

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6317575号
(P6317575)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02	3O1N
BO1J 23/89 (2006.01)	BO1J 23/89	Z
BO1J 37/34 (2006.01)	BO1J 37/34	
CO7C 5/05 (2006.01)	BO1J 37/02	3O1L
CO7C 11/10 (2006.01)	CO7C 5/05	

請求項の数 16 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-247693 (P2013-247693)	(73) 特許権者	512021210
(22) 出願日	平成25年11月29日(2013.11.29)		ユーレキャット ソシエテ アノニム
(65) 公開番号	特開2014-108427 (P2014-108427A)		フランス 07800 ラ ヴルトースユ
(43) 公開日	平成26年6月12日(2014.6.12)		ールローヌ アベニュー マリー キュ
審査請求日	平成28年11月18日(2016.11.18)		リー 121 ゼドイ ジャン ジョレ
(31) 優先権主張番号	1261449	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成24年11月30日(2012.11.30)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	61/734,709		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成24年12月7日(2012.12.7)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和炭化水素の水素化のための担持された金属触媒の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和炭化水素の選択的水素化のための担持された金属触媒の調製方法であって、以下の工程、

a) ニッケルの層を金属担体上に電気めっきする工程、及び、次に

b) 白金及び/又はパラジウムの上層を電気めっきする工程、

を含むことを特徴とする、方法。

【請求項2】

前記担体が、鉄、クロム、ニッケル、銅、モリブデン、アルミニウム、亜鉛、及びこれらの金属の合金から選択される一種以上の金属から成ることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記担体が、少なくとも50質量%の鉄及び/又は鉄合金を含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記工程a)の電気めっきが、塩化ニッケル(NiCl₂)、硫酸ニッケル(NiSO₄)及びスルファミン酸ニッケル(Ni(NH₂SO₃)₂)から選択される一種以上の塩の水溶液を用いて実施されることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記ニッケル層の厚さが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 b) における電気めっきが、白金及び / 又はパラジウムを含む水溶液を用いて実施されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 b) が、パラジウムの層を電気めっきする工程であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記白金及び / 又はパラジウムの層の厚さが、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

工程 b) による白金及び / 又はパラジウムの電気めっきが、工程 a) において堆積されたニッケル層の表面において直接行なわれることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 a) 及び b) の間に、ニッケル及び白金族金属と異なる一種以上の追加の金属の層を電気めっきする工程から成る中間工程 e) を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

20

前記一種以上の追加の金属が、金、銀、亜鉛、マンガン及び銅から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記一種以上の追加の金属が、金及び銅から選択されることを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記追加の金属が、銅から選択されることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に規定される方法によって得られ得る触媒を用いる、不飽和炭化水素を水素化するための方法。

30

【請求項 15】

2 ~ 12 の炭素原子を有する、アルケン及び相当量のジエン及び / 又はアルキンを含む炭化水素留分の選択的水素化のための、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に規定される方法によって得られ得る触媒を用いる、アセチレンのエチレンへの選択的水素化のための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、担持触媒、すなわち、その活性相が固体担体の表面である固体触媒、の調製方法に関する。

40

本発明は、より具体的には、不飽和炭化水素を水素化するのに有用であり、担体上に堆積される (deposit) 白金及び / 又はパラジウムを含む、金属触媒の調製に関する。

本発明はまた、この方法によって得られる触媒、及び不飽和炭化水素の水素化の反応における、特にオレフィン留分 (cut) の選択的水素化における、その使用に関する。

【背景技術】

【0002】

有機化合物を変換するための多くの工業的方法は、しばしば無機担体上に堆積される一種以上の「水素化」金属 (すなわち、白金族の金属) を含む (comprising of) 担持触媒である「水素化触媒」と呼ばれる触媒を用いる、一つ以上の水素化の段階を含む。

50

そのような触媒は、例えば、石油又は石油化学産業において使用され、特にアセチレン化合物（三重結合）、エチレン化合物（二重結合）、及びノ又は芳香族化合物のような不飽和炭化水素を水素化する。

【0003】

これらの触媒は特に活性でなければならない、言い換えると、それらは所望の反応の最高の性能を促進しなければならないが、一方で、選択的である、つまり、それらは望ましくない副反応を避けなければならない。

【0004】

制御するのが特に困難な反応は、軽質オレフィンの選択的水素化である。

軽質オレフィン（アルケン、典型的に2～6炭素原子、を含む）は、多くのポリマー及び化学製品の調製において用いられる重要な原料である。

それらはほとんどの場合、重質留分（heavier cut）のクラッキング（cracking）又は熱分解を含む、石油精製に由来する。しかしながら、軽質オレフィンを含む留分は、しばしばより多い又はより少ない量の、オレフィンのその後の使用を損なう望ましくない化合物である、アセチレン及びノ又はジエンを含む。

【0005】

これらの化合物は、選択的水素化反応によって、軽質オレフィンを含む留分から除去される。これらの反応に使用される触媒は、それらがアセチレン及びノ又はジエンのオレフィンへの水素化を、オレフィンを水素化することなく促進すべきであるという点で、高選択性であるべきである。それらは、通常アルミナ又はシリカ型の無機担体上に堆積されるパラジウムをベースとする活性相を有する触媒である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

水素化触媒の分野におけるその研究を継続して、出願人は、特に活性で且つ高選択性の触媒が、金属担体の特定の金属の特定の層における電気めっきにより調製され得ることを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、本発明は、不飽和炭化水素を水素化するための担持された金属触媒の調製方法に関し、方法が以下の工程、

- a) ニッケルの層を金属担体上に電気めっきする工程、及び、次に
 - b) 白金及びノ又はパラジウムの上層を電気めっきする工程、
- を含むことを特徴とする。

【0008】

本発明による方法は、高活性及び高選択性である、不飽和炭化水素を水素化するための触媒の調製を可能にする。これらの触媒は、炭化水素の選択的水素化に、特に軽質オレフィンの選択的水素化に、特に効果的である。本発明の触媒の具体的な特徴は、主にその選択性、すなわちオレフィンを水素化することなくジオレフィン及びアセチレン（三重結合）をオレフィンに完全に水素化するその能力である。

【0009】

これらの触媒はまた、摩耗（wear）及びノ又は摩耗（abrasion）に対して高抵抗性であるという利点を有する。特に、白金及びノ又はパラジウムの上層は、触媒に特によく接着し、いくつかの先行技術の触媒に関するよりも、長期に亘って除去される金属が少なく、このことは触媒の良好な持続性を確実にし、その活性のレベルを長期に亘って非常に良く維持する。

【0010】

これらの触媒はまた、ラシヒリング、ポールリング、蒸留カラムの包装要素、メタリックワイヤ、金属ワイヤ由来の織物、金属グリッド等のような他の用途において既に用いられている材料のような、低コストの材料で製造され得る担体から調製されるという利点を

10

20

30

40

50

有する。

【0011】

これらの触媒の別の利点は、その使用の終わりでのその再利用の容易さである。実質的に又は全体的に金属であるその組成のため、貴金属の回収は簡易化され、一方で先行技術において慣習的に使用される触媒は、無機担体（アルミナ、シリカ等）上に堆積される極めて少量の金属から成り、このことは金属の再利用をより困難にする。

【0012】

本発明の触媒は、金属担体、すなわち一種以上の金属を含む材料（可能ならば合成物）で構成される担体、から調製される。

この目的のため、その表面における金属層の電気めっきを可能にするために担体を導電性にするのに十分な量の金属及び/又は合金を含む、あらゆる材料が使用され得る。

好ましくは、担体は、鉄、クロム、ニッケル、銅、モリブデン、アルミニウム、亜鉛、及びこれらの金属の合金から選択される一種以上の金属から成る。

【0013】

より好ましくは、担体は、少なくとも50質量%の鉄及び/又は特に鋼のような鉄合金を含む。好ましい態様によると、ステンレス鋼が使用される。ステンレス鋼は、様々な幾何学的形状で広く市販されているという利点を有する。

しかしながら、他の特定の型の合金もまた使用され得る。例えば、この適用に適している、ニッケル及び銅の合金であるモネルに言及がなされ得る。しかしながら、モネルは、所望の幾何学的形状での市販はより少ないという不利点を有する。

従って、本発明の好ましい態様において、担体はステンレス鋼製である。

【0014】

本発明の方法は、少なくとも二つの工程a)及びb)を含み、それぞれは金属担体上への金属の層の電気めっき工程である。

【0015】

本来知られているように、「電気めっき」により、電流によって堆積される金属のカチオンの溶液から金属担体の表面に一種以上の金属が堆積される方法が意味される。この技術もまた、電着の名称で当分野において知られており、電気分解の原理を用いている。

【0016】

この目的のため、金属担体は、堆積される金属のカチオンの溶液中に優先的に浸され、電気分解系の陰極を形成する。例えば炭素をベースとする一つ以上の陽極も溶液に浸され、金属層の陰極における（すなわち、担体における）堆積（deposition）が所望の厚さを有するまで、陽極と陰極の間に電流が流される。

【0017】

従って、本発明による方法は、金属担体上にニッケルの層を電気めっきする工程である工程a)を含む。

この工程は、好ましくは、特に塩化ニッケル（ NiCl_2 ）、硫酸ニッケル（ NiSO_4 ）及びスルファミン酸ニッケル（ $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ ）から選択され得る一種以上のニッケル塩の水溶液、好ましくは塩化ニッケル（ NiCl_2 ）の水溶液、を用いて実施される。特に好ましいものは、酸性pHを有し、塩酸（ HCl ）を含む塩化ニッケル（ NiCl_2 ）の水溶液である。

水溶液は、例えば、ホウ酸、有機酸、糖、界面活性剤、無機塩（塩化物、シアン化物等）のような、他の成分を含んでもよい。

【0018】

工程a)は、典型的に10~100、好ましくは20~90の範囲の適度な温度及び大気圧（760mmHg）で実施される。

【0019】

本発明によると、ニッケル層は、好ましくは前記金属担体上に直接堆積され、より好ましくは担体の表面を完全に覆う。

この層の厚さは、好ましくは0.01 μm ~10 μm 、より好ましくは0.05 μm ~

10

20

30

40

50

2 μmの範囲である。

【0020】

本発明による方法はまた、白金及び/又はパラジウムの上層を電気めっきする工程である工程b)を含む。

本発明の特に好ましい態様によると、工程b)は、パラジウムを含む層を電気めっきする工程であり、より好ましくは、工程b)はパラジウムから成る層を電気めっきする工程である。

【0021】

工程b)における電気めっきは、好ましくは白金及び/又はパラジウムを、好ましくは塩及び/又は錯体の形態で含む水溶液を用いて実施される。

そのような化合物は、

- ・白金のハロゲン化、アミノ又はアミノ-ニトロ塩及び錯体を含む、白金の塩及び錯体、特に $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 、
- ・パラジウムのハロゲン化、アミノ又はアミノ-ニトロ塩及び錯体を含む、パラジウムの塩及び錯体、好ましくはパラジウムテトラミン塩及びパラジウムエチレンジアミン塩、特に $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、 $Pd(NH_3)_4(NO_2)_2$ 、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、

から選択されてもよい。

そのような化合物は溶解され、好ましくは5より大きいpHが維持される。

より好ましくは、一種以上のパラジウムの塩又は錯体の水溶液、特に好ましくはパラジウムテトラミン塩の水溶液が使用される。

【0022】

工程b)は、典型的に10~100、好ましくは30~90の範囲の適度な温度及び大気圧で実施される。

【0023】

本発明によると、白金及び/又はパラジウムの層は、触媒の上層である、すなわち、触媒の外表面を構成する。このことは、特に、他の化合物、特に他のタイプの金属がこの層の上に堆積されないことを意味する。

【0024】

電気めっきは、好ましくは、触媒の全表面を覆うように、言い換えると、白金及び/又はパラジウムの層が触媒の外表面全体に亘って広がり、その結果、下の層を完全に覆うように、工程b)において実施される。

この層の厚さは、好ましくは0.01~1 μm、より好ましくは0.02~0.1 μmの範囲である。

【0025】

工程a)の前に、当分野において周知の技術を用いて、担体の表面処理の一つ以上の前処理を行なうことが必要であってもよい。特に、あらゆる有機残留物の痕跡が好ましくは除去される。このために、アセトンのような有機溶媒、又は水酸化ナトリウムのようなアルカリ洗浄製品を用いる洗浄工程が、実施されてもよい。超音波洗浄のような技術もまた、使用され得る。次に、例えば塩酸を用いる化学エッチングが、担体上に堆積される金属層の接着を促進するのに有利であり得る。

【0026】

工程a)及びb)の最後に、触媒は、例えば水を用いて室温で、好ましくは洗浄される。触媒はまた、水を除去するために20~100の範囲の温度で乾燥され得る。

【0027】

工程b)による一種以上の白金族の金属の電気めっきは、工程a)において堆積されたニッケル層上に直接実施され得る。

【0028】

工程a)及びb)の間に、一つ以上の金属中間層を堆積する一つ以上の工程を含む、一つ以上の中間工程を実施することも可能である。そのような堆積はまた、有利には電気めっきによって実施され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

従って、好ましい態様において、本発明による方法は、工程 a) 及び b) の間に、ニッケル及び白金族金属（白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、及びイリジウム）と異なる一種以上の追加の金属の層を電気めっきする工程である中間工程 e) を含む。

追加の金属は、好ましくは、炭化水素の水素化反応に関して、特にアルケン（一つ以上の二重結合を有する）及びアルキンの水素化反応に関して、触媒的に中立である金属から選択される。

好ましくは、この追加の金属は、金、銀、亜鉛、マンガン及び銅から選択される。

【 0 0 3 0 】

そのような触媒的に中立な金属の中間層の堆積は、性能及び特に水素化炭水化物の反応の選択性に悪影響を有し得るニッケルの下層を覆う。

従って、例えば触媒の摩耗によって上層が局所的に（触媒の特定の点で）不十分な厚さのものであり得る場合であっても、触媒の活性及び選択性に関して良好な性能を維持しながら、特に高価な金属である上層を構成する白金及び / 又はパラジウムの量を最小化することが可能になる。

【 0 0 3 1 】

特に好ましい態様によると、そのような追加の金属は、有色金属、すなわち、ニッケルの色（銀白色）と異なる色を有する金属から選択される。

従って、金又は銅、特に銅は、特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

有色金属層の堆積は、特に単純な方法で、すなわち視覚的制御によって、白金及び / 又はパラジウムの上層を堆積する工程 b) を制御することを可能にするという利点を与える。

実際に、触媒の最適な効率を確実にするために、白金及び / 又はパラジウムの上層が触媒の全表面を完全に覆うことを工程 b) において確実にし、一方でこの目的を達成するのに厳密に必要な量の白金及び / 又はパラジウムを使用することは、とりわけこれらの金属は特に高価であるので、重要である。

中間有色金属層の存在は、工程 b) における電気めっきの進行を視覚的に監視すること、及び従って、有色金属層がもはや見えなくなり、触媒表面が白金及び / またはパラジウムで完全に覆われたことが示されるとすぐに電気めっきを止めることに役立ち得る。そのような視覚的制御は、より複雑である厚さの測定という古典的な方法よりも、実行するのがより容易である。

しかしながら、特に電子顕微鏡法の使用のような他の方法により、工程 b) の進行を監視することも可能である。X線光電子分光法（XPS）のような方法を使用することもまた可能である。

【 0 0 3 3 】

中間工程 e) は、好ましくは前記追加の金属の一種以上の塩の水溶液を用いて実施される。銅の場合、堆積は、好ましくは特に塩化銅（ CuCl_2 ）、酢酸銅（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ）、銅フッ化ホウ酸塩（ $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ）、硫酸銅（ CuSO_4 ）、及びそれらの混合物から選択され得る銅塩の水溶液を用いて実施される。

工程 e) は、より好ましくは硫酸銅（ CuSO_4 ）及び硫酸の希釈溶液を用いて実施され得る。

溶液は、例えば、ホウ酸、有機酸、糖、界面活性剤、無機塩（塩化物、シアン化物等）のような追加の成分を含んでもよい。

【 0 0 3 4 】

工程 e) は、典型的に、 $10 \sim 100$ 、好ましくは $30 \sim 90$ の適度な温度で実施される。

【 0 0 3 5 】

工程 e) の間に堆積される追加の金属の量は、好ましくは、工程 a) において堆積され

10

20

30

40

50

るニッケル層の完全な被覆を達成するのに必要とされる最小限の量である。そのようなニッケル層の完全な被覆を得ることはまた、追加の金属が有色である（例えば金又は銅）場合には、視覚的に制御され得、又は電子顕微鏡法、X線光電子分光法のような方法によって制御され得る。

工程 e) の間に堆積される追加の金属の層の厚さは、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0036】

本発明はまた、上記の方法によって得られる担持された金属触媒に関する。

そのような触媒は、好ましくはビーズ、大体 (more or less) 円筒形状を有する粒子のような小型の固体粒子の形態、又はワイヤ、織物、グリッドの形態又はあらゆる他の適切な形態である。

10

触媒の形状は、一般に最初の金属担体に依存し、従って、最終的な触媒のために望ましい形状を有する担体を使用することが必要である。

【0037】

本発明による触媒は、特に不飽和炭化水素の水素化の反応において用いられ得る。

触媒は、より好ましくは軽質オレフィンの選択的水素化、すなわち、2 ~ 12 の炭素原子を有する、アルケン及び相当量のジエン及び / 又はアルキンを含む炭化水素留分の選択的水素化のためのプロセスにおいて用いられる。

これらのプロセスは、特に、水蒸気分解プロセス由来の C4 留分、C3 留分又は C2 留分に加えて、パイガス (pygas) (「パイロリシスガソリン (pyrolysis gasoline)」) とも呼ばれる水蒸気分解ガソリンのような、異なるタイプの供給材料を処理し得る。

20

【0038】

特定の態様において、本発明の触媒は、水素の存在下においてアセチレンをエチレンに変換する目的で、水蒸気分解由来の C2 留分のような、アセチレンを含む炭化水素留分の選択的水素化のために使用される。本発明による触媒は、アセチレンをエチレンに変換し、後者の化合物又は供給材料中に存在し得る他のオレフィンを水素化しないことを可能にする。

【0039】

そのような選択的水素化プロセスにおいて、液体供給材料及び / 又はガスを、 $30 \sim 200$ の範囲の温度及び $10 \sim 40$ バール ($10^5 \sim 4 \cdot 10^6 \text{ Pa} - 0.1 \sim 4 \text{ MPa}$) の範囲の圧力で、水素及び本発明の触媒と接触させる。

30

アセチレンのエチレンへの水素化の特別の場合、条件は、好ましくは $30 \sim 100$ の範囲の温度及び $10 \sim 40$ バール ($10^5 \sim 4 \cdot 10^6 \text{ Pa} - 0.1 \sim 4 \text{ MPa}$) の範囲の圧力である。

【0040】

その使用の間、本発明による触媒は、徐々に非活性化するおそれがある。しかしながら、触媒は簡単且つ効率的な方法で、特に 100 超、好ましくは $200 \sim 500$ の温度で、還元媒体 (水素) 又は酸化媒体 (空気) 中で触媒の一つ以上の処理を実施し、それによって、非活性化した本発明による触媒の活性を回復させることによって、再生され得る。以下の実施例は、本発明の例示の目的で提供される。

40

【実施例】

【0041】

触媒担体の調製

以下の実施例に記載される触媒は、Cannon Instrument 社によって「Pro-Pak protruded Metal Packing Distillation」の名で市販されている蒸留カラムに使用される金属パッキング要素から成る担体において調製される。これらの要素の大きさは、 0.16 インチ (4.064 mm) であり、 316 ステンレス鋼製である。

担体の調製は、二工程、溶媒洗浄及び次に酸処理、でのその表面の処理によって達成される。

50

第一工程は、溶媒脱脂である。この工程は、担体の表面上の有機堆積物を除去する。1 gの量の担体を、20 mlのアセトンを含むビーカーに2分間、攪拌しながら浸し、次に、取り出してマッフル炉中100 で5分間乾燥する。

第二工程は、酸洗いである。酸洗いは、電気めっきによって堆積される金属層の接着を向上させる。

この目的のため、脱脂された担体を、あらかじめ60 に加熱した20 mlの15%塩酸(蒸留水で希釈)のビーカー中に置き、3分間放置する。

次に、担体をすぐに電気めっき用の次の槽に移し、空気に長く曝されることを避ける。

【0042】

比較例1：鋼へのパラジウムの直接堆積、弱い接着、活性試験なし

10

DC電流系を用いて従来の電気めっき設備を使用する。触媒を以下のように調製した。

1 gの量の上記のように調製された担体を200 mlのパラジウムテトラミン塩化物の溶液(1リットルあたり2.5 gのPd)に浸し、担体は系の陰極を構成する。陽極は、白金で覆われたチタン板である。操作の間、溶液を常に攪拌する。1.6ボルトの電圧を5分間、50 の温度で適用する。

このようにして得られた触媒を、200 mlの蒸留水で洗浄した。

外観検査は、これらの条件下で、パラジウム層は接着性でなく、布による単純な摩擦でPd層が部分的に取り除かれることを示した。

従って、これらの条件は十分でない。

【0043】

20

比較例2：鋼上のニッケル触媒 - 低い活性

例1と同じめっき集成装置及び同じ原料を用いた。触媒を以下のように調製した。

1 gの量の担体を、150 g/lのHCl及び50 g/lのニッケル(Niとして表される)を含む200 mlの塩化ニッケルの酸溶液に、20 の温度で浸した。担体は電極を構成し、他方の電極はニッケル棒である。

電気めっきを三つの別個の段階で実施した。第一に、担体を陽極として2分間接続する(plug)ことによる、1ボルトの電圧の適用、次に、3分間、1.9Vで電極を反転、次に、3分間、1.9Vで再び反転。

このようにして得られた触媒を、200 mlの蒸留水で洗浄した。

このようにして得られた触媒を、選択的イソブレン水素化の反応について試験した。

30

【0044】

本発明による例3：鋼上のニッケル上のパラジウムでできた触媒、平均含有量のパラジウム

例2で得られたニッケルめっき担体に、例1に記載される条件でパラジウムを堆積した。

1 gの量の担体を、200 mlのパラジウムテトラミン塩化物の溶液(1リットルあたり2.5 gのPd)に浸し、系の陰極を構成する。陽極は、白金で覆われたチタン板であった。1.6ボルトの電圧を2分間、50 の温度で適用した。

このようにして得られた触媒を、200 mlの蒸留水で洗浄した。

このようにして得られた触媒を、選択的イソブレン水素化の反応について試験した。

40

【0045】

本発明による例4：鋼上のニッケル上のパラジウムでできた触媒、高含有量のパラジウム

この例の触媒を、例3と同じ条件で調製したが、パラジウムの量を増やすため、堆積時間が倍である(2分から4分へ)という違いを有した。

このようにして得られた触媒を、選択的イソブレン水素化の反応について試験した。

【0046】

本発明による例5：鋼上のニッケル上の銅上のパラジウムでできた触媒、低含有量のパラジウム

例2で得られたニッケルめっき担体に、銅の堆積をしてから、パラジウムの堆積をした

50

(後者は、例1と同じ条件で生成される)。

1 gの量の例2で得られた担体を、50 g/lの硫酸(H_2SO_4)及び50 g/lの銅(Cuとして表される)を含む200 mlの硫酸銅の酸溶液に、20 の温度で浸した。この担体は電極を構成し、他方は銅棒であった。電気めっきを三つの別個の段階で実施した。第一に、担体を陽極として1分間接続することによる、1.5 Vの電圧の適用、次に、3分間、1.5 Vで電極を反転、次に、2分間、1.5 Vで再び反転。

このようにして得られた銅めっき赤色担体を、200 mlの蒸留水で洗浄した。

次に、1 gの量のこの銅めっき担体は、200 mlのパラジウムテトラミン塩化物の溶液(1リットルあたり2.5 gのPd)に浸され、系の陰極を構成した。陽極は、白金で覆われたチタン板であった。1.6ボルトの電圧を2分間、50 の温度で適用した。

このようにして得られた触媒を、200 mlの蒸留水で洗浄した。

このようにして得られた触媒を、選択的イソブレン水素化の反応について試験した。

【0047】

イソブレンの選択的水素化による活性試験

使用された活性試験の説明

上記のように調製された触媒を、オートクレーブ中、水素圧力下で、イソブレン(モデル分子)の触媒選択的水素化において試験した。イソブレンは、まずイソペンテン(具体的には三つの異性体、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン)に、そして二度目にイソペンタンに水素化され得るジオレフィンである。

オートクレーブ中の触媒の質量は0.1 gであった。

使用する反応物は、ヘプタンで希釈された5質量%までのイソブレンから成った。

温度は100 であり、水素圧力は0.7 MPaに維持された。

試験は、以下の三つの値の測定である。

- ・反応媒体中でイソブレン濃度が1質量%に減少するのに要する、分単位の時間である、T1。
- ・T2は、反応媒体中でイソペンタン濃度が2質量%に達するのに要する、分単位の時間である。
- ・選択性は、T1の時点でのモル比(%単位)イソペンテン/(イソペンテン+イソペンタン)であり、イソブレンの濃度が1.0質量%に達したときに測定される。

試験は、市販の触媒であるシェブロンフィリップスのタイプEシリーズ(参照)を用いて校正された。

選択的水素化に関する触媒の活性を評価するための第一の基準は、オペレーティングウインドウ(operating window)、すなわち、T2 - T1であるデルタTである。デルタT値が高いほど、アルケンの選択的水素化に関してより良い触媒である。

第二の基準は、選択性である。

触媒が、イソブレンを可能な限り完全に水素化してから、イソペンテンをイソペンタンに変換し始め得る(後者の反応は、所望の生成物の収率の減少に相当する)ことは、重要である。

【0048】

結果

試験結果を、下記の表にまとめる。

10

20

30

40

例		触媒堆積技術	T 1 (分)	T 2 (分)	デルタ T (分)	選択性 (%)
—	比較	参照市販触媒	92	130	38	96
2	比較	鋼上の Ni	>240	>240	—	—
3	本発明	鋼上の Ni 上の Pd 平均 Pd 含有量	93	180	87	78
4	本発明	鋼上の Ni 上の Pd 高 Pd 含有量	94	204	114	99
5	本発明	鋼上の Ni 上の Cu 上の Pd 低 Pd 含有量	73	210	137	100

10

【 0 0 4 9 】

選択的水素化に関するこれらの触媒の効率の評価のための主要な基準は、活性ではなく、むしろオペレーティングウィンドウデルタ T によって表される操作の容易さ、及び選択性である。

実際の操作条件よりも簡単であるこの試験は、活性時間 T 1 をシミュレートしている。時間 T 1 が短いほど、触媒はより活性である。

オペレーティングウィンドウ（言い換えると、アルキン（アセチレン）の水素化の開始とアルケン多数（majority）成分（エチレン）の水素化の開始との間の観察される時間差）は、モデルジオレフィン（イソブレン）において得られる T 1 と T 2 との間の差を計算することによってシミュレートされる。デルタ T（T 2 - T 1）が大きいほど、触媒の操作範囲が大きくなり、従って、オレフィンの生成物について選択的に操作することがより容易になる。

20

選択性は、イソブレンの高変換レベルでのアルカンへの完全な水素化を行なわない触媒の傾向を直接評価することを可能にする。

上記の表の結果は、例 2 の触媒（ニッケルでめっきされた担体）が不十分に活性であることを示す。

例 3、4 及び 5 の触媒は、先行技術（市販の参照触媒）と比較して改善された性能を示す。

30

本発明の好ましい態様は、下記の通りである。

〔 1 〕 不飽和炭化水素の選択的水素化のための担持された金属触媒の調製方法であって、以下の工程、

a) ニッケルの層を金属担体上に電気めっきする工程、及び、次に

b) 白金及び / 又はパラジウムの上層を電気めっきする工程、

を含むことを特徴とする、方法。

〔 2 〕 前記担体が、鉄、クロム、ニッケル、銅、モリブデン、アルミニウム、亜鉛、及びこれらの金属の合金から選択される一種以上の金属から成ることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

40

〔 3 〕 前記担体が、少なくとも 50 質量%の鉄及び / 又は鉄合金を含み、好ましくは前記担体が、ステンレス鋼製であることを特徴とする、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の方法。

〔 4 〕 前記工程 a) の電気めっきが、塩化ニッケル (NiCl₂)、硫酸ニッケル (NiSO₄) 及びスルファミン酸ニッケル (Ni(NH₂SO₃)₂) から選択される一種以上の塩の水溶液、好ましくは塩化ニッケル (NiCl₂) の水溶液、を用いて実施されることを特徴とする、前記〔 1 〕 ~〔 3 〕のいずれか 1 項に記載の方法。

〔 5 〕 前記ニッケル層の厚さが、0.01 ~ 10 μm、好ましくは 0.05 ~ 2 μm の範囲であることを特徴とする、前記〔 1 〕 ~〔 4 〕のいずれか 1 項に記載の方法。

〔 6 〕 前記工程 b) における電気めっきが、白金及び / 又はパラジウムを、好ましくは塩及び / 又は錯体の形態で、好ましくは

50

白金のハロゲン化、アミノ又はアミノ - ニトロ塩及び錯体を含む、白金の塩及び錯体、特に、 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 、パラジウムのハロゲン化、アミノ又はアミノ - ニトロ塩及び錯体を含む、パラジウムの塩及び錯体、好ましくはパラジウムテトラミン塩及びパラジウムエチレンジアミン塩、特に、 $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ 、 $Pd(NH_3)_4(NO_2)_2$ 、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、から選択される塩及び/又は錯体の形態で含む水溶液を用いて、好ましくはパラジウムの一種以上の塩又は錯体の水溶液を用いて、特に好ましくはパラジウムテトラミン塩の水溶液を用いて実施されることを特徴とする、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の方法。

〔7〕工程b)が、パラジウムの層を電気めっきする工程であることを特徴とする、前記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の方法。

10

〔8〕前記白金及び/又はパラジウムの層の厚さが、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.1 \mu m$ の範囲であることを特徴とする、前記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の方法。

〔9〕工程b)による白金及び/又はパラジウムの電気めっきが、工程a)において堆積されたニッケル層の表面において直接行なわれることを特徴とする、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の方法。

〔10〕工程a)及びb)の間に、ニッケル及び白金族金属と異なり、好ましくは金、銀、亜鉛、マンガン及び銅から選択される、一種以上の追加の金属の層を電気めっきする工程から成る中間工程e)を含むことを特徴とする、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の方法。

20

〔11〕前記一種以上の追加の金属が、有色金属から、好ましくは金及び銅から選択され、より好ましくは銅であることを特徴とする、前記〔10〕に記載の方法。

〔12〕前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に規定される方法によって得られる、担持された金属触媒。

〔13〕前記〔12〕に記載の触媒を用いる、不飽和炭化水素を水素化するための、好ましくは2～12の炭素原子を有する、アルケン及び相当量のジエン及び/又はアルキンを含む炭化水素留分の選択的水素化のための、方法。

〔14〕前記〔12〕に記載の触媒を用いる、軽質オレフィンの選択的水素化のための、好ましくはアセチレンのエチレンへの選択的水素化のための、方法。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	11/04	(2006.01)	C 0 7 C 11/10
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C 11/04
			C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100183379

弁理士 藤代 昌彦

(72)発明者 ピエール デュフレーヌ

フランス 2 6 0 0 0 ヴァランス リュー フロリアン 2 6

(72)発明者 シャラス キルマツキ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 4 6 フレンズウッド シュガー メープル コート 3 1
0 3

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 米国特許第04743577 (US, A)
 特開2008-261045 (JP, A)
 特開2008-296212 (JP, A)
 特開2002-145818 (JP, A)
 米国特許第03719739 (US, A)
 米国特許第03882050 (US, A)
 特表2002-540921 (JP, A)
 米国特許第04377454 (US, A)
 特開平08-296079 (JP, A)
 米国特許第05318688 (US, A)
 国際公開第97/028085 (WO, A1)
 特開昭57-057882 (JP, A)
 特開2004-249288 (JP, A)
 特開2001-010987 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0 , 6 3 / 0 0 - 6 3 / 0 4
 C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
 C 2 5 B 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8
 C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8
 C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0
 C 2 5 D 5 / 0 0 - 7 / 1 2