

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-167171

(P2009-167171A)

(43) 公開日 平成21年7月30日 (2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 5/42 (2006.01)	C O 7 C 5/42	4 G 1 6 9
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10	4 H 0 0 6
B O 1 J 23/26 (2006.01)	B O 1 J 23/26 Z	4 H 0 3 9
C O 7 C 11/06 (2006.01)	C O 7 C 11/06	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 有 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-311186 (P2008-311186)	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成20年12月5日 (2008.12.5)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	61/010, 746		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(32) 優先日	平成20年1月11日 (2008.1.11)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
			ンディペンデンス モール ウェスト 1
			O O
		(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	アブラハム・ベンダリー
			アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 2
			7, エルキンズ・パーク, ブルックビュー
			・パーク・1 1 4 2
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プロパンをプロペンに転化するための担持触媒およびその転化のためのプロセスにおけるその使用

(57) 【要約】

【課題】 プロペンの収率が驚くべき高さである、二酸化炭素の存在下でプロパンをプロペンへ触媒転化するための方法を提供する。

【解決手段】 シリカクロム触媒組成物がプロパン供給流れおよび二酸化炭素と接触する、プロパンをプロペンに転化する方法が開示される。シリカクロム触媒組成物が任意選択的にプロモーター成分を含むシリカクロム触媒組成物がさらに開示される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロパンをプロペンへ転化する方法であって、

(A) プロパン供給流れおよび二酸化炭素をシリカクロム触媒組成物と接触させる工程、
ここでプロパン供給流れはプロパンを含み；および

シリカクロム触媒組成物は、

a) i) 少なくとも 20 オングストロームで、かつ 100 オングストローム未満の平均細孔直径を有する複数の細孔；および

i i) 少なくとも 400 平方メートル／グラムで、かつ 1200 平方メートル／グラム以下の表面積；

を有する多孔質シリカを含む担体成分；並びに

b) 多孔質シリカの重量を基準にしたクロム金属相当量として計算して、少なくとも 2 重量パーセントで、かつ 15 重量パーセント以下の量で存在するクロム酸化物を含む触媒成分；

を含む；並びに

(B) 二酸化炭素およびシリカクロム触媒組成物の存在下で、プロパンをプロペンに転化する工程；を含む方法。

【請求項 2】

平均細孔直径が少なくとも 25 オングストロームで、かつ 70 オングストローム以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

表面積が少なくとも 450 平方メートル／グラムで、かつ 800 平方メートル／グラム以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

バナジウム酸化物、銀酸化物、セリウム酸化物、モリブデン酸化物、亜鉛酸化物、ジルコニウム酸化物およびこれらの組み合わせから選択される触媒プロモーターを含むプロモーター成分をシリカクロム触媒組成物がさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

触媒プロモーターが、担体成分の重量を基準にした金属相当量として計算して、少なくとも 0.1 重量パーセントで、かつ 5 重量パーセント以下の量で存在する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

プロパンのプロペンへの転化が吸熱的である請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、米国エネルギー省により授与された証書番号 DE-F C 36-O 4 G O 1 4 2 7 2 の下に米国政府の支援を伴ってなされた。米国政府は本発明において特定の権利を有する。

【0002】

本発明はプロパンをプロペンへ触媒転化するための方法、およびそのような方法に使用するのに好適な触媒に関する。

【背景技術】

【0003】

アクリル酸およびアクリロニトリルのようなモノマーの生産のための周知の商業的プロセスは、典型的には、プロパンを触媒気相酸化により所望のモノマー生成物に転化する。産業における競争によりもたらされる圧力およびプロパンとプロペンの間での価格の違いを考慮して、プロパンが発売物質として使用され、最終的に所望のモノマーをより低い全体的なコストで生産するプロセスを開発する努力がなされている。

【0004】

タケヒラらは、メソ多孔質MCM-41、Cab-O-Silおよび酸化珪素をはじめとする珪素含有担体物質上に担持された様々な金属酸化物触媒(Cr、Ga、Ni、V、Fe、MnおよびCo)の活性を試験し、MCM-41に担持されたCr-ベースの触媒が二酸化炭素の存在下でプロパンを脱水素化しプロペンを形成するのに最もよい結果を示したことを見いだした(Takehira, K.; Oishi, Y.; Shishido, T.; Kawabata, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; および Wang, Y., "CO₂ Dehydrogenation of Propane over Cr-MCM-41 Catalyst," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 153, 323-328 を参照)。様々なこれら金属酸化物／担体の組み合わせは、プロパンのプロペンへの転化のための触媒系としての裏付けを示してきたが、プロパンから高収率のプロペンを生じさせることができる系を同定する必要性が存在している。吸熱脱水によりそのような高いプロペン収率を生じさせることができる触媒系を同定することがさらに望まれる。そのような吸熱プロセスはプロパンの発熱脱水のためのプロセスとカップルし、得られる組み合わせプロセスについて全体的にゼロまたは非常に低いエネルギー利用をターゲットにするこのオプションを提供するであろう。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Takehira, K.; Oishi, Y.; Shishido, T.; Kawabata, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; および Wang, Y., "CO₂ Dehydrogenation of Propane over Cr-MCM-41 Catalyst," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 153, 323-328

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、プロペンの収率が驚くべき高さである、二酸化炭素の存在下でプロパンをプロペンへ触媒転化するための方法を見いだした。吸熱脱水素化は、少なくとも400平方メートル／グラムで、1200平方メートル／グラム以下の表面積を有する多孔質シリカ上にクロム酸化物が担持され、多孔質シリカの細孔が少なくとも20オングストロームで、100オングストローム未満の平均細孔サイズを有する、シリカクロム触媒組成物を使用して達成される。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のある実施態様は、プロパンをプロペンへ転化する方法に関し、当該方法は、(A)プロパン供給流れおよび二酸化炭素をシリカクロム触媒組成物と接触させる工程、ここでプロパン供給流れはプロパンを含み；および

シリカクロム触媒組成物は

a)多孔質シリカの重量を基準にしたクロム金属相当量として計算して、少なくとも2重量パーセントで、かつ15重量パーセント以下の量で存在するクロム酸化物を含む触媒成分；および

40

b) i) 少なくとも20オングストロームで、かつ100オングストローム未満の平均細孔直径を有する複数の細孔；および

ii) 少なくとも400平方メートル／グラムで、かつ1200平方メートル／グラム以下の表面積；

を有する多孔質シリカを含む担体成分；

を含む；並びに

(B)二酸化炭素およびシリカクロム触媒組成物の存在下で、プロパンをプロペンに転化する工程；を含む。

50

【発明を実施するための形態】

【0008】

本明細書において、次の用語は以下の定義を有する。

【0009】

「範囲」

本明細書での範囲の開示は下限および上限の形態をとる。これらは1以上の下限および独立して1以上の上限であり得る。与えられる範囲は1つの下限および1つの上限を選択することにより画定される。その選択された下限および上限は、その結果、その特定の範囲の境界を画定する。このようにして画定されうるすべての範囲は、包括的でありかつ組み合わせ可能であり、如何なる下限が如何なる上限と組み合わされて範囲を画定してよいことを意味する。例えば、60～120、および80～110の範囲が特定のパラメータについて列挙されている場合、60～110、および80～120の範囲も意図されることが理解される。さらに、範囲の最小値1および2が列挙される場合であって、かつ範囲の最大値3、4および5が列挙される場合、このとき、次の範囲：1から3、1から4、1から5、2から3、2から4、および2から5がすべて意図される。

10

【0010】

本明細書において記載される好適な方法および組成物に対して、その広い発明概念から離れることなく変更がなされることができるとは当業者によって理解されるであろう。よって、本発明は、開示された特定の好適な方法および組成物に限定されず、かつその記載は、本明細書に開示されおよび特許請求の範囲によって画定される様に本発明の意図および範囲内での改変を追加的に包含するように意図されることが理解される。

20

【0011】

二酸化炭素（交換可能に「二酸化炭素ガス」）はプロパンの触媒的脱水素化における酸化剤として関与することができ、プロパンから取り除かれた水素原子と一緒にあって、プロパンから取り除かれた少なくとも1つの水素原子および二酸化炭素にあらかじめ含まれていた少なくとも1つの原子を含む副生成物化合物を生じさせることができる。

【0012】

「シリカクロム触媒組成物」は「触媒成分」、「担体成分」、および任意に「プロモーター成分」を含む組成物である。

【0013】

「触媒成分」はクロム酸化物を含む成分であり、ここで当該触媒成分はプロパンの吸熱的脱水素化を触媒しプロペンを生成することができる。プロパンをプロペンへ転化する吸熱的脱水素化の間には、このクロムは典型的にはCr(III)として存在するが、さらにCr(IV)のような他の酸化状態で存在してもよい。

30

【0014】

「担体成分」は「多孔質シリカ」を含む成分であり、この多孔質シリカは少なくとも20オングストロームで、100オングストローム未満までの平均細孔直径を有し；および少なくとも400m²/gで、1200m²/g以下の表面積；を有する複数の細孔を含む。

【0015】

「プロモーター成分」は「触媒プロモーター」を含む成分である。

40

【0016】

「触媒プロモーター」は、本発明のシリカクロム触媒組成物中に含まれた場合、シリカクロム触媒組成物を変化させ、典型的には、プロパンをプロペンへ転化することについてその触媒効率、または触媒寿命を増大させる物質である。

【0017】

「希釈剤」は実質的に不活性な、すなわち関係する特定の反応に関与せず、当該反応によって影響されず、および／または当該反応において不活性である物質である。例えば、窒素ガスはプロパンからプロペンを生じさせる酸化脱水素化反応において不活性である。

50

【0018】

用語「プロパン重量分率転化率」（「プロパンw. f. 転化率」）は、吸熱的脱水素化のための供給物ストックに含まれるプロパンのモル数で、その脱水素化において消費されるプロパンのモル数を割ることにより決定される、1と被除数との間の差として画定される。「プロパンパーセンテージ転化率」（「プロパン%転化率」）は、プロパン重量分率転化率に100%をかけたものとして定義される。供給物ストックに含まれるプロパンのモル数についての値、および化学反応後の生成物流れに含まれるプロパンのモル数についての値は分析的に決定されうる。

【数1】

$$\text{プロパン重量分率転化率} = \left(1 - \frac{\text{転化されていないプロパンのモル数}}{\text{供給物ストック中のプロパンのモル数}} \right)$$

10

$$\text{プロパン\%転化率} = (\text{プロパン重量分率転化率}) \times 100\%$$

【0019】

用語「プロペン重量分率選択性」（「プロペンw. f. 選択性」）は、化学反応の間に形成されたプロペンのモル数を、供給物ストックにおけるプロパンのモル数と化学反応後に転化されずに残っているプロパンのモル数との間の差で割ったものとして定義される。「プロペンパーセンテージ選択性」（プロペン%選択性）は、プロペン重量分率選択性に100%をかけたものとして定義される。化学反応後に生成物流れ中に含まれるプロペンのモル数についての値は分析的に決定されうる。

20

【数2】

$$\text{プロペン重量分率選択性} = \left(\frac{\text{形成されたプロペンのモル数}}{(\text{供給物ストック中のプロパンのモル数}) - (\text{転化されていないプロパンのモル数})} \right)$$

$$\text{プロペン\%選択性} = (\text{プロペン重量分率選択性}) \times 100\%$$

30

【0020】

用語「プロペン重量分率収率」（「プロペンw. f. 収率」）は、プロパン重量分率転化率にプロペン重量分率選択性をかけたものとして定義される。「プロペンパーセンテージ収率」（「プロペン%収率」）はプロペン重量分率収率に100%をかけたものとして定義される。

【数3】

$$\text{プロペン重量分率収率} = (\text{プロパンw. f. 転化率}) \times (\text{プロペンw. f. 選択性})$$

40

$$\text{プロペン\%収率} = (\text{プロペン重量分率収率}) \times 100\%$$

【0021】

用語「二酸化炭素含有ガス」は0.01%から100%までの二酸化炭素を含むガスを意味する。二酸化炭素含有ガスの非限定的な例としては、二酸化炭素富化空気、純粋二酸化炭素、および二酸化炭素と不活性ガス例えば窒素およびアルゴンとの混合物があげられる。

【0022】

「酸化的脱水素化」は、炭化水素および酸素が反応して、その結果、1以上の水素原子

50

が炭化水素から除かれて酸化生成物を生じさせる化学反応を意味する。よって、酸化的脱水素化は、酸素含有ガスまたは必要な酸素をもたらす気体状酸素含有化合物を必要とする。

【0023】

「脱水素化」は1以上の水素原子が化学物質の部分から除かれ、そのもとの化学物質の部分に存在しない不飽和を含有する生成物の部分を形成する化学反応である。ここで、「脱水素化」とはプロパンから2つの水素原子を除去し、脱水素化の前には存在しなかった二重結合を有するプロペン形成することをいう。

【0024】

「吸熱的脱水素化」は、反応外部のソースから供給される熱を反応が必要とするような、熱の消費を伴う脱水素化反応である。

10

【0025】

「発熱的脱水素化」は、反応が冷却手段によって取り除かれるべき熱を必要とするような、熱の発生を伴う脱水素化反応である。

【0026】

本発明の「触媒プロモーター」は、バナジウム(V)；銀(Ag)；セリウム(Ce)並びに他のランタニド、例えば、La、Pr、NdおよびGd；Ti；Zr；V；Nb；Mo；W；Zn；並びにこれらの組み合わせから選択される金属の酸化物を包含する。

【0027】

「プロパン供給流れ」（「供給流れ」）は、プロパンを含む気体状流れである。プロパン供給流れは純粋なまたは実質的に純粋なプロパンであってよい。あるいは、プロパン供給流れは、例えば、希釈剤、プロペン、プロパン脱水素化副生成物、水蒸気、一酸化炭素(CO)およびこれらの組み合わせをはじめとする再循環されるプロペン生成物流れの1以上の成分をさらに含んでもよい。

20

【0028】

「プロパン脱水素化副生成物」は、プロパンをプロペンに転化する反応（「プロパン脱水素化反応」）であって、消費されたプロパンの少なくとも一部分がプロペンに転化されていない反応の間に形成される副生成物である。典型的なプロパン脱水素化副生成物には、これらに限定されるものではないが、メタン、エチレン、エタン、アセチレンおよびこれらの組み合わせがあげられる。

30

【0029】

「吸熱反応帯域」は吸熱的脱水素化が達成される反応帯域である。本発明の「脱水素化反応器」は吸熱的反応帯域を含む。

【0030】

本発明の「担体成分」は複数の細孔を有する「多孔質シリカ」を含む。本発明の多孔質シリカの複数の細孔は、少なくとも20オングストローム(Å)、少なくとも25Å、または少なくとも30Å；および100Å未満、80Å以下、70Å以下、または60Å以下の平均細孔直径を有する。本発明の多孔質シリカの複数の細孔は、多孔質シリカの重量基準で、少なくとも400平方メートル/グラム(m^2/g)、または少なくとも450 m^2/g ；および1200 m^2/g 以下、1000 m^2/g 以下、800 m^2/g 以下、または700 m^2/g 以下の表面積を有する。担体成分は、例えば、ビーズ、ピル、ペレット、シリンダー、押し出し物（例えば、トリローブ(trilobes)）、チューブ、球状粒子、不規則な形状の粒子、規則的形状のモノリス、および不規則形状のモノリスの形状であってもよい。

40

【0031】

本発明の「触媒成分」はクロム酸化物としてのクロムを含む。クロム酸化物は「シリカクロム触媒組成物」中に、担体成分の重量を基準としたクロム金属相当量として計算して、少なくとも2重量パーセント、少なくとも3重量パーセント、または少なくとも4重量パーセント；および15重量パーセント以下、12重量パーセント以下、または10重量パーセント以下の量で存在する。

50

【0032】

本発明の触媒プロモーターの量は触媒成分の効率および寿命を最適化するように選択される。存在する場合には、触媒プロモーターは、シリカクロム触媒組成物中に、担体成分の重量を基準とした金属相当量として計算して、0.01重量パーセント以上、少なくとも0.05重量パーセント、少なくとも0.5重量パーセント、少なくとも1重量パーセント、または少なくとも2重量パーセント；および10重量パーセント以下、8重量パーセント以下、5重量パーセント以下、または2.5重量パーセント以下の量で存在する。バナジウム酸化物はシリカクロム触媒組成物中に、担体成分の重量を基準としたバナジウム金属相当量として計算して、0重量パーセント以上、少なくとも0.5重量パーセント、少なくとも1重量パーセント、または少なくとも2重量パーセント；および10重量パーセント以下、8重量パーセント以下、または5重量パーセント以下の量で存在する。銀酸化物はシリカクロム触媒組成物中に、担体成分の重量を基準とした銀金属相当量として計算して、0重量パーセント以上、少なくとも0.01重量パーセント、少なくとも0.05重量パーセント、または少なくとも0.1重量パーセント；および2重量パーセント以下、1重量パーセント以下、または0.5重量パーセント以下の量で存在する。

10

【0033】

シリカ担持クロムベースの触媒の製造は、典型的には、焼成の工程を含む。熟練した実施者は、触媒前駆体を含む溶液が付加された担体成分において行われる工程として焼成を認識するであろう。焼成の工程においては、触媒前駆体溶液が付加された担体成分は加熱されて溶媒を蒸発させる。例えば、溶媒が水の場合、まず水の沸点付近であるが沸点未満の温度に加熱し、続いて水の沸点付近であるが沸点以上での乾燥を進めることが有利である。焼成の工程は、触媒前駆体（例えば、金属塩）が、酸素の存在下で、対応する金属酸化物に転化される温度までさらに温度を上げることによって達成される。典型的には、焼成温度は450から750℃の範囲であろう。本発明の焼成工程は、クロム触媒前駆体（典型的には金属塩）をクロム酸化物を含む触媒成分に転化するために使用される。焼成工程は単一の温度および保持期間で、または複数の温度および／もしくは保持期間で達成されうる。シリカクロム触媒組成物の製造は、複数の触媒成分／プロモーター成分付加工程および／または複数の焼成工程をさらに含む。

20

【0034】

熟練した実施者は、担体成分には、溶媒の蒸発および焼成の前に、プロモーター前駆体を含む溶液がさらに付加されうることも認識するであろう。触媒前駆体を含む溶液はプロモーター前駆体を含む溶液と同じであってもよい。あるいは、触媒前駆体を含む溶液およびプロモーター前駆体を含む溶液は2つの異なる溶液であってもよい。さらに好適な代替法では、プロモーター前駆体の一部分が触媒前駆体の全部もしくは一部分と溶液中で混合されてもよく；またはプロモーター前駆体の一部分が触媒前駆体の全部もしくは一部分と溶液中で混合されてもよい。

30

【0035】

本発明の方法において、吸熱的反応帯域は本発明のシリカクロム触媒組成物でもたらされる。プロパン供給流れ、二酸化炭素ガスおよび何らかの希釈剤が吸熱的反応帯域に別々に導入されてもよく、またはそれぞれの一部分もしくは全部が一緒にされてもよい。プロパン供給流れおよび二酸化炭素ガスは、プロパンのプロペンへの効率的な転化をもたらす反応温度および反応時間で、シリカクロム触媒組成物と接触する。このようにして生じた「プロペン生成物流れ」はプロペンを含み、そして未反応プロパン、メタン、エチレン、未反応二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気および分子水素、並びに副反応生成物、例えばメタン、エチレンおよびエタンをさらに含むことができる。

40

【0036】

プロペン生成物流れのその後の処理はその意図される用途に応じて変化するであろう。例えば、プロペン生成物流れは追加の工程、例えば、プロペンの誘導體（その例はアクリル酸、アクリル酸のエステル、アクリロニトリルもしくはその組み合わせ）の製造；または吸熱的反応帯域におけるプロパンの別の酸化的脱水素化のためのプロパンフィード流れ

50

の全部または一部としての再循環：において改変することなく使用されうる。熟練した実施者は、プロペン生成物流れが、1種以上の非プロペン成分の全部または一部が選択的に除かれる「選択的分別」の工程にかけられうることをさらに認識するであろう。選択的分別の工程は、上記のものをはじめとするプロペンの誘導体へのその後の転化に有用な、精製されたプロペンを製造するのに使用されうる。選択的分別の工程は、酸化的脱水素化のための別のプロパン供給流れの全部または一部分として次いで再循環されることができる未反応プロパンを濃縮するためにさらに使用されることができる。

【0037】

好適な「希釈剤」としては、窒素；希ガス、例えばヘリウムおよびアルゴン；並びに水蒸気があげられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0038】

本発明の「脱水素化供給組成物」は、脱水素化供給組成物の全体積を基準にして、プロパンを少なくとも5体積パーセント、少なくとも10体積パーセント、または少なくとも15体積パーセント；および70体積パーセント以下、40体積パーセント以下、または30体積パーセント以下の量で含む。本発明の脱水素化供給組成物は、脱水素化供給組成物の全体積を基準にして、二酸化炭素を少なくとも10体積パーセント、または少なくとも20体積パーセント；および80体積パーセント以下、または60体積パーセント以下の量でさらに含む。脱水素化供給組成物は、脱水素化供給組成物の全体積を基準にして、希釈剤を0体積パーセント以上、少なくとも1体積パーセント、または少なくとも5体積パーセント；および50体積パーセント以下、40体積パーセント以下、または20体積パーセント以下の量でさらにまた含むことができる。好適な脱水素化供給組成物は、プロパン供給組成物の全体積を基準にして、プロパン脱水素化副生成物を0体積パーセント以上、少なくとも1体積パーセント、または少なくとも2体積パーセント；および20体積パーセント以下、10体積パーセント以下、または5体積パーセント以下の量でさらにまた含むことができる。プロペン生成物流れの全部または一部分が再循環される場合には、典型的には、プロパン脱水素化副生成物は脱水素化供給組成物中に存在することができる。

20

【0039】

本発明の「担体成分」は複数の細孔を有する「多孔質シリカ」を含む。本発明の多孔質シリカの複数の細孔は、少なくとも20オングストローム（Å）、少なくとも25 Å、または少なくとも30 Å；および100 Å未満、80 Å以下、70 Å以下、または60 Å以下の平均細孔直径を有する。本発明の多孔質シリカの複数の細孔は、多孔質シリカの重量基準で、少なくとも400平方メートル／グラム（ m^2/g ）、または少なくとも450 m^2/g ；および1200 m^2/g 以下、1000 m^2/g 以下、800 m^2/g 以下、または700 m^2/g 以下の表面積を有する。担体成分は、例えば、粒子（例えばタブレット、および押し出し物）、規則的形状のモノリス、並びに不規則的形状のモノリスの形状であってもよい。

30

【0040】

シリカクロム触媒組成物は当該技術分野で知られた任意の好適な方法で製造されうる。担体成分は、触媒が使用されるであろう操作条件を維持するために望まれる好適な構造的安定性を達成するために、修飾され、安定化されまたは前処理されることができる。担体成分はタブレット、押し出し物、モノリス、粒子、ハニカム、リングその他の形状であってもよい。担体が粒子の形状である場合には、粒子の形状は特に限定されず、粒子の形状は顆粒、ビーズ、ピル、ペレット、シリンダー、トリローブ、球状、不規則な形状などを包含しうる。触媒成分は、例えば、初期湿式含浸（incipient wetness impregnation）、化学蒸着、熱水合成、塩溶融法または共沈をはじめとする当該技術分野で知られた任意の方法によって、担体成分に適用されてもよい。プロモーター成分がシリカクロム触媒組成物に含まれるべき場合には、そのプロモーター成分は、例えば、初期湿式含浸、化学蒸着、熱水合成、塩溶融法または共沈をはじめとする当該技術分野で知られた任意の方法によって、担体成分に適用されてもよい。触媒成分および

40

50

任意選択的にプロモーター成分は、これに限定されないが焼成の工程の前または後をはじめとする任意の時点で、担体成分に適用されてもよい。プロモーター成分が使用される場合、プロモーター成分の全部または一部分が、担体成分への適用前または適用中に、触媒成分の全部または一部分と混合されてもよい。

【0041】

触媒成分および任意選択的にプロモーター成分を担体成分上に付加する一方法は「初期湿式方法 (incipient wetness process)」である。初期湿式方法は触媒成分または触媒成分の前駆体（および任意選択的にプロモーター成分、またはプロモーター成分の前駆体）の溶液を、担体成分がその溶液で飽和されそしてその表面が湿潤を示し始めるまで、担体成分上に徐々に付加する方法である。

10

【0042】

担体成分がモノリスである場合には、そのモノリスは多孔質シリカを含み、そして連続的な製造の任意の単一ピース、例えば、多孔質ケイ素酸化物のピース、シリカ発泡体またはシリカハニカム構造である。モノリスは、ケイ素酸化物「ハニカム」直線チャンネル押し出し物、または最小の圧力低下で高い空間速度を可能にする長手方向チャンネルもしくは通路を有する他のモノリスとしてさらに構造化されうる。モノリスは、コージライトもしくはムライトから製造される耐火酸化物「ハニカム」直線チャンネル押し出し物もしくはモノリス、または最小の圧力低下で高い空間速度を可能にする長手方向チャンネルもしくは通路を有する他の構造をはじめとする「モノリシック基礎構造 (monolithic substructure)」上にさらに担持されることができる。所望の場合には、反応帯域は互いに積層された2以上のモノリスを含むことができることが当該技術分野において知られている。

20

【0043】

さらに、触媒成分は、熟練した実施者に知られた方法によってモノリシック担体成分上に1以上のウォッシュコートとして堆積されうる。さらに、モノリシック基礎構造上に1以上のウォッシュコートとして担体成分を堆積し、続いて、担体成分ウォッシュコート触媒成分を、および任意選択的にプロモーター成分を含浸させることにより、触媒成分はモノリシック担体成分と組み合わせられうる。

【0044】

モノリシック担体は、安定化ジルコニア (PSZ) 発泡体 (Mg、CaもしくはYで安定化された) または α -アルミナ、コージライト、セラミクス、チタニア、ムライト、ジルコニウム-安定化 α -アルミナまたはこれらの混合物を含むことができる。モノリシック担体は例えば、アルミニウム、スチール、フェクラロイ (fecralloy)、ハスタロイ (hastalloy) および当業者に知られた他のものをはじめとする金属およびその合金から製造されることもできる。さらに、他の耐火発泡体および非発泡モノリスは満足のいく担体として役立ちうる。プロモーター金属前駆体および任意のベース金属前駆体は、セラミック酸化物担体形成成分を有するか有しないかにかかわらず、押し出されて、ハニカム、発泡体または他の好適な蛇行経路 (tortuous-path) もしくは直線経路構造などの三次元形態または構造を製造することができる。

30

【0045】

本発明の脱水素化反応器は、当該技術分野において知られた任意の適切な反応器であってよく、バッチ反応器、攪拌槽型反応器、連続攪拌槽型反応器 (CSTR)、管型反応器、シェルーアンドーチューブ熱交換反応器、マルチプルパス (multiple-pass) 反応器、マイクロチャンネルを有する反応器、短接触時間型反応器、触媒固定床型反応器または上記特徴の組み合わせを有する反応器を包含するがこれらに限定されるものではない。脱水素化反応器は単一の吸熱的脱水素化帯域または複数の吸熱的脱水素化帯域を含むことができる。さらに、それぞれの反応帯域は1以上のサブ帯域を任意に含むことができ、サブ帯域のそれぞれは、例えば、操作温度、シリカクロム触媒組成物または触媒成分濃度が異なってもよい。さらに、シリカクロム触媒組成物は、そのそれぞれの反応帯域に、固定床、流動床および噴流床を包含するがこれらに限定されるものではない任意の

40

50

適切な配置で設定されうる。すべてのこのような設定は当該技術分野においてよく知られている。

【0046】

プロパンの吸熱的脱水素化に適切な操作条件は概して当業者に知られており、そして吸熱的脱水素化反応器の操作に適用可能である。例えば、脱水素化供給組成物は、単一の流れでまたは別々の構成物質流れとして、吸熱的脱水素化反応器に供給されうる。例えば、プロパン供給流れ、二酸化炭素および希釈剤はそれぞれ別々の流れとして供給されてもよく；プロパン供給流れおよび希釈剤のそれぞれの全部または一部分は反応器に供給される前に混合されてもよく；プロパン供給流れおよび二酸化炭素のそれぞれの全部または一部分は反応器に供給される前に混合されてもよく；二酸化炭素および希釈剤のそれぞれの全部または一部分は反応器に供給される前に混合されてもよく；または、プロパン供給流れ、二酸化炭素および希釈剤の全部または一部分は反応器に供給される前に混合されてもよい。脱水素化供給組成物は、典型的には、少なくとも 500 hr^{-1} 、少なくとも 1000 hr^{-1} 、または少なくとも 5000 hr^{-1} ；および $100,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下、 $50,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下、または $20,000 \text{ hr}^{-1}$ 以下の全「気体空間速度 (g a s h o u r l y s p a c e v e l o c i t y) (「GHSV」)」で供給される。反応圧力は、典型的には、少なくとも 0.1 気圧、少なくとも 0.5 気圧、または少なくとも 1 気圧；および 20 気圧以下、10 気圧以下、または 5 気圧以下である。反応温度は、典型的には、少なくとも 300°C 、少なくとも 450°C 、少なくとも 600°C 、少なくとも 620°C ；および 900°C 以下、 700°C 以下、または 660°C 以下である。脱水素化供給組成物とシリカクロム触媒組成物との間の接触時間は、典型的には、少なくとも 0.03 秒、少なくとも 0.05 秒、または少なくとも 0.1 秒；および 10 秒以下、8 秒以下、5 秒以下、または 1 秒以下である。反応器に供給される二酸化炭素に対するプロパンのモル比は、少なくとも 0.1、少なくとも 0.2、または少なくとも 0.5；および 10 以下、5 以下、または 2 以下である。

【0047】

実施者は本発明のプロパンの吸熱的脱水素化の収率が、例えば、脱水素化反応器デザイン、脱水素化反応器組成、反応成分の比率、滞留時間、および流れにおける時間の作用としてのシリカクロム触媒組成物の効率の変化の様な影響に応じて変化しうることを認識するであろう。しかし、「初期プロペン%収率」（すなわち、操作の 10 分後に決定されるプロペン%収率）は典型的には、少なくとも 25 パーセント、または少なくとも 30 パーセント；および 60 パーセント以下、または 50 パーセント以下であり、ここでこのプロペン%収率は、生産されたプロペンのモル数を反応器に供給されたプロパンのモル数で割り、100% をかけたモル比である。

【実施例】

【0048】

実験実施例

本発明のいくつかの実施態様がここで実施例において詳細に記載される。表 1 において示される次の多孔質シリカ物質が実施例において使用される。

【0049】

【表 1】

表 1. 実施例における担体で使用される多孔質シリカ

多孔質シリカ	細孔直径 Å	細孔容積 cc/g	表面積 m ² /g	入手先 (名称および住所)
メルク 10181シリカゲル	40	0.68	675	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
メルク 10184シリカゲル	100		300	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
Davisil 636 シリカゲル	60	0.75	480	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
Davisil 646 シリカゲル	150	1.15	300	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
W.R. Grace ゲレード 12	22	0.43	800	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
W.R. Grace ゲレード 62	150	1.15	300	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
W.R. Grace ゲレード 923	30	0.43	550	Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI
GFS アイム 2827	60		500	GFS Chemicals Inc., Powell, OH
SIPERNAT ^{商標} シリカ	202		365	Evonik Industries
Norpro 61137	11	0.6 ^a	156	Saint-Gobain NorPro Corp., Akron, OH

a) 水銀 (H g) 細孔容積

【0050】

試験方法

多孔度の決定

この実験セクションにおいて担体成分として使用された多孔質シリカについての細孔直径、細孔容積および表面積は、商業的供給業者によって提供された (表 1 参照)。典型的には、多孔度に関する情報は Brunauer, et al., J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938) により開示される方法に従って窒素吸着により分析的に決定される。

【0051】

実施例 1

シリカ担体上のクロムベースの触媒により触媒されたプロパンからのプロペンの製造
シリカ担持硝酸クロム前駆体の製造

多孔質シリカは $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液を用いた初期湿潤で含浸され、次いで 80°C で 8 時間、続いて、 120°C で 8 時間乾燥された。

【0052】

単一段階焼成方法

乾燥されたシリカ担持硝酸クロム前駆体は 650°C で 2 時間、空气中、静的マッフル炉 (static muffle furnace) 中で焼成された。

【0053】

焼成されたシリカ担持クロムベース触媒におけるクロム酸化物の量の分析

焼成されたシリカクロム触媒組成物に含まれるクロム酸化物の量は、クロムが酸で浸出されて、その量が ICP により決定される ASTM 法により決定された。焼成されたシリカクロム触媒組成物において付加された Cr_2O_3 は含浸工程において添加された Cr -硝酸塩溶液の量を基準にして計算され、そして $[(\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ 重量}) / (\text{触媒重量})] \times 100$ として報告される。

【0054】

二段階焼成方法

水性 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ での最初の含浸の後、シリカ担持硝酸クロム前駆体が 500°C で焼成された。ある量の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の第 2 アリコートが調製された。最終の焼成されたシリカ担持クロムベース触媒におけるクロムの重量が、焼成されたシリカクロム触媒組成物の重量基準で、10 重量パーセントであるように、その溶液に含まれる $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の量が計算された。 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の第 2 アリコートは、次いで、中間の焼成されたシリカクロム触媒組成物に添加され、その中間組成物を含浸させた。含浸された中間組成物は、次いで、 80°C で 8 時間、続いて、 120°C で 8 時間乾燥され、次

いで650℃で2時間焼成され、最終の焼成されたシリカクロム触媒組成物を形成した。
焼成されたシリカクロム触媒組成物は粉体であった。

【0055】

プロパンからのプロペンの製造

10mmの内部直径を有するフリット付き石英管が2.1gの焼成されたシリカクロム触媒組成物粉体で満たされ、窒素ガスのフロー中で630℃に加熱される。次いで、ガスの内容物が次のように調節される：10体積パーセントのプロパン、50体積パーセントのCO₂、および40体積パーセントの窒素；並びにガス流速が225ml／分にセットされる。「初期収率」は流れにおいて10分後に記録される。表2は実施例1-1から1-5についての触媒の特徴、触媒の原料となったシリカ担体、および「初期収率」を示す。

10

【0056】

【表2】

表2. 実施例1の担体、触媒およびプロパンのプロペン転化の結果

実施例 番号	担体成分（多孔質シリカ）				シリカクロム触媒成分		プロペン初期収率 ^a %
	種類	細孔 直径 Å	細孔容積 cc/g	表面積 m ² /g	クロム酸化物 (クロムの重 量%として)	表面積 m ² /g	
1-1	10181 シリカゲル	40	0.68	675	10	353	33
1-2	636 Davisil シリカゲル	60	0.75	480	10	407	33
1-3	Aldrichゲレード923	30	0.43	550	10	327	49
1-4	GFSアテム2827	60		500	10	386	30
1-5	ゲレード12シリカゲル	22	0.43	800	10	319	27

20

a) 「初期収率」は操作の10分後に記録された収率である

【0057】

例C

シリカクロム触媒組成物により触媒されたプロパンからのプロペンの製造の比較例

例Cは実施例1のと同じ方法を用いて準備された。すなわち、実施例1-1から1-5および例C-1からC-5のシリカクロム触媒組成物を製造するために使用された方法は同じであった。さらに、実施例1-1から1-5および例C-1からC-5におけるプロパンからプロペンを製造するのに使用された方法は同じであった。表3は例C-1からC-5についてのシリカクロム触媒成分の特徴、触媒の原料となった担体成分、および「初期収率」を示す。

30

【0058】

【表 3】

表 3. 比較例の担体、触媒およびプロパンのプロペン転化の結果

例番号	担体成分（多孔質シリカ）				シリカクロム触媒成分		プロペン初期収率 ^a %
	種類	細孔直径 Å	細孔容積 cc/g	表面積 m ² /g	クロム酸化物 (クロムの重量%として)	表面積 m ² /g	
C-1	10184 シリカゲル	100		300	10	325	23
C-2	646 Merck シリカゲル	150	1.15	300	10		11
C-3	Aldrich ゲレード 62	150	1.15	300	10	264	20
C-4	SIPERNAT ^{商標} シリカ	202	2.24	365	10		10
C-5	Norpro 61137	11	0.6 ^b	156	10	137	14

a) 「初期収率」は操作の 10 分後に記録された収率である

b) 水銀 (Hg) 細孔容積

フロントページの続き

(72)発明者 スコット・ハン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 6 4 8, ローレンスビル, イーストン・コート・3 9

(72)発明者 ウルフギャング・リューティンガー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 5 2 0, イースト・ウィンザー, ウェンドーバー・ロード
・ 1 6

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA02A BA02B BB04A BC32A BC35A BC43A BC51A BC54A BC58A
BC58B BC59A CB07 CB63 EA01Y EB01 EC03X EC04X EC04Y EC05X
EC06Y EC07Y EC14X EC14Y FC08
4H006 AA02 AC12 BA05 BA07 BA08 BA10 BA12 BA14 BA30 BA33
BA55 BA56 BA81 BA85 BC32 BE41
4H039 CA29 CC10

【外国語明細書】

2009167171000001.pdf

2009167171000002.pdf

2009167171000003.pdf