

⑫ 公開特許公報(A) 平3-68453

⑮ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)3月25日
 B 01 J 23/96 Z 8017-4G
 38/02 6939-4G
 38/10 6939-4G
 C 07 C 5/11 7537-4H
 13/20 7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ルテニウム触媒の活性回復方法

⑰ 特 願 平1-202857

⑱ 出 願 平1(1989)8月7日

⑲ 発 明 者 小 野 満 司 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 発 明 者 永 原 肇 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

ルテニウム触媒の活性回復方法

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和有機化合物の水素化反応に使用されることによって活性が低下したルテニウム触媒を、該水素化反応条件における水素分圧よりも低い水素分圧下、かつ該水素化反応条件における温度より50℃を下回らない温度に保持することを特徴とするルテニウム触媒の活性回復方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、不飽和有機化合物の水素化反応に使用されるルテニウム触媒を有効に利用する方法を与えるものである。更に詳しくは該水素化反応にくり返しもしくは連続的に使用されることによって活性が低下したルテニウム触媒の活性回復方法に関するものである。

ルテニウム触媒はその高い活性や特異な反応選

択性を利用して、不飽和有機化合物の水素化、オレフィン、ケトン、アルデヒドなどの水素化、特に芳香族化合物の核水素化や部分核水素化に使用されている。

(従来技術)

不飽和有機化合物の水素化反応に使用される触媒の活性低下は、反応環境(温度・反応熱)による触媒自身の活性点の物理的変化(例えばシンタリング)を原因とするもの、もしくは、被毒物質(例えばイオウ化合物、異種金属など)の蓄積を原因とするものが代表的な例として掲げられる。これらの原因を回避する目的で、反応温度を調節したり、被毒物質の混入を防止する何らかの措置をとることは工業的にも広く行なわれている。ルテニウム触媒についても同様の現象が存在し、特に被毒物質が反応に影響をもたらすものとしては、例えば特開昭60-255738号公報にイオウ化合物による被毒の例が、又、特開昭62-67033号公報においては鉄による被毒の例が記載されている。又、イオウ化合物により、被毒

したルテニウム触媒の再生方法については特開昭62-65751号公報にその例がみられる。

又、特開平1-159059号公報において、不飽和有機化合物の水素化反応によって活性が低下したルテニウム触媒を、液相において酸素と接触させることによって活性を回復させる方法が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、本発明者らの詳細な検討によれば、不飽和有機化合物の水素化にくり返しもしくは連続的に使用されるルテニウム触媒においては、かかる触媒の物理的変化や、被毒などとは全く別の原因によると思われる活性低下が発生することが確認された。この様な現象は理論的に説明することは困難であるが、触媒の物理的変化や被毒状態の観測から推定されるよりも大きな活性低下が観測されること、及び反応が水素の共存下に行なわれるものであることなどより、水素とルテニウム触媒の相互作用がもたらす何らかの反応阻害因子が、反応条件下において経時的に増大し

ていくものと思われる。この様な活性低下は、高価なルテニウム触媒を使用するに当っては大きな問題であり、活性を効率良く回復せしめ、再使用方法が強く望まれる。

また、特開平1-159059号公報においては、比較的効率の良い活性回復を果たしているが、もともと水素が多く存在する反応系から、酸素の存在する活性回復操作に移行することは、水素と酸素の共存による爆鳴気形成を避けるために操作上細心の注意を払わなくてはならず、簡便性の面で必ずしも充分とはいえない。又、酸素との接触によりルテニウム触媒の表面が一部酸化され、表面状態の不可逆的变化を誘起することも考えられ、必ずしも好ましい方法ではない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の如き従来技術が有する問題点をなくすることを目的にルテニウム触媒の活性回復方法を鋭意検討した結果、驚くほど簡便な方法を見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、不飽和有機化合物の水素化反

応に使用されることによって活性が低下したルテニウム触媒を、該水素化反応条件における水素分圧よりも低い水素分圧下、かつ該水素化反応条件における温度より50℃を下回らない温度に保持することを特徴とするルテニウム触媒の活性回復方法である。

上記の方法により、ルテニウム触媒の再使用を極めて有効に行うことができる。

以下、本発明を詳述する。

本発明におけるルテニウム触媒とは、不飽和有機化合物の水素化、オレフィン、アルデヒド、ケトンなどの水素化、特に芳香族化合物の核水素化や部分核水素化反応に用いられる触媒であって、ルテニウム単独もしくは他の金属を含むもの、さらにはこれらが適当な担体に担持されたものなどを指し、水素化反応の触媒作用が主にルテニウムに依存するものであればそれらを含むものである。ルテニウムは、水素化反応においてはその一部もしくはすべてが金属状態に還元されて存在している。ルテニウム触媒の具体的な例としては、ルテ

ニウムブラックや平均結晶子径の極めて小さい(例えば数十Å~数百Å)金属ルテニウム微粒子、及びこれらに異種金属やその化合物を含ませたもの、あるいは適当な担体にルテニウムを担持したものを挙げるができる。担体としては、各種金属酸化物、例えばシリカ、シリカーアルミナ、アルミナ、ジルコニア、ハフニア、クロミア、チタニア、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニオブ、酸化ガリウム、酸化タンタル、希土類金属酸化物、酸化亜鉛などが挙げられ、その他に、無機塩類、活性炭、樹脂などであっても良い。

本発明者らの検討によれば、かかる反応に長時間にわたって使用されたルテニウム触媒は、一般に活性の低下をきたすことが判った。活性低下の程度は無論、反応条件、特に温度や水素圧によって異なるが、触媒自身の物理的変化や被毒物質の蓄積による影響などが考え難い反応環境、条件においてもかかる活性低下は徐々に進行する。活性低下が徐々に進行することはおそらくは水素とルテニウム触媒の相互作用がもたらす何らかの反応

阻害因子が経時的に増大していることと対応していると考えられる。この様な現象は長時間にわたる注意深い検討によって確認できるものであり、上記の如き活性低下触媒の再生方法については従来簡便で好ましい方法はなかった。

本発明においてはかかる活性の低下したルテニウム触媒を、該水素化反応条件における水素分圧よりも低い水素分圧下、かつ該水素化反応条件における温度より50℃を下回らない温度に保持するという極めて簡便な方法によりその活性を大幅に回復させる。

かかる活性の低下したルテニウム触媒を、該水素化反応条件における水素分圧よりも低い水素分圧下に保つ方法としては、気相、液相のいずれの条件下においても可能である。最も好ましい方法は該水素化反応と同じ相状態で行なう方法であり、この方法によれば該水素化反応に用いられた反応器内部に、活性の低下したルテニウム触媒を保持したまま連続的に再生処理を行なうことも可能であり、再生終了後、反応器内を再び該水素化

反応条件に保ち、そのまま使用することもできる。

本発明方法における水素分圧は、水素化反応条件における水素分圧よりも低ければ良いが、その差が小さいと活性回復のために長時間を要する場合もあるので、好ましくは水素化反応条件における水素分圧の1/2以下、理想的にはゼロもしくはそれに近い状態が好ましい。

操作温度は、該水素化反応条件における温度より50℃を下回らない範囲であり、好ましくは40℃を下回らない範囲、更に好ましくは30℃を下回らない範囲である。操作温度が該水素化反応条件における温度を上回る温度で実施してもよいが、あまりに高温では触媒自身の活性点の不可逆的变化が発生することもあるので触媒自身の特性に合った上限温度を選ぶべきである。例えば、芳香族炭化水素の部分水素化反応触媒として用いられる金属ルテニウム微粒子においては、250℃を超えない温度、好ましくは200℃を超えない温度に保つことが、触媒の物理的変性を防ぐ意味で好ましい。一方、操作温度が該水素化反応条

件における温度より50℃を下回る場合においては、活性回復のために著しく長時間の処理が必要となるため実用的でない。

かかる活性回復操作における保持時間は、処理しようとする触媒の活性低下の度合や目標とする活性回復の程度により適宜定めれば良いが、通常数分ないし数日である。

〔発明の効果〕

本発明により、不飽和有機化合物の水素化反応に使用されることによって活性が低下したルテニウム触媒を極めて簡便に、かつ触媒自身の物理的変性をきたすことなく、大幅にその活性を回復させることができ、高価なルテニウム触媒を効率的に再使用することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳述するが、これら実施例によって本発明が何ら限定されるものではない。

参考例

水素化触媒の活性低下例

金属ルテニウム微粒子と助触媒からなる水素化触媒7g、酸化ジルコニウム粉末35g、及び硫酸亜鉛($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)の18重量%水溶液1,000mlを、油水分離槽を付属槽として有し、内面にテフロンコーティングを施した槽型流通反応装置に仕込み、150℃、水素加圧下50kg/cm²Gにおいて、イオウなどの触媒被毒物質を含まないベンゼンを1ℓ/Hrで供給して連続的にベンゼンの部分水素化反応を行なった。この際、反応系内の触媒を含む水相は常に一定の組成となる様にし、油水分離槽からは、ベンゼン、シクロヘキセン、シクロヘキサンからなる反応生成物を連続的に取り出した。流通反応開始100時間後の反応成績はベンゼン転化率59%、シクロヘキセン選択率70%であり、その後、活性は経時的に低下し、600時間後においてベンゼン転化率38%、シクロヘキセン選択率79%となった。

実施例1

前記参考例に記す流通反応時間600時間後に、ベンゼンの供給を止め、反応を停止した。50℃

まで冷却したのち槽内に残存する油相を除去し、再度昇温して150℃として、系内圧を水素雰囲気下4 Kg/cm²Gに保ちながら4時間攪拌を続け活性回復操作を行なった。操作終了後、水素及びベンゼンの供給を再開し、前記と同じ条件下にベンゼンの部分水素化反応を連続的に行なったところ、流通反応再開24時間後の反応成績はベンゼン転化率57%、シクロヘキセン選択率71%となった。

実施例2

実施例1における活性回復操作温度を110℃、系内圧を0.5 Kg/cm²G、操作時間を24時間とする以外は、実施例1と同様の操作を行なった。流通反応再開24時間後の反応成績は、ベンゼン転化率46%、シクロヘキセン選択率76%であった。

比較例

実施例2における活性回復操作温度を80℃とする以外は、実施例2と同様の操作を行なった。流通反応再開24時間後の反応成績はベンゼン転

化率39%、シクロヘキセン選択率78%であった。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 渡辺 一 雄