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

特許第3866309号

(P3866309)

(45)発行日　平成19年1月10日(2007.1.10)　(24)登録日　平成18年10月13日(2006.10.13)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 27/13	(2006.01)	B01J	27/13	Z
C07C 5/05	(2006.01)	C07C	5/05	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
C07C 11/08	(2006.01)	C07C	11/08	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 14　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-177169
(22)出願日　平成7年7月13日(1995.7.13)
(65)公開番号　特開平8-66633
(43)公開日　平成8年3月12日(1996.3.12)
審査請求日　平成14年5月24日(2002.5.24)
(31)優先権主張番号　277056
(32)優先日　平成6年7月19日(1994.7.19)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000411
フイリツプス　ピトローリアム　カンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル　(番地なし)
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100090804
弁理士　歌門　章二
(74)代理人　100089347
弁理士　木川　幸治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジオレフィンの水素化に有用な触媒組成物および水素化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）　パラジウム金属またはパラジウム化合物である、少なくとも一種のパラジウム含有物質

（ｂ）　銀金属または銀化合物である、少なくとも一種の銀含有物質

（ｃ）　少なくとも一種のアルカリ金属弗化物、および

（ｄ）　少なくとも一種の無機支持材料、

を含む、ジエンの水素化用触媒組成物。

【請求項２】

前記少なくとも一種の無機支持材料がアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、アルミン酸亜鉛、チタン酸亜鉛または前記無機支持材料の任意の二種またはそれ以上の混合物である、請求項１に従う組成物。

【請求項３】

前記アルカリ金属弗化物が弗化カリウムであり、前記少なくとも一種の支持材料がアルミナである請求項１または２に従う組成物。

【請求項４】

０．０１～２重量％のパラジウム、０．０２～１０重量％の銀および０．０５～１０重量％のアルカリ金属を含む前述の請求項１～３のうち任意の１項に従う組成物。

【請求項５】

０．０５～０．６重量％のパラジウム、０．１～５重量％の銀および０．２～５重量％

のアルカリ金属を含む請求項４に従う組成物。
【請求項６】
一分子あたり４～１０個の炭素原子を有するジオレフィンを水素ガスで一分子あたり４～１０個の炭素原子を含むモノオレフィンに選択的に水素化する方法であって、請求項１～５のいずれか一項によって定義される組成物を使用することを含む、前記方法。
【請求項７】
前記少なくとも一種のジオレフィンが一分子あたり４～６個の炭素原子を含み、前記少なくとも一種のモノオレフィンが一分子あたり４～６個の炭素原子を含む請求項６に従う方法。
【請求項８】
ジオレフィンが０．０１～７０モル％の濃度で供給材料中に存在する請求項６または７に従う方法。
【請求項９】
供給材料が少なくとも一種のモノオレフィンをさらに含む流体供給材料であり、流体供給材料中の前記モノオレフィンが一分子あたり４～６個の炭素原子を含む、請求項６～８のうち任意の一項に従う方法。
【請求項１０】
前記モノオレフィンがブテンである請求項９に従う方法。
【請求項１１】
前記供給材料が前記モノオレフィンおよび０．０１～１０重量％の前記ジオレフィンを含む請求項９または１０に従う方法。
【請求項１２】
前記少なくとも一種のジオレフィンが１，３－ブタジエンであり、１～２モルの水素を供給材料中の１，３－ブタジエン１モルに対して使用する、請求項６～１１のうち任意の一項に従う方法。
【請求項１３】
適当な反応条件が、３５～１００℃の範囲の温度、および０．３４～６．９ＭＰａ（ゲージ圧）の範囲の圧力を含む請求項６～１２のうち任意の一項に従う方法。
【請求項１４】
供給材料が単位時間あたり１リットルの触媒組成物あたり３～１００リットルの液空間速度を有する請求項６～１３のうち任意の一項に従う方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
ある局面において、本発明は支持された貴金属触媒組成物に関するものである。もう一つの局面において、本発明は支持された貴金属触媒組成物を用いた選択的なジオレフィン（ジエン）の水素化方法に関するものである。さらなる局面において、本発明は支持された貴金属触媒組成物を用いた１，３－ブタジエンからブテンへの選択的な水素化方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
パラジウム、銀および支持材料を含む触媒は公知のジエン水素化触媒である。例えば、米国特許４，４０９，４１０はブテンへのブタジエンの選択的な水素化に対するＰｄ／Ａｇ／Al_2O_3触媒の利用を開示している。支持されたＰｄ／Ａｇ触媒は効果的な水素化触媒であるけれども、さらなる改良点（例えば、モノオレフィンに対する高められた選択性および／または増加した触媒の寿命）に対する必要性は永久に存在する。本発明は改良され、修飾された触媒組成物およびモノオレフィンへのジオレフィン好ましくはブテンへの１，３－ブタジエンの選択的な水素化方法におけるその利用を意図している。本発明は、ブテンへの１，３－ブタジエンの選択的な水素化におけるようなモノオレフィンへのジオレフィンの選択的な水素化において利用することができる。改良されたパラジウム／銀含

有触媒組成物を提供する。

【０００３】

本発明に従って、（ａ）パラジウム金属およびパラジウム化合物から成る群から選択された少なくとも一種のパラジウム含有物質、（ｂ）銀金属および銀化合物から成る群から選択された少なくとも一種の銀含有物質、（ｃ）少なくとも一種のアルカリ金属フッ化物および（ｄ）少なくとも一種の無機支持材料を含む触媒組成物を提供する。

【０００４】

さらに本発明に従って、水素ガスを用いてC_4－C_{10}ジオレフィンを選択的に対応するC_4－C_{10}モノオレフィンに水素化するための改良された方法が本発明の触媒組成物を用いて行なわれる。好ましい実施態様では、１，３－ブタジエン（さらに好ましくはブテン含有ガス流中に少量で存在する）を本発明の触媒組成物の存在下少なくとも一種のブテンへ水素ガスを用いて選択的に水素化する。

【０００５】

本発明の組成物は、（ａ）パラジウム金属および／または少なくとも一種のパラジウム化合物（好ましくは酸化パラジウム）、（ｂ）銀金属および／または少なくとも一種の銀化合物（好ましくは酸化銀）、（ｃ）少なくとも一種のアルカリ金属フッ化物（好ましくはフッ化カリウム）および（ａ）アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、アルミン酸亜鉛、チタン酸亜鉛およびこれらの化合物の二種またはそれ以上の混合物から成る群から選択された無機支持材料、好ましくはアルミナ、さらに好ましくはα－アルミナを含む（好ましくは、から本質的に成る）。一般に、触媒組成物は、０．０１～２（好ましくは約０．０５～０．６）重量％のＰｄ、約０．０２～１０（好ましくは約０．１～５）重量％のＡｇおよび約０．０５～１０（好ましくは約０．２～５）重量％のアルカリ金属（好ましくはＫ）を含む。用語「から本質的に成る」の使用により、触媒組成物がこの用語の後に述べられる成分により触媒に与えられる望ましい特性に実質的に影響を与えるようないかなる成分をも含まないということを意図する。

【０００６】

触媒粒子は任意の適当な形状（球状、円筒状、三葉状など）を有することができ、好ましくは球または円筒の押出物である。触媒組成物は任意の適当な粒子サイズを有することができ、一般的には約１～１０ｍｍ（好ましくは約２～６ｍｍ）のサイズを有する。触媒粒子は任意の適当な（N_2を用いて、Ｂｒｕｈａｕｅｒ、ＥｍｍｅｔｔおよびＴｅｌｌｅｒによるＢＥＴ法により測定された）表面積を有することができ、一般的には、約１～２００（好ましくは約１０～１００）m^2／ｇの表面積を有する。

【０００７】

触媒粒子は任意の適当な方法により製造することができる。促進剤成分（ａ）、（ｂ）および（ｃ）を任意の適当な方法および任意の適当な順序で無機支持材料上に沈着および／または中に混和することができる。例えば、アルカリ金属フッ化物を支持材料に配合し、続いて該フッ化物含有支持材料をＰｄおよびＡｇ化合物（H_2PdCl_4および$AgNO_3$など）で任意の順序で順番にまたは同時に含浸し、続いてこのように含浸した組成物を乾燥し、か焼することができる。または、支持されたパラジウム触媒組成物（好ましくは例えばＭａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｅｒｉｅ，ＰＡから商業的に入手できるPd/Al_2O_3組成物）を銀化合物およびアルカリ金属フッ化物で任意の順序で順番にまたは同時に含浸し、続いてこのように含浸した組成物を乾燥し、か焼することができる。主に、経済的な理由のため、追加的な低温度、湿式還元工程（つまり、約６０℃までの温度における液体の媒質中に溶解または分散させた還元剤を用いた処理）を含む方法により触媒組成物を製造することは現在好ましくない。好ましくは、本発明の触媒組成物は以下に述べるように、アルカリ金属フッ化物を支持されたＰｄ／Ａｇ含有ベース触媒に混和することにより製造する。

【０００８】

アルカリ金属フッ化物を混和することにより本発明に従って改良されるべき好ましい開始材料（「ベース触媒」とも言う）は、任意の支持されたパラジウムおよび銀含有組成物で

あり得る。ベース触媒組成物は新鮮なブダジエン水素化触媒であってもよいし、またそれは使用後に酸化的に再生されたブタジエン水素化触媒組成物であってもよいし、またそれは実施例Ｉにおいて述べるように、約６０℃までの低温（好ましくは約１０～５０℃）で、（溶解したホルムアルデヒド、ギ酸、アスコルビン酸、ブドウ糖、ヒドラジン、アルカリ金属ホウ素水素化物などのような）湿式還元剤で前処理したブタジエン水素化触媒組成物であってもよい。広く、ベース触媒は約０．０１～２（好ましくは約０．０５～０．６）重量％のＰｄ、約０．０２～１０（好ましくは約０．１～５）重量％のＡｇおよび適当な固体無機支持材料、好ましくはアルミナ（より好ましくはα－アルミナ）を含むことができる。好ましくは、触媒中のＡｇ：Ｐｄの重量比は約１：１～約２０：１、さらに好ましくは約２：１～約１０：１である。支持されたＰｄ／Ａｇベース触媒粒子は任意の適当な形状を有することができ、好ましくは球状のペレットまたは円筒状の押出物である。これらの支持されたＰｄ／Ａｇベース触媒粒子のサイズは一般に約１～１０ｍｍ、好ましくは約２～６ｍｍであり、その表面積は一般に約１～２００m^2／ｇである。

【０００９】

本発明の触媒組成物を製造する好ましい方法において、（上で述べた）Ｐｄ／Ａｇ含有ベース触媒は、約０．０５～１０（好ましくは０．２～５）重量％のアルカリ金属（好ましくはカリウム）を触媒組成物に混和させるような条件下、少なくとも一種のアルカリ金属フッ化物（好ましくはＫＦ）の（好ましくは水性の）溶液と接触させる。一般に、接触用（含浸用）溶液中のアルカリ金属フッ化物の濃度は約０．１～１０ｍｏｌ／リットル（好ましくは約０．２～３ｍｏｌ／リットル）である。好ましい接触方法は「初期の湿式含浸」、つまりアルカリ金属フッ化物の溶液でベース触媒の気孔を本質的に完全に充填することである。一般に、溶液：固体ベース触媒組成物の重量比は、（含浸用溶液のフッ化物濃度および本発明の触媒組成物中の望ましいアルカリ金属フッ化物のレベルによるが）約０．２：１～約２：１、好ましくは約０．４：１～約１：１の範囲内である。その後は、触媒組成物を（好ましくは約５０～１５０℃で、約０．５～２０時間）実質的に乾燥し、約３００～６００℃（好ましくは約３００～５００℃）の温度で約０．２～２０時間（好ましくは約１～８時間）、（好ましくは酸化ガス雰囲気中、さらに好ましくは空気中で）か焼する。

【００１０】

本発明の触媒組成物は、一分子あたり４～１０個の炭素原子を含むジオレフィンの一分子あたり４～１０個の炭素原子を含む対応するモノオレフィンへの、特に１，３－ブタジエンの主にブテン（ブテン－１、ブテン－２）への選択的な水素化に好ましく用いられる。本発明のか焼した触媒組成物はこの選択的水素化過程において直接用いることができる。しかし、触媒金属の実質的な還元がおこるまで選択的な水素化の最適な操作が始まらないので、水素などの還元ガスで触媒を初めに処理することが好ましい。典型的には、還元は約１０℃～約１００℃の範囲の温度で少なくとも１０分間（好ましくは約１～１０時間）行う。

【００１１】

本発明の方法において水素化できる一分子あたり４～１０個の炭素原子を含有する適当なジオレフィンの非制限的例は、１，２－ブタジエン、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，２－ペンタジエン、１，３－ペンタジエン、１，２－ヘキサジエン、１，３－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、２－メチル－１，２－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、メチルシクロペンタジエン、シクロヘプタジエン、メチルシクロヘキサジエン、ジメチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、オクタジエン、メチルヘプタジエン、ジメチルヘキサジエン、エチルヘキサジエン、トリメチルペンタジエン、メチルオクタジエン、ジメチルヘプタジエン、エチルヘプタジエン、トリメチルヘプタジエンおよびこれらのジオレフィンの二種またはそれ以上の混合物を含む。現在好ましいのは一分子当り４～６個の炭素原子を含有するジオレフィンである。

【００１２】
本発明の水素化方法用のジオレフィン含有供給材料は他の炭化水素、特にモノオレフィンをも含むことができる。少なくとも３０容量％のレベルで供給材料中に存在することができるこのようなモノオレフィンの非制限的例は、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブチル、１－ペンテン、２－ペンテン、メチル－１－ブテン（２－メチル－１－ブテンなど）、メチル－２－ブテン（２－メチル－２－ブテンなど）、１－ヘキセン、２－ヘキセン、３－ヘキセン、メチル－１－ペンテン、２，３－ジメチル－１－ブテン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、３－ヘプテン、メチル－１－ヘキセン、メチル－２－ヘキセン、メチル－３－ヘキセン、ジメチルペンテン、エチルペンテン、オクテン、メチルヘプテン、ジメチルヘキセン、エチルヘキセン、ノネン、メチルオクテン、ジメチルヘプテン、エチルヘプテン、トリメチルヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロペンテン、シクロヘプテン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロペンテン、エチルシクロペンテン、シクロオクテン、メチルシクロヘプテン、ジメチルシクロヘキセン、エチルシクロヘキセン、トリメチルシクロヘキセン、メチルシクロオクテン、ジメチルシクロオクテン、エチルシクロオクテンおよびこれらのモノオレフィンの二種またはそれ以上の混合物を含む。現在好ましいのは一分子あたり４～６個の炭素原子を含有するモノオレフィンである。

【００１３】
（本方法の水素化条件で液状または気体状であり得る）流体供給物は一般的に約０．０１～７０モル％の少なくとも一種のジオレフィン、好ましくは約０．０１～約１０モル％の少なくとも一種のジオレフィンを含有する。一般に、流体供給物は、少なくとも一種のジオレフィンおよび追加的に少なくとも一種のモノオレフィン、好ましくは約３０～９９．９モル％の少なくとも一種のモノオレフィンを含む。しかし、約７０モル％以上の少なくとも一種のジオレフィンを含む供給物を使用すること、または少なくとも一種のジオレフィンから本質的に成る供給物を使用することさえも本発明の範囲内である。また、その供給物は少量（一般に約０．０１モル％以下）の（H_2 Ｓ、メルカプタン、有機硫化物などの）硫黄化合物および／または一酸化炭素（一般に約０．０１モル％以下）不純物として含むことができる。

【００１４】
本発明の選択的水素化方法は、少なくとも一種のジオレフィンおよび分子状水素を含む供給流を（一般に固定床中に含まれている）触媒と接触させることにより一般に行なわれる。一般に、約１～１０モルの水素がジオレフィン１モルに対して用いられる。本発明の選択的水素化方法に必要な温度は触媒の活性および望ましいジオレフィンの水素化度におおいに依存する。一般に、約３５℃～約２００℃の範囲の温度が用いられる。適当な反応圧は、一般に約０．１４～１４ＭＰａ（ゲージ圧）の範囲である。炭化水素供給物の液空間速度（ＬＨＳＶ）は広い範囲にわたって変化することができる。典型的に、供給物の空間速度は一時間あたり、触媒１リットルあたり、約３～約１００リットルの炭化水素供給物の範囲、より好ましくは約２０～約８０リットル／リットル／ｈｒであろう。水素化方法の条件は、（ジオレフィンの水素化によって形成されるおよび／または供給物中に初めから存在する）モノオレフィンのパラフィンへのある程度の水素化を避けるようなものであるべきである。

【００１５】
本発明の選択的水素化方法の好ましい実施態様においては、１，３－ブタジエンおよび分子状水素を含んでいる炭化水素供給流を（一般に固定床中に含まれている）触媒と接触させる。しばしば、炭化水素供給物は（約５０重量％より多く含んでいる）主成分としてブテンおよび（約０．０１～約１０重量％のブタジエンのレベルで存在する）少量の成分として１，３－ジブタジエンを含む。好ましくは、本水素化方法は１，３－ブタジエン１モルあたり約１～２モルのH_2を用いる。１，３－ブタジエンの選択的水素化に必要な反応温度は触媒の活性および望ましい１，３－ブタジエンの水素化度に大いに依存するが、一般に約３５℃～約１００℃の範囲内である。任意の適当な反応圧を用いることができる

。一般に、総圧力は約０．３４～６．９ＭＰａ（ゲージ圧）の範囲内である。炭化水素供給物の液空間速度（ＬＨＳＶ）もまた広い範囲にわたり変化することができる。典型的には、空間速度は一時間あたり触媒１リットルあたり約３～約１００リットルの炭化水素供給物の範囲、より好ましくは約２０～約８０リットル／リットル／ｈｒであろう。水素化方法の条件は、ブテンのブタンへのある程度の水素化を避けるようなものであるべきである。

【００１６】

（ジオレフィンの水素化方法において用いられた後の）本発明の触媒組成物の再生は、酸化性ガス好ましくは空気中で、好ましくは７００℃を越えない温度で（好ましくは約５００～６５０℃の温度で）約１０分～約２０時間の範囲の時間、触媒を加熱し、沈着または吸着した有機物質（例えば重合体）または木炭を焼き払うことにより完成することができる。再生された触媒は、一般に前に述べたように水素での還元後、本発明の選択的水素化方法において再び用いることができる。

【００１７】

以下の実施例は本発明をさらに説明するために提供するものであり、本発明の範囲を不当に制限するように解釈されるべきではない。

【００１８】

【実施例】

実施例１　本実施例はさまざまなパラジウム含有触媒の製造および１，３－ブタジエンのブテンへの選択的水素化におけるそれらの利用を説明する。

【００１９】

触媒Ａ１（対照）はＰｄ／Ａｇ／Al_2O_3触媒であり、Ｃａｌｓｉｃａｔ　Ｃａｔａｌｙｓｔ　Ｄｉｖｉｓｉｏｎ　ｏｆ　Ｍａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃａｍｐａｎｙ，Ｅｒｉｅ，ＰＡより供給されたものである。本触媒は３５m^2／ｇのＢＥＴ／N_2表面積、０．９０ｃｃ／ｇのかさ密度および８～１４メッシュの粒子サイズを有していた。それは０．２８重量％のＰｄおよび１．８５重量％のＡｇを含有していた。

【００２０】

触媒Ａ２（対照）は次の様な手順によりＲ＆Ｄ　ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　ｏｆ　Ｐｈｉｌｌｉｐｓ　Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｂａｒｔｌｅｓｖｉｌｌｅ　ＯＫにおいて製造されたものである：即ち、２０．０３ｇのＰｄ／Al_2O_3触媒（「Ｅ－１４３ＳＤＵ」の製品表示でＣａｌｓｉｃａｔより市販されている約０．３重量％のＰｄを含む１／１６インチの球体）を１．０３ｇの$AgNO_3$を含む２２ｃｃの水溶液中に約１時間浸した。その後は、余分な溶液を排除し、浸した触媒８８℃で数時間乾燥させ、乾燥させた触媒を３７０℃で５時間空気中でか焼した。本触媒は０．３５重量％のＰｄおよび３．０重量％のＡｇを含有していた。

【００２１】

触媒Ｂ　（本発明）は、約１．５時間７２．３ｇのH_2O中の４．０８ｇの$AgNO_3$の水溶液で（前述の）８０．１７ｇのＣａｌｓｉｃａｔ　Ｅ－１４３ＳＤＵを浸すことにより製造した。余分な液体はＡｇ－含浸触媒から排除し、次に該触媒を８２℃で数日間乾燥させ、４．５時間３７０℃で空気中か焼した。それから２０．０７ｇのこのＰｄ／Ａｇ／Al_2O_3触媒物質を、約３７量％のホルムアルデヒド、約１７重量％のメタノールおよび約４６重量％の水を含有している３０ｃｃのホルムアルデヒド溶液中に浸した。約０．５ｇの固体のＫＯＨを触媒およびホルムアルデヒド溶液のこの混合物に加え、次に該混合物を４５分間かく拌した。その後、さらに約０．５ｇの固体ＫＯＨを、この混合物に加えた。２０分間の浸積後、余分な液体を排除し、触媒をメタノールで２回、それから蒸留水で２回（濾液のｐＨが約７になるまで）洗浄した。上記の洗浄操作によりＫＯＨが除去され湿式還元された触媒を８２℃で一晩乾燥した。それから、乾燥した触媒を１４．１５ｇのH_2O中０．４４１ｇのＫＦの溶液で含浸した。（余分な液体を先に排除せずに）大部分の水を８２℃で加熱することにより混合物から除去した。得られたＫＦ－含浸Ｐｄ／Ａｇ

／Al_2O_3触媒を次に１３２℃で一晩乾燥し、空気中で３７０℃で３時間か焼した。触媒Ｂは約０．２８重量％のＰｄ、約２．６重量％のＡｇおよび約１．３重量％のＫを含有していた。

【００２２】

上述の触媒物質を次の様な手順により、１，３－ブタジエンの選択的水素化において試験した。約２０ｃｃの各々の触媒を０．５インチの内径および約１８インチの長さを有するステンレススチールの反応管に入れた。熱電対を触媒床の最上部および底部領域に挿入し、該触媒床を外部の炉により加熱した。炭化水素供給物は、液体で、約５．１モル％の１，３－ブタジエン、約１６．４モル％のシス－ブテン－２、約２７．４モル％のトランス－ブテン－２、約４４．１モル％のブテン－１、約６．８モル％のｎ－ブタンおよび約０．１重量％のC_6^+炭化水素を含有していた。水素ガスはH_2／ブタジエンのモル比が約１：１になるように、液体の炭化水素供給物と一緒に供給した。反応器中の総圧は約３．４ＭＰａ（ゲージ圧）で維持した。生成したガスはガスクロマトグラフにより１～３時間毎に分析した。関連する方法のパラメータおよび試験の結果を表Ｉに要約する。

【表１】

表 I

触媒	液体炭化水素の供給速度 (cc/分)	水素ガスの供給速度 (cc/分)	平均反応温度 (℃)	% ブタジエンの変換率	% ブテンへの選択率	% ブタンへの選択率
A1 (対照)	9	104	41	73.7	64.1	35.8
	9	104	40	76.2	67.9	32.2
	9	104	40	78.4	70.9	29.1
	9	104	42	77.6	71.2	29
	9	104	42	78.6	74.6	25.4
	9	104	41	78.5	74.4	25.8
	9	104	42	78.9	75.8	24.3
	18	217	44	84.7	82.7	17.2
	18	217	42	83.9	84.9	15.5
	18	217	42	84.7	85.6	14.7

【表２】

表 I （続き）

触媒	液体炭化水素の供給速度 (cc/分)	水素ガスの供給速度 (cc/分)	平均反応温度 (℃)	% ブタジエンの変換率	% ブテンへの選択率	% ブタンへの選択率
	18	217	41	84.7	84.9	15.4
[redacted]	18	217	42	84.1	86	14.4
A2 (対照)	18	218	29	73.1	72.2	27.3
	18	218	36	85.1	83.7	15.4
	18	218	36	84.6	83.9	15.2
	18	218	40	84.8	83.4	15.7
	18	218	50	76.0	54.6	46.0
	18	218	51	75.4	60.8	39.8
	18	218	59	74.5	60.1	40.5
	18	218	61	74.0	70.4	30.1

【表３】

表 I (続き)

触媒	液体炭化水素の供給速度 (cc/分)	水素ガスの供給速度 (cc/分)	平均反応温度 (℃)	%ブタジエンの変換率	%ブテンへの選択率	%ブタンへの選択率
B (本発明)	9	104	54	89.0	90.4	9.7
	9	104	50	90.4	91.7	8.4
	9	104	48	89.8	92.4	7.7
	9	104	47	88.6	92.5	7.5
	9	104	48	89.9	91.6	8.6
	9	104	38	88.6	93.5	6.6
	9	104	37	87.0	94.0	6.0
	9	104	37	87.1	94.0	6.1
	9	104	37	87.0	94.3	5.7
	9	104	42	88.9	92.1	7.8
	9	104	41	86.8	92.7	7.4
	9	104	32	85.2	93.7	6.5

【表４】

表Ｉ（続き）

触媒	液体炭化水素の供給速度 (cc/分)	水素ガスの供給速度 (cc/分)	平均反応温度 (℃)	%ブタジエンの変換率	%ブテンへの選択率	%ブタンへの選択率
	9	104	32	83.6	94.2	5.8
	9	104	31	82.4	94.1	5.7
	9	104	34	88.1	95.1	5.1
	9	104	32	85.2	95.0	5.1
	9	104	31	84.0	95.5	4.6
	9	104	33	84.5	95.4	4.7
	9	104	37	84.4	95.4	4.6
	9	104	38	85.2	95.0	5.1
	9	104	38	85.4	95.1	5.0

【００２３】

表Ｉにおける試験データは、ＫＦでのＰｄ／Ａｇ／Al_2O_3触媒の促進（触媒Ｂに相当）が、対照触媒Ａ１およびＡ２（ＫＦで処理していないＰｄ／Ａｇ／Al_2O_3）に対して、達成された１，３－ブタジエンの変換率およびブテンへの選択率（ブタジエンの変換率で割ったブテン－１およびブテン－２の合計収率）に徹底した有益な効果を発揮したことを、明確に示している。これらの試験データはまた、約２４時間続いた本発明の試験中、触媒Ｂがブタジエンの変換率におけるかなり小さい低下および望ましいブテンへの選択率

における実際上のわずかな増加により証明されるように、優れた触媒安定性を示したということも示している。このように、ブテン収率（ブテンへの選択率×変換率）はほぼ一定にとどまっていた。（ここには述べていない）追加的な試験のデータは、他のカリウム化合物、ＫＯＨでの対照触媒Ａ１（Ｐｄ／Ａｇ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）の促進が、触媒の活性におけるかなりの減少および方法のコントロール（特に温度のコントロール）の問題により証明されるように、長いブタジエンの水素化試験において不十分な安定性を示す様な触媒をもたらしたということを示している。

【００２４】

実施例ＩＩ　本実施例は１，３－ブタジエンの選択的な水素化における触媒としてのもう１つのＫＦ処理されたＰｄ／Ａｇ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$組成物の利用をさらに証明する。

【００２５】

触媒Ｃ　（本発明）は、１４．３ｇの蒸留水中１．４４８ｇのＫＦの水溶液で２０．１５ｇの触媒Ａ１（実施例Ｉで述べたＰｄ／Ａｇ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）を浸すことにより製造した。得られた物質を数時間８２℃で乾燥し、１．５時間２３５℃でか焼した。

【００２６】

触媒Ｃは、液体炭化水素供給物が、３６．４モル％の１，３－ブタジエン、１３．１モル％のトランス－ブテン－２、１３．２モル％のシス－ブテン－２、３０．２モル％ブテン－１、７．２モル％のｎ－ブタンおよび０．０１モル％のＣ$_6$＋炭化水素を含有していたことを除けば、実質的に実施例Ｉにおいて述べた手順に従って、１，３－ブタジエンのブテンへの選択的水素化における触媒として試験された。総反応器圧は約３．４ＭＰａ（ゲージ圧）であった。液体炭化水素供給物の供給速度は、約１．５ｃｃ／分（初めの２日間）～約３．０ｃｃ／分（最終日）の範囲であり、Ｈ$_2$ガスの供給速度は約１４０ｃｃ／分（初日）～約３２０ｃｃ／分（最終日）の範囲であった。製品の一部は再循環物：供給物の体積比が３～６：１となるように、反応器へ再循環した。触媒床の中央の反応温度は、約５日間続いた全ての試験の間約３２～３８℃であった。反応が（約１２時間後）安定した状態に達した時、１，３－ブタジエンは約６．０モル％～約４．５モル％（最終日の間）の範囲で製品中に含まれ、ｎ－ブタンは約８．８～約８．２モル％の範囲で製品中に含まれていた。このように、触媒Ｃは良好な触媒活性および（ブテンに対する）選択性を示した。さらに、触媒の性能が試験の最後に向かって低下しなかった（しかし、実際には供給物の変換率の点で改良された）事実は、触媒Ｃの良好な安定性を示している。

フロントページの続き

(72)発明者 チン － タック ピーター チェウング
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル，ウィットニー レーン ５８２９
(72)発明者 マービン エム．ジョンソン
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル，エスイー ウッドランド ロード ４４１３

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開昭５７－０１８７８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７３８０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00～38/74
C07C 5/05
CAplus(STN)