Palladiums betrug. Das erhaltene Gemisch wurde gerührt. Anschließend wurde Bleiacetat in einer solchen Menge zugesetzt, daß das Pd/Pb-Verhältnis 3/1,3 betrug. Das erhaltene Gemisch wurde bei 90°C etwa 30 Minuten gerührt. Anschließend

wurde das erhaltene Gemisch unter Rühren allmählich tropfenweise mit einer wäßrigen Hydrazinlösung in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil des Hydrazins 3 Mol pro 1 Mol der Gesamtmenge an Pd und Pb betrug. Das erhaltene Gemisch wurde 24 Stunden einer Reduktionsbehandlung unterworfen.

[0074] Der auf diese Weise erhaltene Katalysator wurde nach dem vorerwähnten Verfahren analysiert. Es wurde festgestellt, daß es sich um eine intermetallische Palladium-Blei-Verbindung handelte, deren Röntgenbeugungswinkel (2) beim Peak der maximalen Intensität im Röntgenbeugungsmuster 38,625° betrug.

[0075] Der erhaltene Katalysator wurde in ein Harz eingebettet und poliert. Man erhielt Teilchen. Ein auf diese Weise erhaltenes Teilchen wurde einer Linienanalyse eines Teilchenschnittes unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Fig. 3** dargestellt. Wie aus **Fig. 3** ersichtlich ist, wurde bestätigt, daß Pd im Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 2 µm nicht vorhanden war, im Tiefenbereich von nicht unter 15 µm aufgebracht war und im Innern nicht vorhanden war.

Beispiel 3

[0076] In einem Rührreaktor aus rostfreiem Stahl, in dem sich eine flüssige Phase von 1,2 Liter befand und der mit einem Katalysator-Separator versehen war, wurden 200 g des Katalysators von Beispiel 2 vorgelegt. Eine oxidative Reaktion zwischen einem Aldehyd und einem Alkohol zur Herstellung eines Carbonsäureesters wurde durchgeführt, wobei der Inhalt mit einer solchen Drehzahl gerührt wurde, daß die Geschwindigkeit der Spitze des Rührblattes 4 m/s betrug. Eine 36,7 gew.-%ige methanolische Methacroleinlösung, die mit Bleiacetat in einer solchen Menge versetzt war, daß dessen Konzentration im Reaktionssystem 30 ppm betrug, und eine 2–4 gew.-%ige methanolische NaOH-Lösung wurden kontinuierlich mit 0,54 Liter/h bzw. 0,06 Liter/h in den Reaktor eingespeist (die Methacroleinkonzentration im Reaktionssystem, das aus den vorstehenden beiden Lösungen bestand, betrug etwa 33 Gew.-%). Luft wurde so eingeblasen, daß der Sauerstoffpartialdruck am Auslaß des Reaktors 0,2 atm bei einer Reaktionstemperatur von 80°C und einem Reaktionsdruck von 5 kg/cm² betrug. Die Konzentration des in den Reaktor eingespeisten NaOH wurde so eingestellt, daß der pH-Wert im Reaktionssystem 7,1 betrug. Das Reaktionsprodukt wurde kontinuierlich durch Überlauf aus dem Auslaß des Reaktors entnommen und einer gaschromatographischen vergleichenden Bewertung unterzogen. Nach Ablauf von 20 Stunden betrug die Selektivität in bezug auf Methylmethacrylat (MMA) (das angestrebte Produkt) 91,

4%. Die MMA-Bildungsgeschwindigkeit betrug 5,02 Mol/h/kg Katalysator. Nach einer Reaktionszeit von 2000 Stunden betrug die Selektivität in bezug auf Methylmethacrylat (MMA) (das angestrebte Produkt) 91,8% und die MMA-Bildungsgeschwindigkeit betrug 5,11 Mol/h/kg Katalysator. Bei einem Vergleich der aufgebrauchten Pd-Menge nach 2000 Stunden mit der ursprünglich aufgebrauchten Pd-Menge wurde festgestellt, daß der Palladiumverlust 0,1% oder weniger betrug.

Vergleichsbeispiel 2

[0077] Die Umsetzung wurde unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß der Katalysator von Beispiel 2 in den Katalysator von Vergleichsbeispiel 1 abgeändert wurde. Nach Ablauf von 20 Stunden betrug die Selektivität in bezug auf Methylmethacrylat (MMA) (das angestrebte Produkt) 91,1% und die MMA-Bildungsgeschwindigkeit betrug 4,32 Mol/h/kg Katalysator. Die Selektivität in bezug auf Methylmethacrylat (MAA) (das angestrebte Produkt) nach 2000-stündiger Reaktionszeit betrug 91,3% und die MAA-Bildung 3,89 Mol/h/kg Katalysator. Der Katalysator wurde gewonnen. Die Menge des aufgebrauchten Pd nach 2000 Stunden wurde mit der anfänglich aufgebrauchten Pd-Menge verglichen. Es wurde festgestellt, daß der Palladiumverlust 5,2% betrug.

Beispiel 4

[0078] 100 Gew.-teile eines von der Fa. Fuji Silicia hergestellten Kieselgel-Trägers (CARIAC-10, 150 µm Durchmesser) wurde in eine wäßrige Kaliumacetatlösung mit einem Gehalt an 5 Gew.-teilen Kalium eingebracht. Das erhaltene Gemisch wurde einer Imprägnierung und Trocknung unterzogen. Ferner wurde das Gemisch 3 Stunden an der Luft bei 600°C calciniert. Anschließend wurde eine wäßrige Aluminiumnitratlösung mit einem Gehalt an 0,6 Mol Aluminium pro 1 Mol Palladium auf 90°C erwärmt und gerührt. In diese Lösung wurde der Träger momentan eingebracht. Das erhaltene Gemisch wurde weitere 15 Minuten bei 90°C gerührt. Sodann wurde die Temperatur des Gemisches auf Raumtemperatur abgesenkt. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch mit einer wäßrigen Lösung von 15 Gew.-% Palladiumchlorid und 10 Gew.-% Natriumchlorid unter Rühren in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil an Palladium 5 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des Trägers betrug. Dabei wurde das Palladiumchlorid vollständig am Träger adsorbiert. Anschließend wurde die Flüssigkeit dekantiert. Der Träger, an dem Palladium adsorbiert war, wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Sodann wurde destilliertes Wasser zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde bei 80°C gerührt. Das Gemisch wurde sodann in diesem Zustand allmählich tropfenweise unter Rühren innerhalb von etwa 30 Minuten mit einer wäßrigen Hydrazinlö-

sung in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil an Hydrazin 3 Mol pro 1 Mol Pd betrug. Das erhaltene Gemisch wurde einer 24-stündigen Reduktionsbehandlung unterworfen, wodurch man einen Palladium-Trägerkatalysator erhielt.

[0079] Der auf diese Weise erhaltene Katalysator wurde in ein Harz eingebettet und poliert. Die erhaltene Probe wurde einer Linienanalyse eines Teilchenschnittes unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen, um die Palladiumverteilung zu bestimmen. Dabei wurde festgestellt, daß der Träger eine nicht mit Palladium beladene Schicht im Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 5 µm aufwies, Palladium im Tiefenbereich von 30 µm aufgebracht war, und im Innern nicht vorhanden war.

Beispiel 5

[0080] 100 Gew.-teile kugelförmiger Aluminiumoxid-träger der Fa. Sumitomo Chemical Co., Ltd. (KHD, 3 mm Durchmesser) wurden in eine wäßrige Kaliumnitratlösung mit einem Gehalt an 4 Gew.-teilen Kalium eingebracht. Das erhaltene Gemisch wurde einer Imprägnierung und Trocknung unterzogen. Ferner wurde das Gemisch 3 Stunden an der Luft bei 600°C calciniert. Anschließend wurde eine wäßrige Lösung von 15 Gew.-% Palladiumchlorid und 10 Gew.-% Natriumchlorid bei 70°C gerührt. Der Träger wurde momentan in einer solchen Menge zugesetzt, daß der Anteil an Palladium 5 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des Trägers betrug. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch 1 weitere Stunde bei 70°C gerührt. Sodann wurde die Flüssigkeit dekantiert. Der Träger, an dem Palladium adsorbiert war, wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Sodann wurde der Träger mit destilliertem Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde bei 70°C gerührt. Das Gemisch wurde sodann in diesem Zustand unter Rühren innerhalb von etwa 30 Minuten allmählich tropfenweise mit einer wäßrigen Hydrazinlösung in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil an Hydrazin 3 Mol pro 1 Mol Pd betrug. Das erhaltene Gemisch wurde einer 24-stündigen Reduktionsbehandlung unterworfen. Man erhielt einen Palladium-Trägerkatalysator.

[0081] Der auf diese Weise erhaltene Katalysator wurde in ein Harz eingebettet und poliert. Die erhaltene Probe wurde einer Linienanalyse eines Teilchenschnittes unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen, um die Palladiumverteilung zu bestimmen. Dabei wurde festgestellt, daß im Träger Palladium im Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 50 µm aufgebracht war und im Innern nicht vorhanden war.

Beispiel 6

[0082] Eine wässrige Lösung, in der Magnesiumchlorid in einer zur Palladiummenge äquimolaren Menge gelöst war, wurde auf 90°C erwärmt und gerührt. In diese wässrige Lösung wurde momentan der im Referenzbeispiel zur Herstellung des Trägers erhaltene Träger in trockenem Zustand eingebracht. Das erhaltene Gemisch wurde weitere 10 Minuten bei 90°C gerührt. Die erhaltene Trägerschlammung wurde auf 90°C gehalten und unter Rühren zu einer wässrigen Lösung eines Gemisches von 15 Gew.-% Palladiumchlorid und 10 Gew.-% Natriumchlorid, die 0,2 Mol Aluminium pro 1 Mol Palladium enthielt, in einem solchen Anteil gegeben, daß die Menge an Palladium 3 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des Trägers betrug. Das Palladium wurde vollständig am Träger adsorbiert. Anschließend wurde die Flüssigkeit dekantiert. Der Träger, an dem Palladium adsorbiert war, wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das destillierte Wasser durch 1-Propanol ersetzt. Nach Erwärmen des Trägers auf 60°C wurde eine 1-Propanollösung von Triphenylwismuth in einer solchen Menge zugegeben, daß der Anteil an Wismuth 2,3 Gew.-teile pro 100 Gew.-teile des Trägers betrug. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch gerührt. Das Gemisch wurde in diesem Zustand unter Rühren innerhalb von etwa 30 Minuten allmählich tropfenweise mit einer Lösung von Hydrazin in 1-Propanol in einer solchen Menge versetzt, daß der Anteil an Hydrazin 3 Mol pro 1 Mol Pd betrug. Das erhaltene Gemisch wurde einer 24-stündigen Reduktionsbehandlung unterworfen. Man erhielt einen Palladium-Wismuth-Trägerkatalysator.

[0083] Der auf diese Weise erhaltene Katalysator wurde in ein Harz eingebettet und poliert. Die erhaltene Probe wurde einer Linienanalyse eines Teilchenschnittes unter Verwendung einer Röntgen-Mikrosonde (EPMA) (JXA-8800R, Handelsbezeichnung der Fa. JEOL Ltd.) unterworfen. Es wurde festgestellt, daß der Träger im Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 3 µm eine nicht mit Pd beladene Schicht aufwies und Pd im Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von nicht mehr als 15 µm aufgebracht war und im Innern nicht vorhanden war.

Beispiel 7

[0084] In einem Rührreaktor aus rostfreiem Stahl, in dem sich eine flüssige Phase von 1,2 Liter befand und der mit einem Katalysator-Separator versehen war, wurden 200 g des Katalysators von Beispiel 6 vorgelegt. Eine oxidative Reaktion zwischen einem Aldehyd und einem Alkohol zur Herstellung eines Carbonsäureesters wurde durchgeführt, wobei der Inhalt mit einer solchen Drehzahl gerührt wurde, daß die Geschwindigkeit der Spitze des Rührblattes 4 m/s betrug. Eine 36,7 gew.-%ige methanolische Acroleinlösung, die mit Bleiacetat in einer solchen Menge ver-

setzt war, daß das Reaktionssystem 20 ppm enthielt, und eine 2–4 gew.-%ige methanolische NaOH-Lösung wurden kontinuierlich mit 0,54 Liter/h bzw. 0,06 Liter/h in den Reaktor eingespeist (die Acroleinkonzentration im Reaktionssystem, das aus den vorstehenden beiden Lösungen bestand, betrug etwa 33 Gew.-%). Luft wurde so eingeblasen, daß der Sauerstoffpartialdruck am Auslaß des Reaktors 0,2 atm bei einer Reaktionstemperatur von 80°C und einem Reaktionsdruck von 5 kg/cm² betrug. Die Konzentration des in die Umsetzung eingespeisten NaOH wurde so eingestellt, daß der pH-Wert des Reaktionssystems 7,1 betrug. Sodann wurde das Reaktionsgemisch kontinuierlich durch Überlauf am Auslaß des Reaktors entnommen und einer vergleichenden gaschromatographischen Bewertung unterzogen. Nach Ablauf von 20 Stunden betrug die Selektivität in bezug auf Methylacrylat (MA) (das angestrebte Produkt) 92,2%. Die MA-Bildungsgeschwindigkeit betrug 5,92 Mol/h/kg Katalysator. Nach einer Reaktionszeit von 2000 Stunden betrug die Selektivität in bezug auf Methylacrylat (MA) (das angestrebte Produkt) 92,6% und die MA-Bildungsgeschwindigkeit betrug 5,97 Mol/h/kg Katalysator. Bei einem Vergleich der aufgebrauchten Pd-Menge nach 2000 Stunden mit der ursprünglich aufgebrauchten Pd-Menge wurde festgestellt, daß der Palladiumverlust 0,1% oder weniger betrug.

Gewerbliche Verwertbarkeit

[0085] Ein Edelmetall-Trägerwerkstoff mit einer hohen Reaktionsaktivität läßt sich erhalten, indem man Palladium oder eine Palladiummetallverbindung auf einen Träger in der Nähe seiner Oberfläche aufbringt. Außerdem läßt sich ein Edelmetall-Trägerwerkstoff, der zur Hemmung des Verlustes der Palladiumkomponente aufgrund von Abrieb oder dergl. befähigt ist, erhalten, indem man eine äußerste Schicht vorsieht, die frei von Palladium ist. Belädt man einen Träger in der Nähe seiner Oberfläche mit der Edelmetallkomponente, so ergibt sich eine hohe Katalysatoraktivität und ein geringer Verlust der Katalysatorkomponente, wie aus den vorstehenden Beispielen für die Umsetzung zwischen einem Aldehyd und einem Alkohol zur Herstellung eines Carbonsäureesters ersichtlich ist. Somit läßt sich eine starke Verbesserung der Wirtschaftlichkeit im Vergleich mit herkömmlichen Katalysatoren nicht nur für diese spezifische Reaktion, sondern in breiterem Umfang allgemein für zahlreiche Reaktionen erreichen.

Patentansprüche

1. Edelmetall-Trägerwerkstoff, der einen Träger mit einer Dicke oder einem Teilchendurchmesser von weniger als 200 µm aufweist und eine auf den Träger aufgebrauchte palladiumhaltige Metallkomponente umfaßt und der (A) eine Schicht, in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, im Innern des

Trägers und (B) eine Schicht, in der Palladium aufgebracht ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von weniger als 80 µm aufweist.

2. Edelmetall-Trägerwerkstoff, der einen Träger mit einer äußeren Oberfläche und einer Dicke oder einem Teilchendurchmesser von weniger als 200 µm aufweist und eine auf den Träger aufgebrachte palladiumhaltige Metallkomponente umfasst, wobei der Träger

eine Schicht (C), in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, im Bereich von der äußeren Oberfläche des Trägers bis zu einer Tiefe von 30 µm, eine Schicht (B), in der Palladium aufgebracht ist, in einer Tiefe von 30 bis 80 µm von der äußeren Oberfläche des Trägers, und eine Schicht (A) im Inneren des Trägers, in der im wesentlichen kein Palladium aufgebracht ist, aufweist.

3. Edelmetall-Trägerwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei der palladiumhaltigen Metallkomponente um Palladium oder eine Palladiummetallverbindung handelt.

4. Edelmetall-Trägerwerkstoff nach Anspruch 3, wobei es sich bei der Palladiummetallverbindung um eine Palladium-Blei-Intermetallverbindung handelt.

5. Edelmetall-Trägerwerkstoff nach Anspruch 3, wobei es sich bei der Palladiummetallverbindung um eine Palladium-Wismuth-Intermetallverbindung handelt.

6. Verfahren zur Herstellung des Edelmetall-Trägerwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, das das momentane Einbringen eines getrockneten und/oder calcinierten Trägers, der eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls enthält, in eine auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehaltene Lösung einer Palladiumverbindung umfasst.

7. Verfahren zur Herstellung des Edelmetall-Trägerwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, das das momentane Einbringen eines getrockneten und/oder calcinierten Trägers, der eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls enthält, in eine auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehaltene Lösung einer Aluminiumverbindung und das anschließende momentane Einbringen des erhaltenen Gemisches in eine Lösung einer Palladiumverbindung oder das momentane Einbringen des vorgenannten getrockneten und/oder calcinierten Trägers in eine Lösung eines Gemisches einer Aluminiumverbindung und einer Palladiumverbindung umfasst.

8. Verfahren zur Herstellung des Edelmetall-Trägerwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, das das Dispergieren eines getrockneten und/oder calcinierten Trägers, der eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls in einer Lösung, die ein Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls enthält, und das anschließende Kontaktieren der erhaltenen Dispersion mit einer auf einer Temperatur von nicht unter 70°C gehaltenen Lösung einer Palladiumverbindung umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung des Edelmetall-Trägerwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2, das das Dispergieren eines getrockneten und/oder calcinierten Trägers, der eine basische Metallsalzkomponente mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls in einer Lösung, die ein Salz mindestens eines unter Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenen Erdmetallen ausgewählten Metalls enthält, und das anschließende Kontaktieren der erhaltenen Dispersion zunächst mit einer Lösung einer Aluminiumverbindung bei einer Temperatur von nicht unter 70°C und anschließend mit einer Lösung einer Palladiumverbindung bei einer Temperatur von nicht unter 70°C oder das Kontaktieren der vorstehenden Dispersion mit einer Lösung eines Gemisches einer Palladiumverbindung und einer Aluminiumverbindung bei einer Temperatur von nicht unter 70°C umfasst.

10. Verwendung des Edelmetall-Trägerwerkstoffes nach Anspruch 1 oder 2 als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung eines Acrylsäureesters und/oder eines Methacrylsäureesters, das das Umsetzen eines Alkohols mit Acrolein und/oder Methacrolein in Gegenwart von Sauerstoff umfasst.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

FIG. 1

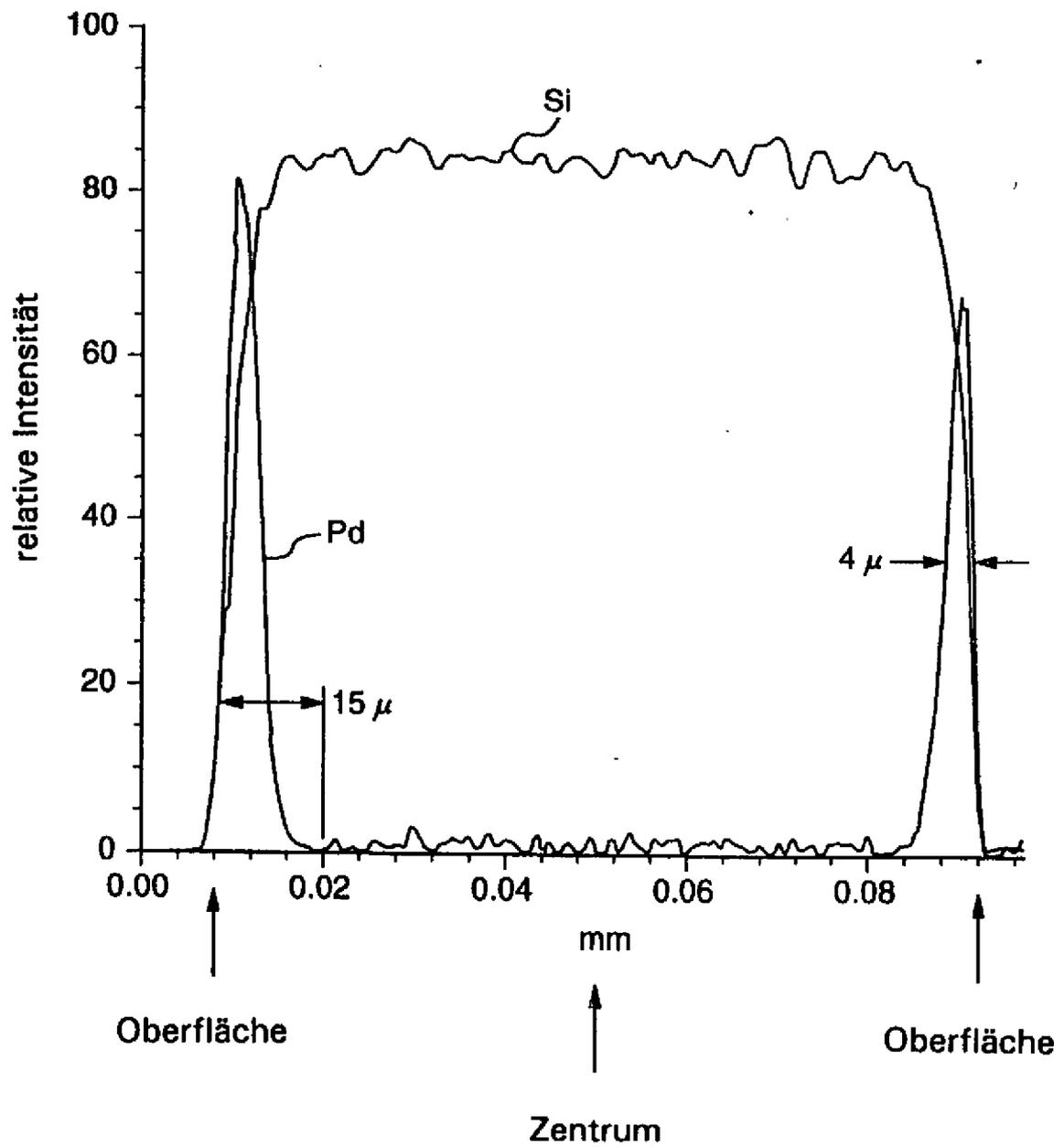


FIG. 2

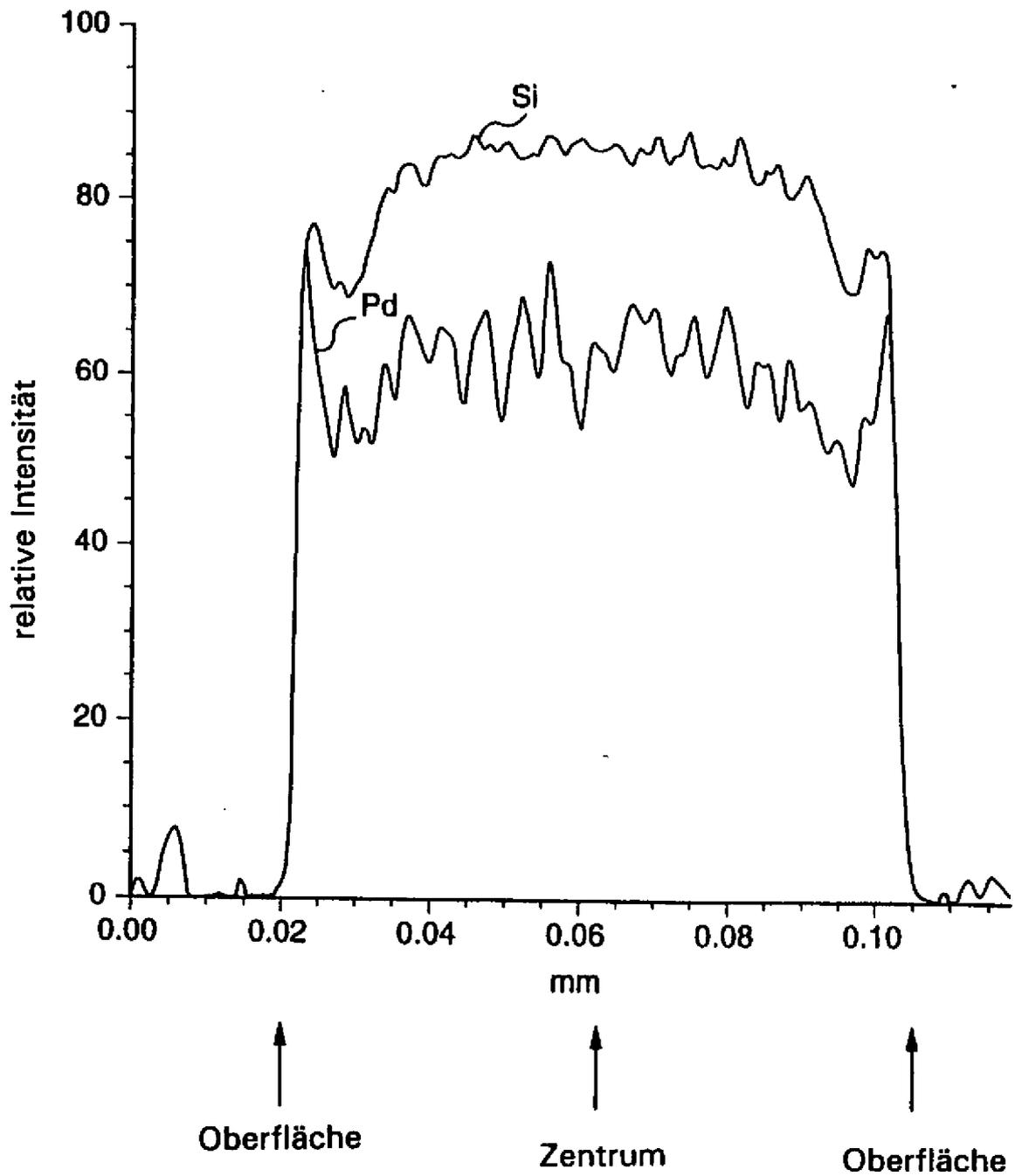


FIG. 3

