

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成18年7月20日(2006.7.20)

【公開番号】特開2006-142295(P2006-142295A)

【公開日】平成18年6月8日(2006.6.8)

【年通号数】公開・登録公報2006-022

【出願番号】特願2005-332699(P2005-332699)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/42 (2006.01)

B 0 1 J 23/44 (2006.01)

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

B 0 1 J 29/44 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/42 Z

B 0 1 J 23/44 Z

B 0 1 J 23/46 Z

B 0 1 J 29/44 Z

B 0 1 J 37/02 1 0 1 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成18年5月19日(2006.5.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

火炎温度および短接触時間において、アルカンをそれらの対応するアルケンに転化させるための少なくとも1つのクラッキング触媒、および、対応するアルケンを、火炎温度および短接触時間において、これらに限定されないが、たとえば、飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸を含むそれらの対応する酸素化生成物に更に転化させるための少なくとも1つの酸化触媒、を含む多段触媒系であって、

少なくとも1つの酸化触媒が、(a) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(b) 金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1～3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を、(c) 金属Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Nb、Ta、V、Zn、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、含有し、ここで触媒が金属酸化物担体上に含浸されている多段触媒系。

【請求項2】

(a) 火炎温度および短接触時間における、少なくとも1つのスチームクラッキング触媒を含有する第一触媒層、

(b) (i) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(ii) 金属

B i、I n、M g、P、S b、Z r、第 1 ～ 3 族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも 1 つの調節剤を、(i i i) 金属 C d、C o、C r、C u、F e、M n、N i、N b、T a、V、Z n、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも 1 つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、更に含有する第二触媒層、

(ここで第一層の触媒は金属酸化物担体上に含浸されている)、ならびに

(c) 金属 M o、F e、P、V およびこれらの組合せを含む少なくとも 1 つの金属酸化物を含有する第三触媒層を含み、

ここで第三層の触媒が、金属酸化物担体上に含浸されており、第二触媒層から下流に配置され、第一触媒層から更に下流に配置されており、その対応するアルカンからの不飽和カルボン酸の総合収率を増加させる多段触媒床。

【請求項 3】

(a) 火炎温度および短接触時間における、少なくとも 1 つのスチームクラッキング触媒を含有する第一触媒層、

(b) (i) A g、A u、I r、N i、P d、P t、R h、R u、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属、ならびに (i i) 金属 B i、I n、M g、P、S b、Z r、第 1 ～ 3 族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも 1 つの調節剤を、(i i i) 金属 C d、C o、C r、C u、F e、M n、N i、N b、T a、V、Z n、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも 1 つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、更に含有する第二触媒層、

(第一触媒層は、アルケンを、その対応する飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸に転化させるために累積的に有効であり、

ここで第一層の触媒は金属酸化物担体上に含浸されている)、ならびに

(c) 飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸を、アルデヒドの存在下でその対応するより高級の類似体不飽和カルボン酸に、アルコールの存在下でその対応する不飽和カルボン酸のエステルに、ホルムアルデヒドおよびアルコールの両方の存在下でその対応する不飽和カルボン酸のより高級の類似体エステルに転化させるために累積的に有効である第三触媒層

を含有する多段触媒床。

【請求項 4】

プロパン、ブタンおよびイソブタンから選択されるアルカン、ならびに空気の気相混合物が、火炎温度および短接触時間において、スチームクラッキング触媒系とこの混合物を接触させて、プロピレン、ブチレンおよびイソブチレンから選択される対応するアルケンに転化され、さらにこの対応するアルケンを、火炎温度で、触媒 (a) および (b) を含む短接触時間リアクターで転化させる、請求項 1 記載の多段触媒系の使用方法。

【請求項 5】

プロパンおよびブタンから選択されるアルカン、ならびに空気の気相混合物が、火炎温度および短接触時間において触媒 (a) を含むスチームクラッキング触媒系と、さらに、短接触時間において触媒 (b) および (c) を含む別の酸化触媒系と、この混合物を接触させて、アルケン、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸およびこれらの組合せから選択される対応する C₃ および C₄ 生成物に累積的に転化される、請求項 2 記載の多段触媒床の使用方法。

【請求項 6】

対応するアルカンからアルケンを調製する多段方法であって、以下の行程：

(a) 気体状アルカンの 5 ～ 30 重量 % および化学量論的量の分子酸素を組み合わせ、アルカンを、二酸化炭素およびスチームの形態の水蒸気に完全に酸化する工程、

(b) スチームおよびアルカンの残りの量を、スチームおよび二酸化炭素と組み合わせ、それを 1 以上のスチームクラッキング触媒と接触させる工程、

(c)(b)から発生した対応するアルケンおよび分子酸素を、短接触時間リアクターにおいて転化させる工程

(リアクターは、(1) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(2) 金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1～3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を含む触媒系を含み、

触媒系は、気体状アルカンをその対応する気体状アルケンに転化させる際に累積的に有効である)

を含み、

リアクターを、700 ～ 1000 の温度で、100ミリ秒以下のリアクター滞留時間で運転する、多段方法。

【請求項7】

対応するアルカンから不飽和カルボン酸を調製する多段方法であって、以下の行程：

(a) 気体状アルカンの5～30重量%および化学量論的量の分子酸素を通過させ、アルカン、二酸化炭素およびスチームの形態の水蒸気に完全に酸化する工程、

(b) スチームおよびアルカンの残りの量を、スチームおよび二酸化炭素と組み合わせ、それを1以上のスチームクラッキング触媒と接触させる工程、ならびに

(c)(b)から発生した対応するアルケンおよび分子酸素を、短接触時間リアクターにおいて接触的に転化させる工程、

(リアクターは、

(1)(i) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(ii) 金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1～3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を、(iii) 金属Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Nb、Ta、V、Zn、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせまたは組み合わせずに、含有する第一触媒層、

(ここで第一層の触媒は、金属酸化物担体上に含浸されている)、ならびに

(2) 金属Mo、Fe、P、Vおよびこれらの組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物を含有する第二触媒層

を含有する混合触媒床を含み、

混合床触媒は、気体状アルケンをその対応する気体状不飽和カルボン酸に転化させる際に累積的に有効である)

を含み、

第二触媒層は、第一触媒層から下流の一定の距離に分離され、さらに

リアクターを、500 ～ 1000 の温度で、100ミリ秒以下のリアクター滞留時間で運転し、さらに

1以上のクラッキング触媒が、短接触時間リアクターから上流の一定の距離に分離される、多段方法。

【請求項8】

対応するアルカンから不飽和カルボン酸を調製する多段方法であって、以下の工程：

(a) 気体状アルカンの5～30重量%および化学量論的量の分子酸素を通過させ、アルカン、二酸化炭素およびスチームの形態の水蒸気に完全に酸化する工程、

(b) スチームおよびアルカンの残りの量を、スチームおよび二酸化炭素と組み合わせ、それを1以上のスチームクラッキング触媒と接触させる工程、

(c)(b)から発生した対応するアルケンおよび分子酸素を、短接触時間リアクターにおいて接触的に転化させる工程、

(リアクターは、少なくとも1つの触媒帯域を含有する混合触媒床を含み、

第一触媒帯域は、更に、(1) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これ

らの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(2)金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1~3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を、(3)金属Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Nb、Ta、V、Zn、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、含有し、

触媒は、対応する気体状アルケンを、対応する気体状不飽和カルボン酸および飽和カルボン酸を含む気体流に転化させる)、ならびに

(d) 気体流を、金属酸化物担体上に含浸させた触媒を含有する第二触媒帯域に通過させる工程、

(触媒は、金属Mo、Fe、P、Vおよびこれらの組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物を含み、

触媒帯域は、気体状飽和カルボン酸をその対応する気体状不飽和カルボン酸に転化させる際に累積的に有効である)

を含み、

1以上のクラッキング触媒は、短接触時間リアクターを含有する第一および第二触媒帯域への気体流の流れの方向に対して上流の一定の距離に分離され、

第一触媒帯域を、リアクターを通過する気体流の流れの方向に対して第二触媒帯域の上流に配置し、

第一触媒帯域を、500 ~ 1000 の温度で、100ミリ秒以下の第一反応帯域滞留時間で運転し、

第二触媒帯域を、300 ~ 400 の温度で、100ミリ秒以下の第二反応帯域滞留時間で運転し、

アルケンの気体流を、一回通過でリアクターに通過させ、または任意の未反応アルケンリアクターに入るアルケンの気体流の中に戻し再循環させ、さらに任意の飽和カルボン酸を第二触媒帯域の中に戻し再循環させて、不飽和カルボン酸の総合収率を増加させる、多段方法。

【請求項9】

アルカンを、それらの対応する不飽和カルボン酸のエステルに転化させる多段方法であって、以下の行程:

(a) 気体状アルカンの5~30重量%および化学量論的量の分子酸素を通過させ、アルカン、二酸化炭素およびスチームの形態の水蒸気に完全に酸化する工程、

(b) スチームおよびアルカンの残りの量を、スチームおよび二酸化炭素と組み合わせ、それを1以上のスチームクラッキング触媒と接触させる工程、ならびに

(c) (b)から発生した対応するアルケンおよび分子酸素を、短接触時間リアクターにおいて接触的に転化させる工程、

(リアクターは、

(1) (i) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(ii) 金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1~3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を、(iii) 金属Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Nb、Ta、V、Zn、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、含有する第一触媒層、

(第一触媒層は、気体状アルカンをその対応する気体状不飽和カルボン酸に転化させる際に累積的に有効であり、

第一層の触媒は金属酸化物担体上に含浸されている)、ならびに

(2) 気体状不飽和カルボン酸をその対応する気体状エステルに転化させる際に累積的に有効である1以上の触媒を含有する第二触媒層を含む混合触媒床を含む)

を含み、

第二触媒層は、第一触媒層から下流に一定の距離に分離され、

リアクターを、500 ～ 1000 の温度で、100ミリ秒以下のリアクター滞留時間で運転し、

1以上のクラッキング触媒は、短接触時間リアクターへの反応体の気体流の流れに対して上流の一定の距離に分離される、多段方法。

【請求項10】

アルカンを、それらの対応する不飽和カルボン酸のエステルに転化させる多段方法であって、以下の行程：

(a) 気体状アルカンの5～30重量%および化学量論的量の分子酸素を通過させ、アルカン、二酸化炭素およびスチームの形態の水蒸気に完全に酸化する工程、

(b) スチームおよびアルカンの残りの量を、スチームおよび二酸化炭素と組み合わせ、それを1以上のスチームクラッキング触媒と接触させる工程、

(c) (b)から発生した対応するアルケンおよび分子酸素を、短接触時間リアクターにおいて接触的に転化させる工程、

(リアクターは、少なくとも1つの触媒帯域を含有する混合触媒床を含み、

第一触媒帯域は、更に、(1) Ag、Au、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Ru、これらの合金およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの金属、ならびに(2) 金属Bi、In、Mg、P、Sb、Zr、第1～3族金属、ランタニド金属およびこれらの組合せを含む金属酸化物の群から選択される少なくとも1つの調節剤を、(3) 金属Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Nb、Ta、V、Zn、これらの二成分組合せ、これらの三成分組合せおよびこれらのより高次の組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物と組み合わせるまたは組み合わせずに、含有し、

触媒は、対応する気体状アルケンを、対応する気体状不飽和カルボン酸および飽和カルボン酸を含む気体流に転化させる)

(d) この気体流を、金属酸化物担体上に含浸されている触媒を含有する第二触媒帯域に通過させる工程、

(触媒は、金属Mo、Fe、P、Vおよびこれらの組合せを含む少なくとも1つの金属酸化物を含み、

触媒帯域は気体状飽和カルボン酸をその対応する気体状不飽和カルボン酸に転化させる際に累積的に有効である)、ならびに

(e) アルコールを含む第二気体流をリアクターに通過させる工程

を含み、

1以上のクラッキング触媒は、短接触時間リアクターを含む第一および第二反応帯域内の第一および第二触媒への気体流の流れの方向に対して上流の一定の距離に分離され、

リアクターは、アルケンを、その対応する不飽和カルボン酸とアルコールのエステルに転化させるために累積的に有効な1以上の酸化触媒を含み、

1以上の酸化触媒は、アルカンをその対応する不飽和カルボン酸に転化させるために有効な第一触媒系、およびエチレン性不飽和カルボン酸をアルコールの存在下で、その対応するエチレン性不飽和カルボン酸とアルコールのエステルに転化させるために有効な第二触媒を含み、

第一触媒を第一反応帯域内に配置し、

第二触媒を第二反応帯域内に配置し、

第一反応帯域は、リアクターを通過する第一気体流の流れの方向に対して第二反応帯域の上流に配置され、

第二気体流を、第一反応帯域と第二反応帯域との中間でリアクターに供給し、

第一反応帯域を、500 ～ 1000 の温度で、100ミリ秒以下の第一反応帯域滞留時間で運転し、

第二反応帯域を、300 ～ 400 の温度で、100ミリ秒以下の第二反応帯域滞留時間で運転する、多段方法。