

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6917463号
(P6917463)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月21日(2021.7.21)

(51) Int.Cl.	F I
CO1B 19/00 (2006.01)	CO1B 19/00 F
BO1J 27/057 (2006.01)	BO1J 27/057 Z
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1G
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 1O2
CO7C 11/04 (2006.01)	CO7C 11/04

請求項の数 14 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-540555 (P2019-540555)	(73) 特許権者	597109656
(86) (22) 出願日	平成30年1月26日 (2018.1.26)		クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2020-506862 (P2020-506862A)		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(43) 公表日	令和2年3月5日 (2020.3.5)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/052012		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02018/141653	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成30年8月9日 (2018.8.9)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	令和1年9月19日 (2019.9.19)	(74) 代理人	100139527
(31) 優先権主張番号	102017000865.5		弁理士 上西 克礼
(32) 優先日	平成29年1月31日 (2017.1.31)	(74) 代理人	100164781
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大きくされた比表面積およびエタンからエチレンへの酸化的脱水素化に対するより高い活性を有するMoVNbTe触媒の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

元素モリブデン、バナジウム、ニオブおよびテルルを含み、XRDにおいて、Cu-K線を使用した際、回折反射h、i、kおよびlを有し、それらのピークが回折角(2) $26.2^\circ \pm 0.5^\circ$ (h)、 $27.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (i)、 $7.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (k) および $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (l) に位置する混合酸化物材料であって、77Kでの窒素吸着測定およびBarrertt-Joyner-Halenda (BJH) 法による評価によって決定された、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ より大きい細孔容積を有することを特徴とする、混合酸化物材料。

【請求項2】

$30 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きいBET表面積を有することを特徴とする、請求項1に記載の混合酸化物材料。

【請求項3】

$0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 超の、10nmより小さい細孔の容積を有することを特徴とする、請求項1または2に記載の混合酸化物材料。

【請求項4】

モル比Mo/Te 11であり、モル比Mo/Nb 11であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載の混合酸化物材料。

【請求項5】

a) モリブデン、バナジウム、ニオブ、およびテルルが酸化状態+4で存在するテルル

含有出発化合物、ならびにシュウ酸および少なくとも１つのさらに別のオキソ配位子を含有する、出発化合物の混合物を製造するステップ、

b) 100 ~ 300 の温度において出発化合物の混合物を水熱処理して、生成物懸濁液を得るステップ、

c) ステップb) から生じた生成物懸濁液中に含有されている混合酸化物材料を分離して乾燥するステップ、

を含む、請求項１～４のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の製造方法。

【請求項６】

テルル含有出発化合物が、二酸化テルルまたは式 $M_x^{n+}TeO_3$ (式中、 $n = 1$ または 2 および $x = 2/n$ であり、 M は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である) の化合物であることを特徴とする、請求項５に記載の方法。

10

【請求項７】

出発化合物の混合物が、水性懸濁液として存在することを特徴とする、請求項５または６に記載の方法。

【請求項８】

出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてジカルボン酸、ジオール、または隣接位に２つのヒドロキシ基を有する別の化合物を含むことを特徴とする、請求項５～７のいずれか一つに記載の方法。

【請求項９】

出発化合物の混合物が、三酸化モリブデンを含むことを特徴とする、請求項５～８のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項１０】

出発化合物の混合物が、五酸化バナジウムを含むことを特徴とする、請求項５～９のいずれか一つに記載の方法。

【請求項１１】

出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてクエン酸を含むことを特徴とする、請求項５～１０のいずれか一つに記載の方法。

【請求項１２】

出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてクエン酸とグリコールとを含むことを特徴とする、請求項５～１１のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項１３】

エタンからエテンへの酸化的脱水素化のための触媒材料としての、請求項１～４のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の使用。

【請求項１４】

プロパンをアクリル酸へと酸化するための触媒材料としての、請求項１～４のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、モリブデン、バナジウム、テルルおよびニオブを含有する新規混合酸化物材料、ならびにエタンをエテンへと酸化的脱水素化またはプロパンをアクリル酸へと酸化するための触媒としての当該混合酸化物材料の使用、ならびに当該混合酸化物材料の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【０００２】

プロパンをアクリル酸へと酸化するため、またはエタンをエテンへと酸化的脱水素化するための $MoVNbTe$ 混合酸化物は従来技術である。200を超える特許および多数の科学出版物が、 $MoVNbTe$ 混合酸化物ベースの触媒を題材としている。周期表の他の金属を有するこの混合酸化物の助触媒作用は公知である。その際、すでに記載されたアクリル酸最高収率は、60%であり、エテンの場合はおよそ80%である。

50

【0003】

触媒用の、4つの元素に基づくMoVNbTe基本系は、まず三菱によって、プロパンからアクリルニトリルへのアンモ酸化(1989年、EP318295A1(特許文献1))およびアクリル酸への酸化のために提案された(1994年、EP608838A2(特許文献2))。JP H07-053414(三菱)(特許文献3)では、低温でのエタンの酸化的水素化によって、高収量および高選択性でエチレンを製造するための触媒法が開示される。触媒組成物の存在下に、高めた温度において、エタンを分子酸素含有ガスと接触させることによりエチレンを製造するためのこの方法は、触媒組成物が、混合金属酸化物を含有することを含み、その混合金属酸化物は、本質的な成分としてモリブデン、バナジウム、テルルおよび酸素を有し、以下の相対ピーク強度: 2 (+ - 0.4°) 10、相対強度: 22.1°(100)、28.2°(400~3)、36.2°(80~3)、45.1°(40~3)、50°(50~3)を本質的に有する粉末X線回折図を示す。

【0004】

MoVNbTe触媒は、主に、「M1」および「M2」と呼ばれる2つの斜方晶相からなる(T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Studies in Surface Science and Catalysis 112, (1997)、473(非特許文献1))。M1相が、選択酸化反応において本質的に重要なようである。

【0005】

P. De Santo等、Z. Kristallogr. 219(2004)152(非特許文献2)によると、選択酸化用の、MoVNbTe混合酸化物中の主要相M1およびM2は、例えば、以下の構造式:

M1: $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.15} \text{Te}_{0.12} \text{Nb}_{0.128} \text{O}_{3.7}$ または $\text{Mo}_{7.8} \text{V}_{1.2} \text{Te}_{0.937} \text{Nb}_1 \text{O}_{28.9}$

M2: $^* \text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.32} \text{Te}_{0.42} \text{Nb}_{0.08} \text{O}_{4.6}$ または $\text{Mo}_{4.31} \text{V}_{1.36} \text{Te}_{1.81} \text{Nb}_{0.33} \text{O}_{19.81}$

で記載できる。

【0006】

両主要相は、いくぶん異なる化学量論比でも起こり得る。バナジウム同様にモリブデンも、酸素原子からなる八面体の中心にあるためその構造内で部分的に交換可能であり、同一構造、例えば、M1相が、より高いバナジウム含有量でも可能である。この関連の詳細な研究は、P. Botella等、Solid State Science 7(2005)507~519(非特許文献3)に見出される。特別には、M2相は、エタンの酸化的脱水素化に関しては活性がない(J. S. Valente等、ACS Catal. 4(2014)、1292~1301(特別には1293頁)(非特許文献4)を参照)。したがって、エタンの酸化的脱水素化に関しては、できる限り純粋なM1相からなる触媒が望ましい。それゆえ、この結晶相を純粋かつ別個に製造することも試みられる。

【0007】

EP529853A2(特許文献4)は、アルカンからニトリルを製造するために適切な触媒を開示し、その触媒は、実験式 $\text{MoV}_b\text{Te}_c\text{X}_x\text{O}_n$ を有し、式中、Xは、Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、BおよびCeのうちの少なくとも1つであり、bは0.01~1.0であり、cは0.01~1.0であり、xは0.01~1.0であり、nはそれにより金属元素の総原子価が満たされる数であり、かつその触媒は、そのX線回折パターン中で以下の2角においてX線回折ピークを有する: 2での回折角(22.1° + / - 0.3°、28.2° + / - 0.3°、36.2° + / - 0.3°、45.2° + / - 0.3°、50.0° + / - 0.3°)。

【0008】

J P H 0 7 - 2 3 2 0 7 1 (特許文献5)は、原料としてのアルカンおよび特定の触媒の使用下に、比較的低い温度において、かつ高収量でニトリルを製造するための触媒法を開示する。触媒の主要成分は、モリブデン、バナジウム、テルル、酸素およびX (Xは、ニオブ、タンタル等からなる群から選択される1つまたは複数の元素)からなる混合金属酸化物であり、主要成分(すなわち酸素を除く)の比率が、式I~IV: I) $0.25 < r_{Mo} < 0.98$ 、II) $0.003 < r_V < 0.50$ 、III) $0.003 < r_{Te} < 0.50$ 、IV) $0 < r_X < 0.5$ (r_{Mo} 、 r_V 、 r_{Te} および r_X は、それぞれ、モリブデン、バナジウム、テルルおよびXのモル部である)で表され、ならびに、XRDでは、異なる2角 $9.0^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $27.3^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $29.2^\circ \pm 0.3^\circ$ および $35.4^\circ \pm 0.3^\circ$ において、この混合酸化物のXRDバンドが現れる。それによると、アルカンが、ハロゲン化合物の存在なしに、例えば、水等と共に反応系中で、低温において高収量で変換されることによって、ニトリルが製造され得る。

10

【0009】

純粋なM1相を製造する他の成功した試みは、相混合物からのM2相の分離に基づく。これらの試みは、例えば、EP1301457A2(特許文献6)、EP1558569A1(特許文献7)またはWO2009106474A2(特許文献8)に記載されている。

【0010】

A. C. Sanfiz等、Top. Catal. 50(2008)19~32(非特許文献5)は、MoVNbTe酸化物の水熱合成を記載する。これらの合成では、もっぱら可溶性化合物を起点とする。テルルの可溶性化合物としては、通常、テルル酸 $Te(OH)_6$ を使用する。最も慣用される酸化物テルル化合物 TeO_2 中では、テルルは、酸化数+4を有する。あいにく二酸化テルル(TeO_2)は、水溶性が低い。しかしながら、テルル酸中では、テルルが、酸化数+6を有する。つまり、テルル酸を製造する際には、テルルを高度に酸化する必要がある。慣用の合成は、過酸化水素を用いた酸化テルルの酸化によって行われ、それは、ラージスケールでは安全性の問題を伴うが、なぜなら、過酸化水素は自然分解して水および酸素へと不均化し得るからである。それゆえ、テルル酸を大量に製造するのは非常に困難である。

20

【0011】

MoVNbTe混合酸化物の合成において使用されるNb成分は、通常、シュウ酸ニオブアンモニウムである。それに対して、酸化ニオブは難溶性であるため、出発化合物としては条件付きでのみ適している。

30

【0012】

Watanabe(Applied Catal. A General、194~195(2000)479~485(非特許文献6))は、とりわけ、わずかに可溶性の前駆体、 MoO_3 、 V_2O_5 、および TeO_2 からの水熱合成を記載する。水熱合成は、公知の乾式法により製造される触媒と比べて、焼成後に2倍高い活性を有するアンモ酸化触媒用の前駆体をもたらす。固体反応によって製造される混合酸化物は、むしろ低い活性を示す。水熱合成によって製造された触媒のより高い活性が、とりわけ、より大きい表面積と関連することが提案された。

40

【0013】

つまり、テルル酸を使用しないMoVNbTe混合酸化物の合成も、明らかにより低コストである可能性がある。

【0014】

WO2005120702A1(特許文献9)は、本質的には、酸化物多金属材料の元素成分に関して、酸化物、酸化物水和物、オキシ酸、および水酸化物の群からなる出発原料のみを使用して、MoおよびVからなる多金属材料を水熱製造するための方法を記載し、出発原料中に含有される元素成分の部分は、最大酸化数未満の酸化数を有する。

【0015】

50

WO2013021034A1(特許文献10)は、a)モリブデン(Mo)、b)バナジウム(V)、c)ニオブ(Nb)、d)テルル(Te)、e)マンガン(Mn)およびコバルトを含み、マンガンおよびコバルトから選択される少なくとも1つの元素の、モリブデンに対するモル比が、0.01~0.2、より好ましくは0.02~0.15、特に好ましくは0.03:1~0.1:1の範囲にある、炭化水素を酸化および/または酸化的脱水素化、とりわけプロパンをアクリル酸へと選択酸化するための触媒材料に関する。炭化水素を酸化および/または酸化的脱水素化するための触媒、その触媒材料または触媒の使用、炭化水素を酸化および/または酸化的脱水素化するための触媒材料の製造方法、ならびにプロパンをアクリル酸へと選択酸化する方法がさらに記載される。

【0016】

10

WO2008068332A1(特許文献11)は、新規メソポーラス混合金属酸化物触媒、およびそれらの製造方法、ならびに炭化水素または部分酸化された炭化水素を酸化するための触媒としてのそれらの使用に関する。とりわけ、その開示は、少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つの異なる金属種を含有する(ただし、そのうちの少なくとも1つは遷移金属群に属する)メソポーラス混合酸化物触媒と、そのような触媒を製造するための、「中性テンプレート」ルートを介する製造ステップおよび本質的には無酸素の雰囲気中での300~700の間の温度における焼成ステップを含む方法と、酸化された炭化水素を製造するため、ならびにとりわけプロパンからアクリル酸およびアクリルニトリルへと選択酸化またはアンモ酸化するための酸化触媒としての、そのような触媒の使用とに関する。好ましい触媒は、元素Mo、V、TeおよびNbを含む。

20

【0017】

従来技術で記載されるM1相の合成に共通することは、出発材料の反応後に、M1相が、典型的には500を上回る、不活性ガス中での高温処理の枠内で初めて形成されることである(活性化)。本発明の枠内では、最終的な高温処理が省略される、高純度のM1相を調製するための合成方法が見出された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】EP318295A1

【特許文献2】EP608838A2

30

【特許文献3】JP H07-053414

【特許文献4】EP529853A2

【特許文献5】JP H07-232071

【特許文献6】EP1301457A2

【特許文献7】EP1558569A1

【特許文献8】WO2009106474A2

【特許文献9】WO2005120702A1

【特許文献10】WO2013021034A1

【特許文献11】WO2008068332A1

【非特許文献】

40

【0019】

【非特許文献1】T. Ushikubo、K. Oshima、A. Kayou、M. Hatano、Studies in Surface Science and Catalysis 112、(1997)、473

【非特許文献2】P. De Santo等、Z. Kristallogr. 219(2004)152

【非特許文献3】P. Botella等、Solid State Science 7(2005)507~519

【非特許文献4】J. S. Valente等、ACS Catal. 4(2014)、1292~1301

50

【非特許文献5】A. C. Sanfiz等、Top. Catal. 50(2008)19~32

【非特許文献6】Watanabe(Applied Catal. A General 1、194~195(2000)479~485

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

したがって、本発明の課題は、M1相およびできるだけ大きい比表面積を有する、モリブデン、バナジウム、テルルおよびニオブを含む混合酸化物材料(「MoVTNb混合酸化物」)を見出すことであった。さらに本発明の課題は、触媒材料として、アルカンの酸化にできるだけ高い活性を有するMoVTNb混合酸化物を見出すことであった。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

当該課題は、元素モリブデン、バナジウム、ニオブおよびテルルを含み、XRDにおいて、Cu-K線を使用した際、回折反射h、i、kおよびlを有し、それらのピークが回折角(2θ)26.2°±0.5°(h)、27.0°±0.5°(i)、7.8°±0.5°(k)および28.0°±0.5°(l)に位置する、混合酸化物材料であって、0.1cm³/gより大きい細孔容積を有することを特徴とする、混合酸化物材料によって解決される。

【0022】

20

本発明によるMoVTNb混合酸化物は、

a)モリブデン、バナジウム、ニオブ、およびテルルが酸化状態+4で存在する含テルル出発化合物、ならびにシュウ酸および少なくとも1つのさらに別のオキソ配位子を含有する、出発化合物の混合物を製造するステップ、

b)100~300の温度において出発化合物の混合物を水熱処理して、生成物懸濁液を得るステップ、

c)ステップb)から生じた生成物懸濁液中に含有されている混合酸化物材料を分離して乾燥するステップ、

を含む混合酸化物材料の製造方法によって製造される。

【0023】

30

出発化合物は、モリブデン、バナジウム、テルルおよびニオブを含有する、水熱合成の出発材料である(前駆体化合物)。これらの出発化合物は、それぞれ、元素モリブデン、バナジウム、テルルまたはニオブの1つまたは複数を含有する。

【0024】

含モリブデン出発化合物は、例えば、ヘプタモリブデン酸アンモニウムまたは三酸化モリブデンであり得、含バナジウム出発化合物は、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸バナジルまたは五酸化バナジウムであり得、含ニオブ出発化合物は、例えば、シュウ酸ニオブアンモニウムまたはシュウ酸ニオブまたは酸化ニオブであり得る。本発明による含テルル出発化合物は、例えば、二酸化テルルまたは式M_xⁿ⁺TeO₃(式中、n=1または2およびx=2/nであり、Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である)の化合物中のように、テルルが酸化状態+4で、つまりテルル(IV)カチオンとして存在する化合物、例えば、Na₂TeO₃のような化合物である。特に好ましくは、含テルル出発化合物は、任意の水和度で存在し得る二酸化テルルである。

40

【0025】

本発明による製造方法の利点は、低価格の不溶性酸化物、例えば、MoO₃、V₂O₅、Nb₂O₅およびTeO₂からのM1相の合成、ならびにシュウ酸と少なくとも1つのさらに別のオキソ配位子との組合せの合成が成功することである。さらに別のオキソ配位子(すなわち、シュウ酸以外)としては、ジカルボン酸およびジオール、ならびにそれぞれ1つのヒドロキシ基を有する、2つの隣接する炭素原子を有する有機化合物が特に適切であると判明した。さらに別のオキソ配位子として特に好ましいのは、クエン酸とグリコ

50

ールの混合物の使用である。

【0026】

シュウ酸は、好ましくは、出発化合物の混合物中において、 $1:0.01 \sim 1:1$ 、好ましくは $1:0.08 \sim 1:0.4$ 、さらに好ましくは $1:0.15 \sim 1:0.25$ というMo / シュウ酸比で存在するのが望ましい。

【0027】

さらに別の少なくとも1つのオキソ配位子またはさらに別のすべてのオキソ配位子は合わせて、好ましくは、出発化合物の混合物中において、 $1:0.01 \sim 1:1$ 、好ましくは $1:0.025 \sim 1:0.2$ 、さらに好ましくは $1:0.05 \sim 1:0.1$ というMo / オキソ配位子比で存在するのが望ましい。

10

【0028】

また驚くべきことに、本発明による合成は、水熱合成および乾燥後にすでに、 400 を超える温度でのエネルギー大量消費型高温処理を必要とせずにM1相をもたらす。本発明による合成の場合決定的なのは、この方法では、水熱合成後の窒素下での焼成が、文献とは異なり、必要でないことである。

【0029】

本発明によるM1相の合成のさらなる利点は、水熱合成による、出発原料の高い変換効率である。出発材料の化学量論が $Mo / V / Nb / Te = 1:0.22:0.1:0.1 \sim 1:0.3:0.17:0.17$ の範囲で変動する限り、Mo、V、NbおよびTeは、ほとんど完全にM1相に変換され、その結果、全ての金属のうち母液中に残るのは 100 ppm 未満である。

20

【0030】

M1相の可能な化学量論は、文献から十分公知であり、式 $Mo_a V_b Nb_c Te_x O_y$ (式中、 $a = 0.2 \sim 0.3$ 、 $b = 0.1 \sim 0.2$ 、 $c = 0.1 \sim 0.25$ であり、 x は金属(Mo、V、NbおよびTe)の酸化状態に応じて電荷平衡をもたらす大きさである)によって表すことができる。電荷を平衡にする大きさとする。

【0031】

好ましくは、合成中にアンモニウムイオンは存在しない。本発明による製造方法は、M1相を有するMoVNbTe混合酸化物の合成を可能にする。その際、乾燥後に、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ より大きい細孔容積、および $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、特に好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい、大きい比表面積を有するMoVNbTe混合酸化物を生成する。したがって、触媒用途には、一般に大きい細孔容積および大きい比表面積が望まれるため、本発明によるMoVNbTe混合酸化物は、特に触媒材料として適している。

30

【0032】

出発化合物の混合物は、好ましくは水性懸濁液として存在し、続いて水熱処理される。用語「水熱」は、主に、水の存在下ならびに高めた温度および/または高めた圧力下において、例えば、オートクレーブ中で触媒材料を製造するための反応条件に関する。その際、圧力は $5 \sim 30$ バール、好ましくは $10 \sim 27$ バールの範囲にあり得る。模範的な圧力範囲は、 $11 \sim 20$ バールである。

40

【0033】

水熱処理(ステップb))により、MoVNbTe混合酸化物を固体として含有する生成物懸濁液が得られる。本発明による方法では、本発明によるMoVNbTe混合酸化物である、懸濁液の固体のステップc)での分離を、1ステップまたは複数ステップの過程において、例えば、母液のろ別によって行うことができる。乾燥は、1ステップまたは2ステップにおいて、流動空気または静的空気中で行ってもよい。その際、第1の乾燥ステップは、好ましくは $60 \sim 150$ (特に好ましくは $80 \sim 120$)であり、第2の乾燥ステップは、 $200 \sim 400$ において行ってもよい。本発明による方法のステップc)は、洗浄、焼成(熱処理)、および/または粉碎の1ステップまたは複数ステップを付加的に含み得る。焼成は、空気中で、 $200 \sim 500$ 、好ましくは $250 \sim 350$

50

において行ってもよい。

【0034】

本発明によるMoVNbTe混合酸化物は、炭化水素を酸化および／または酸化的脱水素化(「ODH」)するため、とりわけエタンをエチレンへと酸化的に脱水素化するための触媒材料として使用できる。

【0035】

触媒または触媒材料は、本発明の方法により製造され、様々な様式で、市販触媒中で使用できる、MoVNbTe混合酸化物である。例えば、それを打錠によって触媒錠剤へと加工することができ、次に触媒錠剤を反応器内へと充填できる。

【0036】

好ましくは、本発明による方法により得られるMoVTenb混合酸化物は、さらなる焼成なしに、すなわち乾燥後、触媒材料として直接使用される。

【0037】

前記触媒材料は、適切なバインダと共に押出成形物(錠剤、成形体、ハニカム体等)へと加工することもできる。バインダとしては、当業者には周知であり適切と思われるすべてのバインダを使用できる。好ましいバインダは、とりわけ擬ペーマイトおよび珪質バインダ、例えば、コロイド状酸化ケイ素またはシリカゾルである。

【0038】

触媒材料は、他の成分、好ましくはバインダ、特に好ましくは有機バインダ、例えば、有機の接着剤、ポリマー、樹脂またはワックスと共に、ウォッシュコートへとさらに加工し、これを金属担体またはセラミック担体上へと塗布することができる。場合によっては、付加的な含浸ステップまたは焼成ステップを行ってもよい。

【0039】

本発明によるMoVNbTe混合酸化物は、例において触媒材料として使用されるため、実験の記載では、部分的には触媒と呼ばれる。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】例1からの本発明による触媒のX線回折図。

【図2】比較例1からの比較触媒のX線回折図。

【図3】活性化後の比較例2からの比較触媒のX線回折図。

【図4】活性化前の比較例2からの比較触媒のX線回折図。

【図5】例1による触媒の細孔分布。

【図6】比較例1による触媒の細孔分布。

【図7】比較例2による触媒の細孔分布。

【図8】エタンのODH反応における触媒の活性。

【図9】例2による触媒の細孔分布。

【図10】ODH反応における例2からの触媒の活性。

【発明を実施するための形態】

【0041】

図1の本発明による触媒のX線回折図(XRD)が、(2 θ) 26.2° \pm 0.5°(h)、27.0° \pm 0.5°(i)、7.8° \pm 0.5°(k)および28.0° \pm 0.5°(l)においてM1相の典型的な反射を有する(Cu-K α 線を使用した際)ことが見て取れる。これらの反射は、活性化によって処理された比較例(図2および図3)におけるよりも、より幅広い。このより広い幅は、より大きい比表面積を伴う、より小さい結晶子サイズによって説明される。図4では、活性化なしでは、面間隔を描写する、22.5°における反射のみ明らかに同定できることが分かる。活性化の後で初めて(図3)この触媒もM1相の典型的な反射を示す。

【0042】

特性分析方法：

本発明による触媒のパラメータを決定するために、以下の方法を使用する：

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

1 . B E T 表面積 :

D I N 6 6 1 3 1 に準拠する B E T 法により決定する。B E T 法に関する出版物は、J. Am. Chem. Soc. 60、309 (1938) にも見出される。測定は、S o r p t o m a t i c 1 9 9 0 装置を用いて、7 7 K において行った。測定前に、試料を 2 h、5 2 3 K において真空化した。B E T 法による、等温線の線形回帰は、 $p / p_0 = 0.01 \sim 0.3$ ($p_0 = 730$ トル) の圧力範囲で行った。

【 0 0 4 4 】

2 . N₂ - 細孔分布

細孔サイズ分布は、窒素吸着測定により、S o r p t o m a t i c 装置または T r i s t a r 3 0 0 0 装置を用いて 7 7 K において行った。測定前に、試料を 2 h、5 2 3 K において真空化した。吸着だけでなく脱着等温線も決定し、B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a 法 (B J H) による評価に用いた。

【 0 0 4 5 】

3 . 粉末 X 線回折法 (X R D)

X 線回折図を、粉末 X 線回折法 (X R D) およびシェラー式による評価により作成した。

【 0 0 4 6 】

回折図は、M e d i p i x P I X c e l 3 D 検出器を搭載した P A N a l y t i c a l E m p y r e a n で、 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ という角度範囲の - 幾何 (- G e o m e t r i e) で記録した。X 線管は、C u - K 線を生成した。C u - K 線は、入射 X 線の光線路における N i フィルターの使用により抑制したため、試料では、15.4 nm の波長を有する C u - K 線 ($E = 8.04778$ keV) のみが回折された。ソース側光線路の高さは、自動発散スリット (p r o g r a m m a b l e d i v e r g e n c e s l i t - P D S) を用いて、角度範囲全体にわたって、試料が 12 mm の長さで照射されるように調整した。検出器側の X 線の幅は、固定絞りにより、10 mm に限定した。水平発散は、0.4 rad のソーラスリットを使用して最小限に抑えた。検出器側光線路の高さは、ソース側の光線路と類似に、自動散乱防止スリット (p r o g r a m m a b l e a n t i - s c a t t e r s l i t - P A S S) を用いて、角度範囲全体にわたって、試料上の 12 mm の長さで反射された X 線が検出されるように調整した。

【 0 0 4 7 】

試料は、存在する量に応じて、アモルファスシリコンサンプルプレート上で、またはフラットベッドサンプルとして打錠するかのいずれか一方で作製した。

【 0 0 4 8 】

例示的实施形態:

例 1 :

100 mL の P T F E ビーカーに 2 回蒸留水 75 mL を入れて、モノエチレングリコール 177.8 mg を滴加してから、M o O₃ 5397.9 mg、V₂O₅ 1023.9 mg、T e O₂ 599.1 mg、N b₂O₅ · x H₂O (N b = 63.45 重量%) 549.5 mg、クエン酸 540.9 mg およびシュウ酸 338.3 mg を懸濁させた。テフロンビーカーに栓をして、特殊鋼製オートクレーブポンベ (E d e l s t a h l a u t o k l a v e n b o m b e) 内に移した。このポンベを圧密に閉め、190 °C へと予熱した炉の中の水平回転軸上に固定した。48 時間後に、オートクレーブポンベを、炉から取り出し、直ちに流水下で急冷し、続いて氷浴で 45 分間冷却した。

【 0 0 4 9 】

生じた生成物懸濁液を、ろ紙 (細孔幅 3 μm) を通してろ別し、固体を 2 回蒸留水 200 mL で洗浄した。

【 0 0 5 0 】

そのように獲得した生成物を、16 h、乾燥棚中で 80 °C において乾燥させてから、手動の乳鉢で細砕した。

10

20

30

40

50

【0051】

6.2 gの固体収量が達成された。生成物のBET表面積は、 $83.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、生成物は、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積、および図5に示す細孔分布を有した。

例2：

【0052】

80における16 hの乾燥の後、400において3 hのさらなる乾燥ステップを行った以外は、例1に記載した通り合成を行った。生成物のBET表面積は、 $59.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、生成物は、 $0.176 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積、および図9に示す細孔分布を有した。

【0053】

図10から、420において $9 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ 触媒 s}^{-1}$ のエチレン生成速度を有する触媒が、80で乾燥しただけの例1からの触媒(図8)とほぼ同じ活性を備えていたことが見て取れる。つまり、活性の損失は、400を超える温度範囲において初めて起こる。

比較例1：

【0054】

例1に記載した触媒を、管状炉中で熱処理(活性化)した。そのためには、乾燥させた固体1 gを、磁器製ボートに移して、その床がおよそ2 mmの高さの粉末で覆われるようにした。

【0055】

活性化は、600において2 h(加熱速度 $10^\circ/\text{分}$ N_2 ： $100 \text{ mL}/\text{分}$)を行った。この処理後、BET表面積は、 $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、生成物は、 $0.013 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積、および図6に示す細孔分布を有した。

比較例2：

【0056】

オートクレーブ(40 L)中に蒸留水3.3 Lを入れ、攪拌下に80へと加熱した。その間に、ヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物(HC Starck製)725.58 gを中に入れ、溶解した(AHM溶液)。3つの5 Lピーカー中で、それぞれ1.65 Lの蒸留水を、温度調節付きマグネチックスターラー上で攪拌しながら同じく80に加熱した。次いで、これらのガラスピーカーに、それぞれ、硫酸バナジル水和物405.10 g(GfE製、V含有量：21.2%)、シュウ酸ニオブアンモニウム185.59 g(HC Starck-Nb含有量：20.6%)およびテルル酸94.14 g(V溶液、Te溶液およびNb溶液)を添加して溶解した。

【0057】

続いてV溶液、次にTe溶液、最後にNb溶液を、蠕動ポンプを用いてAHM溶液中へと圧送した(圧送時間：V溶液： 190 rpm で4.5分、ホース直径： $8 \times 5 \text{ mm}$ 、Nb溶液： 130 rpm で6分、ホース直径： $8 \times 5 \text{ mm}$)。

【0058】

生じた懸濁液を、ここで10分間、80においてさらに攪拌した。沈殿時の攪拌器の速度は、 90 rpm であった。

【0059】

続いて、オートクレーブ中で窒素を加えて圧力をおよそ6 バールまで上昇させ、圧力下に N_2 がオートクレーブを貫流するまでドレンバルブを開くことによって、窒素で覆った(5分)。最後に、ベントバルブを介して、1 バールの残圧まで再び圧力解放した。

【0060】

水熱合成は、40 Lのオートクレーブ中、175において、20 h(加熱時間：3 h)、アンカースターラーを用いて 90 rpm の攪拌器速度で行った。

【0061】

合成後に、真空ポンプを利用して、青色帯フィルター(Blaubandfilter)でろ別し、フィルターケーキを蒸留水5 Lで洗浄した。

10

20

30

40

50

【0062】

乾燥棚中、80 において3日間乾燥させてから、インパクトミルで粉碎し、0.8 kgの固体収量を得た。

【0063】

焼成は、280 において4時間行った（加熱速度5 /分、空気：1 L /分）。

【0064】

活性化は、レトルト内で、600 において2 h、N₂ 流量下で行った（加熱速度5 /分 N₂：0.5 L /分）。

【0065】

生成物は、13 m² / g のBET表面積、0.055 cm³ / g の細孔容積、および図 10 7に示す細孔分布を有した。

比較例3：

【0066】

比較例2からの触媒を、280 における4 hの焼成後に直接使用した。窒素中での600 における2 hの活性化は行わなかった。

例3：

【0067】

例1ならびに比較例1および2からの触媒の、エタンの酸化的脱水素化（「ODH」）における触媒活性を、管型反応器（Rohrreaktor）中で、大気圧下、330～420 の温度範囲において調べた。それには、それぞれ25 mg（例1および比較例1 20）または200 mg（比較例2）の触媒（粒径150～212 μm）を、炭化ケイ素（粒径150～212 μm）により、質量比1：5で希釈した。触媒床の下側および上側に、それぞれ250 mgの同一粒径の炭化ケイ素でできた層を充填し、管型反応器の末端を、石英ウール栓で密封した。

【0068】

実験開始前に反応器を不活性ガスですすぎ、続いて50 sccmのヘリウム流中で330 へと加熱した。望みの温度に達してから1時間安定であった後に、反応ガス混合物へと切り替えた。

【0069】

入力ガス組成は、50 sccmの総体積流量においてC₂H₆ / O₂ / He = 9.1 / 9.1 / 81.8（v / v）であった。 30

【0070】

生成物ガス流の分析は、Haysep NカラムおよびHaysep Qカラム、分子ふるいカラム5A、ならびに熱伝導度検出器を装備したガスクロマトグラフで決定した。

【0071】

上記の条件下でのエチレン生成速度を図8に示す。

【0072】

触媒活性は、触媒質量に対して標準化され、可溶性前駆体化合物からなる従来技術による触媒（比較例2）は、最も低い活性を示す。比較例1はこの特許の新規な方法によって製造されたが、さらに600 において焼成された。最終的な高温処理を行わない本発明 40による触媒が、触媒として最も高い活性を示す。

【0073】

【表 1】

表1:

	BET [m ² /g]	細孔容積[cm ³ /g]
例1	83.3	0.2
例2	59.0	0.176
比較例1	7.3	0.013
比較例2	13	0.055
比較例3	(69) (ほぼアモルファス)	

【0074】

表1は、本発明による触媒のBET表面積および細孔容積を比較例と比較する。

なお、本願は特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

1. 元素モリブデン、バナジウム、ニオブおよびテルルを含み、XRDにおいて、Cu-K線を使用した際、回折反射 h 、 i 、 k および l を有し、それらのピークが回折角(2θ) $26.2^\circ \pm 0.5^\circ$ (h)、 $27.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (i)、 $7.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (k) および $28.0^\circ \pm 0.5^\circ$ (l) に位置する混合酸化物材料であって、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ より大きい細孔容積を有することを特徴とする、混合酸化物材料。

2. $30 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有することを特徴とする、上記1に記載の混合酸化物材料。

3. $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 超の、 10 nm より小さい細孔の容積を有することを特徴とする、上記1または2に記載の混合酸化物材料。

4. モル比 $\text{Mo}:\text{Te}$ 1:1 であり、モル比 $\text{Mo}:\text{Nb}$ 1:1 であることを特徴とする、上記1～3のいずれか一つに記載の混合酸化物材料。

5. a) モリブデン、バナジウム、ニオブ、およびテルルが酸化状態 +4 で存在するテルル含有出発化合物、ならびにシュウ酸および少なくとも1つのさらに別のオキソ配位子を含有する、出発化合物の混合物を製造するステップ、

b) $100 \sim 300$ の温度において出発化合物の混合物を水熱処理して、生成物懸濁液を得るステップ、

c) ステップb) から生じた生成物懸濁液中に含有されている混合酸化物材料を分離して乾燥するステップ、

を含む、上記1～4のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の製造方法。

6. テルル含有出発化合物が、二酸化テルルまたは式 M_xTeO_3 (式中、 $n=1$ または 2 および $x=2/n$ であり、 M は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である) の化合物であることを特徴とする、上記5に記載の方法。

7. 出発化合物の混合物が、水性懸濁液として存在することを特徴とする、上記5または6に記載の方法。

8. 出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてジカルボン酸、ジオール、または隣接位に2つのヒドロキシ基を有する別の化合物を含むことを特徴とする、上記5～7のいずれか一つに記載の方法。

9. 出発化合物の混合物が、三酸化モリブデンを含むことを特徴とする、上記5～8のいずれか一つに記載の方法。

10. 出発化合物の混合物が、五酸化バナジウムを含むことを特徴とする、上記5～9のいずれか一つに記載の方法。

11. 出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてクエン酸を含むことを特徴とする、上記5～10のいずれか一つに記載の方法。

12. 出発化合物の混合物が、さらに別のオキソ配位子としてクエン酸とグリコールとを含むことを特徴とする、上記5～11のいずれか一つに記載の方法。

13. エタンからエテンへの酸化的脱水素化のための触媒材料としての、上記1～4のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の使用。

10

20

30

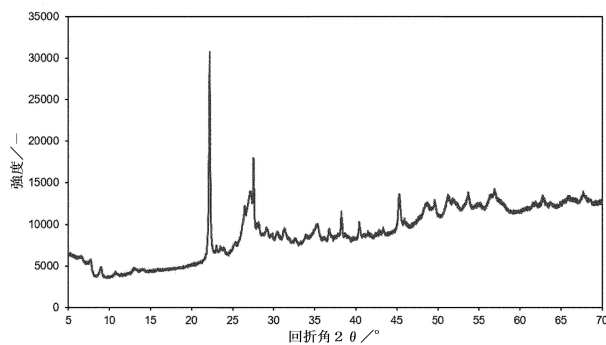
40

50

14. プロパンをアクリル酸へと酸化するための触媒材料としての、上記1～4のいずれか一つに記載の混合酸化物材料の使用。

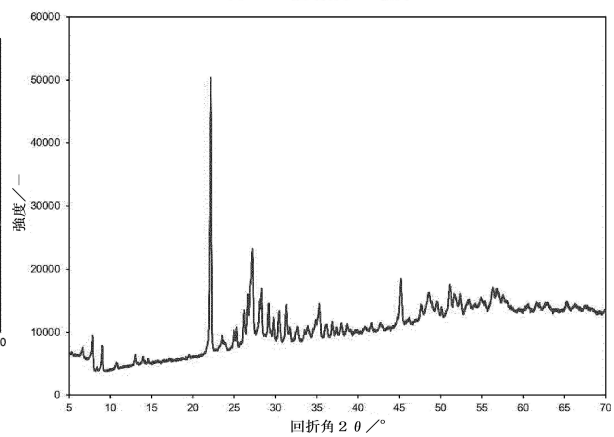
【図1】

図1：X線回折図 例1



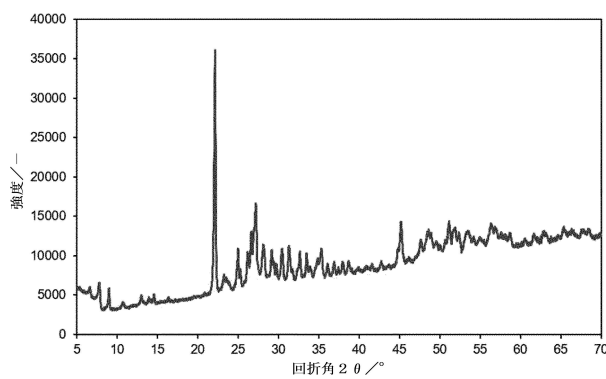
【図3】

図3：X線回折図 比較例2



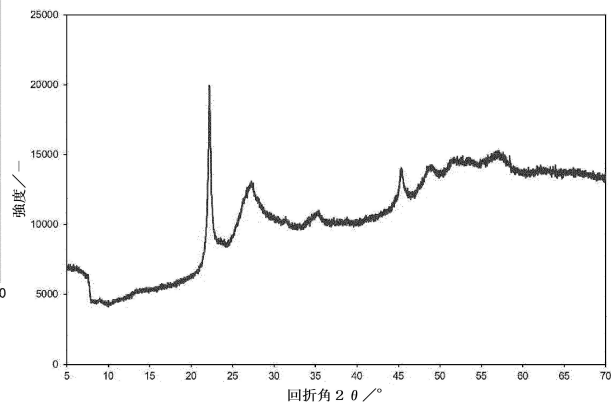
【図2】

図2：X線回折図 比較例1



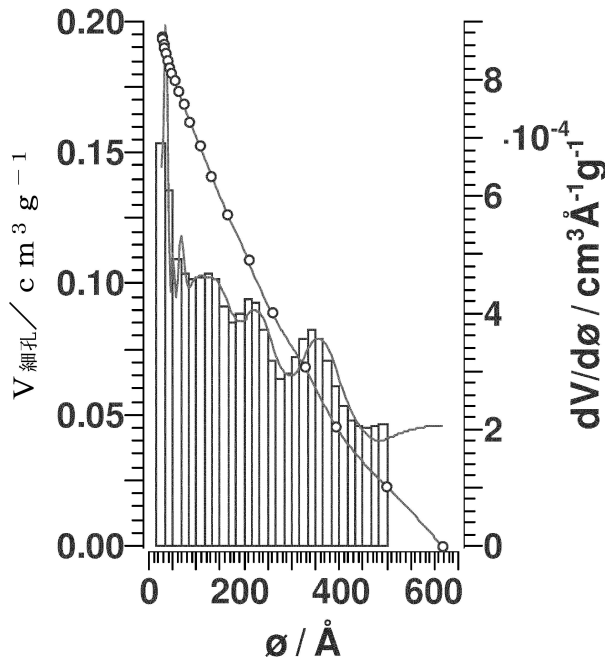
【図4】

図4：X線回折図 比較例2、活性化前



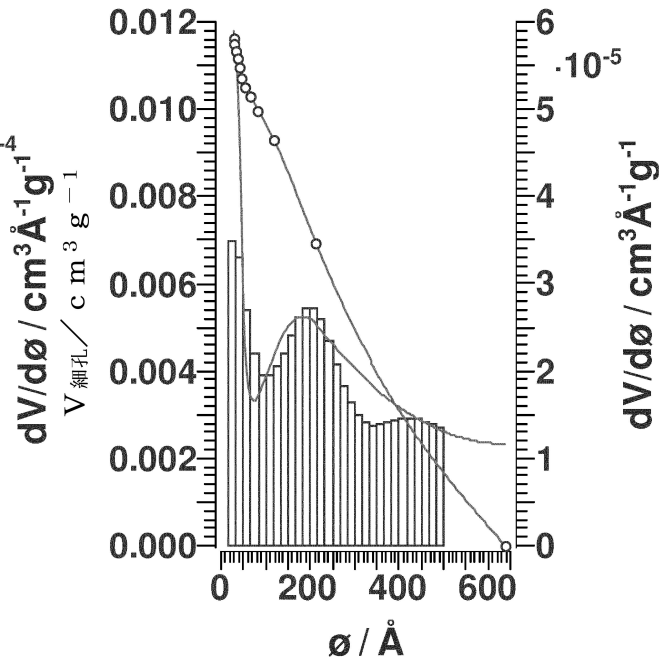
【図 5】

図 5 : 細孔分布 例 1



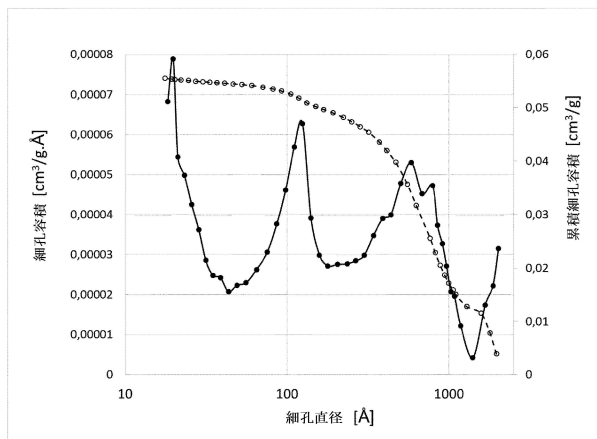
【図 6】

図 6 : 細孔分布 比較例 1



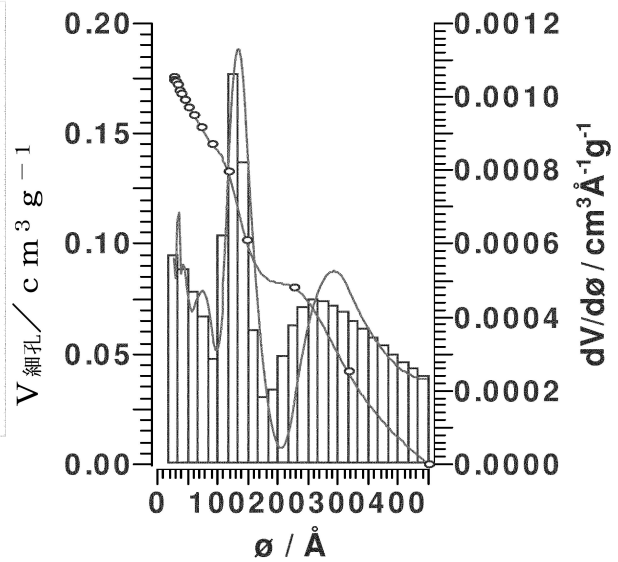
【図 7】

図 7 : 細孔分布 比較例 2 :



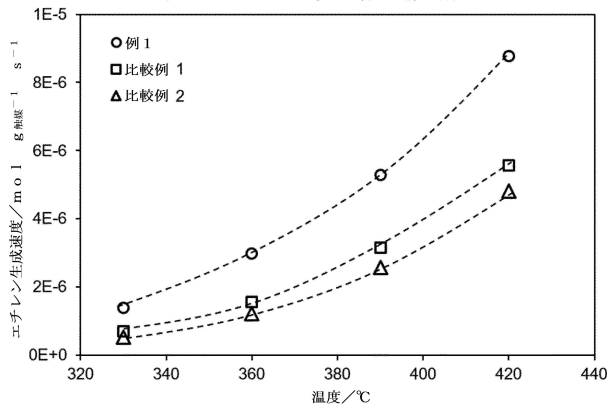
【図 9】

図 9 : 例 2 の細孔分布 :



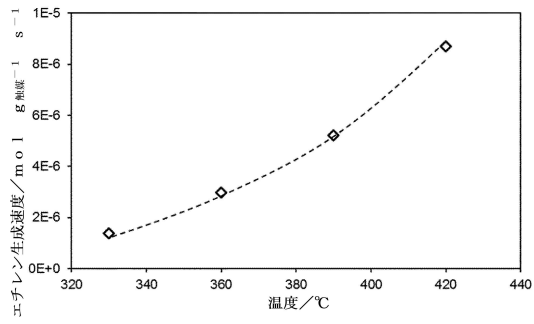
【図 8】

図 8 : エタンの ODH 反応の際の触媒の活性



【図 10】

図 10 : ODH反応における例 2 からの触媒の活性



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 5/48 (2006.01) C 0 7 C 5/48
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 メストル・ゲルハルト
 ドイツ連邦共和国、8 0 9 3 5 ミュンヒェン、エバーエッセンストラーセ、7 1
- (72)発明者 ヴァニンガー・クラウス
 ドイツ連邦共和国、8 3 0 5 9 コルバーモール、アム・エーグルゼー、2
- (72)発明者 メルツァー・ダニエル
 ドイツ連邦共和国、8 0 3 3 9 ミュンヒェン、ゲーロルトストラーセ、3 0 アー
- (72)発明者 サンチェス・サンチェス・マリア・クルツ
 ドイツ連邦共和国、8 0 4 6 9 ミュンヒェン、ドライミュレンストラーセ、4
- (72)発明者 ツェグラコヴァ・ユリア
 ドイツ連邦共和国、4 5 4 7 6 ミュンヒェン、ハイデストラーセ、9 3
- (72)発明者 レルヒャー・ヨハネス
 ドイツ連邦共和国、8 5 5 2 1 オットブルン、アーダルベルト・シュティフター・ストラーセ、
 3 9

審査官 中田 光祐

- (56)参考文献 特表2 0 0 7 - 5 3 5 5 1 1 (J P , A)
 米国特許出願公開第2 0 1 5 / 0 1 4 8 5 6 3 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第2 0 1 4 / 0 3 3 6 4 1 1 (U S , A 1)
 国際公開第2 0 1 6 / 1 5 2 9 6 4 (W O , A 1)
 特開2 0 0 0 - 1 4 3 2 4 4 (J P , A)
 Topics in Catalysis , 2 0 0 8 年 , Vol. 50 , pp. 19-32

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 1 B 1 9 / 0 0
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 3 / 0 4
 C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)