パラジウム金属触媒の実用化研究 (第2報)

エチレンからの酢酸ビニル合成反応における

アルミナ担持パラジウム触媒の安定性

中村征四郎^{*1)}, 渕上 吉男^{*1)}, 鞍馬 一美^{*2)}, 安井 昭夫^{*1)}

エチレンからの酢酸ビニル合成反応におけるアルミナ担持パラジウム触媒の安定性について、耐酸性の見地から検討した。その結果、活性の劣化は、反応中、アルミナ担体上に生成する酢酸アルミニウムが、触媒の骨格構造を変化させることによりおこることが明らかとなった。酢酸アルミニウムの生成を抑制するために、アルミナ担体を高温で焼成した結果、1,300°Cで焼成したアルミナ担体上には酢酸アルミニウムは全く生成せず(全フィードガスに対する酢酸分圧 8 vol%, 135°C の処理)、この担体を用いて調製した触媒では 20 日以上活性の劣化は認められなかった。これにより、本触媒の工業的利用の可能性が示唆された。

1. 緒 言

エチレンからの酢酸ビニル (VAc) の合成反応において、触媒活性は担体の構造に大きく支配される¹⁾。著者らは先に、塩基性硫酸アルミニウムのゾルからつくられた球状アルミナゲル(たとえば水沢化学製ネオビード C)を焼成したものが、他の担体に比べて活性が顕著に大きいことを見出した²⁾。しかしながら、本反応においては、反応ガスの一つとして酢酸を使用するため、アルミナ担体では反応中に酢酸アルミニウムが生成し、触媒の骨格構造が変質しやすい欠点がある³⁾。本報では、パラジウム金属触媒の実用化のための研究の一環として⁴⁾、担体上に生成する酢酸アルミニウムと活性との関係について調べ、耐酸性の点でアルミナ担体が工業的に実用可能かどうかについて検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試薬および触媒

原料の酢酸は市販特級のものを、エチレンは重合用のもの(純度 99.5% 以上)を使用し、酸素および窒素は市販品のものをそのまま使用した。触媒の調製に用いた無機化合物はすべて市販品の特級のものである。

触媒の調製は通常の場合による。すなわち、担体として水沢化学製ネオビード C (Al_2O_3 含量 99%) を焼成したものを、これに塩化パラジウム(塩酸水溶液)の所定量を蒸発乾固法により担持させ、これをアルカリヒドラジンヒドレート溶液で還元し、クロロイオンがなくなるまで洗浄した後乾燥した。さらに、乾燥後の触媒を酢酸カリウム水溶液中に浸漬させることにより、酢酸カリウムを所定量、触媒中に含浸させた。

2.2 実験方法

昭和 55 年 11 月 7 日受理

*1) クラレ中央研究所 (710 岡山県倉敷市酒津 2045)

*2) クラレケミカルズ研究開発室 (705 岡山県備前市鶴見 4342)

反応はすべて通常の流通法によりおこなった。反応管は、常圧では内径 12 mmφ の硬質ガラス管を、加圧では内径 21.6 mmφ、長さ 1,000 mm のステンレス製反応管を用いた。酢酸は、常圧、加圧ともにポンプにて蒸発器に滴下することにより、反応管に仕込んだ。生成物の分析はすべてガスクロマトグラフィーによった。

2.3 触媒物性の測定

細孔径分布は、カルボエルバ社製高圧水銀ポロソメーター(モデル 70)により測定した。担体および触媒の表面積の測定は BET 法でおこなった。X線分析は、理学電機社製 X線回折装置を用い、対陰極管は Cu を、フィルターには Ni を使用した。なお、焼成したアルミナ担体における α アルミナの割合(本文中では、 α アルミナの結晶化度と記載)は、1,300°C で 10 時間焼成して得られる α アルミナの X線回折角 $2\theta = 43^\circ$ のピーク高さにたいする各アルミナ担体のピーク高さの割合^{脚注 1)}より求めた。また、アルミナ担体に生成する酢酸アルミニウムの生成量は、X線回折強度のもっとも強い $2\theta = 13.8^\circ$ のピーク高さ^{脚注 1)}と比較した。ここで、酢酸アルミニウムの X線回折像を Table 1 に示す。この X線回折像は本実験で用いたアルミナを酢酸中で煮沸させるか、または、本アルミナに酢酸を気相で接触させることによって得られる。このようにして得られた酢酸アルミニウムの X線回折像は、ASTM カード記載の正酢酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) とは異なり、むしろ塩基性酢酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) と類似する⁵⁾。酢酸アルミニウムはその製法によって構造が微妙に異なり⁶⁾、一定の X線回折像を得ることが難しいが、本実験の条件で生成した酢酸アルミニウムの X線回折像は再現性があり、したがって、定量も可能であった。

脚注 1) 本実験で使用したアルミナ担体に関し、 α アルミナならびに酢酸アルミニウムの X線回折ピークの半値幅は、ピーク高さにかかわらず一定であったため、その定量はピーク面積ではなくピーク高さでおこなった。

Table 1 X-Ray Diffraction Patterns of Aluminium Acetate

The Sample was obtained by immersing alumina (Neobead C) in boiling acetic acid.

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	Intensity
12.5	7.081	32
13.8	6.417	100
19.2	4.623	25
22.6	3.934	15
26.3	3.389	23
29.5	3.028	8
30.1	2.969	6

3. 実験結果ならびに考察

3.1 酢酸アルミニウムの生成条件

2.3 で述べたように、アルミナ担体またはアルミナ担持パラジウム触媒に酢酸を含むガスを接触させた場合、アルミナ上に酢酸アルミニウムが生成してくる。ここで、酢酸アルミニウムの生成条件に関し、アルミナ担体の焼成温度、酢酸分圧ならびに処理温度のおおのど酢酸アルミニウムの生成量との関係について調べた。その結果を **Figs. 1~3** に示す。**Fig. 1** より明らかのように、酢酸アルミニウムは担体の焼成温度が低いほど生成しやすく、また、その生成はガス流通初期に著しく、長時間後には飽和に達する傾向にある。さらにまた、**Fig. 2** と **Fig. 3** より酢酸アルミニウムは酢酸分圧が高く、処理温度が低い場合にも容易に生成することがわかる。**Fig. 3** にみられるように、処理温度が高い場合酢酸アルミニウムの生成量は少なくなるが、これは、エチレンの燃焼により生成した少量の水によって、酢酸アルミニウムが一部分解するためと考えられる^{脚注2)}。

Sample : Pd 1.0 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at the following temperatures)
Calcination temperature of alumina :
□ 780°C, ○ 920°C, △ 1,020°C, ▽ 1,100°C
Conditions of treatment :
Temp. 120°C, SV 700(hr⁻¹)
AcOH : C₂H₄ : O₂ = 20 : 70 : 10

Fig. 1 The Relationship between Calcination Temperature of Alumina and Amount of Aluminium Acetate

脚注 2) 水による酢酸アルミニウムの分解は、つぎのような式に従って起こるものと推定される。

Sample : Pd 1.0 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at the following temperatures)

Calcination temperature of Alumina :

○ 920°C, △ 1,020°C, ▽ 1,100°C

Conditions of treatment :

Temp. 120°C, SV 700(hr⁻¹), Time 3 days

Fig. 2 The Relationship between Partial Pressure of Acetic Acid and Amount of Aluminium Acetate

Sample : Pd 1.0 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at the following temperatures)

Calcination temperature of alumina :

○ 920°C, △ 1,020°C

Conditions of treatment :

Time of treatment 3 days, SV 700(hr⁻¹),
AcOH : C₂H₄ : O₂ = 20 : 70 : 10

Fig. 3 The Relationship between Temperature of Treatment and Amount of Aluminium Acetate

実際、酢酸アルミニウムは湿った空気中では容易に分解することが知られており⁶⁾、**Fig. 3** に示されるような高温下の条件では、とくにその分解は著しいものと推定される。

3.2 酢酸アルミニウムの生成と触媒活性との関係

酢酸アルミニウムの生成と触媒活性との関係を明らかにするために、種々の温度で焼成したアルミナ担体 (**Table 2**) により触媒を調製し、これらの触媒を用いて 5 atm, C₂H₄ : O₂ : AcOH = 87 : 5 : 8 (mol%), 熱媒温度 135°C の条件で反応を行い、触媒活性の経時変化、反応前後の触媒の表面積、細孔容積、細孔分布の変化ならびに反応後の酢酸アルミニウムの生成量の大きさについて調べた。それらの結果を **Table 3** と **Figs. 4~6** に示す。アルミナ担体の焼成温度が低い触媒では活性の劣化が著しくおこっており (**Fig. 4**)、また、このような触媒では酢酸アルミニウムの生成量も多く、かつ触媒の構造変化 (反応前後

の触媒の表面積および細孔容積の変化)も大であった (Table 3 と Fig. 6)。これより触媒の活性劣化は、酢酸アルミニウムの生成による触媒の構造変化によりおこることがわかる。

Fig. 6 より明らかなように、酢酸アルミニウムの生成を抑制

し触媒活性の劣化を防止するには、担体の焼成温度を少なくとも 1,100°C 以上にする必要がある。そこで筆者らは、担体の焼成温度を 1,300°C まで高め (担体の表面積 5 m²/g, 細孔容積 0.18 cc/g), これより触媒を調製し、上記の反応条件 (Fig.

Catalyst : Pd 1.0 wt%-KOAc 3 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at the following temperatures)
Calcination temperature of alumina :
○ 600°C, ○ 900°C, △ 1,020°C, □ 1,040°C, ● 1,060°C
Reaction conditions : SV 1,800 (hr⁻¹), Pressure 5 atm, Temp. 135°C, C₂H₄ : O₂ : AcOH = 87 : 5 : 8 (start up; O₂ 3%)

Fig. 4 The Relationship between Calcination Temperature of Alumina and Catalytic Activity

○ ; Amount of aluminium acetate formed on alumina (cm₂θ = 13.8°)
□ ; Degree of decrease in pore volume
= ((fresh cat. - used cat. / fresh cat.) × 100 (%))
△ ; Degree of decrease in surface area
= ((fresh cat. - used cat. / fresh cat.) × 100 (%))
● ; Degree of decrease in catalytic activity
= ((fresh cat. - used cat. / reaction time) (ΔSTY (g/l·h) / Day))

Fig. 6 The Relationship between Degree of Change of Catalyst Structure and Catalytic Activity

Fig. 5 Pore Size Distribution of Fresh and Used Catalysts

Table 2 The Structur of Alumina Calcined at Various Temperatures

Calcination Temp. (°C)	α-Al ₂ O ₃ (%)	Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cc/g)	Pore Radius (Å)	Packing Density
600	0	141	0.3	<60	0.85
900	0	91	0.31	54—75	0.90
1,020	35	49	0.30	78—170	0.96
1,040	60	34	0.30	80—250	1.07
1,060	88	21	0.29	130—650	1.10

Table 3 The Structure of Fresh and Used Catalysts

Catalyst : Pd 1.0 wt%-KOAc 3 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at the following temperature)
 Reaction conditions : SV 1,800(hr⁻¹), pressure 5 atm, Temp. 135°C, C₂H₄ : O₂ : AcOH=87 : 5
 : 8(start up : O₂ 3%), Reaction time 14 days (1 day in case of 600°C)

Calcination Temp. (°C)	Surface Area(m ² /g)		$\left(1 - \frac{\text{Used}}{\text{Fresh}}\right)$	Pore Volume(cc/g)		$\left(1 - \frac{\text{Used}}{\text{Fresh}}\right)$	Amount of Aluminium Acetate(cm ₂ θ=13.8°)
	Fresh	Used		Fresh	Used		
600	144	50	0.65	—	—	—	28.8
900	81	14	0.83	0.31	0.007	0.98	113.6
1,020 (inlet) ^{a)}	39	16	0.59	0.29	0.13	0.55	91.2
(outlet) ^{b)}	39	16	0.59	0.29	0.14	0.52	71.2
1,040 (inlet) ^{a)}	28	17	0.39	0.28	0.18	0.35	44.8
(outlet) ^{b)}	28	19	0.32	0.28	0.21	0.25	33.6
1,060	17	14.5	0.14	0.26	0.24	0.10	15.0

a) and b) : Positions of a catalyst in the reactor

Catalyst : Pd 1.0 wt%-KOAc 3 wt%-Al₂O₃ (Neobead C calcined at 1,300°C)
 Reaction conditions : SV 1,800(hr⁻¹), Pressure 5 atm., Temp. 135°C, C₂H₄ : O₂ : AcOH=87 : 5 : 8 (start up; O₂ 3%)

Fig. 7 Stability of Palladium Catalyst Supported on Alumina Calcined at 1,300°C

4と同じ)で反応させて活性劣化の様子を調べた。その結果、**Fig. 7**に示したように、反応初期の活性は担体の焼成温度が1,060°Cの場合の約80%であったが、20日以上酢酸アルミニウムは全く生成せず、したがってその期間活性の劣化も認められなかった。

以上の結果より、エチレンからの酢酸ビニルの気相合成反応において、アルミナ担持パラジウム触媒の工業的利用の可能性が示唆された。

References

- 1) Nakamura, S., Yasui, T., *Shokubai*, **14**, 188 (1972).
- 2) Japan kokoku 69 9,460, Japan kokoku 72 24,873, Japan kokoku 72 24,874.
- 3) Japan kokai 77 76,290.
- 4) Nakamura, S., Yasui, T., *J. Japan Petrol. Inst.* **23**, 416 (1980).
- 5) Hood, G. C., Ihde, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2049 (1950).
- 6) "Encyclopaedia Chimica", vol 3, 812 (1960), Kyoritsu Shuppan Co. Ltd..

Summary

Study of Palladium Metal Catalysts for Industrial Use (Part 2)

Stability of Alumina-Supported Palladium Catalysts for Synthesis of Vinyl Acetate from Ethylene

Seishiro NAKAMURA*¹⁾, Yoshio FUCHIGAMI*¹⁾, Kazumi KURAMA*²⁾
and Teruo YASUI*

For the synthesis of vinyl acetate from ethylene and acetic acid with a palladium metal catalyst, its catalytic activity is dependent upon the structure of the support¹⁾. We found that the highest catalytic activity was obtained by using a calcined alumina support which was prepared from aluminium sulfate and calcium carbonate²⁾ (the alumina has a sharp pore size distribution and its structure is homogeneous). However, when an alumina-supported palladium catalyst is used for the above reaction, aluminium acetate is formed (**Table 1**) because of the presence of acetic acid in the reaction gas³⁾. In this paper, we studied the influence of the formation of aluminium acetate on the catalyst life in the above reaction.

Aluminium acetate was formed on the alumina calcined at lower temperatures (**Fig. 1**) and under higher partial pressures of acetic acid and at lower temperatures

of treatment (**Figs. 2 and 3**). Activities of the catalysts prepared by using alumina calcined at various temperatures (**Table 2**) were investigated under the following reaction conditions: 5 atm, $C_2H_4 : O_2 : AcOH = 87 : 5 : 8$, temp. 135°C, time 14 days (**Fig. 4**). A marked decrease in the catalytic activity was observed with alumina calcined at lower temperatures. The surface area and the pore volume of such catalysts also decreased after reaction, and aluminium acetate was formed in considerable quantities (**Table 3, Figs. 5 and 6**). From these results, it was concluded that the decrease in catalytic activity resulted from the formation of aluminium acetate followed by destruction of the structure of the catalyst (blockage of pores). In order to prevent the formation of aluminium acetate, alumina used for catalyst preparation was calcined at 1,300°C. The activity of the catalyst was maintained constantly under the reaction conditions mentioned above for over twenty days (**Fig. 7**). Aluminium acetate was not detected on the catalyst surface. The results suggested that alumina supported palladium catalysts could be used industrially.

*1) Central Research Laboratories, Kuraray Co., Ltd. (2045, Sakazu, Kurashiki, Okayama 710)

*2) Research & Development Department, Kuraray Chemicals Co., Ltd. (4342, Tsurumi, Bizen, Okayama 705)

Keywords

Palladium catalyst, Vinyl acetate, Aluminum acetate, Alumina support, Calcination temperature