(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4032183号
(P4032183)
(45)発行日　平成20年1月16日(2008.1.16)　(24)登録日　平成19年11月2日(2007.11.2)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/12	(2006.01)	B01J	31/12	Z
B01J 35/12	(2006.01)	B01J	35/12	
C07C 5/10	(2006.01)	C07C	5/10	
C07C 13/02	(2006.01)	C07C	13/02	
C07C 13/28	(2006.01)	C07C	13/28	

請求項の数 25　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-3790
(22)出願日　平成7年1月13日(1995.1.13)
(65)公開番号　特開平7-275713
(43)公開日　平成7年10月24日(1995.10.24)
審査請求日　平成14年1月11日(2002.1.11)
(31)優先権主張番号　9400413
(32)優先日　平成6年1月13日(1994.1.13)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　591007826
イエフペ
フランス国　９２８５２　リュエイユ　マルメゾン　セデックス　アヴニュ　ド　ボワープレオ　１エ４
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(74)代理人　100024418
弁理士　岸本　守一
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(74)代理人　100083149
弁理士　日比　紀彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機液相に可溶性の水素化触媒の調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有機媒質に可溶性の均一相触媒の調製方法において、

・一方では、少なくとも一つの有機溶媒Ｓ中において、少なくとも一つの金属Ａの少なくとも一つの化合物を、および他方では、少なくとも一つの有機溶媒Ｓ'中において、少なくとも一つの金属Ｂの少なくとも一つの還元性化合物Ｒを、溶解する工程（ａ）と、

・還元性化合物Ｒと金属Ａの化合物とを接触させる工程（ｂ）と、

・少なくとも一つの酸化剤Ｏにより、還元性化合物Ｒの残留還元性官能基を中和する工程（ｄ）

とを有することを特徴とする、触媒の調製方法。

【請求項２】

選択化剤Ｐを、工程（ａ）の金属化合物の溶液に添加することを特徴とする、請求項１による方法。

【請求項３】

工程（ｃ）において、選択化剤Ｐを、工程（ｂ）で生じた生成物に添加することを特徴とする、請求項１または２による方法。

【請求項４】

工程（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）を、－２０～２００℃で実施することを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項による方法。

【請求項５】

工程（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）の後に、熟成工程を、－２０～２００℃で、０．１分～１００時間にわたって行なうことを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項による方法。

【請求項６】

金属Ａが、元素周期表のVIII族の金属の少なくとも１つから選ばれることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項による方法。

【請求項７】

金属Ａが、鉄、コバルトおよびニッケルからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項による方法。

【請求項８】

金属Ａの化合物が、ハロゲン化物、硫化物、アセチルアセトン酸塩および炭素原子数２～２５を有する有機カルボキシル酸塩からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項による方法。

【請求項９】

金属Ａの化合物が、酢酸塩、オクタン酸塩、デカン酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、パルチミン酸塩、オレイン酸塩および安息香酸塩からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項による方法。

【請求項１０】

還元性化合物Ｒが、リチウム、ナトリウム、アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの金属Ｂの有機金属誘導体であることを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項による方法。

【請求項１１】

還元性化合物Ｒが、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、ジエチル第三ブトキシアルミニウム、ジエトキシエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、リチウムおよびアルミニウムの混合水素化物、ナトリウムおよびアルミニウムの混合水素化物、ナトリウムおよびホウ素の混合水素化物、ブチルリチウム、ナトリウムエチラート、およびそれらの炭化水素基またはアルコキシ基によって置換された誘導体からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１項による方法。

【請求項１２】

溶媒ＳおよびＳ'が、飽和または不飽和炭化水素、単芳香族化合物、多芳香族化合物、飽和または不飽和アルキルベンゼン、飽和または不飽和単環式化合物、飽和または不飽和多環式化合物、酸化物、エーテル、酸化エーテルからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項による方法。

【請求項１３】

金属Ａの化合物の溶液濃度が、１リットル当り０．０１～１０モルであることを特徴とする、請求項１～１２のいずれか１項による方法。

【請求項１４】

還元性化合物Ｒの溶液濃度が、１リットル当り０．０１～１０モルであることを特徴とする、請求項１～１３のいずれか１項による方法。

【請求項１５】

工程（ｂ）において、還元剤Ｒによる金属Ａの化合物の還元が、還元剤Ｒの還元性官能基の数と金属Ａの酸化度の合計との比を０．１～２０にして、実施されることを特徴とする、請求項１～１４のいずれか１項による方法。

【請求項１６】

工程（ｂ）において、還元剤Ｒによる金属Ａの化合物の還元が、還元剤Ｒの還元性官能基の数と金属Ａの酸化度との比を０．５～１０にして、実施されることを特徴とする、請求項１～１５のいずれか１項による方法。

【請求項１７】

選択化化合物Ｐが、元素周期表のＩＡ、IIAおよびIIB族の金属、イットリウム、チタ

ン、ジルコニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、錫および鉛、燐およびアンチモンから選ばれる少なくとも１つの金属の化合物であることを特徴とする、請求項１～１６のいずれか１項による方法。

【請求項１８】

選択化化合物Ｐが、ホスフィン、ホスファイト、アミン、硫黄化合物、および窒素化合物からなる群から選ばれる有機化合物であることを特徴とする、請求項１～１７のいずれか１項による方法。

【請求項１９】

選択化剤Ｐと金属Ａ化合物との原子またはモル比が、０．００１～１０であることを特徴とする、請求項１～１８のいずれか１項による方法。

【請求項２０】

酸化剤Ｏが、少なくとも炭素原子数６を有する脂肪族長鎖の第一または第二アルコール、線状または分枝状第三アルコール、環式アルコール、芳香族によって導かれるアルコール、およびポリオールからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項１～１９のいずれか１項による方法。

【請求項２１】

添加した酸化剤Ｏの量が、化合物Ｏの酸化性官能基数と残留還元性官能基数との比が１～２０である量であることを特徴とする、請求項１～２０のいずれか１項による方法。

【請求項２２】

工程（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）および熟成工程が、中性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で実施されることを特徴とする、請求項１～２１のいずれか１項による方法。

【請求項２３】

還元性ガスが水素であり、かつ水素の分圧が０～２００バールであることを特徴とする、請求項２２による方法。

【請求項２４】

モノまたはポリオレフィン系、アセチレン系、芳香族系の不飽和化合物、飽和または不飽和官能性化合物と、請求項１～２３のいずれか１項によって調製された触媒との、液体相かつ均一相での、選択的または全体的水素化方法。

【請求項２５】

液体かつ均一相が、有機媒質中に、溶解したかつ完全に均一な形態で存在しうる最大量に等しいか、またはより少ない水量を含む、請求項２４による水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、場合によっては反応媒質中に溶解した水（離散した水(eau discrete)）で飽和した有機媒質に可溶性の均一相水素化触媒を製造する方法を対象とする。また、本発明は、この方法によって得られる触媒および水素化方法をも対象とする。

【０００２】

これらの触媒は、例えば、単または多オレフィン系、アセチレン系、芳香族不飽和化合物、および例えばアルコール、アルデヒド、有機酸、ケトン、フェノール、エステル、ニトリル、スルホン、イミン、アミン、ニトロ誘導体のような飽和または不飽和官能性化合物の選択的または全体的水素化方法に使用することができる。

【０００３】

【従来技術および解決すべき課題】

貴金属錯体から調製される、反応媒質に可溶な触媒は知られている（ＵＳ-4,581,417およびＵＳ-4,631,315）。

【０００４】

他の可溶性触媒は、非貴金属から調製されてもよく、特に、遷移金属、例えば、鉄、コバルト、ニッケルから調製されてもよい。

【０００５】

これらの触媒が、水素化において活性でありかつ有機媒質で可溶性であるためには、触媒は、これらの金属塩、より詳細には、カルボン酸塩と、アルキルアルミニウム型還元性化合物（ＵＳ-4,357,478）、あるいはリチウムまたはマグネシウムの有機化合物（ＵＳ-3,541,064）との接触によって、調製されなければならない。

【０００６】

米国特許ＵＳ-4,271,323には、リチウム、ナトリウムの有機金属還元性化合物および／または還元性アルミニウムを、一方では、ニッケルまたはコバルトの化合物（一般的には、カルボキシル酸塩）と、他方では、亜鉛、鉄またはジルコニウム、マンガンまたはモリブデンの化合物との混合物と反応させることによって得られる、ヘプタン中に可溶な触媒を用いる水素化方法が記載されている。

【０００７】

水素化ナトリウム、またはナトリウムおよびアルミニウムの混合水素化物のような還元性化合物を使用してもよい（ＵＳ-4,258,226）。

【０００８】

共役ジエンのコポリマーおよび不飽和芳香族アルキルを、選択的に水素化するためには、アルキルアルモキサン(alkylalumoxanes) を還元剤として用いることによって、ニッケルまたはコバルトの化合物を使用してもよい（ＵＳ-4,980,331およびＵＳ-5,030,779）。

【０００９】

これらの化合物は、全体に、芳香族または不飽和炭化水素の水素化において、様々な程度で活性作用を示す。しかしながら、離散した水(eau discrete)（反応媒質中に溶解した水）の存在下では、当然の結果として、触媒の活性が次第に低減して、（非溶性）触媒の凝集化が次第に認められ、かつポリオレフィンおよびアルキンの選択的水素化の場合には、好ましくない飽和生成物の形成に向かう反応の選択性が増加するのが次第に認められる。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

今や、反応媒質において、完全な状態の溶解度で触媒を維持する新規技術が、見い出された。この技術は、還元され得る金属塩とは反応していなかった還元剤の還元性官能基全体を中和させることにある。一般的には、この中和は、活性触媒種の形成後に酸化剤を導入して行なわれる。従って、この中和は、概して、触媒の仕入れ前に、または、反応媒質中に触媒を導入する前に、行なわれる。

【００１１】

本発明によって、水の存在下での触媒の溶解度を改善して、触媒の活性率および選択率を増大させることが可能になる。本発明によって、一方においては、反応器または熱交換器の内壁に、触媒の凝集化による、実際には不活性になった触媒の望ましくない付着が形成されるのを回避することが可能になり、他方においては、金属のより低い濃度で作用することが可能になる。さらに、この事は、均一液体水素化物中での金属除去が、常に複雑であったことから、都合のいいことになる。

【００１２】

従って、本発明は、特に均一相での水素化に使用される触媒の調製方法を対象としており、前記触媒は有機媒質に可溶性であり、本方法は下記工程を有する：

・一方では、少なくとも一つの有機溶媒Ｓ中において、少なくとも一つの金属Ａの少なくとも一つの化合物を、および他方では、少なくとも一つの有機溶媒Ｓ′中において、少なくとも一つの金属Ｂの少なくとも一つの還元性化合物Ｒを、溶解する工程（ａ）、

・還元性化合物Ｒと金属Ａの化合物とを接触させる工程（ｂ）、

・少なくとも一つの酸化剤Ｏにより、還元性化合物Ｒの残留還元性官能基を中和する工程（ｄ）。

【００１３】

本方法は、有利には、工程（ａ）で得られた、金属Ａの化合物の溶液中への、選択化剤Ｐの添加を、金属Ｂの還元性化合物Ｒによる還元前に行なってよく、および／または、好ましくは、添加は、工程（ｃ）において、工程（ｂ）で生じた生成物に行なわれる。

【００１４】
金属Ａの還元工程（ｂ）、選択化剤Ｐによる触媒の選択化工程（ｃ）および化合物Ｏによる中和工程（ｄ）の後に、好ましくは、熟成工程を、温度－２０～２００℃（好ましくは、１５０℃）で、０．１分～１００時間、好ましくは１分～７５時間、優先的には１０分～５０時間にわたって行なう。
【００１５】
熟成は、調製の次の工程に移る前に、調製用の安定した中間体を得ることを目的とする。
【００１６】
金属Ａの化合物および還元剤化合物Ｒの溶解は、同じ溶媒または２つの異なる溶媒を用いて実施してもよい。しかしながら、生成物の純度の理由からは、同じ溶媒を用いるのが好ましい。可能であれば、溶媒が、水素化用製品または水素化から生じた製品であればよい。
【００１７】
金属Ａの化合物および金属Ｂの還元剤の可溶化を可能にする溶媒ＳおよびＳ′は、飽和または不飽和炭化水素、単芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、キシレン）、飽和または不飽和アルキルベンゼン、多芳香族（ナフタレン）、飽和または不飽和の単または多環式化合物（シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカリン、テトラリン）、酸化物、エーテル（テトラヒドロフラン）または酸化エーテル（ジエチレングリコールのメチルエーテル）である。
【００１８】
これらの溶媒は、酸化剤、例えば、水、アルコール、酸素の痕跡を含んでいてはならない。これらの酸化剤の存在は、不都合にも、還元剤の還元性官能基の一部を最初に破壊して、金属化合物Ａの還元に対する還元剤の作用に不利な条件を与える。溶媒を、好ましくは、脱気し、不活性または還元性ガス（窒素、アルゴン、水素）で飽和させる。
【００１９】
金属Ａは、元素周期表のⅧ族の金属の少なくとも１つから、より詳しくは、鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる。
【００２０】
これらの金属は、ハロゲン化物、硫化物、アセチルアセトン酸塩の形態で導入されてよいが、好ましくは、炭素原子数２～２５を有する有機酸のカルボン酸塩の形態で導入されてよい。後者の場合には、酢酸塩、オクタン酸塩、デカン酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、パルチミン酸塩、オレイン酸塩、安息香酸塩が挙げられる。
【００２１】
溶媒Ｓ中での金属Ａのこれらの化合物の濃度は、還元性化合物Ｒとの接触に付される前には、１リットル当り０．０１～１０モルであり、好ましくは１リットル当り０．０５～５モルである。
【００２２】
金属Ｂの還元性化合物Ｒは、リチウム、ナトリウム、アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの金属Ｂの有機金属誘導体であり、より詳しくは、アルミニウムおよびナトリウムおよび／またはリチウムの混合誘導体である。誘導体は、少なくとも１つの炭素－金属または水素－金属結合を有する。これらの結合の各々が、還元性官能基に対応する。
【００２３】
これらの還元性化合物Ｒとして、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、クロロジエチルアルミニウム、ジエチル第三ブトキシアルミニウム、ジエトキシエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、リチウムとアルミニウムの混合水素化物、ナトリウムとアルミニウムの混合水素化物、ナトリウムとホウ素の混合水素化物、ブチルリチウム、ナトリウムエチラート、およびそれらの炭化水素基またはアルコキシ基によって置換された誘導体が挙げられる。これらの置換誘導体において最大置換度は、炭素－金属および／または水素－金属結合の合計に等しく、少なくとも金属Ａの還元を確実に

行なう。

【００２４】

これらの還元性化合物の溶液は、上記のように、酸化性化合物の不存在下、より詳しくは、空気、水、アルコール等の不存在下で調製されねばならない。還元性化合物Ｒの濃度は、１リットル当り０．０１～１０モルであり、好ましくは１リットル当り０．０５～５モルである。

【００２５】

第二工程（ｂ）は、考慮される反応に関して最も活性である酸化状態において、金属Ａの化合物を金属Ｂの還元性化合物Ｒによって、部分的または全体的に還元することからなる。これら２つの反応体の接触を、常に他の酸化性化合物の不存在下で、中性雰囲気下（例えば、アルゴンまたは窒素下）または還元性雰囲気下（例えば、水素下）で、還元性化合物Ｒに金属化合物Ａを導入することによって、あるいはその逆の導入によって、あるいはさらに、混合物系に、または他の酸化性物質を除いた調製用反応器に、２つの反応体を同時に導入することによって行なう。いずれの場合にも、還元剤Ｒによる金属Ａの化合物の均一還元を促進するために、媒質を攪拌することが望まれる。

【００２６】

金属Ａの還元によって、最も活性的な触媒種を生じさせるためには、還元性官能基（炭素－金属結合および／または金属－化合物Ｒの水素結合）の数と金属Ａの酸化度（使用された化合物における酸化状態とゼロの間）の合計との比が、０．１～２０、好ましくは０．５～１０であることが望まれる。

【００２７】

金属Ａの化合物と金属Ｂの還元剤との接触温度は、－２０～＋２００℃、好ましくは０～１５０℃である。

【００２８】

金属Ａのこの還元工程は、好ましくは中性または還元性雰囲気下で行なわれる。この還元媒質を、水素の導入によって、０～２００バール、好ましくは０．０１～５０バール、優先的には０．１～１０バールの分圧下で生産してもよい。

【００２９】

中性または還元雰囲気下での熟成工程によって、還元剤による金属Ａの還元率を最適にするために、操作条件を調整することが可能になる。

【００３０】

選択化剤の添加は、触媒組成物に、より詳しくは金属Ｂの還元剤Ｒによる金属Ａの還元から生じた生成物に、一つまたは複数の金属または有機元素Ｐを導入することを目的とし、これらの元素によって、最終触媒に、アルキン型またはポリオレフィン系または多官能性化合物の、モノオレフィン系または単官能性生成物への選択的水素化に、より高い選択率を与えることが可能になる。

【００３１】

この役割を果たしうる金属元素として、元素周期表のＩＡ、IIAおよびIIB族の金属、およびイットリウム、チタン、ジルコニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、錫と鉛、燐とアンチモンのような元素が挙げられる。

【００３２】

選択率の増大をもたらす有機成分を、ホスフィン、ホスファイトおよびアミンの群、例えばチオフェン、ジメチルスルフィドのような硫黄化合物、および例えばピリジン、ピペリジンのような窒素化合物から選んでもよい。

【００３３】

選択化剤Ｐと金属Ａとの（選択化剤Ｐの性質による）原子またはモル比は、０．００１～１０、好ましくは０．０１～５である。

【００３４】

還元工程の場合と同様に、選択化工程（ｃ）を、中性または還元性ガス雰囲気下、有利には同じ分圧下で行なってから、熟成工程を行なう。

【００３５】
さらに、選択化剤Ｐを、金属Ｂの還元性化合物による還元工程（ｂ）の前に、金属Ａの化合物の溶液中に導入してもよい。選択化剤が金属化合物である時に、一般に、この溶液を適用する。
【００３６】
金属Ａの還元後、および場合によっては選択化剤Ｐとの反応の後に未だ存在する、還元剤Ｒの残留還元性官能基の中和工程（ｄ）は、酸化剤Ｏを導入することからなり、この酸化剤によって、還元剤化合物Ｒの過剰物を酸化させて、離散した水(eau discrete)で飽和した有機媒質中に可溶性である触媒の調整法全体を維持することが可能になる。
【００３７】
これらの酸化剤Ｏは好ましくは、例えばヘキサノール、デカノールまたはドデカノール、メチルヘプタノールまたはエチルヘキサノールのような（炭素原子数６または６以上の）脂肪族長鎖の第一または第二アルコール群、例えば第三ブタノールまたは２，３－ジメチル－２－ブタノールのような直鎖状または分枝状の第三アルコール群、例えば１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、モノプロピレングリコール、エチレングリコールのようなポリオール群、および、場合によっては、例えばシクロヘキサノールのような環式アルコール群、または芳香族によって導かれたフェニル－プロパノールから選ばれる。
【００３８】
これらの酸化剤を、好ましくは水を除いて、工程（ｂ）で記載したものと同じ、中性または水素ガス雰囲下で、触媒の調製用媒質中に導入する。
【００３９】
使用される酸化剤Ｏの量は、一般には、金属Ａの化合物の還元工程（ｂ）の際に反応しなかった還元性化合物Ｒの完全酸化に必要な量よりも多い。
【００４０】
化合物Ｏの酸化性官能基の数と金属Ａの化合物の還元で、作用しなかった還元剤Ｒに含まれる還元性官能基の数（測定数）との比が、１～２０、好ましくは１．５～１０になるように、酸化剤Ｏの量を添加する。
【００４１】
この中和を、中性または還元性ガス雰囲下で実施する。すなわち、
・水素の分圧は、０～２００バール、好ましくは０．０１～５０バール、優先的には０．１～１０バールであり、
・温度は、－２０～２００℃、好ましくは０～１５０℃である。
【００４２】
工程（ｂ）および（ｃ）の後と同様に、熟成工程を、上記で定義された温度条件および水素の分圧条件に従って行なう。熟成時間は、０．１分～１００時間、好ましくは１分～７５時間、優先的には１０分～５０時間である。
【００４３】
少なくとも一つの酸化剤Ｏによる金属Ａの還元後に、触媒溶液中に未だ存在する、還元剤Ｒの残留還元官能基の中和工程（ｄ）によって、一般には、水にも飽和した炭化水素媒質中に可溶な生成物が生じる。もし、触媒調製のための工程（ｄ）を実施しない場合、仕込原料に存在する水は、失活の二重影響を受けることになる。すなわち、
・還元剤の過剰物が、一般には媒質にほとんど可溶しないか又は可溶しない生成物の形成を起こす水によって、容赦なく破壊される。（例えば、還元剤がトリエチルアルミニウムの場合、水酸化アルミニウムの）粒子は、活性触媒の一部を閉じこめやすく、
・および／または、多かれ少なかれ還元されかつ配位した金属における、水と還元剤との反応は、（もし、還元剤が、トリエチルアルミニウムであった場合には、Ａ－Ｒ′またはＲ′は、例えばＡｌ－Ｅｔ基でありえたであろう）あまり活性でない種を提供することになる。
【００４４】

本発明の方法における最も大きな特徴は、調製の最終工程にあり、この工程は、このように調製された触媒に対して、湿潤反応媒質における完全な溶解性と一定した活性を保ちながら、酸化剤Ｏによって還元剤Ｒの還元性官能基を除去することにある。この中和が無ければ、残留還元性官能基は、除々に水素化用仕込原料中に存在する水によって酸化されて、その結果、不活性になり、加水分解された触媒のこのフラクションの沈殿、および多かれ少なかれ活性触媒の一部を捕捉する凝集物の形成を起こすことになり、従って、全体の触媒性能を低下させることになる。

【００４５】

湿潤反応媒質（すなわち液相）は、この有機媒質中に溶解され完全に均一な形態で存在しうる最大量に等しいか、またはそれより少ない水の量を含むものとして定義する。

【００４６】

また、本発明は、液相および均一相での、モノまたはポリオレフィン系、アセチレン系、芳香族系不飽和化合物、飽和または不飽和官能性化合物を、前述したように調製された触媒を用いて、選択的または全体的に水素化する方法を対象とする。

【００４７】

有利には、このように調製されたこの触媒によって、この有機媒質中に溶解されて完全に均一になった形態で存在しうる最大量に等しいか、それよりも少ない水の量を含有する液体相を用いて、水素化を行なうことが可能になる。換言すれば、水素化方法を、反応媒質中で、離散した水(eau discrete)の存在下に行なってもよい。

【００４８】

水素化方法を、温度０～４００℃、有利には２０～３００℃で、０．０１～２０ＭＰａ、好ましくは０．１～５ＭＰａの水素の分圧下で行なう。

【００４９】

【実施例】

下記実施例は本発明を例証する。実施例２～６は、先行技術による触媒調製法を記載している。これらの実施例を比較例として、実施例１２でテストした。

【００５０】

［実施例１（本発明）］

アルゴンでパージした、完全乾燥したガラス製丸型容器において、完全に乾燥し脱気されたベンゼン　１リットル中に、０．１モルのトリエチルアルミニウムを溶解した。

同様に乾燥した二番目の丸型容器に、０．１モルのオクタン酸ニッケルを導入し、ついでアルゴンでパージした。次に、完全に乾燥し脱気されたベンゼンを１リットル添加した。

溶解後、磁気棒による攪拌を備えかつ約２５℃に維持された水槽内に配置された、水素でパージした、完全乾燥した三番目の丸型容器に、１００ｃｍ^3 のオクタン酸ニッケル溶液を導入した。ついで、注入時間が少なくとも１０分間でありかつ媒質の温度が５０℃を越えないようにして、除々に、８０ｃｍ^3 のトリエチルアルミニウム溶液を注入した。丸型容器を、弱い水素掃気下に、大気圧に維持した。

還元剤の全量を導入後、槽の温度を除々に５０℃まで上昇させた。ついで、１時間、攪拌した。

この熟成工程の終了後、常に弱い水素掃気下、大気圧下で、この温度５０℃で、１分当り１ミリモルの割合で、乾燥した第三ブチルアルコール(alcool terbutylique) を８分間注入した。

アルコールの注入終了後、この最終触媒の使用前に、生成物を攪拌しつつ、水素雰囲気下で、６０℃で、２時間保った。

【００５１】

［実施例２（比較例）］

第三ブチルアルコールによる、還元剤ＡｌＥｔ$_3$ の過剰物の中和工程以外は、上記調製法を再現した。

【００５２】

［実施例３（米国特許ＵＳ4,357,478 の実施例４との比較例）］

ベンゼン１７ｃｍ^3 中の、デカン酸ニッケル０．１モルとデカン酸０．０２モルの溶液に、Ｎｉ／Ａｌ比が３になるようにトリエチルアルミニウム溶液を添加した。

【００５３】

［実施例４（米国特許ＵＳ-4,980,331および5,030,779 の実施例１との比較例）］

ガラス製丸型容器に、２５℃で、シクロヘキサン中の溶液状態の０．０５モルの２－エチルヘキサン酸ニッケルを導入し、ついでＡｌ／Ｎｉ比が３になるようにメチルアルモキサンを導入した。３０分の攪拌後、Ａｌ／Ｎｉ比１でトリエチルアルミニウムを注入した。触媒を調製後３０分で使用した。

【００５４】

［実施例５（米国特許ＵＳ-3,541,064の実施例２との比較例）］

トルエン中に、０．０６モルのナフテン酸ニッケルと０．２４モルのブチルリチウムを混合して、溶解させた。触媒を、３０℃での５分間の攪拌後に使用した。

【００５５】

［実施例６］

得られた生成物に、０．２モル当量のシクロヘキサノールを注入し、かつ２時間の熟成を５０℃で行なうこと以外は、実施例３の調製法を再現した。

【００５６】

［実施例７］

トリエチルアルミニウムの注入に続く３０分間の接触の後に得られた生成物に、０．４モルのイソブタノールを注入し、かつ周囲温度で、８時間、熟成させること以外は、実施例４の調製法を再現した。

【００５７】

［実施例８］

得られた生成物に、０．５モル当量のイソプロパノールを２０℃で注入し、ついで、混合物の温度を１時間かけて６０℃に上昇させること以外は、実施例５の調製法を再現した。

【００５８】

［実施例９］

ニッケルとアルキルアルミニウムの溶液を混合した後、溶媒がシクロペンテンであり、熟成期間は温度１０℃であり、常に１０℃で中和用アルコールを注入する前に、周囲温度で攪拌しつつピリジンを０．２モル導入するという唯一の違いを除けば、実施例１に記載した方法に従って触媒を調製した。

【００５９】

［実施例１０（比較例）］

アルコールによる中和段階以外は、実施例９に記載された調製法を再現した。

【００６０】

［実施例１１］

すべての調製を、アルゴン下、溶媒としてシクロドデカトリエンを用いて行ない、かつ金属Ａの化合物がナフテン酸コバルトであるという唯一の違いを除けば、実施例１に記載した方法に従って触媒を調製した。中和工程を、シクロドデカノールを用いて、温度１２０℃で、攪拌時間４時間で実施した。１リットルのシクロドデカトリエンのシクロドデカンへの全体的水素化は、１８０℃、３０バールの水素下、１時間の反応後には、完全であった。

【００６１】

［実施例１２］

２つのポンプによって、加圧下、周囲温度で、触媒の調製用反応器として機能する、ベンゼンの水素化用反応器に連結する導管に、シクロヘキサン中のオクタン酸ニッケル０．００１モルの溶液と、同じくシクロヘキサン中のトリエチルアルミニウム０．００１モルの溶液とを、Ａｌ（Ｅｔ）$_3$／オクタン酸塩のモル比が１．５になるように注入した。この同じ導管上ではあるが、金属と還元剤との混合を実施した所から２ｍ離れた所に、３番目のポンプによって、アルコール／Ａｌ（Ｅｔ）$_3$ のモル比が２になるように、第三ブチル

アルコールを注入した。
触媒混合物を、数メートル離れた水素化反応器に運んだ。完全攪拌した反応器に、連続して、約４００ｐｐｍの溶解水を含むベンゼンと、圧力２０バールの水素とを供給した。２００℃でシクロヘキサンに水素化されるこのベンゼンを、蒸気相で連続して除去した。ベンゼン仕込原料と同時に反応器に、連続して注入した触媒の濃度は、芳香族炭化水素の水素化率が９８％以上であるためには、２０ｐｐｍのニッケルと等価であった。
【００６２】
［実施例１３］
反応体の同じ温度条件、同じ圧力条件、および同じ空間速度条件で、並びに、水４００ｐｐｍを含有する、同じベンゼン仕込原料を用いて、上記の試験を再現したが、トリエチルアルミニウム還元剤の過剰物の中和を可能にする第三ブチルアルコールの注入を実施しなかった。ベンゼンのシクロヘキサンへの水素化で同じ収率を得るためには、反応器に入れるベンゼン仕込原料中におけるニッケルの濃度は少なくとも５０ｐｐｍであることが、是非必要であるのが証明された。
【００６３】
［実施例１４］
実施例１～１０の触媒を、バッチ方式で、離散した水(eau discrete)の存在下または不存在下（飽和の下限）で、不飽和炭化水素化合物の選択的または全体的水素化反応においてテストした。テストの結果を下記表にまとめた。操作条件は、同じ反応体については同一にして、媒質は、水を含むか又は含まないものとした。
操作条件：
実施例１および２　　温度＝２００℃　圧力＝２MPa
実施例３および６　　温度＝２００℃　圧力＝1.5MPa
実施例４および７　　温度＝２００℃　圧力＝３MPa
実施例５および８　　温度＝１８０℃　圧力＝１MPa
実施例９および１０　温度＝２５℃　　圧力＝1.5MPa
【００６４】
【表１】

実施例		金属の濃度	反応体	H_2O	転換率	選択率
		原子モル／ℓ		+有 −無	(%)	(%)
1	本発明	5	ベンゼン	800ppm	98	99．8
2	比較例	5	同上	800ppm	85	99．7
						(シクロヘキサン)
3	比較例	7	トルエン	+	95	99．4
6	本発明	7	同上	+	83	99．8
						(メチルシクロヘキサン)
4	比較例	8	ナフタレン	300ppm	70	95 (テトラリン)
7	本発明	8	同上	300ppm	95	98 (テトラリン)
5	比較例	12．0	シクロドデカトリエン	+	85	99．9 (シクロドデカン)
8	本発明	8．5	同上	+	92	99．9
9	本発明	2．0	シクロペンタジエン	−	99．9	96．5 (シクロペンテン)
		2．0	同上	+	99．6	98．5
10	本発明	3．0	同上	−	99．9	96
		4．0	同上	+	99．7	95．5

【００６５】
上記結果から、離散した水(eau discrete)の存在下で実施した不飽和化合物の水素化反応において、還元剤の過剰物の中和が、活性においても、選択性においても、改善をもたらすことが例証された。

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 ダニエル デュラン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ミシュレ １８
(72)発明者 ジェラール イリヨン
フランス国 エルブレ プラス デュ カソーン １０
(72)発明者 パトリック サラザン
フランス国 リイル マルメゾン アレ デ グリシン ５

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平０４－０９６９０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９６８４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１２４４４５（ＪＰ，Ａ）

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