

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 9 月 12 日 (12.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/108398 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 45/33 (2006.01) *C07D 301/10* (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01) *C07D 303/04* (2006.01)
C07C 49/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053934
- (22) 国際出願日: 2008 年 3 月 5 日 (05.03.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2007-054711 2007 年 3 月 5 日 (05.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大山 茂生 (OOYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). チョウ ショウメイ (ZHANG, Xiaoming) [CN/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ル ジキン (LU, Jiqing) [CN/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ブラボ ホワン (BRAVO SUAREZ, Juan Jose) [CO/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

所内 Ibaraki (JP). 阪東 恭子 (BANDO, Kyoko) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 宋朝霞 (SONG, Zhaoxia) [CN/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 坪田 年 (TSUBOTA, Susumu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 藤谷 忠博 (FUJITANI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川 1 6 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OXYGENIC ORGANIC COMPOUND BY OXIDATION OF HYDROCARBON AND OXIDATION CATALYST FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 炭化水素の酸化による含酸素有機化合物の製造方法及びそれに用いる酸化用触媒

(57) Abstract: A process for producing an oxygenic organic compound in which not only high catalyst stability but a high raw-material conversion can be attained. The process comprises oxidizing a hydrocarbon with a reactant fluid comprising an oxygen source and a reducing agent to produce an oxygenic organic compound, wherein use is made of a catalyst comprising: a support which is constituted of a wall material having a mesopore structure and containing titanasilicate seed crystals having a micropore structure, i.e., a so-called micro/meso hybrid support; and fine gold particles deposited on the support. The process attains both of an improvement in raw-material conversion and an improvement in catalyst life.

(57) 要約: 高い触媒安定性に加えて、高い原料転化率を可能とした、含酸素有機化合物を製造する方法を提供する。酸素源と還元剤を含む反応流体により炭化水素を酸化して、含酸素有機化合物を製造する方法において、メソ細孔構造を有する壁材がマイクロ細孔構造を有するチタノシリケートの種結晶を含有する担体、いわゆるマイクロメソハイブリッド担体を用い、これに微細な金粒子を担持させたものを触媒とすることにより、原料転化率の向上と、触媒寿命の向上の両方を達成する。

WO 2008/108398 A1

明 細 書

炭化水素の酸化による含酸素有機化合物の製造方法及びそれに用いる
酸化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、酸素源と還元剤を含む反応流体により、炭化水素を酸化して含酸素有機化合物を製造する方法、及びそのための酸化用触媒に関し、特に、酸素－水素混合物を用いて、プロピレンなどのオレフィンから、プロピレンオキシドなどのオレフィン酸化物を製造する方法、及びそのための酸化用触媒に関する。

背景技術

[0002] プロピレンオキシド(PO)は重要な化学品であり、多くの用途がある。現在、プロピレンオキシドは、塩素と水を使用するクロロヒドリン法または有機ヒドロペルオキシドを使用するハルコン法の変法により製造されている。これらの方法は複雑な多段法であり、塩素化炭化水素などの副生成物を伴うか、処理またはリサイクルが必要である γ -ブチルアルコール、 α -ヒドロキシエチルベンゼン、または α -ヒドロキシシメンなどを同時に生産するという、欠点がある。したがって、POの一段製法がきわめて望ましく、このためにはプロピレンを水素と酸素との混合物と直接反応させる方法が、簡単で直接的である。

[0003] 水素と酸素の混合物によるPO製造の最初の報告は、チタニアに担持した金ナノ粒子を使用する方法であり(非特許文献1)、これに続いてTi-MCM-41、Ti-MCM-48(非特許文献2)、Ti-TUD(非特許文献3)及びメソ細孔Ti-Si酸化物(非特許文献4)などのメソ細孔材料のみならず、TS-1(非特許文献5)、TS-2、Ti- β (非特許文献6)などのマイクロ細孔を有する材料を含む表面積の大きい支持体を使用する多くの研究がある。マイクロ細孔およびメソ細孔材料に関しては、レビューが報告されており(非特許文献7)、該文献に記載されたゼオライトは結晶性のマイクロ細孔材料である。

国際純正応用化学連合(IUPAC)は、マイクロ細孔材料を細孔直径が2.0nm未満の材料として、またメソ細孔材料を細孔が2.0～50nmの材料として定義しているが

、本発明においては、メソ細孔材料の定義を100nmまでと定義する。

[0004] こうした触媒担体については、すでに幾つかの特許も提案されており、例えば、特許文献1は、チタン含有酸化物及び金を含む溶液から析出沈殿により酸化物上に金を析出し、溶液と酸化物を遠心分離処理して得た、金を含む触媒について述べており、そのパラグラフ(0019)には、酸化物は好ましくはケイ酸チタンを含むが、シリカ上の酸化チタンのモノレイヤーおよびサブモノレイヤーコーティングを含む他のチタン含有酸化物を含むことができると記載されている。それらの代表例として、MFI型ゼオライト触媒でマイクロ細孔の細孔ネットワークを有する、チタンシリカライト、TS-1が上げられている。

[0005] 特許文献2は、酸化チタン担体に担持された半径が10nm以下の超微細金粒子を含む触媒について述べており、10から200nmの範囲の、好ましくはアナターゼ型の、 TiO_2 粒子からなるバルクの担体について論じているが、マイクロ細孔またはメソ細孔を有するものではない。

[0006] 特許文献3は、金、酸化チタン(チタニア)、及び比表面積が少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ である担体を含有する、炭化水素の部分酸化用触媒について述べている。この酸化チタンは、無定形または好ましくはアナターゼ型であってもよいが、いずれにしても触媒はマイクロ細孔を有しない。酸化チタンは他の酸化物との複合物として存在してもよい。上記担体としては、ゼオライト性物質などの結晶性金属シリケートのみならず、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、およびこれらの複合材料などであることが挙げられ、前記酸化チタンは、該担体上に析出しているが、組成物は、マイクロ細孔及びメソ細孔のいずれも含有していない。

[0007] また、該特許文献3は、比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の担体に担持した金および酸化チタンを含む炭化水素の部分酸化触媒の製造方法についても述べている。この方法は、(a)酸化チタンを担体に析出する工程、及び(b)工程(a)の後、該担体を、金を含む水溶液に浸し、金を担体上に析出し、固定する工程を含んでいるが、用いられる担体は連結したメソ細孔およびマイクロ細孔構造を有していない。

[0008] 特許文献4には、金、チタン含有金属酸化物、ならびにアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムグループから選択される少なくとも1種類の元素を含む炭化水

素の部分酸化用触媒が記載されている。チタン含有金属酸化物は、酸化チタン、 TiO_2 として特定されるチタニア、および／またはチタン含有複合酸化物と称されるチタンを含む複合酸化物を含む、いかなる金属酸化物であってもよい。チタン含有複合酸化物は、チタニアージルコニア、 FeTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 などのチタンと他の金属との複合酸化物であってもよいが、これらはマイクロ細孔を有しない化合物である。チタン含有複合酸化物は、チタノーシリケートなどのようにチタンがゼオライト性化合物の内部で結合しているゼオライト性化合物であってもよいが、これらの化合物はメソ細孔を持たない。

[0009] 特許文献5は、一酸化炭素、アルコール、ギ酸、およびシクロヘキサジエンなどの還元剤の存在で酸素による炭化水素の酸化に使用される、チタン含有酸化物上に金の超微粒子を固定化した触媒について述べており、チタン含有酸化物は、酸化チタン、チタン含有複合酸化物、およびチタン含有シリケートのグループから選択される少なくとも1種類の酸化物からなる、としている。酸化チタンは、アナターゼまたはルチルなどの種々の形態のチタニアを意味し、チタン含有複合酸化物は、チタニアージルカ、チタニアールミナ、チタニアージルコニア、およびこれらに類似の高い比表面積を持つ限定された固体からなる、とも記載されているが、固体中のチタンの状態または基質の細孔がよく制御されていない混合酸化物である。チタン含有複合酸化物は、 FeTiO_3 、 CaTiO_3 、および SrTiO_3 などの化合物を含むとも記載されているが、これらは化学量論的および結晶構造的によく定義された物質であり、細孔構造を有しない。また、この特許のチタン含有酸化物は、チタンをシリカネットワーク中に含む細孔材料と記述され、好ましくは、例えば、アルミニウムが部分的にチタンで置換された、X型、Y型、ZSM-5、ZSM-48などのゼオライト材料を含む、チタン含有シリケートを含んでいる。これらの物質は公知であり、マイクロ細孔の細孔ネットワークのみを有するものである。チタン含有シリケートは、シリカが部分的にチタン原子で置換された、MCM-41、MCM-48、MCM-50などの大きなメソ細孔を有する、メソ細孔シリカを含むとも記載されている。またチタン含有シリケートは、いわゆるTS-1、TS-2などのチタノシリケートを含むと言われている。これらはマイクロ細孔のポアネットワークのみを有する結晶性のチタン含有石英質ゼオライトである。最後に、チタン含有シリ

ケートは、少量の酸化チタンが高度に分散した化学種としてチタン含有シリケート上に担持された場合を含むと言われている。この特許における広い酸化チタン材料の記述から、表面積の小さいまたは大きい従来化合物のすべての形態、マイクロ細孔のポアネットワークのゼオライト材料、メソ細孔のポアネットワークのメソ細孔材料、およびこれらの組み合わせが含まれることは明らかであるが、メソ細孔およびマイクロ細孔のポアネットワークの両方を内部で結合するものについては言及していない。

[0010] 特許文献6には、チタン含有支持体上の金酸化物を含む組成物についての記載があり、チタン含有支持体はチタノシリケートにグラフトしたチタンを含むと記載されている。チタン含有支持体の好ましい具体例は、チタノシリケート上にグラフトしたチタン、および支持体上に分散したチタンを含んでいる。チタノシリケートにグラフトしたチタンは、マイクロ細孔を有している。支持体としてはチタンが付着することのできるあらゆる材料が可能であり、無定形、もしくはシリカライトまたはMCM-41などの結晶性シリカが含まれる。これらは、それぞれマイクロ細孔およびメソ細孔のみである。また支持体としては、アルミナ；アルミノシリケートおよびチタノシリケートなどの金属シリケート；1族および2族シリケートなどの活性を増大させた金属シリケート；ランタニドおよびアクチニド元素；ならびに他の耐火酸化物および類似の支持体材料が、可能である。さらに他のチタン含有支持体としては、TS-1、TS-2、Ti-β、Ti-MCM-41、およびTi-MCM-48などの従来技術の多孔性結晶性チタノシリケートがある。これらもまた、マイクロ細孔またはメソ細孔のみである。支持体は、結晶性または無定形の化学量論的および非化学量論的な、活性を増大させた金属チタネートでもよい。これらは、1族、2族、ランタニドおよびアクチニド金属のチタネートを含んでおり；好ましくは、マグネシウムチタネート、カルシウムチタネート、バリウムチタネート、ストロンチウムチタネート、ナトリウムチタネート、カリウムチタネート、ならびにエルビウム、ルテチウム、トリウム、およびウラニウムのチタネートなどの化合物である。代替化合物として、無定形ならびにアナターゼ、ルチル、およびブロッカイト型チタン型二酸化チタンを含む結晶性酸化チタンを、チタン含有支持体として使用することができる。これらは本来マイクロ細孔またはメソ細孔を持たない化合物である。チタン含有支持体は、結晶性、準結晶性、または無定形でもよく、連結していない、または内部で連結しているマイクロ細

孔および／またはメソ細孔の規則正しいまたは不規則な配置を含んでもよい。チタンはマイクロ細孔中のみに存在する。

非特許文献1:T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, “Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen”, J. Catal. 1998, 178, 566-575.

非特許文献2:A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, “A three-dimensional mesoporous titanosilicate support for gold nanoparticles: vapor-phase epoxidation of propene with high conversion”, Angew. Chem. 2004, 43, 1546-1548.

非特許文献3:Z. Shan, E. Gianotti, J. C. Jansen, J. A. Peters, L. Marchese, T. Maschmeyer, “One-step synthesis of a highly active, mesoporous, titanium-containing silica, by using bifunctional templating, Chem. Eur. J. 2001, 7, 1437-1443.

非特許文献4:A. K. Sinha, S. Seelan, M. Okumura, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, “Three-dimensional mesoporous titanosilicates prepared by modified sol-gel method: Ideal gold catalysts supports for enhanced propene epoxidation”, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3956-3965.

非特許文献5:M. Haruta, B. S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto, “Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides”, Res. Chem. Inter. 1998, 24, 329.

非特許文献6:B. S. Uphade, S. Tsubota, T. Hayashi, M. Haruta, “Selective oxidation of propylene to propylene oxide or propionaldehyde over Au supported on titanosilicates in the presence of H₂ and O₂”, Chem. Lett. 1998, 1277.

非特許文献7:A. Corma, “From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis”, Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419

特許文献1:米国特許公開2003／0092921号明細書

特許文献2:特許第2615432号公報

特許文献3:特開平10－5590号公報

特許文献4:特開平10－244156号公報

特許文献5:特開平11－128743号公報

特許文献6:国際公開第00/59632号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 以上記載したとおり、従来の含酸素有機化合物の製造方法に用いる触媒の担体として、メソ細孔を有する担体或いはマイクロ細孔を有する担体を用いることは、それぞれすでに知られている。しかしながら、従来のAu/Ti-MCM-41などの、メソ細孔を有する担体を用いた触媒の場合には、初期活性は高いが、触媒寿命が短いという欠点がある。一方、従来のAu/TS-1などの、マイクロ細孔を有する担体を用いた触媒の場合には、触媒安定性は高いが、原料転化率が低いという欠点があった。

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであって、高い触媒安定性に加えて、高い原料転化率を可能とした、含酸素有機化合物を製造する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、メソ細孔を有する担体を用いた触媒であるAu/Ti-MCM-41では、シリカのSi骨格中のTi原子の分散・固定のされ方が十分に制御されておらず、部分的にTi-O-Tiが形成され、その構造が、生成物の表面での重合反応を促進し、触媒活性の劣化をもたらす原因となるが、一方、マイクロ細孔を有する担体を用いた触媒であるAu/TS-1では、シリカのSi骨格中のTi原子は、ゼオライト結晶構造中にしっかりと分散・固定されており、触媒活性の劣化をもたらす構造は形成されないが、孔径が小さく触媒反応に表面しか関与することができず、触媒活性(原料転化率)は充分ではないことが判明した。

そこで、本発明者らは、これらのそれぞれの長所を生かしつつ、欠点を克服する方法について研究を重ねたところ、マイクロ細孔を有する多孔体の微結晶を最初に生成し、それを種とした壁を形成するメソ細孔を有する多孔体の合成法を適用し、マイクロメソハイブリッド多孔体触媒を調製することにより、シリカのSi骨格中のTi原子は、ゼオライト結晶構造中にしっかりと分散・固定され、かつ、これらを壁材とするメソ構造体を形成することで、触媒活性部位を表面に多く露出させることができ、これにより上記の課題の解決が達成できることを見いだした。

更に、本発明者らは、メソ細孔を有する多孔体を合成するに際に用いるテンプレートが、アミン系界面活性剤である場合に、前述のハイブリッド効果が、顕著であることを見いだした。

[0013] 本発明は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねて完成されたものであって、以下の発明を提供するものである。

(1)メソ細孔構造を有する壁材がマイクロ細孔構造を有するチタノシリケートの種結晶を含有する担体と、該担体上に分散担持された微細な金粒子とからなる触媒を用い、酸素源と還元剤を含む反応流体により炭化水素を酸化することを特徴とする含酸素有機化合物の製造方法。

(2)前記触媒が、さらに別の支持体上に保持されていることを特徴とする上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(3)前記金粒子の平均粒径が10nm以下である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(4)前記担体に、チタン原子が追加的にグラフトされていることを特徴とする上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(5)前記炭化水素が、飽和炭化水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(6)前記炭化水素が、炭素数1～4の飽和炭化水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(7)前記炭化水素が、プロパンである上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(8)前記炭化水素が、不飽和炭化水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(9)前記炭化水素が、炭素数2～4の不飽和炭化水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(10)前記炭化水素が、プロピレンである上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(11)前記酸素源が、酸素分子である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(12)前記酸素源が空気である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(13)前記酸素源が、オゾン及び亜酸化窒素を含む窒素酸化物である上記(1)の含

酸素有機化合物の製造方法。

(14)前記酸素源が、過酸化水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(15)前記還元剤が、水素である上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(16)前記還元剤が、一酸化炭素、一酸化窒素、一酸化二窒素、アルコール、アルデヒド、フェノール、ギ酸、ギ酸エステル、シュウ酸、及びシクロヘキサジエンから選ばれるものである上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(17)前記反応流体が、希釈剤を含む上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(18)前記反応流体が、溶媒を含む上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(19)前記担体が、アミン系界面活性剤を用いて合成したものであることを特徴とする上記(1)の含酸素有機化合物の製造方法。

(20)酸素源と還元剤を含む反応流体により炭化水素を酸化して含酸素有機化合物を製造するのに用いられる触媒であって、メソ細孔構造を有する壁材がマイクロ細孔構造を有するチタン含有シリケートの種結晶を含有する担体と、該担体上に分散担持された微細な金粒子とからなることを特徴とする炭化水素の酸化用触媒組成物。

(21)前記触媒が、さらに別の支持体上に保持されていることを特徴とする上記(20)の炭化水素の酸化用触媒組成物。

(22)前記金粒子の平均粒子径が10nm以下である上記(20)の炭化水素の酸化用触媒組成物。

(23)前記担体に、チタン原子が追加的にグラフトされていることを特徴とする上記(20)の炭化水素の酸化用触媒組成物。

(24)前記担体は、アミン系界面活性剤を用いて合成されたものであることを特徴とする上記(20)の炭化水素の酸化用触媒組成物。

発明の効果

[0014] 本発明の方法に用いる触媒は、担体として、マイクロ細孔構造を有するチタンシリケートの種結晶が、メソ細孔構造を有する壁材中に含有されている、いわゆるマイクロメソハイブリッド基質を用い、これに微細な金粒子を分散担持させたものであるため、本発明の方法によれば、原料転化率の向上と、触媒寿命の向上の両方を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1及び比較例1のメソ細孔チタノシリケートの拡散反射UV－可視光スペクトルを示す図

[図2]実施例2及び比較例2のメソ細孔チタノシリケートの拡散反射UV－可視光スペクトルを示す図

[図3]実施例3及び比較例3のメソ細孔チタノシリケートの拡散反射UV－可視光スペクトルを示す図

[図4]実施例4及び比較例4のメソ細孔チタノシリケートの拡散反射UV－可視光スペクトルを示す図

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明で触媒担体として用いる基質は、壁材中にマイクロ細孔構造を有するエレメントを組み込んだ、メソ細孔構造の酸化物からなる。すなわち、壁材がメソ細孔構造を有し、その壁材が、マイクロ細孔構造を有する物質を含有するものであって、従来の触媒担体にはみられない、「マイクロ細孔」と「メソ細孔」の両構造を有する、いわゆる、マイクロメソハイブリッド基質である。

本発明において、好ましいマイクロ細孔構造を有する物質は、チタン原子が孤立しており四面体配置であるチタン含有シリケートであって、Ti/Si原子比として計算されるシリケート中のチタンの割合は、好ましくは1/1000～20/100であり、さらに好ましくは1/400～10/100である。また、該マイクロ細孔構造を有する物質は、アルミノシリケート、ガリウムシリケート、ジルコニウムホスフェート、アルミニウムホスフェート、および種々の多元素組成物などの他の組成物を含んでもよい。

[0017] 前記メソ細孔構造を有する担体の骨格となる酸化物は、どのような組成および構造でもよく、結晶性でも、非結晶性でも、または半結晶性材料でもよい。メソ細孔酸化物の細孔構造は、ランダムでも秩序のあるものでもよい。秩序のある細孔構造は、2次元ネットワークを構成しても、3次元ネットワークを構成してもよく、シングルモーダル、バイモーダル、または多モーダルでもよい。

また、このメソ細孔構造を有する担体には、チタン原子を追加的にグラフトすることができる。チタン原子を追加的にグラフトすることにより、触媒活性点の数を増やすこ

とができ、原料転化率を主とする触媒性能の向上を図ることができる。

[0018] 本発明の触媒を、さらに別の支持体上に分散または析出させることにより保持させてもよい。支持体を用いる目的は、触媒へのまたは触媒からの物質および熱移動を向上させ、さらに基質の安定性を向上するためである。該支持体には活性があってもなくてもよい。該支持体は、金属酸化物、または炭化物および窒化物などの非酸化物、ならびに種々の金属から作られてもよく、またチタンを含んでいても含まなくてもよい。例えば、アルミナ、シリカ、マグネシア、コーディエライト、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素などの材料を支持体として使用してもよい。該支持体は、ゼオライトなどの結晶性金属シリケート、メソ細孔材料、種々の金属から作られる発泡材料、種々の金属から作られるハニカム担体、種々の金属から作られるペレットなどであってもよい。

[0019] 上記のマイクロメソハイブリッド基質は、後に記載する実施例1ないし4に詳しく述べるが、最初に、マイクロ細孔構造を有するチタノシリケートの微結晶を生成し、それを種として、壁にメソ細孔を有する多孔体を調製することにより得られる。この種結晶からメソ細孔構造を有する壁材を製造する際に用いる界面活性剤は、特に限定されないが、アミン系界面活性剤を用いた場合には、触媒活性が向上するという効果が得られるので、例えば、臭化セチルトリメチルアンモニウム、ドデシルアミンなどのアミン系界面活性剤が好ましく用いられる。

[0020] 本発明の触媒は、こうして得られたハイブリッド基質を触媒担体とし、該担体上に、金微粒子を分散担持させたもの、或いはさらに別の支持体に保持させたものであるが、金微粒子を担持させる方法としては、金の担持に一般的に用いられるいかなる方法も使用することができる。例えば、これらの方法には、析出沈殿、インシピエント湿式含浸法、湿式含浸法、イオン交換法、および化学蒸着法が含まれるが、これらに限定されるものではない。本発明において、金微粒子の析出は、好ましくは、ハイブリッド基質の形成後に行われる。

担体に担持される金微粒子は、その平均粒径が10nm以下の微細な粒子であることが好ましい。

触媒中の金の割合は、チタン含有シリケートに対する重量基準で、少なくとも0.00

1%、より好ましくは0.005～5%、さらに好ましくは0.01～2%である。

金の析出に前駆体として使用される金化合物の例としては、塩化金酸(HAuCl_4)、塩化金酸ナトリウム(NaAuCl_4)、シアン化金(AuCN)、シアン化金カリウム($\text{KAu}(\text{CN})_2$)、トリクロロエチルアミン金酸($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHAuCl}_3$)があるが、これらには限定されない。

[0021] 本発明の方法において、炭化水素の酸化は気相で行っても、液相で行ってもよい。酸化剤としては、酸素を使用することができ、オプションとして還元剤を併用してもよい。

好ましい還元剤は水素であるが、一酸化炭素、一酸化窒素、シュウ酸、亜酸化窒素、オゾンなどの他の分子種でもよい。酸化剤として水または他の溶媒中の過酸化水素、ならびに反応系で作られる過酸化水素を使用することもできる。

[0022] 通常酸化反応は、反応物が可燃性または爆発性となる濃度範囲を避けるため、希釈剤を加えて行われる。また希釈剤は、発熱酸化反応により生成する熱の除去にも役立つ。使用される希釈剤は反応プロセスにより異なる。気相反応の場合、適切な希釈剤にはヘリウム、窒素、アルゴン、メタン、一酸化炭素、水蒸気、およびこれらの混合物が含まれるが、これに限定されない。液相反応の場合、希釈剤としては酸化および温度に安定である液体が使用できる。適切な液体希釈剤の例には、液体ポリエーテル、エステル、およびポリアルコールのみならず、脂肪族アルコール、塩素化脂肪族アルコール、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素が含まれるが、これらに限定されない。

[0023] 本発明の方法において、炭化水素の使用量は、炭化水素、酸化剤、オプションとして使用される還元剤および希釈剤の全モル数の1モルパーセントを超え、99モルパーセント未満としてもよい。酸化剤の使用量は、同じ基準で0.1モルパーセントを超え、50モルパーセント未満とすることができる。オプションの還元剤の使用量は、同じ基準で0～50モルパーセントの範囲とすることができる。オプションである希釈剤の使用量は0～90モルパーセントの範囲とすることができる。

[0024] 炭化水素としては、どのようなパラフィンまたはオレフィン、もしくは芳香族成分または非芳香族成分折との組み合わせも可能である。炭素数は2またはそれ以上である

。炭化水素は、環式であることも非環式であることも可能であり、また官能基が置換されていても可能である。置換基には、ハロゲン、エーテル、エステル、アルコール、および他の成分が含まれるが、これに限定されない。

実施例

[0025] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

〈実施例1～4に用いるチタノシリケート(TS-1)シードを組み込んだハイブリッドメソ多孔体の調製〉

TS-1ゼオライトシードを含む前駆体溶液の調製は、100gの水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH, 20～25%、TCI製)及び40gの水を、4.1gのオルトチタン酸テトラブチル(TBOT、TCI製)及び83.2gのオルトケイ酸テトラエチル(TEOS, 和光製)の混合物に、0℃で強く攪拌しながら滴下して加えて行った。

この混合物のモル組成は、 $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.03:0.27:17$ であった。室温で1～2時間連続して攪拌後、この澄んだ溶液を静置し100℃で3時間熟成した。最終製品もまた透明な溶液であった。

[0026] (実施例1)

前記TS-1ゼオライトシードを使用して、MCM-41ハイブリッド(以下、「Ti-MCM-41(H)」と表記する。)を合成した。

界面活性剤溶液の調製は、11gのアミン系界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTABr, Aldrich製)を280mlの水と70mlの $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25%水溶液、和光製)に、室温でマグネチックスターラーで攪拌しながら溶解して行った。この澄んだ界面活性剤溶液に、前記TS-1シードを含む56.8gの前駆体溶液を強く攪拌しながら、滴下して加えた。得られた白色の混合物を室温で24時間攪拌し、テフロン(登録商標)で内張りしたオートクレーブに入れ、100℃で30時間熟成した。最終生成物をろ過し、水で洗浄し、室温で一晩乾燥し、ついで540℃で4時間焼成した。

[0027] (実施例2)

前記TS-1ゼオライトシードを使用して、HMSハイブリッド(以下、「Ti-HMS(H)」と表記する。)を合成した。

界面活性剤溶液の調製は、5.7gのアミン系界面活性剤であるドデシルアミン(DDA、和光製)を65gの水と65gのエタノール(EtOH、和光製)に、室温でマグネチックスターラーで攪拌しながら溶解して行った。この澄んだ溶液に、前記TS-1シードを含む56.8gの前駆体溶液を強く攪拌しながら、滴下して加えた。pHは、HCl水溶液(1M)を用い、約7~8に調節した。得られた白色の混合物は、室温で24時間攪拌した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一夜乾燥し、ついで540℃で4時間焼成した。

[0028] (実施例3)

前記TS-1ゼオライトシードを使用して、SBAS-15ハイブリッド(以下、「Ti-SBA-15 (H)」と表記する。)を合成した。

界面活性剤溶液の調製は、10.0gのエチレンオキサイド系界面活性剤であるPluronic 123 (P123、BASF製)を水266mlと50mlのHCl(36%, 和光製)に、40℃でマグネチックスターラーで攪拌しながら溶解して行った。この澄んだ溶液に、前記TS-1シードを含む56.8gの前駆体溶液を強く攪拌しながら、滴下して加えた。得られた白色の混合物を40℃で24時間攪拌し、テフロン(登録商標)で内張りしたオートクレーブに入れ、100℃でさらに24時間熟成した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一晩乾燥し、ついで540℃で4時間焼成した。

[0029] (実施例4)

前記TS-1ゼオライトシードを使用し、MSUハイブリッド(以下、「Ti-MSU (H)」と表記する。)を合成した。

界面活性剤溶液の調製は、7.2gのエチレンオキサイド系界面活性剤であるTergitol 15-S-12 (T15-S-12, Aldrich製)を100mlの水に、室温でマグネチックスターラーで攪拌しながら溶解して行った。この澄んだ溶液に、TS-1シードを含む56.8gの前駆体溶液を強く攪拌しながら、滴下して加えた。pHは、HCl水溶液(1M)を用い、約7~8に調節した。得られた白色の混合物を室温で48時間攪拌した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一夜乾燥し、ついで540℃で4時間焼成した。

[0030] 〈比較例1~4に用いる従来型メソ多孔体の調製〉

実施例1~4のマイクロ細孔/メソ細孔ハイブリッドチタノシリケート基質との比較例を

得るために、既存のMCM-41、SBA-15、HMS、及びMSU構造のメソ細孔チタノシリケートを、TS-1ゼオライトシードを含む前駆体溶液を使用する代わりに、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)とオルトチタン酸テトラブチル(TBOT)の混合物を使用して合成した。

[0031] (比較例1:既存のTi-MCM-41 (C))

11gのCTABr(アミン系界面活性剤)を280mlの水および70mlの $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に室温で溶解して調製した。ついで、20.8gのTEOSと1.02gのTBOTを強く攪拌しながら、滴下して加えた。生成した混合物を室温で24時間攪拌し、テフロン(登録商標)を内張りしたオートクレーブに入れ100°Cで、36時間熟成した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一夜乾燥し、さらに540°Cで4時間焼成した(W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9164; K. Lin, Z. Sun, S. Lin, D. Jiang, F. S. Xiao, Micropor. Mesopor. Mater., 2004, 193, 201)。

[0032] (比較例2:既存のTi-HMS (C))

5.4gのDDA(アミン系界面活性剤)を25mlの水、34.9gのEtOH、および40mlのHCl(0.05M)に攪拌しながら溶解し、調製した。ついで、20.8gのTEOSと1.02gのTBOTを強く攪拌しながら、滴下して加えた。得られた混合物を室温で48時間攪拌した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一夜乾燥し、ついで540°Cで4時間焼成した(P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, Nature, 1994, 368, 321)。

[0033] (比較例3:既存の Ti-SBA-15 (C))

10.0gのP123(エチレンオキサイド系界面活性剤)を100mlの水に40°Cで溶解して調製した。他の溶液の調製は、1.02gのTBOTを50mlのHCl(36%)および200mlの水中で加水分解して行った。強く攪拌しながらTBOT溶液をP123(エチレンオキサイド系界面活性剤)溶液に滴下して加え、不透明なむらのない溶液を得た。ついで、攪拌しながら20.8gのTEOSを滴下して加えた。濁った溶液を40°Cで24時間攪拌し、100°Cでさらに24時間静置熟成した。最終生成物をろ過し、水で十分洗浄し、室温で一夜乾燥し、540°Cで4時間焼成した(P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese,

B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nature, 1998, 396, 152)。

[0034] (比較例4:既存のTi-MSU (C))

7. 2gのT15-S-12(エチレンオキサイド系界面活性剤)を100gの水に溶解して、調製した。ついで、20.8gのTEOSと1.02gのTBOTを強く攪拌しながら、滴下して加えた。得られた混合物を、室温で24時間攪拌した。最終生成物をろ過し、水で十分に洗浄し、室温で一夜乾燥し、ついで540°Cで4時間焼成した(S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, Science, 1995, 269, 1242)。

[0035] (比較例5:従来型マイクロ多孔体(ゼオライト)の調製)

本比較例では、マイクロ細孔TS-1ゼオライトも比較のために調製した。代表的な調製方法では、2.0gのTween 20(Polyoxyethylene(20) Sorbitan Monolaurate、Aldrich製)を24gの蒸留水と27.3gの水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH、20~25wt%水溶液、TCI製)との溶液に溶解した。ついで、強く攪拌しながら、36gのTEOSを滴下して加えた。連続して1時間攪拌後、澄んだ溶液が得られた。約1.02gのTBOT(18gの2-プロパノールに溶解)を強く攪拌しながら滴下して加えた。この混合物のモル組成は $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:\text{TPAH}:\text{Tween 20}:\text{H}_2\text{O}=1:0.03:0.27:0.009:14.5$ であった。攪拌を1時間継続した後、混合物をテフロン(登録商標)を内張りしたオートクレーブに移し、加熱炉に入れた。水熱反応による結晶化を160°Cで18時間行なった。最終生成物を遠心分離により回収し、蒸留水で十分洗浄し、室温で一夜減圧乾燥し、ついで540°Cで4時間焼成した(R. B. Khomane, B. D. Kulkarni, A. Paraskar, S. R. Sainkar, Mater. Chem. Phys., 2002, 76, 99)。

[0036] UV-可視分光分析法による実施例1~4及び比較例1~4のキャラクタリゼーション結果を、それぞれ図1~図4に示す。

図において、直線は、実施例のハイブリッド材料(H)と比較例の従来法によるもの(C)を示している。

220nm近傍のピークは、四面体構造のTiユニットの存在を示している。従来法によるもの(C)ではピークは長波長側へ広がっており、四面体ユニットは歪んでいることを示している。両方の材料で、300nmを超えるピークが存在しないことは、バルクの TiO_2 にあるようなTi-O-Ti結合は存在しないことを示している。結論として、従来法

によるもの(C)およびハイブリッド材料(H)ともに、四面体配置のTiを有するが、ハイブリッド材料(H)はより均一であり、Tiが規則的なマイクロ細孔としての存在することを示している。

[0037] 異なるメソ細孔チタノシリケート基質の構造の、BET窒素吸着法によるキャラクターゼーション結果を表1に示す。

平均細孔直径から($D_p = 4V_p / S_{BET}$)の値からわかるように、材料の主な細孔はメソ細孔である。一方、実施例1～4のハイブリッド材料(H)のマイクロ細孔の割合は、Scatchardの方法(P.J. Pomonis, D.E. Petrakis, A.K. Ladavos, K.M. Kolonia, G.S. Armatas, S.D. Sklari, P.C. Dragani, A. Zarlaha, V.N. Stathopoulos, A.T. Sdoukos, Micropor. Mesopor. Mater., 2004, 69, 97; J. Knowles, G. Armatas, M. Hudson, P. Pomonis, Langmuir, 2006, 22, 410)による計算から、比較例1～4の従来法(C)の値より大きくなっており、このことから、ハイブリッド材料(H)の壁にマイクロ細孔を有するTS-1構造を導入できていることが分かる。

[0038] [表1]

支持体	BET 部 分 (m^2/g)	P/Po=0.98 における細 孔容量 (cm^3/g)	マイクロ細孔 容量 ^a (cm^3/g)(%)	細孔直径 = $4V_p/S_{BET}$ (nm)
Ti-MCM-41(C)	726.0	0.702	0.079 (11.3)	3.87
Ti-MCM-41(H)	1116.4	0.915	0.136 (14.9)	3.28
Ti-HMS (C)	946.3	0.738	0.058 (7.9)	3.12
Ti-HMS (H)	592.1	0.497	0.050 (10.0)	3.36
Ti-MSU (C)	735.7	0.383	0.023 (6.1)	2.08
Ti-MSU (H)	445.7	0.497	0.062 (12.5)	4.46
Ti-SBA-15 (C)	777.7	1.063	0.050 (4.7)	5.47
Ti-SBA-15 (H)	906.1	1.022	0.064 (6.2)	5.07

^a Scatchard・タイプの方法による。

(H):マイクロ・メソハイブリッド多孔体

(C):従来型メソ多孔体

[0039] (実施例5: Au担持法: DP法)

本実施例は、前記実施例及び比較例で調製した種々のチタノシリケート支持体上の、析出沈殿法(DP法)による金ナノ粒子触媒の調製方法の一般的な手法を示す。

代表的な調製方法においては、100mlの0.24mM $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.0%、和光製)水溶液を強く攪拌しながら、70℃に加熱した。溶液のpHは、1M Na_2CO_3 溶液により8.7に調節した。ついで、1gの支持体を加え、懸濁液を15分間攪拌した。5mlの水に溶解した0.19mmolの $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Chamelon Reagent, 99.0%)を加え、ついで混合物をさらに45分間、同じ温度およびpHで攪拌した。固体をろ過し、50mlの水で洗浄し、12時間減圧乾燥し、ついで空气中で300℃で4時間焼成した。

[0040] (実施例6: 触媒活性評価法)

直径6mm長さ180mmの石英製の管状マイクロリアクターを使用して、実施例5で調製した触媒0.3gを使用して、プロピレンのエポキシ化を行った。 Ar (99.9%)、 O_2 (99.5%)、 H_2 (99.5%)、および C_3H_6 (99.8%)の流速は、それぞれ $24.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $3.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $3.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、及び $3.5\text{cm}^3/\text{min}$ であり、マスフローメータにより制御した。反応圧力は0.1MPaに設定した。反応開始前に、触媒を Ar ($27\text{cm}^3/\text{min}$)で10容量%に希釈した H_2 、および Ar ($27\text{cm}^3/\text{min}$)で10容量%に希釈した O_2 によりそれぞれ、250℃で0.5時間前処理した。温度を150℃に設定し、反応物を供給した。反応生成物は、2台のガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-14)を使用し、オンラインで分析した。それぞれのガスクロマトグラフには、水素炎イオン検出器(FID)および熱伝導度検出器(TCD)が装備されていた。一方の装置にはFFAPキャピラリーカラム($0.32\text{mm} \times 60\text{m}$)およびPorapak Q コンパクトカラム($3\text{mm} \times 2\text{m}$)が取り付けられていた。他方の装置には、MS-5A 60/80 コンパクトカラム($3\text{mm} \times 2\text{m}$)およびGaskuropak 54 84/100 コンパクトカラム($3\text{mm} \times 2\text{m}$)が取り付けられていた。FFAPキャピラリーカラムおよびPorapak Q は、酸素付加化合物(アセトアルデヒド、PO、アセトン、プロピオンアルデヒド、アクロレイン、酢酸、およびイソプロパノール)および CO_2 の検出に、一方MS-5A およびGaskuropak カラムは、COおよび炭化水素(プロパン、プロピレン、エチレン、およびエタン)の検出にそれぞれ使用した。カーボンバランスはほぼ $100 \pm 3\%$ であった。

[0041] 実施例1～4、及び比較例1～5のチタノシリケート基質上にDP法(実施例5)により調製した金ナノ粒子触媒の反応性の結果を表2に示す。ハイブリッド材料の性能は、チタニアで置換された単純な固体に比べて、概して改良されている。特に、アミン系界面活性剤を用いた場合(実施例1、2)に、顕著な活性向上が確認された。

[0042] [表2]

試料	Ti (wt%)	Au (wt%)	C ₃ H ₆ 転化率 (%)	PO 選択率 (%)	H ₂ 効率 (%)	PO 生成速度 (gPO h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹)
(実施例 1, 2)						

(H):ミクロ・メソハイブリット多孔体

(C):従来型メソ多孔体

実施例1、2、(ミクロ・メソハイブリット多孔体:アミン系界面活性剤)

実施例3、4、(ミクロ・メソハイブリット多孔体:EO 界面活性剤)

比較例1、2(ミクロ・メソハイブリット多孔体:アミン系界面活性剤)

比較例3、4(ミクロ・メソハイブリット多孔体:EO 界面活性剤)

比較例5、(ミクロ多孔体)

[0043] (実施例7:プロパン酸化活性:飽和炭化水素)

本実施例では、実施例6で説明した方法で調製した金を担持したチタノシリケートハイブリッド材料を使用する飽和炭化水素、すなわちプロパンの酸化方法について

述べる。

実施例6に記載と類似の、リアクターおよび生成物のオンラインのキャラクタリゼーションを使用した。

代表的な反応では、金を担持したTi-HMS (H) の0.55gを石英製の管状マイクロリアクターに充填した。反応の前に、触媒はAr(99.9 %)気流中で ($21\text{cm}^3/\text{min}$ 、室温)、 170°C 、0.1MPaの条件で、0.5時間、前処理を行った。ついで、 O_2 (99.5 %)、 H_2 (99.5 %)、および C_3H_6 (99.5 %) を導入し、反応圧力を0.3MPaに調節した。反応ガス、Ar、 O_2 、 H_2 、および C_3H_6 の流量は、それぞれ $21.0\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $3.0\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $3.0\text{cm}^3/\text{min}$ 、および $3.0\text{cm}^3/\text{min}$ であった。反応の30分後に、ガスクロマトグラフによるサンプリングを行った。プロパンの転化率は0.45%で、主な反応生成物はアセトンで、その選択率は57.5%であり、アセトンの生成速度は $2.9\text{g}/\text{h}\cdot\text{Kgcatal}$ であった。

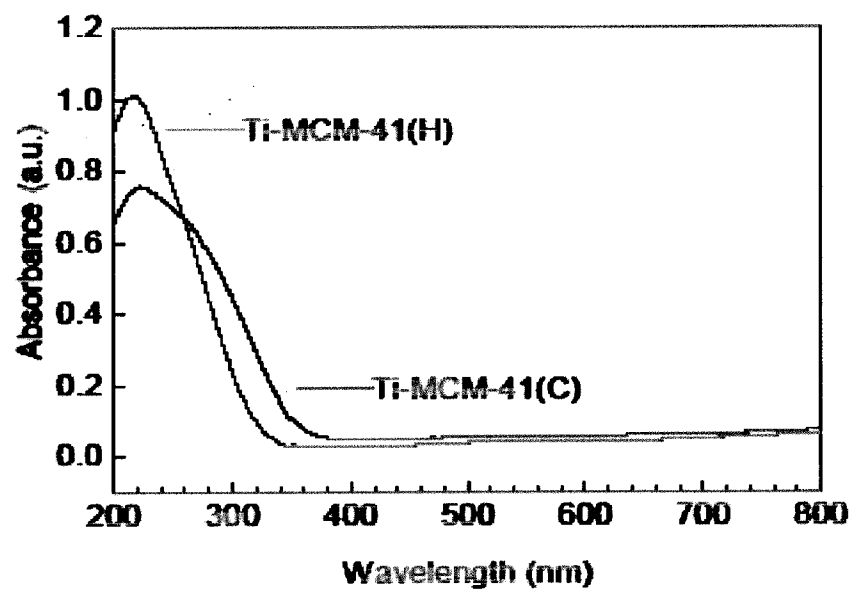
このことより、本触媒は、飽和炭化水素の酸化反応に対しても部分活性を有することが明らかとなった。

請求の範囲

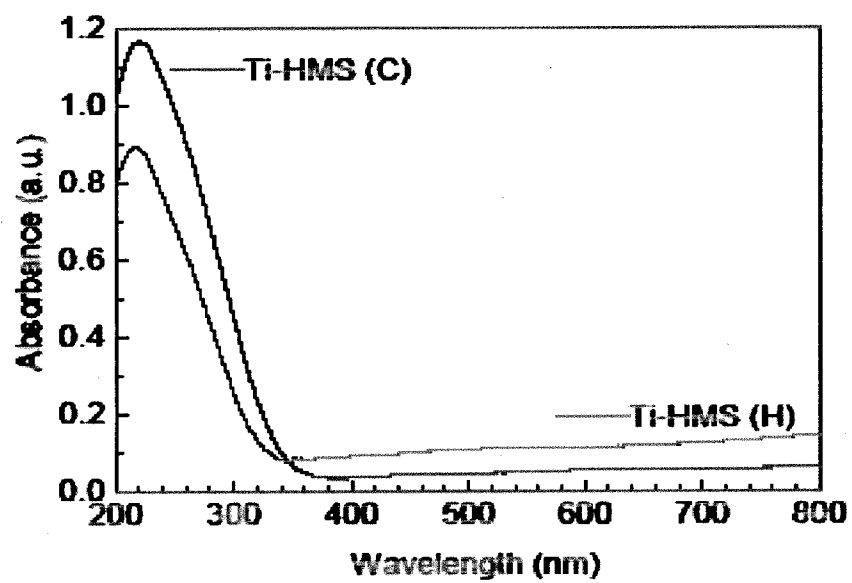
- [1] メソ細孔構造を有する壁材がマイクロ細孔構造を有するチタンシリケートの種結晶を含有する担体と、該担体上に分散担持された微細な金粒子とからなる触媒を用い、酸素源と還元剤を含む反応流体により炭化水素を酸化することを特徴とする含酸素有機化合物の製造方法。
- [2] 前記触媒が、さらに別の支持体上に保持されていることを特徴とする請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [3] 前記金粒子の平均粒径が10nm以下である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [4] 前記担体に、チタン原子が追加的にグラフトされていることを特徴とする請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [5] 前記炭化水素が、飽和炭化水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [6] 前記炭化水素が、炭素数1～4の飽和炭化水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [7] 前記炭化水素が、プロパンである請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
。
- [8] 前記炭化水素が、不飽和炭化水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [9] 前記炭化水素が、炭素数2～4の不飽和炭化水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [10] 前記炭化水素が、プロピレンである請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [11] 前記酸素源が、酸素分子である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
。
- [12] 前記酸素源が空気である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [13] 前記酸素源が、オゾン及び亜酸化窒素を含む窒素酸化物である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。

- [14] 前記酸素源が、過酸化水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [15] 前記還元剤が、水素である請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [16] 前記還元剤が、一酸化炭素、一酸化窒素、一酸化二窒素、アルコール、アルデヒド、フェノール、ギ酸、ギ酸エステル、シュウ酸、及びシクロヘキサジエンから選ばれるものである請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [17] 前記反応流体が、希釈剤を含む請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [18] 前記反応流体が、溶媒を含む請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [19] 前記担体が、アミン系界面活性剤を用いて合成したものであることを特徴とする請求項1に記載の含酸素有機化合物の製造方法。
- [20] 酸素源と還元剤を含む反応流体により炭化水素を酸化して含酸素有機化合物を製造するのに用いられる触媒であって、メソ細孔構造を有する壁材がマイクロ細孔構造を有するチタンノシリケートの種結晶を含有する担体と、該担体上に分散担持された微細な金粒子とからなることを特徴とする炭化水素の酸化用触媒。
- [21] 前記触媒組成物が、さらに別の支持体上に保持されていることを特徴とする請求項20に記載の炭化水素の酸化用触媒。
- [22] 前記金粒子の平均粒子径が10nm以下である請求項20に記載の炭化水素の酸化用触媒。
- [23] 前記担体に、チタン原子が追加的にグラフトされていることを特徴とする請求項20に記載の炭化水素の酸化用触媒。
- [24] 前記担体は、アミン系界面活性剤を用いて合成されたものであることを特徴とする請求項20に記載の炭化水素の酸化用触媒。

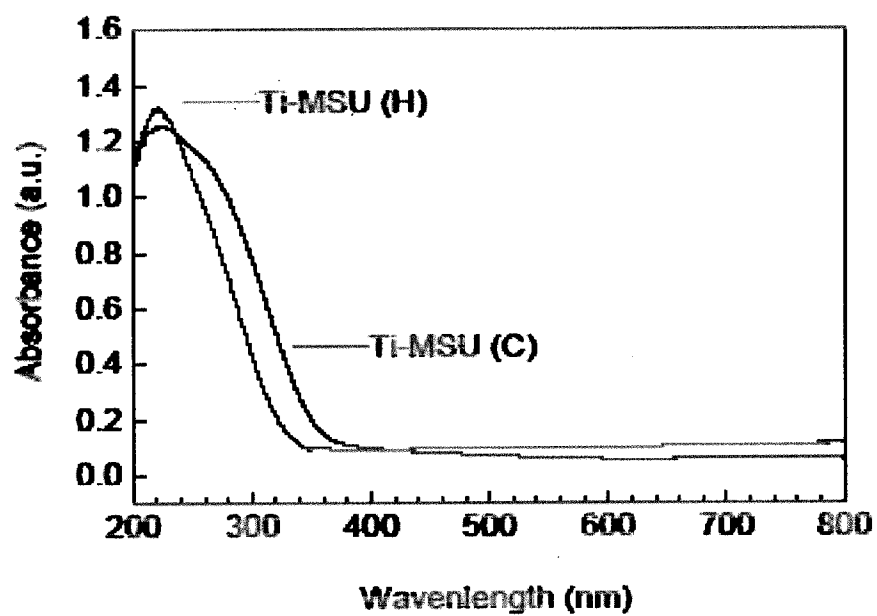
[図1]



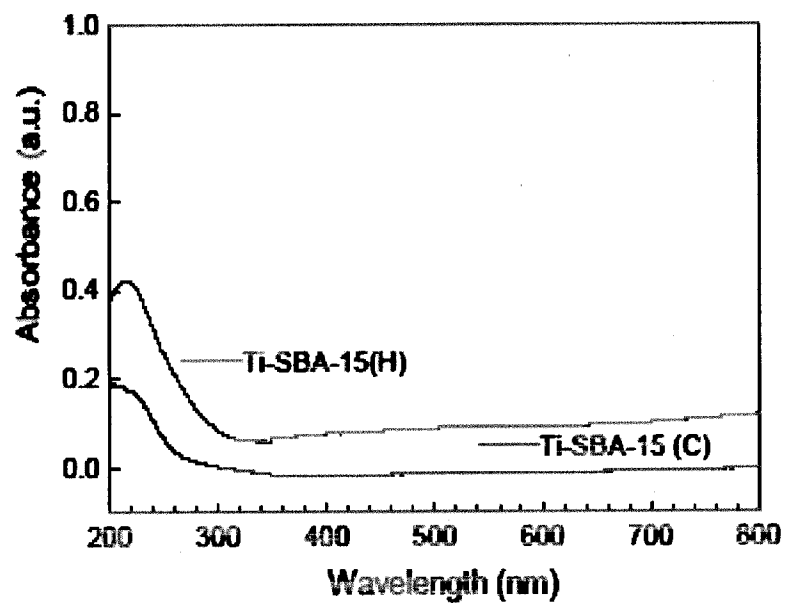
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/33(2006.01)i, B01J29/89(2006.01)i, C07C49/08(2006.01)i, C07D301/10(2006.01)i, C07D303/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C45/33, B01J29/89, C07C49/08, C07D301/10, C07D303/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-053808 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims (Family: none)	1-24
A	JP 2006-081988 A (N.E. Chemcat Corp.), 30 March, 2006 (30.03.06), Claims & WO 2006/030808 A1 & EP 1810750 A1	1-24
A	JP 11-076820 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology et al.), 23 March, 1999 (23.03.99), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2008 (28.03.08)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2008 (08.04.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-541127 A (The Dow Chemical Co.), 03 December, 2002 (03.12.02), Claims & WO 2000/059632 A1 & US 6255499 B1 & EP 1177041 A1 & EP 1384506 A2	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/33 (2006.01)i, B01J29/89 (2006.01)i, C07C49/08 (2006.01)i, C07D301/10 (2006.01)i,
C07D303/04 (2006.01)i, C07B61/00 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/33, B01J29/89, C07C49/08, C07D301/10, C07D303/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-053808 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2005.03.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2006-081988 A (エヌ・イーケムキャット株式会社) 2006.03.30, 特許請求の範囲 & WO 2006/030808 A1 & EP 1810750 A1	1-24

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神野 将志

4 H

3 3 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-076820 A (工業技術院長、外 2 名) 1999. 03. 23, 特許請求の範囲、【0 0 1 7】(ファミリーなし)	1-24
A	JP 2002-541127 A (サ ヲウ ケミカル カンパ ニー) 2002. 12. 03, 特許請求の範囲 & WO 2000/059632 A1 & US 6255499 B1 & EP 1177041 A1 & EP 1384506 A2	1-24