(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3806808号

(P3806808)

(45)発行日　平成18年8月9日(2006.8.9)　(24)登録日　平成18年5月26日(2006.5.26)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/62	(2006.01)	B01J	23/62	M
B01J 37/08	(2006.01)	B01J	37/08	
C07C 5/333	(2006.01)	C07C	5/333	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 9　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平6-313110
(22)出願日　平成6年12月16日(1994.12.16)
(65)公開番号　特開平7-232065
(43)公開日　平成7年9月5日(1995.9.5)
審査請求日　平成13年12月14日(2001.12.14)
(31)優先権主張番号　9315276
(32)優先日　平成5年12月16日(1993.12.16)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　591007826
アンスティテュ　フランセ　デュ　ペトロール
ＩＮＳＴＩＴＵＴ　ＦＲＡＮＣＡＩＳ　ＤＵ　ＰＥＴＲＯＬ
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｃ３～Ｃ２０のパラフィンの脱水素化触媒およびその調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

元素周期表のVIII族白金族の少なくとも一つの金属と、IIB 、IIIA、IVA 、IVB 、VA 、VB、VIIBおよびVIII族からなる群より選ばれる少なくとも一つの追加金属とを含有する担体を含む触媒において、

前記担体は、リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属を、少なくとも一部アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$ および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの形態で含有することを特徴とする、パラフィンの脱水素化触媒。

【請求項２】

追加金属はインジウムおよび錫からなる群より選ばれる、請求項１による触媒。

【請求項３】

アルミン酸リチウムおよび／またはアルミン酸カリウムの形態にあるリチウムおよび／またはカリウムの重量は、リチウムおよび／またはカリウムの全重量の20～100 %である、請求項１または２項による触媒。

【請求項４】

リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる金属はリチウムである、請求項１～３のうちの１項による触媒。

【請求項５】

VIII族白金族の金属を0.1 ～２%およびリチウムおよびカリウムからなる群より選ばれ

る金属を0.1 ～13%含む、請求項１～４のうちの１項による触媒。
【請求項６】
アルミナを含有する前記担体上に、リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属の担持を行う第一工程、600 ～900 ℃の温度でカ焼を行う第二工程、および少なくとも一つのVIII族白金族金属および少なくとも一つの追加金属の担持を行う第三工程を含む、請求項１～５のうちの１項による触媒を調製する方法。
【請求項７】
１分子当たり炭素原子を３～20個有するパラフィン炭化水素の、対応するオレフィンへの転換において、請求項１～５のうちの１項による触媒または請求項６により調製された触媒を使用する方法。
【請求項８】
１分子当たり炭素原子を５～20個有するパラフィン炭化水素の、対応するオレフィンへの転換において、請求項１～５のうちの１項による触媒または請求項６により調製された触媒を使用する方法。
【請求項９】
追加金属は、ゲルマニウム、錫、インジウム、鉄、イリジウム、レニウム、亜鉛、チタン、タングステンおよびクロムからなる群より選ばれる、請求項１による触媒。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、担体を含む触媒、その調製方法、およびパラフィン系炭化水素Ｃ３～Ｃ20（すなわち１分子当たり炭素原子を３～20個含む）、好ましくはＣ５～Ｃ20の対応するオレフィンへの転換でのその使用に関するものであり、前記触媒は前記担体が、少なくとも一部アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの形態にある少なくとも一つのリチウムおよび／またはカリウムを含んでいることを特徴するものである。
【０００２】
【従来技術および解決すべき課題】
炭化水素の脱水素化は、生分解洗浄剤または例えば医薬品の調製のために現在モノオレフィンの需要があることから、重要な商業的方法となっている。
【０００３】
白金族の元素と、例えば錫、ゲルマニウム、鉛、イリジウム、レニウム、インジウム、チタン、タングステン、クロムのようなIIB 、IIIA、IVB 、VA、VB、VIIBおよびVIII族に属する第二の元素と、カリウムまたはリチウムのようなアルカリまたはアルカリ土類金属とを含む従来からの数多くの触媒は、対応するオレフィンを製造する目的で、パラフィンC5+（すなわち１分子当たり炭素原子を少なくとも５個有する）の脱水素化のために開発された（例えば米国特許A-4 827 072 ）。
【０００４】
これらの触媒が用いられる炭化水素の転換操作の間、触媒の働きは特に触媒上に蓄積した炭素を含有する沈積物のために徐々に弱まっていく。従って、前記触媒を再生することが必要となってくる。白金をベースとした触媒の普通の再生技術は、一般に、酸素を含むガスの中で触媒を加熱することによるコークスの除去工程、次いで塩素および酸素を含むガスによる触媒の処理によって行われる金属相の再分散工程を含んでいる。しかしこのような再分散方法により、塩素が触媒上に沈積し、担体の酸性度を上昇させることになる。このような現象は、前記触媒の選択性および安定性の低下をもたらすクラッキング、芳香族化、骨格異性化のような有害な二次反応を起こさせる原因となる。検討される実施に対して、触媒の再生は従って、担体の酸性度を高めない方法によって行われなければならない。通常のやり方として、コークスを含む(cok!)触媒の再生は、酸素を含むガス下に触媒の熱処理により行われてもよい。しかしこのような処理は一般に触媒の金属性粒子の塊を形成し、従ってその働きを失わせることになる。

【０００５】
それ故、改良された安定性および再生可能性を有する、Ｃ３～Ｃ20、好ましくはＣ５～Ｃ20のパラフィン系炭化水素の脱水素化触媒を見出だすことは興味深いことである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、従って、担持されたパラフィンの脱水素化触媒、すなわち担体を含み、かつVIII族白金族の少なくとも一つの金属と、IIB 、IIIA、IVB 、VA、VB、VIIBおよびVIII族の少なくとも一つの追加金属とを含有する触媒に関するものであり、この触媒は、前記担体が、リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属を、少なくとも一部アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの形態で含有していることを特徴とする。本発明は、また、前記触媒の調製方法および、Ｃ３～Ｃ20、好ましくはＣ５～Ｃ20のパラフィン系炭化水素の対応するオレフィンへの転換において、その触媒を使用する方法にも関するものである。
【０００７】
本発明による触媒は、Ｃ３～Ｃ20、好ましくはＣ５～Ｃ20のパラフィン系炭化水素の脱水素化において、従来の触媒に比べて経時における改良された触媒効力、および特により優れた収率の安定性を得ることができ、さらに前記触媒は、その再生が触媒効力の損失を最小にすることや、従ってより多くの場合触媒が使用可能ともはや見なされなくなる前に再生することができることで、従来の触媒よりもより良く再生される。本発明による触媒の担体は、リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属を、少なくとも一部アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの形態で含有することを特徴とする。アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムは、例えば、本明細書記述の調製方法によりアルミナから形成されてもよく、前記アルミナは、一般に、50～600 m^2／ｇ、好ましくは70～400 m^2／ｇの比表面積を有している。前記担体は、担体を特徴付けているアルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの他に、触媒の担体として専門技術者に既知のあらゆる元素、および特にアルミナを含んでいる。前記リチウムおよびカリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属は、好ましくはリチウムである。アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）またはアルミン酸カリウムの形態にあるリチウムおよび／またはカリウムの重量は、特にそれがリチウムであるとき、全リチウムおよび／またはカリウムの20～100 %、好ましくは50～100 %である。
【０００８】
VIII族の金属は、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウムおよびイリジウムの各元素の中から選ばれ、好ましくは白金である。
【０００９】
追加金属は、IIB 、IIIA、IVA 、IVB 、VA、VB、VIIBおよびVIII族の元素からなる群より選ばれ、好ましくはゲルマニウム、錫、インジウム、鉄、イリジウム、レニウム、亜鉛、チタン、タングステン、クロムおよびさらにより好ましくはインジウムおよび錫である。
【００１０】
本発明による触媒は、担体に対して重量にして、リチウムおよび／またはカリウムを0.2 ～13%、好ましくは0.5 ～４%、VIII族白金族の金属を0.1 ～２%、および追加金属を０～４%，より特別には0.01～４%、好ましくは0.1 ～３%含有している。もし担体が少なくとも二種の貴金属を含んでいるならば、含有量（重量%）は貴金属の全含有量である。もし担体が少なくとも二種のアルカリ金属を含んでいるならば、含有量（重量%）はアルカリ金属の全含有量である。もし担体が少なくとも二種の追加金属を含んでいるならば、含有量（重量%）は追加金属の全含有量である。
【００１１】
本発明による触媒の調製は、例えば、アルミナを含む担体上で、専門技術者に既知のあらゆる技術による、リチウムおよび／またはカリウムの担持工程により行われ、それに60

0 ～900 ℃、好ましくは650 ～800 ℃の温度での第二処理工程が続き、前記処理は、対応する回折線により特徴付けられる前記金属の少なくとも部分的なアルミン酸塩形成を導く。例えば、前記金属がリチウムである場合、担体のＸ線の回折による分析は、アルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$および／または$LiAlO_2$）の存在を明らかにする。同じく、リチウムおよび／またはカリウムのあらゆるアルミン酸塩は、カードＡＳＴＭのような従来の表で示される少なくとも一つの回折線により特徴付けられる。前記担持で使用されるリチウムおよび／またはカリウムの化合物は、例えば、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩または水酸化物である。本発明による触媒調製の第三工程は、一般に、従来の含浸技術による、少なくとも一つの追加金属およびVIII族白金族の少なくとも一つの金属の担持である。使用される追加金属化合物は、例えば、錫酸塩、酒石酸塩、蓚酸塩、硝酸塩のような無機化合物、または錫の場合はテトラブチル錫または水素化トリブチル錫、およびゲルマニウムの場合はテトラブチルゲルマニウムまたは酸化ゲルマニウムのような有機金属化合物であってよい。VIII族白金族の金属化合物は、例えば、白金の場合はジヒドロキシテトラミン白金、ジアミノ硝酸白金、ジヒドロヘキサヒドロキシ白金酸塩またはアセチルアセトン酸白金からなる群より選ばれてよい。追加金属の担持およびVIII族白金族の金属の担持は、任意の手順で、または前記各金属の共通の溶液により行われてよい。例えば分離した二種の溶液が使用されるとき、乾燥、カ焼または還元の各工程は、二つの含浸工程の間で行われてもよい。

【００１２】

一般に、本発明による触媒の調製は、例えば触媒を、250 ～600 ℃の温度で、例えば空気のような分子酸素を含んだガス下に処理することによる乾燥および／またはカ焼工程で終わる。前記カ焼は、脱水素化反応器の中に触媒を充填した後、in-situ （その場）で、またはex-situ （現場外）で行われてもよい。カ焼の後に、専門技術者の状況に応じて還元工程が行われてもよい。

【００１３】

専門技術者に既知の他のあらゆる調製方法もまた可能である。例えばリチウムおよび／またはカリウムのアルミン酸塩を含む担体の直接調製、続いて他の金属の担持である。

【００１４】

Ｃ３～Ｃ20、好ましくはＣ５～Ｃ20のパラフィンを含む仕込物の脱水素化反応は、一般に、圧力0.2 ～20バール、好ましくは0.5 ～５バール、温度400 ～800 ℃、好ましくは選択された操作条件に従って350 ～550 ℃で行われる。水素／炭化水素のモル比は一般に０～20、好ましくは０～10である。（毎時触媒１グラム当たりの炭化水素のグラムで表される）空間速度は、一般に20～150 h^{-1}である。処理される仕込物の性質もまた考慮する必要のある操作条件の調節は、専門技術者に既知の方法で、最も十全な圧力・温度・効率および最も優れた働きが得られるように行われる。

【００１５】

反応の後、本発明により調製された触媒は、酸素を含んだガス下に触媒を加熱する工程を含んだ、燃焼により炭素をほとんど全て除去できる技術によって、簡単に再生されることができる。この最後の操作は、専門技術者に既知の条件で行われる。

【００１６】

本発明による触媒は、精密化学反応または炭化水素の転換反応において使用され得る。好ましくは炭化水素Ｃ３～Ｃ20、さらにより好ましくはＣ５～Ｃ20の脱水素化において使用される。

【００１７】

【実施例】

以下の各実施例は、本発明を限定することなく例証する。

【００１８】

［実施例１（比較用）］

白金を0.31%、錫を0.80%、リチウムを0.71%含んだ脱水素化触媒が、専門技術者に既知の技術に従って調製される。

アルミナ担体150ｇに、リチウムを1.5ｇ含有する酢酸リチウムの水溶液 90 cm^3 を添加する。この系を３時間接触させたままにした後、120 ℃で１時間乾燥し、350 ℃、ＶＶＨ（容量空間速度）1500 h^{-1}で２時間カ焼する。次に、錫を1.2ｇ含有する酢酸錫の水溶液 90 cm^3 がこの系に添加される。そこで触媒は、120 ℃で１時間乾燥され、530 ℃で２時間カ焼される。続いて、アセチルアセトン酸白金を0.9ｇ含有するトルエンの溶液400 cm^3 の添加により白金の導入を行う。24時間接触させてから、120 ℃で１時間乾燥、530 ℃で２時間カ焼する。このようにして得られた触媒は、触媒Ａと呼ばれる。Ｘ線の回折による分析では、最初のアルミナに対応する回折線（$d=1.39\times10^{-10}$ ｍ、$d=1.98\times10^{-10}$ ｍ、$d=2.89\times10^{-10}$ ｍおよび$d=2.28\times10^{-10}$ ｍに対応する位置にある線）以外の他の回折線の存在は明らかにされない。

【００１９】

［実施例２（本発明による）］

白金を0.31%、錫を0.80%、リチウムを0.71%含む脱水素化触媒が、専門技術者に既知の技術により調製される。

アルミナ担体150ｇに、リチウムを1.5ｇ含有する酢酸リチウムの水溶液 90 cm^3 を添加する。この系を３時間接触させたままにした後、120 ℃で１時間乾燥し、750 ℃、ＶＶＨ（毎時触媒１キログラム当たりの空気の容量）2000 h^{-1}で２時間カ焼する。錫を1.2ｇ含有する酢酸錫の水溶液 90 cm^3 が、次に系に添加される。そこで触媒は120 ℃で１時間乾燥され、530 ℃で２時間カ焼される。続いてアセチルアセトン酸白金を0.9ｇ含有するトルエンの溶液400 cm^3 を添加することにより白金の導入を行う。接触させたまま24時間放置し、120 ℃で１時間乾燥し、530 ℃で２時間カ焼する。このようにして得られた触媒は、触媒Ｂと呼ばれる。Ｘ線の回折分析により、変更されないアルミナの存在下に、$d=2.38\times10^{-10}$ ｍ、$d=1.40\times10^{-10}$ ｍ、$d=1.98\times10^{-10}$ ｍ、$d=2.80\times10^{-10}$ ｍの各回折線により特徴とされるアルミン酸リチウム（$LiAl_5O_8$）の存在が明らかになる。

【００２０】

［実施例３］

先の実施例１および２で調製された触媒ＡおよびＢは、ｎ－ドデカンの脱水素化テストに付される。下降流束(flux descendant) で機能する等温反応器の中に、触媒Ａまたは触媒Ｂの２ｇが充填される。触媒はまず、450 ℃の水素流下に（２リットル/h）450 ℃で還元される。次に、触媒テストが、２バールの絶対圧力下に、炭化水素に対する水素のモル比５および（毎時触媒１グラム当たり炭化水素のグラムで表される）空間速度80 h^{-1}で行われる。反応温度は１時間の間450 ℃に維持され、ついで470 ℃に１時間、最後に450 ℃に１時間維持される（“回帰点(point retour)）。

これらの条件で、得られた結果は表１に示されている。

【００２１】

【表１】

触媒	温度 (℃)	ｎＣ１２オレフィンへの転換率 (重量%)	ｎＣ１２オレフィンの収率 (重量%)	芳香族の収率 (重量%)
A	４５０	１０．４	９．６	０．３
	４７０	１２．１	１０．３	０．８
	４５０	６．０	５．６	０．１
B	４５０	１０．２	９．２	０．２
	４７０	１４．２	１２．２	０．７
	４５０	８．２	７．５	０．２

【００２２】
本発明により調製され、その担体が一部アルミン酸リチウムを含む触媒Ｂは、触媒Ａよりも高いオレフィン収率を示す。さらに、450 ℃の“回帰点に"相当する触媒結果が示すように、触媒Ｂは触媒Ａよりも優れた安定性を示す。
【００２３】
［実施例４］
実施例３の条件で行われた触媒テストの後、触媒ＡおよびＢは、反応の間に形成された炭化水素を含む沈積物を除去することを目的とした再生工程に付される。このいわゆる再生工程は、酸素を含む窒素流下に触媒を550 ℃でカ焼することにより行われる。酸素の含有量は、燃焼反応の発熱が５℃以上の温度上昇をまねかないように調節される。再生の後、触媒は実施例３に記述された条件で新しい触媒テストに付される。触媒テストおよび再生工程に相当する操作全体は、“反応－再生サイクル”と呼ばれる。表２に記録された結果は、それぞれ４サイクルの反応－再生に付された触媒Ａおよび触媒Ｂの効力を比較することができる。
【００２４】
【表２】

４サイクルの反応－再生後の触媒	温度（℃）	ｎＣ１２オレフィンへの転換率（重量%）	ｎＣ１２オレフィンの収率（重量%）	芳香族の収率（重量%）
Ａ	４５０	７．４	６．８	０．１
	４７０	１０．７	９．２	０．４
	４５０	６．８	６．２	０．１
Ｂ	４５０	１０．７	９．８	０．２
	４７０	１３．７	１２．３	０．２
	４５０	８．３	７．８	０．０４

【００２５】
４サイクルの反応・再生の後も、本発明による触媒Ｂは、ｎ－ドデカンの脱水素化において、触媒Ａよりも優れた触媒効力を保ち続けている。

フロントページの続き

(74)代理人 100083149
弁理士 日比 紀彦
(72)発明者 フラーンク ブレジャン
フランス国 パリー アヴニュー ドゥ サン マンデ ４８
(72)発明者 ファビエンヌ ル ペルチエ
フランス国 リイル マルメゾン リュ デュ カトル セプターンブル ６
(72)発明者 ブレーズ ディディヨーン
フランス国 リイル マルメゾン リュ ディドゥロ ３６

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特公昭４８－０４０３２２（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５０－０３３９９３（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０２４７４４４０（ＵＳ，Ａ）
特公昭５０－０００００５（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00～38/74
C07C 5/333
C07F 7/04
JSTPlus(JOIS)
CAplus(STN)