

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4020430号
(P4020430)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.

F I

B 0 1 J 23/72 (2006.01)
C 0 7 B 31/00 (2006.01)
C 0 7 C 209/36 (2006.01)
C 0 7 C 211/46 (2006.01)
C 0 7 D 307/44 (2006.01)

B 0 1 J 23/72 Z
 C 0 7 B 31/00
 C 0 7 C 209/36
 C 0 7 C 211/46
 C 0 7 D 307/44

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-503038
 (86) (22) 出願日 平成8年4月15日(1996.4.15)
 (65) 公表番号 特表平11-507867
 (43) 公表日 平成11年7月13日(1999.7.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/005232
 (87) 国際公開番号 W01997/000131
 (87) 国際公開日 平成9年1月3日(1997.1.3)
 審査請求日 平成15年3月20日(2003.3.20)
 (31) 優先権主張番号 08/490,874
 (32) 優先日 平成7年6月15日(1995.6.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 エンゲルハート・コーポレーション
 アメリカ合衆国ニュージャージー州088
 30イセリン・ウッドアベニュー101
 (74) 代理人
 弁理士 小田島 平吉
 (74) 代理人
 弁理士 小田嶋 平吾
 (72) 発明者
 ロバーツ, ブライアン・デイ
 アメリカ合衆国オハイオ州44121サウ
 スユークリッド・ドーシュロード1112
 (72) 発明者
 カーリク, ウィリアム・ジェイ
 アメリカ合衆国オハイオ州44024マン
 ソン・ハイランドビュードライブ1125
 1
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水添用成形触媒およびその製造方法および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成形水添用触媒組成物であって、(i)銅、(ii)ケイ酸カルシウムおよび(iii)少なくとも1種の粘土材料を含む組成物。

【請求項2】

(i)銅の金属酸化物、(ii)押出し加工に先立って水酸化カルシウムと安定化シリカゾルを接触させてインサイチューで生じさせたケイ酸カルシウムおよび(iii)少なくとも1種の粘土材料を含む押出し加工水添用触媒組成物であって、上記組成物が3.5から6.5重量%の全銅含有量、2.5から1.8重量%のカルシウム含有量、1.0から2.0重量%のケイ素含有量、1.0から1.000 m²/gの表面積および0.6から1.1 cc/gの充填かさ密度を有する組成物。

【請求項3】

成形水添用触媒の製造方法であって、

(A) (i)銅の金属酸化物、(ii)少なくとも1種の溶媒、(iii)ケイ酸カルシウムおよび(iv)少なくとも1種の粘土材料を含有するペーストを生じさせ、

(B) 上記ペーストから成形粒子を成形し、そして

(C) 上記成形粒子の乾燥および焼成を行う、
 ことを含む方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

10

20

発明の分野

本発明は、水添用触媒として用いるに有用な触媒、詳細にはアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸、カルボン酸エステルおよびニトロ芳香族化合物の接触水添で用いるに有用な触媒に関する。本発明はまた上記触媒の製造方法および上記触媒を用いた水添方法にも関する。

関連技術の説明

水添反応および上記反応で用いるに有用な触媒はよく知られている。例えば米国特許第 4, 666, 879 号には、40 - 82 重量%の量の亜クロム酸銅と 18 - 60 重量%の量の押出し加工可能アルミナ、典型的にはプソイドベーマイト (pseudoboehmite) もしくはヒドロキシベーマイト構造を有するアルミナを一緒にブレンドして押出し加工することで作られた亜クロム酸銅 - アルミナ触媒が記述されている。この押出し加工品に焼成を受けさせた後の触媒は、芳香族化合物の官能側鎖基およびいろいろなカルボニル化合物の液相および気相水添および水素化分解で用いるに有用である。上記押出し加工触媒は、表面積が 1 グラム当たり 20 から 225 平方メートルの範囲で充填見掛けかさ密度が約 0.70 から約 1.20 g/cc の範囲であるとして特徴づけられる。

米国特許第 4, 762, 817 号には、アルデヒド水添用触媒が記述されており、その触媒は、銅と酸化亜鉛の混合物にナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムおよびそれらの混合物から成る群から選択されるアルカリ金属である選択率向上剤とニッケル、コバルトおよびそれらの混合物から成る群から選択される遷移金属である選択率向上剤の組み合わせから成る選択率向上剤を少量であるが選択率を向上させる量で含浸させた混合物から本質的に成っている。

米国特許第 4, 929, 771 号には、銅 - チタンの酸化物を化学的に混合した混合物から成る触媒組成物、および上記触媒組成物を特定のエステルの水添で用いて上記エステルの酸残基に相当するアルコールを得ることが記述されている。

米国特許第 5, 008, 235 号には供給材料の水添を行って相当するアルコール類を生じさせる方法が記述されており、そこでは、マグネシウム、亜鉛、チタン、ジルコニウム、錫、ニッケル、コバルトおよびそれらの混合物から成る群から選択される金属 (X) と銅とアルミナから共沈で生じさせた触媒 (これに還元をこの還元中に温度を上昇させながら受けさせておく) に上記供給材料を接触させることで水添を行っている。

米国特許第 5, 043, 509 号には有機化合物の変換を伴う反応で用いられる触媒粒子が記述されており、その粒子は、原料が変換反応中に触媒床を通り抜けることができるに望ましい間隙率を維持するに望ましい構造を持っていなければならない。燐酸と固体状結合剤、例えばケイ質材料などの混合物から成る固体状の燐酸触媒を成形することにより、触媒粒子の表面にコークスが生成することが原因で触媒粒子が反応中に膨張した時でも触媒床内に間隙を十分な量で維持することを可能にする多葉形、管状、うね付き (ridged)、溝付き (fluted) または通路付き (channeled) 円柱形粒子にすることができる。

米国特許第 5, 093, 534 号には飽和アルコール類をアルデヒドから製造する方法が記述されている。飽和および不飽和アルデヒド類からアルコールを生じさせる水添を銅とニッケルを含有する触媒を用いて実施することができる。特定の酸強度 H_0 を有する酸性中心を持つ担体材料を含むニッケル含有触媒とアルカリ性銅触媒の組み合わせを上記方法で用いると、アルコール生成の選択率が更に向上する。

米国特許第 5, 124, 295 号には成形された亜クロム酸銅触媒が記述されており、その触媒は、亜クロム酸銅を約 20 から約 80 重量%と少なくとも 1 種の押出し加工可能無機結合材を約 20 から約 80 重量%含有させたブレンド物から調製されていて、その触媒の表面積は約 20 から約 225 m^2/g であり、そして上記触媒に含まれる直径が約 95, 000 以下の孔の全細孔容積は約 0.35 から約 1 cc/g の範囲である。上記特許には、別の態様において、そのような成形亜クロム酸銅触媒の製造方法が記述されており、その方法は、

(A) 亜クロム酸銅を約 20 から約 80 重量%、少なくとも 1 種の押出し加工可能無機結

10

20

30

40

50

合材を約 20 から約 80 重量%、解こう剤を上記結合剤の重量を基準にして約 1 から約 10 重量%および水を押し出し加工可能ブレンド物が生じるに充分な量で含有するブレンド物を調製し、

(B) 該ブレンド物の押し出し加工を行って押し出し加工品を生じさせ、そして

(C) 該押し出し加工品の焼成を行う、

ことを含む。上記特許にはまたアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水添をこの上に記述した種類の触媒を用いて行う方法も記述されている。

米国特許第 5, 134, 108 号には水添用触媒が記述されており、その触媒は、銅または亜鉛から選択される第一金属の酸化物およびクロム、モリブデン、タングステンおよびバナジウムから選択される第二金属の酸化物を主要量で含みそして任意にマンガン、バリウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、カドミウム、鉄およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される助触媒金属の酸化物(但し第一金属が亜鉛の場合には助触媒金属が亜鉛でないことを条件とする)を少量含む。その粉末の平均粒子直径は約 6 から約 20 ミクロンでありそしてその粒子の表面積は約 20 から約 70 m²/g である。このような触媒の製造方法は下記の段階を含むとして記述されている:

(A) 第一容器に(1)銅または亜鉛の塩が入っている第一水溶液、

(2)可溶塩基が入っている第二水溶液(但し上記銅溶液または可溶塩基溶液のいずれかに少なくとも 1 種の第二金属の可溶塩が入っていることを条件とする)、または(3)少なくとも 1 種の第二金属の可溶塩が入っている第三水溶液を同時かつ個別に入れることで、不溶固体が入っている水スラリーを第一容器内で生じさせるが、但し上記第二金属がクロム、モリブデン、タングステンまたはバナジウムであることをさらなる条件とし、

(B) 上記水スラリーの少なくとも一部を上記第一容器から第二容器に進め、

(C) この第二容器内で上記水スラリーから固体を回収し、そして

(D) その回収した固体の焼成を行う。

米国特許第 5, 155, 086 号には銅と鉄の原子比が少なくとも 1:1 になるように銅、鉄、アルミニウムおよびマンガンの酸化物を含有する粉末形態の触媒そしてそのような水添用触媒を製造する方法が記述されており、その方法は、

(A) 少なくとも 1 種の水溶性銅塩と少なくとも 1 種の水溶性鉄塩と少なくとも 1 種の水溶性マンガン塩が入っている第一水溶液を調製し、

(B) 少なくとも 1 種の水溶性で塩基性のアルミニウム塩と少なくとも 1 種のアルカリ性沈澱剤が入っている第二溶液を調製し、

(C) 上記第一溶液と第二溶液を混合することで不溶固体を生じさせ、

(D) その不溶固体を回収し、そして

(E) その回収した固体の焼成を行うことで所望の触媒を生じさせる、段階を含む。また、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水添方法も記述されている。

米国特許第 5, 345, 005 号には、銅および亜鉛の酸化物を主要量で含有しそして酸化アルミニウムを少量で含有していて上記触媒に含まれる直径が約 120 から約 1000 Å の範囲の孔の細孔容積が孔体積全体の少なくとも約 40%である粉末形態の触媒、そして銅と亜鉛とアルミニウムの酸化物を含有する水添用触媒の製造方法が記述されており、その方法は、

(A) 少なくとも 1 種の水溶性銅塩と少なくとも 1 種の水溶性亜鉛塩が入っている第一水溶液を調製し、

(B) 少なくとも 1 種の水溶性で塩基性のアルミニウム塩と少なくとも 1 種のアルカリ性沈澱剤が入っている第二溶液を調製し、

(C) 上記第一溶液と第二溶液を混合することで不溶固体を生じさせ、

(D) その不溶固体を回収する、

段階を含む。また、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水添をその記述した種類の触媒を用いて行う方法も記述されている。

しかしながら、クロムを含まないで強く耐酸性で高い触媒活性を示す水添用成形触媒が

10

20

30

40

50

まだ求められている。

発明の要約

本発明は、１つの態様において、(i) 銅の金属、(i i) ケイ酸カルシウムおよび(i i i) 少なくとも１種の粘土材料を含む成形触媒組成物に関する。

別の態様において、本発明は成形触媒の製造方法に関し、この方法は、(A) (i) 銅の金属の酸化物、(i i) 少なくとも１種の溶媒、(i i i) ケイ酸カルシウムおよび(i v) 少なくとも１種の粘土材料を含有するペーストを生じさせ、

(B) 上記ペーストから成形粒子(s h a p e d p a r t i c l e) を成形し、そして(C) 上記成形粒子の乾燥および焼成を行う、

ことを含む。

10

更に別の態様において、本発明は、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸、カルボン酸エステルおよびニトロ芳香族化合物の水添方法に関し、この方法は、上記材料を上述した触媒に接触水添条件下で接触させることを含む。

好適な態様の説明

本発明は、上述したように、水添反応で用いるに適切な成形触媒組成物を提供する。上記組成物に(i) 銅の金属を含める。

本発明の組成物に存在させる金属は、還元された金属の形態または酸化物の形態としてか或は還元された金属または酸化物の形態になる前駆体、例えば還元された金属または酸化物の形態に容易に変化し得る炭酸塩または硝酸塩などとしてか或は上記いずれか２種以上の混合物として存在し得る。本発明の目的で用いるに有用な金属は１つ以上の酸化状態で存在し得る。本発明はまた上記金属の２種以上から成る混合物も意図する。上記金属は典型的に銅である。

20

本発明の組成物に含める銅の全金属含有量は通常少なくとも約３０重量％、典型的には約３０から７５重量％、好適には約３５から６５重量％である。

また、本発明の組成物に１種以上の助触媒金属、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属などを少量含めることも可能である。助触媒金属を存在させる場合、典型的にはそれを上記組成物の約１重量％から約１０重量％、好適には０．５重量％から約５重量％の量で存在させる。このような金属を還元された金属の形態または酸化物の形態でか或は上記形態になる前駆体として存在させてもよく、そしてこの上で考察したように１つ以上の酸化状態で存在させてもよい。

30

本発明の組成物には一般にクロムおよびバリウムを含めない。また、好適には本組成物にはアルミナを添加しない、即ち本発明で意図するように本組成物に添加する粘土に起因するアルミナ以外にはアルミナを含めない。本明細書で「本組成物に含めない」を用いる場合、そのような材料が存在していたとしてもその存在量は上記材料を全く含まない組成物と比較した時に本発明の組成物の物理的、化学的および接触触媒的特性に実質的な影響を与えない量である。そのような材料を存在させる場合、好適にはそれを痕跡量で存在させ、約０．５重量％以下の量、より好適には０．１重量％以下の量で存在させる。

本発明の組成物に含めるケイ酸カルシウム成分は天然源または合成源のものであってもよく、或は好適には、本成形触媒組成物製造中に現場（本明細書では以降「インサイチュール」）で生じさせる。本発明の触媒組成物にケイ酸カルシウムを典型的には約５重量％以下、通常は約１０から４０重量％、好適には約２０から約３５重量％含有させる。本発明の組成物にカルシウムを約２０重量％以下、典型的には約１から約１８重量％、好適には約２．５から約１８重量％含有させるのが望ましい。上記組成物のケイ素含有量を典型的には約３０重量％以下、典型的には約５から約３０重量％、好適には約１０から約２０重量％にする。

40

本発明の組成物にはまた１種以上の粘土材料も含める。

本発明で用いるに適切な粘土には、アルミノ－シリケート粘土、例えばアタパルジャイト、海泡石、蛇紋石、カオリナイト、カルシウムモンモリロナイトなどおよびそれらの混合物が含まれる。

本発明の組成物を製造する時に用いるに有用な粘土には、南西ジョージア州および北フロ

50

リダ州に位置する Meigs - Attapulgius - Quincy 漂布土地方から得られる粘土が含まれる。

本明細書の目的で、鎖格子型粘土材料を意味する目的で用語「アタパルジャイト」を用い、この用語は、文献で「アタパルジャイト」、「山コルク」、「海泡石」および「ホルマイト (hormite)」などといろいろ呼ばれている鉱物および鉱物群を包含する。本発明で用いるに適切な粘土は典型的にアタパルジャイトを主要量で含有する。「主要量」を本明細書で用いる場合、これは、存在している全ての成分の中である成分が最も多い量で存在していることを意味しそしてそのことを指す。

本分野の技術者は、そのような粘土に存在しているいろいろな鉱物相の相対量を測定する方法を周知しているであろう。

10

本発明の実施で用いるに適切な粘土は、未乾燥、乾燥または焼成粘土であり得る。

本発明で用いるに適切な粘土の自由水分含有量は好適には約 3 から約 8 重量パーセントである。「自由水分含有量」を本明細書で用いる場合、この量は、粘土を 220 度 F で一定重量になるまで加熱することによってそれから除去される水の量である。採掘されたままの粘土材料が含む自由水分含有量は典型的に約 45 重量%以下である。

本発明で用いる粘土材料は好適には粉末にした材料であり、典型的には約 200 メッシュ (米国基準) 未満、好適には約 325 メッシュ未満のメッシュサイズを有する粒子にする。本発明の組成物には少なくとも 1 種の粘土材料を約 30 重量%以下、典型的には約 1 から約 30 重量%、好適には約 3 から約 15 重量%含有させてもよい。

本発明の組成物には、好適には、上記組成物に粘土を添加する結果として存在し得るアルミナ以外にはアルミナを添加しない。

20

本発明の成形触媒組成物は、

(A) (i) 銅の金属の酸化物、(ii) 少なくとも 1 種の溶媒、(iii) ケイ酸カルシウム、(iv) 少なくとも 1 種の粘土材料および (v) 本明細書で考察した如き他の任意成分が入っているペーストを生じさせ、

(B) 上記ペーストから成形粒子を成形し、そして

(C) 上記成形粒子の乾燥および焼成を行う、

ことを含む方法を用いて調製可能である。

本発明の組成物を調製する時に用いるに適切な金属酸化物は、銅の酸化物である。「金属酸化物」を本明細書で用いる場合、これは上記酸化物の前駆体、例えば炭酸塩および硝酸塩などを包含する。

30

本発明の方法で用いる金属酸化物は、典型的に、本成形粒子の成形で用いるに適切な物理形態のものであり、好適には、本明細書で用いる金属酸化物は粉末形態である。

本発明の方法は、また、本発明の方法の文脈で不活性な通常の液状溶媒から選択される 1 種以上の溶媒を用いることを包含する。このような溶媒には、これらに限定するものではないが、水、アルコール類、例えばメタノール、エタノールおよびプロパノールなど、ケトン類、例えばアセトンおよびメチルエチルケトンなど、そしてアルデヒド類、例えばプロパノールおよびブタノールなどが含まれる。好適な態様では水を溶媒として用いる。

本請求方法でペーストを生じさせる時に用いる溶媒の量は、上記ペーストから形状物を成形することを可能にするが成形された形状物を保持することができないほど流動性を高くしない粘ちょう度を与える量である。上記ペーストに入れる溶媒の全体量 (他の成分、例えば粘土などが寄与する量を含めて) は典型的にペーストの約 20 から約 60 重量%、好適にはペーストの約 35 から約 55 重量%である。

40

本発明の目的で用いるに有用なケイ酸カルシウムは天然に存在する源または合成源のものであってもよい。このケイ酸カルシウムはそれが有するいくつかの形態の 1 つ以上の形態であってよく、そのような形態にはメタケイ酸カルシウム (CaSiO_3)、ケイ酸ジカルシウム (Ca_2SiO_3) およびケイ酸トリカルシウム (Ca_3SiO_5) が含まれる。ケイ酸カルシウムはエックスサイチュー (ex situ) またはインサイチューで生成可能である。エックスサイチューで生じさせるケイ酸カルシウムは、本発明の成形組成物を調製する時に存在させて用いる 1 種以上の成分とは別に生じさせるケイ酸カルシウムで

50

ある。これは、典型的に、商業的に入手可能なケイ酸カルシウム源を用いることを伴い、これを、本発明の成形組成物を調製する時に用いる他の成分と一緒に混合する。インサイチューで生じさせるケイ酸カルシウムは、本発明の成形組成物を調製する時に存在させて用いる１種以上の成分内に生じさせるケイ酸カルシウムである。本発明の目的で、金属源の存在下または粘土材料の存在下でケイ酸カルシウムをインサイチューで生じさせてもよいが、好適には、金属源と粘土材料の混合物の存在下でケイ酸カルシウムを生じさせる。このようなインサイチューで生じさせるケイ酸カルシウムの生成を、典型的には、上記組成物の成形を行うに先立って少なくとも１種のカルシウム源を少なくとも１種の反応性シリカ源に接触させることで行う。

「カルシウム源」を本明細書で用いる場合、これは、反応性シリカ源と反応してケイ酸カルシウムを生じ得るカルシウム塩（非ハロゲンおよび非硫黄のカルシウム塩）、例えば酸化物、硝酸塩、炭酸塩などを指す。

そのような適切なカルシウム源には、硝酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどが含まれる。

「反応性シリカ源」を本明細書で用いる場合、これは、周囲温度および圧力条件下で上記カルシウム源と反応してケイ酸カルシウムを生じ得るケイ素含有材料を指す。そのような適切なシリカ源には、酸または塩基で安定にしたシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどが含まれる。

上記ペーストに加えるカルシウムとケイ素のモル比を好適には約１：１にするが、典型的には０．６：１．４から１．４：０．６の範囲であってもよい。加うるに、上記ペーストに入れる上記金属とカルシウムとケイ素の原子比を典型的には２．５から６．０：０．６から１．４：０．６から１：４にする。

本方法のペーストにまた流動性調節剤および孔形成剤を入れることも可能である。流動性調節剤には澱粉、糖類、グリコール類、ポリオール類、粉末にした有機ポリマー類、グラファイト類、ステアリン酸およびそのエステルなどが含まれる。孔形成剤にはグラファイト、ポリプロピレンまたは他の有機ポリマー粉末、活性炭、炭、糖類、澱粉およびセルロース粉などが含まれる。上記流動性調節剤および孔形成剤は本分野の通常の技術者によく知られており、場合次第でペーストの所望粘度または成形粒子の間隙率を得る必要に応じてそれらを使用する。典型的には、それらのいずれか１つを上記ペーストの約０．５から約２０重量％、好適には約１から約１０重量％の量で存在させてもよい。

上記金属酸化物、溶媒、ケイ酸カルシウム（および／またはカルシウム源および反応性シリカ源）および任意に流動性調節剤、孔形成剤、助触媒材料および粘土を、これらの成分の均一な混合が得られるに十分な時間徹底的に混合、即ち充分に混ぜ合わせる。この時間は多様で数分から数時間に及び得る。この混合物の混合、即ち充分な混ぜ合わせを全体で好適には約５分から約１２０分の間、より好適には約１０分から約９０分の間行う。これを典型的には大気圧下またはほぼ大気圧下室温で実施する。次に、このペーストから成形粒子を調製する。押出し加工が好適な成形技術であり、そして成形形状物は典型的に円柱形であるが、他の形状、例えば管状、多葉形、溝付き形状およびうね付き形状なども有効である。次に、この成形粒子の乾燥を行って上記粒子から溶媒の大部分を除去する。乾燥を典型的には約８０から約３００の温度の空气中で２４時間以内、好適には６時間から１２時間行う。次に、この粒子の焼成を約４００から約１０００、好適には約６００から約８５０の温度の空气中または不活性ガス中で約１時間から約１２時間、好適には２時間から８時間の範囲の時間に渡って行う。その結果として堅くてかさ密度が低い成形粒子が生じる。本発明の文脈において、ある粒子は、典型的に４－１２ポンド／mmの側面圧縮強度（side crush strength）から成る硬度を有し、表面積は典型的に約５から約１５０²／g、好適には１０から１００m²／gであり、そして充填かさ密度は典型的に１．４g／cc未満、好適には約０．６から約１．４g／cc、より好適には約０．６から約１．１g／ccである。「硬度」を本明細書で用いる場合、これはASTM - 04179 - 82で測定した硬度であり、表面積はB.E.T.N₂吸着方法（ASTM - 4222 - 83）で測定した表面積であり、そして充填かさ密度はAST

10

20

30

40

50

M - D 4 1 6 4 - 8 2 で測定した密度である。

上記触媒の焼成を行った後であるが使用前に、この触媒に存在する金属酸化物の少なくともいくらかに還元を受けさせることでこの触媒に活性化を受けさせてもよく、通常は受けさせる。この還元段階は、使用直前にインサイチューで実施可能であるか、或は別法として、よく知られている手順に従って、使用前に上記触媒を水素または水素と窒素の混合物に高温で接触させて還元（上記金属酸化物の一部または全部に還元を受けさせる）を実施することも可能である。次に、この還元を受けさせた触媒を例えば空気またはCO₂に接触させてその表面に酸化物の薄層を生じさせることでその触媒に安定化を受けさせる、即ち被膜で保護するか、或はその還元を受けさせた触媒を保護媒体、例えば不活性な液体中などに使用時まで貯蔵しておくことも可能である。

10

本発明の触媒はアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸およびカルボン酸エステルからアルコール類を生じさせる水添で用いるに有用であり、かつニトロ芳香族化合物からアミノ芳香族化合物を生じさせる水添で用いるに有用である。

本発明の成形触媒は固定床反応槽内で使用可能である。

1つの態様では、カルボン酸およびカルボン酸エステルを優れた収率でアルコールに変化させることができる。本発明の触媒を用いて幅広く多様な酸、特にカルボン酸のエステルを処理してアルコールを製造することができる。このエステルはモノエステルまたはジエステルであってもよい。エステルの単離を行う必要なく相当するアルコールに水添可能な酸にはステアリン酸およびカブロン酸が含まれる。カルボン酸エステルの水添を行う場合には、低分子量のアルコールから誘導したエステルを用いる方が高級アルコールから誘導したエステルを用いるよりも低い温度でより迅速に水添が起こる。本発明の触媒を用いて水添可能なエステルの例には、ココヤシ脂肪酸のメチルエステル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、ラウリン酸エチル、ミリスチン酸エチル、エチルマロン酸のジエチルエステル、こはく酸ジエチル、グルタル酸ジ-n-ブチル、セバシン酸ジエチルなどが含まれる。示したように、エステルをアルコールに変化させる上記変換の例には、ラウリン酸エチルからラウリルアルコールへの変換、ミリスチン酸エチルからミリスチルアルコールへの変換、吉草酸エチルからn-アミルアルコールへの変換、カブロン酸メチルからn-ヘキシルアルコールへの変換などが含まれる。

20

本発明の触媒を用いてアルコールに水添可能なアルデヒドの例には、ブチルアルデヒド、フルフラール、2-エチルヘキセナール、ドデカナール、テトラデカナールなどが含まれる。ケトン類の例にはアセトン、アセトフェノンなどが含まれる。

30

水添反応を本発明の触媒の存在下で実施する場合、この水添反応を約15 p s i から約4500 p s i の圧力下約100 から約300 の温度で実施する。

本発明の実施例を本明細書の以下に含める。本実施例の修飾形が本分野の通常の技術者に通常の手段で容易に明らかになるであろうことから、勿論、本実施例は本発明を限定することを意図するものでない。

以下の実施例および本明細書の他の所および請求の範囲で特に示さない限り部およびパーセントは全部重量部および重量パーセントであり、温度は摂氏度でありそして圧力は大気圧またはほぼ大気圧である。

実施例 1

40

1ガロンのブラウ型 (p l o w - t y p e) ミキサーに工業グレードの酸化第二銅 (C u が76 - 78 %) を500部、M i c r o - C e l E [C e l i t e C o r p . (L o m p o c , C A) から商業的に入手可能な合成ケイ酸カルシウム] を137部およびA t t a g e l 30アタパルジャイト粘土 [E n g e l h a r d C o r p o r a t i o n (I s e l i n , N J) から商業的に入手可能] を85.3部仕込んで5分間混合する。次に、混合を行いながら19分かけて上記ミキサーに水を445部加える。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、125で一晩乾燥させる。その結果として得た押出し加工品の焼成を560の空气中で約2時間行う。

実施例 2

50

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を500部、Micro-Cel E ケイ酸カルボニルを219部およびAttage 130粘土を78.2部仕込んで5分間混合する。次に、混合を行いながら37分かけて上記ミキサーに水を550部加える。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、110で一晩乾燥させる。その結果として得た押出し加工品の焼成を665の空气中で約1時間行う。

実施例 3

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を1300部、試薬グレードの水酸化カルシウムを88部、Zusoplast PS1 [Miles, Inc. (ピッツバーグ、PA) から商業的に入手可能な多糖類である押出し加工助剤] を50部およびAttage 130粘土を133部仕込んで10分間混合する。次に、Nalco 2327コロイド状シリカ [Nalco Chemical Co. (Naperville、IL) から商業的に入手可能] を230部を100部の脱イオン水で希釈して混合を行いながら加えた後、混合を更に10分間継続する。次に、100部の脱イオン水と193.6部の試薬グレード50%水酸化ナトリウム溶液から作成した溶液を上記ミキサーに運転を行いながら加える。混合を35分間継続しながら追加的に脱イオン水を全体で70部加える。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工する。次に、その押出し加工品を再び押出し加工機に通して送り込んだ後、125で一晩乾燥させる。その結果として得た押出し加工品の焼成を525の空气中で約3時間行う。

実施例 4

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を900部、Attage 130粘土を122部、試薬グレードの水酸化カルシウムを170部およびZusoplast PS1 を5部仕込んで10分間混合する。次に、720部のP・Q・Nグレードケイ酸ナトリウム溶液 [P・Q・Corp. (Chester、PA) から商業的に入手可能] に試薬グレードの50%水酸化ナトリウム溶液を22部加えて370部の脱イオン水で希釈する。この溶液を混合を行いながら上記粉末に加えた後、混合を更に20分間継続する。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工する。その押出し加工品の乾燥を125で一晩行った後、焼成を450の空气中で約1時間行う。

実施例 5

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を1000部、試薬グレードの水酸化カルシウムを356.2部、Zusoplast PS1 を48部およびAttage 130粘土を79.8部仕込んで5分間混合する。次に、混合を行いながらNalco 1034 Aコロイド状シリカを849.6部加えて混合を更に27分間継続する。次に、混合を行いながら34分かけて水を全体で225部加える。その結果として生じた塊のいくらかを上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、125で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を600の空气中で約2時間行う。

実施例 6

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を1000部、試薬グレードの水酸化カルシウムを356.2部、Zusoplast PS1 を48部およびAttage 130粘土を79.8部仕込んで5分間混合する。次に、混合を行いながらNalco 1034 Aコロイド状シリカを849.6部加えて混合を更に27分間継続する。混合を行いながら34分かけて水を全体で225部加える。その結果として生じた塊のいくらかを上記ミキサーから取り出して直径が0.140インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、125で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を600の空气中で約2時間行う。

実施例 7

40 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を45部、試薬グレードの水

10

20

30

40

50

酸化カルシウムを 13.5 部、Zusoplast PS1 を 3.5 部および Attagel 30 粘土を 7.5 部仕込んで 1 分間混合する。次に、32.2 部の Nalco 1034 A コロイド状シリカを 18.5 部の水で希釈して混合を行いながら加えて混合を更に 36 分間継続する。この混合過程中に更に水を 8 部加える。次に、その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 0.140 インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、175 度 F で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の一部の焼成を 660 の空气中で約 2 時間行う。

実施例 8

40 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を 40 部、試薬グレードの水酸化カルシウムを 12 部、Zusoplast PS1 を 3.1 部および Attagel 30 粘土を 6.7 部仕込んで 3 分間混合する。次に、24 部の Nalco 2327 コロイド状シリカを 16 部の水で希釈して混合を行いながら加えて混合を更に 3 分間継続する。次に、2.6 部の試薬グレード 70% 硝酸を 9 部の水で希釈して混合を行いながら加える。混合を更に 10 分間継続する。次に、その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 3.5 ミリメートルの穴（溝が 5 本付いている）が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、175 度 F で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を 680 の空气中で約 2 時間行う。

10

実施例 9

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を 800 部、試薬グレードの水酸化カルシウムを 187 部、Zusoplast PS1 を 6 部および Attagel 30 粘土を 160 部仕込んで 20 分間混合する。446 部の Nalco 1034 A コロイド状シリカと 8.92 部の工業グレード硝酸マグネシウム溶液（Mn が 15.5%）から作成した溶液を混合を行いながら加えて混合を更に 20 分間継続する。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 0.140 インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、125 で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を 500 の空气中で約 2 時間行う。

20

比較実施例 A

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を 800 部および Attagel 30 粘土を 602 部仕込んで 5 分間混合する。次に、混合を行いながら 36 分かけて上記ミキサーに水を 690 部加える。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 0.140 インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、110 で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を 560 の空气中で約 4 時間行う。

30

比較実施例 B

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を 800 部および Attagel 30 粘土を 327 部仕込んで 5 分間混合する。次に、混合を行いながら 9 分かけて上記ミキサーに水を 535 部加える。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 0.140 インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、110 で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を 560 の空气中で約 2 時間行う。

40

比較実施例 C

1 ガロンのブラウ型ミキサーに工業グレードの酸化第二銅を 500 部および Micro-Cel E ケイ酸カルシウムを 337 部仕込んで 5 分間混合する。次に、混合を行いながら 41 分かけて上記ミキサーに 715 部の水と一緒に 33.5 部の試薬グレード 70% 硝酸を加える。次に、Zusoplast PS1 を 40 部加えて 2 分間混合する。その結果として生じた塊を上記ミキサーから取り出して直径が 0.140 インチの丸い穴が開いているダイスプレートに通して押出し加工した後、125 で一晩乾燥させる。その結果として生じた押出し加工品の焼成を 585 の空气中で約 2 時間行う。

触媒活性化システム、供給材料貯蔵容器およびポンプ、反応槽セクション、および生成物回収用気体/液体分離槽セクションから成るテストスタンドで水添試験を実施して、その

50

結果を表 1 - 4 に示す。上記反応槽はステンレス鋼製管であり、この管には、触媒床を取り巻く加熱ゾーンが 3 カ所と予備加熱セクションが備わっている。気体状反応体および液状反応体の両方とも向流下降流構造配置を用いた。触媒活性化用および反応体水添用の水素および窒素ガスを質量流量制御装置で計量する。反応を開始する前に活性酸化銅成分の水素還元を制御して行うことで各触媒の活性化を行う。多機能ストリップチャート (s t r i p c h a r t) 記録装置を用いて温度データ、圧力データおよび流量データを実験全体を通して前以て選択しておいた時間間隔で集める。

表 1 に報告する気相エチル - プロピル - アクロレイン (E P A) 水添試験では触媒を 1 5 0 ミリリットルの体積で用いる。水添された 2 - エチル - ヘキサノール (2 - E H) 生成物をサンプリングしてガスクロ分析を行うに先立って、反応速度を平衡状態にして定常状態を達成する目的で最低限 2 3 時間経過させた。原料と生成物を C 8 アルデヒド類、C 8 アルコール類、未分化 (u n d i f f e r e n t i a t e d) ライトエンド (l i g h t - e n d) およびヘビーエンド (h e a v y - e n d) 炭化水素副生成物に関して分析した。2 - エチル - 2 - ヘキサノール原料を国内の商業源から入手して使用中不活性な雰囲気 (窒素) 下で貯蔵した。 (a) 気相条件が反応ゾーン全体に渡って行き渡ることを確保しかつ (b) 変換率および選択率を触媒間で区別することができるように試験条件を選択した。下記の反応条件を用いた：入り口温度 = 9 5 ; 入り口圧力 = 1 4 . 7 p s i g (絶対) ; L H S V (アルデヒド) = 0 . 3 0 時間⁻¹ ; G H S V (水素) = 2 2 4 1 時間⁻¹ ; および水素 / アルデヒド (モル) = 5 0 。

表 1 では実施例 1、2 および 7 を比較実施例 A、B および C と比較する。この表は、エチル - プロピルアクロレイン (E P A) から 2 - エチル - ヘキサノール (2 - E H) への変換で本発明の触媒が示す活性および選択率は同様な活性金属 (銅) 含有量の触媒が示すそれらよりもずっと良好であることを示している。好適な態様である実施例 7 が示す活性および選択率は実施例 1 および 2 より良好である。また、実施例 7 の触媒が示す圧縮強度も同様に最大であった。粘土または市販合成ケイ酸カルシウムのレベルを変えた時にそれらが押出し加工品の性能に対して示す影響が実証されるように対照実施例の組成を選択した。上記表は、結合剤として粘土のみか或は市販合成ケイ酸カルシウムのみを用いたのではそれらの両方を一緒に用いた時に見られる性能が得られないことを示している。これは予想外な相乗効果であり、このような相乗効果は、インサイチューで生じさせたケイ酸カルシウムを利用した好適な態様の触媒の場合に更により大きな割合で見られる。

表 2 に報告するフルフラールからフルフリルアルコールへの気相水添試験では触媒を 1 0 0 ミリリットルの体積で用いる。原料および生成物をフルフラール、フルフリルアルコール、フランおよび未分化ライトエンドおよびヘビーエンド炭化水素副生成物に関して分析した。フルフラール原料を国内の商業源から入手して蒸留を行うことで残存する硫黄含有不純物をできるだけ除去しておいた。これを使用中不活性な雰囲気 (窒素) 下で貯蔵した。 (a) 気相条件が反応ゾーン全体に渡って行き渡ることを確保し、 (b) 変換率および選択率を触媒間で区別することができるようにし、かつ (c) 現在の商業的使用を反映するように、試験条件を選択した。

表 1

気相エチルプロピルアクロレイン水添

試験条件: 入り口温度 = 95°C; 圧力 = 周囲圧力; 触媒床体積 150 cc; 稼動時間 24時間									
触媒	平均 床温度 (°C)	EPA 変換率 (重量%)	2-EH 選択率 (重量%)	表面積 (m ² /gm)	圧縮強度 (ポント/mm)	充填 見掛け かさ密度 (g/cc)	Cu % (重量%) (給源)	粘土 % (重量%)	CaSiO ₃ % (重量%) (給源)
対照実施例 1	107	66.1	48.76	77	6.4	0.92	62	38	0
対照実施例 2	115	87.4	54.90	59	5.9	1.04	75	25	0
対照実施例 3	116	85.8	47.85	47	3.6	0.75	62	0	38 (商業*)
実施例 1	125	92.5	77.55	48	4.2	0.97	72	10	18 (商業*)
実施例 2	131	98.9	86.8	50	2.2	0.86	62	10	28 (商業*)
実施例 7	134	99.3	92.00	33	7.4	1.09	61	8.5	29.5 (インサイチュ)
* 商業: 商業的に入手したケイ酸カルシウム									

表 2 に、クロムを含まない市販銅触媒 (Engelhard Cu-0320T: Cu が 61% で Na₂SO₃ が 20%) と本発明の実施例 3 および 4 を比較するデータを示す。このデータは、市販触媒に比較して本発明の触媒は両方とも強く密度が低いにも拘らず市販触媒に匹敵する活性および選択率を示すことを表している。密度が低いと一定の反応槽

10

20

30

40

50

容積を充填するコストが低くなることから商業的運転にとって非常に望ましい（この種類の触媒は常に重量で販売されていることから）。圧縮強度が高いことは、輸送中に摩滅が起こる可能性が小さくなることと使用中に触媒床が崩壊する可能性が小さくなることを意味する。

表 3 に報告するニトロベンゼンからアニリンへの気相水添試験では、この反応は非常に発熱的な性質を有することから、触媒を少ない量である 25 ミリリットル用いる。原料および生成物をニトロベンゼンおよびアニリンに関して分析した。この原料を国内の商業源から入手しそして現在の商業的使用を反映するように試験条件を選択した

表 2

フルフルールの固定床水添

触媒体積 - 100 cc						
触媒	稼動時間	FCHO 変換率 (重量%)	FA 選択率 (重量%)	表面積 (m ² /g)	圧縮強度 (ポント/mm)	充填 見掛け かさ密度 (g/cc)
参考触媒 (市販銅触媒; Cu が 61% で Na ₂ SiO ₃ が 20%)	1-3	95.8	97.0	6.0	4.2	1.88
	4-6	88.9	97.6			
	21-23	65.8	97.9			
	24-26	63.4	97.9			
	26-30	61.2	97.8			
	45-47	50.9	97.8			
実施例 3	1-3	89.8	97.8	9.0	8.4	1.57
	4-6	77.5	98.5			
	21-23	56.2	98.9			
	24-26	54.1	98.9			
	27-29	52.1	98.9			
	45-47	43.5	98.9			
実施例 4	1-3	84.2	97.7	40	6.3	1.11
	4-6	73.8	98.3			
	21-23	55.1	98.7			
	24-26	53.3	98.8			
	27-29	51.6	98.7			
	45-47	42.9	98.7			

表 3 では、ニトロベンゼンからアニリンへの水添で商業的に用いられている亜クロム酸銅触媒 (Engelhard Cu - 1152 T: Cu が 29% で Cr が 26% で Ba が 7% で CaSiO₃ が 15%) を実施例 6 と比較する。このニトロベンゼン水添データは、本発明の触媒が示す活性の方が市販触媒よりも良好でありそしてそのように強度が高くかつかさ密度がずっと低い（それによってこの上で述べたのと同じ利点が得られる）ことを示している。

表 4 に報告する液相 C12 メチルエステル水添試験では触媒を 200 ミリリットルの体積で用いる。水添された C12 アルコール生成物をサンプリングしてガスクロ分析を行うに先立って、反応速度を平衡状態にして定常状態を達成する目的で最低限 24 時間経過させた。原料と生成物を C8 - C14 エステル、C8 - C14 アルコール類、未分化ライトエンドおよびヘビーエンド炭化水素副生成物に関して分析した。

上記 C12 原料を国内の商業源から入手して使用中不活性な雰囲気（窒素）下で貯蔵した

。現在の商業的使用を反映するように試験条件を選択した。床の温度を180から200で変化させ；下記の2つの入り口圧力を用い：4350psigおよび3510psig；下記の2つのLHSVを用い：0.50および1.0時間⁻¹；そして水素/エステル(モル) = 44 - 100にした。

表 3

ニトロベンゼンからアニリンへの固定床水添

触媒体積 = 25 cc						
触媒	稼動時間	平均床温度 (°C)	ニトロベンゼン 変換率 (重量%)	表面積 (m ² /g)	圧縮強度 (ポント/mm)	充填 見掛け かさ密度 (g/cc)
参考触媒 (市販亜クロム酸銅;Cuが29%で Crが26%でBaが7%で CaSiO ₃ が15%)	14-15	204	96.3	70	3.8	1.5
	17-19	207	96.5			
	21-23	209	96.0			
実施例 6	14-15	200	99.5	58	5.1	0.84
	17-20	198	99.6			
	21-23	199	99.6			

表 4 では、商業的に入手可能な参考触媒 (Engelhard Cu - 1987 T1 / 8 : Cu が 36 % で Cr が 33 % で Mn が 3 %) を実施例 6 および 8 と比較する。触媒の活性を餾化値 [これは残存するエステル原料 (または餾化を受け得る他の中間体) の度合を示す] で報告し、この値を生成物 1 グラム当たりの水酸化カリウム (KOH) のミリグラム単位で報告する。上記原料の餾化値は 265 である。上記表は、本発明の触媒が示す C12 メチルエステルから C12 アルコールへの変換活性および選択率の方が最新技術の市販亜クロム酸銅触媒が示すそれよりも良好であることを示している。圧力を高くした時 (4350psig) に実施例 6 が与える餾化値は参考触媒のそれとほぼ同じか或は若干低い。しかしながら、本発明の触媒のかさ密度は市販亜クロム酸銅のかさ密度のほぼ半分である。圧力を低くした時 (3510psig) に実施例 6 がもたらす生成物の餾化値は、温度および 1 時間当たりの液体空間速度 (LHSV) を一定にした場合、参考触媒を用いた場合の餾化値のほぼ半分である。実験の全部で炭化水素副生成物の生成量は非常に少ない。実施例 8 の直径および長さは参考触媒および実施例 6 のそれと名目上同じであるが、それは溝が 5 本備わっている断面形状を有している。このような押出し加工形状にすると、押出し加工品のかさ密度が更に低くなりかつまた外部表面積がより大きくなることで、供給材料 / 生成物の拡散向上に役立つ。この触媒が与える餾化値は、温度および LHSV の設定を一定にした場合、参考触媒が与える餾化値に比べてほぼ 1 桁低い。加うるに、運転圧力を 2500psig にまで下げてもまだ低い餾化値を得ることができる。本触媒を用いると、明らかに、運転をより低い圧力で行うことができるように空間速度を遅くしかつ温度を高くすることができるであろう。従って、いろいろな形状に押出し加工した本発明の好適な態様は、現在市販されている触媒に比較して下記の利点を与える：充填に要する費用がずっと低くなること、活性が高くなること、運転圧力を低くすることができること、そして選択率が非常に良好になること。

表 4

C-12 メチルエステルの固定床水添

触媒体積 = 200 cc							
触媒	実験 番号	酸化値 (mg KOH/g)	炭化 水素 (重量%)	床温度 (°C)	LHSV 体積/体積/時	圧力 (psig)	充填 見掛け かさ密度 (g/cc)
参考触媒 (市販亜クロム酸銅: CuOが 36%でCrが33%でMnが3%)	7-5	5.9	0.044	200	1.0	4350	1.55
	7-6	9.5	0.027	190	1.0	4350	
	7-7	26	0.000	180	1.0	4350	
	7-3	2.1	0.067	180	0.5	4350	
実施例 6	9-6	5.4	0.026	200	1.0	4350	0.85
	9-2	7.0	0.012	190	1.0	4350	
	9-4	15	0.005	180	1.0	4350	
	9-3	2.5	0.013	180	0.5	4350	
参考触媒 (圧力を3510 psigに低下)	26-2	11.9	0.001	200	1.0	3510	1.55
	26-3	20.5	0.015	190	1.0	3510	
	26-4	4.1	0.001	190	0.5	3510	
	26—	—	—	180	1.0	3510	
実施例 6 (圧力を3510 psigに低下)	30-2	7.9	0.019	200	1.0	3510	0.85
	30-3	12.1	0.008	190	1.0	3510	
	30-4	2.7	0.021	190	0.5	3510	
	30—	—	—	180	1.0	3510	
実施例 8 (圧力を3510, 3000および 2500psigに低下)	29-2	1.2	0.022	200	1.0	3510	0.67
	29-3	2.0	0.009	190	1.0	3510	
	29-5	0.4	0.020	190	0.5	3510	
	29-4	4.6	0.003	180	1.0	3510	
	29-6	3.7	0.008	190	1.0	3000	
	29-7	4.1	0.009	190	1.0	2500	

10

20

30

フロントページの続き

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

(72)発明者 サカー, デイ・パク・エス
アメリカ合衆国オハイオ州44139ソロン・ロングビュードライブ7070

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平06-048995(JP, A)

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