

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6302627号
(P6302627)

(45) 発行日 平成30年3月28日 (2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日 (2018.3.9)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/66 (2006.01)

B O 1 J 23/66 M

B O 1 J 37/02 (2006.01)

B O 1 J 37/02 I O 1 D

B O 1 J 37/16 (2006.01)

B O 1 J 37/16

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/08

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 A

請求項の数 13 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-115929 (P2013-115929)
 (22) 出願日 平成25年5月31日 (2013.5.31)
 (65) 公開番号 特開2013-248612 (P2013-248612A)
 (43) 公開日 平成25年12月12日 (2013.12.12)
 審査請求日 平成28年5月13日 (2016.5.13)
 (31) 優先権主張番号 1201572
 (32) 優先日 平成24年5月31日 (2012.5.31)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルギ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
 ワーブレオ 1 エ 4
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラジウムおよび銀を含む触媒、並びに、選択的水素化のためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パラジウムおよび銀が沈着させられた多孔性担体粒子と、アルカリおよびアルカリ土類からなる群から選択される少なくとも1種の金属とを含む炭化水素留分の選択的水素化触媒であって、多孔性担体は、シリカ、アルミナ、およびシリカ-アルミナからなる群から選択される少なくとも1種の耐火性酸化物を含み、多孔性担体の比表面積は10～150 m²/gの範囲内であり、触媒のパラジウム含有率は0.05～0.6重量%の範囲内であり、触媒の銀含有率は0.02～3重量%の範囲内であり、パラジウムの少なくとも80重量%は担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは10～160 μmの範囲内であり、銀の少なくとも80重量%が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは10～160 μmの範囲内であり、アルカリおよび/またはアルカリ土類金属の含有率の合計は0.02～5重量%の範囲内であり、

パラジウムの含有率と銀の含有率の、触媒粒子の径に沿う変化は、近接度比PRによって表され、前記近接度比は、以下の式：

【数 1】

$$PR(y) = \frac{Q(y)Pd / Q(r)Pd}{Q(y)Ag / Q(r)Ag}$$

(式中 :

$Q(y)Pd$ = 触媒粒子の縁部と、粒子の縁部からの距離 y との間のパラジウム濃度の合計 (重量%)、

10

$Q(y)Ag$ = 触媒粒子の縁部と、粒子の縁部からの距離 y との間の銀濃度の合計 (重量%)、

$Q(r)Pd$ = 触媒粒子の全パラジウム含有率 (重量%)、

$Q(r)Ag$ = 触媒粒子の全銀含有率 (重量%)、

によって定義され、

近接度比 PR は 0.5 ~ 2 の範囲内であり、パラジウムは以下の式を用いて得られる粒子密度 De を有し :

【数 2】

$$De = \frac{(\%Pd) \cdot N_a}{S_{BET} \cdot M_{Pd} \cdot n_{Pd} \cdot 10^{14}} \frac{V_t}{V_c}$$

20

(式中 :

De : 粒子の密度 (面積 (μm^2) 当たりのパラジウム粒子の数として)、

$\%Pd$: 重量による Pd の量 (触媒 100 グラム当たりの Pd の重量 (グラム))、

N_a : アボガドロ数 (6.022×10^{23} 原子 / モル)、

S_{BET} : 担体の比表面積 (m^2 / g)、

M_{Pd} : パラジウムのモル質量 ($106.42 g / \text{モル}$)、

30

n_{Pd} : パラジウム粒子当たりのパラジウム原子の数、

V_t : 担体粒子の全体積 (mm^3)、

$V_t = 4 / 3 \cdot \pi \cdot r^3$ (r は、粒子の半径である)、

V_c : 外殻の体積 (mm^3)、

$V_c = V_t - 4 / 3 \cdot \pi \cdot (r - e)^3$ (e は、外殻の厚さである))、

外殻内のパラジウム粒子の密度 De は、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1500 ~ 4100 個の範囲内である、触媒。

【請求項 2】

前記アルカリおよび / またはアルカリ土類金属は、担体粒子にわたり均一に分布しており、係数 R は 0.8 ~ 1.2 の範囲内であり、前記係数 R は、以下の式 :

40

【数 3】

$$R = \int_r c(x)x^2 dx / \frac{r^2}{3} \int_r c(x) dx$$

10

(式中、 x $[-r, +r]$ についての分布プロファイル $c(x)$ は、キャストン・マイクローブにより得られ、 c は、アルカリおよび / またはアルカリ土類元素の局所濃度であり、 r は粒子の半径であり、 x は、粒子の中心に対するこの粒子の径に沿う分析ポイントの位置である)

によって定義される、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

多孔性担体はアルミナである、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

多孔性担体粒子は、ビーズまたは押出物の形態である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の触媒。

20

【請求項 5】

前記アルカリ金属はナトリウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 6】

前記多孔性担体の比表面積は $65 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、触媒中のパラジウムの含有率は $0.05 \sim 0.4$ 重量% の範囲内であり、触媒中の銀の含有率は $0.05 \sim 0.3$ 重量% の範囲内であり、パラジウムの少なくとも 80 重量% が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは $10 \sim 110 \text{ } \mu\text{m}$ の範囲内であり、銀の少なくとも 80 重量% が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さ $10 \sim 110 \text{ } \mu\text{m}$ の範囲内である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の触媒。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の触媒を調製するための方法であって、以下の工程

:

- 工程 1 と称される、パラジウムが担体上に導入される工程、および
- 次の、工程 2 と称される、銀が導入される工程

を含み、

該工程 1 は、以下の工程：

- 工程 1 a) : アルカリ水酸化物およびアルカリ土類水酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の水酸化物を含む水溶液 1 および少なくとも 1 種のパラジウム前駆体を含む水溶液 2 を混合することによって、装置内で、酸化パラジウムまたは水酸化パラジウムのコロイド懸濁液を水性相中で調製する工程であって、前記水溶液 2、次いで、前記水溶液 1 を装置に注ぐか、または、前記水溶液 1 および 前記水溶液 2 を同時に装置に注ぐ、
- 工程 1 b) : 前記コロイド懸濁液を、 $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の比表面積を有する前記多孔性担体粒子上に含浸させる、
- 工程 1 c) : 工程 1 b) で得られた前記含浸せられた担体を成熟させる、
- 工程 1 d) : 工程 1 c) で得られた触媒を乾燥させる、
- 工程 1 e) : 工程 1 d) で得られた触媒を焼成する

を含み、

工程 2) は、以下の工程：

工程 2 a) : 工程 1 に従って調製された触媒を少なくとも 1 種の液相還元剤を含む水溶

40

50

液と接触した状態に置くことによって該触媒を還元する、

工程 2 b) : 工程 2 a) で得られた触媒をろ過する、

工程 2 c) : 工程 2 b) で調製された触媒を、攪拌下に、銀前駆体塩を含む水溶液と接触した状態に置くことによって、該触媒に銀前駆体塩を含む水溶液を含浸させる、

工程 2 d) : 工程 2 c) で得られた触媒をろ過する、

工程 2 e) : 工程 2 d) で得られた触媒を乾燥させる、

工程 2 f) : 工程 2 e) で得られた触媒を、450 ~ 700 で焼成するを含む、方法。

【請求項 8】

工程 1 a) において、パラジウム前駆体は、塩化パラジウム、硝酸パラジウムおよび硫酸パラジウムからなる群から選択される、請求項 7 に記載の触媒調製方法。

10

【請求項 9】

工程 2 c) において、銀前駆体は、硝酸銀、酢酸銀、クエン酸銀、塩化銀およびシュウ酸銀からなる群から選択される、請求項 7 または 8 に記載の触媒調製方法。

【請求項 10】

工程 2 a) において、還元剤は、ギ酸、クエン酸、アスコルビン酸、シュウ酸、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、デキストロースおよびヒドラジンから選択される、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の触媒調製方法。

【請求項 11】

20

供給原料を、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の触媒または請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 つに従って調製された触媒と接触させることを含む、選択的水素化のための方法であって、前記供給原料は、C3、C4 または C5 水蒸気分解および / または接触分解留分ならびに水蒸気分解ガソリンからなる群から選択される、方法。

【請求項 12】

温度は 0 ~ 500 の範囲内であり、圧力は 0.1 ~ 2.0 MPa の範囲内であり、毎時空間速度は、液体供給原料について 0.1 ~ 50 h⁻¹ の範囲内であり、気体供給原料について 500 ~ 3000 h⁻¹ の範囲内である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

供給原料は、C3 の水蒸気分解および / または接触分解の留分である、請求項 11 または 12 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

選択的水素化の方法により、大部分の不飽和化合物の対応するアルケンへの転化により石油留分中の多価不飽和化合物を転換すると同時に、全飽和を回避し、従って対応するアルカンの形成を回避することが可能となる。

【0002】

本発明の目的は、触媒および前記触媒を調製する方法を提案することである。この触媒は、炭化水素留分、好ましくは水蒸気分解および / または接触分解に由来する留分、特に C3 留分中に存在する不飽和炭化水素化合物の選択的水素化の方法において、非常に良好に機能する。

40

【背景技術】

【0003】

これらの留分の選択的水素化の触媒は、しばしばパラジウムをベースとし、ビーズ、押出物、または三葉状物の形態、あるいは、他の幾何学的形状を有する形態の耐火性酸化物であってよい担体上に沈着させられた金属の小粒子の形態である。パラジウム含有率およびパラジウムの粒子のサイズは、触媒の活性および選択性にとって重要である基準内にある。

50

【 0 0 0 4 】

担体中の金属の粒子の巨視的分布も、主に、迅速な逐次操作、例えば選択的水素化の関連の中で重要な基準である。活性の欠如および選択性の喪失に至る可能性のある、粒子内の物質移動の問題を回避するために、これらの要素を、担体の周囲における外殻 (crust) 内に位置させることが、一般的に必要である。

【 0 0 0 5 】

従って、特許文献 1 には、2 ~ 6 nm の範囲内の均一なパラジウム粒子のサイズ分布を有するパラジウムの粒子から形成された外殻を含む担持触媒が記載されている。これらの触媒のパラジウム分散度は、25 ~ 70 % の範囲内であり、パラジウム粒子の密度は、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1500 ~ 4100 個 ($\text{Pd} / \mu\text{m}^2$ で示される) の範囲内である。それらは、更に、担体粒子内に均一に分布させられたアルカリまたはアルカリ土類化合物を含む。特許文献 1 には、同様に、パラジウムのコロイド懸濁液によりこの触媒を調製する方法が記載されている。

10

【 0 0 0 6 】

軽質留分の水素化の関連の中で、少なくとも 1 種の第 2 金属、好ましくは第 IB 族金属、好ましくは Ag、Au、Cu から選択される金属、非常に好ましくは Ag の添加により選択性を向上させることが可能となる。

【 0 0 0 7 】

これらの二金属効果は、一般的に、2 種の元素の間で生じる相互作用に関連する。従って、この相互作用を確立する際には、複数金属の触媒系の識別が条件のようである。

20

【 0 0 0 8 】

事実、多価不飽和分子、例えばジオレフィンまたはアセチレンの水素化の反応について、反応の速度は金属粒子のサイズに依存し、この結果は、一般的に、用語「構造的感受性」によって記載されていることは当業者に公知である。ピークは、一般的に、3 ~ 4 nm 程度のサイズで観察され、この値は、特に反応物質の分子質量に応じて可変である (非特許文献 1 および非特許文献 2 に記載されている)。従って、最適値を中心とした粒子サイズ分布、ならびに、この値周辺の最小限の分布を得ることが重要である。

【 0 0 0 9 】

二金属の対の識別は、選択的水素化反応の分野における多くの研究の目的であった (非特許文献 3 に記載されている)。これらの研究より、所望の相乗効果を得る際の困難性がさらに明らかにされた (この効果は、選択された合成の方法に関して条件を含む)。従って、活性相の局所組成は、触媒性能の向上を達成する際に重要な役割を果たす。得られる収率は、各粒子について行われる転換の結果であるので、前記粒子の組成は、最適な配合に適合されなければならない、粒子は互いに均一でなければならない。

30

【 0 0 1 0 】

最後に、担体ビーズ中の元素の巨視的分布は、同様に、重要な基準を構成する。担体粒子の周囲における微細な外殻中に元素を沈着させることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

従って、特許文献 2 には、担体ビーズ内の二金属粒子のサイズ、組成、および分布が、選択的水素化反応の要件に適合された二金属触媒が記載されている。触媒の特徴は、従来の含浸方法ではなく、コロイド懸濁液による含浸の使用を含む調製の特定の方法によって顕著に得られる。より具体的には、調製方法は、第 1 金属 M1 の酸化物のコロイド懸濁液を調製すること、第 2 の工程において第 2 金属 M2 を接触させた状態に置くこと、これを第 3 の工程において担体と接触させた状態に置くこと、乾燥、およびその後の場合による焼成を含む。

40

【 0 0 1 2 】

特許文献 3 には、担持型 Pd Ag 触媒であって、パラジウムおよび銀が、部分的に薄い周囲の外殻中に合金を形成し、C2 留分の選択的水素化に特に適した触媒を得ることを可能とする、触媒が記載されている。合金を形成する粒子の割合は、CO の触媒表面上への吸着によって測定される。用いられる担体は、非常に小さい表面積 ($1 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$)

50

のものである。調製方法は、２種の金属の、水と水に混和性の有機溶媒とを含有する溶液への含浸、場合による乾燥、および最高温度４００ での焼成の工程を含む。含浸溶液中の水の割合（百分率）によって、パラジウムおよび銀の外殻の厚さを変化させることが可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１３】

【特許文献１】仏国特許出願公開第２９２２７８４号明細書（特表２０１１－５００３２７号公報）

10

【特許文献２】仏国特許出願公開第２８８２５３１号明細書

【特許文献３】米国特許出願公開第２０１０／２１７０５２号明細書

【非特許文献】

【００１４】

【非特許文献１】エム・ボウダート（M. Boudart）、ダブリュー・シー・チェン（W. C. Cheng）著、「J. Catal.」、１９８７年、第１０６巻、p. １３４

【非特許文献２】エス・ハブ（S. Hub）、エル・ヒライエ（L. Hilaire）、アール・トゥロウデ（R. Touroude）著、「Appl. Catal.」、１９９２年、第３６巻、p. ３０７

【非特許文献３】ブイ・ポネック（V. Poncet）、ジー・シー・ボンド（G. C. Bond）著、「Catalysis by Metal and Alloys」、エルゼビア（Elsevier）、アムステルダム、１９

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

本発明の目的は、水蒸気分解および／または接触分解に由来する炭化水素留分、特にＣ３留分中に存在する不飽和炭化水素化合物の選択的水素化の方法について非常に良好な性能を有する触媒を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本出願人が発見したのは（これが本発明の主題を構成する）、２種（銀およびパラジウム）の金属を含有する外殻内で銀の原子がパラジウム原子に非常に接近している場合に、二金属 Pd Ag 外殻触媒の性能が際立って改善され得ることである。これは、触媒の薄い外殻が、特定の 방법으로配列されたパラジウムおよび銀を含むからである：粒子の径に沿う各ポイントにおけるパラジウムの局所含有率は、銀の局所含有率と同じ過程をたどる。言い換えれば、径に沿う所与のポイントにおけるパラジウムの局所含有率が径に沿う別の所与のポイントに対して増加する場合、銀含有率は同様に増加する。パラジウムおよび銀の最も高い含有率は、一般的に、担体粒子の表面の近くで見られ、かつ、粒子の内部に向かって徐々に減少することが観察されている。パラジウムおよび銀の含有率のこの過程は、近接度比（Proximity Ratio：PR）によって表され得、これは、以下に定義されることになる。

30

40

【００１７】

他のパラメータ、例えば担体の比表面積と関連する、近い近接度により、選択的水素化反応に特に適した触媒を得ることが可能となる。

【発明の効果】

【００１８】

担体上のパラジウムおよび銀のこの特定の近接度は、調製方法に起因する。この調製方法は、実際、２つの大きく異なる工程である、コロイド法によってパラジウムが沈着させられた後に焼成が行われる第１の工程と、液相還元を事前に経たパラジウムを含有する触媒上に銀が沈着させられる第２の工程とを含む。コロイド懸濁液技術により、均一な金属

50

粒子サイズを有する、非常に薄い外殻が生じさせられる。この調製方法により、かなり大きい、とりわけ好ましくは $65 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する担体の使用も可能となる。このことにより、金属粒子の担体上へのより良好な固定が可能となり、高温（ $450 \sim 700$ 超）で行われる焼成中の焼結が最小限に抑えられる。 $450 \sim 700$ での熱処理により、パラジウムの原子と銀の原子の間の近接度比 PR が向上し、これにより、選択的水素化においてより良好に機能する触媒を得ることが可能となる。

【0019】

従って、本発明はまた、触媒の調製および選択的水素化におけるその使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

10

【図1】触媒 C1 ~ C4 についての近接度比 PR を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

（発明の簡単な説明）

本発明は、パラジウムおよび銀が沈着させられる多孔性担体粒子と、アルカリおよびアルカリ土類からなる群から選択される少なくとも1種の金属とを含む触媒であって、多孔性担体は、シリカ、アルミナおよびシリカ-アルミナからなる群から選択される少なくとも1種の耐火性酸化物を含み、多孔性担体の比表面積は、 $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、触媒のパラジウム含有率は、 $0.05 \sim 0.6$ 重量%の範囲内であり、触媒の銀含有率は、 $0.02 \sim 3$ 重量%の範囲内であり、パラジウムの少なくとも80重量%は、担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは、 $10 \sim 160 \mu\text{m}$ の範囲内であり、銀の少なくとも80重量%は、担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは、 $10 \sim 160 \mu\text{m}$ の範囲内であり、粒子の径に沿う各ポイントにおけるパラジウムの局所含有率は、銀の局所含有率と同じ過程をたどり、アルカリおよび/またはアルカリ土類金属の含有率の合計は、 $0.02 \sim 5$ 重量%の範囲内である、触媒に関する。本発明はまた、触媒の調製および選択的水素化におけるその使用に関する。

20

【0022】

（発明の詳細な説明）

（触媒の特徴）

本発明は、パラジウムおよび銀が沈着させられる多孔性担体粒子と、アルカリおよびアルカリ土類からなる群から選択される少なくとも1種の金属とを含む触媒であって、多孔性担体は、シリカ、アルミナおよびシリカ-アルミナからなる群から選択される少なくとも1種の耐火性酸化物を含み、多孔性担体の比表面積は、 $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、触媒のパラジウム含有率は、 $0.05 \sim 0.6$ 重量%の範囲内であり、触媒の銀含有率は、 $0.02 \sim 3$ 重量%の範囲内であり、パラジウムの少なくとも80重量%は担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは $10 \sim 160 \mu\text{m}$ の範囲内であり、銀の少なくとも80重量%が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは $10 \sim 160 \mu\text{m}$ の範囲内であり、粒子の径に沿う各ポイントにおけるパラジウムの局所含有率は、銀の局所含有率と同じ過程をたどり、アルカリおよび/またはアルカリ土類金属の含有率の合計は、 $0.02 \sim 5$ 重量%の範囲内である、触媒に関する。

30

40

【0023】

触媒が好適に用いられるのは、前記多孔性担体の比表面積が $65 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であり、触媒中のパラジウムの含有率が $0.05 \sim 0.4$ 重量%の範囲内であり、触媒中の銀の含有率が $0.05 \sim 0.3$ 重量%の範囲内であり、パラジウムの少なくとも80重量%が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さは $10 \sim 110 \mu\text{m}$ の範囲内であり、銀の少なくとも80重量%が担体の周囲における外殻内に分布しており、前記外殻の厚さが $10 \sim 110 \mu\text{m}$ の範囲内である場合である。

【0024】

本発明によると、多孔性担体粒子は、有利には、ビーズ、三葉状物、押出物、ペレット、または不規則かつ非球状の凝集体状の形態であり、その特定の形状は粉碎工程の結果で

50

あつてよい。非常に有利には、前記担体は、ビーズまたは押出物の形態である。さらにより有利には、前記担体はビーズの形態である。

【 0 0 2 5 】

担体の細孔容積は、一般的に $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲内、好ましくは $0.3 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲内である。

【 0 0 2 6 】

多孔性担体は、シリカ、アルミナおよびシリカ - アルミナからなる群から選択される少なくとも 1 種の耐火性酸化物を含む。好ましくは、担体はアルミナである。

【 0 0 2 7 】

アルカリ金属は、一般的に、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム、好ましくは、リチウム、ナトリウムおよびカリウム、非常に好ましくはナトリウムおよびカリウムからなる群から選択される。一層より好ましくは、アルカリ金属はナトリウムである。

10

【 0 0 2 8 】

アルカリ土類金属は、一般的に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウム、好ましくは、マグネシウムおよびカルシウムからなる群から選択され、非常に好ましくはマグネシウムである。

【 0 0 2 9 】

アルカリ金属は、存在する場合、好ましくは担体にわたって均一に分布し、以降に定義される係数 R は $0.8 \sim 1.2$ の範囲内である。

20

【 0 0 3 0 】

アルカリ土類金属は、存在する場合、好ましくは担体にわたって均一に分布し、以降に定義される係数 R は、 $0.8 \sim 1.2$ の範囲内である。

【 0 0 3 1 】

本発明の触媒は、以下に記載されることとなる複数のパラメータ、とりわけ：

- 係数 R ; これは、担体粒子にわたるアルカリおよび / またはアルカリ土類元素の均一な分布を表す、
 - 外殻の厚さ、
 - 近接度比 P R ; これは、外殻内の所与のポイントにおける銀の原子に対するパラジウム原子の近接度を表す、
 - 金属分散度 ; これは、金属の粒子の平均サイズの推論を可能にする
- によって特徴づけられてよい。

30

【 0 0 3 2 】

(係数 R)

触媒の粒子内の元素の分布プロファイルは、キャストン・マイクロプローブ (Castaing microprobe) を用いて得られる。少なくとも 30 の分析ポイント (活性な元素の外殻上で約 10 ポイント、および粒子の中心において約 10 ポイント) が、ビーズまたは押出物の径に沿って記録される。従って、 $x \in [-r ; +r]$ についての分布プロファイル $c(x)$ が得られる (式中、 c は元素の局所濃度であり、 r はビーズまたは押出物の半径であり、 x は、この粒子の中心に対する粒子の径に沿う分析ポイントの位置である) 。

40

【 0 0 3 3 】

元素の分布は、径上の位置に応じて増加する重み (weight) により局所濃度に重み付けする無次元係数 R によって特徴づけられる。定義により：

【 0 0 3 4 】

【数 1】

$$R = \int_r c(x)x^2 dx / \frac{r^2}{3} \int_r c(x)dx$$

【0035】

従って、均一な濃度を有する元素は、1 に等しい係数 R を有し、ドーム型プロファイル（担体のコア部における濃度が縁部における濃度より高い）で沈着させられた元素は、1 10
超の係数を有し、外殻プロファイル（担体の縁部における濃度がコア部における濃度より高い）で分布させられた元素は、1 未満の係数を有する。キャストン・マイクロプローブによる分析により、有限数の値の x について濃度の値が得られ、同様に R は当業者に周知の積分方法を用いて数値的に評価される。好ましくは、R は、台形法（trapezium method）を用いて求められる。

【0036】

アルカリ元素の分布は、上記に定義された分布係数 R が 0.8 ~ 1.2 の範囲内である場合、均一であると定義される。

【0037】

アルカリ土類元素の分布は、上記に定義された分布係数 R が 0.8 ~ 1.2 の範囲内である場合、均一であると定義される。 20

【0038】

（外殻の厚さ）

パラジウムおよび銀が外殻として分布する場合、それらの局所濃度は、触媒粒子の縁部から出発して内部に向かって測定される時に一般的に徐々に減少する。パラジウムおよび銀の局所濃度がゼロになる、粒子の縁部からの距離は、しばしば正確にかつ再現性をもって測定され得ない。パラジウムおよび銀の粒子の大部分にとって有意である外殻の厚さを測定するために、外殻の厚さは、元素の 80 % を含有する粒子の縁部への距離として定義される。

【0039】

キャストン・マイクロプローブによって得られる分布プロファイルから出発して、粒子中の元素の累加数量 Q (y) は、粒子の縁部への距離 y の関数として計算される。 30

【0040】

ピーズについて：

【0041】

【数 2】

$$Q(y) = \int_r^y c(x)4\pi.x^2 dx + \int_y c(x)4\pi.x^2 dx$$

40

【0042】

押出物について：

【0043】

【数 3】

$$Q(y) = \int_r^y c(x) 2\pi \cdot x dx + \int_y^r c(x) 2\pi \cdot x dx$$

【0044】

従って、 $Q(r)$ は、粒子中の元素の全量に相当する。次いで、以下の等式は、 y について数値的に求められる：

10

【0045】

【数 4】

$$\frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

【0046】

(式中、 c は厳密に正関数 (positive function) である； Q は従って厳密に増加関数 (increasing function) であり、この等式は、外殻の厚さである、単一の解を有する。

20

【0047】

(近接度比 PR)

$PdAg$ 触媒は、キャストン・マイクロプローブによって特徴付けられる。この分析により、金属 Pd 、 Ag の質量濃度を局所的に確認することが可能となる。

【0048】

触媒について、この分析により、粒子の縁部上の距離 y における連続する FX 分析の積分によって、触媒粒子に沿う 2 種の金属の相対分布を求めることが可能になる。2 種の金属の近接度を推定することを可能とする式は以下の通りである：

【0049】

30

【数 5】

近接度比＝

$$PR(y) = \frac{Q(y)Pd / Q(r)Pd}{Q(y)Ag / Q(r)Ag}$$

【0050】

(式中：

$Q(y)Pd$ = 触媒粒子の縁部と、粒子の縁部からの距離 y との間のパラジウム濃度の合計 (重量%)、

40

$Q(y)Ag$ = 触媒粒子の縁部と、粒子の縁部からの距離 y との間の銀濃度の合計 (重量%)、

$Q(r)Pd$ = 触媒粒子の全パラジウム含有率 (重量%)、

$Q(r)Ag$ = 触媒粒子の全銀含有率 (重量%)。

【0051】

従って、担体内の 2 種の金属の相対位置を考慮に入れた、近接度基準が定義される。マイクロプローブによって求められたこのパラメータは、加えられた金属元素、ここでは Pd および Ag の、担体上の任意のポイント y における質量比を表す。局所的に均一に分布した金属を含有する触媒の近接度比は 1 となる。

【0052】

50

本発明による触媒において、近接度比 P R は、0.5 ~ 2、好ましくは 0.8 ~ 1.4 の範囲内である。

【0053】

(金属分散度 D)

金属分散度の測定は、パラジウムの粒子の平均サイズを求めるために行われる。これらの測定は、パラジウムのみが担体上に導入される、方法の第 1 の工程の後に行われる。

【0054】

金属分散度の測定は、一酸化炭素 C O の触媒上への化学吸着によって行われ、該触媒は、触媒の重量 (グラム) 当たりかつ時間当たり 1 リットルの水素中、300 / h の昇温、および、2 時間の 150 での一定の温度段階において事前に還元されている。次いで、触媒は、1 時間にわたりヘリウム中、150 でフラッシュ処理 (flush) され、次いでヘリウム中で 25 に冷却される。

【0055】

C O 化学吸着は、当業者に周知の方法を用いて動的に 25 で行われ、これにより、化学吸着された C O の体積が得られ、これから当業者は化学吸着された C O の分子の数を計算することが可能である。

【0056】

表面の P d の原子の数を計算するために、表面の P d の原子当たり 1 分子の C O の化学量論比が仮定される。分散度は、触媒サンプル中に存在する P d 原子の全数に対する表面の P d 原子の百分率 (%) として表される。

【0057】

パラジウムの金属分散度 D は、一般的に 10 ~ 70 %、好ましくは 15 ~ 60 % の範囲内である。

【0058】

平均微結晶サイズは、これらの分散度測定から、当業者に公知であり、かつ「Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels」[工業触媒の物理化学分析], Chapter I, Editions Technip, Paris, 2001」に記載された分散度 - 粒子サイズの関係の適用によって推定される。

【0059】

触媒のパラジウムの粒子サイズ分布は均一であり、2 ~ 6 nm の範囲内である。

【0060】

銀の触媒中への導入 (第 2 の工程) の後に、パラジウムの金属分散度は落ちる。従って、我々は、このことを「見かけ上の (apparent)」分散度と称することとし、これは 5 ~ 50 % の範囲内である。しかし、銀の導入は、触媒の粒子サイズ分布を変えるものではなく、これは 2 ~ 6 nm の範囲内にとどまっている。

【0061】

(パラジウム粒子密度 D e)

触媒はまた、FR2922784 に定義されたような、パラジウム粒子密度 D e によって特徴付けられてもよい。

【0062】

体積 V t および半径 r を有し、パラジウムが厚さ e の外殻の形態で存在する、担体のピーズの場合、パラジウム粒子密度は以下の式を用いて得られる：

【0063】

【数 6】

$$De = \frac{(\%Pd) \cdot N_a}{S_{BET} \cdot M_{Pd} \cdot n_{Pd} \cdot 10^{14}} \frac{V_t}{V_c} \quad (1)$$

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

(式中 :

D_e : 粒子の密度 (面積 (μm^2) 当たりのパラジウム粒子の数として) 、
 $\%Pd$: 重量による Pd の量 (触媒 100 グラム当たりの Pd の重量 (グラム)) 、
 N_a : アボガドロ数 (6.022×10^{23} 原子 / モル) 、
 S_{BET} : 担体の比表面積 (m^2 / g) 、
 M_{Pd} : パラジウムのモル質量 ($106.42 g / \text{モル}$) 、
 n_{Pd} : パラジウム粒子当たりのパラジウム原子の数、
 V_t : 担体ビーズの全体積 (mm^3) 、
 $V_t = 4 / 3 \cdot \pi \cdot r^3$ (r は、ビーズの半径である) 、
 V_c : 外殻の体積 (mm^3) 、
 $V_c = V_t - 4 / 3 \cdot \pi \cdot (r - e)^3$ (e は、外殻の厚さである) 。

10

【 0 0 6 5 】

粒子サイズの関数としての金属粒子当たりの Pd 原子の数は、Van Hardeveld および Hartog モデルを用いて求められる (R Van Hardeveld, F Hartog, Surf Sci 15 (1969) 189 に記載されている) 。

【 0 0 6 6 】

当業者は、考慮中の担体の形態に依存した数式を用いてパラジウム粒子密度を計算してよい。従って、ビーズ以外の形態の担体について、密度の等式は依然として有効であるが、 V_t および V_c を計算するための式は、担体の幾何学的形状に応じて、当業者によって適合されなければならない。

20

【 0 0 6 7 】

D_e と示される、外殻内のパラジウム粒子の密度は、有利には面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1500 ~ 4100 個の範囲内、好ましくは面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1550 ~ 4000 個の範囲内、好ましくは、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1600 ~ 3950 個の範囲内である。

【 0 0 6 8 】

(触媒を調製する方法)

本発明はまた、触媒を調製する方法であって、一般的に、以下の工程 :

- 工程 1 と称される、コロイド法によってパラジウムを沈着させた後、乾燥および焼成を行う、第 1 の工程、および
- 工程 2 と称される、パラジウムを含有する触媒の液相還元の後、銀を沈着させ、その後、乾燥および焼成を行う、第 2 の工程を含む、方法に関する。

30

【 0 0 6 9 】

2 種の金属の沈着工程の間に中間焼成工程を含む 2 つの相異なる工程において調製方法が行われることを強調することは重要である。従って、コロイド経路を介してパラジウムが最初に導入され、次いで乾燥および焼成が行われ、その後、触媒の液相還元の後、銀が導入されて、次いで、乾燥および焼成 (好ましくは高温で) が行われる。

【 0 0 7 0 】

40

より具体的には、触媒の調製方法は、

- 工程 1 と称される、担体上にパラジウムを導入する工程と、
- 次いで、工程 2 と称される、銀を導入する工程とを含む、

工程 1 は、以下の工程 :

- 工程 1 a) : 装置内で、アルカリ水酸化物およびアルカリ土類の水酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の水酸化物を含む水溶液 1 と、少なくとも 1 種のパラジウム前駆体を含む水溶液 2 を混合することによって、酸化パラジウムまたは水酸化パラジウムのコロイド懸濁液を水性相中で調製する工程であって、水溶液 2 次いで水溶液 1 を装置に注ぐか、または、溶液 1 および 2 を装置に同時に注ぐ ;

50

- 工程 1 b) : 前記コロイド懸濁液を、 $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積を有する前記多孔性担体粒子上に含浸させる；
 - 工程 1 c) : 工程 1 b) で得られた前記含浸担体を成熟させる；
 - 工程 1 d) : 工程 1 c) で得られた触媒を乾燥させる；
 - 工程 1 e) : 工程 1 d) で得られた触媒を焼成する
- を含み、

工程 2) は、以下の工程：

- 工程 2 a) : 工程 1 に従って調製された触媒を、少なくとも 1 種の液相還元剤を含む水溶液と接触した状態に置くことによって該触媒を還元する；
 - 工程 2 b) : 工程 2 a) で得られた触媒をろ過する；
 - 工程 2 c) : 工程 2 b) で調製された触媒を、攪拌下に、銀前駆体塩を含む水溶液と接触した状態に置くことによって、該触媒に銀前駆体塩を含む水溶液を含浸させる；
 - 工程 2 d) : 工程 2 c) で得られた触媒をろ過する；
 - 工程 2 e) : 工程 2 d) で得られた触媒を乾燥させる；
 - 工程 2 f) : 工程 2 e) で得られた触媒を、好ましくは $450 \sim 700$ で焼成する；
- を含む。

【0071】

以下、異なる工程 1 および 2 が詳細に記載される。

【0072】

(工程 1 : コロイド法を用いるパラジウムの沈着)

工程 1 a) : パラジウムのコロイド懸濁液の調製

コロイド懸濁液は、一般的に、水性媒体中でのパラジウムカチオンの加水分解によって得られ、これにより、懸濁液中にパラジウムの酸化物または水酸化物の粒子が形成されるに至る。

【0073】

アルカリ水酸化物またはアルカリ土類水酸化物の水溶液は、一般的に、水酸化ナトリウムの水溶液および水酸化マグネシウムの水溶液からなる群から選択される。好ましくは、水酸化カリウムの溶液が、さらにより好ましくは水酸化ナトリウムの水溶液が用いられる。

【0074】

パラジウム前駆体は、一般的に、塩化パラジウム、硝酸パラジウムおよび硫酸パラジウムからなる群から選択される。非常に好ましくは、パラジウム前駆体塩は硝酸パラジウムである。

【0075】

少なくとも 1 種のパラジウム前駆体塩を含む水溶液 2、次いで、少なくとも 1 種のアルカリまたはアルカリ土類の水酸化物を含む水溶液 1 が、一般的に装置内に注がれる。溶液 1 および 2 が装置内に同時に注がれてもよい。好ましくは、水溶液 2、次いで水溶液 1 が装置内に注がれる。

【0076】

コロイド懸濁液は、一般的に、 $0 \sim 20$ 時間の範囲内の残留時間にわたり装置内に留まる。コロイド懸濁液の pH は、コロイド懸濁液の安定性に適合可能な量の酸または塩基を添加することによって、この残留時間に改変されてよい。

【0077】

一般に、調製温度は、 $5 \sim 40$ の範囲内、好ましくは $15 \sim 35$ の範囲内である。パラジウムの濃度は、好ましくは $2 \sim 100$ ミリモル/リットルの範囲内、より好ましくは $4 \sim 50$ ミリモル/リットルの範囲内である。

【0078】

溶液 1 および 2 の濃度は、一般的に、 $\text{pH} = 1.0 \sim \text{pH} = 3.5$ の範囲内のコロイド懸濁液の pH を得るように選択される。

【 0 0 7 9 】

(工程 1 b) 担体上への含浸によるコロイド懸濁液の沈着)

工程 1 a) で調製されたコロイド懸濁液は、次いで、担体上へと含浸させられる。

【 0 0 8 0 】

担体は、場合により、含浸工程の前に、一式の処理、例えば焼成または水和の工程を経てよい。担体はまた、コロイド懸濁液の含浸の前に、1種以上の金属元素をすでに含んでいてもよい。金属元素はまた、コロイド懸濁液中に導入されてもよい。これらの金属元素は、従来の技術あるいは本発明の方法のいずれかをを用いて導入されてもよい。

【 0 0 8 1 】

コロイド懸濁液は好ましくは担体上に注がれる。コロイド懸濁液の体積は、一般的に担体の細孔容積の 0 . 9 ~ 1 . 1 倍の範囲内である。

10

【 0 0 8 2 】

この方法は、非連続的に、すなわち、コロイド懸濁液を調製する工程が、担体上への含浸工程に先行し、コロイド懸濁液の本質的部分が含浸工程に全て一度に送られて行われるか、あるいは、連続的に、すなわち、工程 1 a) で得られた生成物が、工程 1 b) においてコロイド懸濁液のための残留時間を調整した後、連続的に送られて行われるかのいずれかでよい。

【 0 0 8 3 】

挙げられてよい連続的方法の例は、溶液 1 および 2 が、含浸させられるべき担体を含む帯域中に連続的にオーバーフローするタンク内に同時に注がれる方法である。

20

【 0 0 8 4 】

(工程 1 c) 成熟)

含浸の後、含浸済みの担体は、一般的に、湿潤状態において、好ましくは 0 . 5 ~ 4 0 時間、非常に好ましくは、1 ~ 3 0 時間にわたり成熟させられる。

【 0 0 8 5 】

(工程 1 d) 乾燥)

触媒前駆体は、一般的に、含浸の間に導入された水の全てまたは一部を除去するために、好ましくは 5 0 ~ 2 5 0 、より好ましくは 7 0 ~ 2 0 0 の範囲内の温度で乾燥させられる。乾燥の継続期間は、一般的に 0 . 5 ~ 2 0 時間の範囲内である。

【 0 0 8 6 】

乾燥は、一般的に、空气中、または、炭化水素、好ましくはメタンの燃焼からの空気で行われる。挙げられる空気の流れは、空気の重量 (k g) 当たり 0 ~ 8 0 グラムの水を含有してよく、酸素は 5 ~ 2 5 体積 % の範囲内であり、二酸化炭素は 0 ~ 1 0 体積 % の範囲内である。

30

【 0 0 8 7 】

(工程 1 e) 焼成)

乾燥後、触媒は、一般的には空气中、あるいは、炭化水素、好ましくはメタンの燃焼からの空気中で焼成される。挙げられる空気の流れは、空気の重量 (k g) 当たり 0 ~ 8 0 グラムの水を含有してよく、酸素は 5 ~ 2 5 体積 % の範囲内であり、二酸化炭素は 0 ~ 1 0 体積 % の範囲内である。焼成温度は、一般的に 2 5 0 ~ 9 0 0 、好ましくは約 3 0 0 ~ 約 5 0 0 の範囲内である。焼成の継続期間は、一般的に 0 . 5 ~ 5 時間の範囲内である。

40

【 0 0 8 8 】

本方法のこの工程 1 の第 1 の変形例によると、p H、コロイド懸濁液の残留時間および担体の比表面積は、それらのそれぞれの範囲内に固定される。次いで、0 . 0 5 ~ 0 . 6 重量 % の範囲内であるパラジウム含有率は、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1 5 0 0 ~ 4 1 0 0 個の範囲内の外殻中のパラジウム粒子密度を得るように調整される。

【 0 0 8 9 】

本方法のこの工程 1 の第 2 の変形例によると、0 . 0 5 ~ 0 . 6 重量 % の範囲内である

50

パラジウム含有率、コロイド懸濁液の残留時間および担体の比表面積は、それらのそれぞれの範囲内に固定される。次いで、 pH は、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1500 ~ 4100 個の範囲内の外殻中のパラジウム粒子密度を得るように調整される。

【0090】

この工程 1 の後に、担持済みの触媒前駆体を得られ、これは、FR2922784に記載されたような、2 ~ 6 nm の範囲内の均一なパラジウム粒子サイズ分布を有するパラジウムの粒子によって形成された外殻を含む。これらの触媒は、25 ~ 70 % の範囲内のパラジウム分散度と、面積 (μm^2) 当たりパラジウム粒子 1500 ~ 4100 個 ($Pd / \mu m^2$ と示される) の範囲内であるパラジウム粒子密度とを有する。それらはさらに、担体粒子内に均一に分布したアルカリまたはアルカリ土類化合物を含む。

10

【0091】

(工程 2 : 触媒の還元続く銀の沈着)

(工程 2 a) 工程 1 で調製された触媒の還元)

工程 1 で調製された触媒は、次いで液相中で還元される。工程 1 に従って調製された触媒の還元のための水溶液の体積は、一般的に、関与する触媒の体積の 1 ~ 20 倍の範囲内である。

【0092】

用いられる還元剤は、ギ酸、クエン酸、アスコルビン酸、シュウ酸、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、デキストロース、ヒドラジン、水素、または任意の他の従来の液相還元剤から選択される。還元剤 / パラジウムのモル比は、好ましくは 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 15 の範囲内である。

20

【0093】

調製温度は、好ましくは 5 ~ 70、好ましくは 10 ~ 60 の範囲内である。

【0094】

装置中の前記水溶液の残留時間は、0 ~ 20 時間の範囲内である。

【0095】

好ましくは、雰囲気は制御され、好ましくは不活性ガスまたは還元ガスにより行われる。非常に好ましくは、反応雰囲気として不活性ガスが用いられる。

【0096】

(工程 2 b) ろ過)

30

工程 2 a) で還元された触媒は、当業者に公知の技術に従って部分的にあるいは全体的にろ過される。この工程のこの目的は、還元流体の一部あるいは全部を取り除くことである。

【0097】

場合により、工程 2 b) は、固体を洗浄する 1 回以上の工程を含んでよく、好ましくは、水が用いられ、その後に、ろ過工程が行われる。洗浄工程 (単数または複数) において関与する水の全体積は、関与する触媒の体積の 1 ~ 30 倍の範囲内である。

【0098】

(工程 2 c) 銀の沈着)

還元され、場合により洗浄され、かつろ過された触媒は、銀を触媒中に導入するために、攪拌下、銀前駆体を含む水溶液と接触した状態に置かれる。

40

【0099】

銀前駆体は、硝酸銀、酢酸銀、クエン酸銀、塩化銀、シュウ酸銀、あるいは任意の他の従来の銀前駆体からなる群から選択される。

【0100】

銀前駆体の水溶液の体積は、好ましくは、関与する触媒の体積の 1 ~ 20 倍の範囲内である。銀 / パラジウムのモル比は、一般的に 0.1 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5、非常に好ましくは 0.2 ~ 2 の範囲内である。

【0101】

一般に、溶液の温度は、一定に維持され、5 ~ 70、好ましくは 10 ~ 60 の範囲

50

内である。装置内の前記水溶液の残留時間は、好ましくは 0.5 ~ 20 時間の範囲内である。

【0102】

反応雰囲気は制御されてよく、好ましくは、不活性ガスまたは還元ガスにより行われる。非常に好ましくは、雰囲気が制御されるならば、反応雰囲気として不活性ガスが用いられる。

【0103】

(工程 2 d) ろ過)

工程 2 c) に従って調製された触媒は、当業者に公知の全ての技術に従って、部分的にあるいは完全にろ過される。

10

【0104】

場合により、工程 2 d) は、固体を洗浄する 1 回以上の工程を含んでよく、好ましくは、水が用いられ、その後、ろ過工程が行われる。洗浄工程 (単数または複数) に関与する水の全体積は、関与する触媒の体積の 1 ~ 30 倍の範囲内である。

【0105】

(工程 2 e) 乾燥)

触媒は、一般的に、含浸の間に導入された水の全部または一部を除去するために、好ましくは 50 ~ 250、より好ましくは 70 ~ 200 の範囲内の温度で乾燥させられる。乾燥の継続期間は、好ましくは 0.5 ~ 20 時間の範囲内である。

20

【0106】

乾燥は、一般的には空気中で、あるいは、炭化水素、好ましくはメタンの燃焼からの空気で行われる。挙げられる空気の流れは、空気の重量 (kg) 当たり 0 ~ 80 グラムの水を含んでよく、酸素は 5 ~ 25 体積% の範囲内であり、二酸化炭素は 0 ~ 10 体積% の範囲内である。

【0107】

(工程 2 f) 焼成)

乾燥の後、触媒は、一般的に、空気中で、あるいは、炭化水素、好ましくはメタンの燃焼からの空気中で焼成される。挙げられる空気の流れは、空気の重量 (kg) 当たり 0 ~ 80 グラムの水を含んでよく、酸素は 5 ~ 25 体積% の範囲内であり、二酸化炭素は 0 ~ 10 体積% の範囲内である。

30

【0108】

焼成温度は、一般的に 450 ~ 900 の範囲内、好ましくは 450 ~ 700 の範囲内である。焼成の継続期間は、一般的に 0.5 ~ 5 時間の範囲内である。

【0109】

使用の前に、触媒は、一般的に、水素の流れ下に、周囲温度と約 500 の間の温度、好ましくは 80 ~ 180、さらにより好ましくは 100 ~ 160 で処理することにより活性化させられる。この処理は、触媒反応が行われることとなる反応器内で (in situ 還元)、あるいは以前のように、独立した装置内で (off site または ex situ 還元) 行われてよい。

【0110】

還元は、25 ~ 100 体積% の水素、好ましくは 100 体積% の水素を含む還元ガスの存在下で行われる。水素は、場合により、還元用の不活性ガス、好ましくはアルゴン、窒素、またはメタンと共に構成される。

40

【0111】

還元は、一般的に、昇温期と、その後の一定温度段階とを含む。

【0112】

還元の一定温度段階の継続期間は、一般的に 1 ~ 10 時間、好ましくは 2 ~ 8 時間の範囲内である。

【0113】

H S V は、一般的に、時間 (h) 当たりおよび触媒の体積 (リットル) 当たり還元ガス

50

150～3000リットル、好ましくは300～1500リットルの範囲内である。

【0114】

本発明はまた、本発明において記載された触媒調製方法に基づいて得られることが可能な触媒に関する。

【0115】

(本発明による触媒の使用)

本発明の触媒は、アセチレン、ジエン、およびオレフィンの基を含む化合物の水素化のための反応において用いられてよい。

【0116】

本発明はまた、供給原料を、本発明による触媒と、あるいは、本発明に従って調製された触媒と接触させることによる、選択的水素化のための方法であって、前記供給原料は、C3、C4またはC5水蒸気分解および/または接触分解留分、および、熱分解ガソリンとも称される、水蒸気分解ガソリンからなる群から選択され、供給原料は好ましくはC3水蒸気分解および/または接触分解留分である、方法に関する。

【0117】

好ましい用途に従って、本発明の触媒は、水蒸気分解および/または接触分解に由来する多価不飽和炭化水素留分、好ましくは水蒸気分解に由来する多価不飽和炭化水素留分の選択的水素化のための反応に用いられる。

【0118】

炭化水素の転化、例えば水蒸気分解または接触分解のための方法は、高温で操作され、広範囲の種々の不飽和分子、例えば、エチレン、プロピレン、直鎖ブテン、イソブテン、ペンテン、並びに、約15個以下の炭素原子を含有する不飽和分子を生じさせる。

【0119】

同時に、多価不飽和化合物も形成される：アセチレン、プロパジエンおよびメチルアセチレン(またはプロピン)、1,2-および1,3-ブタジエン、ビニルアセチレンおよびエチルアセチレン、並びに、C5+ガソリンフラクションに相当する沸点を有する他の多価不飽和化合物。

【0120】

これらの多価不飽和化合物の全ては、これらの種々の留分を石油化学方法、例えば重合化装置において用いることを可能にするために除去されなければならない。

【0121】

選択的水素化方法は、C3～C5石油留分および熱分解ガソリンから多価不飽和化合物を徐々に除去することをそれ自体に課している。この方法は、大部分の不飽和化合物を、対応するアルケンに転化させることができ、完全な飽和、およびそれ故の対応するアルカンの形成が回避されるからである。

【0122】

従って、例えば、C3水蒸気分解留分は、以下の平均組成を有してよい：90重量%程度のプロピレン、3～8重量%程度のプロパジエンおよびメチルアセチレン、残部は本質的にプロパンである。所定のC3留分中に、0.1～2重量%のC2およびC4が存在してもよい。石油化学および重合化装置のためのこれらの多価不飽和化合物の濃度に関する規格は非常に低い：化学的品質のプロピレンについて、20～30重量ppmのMAPD(methylacetylene and propadiene：メチルアセチレンおよびプロパジエン)、および、「重合化」の質について、10重量ppm未満、さらには1重量ppm以下。

【0123】

C4水蒸気分解留分は、例えば、以下の平均モル組成を有する：1%のブタン、46.5%のブテン、51%のブタジエン、1.3%のビニルアセチレン(vinylacetylene：VAC)、および0.2%のブチン。所定のC4留分中に、0.1～2重量%のC3およびC5が存在してもよい。ここで再び、規格は厳格である：ジオレフィン含有率は、石油化学または重合化のために用いられることとなるC4留分について厳密に10重量ppm未満である。

10

20

30

40

50

【0124】

水蒸気分解 C5 留分は、例えば、以下の平均重量組成を有することとなる：21%のペンタン、45%のペンテン、34%のペンタジエン。

【0125】

熱分解ガソリンは、一般的には0~250 の範囲内、好ましくは10~220 の範囲内の沸点を有する留分に相当する。この供給原料は、一般的に、C5 - C12 留分を含み、痕跡量のC3、C4、C13、C14およびC15（例えば、これらの留分のそれぞれについて0.1~3重量%の範囲内）を伴う。例として、C5 - 200 留分は、一般的に、以下の組成（重量%）を有する：

パラフィン：8~12

芳香族：58~62

モノオレフィン：8~10

ジオレフィン：18~22

硫黄：20~300 ppm

選択的水素化は、気相または液相で行われてよく、好ましくは液相で行われる。液相反応は、実際、エネルギーコストを低減させかつ触媒のサイクルタイムを増大させ得る。

【0126】

選択的水素化は、一般的に、0~500 の範囲内の温度で行われ、圧力は、0.1~20 MPa の範囲内、毎時空間速度（hourly space velocity：HSV）は、液体供給原料について0.1~50 h⁻¹ の範囲内であり；気体供給原料について500~3000 h⁻¹ の範囲内である。

【0127】

より具体的には、C3~C5 供給原料の選択的水素化の場合、液相反応のために、圧力は一般的に1~3 MPa の範囲内であり、温度は2~200 の範囲内であり、水素/（水素化させられるべき多価不飽和化合物）のモル比は、0.1~10 の範囲内、好ましくは1~8 の範囲内である。毎時空間速度は1~200 h⁻¹ の範囲内である。

【0128】

C3~C5 供給原料の選択的水素化の場合、気相水素化反応のために、圧力は一般的に1~3 MPa の範囲内であり、温度は40~120 の範囲内であり、水素/（水素化されるべき多価不飽和化合物）のモル比は0.1~4 の範囲内、好ましくは1~2 の範囲内である。毎時空間速度は、1~15000 h⁻¹ の範囲内である。

【0129】

熱分解ガソリンの選択的水素化の場合、水素/（水素化されるべき多価不飽和化合物）のモル比は、一般的に1~2 の範囲内であり、温度は、一般的に40~200 の範囲内、好ましくは50~180 の範囲内であり、毎時空間速度（時間当たりおよび触媒の体積当たりの炭化水素の体積に相当する）は、一般的に0.5~10 h⁻¹ の範囲内、好ましくは1~5 h⁻¹ の範囲内であり、圧力は、一般的に1.0~6.5 MPa の範囲内、好ましくは2.0~3.5 MPa の範囲内である。

【0130】

水素流量は、ジオレフィン、アセチレン、およびアルケニル芳香族の全てを理論的に水素化し、かつ、反応器出口において過剰の水素を維持するために利用可能な十分な量を有するように調整される。反応器内の温度勾配を制限するために、反応器の入口および/または中心への流出物の一部を再循環させることが有利であり得る。

【0131】

（実施例）

以下の実施例は本発明を例証するものであり、その範囲を限定するものではない。

【0132】

（実施例1：本発明に合致する触媒C1の調製）

この実施例は、本発明の方法による2回の段階における担体の含浸を含む、つまり、Pdのためのコロイド溶液を用いることによる、本発明による触媒の調製を示す。得られた

10

20

30

40

50

触媒は、0.5～2のスケールの近接度比PRを有する、パラジウムおよび銀の微細な外殻を含んでいた。

【0133】

Pd酸化物のコロイド懸濁液の調製を、攪拌下、25℃で、8.5重量%のパラジウムPdを含有する硝酸パラジウムPd(NO₃)₂の溶液1.8gを鉍質除去水約45mLにより希釈し、次いで、2.4のpHを得るように約10mLの水酸化ナトリウム溶液を添加することにより行った。次いで、懸濁液を、鉍質除去水で、アルミナ担体の細孔容積に相当する体積まで希釈した。次いで、この溶液を、71m²/gの比表面積を有するアルミナ80グラム上に含浸させ、ビーズの形態に成形した。含浸済みの担体のための成熟工程を、空気中の乾燥の前に、密閉湿潤媒体中、20時間の期間にわたって行った。得られた固体を空气中2時間にわたり120℃で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中450℃で2時間にわたり焼成した。

10

【0134】

得られた固体を、ギ酸の1.4g/L溶液500mL中に浸漬した。溶液を2時間にわたり25℃で攪拌した。次いで、固体をろ過し、500mLの水で3回洗浄した。次いで、還元済みの固体を、硝酸銀の0.23g/L溶液500mL中に30℃で5時間にわたり浸漬した。得られた固体をろ過し、500mLの水で3回洗浄し、次いで、3時間にわたり120℃で乾燥させ、2時間にわたり570℃で焼成した。

【0135】

このようにして調製された触媒C1は、0.19重量%のパラジウムと0.10重量%の銀とを含有していた。

20

【0136】

キャストン・マイクロプローブによる触媒C1の特徴付けによって、厚さが約80μmである外殻内にPdの80%が分布していることが明らかになった。銀の80%が約110μmの厚さの外殻内に分布していた。ナトリウムは、分布係数R(Na)=0.92で、均一に分布していた。触媒C1のパラジウムの見かけ上の分散度は17%であった。近接度因子PRは1.40であった。

【0137】

(実施例2：本発明による触媒C2の調製)

この実施例は、パラジウム濃度が実施例1の半分の高さであることを除いて、実施例1と同一であった。これにより、より薄い外殻とより良好な近接度因子PRを有する触媒が得られた。

30

【0138】

Pd酸化物のコロイド懸濁液の調製を、攪拌下、25℃で、8.5重量%のパラジウムPdを含有する硝酸パラジウムPd(NO₃)₂の溶液0.95gを、鉍質除去水約45mLで希釈し、次いで、2.4のpHを得るために約10mLの水酸化ナトリウム溶液を添加することによって行った。次いで、懸濁液を、鉍質除去水で、アルミナ担体の細孔容積に相当する体積まで希釈した。次いで、この溶液を、71m²/gの比表面積を有するアルミナ80グラム上に含浸させて、ビーズの形態に成形した。含浸済みの担体のための成熟工程を、空気中の乾燥の前に密閉湿潤媒体中、20時間の期間にわたり行った。得られた固体を空气中2時間にわたり120℃で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中450℃で2時間にわたり焼成した。

40

【0139】

得られた固体を、ギ酸の0.87g/L溶液400mL中に浸漬した。溶液を2時間にわたり25℃で攪拌した。次いで、固体をろ過し、500mLの水で3回洗浄した。還元済みの固体を、硝酸銀の0.23g/L溶液500mL中に30℃で5時間にわたり浸漬した。得られた固体をろ過し、500mLの水で3回洗浄し、次いで、2時間にわたり120℃で乾燥させ、3時間にわたり570℃で焼成した。

【0140】

触媒C2は、0.1重量%のパラジウムと0.1重量%の銀とを含有していた。

50

【 0 1 4 1 】

キャストン・マイクロプローブによる触媒の特徴付けによって、厚さが約 $40\text{ }\mu\text{m}$ である外殻内にパラジウムの 80% が分布していることが明らかになった。銀の 80% が約 $70\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの外殻内に分布していた。Na は、分布係数 $R(\text{Na}) = 0.93$ で、均一に分布していた。パラジウムの見かけ上の分散度は 16% であった。近接度因子 PR は 1.27 であった。

【 0 1 4 2 】

(実施例 3：本発明に合致しない触媒 C 3 の調製)

この実施例は、従来の含浸方法（つまり、Pd のためのコロイド溶液を用いることを伴わない方法）による 2 回の段階における担体の含浸を含む、本発明に合致しない触媒の調製を示す。得られた触媒は、比較的厚い外殻を含んでいたが、 $0.5 \sim 2$ のスケールの近接度比 PR を有していた。

10

【 0 1 4 3 】

硝酸パラジウムの溶液の調製は、攪拌下、 25°C で、 8.5 重量%のパラジウム Pd を含有する硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の溶液 2.7 g を、約 50 mL の鉍質除去水で希釈することにより行った。次いで、この溶液を、 $71\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するアルミナ 80 g 上になじませて、ビーズの形態に成形した。得られた固体を空气中 2 時間にわたり 120°C で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中、 450°C で 2 時間にわたり焼成した。

【 0 1 4 4 】

20

得られた固体を、ギ酸の 2.3 g/L 溶液 500 mL 中に浸漬した。溶液を 2 時間にわたり 25°C で攪拌した。次いで、固体をろ過し、 500 mL の水で 3 回洗浄した。還元済みの固体を、硝酸銀の 0.4 g/L 溶液 500 mL 中に 30°C で 5 時間にわたり浸漬した。得られた固体をろ過し、 500 mL の水で 3 回洗浄した。得られた固体を、空气中 2 時間にわたり 120°C で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中 570°C で 2 時間にわたり焼成した。

【 0 1 4 5 】

触媒 C 3 は、 0.28 重量%のパラジウムと 0.17 重量%の銀とを含有していた。

【 0 1 4 6 】

キャストン・マイクロプローブによる触媒の特徴付けによって、厚さが約 $200\text{ }\mu\text{m}$ である外殻内にパラジウムの 80% が分布していることが明らかになった。銀の 80% が約 $120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの外殻内に分布していた。触媒 C 3 のパラジウムの見かけ上の分散度は 20% であった。近接度因子 PR は 0.92 であった。

30

【 0 1 4 7 】

(実施例 4：本発明に合致しない触媒 C 4 の調製)

この実施例は、従来の含浸方法（つまり、Pd のためのコロイド溶液を用いることを伴わない方法）による 2 回の段階における担体の含浸を含む、本発明に合致しない触媒の調製を示す。得られた触媒は、比較的薄い外殻を含んでおり、 $0.5 \sim 2$ のスケールの範囲外の近接度比 PR を有していた。

【 0 1 4 8 】

40

硝酸パラジウムの溶液の調製を、攪拌下、 25°C で、 8.5 重量%のパラジウム Pd を含有する硝酸パラジウム $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ の溶液 2.7 g を、約 50 mL の水で希釈することによって行った。次いで、この溶液を、 $71\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するアルミナ 80 g 上になじませて、得られた固体を空气中 2 時間にわたり 120°C で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中、 450°C で 2 時間にわたり焼成した。

【 0 1 4 9 】

硝酸パラジウムの溶液の調製を、攪拌下、 25°C で、鉍質除去水中の金属塩の溶液 0.24 g を、アルミナ担体の細孔容積に相当する体積に希釈することにより行った。得られた固体を空气中 2 時間にわたり 120°C で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中 450°C で 2 時間にわたり焼成した。

50

【 0 1 5 0 】

触媒 C 4 は、0 . 2 9 重量 % のパラジウムと 0 . 2 重量 % の銀とを含有していた。

【 0 1 5 1 】

キャストン・マイクロプローブによる触媒 C 4 の特徴付けによって、厚さが約 1 9 0 μ m である外殻内にパラジウムの 8 0 % が分布していることが明らかになった。銀の 8 0 % が約 4 0 μ m の厚さの外殻内に分布していた。触媒 C 4 のパラジウムの見かけ上の分散度は 2 4 % であった。近接度因子 P R は 0 . 3 0 であった。

【 0 1 5 2 】

触媒 C 1 ~ C 4 についての比 P R のグラフ表示が図 1 に与えられる。触媒 C 1、C 2 および C 3 は、外殻内に 0 . 5 ~ 2 の範囲内の P R を有しており、金属 P d および A g の 8 0 % が集中していた。従って、2 種の金属 P d および A g は、外殻内で局所的によく関連していた。触媒 C 4 は、規定されたスケールの範囲外の P R を有していた。

10

【 0 1 5 3 】

(実施例 5 : 本発明に合致しない触媒 C 5 の調製)

この実施例は、本発明の方法 (つまり、P d のためのコロイド溶液を用いることによる方法) による 2 回の段階における担体の含浸を含む、本発明に従って調製される触媒のための担体の比表面積の影響を示す。得られた触媒は、比較的厚い外殻を含んでおり、0 . 5 ~ 2 のスケールの範囲内の近接度比 P R を有していた。

【 0 1 5 4 】

P d 酸化物のコロイド懸濁液の調製を、攪拌下、2 5 $^{\circ}$ C で、8 . 5 重量 % のパラジウム P d を含有する硝酸パラジウム P d (N O ₃) ₂ の溶液 1 . 8 g を、約 4 5 m L の鉍質除去水で希釈して、次いで、2 . 4 の p H を得るために約 1 0 m L の水酸化ナトリウム溶液を添加することによって行った。次いで、懸濁液を、鉍質除去水で、アルミナ担体の細孔容積に相当する体積まで希釈した。次いで、この溶液を、5 m ² / g の比表面積を有するアルミナ 8 0 グラム上に含浸させ、ビーズの形態に成形した。含浸済みの担体のための成熟工程を、空気中の乾燥の前に密閉湿潤媒体中で、2 0 時間の期間にわたり行った。得られた固体を空气中 2 時間にわたり 1 2 0 $^{\circ}$ C で乾燥させた。次いで、触媒を、空気の流れ中 4 5 0 $^{\circ}$ C で 2 時間にわたり焼成した。

20

【 0 1 5 5 】

得られた固体を、ギ酸の 1 . 4 g / L 溶液 5 0 0 m L 中に浸漬した。溶液を 2 時間にわたり 2 5 $^{\circ}$ C で攪拌した。次いで、固体をろ過し、5 0 0 m L の水で 3 回洗浄した。還元済みの固体を、硝酸銀の 0 . 2 3 g / L 溶液 5 0 0 m L 中に 3 0 $^{\circ}$ C で 5 時間にわたり浸漬した。得られた固体をろ過し、5 0 0 m L の水で 3 回洗浄し、次いで、3 時間にわたり 1 2 0 $^{\circ}$ C で乾燥させ、2 時間にわたり 5 7 0 $^{\circ}$ C で焼成した。

30

【 0 1 5 6 】

このようにして調製された触媒 C 5 は、0 . 1 7 重量 % のパラジウムと 0 . 1 0 重量 % の銀とを含有していた。

【 0 1 5 7 】

キャストン・マイクロプローブによる触媒 C 5 の特徴付けによって、厚さが約 1 8 0 μ m である外殻内にパラジウムの 8 0 % が分布していることが明らかになった。銀の 8 0 % が約 1 5 0 μ m の厚さの外殻内に分布していた。ナトリウムは、分布係数 R (N a) = 0 . 9 2 で、均一に分布していた。触媒 C 5 中のパラジウムの見かけ上の分散度は 2 4 % であった。近接度因子 P R は 1 . 1 0 であった。

40

【 0 1 5 8 】

(実施例 6 : 水蒸気分解された C 3 留分の選択的水素化のための触媒 C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 の使用)

9 2 . 4 7 重量 % のプロピレン、4 . 1 2 重量 % のプロパン、1 . 1 8 重量 % のメチルアセチレン (methyl acetylene : M A)、1 . 6 3 重量 % のプロパジエン (propadiene : P D) を含む供給原料を、触媒 C 1、C 2、C 3、C 4 および C 5 により処理した。反応させる前に、選択的水素化の触媒を、水素の流れ下 1 6 0 $^{\circ}$ C で 2 時間にわたり活性化させ

50

た。25 mL の触媒を、上昇流モードの管状反応器に置いた。圧力を30 バールに、温度を27 に維持した。50 h⁻¹ の毎時空間速度 (H S V) を適用した。モル比 H₂ / M P A D は、0.5 ~ 4.5 モル / モルの間で変動した。供給原料および流出物の組成を、反応器出口において、ガスクロマトグラフィーによって連続的に測定した。性能は、 $[C_3 = \text{流出物} - C_3 = \text{供給原料}] / [MAPD_{\text{流出物}} - MAPD_{\text{供給原料}}]$ として表される。これは、MAPD の残留含有率に応じた、触媒の選択性を示している。

【0159】

【表1】

表 1

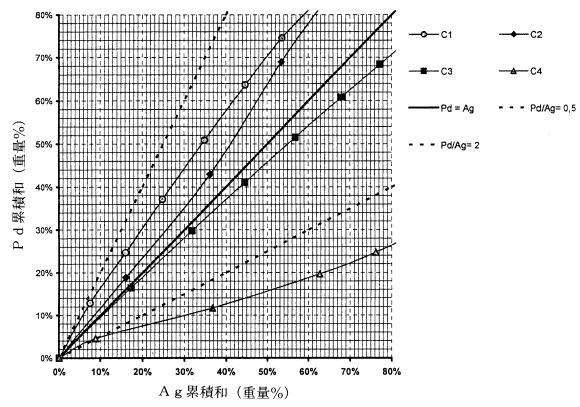
残留MAPD含有率25 ppmについての、水蒸気分解されたC3留分の水素化中の
選択性 $[C_3 = \text{流出物} - C_3 = \text{供給原料}] / [MAPD_{\text{流出物}} - MAPD_{\text{供給原料}}]$

触媒	選択性	PR
C1	51	1.40
C2	60	1.27
C3	30	0.92
C4	2	0.30
C5	28	1.10

【0160】

65 m² / g 超の比表面積を有する担体上に、薄いパラジウム / 銀の外殻 (< 120 ミクロン) と 0.5 ~ 2 の範囲内の PR とを有する触媒によって、選択性における極めて著しい向上が可能となった。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 G 45/10 (2006.01) B 0 1 J 35/10 3 0 1 J
 C 1 0 G 45/10 A

(72)発明者 アマンディーヌ キャピアック
 フランス国 ジボール リュ レオン ガンベッタ 0 0 2 3
 (72)発明者 ヴァンサン ソザヤ
 フランス国 サン - サンフォリアン - ドゾン リュ サン ジョルジュ 0 0 0 2 ベー
 (72)発明者 アレクサンドル シャンボール
 フランス国 ジャヴェルルアック エル - デ ラ シャペル サン ロペール (番地なし)
 (72)発明者 セシル トマゾー
 フランス国 リヨン リュ サン ジェルヴェ 0 0 1 1 ベー

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特表2010-527777(JP, A)
 仏国特許出願公開第02963344(FR, A1)
 米国特許出願公開第2007/0191651(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B 0 1 J 2 3 / 6 6
 B 0 1 J 3 5 / 1 0
 B 0 1 J 3 7 / 0 2
 B 0 1 J 3 7 / 0 8
 B 0 1 J 3 7 / 1 6
 C 1 0 G 4 5 / 1 0