

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4641615号
(P4641615)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 5/11 (2006.01)	C O 7 C 5/11
B O 1 J 29/03 (2006.01)	B O 1 J 29/03 Z
B O 1 J 29/035 (2006.01)	B O 1 J 29/035 Z
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 J 32/00
C O 7 C 13/20 (2006.01)	C O 7 C 13/20

請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-346559 (P2000-346559)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成12年11月14日(2000.11.14)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2002-154990 (P2002-154990A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成14年5月28日(2002.5.28)	(73) 特許権者	000173924
審査請求日	平成19年9月6日(2007.9.6)		公益財団法人野口研究所
			東京都板橋区加賀1-8-1
		(74) 代理人	100151965
			弁理士 松井 佳章
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シクロオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単環芳香族炭化水素を部分水素化しシクロオレフィンを製造する方法において、径1.5 ~ 10 nmの単分散細孔を有するシリカメソポア分子ふるいにルテニウムを6.5 ~ 40重量%担持したシリカメソポア分子ふるい触媒を用い単環芳香族炭化水素を水の存在下、液相にて部分水素化することを特徴とするシクロオレフィンの製造方法。

【請求項2】

水素化触媒があらかじめルテニウムと亜鉛を共担持したシリカメソポア分子ふるい触媒であることを特徴とする請求項1記載のシクロオレフィンの製造方法。

【請求項3】

該液相に亜鉛化合物を存在させることを特徴とする請求項1または2記載のシクロオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、単環芳香族炭化水素を部分水素化し、シクロオレフィンを製造する方法に関する。詳しくは、単環芳香族炭化水素を部分水素化しシクロオレフィンを製造するに際して、ルテニウムを担持したシリカメソポア分子ふるい触媒を用い単環芳香族炭化水素を水の存在下、液相にて部分水素化することを特徴とするシクロオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シクロオレフィンの製造方法としては、従来より単環芳香族炭化水素の部分水素化反応、シクロアルカノールの脱水反応およびシクロアルカンの脱水素反応などの方法が知られている。なかでも単環芳香族炭化水素の部分水素化による方法が最も簡素化されたプロセスとして好ましい。

【0003】

単環芳香族炭化水素の部分水素化によるシクロオレフィンの製造方法としては、触媒として主にルテニウム金属が用いられ、水および金属塩の存在下で水素化反応を行う方法が一般的である。ルテニウム触媒としては、金属ルテニウム微粒子をそのまま使用する方法（特開昭61-50930、特開昭62-45541、特開昭62-45544等）、金属ルテニウム微粒子の他に少なくとも一種の金属酸化物を添加して反応を行う方法（特開昭62-201830、特開昭63-17834、特開昭63-63627）、シリカ、アルミナ、シリカ・ジルコニア等の担体にルテニウムを担持した触媒を用いる方法（特開昭57-130926、特開昭61-40226、特開平4-74141、特開平7-285892等）など多くの提案がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来公知の方法は、いずれも何らかの問題点を抱えており、必ずしも工業的に有利な方法であるとはいえない。金属ルテニウム微粒子をそのまま使用した場合は、反応系において該微粒子触媒の凝集が発生して、凝集による反応活性点の減少によるルテニウム単位重量当たりの目的とするシクロオレフィンの生産性が低くなる。また、ルテニウム微粒子に添加剤を加えたものは、反応系が複雑になり触媒の抜き出しや分離操作に関わる取り扱い性が難しくなる。

【0005】

一方、担体にルテニウムを担持した触媒は、担持した金属当たりの活性は高いものの、目的とするシクロオレフィンの選択性が著しく低い。このため選択性を向上させるうえで主金属とは別の第二成分や添加剤を加えるなどの工夫がなされているが、著しく活性を低下させざるをえなく、必ずしも高い選択性、収率は得られてない。また、担体にルテニウムを担持した触媒は、担体に担持する主金属の担持率により、活性、選択性の他、触媒劣化に影響する。低担持率においては、触媒が反応器から経時的に溶出してくる金属、例えば、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン等による被毒劣化を生じやすく、経時的に活性および選択性が低下するなど工業的に安定な触媒とはなり難い。一方、高担持率であると、担体の表面あるいは担体バルク内で金属の凝集が生じて、活性および選択性の低下を起すなどの問題点を抱えている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、シリカメソポア分子ふるい担体を用いルテニウムを高分散担持した触媒が、以下に述べる利点を持つことを見出し本発明に至った。（1）単環芳香族炭化水素から高い選択率、高収率で、かつ、ルテニウム単位重量当たりの目的とするシクロオレフィンを効率よく取得することができる。（2）触媒の抜き出しや分離操作に関わる取り扱い性が簡便である。（3）担持触媒としてルテニウムの高担持化が可能となり、触媒当たりの活性も高くなり、金属被毒劣化にも強く工業的安定性に優れたものである。すなわち、本発明は、ルテニウムを担持したシリカメソポア分子ふるい触媒を用い単環芳香族炭化水素を水の存在下、液相にて部分水素化することを特徴とするシクロオレフィンの製造方法に関するものである。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において使用される触媒の担体は、シリカメソポア分子ふるいである。

本発明の触媒担体に用いるシリカメソポア分子ふるいとは、酸化ケイ素を主成分とする金

10

20

30

40

50

属酸化物骨格を有し、メソ孔領域、特に、径1.5～10nmの単分散細孔を有する金属酸化物多孔体である。これらメソポア分子ふるいの合成方法として、米国特許第5098684号、第5102643号、第5108725号、特表平5-503499号公報等には、長鎖のアルキル基を有する4級アンモニウム塩あるいはフォスフォニウム塩をテンプレートとし用い、水熱合成により合成する方法が知られている。また、特開平4-238810号公報には、層状シリカより長鎖のアルキルアンモニウムカチオンを用いイオン交換法により合成する方法が開示されている。また、有機ハイブリッドメソポア分子ふるいとして、ケイ素に結合した有機成分をケイ素に対して1～60当量%有するもので、有機成分とは炭化水素基であり、有機成分は触媒中のケイ素原子に対して1～60当量%、好ましくは5～50当量%含まれるものも知られている。このような無機有機ハイブリッドメソポア分子ふるいは、特開平10-72212号公報等の公知の方法に準じて合成することができる。

10

【0008】

本発明に用いる触媒としては、このような疎水性に優れる有機ハイブリッドメソポア分子ふるいも用いることができる。

本発明のメソポア分子ふるいは、ケイ素以外に、アルミニウム、ホウ素、スズおよび遷移金属元素、例えば、チタン、鉄、亜鉛、希土類元素、ジルコニウムを含ませて用いることができる。これら金属酸化物のメソポア分子ふるい中のケイ素に対する割合は、金族をMで表すと、ケイ素/M原子比が10以上であり、10～100が好ましい。

【0009】

触媒の調製は、一般に用いられる通常の担持金属触媒の調製法にしたがって調製できる。すなわち、触媒成分液に担体となるメソポア分子ふるいを浸漬後、攪拌しながら溶媒を蒸発させ活性成分を固定化する蒸発乾固法、あるいは触媒活性成分液にメソポア分子ふるい担体を浸漬後、濾過する等の公知の含浸担持法が用いられる。触媒活性成分のルテニウム原料としては、ルテニウムのハロゲン化物、硝酸塩、水酸化物、さらにルテニウムカルボニル、ルテニウムアンミン錯体等の錯体等が用いられる。担持に用いる溶媒としては、水またはアルコール、アセトン、ヘキサン、ベンゼンなどの有機溶媒が用いられる。

20

【0010】

触媒の活性成分であるルテニウムは、単独でも使用できるが、他の金属成分を共担持して用いることは有効である。ルテニウムと共担持する成分としては、亜鉛、ニッケル、鉄、銅、コバルト、マンガン、アルカリ土類等が使用されるが、中でも亜鉛が最も好ましい。共担持成分であるこれらの化合物としては、各金属のハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、各金属を含む錯体化合物などが用いられる。これら共担持成分はルテニウムと同時に担体に担持してもよいし、予めルテニウムを担持後、担持してもよく、先にこれらの金属を担持後、ルテニウムを担持してもよい。このように調製された触媒は、通常、ルテニウムを気相あるいは液相で還元活性化して用いる。還元剤としては、水素、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム等、公知の還元剤が使用できる。好ましくは水素が用いられる。通常80～450、好ましくは100～400条件で活性化される。さらに、本発明に用いる触媒は、反応前に水中で予備還元処理して用いるのが好ましい。

30

【0011】

ルテニウムの担持量は、メソポア分子ふるい担体に対して、通常0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%である。共担持成分を用いる場合は、ルテニウムに対する原子比で0.01～20、好ましくは0.05～10程度である。

本発明の触媒が部分水素化触媒として有効な効果を発揮する理由は、メソポア分子ふるい担体を用いることによって、高担持条件においてさえも均一に高分散されたルテニウム微粒子担持形態の触媒となっていることが影響していると推定される。従来用いられている担体と比べ、メソポア分子ふるい担体は比表面積が非常に大きく(1000m²/gオーダー)、かつ、細孔がメソポア領域に均一に存在し、適切な担持、還元によって数nmの微粒状態に分散した担持触媒とすることが可能である。一方、従来用いられている担体は、メソポア分子ふるいに比べ広い細孔分布もしくは大きな細孔径を有しており、担持する

40

50

ルテニウムが、触媒調製時に細孔内で均一に分散されず、選択性の低い高活性点や凝集した著しく低活性な部分が混在し、触媒性能低下に起因していると考えている。

【0012】

また、耐金属被毒性が高くなった理由は、ルテニウムの高担持化が可能となったことによるものと推察している。低担持率のものは、ルテニウム当たりの水素化活性点が多く、ルテニウム当たりに被毒作用を及ぼす金属の影響を受けやすい。一方、高担持化されたものは、ルテニウムが均一に分散されるが、それぞれの微粒子が近接しており、低担持率に比べルテニウム当たりの水素活性点は少なく、ルテニウム当たりに被毒作用を及ぼす金属の影響を受けにくくなるものと考えている。

【0013】

本発明の触媒使用形態としては、スラリー懸濁方式あるいは成型触媒として固定層流通方式等、通常固体触媒を用いる方法が適用できる。

また、本発明においては、水を反応系に存在させることが必要であり、水の存在量は、芳香族炭化水素に対して通常、0.01～100重量倍が用いられる。ただし、反応条件下において、原料および生成物を主成分とする有機相と水を含む液相が2液相を形成することが好ましく、実質的には0.5～20重量倍がより好ましい。

【0014】

さらに、本発明においては、触媒成分以外に金属化合物を反応系に存在させる方法が用いられる。この金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの周期律表1族元素、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどの2族元素、およびマンガン、鉄、コバルト、亜鉛、銅等の金属化合物が例示される。金属化合物の種類としては、炭酸塩、酢酸塩、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、また酸化物、水酸化物が使用できる。特に有効な金属化合物としては、硫酸亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛が好ましく、中でも硫酸亜鉛が存在することが最も好ましい。

【0015】

これらの塩の添加量としては、反応系に存在する水に対して $1 \times 10^{-5} \sim 1.0$ 重量倍、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 重量倍である。なお、使用されたこれら化合物は、反応系に共存する水に全量が溶解している必要はない。また、これらの金属化合物は、単独で用いてもよく、2種以上存在してもよい。

本発明においては、共存する水相を中性もしくは酸性条件下に保ち反応させることが好ましい。水相がアルカリ性となると特に反応速度が著しく低下するので好ましくない。好ましくは、水相のPHは0.5ないし7未満、さらに好ましくは2～6.5である。

【0016】

本発明の原料となる単環芳香族炭化水素とは、ベンゼン、トルエン、キシレン類、低級アルキルベンゼン類をいう。部分水素化反応の条件は、使用する触媒や添加物の種類、量によって適宜選択されるが、通常、水素圧は0.1～20MPa、好ましくは1～10MPaの範囲であり、反応温度は50～250、好ましくは100～200の範囲である。また、反応時間は、目的とするシクロオレフィンの選択率や収率の実質的な目標を定め、適宜選択すればよく、特に制限はないが、通常数秒～数時間程度である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に実施例と参考例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。以下の例において、触媒金属組成は蛍光X線分析によって求めた。ケイ素ならびにケイ素に結合した有機基の分析には元素分析法を用いた、メソポア分子ふるいの比表面積、細孔径は窒素吸着法により測定した。また、粉末X線回折解析によるルテニウム金属の回折角(2θ)44度近辺の回折ピークの広がりより、シェラーの式により平均結晶子径を求めた。

反応評価は、オートクレーブを用いたバッチ方式を採用し、経時的に抜き出した反応液をFID検知器付きのガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-14A)にて分析することにより実施した。

10

20

30

40

50

【0018】

なお、以下に記載するベンゼンの転化率およびシクロヘキセンの選択率は、実験の濃度分析値をもとに、次に示す式により算出したものである。

ベンゼン転化率(%) = (反応により消費されたベンゼンのモル数) * 100 / (反応へ供給したベンゼンのモル数)

シクロヘキセン選択率(%) = (反応により生成したシクロヘキセンのモル数) * 100 / P

ただし、

P(モル数) = (反応により生成したシクロヘキセンのモル数) + (反応により生成したシクロヘキサンのモル数)

また、ルテニウム当たりの活性とは、触媒中に含まれるRu(g)当たりのベンゼン転化速度(g/Hr)を示したものであり、転化率50%を基準にして以下の計算式にて算出したものである。

Ru当たりの活性 = 使用したベンゼン量(g) * 1/2 * 1/転化率50%になるまでにかかった時間(Hr) * 1/使用したルテニウムの重量(g)

一方、触媒活性は、使用した触媒当たりの活性を表したものである。

【0019】

【参考例1】

1. シリカメソポア分子ふるいの合成

1000mlのビーカーを用い、蒸留水200gにエタノール160gおよびドデシルアミン20gを添加、溶解させ、次いで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート83gを添加し、30分間程度攪拌するとスラリー状になる。これを室温下20時間静置反応させた。反応混合物を濾過、水洗後、110℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物37.2gを得た。次いで300℃下2時間、550℃、4時間空気中で仮焼し、テンプレート(アミン)を除去し、シリカメソポア分子ふるい24.4gを得た。(MP-1とする)

粉末X線回折パターンは、d値 = 40.3に強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は950m²/g、細孔径は3.2nmであった。

【0020】

2. 触媒調製

300ccの蒸発皿を用い、塩化ルテニウム塩酸水溶液(田中貴金属製、Ru8.39wt%含有)15g、塩化亜鉛0.25gをエタノール5gと水10gの混合溶液に溶解した調製液にMP-1を5g添加し、攪拌下ウォーターバス上で十分に蒸発乾固した。次いでパイレックスガラス管に仕込み、300℃、3時間水素気流中で還元処理した。次いで0.01Nの苛性ソーダ水溶液200cc中に分散し、室温30分攪拌、濾過、水洗する処理を3回繰り返した。次いで150℃下真空乾燥し、Ru-Zn担持シリカメソポア分子ふるい触媒を得た。このようにして得られた触媒のRu含有量は19.7wt%、Zn/Ru原子比は0.11であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は24と極めて小さい値であった。

【0021】

【参考例2】

1. シリカ・アルミナメソポア分子ふるいの合成

1000mlのビーカーを用い、蒸留水300gにエタノール240gおよびドデシルアミン30gを添加、溶解させ、次いで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート125gを添加し、次いでアルミニウムイソプロポキサイド8.1gを添加攪拌をつづけるとスラリー状になる。これを室温下20時間静置反応させた。反応混合物を濾過、水洗後、110℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物61.2gを得た。次いで300℃下2時間、550℃、4時間空気中で仮焼し、テンプレート(アミン)を除去し、シリカ・アルミナメソポア分子ふるい36.7gを得た。(MP-2とする)

粉末X線回折パターンは、d値 = 40.5に強いピークを示した。

10

20

30

40

50

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径は 3.2 nm であった。また、 Si/Al 比は 13 を示した。

【0022】

2. 触媒調製

300 cc の蒸発皿を用い、塩化ルテニウム塩酸水溶液(田中貴金属製、 $\text{Ru } 8.39\text{ wt}\%$ 含有) 30 g 、塩化亜鉛 0.5 g をエタノール 15 g と水 15 g の混合溶液に溶解した調製液にMP-2を 10 g 添加し、攪拌下ウォーターバス上で十分に蒸発乾固した。次いでパイレックスガラス管に仕込み、 300°C 、3時間水素気流中で還元処理した。次いで 0.01 N の苛性ソーダ水溶液 200 cc 中に分散し、室温30分攪拌、濾過、水洗する処理を3回繰り返した。次いで 150°C 下真空乾燥し、Ru-Zn担持シリカ・アルミナメソポア分子ふるい触媒を得た。このようにして得られた触媒のRu含有量は $19.0\text{ wt}\%$ 、 Zn/Ru 原子比は 0.10 であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 28 nm と極めて小さい値であった。

10

【0023】

【参考例3】

1. シリカ・ジルコニアメソポア分子ふるいの合成

参考例2と同様に、ただし、テトラエチルオルトシリケート 1125 g に、アルミニウムプロポキサイドに替えてジルコニウムプロポキサイドプロパノール溶液(70%)を添加し、反応させた。参考例2同様に処理し、乾燥された白色粉末状生成物 60.9 g を得た。次いで 300°C 下2時間、 550°C 、4時間空気中で仮焼し、シリカ・ジルコニアメソポア分子ふるい 39 g を得た。(MP-3と称する)

20

粉末X線回折パターンは、 d 値= 35.3 に強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は $740\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径は 3.2 nm であった。また、 Si/Zr 比は 10 であった。

【0024】

2. 触媒調製

参考例2と同様に、ただし、担体としてシリカ・ジルコニアメソポア分子ふるい(MP-3)に替えて触媒を調製した。このようにして得られた触媒のRu含有量は $18.6\text{ wt}\%$ 、 Zn/Ru 原子比は 0.15 であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 30 nm と極めて小さい値であった。

30

【0025】

【実施例1】

1リットルのハステロイ製のオートクレーブに、 $10\text{ wt}\%$ の硫酸亜鉛を含む水溶液 280 ml および触媒として参考例1で調製したRu-Zn/MP-1触媒 0.5 g を仕込み、攪拌下水素で置換し、 150°C に昇温安定後、次いでベンゼン 140 cc を圧入し、全圧 5 MPa で高速攪拌下に反応させた。

この反応液を経時的に抜き出し、ガスクロマトグラフィーにより油相の組成を分析した。副生物はシクロヘキサンであった。また、反応後の触媒中のルテニウム平均結晶子径を測定すると、 25 nm と結晶径の変化は殆ど認められず安定していることが判った。反応結果を表1に示す。

40

【0026】

【比較例1】

300 cc の蒸発皿を用い、塩化ルテニウム塩酸水溶液(田中貴金属製、 $\text{Ru } 8.39\text{ wt}\%$ 含有) 15 g 、塩化亜鉛 0.25 g と水 5 g の混合溶液に溶解した調製液に市販のシリカゲル(富士シリシア製キャリアクトQ50-細孔径 500 nm)を 5 g 添加し、攪拌下ウォーターバス上で十分に蒸発乾固した。次いでパイレックスガラス管に仕込み、 300°C 、3時間水素気流中で還元処理した。次いで 0.01 N の苛性ソーダ水溶液 400 cc 中に分散し、室温30分攪拌、濾過、水洗する処理を繰り返し3回行った。次いで 120°C 下で3時間真空乾燥し、Ru-Zn担持シリカ触媒を得た。このようにして得られた触媒の比表面積は $47\text{ m}^2/\text{g}$ で、Ru含有量は $19.7\text{ wt}\%$ 、 Zn/Ru 原子比は 0.1

50

2であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は170であった。
この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を1gとしてベンゼンの部分水素化反応を行った。

6時間後の抜き出し反応液を分析したところベンゼン転化率2.5%で、ほとんど反応活性がないことがわかり反応を停止した。

【0027】

【比較例2】

比較例1と同様に、ただし、触媒調製時の触媒還元処理温度を200にして、3時間水素気流中で還元処理しRu-Zn担持シリカ触媒を得た。このようにして得られた触媒の比表面積は48m²/gで、Ru含有量は20.9wt%、Zn/Ru原子比は0.10

であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は86であった。
この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を3.5gとしてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

表1

	触媒		ベンゼン 転化率 (%)	シロヘセン 選択率 (%)	シロヘセン 収率 (%)	Ru当たり の活性 (1/Hr)	触媒当たり の活性 (1/Hr)
	Ru含有 量(wt%)	Zn/Ru 原子比					
実施例 1	19.7	0.11	30	85.0	25.5	514	101
			50	80.4	40.2		
			70	75.5	52.9		
比較例 2	20.9	0.10	30	78.3	23.5	189	40
			50	72.4	36.2		
			70	64.8	45.4		

表1、比較例1より、メソポア分子ふるいを用いないものは、選択性、収率およびルテニウム当たりの活性（触媒活性）が低いことがいえる。

【0029】

【実施例2】

参考例1と同様に、ただし、触媒調製における塩化亜鉛の添加量を0.5gとして触媒を同様に調製した。このようにして得られた触媒の比表面積は490m²/gで、Ru含有量は19.1wt%、Zn/Ru原子比は0.28であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は30であった。

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を1.36gとしてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

【0030】

【実施例3】

参考例1と同様に、ただし、触媒調製における塩化亜鉛の添加量を1.66gとして触媒を同様に調製した。このようにして得られた触媒の比表面積は520m²/gで、Ru含有量は19.2wt%、Zn/Ru原子比は0.40であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は31であった。

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を1gとしてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

【0031】

【実施例4】

参考例1と同様に、ただし、触媒調製における塩化ルテニウム塩酸水溶液（田中貴金属製、Ru8.39wt%含有）3.75g、塩化亜鉛の添加量を0.25gとして触媒を同

様に調製した。このようにして得られた触媒の比表面積は $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、Ru含有量は $6.5 \text{ wt} \%$ 、Zn/Ru原子比は 0.46 であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 24 であった。

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を 3 g としてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

【0032】

【比較例3】

比較例1と同様に触媒調製を実施した。ただし、塩化ルテニウム塩酸水溶液（田中貴金属製、Ru $8.39 \text{ wt} \%$ 含有） 3.2 g 、塩化亜鉛 0.15 g 、水 10 g 、市販のシリカゲル（富士シリシア製キャリアクトQ50） 5 g とし、Ru-Zn担持シリカ触媒を得た。このようにして得られた触媒の比表面積は $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、Ru含有量は $6.1 \text{ wt} \%$ 、Zn/Ru原子比は 0.33 であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 140 であった。

10

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を 2 g としてベンゼンの部分水素化反応を行った。

7時間後の抜き出し反応液を分析したところベンゼン転化率 2.5% で、ほとんど反応活性がないことがわかり反応を停止した。

【0033】

【比較例4】

比較例2と同様に、ただし、触媒調製時の触媒還元温度を 200 にして、3時間水素気流中で還元処理しRu-Zn担持シリカ触媒を得た。このようにして得られた触媒の比表面積は $63 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、Ru含有量は $5.5 \text{ wt} \%$ 、Zn/Ru原子比は 0.34 であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 45 であった。

20

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を 3 g としてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

【0034】

【比較例5】

比較例1の触媒調製操作において塩化亜鉛を用いない他は同様にして触媒調製を実施した。ただし、触媒調製時の還元処理温度を 200 、3時間としてRu担持シリカ触媒を得た。このようにして得られた触媒の比表面積は $68 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、Ru含有量は $5.6 \text{ wt} \%$ であった。また、X線回折から求めたRuの平均結晶子径は 54 であった。

30

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を 3.5 g としてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

【0035】

【比較例6】

比較例1と同様に、ただし、塩化ルテニウムと塩化亜鉛の量を変更し、Ru含有量 $0.53 \text{ wt} \%$ 、Zn/Ru原子比は 0.43 の触媒を得た。なお、担体は、あらかじめ 1000 で4時間焼成処理した市販のシリカゲル（富士シリシア製キャリアクトQ50）を用いた。

この上記触媒を実施例1と同様に、ただし、触媒量を 10.5 g としてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表2に示す。

40

【0036】

【表2】

表 2

	触媒		ベンゼン 転化率 (%)	シロハセン 選択率 (%)	シロハセン 収率 (%)	Ru当たり の活性 (1/Hr)	触媒当たり の活性 (1/Hr)
	Ru含有 量(wt%)	Zn/Ru 原子比					
実施例 2	19.1	0.28	30	87.7	26.3	404	77
			50	82.6	41.3		
			70	76.0	53.2		
実施例 3	19.2	0.40	30	86.4	25.9	181	35
			50	81.4	40.7		
			70	75.2	52.6		
実施例 4	6.5	0.46	30	87.2	26.2	333	22
			50	81.2	40.6		
			70	73.1	51.2		
比較例 4	5.5	0.34	30	81.7	24.5	69	4
			50	73.6	36.8		
			70	62.2	43.5		
比較例 5	5.6	0.00	30	72.9	21.9	338	19
			50	64.1	32.1		
			70	50.8	35.6		
比較例 6	0.53	0.43	30	78.3	23.5	490	2
			50	69.7	34.0		
			70	57.5	40.3		

表 2 ならびに比較例 3 より、メソポア分子ふるいを用いないものは、選択性、収率およびルテニウム当たりの活性（触媒活性）が低いことがいえる。

【 0 0 3 7 】

【 実施例 5 】

実施例 3 と同様に、ただし、触媒量を 5 g、金属被毒物資として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を 10 mg 添加して、ベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表 3 に示す。

【 比較例 7 】

実施例 5 と同様に、ただし、比較例 6 で用いた触媒と同様なものを用いてベンゼンの部分水素化反応を行った。反応結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 8 】

【 表 3 】

表 3

	触媒		ベンゼン 転化率 (%)	シロハセン 選択率 (%)	シロハセン 収率 (%)	Ru当たり の活性 (1/Hr)	触媒当たり の活性 (1/Hr)
	Ru含有 量(wt%)	Zn/Ru 原子比					
実施例 5	19.2	0.40	30	87.0	26.1	171	33
			50	81.8	40.9		
			70	75.1	52.6		
比較例 7	0.53	0.43	30	69.2	20.8	268	1
			50	56.8	28.4		
			70	41.4	29.0		

メソポア分子ふるいを用いた触媒は、選択率、収率および活性低下がほとんどみられない

のに対して、担体として市販のシリカゲルを使用したものは、選択率、収率および活性が大幅に低下した。

【0039】

【実施例6】

実施例1と同様に、ただし、触媒として参考例2で調製した触媒を0.5g用いてベンゼンの部分水素化反応を行った。

シクロヘキセンの選択率は78.3%（ベンゼン転化率50%時）、ルテニウム当たりの活性は1475であった。

【実施例7】

実施例1と同様に、ただし、触媒として参考例3で調製した触媒を0.5g用いてベンゼンの部分水素化反応を行った。

シクロヘキセン選択率73.1%（ベンゼン転化率40%時）、ルテニウム当たりの活性は1845であった。

【0040】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、(1)単環芳香族炭化水素から高い選択率、高収率で、かつ、ルテニウム単位重量当たりの目的とするシクロオレフィンを効率よく取得することができる。(2)触媒の抜き出しや分離操作に関わる取り扱い性が簡便である。(3)担持触媒としてルテニウムの高担持化が可能となり、触媒当たりの活性も高くなり、金属被毒劣化にも強く工業的安定性に優れる。という利点を持つ極めて価値の高いものである。

10

20

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 3 0 0

(72)発明者 古谷 方彦
東京都板橋区加賀 1 丁目 8 番 1 号 財団法人野口研究所内

(72)発明者 福岡 陽平
埼玉県大宮市佐知川 6 4 9 - 6 財団法人野口研究所内

(72)発明者 福澤 章喜
岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7 - 1 1

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 7 2 2 1 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 1 8 6 3 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 2 5 1 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 5/11

C07C 5/11

B01J 29/03

B01J 29/035

B01J 32/00

C07C 13/20