

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6253585号
(P6253585)

(45) 発行日 平成29年12月27日 (2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日 (2017.12.8)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/755	M
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 J 32/00	
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 G
B O 1 J 33/00 (2006.01)	B O 1 J 33/00	A
B O 1 J 37/03 (2006.01)	B O 1 J 37/03	A
請求項の数 27 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-535218 (P2014-535218)	(73) 特許権者	505470786
(86) (22) 出願日	平成24年10月12日 (2012.10.12)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2014-530098 (P2014-530098A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(43) 公表日	平成26年11月17日 (2014.11.17)		7932、フローラム パーク、パーク
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/055550		アヴェニュー、100
(87) 国際公開番号	W02013/054303	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成25年4月18日 (2013.4.18)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
審査請求日	平成27年9月11日 (2015.9.11)		ンハルト
(31) 優先権主張番号	11184937.8	(74) 代理人	100135633
(32) 優先日	平成23年10月12日 (2011.10.12)		弁理士 二宮 浩康
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ヘルマナス・ヨハネス・ボウマン
			オランダ・3454・ペーカー・デ・メー
			ルン・ストレイクヴィールテル・67内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ニッケル水素化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 0.4 ml/g の比細孔容積を有し、 360°C から 420°C の範囲に TPR ピークの最大を有し、焼成された触媒の重量に対する金属ニッケルとして計算されるとき、 $20 \sim 48$ 重量% のニッケルを含む、固体シリカ担体上にニッケルを含む触媒。

【請求項 2】

$30 \sim 45$ 重量% のニッケルを含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

90 重量% を超えるニッケルが金属形態で存在する、請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記触媒が、 160 から $300 \text{ m}^2/\text{g}$ の間の BET 表面積を有する、請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記触媒が、 180 から $280 \text{ m}^2/\text{g}$ の間の BET 表面積を有する、請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記触媒が、 200 から $280 \text{ m}^2/\text{g}$ の間の BET 表面積を有する、請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 7】

35 分未満の $IV-70$ をもたらず、請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の触媒。

10

20

【請求項 8】

前記触媒が成形された触媒形態を有する、請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 9】

前記触媒が押出物または錠剤型である、請求項 8 記載の触媒。

【請求項 10】

前記触媒が、 $50 \sim 90 \text{ ml H}_2 / \text{g Ni}$ の範囲の水素吸着量 (HAC) を有する、
請求項 1 から 9 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 11】

脂肪族物質で被覆された請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の還元触媒を含み、金属ニッケルとして計算されたとき $9 \sim 13$ 重量% のニッケル、 $9 \sim 26$ 重量% の SiO_2 を含み、残りの部分が脂肪族物質である、小滴。

10

【請求項 12】

・ニッケル源および固体シリカ担体が液体溶液内で混合され、 70°C 未満の沈殿温度で、沈殿によってニッケルが固体シリカ担体上に堆積され、触媒前駆体を形成し、

- ・触媒前駆体は、冷却によって、 50°C 以下の温度にされ
- ・触媒前駆体は溶液から分離され、
- ・触媒前駆体は活性化されて触媒を形成する、

請求項 1 から 10 の何れか 1 項に記載の触媒の調製方法。

【請求項 13】

沈殿温度が 65°C 未満である、請求項 12 に記載の触媒の調製方法。

20

【請求項 14】

沈殿温度が 60°C 以下である、請求項 12 に記載の触媒の調製方法。

【請求項 15】

・ニッケル源および固体シリカ担体が液体溶液内で混合され、 60°C 以下の温度で、沈殿によってニッケルが固体シリカ担体上に堆積され、触媒前駆体を形成し、

- ・触媒前駆体は、冷却によって、 50°C 以下の温度にされ
- ・触媒前駆体は溶液から分離され、
- ・触媒前駆体は活性化されて触媒を形成し、

シリカ担体から触媒前駆体への多孔質容積 (ml / g) における減少が、 80% 未満であり、固体シリカ担体の細孔構造が実質的に保持されている、

30

請求項 1 から 10 の何れか 1 項に記載の触媒の調製方法。

【請求項 16】

シリカ担体から触媒前駆体への多孔質容積 (ml / g) における減少が、 75% 未満である、請求項 15 記載の触媒の調製方法。

【請求項 17】

触媒前駆体が、 50°C 以下の温度にされる前にエイジングされ、式 $\tau = 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ に従い、 τ は時間で表されたエイジング時間であり、 ξ は $^\circ\text{C}$ で表されたエイジング温度である、請求項 12 から 16 の何れか 1 項に記載の調製方法。

【請求項 18】

沈殿が 7.0 から 8.0 の間の pH で実施される、請求項 12 から 17 の何れか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 19】

触媒前駆体が、 350°C から 450°C の間の温度で水素での還元により活性化される、請求項 12 から 18 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

触媒前駆体が還元される前に焼成される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記固体シリカ担体の比細孔容積が、 $0.4 \sim 2 \text{ ml} / \text{g}$ である、請求項 12 から 20 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

50

前記固体シリカ担体の比細孔容積が、 $1.6 \sim 1.8 \text{ ml/g}$ である、請求項12～21の何れか1項に記載の方法。

【請求項23】

不飽和脂肪族材料を水素化する方法であって、
前記不飽和脂肪族材料が請求項1から10の何れか1項に記載の触媒の存在下で水素と接触される、水素化方法。

【請求項24】

不飽和脂肪族材料が、油または脂肪酸である、請求項23記載の水素化方法。

【請求項25】

水素化が、前記触媒を含む固定床またはスラリー内で実施される、請求項23または24に記載の水素化方法。

【請求項26】

石油化学原料、およびアルデヒドおよびニトロ基を含む官能基の、脱芳香族化、脱硫化、および水素化からなる群から選択される固定床法内の触媒としての、請求項1から10の何れか1項に記載の触媒の使用。

【請求項27】

石油化学原料、およびアルデヒドおよびニトロ基を含む官能基の、脱芳香族化、脱硫化、および水素化からなる群から選択される、請求項1から10の何れか1項に記載の触媒の使用を含む固定床法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケルおよび固体シリカ担体を含む触媒、そのような触媒を調製する方法、および不飽和脂肪族材料の水素化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

油または脂肪酸などの、特に大豆油、菜種油、ヤシ油、キャノーラ油、または魚油のような食用油などの部分的に水素化された不飽和脂肪族材料を、水素の存在下での触媒水素化によって調製することが知られている。水素化は、ニッケルまたは貴金属触媒などの従来の水素化触媒を用いて実施することができる。

【0003】

食用油の水素化において使用されるのに適した触媒は、好ましくは小さな粒径、大きな孔、高い触媒金属分散状態、および優れた濾過特性を有する。

【0004】

酸化を防ぐために脂質（小滴）で被覆されたニッケル粉末触媒が、油および脂肪酸水素化反応に関してよく使用される。そのような触媒は、典型的には、被覆された触媒を含む小滴の重量に基づいて計算されたとき、16重量%から25重量%の間のNiを含む。ニッケル粉末触媒は、典型的には、ニッケルおよび可溶性担体の共沈によって調製され、ここで担体上部に担持されるNiの量は、焼成された触媒の重量に対して、典型的には約60重量%である。市販されているものとして、NysselTM 800触媒が例示される。

【0005】

欧州特許出願公開第0114704号明細書は、ニッケル水酸化物／炭酸塩の沈殿、およびその後の、60℃から100℃の間の温度で20分から180分の間継続するエイジング段階を含む、ニッケル系触媒の調製法について記載している。欧州特許出願公開第0114704号明細書は、製造された触媒がニッケル／ニッケル化合物の凝集体を含むこと、およびこれらの凝集体には少なくとも60%については担持体粒子が付着していない外側表面があることも記載している。

【0006】

共沈法の不利な点は、粒径および比細孔容積などの重要な触媒特性が、限られた程度に

10

20

30

40

50

のみ制御され得ることである。使用されるニッケルの担持が多いことも、触媒内の金属の分散性を不利に限定する。欧州特許出願公開第0114704号明細書に記載される共沈法および沈殿法も、ケイ酸ニッケルの形成をもたらす。ケイ酸ニッケルを還元することが難しく、高い還元温度の使用を必要とし、金属分散性を損なうので、これは望ましくない。

【0007】

国際公開第02/07880号は、必須の成分としてケイ酸ニッケルを含むニッケル／シリカ水素化触媒について記載する。この触媒の不利な点は、ケイ酸ニッケルの存在により、容易に還元され得る触媒中のニッケルの全量が制限されることである。

【0008】

米国特許第5258346号明細書は、約90℃でのアモルファスシリカ上への炭酸ナトリウムの添加による硝酸ニッケル溶液の沈殿、およびその後の同温度での3時間継続するエイジング段階によって調製されたニッケル水素化触媒について記載している。この方法の不利な点は、ケイ酸ニッケルの形成も起こることであり、これによって容易に還元され得る触媒内のニッケルの全量は制限される。

【0009】

旧東ドイツ国経済特許第156187号明細書は、シリカ上に炭酸ナトリウムを用いて硝酸ニッケルの濃縮溶液を沈殿させてニッケル触媒を調製する方法について記載している。そのような濃縮硝酸ニッケル溶液を使用することの不利な点は、多くのニッケルの担持をもたらす、触媒内の金属の分散を制限することである。

【0010】

Nittaら(Journal of Catalysis 96(1985)429-438)は、高担持ニッケル並びに高い沈殿温度を用いて、炭酸ナトリウムを使用する、シリカゲル内に懸濁された硝酸ニッケル溶液の沈殿によるNi-シリカ触媒の調製を示した。繰り返しになるが、使用される高担持ニッケルは触媒内の金属の分散を不利に制限する。また、沈殿温度が高いことにより、ケイ酸ニッケルの形成が起こり、これは容易に還元することができる触媒内のニッケルの量を制限する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】 欧州特許出願公開第0114704号明細書

【特許文献2】 国際公開第02/07880号

【特許文献3】 米国特許第5258346号明細書

【特許文献4】 旧東ドイツ国経済特許第156187号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】 Journal of Catalysis 96(1985)429-438

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、被覆された触媒の重量に対して計算されるニッケル含量を著しく減少させることを可能にし、一方で被覆された触媒に基づく(等しい)触媒重量について同じ活性を維持する、不飽和脂肪族材料の水素化のための新規のニッケル触媒を提供することである。

【0014】

この目的が、固体シリカ担体上に直接ニッケルを析出沈殿することによって調製されたニッケル触媒によって実現され得ることが見出され、不飽和脂肪族原材料の水素化反応に関してさらなる活性を示す触媒をもたらす。特に、そのような触媒は、既知のニッケル触媒と比較して、ニッケル当量あたりの活性が高いことが見出されている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

したがって、本発明は固体シリカ担体上にニッケルを含む触媒に関し、ここで前記触媒は少なくとも 0.4 ml/g の比細孔容積(N_2 、 $20-600\text{ \AA}$)を有し、温度 $360-420^\circ\text{C}$ の間にTPRピークの最大を有する。理論に拘束されることは望まないが、ニッケル粒子が本質的にシリカ表面上に直接析出される(すなわち、ケイ酸ニッケルまたはニッケルハイドロシリケートなどのニッケル塩が実質的に形成されることがない)と考えられる。

【0016】

好ましくは、本発明の触媒は $20-48$ 重量%、好ましくは $30-45$ 重量%のニッケルを含む。特に示さない限り、ここではニッケル含有量は焼成された触媒の重量に対する金属ニッケルとして表される。

【0017】

本発明の触媒の利点は、触媒内のニッケルの高分散を可能にする低いニッケル含有量である。対照的に、ニッケル含有量が高い既知のニッケル触媒は、触媒内においてそのようなニッケルの良好な分散を実現することが不可能である。この触媒のさらなる利点は、還元後に、 90 重量%を超える、好ましくは 95 重量%を超える、より好ましくは $96-99$ 重量%の、さらに好ましくは $97-98$ 重量%のニッケルが金属の形態で存在することである。これは、ニッケルの約 70% のみが還元された金属形態である市販のニッケル触媒と比較して非常に高い。

【0018】

良好な活性のために、還元されていない触媒前駆体に関する比細孔容積は少なくとも 0.4 ml/g 、好ましくは少なくとも 0.5 ml/g 、より好ましくは少なくとも 0.55 ml/g である。特に明示されない場合には、ここに示される全ての比細孔容積はQuantachromeTM AutosorbTM 6で、 375°C で 1.5 時間の間焼成されたサンプル上の $20-600\text{ \AA}$ の細孔範囲の N_2 脱着によって測定される。

【0019】

上限は特に厳しいものではない。比細孔容積 0.75 ml/g まで、非常に良好な結果が得られている。

【0020】

本発明の触媒の昇温還元法(TPR)最大ピークは $360-420^\circ\text{C}$ の間にある。TPRは最も効率的な還元条件を見つけるための、良く知られた不均一触媒の特性評価方法であり、プログラムされた温度上昇の下に置かれ、一方でその上に還元気体混合物が流されている酸化された触媒前駆体を含む。

【0021】

単純な容器(典型的にはU字管)は、固体または触媒で充填される。このサンプル管は温度制御装置を備えた炉の中に配置される。温度測定のために、固体中に熱電対が配置される。存在する空気を取り除くために、容器は不活性ガスで充填される。アルゴン混合物内に水素を添加するために流量制御器が使用される。気体混合物の組成が、サンプル容器の出口において、適切な検知器で測定される。炉内のサンプルは所定の値で加熱される。もしも特定の温度で還元が起こるのであれば、水素が消費され、これが例えば熱伝導度検出器(TCD)で記録される。そのようなTCD信号は、その後レベルキャリブレーションを用いて活性気体の濃度に変換される。特に示されない場合、本明細書および特許請求の範囲において、本発明の焼成された材料(375°C で 1.5 時間)のTPRピークを測定するために、以下の特定の設定で、上述の手順が使用される。Ar中の H_2 濃度: 15% 、ランプ速度: $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、気体流: $20\text{ ml}/\text{分}$ 、およびサンプルサイズ: 0.1 グラム。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】(i)市販の触媒Nysosel-800(細い実線)、(ii)炭酸ニッケル

10

20

30

40

50

(点線)、および (i i i) 焼成された触媒の重量に対して 40 重量%の Ni をシリカ上に有する本発明の触媒 (太い実線)、の TPR プロファイルを示す。

【図 2】本発明による触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。

【図 3】本発明の析出沈殿法を説明する。

【図 4】エイジング温度とエイジング時間との関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

図 1 は、(i) 市販の触媒 N y s o s e l - 8 0 0 (細い実線)、(i i) 炭酸ニッケル (点線)、および (i i i) 焼成された触媒の重量に対して 40 重量%の Ni をシリカ上に有する本発明の触媒 (太い実線)、の TPR プロファイルを示す。この図は TPR スペクトルを説明する。ピークの最大は、最大還元速度に対応する温度を示す。図 1 に示されるように、本発明の触媒 (i i i) に関する TPR ピーク最大は 390℃であり、これは典型的な共沈触媒 (例えば比較サンプル (i)) の TPR ピーク最大 (471℃)、と非担持炭酸ニッケル (i i) の TPR ピーク最大 (295℃) との間の中程にある。

【0024】

本発明の触媒は、実質的にケイ酸ニッケルを含まない。これは、触媒内の多くのニッケルが活性形態で存在するので、有利である。

【0025】

図 2 は、焼成された触媒の重量に対して、シリカ上の 45 重量%の Ni を含む、本発明による触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。この TEM 像は、暗視野において撮影された (175000×)。

【0026】

任意に、触媒は触媒プロモータをさらに含む。適切なプロモータが、アルカリ土類金属、マンガン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。アルカリ土類金属は周期表の 2 族金属であり、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびラジウムを含む。好ましくは、プロモータは 1 から 10 wt % の間の量で、より好ましくは 1 ~ 5 wt % の量で存在する。別段の記載がない限り、プロモータの含量は、焼成された触媒の重量に対する金属酸化物として表される。好ましくは、触媒プロモータはマグネシウムである。

【0027】

本発明の触媒は保護層、例えば硬化された大豆脂肪、硬化されたヤシ油脂肪、硬化されたサンフラワー油脂肪、またはこれらの混合物などの脂肪族の物質で被覆されてよく、これは触媒の (部分の) 酸化を回避するために働き得る。適切な脂肪族物質を適用するための方法は従来技術で一般的に知られており、参照によってここに組み込まれる国際公開第 2004/035204 号に基づくものであってよい。これは、例えば、(還元された) 触媒粉末を溶融されたコーティング材料 (溶融された脂肪など) 内部にブレンドし、その後得られた懸濁液を固化してコーティングされた触媒粉末のフレークまたは小滴を形成することによって行われてよい。

【0028】

触媒を被覆する保護材料の溶融温度は、水素化工程開始における保護材料の溶解を容易にするために、好ましくは水素化が実施される温度よりも低い。特に、触媒がスラリープロセスで用いられる場合、保護コーティングは好ましくは原料中で溶解する。または、被覆は、水素化プロセス中の触媒の使用の直前に、工程から除去されてよい。被覆は、好ましくは被覆脂肪物質の融点と比較して高い温度で、触媒を原料などの溶媒に接触することによって非常に適切に除去されてよい。

【0029】

本発明の触媒は、小滴内に懸濁された触媒の形態であってよく、小滴は触媒の酸化を防ぐのに有効な保護被覆層を形成し、前記保護被覆層は好ましくは脂肪物質を含む。本発明による小滴は、典型的には脂肪物質内に被覆された還元された触媒を含み、前記小滴は、金属ニッケルとして計算される、約 9 ~ 13 wt % のニッケル、約 9 ~ 26 wt % の Si

10

20

30

40

50

O₂、任意に、金属酸化物として計算される、約0.5～1wt%のプロモータを含み、小滴の残りの部分は脂肪物質である。本発明の触媒の粒径分布、特に体積平均径D(v0.5)(ここでD(v0.5)とは分布の50%がそれ以上であり、50%がそれ以下である直径である)が、好ましくは2～10μmの間、より好ましくは3～8μmの間、および最も好ましくは4～6μmの間である。ここで使用されるD(v0.5)は、Malvern MS 2000システムおよびサンプリングユニットHydro 2000Gを用いてレーザ回折によって測定された値であり、粒径を計算するためのモデルとして、「General purpose」を用いたことによる、0.02～2000μmの測定範囲に対応する。ここで使用されるD(v0.5)は、非還元触媒自体、すなわち保護被覆が無い場合の体積平均径である。その代わりに、これらの粒子は、特に固定床用途に適する、大きな粒子に成形(押出で、錠剤化で、など)されてよい。そのような用途は、油や脂肪酸、特に可食性油などの不飽和脂肪族材料の水素化に加えて、石油化学原料およびアルデヒドおよびニトロ基などの官能基の脱芳香族化、脱硫化、および水素化を含み得る。高レベルの硫黄混入物を含む原料に関して、触媒は、参照によってここに組み込まれる国際出願第2005/028403号および米国特許第5482616号明細書に記載されるような安定な金属硫化物を形成する金属酸化物と混合され、または促進される。米国特許第5482616号明細書に記載される適切な金属酸化物として、とりわけ銀、ランタン、アンチモン、ニッケル、ビスマス、カドミウム、鉛、すず、バナジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、銅、タングステン、亜鉛、モリブデン、マンガン、および鉄の酸化物が挙げられる。好ましくは、金属酸化物は亜鉛である。

10

20

【0030】

触媒(活性な形態)のニッケル表面領域は、50～90ml H₂/g Niの範囲の水素吸着容量(HAC)を有することが好ましい。ここで使用されるニッケル表面領域は、以下のように決定することができる値である。水素脱離は、400℃において2時間水素(50ml/分)でin situ還元された後、Micromeritics AutoChem 2920化学吸着分析器内で0.1gのサンプル上で実施される。in situ還元の後、サンプルは液体窒素で-75℃に冷却される。その後、サンプルの水素吸着容量(HAC)は、-75から700℃までアルゴン流(20ml/分)内での加熱の間脱離する水素の量を測定することによって決定される。

【0031】

BET表面積は、典型的には160から300m²/g、好ましくは180から280m²/g、およびより好ましくは200から280m²/gの間である。ここで使用されるBET表面積は、180℃で触媒サンプルを脱気した後、77KおよびP/P₀が約0.3のときに吸着される窒素の量を測定し、窒素断面積を16.2Å²と仮定することによって、決定することができる。

30

【0032】

好ましい実施形態において、触媒は析出沈殿によって調製される触媒前駆体から作られる。本発明の方法による析出沈殿法において、ニッケルは反応容器内に懸濁される固体シリカ担体上部に沈殿される。そのような方法において、ニッケル源は、スラリー化された担体が懸濁された液体(例えば水または水溶液)内で混合され、何らかの段階でアルカリ化合物などの沈殿剤を添加することによって、全ての前記成分を含む沈殿物(触媒前駆体)を形成してよい。図3は本発明の析出沈殿法を説明する。

40

【0033】

任意に、反応容器内に懸濁される固体シリカ担体上に1つ以上の触媒プロモータがニッケルと共に(すなわち、ただ1つまたは幾つかの成分の中間析出物を形成することなく)沈殿される。

【0034】

適切なニッケル源は、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物などの金属塩を含み、塩化物が最も好ましい。好ましくは、金属源はこれらの塩の任意の溶液である。

【0035】

50

適切な固体シリカ源として、沈降シリカおよび珪藻土が挙げられる。好ましくは、シリカ源はこれらの成分のうち任意のものの懸濁液である。使用に適するシリカ源は、高度に多孔質であり、比細孔容積が約 $0.4 - 2 \text{ ml/g}$ 、好ましくは約 $1.6 - 1.8 \text{ ml/g}$ である。

【0036】

適切な触媒プロモータ源は硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物、またはそれらの組み合わせなどの金属塩である。

【0037】

沈殿を開始するのに適切な沈殿剤は、例えばアルカリ金属炭酸塩 (Na_2CO_3 など) またはアルカリ金属水酸化物 (NaOH など) のアルカリ化合物を含む。

10

【0038】

単一の析出沈殿段階で実施できることが、上述の析出沈殿法の利点である。

【0039】

析出沈殿が（析出温度で測定したとき） $7.0 - 8.0$ の間の pH で実施される方法において、非常に良好な結果が得られた。これらの条件の下で、特に 70°C 未満の、好ましくは 65°C 未満の、およびさらに好ましくは 60°C 以下の沈殿温度で、非常に効率的な、概して実質的に完全なニッケルの、および任意に 1 つ以上の触媒プロモータの沈殿を実現することができるが見出された。ニッケルと担体との間の反応が低温では抑制されることが見出されたので、低温が好ましい。

【0040】

20

沈殿反応の後、触媒前駆体は任意に冷却によって、 50°C 以下の温度にされる。好ましくは、触媒前駆体の温度は室温に下げられる。任意に、触媒前駆体は 50°C 以下の温度にされる前にエイジングされる。最大エイジング時間はエイジング温度に依存し、好ましくは式 $\tau < 10030 \times e^{(-0.135 \times \xi)}$ に従う。ここで、 τ は時間で表されたエイジング時間であり、 ξ は $^\circ\text{C}$ で表されたエイジング温度である。この関係は図 4 にも示される。図 4 に示されるように、エイジング温度が高くなるとエイジング時間は短くなる。

【0041】

その後触媒前駆体は、例えば濾過により液体溶液から分離され、乾燥される。好ましくは、触媒前駆体は還元される前に焼成されてよい。触媒は、例えば $350 - 450^\circ\text{C}$ の温度で、例えば 1 ~ 5 時間、水素により還元することによって、非常に適切に活性化され得る。

30

【0042】

本発明による、固体シリカ担体上へのニッケルの析出沈殿の利点は、それにより適切なシリカ担体の選択が、および細孔構造および粒径分布の最適化が可能となることである。さらなる利点は、Ni の担持量が少なくよく、焼成された触媒重量に対する金属ニッケルとして計算されるとき、典型的にはニッケルが約 $20 - 48 \text{ wt}\%$ 、好ましくは約 $30 - 45 \text{ 重量}\%$ である。これにより、触媒上での良好な Ni 分散が可能となる。さらに、形成されるケイ酸ニッケルが少なく、それにより使用される還元温度を低くすることを可能にし、触媒上の良好な Ni 分散をもたらす。ニッケル粒子を安定化し、かつ還元の際に分散が損なわれることを防ぐために必要とされる、金属担体相互作用の最小化の結果、非還元性のニッケルを支持する相へと失われることを防ぐことで、全ての活性ニッケルを最大限に使用するようにする。

40

【0043】

触媒前駆体内に存在するニッケルは、炭酸ニッケルの形態であると考えられる。しかしながら、本発明の析出沈殿法で調製された触媒前駆体は、非常に影響を受けやすく、ニッケルと担体とのさらなる反応によって、その有利な性質の一部を失いやすい。沈殿が終了した直後に沈殿スラリーが室温に冷却された場合、これは保持され得ることが見出された。

【0044】

乾燥よりも前に、触媒前駆体からナトリウムを実質的に取り除くこと（例えば 0.1 w

50

t %よりも低いレベルに)によって、担体とニッケルとのさらなる反応の低減につながることも見出され、これは非常に望ましいことである。

【0045】

触媒前駆体の沈殿の間、シリカ担体の細孔容積に対する影響が限定される。すなわち本発明による沈殿の後の沈殿された生成物と比較したときの元々のシリカの比細孔容積 (ml/g) の変化が、後述の実施例に説明されるように、エイジング段階を含む方法などの従来の沈殿法と比較して小さいことが見出された。

【0046】

本発明によれば、反応器内に懸濁されている固体シリカ担体上にニッケルが沈殿されてよく、ニッケル源は担体が懸濁された液体 (例えば、水または水溶液) 内で混合され、何らかの段階でアルカリ化合物などの沈殿剤を添加することによって、前記成分を全て含む沈殿物 (触媒前駆体) を形成してよい。

10

【0047】

沈殿反応の後、触媒前駆体は、任意には冷却によって、 50°C 以下の温度にされる。好ましくは、触媒前駆体の温度は室温に下げられる。

【0048】

任意には、触媒前駆体は、前述のように 50°C 以下の温度にされる前に、エイジングされる。

【0049】

本発明のこの方法の有利な点は、これによって担体シリカの大きな細孔の維持を可能にし、触媒前駆体中の小さなケイ酸ニッケル細孔の形成を実質的に妨げることである。好ましくは、固体シリカ担体の細孔構造は実質的に保持され、細孔容積の減少は制限される。典型的には、比細孔容積の減少は80%未満であり、好ましくは75%未満である。

20

【0050】

本発明による触媒は、不飽和脂肪族材料の水素化に関して使用されてよい。

【0051】

好ましい実施形態によれば、本発明の触媒は不飽和脂肪族材料の水素化のための方法で使用されてよく、前記不飽和脂肪族材料は触媒の存在下で水素と接触される。

【0052】

触媒は、好ましくは不飽和脂肪族材料内にスラリー化され、水素化が終了した後、濾過により取り除かれる。固定された形態で触媒を含む固定床またはループリアクタの使用も可能である。

30

【0053】

本発明による水素化工程において重要な利点は、不飽和脂肪族材料の水素化に必要とされる触媒中のニッケルの量が低減されることである。これにより、商業的なコストが大きく低減される。

【0054】

ここで本発明は以下の実施例によって説明される。実施例1は参照用ニッケル触媒である。実施例2～3は本発明によるニッケル触媒である。実施例4は、非常に高温でエイジングされ、その結果非常に高い温度にTPRピークの最大値を有する参照用触媒である。

40

【0055】

実施例1 (参照用) : ニッケル触媒 : シリカ上59.1重量%Ni

塩化ニッケル (95 g/l ニッケル) および塩化マグネシウム (1リットルあたり7.4gのマグネシウム) の水溶液1000mlおよびメタケイ酸ナトリウム ($47.6\text{ g/l Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) および炭酸ナトリウム (1リットルあたり209g) の溶液1000mlは、温度 90°C で、同時に、かつ同速度で、よく攪拌された4リットルの沈殿ベッセル内部に注がれた。沈殿ベッセル内の水の開始時の体積は1725mlであり、75mlのアルミン酸ナトリウム溶液 ($50.9\text{ g/l Al}_2\text{O}_3$) を含んでいた。スラリーのpHは7.5であり、約1時間後沈殿は完了した。

【0056】

50

約30リットルの水で沈殿物を洗浄した後、形成された触媒前駆体は濾過され、オープン中において110℃で乾燥された。触媒は400℃において水素で活性化された。TPRピーク最大および比細孔容積が、各々471℃および0.48ml/gで（焼成された前駆体上で）決定された。

【0057】

還元された触媒のニッケル含量は、触媒重量に基づき70.7wt%であり、還元されたニッケルの量は49.3wt%であり、金属形態で存在するニッケルの量は69.7wt%であった。

【0058】

実施例2：シリカ上の40wt%Ni

10

塩化ニッケルの水溶液1000ml（81.6g/lニッケル）および炭酸ナトリウム溶液（220g/l）848mlは、温度60℃で、よく攪拌された4リットルの沈殿ベッセル内に同時に注がれた。沈殿ベッセル内の水の開始時の体積は2000mlであり、比細孔容積が1.72ml/g、表面積が271m²/g、および細孔ピークが254Åである、高度に多孔質なシリカ粉末100gを含んでいた。スラリーのpHは7.5であった。約1時間の後、沈殿は完了した。

【0059】

約30リットルの冷水で沈殿物を洗浄した後、形成された触媒前駆体は濾過され、オープン中において110℃で乾燥された。触媒は400℃において水素で活性化された。TPRピーク最大および比細孔容積が、各々385℃および0.52ml/gで（焼成された前駆体上で）決定された。

20

【0060】

実施例3：シリカ上の37.5wt%Ni

塩化ニッケルの水溶液（71.7g/lのニッケル）1000mlおよび炭酸ナトリウム溶液（220g/l）750mlは、温度60℃で、よく攪拌された4リットルの沈殿ベッセル内に同時に注がれた。沈殿ベッセル内の水の開始時の体積は2000mlであり、比細孔容積が1.72ml/gの高度に多孔質なシリカ粉末100gを含んでいた。スラリーのpHは7.5であり、約1時間の後沈殿は完了した。

【0061】

約30リットルの冷水で沈殿物を洗浄した後、形成された触媒前駆体は濾過され、オープン中において110℃で乾燥された。触媒は400℃において水素で活性化された。TPRピーク最大および比細孔容積が、各々395℃および0.57ml/gで（焼成された前駆体上で）決定された。

30

【0062】

還元された触媒のニッケル含量は、触媒重量に基づき、43.2wt%であり、還元されたニッケルの量は42.3wt%であり、金属形態で存在するニッケルの量は97.9wt%であった。

【0063】

実施例4（参照用）：シリカ上の37.5wt%Ni、60℃でエイジング実施

塩化ニッケルの水溶液（71.7g/lニッケル）1000mlおよび炭酸ナトリウム溶液（220g/l）750mlは、温度60℃で、よく攪拌された4リットルの沈殿ベッセル内に同時に注がれた。沈殿ベッセル内の水の開始時の体積は2000mlであり、比細孔容積が1.72ml/gの高度に多孔質なシリカ粉末100gを含んでいた。スラリーのpHは7.5であり、約1時間の後沈殿は完了した。沈殿の後、スラリーは60℃で4時間の保持温度に保たれ（エイジング）、その後約30リットルの冷水で洗浄された。形成された触媒前駆体は濾過され、オープン中において110℃で乾燥された。触媒は400℃において水素で活性化された。

40

【0064】

還元された触媒のニッケル含量は、触媒重量に対して、40.5wt%であり、還元されたニッケルの量は29.7wt%であり、金属形態で存在するニッケルの量は73.3

50

w t %であった。

【0065】

下記表1には、エイジング段階を行うことなく調製された（実施例3、保持温度無し）、およびエイジング段階を行った（実施例4、保持温度60℃）ニッケル触媒の比較が示される。IV-70値が測定された。IV-70は、以下に説明する活性試験を用いたとき、ヨウ素価70に達するのに必要とされる時間である。

【0066】

【表1】

表1：シリカ上37.5wt%のNi、沈殿温度60℃

実施例	保持温度 (℃)	保持時間 (h)	TPRピーク (℃)	N ₂ -比PV (ml/g)	平均細孔 径(Å)	BET-SA (m ² /g)	IV-70までの時間 (min)
3	n.a.	-	395	0.57	92	248	27.5
4	60	4	460	0.3	35	345	*

*許容可能な時間内にはIV-70に到達しなかった。60分の水素化時間の後、IVは100までしか下がらなかった。

【0067】

触媒の活性試験

大豆油水素化に対する活性（本発明において使用される触媒に必須の特徴の1つ）が以下のよう

に決定された。
中空軸スターラ（Dispersie MaxTM）を備えた1リットルのオートクレーブ中、2000rpmの攪拌速度で、204℃において、水素圧力0.7barsで、かつ0.0035wt%のニッケルに相当する触媒量で、ヨウ素価128を有する大豆油500gを水素化することによって、活性は決定される。油はヨウ素価70に水素化される。

【0068】

実施例2～4の触媒を用いたときのIV-70までの時間は、表2に示されるように、同じ条件下で、参照用触媒（実施例1）のものと比較される。活性は、IVが70に達するのに必要とされる時間（分）で表される。

【0069】

以下の結果から分かるように、本発明の触媒（実施例2および3）は大豆油の水素化においてより有効である。実施例4に対応する触媒は、本発明によって要求されるTPRピークを持たない。さらに、60℃で4時間のエイジングは触媒の性能に悪影響を与え、触媒の表面積が高くなり、比細孔容積は低くなる。理論に拘束されることは望まないが、これはニッケル-シリカ相互作用が非常に大きいことによって起こると考えられる。

【0070】

好ましくは、本発明の触媒の活性は、IV-70までの時間が35分未満である、より好ましくは32分未満であるようなものである。

【0071】

【表 2】

触媒実施例	IV-70までの時間 (分)	実施例1(参照用)に対する活性 (%)
実施例1(参照用)	48.1	100
実施例2	31.9	151
実施例3	27.1	179
実施例4(参照用)	*	*

*許容可能な時間内にはIV-70に到達しなかった。60分の水素化時間の後、IVは100までしか下がらなかった。

10

【0072】

他の原料で、同様のまたは高い活性が見出された。

【図 1】

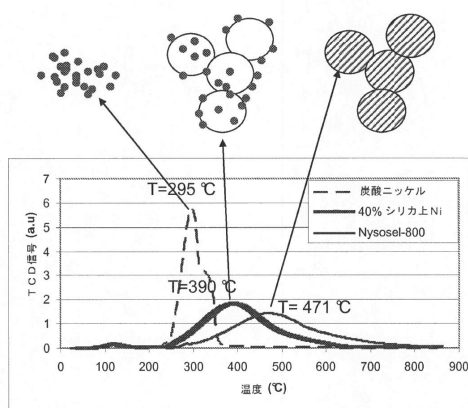


Fig. 1

【図 2】

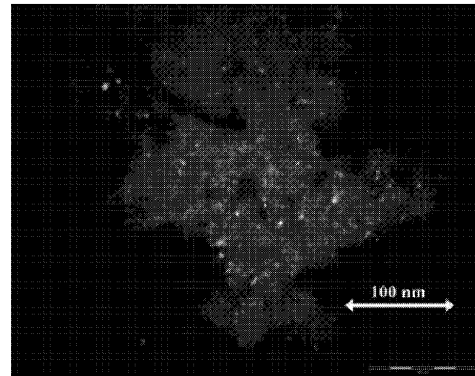


Fig. 2

【図 3】

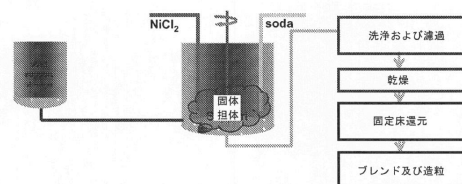


Fig. 3

【図 4】

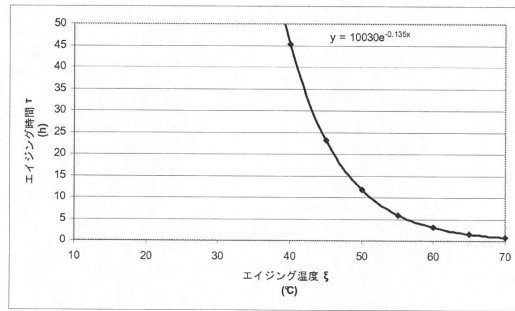


Fig. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 J</i>	<i>37/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>37/00</i> <i>Z</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>37/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>37/18</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>37/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i> <i>37/08</i>
<i>C 1 1 C</i>	<i>3/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 C</i> <i>3/12</i>

(72)発明者 ロバート・ヨハン・アンドレアス・マリア・テルード
オランダ・3454・ペーカー・デ・メルン・ストレイクヴィールテル・67内

(72)発明者 タジャリン・レッカー
オランダ・3454・ペーカー・デ・メルン・ストレイクヴィールテル・67内

審査官 磯部 香

(56)参考文献 国際公開第2011/119034 (WO, A1)
特表2009-520674 (JP, A)
特表2002-536165 (JP, A)
国際公開第2004/035204 (WO, A1)
特公昭49-045994 (JP, B1)
特開昭53-149885 (JP, A)
Hyun-Seog ROH et al., Partial Oxidation of Methane over Ni/SiO₂, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2002年12月31日, Vol.23, No.5, p.669-673

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>B 0 1 J</i>	<i>2 3/7 5 5</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 2/0 0</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 3/0 0</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 5/1 0</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 7/0 0</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 7/0 3</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 7/0 8</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>3 7/1 8</i>
<i>C 1 1 C</i>	<i>3/1 2</i>