

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028700 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 5/48 (2006.01) C07C 45/33 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065617
- (22) 国際出願日: 2008年8月25日 (25.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-223819 2007年8月30日 (30.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目1番1号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島章能 (NAKA-
JIMA, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒6550038 兵庫県神戸市垂水
区星陵台4丁目3-45-804 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人小田島特許事務所 (PATENT
PROFESSION CORPORATION ODAJIMA PATENT
OFFICE); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番
15号 日本自転車会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR OXIDATIVELY DEHYDROGENATING ALKANE

(54) 発明の名称: アルカンの酸化脱水素方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for oxidatively dehydrogenating an alkane in vapor phase, which is characterized in that an alkane is subjected to a vapor-phase oxidative dehydrogenation using two or more kinds of catalysts. Examples of the two or more kinds of catalysts may include vanadium-magnesium catalysts and cobalt-molybdenum catalysts. A mixture of a vanadium-magnesium catalyst and a cobalt-molybdenum catalyst may be used in a preferable embodiment of the present invention. By using a plurality of catalysts, the conversion rate of alkane is increased than the cases wherein a single catalyst is used. Particularly, by adequately changing combination and placement order of the catalysts, an excellent effect can be attained. In this vapor-phase oxidative dehydrogenation reaction, an oxygen-containing hydrocarbon compound and an unsaturated acid can be obtained at the same time in addition to an olefin.

(57) 要約: 本発明は、二種以上の触媒を用いてアルカンを気相酸化脱水素することを特徴とするアルカンの気相酸化脱水素方法を提供する。当該二種以上触媒の例としては、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒が挙げられる。その好ましい使用形態の一つの例は、バナジウム・マグネシウム系触媒とコバルト・モリブデン系触媒との混合物である。本発明に従って複数の触媒を用いることにより、単独の触媒を用いるよりも、アルカンの高い転化率が得られ、特に触媒の組み合わせおよび設置順序を適宜変更することにより、更に優れた効果を奏することができる。この気相酸化脱水素反応においては、また、オレフィンの他、含酸素炭化水素化合物および不飽和酸も同時に得ることができる。

WO 2009/028700 A1

明細書

アルカンの酸化脱水素方法

技術分野

- 5 本発明は、アルカンの気相酸化脱水素方法、より詳しくは、アルカン酸化脱水素用触媒を用いてアルカンからオレフィンを製造する方法に関する。特に、本発明は、炭素数3～5の低級アルカンを気相酸化脱水素して対応するオレフィンを製造するに好適な触媒、及びこの触媒を用いて炭素数3～5の低級アルカンを分子状酸素により気相酸化脱水素して高収率で対応するオレフィンを製造する方法に関する。
- 10 また本発明は、炭素数3～5の低級アルカンを気相酸化脱水素して得られたオレフィンから、対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法に関する。

背景技術

- 低級オレフィン、特にプロピレンの製造方法として、近年、低級アルカンの単純脱水素プロセスが工業化されている。しかし、このプロセスは、平衡の制約から、高収率を得ることが困難であり、かつ高温を要するという本質的な問題を抱えている。このプロセスは、さらに、炭化物析出による短時間での触媒劣化が避けられず、スイッチコンバーターを使用するなどして頻繁に触媒の再生を行う必要があるため、プラント建設費やユーティリティ費用が高く、立地条件によっては経済的に成り立たず、現時点での実用化は限られている。
- 15 一方、平衡の制約がない酸化脱水素により、低級アルカンから低級オレフィンを製造する試みはかなり以前から行われており、種々の触媒系が提案されている。例えばCo-Mo酸化物系触媒（米国特許第4,131,631号および特表2002-503628号）、V-Mg酸化物系触媒（米国特許第4,777,319号）、Ni-Mo酸化物系触媒（欧州特許第379,433A1号）、CeO₂/CeF₃系触媒（中国特許第1,073,893A号）、Mg-Mo酸化物系触媒 [Neftekimiya (1990), 30(2), 207-210]、V₂O₅/Nb₂O₅系触媒 [J. Chem. Commun. (1991), (8), 558-9]、希土類バナデート系触媒 [Catal. Letter (1996), 37, (3, 4), 241-6]などが知られている。
- 25

しかし、これら公知の触媒は肝心の酸化脱水素性能がいずれも非常に低いレベルにあり、工業化にははるかに及ばない状況にある。

- また、特開平 8-245494 号には、プロパンの脱水素によって得られたプロピレンを更に酸化してアクリル酸を製造する方法についての開示が見られるが、プロパンを
- 5 脱水素した際に生成する水を反応ガスから除去する必要がある。一方、低級アルカン、特にプロパン、からアクロレインおよび／またはアクリル酸を製造する方法が、特開平 10-045643 号などに開示されているが、これら公知方法は目的生成物の収量が非常に低く、触媒を含めたプロセスの改良が必要である。

発明の開示

- 10 従って、本発明の目的は、低級アルカンを分子状酸素により気相酸化脱水素して対応するオレフィンを高収率で製造することが出来る酸化脱水素用触媒、およびこの触媒を用いて低級アルカンから高収率で対応するオレフィンを製造する方法、を提供することにある。

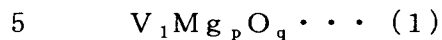
- 本発明者は、アルカンを分子状酸素により気相酸化脱水素して対応するオレフィンを
- 15 高収率で製造することが出来るに好適な触媒について鋭意研究の結果、二種以上の触媒を用いてアルカンを分子状酸素により気相酸化脱水素することを特徴とするアルカンの気相酸化脱水素方法を見出した。このような本発明の方法によれば、低級アルカンから水を副生することなしに対応するオレフィンを製造することができる。本発明の方法によれば、また、複数の触媒を用いる結果として、アルカンの高い転化率を得ることが
- 20 ができ、特に、触媒の組み合わせ、設置順序などを適宜に変更することにより、更に優れた効果を奏することも可能である。本発明の方法によれば、更に、気相酸化脱水素反応において、オレフィンの他、含酸素炭化水素化合物および不飽和酸を同時に得ることもできる。

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明において使用される二種以上の触媒としては、少なくともバナジウム・マグネシウム系触媒とコバルト・モリブデン系触媒との組み合わせが好ましい。その使用形態としては、(1) バナジウム・マグネシウム系触媒とコバルト・モリブデン系触媒との混合物を使用すること、(2) 原料ガスの流れに対して前段にバナジウム・マグネシウム系触媒を設置し、後段にコバルト・モリブデン系触媒を設置すること、および(3)

バナジウム・マグネシウム系触媒をコバルト・モリブデン系触媒の表層部に設置すること、が好ましい。

本発明で好適に使用されるバナジウム・マグネシウム系触媒は、下記一般式（１）で示される組成を有する酸化物である。



ここで、Vはバナジウム、Mgはマグネシウム、そしてOは酸素をそれぞれ表し、pおよびqは、それぞれバナジウムを１としたときのマグネシウムおよび酸素の原子比を表し、pは好ましくは0.5～1.0であり、更に好ましくは1.0～5.0であり、そしてqはバナジウムおよびマグネシウムの価数により決定される数値である。

- 10 当該バナジウム・マグネシウム系触媒は、酸化バナジウムと酸化マグネシウムとの混合物であっても良いが、結晶性の高い複合酸化物であっても、また結晶性の低いアモルファスなものであっても良い。好ましくは、アモルファスなものである。また当該触媒には、性能向上に有効な添加物を添加することもできる。

- 15 上記触媒の調製に用いられるVおよびMgの原料には特に制限はなく、各々の硝酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、酢酸塩、酸素酸、酸素酸アンモニウム塩などを使用することが出来る。これらの原料を各々の成分量が所定量になるように配合したのち、後述する方法により触媒を調製することができる。

- 本発明にかかる触媒は、耐火性無機担体に担持して用いることができる。かかる担持触媒は触媒の活性向上および物理的耐久性向上の点で好ましい。耐火性無機担体として
20 は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニアなどのような、この種の触媒の調製に一般に用いられているものを用いることが出来る。当該バナジウム・マグネシウム系触媒を担持するときの担持量は、当該耐火性無機酸化物に対して5～90重量%、好ましくは10～80重量%である。

- 25 当該バナジウム・マグネシウム系触媒は、一般に用いられている方法によって調製することが出来る。調製方法としては、（１）バナジウムの原料の水溶液およびマグネシウムの原料の水溶液を調製し、両者を混合し、乾燥し、焼成して、目的の酸化物を得る方法、（２）バナジウムの原料の水溶液およびマグネシウムの原料の水溶液を調整し、両者を混合し、次いでアンモニアで水和物とし沈殿させ、ろ過し、乾燥し、焼成して、

- 目的の酸化物を得る方法、（３）酸化バナジウムと酸化マグネシウムとを混合する方法、（４）酸化バナジウムと酸化マグネシウムとを混合し、固相反応させる方法、（５）バナジウム（またはマグネシウム）の酸化物に、マグネシウム（またはバナジウム）の原料の水溶液を添加し、乾燥し、焼成して、目的の酸化物を得る方法、等を用いることができる。

具体的には、例えば、バナジウムのアンモニア水溶液と水可溶性マグネシウム化合物とを混合し、濃縮乾燥した後に、焼成することによって、目的の酸化物を得ることができる。

- 気相酸化脱水素反応を実施する際、触媒は粉末の形であっても、一定の成型された形状を有していてもよい。成型は焼成の前後のどちらで行っても構わない。例えば、原料水溶液を加熱濃縮し乾燥させた後、未焼成の状態で、タブレット成型、押出し成型、打錠成型などを行うことにより所望の形状にすることができる。

本発明で好適に使用されるコバルト・モリブデン系触媒は、下記一般式（２）で示される組成を有する酸化物である。

- 15
$$\text{Co}_r\text{Mo}_1\text{O}_s \cdots (2)$$

ここで、Coはコバルト、Moはモリブデン、そしてOは酸素をそれぞれ表し、rおよびsはそれぞれ、モリブデンを1としたときのコバルトおよび酸素の原子比を表し、rは好ましくは0.5～1.5であり、更に好ましくは0.9～1.0であり、そしてsはコバルトおよびモリブデンの価数により決定される数値である。

- 20 当該コバルト・モリブデン系触媒は、酸化コバルトと酸化モリブデンとの混合物であっても良いが、結晶性の高い複合酸化物であっても、また結晶性の低いアモルファスなものであっても良い。好ましくは、アモルファスなものである。また当該触媒には、性能向上に有効な添加物を添加することもできる。

- 上記触媒の調製に用いられるCoおよびMoの原料には特に制限はなく、各々の硝酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸塩、酢酸塩、酸素酸、酸素酸アンモニウム塩などを使用することが出来る。これらの原料を各々の成分量が所定量になるように配合したのち、後述する方法により触媒を調製することができる。

本発明にかかる触媒は、耐火性無機担体に担持して用いることができる。かかる担持触媒は触媒の活性向上および物理的耐久性向上の点で好ましい。耐火性無機担体として

は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニアなどのような、この種の触媒の調製に一般に用いられているものを用いることが出来る。当該コバルト・モリブデン系触媒を担持するときの担持量は、当該耐火性無機酸化物に対して5～90重量%、好ましくは10～80重量%である。

- 5 当該コバルト・モリブデン系触媒は、一般に用いられている方法によって調製することが出来る。調製方法としては、(1) Coの原料の水溶液およびMoの原料の水溶液を調製し、両者を混合し、乾燥し、焼成して、目的の酸化物を得る方法、(2) Coの原料の水溶液およびMoの原料の水溶液を調製し、両者を混合し、次いでアンモニアで水和物とし沈殿させ、ろ過し、乾燥し、焼成して、目的の酸化物を得る方法、(3) 酸化コバルトと酸化モリブデンとを混合する方法、(4) 酸化コバルトと酸化モリブデンとを混合し、固相反応させる方法、(5) Co(またはMo)の酸化物に、Mo(またはCo)の原料の水溶液を添加し、乾燥し、焼成して、目的の酸化物を得る方法、等を用いることができる。
- 10

- 具体的には、例えば、パラモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトを純水中で溶解し、水分を蒸発させ又はアンモニア等のアルカリを添加して、モリブデンおよびコバルトを水酸化物とし析出させた後、ろ過し、乾燥した後、300～800℃で焼成することによって、目的とする酸化物を得ることが出来る。焼成を行う際の雰囲気には特に制限はなく、大気中でも高酸素濃度または低酸素濃度雰囲気中でも、さらには真空中でも行うことが出来る。
- 15

- 20 気相酸化脱水素反応を実施する際、触媒は粉末の形であっても、一定の形状、例えば、円柱状、球状、リング状に成型された触媒成型体であってもよい。成型は焼成の前後のどちらで行っても構わない。例えば、原料水溶液を加熱濃縮し乾燥させた後、未焼成の状態でタブレット成型、押出し成型、打錠成型などにより所望の形状にすることができる。

- 25 本発明において、二種以上の触媒を用いてアルカンの酸化脱水素反応を行うに際しては、反応管に当該二種以上の触媒が混合あるいは積層して充填される。例えば、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒を用いる場合、両方の触媒成型体の混合物が充填されるか、あるいは、原料ガスの流れに対して上流側と下流側とに分けてそれぞれの触媒成型体が設置される。好ましくは、反応原料ガスの流れに対

して反応ガス入口側にバナジウム・マグネシウム系触媒が設置され、反応ガス出口側にコバルト・モリブデン系触媒が設置される。

- また、本発明においては、二種以上の触媒組成が層状に形成された触媒を用いることも可能である。例えば、上記バナジウム・マグネシウム系触媒とコバルト・モリブデン系触媒とが層状に形成された触媒を調製するには、まず、一方の触媒を上記手順により調製した後に、当該触媒の表層部に他方の触媒を設置することができる。好ましくは、上記一般式（２）で示されるコバルト・モリブデン系触媒の表層部に一般式（１）で示されるバナジウム・マグネシウム系触媒が設置される。

- 本発明において、アルカンの酸化脱水素工程とは、触媒の存在下にアルカンを分子状酸素含有ガスにより気相酸化脱水素して、対応する不飽和炭化水素および／または含酸素炭化水素化合物を得る工程をいう。例えば、上記一般式（１）の触媒および一般式（２）の触媒の存在下にアルカンを気相酸化脱水素して、対応する不飽和炭化水素および／または含酸素炭化水素化合物を得ることができる。

- アルカンとは、飽和炭化水素、好ましくは炭素数が３～５の飽和炭化水素である、具体的にはプロパン、ブタン、イソブタンおよびペンタンであり、さらに好ましくはプロパンである。これらアルカンは、単独で用いることも、複数のものを組み合わせて用いることも、できる。

- 本発明においては、分子状酸素含有ガスとして、酸素、オゾンおよび含酸素ガスやこれらを不活性ガスで希釈したガスが用いられる。分子状酸素源としては、好ましくは空気、及び／又は、深冷分離法、圧力スイング吸着法などによって製造される酸素を使用することができる。分子状酸素は、アルカンと同モル量または小過剰のモル量を、当該反応ガス中に含ませることが好ましい。

- 不活性ガスとは、当該酸化脱水素反応または不飽和酸製造に影響の少ないガスをいい、例えば、希ガス、窒素ガス、二酸化炭素、各種のプラント排気ガスなどが挙げられる。当該不活性ガスの量は、反応ガスの全量からアルカン、分子状酸素および必要に応じて用いられる水蒸気等の量を除いた残余量である。

当該不飽和炭化水素化合物とは、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテンなどである。当該含酸素炭化水素化合物とは、アクロレイン、ブテナール、メタクロレイン、ペンテナールなど（以下、これらを「アルデヒド」と記載することもある）である。

当該不飽和酸とは、アクリル酸、メタクリル酸、ブテン酸、ペンテン酸などである。

気相酸化脱水素反応を実施する際の条件には特に制限はなく、例えば空間速度 $300 \sim 30,000 \text{ h}^{-1}$ (STP) および反応温度 $250 \sim 650^\circ\text{C}$ の条件下に上記反応ガスを本発明の酸化脱水素用触媒に接触させればよい。

- 5 上記反応は、通常、常圧下で実施されるが、減圧下または加圧下でも実施することができる。反応方式についても特に制限はなく、固定床式、移動床式、または流動床式のいずれでもよい。また、単流方式でもリサイクル方式でもよく、好ましくはリサイクル方式である。

- 本発明によれば、アルカンの酸化脱水素反応により、不飽和炭化水素および含酸素炭
10 化水素を得ることができる他、使用する触媒によっては、不飽和酸を同時に得ることも可能である。また、本発明に従ってアルカンを気相酸化脱水素（アルカンの酸化脱水素工程）して得られた不飽和炭化水素を、更に気相酸化したならば、アクロレイン等のような不飽和アルデヒドなど（含酸素化合物）および／またはアクリル酸等のような不飽和酸を得ることができる（オレフィンの酸化工程）。一方、アルカンを気相酸化脱水素
15 して得られた含酸素炭化水素またはオレフィン酸化工程により得られた含酸素化合物を、更に酸化したならば、不飽和酸を得る（アルデヒドの酸化工程）ことができる。

- 例えば、アルカンがプロパンである場合、本発明に従う酸化脱水素工程によってプロピレンが得られ、得られたプロピレンの酸化（オレフィンの酸化工程）によってアクロレインが得られ、次いで、アクロレインの酸化（アルデヒドの酸化工程）によってアクリル酸が、アクリル酸含有ガスの形態で、得られる。このアクリル酸含有ガスを、水や高沸点の疎水性有機物などのような溶剤に吸収させるとかあるいは直接凝縮させるとかの公知の方法でアクリル酸含有液として捕集し、得られたアクリル酸含有液を公知の抽出法、蒸留法、晶析法などで精製することにより、精製アクリル酸を得ることができる。
20 。

- 25 得られた精製アクリル酸は吸水性樹脂の原料として有用であり、精製アクリル酸および／またはその塩を主成分（好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上）とする単量体または単量体混合物を、0.001～5モル%（アクリル酸に対する値）程度の架橋剤、0.001～2モル%程度のラジカル重合開始剤を用いて架橋重合させ、乾燥、粉碎することにより吸水性樹脂が得られる。

吸水性樹脂とは、架橋構造を有する水膨潤性水不溶性のポリアクリル酸であり、自重の3倍以上、好ましくは10～1000倍、の純水或いは生理食塩水を吸水して水溶性成分（水可溶分）が好ましくは25質量%以下、より好ましくは10質量%以下、の水不溶性ヒドロゲルを生成するものをいう。このような吸水性樹脂の例や物性測定方法は、例えば米国特許第6,107,358号、同第6,174,978号および同第6,241,928号に開示されている。

上記のオレフィンの酸化工程とは、触媒の存在下に当該アルカンの気相酸化脱水素工程により得られたオレフィンを、分子状酸素で酸化する工程をいう。当該オレフィンの酸化工程は、当該アルカンの気相酸化脱水素工程に引き続いて行うことができるが、いったんオレフィンを分離して、これに分子状酸素および不活性ガスを加えた後に、行うこともできる。反応温度、ガス成分（オレフィン等）の濃度、その他の反応条件は、通常のオレフィンの気相酸化反応の場合と同じ条件を選ぶことができる。オレフィンの酸化工程で用いる触媒の一例としては、次の一般式（3）で表される触媒を挙げることが出来る。

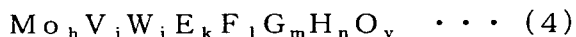


ここで、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはタングステン、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、そしてOは酸素をそれぞれ表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxはそれぞれの元素の原子比を表し、 $a = 1 \sim 2$ としたとき $b = 0.1 \sim 1.0$ 、 $c = 0.1 \sim 2.0$ 、 $d = 2 \sim 2.0$ 、 $e = 0.001 \sim 1.0$ 、 $f = 0 \sim 3.0$ 、 $g = 0 \sim 4$ であり、そしてxは酸素以外の元素の酸化状態によって定まる数値を表す。

上記のアルデヒドの酸化工程とは、触媒の存在下に当該アルカンの酸化脱水素工程により得られた含酸素炭化水素または当該オレフィンの酸化工程により得られた含酸素炭化水素を分子状酸素で酸化する工程をいう。当該アルデヒドの酸化工程はアルカンの酸化脱水素工程または当該オレフィンの酸化工程に引き続いて行うことができるが、いったん含酸素炭化水素を分離して、これに分子状酸素および不活性ガスを加えた後に、行

うこともできる。当該含酸素炭化化合物としては、アルデヒド、特に上記の方法により得られた不飽和オレフィン、を用いることが好ましい。当該工程の反応温度、ガス成分（含酸素炭化水素等）の濃度、その他の反応条件は、通常の不飽和アルデヒドの気相酸化反応の場合と同じ条件を選ぶことができる。アルデヒド酸化工程で用いる触媒の一例

5 としては、次の一般式（４）で表される触媒を挙げることが出来る。



ここでMoはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Eは銅、コバルト、ビスマスおよび鉄から選ばれる少なくとも１種の元素、Fはアンチモンおよびニオブから選ばれる少なくとも１種の元素、Gはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタン

10 ンから選ばれる少なくとも１種の元素、Hはアルカリ土類金属、タリウム、リン、テルル、スズ、セリウム、鉛、マンガンおよび亜鉛から選ばれる少なくとも１種の元素、そしてOは酸素をそれぞれ表し、h、i、j、k、l、m、nおよびyはそれぞれの元素の原子比を表し、h＝１～２としたとき、i＝０～１０、j＝０～１０、k＝０～１～２０、l＝０～１０、m＝０～１０、n＝０～３０であり、そしてyは酸素以外の元素の酸化状態によって定まる数値を表す。

15

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお転化率、単流収率および選択率は副生物を含めてそれぞれ以下のように定義される。

20 転化率（モル％）＝

$$(\text{反応したアルカンのモル数}) / (\text{供給したアルカンのモル数}) \times 100$$

選択率（モル％）＝

$$(\text{生成した各生成物のモル数}) / (\text{反応したアルカンのモル数}) \times$$

$$(\text{生成した各生成物の炭素数}) / (\text{供給したアルカンの炭素数}) \times 100$$

25 単流収率（モル％）＝

$$(\text{生成した各生成物のモル数}) / (\text{供給したアルカンのモル数}) \times$$

$$(\text{生成した各生成物の炭素数}) / (\text{供給したアルカンの炭素数}) \times 100$$

C₃ total 選択率（モル％）＝

$$(\text{プロピレン選択率} + \text{アクロレイン選択率} + \text{アクリル酸選択率})$$

$C_{3\text{ total}}$ 収率 (モル%) =

(プロペン収率 + アクロレイン収率 + アクリル酸収率)

触媒調製例 1 (バナジウム・マグネシウム系触媒の調製)

- 5 水 300 ml を沸騰させ、メタバナジン酸アンモニウム 5.0 g 加え溶解後、水酸化マグネシウムを 9.97 g 加え、ペースト状になるまで攪拌下に加熱した。これを空气中 120℃ で 12 時間乾燥した後に空气中 550℃ で 2 時間焼成し、得られた固形物を破碎して 16 ~ 30 メッシュに篩い分けることにより、バナジウム・マグネシウム系触媒 (触媒 (A)) を得た。触媒 (A) の酸素を除く金属元素の組成比は V_1Mg_4 であった。
- 10 た。

触媒調製例 2 (モリブデン・コバルト系触媒の調製)

- 水 100 ml 中にパラモリブデン酸アンモニウム 10 g を 40℃ で溶解し、更に、水 50 ml 中に硝酸コバルト 15.66 g を溶解させた溶液を添加し、ペースト状になるまで攪拌しながら加熱した。これを空气中 120℃ で 2 時間乾燥した後に空气中 550℃ で 6 時間焼成し、得られた固形物を破碎して 16 ~ 30 メッシュに篩い分けることにより、モリブデン・コバルト系触媒 (触媒 (B)) を得た。触媒 (B) の酸素を除く金属元素の組成比は Co_1Mo_1 であった。
- 15

実施例 1

- 20 上記触媒 (A) および触媒 (B) の各 0.5 g を、流通式反応装置に、反応原料ガス流れ方向に対して、反応ガス入口部に触媒 (A) を、そして出口部に触媒 (B) を、それぞれ充填し、下記条件下で反応を行った。

反応ガス組成：プロパン／酸素／窒素 = 1／1／8 (モル比)

反応温度：500℃

- 25 SV (空間速度)：3000 hr^{-1} (STP)

結果は表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において触媒 (B) を使用しない以外は、実施例 1 と同様にして反応を行っ

た。結果は表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において触媒 (A) を使用しない以外は、実施例 1 と同様にして反応を行っ
5 た。結果は表 1 に示す。

表 1

	触媒	プロパン 転化率 (モル%)	選択率(モル%)					単流収率(モル%)				
			C ₃ total 選択率	プロピレン	アクロレイン	アクリル酸	CO ₂	CO	C ₃ total 収率	プロピレン	アクロレイン	アクリル酸
実施例1	(A)／(B)	40	52	36	14	2	29	19	21	14	6	1
比較例1	(A)	35	42	38	3	1	40	18	15	13	1	0
比較例2	(B)	29	61	39	22	0	17	22	17	11	6	0

表1のデータは、本発明に従って触媒Aと触媒Bとを積層して使用する場合（実施例1）には、触媒（A）および触媒（B）をそれぞれ単独で使用する場合（比較例1および2）に比べ、燃焼が抑制される結果として、高い C_3 total（プロピレン+アクロレイン）収率が得られることを示している。

請求の範囲

1. 二種以上の触媒を用いてアルカンを気相酸化脱水素することを特徴とするアルカンの気相酸化脱水素方法。

5

2. 請求項1記載の二種以上の触媒が、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 請求項1記載の二種以上の触媒が、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒であって、かつバナジウム・マグネシウム系触媒とコバルト・モリブデン系触媒との混合物であることを特徴とする請求項1記載の方法。

4. 請求項1記載の二種以上の触媒が、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒であって、かつ原料ガスの流れに対して前段にバナジウム・マグネシウム系触媒を設置し、後段にコバルト・モリブデン系触媒を設置することを特徴とする請求項1記載の方法。

5. 請求項1記載の二種以上の触媒がバナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒であって、かつバナジウム・マグネシウム系触媒をコバルト・モリブデン系触媒の表層部に設置することを特徴とする請求項1記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/48(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C45/33(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C5/48, B01J23/88, C07C11/06, C07C45/33, C07C47/22, C07B61/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-87213 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0010] to [0015] (Family: none)	1 2, 4
A	JP 2002-503628 A (BASF AG.), 05 February, 2002 (05.02.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0028] to [0032] & EP 1060129 A & WO 1999/042404 A1 & DE 19807269 A & AU 2724999 A & BR 9907937 A & CN 1288445 A	1-5
A	US 4131631 A (Standard Oil Co.), 26 December, 1978 (26.12.78), Claims 1 to 15; examples (Family: none)	1-5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2008 (19.09.08)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2008 (30.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4777319 A (Northwestern University), 11 October, 1988 (11.10.88), Claims 1 to 24; Examples 1, 2, 4, 5, 7 (Family: none)	1-5
A	Takehiko ONO, et al, A study of active sites for alkene and alkane oxidation over Mo and V mixed oxide catalysts using 180 tracer and Raman spectroscopy, Topics in Catalysis, 2001, Vol.15, No.2-4, p.229-234	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C5/48(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C45/33(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C5/48, B01J23/88, C07C11/06, C07C45/33, C07C47/22, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

WPI, CAplus(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 9-87213 A（三菱化学株式会社）1997.03.31, 請求項1～7、 [0010]～[0015]（ファミリーなし）	1 2, 4
A	JP 2002-503628 A（ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト） 2002.02.05, 請求項1, 2, [0028]～[0032] & EP 1060129 A & WO 1999/042404 A1 & DE 19807269 A & AU 2724999 A & BR 9907937 A & CN 1288445 A	1 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 9 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮田 和彦

4 V

3 9 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4131631 A (Standard Oil Company) 1978.12.26, Claim1-15, Example (ファミリーなし)	1 - 5
A	US 4777319 A (Northwestern University) 1988.10.11, Claim1-24, Example 1,2,4,5,7 (ファミリーなし)	1 - 5
A	Takehiko ONO, et al, A study of active sites for alkene and alkane oxidation over Mo and V mixed oxide catalysts using 180 tracer and Raman spectroscopy, Topics in Catalysis, 2001, Vol.15, No.2-4, p.229-234	1 - 5