

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-511259  
(P2014-511259A)

(43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
B01J 23/62 (2006.01)	B01J 23/62	Z	4G169
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10	301J	4H006
B01J 37/00 (2006.01)	B01J 37/00	F	4H039
B01J 37/02 (2006.01)	B01J 37/02	101C	
B01J 37/08 (2006.01)	B01J 37/08		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-549930 (P2013-549930)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア BASF SE ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf en, Germany
(86) (22) 出願日	平成24年1月23日 (2012.1.23)	(72) 発明者	100100354 弁理士 江藤 聰明 ハンネマン, シュテファン ドイツ、68165 マンハイム、シュヴ ェツィンガー シュトラーセ 56
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月17日 (2013.9.17)		
(86) 國際出願番号	PCT/IB2012/050303		
(87) 國際公開番号	W02012/101567		
(87) 國際公開日	平成24年8月2日 (2012.8.2)		
(31) 優先権主張番号	11151958.3		
(32) 優先日	平成23年1月25日 (2011.1.25)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】噴霧火炎熱分解からの触媒担体、及び自燃式のプロパンの脱水素用触媒

## (57) 【要約】

二酸化ジルコニウム及び任意に酸化ケイ素を含む触媒担体粒子の製造方法であって、

( i ) 二酸化ジルコニウムの前駆体化合物及び任意に酸化ケイ素の前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、

( i i ) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

( i i i ) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

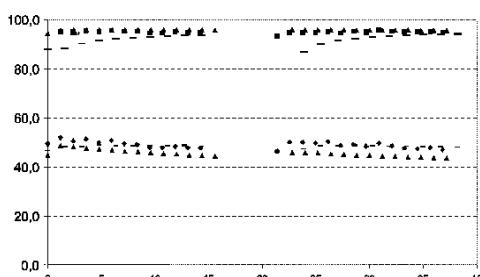
( i v ) 热分解を実行する工程、及び

( v ) 热分解ガスから生成される触媒担体粒子を分離する工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【選択図】図 1

Figur 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

二酸化ジルコニウム及び任意に酸化ケイ素を含む触媒担体粒子の製造方法であって、  
 ( i ) 二酸化ジルコニウムの前駆体化合物及び任意に酸化ケイ素の前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、  
 ( i i ) 溶液をエアロゾルに変換する工程、  
 ( i i i ) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、  
 ( i v ) 热分解を実行する工程、及び  
 ( v ) 热分解ガスから生成される触媒担体粒子を分離する工程、  
 を含むことを特徴とする製造方法。

10

**【請求項 2】**

熱分解領域が火炎により加熱される請求項 1 に記載の製造方法。

**【請求項 3】**

二酸化ジルコニウムの前駆体化合物が、2 - エチルヘキサン酸ジルコニウム(IV)を含む請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

**【請求項 4】**

二酸化ケイ素の前駆体化合物が、ヘキサメチルジシロキサンを含む請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 5】**

二酸化ジルコニウムの前駆体化合物が、ジルコニウム(IV)プロポキシレートを含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

20

**【請求項 6】**

一以上の前駆体化合物を、酢酸、エタノール、及び水の混合物に溶解させる請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 7】**

一以上の前駆体化合物を、キシレンに溶解させる請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の製造方法。

**【請求項 8】**

熱分解を、900 ~ 1500 で実行する請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法。

30

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の製造方法により得られる触媒担体粒子。

**【請求項 10】**

白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素の化合物を二酸化ジルコニウム含有の担体上に含む触媒粒子の製造方法であって、

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の工程 ( i ) ~ ( v ) を有し、

さらに、

( vi ) 白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素の化合物を含有する一種以上の溶媒で、生成された触媒担体粒子を含浸する工程と、

( vii ) 含浸された触媒担体粒子を乾燥及び焼成する工程と、

を有することを特徴とする製造方法。

40

**【請求項 11】**

請求項 10 に記載の製造方法により得られる触媒粒子。

**【請求項 12】**

0.05 ~ 1 質量% の Pt、及び 0.05 ~ 2 質量% の Sn を含有する請求項 11 に記載の触媒粒子。

**【請求項 13】**

比表面積が 20 ~ 70 m<sup>2</sup> / g である請求項 11 又は 12 に記載の触媒粒子。

**【請求項 14】**

30 ~ 99.5 質量% の ZrO<sub>2</sub> 及び 0.5 ~ 2.5 質量% の SiO<sub>2</sub> を担体として含み

50

、並びに担体の質量に対して0.1~1質量%のPt、0.1~10質量%のSn、La及び/又はCsを含み、

少なくともSn、及び少なくともLa又はCsを含有する請求項11~13の何れか1項に記載の触媒粒子。

**【請求項15】**

請求項11~14の何れか1項に記載の触媒粒子を、脱水素触媒として使用する方法。

**【請求項16】**

プロパンからプロペンへの脱水素化、又はブタンからブテンへの脱水素化用に触媒粒子を使用する、請求項15に記載の使用方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、酸化触媒担体及びこれから製造される触媒粒子、その製造方法、及び脱水素触媒として該触媒粒子を使用する方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

含浸法又は噴霧乾燥によって脱水素触媒を製造することは公知である。これらの方では、触媒活性金属が含浸法により酸化物担体又はケイ酸担体上に施されるか、或いは触媒が、共沈酸化物の前駆体を噴霧乾燥させることによって製造される。

**【0003】**

特許文献1(DEX-A196 54 391)には、実質的に単斜晶のZrO<sub>2</sub>にPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びSn(OAc)<sub>2</sub>の溶液を含浸させることにより、又はZrO<sub>2</sub>に第1のPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶液を含浸させ、その後、第2のLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の溶液を含浸させることにより、脱水素触媒を製造する方法が記載されている。含浸された担体は乾燥され、次いで焼成される。このようにして得られた触媒は、例えばプロパンをプロペンに脱水素化するための脱水素触媒として使用される。

**【0004】**

触媒担体は、ゾルゲル法、塩の沈殿、対応する酸の脱水、乾燥混合、スラリー、又は噴霧乾燥により通常の方法で製造される。例えば、ZrO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>混合酸化物の製造のために、一般式ZrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>Oの高含水量の第1の酸化ジルコニウムが、好適なジルコニウム含有前駆体の沈殿により製造可能である。

**【0005】**

ジルコニウムの好適な前駆体は、例えば、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ZrOCl<sub>2</sub>、又はZrCl<sub>4</sub>である。実際の沈殿は、例えばNaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及びNH<sub>3</sub>等の塩基を添加することによって行われ、例えばEP-A0849224に記載されている。

**【0006】**

ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>混合酸化物を製造するための、ジルコニウム含有前駆体は、ケイ素含有前駆体と混合することができる。SiO<sub>2</sub>用の非常に適した前駆体は、例えば、Ludox(商標)等の水含有ゾルである。2種の成分が、例えば単純な機械的混合又は噴霧塔における噴霧乾燥により混合される。

**【0007】**

噴霧火炎熱分解によって金属触媒を製造する公知の方法が、Pisduangnawakijらによる「App lied Catalysis A: General 370 1-6, 2009」に記載されている。当該文献において、キシレン中に担体としての、白金及びスズの前駆体化合物、並びに酸化アルミニウムの前駆体化合物を含有する溶液をエアロゾルに変換し、これを、熱分解反応器内において前駆体化合物の分解温度より高い温度で、不活性キャリアガス中で処理し、その後、生成された金属微粒子をキャリアガスから分離する。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

10

20

30

40

50

【0008】

【特許文献1】DE-A 196 54 391

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Applied Catalysis A: General 370

1 - 6 , 2009

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、費用及び時間の削減された脱水素触媒の製造方法を提供することである。ここで、得られた脱水素触媒は、含浸法や噴霧乾燥によってのみ製造される従来の触媒と比較して、活性及び選択性の点で同等であるべきである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、二酸化ジルコニウム及び任意に酸化ケイ素を含む触媒担体粒子の製造方法であって、

(i) 二酸化ジルコニウムの前駆体化合物及び任意に酸化ケイ素の前駆体化合物を含有する溶液を調製する工程、

(ii) 溶液をエアロゾルに変換する工程、

(iii) エアロゾルを、直接的又は間接的に加熱された熱分解領域に供給する工程、

(iv) 热分解を実行する工程、及び

(v) 热分解ガスから生成される触媒担体粒子を分離する工程、

を含む製造方法により解決される。

20

【0012】

酸化物を生成する前駆体化合物は、エアロゾルとして熱分解領域に供給される。熱分解領域に供給されるエアロゾルは、全ての酸化物を生成する前駆体化合物を含有するただ一種の溶液の噴霧によって得られることが好ましい。このようにして、生成された粒子の組成が常に均一且つ一定となる。エアロゾルに変換すべき溶液の調製の際ににおいて、個々の成分は、溶液中に含まれる酸化物を生成する前駆体が、溶液の噴霧に至るまでに相互に並んで均一に溶解されるように選択される。また、酸化物を生成する前駆体を含むものとして数種類の溶液を用いるようにしても良い。溶液は、極性溶媒及び非極性溶媒であっても良く、またはこれらの混合物であっても良い

30

【0013】

熱分解領域において、酸化物前駆体の分解及び/又は酸化が、酸化物を生成しつつ実行される。熱分解により、一般に、球状粒子の比表面積の変化をもたらす。

【0014】

熱分解領域内の温度は、通常、500~2000 の間の酸化物を生成するための十分な温度である。熱分解は、好ましくは900~1500 の温度で実行される。

【0015】

熱分解反応器を、例えば電気炉を用いて、外部から間接的に加熱しても良い。間接的な加熱において要求される外部から内部への温度勾配により、炉は熱分解に必要な温度よりもはるかに高温となるはずである。間接的な加熱は、熱的に安定な炉材と高価な反応器の構成を必要とするが、必要なガスの総量は炎式炉の場合よりも小さい。

40

【0016】

好ましい実施の形態では、熱分解領域は、火炎によって加熱される(火炎噴霧熱分解)。そして、熱分解領域は、点火装置を備える。好ましくは水素、メタン、エチレンが使用されるが、直接加熱するために通常の可燃性ガスが使用される。ガスの総量に対する可燃性ガス量の比率を調節し、必要に応じて、熱分解領域の温度を調整することができる。ガスの総量を低量に保ちつつもできるだけ高い温度を実現するために、可燃性ガスの燃焼用O<sub>2</sub>源として空気の代わりに純水な酸素を熱分解領域に供給することができる。また。ガ

50

スの総量には、エアロゾル用のキャリアガス及びエアロゾルの気化した溶媒分が含まれる。熱分解領域に供給されるエアロゾルは、好ましくは、火炎に直接供給される。一般に空気はエアロゾル用のキャリアガスとして好ましいが、窒素、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、又は水素、メタン、エチレン、プロパン若しくはブタン等の可燃性ガスを使用することも可能である。

## 【0017】

本発明に係る方法の他の実施の形態では、熱分解領域が放電プラズマ又は誘導プラズマによって加熱される。

## 【0018】

火炎噴霧熱分解装置は、一般に、噴霧されるべき液体用の貯蔵容器、キャリアガス、可燃性ガス、及び酸素含有ガス用の供給管、中央エアロゾルノズル、並びにこの周囲に配置された環状バーナー、並びにフィルターエレメント、固体放出装置、及び排気ガス用の出口を有する気相固相分離器を含む。粒子は、クエンチガス、例えば窒素又は空気を用いて冷却される。

10

## 【0019】

温度状態を調製するために、燃焼空間（好ましくは管状である）は断熱される。

## 【0020】

熱分解生成物として、熱分解ガスが得られる。この熱分解ガスは、比表面積が変化している球状粒子を含む。得られた粒子のサイズ分布は、特に、熱分解領域に供給されるエアロゾルの液滴分布及び使用される溶液の濃度から直接的に生じるものである。

20

## 【0021】

熱分解ガスから粒子を分離する前に、粒子が共に焼結されることを防止するために熱分解ガスが冷却される。従って、熱分解領域は、熱分解反応器の燃焼空間に隣接する冷却領域を有することが好ましい。使用されるフィルターエレメントに応じて、その中に含まれる熱分解ガス及び触媒粒子を100～500の温度まで冷却することが、一般的に要求される。約100～150まで冷却することが好ましい。熱分解ガスは熱分解領域を出た後、触媒粒子を含有し部分的に冷却される熱分解ガスが、熱分解ガスから粒子を分離するための装置（フィルターエレメントを有する）に導入される。冷却のために、クエンチガス、例えば窒素、空気、又は水を含む空気が供給される。

## 【0022】

好適な二酸化ジルコニウムの前駆体化合物は、アルコレート、例えば、ジルコニウム(IV)エタノレート、ジルコニウム(IV)n-プロパノレート、ジルコニウム(IV)イソプロパノレート、ジルコニウム(IV)n-ブタノレート、及びジルコニウム(IV)t e r t -ブタノレートである。本発明の方法において好ましい実施の形態においては、好ましくはn-プロパノールにおける溶液としてのジルコニウム(IV)プロパノレートが、ZrO<sub>2</sub>前駆体化合物として使用される。

30

## 【0023】

他の好適な二酸化ジルコニウムの前駆体化合物は、カルボン酸塩、例えば、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、オクタン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ネオデカン酸ジルコニウム、及び/又はステアリン酸ジルコニウムである。本発明に係る方法の他の好ましい実施の形態においては、アセチルアセトン酸ジルコニウム(IV)が、前駆体化合物として使用される。

40

## 【0024】

一つの実施の形態では、前駆体化合物は、さらに二酸化ケイ素の前駆体化合物を含む。二酸化ケイ素の可能な前駆体は、オルガノシラン、及び低級アルコール又は低級カルボン酸とのSiC<sub>1-4</sub>の反応生成物である。また、上記オルガノシラン及び/又はSi-O-Si単位を有するシラノールの縮合物を使用することも可能である。シロキサンが好ましく用いられる。更に、SiO<sub>2</sub>を用いることも可能である。本発明の方法における好ましい実施の形態では、前駆体化合物は、シリカを生成する前駆体化合物としてヘキサメチルジシロキサンを含む。

## 【0025】

50

極性及び非極性の双方の溶媒混合物を、エアロゾル生成に必要な溶液の製造に用いることができる。

【0026】

好ましい極性溶媒は、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソ-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、n-プロパン、n-ブタノン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>カルボン酸、酢酸エチル、及びこれらの混合物である。

【0027】

本発明に係る方法の一つの好ましい実施の形態においては、一種以上の前駆体化合物、好ましくは全ての前駆体化合物を、酢酸、エタノール、及び水の混合物に溶解させる。この混合物は、好ましくは30~75質量%の酢酸、30~75質量%のエタノール、及び0~20質量%の水を含む。特に、アセチルアセトン酸ジルコニウム(IV)、及びヘキサメチルジシロキサンが、酢酸、エタノール、及び水との混合物に溶解される。

10

【0028】

好ましい非極性溶媒は、トルエン、キシレン、n-ヘプタン、n-ペンタン、オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチル、エチル若しくは酢酸ブチル、又はこれらの混合物である。5~15個の炭素原子を有する炭化水素又はこれらの混合物も好適である。キシレンが特に好ましい。

【0029】

特に、エチルヘキサン酸Zr(IV)、及びヘキサメチルジシロキサンスズをキシレンに溶解させる。

20

【0030】

噴霧熱分解により得られる触媒担体粒子は、36~70m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。

【0031】

そして、得られた触媒担体粒子を、白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素の化合物を含む一種以上の溶媒を用いて含浸させる。

30

【0032】

従って、本発明は、白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素の化合物を二酸化ジルコニウム含有の担体上に含む触媒粒子の製造方法であつて、

(i) 白金、スズ、並びにランタン及びセシウムから選択される一種以上の他の元素の化合物を含有する一種以上の溶媒で、生成された触媒担体粒子を含浸する工程と、

(ii) 含浸された触媒担体粒子を乾燥及び焼成する工程と、

を有する製造方法に関する。

【0033】

通常使用される前駆体化合物は、対応する酸化物に焼成することにより変換可能な化合物である。これは、例えば、水酸化物、カーボネート、オキサレート、アセテート、塩化物、又は混合された対応する金属の炭化水素塩が好適である。

【0034】

通常、脱水素活性成分を含浸によって施す。しかしながら、含浸に代えて、他の方法により脱水素活性成分を施しても良い。他の方法とは、例えば金属塩の前駆体の噴霧である。好ましくは、白金がH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>又はPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>として使用される。水及び有機溶媒の双方が、溶媒として好適である。水、並びにメタノール及びエタノール等の低級アルコールが特に適している。

40

【0035】

脱水素活性成分として貴金属を用いる場合、好適な前駆体は対応する貴金属ゾルである。この前駆体は、例えば、金属塩をPVP等の安定剤の存在下で還元剤を用いて還元することで得られる。この製造方法の詳細は、ドイツ特許出願19500366に記載されている。

【0036】

50

触媒中における脱水素活性成分としての白金の含有量は、0.01～5質量%、好ましくは0.05～1質量%、特に好ましくは0.05～0.5質量%である。

#### 【0037】

また、触媒は、0.01～10質量%、好ましくは0.05～2質量%の量で、少なくともスズを含む。好適なスズ化合物は、酢酸(II)スズ等、2-エチルヘキサン酸スズ等のカルボン酸塩、又はスズ(II)塩化物である。

#### 【0038】

好ましい実施の形態において、Ptの量は0.05～1質量%であり、Snの量は0.05～2質量%である。

#### 【0039】

また、活性質量部分として、少なくともセシウム又はランタンが含有されており、さらに以下の成分を含有していても良い。

#### 【0040】

- 0.1～10質量%の含有量のセシウム及び任意にカリウム。焼成により酸化物に変換し得る化合物、例えば、水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、又はギ酸塩を、セシウム酸化物、又はカリウム酸化物の前駆体として使用する。

#### 【0041】

- 0.1～10質量%の含有量のランタン及び任意にセリウム。ランタンを使用する場合、例えば、ランタンの酸化物(炭酸塩)、La(OH)<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、ギ酸ランタン、酢酸ランタン、及びシュウ酸ランタンが、セシウム酸化物又はカリウム酸化物の前駆体として使用される。

#### 【0042】

触媒担体上に活性成分を施した後に、好ましくは400～1000、好ましくは500～700、特に好ましくは550～650で焼成を実行する。

#### 【0043】

また、本発明は、本発明に係る方法によって得られる担体と触媒粒子に関するものである。これらは、好ましくは20～70m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。

#### 【0044】

好ましい実施の形態では、触媒粒子は以下の組成の比率、すなわち担体の質量に対して、30～99.5質量%のZrO<sub>2</sub>及び0.5～25質量%のSiO<sub>2</sub>を担体として含み、並びに担体の質量に対して0.1～1質量%のPt、0.1～10質量%のSn、La及び/又はCsを有する。なお、少なくともSn、及び少なくともLa又はCsは含まれる。

#### 【0045】

さらに、本発明は、水素化触媒又は脱水素触媒としての触媒粒子の使用に関する。例えば、ブタン及びプロパン等のアルカン、またエチルベンゼンが、脱水素化されることが好ましい。

#### 【0046】

プロパンからプロペンへの脱水素化用に、本発明に係る触媒を使用することが特に好ましい。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0047】

本発明は以下の実施例により、より詳細に説明される。

#### 【実施例】

#### 【0048】

#### 使用される化学物質

アセチルアセトン酸ジルコニウム：Zr(acac)<sub>2</sub>(98%)

ジルコニウム(IV)プロポキシド：Zr(OPr)<sub>4</sub>(1-プロパノール中70%)

ヘキサメチルジシロキサン(/HMDSO)(98%)

CsNO<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

$\text{KNO}_3$

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

酢酸(100%)とエタノール(96%)と水(脱イオン)の混合物

キシレン(BASF社製、異性体の混合物)

#### 前駆体化合物の溶液の調製

溶媒は、質量比  $\text{HOAc} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 4.6 : 4.6 : 1$  である。酢酸エタノール混合物を新たに調製した。Si、及びZr用の前駆体化合物をこの混合物に溶解した。

実施例における前駆体化合物の極性溶液の組成を表1に示す。

10

表1：極性混合物(キシレン)の前駆体化合物の溶液の組成

【0049】

【表1】

[g]	物質	純度[質量%]
374.40	エチルヘキサン酸Zr(IV)	97
10.11	ヘキサヘチレンジシロキサン	99

20

【0050】

火炎噴霧熱分解による触媒粒子の製造

前駆体化合物を含有する溶液を、2成分ノズルを介してピストンポンプを用い供給し、対応する量の空気を噴霧化した。対応する温度に到達させるために、エチレン空気混合物から、ノズルの周囲に配置された環状バーナーを介して与えられるサポートの炎を使用した。圧力降下が、1.1バールで一定に維持された。

火炎合成条件を表2に示す。

表2：火炎噴霧熱分解触媒の製造に関する実験パラメータ

【0051】

【表2】

30

溶媒	$c_{\text{Zr}}$ [mol/kg 溶液]	前駆体化合物の流量 [ml/h]	全ガス流 [l/h]	分散ガス流 [l/h]
キシレン	1	310	3500	1200

【0052】

バグハウスフィルタを粒子の分離のために使用した。これらのフィルタはフィルターバッグに5バールのサージ圧の窒素を施して洗浄することができた。

40

#### 火炎合成された担体の含浸

含浸を、EP 1074 301における実施例4と同様に行った。エタノールに  $\text{SnCl}_2$  及び  $\text{H}_2\text{PtC}_{16}$  を溶解させた溶液を、1~2mmの篩の  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$  担体に注いだ。余分な溶液をロータリーエバポレーター内で除去し、固体物質を乾燥及び焼成した。このため、 $\text{CsNO}_3$  及び  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  の水溶液を添加し、上澄みを除去した。乾燥及び焼成の後に、BET表面積が  $23\text{m}^2$  である触媒を得た。

#### 参照触媒

EP 1074 301の参照触媒は、9.5質量%の  $\text{ZrO}_2$ 、5質量%の  $\text{SiO}_2$ (担体)、0.5質量%の  $\text{Pt}$ 、1質量%の  $\text{Sn}$ 、3質量%の  $\text{La}$ 、0.5質量%の  $\text{Cs}$ 、

50

及び0.2質量%のK(担体の質量部に対する活性及び促進金属の量)から成るものであり、実施例4にしたがい湿潤化学的方法により製造される。担体は、ゾルゲル法にしたがい、沈殿によって得られた混合酸化物を噴霧乾燥することにより調製した。

#### 触媒の測定

プロパンの脱水素を約600で実行した。 $21\text{Nl/h}$ の全ガス量(内部標準として、 $20\text{Nl/h}$ のプロパン、 $1\text{Nl/h}$ の窒素)、 $5\text{g/h}$ の水を用いた。再生を次のように400で：2時間で $21\text{Nl/h N}_2 + 4\text{Nl/h}$ の空気；2時間で $25\text{Nl/h}$ の空気；1時間で $25\text{Nl/h}$ の水素：で実行した。

#### 【0053】

変換において、長期安定性及びプロパン生成の選択性を、触媒試験で調査した。火炎合成により得られた触媒は、含浸による触媒とともに、最適な操作条件において、プロパンからプロペンへの自熱脱水素化において48%の変換率及び95%の選択性を示した。

#### 【0054】

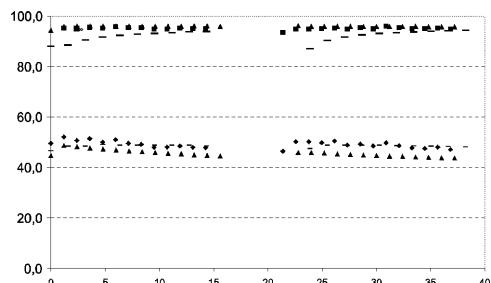
図1には、比較のため、沈殿及び噴霧乾燥により担体を備えた参照触媒(-)の活性及び選択性、並びにその担体が火炎合成(○)で得られるとともに、各々の場合、含浸により他の要素が施される本発明の触媒の活性及び選択性を示している。同一の組成(△)で火炎合成のみが行われた触媒についての結果も示した。時間を横軸にプロットし、プロパンからプロパンへの自熱脱水素化における変換率(40~50%)及び選択性(>80%)を縦軸にプロットした。

#### 【0055】

3つの触媒は相当の性能を有することが分かった。参照触媒は初期選択性が低かった。しかし、数週間の試験サイクルを経ると、本発明に係る触媒と同等となった。したがって、火炎合成による触媒、及び湿潤化学的に他の要素(本発明にしたがう)を施した火炎合成担体は、担体が噴霧乾燥によって生成された、時間の経った触媒のように振る舞った。

#### 【図1】

Figur 1



## 【国際調査報告】

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/050303
<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
<b>Siehe Beiblatt</b>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPC: B01J 32/-; B01J 23/-; C01G 25/-		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen WPI;EPODOC;CNKI;CNPAT; CATALY+, SUPPORT?, ZIRCONIUM, SILICON, PRECURSOR, AEROSOL, HEAT+, GAS, DIOXIDE, ZIRCONIUM DIOXIDE, SILICON DIOXIDE, PYROLYSIS, ZIRCONIUM, ETHYLHEXANOATE, PROPOXYLATE, ACID, ETHANOL, WATER, PLATINUM, TIN, LANTHANUM, CESIUM, Pt, Sn, SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , La, Cs, DEHYDROG+,		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN101433863A(CHINA PETRO-CHEM. CORP. et al.) 20 Mai 2009(20.05.2009) <b>Seite 3 Zeile 2 bis Zeile 20</b>	1-9
A	US6057030A(KANEBO LTD.) 02 Mai 2000(02.05.2000) <b>Spalte 3 Zeile 49 bis Spalte 5 Zeile 5</b>	1-16
A	CN1513600A(DING, Zhangyun) 21 Jul. 2004(21.07.2004) <b>Seite 1 Absatz 3 bis Absatz 7</b>	1-16
A	US3701805A(PFIZER INC.) 31 Okt. 1972(31.10.1972) <b>Spalte 2 Zeile 62 bis Spalte 5 Zeile 4</b>	
A	CN101204654A(RES. CENT. ECO. ENVIRONMENTAL SCI. ACAD. SIN.) 25 Jun.2008(25.06.2008) <b>Beispiel 1-8</b>	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>„A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung anzusehen ist</p> <p>„E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>„L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>„O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>„P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>„T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist</p> <p>„X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>„Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>„&amp;“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche  20 Sep. 2012(20.09.2012)		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>08 Nov. 2012 (08.11.2012)</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Fax:		Bevollmächtigter Bediensteter  Tel.:

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören			Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/050303
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN101433863A	20.05.2009	<b>Keine</b>	
US6057030A	02.05.2000	<b>Keine</b>	
CN1513600A	21.07.2004	<b>Keine</b>	
US3701805A	31.10.1972	DE2244839A FR2154445A JP48039430A GB1351552A JP56033380B	19.04.1973 11.05.1973 09.06.1973 01.05.1974 03.08.1981
CN101204654A	25.06.2008	<b>Keine</b>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/050303

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J 32/00(2006.01)i

B01J 23/56 (2006.01)i

C01G 25/02(2006.01)i

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2012/050303															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> See Supplement Box According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: B01J 32/-; B01J 23/-; C01G 25/-																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <u>WPI;EPODOC;CNKI;CNPAT; CATALY+, SUPPORT?, ZIRCONIUM, SILICON, PRECURSOR, AEROSOL, HEAT+, GAS, DIOXIDE, ZIRCONIUM DIOXIDE, SILICON DIOXIDE, PYROLYSIS, ZIRCONIUM, ETHYLHEXANOATE, PROPOXYLATE, ACID, ETHANOL, WATER, PLATINUM, TIN, LANTHANUM, CESIUM, Pt, Sn, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La, Cs, DEHYDROG+</u> .																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN101433863A(CHINA PETRO-CHEM. CORP. et al.) 20 May 2009(20.05.2009) page 3 line 2 to line 20</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US6057030A(KANEBO LTD.) 02 May 2000(02.05.2000) column 3 line 49 to column 5 line 5</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN1513600A(DING, Zhangyun) 21 Jul. 2004(21.07.2004) page 1 paragraph 3 to paragraph 7</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US3701805A(PFIZER INC.) 31 Oct. 1972(31.10.1972) column 2 line 62 to column 5 line 4</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN101433863A(CHINA PETRO-CHEM. CORP. et al.) 20 May 2009(20.05.2009) page 3 line 2 to line 20	1-9	A	US6057030A(KANEBO LTD.) 02 May 2000(02.05.2000) column 3 line 49 to column 5 line 5	1-16	A	CN1513600A(DING, Zhangyun) 21 Jul. 2004(21.07.2004) page 1 paragraph 3 to paragraph 7	1-16	A	US3701805A(PFIZER INC.) 31 Oct. 1972(31.10.1972) column 2 line 62 to column 5 line 4	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	CN101433863A(CHINA PETRO-CHEM. CORP. et al.) 20 May 2009(20.05.2009) page 3 line 2 to line 20	1-9															
A	US6057030A(KANEBO LTD.) 02 May 2000(02.05.2000) column 3 line 49 to column 5 line 5	1-16															
A	CN1513600A(DING, Zhangyun) 21 Jul. 2004(21.07.2004) page 1 paragraph 3 to paragraph 7	1-16															
A	US3701805A(PFIZER INC.) 31 Oct. 1972(31.10.1972) column 2 line 62 to column 5 line 4	1-16															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search  20 Sep. 2012(20.09.2012)	Date of mailing of the international search report  <b>08 Nov. 2012 (08.11.2012)</b>																
Name and mailing address of the ISA/CN  The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer  <b>WANG, Chunhui</b> Telephone No. (86-10)82245415																

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2012/050303
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101204654A(RES. CENT. ECO. ENVIRONMENTAL SCI. ACAD. SIN.) 25 Jun.2008(25.06.2008) Examples 1-8	1-16

Form PCT/ISA /210 (continuation of second sheet ) (July 2009)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational application No.  
PCT/IB2012/050303

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101433863A	20.05.2009	none	
US6057030A	02.05.2000	none	
CN1513600A	21.07.2004	none	
US3701805A	31.10.1972	DE2244839A FR2154445A JP48039430A GB1351552A JP56033380B	19.04.1973 11.05.1973 09.06.1973 01.05.1974 03.08.1981
CN101204654A	25.06.2008	none	

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2012/050303

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J 32/00(2006.01)i

B01J 23/56 (2006.01)i

C01G 25/02(2006.01)i

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J 37/04	1 0 2
B 0 1 J 32/00 (2006.01)	B 0 1 J 32/00	
C 0 7 C 5/333 (2006.01)	C 0 7 C 5/333	
C 0 7 C 11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

- (72)発明者 シュテュッツァー, ディーテル  
ドイツ、6 7 3 7 3 ドゥーデンホーフェン、カール ツィマーマン シュトラーセ 2 1
- (72)発明者 シントラー, ゲツ ペーター  
ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、クリストフ クレーヴェラート シュトラーセ 6 4
- (72)発明者 プファーブ, ペーター  
アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 1 2 2、シェーカー ハイツ、グリーン ロード 2 9 3 8
- (72)発明者 クライネ イエーガー, フランク  
ドイツ、6 7 0 9 8 バート デュルクハイム、ビルケンタール 2 5
- (72)発明者 グロースシュミット, ディルク  
ドイツ、6 8 2 5 9 マンハイム、アム ヴァルシュテッテル バーンホーフ 1 1
- F ターム(参考) 4G169 AA01 AA08 BA02A BA02B BA05A BA05B BA21C BA27C BB06A BB06B  
BC06A BC06B BC22A BC22B BC42A BC42B BC51A BC51B BC75A BC75B  
BD05A BD05B BE01C BE06C BE08C BE11C BE32C CB07 CB63 EA02Y  
EB18Y EC02X EC02Y FA01 FB05 FB14 FB30 FB34 FB57 FB63  
FC02 FC07 FC08 FC10  
4H006 AA02 AC12 BA02 BA04 BA08 BA11 BA26 BA55  
4H039 CA22 CG90