

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6038169号  
(P6038169)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 55/00 (2006.01)

B O 1 J 27/057 (2006.01)

B O 1 J 37/04 (2006.01)

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/10 (2006.01)

C O 1 G 55/00

B O 1 J 27/057 Z

B O 1 J 37/04 1 O 2

B O 1 J 37/08

B O 1 J 27/057 M

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-544952 (P2014-544952)  
 (86) (22) 出願日 平成24年11月30日(2012.11.30)  
 (65) 公表番号 特表2015-505805 (P2015-505805A)  
 (43) 公表日 平成27年2月26日(2015.2.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/067422  
 (87) 国際公開番号 W02013/082514  
 (87) 国際公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)  
 審査請求日 平成27年9月15日(2015.9.15)  
 (31) 優先権主張番号 13/310,693  
 (32) 優先日 平成23年12月2日(2011.12.2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 502132128  
 サウディ ペーシック インダストリーズ  
 コーポレーション  
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ  
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1  
 (74) 代理人 110001210  
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所  
 (72) 発明者 ハジン パウレット  
 アメリカ合衆国 テキサス シュガー ラ  
 ンド キャンドル ライト コート 1 8  
 O 6  
 (72) 発明者 テニソン レジナルド  
 アメリカ合衆国 テキサス ミズーリ シ  
 ティ ソルト リバー コート 2 8 3 1

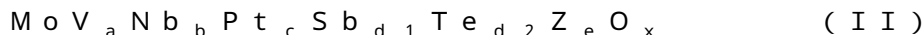
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロパンをアクリル酸に転化するための二元機能部分酸化触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 ( I I ) で示される化合物を含むことを特徴とする組成物。



[ 式中、

a は、0 . 1 5 から 0 . 5 0 の値を有する数であり、

b は、0 . 0 5 から 0 . 3 0 の値を有する数であり、

c は、0 . 0 0 0 1 から 0 . 1 0 の値を有する数であり、

d 1 は、0 . 0 1 と 0 . 4 0 の間の値、または、0 . 0 より多く 0 . 4 0 までの間の値を有しており、

d 2 は、0 . 0 1 と 0 . 4 0 の間の値、または、0 . 0 より多く 0 . 4 0 までの間の値を有しており、

e は、0 から 0 . 1 0 の値を有する数であり、

x は、式 ( I I ) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、およびBからなる群から選択される1種以上の元素であり、複数のZ元素が存在する場合、各Z元素は、eの範囲内で独立して変動する。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、c が、0 . 0 0 0 1 と 0 . 0 5 の間の値を有する数

であることを特徴とする組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の組成物であって、前記化合物が、白金を 0 . 1 重量 % から 4 . 5 重量 % のレベルで有することを特徴とする組成物。

【請求項 4】

炭化水素を不飽和カルボン酸に転化するための方法であって、

3 から 5 個の炭素原子を有する炭化水素を含む流れと、酸素と、窒素ガス、水蒸気およびそれらの混合物からなる群から選択される不活性成分とを、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の組成物の存在下で接触させるステップと、

前記接触ステップから流出液流を形成するステップと、

前記流出液流から不飽和カルボン酸を回収するステップと

を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、前記流出液流の少なくとも一部を前記接触のステップに再循環させるステップをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の方法であって、前記炭化水素が、3 個の炭素原子を有する 1 種以上の炭化水素であり、前記不飽和カルボン酸が、アクリル酸であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

プロパンをアクリル酸におよび一酸化炭素を二酸化炭素に同時に酸化することができる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む二元機能酸化触媒を製造する方法であって、

20

アンチモン源、テルル源、モリブデン源、バナジウム源、および白金源を含む第一の水溶液を調製するステップと、

有機酸およびニオブ源を含む第二の水溶液を調製するステップと、

前記第二の水溶液を該第一の水溶液に添加して触媒前駆体スラリーを形成するステップと、

前記触媒前駆体を乾燥するステップと、

前記触媒前駆体を分解して触媒組成物を形成するステップと

を含み、前記白金が、触媒の全重量に基づいて 0 . 1 から 4 . 5 重量パーセントの白金を有する触媒を形成する十分な量で存在することを特徴とする方法。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、前記第一の水溶液が、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、および B からなる群から選択される 1 種以上の金属源をさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の方法であって、前記乾燥するステップが、空气中 120 で 1 時間であり、前記分解するステップが、300 で 5 時間であることを特徴とする方法

40

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記添加するステップのまえに、前記第一の水溶液を第一の温度で第一の時間加熱して金属源を溶解し、その加熱した第一の水溶液を冷却するステップと、

前記添加するステップのまえに、前記第二の水溶液を第二の温度で第二の時間加熱して金属源を溶解し、その加熱した第二の水溶液を冷却するステップと、

をさらに含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

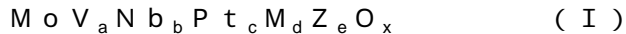
50

## 【 0 0 0 1 】

本発明の実施形態は、アルカンの部分酸化および不完全に酸化された炭素酸化物の同時酸化のための二元機能触媒組成物ならびにその製造方法および使用方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

より詳しくは、本発明の実施形態は、アルカンの部分酸化および部分酸化された炭素酸化物の同時酸化のための二元機能触媒組成物であって、一般式 ( I ) :



[ 式中、

a は、約 0 . 1 5 から約 0 . 5 0 の値を有する数であり、

b は、約 0 . 0 5 から約 0 . 3 0 の値を有する数であり、

c は、約 0 . 0 0 0 1 から約 0 . 1 0 の値を有する数であり、

d は、約 0 . 0 から約 0 . 4 0 の値を有する数であり、

e は、約 0 . 0 から約 0 . 1 0 の値を有する数であり、

x は、式 ( I ) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

M は、以下の元素 : A g、T e、および S b の 1 種以上であり、

Z は、R u、M n、S c、T i、C r、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、Y、Z r、R h、P d、I n、C e、P r、N d、S m、T b、T a、W、R e、I r、A u、P b、B、およびそれらの混合物の 1 種以上から選択される元素である ]

の少なくとも 1 種の化合物を含む、二元機能触媒組成物に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

炭化水素転化反応は、石油原料の豊富な成分をより大きな工業的有用性を有するその他の化合物に転化する有用な工業プロセスである。そのような反応の例としては、エタンのエチレンへの転化、プロパンのプロピレンへの転化、プロピレンのアクリル酸 ( A A ) への転化、イソブテンのメタクリル酸への転化、ヘキサンの芳香族への転化、または価値の低い原料を価値のより高い製品に転化するその他の同様の反応が挙げられる。具体例は、炭化水素原料からのアクリル酸の製造である。

## 【 0 0 0 4 】

アクリル酸は、重要な工業薬品である。2 0 0 9 年におけるアクリル酸に対する世界的需要は、1 年当たり、4 百万トン近くであった。アクリル酸を製造する主要な商業的方法は、プロピレンの二段階酸化である。最初の段階で、プロピレンは酸素および水蒸気の存在下でアクロレインに酸化される。第二段階で、アクロレインが、酸素および水蒸気の存在下でアクリル酸に酸化される。各段階は、異なる最適温度および炭化水素濃度で作動する。アクリル酸は、多くの有用な製品の製造のために重要な材料である。アクリル酸は、カルボン酸の代表的な反応、例えば、アルコールとのエステル化を受ける。アクリル酸のエステルまたは塩は、アクリレート ( またはプロピオネート ) として集合的に知られる。アクリル酸の最も普通のエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸 2 - エチルヘキシルである。これら酸、およびアクリレートの重合は、商業的に重要なポリ酸、ポリアクリレートおよびポリアルキルアクリレートをもたらす。

## 【 0 0 0 5 】

実質的に全ての市販のアクリル酸は、プロピレンの酸化から製造される。しかしながら、プロパンのアクリル酸への酸化は、プロパンがプロピレンより安価な原料であるためにより経済的である。

## 【 0 0 0 6 】

アクリル酸への直接のプロパン酸化は、アクリル酸を製造するための現行の工業的プロピレン酸化の代替案として 2 0 年以上にわたって研究されてきた。例えば、エム . アイ ( M . A i )、J o u r n a l o f C a t a l y s i s、1 0 1 巻、3 8 9 ~ 3 9 5 頁 ( 1 9 8 6 年 )、および米国特許第 5 , 3 8 0 , 9 3 3 号を参照されたい。今までのところ、プロパンからのアクリル酸は、プロパン原料の相対的な価格優位性にもかかわらず工

10

20

30

40

50

業的に実現されていない。

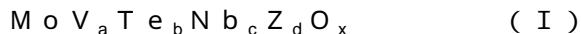
【 0 0 0 7 】

アクリル酸へのプロパン酸化において、プロパンの転化は、利用できる酸素によって制限されるようにそのプロセスを操作することが多くの場合有利である。その酸素濃度は、供給混合物が反応混合物の可燃限界より下であることを確保するように制御され、けれども、利用できる酸素の制限は、プロパンの限定された転化をもたらす。経済的であるプロセスのために、その未反応のプロパンは、そのとき、回収されて再利用されなければならない。また、プロピレンは中間体として生成され、プロパンと共に再利用される。

【 0 0 0 8 】

プロパンを酸化してアクリル酸 ( A A ) にするためのより優れた性能の触媒のいくつかは、主要な副生成物として一酸化炭素 ( C O ) を生成するが、その触媒は C O を二酸化炭素 ( C O <sub>2</sub> ) にさらに酸化はしない。欧州特許出願公開第 1 9 3 0 0 7 4 号は、式 ( I )

:



[ 式中、 $a = 0.0 \sim 0.50$  であり、 $b = 0.0 \sim 0.45$  であり、 $c = 0 \sim 0.5$  であり、 $d = 0.05$  であり、 $x$  は式 ( I ) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、 $Z$  は、 $\text{R u}$ 、 $\text{M n}$ 、 $\text{S c}$ 、 $\text{T i}$ 、 $\text{C r}$ 、 $\text{F e}$ 、 $\text{C o}$ 、 $\text{N i}$ 、 $\text{C u}$ 、 $\text{Z n}$ 、 $\text{G a}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z r}$ 、 $\text{R h}$ 、 $\text{P d}$ 、 $\text{I n}$ 、 $\text{S b}$ 、 $\text{C e}$ 、 $\text{P r}$ 、 $\text{N d}$ 、 $\text{T e}$ 、 $\text{S m}$ 、 $\text{T b}$ 、 $\text{T a}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{R e}$ 、 $\text{I r}$ 、 $\text{P t}$ 、 $\text{A u}$ 、 $\text{P b}$ 、および  $\text{B i}$  から選択される少なくとも 1 種の元素であり、ただし、触媒組成物中には少なくとも 2 つの異なる金属種が含まれている、すなわち、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、および  $d$  の 1 つが 0 ではない ]

のプロパン酸化触媒を開示した。

【 0 0 0 9 】

効率のための理由で、炭化水素出発原料からの生成物の高い収率が望ましい。収率を改善する 1 つの方法は、未反応のおよび部分的に反応した出発原料を再循環させて反応器に戻すことである。プロパンのアクリル酸への酸化において、未反応のおよび部分的に反応した出発原料はプロパンおよびプロピレンである。しかしながら、流出液流は、また、副生成物ガスの一酸化炭素 ( C O ) および二酸化炭素 ( C O <sub>2</sub> ) も含む。各通過により C O および C O <sub>2</sub> は、再循環流中にそれらが反応に有害なレベルに達する点まで蓄積する。この理由のために、再循環流中の C O および C O <sub>2</sub> を除去するか、さもなければそれらの蓄積を防ぐことが重要である。十分に特性化されており、比較的費用のかからない再循環流から C O <sub>2</sub> を除去する標準的なプロセスが存在する。例えば、C O <sub>2</sub> は、再循環流から塩基洗浄によって洗うことができる。しかしながら、C O の除去は、いくぶんかより困難で問題があり、その結果より費用がかかる。

【 0 0 1 0 】

欧州特許出願公開第 2 1 7 9 7 9 3 号は、一般式 ( I ) :



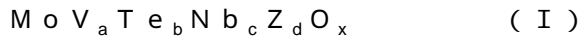
[ 式中、 $X$  は、一部分が  $\text{B i}$  によって、例えば、最大 1 / 1 の  $\text{B i} / \text{P}$  モル比まで置換されることができる  $\text{P}$  であり、 $\text{Q}$  は、 $\text{N b}$ 、 $\text{T a}$  および  $\text{W}$  の少なくとも 1 つであり (これは  $\text{N b}$  および  $\text{T a}$ 、 $\text{N b}$  および  $\text{W}$  と  $\text{T a}$  および  $\text{W}$  のペアでの使用、ならびにすべての 3 つの元素の使用を含める)、 $a = 0.15 \sim 0.50$  であり、 $b = 0.02 \sim 0.45$ 、特に  $0.05 \sim 0.40$  であり、 $c = 0.05 \sim 0.45$  であり、 $d = 0.05$  であり、 $e$  は金属元素の相対量および価数から得られるこの混合酸化物中に存在する金属原子に結合している酸素のモル数であり、 $Z$  は、 $\text{N a}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{S i}$ 、 $\text{R u}$ 、 $\text{M n}$ 、 $\text{S c}$ 、 $\text{T i}$ 、 $\text{C r}$ 、 $\text{F e}$ 、 $\text{C o}$ 、 $\text{N i}$ 、 $\text{C u}$ 、 $\text{Z n}$ 、 $\text{G a}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z r}$ 、 $\text{R h}$ 、 $\text{P d}$ 、 $\text{I n}$ 、 $\text{C e}$ 、 $\text{P r}$ 、 $\text{N d}$ 、 $\text{S m}$ 、 $\text{T b}$ 、 $\text{R e}$ 、 $\text{I r}$ 、 $\text{P t}$ 、 $\text{A u}$ 、および  $\text{P b}$  から選択される少なくとも 1 種の元素である ]

のプロパン酸化触媒を開示した。

【 0 0 1 1 】

国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 8 1 7 7 号は、 $\text{M o}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{T e}$  および  $\text{N b}$  の金属酸化物を含

む金属酸化物触媒であって、場合によってその他の金属元素の酸化物を、これらが、本明細書で言及される酸化反応における触媒として、得られる材料の機能に悪影響を及ぼさない限り、含んでいてもよい金属酸化物触媒を開示した。本発明の方法において浸出される焼成触媒材料は、平均一般式 (I) :



[ 式中、 $a = 0.15 \sim 0.50$  であり、 $b = 0.10 \sim 0.45$ 、特に、 $0.10 \sim 0.40$  であり、 $c$  は  $0.05 \sim 0.20$  であり、 $d$  は  $0.05$  であり、 $x$  は、式 (I) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、 $Z$  は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Sb、Ce、Pr、Nd、Te、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、および Bi から選択される少なくとも 1 種の元素である ]

の材料である。

#### 【0012】

CO レベルが再循環流中で増加すると、その再循環流は CO レベルを低下させるために浄化しなければならないが、これらはプロパンおよびプロピレンの同時ロスをもたらし、原料が失われるためにプロセス効率を低下する。

#### 【0013】

再循環流中の CO の蓄積の問題は、2 つの方法の 1 つで対処され得る。CO は、再循環流から除去され得る。上述のようにこの方法は費用がかかり、困難である。別法では、CO の生成は、再循環流中の CO 蓄積が防止され、抑えられまたは最初の段階で排除されるように抑えられ、防止されまたは排除され得る。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0014】

【特許文献 1】米国特許第 5,380,933 号

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 1930074 号

【特許文献 3】欧州特許出願公開第 2179793 号

【特許文献 4】国際公開第 2006/008177 号

#### 【非特許文献】

#### 【0015】

【非特許文献 1】エム・アイ (M. Ai)、Journal of Catalysis、101 巻、389 ~ 395 頁 (1986 年)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0016】

従って、再循環流中の CO の蓄積を最小にするまたは解消する手段を有することは、炭化水素転化プロセスにとって一般的に、そして特にプロパンのアクリル酸への転化にとって有益である。本発明は、CO 軽減への第 2 の手段に焦点を合わせ、プロパンのアクリル酸への酸化の機能を、CO を再循環流からより容易に除去される CO<sub>2</sub> に転化する穏やかな酸化機能と組み合わせる二元機能触媒の調製に向けられている。本発明の触媒は、プロパンからアクリル酸への官能性に不利に影響を及ぼすことなくこれを達成する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

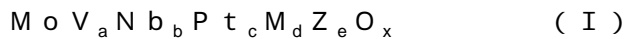
本発明の実施形態は、アルカンの部分酸化のための金属酸化物触媒組成物であって、Mo、V、Nb、特定の範囲の相対的に少量の Pt の酸化物と、場合によって Ag、Te および Sb からなる群から選択される 1 種以上の金属酸化物と、場合によって、アルカンの部分酸化において結果として生じる触媒組成物の機能に悪影響を与えないならばその他の金属元素の酸化物とを含み、相対的に少量の、特定量の Pt が、この触媒組成物を、触媒活性および選択率のほんのわずかしき減少させずに一酸化炭素を二酸化炭素に同時に酸化することができるようにするのに十分である、上記金属酸化物触媒組成物を提供する。こ

の触媒活性および選択率における小さい減少は、しかしながら、パージおよびパージ中のCO破壊のコストを減少する本発明の触媒組成物の同時にアルカンを部分酸化しそしてCOを共酸化する能力によってそれより多くが補われる。一定の実施形態において、触媒中の白金の量は、約5重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約2.5重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約1.0重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約0.8重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約0.6重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約0.5重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約0.4重量%以下である。他の実施形態において、触媒中の白金の量は、約0.3重量%以下である。一般に、プレ触媒組成物は、活性な触媒組成物を形成するために焼成される。一定の実施形態において、その活性触媒は、浸出触媒組成物を形成するために浸出させることができる。

10

# 【0018】

一定の実施形態において、アルカンの部分酸化のための本発明の触媒組成物は、一般式(I)：



[式中、

aは、約0.15と約0.50の間の値を有する数であり、別法では、aは、0.15と0.50の間の値を有しており、

bは、約0.05と約0.30の間の値を有する数であり、別法では、bは、0.05と0.30の間の値を有しており、

20

cは、約0.0001と約0.10の間の値を有する数であり、別法では、cは、0.0001と0.10の間の値を有しており、

dは、約0.0と約0.40の間の値を有する数であり、別法では、dは、0.0と0.40の間の値を有しており、

eは、約0.0と約0.10の間の値を有する数であり、別法では、eは、0.0と0.10の間の値を有しており、

xは、式(I)中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Mは、以下の元素：Ag、Te、およびSbの1種以上であり、

Zは、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、B、およびそれらの混合物から選択される1種以上の元素である]

30

の少なくとも1種の化合物を含む。

# 【0019】

他の実施形態において、cは、約0.0001と約0.05の間の値を有する数である。他の実施形態において、cは、約0.0001と約0.03の間の値を有する数である。他の実施形態において、cは、約0.0001と約0.01の間の値を有する数である。他の実施形態において、この化合物は、約0.1重量%から約4.5重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、約0.1から約1.2重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、約0.1から約0.6重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、約0.1から約0.3重量%の間のレベルで白金を有する。

40

# 【0020】

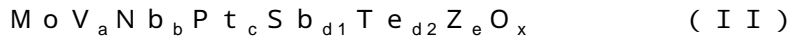
他の実施形態において、cは、0.0001と0.05の間の値を有する数である。他の実施形態において、cは、0.0001と0.03の間の値を有する数である。他の実施形態において、cは、0.0001と0.01の間の値を有する数である。他の実施形態において、この化合物は、0.1重量%から4.5重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、0.1から1.2重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、0.1から0.6重量%の間のレベルで白金を有する。他の実施形態において、この化合物は、0.1から0.3重量%の間のレ

50

ベルで白金を有する。

【 0 0 2 1 】

他の実施形態において、アルカンの部分酸化のための本発明の触媒組成物は、一般式 ( I I ) :



[ 式中、

a は、約 0 . 1 5 と約 0 . 5 0 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0 . 1 5 と 0 . 5 0 の間の値を有しており、

b は、約 0 . 0 5 と約 0 . 3 0 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0 . 0 5 と 0 . 3 0 の間の値を有しており、

c は、アルカンの部分酸化において形成される C O の濃度を減少するために十分な P t の量に相当する数であり、

d 1 は、約 0 . 0 1 と約 0 . 4 0 の間の値を有する数であり、別法では、d 1 は、0 . 0 と 0 . 4 0 の間の値を有しており、

d 2 は、約 0 . 0 1 と約 0 . 4 0 の間の値を有する数であり、別法では、d 2 は、0 . 0 と 0 . 4 0 の間の値を有しており、

e は、約 0 . 0 と約 0 . 1 0 の間の値を有する数であり、別法では、e は、0 . 0 と 0 . 1 0 の間の値を有しており、

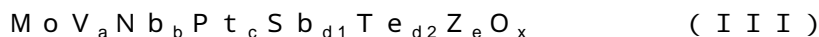
x は、式 ( I ) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、R u、M n、S c、T i、C r、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、Y、Z r、R h、P d、I n、S b、C e、P r、N d、T e、S m、T b、T a、W、R e、I r、A u、P b、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

【 0 0 2 2 】

一定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、一般式 ( I I I ) :



[ 式中、

a は、約 0 . 1 5 と約 0 . 5 0 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0 . 1 5 と 0 . 5 0 の間の値を有しており、

b は、約 0 . 0 5 と約 0 . 3 0 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0 . 0 5 と 0 . 3 0 の間の値を有しており、

c は、約 0 . 0 0 0 1 と約 0 . 1 0 の間の値を有する数であり、別法では、c は、0 . 0 0 0 1 と 0 . 1 0 の間の値を有しており、

d 1 は、約 0 . 0 1 と約 0 . 3 0 の間の値を有する数であり、別法では、d 1 は、0 . 0 と 0 . 3 0 の間の値を有しており、

d 2 は、約 0 . 0 1 と約 0 . 3 0 の間の値を有する数であり、別法では、d 2 は、0 . 0 と 0 . 3 0 の間の値を有しており、

e は、約 0 . 0 と約 0 . 1 0 の間の値を有する数であり、別法では、e は、0 . 0 と 0 . 1 0 の間の値を有しており、

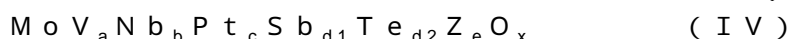
x は、式 ( I ) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、R u、M n、S c、T i、C r、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、Y、Z r、R h、P d、I n、S b、C e、P r、N d、T e、S m、T b、T a、W、R e、I r、A u、P b、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

【 0 0 2 3 】

一定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、一般式 ( I V ) :



[ 式中、

10

20

30

40

50

a は、約 0.20 と約 0.40 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0.20 と 0.40 の間の値を有しており、

b は、約 0.10 と約 0.20 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0.10 と 0.20 の間の値を有しており、

c は、約 0.001 と約 0.075 の間の値を有する数であり、別法では、c は、0.001 と 0.075 の間の値を有しており、

d1 は、約 0.02 と約 0.20 の間の値を有する数であり、別法では、d1 は、0.02 と 0.20 の間の値を有しており、

d2 は、約 0.02 と約 0.20 の間の値を有する数であり、別法では、d2 は、0.02 と 0.20 の間の値を有しており、

e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有しており、

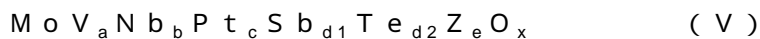
x は、式 (I) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Sb、Ce、Pr、Nd、Te、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

#### 【0024】

一定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、一般式 (V) :



[式中、

a は、約 0.25 と約 0.35 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0.25 と 0.35 の間の値を有しており、

b は、約 0.10 と約 0.15 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0.10 と 0.15 の間の値を有しており、

c は、約 0.001 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、c は、0.001 と 0.05 の間の値を有しており、

d1 は、約 0.04 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d1 は、0.04 と 0.12 の間の値を有しており、

d2 は、約 0.04 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d2 は、0.04 と 0.12 の間の値を有しており、

e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、e は、0.0 と 0.05 の間の値を有しており、

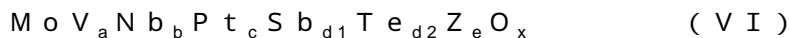
x は、式 (I) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Sb、Ce、Pr、Nd、Te、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

#### 【0025】

一定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、一般式 (VI) :



[式中、

a は、約 0.25 と約 0.35 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0.25 と 0.35 の間の値を有しており、

b は、約 0.10 と約 0.15 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0.10 と 0.15 の間の値を有しており、

c は、約 0.001 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、c は、0.001 と 0.05 の間の値を有しており、



d 1 は、約 0.06 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d 1 は、0.06 と 0.12 の間の値を有しており、

d 2 は、約 0.06 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d 2 は、0.06 と 0.12 の間の値を有しており、

e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、e は、0.0 と 0.05 の間の値を有しており、

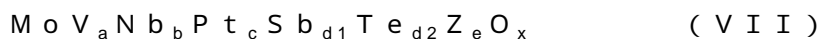
x は、式 (I) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Sb、Ce、Pr、Nd、Te、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

#### 【0026】

一定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、一般式 (VII)：



[式中、

a は、約 0.25 と約 0.35 の間の値を有する数であり、別法では、a は、0.15 と 0.50 の間の値を有しており、

b は、約 0.10 と約 0.15 の間の値を有する数であり、別法では、b は、0.10 と 0.15 の間の値を有しており、

c は、約 0.001 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、c は、0.001 と 0.10 の間の値を有しており、

d 1 は、約 0.06 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d 1 は、0.06 と 0.12 の間の値を有しており、

d 2 は、約 0.06 と約 0.12 の間の値を有する数であり、別法では、d 2 は、0.06 と 0.12 の間の値を有しており、

e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有する数であり、別法では、e は、約 0.0 と約 0.05 の間の値を有しており、

x は、式 (I) 中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Z は、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Sb、Ce、Pr、Nd、Te、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、B、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の元素である]

の少なくとも 1 種の化合物を含む。

#### 【0027】

当然のことながら、式 (I ~ VII) においては、その化合物が複数の M 元素または複数の Z 元素を有する場合、その化合物中の各 M 元素の量は d の指定範囲内で変動することができ、各 Z 元素は e の指定範囲内で変動することができる。従って、式 I ~ VII の化合物において、d 1 および d 2 の値は、独立して、それらの指定値の間で変動することができ、合計して式 I の化合物の d にしてはならない。

#### 【0028】

本発明の実施形態は、Mo、V、Te、Sb および Pt が攪拌および加熱と共に水中に順番に加えられる第一の混合物を調製するステップを含む本発明の触媒を製造するための方法を提供する。その結果得られた混合物は、次に高温で加熱時間攪拌され、次いで冷却される温度まで冷却される。この方法は、また、シュウ酸および Nb を含む水中の第二の混合物を、攪拌および第二の加熱温度に第二の加熱時間加熱することによって調製するステップも含む。この第二の混合物は、次に第二の冷却温度まで冷却される。この第二の混合物は、次に第一の混合物に加えられ、噴霧乾燥されて触媒前駆体を形成する。この触媒前駆体は、次に、乾燥温度で乾燥時間だけ空気乾燥される。この触媒前駆体は、次に分解温度で分解する時間だけ分解される。その分解された触媒前駆体は、次に焼成温度で焼成

10

20

30

40

50

時間だけ焼成されて活性な触媒を形成する。その活性触媒は、次に粉碎され、 $18/35$ メッシュサイズの篩にかけられる。

【0029】

本発明の実施形態は、本発明の触媒を使用するための方法であって、反応器中、アルカン酸化条件下の本発明の触媒の存在する中でアルカンを酸素と接触させて求められるアルカン酸化生成物を生成し、同時に共に生成される一酸化炭素(CO)の濃度を減少させるステップを含む上記方法を提供する。そのアルカン酸化生成物は、その後回収される。本発明の方法は、また、流出液流を再循環させるステップも含み、触媒が再循環流中のCOの量を低減する。この方法は、また、COの集積によるパーティを最小限にして炭化水素ロスを減少し、この方法の全体的性能を改善するステップも含む。一定の実施形態において、アルカンは、プロパンであり、求められる生成物はアクリル酸である。他の実施形態において、アルカンは、イソブタンであり、生成物はメタクリル酸である。他の実施形態において、アルカンは、*n*-ブタンであり、生成物は2-メチル-アクリル酸である。他の実施形態において、アルカンは、2-メチルペンタンであり、生成物は2-メチル-メタクリル酸である。他の実施形態において、アルカンは、*n*-ペンタンであり、生成物は2-エチル-アクリル酸である。

10

【0030】

本発明は、添付の例示的図面と共に以下の詳細な説明を参照することにより、より良く理解することができる。図面中、同様な要素には、同じ番号が付けられている。

【図面の簡単な説明】

20

【0031】

【図1】触媒1のCO酸化性能を示すグラフである。

【図2】触媒1のCO酸化性能を示すグラフである。

【図3】触媒5のCO酸化性能を示すグラフである。

【図4】触媒1対触媒5のCO酸化性能を示すグラフである。

【図5】O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5における触媒5の性能を示すグラフである。

【図6】O<sub>2</sub>対プロパン比が3における触媒5の性能を示すグラフである。

【図7】O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5における触媒1の性能を示すグラフである。

【図8】プロパン対O<sub>2</sub>比が3における触媒1の性能を示すグラフである。

【図9】O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5における触媒6の性能を示すグラフである。

30

【図10】プロパン対O<sub>2</sub>比が3における触媒6の性能を示すグラフである。

【図11】O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5における触媒7の性能を示すグラフである。

【図12】プロパン対O<sub>2</sub>比が3における触媒7の性能を示すグラフである。

【図13】O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5における触媒8の性能を示すグラフである。

【図14】プロパン対O<sub>2</sub>比が3における触媒8の性能を示すグラフである。

【図15】触媒6のCO酸化性能を示すグラフである。

【図16】触媒7のCO酸化性能を示すグラフである。

【図17】触媒8のCO酸化性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

40

本発明者らは、アルカンを所望の生成物に部分酸化すると同時に、副生成物である、部分酸化された炭素酸化物を二酸化炭素に共酸化する、特に、一酸化炭素を二酸化炭素に共酸化することができる二元機能触媒に標準的なプロパン部分酸化触媒を転化するのに十分な量の補助金属の添加によって、標準的なアルカン部分酸化触媒を二元機能性にすることができることを見出した。プロパン酸化の場合、本発明者らは、本発明の二元機能触媒組成物は、プロパンをアクリル酸に効率よく転化し、その間同時に副生成物のCOをCO<sub>2</sub>に転化し、それによって循環流中のCOの蓄積を低下することを見出した。標準的なベース触媒組成物中の多数の補助金属の試験後に、本発明者らは、特定範囲内の比較的少量の白金(Pt)のそのベース触媒組成物への添加が、効果的で効率的な二元機能触媒組成物を生成することを見出した。Ptの添加は、比較的低い小レベルでさえも、試験したす

50

すべてのレベルで触媒の活性および選択率において小さい減少をもたらしたと同時に、これらの減少はその触媒の酸化能力によってそれより多くが補われた。共酸化によるこのCO生成の減少は、循環流からCOを除去する必要性を排除する。その上、本明細書に記載されているレベルより高いPtレベルの使用は、触媒性能および触媒コストの両方に関して不利である。

#### 【0033】

本発明の二元機能触媒組成物は、プロパン限定反応条件および酸素限定反応条件の両方  
の下で、プロパンをアクリル酸におよび一酸化炭素を二酸化炭素に酸化することができる  
。この二元機能触媒組成物は、少なくとも55%のアクリル酸(AA)への選択率を有し  
ており、少なくとも20%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO  
/CO<sub>2</sub> 1.00の比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組  
成物は、少なくとも55%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも2  
0%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.75の  
比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組成物は、少なく  
とも55%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも20%のプロパン  
の転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.50の比率で炭素酸化物を  
生成する。他の実施形態において、この触媒組成物は、少なくとも55%のアクリル酸  
(AA)への選択率を有しており、少なくとも20%のプロパンの転化率を有しており、  
プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.25の比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態  
において、この触媒組成物は、少なくとも55%のアクリル酸(AA)への選択率を有し  
ており、少なくとも20%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO  
/CO<sub>2</sub> 0.15の比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組  
成物は、少なくとも55%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも2  
0%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.10の  
比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組成物は、少なく  
とも60%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも25%のプロパン  
の転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.50の比率で炭素酸化物を  
生成する。他の実施形態において、この触媒組成物は、少なくとも65%のアクリル酸  
(AA)への選択率を有しており、少なくとも25%のプロパンの転化率を有しており、  
プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.25の比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態  
において、この触媒組成物は、少なくとも70%のアクリル酸(AA)への選択率を有し  
ており、少なくとも25%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO  
/CO<sub>2</sub> 0.20の比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組  
成物は、少なくとも70%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも2  
5%のプロパンの転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.15の  
比率で炭素酸化物を生成する。他の実施形態において、この触媒組成物は、少なく  
とも70%のアクリル酸(AA)への選択率を有しており、少なくとも25%のプロパン  
の転化率を有しており、プロパン限定条件下でCO/CO<sub>2</sub> 0.10の比率で炭素酸化物を  
生成する。

#### 【0034】

<適切な試薬および成分>

##### [アルカン]

本発明の触媒組成物により酸化するための適切なアルカンとしては、限定無しで、C<sub>3</sub>  
からC<sub>5</sub>のアルカンが挙げられる。例示的な非限定の例としては、限定無しで、プロパン  
、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソ-ペンタン、またはそれらの混合物が挙  
げられる。

#### 【0035】

##### [金属成分]

当然のことながら、本明細書で提供される出発原料は例示的であり、網羅的ではない。  
Mo、VおよびNb酸化物に対する適切な出発原料(金属源)は、例えば、米国特許第5

10

20

30

40

50

、380、933号(3段、27～57行)および/または米国特許第6、710、207号(8段、12～30行)に記載されているものであり、望ましい金属元素の有機および無機塩および酸(通常はオキシ酸)が挙げられる。その塩は、焼成後金属元素および酸素のみが焼成された触媒前駆体に残るように選択され、それは、全てのその他の構成成分が揮発性であるかまたは分解もしくは酸化によって揮発性になるためである。このため、金属元素のアンモニウム塩(または対応するオキシ酸)、有機塩、例えば、シュウ酸塩、アルコキシドまたはアセチルアセトネートなど、有機金属錯体、有機金属化合物または揮発性無機塩、例えば、硝酸塩などの使用も適切である。さらに、その選択された塩および酸は、選択された溶媒、例えば、水などに、一般に溶解または少なくとも分散することができる。適切な出発の塩および酸としては、例えば、パラ-またはヘプタモリブデン酸アンモニウム、シュウ酸モリブデン、モリブドリン酸、テルル酸、硝酸ピスマス、メタバナジン酸アンモニウム、シュウ酸バナジウム、硫酸バナジル( $\text{VO}_2\text{SO}_4$ )、シュウ酸アンモニウムニオブ、パラ-またはヘプタタングステン酸アンモニウム、シュウ酸タングステン、タングストリン酸、およびシュウ酸アンモニウムタンタルが挙げられる。例えば、この触媒は、V源の溶液(例えば、メタバナジン酸アンモニウム水溶液)およびTe源の溶液(例えば、テルル酸の水溶液)を形成し、それらを、Mo源の溶液(例えば、ヘプタモリブデン酸アンモニウムの水溶液)に、場合によってそのMo溶液を加熱した後に加え、続いてNb源の溶液(例えば、シュウ酸アンモニウムニオブの水溶液)を添加することによって調製され得る。同様に、任意のZ元素に対する適切な出発原料は、当技術分野で使用されるものから当業者によって選択され得る。マンガン(Mn)は、例えば、酢酸マンガンとして、ルテニウム(Ru)は、ポリ酸、例えば、Moを含んでいる(場合によってPも含んでいる) $\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{RuO}_{40}$ 等のポリ酸として加えることができる。

#### 【0036】

一般に、出発原料の量は、正確な出発原料の量が、目標の触媒の活性度に対する大きな影響を有するように思われるので、特定の触媒の化学式に示されている金属の量を名目上有している触媒を生成するためにできるだけ正確に調整される。出発組成物中に存在している各金属の濃度(モル)は、与えられた触媒組成に対して計算された組成から $\pm 5\%$ を超えて変わらないようにすべきである。一定の実施形態において、出発金属の濃度は、 $\pm 2\%$ を超えて違ってはならない。他の実施形態において、出発金属の濃度は、 $\pm 1\%$ を超えて違ってはならない。他の実施形態において、出発金属の濃度は、 $0.5\%$ を超えて違ってはならない。他の実施形態において、出発金属の濃度は、モルで $0.1\%$ を超えて違ってはならない。

#### 【0037】

##### [非イオン性(中性)鋳型剤]

本発明の一定の調製方法において、その非イオン性(中性)鋳型剤は、最終の触媒組成物中の孔形成するための鋳型として提供される溶液またはスラリー中に存在し得る。その鋳型剤の形状および大きさは、本発明の触媒組成物中に存在する孔の形状および大きさを決定する。

#### 【0038】

適切な鋳型剤としては、限定無しで、ルイス塩基、すなわち、例えば、遊離の電子対がそれぞれの酸素原子のところにあるエーテル結合を有する化合物中に存在する遊離の電子対を有する化合物が挙げられる。本発明の触媒組成物の調製で使用する鋳型剤は、中性鋳型剤(すなわち、水中でイオンに解離しない薬剤)および荷電した鋳型剤(すなわち、水中での解離前または後に電荷を所有している、塩、例えば、CTABなどの薬剤)に幅広く分類される。本発明の一定の実施形態においては、中性の鋳型剤が、触媒調製で使用される。

#### 【0039】

適切な中性鋳型剤としては、限定無しで、正電荷もしくは負電荷を所有しない化合物または溶媒中で正電荷もしくは負電荷を所有する種に分解しない化合物が挙げられる。中性鋳型剤の典型的な非限定の例としては、酸素含有コポリマ、例えば、ポリ(エチレンオキ

シド)等のポリ(アルキレンオキシド)ポリマ、ポリ(アルキレンオキシド)タイプのトリブロックコポリマ、例えば、エチレンオキシド/プロピレンオキシド/エチレンオキシドタイプのものなど、またはポリ(アルキレンオキシド)タイプのジブロックコポリマ、例えば、エチレンオキシド/ブチレンオキシド-タイプのものなどが挙げられる。これらのポリマは、商標名プルロニックの下で入手できる。

#### 【0040】

上記のように、鑄型剤の大きさおよび形状は、結果として得られるメソ多孔性材料の構造を決定し、最終的に、最後の触媒組成物の細孔径分布に影響を及ぼす。従って、その細孔径は、鑄型剤の大きさを調節することによって調整され得る。ポリアルキレンオキシド鑄型剤の場合、細孔径は、分子量によって影響される。一定の実施形態において、ポリアルキレンオキシド鑄型剤は1,100から15,000の数平均分子量を有する。

10

#### 【0041】

その他の使用可能な非イオン性鑄型剤は、界面活性剤に基づく薬剤、例えば、第一級アミン、例えば、式 $C_nH_{2n+1}NH_2$ (式中、 $n$ は12から18までの整数であり、 $C_nH_{2n+1}$ は、枝分かれした、もしくは好ましくは、線状アルキル基である)を有するもの、またはアルコール、例えば、第一級アルコール、例えば、式 $C_nH_{2n+1}OH$ (式中、 $n$ は12から18までの整数であり、 $C_nH_{2n+1}$ は、枝分かれした、もしくは好ましくは、線状アルキル基である)を有するものである。

#### 【0042】

提供される混合物中の鑄型剤と金属前駆体との相対的比率は、明確には限定されず、鑄型剤のモル量/金属前駆体のモル量として表現されて、0.001から0.03まで一般に変動する。

20

#### 【0043】

##### [溶媒]

本発明の触媒組成物調製ステップにおいて、上記の金属前駆体は、1種または複数の金属出発原料の溶液またはスラリーを一般に含む。この際使用される溶媒のタイプは、それが金属前駆体を少なくともある程度溶解することができる限り、特に限定されない。耐圧性容器が使用される場合、使用される溶媒が、金属前駆体を少なくともある程度までその耐圧性容器中の条件の下で溶解することができる場合、それは十分である。例えば、標準状態(室温および1気圧(atm)の圧力)の下では金属前駆体を溶解しないがその金属前駆体をその耐圧容器中の高められた圧力および/または温度では少なくともある程度まで溶解する溶媒が使用され得る。

30

#### 【0044】

適切な溶媒としては、限定無しで、水および/または1種または複数の極性溶媒、例えば、プロトン性溶媒、例えば、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール)など、または非プロトン性溶媒、例えばケトン類(例えばアセトン)もしくはエーテル類(例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*t*-ブチルエーテル)などが挙げられる。一定の実施形態において、その溶媒は、水または水溶液を含む。水または水溶液が使用されるとき、その溶液またはスラリーは、「水性」の溶液またはスラリーと表示することができる。

40

#### 【0045】

金属前駆体、鑄型剤および溶媒の他に、その溶液またはスラリーは、さまざまな添加剤を含むことができる。そのような添加剤は、結果として得られる触媒組成物の細孔の大きさを調整するために使用され得る。例えば鑄型剤は、細孔の大きさを増大するために使用され得る。他の添加剤としては、金属を錯化するまたは金属出発原料の溶解性を増す薬剤を挙げることができる。錯化するまたは溶解性を高める適切な添加剤としては、クエン酸、シュウ酸またはEDTA(エチレンジアミンテトラ酢酸)を挙げることができる。還元剤、例えば、ヒドラジンまたはヒドロキシルアミンなどを含めたその他の添加剤は、合成中に金属の酸化状態を制御するために使用することができる。シュウ酸は、合成が耐圧容器中でまたは熱処理中に実施されるときテルルの酸化状態を調整するために役立つ添加剤

50

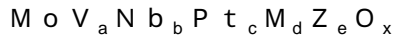
である。耐圧容器中の合成条件下で溶解しない固体は、希釈剤として添加され得る。例としては、シリカのような酸化物の粒子、SiCまたは炭素、例えば、活性炭またはカーボンナノチューブもしくはナノファイバなどナノ構造化炭素がある。

#### 【0046】

以下に示されているのは、組成物、その組成物を製造する方法、およびその組成物を使用する方法の実施形態のいくつかの例である。

#### 【0047】

実施形態1：次の一般式：



[式中、

aは、0.15から0.50の値を有する数であり、

bは、0.05から0.30の値を有する数であり、

cは、0.0001から0.10の値を有する数であり、

dは、0.0から0.35の値を有する数であり、

eは、0から0.10の値を有する数であり、

xは、式(I)中の酸素以外の元素の相対量および価数に依存する数であり、

Mが存在し、以下のAg、Te、およびSbからなる群から選択される元素の1種以上であり、複数のM元素が存在する場合、各M元素は、dの範囲内で独立して変動し、

Zは、Ru、Mn、Sc、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Rh、Pd、In、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Ta、W、Re、Ir、Au、Pb、Bからなる群から選択される1種以上の元素であり、複数のZ元素が存在する場合、各Z元素は、eの範囲内で独立して変動する]

の化合物を含む組成物。

#### 【0048】

実施形態2：cが、0.0001と0.05の間の値を有する数である実施形態1の組成物。

#### 【0049】

実施形態3：cが、0.0001と0.03の間の値を有する数である実施形態1の組成物。

#### 【0050】

実施形態4：cが、0.0001と0.01の間の値を有する数である実施形態1の組成物。

#### 【0051】

実施形態5：cが、0.001と0.03の間の値を有する数である実施形態1の組成物。

#### 【0052】

実施形態6：化合物が、0.1重量%から4.5重量%のレベルで白金を有する実施形態1～5のいずれかの組成物。

#### 【0053】

実施形態7：化合物が、0.1重量%から1.2重量%のレベルで白金を有する実施形態1～6のいずれかの組成物。

#### 【0054】

実施形態8：化合物が、0.1重量%から0.6重量%のレベルで白金を有する実施形態1～7のいずれかの組成物。

#### 【0055】

実施形態9：化合物が、0.1重量%から0.3重量%のレベルで白金を有する実施形態1～8のいずれかの組成物。

#### 【0056】

実施形態10：少なくとも1つのMが、ゼロより多い量で存在する実施形態1～9のいずれかの組成物。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

実施形態 1 1 : M が、S b および T e を含み、d が、0 . 0 5 から 0 . 1 5 である実施形態 1 ~ 1 0 のいずれかの組成物。

## 【 0 0 5 8 】

実施形態 1 2 : M が、A g を含み、d が、0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 である実施形態 1 ~ 1 1 のいずれかの組成物。

## 【 0 0 5 9 】

実施形態 1 3 : 炭化水素の不飽和カルボン酸への転化のための方法であって、3 から 5 個の炭素原子を有する炭化水素を含む流れ、酸素、ならびに窒素ガス、水蒸気およびそれらの混合物からなる群から選択される不活性成分を、実施形態 1 ~ 1 2 までのいずれかの組成物の存在下で接触させるステップと、前記接触ステップから流出液流を形成するステップと、前記流出液流から不飽和カルボン酸を回収するステップとを含む上記方法。

10

## 【 0 0 6 0 】

実施形態 1 4 : 流出液流の少なくとも一部を前記接触のステップに再循環させるステップをさらに含む実施形態 1 3 の方法。

## 【 0 0 6 1 】

実施形態 1 5 : 前記炭化水素が、3 個の炭素原子を有する 1 種以上の炭化水素であり、前記不飽和カルボン酸が、アクリル酸である実施形態 1 3 ~ 1 4 のいずれかの方法。

## 【 0 0 6 2 】

実施形態 1 6 : プロパンをアクリル酸におよび一酸化炭素を二酸化炭素に同時に酸化することができる二元機能酸化触媒を製造する方法であって、モリブデン源、バナジウム源、および白金源を含んでいる第一の水溶液を調製するステップと、有機酸およびニオブ源を含んでいる第二の水溶液を調製するステップと、前記第二の水溶液を前記第一の水溶液に添加して触媒前駆体スラリーを形成するステップと、前記触媒前駆体を乾燥するステップと、前記触媒前駆体を分解して触媒組成物を形成するステップとを含む上記方法。前記白金は、触媒の全重量に基づいて、0 . 1 から 4 . 5 重量パーセントの白金を有する触媒を形成するのに十分な量で存在する。

20

## 【 0 0 6 3 】

実施形態 1 7 : 第一の水溶液が、A g、T e、および S b からなる群から選択される 1 種以上の金属の源をさらに含む実施形態 1 6 の方法。

30

## 【 0 0 6 4 】

実施形態 1 8 : 第一の水溶液が、R u、M n、S c、T i、C r、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、Y、Z r、R h、P d、I n、C e、P r、N d、S m、T b、T a、W、R e、I r、A u、P b、および B からなる群から選択される 1 種以上の金属の源をさらに含む実施形態 1 6 ~ 1 7 のいずれかの方法。

## 【 0 0 6 5 】

実施形態 1 9 : 乾燥ステップが、空気中 1 2 0 で 1 時間であり、分解ステップが、3 0 0 で 5 時間である実施形態 1 6 ~ 1 8 のいずれかの方法。

## 【 0 0 6 6 】

実施形態 2 0 : 触媒前駆体をアルゴン中 6 0 0 で 2 時間焼成するステップをさらに含む実施形態 1 6 ~ 1 9 のいずれかの方法。

40

## 【 0 0 6 7 】

実施形態 2 1 : 添加ステップのまえに、第一の水溶液を第一の温度で第一の時間加熱して金属源を溶解し、その加熱した第一の水溶液を冷却するステップと、添加ステップのまえに、第二の水溶液を第二の温度で第二の時間加熱して金属源を溶解し、その加熱した第二の水溶液を冷却するステップとをさらに含む実施形態 1 6 ~ 2 0 のいずれかの方法。

## 【 0 0 6 8 】

実施形態 2 2 : 第一の温度が、9 0 であり、第一の時間が、1 時間であり、第一の水溶液が 3 5 まで冷却され、第二の温度が 9 5 と 1 0 0 の間であり、第二の時間が 1 時間である実施形態 2 1 の方法。

50

## 【 0 0 6 9 】

実施形態 2 3 : 実施形態 1 6 ~ 2 2 のいずれかの方法によって形成された実施形態 1 ~ 1 2 のいずれかの組成物。

## 【実施例 1】

## 【 0 0 7 0 】

[ 触媒 1 の調製 ]

$M o_{0.1} V_{0.3} N b_{0.12} S b_{0.09} T e_{0.09} O_x$  ( 式中、 $x$  は、該触媒組成物の価数を均衡させるために必要な数である ) の組成式を有する触媒 1 が調製された。

## 【 0 0 7 1 】

溶液 A は、次のように調製された： 4 0 . 0 グラム ( g ) のパラモリブデン酸アンモニウムが、 3 0 0 ミリリットル ( m L ) の水に加熱と共に溶解された。 7 . 9 5 g のバナジン酸アンモニウムが次に加えられ、 3 0 分間の攪拌により溶解された。 4 . 6 8 g のテルル酸二水和物が次に加えられ、溶解された。 2 . 9 7 g の酸化アンチモン ( I I I ) が次に加えられた。その溶液は、 9 0 ° で 1 時間加熱され、次いで 3 5 ° までそのまま冷却された。

## 【 0 0 7 2 】

溶液 B は、次のように調製された： 2 0 . 6 g のシュウ酸二水和物が 1 5 0 m L の温水中に加熱と共に溶解された。 4 . 7 g のニオブ酸が加えられ、その溶液は、 9 5 ° と 1 0 0 ° の間の温度で 1 時間加熱された。溶液 B は、その後室温まで冷却された。

## 【 0 0 7 3 】

溶液 B は、溶液 A に加えられた。その結果得られた溶液は、噴霧乾燥されて固体触媒前駆体を与えた。その触媒前駆体は、空气中 1 2 0 ° で 1 時間加熱され、次に 3 0 0 ° で 5 時間分解された。その触媒前駆体は、次にアルゴン中 6 0 0 ° で 2 時間焼成された。その結果得られた粉末は、粉碎され、圧搾され、 1 8 / 3 5 のメッシュにかけられ活性触媒、触媒 ( C a t . ) 1、を生じた。

## 【 0 0 7 4 】

[ 触媒 2 ~ 4 の調製 ]

触媒 2 ~ 4 は、A g、G a、および P d をそれぞれ含んでおり、下表に示されている M の量を含んでいる  $M o_{0.1} V_{0.3} N b_{0.12} S b_{0.09} T e_{0.09} M_e O_x$  ( 式中、 $x$  は、該触媒組成物の価数を均衡させるために必要な数である ) の組成式を有するように調製された。

## 【 0 0 7 5 】

## 【表 1】

触媒	M	y	出発原料	量(g)	水
2	Ag	0.05	硝酸銀	1.92	なし
3	Ga	0.05	酸化ガリウム	1.06	なし
4	Pd	0.05	硝酸テトラアミンパラジウム(II)	3.38	10 wt.%

## 【 0 0 7 6 】

溶液 A は、次のように調製された： 4 0 . 0 g のパラモリブデン酸アンモニウムが 3 0 0 m L の水に加熱と共に溶解された。 7 . 9 5 g のバナジン酸アンモニウムが加えられ、 3 0 分間の攪拌により溶解された。 4 . 6 8 g のテルル酸二水和物が加えられ、溶解された。 2 . 9 7 g の酸化アンチモン ( I I I ) が加えられた。最後に、指定されたグラム数の M が、上の表に記載されている各場合に加えられた。その溶液は 9 0 ° で 1 時間加熱され、その後そのまま 3 5 ° まで冷却された。

## 【 0 0 7 7 】

溶液 B は、次のように調整された： 2 0 . 6 g のシュウ酸二水和物が 1 5 0 m L の温水中に加熱と共に溶解された。 4 . 7 g のニオブ酸が加えられた。その溶液は、蓋をされ 9



5 と 100 の間の温度に 1 時間 ( h r ) 加熱された。溶液 B は、室温まで冷却された。

【 0 0 7 8 】

溶液 B は、溶液 A に加えられた。その結果得られた溶液は、噴霧乾燥されて固体触媒前駆体を与えた。その触媒前駆体は、空气中 120 で 1 時間加熱され、次に 300 で 5 時間分解された。その分解された触媒前駆体は、次にアルゴン中 600 で 2 時間焼成された。その結果得られた粉末は、粉碎され、圧搾され、18 / 35 のメッシュにかけられ活性触媒、触媒 2 ~ 4、を生じた。

触媒 5 の調製

【 0 0 7 9 】

$M o_1 V_{0.3} N b_{0.12} S b_{0.09} T e_{0.09} P t_{0.05} O_x$  ( 式中、x は、この触媒組成物の価数を均衡させるために必要な数である ) の組成式を有する触媒 5 が調製された。

【 0 0 8 0 】

溶液 A は、次のように調製された：40.0 g のパラモリブデン酸アンモニウムが 270 mL の水に加熱と共に溶解された。7.95 g のバナジン酸アンモニウムが次に加えられ、30 分間の攪拌により溶解された。4.68 g のテルル酸二水和物が次に加えられ、溶解された。2.97 g の酸化アンチモン ( I I I ) が加えられた。4.39 g の硝酸テトラアミン白金 ( I I ) が、45 mL の水に溶解され、次いでこの溶液に加えられた。その溶液は 90 で 1 時間加熱され、その後 35 まで冷却された。

【 0 0 8 1 】

溶液 B は、次のように調製された：20.6 g のシュウ酸二水和物が 150 mL の温水中に加熱と共に溶解された。4.7 g のニオブ酸が加えられ、その溶液は、95 と 100 の間の温度に 1 時間加熱された。溶液 B は、室温まで冷却された。

【 0 0 8 2 】

溶液 B は、溶液 A に加えられた。その結果得られた溶液は、噴霧乾燥されて固体触媒前駆体を与えた。その触媒前駆体は、空气中 120 で 1 時間加熱され、そして次に 300 で 5 時間分解された。その触媒前駆体は、次にアルゴン中 600 で 2 時間焼成された。その結果得られた粉末は、粉碎され、圧搾され、18 / 35 のメッシュにかけられ活性触媒、触媒 5、を生じた。

【 0 0 8 3 】

[ 触媒 6 ~ 8 の調製 ]

触媒 6 ~ 8 は、異なる量の P t を含んでおり、 $M o_1 V_{0.3} N b_{0.12} S b_{0.09} T e_{0.09} P t_y O_x$ 、 $M o_1 V_{0.3} N b_{0.12} S b_{0.09} T e_{0.09} O_x$  ( 式中、x は、該触媒組成物の価数を均衡させるために必要な数であり、y は、下表に示されている P t の量である ) の組成式を有するように調製された。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

触媒	y	出発原料	量(g)	水(mL)
6	0.013	硝酸テトラアミン白金(II)	1.10	45
7	0.006	硝酸テトラアミン白金(II)	0.55	45
8	0.003	硝酸テトラアミン白金(II)	0.27	45

【 0 0 8 5 】

溶液 A は、次のように調製された：40.0 g のパラモリブデン酸アンモニウムが 270 mL の水に加熱と共に溶解された。7.95 g のバナジン酸アンモニウムが加えられ、30 分間の攪拌により溶解された。4.68 g のテルル酸二水和物が加えられ、溶解された。2.97 g の酸化アンチモン ( I I I ) が加えられた。最後に、y グラムの硝酸テト

10

20

30

40

50

ラアミン白金（ⅠⅠ）（上表に記載されている）が、45 mLの水に溶解され、この溶液に加えられた。その溶液は90 で1時間加熱され、その後そのまま35 まで冷却された。

#### 【0086】

溶液Bは、次のように調製された：20.6 gのシュウ酸二水和物が150 mLの温水中に加熱と共に溶解された。4.7 gのニオブ酸が加えられた。その溶液は、蓋をされ95 と100 の間の温度に1時間加熱された。溶液Bは、室温まで冷却された。

#### 【0087】

溶液Bは、溶液Aに加えられた。その結果得られた溶液は、噴霧乾燥されて固体触媒前駆体を与えた。その触媒前駆体は、空气中120 で1時間加熱され、次に300 で5時間分解され、次にアルゴン中600 で2時間焼成された。その結果得られた粉末は、粉碎され、圧搾され、18/35のメッシュにかけられ活性触媒、触媒6～8、を生じた。

#### 【0088】

##### [触媒試験]

我々は、O<sub>2</sub>対プロパン比が0.5の酸素限定条件下でのプロパン酸化条件下でCOをCO<sub>2</sub>に酸化するためのベース触媒MoV<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.12</sub>Sb<sub>0.09</sub>Te<sub>0.09</sub>、触媒1、の性能を試験した。このCO酸化試験は、表1に示されているように実施され、その結果は、図1および図2に示されている。

#### 【0089】

##### [表3]

表1:O <sub>2</sub> 対プロパン比が0.5でのCO実験のための反応器供給材料組成										
供給材料のSCCM						供給材料中の%				
プロパン のSCCM	O <sub>2</sub> SCCM	N <sub>2</sub> SCCM	CO SCCM	水蒸気 の SCCM	合計	プロパン の%	O <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %	CO %	水蒸気 の%
20.0	10	90	0	65	185	10.8	5.4	48.7	0.0	35.0
20.0	10	90	2	65	187	10.7	5.4	48.2	1.1	34.7
20.0	10	90	4	65	189	10.6	5.3	47.7	2.1	34.3
20.0	10	90	6	65	191	10.5	5.2	47.2	3.1	33.9
20.0	10	90	8	65	193	10.4	5.2	46.7	4.2	33.6

#### 【0090】

そのデータは、触媒1が、図1にグラフで示されているように、酸素限定プロパン酸化条件下ではCOからCO<sub>2</sub>への共酸化をしないことを示した。そのデータは、また、COの量が供給材料中で増加されると、COの量が流出液中で増すことも示した。さらに、正味のCO（CO<sub>out</sub> - CO<sub>in</sub>）量は、COの量が供給材料中で増えると減少が小さいことを示した。その上、図2にグラフで示されているように、COの量が増加されたとき、流出液中のCO<sub>2</sub>の量の著しい増加または流出液中のO<sub>2</sub>の量の著しい減少はなかった。これらの事実は、総合すれば、ベース触媒、触媒1、が酸素限定プロパン酸化条件下ではCOをCO<sub>2</sub>に転化しないことを示した。この試験は、全て、COの流速が、Standard Cubic Centimeters per Minute（1分間当たりの標準立法センチメートル、SCCM）0から8SCCMまで変動されたことを除けば、0.5のプロパン比、酸素限定条件で、全ての成分の流速が一定に保たれて実施された。その全体の流速は、CO流速の増加によって、185SCCMから193SCCMまで増加した。

#### 【0091】

##### [触媒改質]

我々は、部分的なアルカン酸化およびCOの共酸化を同時に起こすことができる触媒組

成物を生成すると我々が信じた金属を添加することによって触媒 1 を改質することを選んだ。我々が試験した金属は、A g、G a、P dおよびP tである。これらの金属はそれらの酸化特性のために選択された。それぞれ A g、G a、P dおよびP tを含む改質された触媒、触媒 2 ～ 5 の組成および物理的性質は、表 I I に示されている。

【 0 0 9 2 】

【 表 4 】

表 II:改質された $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Sb}_{0.09}\text{Te}_{0.09}\text{X}_m$ の物理的性質					
触媒 ID	1	2	3	4	5
$\text{X}_m$	なし	$\text{Ag}_{0.05}$	$\text{Ga}_{0.05}$	$\text{Pd}_{0.05}$	$\text{Pt}_{0.05}$
ボールミル粉碎	あり	あり	あり	あり	あり
$\text{SA}^1$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	10.9	8.8	10	11.8	11.5
$\text{PV}^2$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0.074	0.065	0.074	0.09	0.08
$\text{APS}^3$ Å	270	294	270	305	279
X-light サイズ <sup>4</sup> Å	377	648	591	578	455
XRF					
Te	5.33	5.21	5.35	5.05	5.26
Sb	6.26	5.72	6.04	5.87	6.02
Mo	48.17	47.32	47.25	47.52	47.28
Nb	5.24	5.12	5.14	5.4	5.29
V	7.16	6.93	7.08	7.34	7.15
他の金属		2.17 (Ag)	1.452 (Ga)	N/A	0.06 (Pt)

<sup>1</sup>SA=グラム当たりの平方メートルでの表面積

<sup>2</sup>PV=グラム当たりの立方センチメートルでの細孔容積

<sup>3</sup>APS=オングストロームでの平均細孔径(すなわち、直径)

<sup>4</sup>X-light サイズ=オングストロームでの結晶径

【 0 0 9 3 】

触媒 2 ～ 5 は、酸素対プロパン比が 3 のプロパン限定反応条件下および酸素対プロパン比が 0 . 5 の酸素限定反応条件下でのプロパン酸化について試験された。触媒 1 の性能と比較した触媒 2 ～ 5 についての性能データの概要が、表 I I I に表示されている。

【 0 0 9 4 】

10

20

30

【表 5】

表 III: 触媒 1 と比較した触媒 2~5 のプロパン酸化性能													
触媒	供給量 (g)	T(°C) <sup>†</sup>	SV-g <sup>†</sup>	GHSV <sup>†</sup>	%P Conv.**	O <sub>2</sub> Conv. %	%Sel CO <sub>x</sub>	%Sel C <sub>3</sub> = <sup>††</sup>	%Sel AA	Kg AA/ m <sup>3</sup> cat-hr*	CO/CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
プロパン限定条件: C <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:3:27:14、32psig													
1	0.78	410	0.59	16493	41.2	30.1	14.3	8.6	65.9	339	2.2	9.8	4.5
2	0.77	410	0.59	16487	25.3	24.1	15.7	12.4	63.9	232	3.3	12	3.6
3	0.76	410	0.6	16486.8	36.1	31.6	12.4	8.3	68.5	360	3.5	9.6	2.8
4	0.76	410	0.61	16563	28.6	19.9	10.6	13.0	67.7	282	2.4	7.5	3.1
5	0.77	410	0.60	16563.2	26.5	22.1	14.3	13.4	61.0	238	0.1	1.7	12.6
酸素限定条件: C <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:0.5:4.5:3.5、32psig													
1	0.78	400	3.59	20760	16.9	69.9	5.5	20.6	59.6	904	2.3	3.8	1.6
2	0.77	410	3.51	20875	10.4	42.5	7.4	32.7	50.5	440	3.2	5.8	1.8
3	0.76	410	3.55	20874.7	17.6	73.1	6	20.3	61.1	921	3.1	4.6	1.5
4	0.76	410	3.69	20824	14.0	54.0	4.8	27.1	57.5	706	2.4	3.3	1.4
5	0.77	410	3.65	20823.7	12.6	53.1	5.7	28.7	54.8	607	0.7	2.3	3.3

<sup>†</sup>SV=触媒 1 グラムの 1 時間当たりのプロパン中の空間速度(プロパン/g 触媒-時間)

<sup>†</sup>GHSV=触媒リットルの 1 時間当たりのガスの 1 時間当たりのガスのリットル数での空間速度(L ガス/L 触媒-時間)

<sup>†</sup>T は、°C での温度である

\*\*プロパン転化パーセント

AA は、アクリル酸である

<sup>††</sup>C<sub>3</sub>=はプロピレンである

\*触媒の単位容積当たりのアクリル酸の量(立方メートルの触媒 1 時間当たりの AA のキログラム数)

# 【 0 0 9 5 】

全てのプロパン酸化実験は、0.5cc(立方センチメートル)の一定の触媒量で実施された。全ての場合に、補助金属の添加は、プロパン限定および酸素限定の両方の反応条件下の触媒 1 と比較すると、表 I I I に示されているプロパン転化(Con v.)データから明らかなように、触媒活性をわずかに減少した。Ag および Pd を添加した触媒 2 および触媒 4 は、触媒活性を最も低下し、一方、Ga を添加した触媒 3 は活性への影響が最も少なかった。それぞれの改質触媒に対する流出液流の CO 対 CO<sub>2</sub> 比の実験については、表 I I I で明らかなように、Pt で改質した触媒の触媒 5 が際だった。驚いたことに、触媒 5 の場合、CO 対 CO<sub>2</sub> 比は、0.1 から 0.7 まで変動し、一方、全てのその他の触媒についての CO 対 CO<sub>2</sub> 比は、2.2 から 3.5 まで変動した。従って、触媒 5 の白金改質触媒は、プロパン酸化条件下でその条件がプロパンまたは酸素限定であってもなくても、CO から CO<sub>2</sub> に同時に酸化するための良好な候補であると断定された。その結果は、4 つの補助金属の全てが、プロパン酸化条件下で CO の共酸化の良好な候補にする酸化特性を有するが、白金のみが、ベース触媒の触媒 1 に低レベルで添加されたときにこの能力を示したので予想外であった。

# 【 0 0 9 6 】

次に、Pt 改質触媒の触媒 5 は、表 I に示されているプロパン酸化条件、すなわち、380 で試験されたベース触媒の触媒 1 を試験するために使用された条件の下で、CO 酸化について 410 で試験された。表 I のプロパン酸化条件下での CO 共酸化に対する触媒 5 の性能データは、図 3 にグラフで示されている。供給材料中の CO の量が増加されるにつれて CO<sub>2</sub> の量が流出液中で増加したことが図 3 から明らかである。その上、「正味の CO」(O u t - i n) は、供給材料中の CO の量が増加されるにつれて減少した。流出液中の O<sub>2</sub> の量も、供給材料中の CO の量が増加されるにつれて減少した。このデータ

は、表 I に明らかにされているプロパン酸化条件下で  $\text{O}_2$  は  $\text{CO}$  と反応して  $\text{CO}_2$  を生じているという判定を強く支持する。

【 0 0 9 7 】

[ 触媒 1 と触媒 5 の比較試験 ]

触媒 5 の  $\text{CO}$  共酸化に対する性能が、ベース触媒の触媒 1 のそれと比較された。プロパン酸化条件下で触媒 5 が触媒 1 より優れた  $\text{CO}$  を共酸化する能力を示したことは図 4 から明らかである。従って、触媒 5 は、 $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  に酸化するように機能し、それ故リサイクルプロセスにおいて  $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  として除去し、故に費用のかかる  $\text{CO}$  除去の代替手段を回避することを可能にする。

【 0 0 9 8 】

触媒 5 および触媒 1 の全部の触媒性能試験が、酸素限定条件およびプロパン限定条件の両方の下で実施された。触媒 5 の酸素限定条件下およびプロパン限定条件下での全部の触媒性能試験の結果が、それぞれ、図 5 および図 6 にグラフで示されている。同様に、触媒 1 の酸素限定条件下およびプロパン限定条件下での全部の触媒性能試験の結果が、それぞれ、図 7 および図 8 にグラフで示されている。触媒 5 は、酸素限定条件およびプロパン限定条件の両方の下で、触媒活性および選択率において触媒 1 と比較してほんの少しの減少を示した。これらの試験において、試験された触媒の量は、0.5 mL であり、0.77 グラムの触媒 5 および 0.78 グラムの触媒 1 に相当する。その触媒床は、その触媒床容積を構成するために石英によって希釈された 3 mL であった。触媒 5 および触媒 1 は、370 と 420 の間の温度で、平方インチゲージ当たり (psig) 32 ポンドの圧力で、試験された。その酸素限定条件は、 $\text{C}_3/\text{O}_2 + \text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  の流量が  $20 \text{ SCCM} / 100 \text{ SCCM} / 0.052 \text{ mL}$  液体で  $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  の比が  $1/0.5/3.5/4.5$  ( $10.5\%/5.3\%/38.6\%/47.4\%$ ) であった。そのプロパン限定条件は、 $\text{C}_3/\text{O}_2 + \text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  の流量が  $3.3 \text{ SCCM} / 100 \text{ SCCM} / 0.035 \text{ mL}$  液体で  $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  比が  $1/3/14/27$  ( $2.2\%/6.7\%/31.1\%/60\%$ ) であった。注目すべきは、計算された AA 選択率 (図に示されている Calc. AA Recycle Selective (計算された AA 再循環選択率)) が、観察された単一パスの触媒性能から計算された理論値であることである。その反応流出物は、単一パスの AA プロダクションバリューが全てのその他の単一パス出発原料および生成物と同様の測定値であるように、ガスクロマトグラフィによって分析された。

【 0 0 9 9 】

[ 白金濃度の変更 ]

触媒 5 は、おおよそ 4.5 重量%の白金を含んでいた。我々は白金濃度がプロパン酸化条件下で  $\text{CO}$  から  $\text{CO}_2$  への転化にどのように影響するかを測定するためにその触媒中の白金の量を変化させた。我々は、白金の重量百分率 (重量%) が 4.5 重量%と 0.3 重量%の間で変更されるいくつかの白金を含む触媒を調製した。上記のようにして、1.2 重量%の白金を有する触媒の触媒 6、0.6 重量%の白金を有する触媒の触媒 7、および 0.3 重量%の白金を有する触媒の触媒 8 が調製された。触媒 5 ~ 8 の物理的性質が、表 I V に表示され、触媒 1 の物理的性質と比較されている。

【 0 1 0 0 】

【表 6】

表 IV:改質した $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{Sb}_{0.09}\text{Te}_{0.09}\text{Pt}_m$ の物理的性質					
触媒	5	6	7	8	1
m	$\text{Pt}_{0.05}$	$\text{Pt}_{0.013}$	$\text{Pt}_{0.006}$	$\text{Pt}_{0.003}$	なし
ボールミル粉碎	あり	あり	あり	あり	あり
$\text{SA}^1$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	11.5	13.9	11.3	11.5	10.9
$\text{PV}^2$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0.08	0.076	0.068	0.071	0.074
$\text{APS}^3$ ( $\text{\AA}$ )	279	219	239	248	270
X-light サイズ <sup>4</sup> $\text{\AA}$	455	497	880	516	377
XRF					
Te	5.26	5.43	5.56	5.39	5.33
Sb	6.02	6.05	6.14	6.19	6.26
Mo	47.28	48.09	47.98	47.91	48.17
Nb	5.29	5.29	5.20	5.26	5.24
V	7.15	7.20	7.14	7.11	7.16
理論 Pt 重量%	4.5	1.2	0.6	0.3	0

<sup>1</sup>SA=グラム当たりの平方メートルでの表面積<sup>2</sup>PV=グラム当たりの立方センチメートルでの細孔容積<sup>3</sup>APS=オンゲストロームでの平均細孔径(すなわち、直径)<sup>4</sup>X-light サイズ=オンゲストロームでの結晶径

## 【0101】

XRF (X線蛍光分析) データは、Te、Sb、Mo、Nb および V 濃度は PV 値がそうであるように同様であることを示した。ボールミル粉碎した触媒 5、7 および 8 の表面積は、触媒 1 のそれと似ているグラム当たりほぼ 11 平方メートル ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) であり、しかし一方、触媒 6 は、 $13.9 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有した。X-light サイズ は、白金改質触媒、触媒 5 ~ 8、が触媒 1 と比較して著しく違うことをまさに示している。

## 【0102】

白金改質触媒、触媒 5 ~ 8、のプロパン酸化に対する性能が、2つのプロパン酸化条件：プロパン限定条件の酸素対プロパン比が 3 : 1 および酸素限定条件の酸素対プロパン比が 0.5 : 1、の下で試験された。これらの試験の結果は、表 V および表 VI にまとめられている。

## 【0103】

【表 7】

表 V:触媒 5～8 の触媒 1 と比較した性能のまとめ										
触媒	5	6	7	8	1	5	6	7	8	1
理論 Pt 重量%	4.5	1.2	0.6	0.3	0	4.5	1.2	0.6	0.3	0
触媒重量 g 体積=0.5cc	0.77	0.72	0.76	0.78	0.78	0.77	0.72	0.76	0.78	0.78
供給材料組成	プロパン限定条件: $C_3/O_2/H_2O/N_2=1/3/14/27$					酸素限定条件: $C_3/O_2/H_2O/N_2=1/0.5/3.5/4.5$				
触媒床温度(°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
圧力 Psig	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
プロパン転化重量%	23.9	32.2	34.0	34.3	34.1	11.8	14.6	13.5	15.7	16.8
酸素転化重量%	18.6	27.4	28.6	29.9	28.6	45.4	57.5	62.2	66.1	73.2
選択率										
CO <sub>x</sub>	14.0	10.5	9.6	10.8	11.0	4.8	4.4	4.7	4.6	6.7
プロピレン(P)	15.0	9.7	8.8	9.2	9.4	28.7	25.4	25.2	23.9	22.2
酢酸	11.0	8.6	9.2	9.1	10.3	7.9	6.5	6.6	7.0	8.8
アクリル酸(AA)	58.3	69.4	70.6	69.3	67.3	54.1	59.9	58.5	61.1	57.8
アクリル酸収率	13.9	22.3	24.0	23.8	22.9	6.4	8.7	7.9	9.6	9.7
再生選択率	67.0	76.1	76.8	75.6	73.6	69.6	75.1	73.3	75.6	70.6

【 0 1 0 4 】

【表 8】

表 VI: 触媒 5~8 の触媒 1 と比較した性能のまとめ													
触媒	供給量	T(°C)	SV-g <sup>†</sup>	GHSV <sup>‡</sup>	%P Conv <sup>**</sup>	%O <sub>2</sub> Conv.	%SelC O <sub>x</sub>	%Sel C <sub>3</sub> = <sup>††</sup>	%Sel AA	*Kg AA/ m <sup>3</sup> Cat-hr	CO/CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
プロパン限定条件: C <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:3:27:14、32psig													
5	0.77	400	0.60	16563.2	23.9	18.6	14.0	15.0	58.3	199	0.1	1.6	12.4
5	0.77	410	0.60	16563.2	26.5	22.1	14.3	13.4	61.0	238	0.1	1.7	12.6
6	0.72	400	0.64	16526.6	32.2	27.4	10.5	9.7	69.4	329	0.24	2.0	8.4
6	0.72	410	0.64	16433.3	34.6	29.7	11.4	9.7	70.2	348	0.301	2.6	8.7
7	0.76	400	0.61	16502.1	34.0	28.6	9.6	8.8	70.6	339	0.146	1.2	8.3
7	0.76	410	0.61	16502.1	37.0	32.3	10.6	7.6	71.1	386	0.155	1.4	9.2
8	0.78	400	0.59	16486.8	34.3	29.9	10.8	9.2	69.3	339	0.404	3.1	7.7
8	0.78	410	0.59	16486.8	37.5	33.7	11.5	8.5	71.1	388	0.471	3.7	7.8
1	0.78	410	0.59	16493	41.2	30.1	14.3	8.6	65.9	339	2.2	9.8	4.5
酸素限定条件: C <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:0.5:4.5:3.5、32psig													
5	0.77	400	3.65	20830.7	11.8	45.4	4.8	28.7	54.1	550	0.8	2.0	2.7
5	0.77	410	3.65	20823.7	12.6	53.1	5.7	28.7	54.8	607	0.7	2.3	3.3
6	0.72	400	3.90	20760.4	14.6	57.5	4.4	25.4	59.9	749	1.062	2.2	2.1
6	0.72	410	3.90	20751.6	15.4	65.9	5.1	25.1	60.4	815	0.907	2.4	2.7
7	0.76	400	3.70	20827.4	13.5	62.2	4.7	25.2	58.5	710	0.912	2.2	2.4
7	0.76	410	3.71	20873.4	14.6	70.1	4.9	24.4	60.2	809	0.826	2.2	2.7
8	0.78	400	3.57	20928.7	15.7	66.1	4.6	23.9	61.1	821	0.936	2.2	2.4
8	0.78	410	3.57	20928.7	17.9	78.5	5.7	21.1	62.8	988	1.2	3.1	2.6
1	0.78	400	3.59	20760	16.9	69.9	5.5	20.6	59.6	904	2.3	3.8	1.6

<sup>†</sup>SV=触媒 1 グラムの 1 時間当たりのプロパン中の空間速度(プロパン/g 触媒-時間)

<sup>‡</sup>GHSV=触媒 1 リットルの 1 時間当たりのガスの 1 時間当たりのガスのリットル数での空間速度(L ガス/L 触媒-時間)

<sup>†</sup>T は、°C での温度である

<sup>\*\*</sup>プロパン転化パーセント

AA は、アクリル酸である

<sup>††</sup>C<sub>3</sub>=はプロピレンである

\*触媒の単位容積当たりのアクリル酸の量(立方メートルの触媒 1 時間当たりの AA のキログラム数)

## 【0105】

多量の白金(4.5重量%)が、触媒の性能に対してわずかな悪影響を有することが表 V に示されているデータから明らかである。しかしながら、1重量%より少ない白金の量は、触媒 1 と比較して触媒性能に悪影響を与えなかった。さらに、4.5重量%を超える Pt レベルを有する触媒は、触媒性能の観点および触媒コストの観点からの両方で有利性がより少ない。

## 【0106】

表 V I に示されているプロパン限定条件下での試験結果の、試験された最少量の白金(0.3重量%)を含む触媒 8 に対する流出液中の CO / CO<sub>2</sub> 比は、約 0.47 であり、ところが一方、同じ条件下でのベース触媒の触媒 1 に対する CO / CO<sub>2</sub> 比は、2.2 であった。少量の白金を有するプロパン酸化触媒が、プロパン限定条件下で、触媒の活性または選択率に対して有るかなしかの悪影響で CO から CO<sub>2</sub> に共酸化するのに有効であることを表 V I に示されているデータから結論付けることができる。かくして、白金改質触媒の二元機能活性は、比較的低い白金濃度で達成することができ、本発明の二元機能触媒に相当なコスト便益を提供する。

## 【0107】



同様に、表ⅤⅠに示されている酸素限定条件下での試験結果の、触媒 8 に対する流出液中の  $\text{CO} / \text{CO}_2$  比は、1.2 であり、ところが一方、同じ条件下でのベース触媒の触媒 1 に対する  $\text{CO} / \text{CO}_2$  比は、2.3 であった。比較的少量の白金を有する触媒が、酸素限定条件下でさえも  $\text{CO}$  から  $\text{CO}_2$  への共酸化において有効であることを表ⅤⅠに示されているデータから結論付けることができる。

#### 【0108】

酸素限定条件およびプロパン限定条件下でのプロパン酸化に対する触媒 6 の全性能もまた、図 9 および図 10 にグラフにより描かれている。酸素限定条件およびプロパン限定条件下でのプロパン酸化に対する触媒 7 の全性能もまた、図 11 および図 12 にグラフにより描かれている。そして酸素限定条件およびプロパン限定条件下でのプロパン酸化に対する触媒 8 の全性能もまた、図 13 および図 14 にグラフにより描かれている。これらの試験において、試験された触媒の量は、0.5 mL であり、それは触媒 6 の 0.72 グラム、触媒 7 の 0.76 グラム、および触媒 8 の 0.78 グラムに相当した。触媒床は、触媒床容積を構成するために石英によって希釈された 3 mL であった。触媒 6 ~ 8 は、370 と 420 の間の温度で 32 psig の圧力で試験された。その酸素限定条件は、 $\text{C}_3 / \text{O}_2 + \text{N}_2 / \text{H}_2\text{O}$  の流量が 20 SCCM / 100 SCCM / 0.052 mL 液体で  $\text{C}_3 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$  の比が 1 / 0.5 / 3.5 / 4.5 (10.5% / 5.3% / 38.6% / 47.4%) であった。そのプロパン限定条件は、 $\text{C}_3 / \text{O}_2 + \text{N}_2 / \text{H}_2\text{O}$  の流量が 3.3 SCCM / 100 SCCM / 0.035 mL 液体で  $\text{C}_3 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$  比が 1 / 3 / 14 / 27 (2.2% / 6.7% / 31.1% / 60%) であった。

#### 【0109】

少量 (1 重量%以下) の白金により改質された触媒の性能は、図 7 および図 8 にグラフで描かれているように触媒 1 のそれと似ていることがこれらの図から明らかである。かくして、本発明の一定の実施形態において、本発明の触媒は、約 1 重量%以下の白金の重量%を含む。他の実施形態において、その白金の重量%は、約 0.8 重量%以下である。他の実施形態において、その白金の重量%は、約 0.6 重量%以下である。他の実施形態において、その白金の重量%は、約 0.5 重量%以下である。他の実施形態において、その白金の重量%は、約 0.4 重量%以下である。他の実施形態において、その白金の重量%は、約 0.3 重量%以下である。比較的少量の白金を有しているプロパン酸化触媒が、プロパン酸化中にインサイチュで  $\text{CO}$  から  $\text{CO}_2$  に共酸化することができることは本明細書にあるデータから疑いもなく明らかである。ベース触媒を改質するための比較的少量の白金の使用は、2 つの利点：1) 必要となる白金のコストの最小化、および 2)  $\text{CO}$  生成および蓄積を減少することによるプロセスの単純化、を有する。

#### 【0110】

白金改質触媒の  $\text{CO}$  を共酸化する能力は、白金改質された触媒 6、触媒 7、および触媒 8 のそれぞれについて表Ⅰに記載されている  $\text{CO}$  酸化試験を実施することによってさらに確認された。これらの  $\text{CO}$  酸化試験の結果は、それぞれ図 15、図 16、および図 17 に示されている。 $\text{CO}$  が供給材料中に存在するとき、 $\text{CO}$  はプロパン酸化条件下で  $\text{CO}_2$  に酸化されることが結論付けられ得る。

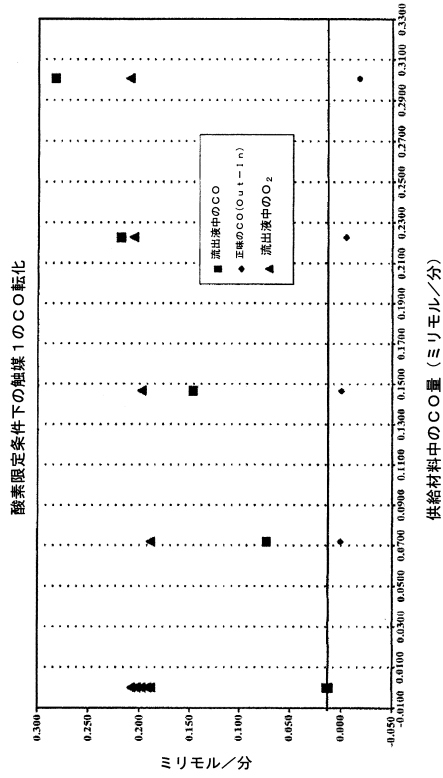
#### 【0111】

本明細書に引用されている参考文献はすべて参照により援用されている。本発明はその好ましい実施形態に関して開示されてきたが、この説明を読むことによって当業者であれば、上で説明されたおよびこの後に特許請求されている本発明の範囲および精神から逸脱しない変更および修正を認識することができよう。

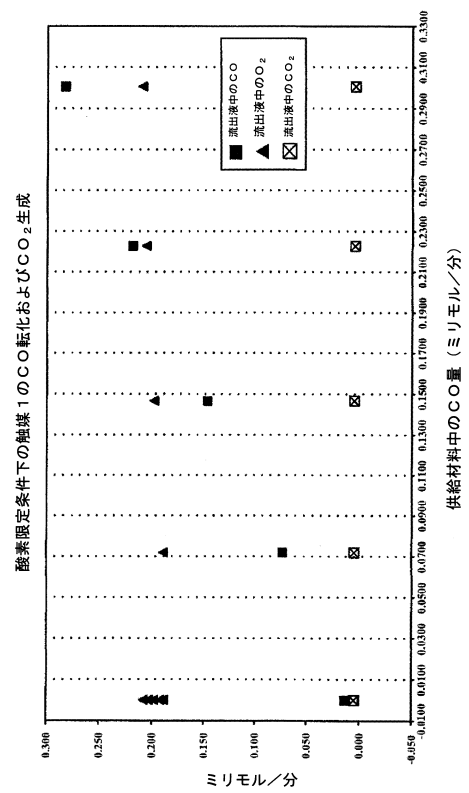
#### 【0112】

我々は、以下の特許請求する。

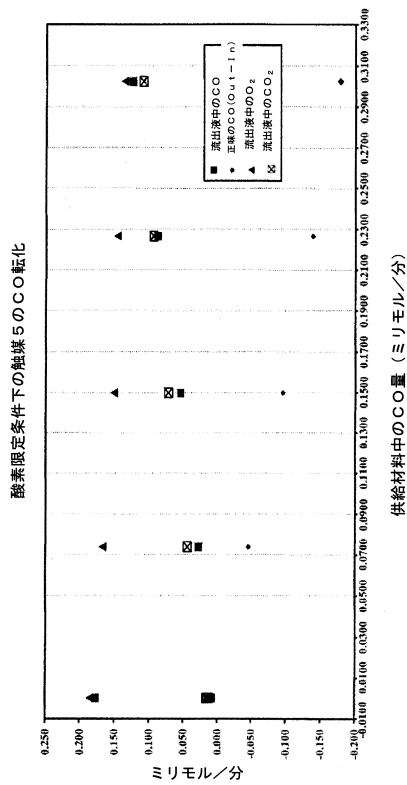
【図 1】



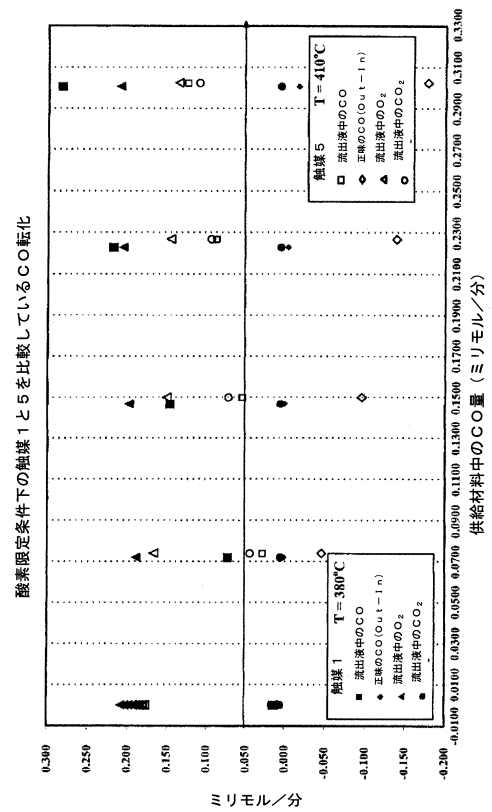
【図 2】



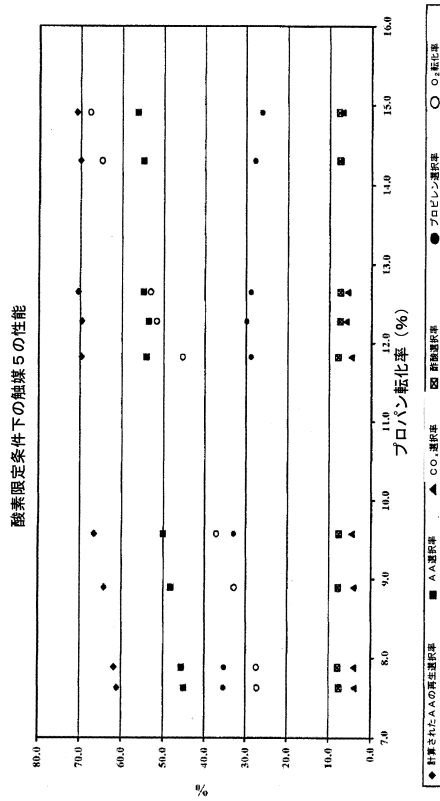
【図 3】



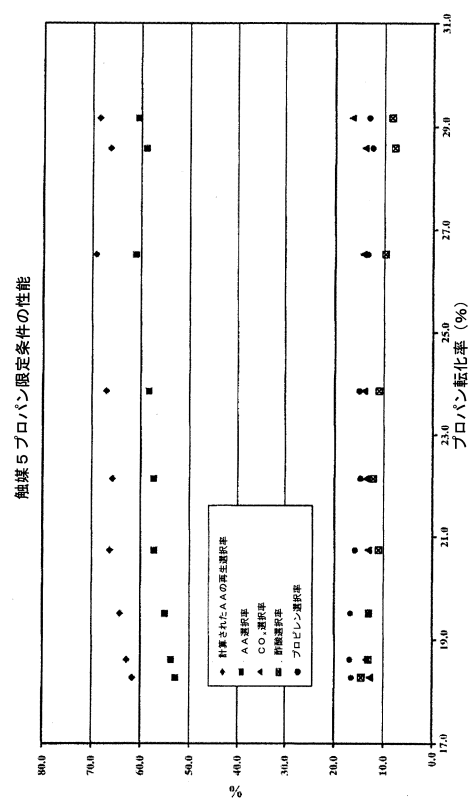
【図 4】



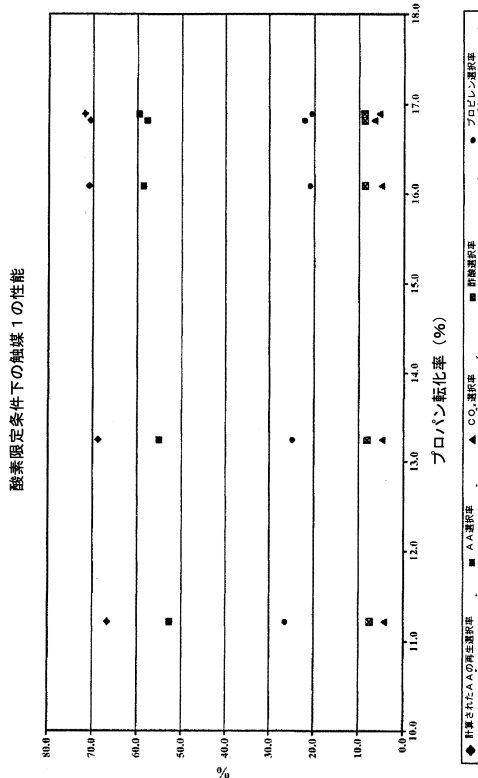
【図 5】



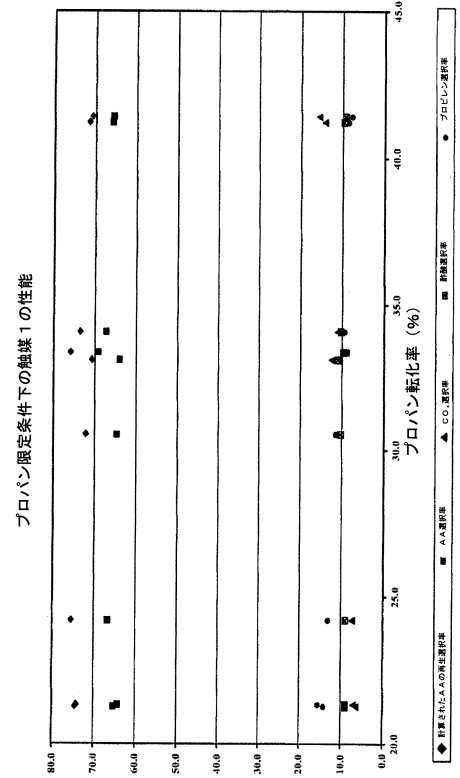
【図 6】



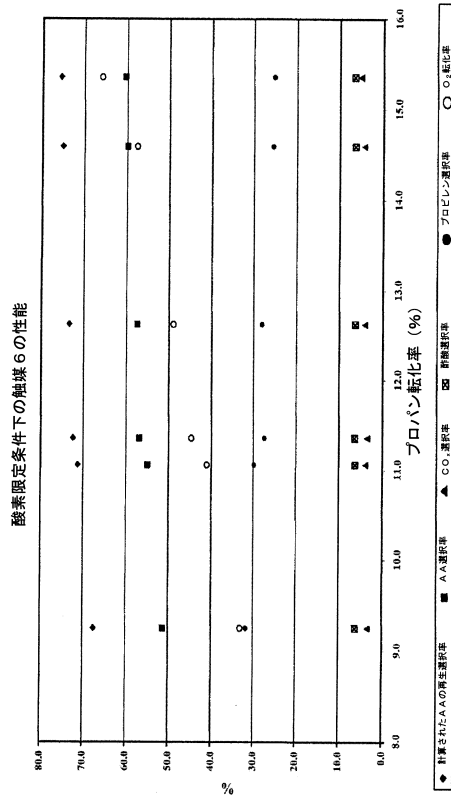
【図 7】



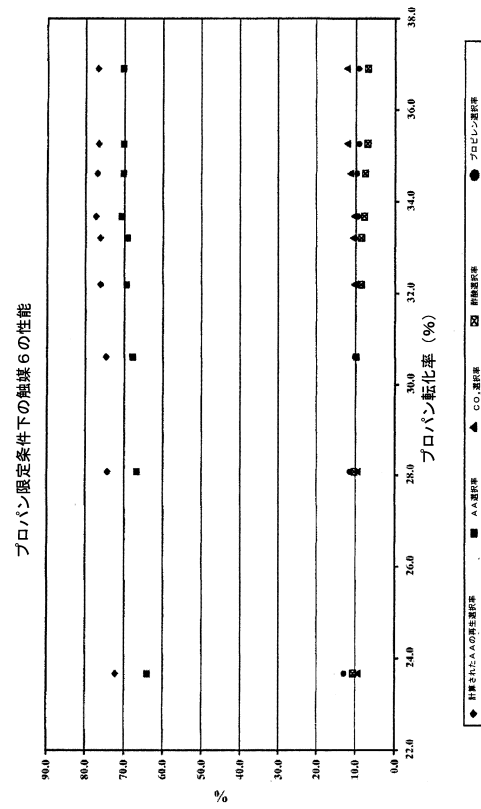
【図 8】



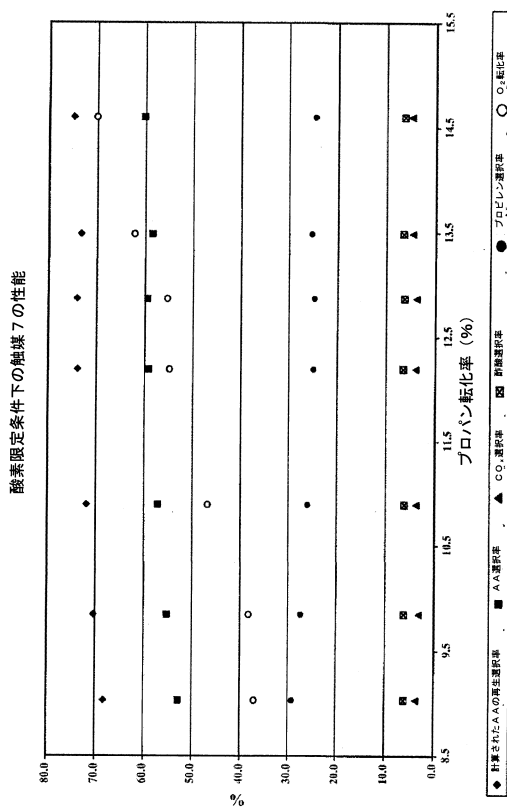
【図 9】



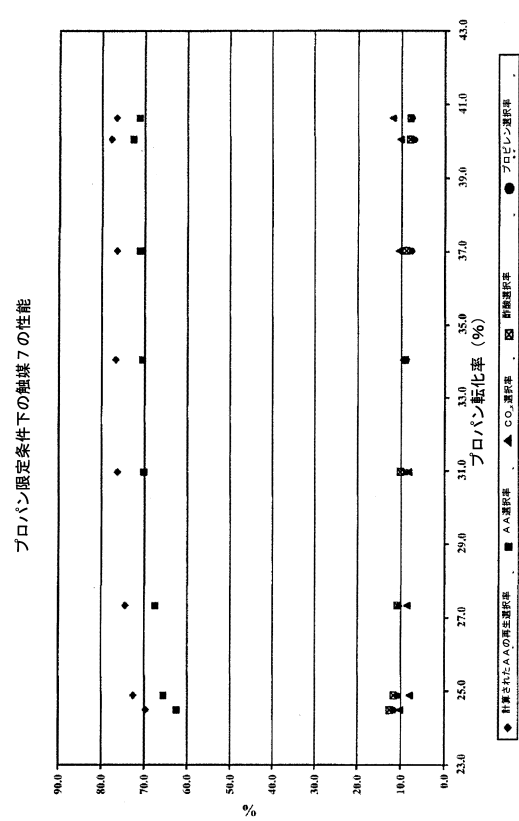
【図 10】



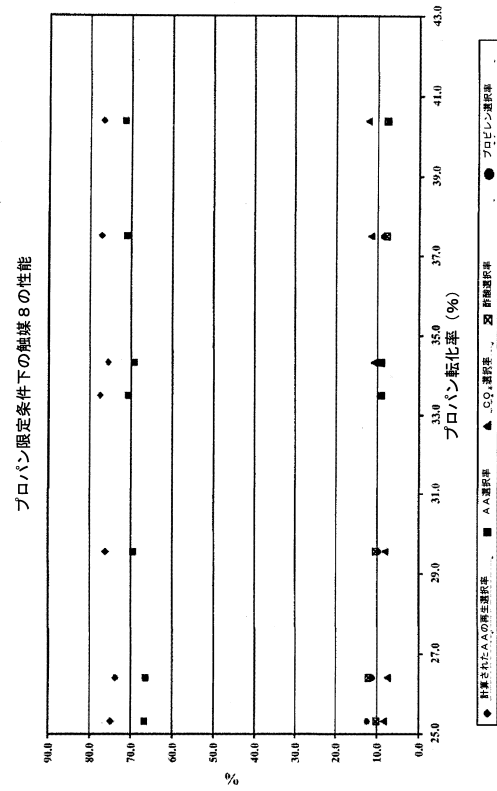
【図 11】



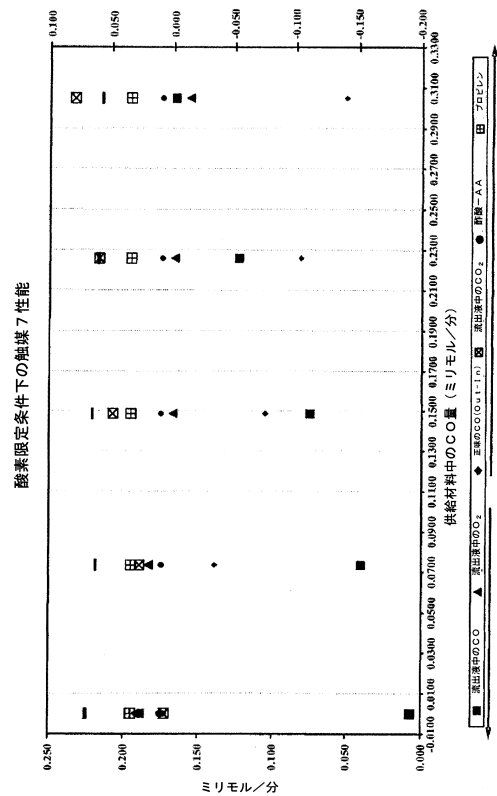
【図 12】



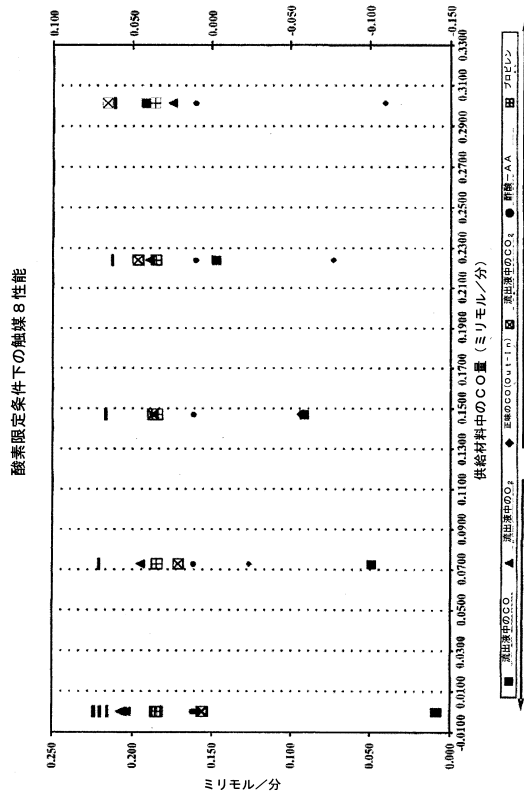
【 図 1 4 】



【 図 1 6 】



【図 17】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 57/055 (2006.01)		B 0 1 J 37/10	
C 0 7 C 51/215 (2006.01)		C 0 7 C 57/055	A
C 0 7 C 57/05 (2006.01)		C 0 7 C 51/215	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 C 57/05	
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 ハックマン マイケル  
 アメリカ合衆国 テキサス リッチモンド カッパーウッド 1 7 1 9

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開2004-148302(JP,A)  
 特開2005-144432(JP,A)  
 特開2008-100226(JP,A)  
 米国特許出願公開第2004/0063990(US,A1)  
 米国特許出願公開第2005/0131255(US,A1)  
 米国特許出願公開第2006/0293539(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0  
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4