(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5894284号
(P5894284)

(45)発行日　平成28年3月23日(2016.3.23)　(24)登録日　平成28年3月4日(2016.3.4)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/28	(2006.01)	B01J	31/28	Z
B01J 37/02	(2006.01)	B01J	37/02	101D
B01J 37/18	(2006.01)	B01J	37/18	
C07C 5/09	(2006.01)	C07C	5/09	
C07C 11/04	(2006.01)	C07C	11/04	

請求項の数 19　(全 30 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-536249 (P2014-536249)
(86)(22)出願日　平成24年10月19日 (2012.10.19)
(65)公表番号　特表2014-530753 (P2014-530753A)
(43)公表日　平成26年11月20日 (2014.11.20)
(86)国際出願番号　PCT/EP2012/070747
(87)国際公開番号　WO2013/057244
(87)国際公開日　平成25年4月25日 (2013.4.25)
審査請求日　平成26年6月10日 (2014.6.10)
(31)優先権主張番号　11185710.8
(32)優先日　平成23年10月19日 (2011.10.19)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　597109656
クラリアント・プロドゥクテ・（ドイチュラント）・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、６５９２９フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、５０
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(72)発明者　セスニ・ノルメン
ドイツ連邦共和国、８３０２２　ローゼンハイム、シュメラーストラーセ、７

最終頁に続く

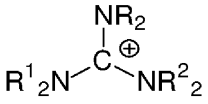
(54)【発明の名称】改善された特性を有する選択的水素化のための触媒組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
担体上に促進剤と一緒にまたは促進剤無しでＰｄを含む不均一系触媒であって、
触媒がイオン性液体（ＩＬ）でコーティングされており、及び
ＩＬコーティング無しの時の触媒のＢＥＴ表面積が９ｍ^2／ｇ以下である、
前記不均一系触媒。
【請求項２】
促進剤が、銀、金、亜鉛、スズ、鉛、ガリウム、カドミウム、ビスマス、カリウム及び銅、及びこれらの混合物の一つまたはそれ超から選択される、請求項１に記載の触媒。
【請求項３】
促進剤が銀である、請求項２に記載の触媒。
【請求項４】
ＩＬコーティング無しの触媒のＢＥＴ表面積が、１～９ｍ^2／ｇの範囲内である、請求項１～３のいずれか一つに記載の触媒。
【請求項５】
ＩＬコーティング無しの触媒の全細孔容積が、０．００５～０．０７ｍｌ／ｇの範囲である、請求項１～４のいずれか一つに記載の触媒。
【請求項６】
ＩＬコーティング無しの触媒の全重量に対するＰｄの全重量が、１０～１０００ｐｐｍの範囲である、請求項１～５のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項７】
パラジウムと促進剤の重量比が、１：５～３：１の範囲である、請求項１～６のいずれか一つに記載の触媒。
【請求項８】
イオン性液体が次式（Ｉ）の化合物である、請求項１～７のいずれか一つに記載の触媒。
【化１】

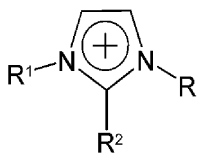
$[A]_n^+[Y]^{n-}$　　（Ｉ）

式中、
ｎは１または２であり；
［Ｙ］$^{n-}$は、テトラフルオロボレート（［BF_4］$^-$）、ヘキサフルオロホスフェート（［PF_6］$^-$）、ジシアナミド（［$N(CN)_2$］$^-$）、ハライド（Cl^-、Br^-、F^-、I^-）、ヘキサフルオロアンチモネート（［SbF_6］$^-$）、ニトレート（［NO_3］$^-$）、ニトライト（［NO_2］$^-$）、［$CuCl_4$］$^{2-}$、［$PdCl_4$］$^{2-}$もしくは［$AuCl_4$］$^-$などのアニオン性金属錯体、アセテート（［CH_3COO］$^-$）、トリフルオロアセテート（［F_3CCOO］$^-$）、ヘキサフルオロアルセネート（［AsF_6］$^-$）、スルフェート（［SO_4］$^{2-}$）、ハイドロジェンスルフェート（［HSO_4］$^-$）、アルキルスルフェート（［R’－SO_4］$^-$）、トシレート（［$C_7H_7SO_3$］$^-$）、トリフレート（［CF_3SO_3］$^-$）、ノナフレート（［$C_4F_9SO_3$］$^-$）、トリパーフルオロエチレントリフルオロホスフェート（［$PF_3(C_2F_5)_3$］$^-$）、トリシアノメチド（［$C(CN)_3$］$^-$）、テトラシアノボレート（［$B(CN)_4$］$^-$、チオシアネート（［SCN］$^-$）、カーボネート（［CO_3］$^{2-}$）、カルボキシレート（［R’－COO］$^-$）、スルホネート（［R’SO_3］$^-$）、ジアルキルホスフェート（［R’PO_4R’’］$^-$）、アルキルホスホネート（［R’HPO_3］$^-$）、及びビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどのビススルホニルイミド（［（R’－SO_2）$_2$N］$^-$）からなる群から選択され；
R’及びR’’は、同一かもしくは異なり、それぞれ１～１２個の炭素原子を含む線状もしくは分枝状の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基、またはC_5－C_{18}－アリール、C_5－C_{18}－アリール－C_1－C_6－アルキルもしくはC_1－C_6－アルキル－C_5－C_{18}－アリール基を表し、これらはハロゲン原子で置換されていることができ；そして［A］$^+$は、式［$NR^1R^2R^3R$］$^+$の第四アンモニウムカチオン、式［$PR^1R^2R^3R$］$^+$のホスホニウムカチオン、式［SR^1R^2R］$^+$のスルホニウムカチオン、次式（ＩＩ）のグアジニウムカチオン、
【化２】



（ＩＩ）

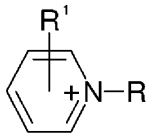
次式（ＩＩＩ）のイミダゾリウムカチオン、
【化３】



（ＩＩＩ）

（ここで、イミダゾールコアは、C_1－C_6－アルキル、C_1－C_6－アルコキシ、C_1－C_6－アミノアルキル、C_5－C_{12}－アリール及びC_5－C_{12}－アリール－C_1－C_6－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）
次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン、

【化４】

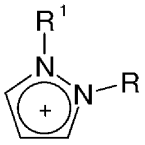


（ＩＶ）

（ここで、ピリジンコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

次式（Ｖ）のピラゾリウムカチオン、

【化５】

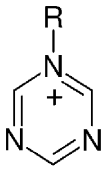


（Ｖ）

（ここで、ピラゾールコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基で追加的に置換されていてもよい）

次式（ＶＩ）のトリアゾリウムカチオン、

【化６】

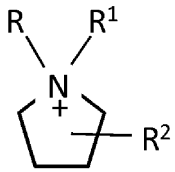


（ＶＩ）

（式中、トリアゾールコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

及び次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン、

【化７】



（ＶＩＩ）

（ここで、ピロリジニウムコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

からなる群から選択され；

Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、互いに独立して、水素；炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基（これには、ＮＨ、Ｏ及び／またはＳの一つもしくは二つが割り込んでいてもよい）；３～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子を有するヘテロアリール基（ここで、ヘテロアリール基は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及びハロゲン原子から選択される一つまたはそれ超の基で置換されていることができる）；３～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子をヘテロアリール部分に有するヘテロアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（ここで、ヘテロアリール部分は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基

及びハロゲン原子から選択される少なくとも一つの基で置換されていることができる）；ｎ＝１～５０，０００の式［－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ］$_n$Ｒ^{a}のポリエーテル（ここで、Ｒ^{a}は、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基からなる群から選択される）；炭素原子数５～１２のアリール基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；アリール部分中に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択され；そして

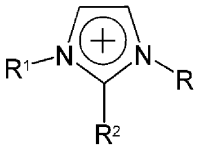
Ｒは、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基；４～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子をヘテロアリール部分中に有するヘテロアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；及びアリール部分中に４～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択される。

【請求項９】

イオン性液体が式（Ｉ）の化合物であって、式中、

［Ａ］$^+$が、式［ＮＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}Ｒ］$^+$の第四アンモニウムカチオン、次式（ＩＩＩ）のイミダゾリウムカチオン、

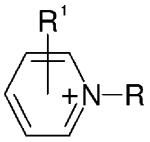
【化８】



（ＩＩＩ）

次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン、

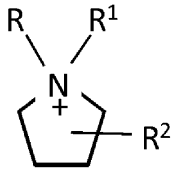
【化９】



（ＩＶ）

及び次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン、

【化１０】



（ＶＩＩ）

からなる群から選択され、

Ｒ、Ｒ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}が、互いに独立して、水素；線状もしくは分枝状Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$－アルキル基；線状もしくは分枝状（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキルオキシ）－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基；及びアリール部分中に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基からなる群から選択され、これらは、一つまたはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい、

請求項８に記載の触媒。

【請求項１０】

イオン性液体が式（Ｉ）の化合物であり、式中、

［Ａ］$^+$が、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルピリジニウム、１－ブチル－１－メチルピロリジニウム、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－メチル－３－オクチルイミダゾリ

ウムトリフレート、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、及びトリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウムからなる群から選択され；及び
［Ｙ］$^{n-}$が、トリフレート、エチルスルフェート、トリシアノメタン、メチルスルフェート、オクチルスルフェート、テトラフルオロボレート、メチルホスホネート、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、テトラシアノボレート、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、及びジシアナミドからなる群から選択される、
請求項９に記載の触媒。
【請求項１１】
イオン性液体が、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルフェート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリフレート、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムメチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムオクチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムメチルホスホネート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラシアノボレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレート、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、トリブチルメチルアンモニウムジシアナミド、トリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及びこれらの混合物から選択される、請求項９または１０に記載の触媒。
【請求項１２】
ＩＬコーティング無しの触媒の全重量に対するイオン性液体の量が、０．１～１０重量％である、請求項１～１１のいずれか一つに記載の触媒。
【請求項１３】
次のステップ、すなわち
ａ）９ｍ^2／ｇ以下のＢＥＴ表面積を有する、担体上に促進剤と一緒にまたは促進剤無しでＰｄを含む不均一系触媒を用意するステップ、
ｂ）前記触媒を、イオン性液体と溶媒との混合物でコーティングするステップ、及び
ｃ）前記触媒のコーティングの最中またはその後に溶媒を除去するステップ、
を含む、請求項１～１２のいずれか一つに記載の触媒組成物の製造方法。
【請求項１４】
ステップｂ）の前またはステップｃ）の後に不均一系触媒を還元する追加のステップを含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
コーティングステップｂ）が、流動床コーティングによってまたは溶液もしくは懸濁液を用いた含浸を介したコーティングによって行われる、請求項１３または１４に記載の方法。
【請求項１６】
アセチレンの選択的水素化における、請求項１～１２のいずれか一つに記載の触媒の使

用。
【請求項１７】
気相または液相でのアセチレンの選択的水素化における、請求項１～１２のいずれか一つに記載の触媒の使用。
【請求項１８】
アセチレンの選択的水素化方法であって、請求項１～１２のいずれか一つに記載の触媒で前記水素化を触媒することを含む前記方法。
【請求項１９】
フロントエンド混合オレフィン供給物流中でのアセチレンの選択的水素化方法であって、請求項１～１２のいずれか一つに記載の触媒で前記水素化を触媒することを含む前記方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、≦９ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積及び触媒表面に施されたイオン性液体を有する不均一系触媒を含む、選択的水素化用、例えば気相でのアセチレンの選択的水素化用の触媒組成物に関する。この触媒組成物は、例えば所望の生成物への改善された選択性及びより良好な熱安定性などの改善された特性を有する。
【背景技術】
【０００２】
エチレン及びプロピレンは、例えばポリエチレンまたはポリプロピレンなどのプラスチックの製造のための重要なモノマーである。エチレン及びプロピレンは、主に、炭化水素の熱分解または接触分解を用いて石油または石油製品から誘導される。しかし、分解プロセスを用いて誘導されたエチレンまたはプロピレンは、アセチレンまたはメチルアセチレン（プロピン）などのアセチレン系化合物を望ましくない高い割合で含み、これらは、下流のエチレンまたはプロピレンの重合に悪影響を及ぼす恐れがある。それ故、重合の前に、エチレンまたはプロピレンからできるだけアセチレン系化合物を除去しなければならない。
【０００３】
エチレンの重合には典型的には、例えばアセチレン濃度を１ｐｐｍ未満の値に低めなければならない。このためには、アセチレンを選択的に水素化してエチレンにする。触媒と水素化プロセスには高い要求が課せられる。一方で、アセチレンはエチレンへの転化によってできるだけ完全に除去しなければならず、他方で、エチレンからエタンへの水素化は防がなければならない、すなわち“選択的水素化”を達成する必要がある。この結果を保証するために、水素化は、いわゆる“クリーンアップ（ｃｌｅａｎ－ｕｐ）温度及びいわゆる“ランナウェイ（ｒｕｎ－ａｗａｙ）”温度によって定められる温度範囲内で行われる。本発明に関連して、“クリーンアップ”温度とは、アセチレンからエチレンへの相当の水素化が観察され始める温度と解され、他方で、“ランナウェイ”温度とは、エチレンからエタンへの相当な水素化が始まる温度と解される。上記温度は、アセチレン、エチレン及び水素を含む所定のガス混合物の水素消費量を、例えば、温度に依存して測定することで決定することできる。
【０００４】
炭化水素流中でアセチレンからエチレンへの選択的水素化のための商業的な触媒としては、しばしば促進剤として銀を用いたパラジウムシェル触媒が主に使用される。パラジウム及び銀は不活性で耐熱性の基材上に担持される。これらの触媒の製造は、パラジウム及び銀の適当な塩、例えば硝酸パラジウム及び硝酸銀を、水溶液の形で基材に施用（含浸）することによって行われる。含浸は、パラジウム化合物溶液と銀化合物溶液を用いてそれぞれ別個のステップで行うことができる。しかし、パラジウム化合物の溶液及び銀化合物の溶液を、単一の含浸ステップの間に同時に基材に施用することも可能である。含浸された基材は、次いでか焼して、銀を酸化銀にまたはパラジウムを酸化パラジウムに転化し、

次いで触媒を活性形に変えるために還元に付す。反応の間、銀及びパラジウムは、酸化状態“ゼロ”に変わると考えられる。

【０００５】

ＤＥ３１１９８５０Ａ１（特許文献１）は、炭化水素混合物中で少なくとも４個の炭素原子を有するジオレフィンを選択的に水素化する方法を開示している。水素化は、パラジウム及び銀を含む触媒上で水素を用いて行われる。触媒の銀／パラジウム重量比は０．７：１～３：１である。この触媒の製造は、パラジウム及び銀塩の水溶液で基材を共含浸することによって行われる。

【０００６】

ＵＳ５，６４８，５７６Ａ（特許文献２）は、アセチレン系炭化水素（C_2～C_3）を選択的に気相水素化して対応するエチレン系炭化水素にする方法を開示している。触媒の製造は、各々の金属塩の水溶液を用いて基材を共含浸することによって実現される。

【０００７】

ＥＰ００６４３０１Ａ１（特許文献３）は、アセチレンを選択的に気相水素化するための触媒を提案している。この触媒の製造は、パラジウム及び銀を二段階で施用することによって実現される。

【０００８】

ＥＰ０７８０１５５Ａ１（特許文献４）は、水素化触媒の製造方法を記載しており、この際、含窒素酸中の硝酸パラジウム及び硝酸銀の各溶液が基材の含浸に使用される。

【０００９】

上記のＰｄ／Ａｇ触媒の他に、パラジウムをベースとする幾つかの他の触媒が開示されており、これらもまた、向上した選択性を及び一部では向上した活性をも提供するものであり、Ｐｄ／Ｚｎ、Ｐｄ／Ｃｄ、Ｐｄ／Ｇａ及びＰｄ／Ａｕなどが挙げられる。後者の触媒ファミリーは、主に、高い“ランナウェイ”温度を特色とする。

【００１０】

Ｗａｓｓｅｒｓｃｈｅｉｄ及びＫｅｉｍ，“Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ Ｃｈｅｍｉｅ”２０００，１１２，３９２６－３９４５頁（非特許文献１）の定義によると、イオン性液体は塩であり、すなわち、低温、通常は１００℃未満の温度で溶融する、アニオンとカチオンとの対外的に中性の化合物である。それ故、イオン性液体は、低温で既に液状である。加えて、これらは一般的に不燃性であり、そして極めて低い蒸気圧を有する。それらのカチオン及びアニオンの構造はバリエーションの範囲が広いために、それらの物理的及び化学的特性は広い範囲で変化し得る。

【００１１】

不均一系触媒を少量のイオン性液体でコーティングするというコンセプトは、Ｊｅｓｓら及びＣｌａｕｓら［Ｕ．Ｋｅｒｎｃｈｅｎ，Ｂ．Ｅｔｚｏｌｄ，Ｗ．Ｋｏｒｔｈ，Ａ．Ｊｅｓｓ，Ｃｈｅｍ．Ｅｎｇ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．２００７，３０，９８５－９９４（非特許文献２）；Ｊ．Ａｒｒａｓ，Ｍ．Ｓｔｅｆｆａｎ，Ｙ．Ｓｈａｙｅｇｈｉ，Ｐ．Ｃｌａｕｓ，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．２００８，４０５８－４０６０（非特許文献３）］によって既に開示されている。どちらの場合も、コーティングしていない触媒で可能なものと比べて、シトラールの水素化またはジオレフィンの水素化の目的とする反応において所望の生成物への向上した選択性を達成することができている。この触媒ファミリーは、著者らによって、ＳＣＩＬＬ（Ｓｏｌｉｄ Ｃａｔａｌｙｓｔ ｗｉｔｈ Ｉｏｎｉｃ Ｌｉｑｕｉｄ Ｌａｙｅｒ（イオン性液体層を備えた固形触媒））触媒とも称されている。

【００１２】

ＵＳ２００８／０２６９５３３Ａ１（特許文献５）は、イオン性液体でコーティングされた担持型Ｐｄナノパーティクルを用いた、共役ジエンの選択的モノ水素化を記載している。

【００１３】

国際特許出願ＷＯ２００７／１２４８９６（特許文献６）は、好ましくは１０～３００m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する不均一系触媒に関する。これらの触媒は、イオン性液体

で覆ってよく、そして不飽和環状化合物の選択的水素化に使用される。
【００１４】
イオン性液体でコーティングされた不均一系触媒を含むエチレンが同時に存在する状態でアセチレンを選択的に水素化するための触媒系も既に開示されている［Ｍ．Ｒｕｔａ，Ｇ．Ｌａｕｒｅｎｃｚｙ，Ｐ．Ｊ．Ｄｙｓｏｎ，Ｌ．Ｋｉｗｉ－Ｍｉｎｓｋｅｒ，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ２００８，１１２，１７８１４－１７８１９（非特許文献４）］。しかし、これらの触媒は、製造に費用がかかり過ぎるために工業的な使用に適していない支持体材料を用いて調製される。また記載された収量は、実現可能と言うにはほど遠いものである。
【００１５】
これまで開示された例の全てでは、高い比表面積及び適当な細孔容積を持つ支持体材料が使用された。触媒表面全体の平らなコーティングを達成し、そうして最良の可能な効果（選択性の向上など）を達成するためには、比較的多量のイオン性液体が必要である（不均一系触媒の初期重量に対し１０～１７重量％）。これは、しばしば、触媒の実質的な孔充填及びこれと結びついた低下した活性という結果となる。イオン性液体はまた高額であり、その結果、触媒調合全体にとって実質的な追加のコストを生むことになる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１６】
【特許文献１】ＤＥ３１１９８５０Ａ１
【特許文献２】ＵＳ５，６４８，５７６Ａ
【特許文献３】ＥＰ００６４３０１Ａ１
【特許文献４】ＥＰ０７８０１５５Ａ１
【特許文献５】ＵＳ２００８／０２６９５３３Ａ１
【特許文献６】国際特許出願ＷＯ２００７／１２４８９６
【非特許文献】
【００１７】
【非特許文献１】Ｗａｓｓｅｒｓｃｈｅｉｄ及びＫｅｉｍ，“Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ Ｃｈｅｍｉｅ”２０００，１１２，３９２６－３９４５頁
【非特許文献２】Ｕ．Ｋｅｒｎｃｈｅｎ，Ｂ．Ｅｔｚｏｌｄ，Ｗ．Ｋｏｒｔｈ，Ａ．Ｊｅｓｓ，Ｃｈｅｍ．Ｅｎｇ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．２００７，３０，９８５－９９４
【非特許文献３】Ｊ．Ａｒｒａｓ，Ｍ．Ｓｔｅｆｆａｎ，Ｙ．Ｓｈａｙｅｇｈｉ，Ｐ．Ｃｌａｕｓ，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．２００８，４０５８－４０６０
【非特許文献４】Ｍ．Ｒｕｔａ，Ｇ．Ｌａｕｒｅｎｃｚｙ，Ｐ．Ｊ．Ｄｙｓｏｎ，Ｌ．Ｋｉｗｉ－Ｍｉｎｓｋｅｒ，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ２００８，１１２，１７８１４－１７８１９
【発明の概要】
【００１８】
触媒活性を維持しつつまたは向上さえも達成しながら、アセチレン系炭化水素の水素化のためのＰｄ／促進剤触媒の選択性を更に向上することについての要望があいかわらず存在している。
【００１９】
それ故、本発明の課題は、アセチレン系炭化水素の水素化のための高い選択性及び活性を持った触媒を提供することである。
【００２０】
驚くべきことに、少量のイオン性液体（ＩＬ）でコーティングされた、≦９ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する慣用の不均一系触媒が、高い活性を保持しながらも、不飽和炭化水素の水素化における改善された選択性などの改善された特性を有することが見出された。
【００２１】
本発明の触媒系では、アセチレンをエチレンに転化するための≦９ｍ^2／ｇのＢＥＴ表

面積を有する既知の予め調製された触媒を、一種（または一種超）のイオン性液体でコーティングする。生じる触媒調合物は、エチレンが豊富なガス流中でのアセチレンの水素化の間に非常に高い選択性を有し、更に、驚くべきことに、より高い“ランナウェイ”温度を特徴とする。本発明の触媒調合物は、更に、これらの有利な効果を達成するために、非常に少量のイオン性液体を使用してよい（触媒の重量の≦３％の範囲）。触媒活性の損失は非常に少ない。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

コーティングに使用される予め調製された触媒とは、既に上述したように、担持型パラジウムシェル触媒であり、これは、好ましくは、少なくとも一種の更なる促進剤、例えば銀、金、亜鉛、スズ、鉛、ガリウム、カドミウム、銅、ビスマスまたはカリウムを含む。好ましい促進剤は、銀、金及び亜鉛、中でも銀である。好ましい金属または金属合金シェル厚は１００～５００μｍの範囲である。イオン性液体は除いた触媒の全重量に対するＰｄ金属含有率は、好ましくは１０～１０００ｐｐｍの範囲、より好ましくは５０～５００ｐｐｍの範囲である。所望の目的の反応のためには、触媒は、成形体、例えばタブレット、リング、トリホール（ｔｒｉ－ｈｏｌｅｓ）、押出物などとして、あるいはグラニュールまたは粉末として使用される。パラジウムと促進剤金属との重量比は、例えば、１：５～３：１の範囲、好ましくは１：４～２：１の範囲、特に好ましくは１：３～１：１の範囲にある。

【００２３】

適当なキャリア基材は、Al_2O_3、SiO_2、アルモシリケート、TiO_2、ZrO_2、ＺｎＯ、ＭｇＯ、Fe_2O_3及びCeO_2、またはこれらの混合物である。活性または選択性を高めるためには、基材は、更に、次の元素、すなわちＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ及び／またはＢａの少なくとも一つでドープされていることができる。Ｎａ、Ｋ及び／またはＣａが特に適している。

【００２４】

コーティングされていない触媒のＢＥＴ表面積は≦９m^2／ｇであり、好ましくは１～９m^2／ｇの範囲、より好ましくは２～８m^2／ｇの範囲、特に好ましくは３～５m^2／ｇの範囲である。表面積の測定は、触媒及び触媒キャリアの表面積の標準的な試験方法であるＡＳＴＭ　Ｄ３６６３に従い行うことができる。

【００２５】

ＩＬコーティングが施されていない触媒の全細孔容積（１９９８年２月版のＤＩＮ６６１３４（N_2吸着法）に従い測定）は、好ましくは、０．００５～０．０７ｍｌ／ｇの範囲、より好ましくは０．００７～０．０４ｍｌ／ｇの範囲、特に好ましくは０．００９～０．０２ｍｌ／ｇの範囲である。

【００２６】

本発明の担持型イオン性液体相触媒組成物の調製に使用するための適当な予め調製された触媒には、商業的に入手可能な任意の担持型ＰｄまたはＰｄ／Ａｇ触媒、例えばＳｕｅｄ－Ｃｈｅｍｉｅ，ＡＧ，Ｍｕｎｉｃｈ，Ｇｅｒｍａｎｙ、ＢＡＳＦ、Ｊｏｈｎｓｏｎ－Ｍａｔｈｅｙなどから供給される触媒などが挙げられる。

【００２７】

本発明の触媒組成物の製造のためには、予め調製された触媒にイオン性液体を負荷させる。これに使用するべきイオン性液体は特に制限されず、原則的に、この目的に適した全ての既知のイオン性液体を使用することができる。本発明で使用する好ましいイオン性液体は、次式（Ｉ）の化合物である：

【００２８】

【化１】

$[A]_n^+[Y]^{n-}$　　（Ｉ）

式中、

ｎは１または２であり、

［Ｙ］$^{n-}$は、テトラフルオロボレート（［BF_4］$^-$）、ヘキサフルオロホスフェート（［PF_6］$^-$）、ジシアナミド（［$N(CN)_2$］$^-$）、ハライド（Cl^-、Br^-、F^-、I^-）、ヘキサフルオロアンチモネート（［SbF_6］$^-$）、ニトレート（［NO_3］$^-$）、ニトライト（［NO_2］$^-$）、アニオン性金属錯体、例えば［$CuCl_4$］$^{2-}$、［$PdCl_4$］$^{2-}$もしくは［$AuCl_4$］$^-$、アセテート（［CH_3COO］$^-$）、トリフルオロアセテート（［F_3CCOO］$^-$）、ヘキサフルオロアルセネート（［AsF_6］$^-$）、スルフェート（［SO_4］$^{2-}$）、ハイドロジェンスルフェート（［HSO_4］$^-$）、アルキルスルフェート（［R’－SO_4］$^-$）、トシレート（［$C_7H_7SO_3$］$^-$）、トリフレート（［CF_3SO_3］$^-$）、ノナフレート（［$C_4F_9SO_3$］$^-$）、トリパーフルオロエチレントリフルオロホスフェート（［$PF_3(C_2F_5)_3$］$^-$）、トリシアノメチド（［$C(CN)_3$］$^-$）、テトラシアノボレート（［$B(CN)_4$］$^-$、チオシアネート（［SCN］$^-$）、カーボネート（［CO_3］$^{2-}$）、カルボキシレート（［R’－COO］$^-$）、スルホネート（［R’SO_3］$^-$）、ジアルキルホスフェート（［R’PO_4R’’］$^-$）、アルキルホスホネート（［R’HPO_3］$^-$）及びビススルホニルイミド（［$(R'-SO_2)_2N$］$^-$）、例えばビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドからなる群から選択され、

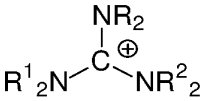
ここでR’及びR’’は、同一かまたは異なり、そしてそれぞれ、１～１２個の炭素原子を含む線状もしくは分枝状の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基、またはC_5－C_{18}－アリール、C_5－C_{18}－アリール－C_1－C_6－アルキル、またはC_1－C_6－アルキル－C_5－C_{18}－アリール基を表し、これらはハロゲン原子で置換されていてもよく；

そして

［Ａ］$^+$は、式［$NR^1R^2R^3R$］$^+$の第四アンモニウムカチオン、式［$PR^1R^2R^3R$］$^+$のホスホニウムカチオン、式［SR^1R^2R］$^+$のスルホニウムカチオン、次式（ＩＩ）のグアジニウムカチオン、

【００２９】

【化２】

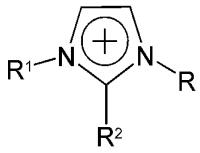


（ＩＩ）

次式（ＩＩＩ）のイミダゾリウムカチオン

【００３０】

【化３】



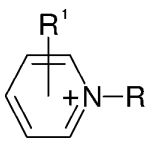
（ＩＩＩ）

（ここでイミダゾールコアは、C_1－C_6－アルキル、C_1－C_6－アルコキシ、C_1－C_6－アミノアルキル、C_5－C_{12}－アリール、及びC_5－C_{12}－アリール－C_1－C_6－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン

【００３１】

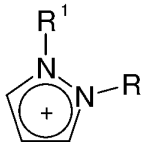
【化４】



（ＩＶ）

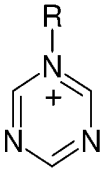
（ここで、ピリジンコアは、C_1－C_6－アルキル、C_1－C_6－アルコキシ、C_1－C_6－アミノアルキル、C_5－C_{12}－アリール、及びC_5－C_{12}－アリール－C_1－C_6－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていても

よい）
次式（Ｖ）のピラゾリウムカチオン
【００３２】
【化５】



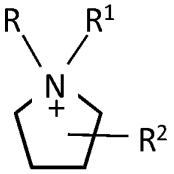
（Ｖ）

（ここでピラゾールコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール、及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）
次式（ＶＩ）のトリアゾリウムカチオン
【００３３】
【化６】



（ＶＩ）

（ここでトリアゾールコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール、及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）
及び、次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン
【００３４】
【化７】



（ＶＩＩ）

（ここでピロリジニウムコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール、及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）
からなる群から選択され、
前記式中、
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、及びＲ^{3}は、互いに独立して、水素；　炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基（これには、ＮＨ、Ｏ及び／またはＳの一つもしくは二つが割り込んでいてもよい）；　３～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子を有するヘテロアリール基（ここで、このヘテロアリール基は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及びハロゲン原子から選択される一つまたはそれ超の基で置換されていることができる）；　３～８個の炭素原子及びヘテロアリール部分にＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子を有するヘテロアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（ここで、このヘテロアリール部分は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及びハロゲン原子から選択される少なくとも一つの基で置換されていることができる）；　ｎが１～５０，０００の式［－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｏ］$_{n}$Ｒ^{a}のポリエーテル（ここでＲ^{a}は、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂

肪族もしくは脂肪環式アルキル基からなる群から選択される）；　炭素原子数５～１２のアリール基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；　アリール部分に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択され、そしてＲは、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基；　４～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子をヘテロアリール部分中に有するヘテロアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；　及びアリール部分中に４～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基（これは一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択される。

【００３５】

本発明で使用する他の好ましいイオン性液体は、次式（Ｉ）を有する化合物である。

【００３６】

【化８】

$[A]_n^+[Y]^{n-}$　（Ｉ）

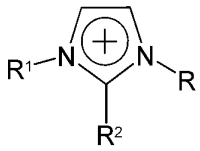
式中、

ｎ及び［Ｙ］$^{n-}$は上で定義した通りであり、そして

［Ａ］$^+$は、式［ＮＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}Ｒ］$^+$の第四アンモニウムカチオン、次式（ＩＩＩ）のイミダゾリウムカチオン、

【００３７】

【化９】

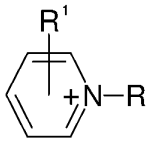


（ＩＩＩ）

次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン、

【００３８】

【化１０】

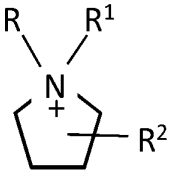


（ＩＶ）

及び次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン、

【００３９】

【化１１】



（ＶＩＩ）

からなる群から選択され、

前記式中、Ｒ、Ｒ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、互いに独立して、水素；　線状もしくは分枝状Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$－アルキル基；　線状もしくは分枝状（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキルオキシ）－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基；　及びアリール部分中に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基からなる群から選択され、これらは一つもしくはそれ超のＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

【００４０】

本発明の担持型イオン性液体相触媒を製造するのにより好ましいイオン性液体には、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルフェート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリフレート、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムメチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムオクチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムメチルホスホネート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラシアノボレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレート、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、トリブチルメチルアンモニウムジシアナミド、トリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及びこれらの混合物などが挙げられる。

【００４１】

より好ましいイオン性液体には、更に、式（Ｉ）で表され、式中［Ａ］$^{+}$が、１－ブチル－１－メチルピロリジニウム、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルピリジニウム、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウム、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウム、及びこれらの混合物からなる群から選択され、そして［Ｙ］$^{n-}$が、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ジシアナミド、エチルスルフェート、メチルホスホネート、メチルスルフェート、オクチルスルフェート、テトラシアノボレート、テトラフルオロボレート、トリシアノメタン、トリフレート、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものなどが挙げられる。

【００４２】

本発明で使用するのに特に好ましいイオン性液体は、式（Ｉ）で表され、ｎが１である化合物、すなわち［Ａ］$^{+}$［Ｙ］$^{-}$である。

【００４３】

本発明の触媒組成物の製造のためには、イオン性液体または複数種のイオン性液体の混合物を、目的に適した溶媒、例えば水、アルコール、アセトンなど、または溶媒混合物中に溶解または懸濁し、そしてノズルを用いて、反応チャンバ内部で、既に予め調製した触媒上に連続的に付与する。このためには、溶媒は、プロセスの間、反応チャンバから連続的に除去される。基材の平らなコーティングを達成するためには、基材材料を、流動床コーティングとして知られるプロセスにおいてプロセスガスを介して、または溶液もしくは懸濁液での含浸を介して、連続的に流動させる。他の適当なコーティング法は、ディップコート法、または噴霧ピストルもしくは噴霧乾燥ピストルを用いた噴霧塗布法である。

【００４４】

イオン性液体は除いた触媒の全重量に対するイオン性液体の量は、例えば０．１～１０重量％、好ましくは０．２～３重量％、最も好ましくは０．３～１．５重量％である。

【００４５】
コーティング技術を用いたイオン性液体の施用の他、これは、溶液または懸濁液での含浸によっても施用することができる。このためには、イオン性液体または複数種のイオン性液体の混合物を、適当な溶媒（または混合物）中に溶解または懸濁し、次いで予め調製した触媒と接触させる。次いで、溶媒を、減圧下にまたは高められた温度下に（またはその両方で）、あるいは空気中に放置して、あるいはガス流を用いて除去する。溶媒の使用量は、使用する触媒の細孔容積に等しいかあるいはそれより少ないかまたは多いことができる。
【００４６】
イオン性液体の使用量は、使用する触媒の細孔容積に等しいかまたはそれより少ない。イオン性液体の施用の後、所望の量のイオン性液体でコーティングされた外側が乾燥した固形物の状態で残る。生じる触媒組成物の細孔容積は、イオン性液体の体積によって減らされる。触媒の全重量に対して、０．１～５重量％、好ましくは０．２～３重量％、特に好ましくは０．３～１．５重量％のイオン性液体が使用される。巨視的な基材の形体、すなわちボディ、グラニュールまたは粉末上へのイオン性液体の分配は、コーティング条件を選択することによって自由に調節可能である。条件の選択に依存して、いわゆるエッグシェル、エッグホワイト、エッグヨークの形成が、またはイオン性液体の均一な分配が基材上で起こり得る。加えて、イオン性液体の任意の濃度勾配を基材上で生じさせることができる。イオン性液体は、好ましくは、薄いシェルとして基材表面に施用される。本発明の基材表面上でのイオン性液体のシェル厚は、通常は１０～２０００μｍの範囲、好ましくは２０～１０００μｍの範囲、特に好ましくは５０～２５０μｍの範囲である。
【００４７】
生ずる触媒は、目的の反応を制限することなく使用することができる。触媒の活性化に必要な金属パーティクルの還元は、イオン性液体でのコーティングの前に、またはその後のいずれでも行うことができる。
【００４８】
触媒は、例えば、イオン性液体でコーティングする前に還元することができる。これに使用するべき方法は当業者には既知であり、そして例えば、湿式化学方法、例えば$NaBH_4$、$LiAlH_4$、ヒドラジン（水和物）、次亜リン酸塩、ギ酸、またはこれの塩（ギ酸塩）などの還元を介した湿式化学法などが挙げられ得る。加えて、還元は、５０～２００℃の温度範囲、好ましくは８０～１２０℃の温度で水素（不活性ガスを含む全ての混合物中で、好ましくはN_2中５％で）を用いて気相で行うことができる。
【００４９】
このようして得られた還元された金属パーティクルは、通常は、１～３０ｎｍの範囲、好ましくは１～１０ｎｍの範囲、特に好ましくは２～８ｎｍの範囲の直径を有する。
【実施例】
【００５０】
例１
サンプルＡは、４．０m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する１～２ｍｍアルミナ球体上に０．０１７重量％のＰｄを含む。サンプルＡを作るために、１１００ｇのアルファアルミナを、７０℃に加熱した１０７５ｍＬの$PdCl_2$溶液（０．１７８ｍｇ　Ｐｄ／ｍＬ）に加えた。キャリアを溶液中に１時間浸漬した後、溶液を排出し、次いで触媒を、室温の脱イオン水を用いて浸漬時間５分間で、１０回洗浄した。最後の洗浄の後に、触媒を、マッフル炉内で、空気中５６５℃で４時間、か焼した。
【００５１】
サンプルＡ１は、０．５重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１を調製するために、サンプルＡ（５１６．０ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２３２μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そし

て５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５２】

サンプルＡ２は、０．５重量％のＢＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＡ上に加えることによって調製した。サンプルＡ２を調製するために、サンプルＡ（４７６．３ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレートの水溶液（２１４μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５３】

サンプルＡ３は、０．５重量％のＢＭＰｒ［ＯＴｆ］（１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリフレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ３を調製するために、サンプルＡ（４９９．７ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリフレートの水溶液（２２５μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５４】

サンプルＡ４は、０．５重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＡ上に添加することよって調製した。サンプルＡ４を調製するために、サンプルＡ（５２８．８ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレートの水溶液（２３８μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５５】

サンプルＡ５は、０．５重量％のＢＭＩＭ［BF_4］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ５を調製するためには、サンプルＡ（５０８．２ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートの水溶液（２２９μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５６】

サンプルＡ６は、０．５重量％のＢＭＩＭ［$MeSO_4$］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムメチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ６を調製するためには、サンプルＡ（５１１．８ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムメチルスルフェートの水溶液（２３０μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５７】

サンプルＡ７は、０．５重量％のＢＭＩＭ［$C_8H_{17}SO_4$］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムオクチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ７を調製するためには、サンプルＡを、インシピエントウェットネスによって、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムオクチルスルフェートの水溶液（２１８μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５８】

サンプルＡ８を、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ８を調製するためには、サンプルＡ（５０９．９ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレートの水溶液（２２９μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００５９】
サンプルＡ９は、０．５重量％のＥＭＰｙ［ＥｔＳＯ$_4$］（１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ９を調製するためには、サンプルＡ（５０４．０ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルフェートの水溶液（２２７μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６０】
サンプルＡ１０は、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＭｅＰＯ$_3$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムメチルホスホネート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１０を調製するために、サンプルＡ（５１７．１ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムメチルホスホネートの水溶液（２３３μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６１】
サンプルＡ１１は、０．５重量％のＢＭＩＭ［Ｃ（ＣＮ）$_3$］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１１を調製するために、サンプルＡ（５０４．０ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、２－ブタノン中の１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの溶液（２２７μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６２】
サンプルＡ１２は、０．５重量％のＢＭＩＭ［ＮＴｆ$_2$］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１２を調製するために、サンプルＡ（５１３．４ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、２－ブタノン中の１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの溶液（２３１μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６３】
サンプルＡ１３は、０．５重量％のＭＯＩＭ［ＯＴｆ］（１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１３を調製するために、サンプルＡ（５０２．１ｍｇ）を、インシピエントウェットネスによって、２－ブタノン中の１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレートの溶液（２２６μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）で含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６４】
サンプルＡ１４は、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＮＴｆ$_2$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１４を調製するために、サンプルＡ（４９０．３ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの溶液（２２０μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００６５】
サンプルＡ１５は、０．５重量％のＥＭＩＭ［Ｂ（ＣＮ）$_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１５を調製するために、サンプルＡ（５０４．８ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラシアノボレートの溶液（２２７μＬ、

１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００６６】

サンプルＡ１６は、０．５重量％のＥＭＩＭ［$PF_3(C_2F_5)_3$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１６を調製するために、サンプルＡ（５１４．４ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェートの溶液（２３１μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００６７】

サンプルＡ１７は、０．５重量％のＥＭＰｙ［NTf_2］（１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１７を調製するために、サンプルＡ（５３１．６ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの溶液（２３９μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００６８】

サンプルＡ１８は、０．５重量％のＢＭＰｒ［NTf_2］（１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１８を調製するために、サンプルＡ（５１２．５ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの溶液（２３０μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００６９】

サンプルＡ１９は、０．５重量％のＢＭＰｒ［$PF_3(C_2F_5)_3$］（１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ１９を調製するために、サンプルＡ（５１０．３ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェートの溶液（２２９μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７０】

サンプルＡ２０は、０．５重量％のＢＭＰｒ［$B(CN)_4$］（１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラシアノボレート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ２０を調製するために、サンプルＡ（５１６．０ｍｇ）を、２－ブタノン中の１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラシアノボレートの溶液（２３２μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７１】

サンプルＡ２１は、０．５重量％のＴＢＭＡ［$N(CN)_2$］（トリブチルメチルアンモニウムジシアナミド）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ２１を調製するために、サンプルＡ（４７４．２ｍｇ）を、２－ブタノン中のトリブチルメチルアンモニウムジシアナミドの溶液（２１３μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７２】

サンプルＡ２２は、０．５重量％の｛$EtMe_2(MeOEt)$｝Ｎ［PF_3（C_2F

$_5$）$_3$］（エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＡ２２を調製するために、サンプルＡ（４７７．６ｍｇ）を、２－ブタノン中のエチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェートの溶液（２１５μＬ、１１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を６０℃で４時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７３】

例２

サンプルＢ１は、０．００１重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＢ１を調製するために、サンプルＡ（４８５．８ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２１９μＬ、０．０２２ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７４】

サンプルＢ２は、０．００７重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＢ２を調製するために、サンプルＡ（５０５．１ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２２７μＬ、０．１６ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７５】

サンプルＢ３は、０．０２５重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＢ３を調製するために、サンプルＡ（５１２．８ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２３１μＬ、０．５６ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７６】

サンプルＢ４は、０．０５重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＢ４を調製するために、サンプルＡ（４６８．０ｍｇ）を１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２１０μＬ、１．１１ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７７】

サンプルＢ５は、０．１重量％のＥＭＩＭ［$EtSO_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＥ上に添加することによって調製した。サンプルＢ５を調製するために、サンプルＡ（４９７．３ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２２４μＬ、２．２２ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７８】

サンプルＢ６は、０．２５重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ４］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をサンプルＡ上に添加することによって調製した。サンプルＢ６を調製するために、サンプルＡ（４８０．９ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（２１６μＬ、５．５６ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％H_2／N_2中１００℃で１時間還元した。

【００７９】
比較例３
比較サンプルＣは、５０ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する１～２ｍｍアルミナ球体上に０．０１９重量％のＰｄを含む。比較サンプルＣを調製するために、１０ｇのアルミナを、７０℃に加熱した１１．４ｍＬのＰｄＣｌ$_2$溶液（０．１６６７ｍｇ　Ｐｄ／ｍＬ）に添加した。キャリアを溶液中に１時間浸漬した後、溶液を抜き取り、次いで触媒を、室温の脱イオン水を用いて５分間の浸漬時間で１０回洗浄した。最後の洗浄ステップの後、触媒を、マッフル炉中で、空気中５６５℃で４時間か焼した。
【００８０】
比較サンプルＣ１は、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）を比較サンプルＣ上に添加することによって調製した。比較サンプルＣ１を調製するために、比較サンプルＣ（５０２．１ｍｇ）を、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェートの水溶液（３１６μＬ、７．９４ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００８１】
比較サンプルＣ２は、０．５重量％のＢＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート）を比較サンプルＣ上に添加することによって調製した。比較サンプルＣ２を調製するために、比較サンプルＣ（４８４．４ｍｇ）を、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレートの水溶液（３０５μＬ、７．９４ｍｇ／ｍＬ）でインシピエントウェットネスによって含浸した。触媒を８０℃で１６時間乾燥し、そして５％Ｈ$_2$／Ｎ$_2$中１００℃で１時間還元した。
【００８２】
例４
サンプルＡ、サンプルＡ１～Ａ２２、サンプルＢ１～Ｂ６、及び比較サンプルＣ、Ｃ１及びＣ２を、調製したそのままで、典型的なフロントエンド水素化条件下にマイクロリアクター試験ユニットで試験した。この試験では、０．３５モル％のアセチレン、１５モル％の水素、０．０２モル％のＣＯ、４７モル％のエチレン、及び残部の窒素を含むシミュレートした脱プロパン塔供給物を、床温度を約４５℃から徐々に上昇させつつ、全圧４７８ｐｓｉｇ（３４ｂａｒ）及び気体時空間速度（ＧＨＳＶ）７０００ｈ$^{-1}$で、２６０μｌ触媒床上に通した。反応器出口のところでのアセチレン濃度を、オンラインガスクロマトグラフ（ＧＣ）で監視した。反応器出口でのアセチレン濃度は、温度の上昇と共に、＜２５ｐｐｍになるまで減少し続けた。この時点での温度を“クリーンアップ温度”（Ｔ１）と定義した。触媒床温度を、１２５℃まで（試験ユニットが到達できる最大温度）または水素とエチレンの非選択的反応が増大するために出口エタン濃度が＞２％となる或る温度（Ｔ２）まで、更に高めた。Ｔ１とＴ２との間の温度範囲を“オペレーションウインドウ”と呼ぶ。サンプルＡ、サンプルＡ１～Ａ２２、サンプルＢ１～Ｂ６、並びに比較サンプルＣ、Ｃ１～Ｃ２の試験結果を以下の表に示す。試験ユニットが到達し得る最大温度で“ランナウェイ”しない触媒については、Ｔ２は、一次速度モデルを用いて完全なアセチレン転化より上の温度でのデータをフィティングすることによって計算した。
【００８３】

【表１】
サンプルＡ、Ａ１～Ａ２２、Ｂ１～Ｂ６、及び比較サンプルＣ及びＣ１～Ｃ２の試験結果

	T1［°C］	T2［°C］	ｵﾍﾟﾚｰｼｮﾝｳｲﾝﾄﾞｳ[°C]	T1での選択率[%]	125℃でのｴﾀﾝ生産量
ｻﾝﾌﾟﾙA	63	84	21	92.8	10.439
ｻﾝﾌﾟﾙA1	68	176	108	96.1	0.429
ｻﾝﾌﾟﾙA2	68	137	69	96.9	0.714
ｻﾝﾌﾟﾙA3	61	113	52	89.0	3.316
ｻﾝﾌﾟﾙA4	62	113	51	85.6	3.228
ｻﾝﾌﾟﾙA5	69	164	95	94.5	0.462
ｻﾝﾌﾟﾙA6	68	167	99	97.6	0.390
ｻﾝﾌﾟﾙA7	68	157	89	95.5	0.594
ｻﾝﾌﾟﾙA8	65	141	76	96.2	1.139
ｻﾝﾌﾟﾙA9	65	100	35	95.8	9.45
ｻﾝﾌﾟﾙA10	82	188	106	90.1	0.194
ｻﾝﾌﾟﾙA11	68	157	89	90.0	0.637
ｻﾝﾌﾟﾙA12	61	100	39	89.5	4.668
ｻﾝﾌﾟﾙA13	67	115	48	66.1	3.005
ｻﾝﾌﾟﾙA14	60	110	50	99.8	3.477
ｻﾝﾌﾟﾙA15	71	149	78	90.6	0.821
ｻﾝﾌﾟﾙA16	67	145	78	90.1	1.199
ｻﾝﾌﾟﾙA17	62	86	24	93.0	10.23
ｻﾝﾌﾟﾙA18	64	101	37	88.9	4.836
ｻﾝﾌﾟﾙA19	62	120	58	74.8	2.382
ｻﾝﾌﾟﾙA20	69	150	81	98.9	0.906
ｻﾝﾌﾟﾙA21	65	153	88	85.2	0.982
ｻﾝﾌﾟﾙA22	66	122	56	93.2	2.315
ｻﾝﾌﾟﾙB1	62	82	20	47.3	10.444
ｻﾝﾌﾟﾙB2	63	101	38	69.0	8.691
ｻﾝﾌﾟﾙB3	60	113	53	96.3	9.122
ｻﾝﾌﾟﾙB4	61	119	58	95.5	5.378
ｻﾝﾌﾟﾙB5	65	121	56	98.4	3.838
ｻﾝﾌﾟﾙB6	67	123	56	100	2.428
比較ｻﾝﾌﾟﾙC	56	76	20	91.1	10.506
比較ｻﾝﾌﾟﾙC1	68	99	31	81.3	5.725
比較ｻﾝﾌﾟﾙC2	65	98	33	96.1	6.878

【００８４】
オペレーションウインドウ並びに選択率は、ＢＥＴ表面積が小さくなるにつれて大きく増大する（比較サンプルＣ１及びＣ２と比較した場合のサンプルＡ１及びＡ２）。
【００８５】
例５
サンプルＤは、ＯｌｅＭａｘ（登録商標）２５１の商品名でＳｕｅｄ－ＣｈｅｍｉｅＡＧから供給されている市販の選択的水素化触媒である。これは、約４．０ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する４×４ｍｍアルミナタブレット上に０．０１９重量％のＰｄ及び０．０５重量％のＡｇを含む。
【００８６】
サンプルＤ１は、０．５重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＤ上に添加することによって調製した。サンプルＤ１を調製するために、０．６ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌ

の脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＤを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ内で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒上に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００８７】

サンプルＤ２は、１．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＤ上に添加することによって調製した。サンプルＤ２を調製するため、１．２ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＤを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ内で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒上に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００８８】

サンプルＤ３は、２．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＤ上に添加することによって調製した。サンプルＤ３を調製するため、２．４ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＤを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ内で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒上に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００８９】

サンプルＤ４は、３．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＤ上に添加することによって調製した。サンプルＤ４を調製するため、３．６ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＤを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ内で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒上に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００９０】

サンプルＤ１’は、３８ｍｌの脱イオン水中に０．５ｇのＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を含むＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）溶液でサンプルＤを含浸することによって調製した。この透明な溶液を１２０ｇの乾燥サンプルＤに加える。次いでこの混合物を室温で約６０分間混合する。次いで触媒調合物を８０℃で１６時間乾燥して、最後にサンプルＤ’を得る。

【００９１】

例６

例５で調製したサンプルを、調製したそのままで、典型的なフロントエンド水素化条件下にベンチスケール試験ユニット中で試験した。この試験では、０．３５モル％のアセチレン、２０モル％の水素、０．０２モル％のＣＯ、４５モル％のエチレン及び残部のメタンを含むシミュレートした脱エタン塔供給物を、床温度を約３５℃から徐々に上昇させつつ、全圧５００ｐｓｉｇ（３５．５ｂａｒ）及び気体時空間速度（ＧＨＳＶ）７０００h^{-1}で、２５ｍｌの触媒床上に通した。反応器出口でのアセチレン濃度を、オンラインガスクロマトグラフ（ＧＣ）で監視した。反応器出口でのアセチレン濃度は、温度の上昇と共に＜２５ｐｐｍに達するまで減少し続けた。この時点での温度を“クリーンアップ温度”（Ｔ１）として定義した。触媒床温度を、１０５℃まで（水浴が到達できる最大温度）または水素とエチレンの非選択的反応が増大するために出口エタン濃度が＞２％となる或

る温度（Ｔ２）まで、更に高めた。Ｔ１とＴ２との間の温度範囲を“オペレーションウインドウ”と呼ぶ。サンプルＤ及びサンプルＤ１～Ｄ４及びＤ１’の結果を以下の表に示す。

【００９２】

【表２】

フロントエンド脱エタン塔供給物試験結果

	T1［℃］	T2［℃］	ｵﾍﾟﾚｰｼｮﾝｳｲﾝﾄﾞｳ[℃]	T1での選択率[%]
ｻﾝﾌﾟﾙD	52	57	5	-1
ｻﾝﾌﾟﾙD1	61	97	36	52
ｻﾝﾌﾟﾙD2	61	105	44	61
ｻﾝﾌﾟﾙD3	69	>105	>36	48
ｻﾝﾌﾟﾙD4	73	>105	>32	56
ｻﾝﾌﾟﾙD1’	67	99	32	38

【００９３】

オペレーションウインドウ並びに選択率は、ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］含有率が高まるにつれ著しく大きくなる。最適なＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］負荷量は０．５～１％のようである。負荷量が高まるにつれ、より高いＴ１温度を伴うが、ランナウェイ温度が高まり続けた。サンプルＤへのＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の添加は、コーティングまたは湿式含浸によって実現でき；　そして両方の方法が、かなり向上したオペレーションウインドウを持つ新しい触媒を生むことができる。

【００９４】

例７

サンプルＥは、ＯｌｅＭａｘ（登録商標）２５０の商品名でＳｕｅｄ－ＣｈｅｍｉｅＡＧから供給されている市販のフロントエンド選択的水素化触媒である。これは、約４．０m^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する４×４ｍｍのアルミナタブレット上に０．０１８重量％のＰｄを含む。

【００９５】

サンプルＥ１は、１．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＥ上に添加することによって調製した。サンプルＥ１を調製するために、１．２ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＥを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ中で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００９６】

サンプルＥ２は、２．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）をサンプルＥ上に添加することによって調製した。サンプルＥ２を調製するために、２．４ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＥを、プロセスガスとして合成空気を用いて反応チャンバ中で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒上に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００９７】

サンプルＥ３は、サンプルＥ上に３．０重量％のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］（１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート）を加えることによって調製した。サンプルＥ３を調製するために、３．６ｇのイオン性液体ＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を１５０ｍｌの脱イオン水中に溶解した。これと同時に、１２０ｇの乾燥サンプルＥを、プロセスガスと

して合成空気を用いて反応チャンバ中で流動させる。水中のＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］の溶液を、供給ポンプを介して５ｍｌ／分の流速で反応チャンバに導入し、そして８０℃の温度で噴霧ノズルを介して固形触媒に噴霧した。溶液全部を施用しそして基材が乾燥したら、触媒調合物を更に８０℃で２時間乾燥する。

【００９８】

例８

サンプルＥ、サンプルＥ１、サンプルＥ２及びサンプルＥ３を、９４℃で１時間インサイチュー（ｉｎ－ｓｉｔｕ）で還元した後に、典型的なフロントエンド水素化条件下にベンチスケール試験ユニットで試験した。この試験では、０．３５モル％のアセチレン、２０モル％の水素、０．０２モル％のＣＯ、４５モル％のエチレン及び残部のメタンを含むシミュレートした脱エタン塔供給物を、床温度を約３５℃から徐々に上昇させつつ、全圧５００ｐｓｉｇ（３５．５ｂａｒ）及び気体時空間速度（ＧＨＳＶ）７０００ｈ$^{-1}$で２５ｍｌの触媒床上に通した。反応器出口でのアセチレン濃度をオンラインガスクロマトグラフ（ＧＣ）で監視した。反応器出口でのアセチレン濃度は、温度の上昇と共に＜２５ｐｐｍに達するまで減少し続けた。この時点での温度を“クリーンアップ温度”（Ｔ１）と定義した。触媒床温度を、１０５℃まで（水浴が到達し得る最大温度）または水素とエチレンの非選択的反応が増大するために出口エタン濃度が＞２％となる或る温度（Ｔ２）まで、更に高めた。Ｔ１とＴ２との間の温度範囲を“オペレーションウインドウ”と呼ぶ。サンプルＥ及びサンプルＥ１～Ｅ３の試験結果を以下の表に示す。

【００９９】

【表３】

サンプルＥ及びサンプルＥ１～Ｅ３の試験結果

	T1［℃］	T2［℃］	ｵﾍﾟﾚｰｼｮﾝｳｲﾝﾄﾞｳ[℃]	T1での選択率[%]
ｻﾝﾌﾟﾙE	53	62	9	58
ｻﾝﾌﾟﾙE1	53	69	16	65
ｻﾝﾌﾟﾙE2	52	81	29	74
ｻﾝﾌﾟﾙE3	62	92	30	78

【０１００】

Ｐｄ／アルミナ触媒にＢＭＭＩＭ［ＯＴｆ］を添加した時、オペレーションウインドウは２％の負荷量まで線形に上昇し、次いで３０℃で一定となる。より高い負荷量では、Ｔ１及びオペレーションウインドウの両方が高まった。

【０１０１】

例９

比較サンプルＦは、ＯｌｅＭａｘ（登録商標）２０１の商品名でＳｕｅｄ－Ｃｈｅｍｉｅ　ＡＧから供給されている市販の選択的水素化触媒である。これは、約３５ｍ^{2}／ｇのＢＥＴ表面積を有する２～４ｍｍのアルミナ球体上に０．０３重量％のＰｄ及び０．１８重量％のＡｇを含む。

【０１０２】

比較サンプルＦ１’は、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をインシピエントウェットネス含浸法によってサンプルＦ上に添加することによって調製した。このＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］溶液は、６０ｍｌの脱イオン水中に０．５ｇのＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］を含む。この透明な溶液を、１００ｇの比較サンプルＦに添加し、そして約５分間混合した。次いで、この触媒調合物を８０℃で１６時間乾燥して最終の生成物を得る。

【０１０３】

比較サンプルＦ２’は、１．０重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をインシピエントウェットネス含浸法によってサンプルＦ上に添加することによって調製した。このＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］溶液は、６０ｍｌの脱イオン水中に１ｇのＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_{4}$］を含む。この透明な溶液を、１０

０ｇの比較サンプルＦに加え、そして約５分間混合した。この触媒調合物を次いで８０℃で１６時間乾燥して最終の生成物を得る。

【０１０４】

サンプルＤ２’は、０．５重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をインシピエントウェットネス含浸によってサンプルＤ上に添加することによって調製した。このＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］溶液は２４ｍｌの脱イオン水中に０．５ｇのＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］を含む。この透明な溶液を１００ｇのサンプルＤに加えそして約５分間混合した。この触媒調合物を次いで８０℃で１６時間乾燥して最終の生成物を得る。

【０１０５】

サンプルＤ３’は、１重量％のＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムエチルスルフェート）をインシピエントウェットネス含浸によってサンプルＤ上に添加することによって調製した。このＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］溶液は、２４ｍｌの脱イオン水中に１ｇのＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］を含む。この透明溶液を、１００ｇのサンプルＤに加え、そして約５分間混合した。この触媒調合物を次いで８０℃で１６時間乾燥して最終の生成物を得る。

【０１０６】

例１０

例９で調製したサンプル及び比較サンプルを、調製したそのままで、典型的なフロントエンド水素化条件下にベンチスケール試験ユニット中で試験した。この試験では、０．３５モル％のアセチレン、２０モル％の水素、０．０２モル％のＣＯ、４５モル％のエチレン及び残部のメタンを含むシミュレートした脱エタン塔供給物を、床温度を約３５℃から徐々に上昇させつつ、全圧５００ｐｓｉｇ（３５．５ｂａｒ）及び気体時空間速度（ＧＨＳＶ）７０００ｈ$^{-1}$で２５ｍｌの触媒床上に通した。反応器出口でのアセチレン濃度はオンラインガスクロマトグラフ（ＧＣ）で監視した。反応器出口でのアセチレン濃度は、温度の上昇と共に＜２５ｐｐｍに到達するまで減少し続けた。この時点での温度を“クリーンアップ温度”（Ｔ１）と定義した。触媒床温度を、１０５℃まで（水浴が到達し得る最大温度）または水素とエチレンの非選択的反応が増大するために出口エタン濃度が＞２％となる或る温度（Ｔ２）まで、更に高めた。Ｔ１とＴ２との間の温度範囲を“オペレーションウインドウ”と呼ぶ。サンプルＦ２’及びＦ３’の試験結果は、この試験ユニットが到達できる最大温度で“ランナウェイ”せず； エタン生産量は両方の触媒で１０２℃で０．３５％であった。２％エタン生産量の時のそれらのＴ２は、一次速度モデルを用いて完全なアセチレン転化の上の温度でのデータをフィッティングすることによって計算した。

【０１０７】

【表４】

フロントエンド脱エタン塔供給物試験結果

	T1［°C］	T2［°C］	T2-T1［°C］	T1での選択率[%]	102°Cでのエタン生産量［%］
ｻﾝﾌﾟﾙF	51	53	2	-5	操業不能
ｻﾝﾌﾟﾙF1’	54	75	21	76	操業不能
ｻﾝﾌﾟﾙF2’	59	80	21	86	操業不能
ｻﾝﾌﾟﾙD	52	57	5	-1	操業不能
ｻﾝﾌﾟﾙD2’	65	148	83	91	0.35
ｻﾝﾌﾟﾙD3’	66	149	83	94	0.35

【０１０８】

ＥＭＩＭ［ＥｔＳＯ$_4$］は、サンプルＤに対するよりも、サンプルＦにかなりより小さな影響を持つようである。

本願は、特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含す

る。
1．
担体上にＰｄ、任意に及び促進剤を含む不均一系触媒であって、
触媒がイオン性液体（ＩＬ）でコーティングされており、及び
ＩＬコーティング無しの時の触媒のＢＥＴ表面積が９ｍ^2／ｇ以下である、
前記不均一系触媒。

2．
促進剤が、銀、金、亜鉛、スズ、鉛、ガリウム、カドミウム、ビスマス、カリウム及び銅、及びこれらの混合物の一つまたはそれ超から選択される、上記１に記載の触媒。

3．
促進剤が銀である、上記２に記載の触媒。

4．
ＢＥＴ表面積が、１～９ｍ^2／ｇの範囲内、好ましくは２～８ｍ^2／ｇの範囲内、最も好ましくは３～５ｍ^2／ｇの範囲内である、上記１～３のいずれか一つに記載の触媒。

5．
ＩＬコーティング無しの触媒の全細孔容積が、０．００５～０．０７ｍｌ／ｇの範囲、好ましくは０．００７～０．０４ｍｌ／ｇの範囲、より好ましくは０．００９～０．０２ｍｌ／ｇの範囲である、上記１～４のいずれか一つに記載の触媒。

6．
ＩＬコーティング無しの触媒の全重量に対するＰｄの全重量が、１０～１０００ｐｐｍの範囲、好ましくは５０～５００ｐｐｍの範囲である、上記１～５のいずれか一つに記載の触媒。

7．
パラジウムと促進剤の重量比が、１：５～３：１の範囲、好ましくは１：４～２：１の範囲、より好ましくは１：３～１：１の範囲である、上記１～６のいずれか一つに記載の触媒。

8．
イオン性液体が次式（Ｉ）の化合物である、上記１～７のいずれか一つに記載の触媒。
【化１２】

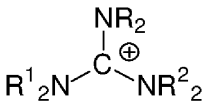
$$[A]_n^+[Y]^{n-} \qquad (I)$$

式中、
ｎは１または２であり；
［Ｙ］$^{n-}$は、テトラフルオロボレート（［ＢＦ$_4$］$^-$）、ヘキサフルオロホスフェート（［ＰＦ$_6$］$^-$）、ジシアナミド（［Ｎ（ＣＮ）$_2$］$^-$）、ハライド（Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｆ$^-$、Ｉ$^-$）、ヘキサフルオロアンチモネート（［ＳｂＦ$_6$］$^-$）、ニトレート（［ＮＯ$_3$］$^-$）、ニトライト（［ＮＯ$_2$］$^-$）、［ＣｕＣｌ$_4$］$^{2-}$、［ＰｄＣｌ$_4$］$^{2-}$もしくは［ＡｕＣｌ$_4$］$^-$などのアニオン性金属錯体、アセテート（［ＣＨ$_3$ＣＯＯ］$^-$）、トリフルオロアセテート（［Ｆ$_3$ＣＣＯＯ］$^-$）、ヘキサフルオロアルセネート（［ＡｓＦ$_6$］$^-$）、スルフェート（［ＳＯ$_4$］$^{2-}$）、ハイドロジェンスルフェート（［ＨＳＯ$_4$］$^-$）、アルキルスルフェート（［Ｒ’－ＳＯ$_4$］$^-$）、トシレート（［Ｃ$_7$Ｈ$_7$ＳＯ$_3$］$^-$）、トリフレート（［ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$］$^-$）、ノナフレート（［Ｃ$_4$Ｆ$_9$ＳＯ$_3$］$^-$）、トリパーフルオロエチレントリフルオロホスフェート（［ＰＦ$_3$（Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_3$］$^-$

）、トリシアノメチド（［Ｃ（ＣＮ）$_3$］$^-$）、テトラシアノボレート（［Ｂ（ＣＮ）$_4$］$^-$、チオシアネート（［ＳＣＮ］$^-$）、カーボネート（［ＣＯ$_3$］$^{2-}$）、カルボキシレート（［Ｒ’－ＣＯＯ］$^-$）、スルホネート（［Ｒ’ＳＯ$_3$］$^-$）、ジアルキルホスフェート（［Ｒ’ＰＯ$_4$Ｒ’’］$^-$）、アルキルホスホネート（［Ｒ’ＨＰＯ$_3$］$^-$）、及びビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどのビススルホニルイミド（［（Ｒ’－ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ］$^-$）からなる群から選択され；

Ｒ’及びＲ’’は、同一かもしくは異なり、それぞれ１～１２個の炭素原子を含む線状もしくは分枝状の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基、またはＣ$_5$－Ｃ$_{18}$－アリール、Ｃ$_5$－Ｃ$_{18}$－アリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキルもしくはＣ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル－Ｃ$_5$－Ｃ$_{18}$－アリール基を表し、これらはハロゲン原子で置換されていることができ；そして［Ａ］$^+$は、式［ＮＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}Ｒ］$^+$の第四アンモニウムカチオン、式［ＰＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}Ｒ］$^+$のホスホニウムカチオン、式［ＳＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ］$^+$のスルホニウムカチオン、次式（ＩＩ）のグアジニウムカチオン、

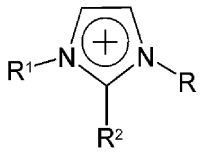
【化１３】



（ＩＩ）

次式（ＩＩＩ）のイミダゾリウムカチオン、

【化１４】

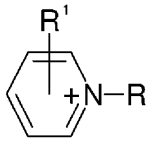


（ＩＩＩ）

（ここで、イミダゾールコアは、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルコキシ、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アミノアルキル、Ｃ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン、

【化１５】

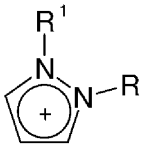


（ＩＶ）

（ここで、ピリジンコアは、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルコキシ、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アミノアルキル、Ｃ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

次式（Ｖ）のピラゾリウムカチオン、

【化１６】

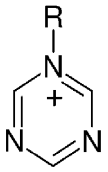


（Ｖ）

（ここで、ピラゾールコアは、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルコキシ、Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アミノアルキル、Ｃ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_5$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_1$－Ｃ$_6$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基で追加的に置換されていてもよい）

次式（ＶＩ）のトリアゾリウムカチオン、

【化１７】

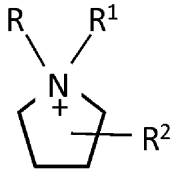


（ＶＩ）

（式中、トリアゾールコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

及び次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン、

【化１８】



（ＶＩＩ）

（ここで、ピロリジニウムコアは、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルコキシ、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アミノアルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール及びＣ$_{5}$－Ｃ$_{12}$－アリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基から選択される一つまたはそれ超の基によって追加的に置換されていてもよい）

からなる群から選択され；

Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、互いに独立して、水素；炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基（これには、ＮＨ、Ｏ及び／またはＳの一つもしくは二つが割り込んでいてもよい）；３～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子を有するヘテロアリール基（ここで、ヘテロアリール基は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及びハロゲン原子から選択される一つまたはそれ超の基で置換されていることができる）；３～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子をヘテロアリール部分に有するヘテロアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（ここで、ヘテロアリール部分は、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及びハロゲン原子から選択される少なくとも一つの基で置換されていることができる）；ｎ＝１～５０，０００の式［－ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｏ］$_{n}$Ｒ^{a}のポリエーテル（ここで、Ｒ^{a}は、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基からなる群から選択される）；炭素原子数５～１２のアリール基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；アリール部分中に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択され；そして

Ｒは、炭素原子数１～２０の線状もしくは分枝状で飽和もしくは不飽和の脂肪族もしくは脂肪環式アルキル基；４～８個の炭素原子及びＮ、Ｏ及びＳから選択される少なくとも一つのヘテロ原子をヘテロアリール部分中に有するヘテロアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）；及びアリール部分中に４～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基（これは、一つもしくはそれ超のＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい）からなる群から選択される。

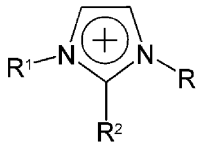
９．

イオン性液体が式（Ｉ）の化合物であって、式中、

［Ａ］$^{+}$が、式［ＮＲ^{1}Ｒ^{2}Ｒ^{3}Ｒ］$^{+}$の第四アンモニウムカチオン、次式（ＩＩＩ）の

イミダゾリウムカチオン、

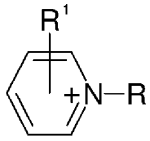
【化１９】



（ＩＩＩ）

次式（ＩＶ）のピリジニウムカチオン、

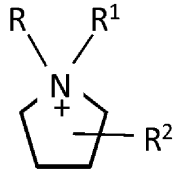
【化２０】



（ＩＶ）

及び次式（ＶＩＩ）のピロリジニウムカチオン、

【化２１】



（ＶＩＩ）

からなる群から選択され、

Ｒ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}が、互いに独立して、水素；線状もしくは分枝状Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{12}$－アルキル基；線状もしくは分枝状（Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキルオキシ）－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基；及びアリール部分中に５～１２個の炭素原子を有するアリール－Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基からなる群から選択され、これらは、一つまたはそれ超のＣ$_{1}$－Ｃ$_{6}$－アルキル基及び／またはハロゲン原子で置換されていてもよい、

上記８に記載の触媒。

１０．

イオン性液体が式（Ｉ）の化合物であり、式中、

［Ａ］$^{+}$が、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルピリジニウム、１－ブチル－１－メチルピロリジニウム、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレート、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、及びトリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウムからなる群から選択され；及び

［Ｙ］$^{n-}$が、トリフレート、エチルスルフェート、トリシアノメタン、メチルスルフェート、オクチルスルフェート、テトラフルオロボレート、メチルホスホネート、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、テトラシアノボレート、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、及びジシアナミドからなる群から選択される、

上記９に記載の触媒。

１１．

イオン性液体が、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルフェート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリフレート、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムメチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムオクチルスルフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、１－エチル－３－メチルイ

ミダゾリウムエチルスルフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムメチルホスホネート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリフレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムテトラシアノボレート、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムトリシアノメタン、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウムトリフレート、エチルジメチル－（２－メトキシエチル）アンモニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、トリブチルメチルアンモニウムジシアナミド、トリシクロヘキシルテトラデシルホスホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、及びこれらの混合物から選択される、上記９または１０に記載の触媒。

１２．
イオン性液体無しの触媒の全重量に対するイオン性液体の量が、０．１～１０重量％、好ましくは０．２～３重量％、最も好ましくは０．３～１．５重量％である、上記１～１１のいずれか一つに記載の触媒。

１３．
次のステップ、すなわち
ａ）９ｍ^2／ｇ以下のＢＥＴ表面積を有する、支持体上にＰｄ、任意に及び促進剤を含む不均一系触媒を用意するステップ、
ｂ）前記触媒を、イオン性液体と溶媒との混合物でコーティングするステップ、及び
ｃ）前記触媒のコーティングの最中またはその後に溶媒を除去するステップ、
を含む、上記１～１２のいずれか一つに記載の触媒組成物の製造方法。

１４．
ステップｂ）の前またはステップｃ）の後に不均一系触媒を還元する追加のステップを含む、上記１３に記載の方法。

１５．
コーティングステップｂ）が、流動床コーティングによってまたは溶液もしくは懸濁液を用いた含浸を介したコーティングによって行われる、上記１３または１４に記載の方法。

１６．
アセチレンの選択的水素化、好ましくは気相または液相でのアセチレンの選択的水素化における、上記１～１２のいずれか一つに記載の触媒の使用。

１７．
好ましくはフロントエンド混合オレフィン供給物流中での、アセチレンの選択的水素化方法であって、上記１～１２のいずれか一つに記載の触媒で前記水素化を触媒することを含む前記方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ０７Ｂ 61/00 (2006.01) Ｃ０７Ｂ 61/00 ３００

(72)発明者 フィッシャー・リヒャルト
ドイツ連邦共和国、８３０４３ バート・アイプリング、ハルトハウザー・ストラーセ、２６
(72)発明者 ハーゲマイヤー・アルフレッド
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４０８６、サニーベール、サウス・フェア・オークス・アヴェニュー、６５５、アパートメント シー１１７
(72)発明者 グロースマン・フランク
ドイツ連邦共和国、８１６６７ ミュンヒェン、インネレ・ヴィーネル・ストラーセ、６１
(72)発明者 ホウ・ホンイー・ツ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９５１２６、サン・ノゼ、デ・アルトゥーラ・コモンズ、１１６８
(72)発明者 ボイヤー・ジェニファー
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 ４００５９、プロスペクト、ハロッズ・クリーク・ドライブ、１００１２
(72)発明者 スン・ミンギョン
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 ４０２４１、ルイビル、モス・コート、９９００
(72)発明者 ウルバニック・マイケル
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 ４０２４１、ルイビル、ブルーク・ポイント・サークル、３２２８
(72)発明者 ラグマイアー・クラウス
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９５１３６、サン・ノゼ、ウォルグレン・コート、９７７
(72)発明者 ロウ・デイビッド・マイケル
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４０８６、サニーベール、ベルモント・テラス・ユニット・ナンバー８、９９２

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開平０９－０００９３７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０５０９５３（WO，Ａ２）
特開２００５－２３８２１８（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５３４１８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ ２１／００ － ３８／７４
Ｃ０７Ｃ ５／０９
Ｃ０７Ｃ １１／０４
Ｃ０７Ｂ ６１／００