

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6865206号
(P6865206)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月7日(2021.4.7)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/20 (2006.01)
 B O 1 J 37/06 (2006.01)
 B O 1 J 35/10 (2006.01)
 C O 7 C 1/24 (2006.01)
 C O 7 C 11/167 (2006.01)

B O 1 J 23/20 Z
 B O 1 J 37/06
 B O 1 J 35/10 3 O 1 J
 C O 7 C 1/24
 C O 7 C 11/167

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-500619 (P2018-500619)
 (86) (22) 出願日 平成28年7月5日(2016.7.5)
 (65) 公表番号 特表2018-521842 (P2018-521842A)
 (43) 公表日 平成30年8月9日(2018.8.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/065823
 (87) 国際公開番号 W02017/009107
 (87) 国際公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)
 審査請求日 令和1年6月21日(2019.6.21)
 (31) 優先権主張番号 1556662
 (32) 優先日 平成27年7月13日(2015.7.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフペ エネルジ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
 ワーブレオ 1 エ 4
 (73) 特許権者 515140495
 コンパニー ジェネラル デ ゼタブリス
 マン ミシュラン
 フランス国、6 3 0 0 0 ・クレルモン・フ
 ェラン、プラス・デ・カルム・ドゥショ
 ・ 2 3
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エタノールのブタジエンへの転換のためのシリカに担持されたタンタル系触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも元素タンタルと、少なくとも1種のシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスとを含む、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のための触媒であって、タンタルの質量は前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の0.3% ~ 10%の範囲である触媒であり、

前記触媒は、前記シリカ系メソ多孔性酸化物の少なくとも1回の酸洗浄工程を含む方法によって調製されたものであり、前記洗浄は、硝酸、硫酸及び塩酸から選択されかつ0.05 M ~ 3 Mの範囲の濃度で水溶液状態にある無機酸との、15 ~ 80の範囲の温度、及び30分 ~ 3時間の範囲の接触時間での接触によって行われ、

洗浄前に前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは少なくとも90重量%のシリカを含み、ミクロ細孔のない組織化されていない(unorganized)多孔性を有する非晶質メソ多孔性シリカであって、少なくとも250 m² / gの範囲の比表面積を有する、触媒。

【請求項 2】

前記マトリクスはさらに酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化ランタン、酸化セリウム、及びこれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1種の酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

前記メソ多孔性酸化物マトリクスは、洗浄前に250 m² / g ~ 700 m² / gの範囲の比表面積を有する、請求項1または2に記載の触媒。

10

20

【請求項 4】

洗浄前に前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの平均細孔径は少なくとも 4 nm である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

洗浄前に前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの平均細孔径は 4 . 5 ~ 5 0 nm の範囲である、請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

周期律表の第 2、3、4、及び 5 族の元素並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含み、前記元素の質量は前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の 0 . 0 1 % ~ 5 % の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒。

10

【請求項 7】

周期律表の第 2 及び 5 族の元素並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の元素を含み、前記元素の質量は前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の 0 . 0 1 % ~ 5 % の範囲である、請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

元素 C a、B a、及び N b、並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の元素を含み、前記元素の質量が前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の 0 . 0 1 % ~ 5 % の範囲である、請求項 7 に記載の触媒。

【請求項 9】

周期律表の第 1 1 及び 1 2 族並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも 1 種の元素をさらに含み、前記元素の質量が前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の 0 . 5 % ~ 1 0 % の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の触媒。

20

【請求項 1 0】

少なくとも元素 Z n をさらに含み、前記元素の質量が前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の 0 . 5 % ~ 1 0 % の範囲である、請求項 9 に記載の触媒。

【請求項 1 1】

少なくとも以下の工程を含む、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のための触媒の調製のための方法

a) 洗浄前に少なくとも 9 0 重量 % のシリカを含む (重量百分率はシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して表される) シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスを酸洗浄するための少なくとも 1 つの工程であって、

30

洗浄前に前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、ミクロ細孔のない組織化されていない(unorganized)多孔性を有する

非晶質メソ多孔性シリカであって、少なくとも $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積を有し、

前記酸洗浄は、硝酸、硫酸及び塩酸から選択されかつ 0 . 0 5 M ~ 3 M の範囲の濃度で水溶液状態にある少なくとも 1 種の無機酸と、前記メソ多孔性酸化物マトリクスとの、1 5 ~ 8 0 の範囲の温度、及び 3 0 分 ~ 3 時間の範囲の接触時間での接触によって行われる、工程、

b) 工程 a) から得られた前記洗浄されたマトリクスを熱処理して触媒担体を得るための、少なくとも 1 つの工程、

40

c) 少なくとも元素タンタルの少なくとも 1 種の金属前駆体を、工程 b) の終わりに得られた前記担体の表面上に担持するための、少なくとも 1 つの工程、及び

d) 工程 c) から得られた固体を熱処理するための少なくとも 1 つの工程。

【請求項 1 2】

少なくとも以下の工程を含む、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のための触媒の調製のための方法

a') 少なくとも元素タンタルの少なくとも 1 種の金属前駆体を、洗浄前に少なくとも 9 0 重量 % のシリカを含む (重量百分率はシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して表される) シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの表面上に担持するための、

50

少なくとも1つの工程であって、洗浄前に前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、ミクロ細孔のない組織化されていない(unorganized)多孔性を有する非晶質メソ多孔性シリカであって、少なくとも $250\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積を有する、工程、

b') 工程a')から得られた固体を熱処理するための少なくとも1つの工程、

c') 工程b')から得られた固体を、硝酸、硫酸及び塩酸から選択されかつ $0.05\text{ M} \sim 3\text{ M}$ の範囲の濃度で水溶液状態にある少なくとも1種の無機酸により、 $15 \sim 80$ の範囲の温度、及び $30\text{分} \sim 3\text{時間}$ の範囲の前記酸溶液と前記固体との接触時間で、酸洗浄するための少なくとも1つの工程、

d') 工程c')から得られた固体を熱処理するための、少なくとも1つの工程。

【請求項13】

10

少なくともエタノールを含む供給原料のブタジエンへの転換のための、 $300 \sim 400$ の範囲の温度、 $0.15 \sim 0.5\text{ MPa}$ の範囲の圧力、及び $0.5 \sim 5\text{ h}^{-1}$ の範囲の空間速度における、請求項1～10のいずれか1項に記載の触媒の使用。

【請求項14】

前記温度は $320 \sim 380$ の範囲である、請求項13に記載の使用。

【請求項15】

前記圧力は $0.15 \sim 0.3\text{ MPa}$ の範囲である、請求項13又は請求項14に記載の使用。

【請求項16】

前記空間速度は $1 \sim 4\text{ h}^{-1}$ の範囲である、請求項13～15のいずれか1項に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エタノールのブタジエンへの転換のための、シリカに担持されたタンタル系触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

30

ブタジエンは化学業界において、特にポリマー製造用の試薬として広く用いられている。現在、ブタジエンはほぼ全てが水蒸気分解装置から製造され、これらの装置においてブタジエンはその価値を高めることができる副生成物を構成する。原油価格の変動や増大し続けるこの化学的中間体の需要のためその価格は非常に不安定であり、そのことが供給手段の多様化を促してきた。そのため、1,3-ブタジエンがエタノールから製造可能であるということは当業者にはよく知られており、「S.K.法」及び「カーバイド法」の2つのプロセスが大規模工業化されている。「S.K.法」では、エタノールから1,3-ブタジエンを単一工程で製造するのに対し、「カーバイド法」では、まずエタノールをアセトアルデヒドに転換し、次いでエタノール-アセトアルデヒド混合物を1,3-ブタジエンに転換するという2工程で1,3-ブタジエンを製造する。これらのプロセスにおいて使用される触媒の主な違いは、一方(SK法)はエタノールをアセトアルデヒドへと脱水素化しながら、それによって形成される混合物からブタジエンを製造することができるのに対し、他方はそうではなく、したがって特定の触媒上での脱水素化のための第1工程が必要となる、ということである。このブタジエンの製造方法のための触媒を構成する最も効果的な化学元素は、 $50\% \sim 69\%$ のブタジエン選択性を有する、マグネシウム、タンタル、ジルコニウム、及びハフニウムであり、ニオブ(又はコロンビウム)は選択性が 40% 未満でありあまり魅力的ではない元素とみなされている(非特許文献1)。

40

【0003】

それらのプロセス(1工程か2工程か)に関わらず、主反応の総合的収支は以下のように記述される。

50

【 0 0 0 4 】

【 化 1 】



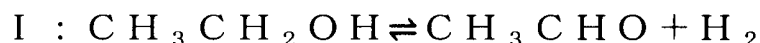
【 0 0 0 5 】

この総合的収支の背後に多くの化学反応が存在し、それらには、アセトアルデヒドの生成のための脱水素反応 (I)、アセトアルデヒドのクロトンアルデヒドへのアルドール化 / クロトン化反応 (I I)、エタノールとクロトンアルデヒドとのメルワイン・ポンドルフ・バーレー (Merwein - Ponderoff - Verley) (MPV) 反応 (I I I)、及び最終的な、クロチルアルコールを脱水してブタジエンを形成する工程 (I V) が含まれる。

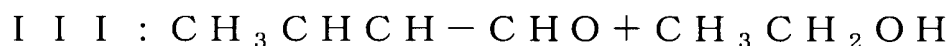
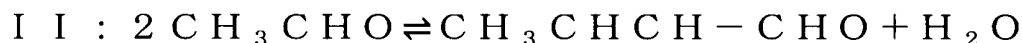
10

【 0 0 0 6 】

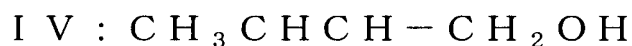
【 化 2 】



20



30



40

【 0 0 0 7 】

これらの一連の工程が上述した順序で行われず、特に脱水反応及び二次的な縮合反応が存在する場合には、こうした化学反応の多重性が多い副生成物の供給源となる。加えて、他の反応 (異性化、環化、ディールス - アルダー (Diels - Alder) 反応等) が起こって副生成物の数がさらに増大することもある。この段階では、エタノール (又はエタノール - アセトアルデヒド混合物) の 1 , 3 - ブタジエンへの転換に使用される触媒の性質によって、前記副生成物の分布が大きく変化し得るということに留意すべきである。例えば、酸性元素の添加は脱水生成物 (例えばエチレン又はジエチルエーテル) の生成の増大に繋がり、一方塩基性元素を添加すると複数の縮合生成物 (例えばヘキセン類又は

50

ヘキサジエン類)の形成に有利に働くことになる。

【0008】

結果として、プロセス(1工程か2工程か)に関わらず、エタノール(又はエタノール-アセトアルデヒド混合物)の1,3-ブタジエンへの転換の選択性は中程度となる。しかしながら、出発原料が比較的高額であることから、供給原料の転換効率がその実行可能性を保证する重要なツールを構成するということがプロセスの経済性の検討により示されている。故にこの選択性を最大化することに多大な労力が費やされてきた。

【0009】

特に、エタノール/アセトアルデヒド混合物からのブタジエンの製造のためのプロセス(2工程プロセス)の開発中に発見された最良の触媒は非晶質シリカに担持された酸化タンタルであった(非特許文献2)。供給原料の初期転換率34%に対するブタジエンの選択性は69%であった。「カーバイド」工業装置において同じ触媒を用いると、以下の主な不純物(副生成物)が形成されるということが示された:ジエチルエーテル(不純物の23重量%)、エチレン(不純物の11重量%)、ヘキセン類、ヘキサジエン類(不純物の11重量%)等(非特許文献3)。副生成物は存在するものの、これらの形成は元素タンタルの比較的低い酸-塩基特性によって制限される。元素タンタルはまた反応II、III、及びIVを非常に効果的に触媒する。少ない欠点の一つはその価格である。

【0010】

実際、非特許文献4によると、シリカの価格は1ポンド当たり約0.96ドルでありタンタルの価格は1ポンド当たり約162ドルである。因みに、ニオブ及びジルコニウムの現時点での価格は1ポンド当たり約20ドル及び約1ドルであり、即ち価格比はニオブとタンタルとの間では約1桁、ジルコニウムとタンタルとの間では約2桁となる。

【0011】

そこでタンタルの効率を最適化し及び/又はこの元素を代替するために様々な検討がなされた。特許文献1には、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、及びこれらの酸化物の組み合わせの1つによって形成される群からのシリカを有する触媒上での、非環状モノオレフィン性アルデヒド(クロトンアルデヒド又はアセトアルデヒド)及びモノヒドロキシ化アルコール(エタノール)の転換を含む、ブタジエンの調製のためのプロセスが記載されている。しかしながら、提供される実施例によると、特定のエタノール/アセトアルデヒド混合物を転換するためには依然として単独で使用される酸化タンタルが最良の触媒である。非特許文献5によると、エタノール/アセトアルデヒド混合物の転換のための最良の組合せ(association)は、シリカ担体に担持されたTa-Cu、Ta-Zr、Zr-Nb、Zr-Ti、及びZr-Thである(特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6)。より最近では、近年の研究の大部分は、特に元素ジルコニウム又はマグネシウムを用いることによって、触媒製剤からタンタルを完全に除去することを追求しており、

- ・特許文献7はZr、Zn、Cuの組合せを使用し、
- ・特許文献8はZr、Zn、Laの組合せを特許請求し、
- ・特許文献9はTi、V、Mo、Mn、Cu、Ni、Zn、又はCr等の元素をドーブした混合Mg-Si酸化物を使用し、
- ・特許文献10は第4~13族からの金属をドーブした混合Mg-Si酸化物の使用を特許請求し、
- ・特許文献11は第11族からの金属状態の元素とマグネシウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、及びニオブから選択された金属酸化物との組合せを使用している。

【0012】

検討中の触媒の性能を改良するために当業者により選択される研究の方向性に関わらず、検討されている全ての材料に対して最適な担体はメソ多孔性のシリカ担体であるということに留意すべきである。故に幾つかの研究は担体を改善することに焦点を当ててきた。例えば特許文献12は、均質なサイズ及びモルホロジーを有しかつ材料内に規則正しく分布されたメソ細孔によって特徴づけられるシリカ担体(メソ構造化シリカとして知られてい

10

20

30

40

50

るもの)を用いることによって、タンタル系の触媒を改良することを探求している。

【0013】

シリカの酸洗浄は、特定の望ましくない不純物を除去することによってクロマトグラフィカラムの性能を改変するための、当業者には既知の方法である(非特許文献6)。触媒反応では、この技術はシリカを含む担体上に分散されたタングステンを含む触媒の存在下でのオレフィンのメタセシスのケースにおいて、それらの選択性を低下させることなく触媒の活性を改善するために使用された(特許文献13)。しかしながら、この特定の実施を容易に置き換えることはできない。例えば、担体を酸で洗浄するとNb-シリカ触媒の生産性が改善される一方で、1,3-ブタジエンの製造反応におけるその選択性は実質的に悪化する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第2,421,361号(W. J. Toussaint、J. T. Dunn、Carbide and Carbon Chemical Corporation、1947年)

【特許文献2】米国特許第2,374,433号

【特許文献3】米国特許第2,436,125号

【特許文献4】米国特許第2,438,464号

【特許文献5】米国特許第2,357,855号

20

【特許文献6】米国特許第2,447,181号

【特許文献7】国際公開第2014/199349号(BASF)

【特許文献8】国際公開第2014/180778号(Synthos)

【特許文献9】国際公開第2014/049158号(Lanxess)

【特許文献10】国際公開第2013/125389号(Daicel)

【特許文献11】国際公開第2012/015340号(Unisist)

【特許文献12】国際公開第2014/061917号

【特許文献13】米国特許出願第2011196185号(UOP LLC)

【非特許文献】

【0015】

30

【非特許文献1】B. B. Corson、H. E. Jones、C. E. Welling、J. A. Hinckley、E. E. Stahly、Ind. Eng. Chem. 1950年、第42巻(2)、359-373頁

【非特許文献2】Ind. Eng. Chem. 1949年、第41巻、1012-1017頁

【非特許文献3】W. J. Toussaint、J. T. Dunn、D. R. Jackson、Industrial and Engineering Chemistry、1947年、第39巻(2)、120-125頁

【非特許文献4】Jonathan Burla、Ross Fehnel、Philip Louie、及びPeter Terpeluk(ペンシルバニア大学(the University of Pennsylvania))によるレポート「TWO-STEP PRODUCTION OF 1,3-BUTADIENE FROM ETHANOL(エタノールからの1,3-ブタジエンの2段階製造)」(2012年)

40

【非特許文献5】Ind. Eng. Chem. 1950年、第42巻(2)、359-373頁

【非特許文献6】J. Nawrocki、Chromatographia、1991年、第31巻(3/4)、「Silica Surface Controversie、Strong Adsorption Sites、their Blockage and Removal. Part I(シリカ表面談義、強吸着部位、それらの妨害及び除去、その1)」

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のためのタンタル系触媒について、触媒の活性を高めるとともにその選択性を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、少なくとも元素タンタルと、少なくとも1種の、酸洗浄を受けたシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスとを含み、好ましくはそれらから成る触媒であって、前記マトリクスは洗浄前に少なくとも90重量%のシリカを含み、タンタルの質量は前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の0.1%~30%の範囲である、触媒に関する。

【0018】

本発明はさらに、少なくとも以下の工程を含む、触媒の調製のためのプロセスに関する：

a) 洗浄前に少なくとも90重量%（重量百分率はメソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して表される）のシリカを含むメソ多孔性酸化物マトリクスを、少なくとも1種の有機酸及び/又は無機酸により、0~120の範囲の温度及び10分~10時間の範囲の前記酸溶液の前記メソ多孔性酸化物マトリクスとの接触時間で、酸洗浄するための少なくとも1つの工程

b) 工程a)から得られた前記洗浄されたマトリクスを熱処理して触媒担体を得るための、少なくとも1つの工程、

c) 少なくとも元素タンタルの少なくとも1種の金属前駆体を、工程b)の終わりに得られた前記担体の表面上に担持させるための少なくとも1つの工程、及び

d) 工程c)から得られた固体を熱処理するための少なくとも1つの工程。

【0019】

本発明はまた、少なくとも以下の工程を含む、触媒の調製のためのプロセスに関する：

a') 少なくとも元素タンタルの少なくとも1種の金属前駆体を、洗浄前に少なくとも90重量%（重量百分率はメソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して表される）のシリカを含むメソ多孔性酸化物マトリクスの表面上に担持させるための少なくとも1つの工程

b') 工程a')から得られた固体を熱処理するための少なくとも1つの工程、

c') 工程b')から得られた固体を、少なくとも1種の有機酸及び/又は無機酸により、0~120の範囲の温度及び10分~10時間の範囲の前記酸溶液の前記固体との接触時間で、酸洗浄するための少なくとも1つの工程、

d') 工程c')から得られた固体を熱処理するための少なくとも1つの工程。

【0020】

本発明はまた、少なくともエタノールを含む供給原料のブタジエンへの転換のための、300~400の範囲の温度、0.15~0.5MPaの範囲の圧力、及び0.5~5h⁻¹の範囲の空間速度での、本発明による触媒の使用に関する。

【発明の効果】

【0021】

上述した先行技術と比較して、本発明は、酸洗浄という、従来から利用されているシリカの特性を用いた担体の特殊かつ適切な前処理によって、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のための触媒の潜在能力を改善するための独創的なアプローチを提案する。この洗浄は担体のいくつかの潜在的な不純物の除去に関わるだけでなくその表面化学を改変し、これによってタンタル系触媒の活性が高められるとともにその選択性が改善される。本発明の別の効果は、同じ供給原料流量についてのブタジエンの生産性及び選択性が改善されることである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

本発明は、少なくともエタノールを含む供給原料から出発するブタジエンの製造に使用される触媒であって、少なくとも上述した反応ⅠⅠ～ⅠⅤを実行しやすい少なくとも元素タンタルと、少なくとも１種の、酸洗浄を受けたシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスと、を含む触媒に関する。

【 0 0 2 3 】

本発明による触媒は、シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスであって、前記マトリクスを少なくとも１種の酸、特に有機及び／又は無機酸と接触させることによって洗浄された、メソ多孔性酸化物マトリクスを含む。好ましくは、使用される酸は、場合により水溶液中に希釈された、無機酸である。具体的な無機酸としては硝酸、硫酸、及び塩酸が挙げられ、硝酸及び塩酸が好ましい。使用される無機酸の濃度は一般に、 0.05 モル濃度(M)～ 3 Mの範囲、好ましくは 0.1 M～ 1 Mの範囲である。前記酸洗浄は静置条件(例えば「バッチ」として)又は連続条件(例えば流出液の部分的な又は全体的な再循環を伴う又は伴わない洗浄カラム内での循環)下で行われてよい。本発明によると、この酸洗浄の代表的な条件は一般に $0 \sim 120$ の範囲、好ましくは $15 \sim 80$ の範囲、より好ましくは $20 \sim 70$ の範囲内の温度である。酸溶液のメソ多孔性酸化物マトリクスとの接触時間は、 10 分～ 10 時間、好ましくは 30 分～ 3 時間の間で変化してよい。次いで過剰な酸性を取り除くために、場合により水によるすすぎ操作を行ってもよい。これは上述した条件と同じ条件下で行ってよい。

【 0 0 2 4 】

本発明による触媒は、前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の $0.1\% \sim 30\%$ の範囲、好ましくは $0.3\% \sim 10\%$ の範囲、より好ましくは $0.5\% \sim 5\%$ の範囲、及び極めて好ましくは $0.5\% \sim 2\%$ の範囲の質量のTaを含む。

【 0 0 2 5 】

用語「元素Aを含む触媒であって、元素Aの質量がメソ多孔性酸化物マトリクスの質量の $x\% \sim y\%$ の範囲である、又は $x\% \sim y\%$ に相当する触媒」とは、前記触媒が前記元素Aを、前記メソ多孔性酸化物マトリクス 100 重量部当たり $x \sim y$ 重量部の範囲で含む、ということの意味する。

【 0 0 2 6 】

本発明による触媒は有利にはさらに、周期表の第2、3、4、及び5族からの元素並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも１種の元素、好ましくは周期律表の第2及び5族からの元素並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも１種の元素、及びより好ましくは周期律表の第2族からの元素Ca及びBa及び第5族からの元素Nb並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも１種の元素を含み、前記元素の質量は、シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の $0.01\% \sim 5\%$ の範囲、好ましくは $0.01\% \sim 1\%$ の範囲、より好ましくは $0.05\% \sim 0.5\%$ の範囲である。

【 0 0 2 7 】

特定の構成では、本発明による触媒は有利には、周期律表、即ち元素の周期律分類の第11及び12族からの元素並びにそれらの混合物から成る群から選択される少なくとも１種の元素、より好ましくは周期律表の第12族から選択される少なくとも１種の元素、さらにより好ましくは元素Znをさらに含み、前記元素の質量は、シリカ系前記メソ多孔性酸化物マトリクスの質量の $0.5\% \sim 10\%$ の範囲、好ましくは $1\% \sim 5\%$ の範囲である。この構成は本発明による触媒を一工程プロセスにおいて、即ち主にエタノールを含む供給原料を処理するプロセスにおいて使用する場合に特に有利である。「主にエタノールを」との表現は、前記供給原料がアセトアルデヒドを含む場合の前記供給原料中における、エタノールのアセトアルデヒドに対する重量比が少なくとも1よりも大きい、好ましくは少なくとも5よりも大きいということの意味し、前記供給原料はアセトアルデヒドを含んでいなくてもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明による触媒の酸洗浄のための工程に供されたシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、以下の本発明の明細書においては「触媒担体」と称される。

【0029】

用語「シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクス」は、本発明による洗浄の前に、メソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して少なくとも90重量%のシリカを含むメソ多孔性酸化物マトリクスを意味する。好ましくは、前記マトリクスは洗浄前にシリカを、メソ多孔性酸化物マトリクスの総質量に対して少なくとも95重量%（即ち95%～100%）、より好ましくは少なくとも98重量%（即ち98%～100%）、及びさらにより好ましくは少なくとも99.5重量%（即ち99.5%～100%）の量で含む。

【0030】

本発明に従って使用されるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは有利には、シリカに加えて、洗浄前に、少なくとも以下の非排他的なリストの酸化物を含有する：ジルコニア、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化ランタン、及び酸化セリウム。好ましくは、本発明に従って使用されるメソ多孔性酸化物マトリクスは、洗浄前に、シリカに加えて酸化チタンを含有する。また、本発明による触媒中に含まれるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは場合により、以下の非排他的なリストの少なくとも1種の元素を含む：Na、K、Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Fe、Ni、Co、S、P。有利には、本発明による触媒に含まれるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、Na、K、Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Fe、Ni、Co、S、及びP、並びにそれらの混合物から成る群の少なくとも1種の元素を含む。洗浄前に、シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは有利には、500ppmよりも多くのアルカリ金属を含む。

【0031】

洗浄前に、本発明による触媒に含まれるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスはメソ多孔性であり、即ちそれはIUPAC分類に従って、2～50nmの範囲のサイズを有する細孔の存在によって特徴付けられる（K. S. W. Sing、D. H. Everett、R. A. Haul、L. Moscou、J. Pierotti、J. Rouquerol、T. Siemieniowska、Pure Appl. Chem.、1985年、第57巻、603頁）。メソ多孔性であることに加えて、前記マトリクスはメソ構造化され（即ち均一なサイズのメソ細孔でかつ前記マトリクス内に規則的に分布されたメソ細孔を有し）ていてよく、又はそれは階層的な多孔性を有し（メソ細孔に加えて、ミクロ細孔及び/又はマクロ細孔が存在し）ていてもよい。シリカSBA15及びMCM41等の周知のメソ構造化シリカを使用することにより、このタイプの固体によって発現される非常に高い比表面積（600～1200m²/g）を利用することができる。

【0032】

極めて好ましくは、本発明による触媒に含まれるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、洗浄前には、ミクロ細孔を有さない組織化されていない(unorganized)多孔性を有するメソ多孔性非晶質シリカである。一例として、pH 7で沈殿させることにより得られるために「シリカゲル」としても知られているWR Grace & Co.（メリーランド州、コロンビア（Columbia））より販売されているDavisil Grade 636又は646シリカ、pH 7を用いて得られる沈殿シリカとして知られる市販のシリカ、又は、SiCl₄を1000で加水分解することにより得られるフュームドシリカとして知られる市販のシリカを使用することができる。また、特に、「伝統的な」無機合成法（マイルドな温度及び圧力条件下での塩からの沈殿/ゲル化）又は「近代的な」有機金属法（マイルドな温度及び圧力条件下でのアルコキシドからの沈殿/ゲル化）を用いることによる、当業者には既知の方法を用いたシリカの合成をカスタマイズすることも可能である。こうして、洗浄前に少なくとも250m²/gの比表面積、好ましくは250m²/g～700m²/gの範囲の比表面積、より好ましくは400m²/g～600m²/gの範囲の比表面積によって特徴付けられるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの酸洗浄後に、特に有利な結果が得られている。また、洗浄前に、本発明に従い使用されるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスの平均細孔径（又は細孔サイズ）は、好ましく

は少なくとも4 nm、より好ましくは4.5 ~ 50 nmの範囲、さらにより好ましくは4.5 ~ 20 nmの範囲である。

【0033】

一般に、少なくとも元素タンタルと酸洗浄を受けた少なくとも1種のシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスとを含む本発明による触媒の調製プロセスは、a)シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスを酸洗浄する工程と、b)工程a)から得られた前記洗浄されたマトリクスを熱処理して本発明による触媒担体を得る工程と、c)少なくとも元素タンタルの少なくとも1種の金属前駆体を、工程b)の終わりに得られた前記担体の表面上に担持させる工程と、d)工程c)から得られた固体を熱処理して本発明による触媒を得る工程と、を含む。

10

【0034】

本発明による触媒の調製プロセスの工程a)又はa')によると、シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは本発明に関する本明細書に記載された通りである。特に、前記マトリクスは市販品であってもよく、又は当業者には既知の方法を用いて特別に合成されたものであってもよい。また、前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは粉末の形態又は予め成形された形態、特にペレット化、粉碎、及びふるい分けされた粉末、ビーズ、ペレット、顆粒、又は押出品(中空又は非中空円筒、2、3、4、又は5葉を有する多葉型円筒、例えば、捻転円筒)、又はリング等の形態で直接使用されてもよく、これらの成形操作は当業者に周知の技術を用いて行われる。好ましくは、前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは1 ~ 10 mmの範囲のサイズを有する押出品の形態で得られる。ただし、得られた前記シリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスを次いで、例えば、ボウル造粒機又はそれらを球化するためのいずれかの他の装置等の、表面を丸くするための装置に導入することも排除されない。

20

【0035】

本発明による触媒の調製プロセスの工程a)によると、使用されるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスを、前記マトリクスを少なくとも1種の酸、特に有機酸及び/又は無機酸と接触させることにより洗浄する。好ましくは、使用される酸は、場合により水溶液中に希釈された、無機酸である。具体的な無機酸としては硝酸、硫酸、及び塩酸が挙げられ、硝酸及び塩酸が好ましい。使用される無機酸の濃度は一般に、0.05モル濃度(M) ~ 3 Mの範囲、好ましくは0.1 M ~ 1 Mの範囲である。前記酸洗浄は、静置条件下(例えば「バッチ」として)で行っても、又は連続条件下(例えば流出液の部分的な又は完全な再循環を伴う又は伴わない洗浄カラム内の循環)で行ってもよい。本発明によると、この酸洗浄のための代表的な条件は、一般に0 ~ 120 の範囲、好ましくは15 ~ 80 の範囲、極めて好ましくは20 ~ 70 の範囲の温度である。酸溶液のメソ多孔性酸化物マトリクスとの接触時間は10分 ~ 10時間、好ましくは30分 ~ 3時間の間で変えてよい。次いで過剰な酸性を取り除くために水によるすすぎのための任意の操作を行ってもよい。これは上述した条件と同じ条件下で行ってもよい。この操作は、本発明による触媒の調製プロセスの工程b)及びd)中に酸を容易に除去できない場合に必要とされ、後者の場合、その後最終触媒上に存在するリスクを有する。これらの条件は、本発明による調製プロセスの工程c')において、工程b')から得られる固体に対して適宜変更されて(*mutatis mutandis*)用いられる。

30

40

【0036】

酸洗浄のためのこの工程は、担体からのいくつかの潜在的な不純物の除去を誘発し及び/又は表面化学を改質し、それによって触媒の活性を高めるとともにその選択性を改善するという点において、少なくともエタノールを含む混合物から出発するブタジエンの製造のための触媒の潜在能力を改良するために極めて重要である。

【0037】

この操作の終了時及び活性元素(単複)の含浸前に、触媒は0 ~ 500 ppmの範囲、好ましくは0 ~ 300 ppmの範囲、より好ましくは0 ~ 100 ppmの範囲の少量のナトリウムを含有する。

50

【 0 0 3 8 】

本発明による触媒の調製プロセスの工程 b) によると、本発明による触媒の調製プロセスの工程 a) から得られた、洗浄されたシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスは、前記マトリクスの細孔を広げるために少なくとも 1 回の熱処理に供される。この処理は、当業者に周知である方法を用いた前記洗浄されたマトリクスの乾燥、焼成、及び / 又は蒸気処理に相当する。好ましくは、前記処理は 5 0 ~ 8 0 0 、好ましくは 8 0 ~ 8 0 0 、極めて好ましくは 8 0 ~ 3 0 0 の範囲の温度で 7 2 時間未満、好ましくは 2 4 時間未満の時間行われる。これらの条件は適宜変更されて工程 d ') に適用される。

【 0 0 3 9 】

本発明による触媒の調製プロセスの工程 c) において、少なくとも元素タンタルの少なくとも 1 種の金属前駆体を工程 b) の終わりに得られた前記担体の表面上に担持させるための少なくとも 1 つの工程を、当業者には既知の合成方法のいずれかを使用して行う。一例として及び非排他的な態様で、乾式含浸、過剰含浸、C V D (化学気相蒸着)、C L D (化学液相蒸着) 等として既知の方法を使用してよい。一例として、乾式含浸法によって行われる蒸着の場合には、本発明による触媒の調製プロセスの工程 c) は、以下の個々の操作により構成される：少なくとも元素タンタルの少なくとも 1 種の前駆体を、本発明による調製プロセスの工程 b) の終わりに得られた担体の細孔容積に応じた体積の溶液中に溶解すること；前記溶液を前記担体の表面上に含浸させること；及び場合により、本発明に従い使用される少なくとも前記前駆体の担体表面全体への分散を促進するために、前記含浸により得られた固体を、制御された雰囲気及び制御された温度において熟成すること。

【 0 0 4 0 】

本発明による触媒の調製プロセスの工程 c) によると、少なくとも元素タンタルの金属前駆体は、少なくとも元素タンタルを含み且つこの元素を反応性をもった形態で溶液中に放出することができるいずれかの化合物である。従って、少なくとも元素タンタルの前駆体は有利には、無機塩及びアルコキシド前駆体である。当該無機塩は、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、アルコラート、及びこれらの 2 種以上の組み合わせから成る群から選択され、より好ましくは塩化物、硝酸塩、カルボン酸塩、アルコラート、及びこれらの 2 種以上の組み合わせから成る群から選択される。アルコキシド前駆体は例えば、式 $M(OR)_n$ (式中 $M = Ta$ 及び $R =$ エチル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル等) を有するか、又は $X(C_5H_8O_2)_n$ ($n = 3$ 又は 4) のようなキレート化前駆体である。一例として、好ましいタンタルの前駆体は、大部分の有機溶媒とともに使用し得る五塩化タンタル及びタンタルペンタエタノエートである。工程 c) の条件は適宜変更されて工程 a ') に適用される。

【 0 0 4 1 】

本発明による触媒の調製プロセスの工程 d) によると、本発明による触媒の調製プロセスの工程 c) から得られた固体をその後、本発明による触媒を得るために少なくとも 1 回の熱処理工程に供する。この処理は、当業者には既知の方法を用いた前記洗浄されたマトリクスの乾燥、焼成、及び / 又は蒸気処理に相当する。好ましくは、この処理は乾燥とそれに続く焼成である。乾燥段階は固体上で、5 0 ~ 2 0 0 の範囲、好ましくは 8 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度で 1 ~ 2 4 時間の時間に渡り、気体を循環させることにより行われる。好ましくは、前記乾燥工程は空気流中で行われる。焼成段階は乾燥された固体上で、3 5 0 ~ 7 0 0 の範囲、好ましくは 4 5 0 ~ 6 0 0 の範囲の温度で 1 ~ 6 時間、好ましくは 2 ~ 4 時間の範囲の時間に渡り気体を循環させることにより行われる。前記焼成工程は酸素を含む気体の流れ中で行われる。工程 d) のための条件は適宜変更されて工程 b ') に適用される。

【 0 0 4 2 】

本発明による触媒の調製プロセスの工程 a) 又は a ') に必要とされるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスが、成形されていない粉末の形態として使用される場合、本発明の調製プロセスの工程 d) 又は d ') の終わりの時点でそれ自体成形されていない本発明に

よる触媒は、ペレット化、粉碎、ふるい分けされた粉末、ビーズ、ペレット、顆粒、又は押出品（中空又は非中空円筒、2、3、4、又は5葉を有する多葉型円筒、例えば、捻転円筒）、又はリング等の形態に成形されてもよく、これらの成形操作は当業者には既知の技術を用いて行われる。好ましくは、本発明に従い使用される前記触媒は、1～10mmの範囲のサイズを有する押出品の形態で得られる。ただし、前記得られた材料をその後、例えば、ボウル(bowl)造粒機又はそれらを球化するためのいずれかの他の装置等の、表面を丸くするための装置に導入することも排除されない。

【0043】

前記成形操作中に、本発明による触媒は場合により、プロセスに好適な触媒物性（機械的強度、耐摩耗性等）を発現させるように、結合材として作用する少なくとも1種の多孔性酸化物材料と混合されてもよい。

10

【0044】

前記多孔性酸化物材料は好ましくは、シリカ、マグネシア、粘土、酸化チタン、酸化ランタン、酸化セリウム、ホウ素のリン酸塩、及び上述した酸化物の少なくとも2種の混合物から成る群から選択される多孔性酸化物材料である。チタン酸塩、例えばチタン酸亜鉛、チタン酸ニッケル、又はチタン酸コバルトを使用することも可能である。カオリナイト、アンチゴライト、クリソタイル、モンモリロナイト、バイデライト、バーミキュライト、タルク、ヘクトライト、サポナイト、又はラポナイト等の、ジオクタヘドラル2：1フィロシリケート又はトリオクタヘドラル3：1フィロシリケート型の単純な合成又は天然粘土を採用することも可能である。これらの粘土は場合により層剥離(delaminated)されていてもよい。上述した化合物の少なくとも2種を用いた種々の混合物はさらに結合材として作用するのにも好適である。

20

【0045】

極めて好ましくは、使用される結合材はシリカの性質を有する。非排他的な例として、前記シリカ結合材は粉末又はコロイド溶液の形態であってもよい。

【0046】

好ましくは、前記触媒は、5重量%～60重量%、より好ましくは10重量%～30重量%の範囲のシリカ結合材を含み、前記重量百分率は前記触媒の総質量に対して表される。

【0047】

場合により、少なくとも1種の有機補助剤(adjutant)もまた前記成形工程中に混合されてもよい。前記有機補助剤が存在することで、押出による成形が容易となる。前記有機補助剤は有利には、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコールから選択されてよい。前記有機補助剤の割合は有利には、前記成形材料の総質量に対して0～20重量%の範囲、好ましくは0～10重量%の範囲、より好ましくは0～7重量%の範囲である。

30

【0048】

調製プロセスにおける熱処理のための工程d)の後に本発明による触媒を成形する特定のケースでは、成形後に前記後処理工程を再び行う。

40

【0049】

最後に、使用されるシリカ系メソ多孔性酸化物マトリックスの、又は本発明による触媒の、合成及び/又は成形のためのいずれかの工程において、周期律表の第2、3、4、5、11、及び12族からの少なくとも1種の元素の任意の添加を、当業者には既知のいずれかの方法を用いて行ってもよい。

【0050】

本発明による前記の2つのプロセスは、洗浄工程を行う順序、即ち少なくとも元素タングスタルの金属前駆体の担持前の工程a)において行うか、あるいは前記金属前駆体の担持後の工程c')において行うか、だけが異なる。これらの2つのプロセスは、改善された性能を有する触媒を調製するという同じ技術的課題を解決することができる選択肢である。

50

【0051】

上述した組織(textural)パラメータは、一定温度で圧力をゆっくりと上昇させることによる材料の細孔中への窒素分子の物理吸着に相当する、「窒素容積測定法」として知られる分析技術を用いて決定される。用語「比表面積」とは、雑誌「The Journal of the American Society」、1938年、第60巻、309頁に記載されているBRUNAUER - EMMETT - TELLER法に基づく標準試験法ASTM D3663 - 78に従い窒素の吸着によって決定される、BET比表面積(S_{BET} 、単位 m^2/g)を意味する。メソ細孔の個数を表す細孔分布は、Barrett - Joyner - Halenda (BJH)モデルを用いて決定される。BJHモデルに従って得られる窒素吸着—脱着等温線については、雑誌「The Journal of the American Society」、1951年、第73巻、373頁、E. P. Barrett、L. G. Joyner、及びP. P. Halenda著に記載されている。細孔容積 V は、窒素吸脱着等温線の、分圧 P/P^0_{max} に対して観察された容積に対応する値として定義される。以下の本発明の開示において、用語「窒素吸着体積」とは、 $P/P^0_{max} = 0.99$ (この圧力において窒素が全細孔に充填されると想定される)について測定される体積を意味する。以下の開示において、本発明による混合酸化物のメソ細孔径 ϕ は式 $4000V/S_{BET}$ を用いて決定される。

10

【0052】

以下の本発明の開示において、水銀ポロシメトリにより測定される細孔分布は、標準試験法ASTM D4284 - 83に従い、4000バール(400MPa)の最大圧力で484ダイン/cmの表面張力及び140°の接触角を用いた水銀ポロシメトリ侵入により決定される。濡れ角は、刊行物「Techniques de l'ingenieur, traite analyse and caracterisation [工学技術：分析及び特性決定]」、1050 - 5頁、Jean Charpin及びBernard Rasneur著における推奨に従い140°に等しいとした。

20

【0053】

この値を超えていれば水銀が全ての空隙(void)を満たすという値は0.2MPaに固定され、この値を超えていれば、水銀は固体の全細孔中に浸透していると想定される。

【0054】

より高い精度を得るために、全細孔容積の値は、[当該サンプルについて水銀侵入ポロシメトリにより測定される全細孔容積の値] マイナス [30psi (およそ0.2MPa) に相当する圧力で同じサンプルについて測定される水銀侵入ポロシメトリにより測定される全細孔容積の値] に相当する。

30

【0055】

触媒のマクロ細孔容積は、0.2MPa ~ 30MPaの範囲の圧力で導入される水銀の累積体積として定義され、50nmよりも大きな見かけ直径を有する細孔に含有される容積に相当する。

【0056】

触媒メソ細孔容積は、30MPa ~ 400MPaの範囲の圧力で導入される水銀の累積体積として定義され、2 ~ 50nmの範囲の見かけ直径を有する細孔に含有される容積に相当する。

40

【0057】

ミクロ細孔の容積は、窒素ポロシメトリによって測定される。ミクロ細孔性の定量分析は、刊行物「Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications (粉末及び多孔質固体による吸着。原理、方法論及び応用)」(F. Rouquerol、J. Rouquerol、及びK. Sing、Academic Press、1999年)に記載されるような、初期吸着等温線の変形に対応する「t」法(Lippens - De Boer法、1965年)を用いて行われる。

【0058】

50

メソ細孔の中位径 (D_p 、単位 nm) はまた、この直径よりも小さなサイズを有する全細孔がメソ細孔体積の 50 % を構成するような直径、として定義され、水銀ポリシメトリによって測定される。

【0059】

少なくともエタノールを含む供給原料のブタジエンへの転換のための少なくとも元素タンタルを含む触媒の担体として、洗浄されたシリカ系メソ多孔性酸化物マトリクスを使用することにより、触媒活性、所与の反応温度で得られる転化率、及び/又は選択性という点で、著しい性能上の利点をもたらされる。この反応の代表的な条件は、300 ~ 400 の範囲、好ましくは 320 ~ 380 の範囲の温度、0.15 ~ 0.5 MPa の範囲、好ましくは 0.15 ~ 0.3 MPa の範囲の圧力、及び 0.5 ~ 5 h⁻¹ の範囲、好ましくは 1 ~ 4 h⁻¹ の範囲の空間速度である。処理される供給原料がさらにアセトアルデヒドを含む場合には、エタノール/アセトアルデヒドの重量比は 1 ~ 30 の範囲、好ましくは 2 ~ 10 の範囲である。空間速度は供給原料の質量流量と触媒の質量との比として定義される。

【0060】

ここで本発明を以下の実施例によって例示する。

【実施例】

【0061】

用語の定義

WHSV (g / g_{Ta} / h) :

WHSV = (供給原料の質量流量 (g / h)) / (タンタルの質量 (g_{Ta}))

生産性 (g_c / g_{Ta} / h) :

生産性 = (ブタジエンに属する炭素の質量流量 (g_c / h)) / (触媒上に存在するタンタルの質量 (g_{Ta}))

選択性 (%C) :

選択性 = (ブタジエンに属する炭素の質量流量 (g_c / h)) / (転換された供給原料に属する炭素の質量流量)

【実施例 1】シリカの調製

68 % (体積) の硝酸溶液 12.5 mL を周囲温度にて、テトラエチルオルトシリケート (TEOS、Si(OCH₂CH₃)₄) 55 mL 及びエタノール 150 mL を含有する溶液に加える。この混合物を 30 分間攪拌する。次いで 14 % (体積) アンモニア溶液 50 mL を加える。系は白濁しゲルが形成される。次いでエタノール 19 mL を加えてさらに 3 時間の攪拌を可能にする。最終的に得られたゲルを濾過しエタノールで洗浄した後 100 °C で 24 時間乾燥する。次いで得られたシリカ粉末を 550 °C の空气中で 4 時間焼成する。

【0062】

実施例において使用したメソ多孔性酸化物マトリクスの特性を以下にまとめる。

【0063】

【表 1】

メソ多孔性酸化物マトリクス	BET 比表面積 (m ² /g)	平均細孔径 (nm)	WU (mL/g)	アルカリ金属の存在
Merck 7734	550	6	0.8	>500 ppm
Davisil 636	507	7	1	>500 ppm
Davisil 646	300	15	1.2	>500 ppm
実施例 1 に従い合成されたシリカ	690	15	1.5	<100 ppm

【0064】

【実施例 2】メソ多孔性酸化物マトリクスの洗浄

表 1 に記載した種々のメソ多孔性酸化物マトリクス（粒度分析：250 - 500 μm ）を No. 4 フリット上に置き、その上に洗浄溶液を 1 時間通過させた。使用した溶液の体積はメソ多孔性酸化物マトリクスによって占められる体積のおよそ 5 倍に相当する。洗浄された固体を等しい体積の蒸留水でさらに 1 時間すすぎ、次いで 115 のオープン中に少なくとも 4 時間置く。

【0065】

洗浄後のメソ多孔性酸化物マトリクスの特性を表 2 にまとめる。

【0066】

【表 2】

シリカ担体	BET 比表面積 (m^2/g)	平均細孔径 (nm)	細孔容積 (mL/g)	アルカリ金属の 存在
Merck 7734	570	6	0.8	<500 ppm
Davisil 636	512	7	1	<500 ppm
Davisil 646	320	14	1.2	<500 ppm
実施例 1 で合成されたシリカ	620	13	1.5	<100 ppm

10

【0067】

上述した酸洗浄によって、全てのシリカ担体について、アルカリ含有量が 1000 ppm 未満に減少され、且つ担体のテクスチャ(texture)はわずかに改質される。

20

【実施例 3】タンタルを担持させるための担体の乾式含浸

タンタルペンタエトキシド ($\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$)（その量は担体に担持すべき Ta の量から算出する）をエタノール（その量はシリカ担体の細孔容積に比例する）の溶液中に希釈する。この溶液を一滴ずつ急速にシリカに加え、シリカ担体の表面上に湿潤性が観察されるまでシリカ担体と混合する（乾式含浸）。次いでこの固体をエタノールで飽和した雰囲気中に 3 時間置いた後、100 にて 24 時間乾燥する。乾燥された固体を 550 の空气中で 4 時間焼成することにより触媒を得る。

【実施例 4】ニオブを担持させるための乾式含浸

アンモニウムニオブオキサレートペンタハイドレート（その量は担体上に担持すべき Nb の量から算出する）を水で希釈して水溶液（その量はシリカ担体の細孔容積に比例する）を形成する。この溶液を一滴ずつ急速にシリカに加え、シリカの表面上に湿潤性が観察されるまでシリカと混合する（乾式含浸）。次いでこの固体をエタノールで飽和した雰囲気中に 3 時間置いた後、100 にて 24 時間乾燥する。乾燥された固体を 550 の空气中で 4 時間焼成することにより触媒を得る。

30

【実施例 5】ジルコニウムを担持させるための乾式含浸

ジルコニルクロリド（その量は担体上に担持すべき Zr の量から算出する）を水で希釈して水溶液（その量はシリカ担体の細孔容積に比例する）を形成する。この溶液を一滴ずつ急速にシリカに加え、シリカの表面上に湿潤性が観察されるまでシリカと混合する（乾式含浸）。次いで固体をエタノールで飽和した雰囲気中に 3 時間置いた後、100 にて 24 時間乾燥する。乾燥された固体を 550 の空气中で 4 時間焼成することにより触媒を得る。

40

【0068】

表 3 に調製された触媒の概要を示す。

【0069】

【表 3】

触媒	本発明によるか否か Y/N	原料シリカ	洗浄溶液	金属及び含浸量
A	N	Davisil 636	---	0.5% Ta
B	Y	Davisil 636	HCl 1N	0.5% Ta
C	N	Davisil 636	---	2% Ta
D	Y	Davisil 636	HCl 0.1N	2% Ta
E	Y	Davisil 636	HCl 1N	2% Ta
F	N	Davisil 646	---	2% Ta
G	Y	Davisil 646	HCl 0.1N	2% Ta
H	N	Merck 7734	---	0.5% Ta
I	N	Merck 7734	水	0.5% Ta
J	Y	Merck 7734	HCl 0.1N	0.5% Ta
K	N	合成シリカ	---	2% Ta
L	Y	合成シリカ	HCl 0.1N	2% Ta
M	N	Davisil 636	---	2% Nb
N	N	Davisil 636	HCl 1N	2% Nb
O	N	Davisil 636	---	2% Zr
P	N	Davisil 636	HCl 1N	2% Zr
Q	Y	2%Ta/Davisil 636	HCl 0.1N	---

10

20

【0070】

触媒試験装置の説明

下記の実施例において使用される反応器は直径10mm長さ20cmのステンレス鋼管から成る。この反応器にまずカーボランダム、次いでカーボランダム中に希釈した触媒、そして最後にカーボランダムを充填する。カーボランダムは、供給原料に対して不活性であり触媒の結果に影響せず、触媒を反応器の等温帯域中に位置決めしかつ熱及び物質移動に関係する問題が生ずるリスクを制限するために、使用される。反応器の温度は3つの加熱帯域を有する管炉で制御される。液体の供給原料（エタノール及びアセトアルデヒドの割合Rの混合物）は2連ピストンHPLCポンプを用いて注入される。液体の流れは反応器に入る前にトレーサによって加熱ライン中で気化され、スタティックミキサを通過することにより均質化される。反応中に形成される生成物は蒸気相中に保持され、形成された何百もの生成物を可能な限り正確に同定するために、ライン中でガスクロマトグラフィ（PONA及びCarboxen1010キャピリカラム）を用いて分析することができる。触媒は試験温度の窒素中においてその場で(in situ)活性化される。具体的な操作条件を以下の実施例において記載する。

30

【実施例6】タンタルを含む触媒に対する酸洗浄の影響

この試験において、充填物のエタノール／アセトアルデヒド比は2.6(mol/mol)に固定され、温度は350℃に、圧力は0.15MPaに固定される。各触媒について、供給原料の流量を調節して250g/g_{Ta}/hの一定のWHSVを得る。

【0071】

選択性及び炭素の生産性の値は操作のこの時点で測定される。

40

【0072】

タンタル系触媒に対する酸洗浄の影響は表4にまとめる結果によって実証される。

【0073】

【表 4】

触媒	本発明によるか否か Y/N	ブタジエン生産性 (g C / g T a / h)	生産性の増大 (%)	選択性	選択性の増大
A	N	27	---	66%	---
B	Y	39	+44%	72%	+6
C	N	37	---	72%	---
D	Y	42	+14%	74%	+2
E	Y	43	+16%	74%	+2
F	N	18	---	65%	---
G	Y	33	+83%	69%	+4
H	N	11	---	57%	---
I	N	11	0%	60%	+3
J	Y	40	+263%	72%	+15
K	N	35	---	73%	---
L	Y	42	+20%	74%	+1

10

【0074】

元素タンタルの含浸前のメソ多孔性酸化物マトリクス of 酸洗浄は、使用したメソ多孔性酸化物マトリクスの全てについて、同一のタンタル含有量を有するがメソ多孔性酸化物マトリクスが酸洗浄を受けていない又はメソ多孔性酸化物マトリクスが水による洗浄しか受

20

けていない触媒と比較して、ブタジエンの生産性及び触媒の選択性の増加に繋がる。

【実施例 7】元素タンタルを含有しないニオブ又はジルコニウム系の触媒に対する酸洗浄の影響

【0075】

【表 5】

触媒	本発明によるか否か Y/N	ブタジエン生産性 (g C / g M / h)	生産性の増大 (%)	選択性	選択性の増大
M	N	33	---	57%	---
N	N	40	+21%	45%	-12
O	N	60	---	63%	---
P	N	72	+20%	63%	0

30

【0076】

触媒 M 及び N は 2 % Nb を D a v i s i l 6 3 6 シリカに含浸させることにより得られる。シリカの酸洗浄は生産性を改善するが、元素タンタルを含有していないこれらの触媒の選択性は実質的に低下していることが分かる。

【0077】

触媒 O 及び P は 2 % Zr を D a v i s i l 6 3 6 シリカに含浸させることにより得られる。生産性の改善が観察されるが、元素タンタルを含有していないこれらの触媒の選択性に対するシリカの酸洗浄の効果はない。

40

【0078】

したがって、酸洗浄と元素タンタルの存在とを連携させることで、1, 3 - ブタジエンの製造において、選択性の増大とともに生産性の増大ももたらされる。

【実施例 8】タンタル系の触媒に関する調製工程の順序の影響

【0079】

【表 6】

触媒	本発明によるか否か Y/N	ブタジエン生産性 (g C/g M/h)	生産性の増大 (%)	選択性	選択性の増大
C	N	37	---	72%	---
D	Y	42	+14%	74%	+2
Q	Y	39	+7%	74%	+2

【0080】

さらにまた、タンタル系の活性相の担持後に固体の酸洗浄を行うことでも性能の向上が 10
もたらされる。活性相における変化が予想されたため、この結果は意外である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74)代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(72)発明者 カドラン ニコラ

フランス国 ウラン リュ ボーダン 1 3

(72)発明者 ショーモンノ アレクサンドラ

フランス国 リヨン リュ ドゥ モンブリヤン 7 テ

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2014-0050531(KR,A)

米国特許出願公開第2011/0196185(US,A1)

国際公開第2012/070605(WO,A1)

国際公開第2013/125389(WO,A1)

韓国公開特許第10-2014-0047329(KR,A)

特表2012-510355(JP,A)

国際公開第2012/096172(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 7 C 1 / 2 0 - 1 / 2 4 7

C 0 7 C 1 1 / 1 6 7

C 0 7 B 6 1 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)