

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6828022号
(P6828022)

(45) 発行日 令和3年2月10日 (2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月22日 (2021.1.22)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 8/02 (2006.01)
B O 1 J 23/648 (2006.01)
C O 7 C 11/04 (2006.01)
C O 7 C 5/48 (2006.01)
C O 7 B 61/00 (2006.01)

B O 1 J 8/02 D
 B O 1 J 23/648 Z
 C O 7 C 11/04
 C O 7 C 5/48
 C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2018-513484 (P2018-513484)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月8日 (2016.9.8)
 (65) 公表番号 特表2018-529515 (P2018-529515A)
 (43) 公表日 平成30年10月11日 (2018.10.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2016/055365
 (87) 国際公開番号 W02017/046680
 (87) 国際公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 審査請求日 令和1年6月25日 (2019.6.25)
 (31) 優先権主張番号 2904477
 (32) 優先日 平成27年9月14日 (2015.9.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 カナダ (CA)

(73) 特許権者 513269848
 ノヴァ ケミカルズ (アンテルナショナル
) ソシエテ アノニム
 スイス国、ツェーハー ー 1 7 0 0 フ
 リブール、アブニユ デ ラ ガール 1
 4
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (72) 発明者 シマンゼーンコフ、ヴァシリ
 カナダ国、アルバータ、カルガリー、ロッ
 キー リッジ ドライブ エヌダブリュ
 4 8 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固定床反応器中の熱放散性希釈剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担持触媒を含む固定床の存在下で発熱反応を行う方法であって、改善が、粒子の触媒床の全重量に対して 5 ~ 9 0 重量 % の、当該反応の制御上限温度を少なくとも 3 0 上回る融点と、1 mm ~ 1 5 mm までの粒子サイズと、反応温度制御限界内で 5 0 W / m K (ワット / メートルケルビン) より大きい熱伝導率とを有する 1 種以上の不活性な非触媒熱放散性粒子を、固定床に組み込むことを含み、

前記触媒が、実験式 $V_x M o_y N b_z T e_m M e_n O_p$ を有し：

式中、

$M e$ は、 $T a$ 、 $T i$ 、 W 、 $H f$ 、 $Z r$ 、 $S b$ およびこれらの混合物からなる群から選択される金属であり；

x は 0 . 1 ~ 3 であり、但し、 $M e$ が存在しない場合、 x は 0 . 5 より大きく；

y は 0 . 5 ~ 1 . 5 であり；

z は 0 . 0 0 1 ~ 3 であり；

m は 0 . 0 0 1 ~ 5 であり；

n は 0 ~ 2 であり；

p は混合酸化物触媒の価数状態を満足する数である、
上記方法。

【請求項 2】

前記粒子が、反応温度制御限界内で 1 5 0 W / m K (ワット / メートルケルビン) より

10

20

大きい熱伝導率を有する、金属合金、および化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子が、銀、銅、金、鋼、ステンレス鋼、モリブデン、およびタングステンを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応が、炭化水素の分解、異性化、脱水素化、水素転移、および脱硫、またはその他の発熱反応のうちの 1 種または 2 種以上を包含する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記粒子が金属である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記粒子が 0.5 ~ 0.75 mm のサイズを有する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記方法が、1 種以上の C₁ ~ C₄ 炭化水素の酸化的カップリングである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記方法が、1 種以上の C₂ ~ C₄ 炭化水素の酸化的脱水素化である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

エタンと酸素との体積比が 70 : 30 ~ 95 : 5 の混合供給物を用いて、420 未満の温度で、280 hr⁻¹ 以上のガス時空間速度で、0.8 ~ 102 気圧 (80 ~ 1000 kPa) の圧力で行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

90 % 以上のエタン転化率を有する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ガス時空間速度が 280 hr⁻¹ 以上である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記温度が 400 未満である、請求項 11 に記載の方法。

請求項 12 に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒の結晶相が、式：Mo_{1.0}V_{0.25-0.35}Te_{0.10-0.20}Nb_{0.15-0.19}O_d を有し、式中、d は前記酸化物の価数状態を満足する数である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記触媒の結晶相において、式 (TeO)_{0.39}(Mo_{3.52}V_{1.06}Nb_{0.42})O₁₄ を有する相の量が XRD による測定で 75 重量 % を上回る、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記触媒の結晶相において、式 (TeO)_{0.39}(Mo_{3.52}V_{1.06}Nb_{0.42})O₁₄ を有する相の量が XRD による測定で 85 重量 % を上回る、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、暴走反応 (runaway reaction) のリスクを減じることを目的として固定反応器において熱放散性希釈剤 (heat dissipating diluent: 放熱性希釈剤、放熱希釈剤) を使用することに関する。多くの化学反応、特に固定床での炭化水素の処理は発熱性である。反応器が過熱すると、ある問題が発生する可能性がある。反応器が熱せられるにつれて、反応速度が増加して反応器にさらに多くの熱が加えられ、反応速度がさらに増加する。多くの場合、安全上の理由から、反応器を迅速に停止させるために反応器中に「キルシステム」(“kill systems”)を

10

20

30

40

50

設計する必要がある。

【背景技術】

【0002】

Ohtaniらに付与され、Mitsuiに譲渡された2000年1月11日発行の米国特許第6,013,741号は、装置の動作不良の場合に反応を速く停止させるために、流動床反応器中への急速なキルガスの迅速な導入を可能にするための反応器の設計を教示している。

【0003】

Whiteらに付与され、Eltron Research & Development, Inc.に譲渡された2013年5月7日発行の米国特許第8,435,920号は、第1欄45～66行にて、炭化水素供給物の部分酸化における金属酸化物触媒の使用を教示するLyonsに言及する。この参考文献は、反応器床中で不活性金属希釈剤を使用することについて言及していない。

10

【0004】

パラフィンからオレフィンを製造するためにスチームクラッカーに種々のフェライトを使用することを開示する、1960年代後半に発行されたPetro-Tex Chemical Corporationに譲渡された多数の米国特許がある。これらの特許には、米国特許第3,420,911号および第3,420,912号(Woskow et al.)が含まれる。これらの特許は、亜鉛、カドミウムおよびマンガンフェライト(すなわち、酸化鉄との混合酸化物)などのフェライトを導入することを教示している。これらのフェライトは不活性ではなく、酸素を放出して炭化水素流と反応する。フェライトは、100 psi (689.476 kPa)未満の圧力で約250～約750の温度で2秒未満、典型的には0.005～0.9秒の間、脱水素化ゾーン中に導入される。この反応は、平衡を「間違った」方向にシフトさせる傾向がある場合があるスチームの存在下で起こるように見える。さらに、反応は触媒の存在下では起こらない。

20

【0005】

Thomasに付与され、Universal Oilに譲渡された1941年12月30日発行の米国特許第2,267,767号は、炭化水素処理用触媒のための担体としての非多孔質金属基材の使用を教示している。金属基材は、金属アルコキシドとアルキルオルソシリケートの非水溶液で処理される。この基材は、反応のための成分であると見受けられる。金属酸化物は、分解および/または改質反応において活性であるアルミナ、ジルコニア、トリア、バナジア、マグネシアおよび他の金属酸化物であってもよい。

30

【0006】

Houdry Process Corporationに譲渡された1949年8月9日発行の米国特許第2,478,194号は、鉄または鋼のような金属成分を含む複合成形触媒および担体を教示している。この金属成分は、「I」の十字形、または子供のジャックの形状さえも含む多くの形状をとることができる。次いで触媒成分を金属担体に適用して触媒を形成する。金属成分は、不活性ヒートシンクではなく、酸化促進剤を提供する。

【0007】

固定床反応器は、石油化学および精製産業の原動力である。商業的反応器では、反応器の直径の有効粒径に対する比は、少なくとも50:1であり、一般に500:1より大きい。触媒担体は一般に低い熱伝導率を有する。これらの条件下では、熱を放散する可能性がある反応器壁への固定床の内部からの熱伝達が低い。これらの条件は、暴走反応、特に発熱反応の中心となりうる局所的なホットスポットをもたらす可能性がある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、反応温度制御限界内で30 W/mK (ワット/メートルケルビン)より大きい熱伝導率を有する金属希釈剤および触媒の固定床を提供して、床内および床からも熱

50

の移動を可能にすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施態様において、本発明は、担持触媒を含む固定床の存在下で発熱反応を行う方法であって、改善が、触媒床の全重量に対して5～90重量%の、当該反応の制御上限温度を少なくとも30℃上回る融点と、1mm～15mmまでの粒子サイズと、反応温度制御限界内で50W/mK（ワット/メートルケルビン）より大きい熱伝導率とを有する1種以上の不活性な非触媒熱放散性粒子（non catalytic heat dissipating diluent：非触媒放熱性粒子、非触媒放熱粒子）を、触媒床に組み込むことを含む、上記方法を提供する。

10

【0010】

更なる実施態様において、粒子は、反応温度制御限界内で150W/mK（ワット/メートルケルビン）より大きい熱伝導率を有する、金属、合金、および化合物である。

【0011】

更なる実施態様において、不活性熱放散性粒子は、銀、銅、金、銅、ステンレス鋼、モリブデン、およびタンゲステンを含む。

【0012】

更なる実施態様において、反応は、炭化水素の分解（cracking：クラッキング）、異性化、酸化的カップリング、酸化的脱水素化、水素転移、重合、および脱硫、またはその他の発熱反応のうちの1種または2種以上を包含する。

20

【0013】

更なる実施態様において、粒子は金属である。

【0014】

更なる実施態様において、粒子は0.5～75mmのサイズを有する。

【0015】

更なる実施態様において、本方法は、1種以上のC₁～₄炭化水素の酸化的カップリングである。

【0016】

更なる実施態様において、本方法は、1種以上のC₂～₄炭化水素の酸化的脱水素化である。

30

【0017】

更なる実施態様において、本方法は、エタンと酸素との体積比が70：30～95：5の混合供給物を用いて、420℃未満の制御上限温度で、280hr⁻¹以上のガス時空間速度で、80～1000kPa（約0.8～10気圧）の圧力で行われる。

【0018】

更なる実施態様において、本方法は、90%以上のエタン転化率を有する。

【0019】

更なる実施態様において、本方法のガス時空間速度は、280hr⁻¹以上（好ましくは1000hr⁻¹以上）である。

【0020】

更なる実施態様において、制御上限温度は、400℃未満である。

40

【0021】

更なる実施態様において、触媒は、実験式（経験式）M_o_gV_hT_e_iN_b_jP_d_kO_lを有し：式中、g、h、i、j、kおよびlはそれぞれ元素Mo、V、Te、Nb、PdおよびOの相対原子量であり、g=1の場合、hは0.01～1.0の範囲であり、iは0.01～1.0の範囲であり、jは0.01～1の範囲であり、0.001<k<0.10であり、lは他の元素の酸化状態に依存する。

【0022】

更なる実施態様において、触媒は、実験式（経験式）V_xM_o_yN_b_zT_e_mM_e_nO_pを有し：

50

式中、

Meは、Ta、Ti、W、Hf、Zr、Sbおよびこれらの混合物からなる群から選択される金属であり；

xは0.1～3であり、但し、Meが存在しない場合、xは0.5より大きく；

yは0.5～1.5であり；

zは0.001～3であり；

mは0.001～5であり；

nは0～2であり；

pは混合酸化物触媒の価数状態 (valence state) を満足する数である。

【0023】

更なる実施態様において、触媒の結晶相は、式： $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.22-0.35}\text{Te}_{0.10-0.20}\text{Nb}_{0.15-0.19}\text{O}_d$ 、好ましくは式： $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.22-0.33}\text{Te}_{0.10-0.16}\text{Nb}_{0.15-0.18}\text{O}_d$ を有し、式中、dは前記酸化物の価数状態 (PIXEによって測定される) を満足する数である。

【0024】

更なる実施態様では、触媒の結晶相において、式： $(\text{TeO})_{0.39}(\text{Mo}_{3.52}\text{V}_{1.06}\text{Nb}_{0.42})\text{O}_{14}$ を有する相の量は、XRDによる測定で75重量%を上回る。

【0025】

更なる実施態様では、触媒の結晶相において、式： $(\text{TeO})_{0.39}(\text{Mo}_{3.52}\text{V}_{1.06}\text{Nb}_{0.42})\text{O}_{14}$ を有する相の量は、XRDによる測定で85重量%を上回る。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、実験を行うために用いられた固定床反応器の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

数値範囲

実施例または他に指示される場合を除き、明細書および特許請求の範囲で使用される成分の量、反応条件などを指す全ての数または表現は、全ての場合において「約」という用語によって修飾されると理解されるべきである。従って、反対に示されない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本発明が得ることを望む特性に応じて変化し得る近似値である。最低限、特許請求の範囲の範囲に対する均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の数に鑑み、かつ通常の丸め技術を適用して解釈されるべきである。

【0028】

本発明の広い範囲に記載する数値範囲およびパラメータが近似値であるにもかかわらず、特定の実施例に記載される数値は可能な限り正確に報告される。しかし、いずれの数値も本質的に、それぞれの試験測定値に見られる標準偏差から必然的に生じるある誤差を含む。

【0029】

また、本明細書に列挙される任意の数値範囲は、その中に包含されるすべての下位範囲を含むことが意図されることを理解されたい。例えば、「1から10」の範囲は、記載された最小値1と記載された最大値10との間およびこれらの数値自体も含めた全ての部分範囲を含むことを意図している；すなわち、1以上の最小値および10以下の最大値を有する全ての部分範囲を含むことを意図している。開示された数値範囲は連続的であるため、それらの範囲は、最小値と最大値の間の全ての値を含む。別に特記しない限り、本明細書で特定される様々な数値範囲は近似値である。

【0030】

本明細書にて表現される全ての組成範囲は、実際には合計100% (体積%または重量

10

20

30

40

50

%)に制限され、100%を超えない。複数の成分が組成物中に存在し得る場合、各成分の最大量の合計は100%を超えることがあるが、当業者が容易に理解するように、実際に使用される成分の量は100%の最大値に一致するとの理解を前提とする。

【0031】

触媒

本発明は、固定床内の熱流に対するより良好な制御と、床への又は床からの熱伝達に対するより良好な制御とが望まれる任意の固定床反応器での使用に適している。床内に存在する不活性な非触媒熱放散性粒子は、反応温度制御限界内で50W/mK(ワット/メートルケルビン)より大きい、いくつかの実施形態では100W/mKより大きい、さらなる実施形態では150W/mKより大きい、さらに別の実施形態では200W/mKより大きい熱伝導率を有するから、この不活性な非触媒熱放散性粒子は、冷却均質性(または壁が加熱される場合の加熱)および固定床中のホットスポットの減少を改善して、反応器の壁に直接熱を伝達することができる。

10

【0032】

反応は、炭化水素の酸化分解、異性化、酸化的カップリング、酸化的脱水素化、水素転移、重合、および脱硫、または他のいずれかの発熱反応のうちの1つ以上を含み得る。いくつかの実施形態において、反応は、 C_{2-4} アルカンの酸化的脱水素化または C_{1-4} アルカンの酸化的カップリングである。これらの最後の2つの反応は、供給物が炭化水素および酸素を含むため、懸念される。酸素の炭化水素に対する比が難燃性(爆発性)の下限を超え、床の反応温度が混合物の発火温度を超えると、望ましくない結果が確実に生じる。

20

【0033】

このような反応を実施するいくつかの方法では、反応物流をスチームまたは窒素などの不活性ガスで希釈して、難燃性(爆発性)の下限を下回るように反応混合物を保持する。このタイプのアプローチは、反応物のパスごとの転化を減少させる傾向があり、典型的には、エネルギー集約的で温室効果ガスを生成する C_2 スプリッターのようなある種のユニットを使用して生成物流を分離する必要がある。

【0034】

別のアプローチは、難燃性(爆発性)の下限を上回るが供給物の自己発火温度より低い温度で、そのような反応を操作することである。このような操作方法では、床内に均一な温度を有する(すなわちホットスポットがない)こと、および固定床からの熱の除去に対して良好な制御を有することが重要である。

30

【0035】

酸化的脱水素化のために用いられてよい多くの触媒がある。

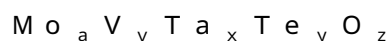
【0036】

いくつかの実施形態において、触媒は、組成： $Mo_a V_b Nb_c Sb_d X_e$ を有してよい。Xは、存在しないか、あるいはLi、Sc、Na、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Y、Ta、Cr、Fe、Co、Ni、Ce、La、Zn、Cd、Hg、Al、Tl、Pb、As、Bi、Te、U、Mnおよび/またはWであり；aは0.5~0.9であり、bは0.1~0.4であり、cは0.001~0.2であり、dは0.001~0.1であり、(Xが1つの要素であるとき)eは0.001~0.1である。

40

【0037】

いくつかの実施形態において、触媒は、式：



を有し、

式中、aは1.0であり、vは約0.01~約1.0であり、xは約0.01~約1.0であり、yは約0.01~約1.0であり、zは触媒を電子的に中性にするのに必要な酸素原子の数である。

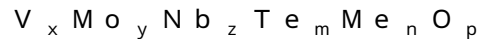
触媒は、多孔質二酸化ケイ素、発火された二酸化ケイ素(ignited silic

50

on dioxide)、珪藻土、シリカゲル、多孔質または非多孔質の酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、二酸化トリウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化錫、二酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ホウ素、窒化ホウ素、炭化ホウ素、リン酸ホウ素、リン酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、窒化ケイ素、または炭化ケイ素の他、ガラス金属酸化物または金属ネットワークを含む、典型的な担体上に担持されていてよい。いくつかの実施形態では、酸化チタンが用いられる。

【0038】

いくつかの実施形態において、触媒は、式：



を有してよく、

式中、

Meは、Ta、Ti、W、Hf、Zr、Sbおよびこれらの混合物からなる群から選択される金属であり；そして

xは、0.1～3であり、但し、Meが存在しない場合、xは0.5より大きく、

yは、0.5～1.5であり；

zは、0.001～3であり；

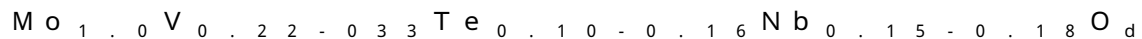
mは、0.001～5であり；

nは、0～2であり；

pは、混合酸化物触媒の価数状態を満たす数である。

【0039】

いくつかの実施形態において、触媒は、実験式（PIXEによって測定される）：



を有してよく、式中、dは酸化物の価数状態を満足する数である。

【0040】

いくつかの実施形態において、触媒は、実験式 $Mo_g V_h Te_i Nb_j Pd_k O_l$ を有してよく、式中、g、h、i、j、kおよびlは、それぞれ元素Mo、V、Te、Nb、PdおよびOの相対原子量であり、g=1の場合、hは0.01～1.0の範囲であり、iは0.01～1.0の範囲であり、jは0.01～1.0の範囲であり、 $0.001 < k < 0.10$ であり、lは他の元素の酸化状態に依存する。触媒中に少量のPdを付加することは、エチレンの高い選択性を維持しつつ、活性の増大をもたらす。

【0041】

このPd含有触媒の一実施形態では、下付き文字hで示される元素バナジウムの相対原子量は0.1～0.5の範囲である。触媒の別の実施形態では、hは0.2～0.4の範囲である。触媒のさらなる実施形態では、hは0.25～0.35の範囲である。

【0042】

このPd含有触媒の一実施形態では、下付き文字iで示される元素テルルの相対原子量は、0.05～0.4の範囲である。触媒の別の実施形態において、iは0.08～0.3の範囲である。触媒のさらなる実施形態において、iは0.10～0.25の範囲である。

【0043】

このPd含有触媒の一実施形態では、下付き文字jで示される元素ニオブの相対原子量は0.05～0.4の範囲である。触媒の別の実施形態では、jは0.08～0.3の範囲である。触媒のさらなる実施形態では、jは0.10～0.25の範囲である。

【0044】

混合金属酸化物触媒の製造のための水熱合成は、当該分野で公知であり、固体状態の反応およびドライアップなどの従来の調製方法を上回るその利点は、“New Synthesis Route For Mo-V-Nb-Te Mixed Metal Oxides For Propane Ammoxidation”, Applied Catalysis A: General, 194-195, pp. 479-485 (20

10

20

30

40

50

00)に全般的に記載されている。

【0045】

一般に、水熱合成工程は、Pd化合物の添加に先立って触媒を調製するために使用される。元素Mo、V、NbおよびTeを含む化合物ならびに溶媒を混合して第1の混合物を形成する。次いで、第1の混合物を閉容器中で24～240時間加熱する。第1の混合物の水熱合成のための1つの有用な溶媒は水である。化学合成における使用に適した任意の水を利用することができ、これに限定されないが、蒸留水、脱イオン水が含まれる。使用される溶媒の量は本発明にとって重要ではない。

【0046】

混合物の調製は、第1の閉容器中で熱処理する前にMo、V、NbおよびTeの全ての化合物を同時に添加することに限定されない。例えば、Mo化合物およびTe化合物を最初に添加し、続いてV化合物、最後にNb化合物を添加してもよい。更なる例として、Te化合物及びNb化合物を組み合わせ、続いてMo化合物及びV化合物の混合物を添加するという点で、この方法を逆にすることができる。他の添加順序は、当業者には明らかであろう。添加の順序およびタイミングは、これらの例によって限定されない。

10

【0047】

本発明の一実施形態では、第1の混合物は、100～200の温度で加熱される。本発明の別の実施形態では、第1の混合物は、130～190の温度で加熱される。本発明のさらなる実施形態では、第1の混合物は、160～185の温度で加熱される。

20

【0048】

触媒の最初の4成分を水熱合成した後に、第1の不溶性材料を第1の閉容器から回収する。この時点で、いかなる残留溶媒をも除去するために、第1の不溶性材料を第1のか焼の前に乾燥させてよい。第1の不溶性材料の任意選択の乾燥のために、当該技術分野で公知の任意の方法を使用することが可能であり、空気乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、およびオープン乾燥が挙げられるが、これらに限定されない。

【0049】

本発明のさらなる実施形態では、第1の不溶性材料は、任意選択の乾燥の前、および第1のか焼の前に、過酸化物洗浄に供されてもよい。過酸化物洗浄処理は、大気圧、および室温(例えば、15～30)～約80、場合によっては35～75、他の場合には40～65で行ってもよく、また、過酸化物の濃度として、10～30重量%、場合によっては15～25重量%、および1～10時間、場合によっては2～8時間、他の場合には4～6時間の期間行ってもよい。

30

【0050】

第1の不溶性材料は、前駆体1グラム当たりH₂O₂の30重量%溶液1.3～3.5mlの当量で処理される。この処理は、H₂O₂の均一な分布を提供し、温度上昇を制御するために、スラリー(例えば、前駆体が少なくとも部分的に懸濁されている)中で行われるべきである。か焼後のH₂O₂を用いた処理(post calcination treatment)について、H₂O₂との遅延した激しい反応がある。本発明の方法は、より制御され、より安全な瞬時反応である。

40

【0051】

か焼のための方法は、当該技術分野において周知である。第1の不溶性材料の第1のか焼は、不活性雰囲気を有する第2の閉容器中で行われる。か焼のための第2の閉容器は、石英管であってもよい。不活性雰囲気は、第1の不溶性材料と相互作用せず、反応もしない任意の材料を含み得る。例としては、限定されないが、窒素、アルゴン、キセノン、ヘリウムまたはこれらの混合物が挙げられる。本発明の好ましい実施形態は、気体窒素を含む不活性雰囲気を含む。

【0052】

混合金属酸化物触媒の製造のためのか焼方法は、当該技術分野において多様なものがある。変動要素には、時間、温度範囲、加熱速度、複数の温度段階の使用、酸化性または不

50

活性雰囲気の使用が含まれる。本発明の場合、加熱の速度は重要ではなく、0.1 / 分 ~ 約 10 / 分の範囲であり得る。また、不活性ガスは、静的に存在していてもよく、または触媒の損失が最小限に抑えられた流速で触媒上を通過してもよい（すなわち床からのキャリーオーバー）。

【0053】

本発明の一実施形態では、第1か焼のための時間は1時間~24時間の範囲である。本発明の別の実施形態では、第1か焼の時間は3時間~15時間の範囲である。本発明の好ましい実施形態では、第1か焼の時間は4時間~12時間の範囲である。

【0054】

本発明の一実施形態では、第1か焼は不活性雰囲気中で500 ~ 700 の温度で行われる。本発明の別の実施形態では、第1か焼は、550 ~ 650 の温度で不活性雰囲気中で行われる。本発明の好ましい実施形態では、第1か焼は、不活性雰囲気中、580 ~ 620 の温度で行われる。得られたか焼生成物は、酸化的脱水素化触媒として適している。

【0055】

第1のか焼後のいくつかの実施形態では、第1のか焼生成物をPd成分と混合して第2の混合物を形成する。本発明のこれらの態様について、触媒へのPd成分の添加は、使用するPd化合物の添加方法および性質に依存して、選択性を著しく低下させることなく、単に触媒の活性を高めるのに有効である。Pd化合物の添加は、Mo、V、TeおよびNbの4つの成分を含有する第1の不溶性材料の第1のか焼の後に行わなければならない。本発明の一実施形態では、水溶液の形態のPd化合物を、飽和するまで第1か焼生成物に滴下し、混合物がペーストを形成する。本発明の別の実施形態では、Pd成分と第1か焼生成物とを水溶液中で混合してスラリーを形成する。本発明の一実施形態では、水溶液は水である。化学合成における使用に適した任意の水を利用することができ、これに限定されないが、蒸留水および脱イオン水が含まれる。使用される溶媒の量は本発明にとって重要ではない。

【0056】

Pd成分の添加量は、滴下式またはスラリー状で、およそ0.044 mmol Pd / g ODH触媒に相当し、得られる式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{Pd}_e\text{O}_f$ の下付き文字eで表されるPdの最終的な相対原子量は0.001~0.1の間である。

【0057】

使用されるPd化合物の性質は、ハロゲンを含まないものでなければならない。1つの有用なPd成分は、式 $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}](\text{NO}_3)_2$ によって化学的に表されるテトラアミンPd硝酸塩である。

【0058】

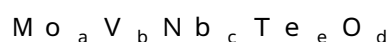
第2の混合物に対して第2のか焼を行う前に、この生成物を当該技術分野で知られている任意の方法を用いて乾燥させてよく、空気乾燥、真空乾燥、凍結乾燥、およびオープン乾燥が挙げられるが、これらに限定されない。

【0059】

第2のか焼は、所定の条件の下で実施され、第1のか焼に適用可能な制限と同じ制限に従う。得られた第2の不溶性材料は、第2の閉容器から回収され、触媒に曝される唯一の大気成分が酸素およびエタンである条件を用いて、ODHの触媒として直接使用することができる。酸素とエタンの比およびODHプロセスに使用される温度は、爆発上限が引き起こされないようなものである。この触媒を使用して窒素または他の不活性ガスまたは水との反応物の希釈がないODHを実施する能力は、過剰の酸素または望ましくない副生成物の全ての除去のための高価な下流プロセスが必要でないか又は本質的に限定されるので、商業的な利点を与える。

【0060】

いくつかの実施形態において、触媒は、式：



10

20

30

40

50

を有し、
式中：

- a は、0.75 ~ 1.25、好ましくは0.90 ~ 1.10であり、
b は、0.1 ~ 0.5、好ましくは0.25 ~ 0.4であり、
c は、0.1 ~ 0.5、好ましくは0.1 ~ 0.35であり、
e は、0.1 ~ 0.35、好ましくは0.1 ~ 0.3であり、そして
d は、混合酸化物触媒の価数状態を満たす数である。

【0061】

上記MoVNbTeMeO型触媒は不均一である。これらは、アモルファス相および結晶相を有する。結晶相の構造および含量は、最終のか焼（すなわち、触媒前駆体処理）の
10
前に触媒を過酸化水素で処理することによって影響され得る。このような処理の後、触媒の結晶相は次式を有する：

$$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.25-0.35}\text{Te}_{0.10-0.20}\text{Nb}_{0.15-0.19}\text{O}_d$$

ここで、d は酸化物の価数を満たす数である。

いくつかの実施形態では、結晶相の少なくとも75重量%が、XRDによって決定される前記の式を有する。他の実施形態では、結晶相の少なくとも85重量%が、XRDによって決定される前記式を有する。

【0062】

担体

固定床用触媒のための担体は、二酸化ケイ素、溶融二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、
20
二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、二酸化トリウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化スズ、二酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化ホウ素、炭化ホウ素、酸化イットリウム、ケイ酸アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素及びこれらの混合物からなる群から選択される、酸化物、二酸化物、窒化物、炭化物から形成されるセラミック前駆体であってよい。典型的には、担体の熱伝導率は、反応温度制御限界内で50W/mK未満、好ましくは30W/mK未満である。

【0063】

一実施形態では、固定床のための担体は、酸化的脱水素化触媒の場合、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、あるいは $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、あるいは $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の低い表面積を有してよい。このような担体は、圧縮成形によって調製することができる。より高い圧力では、
30
セラミック前駆体内の隙間は圧縮されて崩壊する。担体前駆体上に及ぼされる圧力に依存して、担体の表面積は、約 $20 \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。

【0064】

この低い表面積の担体は、球体、リング、サドル状など、いずれの従来の形状であって
もよい。

【0065】

使用前に（すなわち触媒を添加する前に）担体を乾燥させることが重要である。一般に、担体は、少なくとも200 の温度で24時間まで、典型的には500 から800 の温度で約2 ~ 20時間、好ましくは4 ~ 10時間加熱することができる。得られる担体
40
は、吸着水を含まず、担体に対して約 $0.1 \sim 5\text{ mmol/g}$ 、好ましくは担体に対して $0.5 \sim 3\text{ mmol/g}$ の表面ヒドロキシル含量を有するべきである。

【0066】

シリカ上のヒドロキシル基の量は、J. B. Peri and A. L. Hensley, Jr., in J. Phys. Chem., 72(8), 2926, 1968に開示されている方法によって測定することができ、この文献の内容全体は、参照のため本明細書に組み入れられる。

【0067】

次いで、固定床触媒用の乾燥した担体を、圧縮成形によって必要な形状に圧縮することができる。担体の粒子サイズに依存して、これを圧縮部分の形状を保持するために不活性結合剤と組み合わせることができる。

10

20

30

40

50

【0068】

装填量 (loadings)

典型的には、固定床触媒のための担体上の触媒装填量は、前記触媒の1～30重量%、典型的には5～20重量%、好ましくは8～15重量%を与え、また、前記担体の99～70重量%、典型的には80～95重量%、好ましくは85～92重量%を与える。熱放散性粒子は担体とは異なる。

【0069】

触媒は、任意の数の方法で担体に添加することができる。例えば、触媒は、水性スラリーから、含浸、洗浄被覆、はけ塗りまたは噴霧によって低表面積担体の表面の1つの上に堆積させることができる。触媒はまた、スラリーから、セラミック前駆体（例えば、アルミナ）と共沈させて、低表面積担持触媒を形成することもできる。

【0070】

固定床のための熱放散性粒子

固定床用の熱放散性粒子は、本反応についての制御上限温度を、少なくとも30℃上回る、いくつかの実施形態では少なくとも250℃上回る、さらなる実施形態では少なくとも500℃上回る融点を有し、0.5から75mmの範囲、いくつかの実施形態では0.5から15mmの範囲、さらなる実施形態では0.5から8mmの範囲、望ましくは0.5から5mmの範囲の粒子サイズ、および、反応温度制御限界内で30W/mK（ワット/メートルケルビン）より大きい熱伝導率を有する1種以上の非触媒不活性粒子を含む。いくつかの実施形態では、粒子は、反応温度制御限界内で50W/mK（ワット/メートルケルビン）より大きい熱伝導率を有する金属合金および化合物である。いくつかの適切な金属としては、銀、銅、金、アルミニウム、鋼、ステンレス鋼、モリブデン、およびタングステンが挙げられる。

【0071】

熱放散粒子は、典型的には約1～15mmの粒子サイズを有することができる。いくつかの実施形態では、粒子サイズは約1mm～約8mmであってもよい。熱放散性粒子は、固定床の全重量に対して5～95重量%、いくつかの実施形態では30～70重量%、他の実施形態では45～60重量%の量で固定床に添加することができる。

【0072】

プロセス

本発明は、任意の固定床発熱反応で使用するすることができる。いくつかの実施形態では、固定床反応器は管状反応器であり、さらなる実施形態では、固定床反応器はシェル内の複数のチューブを含んでなる（例えばシェルおよびチューブ熱交換器タイプの構造）。さらなる実施形態では、固定床反応器は、直列および/または並列の複数のシェルを含むことができる。これらの反応は、分解、異性化、酸化的脱水素化を含む脱水素化、酸化的カップリングを含む水素転移、および炭化水素の脱硫のうちの1種以上を含み得る。

【0073】

典型的には、これらの反応は、触媒の存在下で約80～21,000kPa（約12～3000psi）の圧力で約200～約850℃の温度で行われる。炭化水素流は、C₁～C₂₀の脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素を含む広範囲の化合物を含有することができる。

【0074】

いくつかの実施形態において、反応は、脂肪族炭化水素、典型的にはC₁～C₄脂肪族炭化水素、特にメタンの酸化的カップリングおよびC₂～C₄脂肪族炭化水素の酸化的脱水素化である。そのような反応は、炭化水素、いくつかの実施形態では、メタンまたはエタンと酸素との70：30～95：5の体積比の混合供給物を用いて、420℃未満の温度で、ガス時空間速度が280hr⁻¹以上、いくつかの実施形態では1000hr⁻¹以上、いくつかの実施形態では2000hr⁻¹以上、圧力80～1000kPa（0.8～1.2気圧）で行うことができる。典型的には、このプロセスは、約50～約100%、典型的には約75～98%の全転化率を有し、エチレンに対する選択率が90%以上、あ

る場合には 95% 以上、さらなる実施形態では 98% 以上であってよい。ある場合には、制御上限温度が、約 400 未満、いくつかの実施形態では 385 未満である。

【0075】

得られた生成物流を処理して、酢酸などの共生成物を含む可能性のある生成物流の残りからエチレンを分離し、未反応原料を反応器に再循環させる。

【0076】

さらに、生成物流は、一般に累積的に 10 重量% 未満、好ましくは 2 重量% 未満の範囲の二酸化炭素および一酸化炭素および酢酸の低い含有量を有するべきである。

【0077】

酸化脱素化について、4 つまでの競争的な反応がある。

10

反応 1: $C_2H_6 + 0.5 O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ($\Delta H_1 = -105 \text{ kJ/mol } C_2H_6$)

反応 2: $C_2H_6 + 2.5 O_2 \rightarrow 2 CO + 3 H_2O$ ($\Delta H_2 = -862 \text{ kJ/mol } C_2H_6$)

反応 3: $C_2H_6 + 3.5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ ($\Delta H_3 = -1430 \text{ kJ/mol } C_2H_6$)

反応 4: $C_2H_6 + 1.5 O_2 \rightarrow C_2H_2O_2 + H_2O$ ($\Delta H_4 = -591 \text{ kJ/mol } C_2H_6$)

【0078】

温度/熱制御の観点から、触媒が優先的に反応 1 に至る場合、熱暴走の可能性がより低い。

20

【0079】

供給物および副生成物は、生成物流から分離する必要があり得る。いくつかのプロセスは、いわゆる希釈エチレン流を使用してもよい。例えば、生成物流があまり多くのエタンを含有しない場合、例えば約 15 体積% 未満の場合、その生成物流は、更なる精製なしに、気相、スラリー又は溶液反応器のような重合反応器に直接供給することができる。

【0080】

最も一般的な分離技術は、極低温 C_2 スプリッタを使用することであろう。吸着（油、イオン性液体およびゼオライト）を含む他の既知のエチレン/エタン分離技術も使用することができる。

30

【0081】

ここからは、以下の非限定的な例により本発明を解説する。

【0082】

これらの例では、上述した水熱プロセスにより触媒を調製した。

【0083】

その触媒は、XRD によって決定される以下の実験式を有していた。

$(Mo_{0.1}V_{0.36}Te_{0.12}Nb_{0.12})O_{4.57}$

【0084】

比較例では、触媒を過酸化水素で処理しなかった。例 1 では、サンプルは、過酸化物で処理した 5 つの触媒サンプルの混合物を含む。比較例の触媒は、供給物を CO_2 に酸化する性向がわずかに高い。

40

【0085】

これらの例では、使用した固定床反応器ユニットを図 1 に模式的に示す。反応器は、外径 2 mm (3/4 インチ) および長さ 117 cm (46 インチ) の固定床ステンレス鋼管反応器であった。反応器は、セラミック断熱材で封止された電気炉内にある。反応器には番号 1 から 7 で示される 7 つの熱電対がある。反応器のその区域の温度をモニタリングするために熱電対が使用される。熱電対 3 および 4 は、反応器床の加熱を制御するためにも使用される。供給物は、反応器の上部から下部に流れる。入口には、反応器内の空気のドラフトを防止するためのセラミックカップ 8 がある。セラミックカップの下には、石英ウールの層 9 がある。石英ウールの層の下には、触媒的に不活性な石英粉末の層がある。石

50

英粉末の下に触媒および希釈剤を含む固定床 10 がある。固定床の下には、石英粉末の層 11、石英ウールの層 12 およびセラミックカップ 13 がある。固定床の出口には、生成物流の組成を決定するガス分析器があった。固定床は、28.83 g の触媒および 3.85 g の希釈剤を含んでいた（全床の 11.7 重量％が希釈剤であり、総重量 32.86 g）。GHSV は 2685 hr^{-1} であり、圧力は周囲圧力であった。

【0086】

これらの例について、その床の温度は、熱電対 2、3 および 4 から得られた温度の平均値として把握された。供給物流は、その床と同じ温度を有すると想定された。これらの反応の全体的な熱放出を計算するために、上記温度条件を用い、Aspen Plus シミュレーションを用いて、化学量論的な反応ブロックを操作した。

10

【0087】

比較例

この例の熱放散性粒子は、568 マイクロメートルの平均粒子サイズを有する石英粒子であった。反応温度（床の温度）は 355 に上昇し、次いで熱反応に暴走が起こった。

【0088】

エチレンへの全体的な転化率は 19 % であり、エチレンに対する選択率は 93 % であった。これらの反応の計算された熱負荷は、 -26.28 kJ/hr の熱放出であると計算された。この時点で、生成物流中の酸素含有量が急に低下し、急速な熱反応の暴走が始まった。反応を窒素でクエンチした。

20

【0089】

例 1

熱放散性粒子は、568 マイクロメートルの平均粒子サイズを有する 316 ステンレス鋼粒子であった。希釈剤の重量％は例 1 について同じであった。鋼が石英より密度が高いため、これは床中の希釈剤の体積％をより少なくした。これらの条件は熱暴走に向かう傾向があると考えられていた。反応器を操作して全体の転化率を 19 %、エチレン選択率を 89 % に維持した。計算された全反応熱は -31.13 kJ/hr であった。床の温度は 372 に上昇した。暴走反応は観察されなかった。ステンレス鋼の希釈剤は、反応を制御するために反応器の壁を介してより良好な熱の放出を可能にした。

【0090】

例 1 は、床温度が 372 を上回って上昇しなかったことを示しているが、比較例では床温度は 355 に近づき、続いて熱反応が暴走した。例 1 は、反応熱における消散を示す。

30

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明は、酸化的脱水素化反応から発生した熱を制御／放散させるのに役立つ。

なお、本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおり要約される。

〔態様 1〕

担持触媒を含む固定床の存在下で発熱反応を行う方法であって、改善が、粒子の触媒床の全重量に対して 5 ~ 90 重量％の、当該反応の制御上限温度を少なくとも 30 上回る融点と、1 mm ~ 15 mm までの粒子サイズと、反応温度制御限界内で 50 W/mK （ワット／メートルケルビン）より大きい熱伝導率とを有する 1 種以上の不活性な非触媒熱放散性粒子を、固定床に組み込むことを含む上記方法。

40

〔態様 2〕

前記粒子が、反応温度制御限界内で 150 W/mK （ワット／メートルケルビン）より大きい熱伝導率を有する、金属合金、および化合物である、請求項 1 に記載の方法。

〔態様 3〕

前記粒子が、銀、銅、金、鋼、ステンレス鋼、モリブデン、およびタングステンを含む、請求項 2 に記載の方法。

〔態様 4〕

前記反応が、炭化水素の分解、異性化、脱水素化、水素転移、および脱硫、またはその

50

他の発熱反応のうちの１種または２種以上を包含する、請求項３に記載の方法。

[態様５]

前記粒子が金属である、請求項４に記載の方法。

[態様６]

前記粒子が $0.5 \sim 0.75$ mm のサイズを有する、請求項５に記載の方法。

[態様７]

前記方法が、１種以上の $C_1 \sim C_4$ 炭化水素の酸化的カップリングである、請求項６に記載の方法。

[態様８]

前記方法が、１種以上の $C_2 \sim C_4$ 炭化水素の酸化的脱水素化である、請求項６に記載の方法。

10

[態様９]

エタンと酸素との体積比が $70 : 30 \sim 95 : 5$ の混合供給物を用いて、 420 未満の温度で、 280 hr^{-1} 以上のガス時空間速度で、 $0.8 \sim 1.02$ 気圧 ($80 \sim 100$ kPa) の圧力で行われる、請求項８に記載の方法。

[態様１０]

90% 以上のエタン転化率を有する、請求項９に記載の方法。

[態様１１]

前記ガス時空間速度が 280 hr^{-1} 以上である、請求項１０に記載の方法。

[態様１２]

前記温度が 400 未満である、請求項１１に記載の方法。

20

[態様１３]

前記触媒が、実験式 $Mo_g V_h Te_i Nb_j Pd_k O_l$ を有し：式中、 g 、 h 、 i 、 j 、 k および l はそれぞれ元素 Mo 、 V 、 Te 、 Nb 、 Pd および O の相対原子量であり、 $g = 1$ の場合、 h は $0.01 \sim 1.0$ の範囲であり、 i は $0.01 \sim 1.0$ の範囲であり、 j は $0.01 \sim 1$ の範囲であり、 $0.001 < k \leq 0.10$ であり、 l は他の元素の酸化状態に依存する、請求項１２に記載の方法。

[態様１４]

前記触媒が、実験式 $V_x Mo_y Nb_z Te_m Me_n O_p$ を有し：

式中、

Me は、 Ta 、 Ti 、 W 、 Hf 、 Zr 、 Sb およびこれらの混合物からなる群から選択される金属であり；

30

x は $0.1 \sim 3$ であり、但し、 Me が存在しない場合、 x は 0.5 より大きく；

y は $0.5 \sim 1.5$ であり；

z は $0.001 \sim 3$ であり；

m は $0.001 \sim 5$ であり；

n は $0 \sim 2$ であり；

p は混合酸化物触媒の価数状態を満足する数である、

請求項１２に記載の方法。

[態様１５]

前記触媒の結晶相が、式： $Mo_{1.0} V_{0.25 \sim 0.35} Te_{0.10 \sim 0.20} Nb_{0.15 \sim 0.19} O_d$ を有し、式中、 d は前記酸化物の価数状態を満足する数である、請求項１２に記載の方法。

40

[態様１６]

前記触媒の結晶相において、式 $(TeO)_{0.39} (Mo_{3.52} V_{1.06} Nb_{0.42}) O_{1.4}$ を有する相の量が XRD による測定で 75 重量% を上回る、請求項１５に記載の方法。

[態様１７]

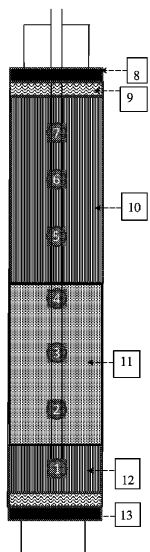
前記触媒の結晶相において、式 $(TeO)_{0.39} (Mo_{3.52} V_{1.06} Nb_{0.42}) O_{1.4}$ を有する相の量が XRD による測定で 85 重量% を上回る、請求項１６に記載の方法。

50

載の方法。

【図 1】

FIGURE 1



フロントページの続き

(72)発明者 グッダーズニア、シャーイン
カナダ国、アルバータ、カルガリー、トゥエルフス アヴェニュー エヌダブリュ 1118、ス
ウィート 1603

(72)発明者 セラルル、カマル
カナダ国、アルバータ、カルガリー、シルヴァーソーン ウェイ エヌダブリュ 123

審査官 中村 泰三

(56)参考文献 特開昭56-092828(JP,A)
特開2006-150357(JP,A)
特表平03-503504(JP,A)
特表2015-516952(JP,A)
特開平03-165831(JP,A)
特開2003-001094(JP,A)
特開2010-077087(JP,A)
国際公開第2015/013644(WO,A1)
国際公開第2015/075597(WO,A1)
特開2002-159857(JP,A)
特表2008-528683(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0016171(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 8/02
B01J 23/648、27/057
C07B 61/00
C07C 5/48
C07C 11/04