

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-526499

(P2006-526499A)

(43) 公表日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/63 (2006.01)</b>	BO1J 23/56 3O1Z	4G169
<b>CO7C 11/167 (2006.01)</b>	CO7C 11/167	4H006
<b>CO7C 2/74 (2006.01)</b>	CO7C 2/74	4H039
<b>CO7B 61/00 (2006.01)</b>	CO7B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-508375 (P2006-508375)	(71) 出願人	590004718
(86) (22) 出願日	平成16年5月26日 (2004.5.26)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成18年1月31日 (2006.1.31)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(86) 国際出願番号	PCT/GB2004/002262		イギリス国ロンドン、ハットン、ガーデン、40-42
(87) 国際公開番号	W02004/108638	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成16年12月16日 (2004.12.16)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	0312769.3	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成15年6月4日 (2003.6.4)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的水素化法とそのための触媒

## (57) 【要約】

アルミナ担体物質に担持されたパラジウムを含み、ランタニドの化合物をさらに含むことを特徴とする、水素化(特に、アセチレン化合物からオレフィン化合物への選択的水素化)に使用するのに適した触媒。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミナ担体物質に担持されたパラジウム化合物を含み、ランタニドの化合物をさらに含むことを特徴とする、水素化可能な有機化合物の水素化に使用するのに適した触媒。

## 【請求項 2】

担体が、シリカ、チタニア、マグネシア、アルミナ、シリカ-アルミナ、アルミン酸カルシウムセメント、またはこれらの化合物の混合物から選択される、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 3】

担体がアルミナを含む、請求項2に記載の触媒。

10

## 【請求項 4】

平均孔径が0.05~1ミクロンの範囲内である、請求項1~3のいずれかに記載の触媒。

## 【請求項 5】

触媒が、1mmより大きい最小寸法を有する造形粒子の形態をとっている、請求項1~4のいずれかに記載の触媒。

## 【請求項 6】

ランタニド化合物が、セリウムの化合物、ガドリニウムの化合物、またはランタンの化合物である、請求項1~5のいずれかに記載の触媒。

## 【請求項 7】

ランタニド化合物がセリウムの化合物である、請求項6に記載の触媒。

20

## 【請求項 8】

パラジウムが、Pd金属と全触媒の重量との合計を基準として約50ppm~約1重量%の範囲のレベルで存在している、請求項1~7のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 9】

ランタニド化合物が、ランタニド金属と全触媒の重量との合計を基準として50~5000ppmwの濃度にて存在する、請求項1~8のいずれかに記載の触媒。

## 【請求項 10】

Pd金属とランタニド金属との原子比が1:0.5~1:3.5の範囲である、請求項1~9のいずれかに記載の触媒。

## 【請求項 11】

パラジウムがパラジウム金属の形態で存在する、請求項1~10のいずれかに記載の触媒。

30

## 【請求項 12】

水素化可能な有機化合物を含有するガス状供給物と水素との混合物を、アルミナ担体物質に担持されたパラジウム化合物を含む触媒上に通す工程を含み、前記触媒が、ランタニドの化合物をさらに含むことを特徴とする、水素化可能な有機化合物の水素化法。

## 【請求項 13】

前記水素化可能な有機化合物がアセチレン系化合物を含む、請求項12に記載の水素化法。

## 【請求項 14】

前記ガス状供給流れが、水素のほかに、半量未満のアセチレン系化合物と過半量のオレフィン系化合物を含有する、請求項13に記載の水素化法。

40

## 【請求項 15】

前記ガス状供給流れが、水素のほかに、半量未満のアセチレンと過半量のエチレンを含有する、請求項13または請求項14に記載の水素化法。

## 【請求項 16】

前記触媒が請求項1~11のいずれか一項に記載の触媒である、請求項12~15のいずれか一項に記載の水素化法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、オレフィン系化合物の存在下にてアセチレン系化合物を選択的に水素化するための方法に関する。本発明はさらに、このような選択的水素化法において使用するのに適した新規触媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

不飽和炭化水素の製造では通常、飽和炭化水素および/または高級炭化水素をクラッキングすることを含み、所望する生成物よりは不飽和であるが、分別によって分離するのが極めて困難であるような炭化水素を含有する粗生成物が得られる。たとえば、エチレンを製造する際には、アセチレンが副生物として生成する。ポリマーグレードのエチレンの規格においては、アセチレンの含量は10ppm未満でなければならないが(一般には、エチレン生成物中に最大で1~3ppm)、プラントによっては、アセチレンを0.5ppm未満にすべきであると規定している。

10

## 【0003】

オレフィンとアセチレン副生物との分離には困難さが付きものなので、三重結合の水素化によってアセチレン系炭化水素生成物を除去してオレフィンを形成させる、というのが工業的なオレフィン製造における長年にわたるやり方となっている。この方法には、供給流れの主要成分を形成している所望のオレフィン生成物を水素化するという可能性、そしてさらに、アセチレンを過剰に水素化して飽和炭化水素を生成するという懸念がある。したがって、オレフィンの二重結合が水素化されずに、アセチレン三重結合の水素化が起こりやすいような水素化条件を選択することが重要である。

20

## 【0004】

不飽和炭化水素の精製に対しては、2つの一般的なタイプの気相選択的水素化法が使用されている。“フロントエンド(front-end)”水素化は、接触分解装置からの粗製生成物ガス(スチームと高級炭化水素(C<sub>4</sub>+))が除去されている)を水素化触媒に通すことを含む。この粗製ガスは、供給物中のアセチレン部分の水素化を果たすのに必要とされるよりはるかに多くの水素を含有しており、このためガス流れ中のオレフィン部分が水素化される可能性が高い。したがって、適切な選択的水素化触媒を選択し、オレフィンの望ましくない水素化を避けるための条件(特に温度)を制御することが重要である。“テールエンド(tail-end)”水素化では、ガス状供給物が既にCOとH<sub>2</sub>から分離されており、したがって水素化反応のための必要な量の水素を反応器中に導入しなければならない。

30

## 【0005】

フロントエンド水素化によってオレフィン流れからアセチレンを除去する操作を行う場合(この場合、水素が、アセチレンを水素化するのに必要とされる化学量論量よりかなり過剰に存在している)、オレフィンの水素化が起こってより多くの飽和炭化水素が生成するのを避けるのが望ましい。水素化プロセスは温度に対して感受性が高く、温度は使用される触媒に応じて変わる。アセチレンは、比較的低い温度(一般には、約55 ~ 約70 )にて水素化される。アセチレンの少なくとも99.9%が水素化される温度は“クリーンアップ温度(clean-up temperature)” (CUT)と呼ばれる。選択的触媒を使用すると、オレフィンの水素化(かなり発熱する)が90 ~ 120 の温度で始まるが、反応器中の水素が利用できることから、速やかに熱散逸が起こり、したがって望ましくないオレフィン水素化がかなり起こることがある。オレフィンの水素化が始まる温度は“ライトオフ温度(light-off temperature)” (LOT)と呼ばれる。したがって、操作可能な温度の領域(すなわち、“ライトオフ温度”と“クリーンアップ温度”との間の差)は、オレフィン水素化のおそれを避けつつアセチレンの高い転化率を達成できるよう、できるだけ広くなければならない。このことは、オレフィン高含量の供給ガス中のアセチレンを選択的に水素化するための適切な触媒は、高いLOT - CUTをもたらすものでなければならない、ということの意味している。テールエンド水素化法では、過剰な水素化は起こりにくい。なぜなら、ガス流れ中の水素がフロントエンド水素化の場合より少ないからである。しかしながら、4個以上の炭素原子を含有する炭化水素(オリゴマーやオイルの形成を引き起こし、これにより触媒の活

40

50

性が低下する)の形成を避けるために選択的触媒が必要とされる。

【0006】

アセチレンを選択的水素化するための公知の触媒としてはアルミナ担持Pdがある。US-A (米国特許公開公報) -2909578は、アルミナ担持Pdを含む触媒を開示しており、該特許出願によれば、Pd金属は触媒総重量の約0.00001%~約0.0014%である。US-A-2946829は選択的水素化触媒を開示しており、該特許出願によれば、800以下の閾値直径(a threshold diameter)にて0~0.4cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>の細孔体積を有するアルミナキャリアーにPdが担持されている。

【0007】

US-A-3113980とUS-A-3116342は、アセチレン水素化法と、細孔が100以上(そして好ましくは1400以下)の平均半径を有するアルミナに担持されたパラジウムを含む触媒を開示している。活性アルミナを、800~1200の範囲の温度で少なくとも2時間加熱することによって、所望する物理的特性が得られる。US-A-4126645は、不飽和度の低い炭化水素の存在下にて高度不飽和炭化水素を選択的に水素化する方法を開示している。該方法は、5~50m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>の範囲の表面積、5gcm<sup>-3</sup>未満のヘリウム密度、1.4gcm<sup>-3</sup>未満の水銀密度、および少なくとも0.4cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>の細孔体積を有する粒状アルミナに担持されたパラジウムを含む触媒を使用することを特徴としており、細孔体積の少なくとも0.1cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>が300より大きい半径の細孔によるものであり、パラジウムが主として、幾何学的表面(geometric surface)のすぐ下の150ミクロン以下の触媒粒子の領域に存在する。酸化亜鉛、酸化バナジウム、Cu金属、Ag金属、またはAu金属等の補助物質が存在してもよい。

【0008】

使用されているほとんどの担持Pd触媒は“シェル(shell)”タイプ(すなわち、担体粒子の表面または表面近くにのみ存在するPdを有する)でけれども、US3549720は、触媒担体の全体にわたってPdが均一に分配されている、という触媒の使用を開示しており、このときアルミナが80m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>より大きい表面積を有し、細孔のほとんどが800未満の直径を有する。US-A-4762956では、アセチレンの水素化をアルミナ担持Pd触媒上にて行い、このときアルミナは、200~2000の平均孔半径を有し(細孔の少なくとも80%が100~3000の範囲内の孔半径を有する)、アルミナ担持Pd触媒は、アルミナ担体物質を1150より高い温度(但し1400未満)にて焼成することによって作製される。

【0009】

ある特定の促進剤(通常は、Pdとは別の1種以上のさらなる金属種)を含有する特定の触媒が当業界に開示されている。たとえばGB811820は、活性アルミナに担持された0.001~0.035%のパラジウムを含有していて、そしてさらに0.001~5%の銅、銀、金、ルテニウム、ロジウム、または鉄を促進剤として含有する触媒を使用するアセチレンの水素化を開示している。EP-A-0124744は、周期表の第VIII亜族の水素化用金属または水素化用金属の化合物を不活性担体に0.1~60重量%にて担持させて含み、0.1~10重量%のK<sub>2</sub>Oと、必要に応じて、カルシウム、マグネシウム、バリウム、リチウム、ナトリウム、バナジウム、銀、金、銅、および亜鉛を含む群から選択される0.001~10重量%の添加剤とを含有する水素化触媒を開示している(いずれの場合も、パーセント値は触媒の総重量を基準としており、K<sub>2</sub>Oのドーピングは、水素化用成分、担体、および必要に応じた添加剤からなる触媒前駆体に対して施される)。US-A-3821323は、シリカゲル担持パラジウムを含んでいて、亜鉛をさらに含有する触媒を使用する、エチレン流れ中のアセチレンの選択的気相水素化を開示している。US4001344は、-アルミナ担持Pdを含んでいて、第IIB族金属の化合物を含有する、アセチレン系化合物の部分水素化のための触媒を開示している。Bensalemらによる“React.Kinet.Catal.Lett.Vol.60, No.1, 71-77(1997)”は、1-ブチンの水素化に対するセリア担持Pdの反応を説明している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

アセチレン水素化の分野における先行技術を考察するとわかるように、オレフィン含有

10

20

30

40

50

供給物中のアセチレンの転化率をできるだけ高くするために、オレフィン結合に対しては比較的不活性である一方で、アセチレンに対しては高度に選択的なアセチレン水素化法とアセチレン水素化触媒が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、我々は、アルミナ担体物質に担持されたパラジウム化合物を含み、ランタニドの化合物を含んだ促進剤をさらに含むことを特徴とする、水素化可能な有機化合物の水素化に使用するのに適した触媒を提供する。本発明の触媒は、アセチレン系化合物の水素化に対して(とりわけ、オレフィン含有ガス流れ中のアセチレンの選択的水素化に対して)特に適している。

10

【0012】

本発明の触媒は、パラジウムが金属形態にて存在するときに、水素化に対して活性である。本発明の触媒は一般に、先ず、パラジウム化合物(通常は、塩または酸化物)が担体上に存在している前駆体を製造することによって作製される。パラジウム化合物から金属パラジウムへの還元が、触媒のエンドユーザーによって反応器中にてその場で行われるよう、このような触媒を、還元可能なパラジウム化合物をアルミナ担体物質上に担持させた形態で供給するのが普通の工業的なやり方である。本明細書では、“触媒”という用語は、非還元形(パラジウムが、還元可能なパラジウム化合物の形態で存在している)および還元形(パラジウムがパラジウム金属として存在している)の両方を表わすのに使用されている。したがってパラジウム化合物は、パラジウム塩(たとえば、硝酸塩や塩化物)、酸化パラジウム、またはパラジウム金属を含んでよい。

20

【0013】

本発明の第2の態様によれば、我々はさらに、水素化可能な有機化合物を含有するガス状供給物と水素との混合物を、アルミナ担体物質に担持されたパラジウム化合物を含む触媒上に通す工程を含み、前記触媒が、ランタニドの化合物を含んだ促進剤さらに含むことを特徴とする、水素化可能な有機化合物の水素化法を提供する。本発明の触媒は、とりわけ他の水素化可能な化合物(たとえばオレフィン系化合物)の存在下における、アセチレン系化合物の選択的水素化に対して特に適している。したがって、好ましい形での本発明の方法は、オレフィン(たとえばエチレン)の存在におけるアセチレンおよび/または高級アルキンの選択的水素化を含む。

30

【0014】

担体は、シリカ、チタニア、マグネシア、アルミナ、または他の無機キャリアー(たとえばアルミン酸カルシウムセメント)から選択することができる。担体はアルミナを含むのが好ましい。好ましいアルミナ担体物質は、主として $\gamma$ -アルミナである。 $\gamma$ -アルミナは、水素化反応において使用するための、パラジウム触媒用担体としての用途で既によく知られている(例えば、EP-A-0124744、US-A-4404124、US-A-3068303、および他の文献に記載されている)。 $\gamma$ -アルミナは、活性アルミナ(たとえば、 $\gamma$ -アルミナや擬ペーマイト)を800~1400(さらに好ましくは1000~1200)の温度で焼成することによって製造することができる。このような温度で焼成することの、アルミナの物理的性質に及ぼす影響についての詳細な説明がUS-A-3113980になされている。他の形態のアルミナ(たとえば、US-A-4126645に開示の活性アルミナや遷移アルミナ)も使用することができる。一般には、担体(たとえば $\gamma$ -アルミナ)は比較的低い表面積を有する。先行技術からの教示によれば、“フロントエンド”水素化にて使用するためには、表面積(よく知られているBET法によって測定される)は $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 未満であるのが好ましい(さらに好ましくは $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 未満)。担体は、比較的低い多孔度(たとえば $0.05\sim 0.5\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )を有するのが好ましい。平均孔径は $0.05\sim 1$ ミクロンの範囲内であるのが好ましく、約 $0.05\sim 0.5$ ミクロンの範囲内であるのがさらに好ましい。

40

【0015】

本発明の触媒は、適切ないかなる物理的形態でも供給することができるが、固定床水素化での使用に対しては、1mmより大きい最小寸法を有する造形粒子(shaped particles)が

50

好ましい。造形粒子は、円筒形、錠剤、球体、または他の形状〔たとえば、ローブ・シリンドラ (lobed cylinders)〕の形態であってよく、必要に応じて通路または孔を有していてもよい。これとは別に、好ましいものの、好ましさの程度が低いのはグラニュールである。このような粒子は、公知の方法(たとえば、錠剤化、粒状化、または押出等)によって作製することができる。適切な粒子寸法は、適用しようとする条件に応じて選択される。なぜなら、小さな粒子の床を通しての圧力低下は、一般にはより大きな粒子の床を通しての低下より大きいからである。通常は、精油所のプロセス流れ中のアセチレンを水素化するための触媒粒子は約2~5mmの最小寸法を有する(たとえば、幅が約3mmで長さが3mmの円筒形状が適切である)。パラジウムと促進剤化合物を導入する前に、触媒担体を所望の粒子形に造形することもできるし、あるいはこれとは別に、担持された触媒を、製造後に造形することもできる。パラジウムと促進剤化合物の使用を調節して、必要に応じて、不均一な触媒粒子が得られるよう、予備作製された造形触媒担体を使用するのが極めて好ましい。前述したように、担持パラジウム触媒は通常、活性金属が、触媒の表面もしくは表面付近にのみ組み込まれる、というシェルタイプ触媒として供給される。このような不均一分布を達成するためには、担体粒子を作製した後に活性金属化合物を施す必要がある。触媒担体は、種々の適切な粒子形状および粒子サイズにて市販されている。

10

## 【0016】

パラジウムは、熟練した触媒製造業者によく知られているいかなる適切な方法によって(たとえば、担体に可溶性パラジウム化合物の溶液を含浸させることによって、あるいはUS-A-5063194に記載のように蒸着によって)も触媒中に導入することができる。好ましい製造法は、担体物質に可溶性パラジウム塩(たとえば、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム、またはパラジウムアミン錯体)の溶液を含浸させることによる方法である。初期湿潤法(incipient wetness technique)が好ましく、該方法によれば、担体に施す溶液の体積を、担体物質の細孔をちょうど充填するか、あるいはほとんど充填する(たとえば、使用する体積は、算出による細孔体積または実測による細孔体積の約90~95%であってよい)のに充分となるように算出する。溶液の濃度を、最終的に得られる触媒中に必要量のパラジウムが組み込まれるように調整する。溶液は、担体上に通常は室温で噴霧することによって施すのが好ましい。別の方法(たとえば、担体を溶液中に浸漬する)も使用することができる。次いで、含浸した担体を乾燥し、高温で処理して含浸パラジウム化合物を酸化物化学種(oxidic species)に転化させることができる。たとえば、パラジウムを硝酸パラジウムの溶液として担体に施すときは、乾燥・含浸した物質を脱窒するために、そしてより安定なパラジウム化学種(主として酸化パラジウムと思われる)を形成させるために、乾燥・含浸した物質を400 以上の温度で処理するのが好ましい。

20

30

## 【0017】

パラジウムは、Pd金属を含めた触媒総重量を基準として約50ppm~約1重量%の範囲のレベルで存在するが、触媒中のパラジウムの量は使用目的に応じて変わる。C<sub>2</sub>ガス流れまたはC<sub>3</sub>ガス流れからアセチレン系化学種を除去するためには、パラジウムは、触媒総重量に基づく算出にて、重量基準で約50ppm~約1000ppmの範囲のレベルで存在するのが好ましい。このアプリケーションに対するPdレベルは100~500ppmwの範囲であるのがさらに好ましい。高級炭化水素を処理しようとする場合(たとえば、pygas 流れにおいて)、触媒は通常、より多くの組み込み量(たとえば0.1%~1%、さらに好ましくは約0.2%~約0.8%)のパラジウムを含む。“テールエンド”用が意図されている触媒中のPdの量は、“フロントエンド”用の触媒に対して必要とされる量より多い。

40

## 【0018】

ランタニド促進剤化合物は、パラジウム化合物に対して使用される方法と類似の方法によって触媒中に導入することができる。すなわち、ランタニド化合物の可溶性塩の溶液を担体中に含浸させるか、あるいは担体上に噴霧することができる。促進剤の適切な可溶性化合物としては、硝酸塩、塩基性硝酸塩、塩化物、酢酸塩、および硫酸塩などがある。パラジウム化合物と促進剤化合物は、担体に同時に導入することもできるし、あるいは互い

50

に別々に導入することもできる。たとえば、担持されたパラジウム化合物を含む形成物質 (a formed material) に促進剤化合物の溶液を施すことができる。これとは別に、パラジウム化合物とランタニド化合物を含有する溶液を担体物質に施すこともできる。

#### 【0019】

促進剤化合物はランタニドの化合物、すなわち La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、および Lu から選択される元素の化合物である。好ましい促進剤化合物は、セリウム、ガドリニウム、またはランタンの化合物から選択され、最も好ましいのはセリウム化合物である。ランタニド化合物は通常、触媒中に酸化物の形態で (たとえば、セリウムの場合は  $Ce_2O_3$  として) 存在する。

#### 【0020】

ランタニド促進剤化合物は、促進剤金属を含めた触媒総重量を基準として 15 ~ 8000ppmw (さらに好ましくは 50 ~ 5000ppmw) の濃度にて存在する。促進剤がセリウム化合物であるとき、より好ましい濃度は 50 ~ 2500ppmw である。これとは対照的に、より高い濃度の Pd を含有する場合、たとえば、pygas 流れ等の高級炭化水素を処理する場合は、促進剤のレベルを、たとえば 5 重量% にまで増やすことができる。Pd とランタニド促進剤金属との原子比は、1:0.5 ~ 1:5 の範囲であるのが好ましく、1:1 ~ 1:3.5 の範囲であるのがさらに好ましい。

#### 【0021】

Pd および好ましくはさらにランタニド化合物が、担体の表面または表面近くに層の形でのみ存在する (すなわち、触媒が “シェル” タイプである) のが好ましい。周知のように、選択的水素化において使用する場合は、ガス流れと活性触媒との接触時間をできるだけ短くするために、そしてこれによって選択性を高めるために、活性成分が表面近くの比較的薄い層中に濃縮されている触媒を使用するのが有益である。耐摩滅性を改良するために、活性層を担体表面の下に配置することができる。一般に、好ましい触媒においては、Pd および好ましくはさらにランタニド化合物が、触媒担体の表面から最大約 500  $\mu m$  までの (特に、表面から約 20 ~ 約 300  $\mu m$  の) 層の形で濃縮される。

#### 【0022】

本発明の触媒の好ましい実施態様は、アルミナ触媒担体、パラジウム化合物、および促進剤化合物を含み、このとき前記パラジウム化合物が、触媒の重量を基準として 50ppmw ~ 500ppmw にて存在し、前記促進剤化合物が、セリウム、ガドリニウム、またはランタンの化合物から選択され、前記促進剤化合物が、全触媒の重量を基準として 50 ~ 2500ppmw の濃度にて存在する。

#### 【0023】

本発明の方法と触媒は、オレフィン流れからアセチレンや高級アセチレン類 (たとえば、メチルアセチレンやビニルアセチレン) を除去するのに有用である。代表的なプロセスは、10 パール ~ 50 パール (ゲージ圧) (特に、最大で約 20 パールまで) の圧力で操作する。操作温度は運転圧力に依存するが、一般には、プラントにおける隣接したプロセス工程の要件に応じて、40 ~ 70 の入口温度、および 80 ~ 130 またはそれ以上の出口温度で操作する。

#### 【実施例】

#### 【0024】

以下に実施例を挙げて、本発明の方法と触媒についてさらに詳細に説明する。

#### 触媒の試験 (フロントエンド条件)

約 20  $cm^3$  の全触媒ペレット (一般には  $20 \pm 1 cm^3$ ) を正確に計量し、315g の不活性アルミナ希釈剤と混合した。20mm の内径と 200  $cm^3$  の容量を有する管状反応器に、触媒と希釈剤との混合物を装入した。触媒を、100% 水素を使用して、20 パールの圧力および 5000  $hr^{-1}$  のガス空間速度にて 90 で少なくとも 3 時間前、その場で前処理し、次いで周囲温度に冷却しつつ窒素をパージしてから試験した。

#### 【0025】

モデル供給ガス (model feed gas) [ 脱エタン装置 (de-ethaniser) のオーバーヘッドフロントエンド条件をシミュレートするように設計されている ] を、5,000  $hr^{-1}$  のガス空間速

10

20

30

40

50

度にて20バールゲージの圧力で反応器に供給した。供給ガスの組成は以下の通りであった。

【0026】

アセチレン/モル% 0.6

一酸化炭素/ppmv 100

エチレン/モル% 30.0

水素/モル% 15.0

窒素 残部

アセチレンのクリーンアップを行うべく触媒床の温度を約2.5 ほど上昇させた( $T_{CUT}$ )。こうした温度上昇は、出口ガス中のアセチレン濃度が3ppmv以下になったときに行った。この実験を、温度の暴走が起こるまで、温度を1 ほど上昇させることによって続けた( $T_{LOT}$ )。発熱が検知されたらすぐに、反応器をプロセス窒素でクエンチして冷却を促進し、これによって存在する可能性のある反応物を追い出した。全てのガス組成物をガスクロマトグラフィーによって分析した。入口のアセチレンレベルと出口のアセチレンレベルを比較することによって、所定の温度( $T_n$ )でのアセチレンの転化率を下記の式から産出し、

$$\%C_2H_2_{conv} = [(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}] / (C_2H_2)_{in} \times 100$$

このとき、 $(C_2H_2)_{in}$ はアセチレンの入口レベルであり、 $(C_2H_2)_{out}$ はアセチレンの出口レベルである。

【0027】

エチレン選択性(過剰水素化に関して)は下記の式によって算出し、

$$\%S_{C_2H_4} = 100 - \%S_{C_2H_6}$$

このとき $\%S_{C_2H_6}$ は、下記の式によって定義されるエタン選択性である。

【0028】

$$\%S_{C_2H_6} = \{ [(C_2H_6)_{out} - (C_2H_6)_{in}] / [(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}] \} \times 100$$

(実施例1)

200ppmのPdと必要量のセリウムを1:0~1:10のPd:Ce原子比を有するように含んだ触媒を、直径3.2mmの円筒状ペレットの形態のアルミナ担体に、触媒の細孔を充填するに足る、硝酸セリウム(III)六水和物と硝酸パラジウムとの水溶液の算出体積を含浸させることによって、および触媒の細孔を充填するに足る、硝酸セリウム(III)六水和物と硝酸パラジウムとの水溶液の算出体積を室温で噴霧することによって作製した。必要量の各金属化合物を有する触媒が得られるよう、溶液中のセリウムとパラジウムの濃度を調節した。いわゆる“初期湿潤(incipient wetness)”法によって担持触媒化合物を製造する方法は、当業者によく知られている。得られた物質を、空気中にて105 で3時間乾燥し、次いで空気中にて450 で4時間加熱して脱窒素を行った(すなわち、硝酸セリウムと硝酸パラジウムを酸化物化学種に転化させた)。触媒を、前述の“フロントエンド”条件下にて試験した。結果を表1に示す。各触媒に対し、クリーンアップ温度にて選択性を算出した。これらの結果から、促進剤が組み込まれていないパラジウム触媒と比較すると、LOT-CUTの操作性ウインドー(operability window)がより広いこと、また本発明の触媒を使用すると、エチレンに対する選択性ははるかに良好である、ということがわかる。

【0029】

(実施例2)

セリウムの代わりにガドリニウムを含有する触媒を、硝酸セリウム(III)六水和物の代わりに硝酸ガドリニウムの溶液(硝酸ガドリニウム(III)六水和物を使用して作製)を使用したこと以外は、実施例1に記載の方法によって作製した。Pd:Gd原子比は1:2であった。触媒を、前述の“フロントエンド”条件下にて試験した。結果を表2に示す。

【0030】

(実施例3)

セリウムの代わりにランタンを含有する触媒を、硝酸セリウム(III)六水和物の代わりに硝酸ランタンの溶液(硝酸ランタン六水和物を使用して作製)を使用したこと以外は、実施例1に記載の方法によって作製した。Pd:La原子比は1:2であった。触媒を、前述の“フ

ロントエンド”条件下にて試験した。結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

表1

触媒	促進剤	Pd:Ce 原子比	CUT (°C)	LOT (°C)	LOT-CUT (°C)	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 選択性
比較	ナシ	—	57	97	40	90.0
実施例 1a	Ce	1:0.1	53	95	42	92.3
実施例 1b	Ce	1:0.5	55	97	42	92.9
実施例 1c	Ce	1:1	58	108	50	93.4
実施例 1d	Ce	1:1.25	58	113	55	94.4
実施例 1e	Ce	1:2	58	115	57	96.3
実施例 1f	Ce	1:3	58	115	57	96.8
実施例 1g	Ce	1:4	58	80	22	83.4
実施例 1h	Ce	1:5	57	58	1	63.0

10

【0032】

20

【表2】

表2

触媒	促進剤	Pd:促進剤金属 (原子比)	CUT (°C)	LOT (°C)	LOT-CUT (°C)	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 選択性
比較	なし	—	57	97	40	90.0
実施例 2	Gd	1:2	57	102	45	94.3
実施例 3	La	1:2	58	110	52	95.1

30

【0033】

(実施例4)

400ppmのPdを含有する2種の触媒を作製した。1つ(4aで表示)は促進剤が組み込まれておらず、もう一つ(4bで表示)はセリウムを1:2のPd:Ce原子比にて含有した。実施例1に記載の一般的な方法にしたがって、アルミナ担体に硝酸パラジウム(および、存在する場合は硝酸セリウム)の水溶液を含浸させることによって触媒を作製した。触媒を、前述のテールエンド水素化条件下で試験した。

【0034】

触媒の試験(テールエンド条件)

20cm<sup>3</sup>の全触媒ペレットを315gの不活性アルミナ希釈剤と混合し、管状反応器中に装入した。触媒を、100%水素を使用して、20バールの圧力および5000hr<sup>-1</sup>のガス空間速度にて90で少なくとも3時間、その場で前処理し、次いで周囲温度に冷却しつつ窒素をパージしてから試験した。モデル供給ガス(テールエンド条件をシミュレートするように設計されている)を、2000hr<sup>-1</sup>のガス空間速度にて17バールゲージの圧力で反応器に供給した。供給ガスの組成は以下の通りであった。

40

【0035】

アセチレン/モル% 1.00

水素/モル% 1.05

エチレン/モル% 残部

アセチレンのクリーンアップを行うべく触媒床の温度を約5ほど上昇させた(T<sub>CUT</sub>)。

50

こうした温度上昇は、出口ガス中のアセチレン濃度が3ppmv以下になったときに行った。全てのガス組成物をガスクロマトグラフィーによって分析した。入口のアセチレンレベルと出口のアセチレンレベルを比較することによって、所定の温度( $T_n$ )でのアセチレンの転化率およびエチレン選択性を、前述のフロントエンド試験に関して得られている方法と式を使用して算出した。クリーンアップ温度における全ブテン生成量(1-ブテン、シス-2-ブテン、およびトランス-2-ブテンの合計)とさらに1,3-ブタジエン生成量を、下記のように算出した。

## 【0036】

ブテン生成量(ppmv)=(全ブテン)<sub>out</sub>-(全ブテン)<sub>in</sub>(ppmv)

および、1,3-ブタジエン生成量に対しては同様に

ブタジエン生成量(ppmv)=(ブタジエン)<sub>out</sub>-(ブタジエン)<sub>in</sub>(ppmv)

結果を表3に示す。これらの結果から、Ceで促進される触媒を使用すると、エチレン選択性がかなり改良されるということがわかる。過剰水素化によるエタンのレベルがより低くなることに加えて、 $C_4$ 化合物(ブタジエンとブテン)のレベルが大幅に減少する。これらの物質は供給ガス中に存在せず、 $C_2$ 化合物のオリゴマー化によって形成される。これらの物質は、触媒の不活性化を引き起こす“グリーンオイル”への前駆体であると思われる。

## 【0037】

## 【表3】

表3

触媒	Pd:Ce (原子比)	CUT (°C)	エタンの 生成量 (ppm)	ブテンの 生成量 (ppm)	ブタジエンの 生成量 (ppm)	$C_2H_4$ 選択性 (%)
4a(比較)	1:0	38	217	45	3466	97.8
4b	1:2	43	107	93	346	99.2

## 【手続補正書】

【提出日】平成18年2月3日(2006.2.3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素化可能な有機化合物の水素化に使用するのに適した触媒であって、チタニア、マグネシア、アルミナ、シリカ-アルミナ、アルミン酸カルシウムセメント、またはこれらの化合物の混合物から選択される担体物質に担持されたパラジウム化合物から本質的になり、ランタニドの化合物をさらに含有することを特徴とする触媒。

【請求項2】

担体がアルミナを含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

ランタニド化合物が、セリウムの化合物、ガドリニウムの化合物、またはランタンの化合物である、請求項1または請求項2記載の触媒。

【請求項4】

ランタニド化合物がセリウムの化合物である、請求項3に記載の触媒。

【請求項5】

パラジウムが、全触媒の重量の合計を基準としてPd金属として約50ppm~約1重量%の範囲のレベルで存在している、請求項1または請求項2に記載の触媒。

**【請求項 6】**

ランタニド化合物が、全触媒の重量の合計を基準としてランタニド金属として50～5000 ppmwの濃度にて存在する、請求項1または請求項2に記載の触媒。

**【請求項 7】**

水素化可能な有機化合物を含有するガス状供給物と水素との混合物を、請求項1または請求項2に記載の触媒上に通す工程を含む、水素化可能な有機化合物の水素化法。

**【請求項 8】**

前記水素化可能な有機化合物がアセチレン系化合物を含む、請求項7に記載の水素化法。

**【請求項 9】**

前記ガス状供給流れが、水素のほかに、半量未満のアセチレン系化合物と過半量のオレフィン系化合物を含有する、請求項8に記載の水素化法。

**【請求項 10】**

前記ガス状供給流れが、水素のほかに、半量未満のアセチレンと過半量のエチレンを含有する、請求項9に記載の水素化法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/GB2004/002262

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7	C07C/167	C07C/163 B01J23/63 B01J23/44
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C07C	B01J
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/068843 A1 (DAI WEI ET AL) 6 June 2002 (2002-06-06)  examples 1-15; tables 1,2,4,5 examples comparative,1,3 claims 1,12,17-24	1-3,6,7, 10,12, 13,16
X	IMAMURA H ET AL: "Hydrogenation behavior of propyne on supported Eu-Pd and Yb-Pd bimetallic catalysts with anomalous hydrogen uptake" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 303-304, May 2000 (2000-05), pages 514-519, XP004204411 ISSN: 0925-8388 abstract paragraphs '02.2!, '03.1!	1,2,9, 10,12, 13,16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 August 2004		23/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Holzwarth, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/GB2004/002262

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. H. MOON ET AL.: "Selective hydrogenation of acetylene on Pd/SiO <sub>2</sub> catalysts promoted with Ti, Nb and Ce oxides" CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, vol. 63, 30 November 2000 (2000-11-30), pages 183-188, XP002290968 abstract; table 1 paragraphs '02.1!, '03.1!	1,2, 6-13,16
A	US 2 946 829 A (MCCARTHY DONALD O ET AL) 26 July 1960 (1960-07-26) cited in the application	
A	US 2 909 578 A (ANDERSEN HOLGER C ET AL) 20 October 1959 (1959-10-20) cited in the application	
A	US 4 762 956 A (LIU XIN X ET AL) 9 August 1988 (1988-08-09) cited in the application	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
**PCT/GB2004/002262**

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2002068843	A1	06-06-2002	WO	03015916 A1	27-02-2003
US 2946829	A	26-07-1960	NONE		
US 2909578	A	20-10-1959	NONE		
US 4762956	A	09-08-1988	US	4940687 A	10-07-1990

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72) 発明者 ベイリー, スティーブン

イギリス国クリーブランド ティーエス 2 3 ・ 4 エイチエス, カウペン・ビューリー, ウッドバイン・コテージズ 3

(72) 発明者 ボン, レイモンド・ローレンティウス・キャサリーナ

オランダ国エヌエル - 7 1 2 3 エイシー・アールテン, シングルウェグ 1 2

(72) 発明者 ブース, ジョン・スチュアート

イギリス国ノース・ヨークシャー ティーエス 9 ・ 6 キューエイチ, グレート・エイトン, ラングバウアー・クロース 7

(72) 発明者 グリフィス, クライブ

イギリス国ウィルムズロー エスケイ 9 ・ 2 エイジー, デイヴィーランズ 8

(72) 発明者 ワトソン, マイケル・ジョン

イギリス国クリーブランド ティーエス 1 6 ・ 0 エヌキュー, イーグルスクリフ, メイフィールド・クレセント 2 1

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA00 BA01A BA01B BA02A BA03A BA04A BA06A BB02A BB02B

BC41A BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC44B BC72A BC72B CB04

EA02X EA02Y EB18X EB18Y EC16X EC17X FC08

4H006 AA02 AC23 BA08 BA25 BA34 BA55

4H039 CA29 CB10