

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3636206号
(P3636206)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月14日(2005.1.14)

(51) Int.C1.⁷

F 1

B01J 23/86

B01J 23/86

Z

C07B 31/00

C07B 31/00

C07B 61/00

C07B 61/00

請求項の数 17 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平4-504318
(86) (22) 出願日	平成3年12月13日(1991.12.13)
(65) 公表番号	特表平6-503754
(43) 公表日	平成6年4月28日(1994.4.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US1991/009386
(87) 国際公開番号	W01992/010290
(87) 国際公開日	平成4年6月25日(1992.6.25)
審査請求日	平成10年10月2日(1998.10.2)
審判番号	不服2002-13728(P2002-13728/J1)
審判請求日	平成14年7月22日(2002.7.22)
(31) 優先権主張番号	625,013
(32) 優先日	平成2年12月13日(1990.12.13)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591044371 エンゲルhardt・コーポレーション E N G E L H A R D C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国ニュージャージイ州088 30イセリン・ウッドアベニュー101
(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(72) 発明者	ネベシュ、ユージーン アメリカ合衆国オハイオ州44134パル マ・ウェスト プレザントバレイロード1 949
(72) 発明者	ケリー、ドナルド・ジー アメリカ合衆国オハイオ州44130パル マ・ペレスフォードアベニュー6778
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】亜クロム酸銅触媒およびその触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

20ないし80重量%の、少くともその一部が式 $\text{Cu}_0 \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ を有する亜クロム酸銅と、20ないし80重量%の少なくとも1種の押し出し成形可能な無機結合剤材料とよりなる混合物から製造し、その触媒が20ないし225m²/gの表面積を有し、95,0000A以内の直径を有するその触媒中の微孔の全微孔体積が0.35ないし1cc/gであるアルデヒド、オレフィン、ケトン、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化用成形亜クロム酸銅触媒。

【請求項2】

95,0000A以内の直径を有する上記の触媒中の微孔の全微孔体積が0.4ないし0.6cc/gであることを特徴とする請求の範囲1記載の触媒。

10

【請求項3】

触媒の表面積が75ないし180m²/gであることを特徴とする請求の範囲1記載の触媒。

【請求項4】

上記の結合剤材料がアルミナと少なくとも1種の付加的な無機酸化物との混合物よりなるものであることを特徴とする請求の範囲1記載の触媒。

【請求項5】

50ないし80重量%の亜クロム酸銅と20ないし50重量%の少なくとも1種の無機結合剤材料とよりなる請求の範囲1記載の触媒。

【請求項6】

上記の結合剤材料がアルミナとシリカとの混合物よりなるものであることを特徴とする請

20

求の範囲 4 記載の触媒。

【請求項 7】

上記の結合剤材料がアルミナとシリカおよびアルミナを含有する結晶性の無機重合体との混合物よりなるものであることを特徴とする請求の範囲 1 記載の触媒。

【請求項 8】

シリカ対アルミナのモル比が少なくとも10であることを特徴とする請求の範囲 7 記載の触媒。

【請求項 9】

上記の結晶性無機重合体がアルミニノケイ酸塩ゼオライトであることを特徴とする請求の範囲 7 記載の触媒。 10

【請求項 10】

上記の触媒が5%ないし30%の結晶性無機重合体を含有することを特徴とする請求の範囲 7 記載の触媒。

【請求項 11】

銅および亜クロム酸銅の少なくとも一部が還元された状態で存在することを特徴とする請求の範囲 1 記載の触媒。

【請求項 12】

バリウムおよびマグネシウムよりなるグループから選択した安定剤をも10重量%以内含有する請求の範囲 1 記載の触媒。

【請求項 13】

(A) 20ないし80重量%の亜クロム酸銅、20ないし80重量%の少なくとも1種の押出し成形可能な無機結合剤材料、この結合剤の重量を基準にして1ないし10重量%の解膠剤としての酸と水酸化アンモニウム、および押出し成形可能な混合物と所望の全微孔体積を有する触媒とを形成させるのに十分な水よりなる混合物を製造し； 20

(B) この混合物を押出し成形して押出し成形体を形成させ；

(C) この押出し成形体をか焼する

各段階よりなる、請求の範囲 1 記載の成形亜クロム酸銅触媒の製造方法。

【請求項 14】

段階(C)で得られるか焼した押出し成形体を還元することを特徴とする請求の範囲 13 記載の方法。 30

【請求項 15】

上記の還元した触媒を空気もしくはCO₂で安定化するか、または不活性液体で保護することを特徴とする請求の範囲 14 記載の方法。

【請求項 16】

上記の解膠剤としての酸が鉛酸または有機酸であることを特徴とする請求の範囲 13 記載の方法。

【請求項 17】

アルデヒド、ケトン、カルボン酸またはエステルを水素化条件下で水素および請求の範囲 1 記載の触媒と接触させることによりなる、アルデヒド、ケトン、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、水素化触媒として特に有用な触媒に、より特定的にはアルデヒド、オレフィン、ケトン、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化に有用な触媒に関するものである。本発明はまた、上記の触媒の製造方法に、および、この触媒の水素化反応における使用に関するものである。

【0002】

発明の背景

一つの具体例においては、本発明は水素化反応において有用な、銅およびクロミウムの酸 50

化物、ならびに少なくとも 1 種の押出し成形可能な無機結合剤材料を含有する触媒に関するものである。

【 0 0 0 3 】

亜クロム酸銅触媒は、カルボニル化合物、および芳香族化合物の官能性側環の水素化に、長年にわたり使用されている。たとえば、アルデヒドは対応するアルコールに水素化することができ、脂肪酸または脂肪酸のメチルエステルは飽和脂肪族アルコールに転化させることができる。

【 0 0 0 4 】

銅、クロミウムおよびアルミナを含有する種々の型の触媒および触媒混合物が文献に記載されている。一般には、銅とクロミウムとをアルミニウム担体上に沈積させる。米国特許 2,741,618 は、93 - 99% の活性アルミナ、0.5 - 5 % の銅、0.2 - 2.0% のクロミウムおよび 0.1% 未満のアルカリ金属硫酸塩を含有する、ピランからのピリジンの製造に使用するための触媒を記載している。米国特許 2,795,600 は、10% 未満のカルシウム、バリウム、リチウムまたはストロンチウムを含有する、クロミウムで増強された銅と活性アルミナとの触媒を記載している。この触媒は、第 1 アルコールとアンモニアとの蒸気相反応によるニトリルの製造に有用であることが報告されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許 3,781,406 および 3,883,445 は、100重量部のアルミナ担体上に 2 ないし 15 重量部の銅、0.1 ないし 10 重量部のクロミウムおよび 1 ないし 15 重量部の希土類金属を含有する自動車排気触媒を記載している。このアルミナは転移アルミナ、好ましくは - アルミナであり、押出し物、または同等物の形状のものである。

【 0 0 0 6 】

米国特許 3,787,322 は、系列の酸化アルミニウムと銅およびクロミウムの酸化物との混合物を含有し、酸化アルミニウムが酸化アルミニウムと銅およびクロミウムの酸化物との合計重量の約 20 ないし 45% 存在する、高温における酸化反応用の触媒を記載している。Cu_{0.4}Cr₂O₃ として表される酸化銅の酸化クロミウムに対するモル比は、約 1.2:1 ないし 2.2:1 である。この触媒はバリウムを含有していてもよく、鉛酸たとえば硝酸、または有機カルボン酸を押出し助剤として用いて製造することができる。

【 0 0 0 7 】

米国特許 3,855,388 は、押出し成形した亜クロム酸銅 - アルミナ酸化触媒の製造方法を記載しており、この触媒は内燃機関からの排気ガスの処理に有用なものとして記載されている。実施例 1 にはステアリン酸が押出し助剤として記載されており、酢酸が解膠剤として記載されている。

【 0 0 0 8 】

米国特許 4,666,879 は、亜クロム酸銅と、典型的には擬ペーマイト構造または - ヒドロキシペーマイト構造を有する押出し可能なアルミナとを混合して製造した、押出し成形した亜クロム酸銅 - アルミナ水素化触媒を記載している。押出し成形し、か焼した触媒は、種々のカルボニル化合物および芳香族化合物の側鎖基の液相および蒸気相での水素化および水素化分解用に有用である。この特許において、押出し成形した触媒は 1 グラムあたり 20 ないし 225 平方メートルの表面積と約 0.70 ないし 約 1.20 g/cc の見掛けの詰め込み嵩密度とを有することを特徴としている。この触媒には少量の他の物質が含有されていてもよい。たとえば、この触媒は 10 重量 % 以内のバリウムおよびマンガンよりなるグループから選択した安定剤を含有していてもよい。さらに、少量 (15% 以内) のシリカをアルミナとともに、アルミナの一部の置き換えとして、またはこれに対する追加として、この触媒に添加することもできる。

【 0 0 0 9 】

発明の概要

一つの具体例においては、本発明は、約 20 ないし 約 80 重量 % の亜クロム酸銅と約 20 ないし 約 80 重量 % の少なくとも 1 種の押出し成形可能な無機結合剤材料とを含有する混合物から製造した、その触媒が約 20 ないし 約 225 m²/g の表面積を有し、約 95,000A 以内の直径を有す

10

20

30

40

50

るその触媒中の微孔の全微孔体積が約0.35ないし約1cc/gである、成形した亜クロム酸銅触媒に関するものである。他の具体例においては、本発明は本発明記載の成形した亜クロム酸銅触媒の製造方法に関するものであり、この方法は、

(A) 約20ないし約80重量%の亜クロム酸銅、約20ないし約80重量%の少なくとも1種の押出し成形可能な無機結合剤材料、この結合剤の重量を基準にして約1ないし約10重量%の解膠剤、および押出し成形可能な混合物を形成させるのに十分な水よりなる混合物を製造し；

(B) この混合物を押出し成形して押出し成形体を形成させ；

(C) この押出し成形体をか焼する

各段階よりなるものである。

10

【0010】

本発明はまた、上記の型の触媒を用いるアルデヒド、ケトン、カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化方法に関するものもある。

【0011】

好ましい具体例の記述

一つの具体例においては、本発明は、約20ないし約80重量%の亜クロム酸銅と約20ないし約80重量%の少なくとも1種の押出し成形可能な無機結合剤材料とを含有する混合物から製造した、その触媒が約20ないし約225m²/gの表面積を有し、約9500ナノメーター以内の直径を有するその触媒中の微孔の全微孔体積が約0.35ないし約1cc/gである、成形した亜クロム酸銅触媒に関するものである。他の具体例においては触媒の表面積は約75ないし180m²/gであり、その他の具体例においては、約9500ナノメーター以内の直径を有する触媒中の微孔の全微孔体積は約0.4ないし約0.7cc/gまたは約0.4ないし約0.6cc/gである。

20

【0012】

本件出願の明細書および請求の範囲中における微孔直径および微孔体積に関する全ての言及は、水銀多孔計を用いた測定を基礎に置いたものである。典型的な方法は、アンダーソン (R.Anderson)、触媒探索の実験的方法 (Experimental Methods in Catalytic Research)、アカデミックプレス (Academic Press, New York)、1968に記載されている。

微孔体積は、その酸化物形状の触媒を用いて測定する。すなわち、本件明細書中に報告された微孔直径および微孔体積は、か焼後ではあるが、酸化物のいかなる還元よりも前の触媒に関して得られる。当業者は、金属酸化物を含有する触媒をしばしば“酸化物”形状または“酸化物前駆体”形状の触媒と呼ぶ。

30

【0013】

本発明記載の触媒は、約20ないし約80重量%の亜クロム酸銅を含有する。他の具体例においては、本件触媒は約50重量%ないし約80重量%の、または60重量%ないし約80重量%の亜クロム酸銅を含有し得る。本件触媒中に存在する亜クロム酸銅の少なくとも一部は典型的にはスピネル構造で存在し、式CuO·CuCr₂O₄により表される。本件亜クロム酸銅は典型的には、その金属の比率が典型的にはクロミウムの1重量部に対して銅の1.2ないし4.67重量部の範囲で変化し得る組合せを含有する。

【0014】

亜クロム酸銅に加えて、本発明記載の触媒は約20ないし約80重量部の、少なくとも1種の押出し成形可能な無機結合剤材料をも含有する。触媒の製造に典型的に使用されている、担体材料を含むいかなる結合剤材料も、その無機物質が本件明細書中に記載されている条件下で押出し成形可能であることを前提として本発明に使用することができる。この無機結合剤材料には、たとえばアルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、粘土たとえばベントナイト、ゼオライトまたはモレキュラーシーブ、ケイ酸塩たとえばケイ酸カルシウム等、およびこれらの混合物、が可能である。好ましい具体例の一つにおいては、無機酸化物の混合物、たとえばアルミナとベントナイト粘土、アルミナと酸化亜鉛、アルミナとシリカ、アルミナとジルコニア、アルミナとケイ酸カルシウム (マイクロセル (Microcel) E)、アルミナと結晶性アルミニオケイ酸塩 (ゼオライトまたはモレキュラー

40

50

シープ)等が含まれる。一つの具体例においては、上記のもののようなアルミナと他の無機酸化物との混合物が本発明記載の触媒中に組み入れられて、触媒の全重量を基準にして約5ないし約50重量%のアルミナと約0.1ないし約30重量%の他の1種の、または複数種の無機酸化物とを与えている。

【0015】

一つの具体例においては、アルミナとの組合せで使用される好ましい結晶性の無機重合体は、市販のアルミニノケイ酸塩ゼオライト結晶である。大部分のゼオライト結晶は2種または3種以上の成分を有する複雑な複合体であって、これらのゼオライトはしばしばそのシリカ対アルミナ比によって分類される。一般には、ゼオライトの熱安定性はシリカ対アルミナ比が増加するにつれて増大する。一つの具体例においては、本発明に有用なゼオライトは10以上、約200以内のシリカ対アルミナ比を有するアルミニノケイ酸塩である。これらは典型的には高シリカ材料に分類される。広範囲の炭化水素転化工程における触媒としての結晶性アルミニノケイ酸塩型のゼオライトの製造および使用は、米国特許3,140,249;3,140,251;3,271,418;および3,758,403を含む幾つかの特許に記載されている。

10

【0016】

本発明記載の触媒の製造に有用な一つ的好ましいゼオライトは、10ないし約60の範囲のシリカ/アルミナモル比を有するZSM-5型として同定される、中程度の微孔を有するゼオライトである。ZSM-5型ゼオライトの製造および諸特性は、米国特許3,758,403に記載されている。3,758,403特許に記載されている他の同様な型のゼオライトは、10ないし約200の範囲のシリカ対アルミナモル比を有し得るZSM-8型ゼオライトである。

20

【0017】

銅の不必要的還元を防止するために触媒を化学的に安定化することが望ましいならば、少量の、たとえば約10%以下の安定剤、たとえばバリウムまたはマグネシウムを触媒に含有させる。安定剤化合物は硝酸塩の形状で、または他のある種の可溶性の、もしくは不溶性の形状で、触媒の製造に使用する混合物に導入することができる。一般には、触媒組成物を安定化することが望ましい場合には約2%ないし6%の安定剤を触媒に混入する。

【0018】

一つの具体例においては成形した亜クロム酸銅触媒を押し出し成形により製造することが望ましいので、この触媒に使用する無機結合剤材料が押し出し成形可能な材料であることが好ましい。したがって、無機結合剤材料が少なくとも若干のアルミナを含有する場合には、使用するアルミナが触媒の水素化活性を同時に共働的に維持、または増強しながら、触媒混合物の押し出し成形を容易にすることが好ましい。少なくとも10%の化学的に結合した水を含有する大部分のアルミナが有用であることが見いだされるであろう。本発明の目的には、擬ベーマイトアルミナおよび-Hydrokasiluminiteが特に好適であることが見いだされている。擬ベーマイトアルミナとは、製造の様式とは無関係に、140-160で1時間乾燥した場合に1000、1時間で約20重量%ないし約50重量%の強熱損失(LOI)を有するアルミナ、および0.65-0.68ナノメーターの範囲にX線回折ピークを示すアルミナを呼ぶものである。少なくとも25%のこの構造を有するいかなるアルミナも擬ベーマイトであると考えられる。この構造を有するアルミナの一つの製造方法は米国特許3,630,670に示唆されている。ラロッシュ化学社(LaRoche Chemicals, Inc.)により販売されているバーサル(Versal)族のアルミナのある種の成員、およびベーマイトアルミナ、たとえばビスタ化学社(Vista Chemical Company)により販売されているキャタパル(Catapal)アルミナのような、種々の擬ベーマイトアルミナが市販されている。

30

【0019】

擬ベーマイトアルミナは、酸性媒体中にコロイドサイズの粒子として容易に分散し得る。この酸分散性とコロイドサイズとが押し出し成形の容易さに寄与する。この種のアルミナは、約500でか焼した場合に、一般には約250ないし約300m²/gの範囲の表面積を有する。

40

【0020】

本発明はまた、亜クロム酸銅触媒の製造方法をも包含する。この方法は、

(A) 約20ないし約80重量%の亜クロム酸銅、約20ないし約80重量%の少なくとも1種

50

の押出し成形可能な無機結合剤材料、この結合剤の重量を基準にして約1ないし約10重量%の、好ましくは約3ないし約7重量%の解膠剤としての酸と水酸化アンモニウムとの混合物、および押出し成形可能な混合物および所望の全微孔体積を有する触媒を形成させるのに十分な水よりなる混合物を製造し；

(B) この混合物を押出し成形して押出し成形体を形成させ；

(C) この押出し成形体をか焼する

各段階よりなるものである。この押出し成形体は、所望ならばか焼に先立って乾燥することができる。

【0021】

本発明記載の押出し成形可能な混合物の形成に使用される亜クロム酸銅は、市販の非担持亜クロム酸銅触媒であってもよい。本発明の好ましい具体例においては、エンゲルハルト(Engelhard)からCu-1180Pとして販売されている市販の亜クロム酸銅触媒を本発明の触媒の製造に使用している。この市販の触媒は、スラリー相水素化に有用な粉末バリウム安定化触媒である。この触媒の典型的な組成は43% CuO、45% Cr₂O₃および9% BaOである。エンゲルハルトからの他の市販の亜クロム酸銅触媒はCu-1160Pと呼ばれ、この触媒の典型的な組成は43% CuO、45% Cr₂O₃および9% BaOである。

【0022】

公知のいかなる解膠剤も、押出し可能な混合物を形成させる際に使用することができる。解膠剤の例には、鉛酸たとえば硝酸、塩酸または硫酸、有機酸たとえばギ酸または酢酸、および塩基たとえば水酸化アンモニウムが含まれる。酸と水酸化アンモニウムとの混合物が特に有用である。

【0023】

上記の亜クロム酸銅と無機結合剤材料との混合物は、公知の押出し機で混合物を押出し成形して形成させることができ、この混合物は種々の形状および寸法のいかなるものにも押出し成形することができる。たとえば、この混合物は米国特許4,517,077に記載されているもののような三葉形状に；米国特許4,510,263および4,089,941に記載されているような中空の内部と1個または2個以上の強化用のリブとを有する円筒形状に；米国特許4,441,990に記載されているもののような方形および三角形の形状の管に；ならびに米国特許3,764,565等に記載されているもののようなクローバーの葉の形状、十字形状およびC形状に押出し成形することができる。

【0024】

上記の押出し成形法のいずれにより得られた押出し成形体も、200以内の温度で乾燥し、その後、350またはそれ以上の温度でか焼することができる。一般には、約375ないし約475または500のか焼温度が使用される。本発明記載の触媒の特性のあるものは、か焼温度およびか焼雰囲気の影響を受ける。たとえば、か焼温度が低く、押出し成形体の高温への暴露が短ければ、一般にはより大きな表面積が得られる。

【0025】

か焼に続いて、しかし使用前に、触媒中に存在する亜クロム酸銅と酸化銅との少なくとも若干を還元してこの触媒を活性化することができ、通常はこのようにして活性化する。この還元段階は使用の直前に工程内で実施することもでき、また、これに替えて、使用に先立って触媒を高温で、酸化銅および亜クロム酸銅の一部または全部を還元する周知の方法に従って、水素または水素と窒素との混合物と接触させて還元を実施することもできる。ついで、たとえば触媒を空気またはCO₂に暴露して表面に薄い酸化物層を形成させることにより還元された触媒を安定化または不活性化することもでき、還元された触媒を使用まで保護媒体中に貯蔵することもできる。

【0026】

本発明記載の触媒の表面積は、押出し成形体をか焼する温度を低下させて、またはより高い温度でか焼時間を短縮して増加させることができる。本件触媒の表面積はまた、より大きい表面積の結合剤材料、適当な押出し助剤および／または解膠剤を使用して増加させることもできる。

10

20

20

30

40

50

【0027】

本発明記載の触媒中の微孔の全微孔体積は、押出し成形可能な混合物が押出し成形可能な状態に留まり、押出し成形体がその物理的集積性を維持する限度内で成形可能な混合物の水分含有量を増加させて増大させることができる。全微孔体積はまた、低密度の結合剤材料および双スクリュー押出し機のような押出し機を適当なダイと押出し圧で用いても制御し、増大させることができる。押出し助剤、たとえば有機物質を押出し成形可能な混合物に含有させることもできる。これらの有機物は押出し成形体のか焼の際に燃焼するので、得られる触媒はより大きな微孔体積を有するであろう。

【0028】

以下の実施例は、本発明記載の触媒とその触媒の製造方法とを説明する。実施例中において、また、本件明細書および請求の範囲中のいずれかの箇所にこれと異なる指示のない限り、全ての部および百分率は重量部および重量%であり、温度はセッ氏度であり、圧力は大気圧またはこれに近い圧力である。押出し成形は25センチメーターの単スクリュー押出し機で実施し、押出し成形体は強制空気トレー乾燥器中で乾燥する。押出し成形体は電気加熱マップル炉中でか焼する。10

【0029】**実施例 1**

リトルフォード (Littleford) 混合器に364グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末、196グラムのAZO ZnO および330グラムのバーサル - 250アルミナ（ラロッシュ化学社）を負荷する。この混合物を5分間乾燥混和し、攪拌を継続しながら17グラムの70%硝酸を412グラムの水で希釈したものを添加し、続いて、さらに21グラムの水を添加する。攪拌を50分間継続し、ここで、3.3グラムの29%アンモニア溶液を32グラムの水で希釈したものを添加する。さらに5分間攪拌したのちに、この混合物を3.2ミリメートルのペレットに押出し成形し、150°で一晩乾燥し、415°で1時間か焼する。20

【0030】**実施例 2**

リトルフォード混合器に560グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末、87グラムのZSM - 5ゼオライト（コンテカ社 (Conteka B.V.) 製）および220グラムのバーサル - 250アルミナを負荷する。上記のものを2分間乾燥混和したのち、11.5グラムの70%硝酸を442グラムの水で希釈したものを添加し、この混合物を約38分間攪拌する。ここで、この混合物に2グラムの29%アンモニア溶液を25グラムの水で希釈したものを添加し、5分間攪拌したのちに、この混合物を3.2ミリメートルのペレットに押出し成形した。このペレットを125°で一晩乾燥し、その後、401°でか焼する。30

【0031】**実施例 3**

この実施例は、約9%少ない水を使用したことを除いて実施例2と同様である。リトルフォード混合器に560グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末、87グラムのZSM - 5ゼオライトおよび220グラムのバーサル - 250アルミナを負荷する。この混合物を5分間乾燥混和する。この混合物に、11.5グラムの70%硝酸を394グラムの水で希釈したものを添加し、混合器の内容物を55分間攪拌する。ついで水(10グラム)を添加し、攪拌を12分間継続し、ここで、2グラムの29%アンモニア溶液を20グラムの水で希釈したものを添加する。さらに5分間攪拌したのちに、この混合物を3.2ミリメートルのペレットに押出し成形し、このペレットを125°で一晩乾燥し、その後、401°で1時間か焼する。40

【0032】**実施例 4**

リトルフォード混合器に560グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末、80グラムのミクロセルE（ジョンズ・マンビル (Johns Manville) 製）および220グラムのバーサル - 250アルミナを負荷する。この混合物を5分間乾燥混和し、11.4グラムの70%硝酸を400グラムの水で希釈したものを添加する。さらに30分間攪拌したのちに50グラムの水を添加し；攪拌を16分間継続し；40gの水を添加し；攪拌を16分間継続する。ここで、2グラムの29%アン50

モニア溶液を15グラムの水で希釈したものを添加し、続いて5分間攪拌する。この混合物を3.2ミリメートルのペレットに押出し成形し、130¹⁰で一晩乾燥し、その後、450¹⁰で1時間か焼する。

【0033】

実施例5

リトルフォード混合器に560グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末、160グラムのミクロセルE、および110グラムのバーサル - 250アルミナを負荷する。この混合物を5分間乾燥混和し、ここで5.7グラムの70%硝酸を450グラムの水で希釈したものを添加する。この混合物を26分間攪拌し、50グラムの水を添加する。5分間攪拌したのちにさらに30グラムの水を添加し、この混合物をさらに6分間攪拌し、ここで、1グラムの29%アンモニア溶液を25グラムの水で希釈したものを混合器に添加する。さらに7分間攪拌したのちに、この混合物を3.2ミリメートルのペレットに押出し成形し、このペレットを130¹⁰で一晩乾燥し、その後、427¹⁰で1時間か焼する。

【0034】

実施例6

リトルフォード混合器に558グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末と329グラムのバーサル - 250アルミナとを添加する。5分間乾燥混合したのちに17.4グラムの酢酸ジルコニウム溶液（酸化ジルコニウムとして2.4グラム）を含有する溶液、17グラムの70%硝酸および392グラムの水を攪拌しながら添加する。上記の溶液の全てを添加したところでこの混合物を44分間攪拌し、ここで3グラムの29%アンモニア溶液を20グラムの水で希釈したものを添加する。この混合物を6分間攪拌し、3.2ミリメートルのペレットに押出し成形する。²⁰
このペレットを130²⁰で一晩乾燥し、その後、398²⁰で1時間か焼する。

【0035】

実施例7

リトルフォード混合器に735グラムのCu - 1160P亜クロム酸銅粉末と434グラムのバーサル - 250アルミナとを添加する。5分間乾燥混合したのちに85グラムの70%硝酸と550グラムの水との溶液を攪拌しながら添加する。上記の溶液の全てを添加したところで、25グラムの29%アンモニア溶液を25グラムの水で希釈したものを添加し、この混合物をさらに30分間攪拌する。この混合物を3.2ミリメートルの3溝ペレットに押出し成形する。このペレットを流動空気中、約200³⁰で約30分間乾燥し、その後、マッフル炉中400³⁰で1時間か焼する。この手法で得られる触媒は65%の亜クロム酸銅と35%のアルミナとを含有する。この触媒の表面積は167m²/gであることが見いだされており、約9500ナノメーター以内の直径を有する触媒中の微孔の全微孔体積は0.42cc/gである。

【0036】

実施例1 - 6で製造した、か焼した押出し成形体の一点BETで測定した表面積、触媒の全微孔体積および触媒の充填見掛け嵩密度は以下の表1に概括されている。充填見掛け嵩密度は、目盛り付き円筒に少量ずつ分割して充填し、各添加の後にこの円筒を柔らかい表面に一定の体積が得られるまで軽く打ち付けて測定する。本発明記載の亜クロム酸銅触媒の充填見掛け嵩密度は、一般には約0.70ないし約1.20g/ccの範囲であろう。一つの好ましい具体例においては、この範囲は約0.70ないし約0.90である。⁴⁰

【0037】

実施例1 - 6の触媒のそれぞれを、試験の初期の段階中に反応器内で、またはH₂ - N₂混合物を典型的には約200⁴⁰以下の温度で触媒上に通じて外部的に活性化する（触媒中の銅が還元される結果となる）。

【0038】

触媒の活性は以下のようにして測定する。4ないし8グラムの触媒を、オートクレーブエンジニア・ディスペルシマックスタービン（Autoclave Engineers Dispersimax Turbine）を装備した1リットルの316ss製のオートクレーブに入れる。このオートクレーブを41.4キロパスカルに脱気し、447.2グラムの2 - エチル - 2 - ヘキサノールを製造するための供給原料（EPA）をオートクレーブに負荷する。窒素でバージしたのちに、この触媒を

10

20

30

40

50

攪拌しながら150℃に加熱し、水素を用いてオートクレーブを6895キロパスカルに加圧する。加圧に続いて、攪拌機を1500rpmの回転数に調節する。温度は約150℃に約2時間維持する。反応の開始時と反応の終了時に試料を採取する。

【0039】

触媒活性は以下の一次速度定数を用いて定義される。

【0040】

$$\text{触媒活性 (K)} = \ln(C_{\text{EPA}}^0 / C_{\text{EPA}}) / t$$

式中、

C_{EPA}^0 = 反応開始時のEPA濃度

C_{EPA} = 時刻 t におけるEPA濃度

$t = 2$ 時間。

【0041】

相対触媒活性は、触媒活性 (K) を市販の押出し成形亜クロム酸銅触媒 (Cu - 1230E3.2ミリメートル) に関して観測した触媒活性で割って測定する。この手法で測定した実施例1-6の触媒の百分相対触媒活性も表1に概括してある。

【0042】

表1

性質/実施例	1	2	3	4	5	6	
表面積 (m^2/g)	126	132	135	107	84	130	20
全微孔体積 (cc/g) (直径 <9500ナノメーター)	0.41	0.45	0.40	0.49	0.54	0.40	
充填見掛け嵩密度 (g/cc)	0.84	0.79	0.85	0.75	0.71	0.85	
百分相対活性	60.6	111	82.6	85.9	67.6	82.7	

【0043】

本発明記載の触媒の製造および諸性質の説明に加えて、上記の各実施例は表面積、全微孔体積および組成の触媒の効率に対する効果をも説明している。たとえば、実施例2の触媒と実施例3の触媒とは同一の組成と実質的に同一の表面積(132対135)とを有しているが、全微孔体積が大きい(0.45対0.40)ことの結果として、実施例2の触媒がより大きな活性を有している。実施例4は実施例5より9%小さい全微孔体積を有しているが、実施例4は実施例5より約2%大きい表面積を有していて、これが小さい全微孔体積を補償する以上に大きな効果を有し、結果として実施例4の触媒の方が活性が高い。実施例3と6とは同等の全微孔体積と表面積とを有していて、同等な活性を有する。実施例1と6とは同等の全微孔体積と表面積とを有しているが、実施例1の触媒がより低い亜クロム酸銅含有量(46%対70%)を有しているので、実施例1の触媒の方が低い活性(60.6対82.7)を有している。

【0044】

上記の実施例は、触媒表面積、触媒微孔体積および亜クロム酸銅含有量を最大化することにより、触媒活性を増大させ得ることを示している。結合剤の主要な役割は、良好な品質の押出し成形体、ならびに付加的な多孔性および表面積を与え、これらを通じて触媒活性に寄与することである。

【0045】

本発明をその好ましい具体例との関連で説明してきたが、本件明細書を一読すればその種々の改良が当業者には明瞭となるであろうことを理解すべきである。したがって、添付した請求の範囲の範囲内にある限り、本件明細書に開示された発明がこの種の改良をも包含することを意図したものであることを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ノバク , ローレンス・ティ
アメリカ合衆国オハイオ州44121サウスユークリッド・オークマウントロード17510

合議体

審判長 多喜 鉄雄

審判官 野田 直人

審判官 中村 泰三

(56)参考文献 特開昭63-39829(JP,A)
米国特許第4666879(US,A)