

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6735815号
(P6735815)

(45) 発行日 令和2年8月5日 (2020. 8. 5)

(24) 登録日 令和2年7月16日 (2020. 7. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C

51/377

(2006. 01)

C O 7 C

57/065

(2006. 01)

B O 1 J

27/18

(2006. 01)

C O 7 B

61/00

(2006. 01)

C O 7 C

51/377

C O 7 C

57/065

B O 1 J

27/18

Z

C O 7 B

61/00

3 0 0

請求項の数 3 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2018-511281 (P2018-511281)	(73) 特許権者	590005058
(86) (22) 出願日	平成28年8月29日 (2016. 8. 29)		ザ プロクター アンド ギャンブル カ
(65) 公表番号	特表2018-527351 (P2018-527351A)		ンパニー
(43) 公表日	平成30年9月20日 (2018. 9. 20)		THE PROCTER & GAMBL
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/049225		E COMPANY
(87) 国際公開番号	W02017/040386		アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
(87) 国際公開日	平成29年3月9日 (2017. 3. 9)		ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
審査請求日	平成30年4月17日 (2018. 4. 17)		ル プラザ (番地なし)
(31) 優先権主張番号	62/211, 015		One Procter & Gamb l
(32) 優先日	平成27年8月28日 (2015. 8. 28)		e Plaza, Cincinnati
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110001243
			特許業務法人 谷・阿部特許事務所
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシプロピオン酸及びその誘導体の触媒的脱水

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸、アクリル酸の金属塩若しくはアンモニウム塩、アクリル酸のアルキルエステル、アクリル酸オリゴマー、又はこれらの混合物を製造する方法であって、水分圧及び温度を含む条件下で、下記の組成物、

a) ヒドロキシプロピオン酸、乳酸の金属若しくはアンモニウム塩、乳酸のアルキルエステル、乳酸オリゴマー、乳酸の環状ジエステル、乳酸無水物、2 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸の金属若しくはアンモニウム塩、3 - ヒドロキシプロピオン酸のアルキルエステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸オリゴマー、3 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、又はこれらの混合物と、

b) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、脱水触媒と接触させる工程を含み、前記脱水触媒は、

$KH_{2(1-x)}PO_{(4-x)}$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ba_2P_2O_7$ 、及び非晶質シリカを含み、 x は、0 又は 1 であり、

前記接触工程における前記気体混合物中の水分圧が、前記 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩の三重点における水分圧以上であり、前記接触工程が、前記 1 つ又は 2 つ以上の

10

20

非晶質リン酸塩の三重点における温度以上の温度で実施され、それによって、前記アクリル酸、アクリル酸の金属塩若しくはアンモニウム塩、アクリル酸のアルキルエステル、アクリル酸オリゴマー、又はこれらの混合物は、前記 b) 水蒸気及び、前記 a) ヒドロキシプロピオン酸、乳酸の金属若しくはアンモニウム塩、乳酸のアルキルエステル、乳酸オリゴマー、乳酸の環状ジエステル、乳酸無水物、2 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸の金属若しくはアンモニウム塩、3 - ヒドロキシプロピオン酸のアルキルエステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸オリゴマー、3 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、又はこれらの混合物が前記脱水触媒と接触した結果として生成される、方法。

10

【請求項 2】

前記脱水触媒は、 KH_2PO_4 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記接触工程中の前記気体混合物中の水分圧が、 0.08 MPa (0.8 バール) 以上であり、前記接触工程が、 250 以上の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は概して、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を、高収率及び高選択率で、短い滞留時間をもって、及び、ヒドロキシプロピオン酸、その誘導体、又はこれらの混合物が望ましくない副生成物（例えばアセトアルデヒド、プロピオン酸、酢酸、2, 3 - ペンタンジオン、二酸化炭素、及び一酸化炭素）に顕著に転化されないで、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物へと触媒的脱水させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、様々な工業用途を有し、典型的に、ポリマー形態で消費される。同様に、これらのポリマーは、とりわけ、例えば、おむつ及び衛生製品などの使い捨て吸収性物品に使用される接着剤、結合剤、コーティング、塗料、光沢剤、洗剤、凝集剤、分散剤、チキソトロップ剤、金属イオン封鎖剤、及び超吸収性ポリマー (SAP) の製造に一般的に利用されている。アクリル酸は、一般に石油資源から製造される。例えば、アクリル酸は長年、プロピレンの触媒による酸化によって調製されている。石油資源からアクリル酸を製造するこれら及び他の方法は、Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pgs. 342 ~ 369 (5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004) に記載されている。石油化学資源はますます稀少になり、高価になり、 CO_2 排出規制の対象となっているため、石油系のアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の代替となり得る、バイオベースのアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に対するニーズが増大している。

30

40

【0003】

過去 80 年にわたって、バイオベースのアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を、乳酸 (2 - ヒドロキシプロピオン酸としても知られている)、乳酸誘導体 (例えば、アルキル 2 - アセトキシ - プロピオネート及び 2 - アセトキシプロピオン酸)、3 - ヒドロキシプロピオン酸、グリセリン、一酸化炭素及びエチレンオキシド、二酸化炭素及びエチレン、並びにクロトン酸等の非石油資源から製造しようという試みが数多くなされてきた。今日、これら非石油資源から、糖から高収率 (理論収率 90 % 以上、糖 1 g 当たり乳酸 0.9 g 以上と同等) で生成されるのは乳酸のみである。更に、市販の乳酸の純

50

度と経済性は、石油ベースのアクリル酸と競争力があるコストでのアクリル酸の生成に有利であり得る。したがって、乳酸又は乳酸塩が、バイオベースのアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の原材料として利用される現実的な可能性をもたらす。また、3-ヒドロキシプロピオン酸は数年以内に商業規模で製造されることになると見込まれており、したがって3-ヒドロキシプロピオン酸は、バイオベースのアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の原材料として利用されるもう1つの現実的な可能性をもたらすであろう。硫酸塩、リン酸塩、硫酸塩とリン酸塩との混合物、塩基、ゼオライト又は改質ゼオライト、金属酸化物又は改質金属酸化物、及び超臨界水は、乳酸又は乳酸塩を脱水してアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物にするために、様々な成功率で過去に用いられてきた主要な触媒である。

10

【0004】

例えば、米国特許第4,786,756号(1988年発行)は、触媒として無機塩基水溶液で処理したリン酸アルミニウム(AlPO_4)を用いて、乳酸又は乳酸アンモニウムを気相脱水してアクリル酸にすることについて記述している。一例として、第4,786,756号特許は、乳酸をほぼ常圧の反応器に入れたときにアクリル酸の最高収率が43.3%であり、乳酸アンモニウムをこの反応器に入れたときに同収率が61.1%であったことを開示している。両例において、アセトアルデヒドはそれぞれ収率34.7%及び11.9%で生成され、他の副生成物(例えばプロピオン酸、 CO 、及び CO_2)も多量に存在した。塩基処理を省略すると、副生成物の量が増加した。別の例は、Hong et al., Appl. Catal. A: General 396:194~200(2011)であり、この著者は、スラリー混合法によって $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 塩及び $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 塩で作られた複合触媒を開発し、試験した。乳酸メチルからアクリル酸を最高収率で得た触媒は、50%-50%(重量比)の触媒であった。390℃でアクリル酸が68%、アクリル酸メチルが約5%、アセトアルデヒドが約14%の収率で生成された。同じ触媒は、乳酸から、アクリル酸の収率54%、アセトアルデヒドの収率14%、プロピオン酸の収率14%を実現した。

20

【0005】

Michigan State University(MSU)のD. Miller教授のグループは、乳酸又は乳酸エステルを脱水してアクリル酸及び2,3-ペンタンジオンにすることに関して多くの論文を公開しており、例えば、Gunter et al., J. Catalysis 148:252~260(1994)及びTamet al., Ind. Eng. Chem. Res. 38:3873~3877(1999)である。このグループによって報告されている最高のアクリル酸収率は、 NaOH を含浸した低表面積及び気孔体積のシリカ上で350℃にて乳酸を脱水したときの約33%であった。同じ実験において、アセトアルデヒド収率は14.7%であり、プロピオン酸収率は4.1%であった。グループが試験したその他の触媒の例には、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 Na_3PO_4 、 NaNO_3 、 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_2HASO_4 、 $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 、 NaOH 、 CsCl 、 Cs_2SO_4 、 KOH 、 CsOH 、及び LiOH があった。全ての場合において、上で言及されている触媒は、脱水反応に対して当該技術分野において一般に推奨される、低水分圧での気相反応で試験された。最後に、同グループは、シリカ担持体の表面積が小さく、反応温度が高く、反応圧力が低く、かつ反応物の触媒床内滞留時間が短い場合に、アクリル酸の収率が向上される(かつ、副生成物の収率が低下する)ことを示唆した。

30

40

【0006】

最後に、中国特許出願第200910054519.7号は、水性アルカリ(例えば、 NH_3 、 NaOH 、及び Na_2CO_3)又はリン酸塩(例えば、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 、 LaPO_4 等)で改質されたZSM-5分子篩の使用を開示している。乳酸の脱水で得られるアクリル酸の最高収率は83.9%であったが、この収率は、非常に長い滞留時間で得られたものである。

【0007】

50

したがって、上記の文献に記載されるものなどのプロセスによる乳酸又は乳酸塩からのアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の製造は以下を実証している：１）短い滞留時間での、７０％を超えないアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の収率；２）アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の低選択率、すなわち、顕著な量のアセトアルデヒド、２，３－ペンタンジオン、プロピオン酸、ＣＯ、及びＣＯ₂などの望まれない副生成物；３）触媒床での長い滞留時間；及び４）短いオンストリーム時間（ＴＯＳ）での触媒不活化。副生成物は触媒に付着して汚染を生じ、触媒の早期及び急速な不活性化を引き起こす場合がある。更に、いったん付着すると、これら副生成物は、他の望まれない反応を触媒する場合がある。触媒に対する付着とは別に、これら副生成物は、ほんの少量しか存在していない場合でさえも、例えば、ＳＡＰ製造のためのアクリル酸の処理コストを更に増大させる（反応生成物廃液中に存在する場合）。先行技術のプロセス及び触媒におけるこのような欠点から、商業的には実用可能になっていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許第４，７８６，７５６号

【特許文献２】中国特許出願第２００９１００５４５１９．７号

【非特許文献】

【０００９】

20

【非特許文献１】Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pgs. 342 ~ 369 (5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004)

【非特許文献２】Hong et al., Appl. Catal. A: General 396: 194 ~ 200 (2011)

【非特許文献３】Gunter et al., J. Catalysis 148: 252 ~ 260 (1994)

【非特許文献４】Tamet al., Ind. Eng. Chem. Res. 38: 3873 ~ 3877 (1999)

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

したがって、アクリル酸を高収率かつ高選択率で、効率よく（すなわち短い滞留時間）、及び好適な触媒寿命で、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を脱水して、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物にするための触媒、触媒の製造方法及びプロセスが必要とされている。

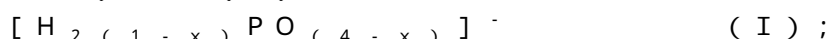
【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。この方法は、（ａ）ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、（ｂ）水蒸気、及び（ｃ）１つ又は２つ以上の非晶質リン酸塩と、１つ又は２つ以上の結晶質リン酸塩と、１つ又は２つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒であって、当該１つ又は２つ以上の結晶質リン酸塩及び当該１つ又は２つ以上の非リン酸塩は、当該１つ又は２つ以上の非晶質リン酸塩に対して実質的に化学的に不活性であり、

40

当該１つ又は２つ以上の非晶質リン酸塩は、ｉ）１つ又は２つ以上の一価カチオン、及び、ｉｉ）実験式（Ⅰ）：

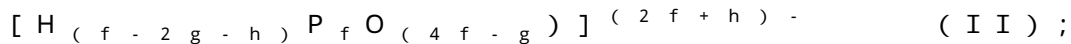


で表され、式中、 x は、０以上かつ１以下の任意の実数である、群から選択される、１

50

つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

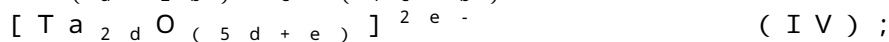
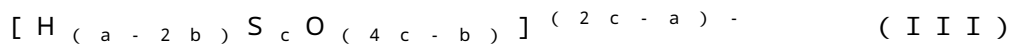
当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (I I) :



で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

10

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (I I I) 及び (I V) :



で表され、式中、a及びbは、正の整数又はゼロであり、c、d、及びeは、正の整数であり、(a-2b)は、ゼロ以上であり、(2c-a)は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物である、脱水触媒を接触させることを含み、

20

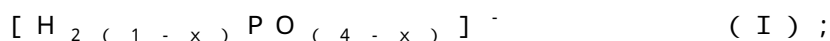
当該接触工程中の水分圧が、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の三重点における水分圧以上であり、当該接触工程が、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の三重点における温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒と接触した結果として生成される。

【0012】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。この方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 脱水触媒と接触させることを含み、この脱水触媒は、1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含み、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して実質的に化学的に不活性であり、

30

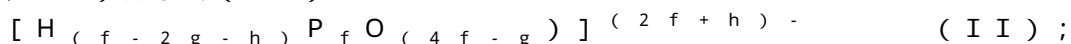
当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、ii) 実験式 (I) :



で表され、式中、xは、0以上かつ1以下の任意の実数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

40

当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (I I) :

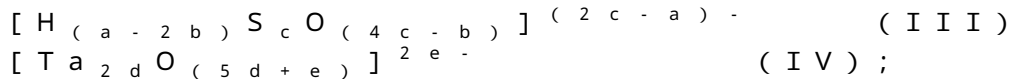


で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の

50

任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、
ii) 分子式 (III) 及び (IV) :



で表され、式中、a 及び b は、正の整数又はゼロであり、c、d、及び e は、正の整数であり、(a - 2b) は、ゼロ以上であり、(2c - a) は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

10

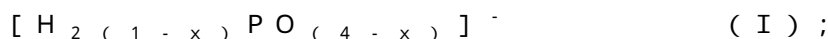
当該接触工程における当該気体混合物中の水分圧が、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の三重点における水分圧以上であり、当該接触工程が、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の三重点における温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒と接触した結果として生成される。

【0013】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。本方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 脱水触媒と接触させることを含み、この脱水触媒は、1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含み、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して実質的に化学的に不活性であり、

20

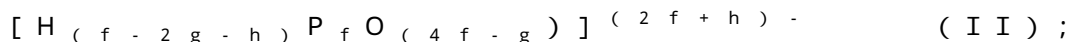
当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、ii) 実験式 (I) :



で表され、式中、x は、0 以上かつ 1 以下の任意の実数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

30

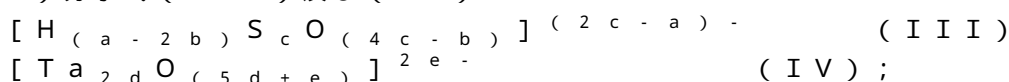
当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (II) :



で表され、式中、f は、正の整数であり、g は、正の整数又はゼロであり、h は、整数であり、(f - 2g - h) は、ゼロ以上であり、(4f - g) は、ゼロ超であり、(2f + h) は、ゼロ超であり、(4h / f) は、- 2 以上かつ 1 以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

40

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (III) 及び (IV) :



で表され、式中、a 及び b は、正の整数又はゼロであり、c、d、及び e は、正の整数であり、(a - 2b) は、ゼロ以上であり、(2c - a) は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

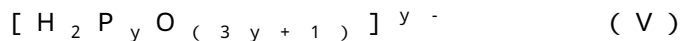
50

当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約 0 . 4 M P a (4 バール) 以上であり、当該接触工程は、約 2 5 0 以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒と接触した結果として生成される。

【 0 0 1 4 】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。この方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、i i) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩と、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、i) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び i i) 分子式 (V) 及び (V I) :



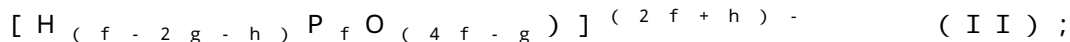
【 0 0 1 5 】

【 数 1 】



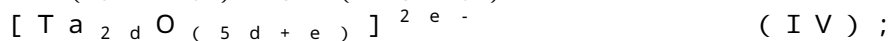
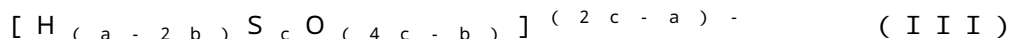
で表され、式中、y は、1 以上の任意の整数であり、z は、3 以上の任意の整数である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、あるいは、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、i i) 分子式 (I I) :



で表され、式中、f は、正の整数であり、g は、正の整数又はゼロであり、h は、整数であり、(f - 2 g - h) は、ゼロ以上であり、(4 f - g) は、ゼロ超であり、(2 f + h) は、ゼロ超であり、(4 h / f) は、- 2 以上かつ 1 以下である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、i i) 分子式 (I I I) 及び (I V) :



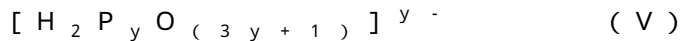
で表され、式中、a 及び b は、正の整数又はゼロであり、c、d、及び e は、正の整数であり、(a - 2 b) は、ゼロ以上であり、(2 c - a) は、ゼロ超である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物である、脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、

当該接触工程中における当該気体混合物中の水分圧が、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の三重点における水分圧以上であり、当該接触工程が、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の三重点における温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物及び当該水蒸気が当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。

【0016】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。この方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、i) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及びii) 分子式(V)及び(VI)：



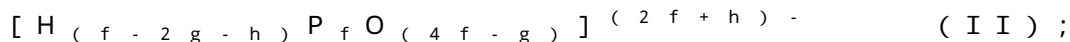
【0017】

【数2】



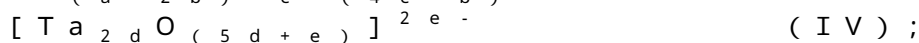
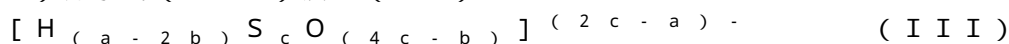
で表され、式中、yは、1以上の任意の整数であり、zは、3以上の任意の整数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式(II)：



で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物であり、

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式(III)及び(IV)：



で表され、式中、a及びbは、正の整数又はゼロであり、c、d、及びeは、正の整数であり、(a-2b)は、ゼロ以上であり、(2c-a)は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性であり、あるいは、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の任意の水和形態、及びこれらの混合物である、脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、

当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約0.4MPa(4バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。

【0018】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に変換する方法が提供される。この方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) (KPO₃)_n、BaSO₄、Ba₂P₂O₇、及び非晶質シリカから本質的になる、脱水

10

20

30

40

50

触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約 0.4 MPa (4 パール) 以上であり、当該接触工程は、約 250 以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本開示のより完全な理解のために、以下の「発明を実施するための形態」及び図面を参照する。

【図1】XRD法を用いた脱水触媒中の非晶質含量の算出を示す。散乱パターンに対する別個の非晶質 (I_A) 及び結晶質 (I_C) の寄与は、適切にバックグラウンドを除去した後プロファイルフィッティング法を用いて決定する。

10

【図2】脱水触媒（非晶質リン酸塩）及びその前駆体であるリン酸塩（結晶質リン酸塩）の典型的な水分圧対温度の相平衡状態図を示す。三重点は、3相の境界曲線の交点（interception）に位置している。 M^+ は一価カチオンである。報告された水分圧値は説明に過ぎず、本発明に記載される全ての特定の脱水触媒に対する実際の値を表していない。

【0020】

開示される触媒及び方法は、様々な形で実施形態の影響を受けるが、本発明の具体的な実施形態が図面に図示されており（かつ以下で記載される）、本開示が例示と目的とし、本明細書に記載及び例示されている具体的な実施形態に本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

20

【発明を実施するための形態】

【0021】

I. 定義

本明細書で使用する時、用語「触媒」は、予備反応触媒（触媒前駆体混合物ともいう）又はインサイチュ触媒のいずれかを指す。予備反応触媒は、化学反応器に投入される触媒であり、インサイチュ触媒は、反応中に反応器内に存在する触媒である。一般に、触媒は、反応中に消費されずに、反応速度を上げる。最終的に、予備反応触媒は、反応中に変化しないままの場合もあるが、反応中にインサイチュで物理的又は化学的変換を経て、その物理的性質及び化学的性質が変化し、インサイチュ触媒になる場合もある。

30

【0022】

本明細書で使用する時、用語「一リン酸塩」又は「オルトリン酸塩」は、そのアニオン部分 $[PO_4]^{3-}$ が、中央のリン原子の周りにほぼ正四面体配置で配置された4つの酸素原子で構成されている任意の塩を指す。

【0023】

本明細書で使用する時、用語「縮合リン酸塩」は、 PO_4 四面体の頂点共有により生成される1つ又はいくつかの P-O-P 結合を含む任意の塩を指す。

【0024】

本明細書で使用する時、用語「ポリリン酸塩」は、直鎖構造を有する、すなわち、 PO_4 四面体の頂点共有による直鎖 P-O-P 結合を含んで有限の鎖を形成する任意の縮合リン酸塩を指す。

40

【0025】

本明細書で使用する時、用語「シクロリン酸塩」は、環状構造を有する任意の縮合リン酸塩を指す。

【0026】

本明細書で使用する時、用語「水和した」は、塩又は化合物の式単位当たり特定数の水分子を含有する水和した結晶質塩又は水和した結晶質化合物を指す。

【0027】

本明細書で使用する時、用語「一価カチオン」は、+1の正電荷を有する任意のカチオンを指す。

50

【 0 0 2 8 】

本明細書で使用する時、用語「多価カチオン」は、+ 2 以上の正電荷を有する任意のカチオンを指す。

【 0 0 2 9 】

本明細書で使用する時、用語「アニオン」は、負電荷を有する任意の原子又は共有結合原子群を指す。

【 0 0 3 0 】

本明細書で使用する時、用語「ヘテロポリアニオン」は、共有結合している XO_p と YO_r の多面体を備え、これによって $X-O-Y$ 結合並びに可能性として $X-O-X$ 結合及び $Y-O-Y$ 結合を含む任意のアニオンを指し、ここで X 及び Y は任意の原子を表し、 p 及び r は任意の正の整数である。

10

【 0 0 3 1 】

本明細書で使用する時、用語「ヘテロポリリン酸塩」は、任意のヘテロポリアニオンを指し、ここで X はリン (P) を表し、 Y は他の任意の他の原子を表す。

【 0 0 3 2 】

本明細書で使用する時、用語「リン酸塩付加物」は、共有結合していない 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸アニオン及び 1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンを有する任意の化合物を指す。

【 0 0 3 3 】

本明細書で使用する時、用語「非晶質」は、結晶質物質の長距離秩序性を欠く、任意の凝縮相物質の状態を指す。非晶質物質は、非晶質の固体又は液体のいずれかであってよい。本発明の文脈において、非晶質含量が 50 重量%を超える物質が、考えられる非晶質物質である。

20

【 0 0 3 4 】

本明細書で使用する時、用語「結晶質」は、その構成要素が高秩序の微細構造で配置され、長距離秩序を有する結晶格子を形成している、任意の凝縮相物質の状態を指す。本発明の文脈において、非晶質含量が 50 重量%未満の物質が、考えられる結晶質物質である。

【 0 0 3 5 】

本明細書で使用する時、用語「化学的に不活性な」物質は、他の物質と接触するとき、平衡条件下で同じ化学形態のまま留まる物質を指す。本発明の文脈において、「実質的に化学的に不活性な」物質と考えるには、約 90 重量%を超える物質が同じ化学形態のまま留まらなくてはならず、「本質的に化学的に不活性な」物質と考えるには、約 98 重量%を超える物質が同じ化学形態のまま留まらなくてはならない。

30

【 0 0 3 6 】

本明細書で使用する時、用語「抗酸化剤」は、水素原子の供与、又は、安定化有機ラジカルを形成し、それによってラジカル連鎖プロセスを終了させるためのオレフィン結合の反応のいずれかによって、ラジカル連鎖プロセスを終了させることが可能な分子を指す。抗酸化剤の非限定例には、チオール、ポリフェノール、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHA)、及びブチル化ヒドロキシアニソール (BHA) を含む。

40

【 0 0 3 7 】

本明細書で使用する時、用語「LA」は乳酸を指し、「AA」はアクリル酸を指し、「ACH」はアセトアルデヒドを指し、また「PA」はプロピオン酸を指す。

【 0 0 3 8 】

本明細書で使用する時、%で示す用語「変換率」は、[ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の流入量 (mol / 分) - ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の流出量 (mol / 分)] / [ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の流入量 (mol / 分)] × 100 として定義される。本発明の目的のため、用語「変換率」は、他に記載のない限り、モル変換率を意味する。

50

【0039】

本明細書で使用する時、%で示す用語「収率」は、[生成物の流出量(mol/分)/ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の流入量(mol/分)]×100として定義される。本発明の目的のため、用語「収率」は、他に記載のない限り、モル収率を意味する。

【0040】

本明細書で使用する時、%で示す用語「選択率」は、[収率/変換率]×100として定義される。本発明の目的のため、用語「選択率」は、他に記載のない限り、モル選択率を意味する。

【0041】

本明細書で使用する時、用語「全炭素バランス」は、[(一酸化炭素のmol流出量+二酸化炭素のmol流出量+メタンのmol流出量)+(2×(酢酸のmol流出量+アセトアルデヒドのmol流出量+エタンのmol流出量+エチレンのmol流出量))+(3×(アクリル酸のmol流出量+プロピオン酸のmol流出量+ヒドロキシプロピオン酸のmol流出量+ヒドロキシアセトンのmol流出量)+(5×2,3ペンタンジオンのmol流出量)+(6×アクリル酸ダイマーのmol流出量))/(3×ヒドロキシプロピオン酸のmol流入量)]×100として定義される。ヒドロキシプロピオン酸誘導体がヒドロキシプロピオン酸の代わりに使用される場合、上記式は、ヒドロキシプロピオン酸誘導体における炭素原子数に従って調整する必要がある。

【0042】

本明細書で使用する時、h⁻¹で示す用語「気体時空間速度」又は「GHSV」は、60×[合計ガス流量(mL/分)/触媒空床体積(mL)]として定義される。合計ガス流入量は、標準温度及び圧力条件下(STP、0 及び0.1MPa(1atm))で計算される。

【0043】

本明細書で使用する時、h⁻¹で示す用語「重量時空間速度」又は「WHSV」は、60×[合計LA流量(g/分)/触媒重量(g)]として定義される。

【0044】

本明細書で使用する時、h⁻¹で示す用語「液時空間速度」又は「LHSV」は、60×[合計液流量(mL/分)/触媒床体積(mL)]として定義される。

【0045】

本明細書で使用する時、用語「バイオベース」材料は、再生可能材料を指す。

【0046】

本明細書で使用する時、用語「再生可能材料」とは、再生可能資源から生産される材料を指す。

【0047】

本明細書で使用する時、用語「再生可能資源」とは、その消費速度に匹敵する速度(例えば、100年の時間枠内)で自然過程によって生産される資源を指す。この資源は、自然に、又は農業技術によって補充され得る。再生可能資源の非限定的な例としては、植物(例えば、サトウキビ、ビート、トウモロコシ、ジャガイモ、柑橘果実、木本植物、リグノセルロース、ヘミセルロース、及びセルロース廃棄物)、動物、魚、細菌、真菌及び林産物が挙げられる。これら資源は、自然発生、交雑、又は遺伝子組み換えされた生物であってよい。生成に100年超かかる原油、石炭、天然ガス及び泥炭等の天然資源は、再生可能資源とは考えられない。本発明の材料の少なくとも一部は、二酸化炭素と切り離すことのできる再生可能資源に由来することから、本材料の使用は地球温暖化の可能性及び化石燃料消費量を低減することができる。

【0048】

本明細書で使用する時、用語「石油系」材料とは、石油、天然ガス、石炭等の化石原料から生産される材料を指す。

【0049】

II. ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒

予期せぬことに、1) 非晶質状態である一価カチオンの部分的に脱水したリン酸二水素塩、2) 多価カチオンの結晶質ポリリン酸塩、及び、3) 多価カチオンの非リン酸塩（例えば、硫酸塩、タンタル酸塩）の混合物を含む触媒が、1) アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に関して高い収率及び選択率で、すなわち副生成物が低量かつ少ない種類で、2) 高い効率で、すなわち短い滞留時間で、かつ3) 長寿命で、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に脱水できることが見いだされた。非限定例として、リン対カチオンのモル比が約1である一価カチオンの結晶質リン酸塩（例えば、一リン酸塩、ポリリン酸塩、又はシクロリン酸塩）が高水分圧かつ高温で水と接触するとき、非晶質状態の部分的に脱水したリン酸二水素塩の当該混合物を可逆的に形成できる。また出願人らは、予期せぬことに、乾燥条件下で脱水反応を行う際の当該技術分野における通説に反して、本発明の脱水触媒は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物をアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に脱水するために、十分な水蒸気存在が必要であることも見いだした。理論に束縛されることを望むわけではないが、出願人らは、水蒸気は、操作条件下において、リン酸二水素塩の縮合リン酸塩への完全脱水を防ぐために必要であり、ヒドロキシプロピオン酸及びその誘導体のアクリル酸及びその誘導体への選択的酸触媒脱水に必要なブレンステッド酸部位を維持していると仮説を立てている。

【0050】

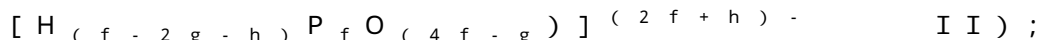
本発明の一実施形態では、脱水触媒は、

(a) 1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及びii) 実験式(I)：



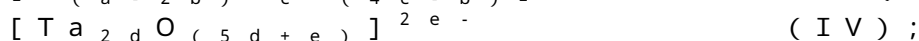
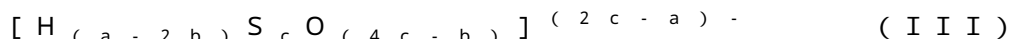
で表され、式中、xは、0以上かつ1以下の任意の実数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩と、

(b) 1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及びii) 分子式(II)：



で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、

(c) 1つ又は2つ以上の非リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及びii) 分子式(III)及び(IV)：



で表され、式中、a及びbは、正の整数又はゼロであり、c、d、及びeは、正の整数であり、(a-2b)は、ゼロ以上であり、(2c-a)は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含み、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して実質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオンからなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該

1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、多価カチオンからなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、多価カチオンからなる群から選択される。

【0051】

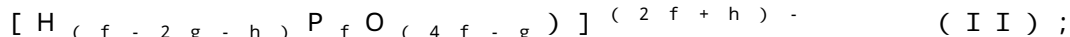
本発明の一実施形態では、脱水触媒は、

(a) 1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及びii) 実験式(I)：



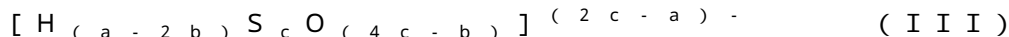
で表され、式中、xは、0以上かつ1以下の任意の実数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩と、

(b) 1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及びii) 分子式(II)：



で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、

(c) 1つ又は2つ以上の非リン酸塩であって、i) 1つ又は2つ以上の多価カチオン、及びii) 分子式(III)及び(IV)：



で表され、式中、a及びbは、正の整数又はゼロであり、c、d、及びeは、正の整数であり、(a-2b)は、ゼロ以上であり、(2c-a)は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含み、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して実質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して本質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩に対して化学的に不活性である。本発明の更に別の実施形態では、当該脱水触媒中の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の重量分画は、約0.1～約0.8である。

【0052】

実験式(I)で表される1つ又は2つ以上のリン酸アニオンを含む非晶質リン酸塩は、非晶質一リン酸塩及び異なる長さのポリリン酸塩(例えば、 $M^+H_2PO_4$ 、 $M^+_2H_2P_2O_7$ 、 $M^+_3H_2P_3O_{10}$ 、 $M^+_4H_2P_4O_{13}$ 、...、 $M^+_nH_2P_nO_{(3n+1)}$ 、式中、 M^+ は一価カチオンである)の混合物であってよい。非限定例として、この混合物は、リン酸二水素塩の部分脱水、又は、リン対カチオンのモル比が約1である縮合リン酸塩の部分加水分解によって生成され得る。非晶質リン酸塩は、当該一リン酸塩及びポリリン酸塩の任意の水和形態も含んでよい。本発明の文脈において、実験式(I)中の変数xは、一リン酸塩及びポリリン酸塩の当該混合物内の単一の種の組成、又は、当該混合物の平均組成のいずれかを指す。

【 0 0 5 3 】

本発明の文脈において、50重量%を超える非晶質含量（又は50重量%未満の結晶質含量）であるリン酸塩又はリン酸塩の混合物は、非晶質リン酸塩と見なされる。非晶質含量は、X線回折（XRD）、赤外分光法（IR）、ラマン分光法、示差走査熱量測定法（DSC）、又は固体核磁気共鳴（NMR）分光法が挙げられるが、これらに限定されない、当業者に既知の任意の方法によって測定できる。例として、XRD法を基にした方法では（図1参照）、X線散乱パターンに対する別個の結晶質（ I_C ）及び非晶質（ I_A ）の寄与は、プロファイルフィッティング法を用いて決定される。このような散乱パターンを別個の寄与にデコンボリューションすることは、当業者には既知のGaussian、Lorentzian、Voigt、又は関連関数を用いて実施できる。続いて、非晶質含量である X_A は、特定のブラッグ角範囲（本発明の文脈において、例えば、 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 、 $Cu\text{線} = 1.54059$ ）に対する非晶質が寄与する散乱強度の面積（ I_A ）と総散乱強度の面積（結晶質+非晶質の寄与、 $I_T = I_C + I_A$ ）との間の比を、すなわち、

【 0 0 5 4 】

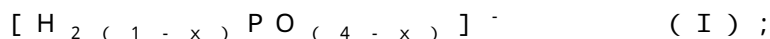
【数3】

$$X_A = \frac{I_A}{I_C + I_A} \times 100 \text{ 重量\%}$$

を計算することによって決定される。

【 0 0 5 5 】

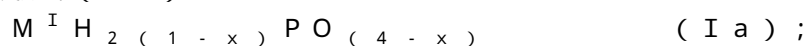
本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、i) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及びii) 実験式（I）で表され、



式中、塩が結晶質であるように、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になる、一価カチオンの1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩で置換され、当該一価カチオンの1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性である。

【 0 0 5 6 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、実験式（Ia）：



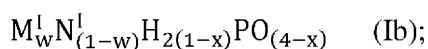
で表され、式中、 M^+ は一価カチオンであり、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である、群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、実験式（Ia）で表され、式中、 M^+ は一価カチオンであり、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【 0 0 5 7 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、実験式（Ib）：

【 0 0 5 8 】

【数4】



で表され、式中、 M^+ 及び N^+ は、2種類の一価カチオンであり、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数であり、 w は、0超かつ1未満の任意の実数である、群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、実験式（Ib）で表され、式中、 M^+ 及び N^+ は、2種類の一価カチオンであり、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数であり、 w は、0超かつ1未満の任意の実数である、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【0059】

本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、水和した塩である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、水和した塩である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩のうち少なくとも1つは、水和した塩である。水和した塩は、塩の式単位当たり、特定の数の水分子を含有する。水和した塩の非限定例は、半水和、一水和、セスキ水和、二水和 (dehydrated)、三水和、四水和、五水和、六水和、七水和、八水和、九水和、九水和、及び十水和した塩である。

【0060】

本発明の文脈において、「1つ又は2つ以上のカチオン」は、異なる種類のカチオンを指し、「1つ又は2つ以上のアニオン」は、異なる種類のアニオンを指す。カチオンの非限定例は、金属カチオン、有機金属カチオン、アンモニウム、置換アンモニウム、オキシカチオン、及びその他当業者によって既知のカチオンである。置換アンモニウム及びその他カチオンの非限定例は、イソプロピルアンモニウム、エチレンジアンモニウム、サルコシニウム、L-ヒスチジニウム、グリシニウム、及び4-アミノピリジニウムである。オキシカチオンの非限定例は、パーバナジル及びバナジリイオンである。

10

【0061】

当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の一価カチオンの非限定例は、アルカリ金属のカチオン、有機金属カチオン、アンモニウム、置換アンモニウム、オキシカチオン (例えば、パーバナジル)、及びその他当業者によって既知のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ である。

20

【0062】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、及び Tl^+ からなる群から選択される2種以上の一価カチオンからなる。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも1つは、 K^+ 、 Rb^+ 、及び Cs^+ からなる群から選択される2種以上の一価カチオンからなる。

30

【0063】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、 $KH_2(1-x)PO(4-x)$ 、 $RbH_2(1-x)PO(4-x)$ 、 $CsH_2(1-x)PO(4-x)$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、式中、 x は、0 以上かつ1 以下の任意の実数である。本発明の別の実施形態では、非晶質リン酸塩は、 $KH_2(1-x)PO(4-x)$ であり、式中、 x は、0 以上かつ1 以下の任意の実数である。

【0064】

本発明の一実施形態では、非晶質リン酸塩は、 $K_wRb(1-w)H_2(1-x)PO(4-x)$ 、 $K_wCs(1-w)H_2(1-x)PO(4-x)$ 、 $Rb_wCs(1-w)H_2(1-x)PO(4-x)$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、式中、 x は、0 以上かつ1 以下の任意の実数であり、 w は、0 超かつ1 未満の任意の実数である。

40

【0065】

当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンの非限定例は、アルカリ土類金属、遷移金属、ポスト遷移又は貧金属、及び半金属のカチオン、有機金属カチオン、置換アンモニウムカチオン、オキシカチオン (例えば、バナジル)、並び

50

にその他当業者によって既知のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるMg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Erのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、二価カチオン、三価カチオン、四価カチオン、五価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Re^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Al^{3+} 、 Er^{3+} 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Ba^{2+} である。

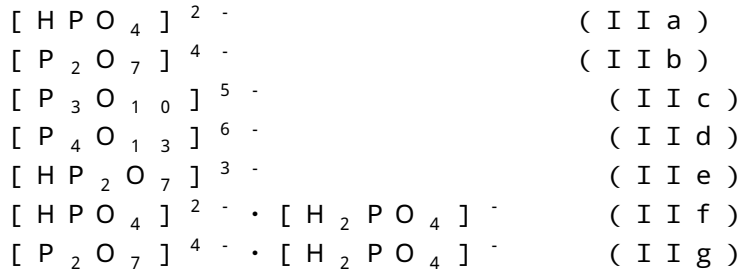
【0066】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、1つ又は2つ以上の一価カチオンから更になる。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、1つ又は2つ以上の一価カチオンから更になる。当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンの非限定例は、アルカリ金属のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、金属であるLi、Na、K、Rb、Cs、Ag、Tlのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、金属であるK、Rb、Csのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるMg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、

Al、Erのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0067】

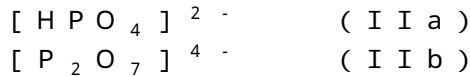
本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のリン酸アニオンは、分子式(IIa)~(IIg)、及びこれらの混合物で表される群から選択される。



10

【0068】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のリン酸アニオンは、分子式(IIa)、(IIb)、及びこれらの混合物で表される群から選択される。



【0069】

当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の非限定例は、アルカリ土類金属、遷移金属、ポスト遷移又は貧金属、及び半金属のリン酸塩、並びに、アルカリ土類金属、遷移金属、ポスト遷移又は貧金属、及び半金属との混合アルカリ金属のリン酸塩である。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 BeHPO_4 、 MgHPO_4 、 CaHPO_4 、 SrHPO_4 、 BaHPO_4 、 BeNH_4PO_4 、 $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{MgK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 $\text{CaRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaMgP_2O_7 、 $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Ca}_5(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SrMgP_2O_7 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaMgP_2O_7 、 BaCaP_2O_7 、 $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 ScKP_2O_7 、 ScRbP_2O_7 、 ScCsP_2O_7 、 YKP_2O_7 、 YRbP_2O_7 、 YCsP_2O_7 、 TiP_2O_7 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 ZrP_2O_7 、 ZrMgP_2O_7 、 HfP_2O_7 、 $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 VKP_2O_7 、 VRbP_2O_7 、 VCsP_2O_7 、 $\text{V}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{V}_2\text{Ba}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 CrHP_2O_7 、 $\text{CrNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CrKP_2O_7 、 CrRbP_2O_7 、 CrCsP_2O_7 、 $\text{Cr}_2\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 CrCaP_2O_7 、 $\text{Cr}_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 CrBaP_2O_7 、 $\text{Cr}_2\text{Ba}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 MoP_2O_7 、 MoKP_2O_7 、 MoRbP_2O_7 、 MoCsP_2O_7 、 $\text{Mo}_2\text{Ba}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnHP_2O_7 、 $\text{MnK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnKP_2O_7 、 $2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Mn}_2\text{KP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{MnRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnRbP_2O_7 、 MnCsP_2O_7 、 MnCaP_2O_7 、 MnSrP_2O_7 、 MnBaP_2O_7 、 ReP_2O_7 、 $\text{AlNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 AlKP_2O_7 、 AlRbP_2O_7 、 $\text{GaNh}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 GaKP_2O_7 、 GaRbP_2O_7 、 InKP_2O_7 、 InRbP_2O_7 、 InCsP_2O_7 、 $\text{In}_2\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{In}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{In}_2\text{Ba}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 SiP_2O_7 、 GeP_2O_7 、 SnP_2O_7 、 PbP_2O_7 、 $\text{Sb}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{I}}\text{I}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 BiHP_2O_7 、 $\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 LaHP_2O_7 、 LaKP_2O_7 、 CeP_2O_7 、 $\text{Gd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、 GdKP_2O_7 、 GdRbP_2O_7 、 GdCsP_2O_7 、 TbKP_2O_7 、 TbRbP_2O_7 、 TbCsP_2O_7 、 DyKP_2O_7 、 DyRbP_2O_7 、 DyCsP_2O_7 、 HoKP_2O_7 、 HoRbP_2O_7 、 HoCsP_2O_7 、 ErKP_2O_7 、 ErRbP_2O_7 、 ErCsP_2O_7 、 TmKP_2O_7 、 TmRbP_2O_7 、 T

20

30

40

50

$mCsP_2O_7$ 、 $YbHP_2O_7$ 、 $YbKP_2O_7$ 、 $YbRbP_2O_7$ 、 $YbCsP_2O_7$ 、 $LuKP_2O_7$ 、 $LuRbP_2O_7$ 、 $LuCsP_2O_7$ 、 $Be_2RbP_3O_{10}$ 、 $Ca_2KP_3O_{10}$ 、 $Ca_2RbP_3O_{10}$ 、 $Ca_2CsP_3O_{10}$ 、 $Sr_2KP_3O_{10}$ 、 $Sr_2RbP_3O_{10}$ 、 $Sr_2CsP_3O_{10}$ 、 $Ba_2KP_3O_{10}$ 、 $Ba_2RbP_3O_{10}$ 、 $Ba_2CsP_3O_{10}$ 、 $Y_5(P_3O_{10})_3$ 、 $VCsP_3O_{10}$ 、 $CrCs_2P_3O_{10}$ 、 $Cr_3K(P_3O_{10})_2$ 、 $Cr_3Rb(P_3O_{10})_2$ 、 $Cr_3Cs(P_3O_{10})_2$ 、 $MnCs_2P_3O_{10}$ 、 $AlCs_2P_3O_{10}$ 、 $Al_3Cs(P_3O_{10})_2$ 、 $GaCs_2P_3O_{10}$ 、 $In_5(P_3O_{10})_3$ 、 $La_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Pr_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Nd_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Sm_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Gd_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Er_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Yb_5(P_3O_{10})_3$ 、 $Ca_3P_4O_{13}$ 、 $Sr_3P_4O_{13}$ 、 $Ba_3P_4O_{13}$ 、 $Ba_2MgP_4O_{13}$ 、 $Y_2P_4O_{13}$ 、 $Cr_2P_4O_{13}$ 、 $Mn_2P_4O_{13}$ 、 $Gd_2P_4O_{13}$ 、 $Pb_3P_4O_{13}$ 、 $Bi_2P_4O_{13}$ 、 $La_2P_4O_{13}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 $MgHPO_4$ 、 $CaHPO_4$ 、 $SrHPO_4$ 、 $BaHPO_4$ 、 $Mg_2P_2O_7$ 、 $Ca_2P_2O_7$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Ba_2P_2O_7$ 、 YKP_2O_7 、 $Mn_2P_2O_7$ 、 $MnKP_2O_7$ 、 $AlKP_2O_7$ 、 $ErKP_2O_7$ 、 $Ca_3P_4O_{13}$ 、 $Sr_3P_4O_{13}$ 、 $Ba_3P_4O_{13}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0070】

20

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンは、分子式 (I I I a) ~ (I I I d)、(I V a) ~ (I V g) で表される群、及びこれらの混合物から選択される。

$[SO_4]^{2-}$	(I I I a)
$[S_2O_7]^{2-}$	(I I I b)
$[HSO_4]^{-}$	(I I I c)
$[SO_4]^{2-} \cdot [HSO_4]^{-}$	(I I I d)
$[Ta_2O_6]^{2-}$	(I V a)
$[Ta_2O_7]^{4-}$	(I V b)
$[Ta_2O_9]^{8-}$	(I V c)
$[Ta_2O_{10}]^{10-}$	(I V d)
$[Ta_2O_{11}]^{12-}$	(I V e)
$[Ta_4O_{11}]^{2-}$	(I V f)
$[Ta_4O_{15}]^{10-}$	(I V g)

30

【0071】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンは、分子式 (I I I a)、(I V a) で表される群、及びこれらの混合物から選択される。

$[SO_4]^{2-}$	(I I I a)
$[Ta_2O_6]^{2-}$	(I V a)

【0072】

40

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の非限定例は、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属のタンタル酸塩、アルカリ及びアルカリ土類金属の混合物の硫酸塩、並びに、アルカリ及びアルカリ土類金属の混合物のタンタル酸塩である。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 $CaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 $SrK_2(SO_4)_2$ 、 $SrRb_2(SO_4)_2$ 、 $Ca_2K_2(SO_4)_3$ 、 $Ca_2Rb_2(SO_4)_3$ 、 $Ca_2Cs_2(SO_4)_3$ 、 $CaTa_4O_{11}$ 、 $SrTa_4O_{11}$ 、 $BaTa_4O_{11}$ 、 $MgTa_2O_6$ 、 $CaTa_2O_6$ 、 $SrTa_2O_6$ 、 $BaTa_2O_6$ 、 $Mg_2Ta_2O_7$ 、 $Ca_2Ta_2O_7$ 、 $Sr_2Ta_2O_7$ 、 $SrK_2Ta_2O_7$ 、 $Ba_2Ta_2O_7$ 、 $Ba_3Ta_2O_8$ 、 $Mg_4Ta_2O_9$ 、 $Ca_4Ta_2O_9$ 、 $Sr_4Ta_2O_9$ 、 $Ba_4Ta_2O_9$ 、 $Ca_5Ta_2O_{10}$ 、 $Ca_2KTa_3O_{10}$ 、 $Ca_2RbTa_3O_{10}$

50

、 $\text{Ca}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0073】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、 $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{RbH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{K}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{K}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{Rb}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、式中、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数であり、 w は、0超かつ1未満の任意の実数であり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SrHPO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaHPO_4 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、 $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ であり、式中、 x は0以上かつ1以下の任意の実数であり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸化合物は、 BaSO_4 である。

【0074】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒は、酸化ケイ素(SiO_2)を更に含む。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、非晶質シリカ、石英、トリジマイト石、クリストバル石、モガン石、コース石、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は非晶質シリカである。本発明の更に別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒は、 $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカを含み、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒は、 $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカから本質的になり、 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である。

【0075】

式(I)、(Ia)、及び(Ib)中の変数 x は、0以上かつ1以下の任意の実数である。本発明の一実施形態では、 x は、約0に等しい。本発明の別の実施形態では、 x は、約1に等しい。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.8に等しい。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.6に等しい。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.5に等しい。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.1~約0.5である。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.25~約0.45である。本発明の別の実施形態では、 x は、約0.4に等しい。更に別の実施形態では、 x は、約0.4に等しく、当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 Cs^+ である。式(Ib)中の変数 w は、0超かつ1未満の任意の実数である。本発明の一実施形態では、 w は、約0.2未満又は約0.8超である。本発明の別の実施形態では、 w は、約0.1未満又は約0.9超である。

【0076】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、(a) 1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び(b) 分子式(Ic)：

10

20

30

40

50

$[H_2PO_4]^-$ (I c) ;

で表されるリン酸アニオンから本質的になり、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、(a) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び (b) 分子式 (I c) で表されるリン酸アニオンから本質的になる、1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【 0 0 7 7 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、分子式 (I d) で表される群から選択され、

$M^I H_2 P O_4$ (I d) ;

式中、 M^I は一価カチオンである。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、分子式 (I d) で表される 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【 0 0 7 8 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、分子式 (I e) で表される群から選択され、

【 0 0 7 9 】

【 数 5 】

$M_w^I N_{(1-w)}^I H_2 P O_4$ (Ie);

式中、 M^I 及び N^I は、2 種類の一価カチオンであり、 w は、0 超かつ 1 未満の任意の実数である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、分子式 (I e) で表される 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【 0 0 8 0 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、(a) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び (b) 実験式 (I f) :

$[P O_3]^-$ (I f) ;

で表されるリン酸アニオンから本質的になり、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は電荷的に中性である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、(a) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び (b) 実験式 (I f) で表されるリン酸アニオンから本質的になる、1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。本発明の文脈において、実験式 (I f) で表されるアニオンは、David R. Gard による「Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」(published online: 15 July 2005) 及び D. E. C. Corbridge による「Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology」(2013) に記載されるような、シクロリン酸塩のアニオン、又は、長鎖線状ポリリン酸塩のアニオンのいずれかを指してよい。実験式 (I f) が長鎖ポリリン酸塩のアニオンを指すとき、2 つの末端基酸素による過剰な負電荷のわずかな摂動を含まないという点で、この実験式は正確ではない。

【 0 0 8 1 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、実験式 (I g) で表される群から選択され、

$M^I P O_3$ (I g) ;

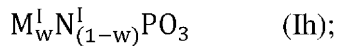
式中、 M^I は一価カチオンである。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、実験式 (I g) で表される 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。

【 0 0 8 2 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、実験式 (I h) で表される群から選択され、

【 0 0 8 3 】

【 数 6 】



式中、 M^I 及び N^I は、2 種類の一価カチオンであり、 w は、0 超かつ 1 未満の任意の実数である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩のうち少なくとも 1 つは、実験式 (I h) で表される 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩で置換される。本発明の文脈において、実験式 (I g) 又は (I h) で表される塩は、David R. Gard による「Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」(published online: 15 July 2005) 及び D. E. C. Corbridge による「Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology」(2013) に記載されるような、シクロリン酸塩又は長鎖線状ポリリン酸塩のいずれかを指してよい。実験式 (I g) 又は (I h) で表される塩が長鎖ポリリン酸塩を指すとき、実験式は、2 つの末端基酸素による電荷的に中性な構造を生成するのに必要な、少量のプロトン又は過剰な一価カチオンのいずれかを含まないという点で、この実験式は正確ではない。

【 0 0 8 4 】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒は、1 つ又は 2 つ以上の不活性担持体を更に含む。不活性担持体の非限定例は、シリカ又はケイ酸塩、アルミナ又はアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、チタニア又はチタン酸塩、ジルコニア又はジルコン酸塩、炭素 (例えば活性炭、ダイヤモンド、グラファイト、又はフラーレン)、硫酸塩、リン酸塩、タンタル酸塩、セリア、その他金属酸化物、及びこれらの混合物である。本明細書に明示的に記述される反応に関連して、本発明の一実施形態では、不活性担持体は、酸化ケイ素 (SiO_2) から本質的になる。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、非晶質シリカ、石英、トリジマイト石、クリストバル石、モガン石、コース石、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は非晶質シリカである。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、約 $10 m^2 / g$ 未満の比表面積を有する。存在する場合、不活性担持体は、脱水触媒の合計重量に基づいて約 20 重量% ~ 約 90 重量% の量を占める。

【 0 0 8 5 】

非リン含有アニオン、ヘテロポリアニオン、及びリン酸塩付加物からなる群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のアニオンを含む別の触媒は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物に脱水するのに利用できる。非リン含有アニオンの非限定例は、ヒ酸塩、縮合ヒ酸塩、硝酸塩、硫酸塩、縮合硫酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、クロム酸塩、縮合クロム酸塩、バナジン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、セレン酸塩、縮合ケイ酸塩、縮合アルミン酸塩、ゲルマン酸塩、縮合ゲルマン酸塩、モリブデン酸塩、縮合モリブデン酸塩、及び当業者に明らかであり得るその他モノマーオキシアニオン又はポリオキシアニオンがある。ヘテロポリアニオンの非限定例は、ヘテロポリリン酸塩、例えば、ヒ素酸リン酸塩、ホスホアルミン酸塩、ホスホホウ酸塩、ホスホクロム酸塩、ホスホモリブデン酸塩、ホスホケイ酸塩、ホスホ硫酸塩、ホスホタンゲステン酸塩、及び当業者に明らかであり得るその他のものがある。リン酸塩付加物の非限定的な例には、リン酸アニオンのテルル酸、ハロゲン化物、ホウ酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、クロム酸塩、ケイ酸塩、シュウ酸塩、これらの混合物、又は当業者に明らかであり得るその他のものとの付加物がある。

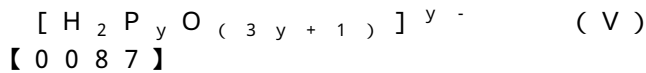
【 0 0 8 6 】

III. 触媒調製方法

本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、

(a) 1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩と、1つ又は2つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及び ii) 分子式 (V) 及び (VI) :



【0087】

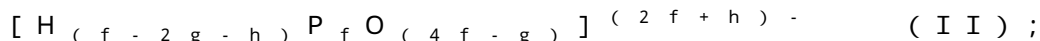
【数7】



10

で表され、式中、yは、1以上の任意の整数であり、zは、3以上の任意の整数である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、

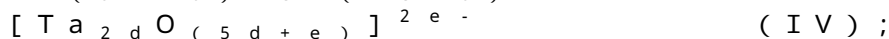
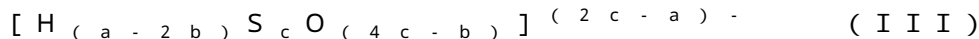
当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及び、ii) 分子式 (II) :



で表され、式中、fは、正の整数であり、gは、正の整数又はゼロであり、hは、整数であり、(f-2g-h)は、ゼロ以上であり、(4f-g)は、ゼロ超であり、(2f+h)は、ゼロ超であり、(4h/f)は、-2以上かつ1以下である、群から選択される、1つ又は2つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、

20

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、i) 1つ又は2つ以上のカチオン、及び、ii) 分子式 (III) 及び (IV) :



で表され、式中、a及びbは、正の整数又はゼロであり、c、d、及びeは、正の整数であり、(a-2b)は、ゼロ以上であり、(2c-a)は、ゼロ超である、群から選択される、1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、脱水触媒前駆体混合物を、

30

(b) 水蒸気を含む気体混合物であって、

当該気体混合物中の水分圧が、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも1つの三重点における水分圧以上である、気体混合物と、接触させることを含み、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも1つの三重点における温度以上の温度で実施され、1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体が当該水蒸気と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオンからなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、多価カチオンからなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、一価カチオン、多価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のカチオンは、多価カチオンからなる群から選択される。

40

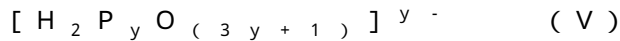
50

【 0 0 8 8 】

本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、

(a) 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩と、 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 i) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び i i) 分子式 (V) 及び (V I) :



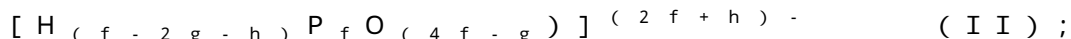
【 0 0 8 9 】

【 数 8 】



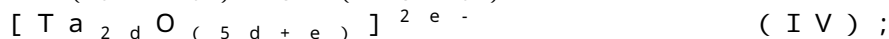
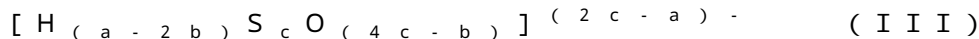
で表され、式中、 y は、 1 以上の任意の整数であり、 z は、 3 以上の任意の整数である、群から選択される、 1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は、 i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、 i i) 分子式 (I I) :



で表され、式中、 f は、正の整数であり、 g は、正の整数又はゼロであり、 h は、整数であり、 (f - 2 g - h) は、ゼロ以上であり、 (4 f - g) は、ゼロ超であり、 (2 f + h) は、ゼロ超であり、 (4 h / f) は、 - 2 以上かつ 1 以下である、群から選択される、 1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、 i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、 i i) 分子式 (I I I) 及び (I V) :



で表され、式中、 a 及び b は、正の整数又はゼロであり、 c 、 d 、 及び e は、正の整数であり、 (a - 2 b) は、ゼロ以上であり、 (2 c - a) は、ゼロ超である、群から選択される、 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、脱水触媒前駆体混合物を、

(b) 水蒸気を含む気体混合物であって、

当該気体混合物中の水分圧が、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも 1 つの三重点における水分圧以上である、気体混合物と、接触させることを含み、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも 1 つの三重点における温度以上の温度で実施され、 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体が当該水蒸気と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して本質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して化学的に不活性である。本発明の更に別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の重量分画は、約 0 . 1 ~ 約 0 . 8 である。本発明の文脈において、分子式 (V I) で表されるアニオンは、 David R . Gard による「 Phosphoric Acids and Phosphates , Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology » (published online : 15 July 2005) 及び D . E . C . Corbridge による「 Phosphorus : Chemistry , Biochemi

10

20

30

40

50

stry and Technology」(2013)に記載されるような、シクロリン酸塩のアニオン、又は、長鎖線状ポリリン酸塩のアニオンのいずれかを指してよい。分子式(VI)が長鎖ポリリン酸塩のアニオンを指すとき、2つの末端基酸素による過剰な負電荷のわずかな摂動を含まないという点で、この分子式は正確ではない。

【0090】

本発明の文脈において、三重点は、結晶質リン酸二水素塩又は二水素二リン酸塩、結晶質ポリリン酸塩、及び非晶質リン酸塩の三相が、熱力学的平衡状態で共存する温度及び水分圧である。限定されないが例として、三重点は、水分圧対温度の相平衡状態図中で、2つ(3つのうち)相の境界曲線の交点を決定することにより位置され得る(図2参照)：

曲線A：低温かつ低水分圧(例えば、カリウム塩で約248 かつ0.085 MPa(0.85 バール)未満、セシウム塩で約267 かつ0.035 MPa(0.35 バール)未満)での、i) 結晶質リン酸二水素塩又は結晶質二水素二リン酸塩と、ii) 結晶質ポリリン酸塩との間の相境界；

曲線B：高温かつ中水分圧(例えば、カリウム塩で約248 かつ0.085 MPa(0.85 バール)超、セシウム塩で約267 かつ0.035 MPa(0.35 バール)超)での、i) 結晶質ポリリン酸塩とii) 非晶質リン酸塩との間の相境界；及び、

曲線C：高温かつ高水分圧での、i) 結晶質リン酸二水素塩又は結晶質二水素二リン酸塩とii) 非晶質リン酸塩との間の相境界。

【0091】

相境界曲線は、例えば、インサイチュX線回折(XRD)、熱分析(例えば、熱重量分析、示差熱分析、及び示差走査熱量測定法)、ラマン分光法、赤外分光法(IR)、核磁気共鳴(NMR)分光法、又は、Taninouchi、Y.-k., et al., J. Electrochem. Soc. 156: B572~B579(2009)；又はIkeda, A. and Haile, S.M., Solid State Ionics 2012, 213: 63~71(2012)(全て参照として本明細書に組み込まれる)に記載される方法が挙げられるが、これらに限定されない、当業者に既知の任意の方法によって測定できる。例として、インサイチュXRD法をベースとした方法では、前駆体リン酸塩を、高温(例えば、450)で、不活性ガス(例えば、窒素、ヘリウム、又は空気)及び特定の水分圧の水蒸気からなる気体流と、平衡になるまで接触させる。続いて、X線回折パターンの変化を観察しながら、相転移が見られるまで温度を徐々に低下させる。異なる水分圧で同じ手順を繰り返し、転移温度を記録する。水分圧(対数目盛)を転移温度(線形目盛)に対してプロットし、アレニウス式($\log_{10}(P_{H_2O}) = A + B/T$)にフィットさせる。最後に、2つの相境界曲線(すなわち、図2の曲線Aと曲線B)間の交点を決定することによって三重点を算出する。

【0092】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点以上の温度である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点温度以上である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番高い三重点温度以上である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点温度と一番高い三重点温度との間の平均温度以上である。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度より、少なくとも10 高い。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度より、少なくとも50 高い。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触

工程中の温度は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点の温度より、少なくとも 100 高い。

【0093】

本発明の一実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点における水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番高い三重点水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点水分圧と一番高い三重点水分圧との間の平均水分圧以上である。本発明の一実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点における水分圧より、少なくとも 0.1 MPa (1 バール) 高い。本発明の一実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点における水分圧より、少なくとも 0.2 MPa (2 バール) 高い。本発明の一実施形態では、当該気体混合物中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点における水分圧より、少なくとも 0.5 MPa (5 バール) 高い。

10

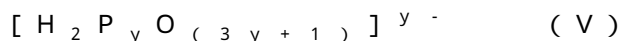
【0094】

本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、

(a) 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩と、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

20

当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、i) 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び ii) 分子式 (V) 及び (VI) :



【0095】

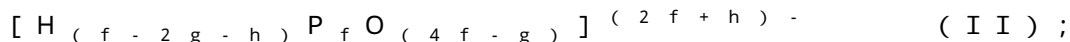
【数 9】



30

で表され、式中、y は、1 以上の任意の整数であり、z は、3 以上の任意の整数である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、

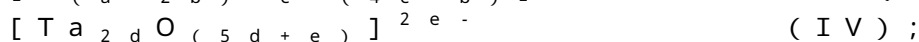
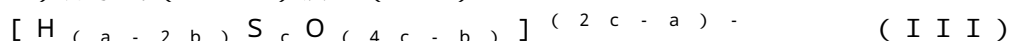
当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (II) :



で表され、式中、f は、正の整数であり、g は、正の整数又はゼロであり、h は、整数であり、(f - 2g - h) は、ゼロ以上であり、(4f - g) は、ゼロ超であり、(2f + h) は、ゼロ超であり、(4h / f) は、-2 以上かつ 1 以下である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、

40

当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (III) 及び (IV) :



で表され、式中、a 及び b は、正の整数又はゼロであり、c、d、及び e は、正の整数であり、(a - 2b) は、ゼロ以上であり、(2c - a) は、ゼロ超である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、脱水触媒前駆体混合物を、

(b) 水を含む気体混合物であって、

50

当該気体混合物の水分圧が約 0.4 MPa (4.0 バール) 以上である、気体混合物と、接触させることを含み、

当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、約 250 以上の温度で実施され、1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体が当該水蒸気と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して本質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して化学的に不活性である。本発明の更に別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の重量分画は、約 0.1 ~ 約 0.8 である。

10

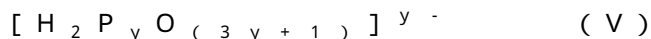
【0096】

本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、

(a) 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体と、1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩と、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩と、を含む、脱水触媒前駆体混合物であって、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して実質的に化学的に不活性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、i) K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオン、及び、ii) 分子式 (V) 及び (VI) :

20



【0097】

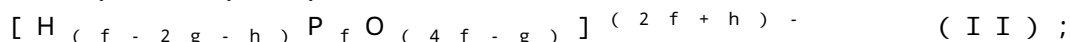
【数10】



で表され、式中、y は、1 以上の任意の整数であり、z は、3 以上の任意の整数である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は電荷的に中性であり、

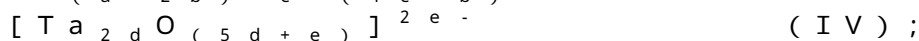
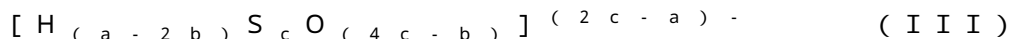
当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (II) :

30



で表され、式中、f は、正の整数であり、g は、正の整数又はゼロであり、h は、整数であり、 $(f-2g-h)$ は、ゼロ以上であり、 $(4f-g)$ は、ゼロ超であり、 $(2f+h)$ は、ゼロ超であり、 $(4h/f)$ は、-2 以上かつ 1 以下である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上のリン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩は電荷的に中性であり、

当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は、i) 1 つ又は 2 つ以上の多価カチオン、及び、ii) 分子式 (III) 及び (IV) :



40

で表され、式中、a 及び b は、正の整数又はゼロであり、c、d、及び e は、正の整数であり、 $(a-2b)$ は、ゼロ以上であり、 $(2c-a)$ は、ゼロ超である、群から選択される、1 つ又は 2 つ以上の非リン酸アニオンから本質的になり、当該 1 つ又は 2 つ以上の非リン酸塩は電荷的に中性である、脱水触媒前駆体混合物を、

(b) 水を含む気体混合物であって、

当該気体混合物の水分圧が約 0.08 MPa (0.8 バール) 以上である、気体混合物と、接触させることを含み、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、約 250 以上の温度で実施され、1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体が当該水蒸気と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該 1 つ又は 2 つ以上の結晶質リン酸塩及び当該 1 つ又

50

は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して本質的に化学的に不活性である。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩及び当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体に対して化学的に不活性である。本発明の更に別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の重量分画は、約0.1～約0.8である。

【0098】

本発明の文脈において、「1つ又は2つ以上のカチオン」は、異なる種類のカチオンを指し、「1つ又は2つ以上のアニオン」は、異なる種類のアニオンを指す。カチオンの非限定例は、金属カチオン、有機金属カチオン、アンモニウム、置換アンモニウム、オキシカチオン、及びその他当業者によって既知のカチオンである。置換アンモニウム及びその他カチオンの非限定例は、イソプロピルアンモニウム、エチレンジアンモニウム、サルコシニウム、L-ヒスチジニウム、グリシニウム、及び4-アミノピリジニウムである。オキシカチオンの非限定例は、パーバナジル及びバナジリイオンである。

【0099】

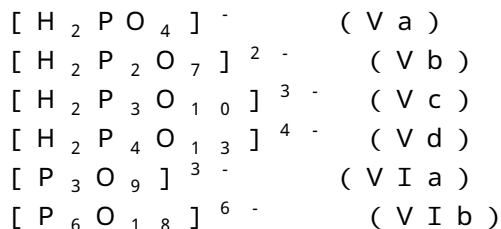
当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の一価カチオンの非限定例は、アルカリ金属のカチオン、有機金属カチオン、アンモニウム、置換アンモニウム、オキシカチオン（例えば、パーバナジル）、及びその他当業者によって既知のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ である。

【0100】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも1つは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、及び Tl^+ からなる群から選択される2種以上の一価カチオンからなる。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち少なくとも1つは、 K^+ 、 Rb^+ 、及び Cs^+ からなる群から選択される2種以上の一価カチオンからなる。

【0101】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体の当該1つ又は2つ以上のリン酸アニオンは、分子式(Va)、(Vb)、(VIc)、(Vd)、(VIa)、(VIb)、(VIc)及びこれらの混合物で表される群から選択され、



【0102】

【数11】



式中、nは、3以上の任意の整数である。本発明の文脈において、分子式(VIc)で表されるアニオンは、David R. Gardによる「Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」(published online: 15 July 2005)及びD. E. C. Corbridgeによる「Ph

10

20

30

40

50

osphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology」(2013)に記載されるような、シクロリン酸塩のアニオン、又は、長鎖線状ポリリン酸塩のアニオンのいずれかを指してよい。分子式(VIc)が長鎖ポリリン酸塩のアニオンを指すとき、2つの末端基酸素による過剰な負電荷のわずかな摂動を含まないという点で、この分子式は正確ではない。

【0103】

非晶質リン酸塩前駆体の非限定例は、リン酸二水素塩、二水素二リン酸塩、二水素三リン酸塩、二水素四リン酸塩、トリシクロリン酸塩、テトラシクロリン酸塩、ペンタシクロリン酸塩、ヘキサシクロリン酸塩、オクタシクロリン酸塩、デカシクロリン酸塩、及び、アルカリ金属又は混合アルカリ金属の線状ポリリン酸塩である。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 LiH_2PO_4 、 $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $(\text{LiPO}_3)_n$ 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $\text{Na}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ 、 $(\text{NaPO}_3)_n$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{K}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $\text{K}_{10}\text{P}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Rb}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Rb}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Rb}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Rb}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Rb}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $(\text{RbPO}_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Cs}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Cs}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Cs}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $(\text{CsPO}_3)_n$ 、 $\text{NaK}_3(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{LiNa}_2\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{RbP}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{CsP}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_3\text{KP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_2\text{Rb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{CsP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{K}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_2\text{K}_4\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{K}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{Rb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_3\text{Cs}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Na}_4\text{Cs}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{LiNa}_7\text{P}_8\text{O}_{24}$ 、 $\text{Na}_6\text{K}_4\text{P}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $(\text{LiK}(\text{PO}_3)_2)_n$ 、 $(\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2)_n$ 、 $(\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3)_n$ 、 $(\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2)_n$ 、 $(\text{Li}_2\text{Cs}(\text{PO}_3)_3)_n$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 LiH_2PO_4 、 $(\text{LiPO}_3)_n$ 、 NaH_2PO_4 、 $(\text{NaPO}_3)_n$ 、 KH_2PO_4 、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $(\text{RbPO}_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $(\text{CsPO}_3)_n$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 KH_2PO_4 、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の文脈において、式 $(\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3)_n$ 、 $(\text{M}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_2)_n$ 、又は $(\text{M}^{\text{I}}_2\text{N}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_3)_n$ で表され、式中、 M^{I} 及び N^{I} は、2種類の一価カチオンである非晶質リン酸塩前駆体は、シクロリン酸塩又は長鎖線状ポリリン酸塩のいずれかであってよい。

【0104】

当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンの非限定例は、アルカリ土類金属、遷移金属、ポスト遷移又は貧金属、及び半金属のカチオン、有機金属カチオン、置換アンモニウムカチオン、オキシカチオン(例えば、バナジル)、並びにその他当業者によって既知のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのカチ

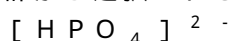
オン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるMg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Erのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、二価カチオン、三価カチオン、四価カチオン、五価カチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Re^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Al^{3+} 、 Er^{3+} 、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、 Ba^{2+} である。

【0105】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、1つ又は2つ以上の一価カチオンから更になる。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、1つ又は2つ以上の一価カチオンから更になる。当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンの非限定例は、アルカリ金属のカチオンである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、金属であるLi、Na、K、Rb、Cs、Ag、Tlのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、金属であるK、Rb、Csのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオン、及び、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の当該1つ又は2つ以上の多価カチオンは、金属であるMg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Erのカチオン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0106】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩の当該1つ又は2つ以上のリン酸アニオンは、分子式(IIa)~(IIg)、及びこれらの混合物で表される群から選択される。



(IIa)

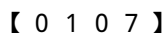
10

20

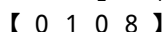
30

40

50



10



20

30

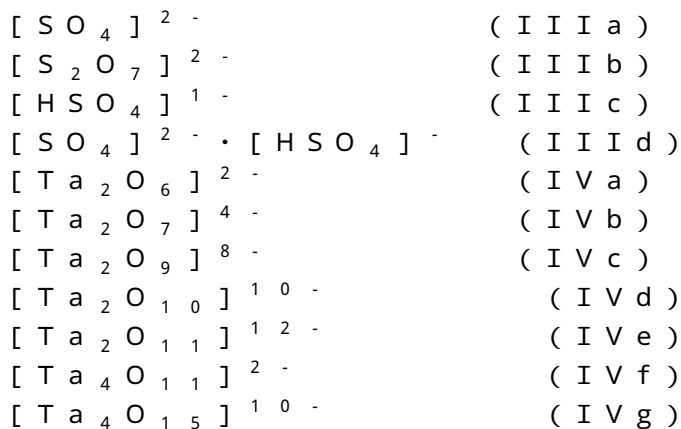
40

50

$\text{O}_{10})_2$ 、 $\text{MnCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{AlCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Al}_3\text{Cs}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ 、 $\text{GaCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{In}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{La}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Pr}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Nd}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Sm}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Gd}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Er}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Yb}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_2\text{MgP}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 MgHPO_4 、 CaHPO_4 、 SrHPO_4 、 BaHPO_4 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 YKP_2O_7 、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnKP_2O_7 、 AlKP_2O_7 、 ErKP_2O_7 、 $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

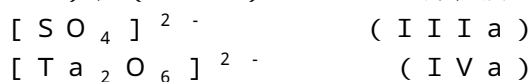
【0109】

本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンは、分子式 (II Ia) ~ (II Id)、(IV a) ~ (IV g) で表される群、及びこれらの混合物から選択される。



【0110】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸アニオンは、分子式 (II Ia)、(IV a) で表される群、及びこれらの混合物から選択される。



【0111】

当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩の非限定例は、アルカリ土類金属の硫酸塩、アルカリ土類金属のタンタル酸塩、アルカリ及びアルカリ土類金属の混合物の硫酸塩、並びに、アルカリ及びアルカリ土類金属の混合物のタンタル酸塩である。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 CaSO_4 、 SrSO_4 、 BaSO_4 、 $\text{SrK}_2(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{SrRb}_2(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Rb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$ 、 MgTa_2O_6 、 CaTa_2O_6 、 SrTa_2O_6 、 BaTa_2O_6 、 $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrK}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態

のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0112】

本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 KH_2PO_4 、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $(\text{RbPO}_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $(\text{CsPO}_3)_n$ 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SrHPO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaHPO_4 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該1つ又は2つ以上の非リン酸塩は、 CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、これらの水和形態のうち任意のもの、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体は、 KH_2PO_4 又は $(\text{KPO}_3)_n$ であり、当該1つ又は2つ以上の結晶質リン酸塩は、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であり、当該1つ又は2つ以上の非リン酸化合物は、 BaSO_4 である。

10

【0113】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物は、酸化ケイ素 (SiO_2) を更に含む。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、非晶質シリカ、石英、トリジマイト石、クリストバル石、モガン石、コース石、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は非晶質シリカである。本発明の更に別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒は、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカを含む。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒は、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカから本質的になる。

20

【0114】

本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、1つ又は2つ以上の不活性担持体を当該脱水触媒前駆体混合物と混合することを更に含む。不活性担持体の非限定例は、シリカ又はケイ酸塩、アルミナ又はアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、チタニア又はチタン酸塩、ジルコニア又はジルコン酸塩、炭素（例えば活性炭、ダイヤモンド、グラファイト、又はフラーレン）、リン酸塩、硫酸塩、タンタル酸塩、セリア、その他金属酸化物、及びこれらの混合物である。本明細書に明示的に記述される反応に関連して、本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の不活性担持体は、酸化ケイ素 (SiO_2) を含む。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の不活性担持体は、酸化ケイ素 (SiO_2) から本質的になる。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、非晶質シリカ、石英、トリジマイト石、クリストバル石、モガン石、コース石、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は非晶質シリカである。本発明の別の実施形態では、当該酸化ケイ素は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する。

30

【0115】

脱水触媒を調製する方法は、当該脱水触媒前駆体混合物を、水蒸気を含む気体混合物と接触させることを含む。本発明の一実施形態では、当該気体混合物の水分圧は、約 0.04 MPa (0.4 バール) 以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物の水分圧は、約 0.08 MPa (0.8 バール) 以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物の水分圧は、約 0.4 MPa (4 バール) 以上である。本発明の別の実施形態では、当該気体混合物の水分圧は、約 0.5 MPa ~ 約 3.5 MPa (約 5 バール ~ 約 35 バール) である。本発明の別の実施形態では、当該接触工程は、約 0.1 MPa (1 バール) 以上の全圧下で実施される。本発明の別の実施形態では、当該接触工程は、約 0.4 MPa (4 バール) 以上の全圧下で実施される。本発明の更に別の実施形態では、当該接触工程は、約 0.4 MPa ~ 約 3.5 MPa (約 4 バール ~ 約 35 バール) の全圧下

40

50

で実施される。

【0116】

本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、約250以上の温度で実施される。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒前駆体混合物と当該気体混合物との間の当該接触工程は、約300～約450°の温度で実施される。

【0117】

脱水触媒を調製する方法は、2種以上の材料を混合することを含んでよい。この混合工程は、固体混合、含浸、又は共沈などが挙げられるが、これらに限定されない、当業者に既知の任意の方法で実施できる。固体混合法では、様々な成分が、例えば、剪断、伸展、混練、押出、ボールミル及びその他の方法が挙げられるがこれらに限定されない当業者に既知の任意の方法を用いて、任意選択による粉碎工程を伴って物理的に混合され、別の方法としては、任意の追加処理又は活性化工程が続く。含浸法では、不溶性材料（例えば、不活性担持体）の懸濁液を、触媒可溶性成分の溶液で処理し、次いで、得られた物質を、混合物がより活性化された、つまり好ましい状態へと変換する条件下で処理又は活性化する。共沈法では、触媒成分の均質溶液を、追加成分を加えることによって沈殿させ、その後、任意に濾過及び加熱して、溶媒及び揮発性材料（例えば、水、硝酸、二酸化炭素、アンモニア、又は酢酸）を除去する。

【0118】

触媒成分を界面活性剤と混合し、その後加熱することによって、触媒の表面積を増加させることができる。本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、1つ又は2つ以上の界面活性剤を、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該1つ若しくは2つ以上の結晶質リン酸塩、当該1つ若しくは2つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物と混合することを更に含む。本発明の別の実施形態では、当該1つ又は2つ以上の界面活性剤は、カチオン性又は双性イオン性である。界面活性剤の非限定的は、臭化ミリスチルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、及び臭化オクタデシルトリメチルアンモニウムである。

【0119】

加熱により、化学反応、熱分解、相転移、及び/又は揮発性材料の除去を促進できる。本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該1つ若しくは2つ以上の結晶質リン酸塩、当該1つ若しくは2つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物を、180以上の温度で加熱することを更に含む。本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該1つ若しくは2つ以上の結晶質リン酸塩、当該1つ若しくは2つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物を、300°以上の温度で加熱することを更に含む。本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該1つ若しくは2つ以上の結晶質リン酸塩、当該1つ若しくは2つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物を、約350～約650の温度で加熱することを更に含む。本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該1つ若しくは2つ以上の結晶質リン酸塩、当該1つ若しくは2つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物を、約400～約450の温度で加熱することを更に含む。当該加熱工程は、典型的には、例えば、対流、伝導、放射、マイクロ波加熱、及びその他の方法が挙げられるがこれらに限定されない、当業者に既知の任意の方法を用いて行われる。加熱工程は、シャフト炉、回転窯、炉床炉、流動床反応器、噴霧乾燥器（spay dryers）を含む、様々な設計の炉、噴霧器、又は反応器などが挙げられるが、これらに限定されない、装置を用いて実施される。本発明の一実施形態では、当該加熱工程の時間は、約1時間～約72

10

20

30

40

50

時間である。別の実施形態では、当該加熱工程の時間は、約 2 時間～約 12 時間である。更に別の実施形態では、当該加熱工程の時間は、約 4 時間である。一実施形態では、当該加熱工程の温度傾斜は、約 0.5 / 分～約 20 / 分である。別の実施形態では、当該加熱工程の温度傾斜は、約 10 / 分である。

【0120】

本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の結晶質リン酸塩、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物の粒子を成形することを更に含む。成形作業の非限定例は、造粒、凝集、圧縮、ペレット化、及び押し出しである。本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、
10 当該気体混合物との当該接触工程前に、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の結晶質リン酸塩、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物の粒子のサイズを減少させる、つまり粉碎することを更に含む。本発明の一実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該気体混合物との当該接触工程前に、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の結晶質リン酸塩、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物の粒子をふるい分けし、特定のサイズ分布の材料を選択することを更に含む。
20 本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の結晶質リン酸塩、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物をふるい分けし、約 50 μm～約 500 μm の中央粒径にすることを更に含む。本発明の別の実施形態では、脱水触媒を調製する方法は、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の結晶質リン酸塩、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非リン酸塩、又は当該脱水触媒前駆体混合物をふるい分けし、約 100 μm～約 200 μm の中央粒径にすることを更に含む。

【0121】

別の実施形態では、脱水触媒は、(a) KH_2PO_4 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、及び非晶質シリカを混合し、脱水触媒前駆体混合物を生成させる工程と、(b) 当該脱水触媒前駆体混合物を約 200 ～約 650 で約 1 時間～約 12 時間加熱し、焼成された脱水触媒前駆体混合物を生成させる工程と、(c) 任意選択的に、当該焼成された脱水触媒前駆体混合物を粉碎し、ふるい分けして、粉碎された脱水触媒前駆体混合物を生成させる工程と、(d) 当該焼成された脱水触媒前駆体混合物又は当該粉碎された脱水触媒前駆体混合物を、窒素及び水蒸気を含む気体混合物と接触させる工程と、を含む、工程によって調製され、このとき、当該気体混合物の水分圧は約 0.5 MPa～約 1.5 MPa (約 5 パール～約 15 パール) であり、当該接触工程は、約 325 ～約 425 の温度で実施され、当該脱水触媒が生成される。

【0122】

調製後、この触媒は、様々な化学反応の触媒に利用できる。反応の非限定例は、乳酸のアクリル酸への脱水(以下に更に詳述する)；3-ヒドロキシプロピオン酸又は3-ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物のアクリル酸への脱水；グリセリンのアクロレインへの脱水；水の存在下における乳酸の3-ヒドロキシプロピオン酸への異性化；水素ガスの存在下におけるヒドロキシプロピオン酸のプロピオン酸又は1-プロパノールへの還元；脂肪族アルコールのアルケン又はオレフィンへの脱水；脂肪族アルコールのエーテルへの脱水素；その他脱水素、加水分解、アルキル化、脱アルキル化、酸化、不均一化、エステル化、環化、異性化、縮合、芳香族化、重合；及び当業者に明らかであり得るその他の反応である。

【0123】

IV. アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の製造方法

発明者らは、予期せぬことに、脱水触媒が本発明に従って調製され、脱水反応が約 0.004 MPa (0.4 パール) を超える水分圧下で実施されるとき、ヒドロキシプロピオ

10

20

30

40

50

ン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の脱水法が、高い収率かつ選択率のアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成できることを見いだした。理論に束縛されることを意図しないが、発明者らは、水分圧を上げると、よりプロトン化されていない触媒前駆体から、プレnstेटド酸部位を形成（又は保持）することによって、触媒活性を増強すると考えている。したがって、発明者らは、予期せぬことに、ヒドロキシプロピオン酸の脱水プロセスが、低水分圧下、つまり当該技術分野において通常好まれる大気条件よりも、高い水分圧の存在下でより効率的であり得ることも見いだした。

【0124】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を脱水し、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物とする方法が提供される。本発明の一実施形態では、当該ヒドロキシプロピオン酸は、乳酸（2 - ヒドロキシプロピオン酸）、3 - ヒドロキシプロピオン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該ヒドロキシプロピオン酸誘導体は、乳酸誘導体、3 - ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の別の実施形態では、当該ヒドロキシプロピオン酸は乳酸であり、当該ヒドロキシプロピオン酸誘導体は乳酸誘導体である。

【0125】

乳酸は、D - 乳酸、L - 乳酸、又はこれらの混合物であってよい。乳酸誘導体は、乳酸の金属若しくはアンモニウム塩、乳酸のアルキルエステル、乳酸オリゴマー、乳酸の環状ジエステル、乳酸無水物、2 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、又はこれらの混合物であってよい。乳酸の金属塩の非限定例は、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、及び乳酸カルシウムである。乳酸のアルキルエステルの非限定例は、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸2 - エチルヘキシル、及びこれらの混合物である。乳酸の環状ジエステルの非限定例は、ジラクチドである。2 - アルコキシプロピオン酸の非限定例は、2 - メトキシプロピオン酸及び2 - エトキシプロピオン酸である。2 - アリールオキシプロピオン酸の非限定例は、2 - フェノキシプロピオン酸である。2 - アシルオキシプロピオン酸の非限定例は、2 - アセトキシプロピオン酸である。本発明の一実施形態では、乳酸誘導体は、乳酸メチルである。乳酸メチルは、未希釈、又は、水、メタノール又はこれらの混合物による溶液中にあってもよい。

【0126】

3 - ヒドロキシプロピオン酸誘導体は、3 - ヒドロキシプロピオン酸の金属若しくはアンモニウム塩、3 - ヒドロキシプロピオン酸のアルキルエステル、3 - ヒドロキシプロピオン酸オリゴマー、3 - アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アリールオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、3 - アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、又はこれらの混合物であってよい。3 - ヒドロキシプロピオン酸の金属塩の非限定例は、3 - ヒドロキシプロピオン酸ナトリウム、3 - ヒドロキシプロピオン酸カリウム、及び3 - ヒドロキシプロピオン酸カルシウムである。ヒドロキシプロピオン酸のアルキルエステルの非限定例は、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸ブチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸2 - エチルヘキシル、及びこれらの混合物である。3 - アルコキシプロピオン酸の非限定例は、3 - メトキシプロピオン酸及び3 - エトキシプロピオン酸である。3 - アリールオキシプロピオン酸の非限定例は、3 - フェノキシプロピオン酸である。3 - アシルオキシプロピオン酸の非限定例は、3 - アセトキシプロピオン酸である。

【0127】

アクリル酸誘導体は、アクリル酸の金属塩若しくはアンモニウム塩、アクリル酸のアルキルエステル、アクリル酸オリゴマー、又はこれらの混合物であってよい。アクリル酸の金属塩の非限定例は、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、及びアクリル酸カルシウムである。アクリル酸のアルキルエステルの非限定例は、アクリル酸メチル、アクリ

ル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、又はこれらの混合物である。

【 0 1 2 8 】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、及び c) 本発明の I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ又若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【 0 1 2 9 】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、及び c) 本発明の I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、約 0 . 4 M P a (4 バール) 以上であり、当該接触工程は、約 2 5 0 以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【 0 1 3 0 】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、及び c) 本発明の I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該 1 つ又は 2 つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該接触工程中の水分圧は、約 0 . 0 8 M P a (0 . 8 バール) 以上であり、当該接触工程は、約 2 5 0 以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【 0 1 3 1 】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、c) 本質的に化学的に不活性な気体又は本質的に化学的に不活性な液体、及びd) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

10

【0132】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、c) 本質的に化学的に不活性な気体又は本質的に化学的に不活性な液体、及びd) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、約0.4 MPa(4バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

20

30

【0133】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、b) 水蒸気、c) 本質的に化学的に不活性な気体又は本質的に化学的に不活性な液体、及びd) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該接触工程中の水分圧は、約0.08 MPa(0.8バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

40

【0134】

本発明の一実施形態では、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物との当該接触工

50

程中、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、少なくとも部分的に気相中にある。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、少なくとも部分的に液相中にある。

【0135】

本発明の一実施形態において、アクリル酸の作製方法を提供する。本方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【0136】

本発明の一実施形態において、アクリル酸の作製方法を提供する。本方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約0.4 MPa(4バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【0137】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、(a) i) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物と、ii) 水蒸気と、を含む、気体混合物を、(b) 本発明のII項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約0.08 MPa(0.8バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオ

ン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【0138】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、(a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物、及び(b) 水蒸気を含む気体混合物を、(c) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【0139】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、(a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物、及び(b) 水蒸気を含む気体混合物を、(c) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約0.4 MPa(4バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物である。

【0140】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、(a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物、及び(b) 水蒸気を含む気体混合物を、(c) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該1つ又は2つ以上の一価カチオンは、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、及びこれらの混合物からなる群から選択され、当該接触工程中の当該気体混合物中の水分圧は、約0.08 MPa(0.8バール)以上であり、当該接触工程は、約250以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物の当該製造法における、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、乳酸、乳酸誘導

体、又はこれらの混合物である。

【0141】

本発明の別の実施形態では、当該気体混合物は、本質的に化学的に不活性な気体を更に含む。本発明の文脈において、本質的に化学的に不活性な気体は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物に対して本質的に化学的に不活性であるが、必ずしも当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物に対して不活性ではない、任意の気体である。本質的に化学的に不活性な気体の非限定例は、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、空気、水蒸気、及びこれらの混合物である。本発明の別の実施形態では、当該本質的に化学的に不活性な気体は、窒素を含む。本発明の更に別の実施形態では、当該本質的に化学的に不活性な気体は、窒素から本質的になる。

10

【0142】

別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む当該液体混合物は、1つ又は2つ以上の本質的に化学的に不活性な液体を更に含んでよい。本質的に化学的に不活性な液体の非限定例は、水、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化炭化水素、臭化炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、アルデヒド、酸、アルコール、又はこれらの混合物である。炭化水素の非限定例は、C5～C8直鎖及び分枝鎖アルカンである。エステルの非限定例は、酢酸エチルである。エーテルの非限定例は、ジフェニルエーテルである。ケトンの非限定例は、アセトンである。アルコールの非限定例は、メタノール、エタノール、及びC3～C8直鎖及び分枝鎖アルコールである。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の本質的に化学的に不活性な液体は、水を含む。本発明の一実施形態では、当該1つ又は2つ以上の本質的に化学的に不活性な液体は、水から本質的になる。

20

【0143】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物は、液体混合物用触媒反応器の上流にある蒸発器に投入され、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物に接触する前に、少なくとも部分的に気体混合物になる。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物は、触媒反応器に直接投入され、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触する。本発明の別の実施形態では、本質的に化学的に不活性な気体又は本質的に化学的に不活性な液体は、蒸発器内又は触媒反応器内に投入される。ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物、及び、本質的に化学的に不活性な気体又は本質的に化学的に不活性な液体は、当該蒸発器又は当該触媒反応器内に一緒に、又は別々に投入されてよい。本質的に化学的に不活性な気体の非限定例は、窒素、ヘリウム、空気、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気、及びこれらの混合物である。本質的に化学的に不活性な液体の非限定例は、水、炭化水素、塩素化炭化水素、フッ素化炭化水素、臭化炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、アルデヒド、酸、アルコール、又はこれらの混合物である。

30

【0144】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体/気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体/気体ブレンドを、II項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約0.04MPa(0.4バール)以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

40

【0145】

50

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体／気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体／気体ブレンドを、I I 項（「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」）に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項（「触媒調製方法」）に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約 0 . 0 4 M P a（0 . 4 バール）以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

10

【 0 1 4 6 】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体／気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体／気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、d) 当該気体混合物を、I I 項（「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」）に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項（「触媒調製方法」）に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約 0 . 0 4 M P a（0 . 4 バール）以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

20

【 0 1 4 7 】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体／気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体／気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、d) 当該気体混合物を、I I 項（「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」）に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項（「触媒調製方法」）に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約 0 . 0 4 M P a（0 . 4 バール）以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

30

【 0 1 4 8 】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体／気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体／気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、d) 当該気体混合物を、I I 項（「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」）に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項（「触媒調製方法」）に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約 0 . 0 4 M P a（0 . 4 バール）以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

40

【 0 1 4 9 】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれ

50

らの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することであって、ヒドロキシプロピオン酸が水溶液中にオリゴマーを含む、ことと、b) 当該液体混合物を約50 ~ 約100 の温度で加熱し、ヒドロキシプロピオン酸のオリゴマーを加水分解して、モノマーのヒドロキシプロピオン酸を液体混合物を生成させることと、c) 任意選択的に、モノマーのヒドロキシプロピオン酸を含む当該液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体/気体ブレンドを形成することと、d) モノマーのヒドロキシプロピオン酸を含む当該液体混合物又は当該液体/気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、e) 当該気体混合物を、II項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約0.04 MPa (0.4 バール) 以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、を含む。

10

【0150】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む液体混合物を準備することと、b) 任意選択的に、液体混合物を本質的に化学的に不活性な気体と合わせて、液体/気体ブレンドを形成することと、c) 当該液体混合物又は当該液体/気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、d) 当該気体混合物を、II項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約0.04 MPa (0.4 バール) 以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を生成させることと、e) 当該アクリル酸混合物を冷却し、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体アクリル酸組成物を生成させることと、を含む。

20

【0151】

本発明の一実施形態では、当該液体混合物中のヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約2重量% ~ 約95重量%である。本発明の別の実施形態では、当該液体混合物中のヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約5重量% ~ 約60重量%である。本発明の別の実施形態では、当該液体混合物中のヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約10重量% ~ 約40重量%である。本発明の更に別の実施形態では、当該液体混合物中のヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約20重量%である。

30

【0152】

本発明の一実施形態では、液体混合物は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む。本発明の別の実施形態では、液体混合物は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を含む。本発明の別の実施形態では、当該水溶液中の当該乳酸誘導体は、乳酸の金属若しくはアンモニウム塩、乳酸のアルキルエステル、乳酸オリゴマー、乳酸の環状ジエステル、乳酸無水物、2-アルコキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2-アリーロキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、2-アシルオキシプロピオン酸若しくはそのアルキルエステル、又はこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0153】

本発明の一実施形態では、当該水溶液中の乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約2重量% ~ 約95重量%である。本発明の別の実施形態では、当該水溶液中の乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約5重量% ~ 約60重量%である。本発明の別の実施形態では、当該水溶液中の乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約10重量% ~ 約40重量%である。本発明の別の実施形態では、当該水溶液中の乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度は、約20重量%である。本発明の別の実施形

50

態では、液体混合物は、乳酸誘導体と共に乳酸の水溶液を含む。本発明の別の実施形態では、液体混合物は、液体混合物の総重量に基づいて、約30重量%未満の乳酸誘導体を含む。本発明の別の実施形態では、液体混合物は、液体混合物の総重量に基づいて、約10重量%未満の乳酸誘導体を含む。本発明の更に別の実施形態では、液体混合物は、液体混合物の総重量に基づいて、約5重量%未満の乳酸誘導体を含む。

【0154】

乳酸は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の当該水溶液中で、モノマー形態で、又はオリゴマーとして存在してよい。本発明の一実施形態では、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の当該水溶液中の乳酸のオリゴマーは、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて、約30重量%未満である。本発明の別の実施形態では、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の当該水溶液中の乳酸のオリゴマーは、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて、約10重量%未満である。本発明の別の実施形態では、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の当該水溶液中の乳酸のオリゴマーは、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて、約5重量%未満である。本発明の更に別の実施形態では、乳酸は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の当該水溶液中で本質的にモノマー形態である。

【0155】

乳酸、乳酸誘導体、及びこれらの混合物の水溶液からオリゴマーを除去するプロセスは、精製工程、又は、加熱による加水分解工程を含んでよい。本発明の一実施形態では、加熱工程は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を、約50～約100の温度に加熱して、乳酸のオリゴマーを加水分解することを含んでよい。本発明の別の実施形態では、加熱工程は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を、約95～約100の温度に加熱して、乳酸のオリゴマーを加水分解することを含んでよい。本発明の別の実施形態では、加熱工程は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を、約50～約100の温度に加熱して、乳酸のオリゴマーを加水分解し、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて、少なくとも80重量%のモノマー形態の乳酸を含むモノマー乳酸水溶液を生成させることを含んでよい。本発明の別の実施形態では、加熱工程は、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を、約50～約100の温度に加熱して、乳酸のオリゴマーを加水分解し、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて、少なくとも95重量%のモノマー形態の乳酸を含むモノマー乳酸水溶液を生成させることを含んでよい。本発明の別の実施形態では、約88重量%の乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の水溶液を水で希釈し、オリゴマーを加水分解して、約20重量%の乳酸水溶液を生成させる。乳酸オリゴマーは、沸点が高いため、アクリル酸選択率が低下する原因となり得る。水溶液における含水量が減少するにつれて、蒸発工程における損失により、触媒反応への供給材料の損失が増加する。更に、乳酸オリゴマーは、コーキング、触媒の不活化、及び反応器の目詰まりを引き起こす場合がある。

【0156】

本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物は、1つ又は2つ以上の抗酸化剤を更に含んでよい。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物は、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、ブチル化ヒドロキシアニソール(BHA)、又はこれらの混合物を更に含む。本発明の更に別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物は、エチレングリコール、エタンジチオール、メタノール、メタンチオール又はこれらの混合物を更に含む。

【0157】

液体混合物は、単純な管を用いて、又は噴霧ノズルを通して、蒸発器内又は触媒反応器内に導入されてよい。噴霧ノズルの非限定例として、ファンノズル、圧力旋回噴霧機、空気噴射噴霧機、二液噴霧機、回転噴霧機、及び超臨界二酸化炭素噴霧機が挙げられる。本発明の一実施形態では、水溶液の液滴は、直径約500µm未満である。本発明の別の実

施形態では、水溶液の液滴は、直径約200 μ m未満である。本発明の更に別の実施形態では、水溶液の液滴は、直径約100 μ m未満である。

【0158】

蒸発工程では、当該液体混合物又は当該液体/気体ブレンドを加熱し、気体混合物を生成させる。本発明の一実施形態では、蒸発工程中の温度は、約165～約450である。本発明の別の実施形態では、蒸発工程中の温度は、約200～約400である。本発明の別の実施形態では、蒸発工程中の温度は、約250～約375である。本発明の一実施形態では、当該蒸発工程中の蒸発器内滞留時間は、約0.5秒～約10秒である。本発明の別の実施形態では、当該蒸発工程中の蒸発器内滞留時間は、約1秒～約5秒である。

10

【0159】

蒸発工程は、大気圧、又は、大気圧より高圧の真空下で実施されてよい。本発明の一実施形態では、蒸発工程は、少なくとも約0.1MPa(1バール)の全圧下で実施される。本発明の別の実施形態では、蒸発工程は、約0.5MPa～約4MPa(約5バール～約40バール)の全圧下で実施される。本発明の更に別の実施形態では、蒸発工程は、約1MPa～約3.5MPa(約10バール～約35バール)の全圧下で実施される。本発明の更に別の実施形態では、蒸発工程は、約2.5MPa(25バール)の全圧下で実施される。

【0160】

蒸発工程は、噴霧器、プレート熱交換器、空流動反応器、及び固定床流動反応器などであるが、これらに限定されない様々な種類の蒸発器内で実施してよい。蒸発工程は、液体混合物が下方に流れる、上方に流れる、又は水平に流れる蒸発器内で実施してよい。本発明の一実施形態では、蒸発工程は、液体が下方に流れる蒸発器内で実施される。また、蒸発工程は、バッチ形態で実施してよい。

20

【0161】

本発明の一実施形態では、蒸発器の内面の材料は、非晶質シリカ、石英、その他酸化ケイ素、ホウケイ酸ガラス、シリコン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の更に別の実施形態では、蒸発器の内面の材料は、非晶質シリカ又はホウケイ酸ガラスである。

【0162】

本発明の一実施形態では、蒸発及び接触工程は1つの工程にまとめられる。本発明の別の実施形態では、蒸発及び接触工程は、1つの反応器中で順次実施される。本発明の更に別の実施形態では、蒸発及び接触工程は、タンデム反応器中で順次実施される。

30

【0163】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、若しくはこれらの混合物を含む気体混合物、又は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、若しくはこれらの混合物を含む液体混合物は、当該混合物を脱水触媒に接触させることによって、アクリル酸、アクリル酸誘導体、及びこれらの混合物に変換される。脱水触媒は、リン酸塩、硫酸塩、タンタル酸塩、金属酸化物、アルミン酸塩、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩(例えば、ゼオライト)、ヒ酸塩、硝酸塩、バナジン酸塩、ニオブ酸塩、セレン酸塩、ヒ素酸リン酸塩、ホスホアルミン酸塩、ホスホホウ酸塩、ホスホクロム酸塩、ホスホモリブデン酸塩、ホスホケイ酸塩、ホスホ硫酸塩、ホスホタングステン酸塩、及びこれらの混合物、並びに当業者に明らかであり得る他のものを含む群から選択され得る。脱水触媒は、1つ又は2つ以上の不活性担持体を含む。不活性担持体の非限定例は、シリカ又はケイ酸塩、アルミナ又はアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、チタニア又はチタン酸塩、ジルコニア又はジルコン酸塩、炭素(例えば活性炭、ダイヤモンド、グラファイト、又はフラーレン)、硫酸塩、リン酸塩、タンタル酸塩、セリア、その他金属酸化物、及びこれらの混合物である。本発明の一実施形態では、脱水触媒は、II項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒

40

50

前駆体混合物である。

【0164】

本発明の文脈において、「接触させる」は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を、当該脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物の表面に近接させる動作を指す。ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物の表面に、脱水反応が起こるには十分遅いが、当該接触工程の温度において、ヒドロキシプロピオン酸、アクリル酸、又はこれらの誘導体の望まれない生成物への分解を回避するには十分早い速度で、接触させなければならない。WHSV、GHSV、LHSV、及び、WHSVと脱水触媒比表面積(SA)の比($WVSA = WHSV / SA$)、単位： $g / m^2 \cdot h$ 、gはヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物のgを指す)として計算できる、到達可能な触媒表面積単位当たり重量速度(WVSA)などが挙げられるが、これらに限定されないいくつかのパラメーターを用いて、当該接触工程の速度を説明できる。当業者には周知の静的容積(static volumetric)及び重量法、並びに、動的法が挙げられるが、これらに限定されない、不活性ガスの吸着をベースとする多くの方法を用いて、到達可能な表面積を測定できる。

10

【0165】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $10^{-4} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ～約 $10^{-2} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ のWVSAで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $10^{-2} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ～約 $10^{-1} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ のWVSAで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $10 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ～約 $0.1 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ のWVSAで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。

20

【0166】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $0.02 h^{-1}$ ～約 $10 h^{-1}$ のWHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $0.2 h^{-1}$ ～約 $1 h^{-1}$ のWHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $0.4 h^{-1}$ ～約 $0.7 h^{-1}$ のWHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、約 $0.5 h^{-1}$ のWHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。

30

【0167】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が、当該接触工程中に当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と共に気相中にあるとき、本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む気体混合物は、約 $720 h^{-1}$ ～約 $36,000 h^{-1}$ のGHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む気体混合物は、約 $1,800 h^{-1}$ ～約 $9,000 h^{-1}$ のGHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む気体混合物は、約 $3,600 h^{-1}$ ～約 $6,000 h^{-1}$ のGHSVで、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の気体混合物は、約 $4,500 h^{-1}$ のGHSVで、脱水触媒又は脱水

40

50

触媒前駆体混合物に接触する。

【0168】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が、当該接触工程中に当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と共に気相中にあるとき、本発明の一実施形態では、脱水反応前の気体混合物中の総モルに基づくヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度（STP条件下で計算）は、約0.5mol%～約50mol%である。本発明の別の実施形態では、脱水反応前の気体混合物中の総モルに基づくヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度（STP条件下で計算）は、約1mol%～約10mol%である。本発明の別の実施形態では、脱水反応前の気体混合物中の総モルに基づくヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度（STP条件下で計算）は、約1.5mol%～約3.5mol%である。本発明の別の実施形態では、脱水反応前の気体混合物中の総モルに基づくヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の濃度（STP条件下で計算）は、約2.5mol%である。

10

【0169】

本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、約150℃超である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、約250℃超である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、約300℃～約500℃である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、約325℃～約400℃である。本発明の更に別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、約350℃～約375℃である。

20

【0170】

本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点温度以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩のうち一番高い三重点温度以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ又は2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ又は2つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点温度と一番高い三重点温度との間の平均温度以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度より少なくとも10℃高い。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度より少なくとも50℃高い。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の温度は、当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも1つの三重点の温度より少なくとも100℃高い。

30

40

【0171】

本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の当該水分圧は、約0.04MPa（0.4バール）以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の当該水分圧は、約0.08MPa（0.8バール）以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒

50

前駆体混合物との当該接触工程中の当該水分圧は、約 0.4 MPa (4 バール) 以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の当該水分圧は、約 0.5 MPa ~ 約 3.5 MPa (約 5 バール ~ 約 35 バール) である。

【0172】

本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点の水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番高い三重点水分圧以上である。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ又は 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ又は 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち一番低い三重点水分圧と一番高い三重点水分圧との間の平均水分圧以上である。本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点の水分圧より少なくとも 0.1 MPa (1 バール) 高い。本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点の水分圧より少なくとも 0.2 MPa (2 バール) 高い。本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中の水分圧は、当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の前駆体リン酸塩のうち少なくとも 1 つの三重点の水分圧より少なくとも 0.5 MPa (5 バール) 高い。

【0173】

脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、大気圧、又は、大気圧より高压の真空下で実施されてよい。本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、少なくとも約 0.1 MPa (1 バール) の全圧下で実施される。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、約 0.5 MPa ~ 約 4 MPa (約 5 バール ~ 約 40 バール) の全圧下で実施される。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、約 1 MPa ~ 約 3.5 MPa (約 10 バール ~ 約 35 バール) の全圧下で実施される。本発明の更に別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、約 2.5 MPa (25 バール) の全圧下で実施される。

【0174】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が気相中にあるとき、本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、気体混合物が下方に流れる、上方に流れる、又は水平に流れる触媒反応器内で実施される。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、気体混合物が下方に流れる触媒反応器内で実施される。また、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、バッチ形態で実施されてよい。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物は、本質的に化学的に不活性な液体中に懸濁される。脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、例えば、静的反応器、攪拌反応器、再循環反応器、充填層流反応器、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない、当業者に既知の様々な触媒反応器を用いることによって実施できる。

【0175】

本発明の一実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、全ての主成分が確実に液体相中にあるように加圧された装置内で実施される。本発明の別の実施

形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、全ての主成分が確実に液体相中にあるように低温で操作される装置内で実施される。本発明の更に別の実施形態では、液体混合物は本質的に化学的に不活性な液体を含む。全ての主成分が液体相中にあるとき、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、例えば、静的反応器、固定層反応器、一段式撪拌槽型反応器、多段式撪拌槽型反応器、多段式蒸留塔、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない、当業者に既知の様々な触媒反応器を用いることによって実施できる。接触工程は、バッチ式で実施してもよいし、連続的に実施してもよい。脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物が、下方に流れる、上方に流れる、又は水平に流れる触媒反応器内で実施できる。本発明の別の実施形態では、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との接触工程は、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体混合物が上方に流れる触媒反応器内で実施される。

10

【 0 1 7 6 】

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の脱水又は異性化反応は、水相中で、少なくとも部分的に起こり、反応のpHは約3～約8である。本発明の別の実施形態では、水相中の反応のpHは、約4～約7である。本発明の更に別の実施形態では、水相中の反応のpHは、約5～約6である。

【 0 1 7 7 】

20

本発明の一実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物及び水蒸気は、非晶質シリカ、石英、他の酸化ケイ素、ホウケイ酸ガラス、シリコン、及びこれらの混合物からなる群から選択される内面材料の触媒反応器中で、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物及び水蒸気は、非晶質シリカ、石英、ホウケイ酸ガラス、及びこれらの混合物からなる群から選択される内面材料の触媒反応器中で、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。本発明の別の実施形態では、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物及び水蒸気は、ホウケイ酸ガラスから本質的になる内面材料の触媒反応器中で、脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物に接触する。

30

【 0 1 7 8 】

脱水触媒又は脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程中に生成されるアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含むアクリル酸混合物を冷却し、生成物流として液体アクリル酸組成物を得る。アクリル酸混合物を冷却するのに必要な時間は、アクリル酸重合やエチレンへの分解を低減するように制御されなくてはならない。本発明の一実施形態では、冷却工程におけるアクリル酸混合物の滞留時間は約30秒未満である。本発明の一実施形態では、冷却工程におけるアクリル酸混合物の滞留時間は約0.1秒～約10秒である。

【 0 1 7 9 】

本発明に従って生成されたアクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を含む液体アクリル酸組成物を、米国特許出願公開第20130274518(A1)号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載される抽出、乾燥、蒸留、冷却、部分溶解、及びデカントのうち一部又は全てのプロセスを用いて精製し、粗及び精製アクリル酸を生成させることができる。精製後、粗及び精製アクリル酸を、米国特許出願公開第20130274697(A1)号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されるものと類似のプロセスを用いて重合し、超吸収性ポリマーを生成させることができる。

40

【 0 1 8 0 】

本発明の一実施形態では、当該粗アクリル酸をアルコールによってエステル化し、アクリレートモノマーを生成させる。アルコールの非限定例は、メタノール、エタノール、ブタノール(n-ブチルアルコール)、2-エチルヘキサノール、イソブタノール、ter

50

t - ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、ラウリルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ヒドロキシエチルアルコール、ヒドロキシプロピルアルコール、並びに、ヒドロキシアルキル及びアルキルアルカノールアミンなどのポリオールである。本発明の別の実施形態では、当該粗アクリル酸をメタノール、エタノール、n - ブチルアルコール、又は2 - エチルヘキサノールによってエステル化し、それぞれアクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、n - ブチルアクリレートモノマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートモノマーを生成させる。本発明の更に別の実施形態では、当該アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、n - ブチルアクリレートモノマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートモノマーを重合し、それぞれアクリル酸メチルポリマー、アクリル酸エチルポリマー、n - ブチルアクリレートポリマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートポリマーを生成させる。本発明のなお更に別の実施形態では、当該アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、n - ブチルアクリレートモノマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートモノマーを別のモノマーと共重合し、それぞれアクリル酸メチルコポリマー、アクリル酸エチルコポリマー、n - ブチルアクリレートコポリマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートコポリマーを生成させる。別のモノマーの非限定例は、酢酸ビニル及びエチレンである。本発明の一実施形態では、当該アクリル酸メチルポリマー、アクリル酸エチルポリマー、n - ブチルアクリレートポリマー、又は2 - エチルヘキシルアクリレートポリマーをメタクリル酸メチル(MMA)とブレンドし、それぞれMMA及びアクリル酸メチルポリマーのブレンド、MMA及びアクリル酸エチルポリマーのブレンド、MMA及びn - ブチルアクリレートポリマーのブレンド、又はMMA及び2 - エチルヘキシルアクリレートポリマーのブレンドを生成させる。ポリマー、コポリマー、又はブレンドの非限定的応用は、表面コーティング、塗料、レジン、接着剤、プラスチック、及び分散液である。本発明の別の実施形態では、当該アルコールはバイオベースアルコールである。本発明の更に別の実施形態では、当該別のモノマーはバイオベースモノマーである。本発明のなお更に別の実施形態では、当該MMAはバイオベースMMAである。

【0181】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物並びに当該水蒸気を、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を少なくとも50%の収率で生成させるのに十分な条件下で接触させることを含む。本発明の別の実施形態では、この方法は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物並びに当該水蒸気を、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を少なくとも70%の収率で生成させるのに十分な条件下で接触させることを含む。本発明の別の実施形態では、この方法は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物並びに当該水蒸気を、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を少なくとも80%の収率で生成させるのに十分な条件下で接触させることを含む。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、少なくとも約50%の選択率で、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造するのに十分である。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、少なくとも約70%の選択率で、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、少なくとも約80%の選択率で、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、不純物としてプロピオン酸を伴い、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分であり、ここにおいてプロピオン酸の選択率は約5%未満である。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、不純物としてプロピオン酸を伴い、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分であり、ここにおいてプロピオン酸の選択率は約1%未満である。本発明の別の実施形態では

、この方法の条件は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の変換率が約50%超で、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この方法の条件は、当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物の変換率が約80%超で、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させるのに十分である。

【0182】

上述の実施形態によって達成可能な利点の1つが、副生成物が低収率であることである。本発明の一実施形態では、この条件は、ヒドロキシプロピオン酸から約5%未満の収率でプロピオン酸を生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この条件は、ヒドロキシプロピオン酸から約1%未満の収率でプロピオン酸を生成させるのに十分である。本発明の一実施形態では、この条件は、ガス状混合物中に存在するヒドロキシプロピオン酸から、酢酸、ピルビン酸、1,2-プロパンジオール、ヒドロキシアセトン、アクリル酸ダイマー、及び2,3-ペンタンジオンのそれぞれを約2%未満の収率で生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この条件は、ガス状混合物中に存在するヒドロキシプロピオン酸から、酢酸、ピルビン酸、1,2-プロパンジオール、ヒドロキシアセトン、アクリル酸ダイマー、及び2,3-ペンタンジオンのそれぞれを約0.5%未満の収率で生成させるのに十分である。本発明の一実施形態では、この条件は、ガス状混合物中に存在するヒドロキシプロピオン酸から約8%未満の収率でアセトアルデヒドを生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この条件は、ガス状混合物中に存在するヒドロキシプロピオン酸から約4%未満の収率でアセトアルデヒドを生成させるのに十分である。本発明の別の実施形態では、この条件は、ガス状混合物中に存在するヒドロキシプロピオン酸から約3%未満の収率でアセトアルデヒドを生成させるのに十分である。これらの収率は、以前は、達成不可能な低さであると考えられていたものである。しかし、これらの利益は、以下の実施例において更に実証されるように、実際に達成可能である。

【0183】

本発明の一実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) 約88重量%乳酸水溶液を水で希釈し、約20重量%乳酸水溶液を形成することと、b) 約20重量%乳酸水溶液を約95～約100の温度で加熱して、乳酸のオリゴマー加水分解し、乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物の総量に基づいて少なくとも約95重量%のモノマー形態の乳酸を含む、モノマー乳酸溶液を生成させることと、c) モノマー乳酸溶液を窒素と合わせて液体/気体ブレンドを形成することと、d) 約0.5秒～約0.6秒の滞留時間、約300～約375の温度にて、内面がホウケイ酸ガラスである蒸発器内で液体/気体ブレンドを蒸発し、約2.5mol%の乳酸と約50mol%の水とを含む気体混合物を生成させることと、e) 約4,500h⁻¹GH SV、約325～約400の温度にて、約1MPa～約2.5MPa(約10bar g～約25bar g)の全圧下で、内面がホウケイ酸ガラスである触媒反応器内で、当該気体混合物を、II項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、III項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と接触し、アクリル酸を生成させることと、f) 約0.1秒～約10秒の滞留時間でアクリル酸を冷却することと、を含む。

【0184】

本発明の一実施形態において、アクリル酸の作製方法を提供する。この方法は、(a) i) 乳酸と、ii) 水と、iii) 窒素と、を含む気体混合物であって、当該気体混合物の総モルに基づいて当該乳酸が約2.5mol%の量で存在し、当該水が約50mol%の量で存在する、気体混合物を、(b) (KPO₃)_nと、BaSO₄と、Ba₂P₂O₇と、SiO₂と、を含む脱水触媒前駆体混合物と接触させることを含み、当該気体混合物の当該脱水触媒前駆体混合物との当該接触工程は、約325～約400の温度、約

0.25 (乳酸の g / 触媒の g · h) ~ 約 1.0 (乳酸の g / 触媒の g · h) の W H S V、及び、約 1 M P a ~ 約 2.5 M P a (約 10 b a r g ~ 約 25 b a r g) の全圧にて、非晶質シリカ及びホウケイ酸ガラスからなる群から選択される内面材料を有する反応器内で実施され、これにより、当該水及び当該乳酸が当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果としてアクリル酸が生成される。

【0185】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) 乳酸アルキル、又は、乳酸アルキルと溶媒とを含む溶液、b) 水蒸気、及び c) 本発明の I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該乳酸アルキルが当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該乳酸アルキルは、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸 2-エチルヘキシル、及びこれらの混合物からなる群より選択される。本発明の別の実施形態では、当該溶媒は、水、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、イソブタノール、イソオクチルアルコール、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0186】

本発明の別の実施形態では、アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を製造する方法は、a) 乳酸アルキル、又は、乳酸アルキルと溶媒とを含む溶液を準備することと、b) 任意選択的に、乳酸アルキル、又は、乳酸アルキルと溶媒とを含む溶液を、本質的に化学的に不活性な気体を合わせて液体 / 気体ブレンドを形成することと、c) 当該乳酸アルキル、又は、乳酸アルキルと溶媒とを含む当該溶液、又は当該液体 / 気体ブレンドを蒸発して、気体混合物を生成させることと、d) 当該気体混合物を、I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物と、約 0.04 M P a (0.4 バール) 以上の水分圧下で接触させて、当該アクリル酸、アクリル酸誘導体、又はこれらの混合物を生成させることと、を含む。

【0187】

グリセリンを脱水してアクロレインとする方法が提供される。この方法は、(a) グリセリン、(b) 水蒸気、及び (c) 本発明の I I 項 (「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」) に開示される任意の脱水触媒、又は、I I I 項 (「触媒調製方法」) に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩又は当該 1 つ若しくは 2 つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも 1 つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該アクロレインは、当該水蒸気及び当該グリセリンが当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。

【0188】

乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物を 3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキ

シプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物に異性化する方法が提供される。この方法は、(a) 3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物、(b) 水蒸気、及び(c) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該3 - ヒドロキシプロピオン酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気及び当該乳酸、乳酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。

10

【0189】

ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物をプロピオン酸、プロピオン酸誘導体、1 - プロパノール、1 - プロパノール誘導体、又はこれらの混合物に還元する方法が提供される。この方法は、(a) ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、及びこれらの混合物、(b) 水蒸気、(c) 水素ガス、並びに(d) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、当該プロピオン酸、プロピオン酸誘導体、1 - プロパノール、1 - プロパノール誘導体、又はこれらの混合物は、当該水蒸気、当該水素ガス、及び当該ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、又はこれらの混合物が当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。本発明の別の実施形態では、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物は、周期表の8 ~ 12族から選択される1種又は2種以上の遷移金属を更に含む。プロピオン酸の誘導体は、プロピオン酸の金属塩又はアンモニウム塩、プロピオン酸のアルキルエステル、又はこれらの混合物であってもよい。プロピオン酸の金属塩の非限定例は、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、及びプロピオン酸カルシウムである。プロピオン酸のアルキルエステルの非限定例は、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸2 - エチルヘキシル、又はこれらの混合物である。1 - プロパノールの誘導体は、1 - アルキルオキシプロパノールであってもよい。

20

30

【0190】

アルコールを脱水してアルケンにする方法が提供される。この方法は、(a) 1つ又は2つ以上の脂肪族アルコール、(b) 水蒸気、及び(c) 本発明のⅠⅠ項(「ヒドロキシプロピオン酸又はその誘導体をアクリル酸又はその誘導体に変換するための触媒」)に開示される任意の脱水触媒、又は、ⅠⅠⅠ項(「触媒調製方法」)に開示される任意の脱水触媒前駆体混合物を接触させることを含み、当該接触工程中の水分圧は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の水分圧以上であり、当該接触工程は、当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物中の当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩又は当該1つ若しくは2つ以上の非晶質リン酸塩前駆体のうち、少なくとも1つの三重点の温度以上の温度で実施され、それによって、1つ又は

40

50

2つ以上のアルケンは、当該水蒸気及び当該1つ又は2つ以上の脂肪族アルコールが当該脱水触媒又は当該脱水触媒前駆体混合物と接触した結果として生成される。アルコールの非限定例は、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、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、その他多価アルコール、及び脂環式アルコールである。

【実施例】

【0191】

(実施例1)

第一リン酸カリウム(KH_2PO_4)、第二リン酸バリウム(BaHPO_4)、硫酸バリウム(BaSO_4)、及び非晶質酸化ケイ素(SiO_2)を合わせ、遊星ボールミルを用いて一緒に粉碎し、微細固体を得る。この個体をガラスピーカーに移し、約450～約450の温度で4時間～12時間焼成する。焼成された個体を粉碎し、ふるい分けして、106 μm ～212 μm の粒径の脱水触媒前駆体混合物を得る。脱水触媒前駆体混合物は、主に $\text{T}-(\text{KPO}_3)_n$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaSO_4 、及び非晶質 SiO_2 で構成されている。

【0192】

上記のように調製した脱水触媒前駆体混合物を、乳酸からアクリル酸への変換率について試験した。ガラスを裏打ちしたステンレス鋼管に、底部にグラスウール、続いて中央部に脱水触媒前駆体混合物を充填し、上部は何も充填しない。この管を、アルミニウム製ブロック及びクラムシェル炉内に下方流配置に置き、反応器の底部を、熔融シリカを裏打ちしたステンレス鋼管用いてキャッチタンクに連結する。反応器に、2.5MPa(360psig(25barg))で N_2 ガス(45mL/分)流をパージする。続いて、最終温度である約375(管壁温度)に達するまで、反応器を加熱する。乳酸水溶液(20.0重量%)を、ポンプを用い、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK(商標))管を通して、反応器の上部から0.045mL/分で供給する。脱水触媒との接触前、気相濃度は、窒素：47.9mol%、乳酸：2.5mol%、及び水：49.6mol%であり、水分圧は1.28MPa(186psi(12.8bar))である。脱水触媒との接触後、反応器の溶出物を冷却し、アクリル酸を含む液体をキャッチタンクに回収する。未濃縮気体溶出物を排気する。

【0193】

上述の記載は、理解を明確にするためにのみ与えられているものであり、当業者にとって本発明の範囲内の変更は自明のことであるので、上述の記載によって不必要な限定が行われるものではないことが理解されるべきである。

【0194】

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものと理解されるべきではない。むしろ、特に指示がない限り、そのような各寸法は、記載された値及びその値の周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば「40mm」として開示される寸法は、「約40mm」を意味するものとする。

【0195】

あらゆる相互参照又は関連特許若しくは関連出願を含む、本明細書に引用される全ての文献は、明確に除外しないしは別の方法で限定されない限り、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。いかなる文献の引用も、本明細書中で開示又は特許請求される任意の発明に対する先行技術であるとはみなされず、あるいはそれを単独で又は他の任意の参考文献(単数又は複数)と組み合わせたときに、そのような任意の発明を教示、示唆、又は開示するとはみなされない。更に、本文書における用語の任意の意味又は定義が、参照することによって組み込まれた文書内の同じ用語の意味又は定義と矛盾する場合、本文書におけるその用語に与えられた意味又は定義が適用されるものとする。

【0196】

本発明の特定の実施形態を例示及び説明してきたが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱す

10

20

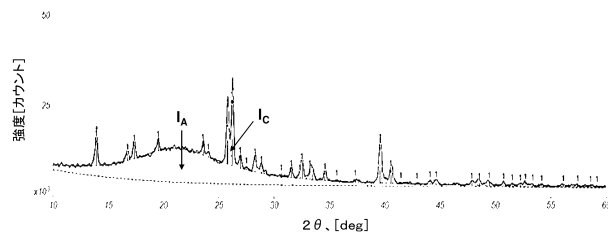
30

40

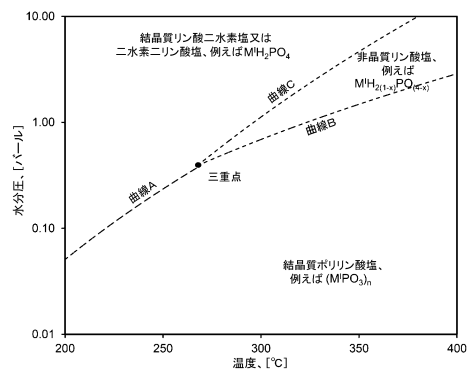
50

ることなく他の様々な変更及び修正を行うことができる点は当業者には明白であろう。したがって、本発明の範囲内に含まれるそのような全ての変更及び修正は、添付の特許請求の範囲にて網羅することを意図したものである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジュアン エステバン ヴェラスケス
アメリカ合衆国 45202 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ(番地なし)
- (72)発明者 ディミトリス イオアニス コリアス
アメリカ合衆国 45202 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ(番地なし)
- (72)発明者 ジェイン エレン ゴドレフスキ
アメリカ合衆国 45202 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ(番地なし)
- (72)発明者 フレッド クリスチャン ウィレコ
アメリカ合衆国 45202 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ(番地なし)

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特表2014-528941(JP,A)
米国特許第02859240(US,A)
中国特許出願公開第103638951(CN,A)
中国特許出願公開第102513137(CN,A)
Jinfeng Zhang et al., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008年, 86, pp. 1047-1053
ZHANG, Jinfeng et al., Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008年, 16(2), pp. 263-269

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C
C07B
B01J
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)
CAPlus/REGISTRY/CASREACT(STN)