

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023790号
(P6023790)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1J 37/34 (2006.01)	BO1J 37/34	
BO1J 23/50 (2006.01)	BO1J 23/50	Z
CO7C 45/38 (2006.01)	CO7C 45/38	
CO7C 47/21 (2006.01)	CO7C 47/21	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-506805 (P2014-506805)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年3月13日 (2012. 3. 13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2014-516770 (P2014-516770A)		ア
(43) 公表日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/054386		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/146436		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年11月1日 (2012. 11. 1)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成27年3月9日 (2015. 3. 9)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	11164044.7	(74) 代理人	100118773
(32) 優先日	平成23年4月28日 (2011. 4. 28)		弁理士 藤田 節
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100122389
			弁理士 新井 栄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属充填量が少ない酸化的脱水素化用貴金属触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化のための、触媒を製造する方法であって、以下のステップ

- DCプラズマを生成するステップと、
 - 貴金属及び担体材料をプラズマに導入するステップと、
 - プラズマ中で貴金属及び担体材料を蒸発させるか、又は貴金属及び担体材料の固体を「粉碎」して、粒子を反応させるステップと、
 - 冷却して、複合材料の0.5～100 μmの粒子を得るステップと、
 - 複合材料を実際の触媒担体に適用するステップと
- を含む方法。

【請求項 2】

貴金属として、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、及びOs、並びにその混合物から成る群から選択される貴金属を使用する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ステップb)における担体材料又はステップe)における触媒担体として、塩基性、酸性、又は中性の担体材料又は触媒担体を使用する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

ステップb)における担体材料又はステップe)における触媒担体として、ステアタイト、酸化アルミニウム、アルミノ珪酸塩、又はその混合物を使用する、請求項3に記載の方法

。

【請求項5】

ステップb)における担体材料及びステップe)における触媒担体が同じである、請求項1から4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

触媒が貴金属を0.05～0.25重量%含む、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

ステップd)における複合材料が貴金属の粒子を含む、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

オレフィン性不飽和アルコールから酸化的脱水素化によりオレフィン性不飽和カルボニル化合物を調製するための担持貴金属含有触媒の使用であって、触媒が請求項1から7のいずれかに記載の方法により製造される、使用。

【請求項9】

触媒が貴金属を0.05～0.25重量%含む、請求項8に記載の使用。

【請求項10】

貴金属として、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、及びOs、並びにその混合物から成る群から選択される貴金属を使用する、請求項9に記載の使用。

【請求項11】

3-メチルブタ-2-エン-1-オールを3-メチルブタ-3-エン-1-オールから調製する、請求項8から10のいずれかに記載の使用。

【請求項12】

請求項1から7のいずれかに記載の方法により製造された担持貴金属含有触媒。

【請求項13】

貴金属0.05～0.25重量%の貴金属充填量を有する、請求項12に記載の担持貴金属含有触媒。

【請求項14】

貴金属が、平均粒径<10nmの粒子の形態で触媒担体上に存在する、請求項12又は13に記載の担持貴金属含有触媒。

【請求項15】

オレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化触媒であって、1～50nmの分散した貴金属粒子を含む0.5～100μmの粒径の複合材料粒子を充填した多孔質の触媒担体を含み、これにより触媒が0.05～0.25重量%の貴金属を含む、触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願に引用される文書はすべて、参照により、その全体が本開示に組み込まれる。

。

【0002】

本発明は、オレフィン性不飽和アルコールから酸化的脱水素化によりオレフィン性不飽和カルボニル化合物を調製するための担持貴金属含有触媒の使用、並びにそれに対応する担持貴金属含有触媒、及びその製造に関する。

【背景技術】

【0003】

適切な触媒を使用する酸化的脱水素化による、 -不飽和カルボニル化合物の調製は、当業者に知られており、これまでしばしば文献に記述されている。

【0004】

したがって、DE-B-20 20 865には、 、 -不飽和カルボニル化合物を調製する方法が記述されており、その記述によると、合金及び金属化合物、具体的には、遷移元素の金属酸化物の中には脱水素化触媒として使用することができるものもある。さらにこの文書は、

10

20

30

40

50

この触媒を単一の形態、及び担体物質有り又は無しの混合触媒の形態で使用できることを述べている。酸化亜鉛、酸化カドミウム、及び酸化マンガン、並びにCu、Ag、及び/又はZn金属から成る混合触媒が特に適していることが示されている。この文書には、触媒の製造に関する詳細は与えられていない。

【0005】

EP-A 0 881 206には、不飽和脂肪族アルデヒドをシェルアンドチューブ反応器で連続的に工業的に調製する方法が記述されている。この方法に好ましい触媒として、担体の量に基づいて0.1~20重量%の滑らかな耐摩耗性シェルの形態の金属銀の層でコーティングされた、球状の不活性担体材料から成る担持銀触媒が述べられている。さらに、反応管の内径に対するコーティングされた球触媒の最大径の特定の比率を順守することが好ましい。

10

【0006】

DE-A 27 15 209には、総層厚が5~35mmであり、銀及び/又は銅結晶の層を2層以上有する触媒を用いて、3-アルキルブテン-1-オールを調製する方法が開示されている。複数層の貴金属を有する触媒の製造は比較的複雑である。

【0007】

EP A 0 357 292は、エチレンオキシドを調製する方法を開示している。この方法で使われる触媒は、BET法で測定した特定の比表面積を有する多孔質の耐熱性担体に銀を適用した銀触媒である。この文書に記載された情報によると、銀は、担体に、液体媒体、例えば水中の銀又は銀酸化物の懸濁液として適用するか、又は担体に銀化合物溶液を含浸させることにより適用することができる。その後、この銀化合物を熱処理により銀元素に還元する。この文書は、このように製造された銀含有担持触媒をエチレン性不飽和カルボニル化合物の調製に使用する可能性については示していない。

20

【0008】

EP-A 0 619 142は、銀塩を水溶液(コロイド)に含浸させることで得られる、エチレンを酸化してエチレンオキシドにするための銀触媒を開示している。

【0009】

さらに、先行文献でないドイツ特許出願DE 10 2008 014 910.1に開示されている貴金属含有触媒は、貴金属の溶けにくい複合体化合物を懸濁液又は溶液から担体に適用し、その後熱処理することで得られる。

【0010】

30

フレイム溶射プロセス(DE 10 2008 014 910.1の実施例1参照)を用いて製造される、イソプレノールを酸化的脱水素化によりプレナールにするのに使用される担持銀触媒(約6重量%)は、従来技術から明らかである。

【0011】

フレイム溶射プロセスでは、アセチレン炎内で金属の「溶融」が生じ、次いで、液化された金属が触媒担体上に「溶射」される(その後、金属が担体表面上で固化する)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

慣用名プレナールでも知られる3-メチルブタ-2-エン-1-オールは、多くの化学合成用の重要な生成物になるシトラールの重要な前駆体である。文献に記載されている、プレナール(3-メチルブタ-2-エン-1-オール)を調製するための触媒は、今でも比較的多量の貴金属、本質的には銀を含むので、比較的高価である。

40

【0013】

したがって、本発明の目的は、酸化的脱水素化用、特にイソプレノール(3-メチルブタ-3-エン-1-オール)からプレナールを合成するための貴金属含有担持触媒を提供することであり、この触媒は、同等の性能データ(活性及び選択性)によると、貴金属の含有量が少なく、したがって、安価である。

【0014】

同様に本発明の目的は、そうした安価な触媒を製造する方法を提供することである。

50

【0015】

本発明の他の目的は、本発明の触媒、又は酸化的脱水素化用、特にイソプレノール(3-メチルブタ-3-エン-1-オール)からプレナールを合成するための本発明に従って製造された触媒の使用を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的は、好ましくは貴金属を0.05~0.25重量%含み、好ましくはオレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化用の触媒を製造する方法により実現され、この方法は以下のステップを含む。

【0017】

- a) DCプラズマを生成して、超高温を生成するステップ、
- b) 金属及び担体材料をプラズマに導入するステップ、
- c) 金属及び担体材料を蒸発させるか又は固体を「粉碎」して、粒子を反応させるステップ、
- d) 冷却して複合材料の非常に小さい粒子を得るステップ、
- e) 複合材料を実際の触媒担体に適用するステップ。

10

【0018】

さらにこの目的は、好ましくは貴金属を0.05~0.25重量%含み、オレフィン性不飽和アルコールから酸化的脱水素化によりオレフィン性不飽和カルボニル化合物を調製するための、そのように製造された触媒の使用により実現される。

20

【0019】

最後に、好ましくは貴金属を0.05~0.25重量%含み、好ましくはオレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化用であり、上記の方法により製造された触媒が、本発明の目的を実現する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の方法のステップd)により、実施例B)により、本発明に従って製造された、ステアタイト担体に適用する前(!)の触媒粒子の透過型電子顕微鏡写真である。黒点は銀粒子(径:最大10nm、平均径:約6nm)を示し、銀粒子はステアタイトの基質(グレー領域)内に埋まっている。

30

【図2】実施例B)及びC)の本発明による2種類の触媒並びに比較実施例A)の従来技術による触媒に対する、それぞれの選択率及び転換率をグラフで示す図である。

【図3】本発明の方法のステップd)による、ステアタイト担体に適用する前(!)の複合材料を示す図である。銀色は明るいスポットを示し、黒い領域はステアタイト基質に指定することができる。

【図4】フレーム溶射プロセスにより製造された、従来技術による触媒(2mmのステアタイトボール上に6%のAg)の例証的な走査型電子顕微鏡写真である。これに見られるとおり、本発明による粒子と較べ、銀の形態が完全に異なっている。

【発明を実施するための形態】

【0021】

用語の定義:

本発明の目的では、特に断りのない限り、すべての量は重量による。

40

【0022】

本発明の目的では、用語「室温」は20 を意味する。特に断りのない限り、指定された温度は摂氏()である。

【0023】

特に断りのない限り、示された反応及びプロセスステップは大気圧、すなわち1013mbarで行われる。

【0024】

本発明の目的では、球状とは当該一次粒子が球形であることを意味し、透過型電子顕微

50

鏡(TEM)の表示では優先方向又は優先端がなく、理想球に匹敵する。

【0025】

本発明の目的では、粒径はすべてSEM(走査型電子顕微鏡)により測定されたか又は測定される。

【0026】

本発明は、好ましくはオレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化用の触媒を製造する方法を提供し、この方法は以下のステップを含む。

【0027】

- a) DCプラズマ(「イオン化気体」)を生成して、超高温(アセチレン炎内より著しく高温)を生成するステップ、
- b) 金属及び担体材料をプラズマに導入するステップ、
- c) 金属及び担体材料を蒸発させるか又は固体を「粉碎」して、粒子を反応させるステップ、
- d) 冷却して、複合材料の非常に小さい粒子を得るステップ、
- e) 複合材料を、好ましくはステアタイト、特に好ましくは直径が約2mmのステアタイトボールから成る実際の触媒担体に適用するステップ。

10

【0028】

さらに本発明は、オレフィン性不飽和アルコールから酸化的脱水素化によりオレフィン性不飽和カルボニル化合物を調製するための、そのように製造された触媒の使用を提供する。

20

【0029】

最後に、本発明は、好ましくはオレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化用の、上記方法により製造された触媒を提供する。

【0030】

本発明の好ましい変形形態では、本発明の方法の場合も、また本発明の使用及び本発明自体の触媒の場合も、いずれの場合も触媒は貴金属を0.05~0.25重量%含む。

【0031】

本発明のプロセスステップa)~d)で、複合体中で、<10nmの平均粒径を有する貴金属粒子、好ましくは銀粒子を含む、貴金属と担体材料の複合体が製造される。

【0032】

貴金属の割合は、複合材料に基づいて約30重量%である。

30

【0033】

本発明の方法のステップd)で、30重量%の銀と残部の担体材料から成る複合材料が、それに応じて得られる。これは、図3の走査型電子顕微鏡写真に見ることができる。

【0034】

本発明の変形形態では、例えば複合材料の粒径範囲は、0.5~100 μ m、好ましくは2~80 μ mである。本発明の変形形態では、例えば複合材料の平均径は、5~30 μ m、好ましくは10~20 μ mである。

【0035】

次に、ステップe)で、好ましくはサイズが1.8~2.2mmの実際の担体に、この複合材料を適用し、担体としては、特にボールの形態のステアタイトの使用が好ましい。

40

【0036】

ステップb)及びe)の担体材料は、同じでも異なってもよい。ステップb)及びe)の担体材料が同じであることが好ましい。

【0037】

したがって、従来技術と比べ、触媒の製造及び触媒自体の両方に明確な顕著な特徴がある。最も重要な特徴は:

- ステアタイト基質内の銀粒子の大きさがナノサイズ、好ましくは1~50nm、特に好ましくは1~20nm、特に1~10nmであり、
- これらの触媒は、銀の含有量が非常に少ないにもかかわらず、活性が高く、

50

- 実際の担体に適用する、銀と担体材料から成る複合体が存在することである。

【0038】

これは、従来技術による触媒中に銀が肉眼で見える形態で存在していることと対照的である(図4参照)。

【0039】

さらに本発明は、金属充填量が小さく、本発明の製造方法により得られる、特に酸化的脱水素化用の貴金属触媒の使用について記述する。

【0040】

従来の触媒の著しく大きい金属充填量に比べ、本発明の方法により製造された本発明の触媒の少ない金属充填量は、酸化的脱水素化を行うのに驚くほど十分である。

10

【0041】

これは、本発明との関連において、触媒上に充填された貴金属が高度に分散する結果として実現され、特に触媒上に高度に分散する貴金属充填物は、触媒が上述の方法により製造されることで実現される。

【0042】

本発明の触媒の貴金属充填量の大幅な減少により、従来の触媒に比べ原料コストが大幅に節減され、このことは途方もない経済的利点を意味する(貴金属がコストを引き上げる)。

【0043】

20

本発明との関連において、貴金属の割合が低く、好ましくは3-メチルブタ-3-エン-1-オール(MBE、イソプレノール)を酸化的脱水素化して3-メチルブタ-2-エン-1-オール(MBA、プレナール)にするのに使用できる担持貴金属触媒が見出された。

【0044】

本発明の触媒は、不活性担体、特に好ましくはステアタイト上に担持された貴金属を0.05~0.25重量%含み、驚くことに、実質的に低いコストで、特に活性及び選択性に関して、標準的な触媒(ステアタイト上に担持された6重量%のAg)に匹敵する性能データを実現する。

【0045】

貴金属としては、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、又はOs、及び場合によってはW、又はその混合物の使用が好ましい。貴金属としてCu及びAg、又はその混合物を使用することが特に好ましい。Agの使用がさらに好ましい。

30

【0046】

混合物を使用する場合、その混合比は特に制約されない。

【0047】

本発明の目的では、一変形態で、促進剤として適する更なる添加剤を触媒に添加することができる。単に例示のために、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び遷移金属(例えば、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、V、Co、Ni、Ir、又はRe)を挙げることができる。

【0048】

本発明に従って触媒に使用できる適切な担体材料は、それ自体当業者に知られており、ここでさらに詳細に言及する文献に記載されている。

40

【0049】

本発明の好ましい実施形態では、担体材料の気孔率は非常に小さく、BET表面積は0.1m²/g以下である。

【0050】

本発明の好ましい実施形態では、担体材料は球状であり、平均径は1.3~2.5mm、好ましくは1.8~2.2mmである。

【0051】

好ましい担体材料は、ステアタイト、酸化アルミニウム、又はアルミノ珪酸塩である。

【0052】

50

場合により、ハイドロタルサイトも適していることが明らかになった。

【0053】

ハイドロタルサイトは一般に、化学式が $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{n/x}]^{n-} \cdot mH_2O$ の層物質であると考えられている。ここで、M(II)は2価金属、M(III)は3価金属であり、Aは格子に取り込まれたアニオンであり、mは取り込まれた水分子の数であり、xはモル比M(II)/[M(II) + M(III)]である。xの範囲は通常、0.2~0.33であり、これはM(II)対M(III)のモル比の範囲2~4に相当する。2価金属として、Mg、Fe、Ni、Co、Zn、及びMnを挙げることができ、また3価金属として、Al、Ga、In、Co、及びMnをここに挙げることができる。複数の2価又は3価金属がいろいろなモル比で同時に存在する可能性があるため、適切なハイドロタルサイトの構造的多様性が増加する。

10

【0054】

ハイドロタルサイト群の鉱物として、一例として、マナセアイト、パイロオーロ石、シヨグレン石、スティヒタイト、パーバトナイト、デゾーテルス石、ミックスネライト、又はタコバイトをここに挙げることができ、これらは文献に記載され、その組成は当業者に知られている。好ましいハイドロタルサイトの組成は、 $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ である。

【0055】

特に好ましい担体材料は、ステアタイトすなわち主成分として天然のケイ酸マグネシウムであるせっけん石($Mg(Si_4O_{10})(OH)_2$)を含む天然原料に基づくセラミック材料である。粘土及び長石又は炭酸バリウムの追加も含むことができる。

【0056】

本発明によれば、ステップb)及びステップe)の両方で、ステアタイトの使用が特に好ましい。

20

【0057】

適切なステアタイトは当業者に知られており、例えばセラムテック社(CeramTec)又はサンゴバンノルプロ社(Saint-Gobain NorPro)から市販されている。

【0058】

担体材料に基づいて重量パーセントで表した、本発明の触媒の貴金属含有量は、本発明の目的では、0.05~0.25重量%、好ましくは0.08~0.2重量%、特に好ましくは0.09~0.12重量%の範囲であり、いずれの場合も触媒粒子の合計重量に基づく。

【0059】

本発明との関連において実現される利点は本質的に、より少量の貴金属で同じ性能データ(活性及び選択性)が実現されるので、貴金属触媒の原料コストが節減されることである。

30

【0060】

複合材料を電気アークプラズマで製造する原則的なプロセスが、例えばUS 6,689,192 B1及びUS 5,989,648に記載されている。

【0061】

それに対応する、粉末の合成及び単離からなるプロセスが、例えばWO 2006/042109に記載されている。

【0062】

本発明の好ましい変形形態では、本発明による複合材料、すなわち担体材料と貴金属を含む本発明の触媒は、下記のパラメータに従って製造される。

40

【0063】

プラズマの生成及び担体上での貴金属の複合材料の合成、特にステアタイト上での銀の合成は、この目的に習慣的なプラントで行うことができる。

【0064】

したがって、例えばマイクロ波プラズマや電気アークプラズマを、DCプラズマの生成に使用することができる。

【0065】

好ましい実施形態では、プラズマ溶射銃をプラズマの生成に使用する。これは、アノー

50

ドの役目をするハウジングとその中央に配置された水冷式銅カソードで構成され、カソードとハウジングの間に高エネルギー密度焼成を有する電気アークが備えられている。流入したプラズマガスがイオン化してプラズマを生成し、高い速度(例えば、約300~700m/s)で、例えば15,000~20,000kelvinの範囲の温度で、銃を発射する。

【0066】

開始材料である貴金属と担体、特に銀とステアタイトが、処理のため直接このプラズマジェット内に導入され、そこで蒸発し、その後冷却により固相に変換される。この目的に適する粒径範囲は1~100 μ mであり、特に1~10 μ mの範囲の狭い粒径分布が優先される。

【0067】

プラズマ生成にはガス又は混合ガスが使用される。ここで、実際のプラズマガス、開始材料の導入に使われるキャリアガス、及び使用される包囲ガス(例えば、壁面の堆積を防ぐため、実際の処理ゾーンを包囲するガス流れ)を区別する。プラズマガス、包囲ガス、及びキャリアガスの3種類をすべて同じ組成にすることも、2種類のガスを同じ組成にすることも、又は3種類のガスをすべて別の組成にすることもできる。

10

【0068】

プラズマに導入される電力の範囲は一般的に、数kW~数100kWである。高出力のプラズマ源を基本的に処理に使用することもできる。

【0069】

ガスの種類としては、当業者に知られている習慣的に使用されるガスを使用することができ、希ガス、特に好ましくはアルゴンの使用が好ましい。

20

【0070】

プラズマガス内での処理の過程において、核生成の後、最初にナノ粒子状の一次粒子が形成され、それらがさらに凝集及び融合プロセスにより粒子成長する。全体処理ゾーン内で粒子形成及び成長が起こり、それが処理ゾーンを離れ急速冷却に至る後も続く可能性がある。

【0071】

貴金属と担体、特に銀とステアタイトの混合物の処理中に、ナノ粒子状の生成混合物が形成される。粒子形成プロセスは、開始材料の組成及び濃度により制御することができ、処理生成物のタイプ及び冷却時点でも制御することができる。

【0072】

本発明の目的では、貴金属と担体材料の比率を広範囲で変えることができ、5~35重量%の貴金属及び95~65重量%の担体材料をプラズマに導入することが好ましい。

30

【0073】

本発明の好ましい変形形態では、28~32重量%の貴金属及び72~68重量%の担体材料、特に好ましくは30重量%の貴金属及び70重量%の担体材料がプラズマに導入される。

【0074】

本発明によれば、プラズマ処理条件は好ましくは600~25,000 の温度範囲で行われる。

【0075】

本発明の目的では、反応ゾーンにおける生成混合物の滞留時間は一般に、0.002秒~2秒、好ましくは0.005秒~0.2秒である。

40

【0076】

本発明との関連において、プラズマガス内の生成物の処理に続き、従来方式による生成処理生成物の冷却、好ましくは急冷が行われる。本発明の変形形態では、処理生成物を不活性ガス流れ(例えばN₂)により急冷する。ここでは少なくとも10⁴K/minの急冷速度が好ましい。粒子含有ガスの最終温度は約80 でなければならず、100 以下でなくてはならない。この冷却は直接又は間接(又はそれらの組合せ)にすることができる。

【0077】

所望の複合体は、ろ過により冷却生成物流れ(ガス/固体)から単離することができる。

【0078】

50

プラズマ内で合成された複合体粉末による担体材料のコーティングは、当業者に知られた方法を使って行うことができる。粉末コーティングは下記の例により説明することができる。この場合、担体材料を回転プレート上で液体で湿らせ、それと同時に、適用する粉末を動いている担体粒子にゆっくり振りかけるのが理想的である。適切な湿潤液体は、例えば純水又は粘度調整媒体などの助剤を含む水である。こうした媒体は乳化及び湿潤作用を有し、特に界面活性剤と呼ばれる。そのような媒体の例として、アルコール、アミン、又はアミドのエトキシレート類、及び酸(例えばLutensol)が挙げられる。さらに、セルロース及びセルロース誘導体(例えばヒドロキシエチルセルロース)又はグリセロールも適している。水中の助剤の割合の適切な範囲は、必要に応じて1~25重量%、好ましくは2~20重量%、特に好ましくは3~10重量%である。回転プレート进行操作する回転速度は、20~60rpm(1分当たり回転数)、好ましくは30~50rpm、特に好ましくは30~45rpmである。

10

【0079】

湿潤液体は担体上に極めて微細に分散された形態でスプレーされる。この目的に適するのは、例えば空気や窒素などのガスを推進ガスに使用する2流体ノズルである。適用する固体を丁寧に分散させることができるが、振動シュートなどの器具がより適している。回転する担体材料が膠着しないよう、添加割合を調整する必要がある。添加する液体及び固体の量は、適用するコーティング材料の量で異なる。

【0080】

本発明の触媒は、例えば透過型電子顕微鏡写真で分析することができる。一例として複合材料のみを示す(すなわち、担体ボールに適用する前)これらの顕微鏡写真では、本発明の触媒の場合、非常に細かい貴金属粒子(図1のAg)がステアタイト基質内に埋め込まれていることが分かる。

20

【0081】

したがって、本発明の触媒内の貴金属粒子は、担体上に滑らかな耐磨耗性シェル形状の層として存在しているのではなく、担体の表面に分散して埋め込まれた粒子として存在している。

【0082】

本発明の触媒の貴金属粒子は、平均粒径が<10nmの粒子の形態で担体粒子上に存在している。

【0083】

本発明の利点は、特に大きい表面積、及びそれと関連して高くなった触媒活性が、触媒上に高度に分散している貴金属充填物、又は担体基質内に埋め込まれた貴金属粒子により、実現されることである。

30

【0084】

本発明の変形形態では、穴のない担体材料を使用するこれまでの従来技術と異なり、触媒担体が多孔質であり、貴金属粒子がさらに担体基質内に埋め込まれやすい。

【0085】

本発明における有利な効果は、貴金属粒子が担体基質内に埋め込まれているため、これまでの従来技術による触媒の場合と較べ、焼結に対し非常に耐久性があることである。

【0086】

本発明によれば、上記の方法により得られる担持貴金属含有触媒は、3-メチルブタ-3-エン-1-オールから3-メチルブタ-2-エン-1-オールを調製するのに特に有利に使用することができる。この生成物は慣用名ブレナールで知られ、開始材料は慣用名イソプレノールで知られる。

40

【0087】

この特に好ましい使用では、反応を例えばEP-A 881 206に記載されているようなシェルアンドチューブ反応器で行うことが好ましい。反応器の幾何学形状の詳細は、ここでEP-A 881 206及びEP-A 244 632を参照されたい。

【0088】

貴金属含有担持触媒の本発明による使用又は本発明の貴金属含有担持触媒により、緩和

50

な温度条件でイソプレノールからプレナールを高収率及び高選択率で得ることができる。イソプレノールと本発明の触媒との反応により、3-メチルブタ-3-エン-1-オール及び3-メチルブタ-2-エン-1-オールを含む反応混合物が形成される。次に、次のステップで、前者の異性体が塩基性触媒の存在下で異性化して、目的の3-メチルブタ-2-エン-1-オールが形成される。

【0089】

反応混合物の後処理で、第一段階の蒸留により、目的の反応生成物が未反応の開始材料から分離される。この蒸留を経済的に有利に行えるようにするため、3-メチルブタ-3-エン-1-オール70%と3-メチルブタ-2-エン-1-オール30%から成る共沸混合物を有利に使用する。後者は、上記のように、熱力学的に好ましい生成物である。

10

【0090】

上記のように得られる担持貴金属含有触媒の本発明による使用により、比較的低い温度でイソプレノールからプレナールを高収率及び高選択率で調製することができる。

【0091】

本発明の様々な実施形態は、例えば様々な従属請求項の実施形態のみでなく、互いに何らかの形で組み合わせることができる。

【0092】

ここで本発明を以下の限定されない図及び例を参照して説明する。

【実施例】

【0093】

[実施例1]本発明B及びCによる触媒の製造

プラズマプロセスによるAg/ステアタイト複合材料の合成

開始材料である銀及び粒径が1~10 μ mのステアタイトを、銀30重量%、ステアタイト70重量%の混合比で供給する。混合粉末をノズル経由でN₂キャリアガス流れ中に流量10g/minで導入し、DCプラズマ(電気アークプラズマ、プラズマガス及び包囲ガスはアルゴン、スルザー社(Sulzer)の器具)中に供給する。出力を80kWに調整する。キャリアガス流れを調整して、プラズマ内の固体の滞留時間を約10ミリ秒に設定する。プラズマを離れる生成ガスを室温の窒素流れにより約80 $^{\circ}$ Cに急冷する。急冷プロセスで製造される複合粒子を適当なフィルターによりガス流れから分離する。

20

【0094】

複合粒子によるステアタイトボールのコーティング

サイズが1.8~2.2mmのステアタイトボール(セラムテック社(CeramTec))1000gを回転プレートに導入し、これをエルベカ社(Erweka)のAR 401モーターにより回転速度40rpmで回転させる。

30

【0095】

グリセロール5重量%と水95重量%の混合物を、スプレーイングシステム社(Spraying Systems Co.)の2流体ノズルにより、回転するボールにスプレーする。湿潤液体用の推進ガスとして空気を使用する。液体の添加と合わせて、プラズマプロセスにより得られた複合体粉末3.4g(実施例B)又は7.8g(実施例C)を、レッチェ社(Retsch)の振動シュートにより、回転するステアタイトボールに振りかける。ここでボールが膠着しないよう、液体の添加を調整する(約5~10g)。

40

【0096】

触媒の焼成

こうして得られた触媒を、予熱された焼成炉内で空气中、360 $^{\circ}$ C、1時間処理し、その後取り出し、デシケータ内で冷やす。

【0097】

実施例A)、B)、及びC)では、関係する10mlの触媒床を各ケースで溶融石英反応器に導入した。続いて薄膜型エバポレーターにより110g/hのMBEを50l/hの空气中で蒸発させることで、反応(3-メチルブタ-3-エン-1-オールから3-メチルブタ-2-エン-1-オールの調製)を行った。

50

【0098】

結果を表1に示す。

【0099】

実施例A) - 比較実施例:

フレーム溶射プロセス(DE 10 2008 014 910.1の実施例1参照)により製造された標準的な触媒を、この実施例に使用した。この触媒の充填は、ステアタイト担体上で銀6重量%であった。

【0100】

実施例B) - 本発明に準拠:

本発明に従って製造され、ステアタイト担体上の充填量が銀0.1重量%である触媒をこの実施例に使用した。

【0101】

実施例C) - 本発明に準拠:

本発明に従って製造され、ステアタイト担体上の充填量が銀0.23重量%である触媒をこの実施例に使用した。

【0102】

すべての実施例において、サイズが1.8~2.2mmの同じステアタイトボールをステアタイト担体として使用した。

【表1】

	MBEの転換率	MBA + IMBAへの選択率
a) 従来の触媒	58.0	77.0
b) 銀0.1重量%	47.0	77.0
c) 銀0.23重量%	60.6	76.0

表1

【0103】

貴金属充填量が標準的な触媒A)よりも少ない触媒B)及びC)は、標準的な触媒A)と同じ高い選択率を示した。

【0104】

Ag充填量が0.1重量%である触媒B)の転換率は標準的な触媒A)より少し低かったが、Ag充填量が0.23重量%である触媒C)は標準的な触媒A)と同等の性能データ(活性及び選択性)を示した。

【0105】

したがって、従来の触媒A)と比べ、触媒C)は、著しく少ない銀充填量及び著しく少ない原料コストで、同等の性能を示した。

【0106】

触媒B)の転換率は少し低かったが、これは触媒C)と比べさらに著しく少ない原料コスト(Agの必要量が半分にもならなかった)によりバランスがとれる。

本発明の実施形態として例えば以下を挙げる事ができる。

[実施形態1]

好ましくはオレフィン性不飽和アルコールの酸化的脱水素化のための、触媒を製造する方法であって、以下のステップ

a) DCプラズマを生成するステップと、

b) 金属及び担体材料をプラズマに導入するステップと、

c) プラズマ中で金属及び担体材料を蒸発させるか、又は金属及び担体材料の固体を「粉碎」して、粒子を反応させるステップと、

d) 冷却して、複合材料の非常に小さい粒子を得るステップと、

e) 複合材料を実際の触媒担体に適用するステップと

10

20

30

40

50

を含む方法。

[実施形態 2]

貴金属として、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、及びOs、並びにその混合物から成る群から選択される貴金属を使用する、実施形態1に記載の方法。

[実施形態 3]

担体材料として、塩基性、酸性、又は中性の担体材料を使用する、実施形態1又は2に記載の方法。

[実施形態 4]

担体材料として、ステアタイト、酸化アルミニウム、アルミノ珪酸塩、又はその混合物、好ましくはステアタイトを使用する、実施形態3に記載の方法。

10

[実施形態 5]

ステップb)及びe)において担体材料が同じである、実施形態1から4のいずれかに記載の方法。

[実施形態 6]

触媒が貴金属を0.05～0.25重量%含む、実施形態1から5のいずれかに記載の方法。

[実施形態 7]

オレフィン性不飽和アルコールから酸化的脱水素化によりオレフィン性不飽和カルボニル化合物を調製するための担持貴金属含有触媒の使用であって、触媒が実施形態1から6のいずれかに記載の方法により製造される、使用。

20

[実施形態 8]

触媒が貴金属を0.05～0.25重量%含む、実施形態7に記載の使用。

[実施形態 9]

貴金属として、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、及びOs、並びにその混合物から成る群から選択される貴金属を使用する、実施形態8に記載の使用。

[実施形態 10]

3-メチルブタ-2-エン-1-オールを3-メチルブタ-3-エン-1-オールから調製する、実施形態7から9のいずれかに記載の使用。

[実施形態 11]

実施形態1から6のいずれかに記載の方法により製造された担持貴金属含有触媒。

[実施形態 12]

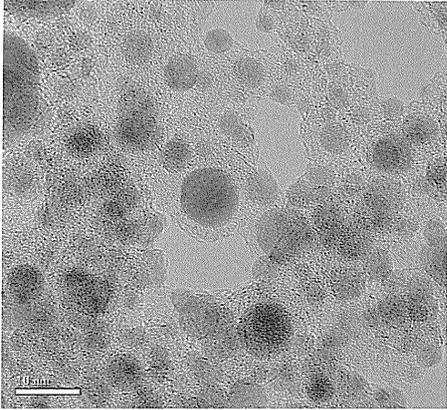
貴金属0.05～0.25重量%の貴金属充填量を有する、実施形態11に記載の担持貴金属含有触媒。

30

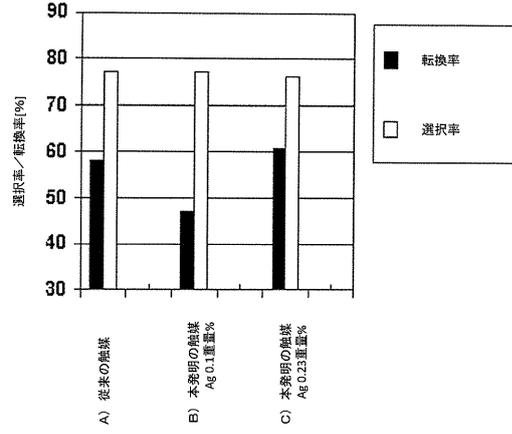
[実施形態 13]

貴金属、好ましくは銀が、平均粒径<10nmの粒子の形態で触媒担体上に存在する、実施形態11又は12に記載の担持貴金属含有触媒。

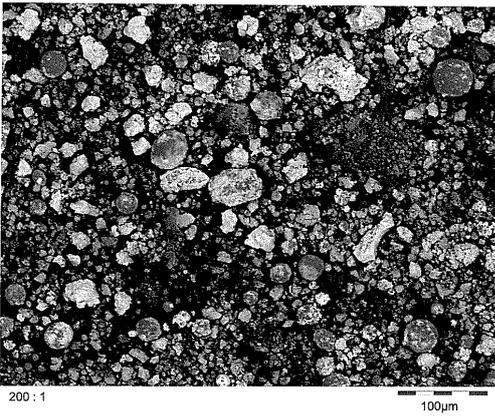
【 図 1 】



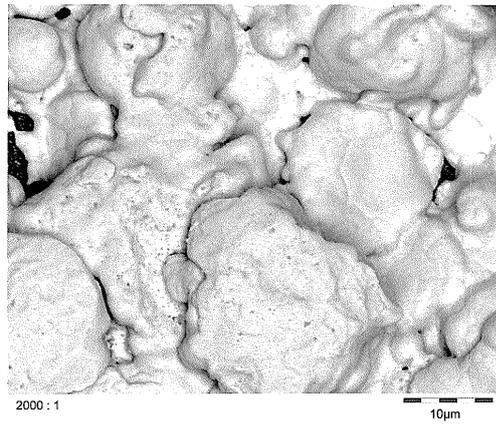
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100111741
弁理士 田中 夏夫
- (74)代理人 100169971
弁理士 菊田 尚子
- (74)代理人 100125508
弁理士 藤井 愛
- (74)代理人 100168893
弁理士 岩崎 正路
- (72)発明者 ゼーベル, ゲオルク
ドイツ連邦共和国 6 7 2 4 5 ランプスハイム フリードホフシュトラッセ 1 4
- (72)発明者 グロスシュミット, ディルク
ドイツ連邦共和国 6 8 2 5 9 マンハイム, アム ヴァルシュタッター パーンホフ 1 1
- (72)発明者 メウラー, トルステン
ドイツ連邦共和国 6 7 2 4 5 ランプスハイム, ベートーベン - リング 2 3
- (72)発明者 バルテス, クリステリアン
ドイツ連邦共和国 6 7 4 3 4 ノイシュタット, ヴァインベルクシュトラッセ 1 9

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開2001-261337(JP, A)
特開2011-000544(JP, A)
特開平11-323192(JP, A)
国際公開第2011/012226(WO, A2)
特開平10-338656(JP, A)
特開昭63-091345(JP, A)
国際公開第2011/000668(WO, A1)
特開2008-259993(JP, A)
特開2007-302612(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C07C 45/38
C07C 47/21
C07B 61/00