

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-198180

(43) 公開日 平成6年(1994)7月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/44	Z 8017-4G		
	21/12	Z 8017-4G		
	23/89	Z 8017-4G		
C 0 7 C	5/27			
	9/16	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数19(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-246188	(71) 出願人	390023685 シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチャツパイ・ベー・ウイ SHELL INTERNATIONAL E RESEARCH MAATSCHA PPIJ BESLOTEN VENNO OTSHAP オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン 30
(22) 出願日	平成5年(1993)9月7日	(72) 発明者	カロルス・マリア・ウアン・バレゴイ オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3
(31) 優先権主張番号	9 2 2 0 2 7 2 8 . 9	(74) 代理人	弁理士 川原田 一穂
(32) 優先日	1992年9月8日		
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化変換触媒

(57) 【要約】

【目的】 水素化変換法に使用する触媒、特に触媒活性成分としてパラジウムを含有する触媒

【構成】 水素化変換法に使用する触媒はシリカーアルミナ担体に支持されたパラジウムからなり、前記担体は少なくとも1.0 ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナ出発物質から作成される。前記触媒の製造方法は、少なくとも1.0 ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナから担体を作成し、このように形成された担体を液体の存在下に好ましくは酸性条件下でパラジウム化合物と接触させることにより担体にパラジウムを含浸させることからなっている。触媒は水素化変換法、特にフィッシャ・トロプシュ法により作成された炭化水素の水素化変換による中間留分の製造およびアルカンの水添異性化に一般的に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ-アルミナ担体上に支持されたパラジウムからなり、前記担体が少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカ-アルミナ出発物質から作成されたことを特徴とする触媒。

【請求項2】 非晶質シリカ-アルミナが5～30重量%、好ましくは10～20重量%、より好ましくは12～15重量%の範囲の量のアルミナを含むことを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 非晶質シリカ-アルミナの気孔容積が1.0～2.0ml/g、好ましくは1.0～1.5ml/gの範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】 担体が結合剤、好ましくはシリカ、アルミナ、粘土、チタニア、ジルコニアおよびその混合物から選択される結合剤、より好ましくはアルミナを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項5】 結合剤が担体の全重量に対し5～50重量%、好ましくは15～30重量%の範囲の量で存在することを特徴とする請求項4に記載の触媒。

【請求項6】 パラジウムが担体の全重量に対し0.05～5重量%、好ましくは0.1～2.0重量%、より好ましくは0.2～1.0重量%の範囲の量で存在することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項7】 触媒がパラジウムの他に1種もしくはそれ以上の他の触媒活性金属、好ましくは白金およびニッケルから選択された触媒活性金属、特に白金をも含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項8】 各追加触媒活性金属が担体の全重量に対し0.05～5重量%、好ましくは0.1～2.0重量%、より好ましくは0.2～1.0重量%の範囲の量で存在することを特徴とする請求項7に記載の触媒。

【請求項9】 少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカ-アルミナから担体を作成し、このように形成された担体を液体の存在下にパラジウム化合物と接触させてパラジウムを担体に含浸させることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

【請求項10】 非晶質シリカ-アルミナと液体とからなる混合物を混練し、得られた混合物を押出すと共に、得られた押出物を乾燥させることからなる工程により担体を作成することを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】 混合物が解膠剤、好ましくは酢酸を含むことを特徴とする請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】 押出前の混合物のpHが1～6、好ましくは4～6の範囲であることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】 混合物が流れ改良剤または押出助剤を含むことを特徴とする請求項9～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】 担体を含浸前に焼成し、好ましくは焼成を1000℃まで、より好ましくは200～1000℃、特に300～800℃の温度にて行うことを特徴とする請求項9～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】 担体を酸性条件下で好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下のpHにおいて、液体の存在下にパラジウム化合物と接触させることを特徴とする請求項9～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】 担体をモノカルボン酸、ジカルボン酸、塩酸、硫酸および硝酸から選択される酸の存在下にパラジウム化合物と接触させることを特徴とする請求項9～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】 パラジウム化合物を二臭化パラジウム、二塩化パラジウム、硝酸パラジウム、二弗化パラジウム、三弗化パラジウムおよび硫酸パラジウムから選択することを特徴とする請求項9～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】 請求項9～17のいずれか一項に記載の方法により作成された触媒。

【請求項19】 水素化変換触媒としての特にフィッシャ・トロプシュ合成の炭化水素生成物の水素化変換またはアルカンの水添異性化における請求項1～8または請求項18のいずれか一項に記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素化変換法に使用する触媒、特に触媒活性成分としてパラジウムを含有する触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 貴金属からなる触媒は、各種の炭化水素生成物を水素化変換する際に使用されることが当業界で知られている。たとえば英国特許第1451617号(GB 1451617号)は、低芳香族含有量を有する炭化水素混合物を高められた温度および圧力にて13～15重量%のアルミナを含有し残部がシリカである担体における第VII族から選択された1種もしくはそれ以上の貴金属からなる触媒と接触させる薬用油の製造方法を開示している。GB 1451617号に特定的に例示された触媒は、110～518m²/gの範囲の表面積と0.34～0.87ml/gの範囲の気孔容積とを有するシリカ-アルミナ担体に支持された白金からなっている。これら触媒は、担体材料に塩化白金酸の水溶液を含浸させて作成された。今回、GB 1451617号に記載かつ例示された上記触媒は、中間留分を製造する手段としてのフィッシャ・トロプシュ法により製造された高沸点範囲の炭化水素を水素化変換する際に使用するのに適することが判明した。

【0003】しかしながら驚くことに、新規な白金含有の触媒組成物は水素化変換触媒としても活性であることが判明した。少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナから作成されたシリカーアルミナ担体に支持された白金からなる触媒は、フィッシャ・トロプシュ合成により製造された炭化水素の水素化変換に用いると、中間留分に対し特に高い選択性を示すことが判明した。この触媒は、担体に酸性条件下で液体の存在下に白金塩を含浸させることからなる方法により製造すればフィッシャ・トロプシュ炭化水素の水素化変換において特に活性であることも判明した。1.0ml/g未満の気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナから作成された担体を有する同様な白金含有触媒は、フィッシャ・トロプシュ炭化水素の水素化変換に用いれば、ナフサフラクションに対し高い選択性を示すことも判明した。上記知見は、英国特許出願第9119494、4号、第9119495、1号、第9119504、0号および第9119505、7号〔ヨーロッパ特許出願公開第0532117号、第0532116号、第0532118号及び第0537815号にそれぞれ対応〕の主題を形成する。驚くことに今回、少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナ出発物質から作成された担体を含むパラジウム含有触媒も水素化変換処理に使用するための優秀な触媒であることが突き止められた。

【0004】

【発明の要点】したがって本発明は、シリカーアルミナ担体上に支持されたパラジウムからなり、前記担体が少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカーアルミナ出発物質から作成されたことを特徴とする触媒を提供する。この新規な触媒は、水素化変換処理に使用することができる。本明細書において「水素化変換」という用語は広義において使用され、水素の存在下に生ずると共にその程度がたとえば水素化熱分解から緩和な水素化処理に至る範囲の慣用の処理を意味する。本発明による触媒の担体は非晶質シリカーアルミナである。「非晶質」という用語は、担体材料におけるX線回折で規定されるような結晶構造の欠如を示すが、或る狭い範囲では存在することもできる。触媒を製造する際に使用するのに適した非晶質シリカーアルミナは市販されている。或いはシリカーアルミナは、アルミナもしくはシリカヒドロゲルを沈澱させ、次いで得られた物質を乾燥させると共に焼成して作成することもでき、たとえばGB1451617号に記載されている。

【0005】触媒は任意適する非晶質シリカーアルミナを含むことができる。非晶質シリカーアルミナは好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%、特に12~15重量%の範囲の量でアルミナを含有する。本発明の触媒については非晶質シリカーアルミナ出発物質の気孔容積を少なくとも1.0ml/gにする

ことが重要である。本明細書の目的で、本発明の触媒に関し規定した気孔容積は全て、材料の気孔中への水の吸収を含む方法(しばしば初期湿潤法とも呼ばれる)により測定される気孔容積を意味し、一般に気孔容積(H_2O)として示される。触媒または担体材料の気孔容積(H_2O)を測定する典型的な方法は、材料を約500℃の温度で乾燥させ;乾燥材料を秤量し;この材料を水中に約15分間浸漬し;水から材料を除去し;遠心分離により材料の表面における水を除去し;得られた材料を秤量することからなっている。この物質の気孔容積は、乾燥材料の重量と得られた材料の重量との差から決定される。

【0006】非晶質シリカーアルミナの気孔容積は好ましくは1.0~2.0ml/g、より好ましくは1.0~1.5ml/gの範囲である。シリカーアルミナの他に、担体は1種もしくはそれ以上の結合材をも含むことができる。適する結合材は無機酸化物を包含する。非晶質および結晶質の両結合材を用いることができる。結合材の例はシリカ、アルミナ、粘土、マグネシア、チタニア、ジルコニアおよびその混合物を包含する。シリカおよびアルミナが好適な結合材であり、アルミナが特に好適である。触媒中に混入する場合、結合材は好ましくは担体の全重量に対し5~50重量%、より好ましくは15~30重量%の量で存在させる。本発明の触媒は触媒活性成分としてパラジウムを含む。好ましくはパラジウムを触媒における担体の全重量に対し0.05~5.0重量%、より好ましくは0.1~2.0重量%、特に0.2~1.0重量%の範囲の量で存在させる。

【0007】パラジウムは触媒中に唯一の触媒活性金属として存在させることができる。或いは、触媒は1種もしくはそれ以上の他の触媒活性金属を含むこともできる。第2金属を存在させる場合、これは好ましくは周期律表第VIII族からの貴金属、特に白金もしくはニッケルである。本発明の触媒に使用するのに好適な金属の組合せはパラジウムと白金である。存在させる場合、第2金属を好ましくは触媒における担体の全重量に対し0.05~5.0重量%、より好ましくは0.1~2.0重量%、特に0.2~1.0重量%の範囲の量で存在させる。本発明の触媒は、当業界で知られた任意適する触媒製造技術により作成することができる。担体は、当業者に知られた方法により非晶質シリカーアルミナ出発物質から作成することができる。担体の好適な作成方法は、非晶質シリカーアルミナと適する液体との混合物を混練し、この混合物を押出すと共に、得られた押出物を乾燥させることからなっている。

【0008】押出すべき混合物は好ましくは20~60重量%の範囲の固形物含有量を有する。混合物に含ませる液体は当業界で知られた任意適する液体とすることができる。適する液体の例は水、アルコール(たとえばメタノール、エタノールおよびプロパノール)、ケトン

(たとえばアセトン)、アルデヒド(たとえばプロパナル)および芳香族液体(たとえばトルエン)を包含する。最も便利かつ好適な液体は水である。丈夫な押出物を得るため、混合物は好ましくは解膠剤を含む。適する解膠剤は酸性化合物、たとえば弗化水素、臭化水素および塩化水素、硝酸、亜硝酸および過塩素酸の水溶液のような無機酸である。好ましくは解膠剤は有機酸、たとえばモノもしくはジカルボン酸である。好適な有機酸は酢酸、プロピオン酸および酪酸を包含する。酢酸が最も好適な解膠剤である。混合物に含ませる解膠剤の量は担体材料に存在するアルミナを完全に解膠させるのに充分とすべきであり、混合物のpHにより容易に決定することができる。混練に際し、混合物のpHは好ましくは1~6、より好ましくは4~6の範囲とすべきである。

【0009】混合物の流れ特性を改善するには、押出前に混合物に1種もしくはそれ以上の流れ改良剤および/または押出助剤を含ませることが好ましい。混合物に含ませるのに適した添加剤は脂肪族アミン、第四アンモニウム化合物、脂肪族モノカルボン酸、エトキシ化アルキルアミン、ポリビニルピロリドン、並びにスルホキソニウム、スルホニウム、ホスホニウムおよびイオドニウム化合物、アルキル化芳香族化合物、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族化合物、アルコールサルフェート、エーテルアルコールサルフェート、硫酸化油脂、ホスホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリアクリルアミド、ポリオールおよびアセチレン系グリコールを包含する。好適添加剤は登録商標ナルコおよびスーパーブロックとして販売されている。流れ改良剤/押出助剤は、混合物の全重量に対し1~20重量%、より好ましくは2~10重量%の範囲の全量にて混合物中に存在させる。

【0010】原理的に、混合物の各成分は任意の順序で混合することができ、混合物を混練する。好ましくは、非晶質シリカアルミナと結合剤(存在させる場合)とを合し、混合物を混練する。その後、液体と解膠剤(存在させる場合)とを添加し、得られた混合物をさらに混練する。最後に、含ませるべき流れ改良剤/押出助剤を添加し、得られた混合物を最終的な時間にわたり混練する。典型的には、混合物を10~120分間、好ましくは15~90分間にわたり混練する。混練過程に際し、混練装置によってエネルギーを混合物に供給する。混合物に対するエネルギー供給の割合は典型的には0.05~50Wh/min/kg、好ましくは0.5~10Wh/min/kgである。混練過程は広範囲の温度、好ましくは15~50℃にて行うことができる。混練過程に際し混合物中へエネルギーを供給する結果、混練に際し混合物の温度が上昇する。混練過程は便利には大気圧力にて行なわれる。任意適する市販の混練装置を用いる

ことができる。

【0011】混練過程が完了した後、得られた混合物を次いで押出す。押出は任意慣用の市販の押出機を用いて行うことができる。特に、スクリュウ型押出機を用いて混合物を適するダイプレートにおけるオリフィスに強制通過させ、所望形状の押出物を得ることができる。押出に際し形成したストランドを所望の長さにて切断することができる。押出物は当業界で知られた任意適する形状、たとえば円筒状、中空円筒状、マルチローブ状もしくは振れマルチローブ状とすることができる。本発明による触媒粒子の好適形状は円筒状である。典型的には、押出物は0.5~5mm、好ましくは1~3mmの公称直径を有する。押出の後、押出物を乾燥させる。乾燥は高められた温度、好ましくは800℃まで、より好ましくは300℃までの温度で行うことができる。乾燥時間は典型的には5時間まで、好ましくは30分間~3時間である。

【0012】好ましくは、乾燥後に押出物を焼成する。焼成は高められた温度、好ましくは1000℃まで、より好ましくは200~1000℃、特に好ましくは300~800℃の温度にて行なわれる。押出物の焼成は典型的には5時間まで、好ましくは30分間~4時間にわたって行なわれる。担体が作成された後、パラジウムを担体材料に付着させる。当業界で知られた任意適する方法、たとえばイオン交換、競合イオン交換、同時混練および含浸などを用いることができる。最も好適な方法は含浸であり、担体を液体の存在下にパラジウム化合物と接触させる。したがって他面において本発明は、少なくとも1.0ml/gの気孔容積を有する非晶質シリカアルミナ出発物質から担体を作成し、このように形成された担体を液体の存在下にパラジウム化合物と接触させてパラジウムを担体に含浸させることを特徴とする上記に触媒の製造方法を提供する。

【0013】特に便利には、パラジウム化合物と液体とは、化合物が液体に可溶性であって担体がパラジウム化合物の溶液と接触するよう選択される。含浸に使用するのに適した液体は有機液(たとえばアルコールおよびエーテル)、並びに無機液(たとえば水)の両者である。水が最も便利かつ特に好適な液体である。任意適するパラジウム化合物を使用することができ、好適には選択された液体に可溶性の化合物が挙げられる。適する化合物は有機化合物および無機化合物の両者を包含する。適する化合物の例は二臭化パラジウム、二塩化パラジウム、硝酸パラジウム、二弗化パラジウム、三弗化パラジウムおよび硫酸パラジウムである。好ましくはパラジウムを酸含浸により担体上に付着させ、担体を酸性条件下で液体の存在下にパラジウム化合物と接触させる。好ましくは酸性条件は、pHが4.0以下、より好ましくは3.0以下となるような条件である。

【0014】便利には触媒は酸性パラジウム化合物の溶

液を用いる含浸により作成され、パラジウム化合物はパラジウム源を与えると共に所要の酸性条件をもたらす。この機能に好適な酸性化合物は二塩化パラジウムである。担体の含浸に酸性パラジウム化合物を使用しない場合、好ましくは含浸は追加の酸の存在下で行なわれる。所望ならば、酸性パラジウム化合物と追加の酸との両者を担体の含浸に際し存在させる。含浸に際し使用するのに適する酸は有機酸及び無機酸の両者、たとえばモノおよびジカルボン酸、塩酸、硫酸および硝酸を包含する。塩酸が最も適する酸である。本発明の触媒を酸性パラジウム化合物と追加の酸との両者の存在下に含浸により作成する場合、追加の酸は好ましくは酸性パラジウム化合物の量を越える量で存在させ、追加の酸と酸性パラジウム化合物とのモル比は好ましくは2~30、より好ましくは5~25の範囲である。

【0015】本発明の方法に使用するのに好適な含浸技術は気孔容積含浸技術であって、担体をパラジウム化合物の溶液と接触させ、この溶液は担体材料の気孔をほぼ丁度埋めるのに十分な容積で存在させる。含浸を行なうのに便利な方法は、担体に所要量の溶液を噴霧することである。含浸の後、得られた触媒を好ましくは乾燥させかつ好ましくは焼成する。乾燥および焼成の条件は上記した通りである。触媒活性金属の組合せからなる触媒を作成する場合は、各追加金属をパラジウムの付着と同時に或いは別途の処理によって担体に付着させることができる。追加金属を担体に付着させるのに適する方法はパラジウムに関し上記した通りである。本発明の触媒は水素化変換触媒として活性であり、たとえばアルカン水添異性化及び水素化熱分解のような処理に用いることができる。さらに触媒は中間留分を作成するための高沸点範囲の炭化水素の選択的水素化変換、特にフィッシャ・トロプシュ合成法の高沸点範囲の生成物の水素化変換に用いることができる。

【0016】フィッシャ・トロプシュ合成法においては、一酸化炭素と水素とからなるガス混合物を高められた温度および圧力にて適する触媒と接触させて炭化水素を生成させる。好ましくは、用いる触媒は元素周期律表第V I I I族の鉄族から選択される金属を触媒活性成分として必要に応じ1種もしくはそれ以上の促進剤と組合せて含む。最も適するフィッシャ・トロプシュ触媒は触媒活性成分としてのコバルトと促進剤としてのジルコニウムとを耐火性酸化物担体、たとえばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアもしくはその混合物に支持させて含む。次いで、フィッシャ・トロプシュ合成の高沸点範囲の炭化水素生成物を水素の存在下に本発明の触媒と接触させ、触媒水素化変換させて所望の中間留分を得ることができる。水素化変換工程を行なうのに典型的な工程条件は175~400℃、好ましくは250~375℃の温度；100~10000 Nl/l/hr、好ましくは500~5000 Nl/l/hrの水素ガス

空時速度；10~250バール、好ましくは25~150バールの水素分圧；0.1~5kg/l/hr、好ましくは0.25~2kg/l/hrの空間速度；および100~5000 Nl/kg、好ましくは250~2500 Nl/kgの水素と油との比である。本発明の触媒を用いる典型的な処理はGB-A-2077289号、EP-A-0127220号およびEP-A-0147873号に開示されている。以下、例示の目的で本発明を実施例によりさらに説明する。

10 【0017】

【実施例】

(a) 担体の作成

非晶質シリカーアルミナ [グレース・ダピソン社、気孔容積 (H₂O) 1.10ml/g、13重量%アルミナ (乾燥基準)；1834.9g] とアルミナ [クリテリオン・キャタリスト・カンパニー社；554.8g] とからなる混合物を混練機に入れ、10分間にわたり混練した。酢酸 (10重量%水溶液、200.0g) と水 (2190.3g) とを添加し、得られた混合物をさらに10分間にわたり混練した。その後、ポリアクリルアミド (スーパーブロックA1839、2重量%水溶液、40.0g) を添加し、混練をさらに10分間続けた。最後に高分子電解質 (ナルコ、4重量%水溶液；80.0g) を添加し、混合物を最終的に5分間にわたり混練した。得られた混合物を2.25インチのポンノット押出機により円筒状ダイプレートを介し押出して、直径1.7mmの円筒状押出物を得た。得られた押出物を120℃の温度にて2時間乾燥し、次いで600℃の温度にて2時間焼成した。

20 【0018】 (b) 触媒の作成

二塩化パラジウム (0.27g) と塩酸 (35%水溶液、0.32g) とを水 (19g) に溶解して水溶液を作成した。この溶液は1未満のpHを有した。円筒状の担体粒子を気孔含浸技術によりこの溶液を用いて含浸し、0.8重量%の担体に対する最終的なパラジウム充填量を与えた。このように含浸された担体粒子を乾燥させ、次いで500℃の温度で1時間にわたり焼成して最終触媒を得た。

【0019】 (c) アルカンの水添異性化

40 上記 (b) で作成した触媒を、代表的な試験としてn-ヘプタンからのイソ-C₇化合物の製造を用い、水素化変換触媒としての活性につき試験した。試験手順は次の通りである：上記 (b) におけるように作成した触媒の試料を反応器に充填した。この触媒を400℃の温度にて水素の雰囲気下に還元した。その後、還元した触媒を4.0の水素とn-ヘプタンとのモル比におけるn-ヘプタンと水素とからなる供給混合物と1.0kg/l/hrの重量空時速度にて30バールの圧力および340℃の温度で接触させた。67重量%のn-ヘプタンの変換率が89重量%のイソ-C₇化合物に対する選択率と

共に記録された。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 2/00		2115-4H		
49/08		2115-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

(72)発明者 ウイレム・ハルトマン・ユリアーン・スト
ーク
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ジヤン・ピエール・ギルソン
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3