

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4974409号
(P4974409)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/28 (2006.01)
B O 1 J 23/30 (2006.01)
C O 7 C 2/02 (2006.01)
C O 7 C 4/06 (2006.01)
C O 7 C 5/27 (2006.01)

B O 1 J 23/28 Z
 B O 1 J 23/28 M
 B O 1 J 23/30 M
 B O 1 J 23/30 Z
 C O 7 C 2/02

請求項の数 36 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-568585 (P2000-568585)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月7日(1999.9.7)
 (65) 公表番号 特表2003-518429 (P2003-518429A)
 (43) 公表日 平成15年6月10日(2003.6.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/006581
 (87) 国際公開番号 W02000/013788
 (87) 国際公開日 平成12年3月16日(2000.3.16)
 審査請求日 平成18年7月19日(2006.7.19)
 (31) 優先権主張番号 98/11396
 (32) 優先日 平成10年9月9日(1998.9.9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 501094100
 ブーバイヤン・ペトロケミカル・カンパニ
 ー (ケイ・エス・シー)
 クウエイト国、13024・サファット、
 シヤーク・エリア、ハリジャ・コンプレッ
 クス、ファイフス・フロア (番地なし)
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100105393
 弁理士 伏見 直哉
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多価二官能性触媒及びこのような触媒の実現方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物又は金属酸化物の混合物 MO_2 からなり、MはMo及びWからなる群から選
 択され、該金属酸化物または金属酸化物の混合物は担体 TiO_2 上に堆積され、該 MO_2
 は対応する MO_3 酸化物のインサイチュ還元によって製造され、還元工程は少なくとも水
 素を含む気体流束下でMoに対しては $380^\circ C \sim 550^\circ C$ の温度及び／又はWに対しては
 $460^\circ C \sim 550^\circ C$ の温度で行われることを特徴とする、飽和及び／又は不飽和炭化水素
 の異性化、脱水素化、水素化及び／又は水素化分解用多価二官能性触媒。

【請求項 2】

担体上での還元によって得られた金属酸化物が WO_2 であることを特徴とする、請求項
 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

担体上での還元によって得られた金属酸化物が MoO_2 であることを特徴とする、請求
 項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

MO_2 にまで還元される金属酸化物 MO_3 が、それ自体、 TiO_2 の比表面積よりも支
 持体の比表面積が大きくなるように支持体の上に堆積されてよい担体 TiO_2 上に堆積さ
 れていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

該支持体が SiO_2 、 Al_2O_3 又はゼオライトからなる群から選択されることを特徴

10

20

とする請求項4に記載の触媒。

【請求項6】

還元工程が少なくとも6時間、0.010L/分～0.050L/分の流量で、90%～100%の体積の水素で行われることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の触媒。

【請求項7】

還元工程が0.030L/分の流量で99%の体積の水素で行われることを特徴とする請求項6に記載の触媒。

【請求項8】

還元が、水素及びこの触媒を使用する化学反応を受ける気体状炭化水素化合物を含有する気体状流束下で行われることを特徴とする請求項6又は7に記載の触媒。

10

【請求項9】

気体状炭化水素が、666.6Pa及び1999.8Paの範囲の分圧下で存在することを特徴とする請求項8に記載の触媒。

【請求項10】

気体状炭化水素が、799.9Paの分圧下で存在することを特徴とする請求項9に記載の触媒。

【請求項11】

酸化物 MO_3 が、 MO_2 に還元される前に担体上に原子層として堆積され、この還元工程が層の数に影響を有しないことを特徴とする請求項1～10の何れか1項に記載の触媒。

20

【請求項12】

担体の表面上に存在する MO_2 の原子層の数が、1～8個の範囲であることを特徴とする請求項11に記載の触媒。

【請求項13】

担体の表面上に存在する MO_2 の原子層の数が5個であることを特徴とする請求項12に記載の触媒。

【請求項14】

4.8重量%～24重量%の MoO_2 に相当する、5.4重量%～27重量%の MoO_3 を含有することを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載の触媒。

30

【請求項15】

5.7重量%～28重量%の WO_2 に相当する、6重量%～30重量%の WO_3 を含有することを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載の触媒。

【請求項16】

請求項1～15の何れか1項に記載の触媒を得る方法であって、
 ー1種又は多種の MO_3 酸化物と、 TiO_2 単独又は TiO_2 の比表面積よりも支持体の比表面積が大きくなるように支持体上に堆積された TiO_2 との機械的混合物を製造する工程、ここで該混合物は、5%～25%で変化する金属Mの量を含有し、MはMo又はWである、

ー前の工程で製造された混合物を粉砕する工程、及び
 ー酸化物 MO_3 をMoに対しては380～550℃の温度及び／又はWに対しては460～550℃の温度で、酸化物 MO_3 上に少なくとも水素を含有する気体流束を通過させることにより、対応する MO_2 酸化物に還元する工程を含むことを特徴とする方法。

40

【請求項17】

前記混合物が22%の金属Mの量を含有する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

460℃で酸化物 MO_3 を還元する、請求項16又は17に記載の方法。

【請求項19】

酸化物 MO_3 を堆積させる工程が、粉砕した MO_3 酸化物を、 TiO_2 又は TiO_2 の

50

比表面積よりも支持体の比表面積が大きくなるように支持体上に堆積された TiO_2 と機械的に混合することによって行われることを特徴とする請求項 16～18 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1～15 の何れか 1 項に記載の触媒を得る方法であって、
 ー粗製担体を洗浄し、続いて乾燥し、焼成する工程、
 ー得られた固体を粉碎し、次いでそれを篩い分けする工程、
 ー担体に金属 M 塩の溶液を含浸させることによって、 MO_3 酸化物を、 TiO_2 担体又は TiO_2 の比表面積よりも支持体の比表面積が大きくなるように支持体上に堆積された TiO_2 上に堆積させる工程、
 ー得られた生成物を焼成して、 MO_3 酸化物を生成させる工程、及び
 ー MO_3 酸化物上に、少なくとも水素を含有する気体流束を通過させることにより、M o に対しては $380 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度及び／又は W に対しては $460 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で MO_3 酸化物を対応する MO_2 酸化物に還元する工程を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 21】

510°C で MO_3 酸化物を対応する MO_2 酸化物に還元する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

$80 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ で変化する直径の粒子のみが、篩い分けに続いて保存されることを特徴とする請求項 20 又は 21 記載の方法。

20

【請求項 23】

金属 M 塩の含浸が、2～4 時間、 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で行われることを特徴とする請求項 20～22 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

金属 M 塩の含浸が 3 時間、 70°C の温度で行われることを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

WO_3 、次いで WO_2 を得るために、タングステン塩が使用されることを特徴とする請求項 20～24 の何れか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 26】

前記タングステン塩が $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

MoO_3 、次いで MoO_2 を得るために、モリブデン塩が使用されることを特徴とする請求項 20～24 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

前記モリブデン塩が $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

40

【請求項 29】

担体物質の含浸が、1～4 の範囲内である一定の pH で行われることを特徴とする請求項 20～28 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

担体物質の含浸が pH 2 で行われることを特徴とする請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

金属塩溶液が含浸される担体に対して過剰であり、過剰の溶液を、含浸の後で、 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で、10～14 時間、オープン内で蒸発させることを特徴とする請求項 20～30 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

前記過剰の溶液を、含浸の後で、 100°C の温度で、12 時間、オープン内で蒸発させ

50

ることを特徴とする請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

担体の表面上に存在する MO_3 の原子層の数が、1～8 の範囲であることを特徴とする請求項 1 6 ～ 3 2 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 4】

担体の表面上に存在する MO_3 の原子層の数が 5 であることを特徴とする請求項 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

請求項 1 ～ 1 5 の何れか 1 項に記載の触媒の使用であって、該触媒を、飽和炭化水素の異性化、水素化、脱水素化及び／又は水素化分解の反応で使用することを特徴とする使用

10

【請求項 3 6】

請求項 1 ～ 1 5 の何れか 1 項に記載の触媒の使用であって、該触媒を、モノ又はポリ不飽和炭化水素の異性化、脱水素化、水素化及び／又は水素化分解の反応で使用することを特徴とする使用。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、触媒の分野、特に不均一系触媒の分野に関する。

【0 0 0 2】

その目的は、 MO_2 形の金属酸化物を基礎とする触媒系である。

20

【0 0 0 3】

また、その目的は、触媒系を得る方法並びに化学工業、特に石油化学に於いて、飽和及び／又は不飽和有機化合物の、異性化、脱水素、水素化及び／又は水素化分解の反応のためのこれらの系の適用である。

【0 0 0 4】

化学工業に於いて、殆どの反応は、その機能が、経済的に有利である温度及び圧力の条件下で、これらの反応の進行を可能にすることである触媒によって促進される。

【0 0 0 5】

不均一系触媒反応又は（接触触媒反応）の分野に於いて、4 種の主な種類の触媒が公知である。即ち、

30

- －純粋の金属（遷移金属の 4 e、5 e 及び 6 e 周期）。
- －遷移金属の又は数個の安定な酸化状態を示す幾つかの重元素の酸化物。
- －周期表の二つの最初の列 I A 及び I I A からの金属の固体酸化物。
- －列 I I I B、I V B、V B からの軽金属及び非金属（酸性酸化物）。

【0 0 0 6】

これらの異なった種類内で、本発明者らは、この系を製造するそれらの手段によって二つの亜種類、即ち、バルク触媒及び担持触媒（即ち、その活性相が担体上に析出されている）とを区別することができる。

【0 0 0 7】

化学工業に於いては、一般的に、酸性酸化物（アルミナ、シリカ、しばしば混合物、ゼオライト）は、主として、有機分子の水和、異性化、アルキル化及び分解に触媒作用する。

40

【0 0 0 8】

ある種の酸化物は、同時に、レドックス反応及び酸塩基反応に触媒作用することができ、これらは二官能性触媒と呼ばれる（燃料の改質、ブタジエンの合成）。

【0 0 0 9】

特に石油化学工業に於いて、異性化工程で触媒を使用することによって、直接使用することができる高いオクタン価を有する炭化水素を得ることが可能になる。

【0 0 1 0】

しかしながら、上記の種類の反応のために現在使用されている触媒は、その幾つかは重

50

要なものである多数の不便さを尚も示している。

【0011】

実際に、公知の触媒の大部分には、白金、パラジウム又はイリジウムのような貴金属が含有されている。非常に少ないとしても公知の触媒中のこのような金属の含有量及びそれらを回収する際の困難さは、このような系の非常に高い価格を説明している。

【0012】

更に、これらの貴金属をもっと安価な金属によって置き換えて、新しい効率のよい触媒化合物を得ようとする研究は、現在まで如何なる現実に満足できる解決をも、もたらさなかった。

【0013】

特に、水素化分解及び異性化の項に於けるそれらの活性について公知である担持金属触媒は、貴金属を特に遷移金属の酸化物によって置換することについての研究の主題であった。

【0014】

しかしながら、これらの研究の終わりで提案された触媒の、転化、選択率、寿命及び回収能力の項に於ける物理化学的性能は、必ずしも工業的期待値までにならず、これらの新触媒の大部分は、しばしば限定された数の化合物のために及び特別の反応のために使用可能であるので、ますます不利である。更に、的確な目的を有する触媒の開発は、一般的に不確かで、長くそして費用がかかる。

【0015】

二官能性触媒が関係する限りでは、酸特性は、現在、通常酸又は塩素酸化アルミナ、最終的にゼオライトである担体によってもたらされ、一方、金属特性は、析出された金属によってもたらされることに注目しなくてはならない。二つの活性物質が存在しなくてはならないことは、また、これらの活性物質は異なっているのですます重要な問題になり、製造、高いコスト、物質間の非相溶性及びそれらの処理のような問題になる。

【0016】

炭化タングステン及び炭化モリブデンの広範囲の水素化分解特性は、A. K a t r i b r a、C a t . L e t t .、第38巻(1996年)第96頁によって明瞭に示され、酸素が存在すると、オキシ炭化物(o x y c a r b i d e) $W O_x C_y$ 形化合物の生成に至り、これはこれらの新しい系に異性化触媒作用特性を与えることが示された。

【0017】

これらの新しい系の、特にX線光電子分光法による同定によって、異性化特性を有する $W O_2$ 及び $M o O_2$ として活性種を同定することが可能になった(A. K a t r i b r a、J. E l e c t r o n . S p e c t r o . R e l a t . P h e n o m e n o n、第76巻(1995年)第195頁及びJ. C h i m . P h y s .、第94巻(1997年)第1923頁)。他方、オキシ炭化物種 $W O_x C_y$ の存在は排除された。また、W又はMo純粋金属は水素化分解特性を有し、他方、 $W O_3$ 及び $M o O_3$ 三酸化物は飽和炭化水素に関して触媒的に不活性であることが示された。

【0018】

アルミナ上に析出されたこれらの三酸化物についての或る研究(W. G r u n e r t r a、J. C a t .、第107巻(1987年)第522頁)によって、担体が、強い金属-担体相互作用の項で酸化物 $W O_3$ を安定化させることが示された。それ故、このような担体上で触媒活性の原因になる $W O_2$ を生成させることは困難である。

【0019】

異性化触媒に於いて、本発明者らは、この種類の触媒を特徴付けることを可能にする総括的技術的実験を記載しているM a r t i nの研究(C. M a r t i nら、C a t . L e t t .、第49巻(1997年)第235頁)を参照することができる。更に、V e r m a i r e及びV a n B e r g e (J. C a t .、第116巻(1989年)第309頁)は、彼らの研究を、とりわけpHの影響(これは、 $T i O_2$ の場合には $A l_2 O_3$ 上でもより重要ではない)を強調する異性化触媒の製造に向けた。また、彼らは、部位T i - O

10

20

30

40

50

—Ti形上での WO_3 の吸着の間の化学量論的比1:1を解明することを可能にする機構を提案し、彼らは、 TiO_2 上に析出された WO_3 の単層の重要性を示した。彼らによれば、このものは、それを含浸のために $\text{pH}=2$ の溶液の中に入れたとき TiO_2 上に蓄積し得るタングステンの最大量に相当する。しかしながら、Rondon、Howalla及びHerculsは、この最大量が含浸溶液の pH に依存することを証明した(Surf. Interface Anal.、第26巻(1998年)第329頁)。

【0020】

Yamaguchi、Tanaka及びTanabeの研究(J. Cat.、第65巻(1980年)第442頁)によって、彼らの研究で研究されたタングステンを基礎とする触媒の活性が、8% (モル) の WO_3 の初期含有量についての限界値に達したことが示された。この量は、実際には、以前に同定された単層の三倍に相当する。また、彼らは、活性を、2種の酸化物 TiO_2 及び WO_3 の混合の間に生じる酸性度に関連付けた。このルイス酸形の酸性度は、Tanabeらによって確立された理論に従って、タングステン上の正電荷の蓄積によって解明される(Bull. Chem. soc. Japan、第47巻(1974年)第1064頁)。それ故、水の存在下で、ブレンステッド酸性度を得ることが可能である。

【0021】

最後に、Hino及びArata(Bull. Chem. soc. Japan、第67巻(1994年)第1472頁)は、水酸化チタンに WO_3 を含浸させることによって固体超酸を製造した。タングステン種を含浸させた後で対応する水酸化物を焼成することによって、担体(TiO_2)が得られるので、これは実際には担体上の WO_3 の析出の問題ではない。異性化の反応のためのこれらの触媒の適用は、考慮されなかった。

【0022】

それ故、本発明によって解決すべき問題点は、安価で、反応時間内において安定な多価かつ有用な二官能性触媒を供給することからなる。

【0023】

この目的のために、その対象物は、 TiO_2 上に担持された MO_2 形相の存在によって特徴付けられた、多価二官能性触媒である。この MO_2 相は、対応する MO_3 酸化物(群)の還元によって得られる。この MO_2 酸化物を形成する金属(群)は、好ましくはW及びMoにより形成される群内で選択される。

【0024】

本発明は、非限定実施例として表わされ、同封物として添付される図を参照して説明される、好ましい製造に関する下記の説明によって、より良く理解されるであろう。

【0025】

図1は、略図方法で、その後の触媒の製造及び研究に向けられた反応器プラントの設備の実施例を表わす。

【0026】

図2は、2-メチルペンタン反応剤を使用する還元の時間の関数での、触媒C1及びC2の焼成した機械的混合物と焼成しなかった機械的混合物との活性の間の比較を示す線図を表わす。

【0027】

図3は、2-メチルペンタン反応剤を使用する触媒C4の活性レベル及び安定化を示す線図を表わす。

【0028】

本発明に従って、二官能性多価触媒は、担体 TiO_2 上に析出された MO_2 形の酸化物又は酸化物の混合物によって形成される。酸化物 MO_2 は、対応する MO_3 酸化物の還元によって得られる。

【0029】

MO_2 酸化物を形成する金属(群)は、好ましくは、W又はMoにより形成される群内で選択され、そうしてその担体上で還元によって得られた金属酸化物は、タングステンの

10

20

30

40

50

酸化物 WO_2 又はモリブデンの酸化物 MoO_2 である。勿論、上記のタングステンの酸化物とモリブデンの酸化物との間の混合物が可能である。

【0030】

驚くべき及び予想外の方法で、商業的酸化物である MO_3 及び MO_2 の初期状態の *in situ*での還元は、触媒活性を認めるために常に必要であることが見出された。実際に、商業的酸化物 MO_2 又は金属粉末Mで出発することによっても、表面上に存在する対応する三酸化物 MO_3 の一定の数の層が常に存在し、触媒活性を認めるために MO_2 にまで還元することが必要である。

【0031】

非限定実施例として、 WO_2 の異性化活性は、担持金属触媒と同様の方法で、この種の二官能性特徴によって解明することができる。

10

【0032】

実際に、この二酸化物は、酸性アルミナ上に担持された白金と同様に挙動し、 W^{4+} (WO_2) 種は、 W^{6+} とは反対に2個の遊離電子を有する。

【0033】

2個の遊離の上記の電子は、一方の側から、 WO_2 内の整列されたタングステン原子の間の σ 結合の形成に至る。他方で、これは、 WO_2 内の2個の隣接する部位内で2個のタングステン原子の間の π 結合の形成に至る。 π 電子の非局在化は酸化物への金属特性を獲得し、水素化及び／又は脱水素化並びに水素（水素分子 H_2 ）の解離の機能を可能にする。

20

【0034】

上記の電子は、X線及び紫外光電子分光法に於けるフェルミ準位での状態密度として認めることができる。それ故、 π 結合が存在するか否かに依存して、 WO_2 内の2個のW-W結合長さの存在の間を区別することが可能である。表面酸素原子のプロトン化は、物質内のブレンステッド酸部位の形成に至る。これらの酸性部位は、異性化機能、即ち炭化水素鎖の置換を可能にする。

【0035】

担体としての TiO_2 の選択は、本発明にとって必須であり、これは、本発明の触媒化合物に多数の重要な利点をもたらす。

【0036】

実際に、二酸化チタンは、僅かに異なった格子パラメーターを有する正方晶系構造を有するルチル及びアナターゼと呼ばれる、二つの結晶異形で存在する (A. D. Wadsl ey, rev. pure. Appl. chem.、第5巻(1955年)第165頁)。

30

【0037】

本発明者らは、 TiO_2 ルチル構造が WO_2 (変形ルチル構造) 結晶構造に相当することに注目した。それで、2種の酸化物、 TiO_2 及び WO_2 は、隣接する幾何学的パラメーターを有する非常に近い結晶構造を有する。

【0038】

本発明に従って、 MO_2 にまで還元された金属酸化物 (群) MO_3 を、 TiO_2 担体単独上に又は TiO_2 よりも大きい表面積を有する支持体上に担持された TiO_2 上に析出させることができる。

40

【0039】

本発明者らは、例えば、その表面積が $57\text{ m}^2/\text{g}$ のオーダーである TiO_2 を、金属酸化物、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 又はゼオライト (これらの担体の全ては、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ のオーダーの表面積を有する) の表面上に析出させることを明らかにする。

【0040】

酸化物 MO_3 の MO_2 への還元の手段による触媒の活性化は、本発明の必須要件である。

【0041】

実際に、最初に、金属、例えばタングステンは、全ての製造した触媒中で三酸化物 MO

50

MO_3 （触媒的に不活性）の状態が存在している。それで、これらは、触媒を活性化するために、 MO_3 から MO_2 への水素下での還元を必要とする。この還元工程は、接触反応器図 1 内で直接実現される。

【0042】

図 1 に於いて、使用する気体は、最初に、最後の微量の酸素を水に還元する第一トラップ 2 で循環することによって精製され、この水はゼオライトトラップで捕捉される。排出量は、チラン形 (t y l a n t y p e) の体積流量計 3 及び更に制御するためのブルックスの流量計 4 の助けで調節される。

【0043】

気体状流束は、先ず最初に、カタロメーター (c a t h a r o m e t e r) 5、5' の参照のコンパートメントを通して循環する。次いで、これは、例えば液体窒素によって冷却されている第二トラップ 6 を通って進み、その通過で、反応する炭化水素の最終注入。この方法で作られた混合物は、オープン 8 内に入れられた触媒 7 上を通過する。触媒上の通過は、それぞれオープン 8 の前及び後に配置された 2 個のカタロメーター 5、5' によってモニターされる。オープン 8 の出口で、加熱されたアダムス白金 10 を含有する水素化器は、不飽和炭化水素を飽和炭化水素に水素化することを可能にし、飽和炭化水素はガスクロマトグラフィーによって分析される。この還元反応の物理的パラメーター（温度及び圧力）は、サーモカップル T 及びマノメーター P によって測定される。

【0044】

本発明の有利な実現化は、この還元が、少なくとも水素を含有する気体状流束下で、380～550℃の温度で、少なくとも 6 時間、0.010 L/分～0.050 L/分の範囲、好ましくは 0.030 L/分であり、90%～100% の水素の範囲、好ましくは 99% の水素である体積を含有する気体流束で行われることである。これらの条件下で、触媒活性は 6 時間以内、安定である。

【0045】

実現化の他の方法に於いて、触媒活性が安定である還元温度を決定するために特に実際的であるものは、水素以外に、触媒上で反応するように進める気体状炭化水素反応剤を含有する気体状流束下で還元反応が行われることである。このような気体状炭化水素化合物の非限定例として、本発明者らは、2-メチルペンタン、n-ヘプタン、4-メチルペンテン-1 を挙げる。

【0046】

また、例として、気体状炭化水素は、666.6 Pa (5 トール) 及び 1999.8 Pa (15 トール) の範囲、好ましくは 799.9 Pa (6 トール) の分圧下で、混合物中に存在してよい。

【0047】

有利な方法に於いて、 MO_3 酸化物 (群) は、 MO_2 に還元される前に、担体物質上に原子層で析出されており、この反応は原子層の数に影響しない。

【0048】

選択率及び転化率の項目で最善の触媒結果を得るために、担体物質上に存在する MO_2 の原子層の数は、1～8 層の範囲、好ましくは 5 である。これは、実際には、4.8%～24% の MoO_2 の質量の当量である 5.4%～27% の MoO_3 の質量又は 5.7%～28% の WO_2 の質量に相当する 6%～30% の WO_3 の質量を含有する触媒に相当する。

【0049】

実現化の第一変形に従って、本発明に相当する触媒は、 MO_3 及び TiO_2 の単純な機械的混合物によって得られる。

【0050】

そこで、本発明に相当する第一取得方法に従って、本発明者らは下記の工程に従う。

【0051】

— 1 種又は数種の MO_3 酸化物と、 TiO_2 又は TiO_2 単独よりも大きい比表面積を

10

20

30

40

50

示す支持体上に析出された TiO_2 との機械的混合物を製造する工程。この混合物は、5%～25%の範囲内、好ましくは22%の金属M含有量を有する。

【0052】

－第一工程で得られた混合物を粉碎する工程。

【0053】

－好ましくは460℃で、少なくとも水素を含有する気体状流束を導入することによって、析出された MO_3 酸化物（群）を対応する MO_2 酸化物（群）にまで還元する工程。

【0054】

この方法に於いて、 MO_3 酸化物（群）を析出させる工程は、粉碎した MO_3 酸化物（群）を、 TiO_2 又は SiO_2 のような TiO_2 単独よりも大きい比表面積を示す支持体上に析出された TiO_2 と機械的に混合することによって実現される。

10

【0055】

本発明者らは、以下更に詳細に、 WO_3 を TiO_2 と機械的に混合することにより、本発明に従った触媒を得る方法の実施例を記載する。

【0056】

この触媒は、16時間焼成したタングステンの三酸化物とチタンの二酸化物（P25－デグッサ（Degussa））との混合物を、乳鉢内で粉碎することによって得られる。

【0057】

担体（ TiO_2 ）の特性化：

細孔体積＝0.0005 L/g

20

比面積＝50 m²/g

そのタングステンの含有量が、 TiO_2 上に析出した WO_3 の1原子層に相当する第一触媒C1を製造した。必要な WO_3 の量は、下記の表1に示される値に従って、 WO_3 の格子構造のパラメーターに基づいて決定する。

【0058】

【表1】

表1:触媒C1についての酸化物中の及び金属中の含有量

	質量[g]	酸化物中の最終含有量 (質量 % / 原子 %)	金属の質量 (W/Ti) [g]	金属中の含有量 (質量 %)
TiO_2	1	92.85 % / 97.5 %	0.599	55.66 %
WO_3	0.077	7.15 % / 2.5 %	0.061	5.6 %
合計	1.077	100 %		

30

【0059】

第二触媒C2は、触媒C1を16時間500℃で焼成することによって製造した。この焼成の処理は、後で記載する含浸に続く焼成の処理と同様である。これらの触媒の研究によって、この焼成工程の間に起こり得る変性、即ち、固相での種の焼結又は拡散（セラミック方式）を理解することが可能であった。

40

【0060】

本発明に従った触媒の実際的な好ましい実現化の第二方式に於いて、触媒は担体上に析出される。

【0061】

この製造方式に従った触媒を得るこの方法は、下記の工程によって特徴付けられる。

【0062】

－未処理担体を洗浄し、乾燥し、焼成する工程。

【0063】

－得られた固体を粉碎し、続いて篩い分けする（粒子サイズの分離）工程。

【0064】

50

—担体物質に、金属Mの1種又は数種の塩の溶液を含浸させることによって、 MO_3 酸化物（群）を、 TiO_2 又は TiO_2 単独よりも大きい比表面積を示す支持体上に析出された TiO_2 から作られた担体物質上に析出させる工程。

【0065】

—得られた生成物を焼成して、 MO_3 酸化物（群）を生成させる工程。

【0066】

— MO_3 酸化物（群）上に、少なくとも水素を含有する気体流束を導入することによる、好ましくは 510°C での MO_3 酸化物（群）の還元工程。

【0067】

好ましい方式に於いて、 $80\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する粒子のみが保存された。 10

【0068】

本発明に従って、金属Mの塩（群）の含浸は、2～4時間、好ましくは3時間、 $50^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲内、好ましくは 70°C の温度で行われる。

【0069】

本発明の他の特徴に従って、 WO_3 に次いで WO_2 を得るために、又は MoO_3 に次いで MoO_2 を得るために、タングステン又はモリブデンの塩（群）の1種、好ましくは、Wについて $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用することができる。

【0070】

20

以下更に詳細に説明するように、担体の含浸は、制御したpH下で又はそれ無しに行うことができる。他の場合に、本発明の他の特徴に従って、担体の含浸は、1～4の範囲内の一定のpH下で、好ましくは2に等しいpH下で起こる。

【0071】

尚更に詳細に説明する実現化の最も好ましい態様に従って、担体体積に対して過剰である塩溶液を、含浸の後で、 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ の範囲内、好ましくは 100°C の温度で、10～14時間、好ましくは12時間、オーブン内で蒸発させることが予知できる。

【0072】

本発明のこれらの取得方法の全てについて、担体上に析出された MO_3 酸化物の原子層の数は、1～8層の範囲、好ましくは5層であり、全ての触媒について、本発明に従った方法に於ける MO_2 酸化物（群）を形成する金属（群）は、好ましくはW及びMoにより形成される群内で選択される。 30

【0073】

乾燥含浸の公知の方法に於いて、処理された担体の細孔体積を正確に占める前駆体が溶液中に溶解される。使用する TiO_2 の小さい質量及び TiO_2 の小さい細孔体積（ $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ ）を考慮に入れる。過剰の溶液による含浸の技術を使用することによる触媒の新しい方法が、本発明で確立される。

【0074】

過剰の溶液による含浸のこのような方法は、Wang及びHallの研究（J. Cat.、第77巻（1982年）第232頁）に記載されている。これは、担体と接触した過剰の溶液（パラタングステン酸アンモニウム）を濾過することによる除去に存する。 40

【0075】

しかしながら、本発明者らは、十分に酸性であるpHで実現した含浸のみが、この仕事で研究された触媒生成物に関する意味のある触媒活性を認めることを可能にすることを見出した。

【0076】

本発明者らは、制御されないpHで湿潤含浸により担持されたタングステン触媒C3の製造方法の実施例を更に詳細に説明していく。

【0077】

この方法に於いて、前駆体を含有する溶液は、細孔体積単独よりも遥かに大きい体積を 50

占める。 WO_3 の1層又は5層を析出させるために必要であるパラタングステン酸アンモニウムの量を蒸留水中に溶解させ、この方法で得られた溶液を TiO_2 と接触させた。次いで二つの可能性がある。

【0078】

本発明者らが1個の原子層を析出させようとした触媒C3について、過剰の溶液を濾過によって除去した。この触媒をオーブン（110℃）内で乾固させ、次いで500℃で焼成した。

【0079】

5層の当量を析出させようとした第二の触媒C4について、含浸の溶液を蒸発によって除去した。これは、Ipatieffらによって提案されたものから誘導される含浸方法の好ましい変形に相当する。次いで、この触媒を前のもの（乾燥及び焼成）と同様に処理した。触媒C4に於ける実施例として使用した量を、表2に示す。

【0080】

【表2】

表2:触媒C4中に存在する酸化物及び金属中の予想含有量

	質量 (酸化物)[g]	含有量 (酸化物)	質量 (金属)[g]	含有量 (金属)
TiO_2	1	72.2 %	0.599	43.24 %
WO_3	0.385	27.8 %	0.305	22.06 %
合計	1.385	100 %		

【0081】

本発明者らは、触媒C3について、タングステンの理論的含有量が、部分的にしか達成されなかったことに注目した。理論的金属値と実験的金属値との間の差異は、次の製造の場合にこの方法の使用に起因する損失を考慮に入れることを可能にする。

【0082】

制御されたpHでの過剰の溶液による含浸の他の技術は、Rondonら並びにWangらの研究から誘導される。

【0083】

本発明者らは、制御されたpHで湿潤含浸により担持されたタングステン触媒C4の製造方法の実施例を更に正確な方法で以下説明していく。

【0084】

担体の製造：未処理の担体をまず最初に洗浄する。次いで、これを乾燥させ、続いて500℃で焼成する。得られた固体を乳鉢内で粉碎し、80～400mmの範囲内の直径の粒子のみを保存する。

【0085】

含浸：使用したタングステンの前駆体はパラタングステン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ である。この塩を使用することにより、焼成後に WO_3 の生成のみになることが可能になる。

【0086】

初期pHをそれぞれ4及び2に調節した、パラタングステン酸アンモニウム0.005Mの2種の溶液を、 NH_4OH 及び4Mの HNO_3 の添加によって製造した。この2種の溶液のそれぞれの40mLを、室温で、5分間攪拌して、800gの下記に説明するようにして製造した TiO_2 と接触させた。

【0087】

本発明者らは、pHの初期値を注意深く保持し、含浸の全期間の間保存した。70℃で3時間の含浸時間の後、過剰の溶液を、オーブン内で約100～110℃の温度で12時間蒸発させることによって除去した。次いで、これらを500℃で15～16時間焼成した。次いで、510℃で40時間還元した後に第二溶液（pH=2）から触媒C4を得る

。

【0088】

これらの条件下で、金属前駆体の溶液の金属に於ける濃度が、含浸の間に少し変化することに注目しなくてはならない。指標として、 WO_3 の原子層の固定が、約10%のパラタングステン酸アンモニウム溶液中のタングステンの損失に至ることに気付くことができる。

【0089】

最善の触媒結果は、「Ipatieff」(J. Am. Chem. Soc.、第70巻(1948年)第533頁)によって記載された方法(ここでは、過剰の溶液は蒸発によって除去された)に従って製造された触媒を使用して得られた。

10

【0090】

勿論、モリブデン触媒が、タングステン触媒の実施例で使用されたものと同じ方式によって得られる。

【0091】

触媒試験

製造した触媒を評価するために、本発明者らは、酸化物の還元のために同様に使用した、図1に示した触媒反応器を使用する一連の触媒試験を実施した。

【0092】

2-メチルペンタンのような炭化水素を、触媒を活性化させ、安定化させるために必要な還元温度を決定するために使用した。反応温度は、より低い温度で還元が行われた時以外は、常に350℃である。この場合に、反応温度は還元温度と同じである。

20

【0093】

水素流束に添加した炭化水素を、約666.6 Pa(5トル)の炭化水素の分圧を得ることが可能である、熔融アニソール(-37.5℃)によって冷却したトラップ内に注入する。使用した水素流束は、触媒上の炭化水素のための約6分の通過時間を確保するために、0.03 L/分である。

【0094】

反応器出口で、水素及び炭化水素の混合物を、インラインガスクロマトグラフィーによって分析する。この目的のために、長さ50 m及び内径0.53 mmの毛管カラムを使用した。これを、ヘリウム(0.00122 L/分、これは0.0927 m/秒に相当する)によって希釈する。固定相はジメチルポリシロキサンである。

30

【0095】

カラムに適用した温度プログラムは、35℃での20分間の第一レベル、続く25℃/分での温度の直線の上昇、次いで110℃での30分間の第三レベルから構成されている。

。

【0096】

この研究で使用されるクロマトグラフには、空気/水素の混合物により供給されるフレイムイオン化検出器が設けられ、200℃で安定化され、その間、注入器は150℃に維持されている。

【0097】

ガスクロマトグラフィーによって得られたスペクトルは、生成物分布、選択率及び活性並びに反応速度を計算するために解析される。

40

【0098】

機械的混合物によって得られたC1及びC2触媒(タングステンの量は、 TiO_2 上の WO_3 の単層に相当する)の研究

本発明者らが上昇する温度で1時間のレベルを適用した触媒挙動の研究は、460℃の還元温度で顕著な活性を示す。その結果、これらの触媒は、460℃での還元時間の関数で研究された。

【0099】

図2に示す線図は、500℃での12時間の焼成の前及び後の、触媒に関する最も興味

50

のある結果を表わしている。

【0100】

図2は、また、還元により長い期間に亘る活性の低下の原因である、触媒の製造に於ける焼成段階の影響も示している。しかしながら、触媒C1及びC2の両方は、約90%の非常に高い選択率を表わす。

【0101】

制御しないpHでの含浸により得られた、担持触媒C3 (WO_3 の1個の単層の当量の析出)の研究

前の場合に於けるように、この触媒は、最初に、上昇する温度で1時間のレベルで処理された。そうして、この触媒を、 $380^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で試験した。しかしながら、本発明者らは、下記で研究した触媒C4により得られたものに匹敵した転化の値を見出さなかった。

10

【0102】

これについては、 700°C のように高い温度で運転することが、ルチル状態での TiO_2 の取得に至るという事実に着目することが適当である。

【0103】

制御されたpHでの含浸及び過剰の溶液の蒸発により得られた担持触媒C4の研究

触媒試験(図3)を、また、水素流束下で、50mgの触媒上で、 893.3Pa (6.7トール)の2-メチルペンタンの分圧で実現した。開始時の反応温度は 350°C であった。第一工程に於いて、2400分以下の還元時間の関数で、表面の展開(evolution)を研究した。図3に於いて、測定の幾つかの点は、 460°C とは異なる還元温度に相当し、次いでこの温度を線図に報告する。

20

【0104】

第二工程に於いて、連続するレベルで、 500°C から 250°C まで低下する温度での活性を測定した。

【0105】

他の方法で、触媒C4の活性を、4-メチルペンテン-1の異性化についても試験した(表4参照)。

【0106】

金属質量が、5原子層(触媒4)に当量である22%のタングステンまで増加したとき、転化率及び選択率について観察された値は、それぞれ8%及び95%であった。等しい金属質量で、酸性pHでの担体の含浸は、転化率を上昇させることができる。

30

【0107】

更に、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ で反応温度を変化させることによって、0~75%の転化率の値の全てに達することが可能である。***これは、異性化に於ける選択率の低下に関連する。非常に低い転化率で、異性化は100%に達し、一方、これは、 510°C で75%の転化率について僅かに4.5%である(表3)。

【0108】

触媒を、水素下で所定の還元温度で製造すると、反応温度のみを変化させることによって、所定の反応剤について異なった生成物を得ることができる。

40

【0109】

実施例1: 2-メチルペンタンを使用して、水素下で 500°C で40時間還元した後製造された触媒C4(5層)

この結果を、下記の表に要約する。

【0110】

【表3】

表3:触媒 C4(5層)についての反応温度の関数での、活性及び選択率の展開

反応温度 °C	活性 %	異性体中の選択率 %
350	8	95
330	3.6	97
300	1.2	100
315	2.3	98
380	12	81
350	8	94
400	15	68
420	16	49
460	26	15
510	75	4.5

10

【0111】

表3に示された温度は、上から下まで時系列順序で分類されており、それ故、最初の温度（350℃）は、反応の最初の試験温度に相当する。

【0112】

350℃（6番目の値）に戻すと、最初の測定の間反応温度について見出された、異性化に於ける活性及び選択率の同じ値（それぞれ、8%及び94%対8%及び95%）に至ることを認めることができる。それで、この触媒系は完全に安定である。

20

【0113】

実施例2：4-メチルペンテン-1反応剤を使用する、触媒C4（WO₃（5層）/TiO₂）

4-メチルペンテン-1反応剤を使用する触媒C4についての、反応温度の関数での活性及び選択率の展開に関する結果を、表4に要約する。

【0114】

【表4】

表4:触媒 C4 を使用する反応温度の関数での、活性及び選択率の展開

30

反応温度°C	活性 %	異性体中の選択率 %
350	58	92
250	57	90

【0115】

下記の表5及び6に示される結果から分かるように、MoO₃/TiO₂を使用することによって、匹敵する結果が得られた。

【0116】

【表5】

表5:異なった反応温度でのn-ヘキサン反応剤についての、 MoO_2 、 MoO_3 及び
 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ の転化率及び選択率。 1)=還元前の商業的化合物; 2)=含浸に
より触媒を得るための初期状態

反応 温度°C	転化率 %			選択率 %		
	MoO_2 1)	MoO_3 1)	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 2)	MoO_2 1)	MoO_3 1)	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 2)
280	2.0	3.9	3.7	100	97.4	100
300	5.5	8.2	15.2	100	94.3	98.8
320	15.9	16.1	24.1	94.4	86.4	82.9
340	24.3	20.2	37.1	82.0	84.8	75.1
360	41.7	34.7	64.7	69.1	77.4	57.1
380	50.0	47.4	69.9	67.1	61.5	43.2
400	68.1	63.3	86.5	48.3	46.0	22.7

【0117】

下記の表6に於いて、化合物C1～C5は本発明の触媒を指定するのではなくて、n-ヘキサンの反応の生成物（5個の炭素原子C5...）を指定する。他方、表中に示される他の略語は下記の通りである。22DMPは2, 2-ジメチルペンタンであり、23DMPは2, 3-ジメチルペンタンであり、2MPは2-メチルペンタンであり、3MPは3-メチルペンタンである。

【0118】

【表6】

表6:異なった反応温度で $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 上での n-ヘキサンの反応によって得られる生成物分布

生成物	反応温度°C						
	400	380	360	340	320	300	280
分解							
C1	26.2	18.1	13.5	8.7	6.1	0	0
C2	18.6	12.1	9.5	4	2.9	0	0
C3	19	14.7	10.7	6.1	3.6	1.3	0
C4	8.8	6.7	5.1	2.8	1.5	0	0
C5	4.7	5.3	4.7	3.3	3	0	0
異性化							
22DMP	1	1.4	2	1.8	2.2	0	0
23DMP	2.3	4.3	5.5	6.3	6.1	6.3	7.3
2MP	11.1	22.3	30.3	41.7	47.3	59.7	64.4
3MP	7.7	14.9	19.7	25.4	27.7	34.8	36.4
2MP/3MP	1.5	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8

【0119】

本発明の触媒は、有機化学の分野、特に石油化学に於いて特に有用である。

【0120】

本発明に記載した触媒は、飽和有機化合物、特にアルカン類の異性化、脱水素化及び／又は水素化分解反応に於いて並びにモノ又はポリ不飽和有機化合物、特にアルケン類及びアルキン類の異性化、水素化、脱水素化及び／又は水素化分解反応に於いて介入する。

【0121】

勿論、本発明は、添付書類として与えられた図面に記載され、示された態様に限定されない。特に、異なった要素の使用の観点から又は同等技術の置換により、本発明の保護の範囲から外れることなく修正が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、略図方法で、その後の触媒の製造及び研究に向けられた反応器プラントの設備の実施例を表わす。

【図 2】 図 2 は、2-メチルペンタン反応剤を使用する還元時間の関数での、触媒 C 1 及び C 2 の焼成した機械的混合物と焼成しなかった機械的混合物との活性の間の比較を示す線図を表わす。

【図 3】 図 3 は、2-メチルペンタン反応剤を使用する触媒 C 4 の活性レベル及び安定化を示す線図を表わす。

【図 1】

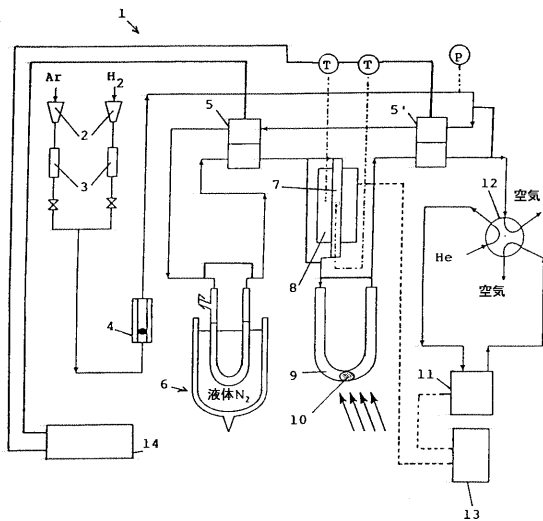


FIGURE 1

【図 2】

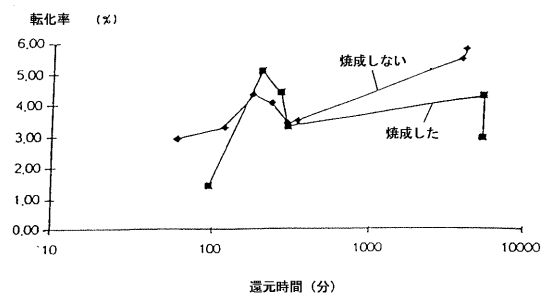


FIGURE 2

【図 3】

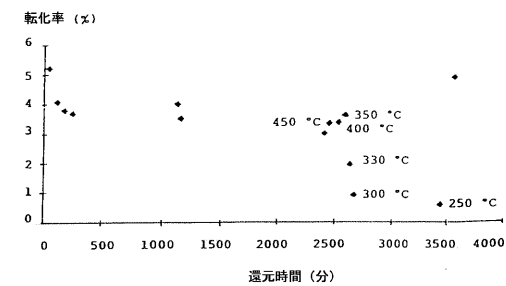


FIGURE 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	9/04	(2006.01)	C 0 7 C 4/06
C 0 7 C	9/06	(2006.01)	C 0 7 C 5/27
C 0 7 C	9/08	(2006.01)	C 0 7 C 9/04
C 0 7 C	9/10	(2006.01)	C 0 7 C 9/06
C 0 7 C	9/18	(2006.01)	C 0 7 C 9/08
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C 9/10
			C 0 7 C 9/18
			C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100103920
弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100117053
弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 カトリブ, アリ
フランス国、エフー67000・ストラスブール、リュ・ドスロ、20

(72)発明者 メイ, ダミアン
フランス国、エフー67100・ストラスブール、リュ・ドウ・ラ・ガンゾ、54

(72)発明者 マリ, ジルベール
フランス国、エフー67500・アグノ、リュ・ケレルマン、28

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開平06-087780 (JP, A)
特開昭60-193541 (JP, A)
特開昭50-113483 (JP, A)
D C VERMAIRE, JOURNAL OF CATALYSIS, 1989年 4月, V116N2, P309-317
A KATRIB, SURFACE SCIENCE, 1997年 4月20日, V377-379, P754-758

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
JSTPlus(JDreamII)