

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-532841

(P2024-532841A)

(43)公表日 令和6年9月10日(2024.9.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 5/48 (2006.01)	C 0 7 C 5/48	4 G 1 6 9
B 0 1 J 23/31 (2006.01)	B 0 1 J 23/31	4 H 0 0 6
C 0 7 C 11/04 (2006.01)	C 0 7 C 11/04	4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁)

(21)出願番号	特願2024-509475(P2024-509475)	(71)出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
(86)(22)出願日	令和4年8月17日(2022.8.17)		
(85)翻訳文提出日	令和6年2月16日(2024.2.16)		
(86)国際出願番号	PCT/US2022/075067		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ ウェイ 2 2 1 1
(87)国際公開番号	WO2023/028433	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(87)国際公開日	令和5年3月2日(2023.3.2)		
(31)優先権主張番号	63/236,003	(74)代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(32)優先日	令和3年8月23日(2021.8.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA( AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(72)発明者	フェラーリ、ダニエラ アメリカ合衆国 7 7 5 4 1 テキサス州 フリーポート ノース ブラズポート 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカンからオレフィンへの脱水素のための触媒及びプロセス

(57)【要約】

アルカンをオレフィンに変換する方法は、アルカンを含む供給流を、テルル触媒を含まない酸化的脱水素と反応ゾーン内で接触させることと、酸素の共供給なしにアルカンを脱水素して、オレフィンを含む生成物流を生成することと、を含む。酸化的脱水素触媒は、式： $MovVwNbyBizOx$  (式中、 $v$ は1.0であり、 $w$ は0.1~0.5であり、 $y$ は0.001~0.3であり、 $A$ はBi、Sb、Pr、又はそれらの混合物であり、 $z$ は0.01~0.3であり、 $x$ は構造を荷電平衡化する)を有する。酸化的脱水素触媒は、Cu-K X線回折(XRD)を用いて以下のように決定される反射によって特徴付けられるPba2-32空間群を有する結晶構造を有する。

【表1】

2θ (±0.3°)	相対強度 (%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

2θ (±0.3°)	Rel. Intensity (%)
5.3	0.2-8
6.6	1.5-15
7.84	2.5-45
8.95	4-21
22.17	100
27.2	20-30
28.1	10-30

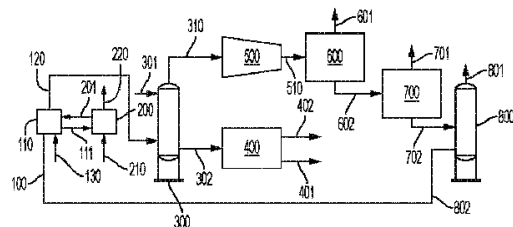


FIG.

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

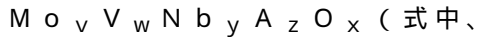
アルカンをオレフィンに変換する方法であって、

アルカンを含む供給流を、テルルを含まない酸化的脱水素触媒と反応ゾーン内で接触させることと、

酸素の共供給なしに前記反応ゾーン内でアルカンを脱水素して、オレフィンを含む生成物流を生成することと、

を含み、

前記酸化的脱水素化触媒が、以下の式：



v は、1.0 であり、

w は、0.1 ~ 0.5 であり、

y は、0.001 ~ 0.3 であり、

A は、Bi、Sb、Pr、又はそれらの混合物であり、

z は、0.01 ~ 0.3 であり、

x は、構造の荷電平衡に必要な酸素含有量である)

を有し、

前記酸化的脱水素触媒が、Cu - K X線回折(XRD)を用いて以下のように決定される反射によって特徴付けられるPba2 - 32空間群を有する結晶構造を有する、方法：

## 【表 1】

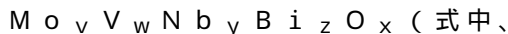
2θ(±0.3°)	相対強度(%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

。

## 【請求項 2】

アルカンをオレフィンに変換する方法であって、

アルカンを含む供給流を、酸化的脱水素触媒と反応ゾーン内で接触させることであって、前記酸化的脱水素触媒が、以下の式：



v は、1.0 であり、

w は、0.1 ~ 0.5 であり、

y は、0.001 ~ 0.3 であり、

z は、0.01 ~ 0.3 であり、

x は、構造の荷電平衡に必要な酸素含有量である)

を有し、

前記酸化的脱水(dehydration)触媒が、Cu - K X線回折(XRD)を用いて以下のように決定される反射によって特徴付けられるPba2 - 32空間群を有する結晶構造を有することと、

10

20

30

40

50

【表 2】

2θ (±0.3°)	相対強度 (%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

10

前記反応ゾーン内でアルカンを脱水素して、オレフィンを含む生成物流を生成することと、

を含む、方法。

## 【請求項 3】

前記脱水素が分子酸素の存在下で生じる、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記脱水素が酸素の非存在下で生じる、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記脱水素が、前記供給流を前記酸化的脱水触媒と 300 ~ 700 の温度の前記反応ゾーン内で接触させることを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記脱水素が、前記供給流を前記酸化的脱水触媒と 400 ~ 500 の温度の前記反応ゾーン内で接触させることを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記脱水素が、前記供給流を前記酸化的脱水触媒と 0 パール (g) (0 KPa) ~ 20 パール (g) (2000 KPa) の圧力の前記反応ゾーン内で接触させることを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記脱水素が、前記供給流を前記酸化的脱水触媒と 0 パール (g) (0 KPa) ~ 10 パール (g) (1000 KPa) の圧力の前記反応ゾーン内で接触させることを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記脱水素が、前記供給流を前記酸化的脱水触媒と前記反応ゾーン内で接触させることを含み、前記供給流が、1/時 ~ 10/時の重量時空間速度 (WHSV) を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記反応ゾーンが、流動床反応器、移動床反応器、固定床反応器、逆流反応器、又は沸騰床反応器からなる群から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記反応ゾーンが、流動床反応器である、請求項 10 に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

前記酸化的脱水触媒が、2 体積% ~ 22 体積% の酸素を有する酸素含有ガス流を使用して前記再生ゾーンにおいて再生される、請求項 10 及び 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記酸素含有ガス流が、希釈された又は希釈されていない空気である、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記再生ゾーン内の圧力が、0 パール (g) (100 KPa) ~ 21 パール (g) (1000 KPa) である、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 15】

前記生成物流を更に処理して、酸素化物、一酸化炭素、二酸化炭素、及びアルカンのうちの少なくとも1つを前記生成物流から除去する、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2021年8月23日に出願され、「CATALYST AND PROCESS FOR THE DEHYDROGENATION OF ALKANES TO OLEFINS」と題された米国仮特許出願第63/236,003号の優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

## 【0002】

(発明の分野)

本明細書は、概して、アルカンを脱水素してオレフィンにするための触媒及びプロセス、例えばエタンをエチレンに変換するための触媒及びプロセスに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

アルカンをオレフィンに変換するための、例えばエタンをエチレン及び酢酸に変換するための従来の触媒は、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、及びニオブ(Nb)に基づいており、カルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)、アンチモン(Sb)、又はテルル(Te)等の助触媒を含む。特に、Teは、従来の触媒に含まれる一般的な助触媒である。そのような触媒を使用するプロセスは、酸素の共供給を必要とし、500未満等の低温及び300ポンド/平方インチゲージ(pounds per square inch gauge, psig)(約20 barg)未満等の低圧で酸化的脱水素プロセスを利用する。

## 【発明の概要】

## 【0004】

一実施形態によれば、アルカンをオレフィンに変換する方法は、アルカンを含む供給流を、テルルを含まない酸化的脱水素触媒と反応ゾーン内で接触させることと、酸素の共供給なしに当該反応ゾーン内で当該アルカンを脱水素して、オレフィンを含む生成物流を生成することと、を含み、当該酸化的脱水素触媒は、次式： $M_o_v V_w N_b_y B_i_z O_x$  (式中、 $v$ は1.0であり、 $w$ は0.1～0.5であり、 $y$ は0.001～0.3であり、 $A$ は $B_i$ 、 $S_b$ 、 $P_r$ 、又はそれらの混合物であり、 $z$ は0.01～0.3であり、 $x$ は構造の荷電平衡に必要な酸素含有量である)を有し、当該酸化的脱水素触媒は、Cu-K $\alpha$ 線回折(XRD)を用いて以下のように決定される反射によって特徴付けられる $Pb a 2 - 3 2$ 空間群を有する結晶構造を有する。

## 【0005】

## 【表1】

$2\theta (\pm 0.3^\circ)$	相対強度 (%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

## 【0006】

別の実施形態によれば、アルカンをオレフィンに変換する方法は、アルカンを含む供給流を酸化的脱水素触媒と反応ゾーン内で接触させることであって、当該酸化的脱水素触媒

が、次式： $M_o v V_w N b y B i z O_x$ （式中、 $v$ は1.0であり、 $w$ は0.1～0.5であり、 $y$ は0.001～0.3であり、 $z$ は0.01～0.3であり、 $x$ は構造の荷電平衡に必要な酸素含有量である）を有し、当該酸化的脱水（dehydration）触媒が、Cu-K X線回折（XRD）を用いて以下のように決定される反射によって特徴付けられるPba2-32空間群を有する結晶構造を有する、ことと：

【0007】

【表2】

$2\theta (\pm 0.3^\circ)$	相対強度 (%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

10

当該反応ゾーン内で当該アルカンを脱水素して、オレフィンを含む生成物流を生成すること、を含む。

【0008】

追加の特徴及び利益は、以下の「発明を実施するための形態」に記載され、一部は、その説明から当業者に容易に明らかになるか、又は以下の「発明を実施するための形態」、及び「特許請求の範囲」を含む本明細書に記載される実施形態を実施することによって認識されるであろう。

20

【0009】

上記の全般的な説明及び下記の詳細な説明の両方は、様々な実施形態を説明し、特許請求される主題の性質及び特徴を理解するための概要又は枠組みの提供を意図していることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0010】

図は、本明細書に開示及び記載される実施形態によるアルカンをオレフィンに加工するためのシステムの概略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

ここで、アルカンのオレフィンへの脱水素のためのプロセス、及びアルカンのオレフィンへの脱水素のための触媒、例えばエタンをエチレンに変換するためのプロセス及び触媒の実施形態に詳細に言及する。

【0012】

従来の酸化的脱水素プロセスに関する1つの問題は、酸素ガス（ $O_2$ ）の供給流を必要とすることである。これは、プロセスで使用するために純粋な又はほぼ純粋な酸素を生成することができる装置を必要とすることから、プロセスのコストを増大させる。更に、プロセス中に酸素が存在すると、酸素と炭化水素との混合物として、望ましくない危険な燃焼の確率が増大する。最後に、触媒の性質及びアルカンを脱水素するための酸素要求量から、アルカンをオレフィンに変換するための従来酸化的脱水素プロセスは固定床反応器内で行われ、これには、触媒を除去、交換、及び/又は再生するための作業中止時間が必要となる。したがって、アルカンをオレフィンに変換することができる改善された触媒が必要とされている。

40

【0013】

予期せぬことに、本明細書に開示及び記載されるように、従来酸化的脱水素触媒の組成を変化させると、材料の安定した還元及び酸化（レドックス）サイクルが可能になることが見出された。本明細書に開示及び記載される触媒は、酸素化された固形物が供給され

50

る循環反応器においてエタンからエチレンへの選択的変換が得られるように十分に高い酸素運搬能力を有する。本明細書に開示及び記載される触媒を使用することによって、循環反応器において工業的に実現可能な循環速度を使用することができ、エタンのエチレンへの適切な転化率及び選択率が達成される。これにより、反応器に気相酸素を供給する必要がなくなる。更に、使用済み触媒を再生するために空気を使用することができる。更に、エタンを変換するために使用される反応器/再生器系は発熱性であるので、追加の入熱なしに稼働することができる。

#### 【0014】

本明細書に開示及び記載されるモリブデン、バナジウム、ニオブ；及びビスマス、アンチモン、又はプラセオジムのうちの1つの酸化物の結晶構造を含む酸化的脱水素化触媒は、アルカン含有供給流中のアルカン（本明細書では「パラフィン」とも称される）をオレフィンに変換するためのプロセスにおいて使用され得る。本明細書に開示及び記載されるプロセスは、流通時間が増加するにつれて、酸化的脱水素触媒により改善されたオレフィン選択率を提供し得る。本明細書に開示及び記載されるプロセスは、一般に、アルカン（パラフィン）を含む供給流を、反応ゾーンにおいて酸化的脱水素触媒と接触させ、アルカンの少なくとも一部をオレフィンに変換して、パラフィン及びオレフィンを含む生成物流を得ることを含む。最後に、生成物流中のパラフィン及びオレフィンを分離し、パラフィンはリサイクルして供給流に戻してもよく、オレフィンは下流の系において又は様々な生成物及びプロセスにおける材料として使用される。反応ゾーン内の酸化的脱水素化触媒が利用されるにつれて、その活性は低下する。実施形態によれば、使用済み酸化的脱水素化触媒は、反応ゾーンから除去され、再生ゾーンに送られ、そこで、当該触媒は、空気等の酸素含有ガス流によって再生される。次いで、再生された触媒は、再生ゾーンから反応ゾーンに戻され、そこで、供給流中のアルカンを脱水素してオレフィンにするために使用される。本明細書に開示及び記載される実施形態によるプロセスは、以下により詳細に提供される。

#### 【0015】

実施形態によれば、そして、図面を参照すると、供給流100は反応ゾーン110に供給され、供給流100は少なくとも1つのアルカンを含む。実施形態では、供給流は、蒸気及び/又は不活性ガスを含み得る。実施形態では、供給流は、完全にアルカンで構成されてもよい（すなわち、100体積%アルカン）。1つ以上の実施形態では、供給流は、30体積パーセント（体積%）～90体積%のアルカン、35体積%～90体積%のアルカン、40体積%～90体積%のアルカン、45体積%～90体積%のアルカン、50体積%～90体積%のアルカン、55体積%～90体積%のアルカン、60体積%～90体積%のアルカン、65体積%～90体積%のアルカン、70体積%～90体積%のアルカン、75体積%～90体積%のアルカン、80体積%～90体積%のアルカン、85体積%～90体積%のアルカン、30体積%～85体積%のアルカン、35体積%～85体積%のアルカン、40体積%～85体積%のアルカン、45体積%～85体積%のアルカン、50体積%～85体積%のアルカン、55体積%～85体積%のアルカン、60体積%～85体積%のアルカン、65体積%～85体積%のアルカン、70体積%～85体積%のアルカン、75体積%～85体積%のアルカン、80体積%～85体積%のアルカン、30体積%～80体積%のアルカン、35体積%～80体積%のアルカン、40体積%～80体積%のアルカン、45体積%～80体積%のアルカン、50体積%～80体積%のアルカン、55体積%～80体積%のアルカン、60体積%～80体積%のアルカン、65体積%～80体積%のアルカン、70体積%～80体積%のアルカン、75体積%～80体積%のアルカン、30体積%～75体積%のアルカン、35体積%～75体積%のアルカン、40体積%～75体積%のアルカン、45体積%～75体積%のアルカン、50体積%～75体積%のアルカン、55体積%～75体積%のアルカン、60体積%～75体積%のアルカン、65体積%～75体積%のアルカン、70体積%～75体積%のアルカン、30体積%～70体積%のアルカン、35体積%～70体積%のアルカン、40体積%～70体積%のアルカン、45体積%～70体積%のアルカン、50体積%～70体積%のアルカン、

積%のアルカン、55体積%～70体積%のアルカン、60体積%～70体積%のアルカン、65体積%～70体積%のアルカン、30体積%～65体積%のアルカン、35体積%～65体積%のアルカン、40体積%～65体積%のアルカン、45体積%～65体積%のアルカン、50体積%～65体積%のアルカン、55体積%～65体積%のアルカン、60体積%～65体積%のアルカン、30体積%～60体積%のアルカン、35体積%～60体積%のアルカン、40体積%～60体積%のアルカン、45体積%～60体積%のアルカン、50体積%～60体積%のアルカン、55体積%～60体積%のアルカン、30体積%～55体積%のアルカン、35体積%～55体積%のアルカン、40体積%～55体積%のアルカン、45体積%～55体積%のアルカン、50体積%～55体積%のアルカン、30体積%～50体積%のアルカン、35体積%～50体積%のアルカン、40体積%～50体積%のアルカン、45体積%～50体積%のアルカン、30体積%～45体積%のアルカン、35体積%～45体積%のアルカン、40体積%～45体積%のアルカン、30体積%～40体積%のアルカン、35体積%～40体積%のアルカン、又は30体積%～35体積%のアルカンを含む。実施形態では、少なくとも1つのアルカンは、エタン、プロパン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。不活性ガスは、1つ以上の実施形態では、窒素、二酸化炭素、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

【0016】

実施形態では、供給流は本質的に酸素を含まず、これは、供給流が2.0体積パーセント(体積%)未満の酸素、1.5体積%未満の酸素、又は0.5体積%未満の酸素しか含まないことを意味する。1つ以上の実施形態では、供給流は、酸素を含まない。

20

【0017】

反応ゾーンは特に限定されず、プロセスの周期的又は連続的な動作を可能にする任意の種類の実施形態において使用してよい。反応ゾーンは、単一の反応ゾーンに特に限定されず、直列又は並列構成の複数の反応器からなってもよい。1つ以上の実施形態では、反応ゾーンは、流動床反応器、移動床反応器、固定床反応器、逆流反応器、又は沸騰床反応器であってよい。アルカンを含む供給流100は、反応ゾーン110に供給され、反応ゾーン110の第1の端部から、反応ゾーン110の第1の端部の反対側にある反応ゾーン110の第2の端部に移動する。供給流100が反応ゾーン110の第1の端部から反応ゾーン110の第2の端部に移動する際に、供給流は、反応ゾーン110内に装填された酸化的脱水素触媒と接触する。酸化的脱水素触媒と接触すると、以下により詳細に記載される適切な反応条件において、供給流100中に存在するアルカンがオレフィンに変換される。したがって、反応ゾーン110を出るのはアルカン及びオレフィンを含む流出物流120である。

30

【0018】

1つ以上の実施形態によれば、反応ゾーン110における酸化的脱水素触媒の反応ゾーン110におけるアルカンに対する重量比は、250～10、225～10、200～10、175～10、150～10、125～10、100～10、75～10、50～10、25～10、250～25、225～25、200～25、175～25、150～25、125～25、100～25、75～25、50～25、250～50、225～50、200～50、175～50、150～50、125～50、100～50、75～50、250～75、225～75、200～75、175～75、150～75、125～75、100～75、250～100、225～100、200～100、175～100、150～100、125～100、250～125、225～125、200～125、175～125、150～125、250～150、225～150、200～150、175～150、250～175、225～175、200～175、250～200、225～200、又は250～225である。反応ゾーンが流動床触媒等である実施形態では、触媒のアルカンに対する比は、反応ゾーンへのアルカンの質量供給速度及び触媒の質量供給速度によって制御される。

40

【0019】

50

オレフィンを含む生成物流120を形成するのに十分な反応条件下で、反応ゾーン110において本明細書に開示及び記載される酸化的脱水素触媒を供給流100と接触させる。反応条件は、1つ以上の実施形態によれば、300～700、350～700、400～700、450～700、500～700、550～700、600～700、650～700、300～650、350～650、400～650、450～650、500～650、550～650、600～600、300～600、350～600、400～600、450～600、500～600、550～600、300～550、350～550、400～550、450～550、500～550、300～500、350～500、400～500、450～500、300～450、350～450、400～450、300～400、350～400、又は300～350である反応ゾーン110内の温度を含む。

#### 【0020】

反応条件はまた、実施形態では、0 bar (g) (0 kPa)～20 bar (g) (2000 kPa)、5 bar (g) (500 kPa)～20 bar (g) (2000 kPa)、10 bar (g) (1000 kPa)～20 bar (g) (2000 kPa)、15 bar (g) (1500 kPa)～20 bar (g) (2000 kPa)、0 bar (g) (0 kPa)～15 bar (g) (1500 kPa)、5 bar (g) (500 kPa)～15 bar (g) (1500 kPa)、10 bar (g) (1000 kPa)～15 bar (g) (1500 kPa)、0 bar (g) (0 kPa)～10 bar (g) (1000 kPa)、5 bar (g) (500 kPa)～10 bar (g) (1000 kPa)、又は0 bar (g) (0 kPa)～5 bar (g) (500 kPa)の反応ゾーン内部の圧力を含む。

#### 【0021】

実施形態によれば、反応ゾーン110内の供給流100のアルカン重量時空間速度 (weight hour space velocity, WHSV) は、0.1/時 (/h)～10/h、1/h～10/h、2/h～10/h、3/h～10/h、4/h～10/h、5/h～10/h、6/h～10/h、7/h～10/h、8/h～10/h、9/h～10/h、1/h～9/h、2/h～9/h、3/h～9/h、4/h～9/h、5/h～9/h、6/h～9/h、7/h～9/h、8/h～9/h、1/h～8/h、2/h～8/h、3/h～8/h、4/h～8/h、5/h～8/h、6/h～8/h、7/h～8/h、1/h～7/h、2/h～7/h、3/h～7/h、4/h～7/h、5/h～7/h、6/h～7/h、1/h～6/h、2/h～6/h、3/h～6/h、4/h～6/h、5/h～6/h、1/h～5/h、2/h～5/h、3/h～5/h、4/h～5/h、1/h～4/h、2/h～4/h、3/h～4/h、1/h～3/h、2/h～3/h、又は1/h～2/hである。

#### 【0022】

実施形態によれば、反応ゾーン110は、導管111を介して再生ゾーン200に流体接続し得る。導管111の構成は、導管111が使用済み酸化的脱水素触媒を反応ゾーン110から再生ゾーン200に移送することができる限り、特に限定されない。1つ以上の実施形態では、再生ゾーン200は、反応ゾーンと物理的に一体化していてもよく、実施形態では、代替供給ガスを提供する (例えば、炭化水素又はアルカンを供給する代わりに空気を提供することによって活性化され得る。再生ゾーン200において、使用済み酸化的脱水素触媒は、使用済み酸化的脱水素触媒を酸素含有ガス流210と接触させることによって再生される。実施形態では、酸素含有ガス流210は空気である。酸化的脱水素触媒が再生ゾーン200の第1の端部から再生ゾーン200の第2の端部に向かって移動する際に、酸化的脱水素触媒がアルカンをオレフィンに変換するためのその活性及び選択率を回復するように、酸素含有ガス流210と共に滞留する時間により酸化的脱水素触媒が再生される。酸化的脱水素触媒が再生ゾーン200で再生された後、再生された酸化

的脱水素触媒は、導管 201 を介して再生ゾーン 200 から反応ゾーン 110 に移送される。導管 201 の構成は、再生された酸化脱水素化触媒を再生ゾーン 200 から反応ゾーン 100 に移送することができる限り、限定されない。再生された触媒を反応ゾーン 110 に導入するための導管 201 とは異なる導管（図示せず）を介して新たな触媒を反応ゾーン 110 に導入することができることを理解すべきである。再生ゾーン 200 の第 2 の端部から流出物 220 が出る。実施形態では、流出物 220 は、窒素又は酸素が除去された空気である。

#### 【0023】

実施形態では、酸素含有ガス流は、2 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、10 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、12 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、15 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、17 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、20 体積% ~ 22 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、10 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、12 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、15 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、17 体積% ~ 20 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、10 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、12 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、15 体積% ~ 17 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 15 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 15 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 15 体積% の  $O_2$ 、10 体積% ~ 15 体積% の  $O_2$ 、12 体積% ~ 15 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 12 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 12 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 12 体積% の  $O_2$ 、10 体積% ~ 12 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 10 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 10 体積% の  $O_2$ 、7 体積% ~ 10 体積% の  $O_2$ 、2 体積% ~ 7 体積% の  $O_2$ 、5 体積% ~ 7 体積% の  $O_2$ 、又は 2 体積% ~ 5 体積% の  $O_2$  を含み得る。実施形態では、酸素含有ガス流は、希釈された又は希釈されていない空気である。他の実施形態では、酸素含有流は、50% 超、70% 超、又は 90% 超の酸素濃度等、空気よりも高い酸素濃度を有し得る。

#### 【0024】

実施形態によれば、再生中の再生ゾーン 200 内の圧力は、0 bar (g) (0 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、2 bar (g) (200 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、4 bar (g) (400 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、6 bar (g) (600 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、8 bar (g) (800 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、10 bar (g) (1000 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、12 bar (g) (1200 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、14 bar (g) (1400 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、16 bar (g) (1600 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、18 bar (g) (1800 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、20 bar (g) (2000 kPa) ~ 21 bar (g) (2100 kPa)、0 bar (g) (0 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、2 bar (g) (200 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、4 bar (g) (400 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、6 bar (g) (600 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、8 bar (g) (800 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、10 bar (g) (1000 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、12 bar (g) (1200 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、14 bar (g) (1400 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、16 bar (g) (1600 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、18 bar (g) (1800 kPa) ~ 20 bar (g) (2000 kPa)、0 bar (g) (0 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、2 bar (g) (200 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、4 bar (g) (400 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、6 bar (g) (600 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、8 bar (g) (800 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、10 bar (g) (1000 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、12 bar (g) (1200 kPa) ~ 14 bar (g) (1400 kPa)、

0 bar (g) (0 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、2 bar (g) (120 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、4 bar (g) (400 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、6 bar (g) (600 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、8 bar (g) (800 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、10 bar (g) (1000 KPa) ~ 12 bar (g) (1200 KPa)、0 bar (g) (0 KPa) ~ 10 bar (g) (1000 KPa)、2 bar (g) (100 KPa) ~ 10 bar (g) (1000 KPa)、4 bar (g) (400 KPa) ~ 10 bar (g) (1000 KPa)、6 bar (g) (600 KPa) ~ 10 bar (g) (1000 KPa)、8 bar (g) (800 KPa) ~ 10 bar (g) (1000 KPa)、0 bar (g) (0 KPa) ~ 8 bar (g) (800 KPa)、2 bar (g) (80 KPa) ~ 8 bar (g) (800 KPa)、4 bar (g) (400 KPa) ~ 8 bar (g) (800 KPa)、6 bar (g) (600 KPa) ~ 8 bar (g) (800 KPa)、0 bar (g) (0 KPa) ~ 6 bar (g) (600 KPa)、2 bar (g) (60 KPa) ~ 6 bar (g) (600 KPa)、4 bar (g) (400 KPa) ~ 6 bar (g) (600 KPa)、0 bar (g) (0 KPa) ~ 4 bar (g) (400 KPa)、2 bar (g) (40 KPa) ~ 4 bar (g) (400 KPa)、又は0 bar (g) (0 KPa) ~ 2 bar (g) (200 KPa) である。

10

【0025】

実施形態では、生成物流120は、アルカン及びオレフィンと組み合わせて様々な酸素化物を含む。したがって、実施形態では、生成物流120は、反応ゾーン110から酸素化物スクラバ300に移送され、そこで、生成物流120から酸素化物が除去される。酸素化物スクラバ300は、任意の従来 of 酸素化物スクラバであってよく、本明細書では限定されない。生成物流120は、酸素化物スクラバ300の第1の端部に入り、酸素化物スクラバ300の第2の端部に移動し、酸素化物スクラバ300の第2の端部近傍で水流301が酸素化物スクラバ300に添加される。生成物流120が酸素化物スクラバ300の第1の端部から酸素化物スクラバ300の第2の端部に移動する際に、生成物流120から酸素化物が除去される。酸素化物流302は、酸素化物スクラバ300の第1の端部近傍から酸素化物スクラバ300を出る。

20

【0026】

次いで、酸素化物流302は、酸素化物スクラバ300から酸素化物精製器400に移送され、そこで、酸素化物流302中に存在する酸素化物及び水が分離される。酸素化物精製器400は、任意の従来 of 酸素化物精製器であってよく、本明細書では限定されない。酸素化物流302は、酸素化物精製器400の第1の端部に入り、酸素化物精製器400の第2の端部に移動する。酸素化物流302が酸素化物精製器400の第1の端部から酸素化物精製器400の第2の端部に移動する際に、酸素化物流302中の水から酸素化物が分離される。酸素化物精製器400の第2の端部において、酸素化物流401及び水流402が酸素化物精製器400から出る。

30

【0027】

精製された生成物流310は、酸素化物スクラバ300の第2の端部から出る。精製された生成物流310は、反応ゾーン110を出た生成物流120よりも著しく少ない酸素化物を含む。しかしながら、精製された生成物流310は、アルカン及びオレフィンに加えて一酸化炭素(CO)及び二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を含む。したがって、精製された生成物流310は、圧縮機に移送され、そこで、精製された生成物流310が圧縮されることによって更に処理される。圧縮機500は、任意の従来 of 圧縮機であってよく、本明細書では限定されない。圧縮されると、圧縮された、精製された生成物流510はCO<sub>2</sub>分離器600に移送される。

40

【0028】

CO<sub>2</sub>分離器600では、圧縮された、精製された生成物流510中のCO、アルカン、及びオレフィンからCO<sub>2</sub>が分離される。CO<sub>2</sub>分離器は、任意の従来 of CO<sub>2</sub>分離器

50

であってよく、本明細書では限定されない。二酸化炭素 601 は、CO<sub>2</sub> 分離器からパー  
ジされ、分離された生成物流 602 は、更なる処理のために CO<sub>2</sub> 分離器から出る。分離  
された生成物流 602 は、CO、アルカン、及びオレフィンを含む。

【0029】

分離された生成物流 602 は、CO 分離器 700 に移送される。CO 分離器 700 では  
、分離された生成物流 602 中のアルカン及びオレフィンから CO が分離される。CO 分  
離器は、任意の従来 CO 分離器であってよく、本明細書では限定されない。一酸化炭素  
701 は、CO 分離器からパージされ、更に分離された生成物流 702 は、更なる処理の  
ために CO 分離器から出る。更に分離された生成物流 702 は、アルカン及びオレフィン  
を含む。

10

【0030】

更に分離された生成物流 702 の成分は、任意選択で既存のクラッカー分離システムの一  
部であってもよい従来分離ユニットで分離することができる。実施形態では、更に分  
離された生成物流 702 は、オレフィン/パラフィンスプリッタ 800 に移送される。ス  
プリッタ 800 では、更に分離された生成物流 702 中のオレフィンからアルカンが分離  
される。スプリッタは、任意の従来クラッカーであってよく、本明細書では限定されな  
い。エチレン等のオレフィンを含む最終生成物流 801 は、クラッカー 800 の第 1 の端  
部から出、アルカンリサイクル環流 802 は、クラッカー 800 から出て反応ゾーン 11  
0 に戻される。

【0031】

次に、本明細書に開示及び記載される実施形態によるアルカンを脱水素してオレフィン  
にするための触媒について説明する。

20

【0032】

現在使用されている酸化的脱水素触媒の 1 つは、MoVNbTeO<sub>x</sub> を含む。MoVN  
bTeO<sub>x</sub> (Pba2-32 空間群) によって形成される触媒の結晶相構造又は類似の結  
晶相構造は、所望のオレフィンを生成することを可能にする構造を提供する。しかしなが  
ら、酸化的脱水素プロセスにおいてこの触媒を使用すると、触媒が著しく不安定化するが  
、その理由は、Te が還元条件下で揮発性であるので、Te による反応器汚染並びに触媒  
の好ましい結晶構造の潜在的な崩壊を引き起こすためである。これは、その後、アルカン  
からオレフィンへの変換中に活性/選択率を喪失させる。

30

【0033】

本明細書に開示及び記載される実施形態では、MoVNbTeO<sub>x</sub> 触媒組成物における  
Te を助触媒で完全に置換することができる。実施形態では、助触媒は、ビスマス (Bi)  
、アンチモン (Sb) 、又はプラセオジウム (Pr) からなる群から選択される。1 つ以  
上の実施形態では、助触媒はビスマス (Bi) である。更に、本明細書でより詳細に開示  
される特定の水熱合成法を使用することによって、触媒は、アルカンからオレフィンへ  
の変換により所望のオレフィンが提供されるように MoVNbTeO<sub>x</sub> に十分に類似する結  
晶構造を有し得る。酸化的脱水素触媒は、Pba2-32 空間群結晶構造を有する。この  
構造は、揮発性 Te をより安定な Bi、Sb、Pr、又はそれらの組合せで置き換えて、  
類似のアルカン転化率を提供しながら、既知の MoVNbTeO<sub>x</sub> 触媒よりも改善された  
安定性を可能にする。例えば、実施形態では、本明細書に開示及び記載される酸化的脱水  
素触媒は、活性 (10% を超えるエタン転化率) 、選択率 (65% を超えるエチレン選  
択率) の両方を有し、反応条件下で安定した性能を与える。1 つ以上の実施形態では、本  
明細書に記載の触媒は、ナトリウム (Na) 又はカルシウム (Ca) によって更に促進され  
てもよい。

40

【0034】

1 つ以上の実施形態では、酸化的脱水素触媒は、以下の化学式: Mo<sub>v</sub>V<sub>w</sub>Nb<sub>y</sub>A<sub>z</sub>  
O<sub>x</sub> [式中、v は 1.0 であり (例えば、Mo は原子比の基準として使用される) 、w は  
0.1 ~ 0.5 であり、y は 0.001 ~ 0.3 であり、A は Bi、Sb、Pr、又はそ  
れらの組み合わせであり、z は 0.01 ~ 0.3 であり、x は構造の荷電平衡に必要な酸

50

素含有量である]を有する。実施形態では、wは、0.1~0.5、0.2~0.5、0.3~0.5、0.4~0.5、0.1~0.4、0.2~0.4、0.3~0.4、0.1~0.3、0.2~0.3又は0.1~0.2である。実施形態では、yは、0.01~0.3、0.05~0.3、0.1~0.3、0.15~0.3、0.2~0.3、0.25~0.3、0.001~0.25、0.01~0.25、0.05~0.25、0.1~0.25、0.15~0.25、0.2~0.25、0.01~0.2、0.05~0.2、0.1~0.2、0.15~0.2、0.01~0.15、0.05~0.15、0.1~0.15、0.01~0.1、0.05~0.1又は0.01~0.05である。実施形態では、zは、0.05~0.3、0.10~0.3、0.15~0.3、0.2~0.3、0.25~0.3、0.01~0.25である、0.05~0.25、0.10~0.25、0.15~0.25、0.2~0.25、0.01~0.2である、0.05~0.2、0.10~0.2、0.15~0.2、0.01~0.15である、0.05~0.15、0.10~0.15、0.01~0.1である、0.05~0.1又は0.01~0.05である。実施形態では、酸化的脱水素触媒は、次式： $M_o V_{0.2-0.3} N b_{0.1} A_{0.1} O_x$ （式中、xは、構造の電荷平衡に必要な酸素含有量であり、Aは、Bi、Sb、Pr、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される）を有する。実施形態では、Aは、Bi又はSbのうちの一つである。Pba2-32空間群を有する $M_o V_w N b_y A_z O_x$ 触媒の実施形態は、0.01未満のTe/Mo比を有する等、本質的にTeを含まないことが理解されるべきである。

10

【0035】

20

構造 $M_o V_w N b_y A_z O_x$ 及びPba2-32空間群結晶構造を有する酸化的脱水素触媒中にNbが存在すると、格子酸化的脱水素プロセス（変換のための酸素がガス状酸素流を通してではなく触媒の格子から抽出される場合）における触媒の活性及び選択率が改善されることが見出された。したがって、実施形態では、酸化的脱水素触媒は、式 $M_o V_w N b_y B i_z O_x$ 及びPba2-32空間群結晶構造を有するMo、V、Nb、及びBiの酸化物を含む構造からなる。

【0036】

本明細書に開示及び記載される酸化的脱水素触媒の結晶構造は、実施形態では、x線回折(x-ray diffraction、XRD)を使用して測定することもできる。例えば、当業者であれば理解するように、様々な角度におけるXRDピークの相対強度を使用して、酸化的脱水素触媒の結晶構造を説明することができる。実施形態では、酸化的脱水素触媒は、表1に示すようにCu-K XRDで求められる反射を有する。以下の表1において、相対強度は、2θが22.2°であるときに最大であるので、この相対強度を100%に設定し、表1に示される残りの相対強度の基準として使用する。

30

【0037】

【表3】

表1

2θ(±0.3°)	相対強度(%)
5.3	0.2~8
6.6	1.5~15
7.84	2.5~45
8.95	4~21
22.17	100
27.2	20~50
28.1	10~30

40

【0038】

当業者であれば認識するように、相対強度は、優越方位効果によって影響を受ける可能性があり、上記で開示された相対強度は、そのような効果を考慮に入れたものである。

【0039】

50

上に開示したようなBi、Pr、又はそれらの組合せを含む触媒を反応ゾーンで使用する場合、任意選択で、酸素流130を反応ゾーン110に添加してもよい。酸素流130は必須ではなく、本明細書に開示及び記載される実施形態は、酸素流130を反応ゾーン110に添加することを含まないことが理解されるべきである。しかしながら、実施形態では、ただし、酸素流130を添加して、反応ゾーン110内での反応を促進してもよい。酸素流130中の酸素濃度は、特に限定されない。例えば、酸素流130中の酸素濃度は、0.1体積%~99.9体積%、例えば、5.0体積%~95.0体積%、10.0体積%~90.0体積%、15.0体積%~85.0体積%、20.0体積%~80.0体積%、25.0体積%~75.0体積%、30.0体積%~70.0体積%、35.0体積%~65.0体積%、40.0体積%~60.0体積%、又は45.0体積%~55.0体積%であってよい。1つ以上の実施形態では、酸素流中の酸素濃度は比較的 low、例えば、0.1体積%~5.0体積%、0.2体積%~5.0体積%、0.5体積%~5.0体積%、0.8体積%~5.0体積%、1.0体積%~5.0体積%、1.2体積%~5.0体積%、1.5体積%~5.0体積%、1.8体積%~5.0体積%、2.0体積%~5.0体積%、2.2体積%~5.0体積%、2.5体積%~5.0体積%、2.8体積%~5.0体積%、3.0体積%~5.0体積%、3.2体積%~5.0体積%、3.5体積%~5.0体積%、3.8体積%~5.0体積%、4.0体積%~5.0体積%、4.2体積%~5.0体積%、4.5体積%~5.0体積%、又は4.8体積%~5.0体積%である。

#### 【0040】

実施形態では、供給流100及び酸素流130が同時に反応ゾーン110に添加されることのないように、供給流100に続いて、酸素流130を反応ゾーン110に添加してよい。

#### 【0041】

1つ以上の実施形態では、酸素流130は、供給流100と同時に反応ゾーン110に添加される。このような実施形態では、反応ゾーン110における(酸素流130中の)酸素の(供給流100中の)アルカンに対する体積比は、0.0超~3.0、0.5~3.0、1.0~3.0、1.5~3.0、2.0~3.0、2.5~3.0、0.0超~2.5、0.5~2.5、1.0~2.5、1.5~2.5、2.0~2.5、0.0超~2.0、0.5~2.0、1.0~2.0、1.5~2.0、0.0超~1.5、0.5~1.5、1.0~1.5、0.0超~1.0、0.5~1.0、又は0.0超~0.5である。

#### 【0042】

上述したように、酸化的脱水素触媒を形成するために特定の水熱法を使用することにより、所望のPba<sub>2-3</sub>2結晶構造を有する酸化的脱水素触媒を形成することが可能になる。次に、酸化的脱水素触媒を形成するためのこれらの水熱法の実施形態についてより詳細に説明する。

#### 【0043】

MovVwNbyBizO<sub>x</sub>構造を有する酸化的脱水素触媒は、1つ以上の実施形態では、モリブデン含有化合物、バナジウム含有化合物、ビスマス含有化合物、ニオブ含有化合物、及び1つ以上の有機酸をアルキレングリコール又はアルコールアミンと水との混合物に添加して反応混合物を形成することによって開始される合成プロセスを通して形成される。実施形態では、金属前駆体は、前駆体が水熱反応条件下で溶解/分解し得るように選択される次いで、水熱合成温度で一定時間、水熱合成によって反応混合物からMovVwNbyBizO<sub>x</sub>が合成される。上記時間が経過した後、保持された液体からMovVwNbyBizO<sub>x</sub>が分離される。1つ以上の実施形態では、モリブデン含有、バナジウム含有、ビスマス含有、ニオブ含有化合物、及び1つ以上の酸が、アルキレングリコールと水との混合物に順次添加される。

#### 【0044】

実施形態では、ビスマス含有化合物は、酸化ビスマス(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、硫酸ビスマス(

Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、クエン酸ピスマス(BiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)、及び硝酸ピスマス(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)からなる群から選択される。実施形態では、ニオブ含有化合物は、酸化ニオブ、ニオブ酸(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・nH<sub>2</sub>O)、ニオブエトキシレート、及びシュウ酸ニオブアンモニウム及び水(NH<sub>4</sub>Nb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O)からなる群から選択される。実施形態では、モリブデン含有化合物は、ヘプタモリブデン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>又は三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)であってよく、バナジウム含有化合物は、メタバナジウム酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)、硫酸バナジル(VOSO<sub>4</sub>)、又は五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)であってよい。モリブデン含有化合物及びバナジウム含有化合物は、実施形態では、それぞれMoO<sub>3</sub>及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。いくつかの実施形態では、アンチモン含有化合物は、酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、硫酸アンチモン(Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、及び酢酸アンチモン((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sb)からなる群から選択される。1つ以上の実施形態では、プラセオジウム含有化合物は、酸化プラセオジウム(PrO<sub>2</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又はPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)、硫酸プラセオジウム(Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、及び硝酸プラセオジウム(Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、正確な化学量論比のMo、V、Nb、及びBiのうちの1つ以上を有する金属含有化合物の可消化混合物を使用することができる。このような可消化混合物の例としては、(Mo, V)O<sub>x</sub>及びBiNbO<sub>x</sub>が挙げられる。1つ以上の実施形態では、酸は、クエン酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)、シュウ酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、及びそれらの混合物からなる群から選択される。実施形態では、アルキレングリコールは、エチレングリコールである。

10

20

【0045】

水熱合成温度は、実施形態では、150 ~ 250、160 ~ 250、170 ~ 250、180 ~ 250、190 ~ 250、200 ~ 250、210 ~ 250、220 ~ 250、230 ~ 250、240 ~ 250、150 ~ 240、160 ~ 240、170 ~ 240、180 ~ 240、190 ~ 240、200 ~ 240、210 ~ 240、220 ~ 240、230 ~ 240、150 ~ 230、160 ~ 230、170 ~ 230、180 ~ 230、190 ~ 230、200 ~ 230、210 ~ 230、220 ~ 230、150 ~ 220、160 ~ 220、170 ~ 220、180 ~ 220、190 ~ 220、200 ~ 220、210 ~ 220、150 ~ 210、160 ~ 210、170 ~ 210、180 ~ 210、190 ~ 210、200 ~ 210、150 ~ 200、160 ~ 200、170 ~ 200、180 ~ 200、190 ~ 200、150 ~ 190、160 ~ 190、170 ~ 190、180 ~ 190、150 ~ 180、160 ~ 180、170 ~ 180、180 ~ 180、150 ~ 170、160 ~ 170、又は150 ~ 160である。

30

【0046】

実施形態では、水熱圧力は、4 bar (400 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、例えば5 bar (500 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、10 bar (1000 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、15 bar (1500 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、20 bar (2000 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、25 bar (2500 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、30 bar (3000 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、35 bar (3500 kPa) ~ 40 bar (4000 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、5 bar (500 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、10 bar (1000 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、15 bar (1500 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、20 bar (2000 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、25 bar (2500 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、30 bar (3000 kPa) ~ 35 bar (3500 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、5 bar (500 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、10 bar

40

50

(1000 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、15 bar (1500 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、20 bar (2000 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、25 bar (2500 kPa) ~ 30 bar (3000 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 25 bar (2500 kPa)、5 bar (500 kPa) ~ 25 bar (2500 kPa)、10 bar (1000 kPa) ~ 25 bar (2500 kPa)、15 bar (1500 kPa) ~ 25 bar (2500 kPa)、20 bar (2000 kPa) ~ 25 bar (2500 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 20 bar (2000 kPa)、5 bar (500 kPa) ~ 20 bar (2000 kPa)、10 bar (1000 kPa) ~ 20 bar (2000 kPa)、15 bar (1500 kPa) ~ 20 bar (2000 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 15 bar (1500 kPa)、5 bar (500 kPa) ~ 15 bar (1500 kPa)、10 bar (1000 kPa) ~ 15 bar (1500 kPa)、4 bar (400 kPa) ~ 10 bar (1000 kPa)、又は5 bar (500 kPa) ~ 10 bar (1000 kPa) である。

10

【0047】

実施形態によれば、保持された液体から  $M_o V_w N_b y A_z O_x$  酸化的脱水素触媒を分離した後、 $M_o V_w N_b y A_z O_x$  酸化的脱水素触媒を乾燥させ、任意選択で、乾燥した  $M_o V_w N_b y A_z O_x$  酸化的脱水素触媒をか焼温度まで加熱し、 $M_o V_w N_b y A_z O_x$  酸化的脱水素触媒をか焼温度で一定時間保持することによってか焼する。

20

【0048】

実施形態では、か焼は、窒素 ( $N_2$ )、アルゴン ( $Ar$ )、又はヘリウム ( $He$ ) 等の不活性雰囲気中で行われる。このような実施形態では、か焼温度は、350 ~ 650、375 ~ 650、400 ~ 650、425 ~ 650、450 ~ 650、475 ~ 650、500 ~ 650、525 ~ 650、550 ~ 650、575 ~ 650、600 ~ 650、625 ~ 650、350 ~ 625、375 ~ 625、400 ~ 625、425 ~ 625、450 ~ 625、475 ~ 625、500 ~ 625、525 ~ 625、550 ~ 625、575 ~ 625、600 ~ 625、350 ~ 600、375 ~ 600、400 ~ 600、425 ~ 600、450 ~ 600、475 ~ 600、500 ~ 600、525 ~ 600、550 ~ 600、575 ~ 600、350 ~ 575、375 ~ 575、400 ~ 575、425 ~ 575、450 ~ 575、475 ~ 575、500 ~ 575、525 ~ 575、550 ~ 575、350 ~ 550、375 ~ 550、400 ~ 550、425 ~ 550、450 ~ 550、475 ~ 550、500 ~ 550、525 ~ 550、350 ~ 525、375 ~ 525、400 ~ 525、425 ~ 525、450 ~ 525、475 ~ 525、500 ~ 525、350 ~ 500、375 ~ 500、400 ~ 500、425 ~ 500、450 ~ 500、475 ~ 500、350 ~ 475、375 ~ 475、400 ~ 475、425 ~ 475、450 ~ 475、350 ~ 450、375 ~ 450、400 ~ 450、425 ~ 450、350 ~ 425、375 ~ 425、400 ~ 425、350 ~ 400、375 ~ 400、又は350 ~ 375 である。

30

40

【0049】

実施形態では、か焼は空気中で行われる。このような実施形態では、か焼温度は、200 ~ 500、375 ~ 500、400 ~ 500、425 ~ 500、450 ~ 500、475 ~ 500、350 ~ 475、375 ~ 475、400 ~ 475、425 ~ 475、450 ~ 475、350 ~ 450、375 ~ 450、400 ~ 450、425 ~ 450、350 ~ 425、375 ~ 425、400 ~ 425、350 ~ 400、375 ~ 400、又は350 ~ 375 であり得る。

50

## 【実施例】

## 【0050】

## 実施例 1

34 mLのH<sub>2</sub>Oと80マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mLのテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。混合物を攪拌しながら、2.7126 gのMoO<sub>3</sub>、0.5141 gのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.4373 gのBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.286 gのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・xH<sub>2</sub>O、0.2711 gのクエン酸、及び0.2388 gのシュウ酸を順次添加し10分間攪拌した。10 rpmで回転している180 の回転軸オープンにおいて48時間、MoV<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して90 mLの脱イオン水で精製し、その後、85 で一晩乾燥させた。

10

## 【0051】

乾燥後、材料をN<sub>2</sub>流下、450 (加熱速度2 /分)で2時間か焼した。材料を7トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に40~80メッシュに篩い分け、3.2 /時のWHSVを有する1.25パール(a)のエタン圧力で試験した。

## 【0052】

## 実施例 2

34 mLのH<sub>2</sub>Oと160マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mLのテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。攪拌しながら、2.7126 gのMoO<sub>3</sub>、0.5141 gのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.4373 gのBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.286 gのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・xH<sub>2</sub>O、0.5422 gのクエン酸、及び0.2388 gのシュウ酸を順次添加し、10分間攪拌した。10 rpmで回転している190 の回転軸オープンにおいて48時間、MoV<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して90 mLの脱イオン水で精製し、その後、85 で一晩乾燥させた。

20

## 【0053】

乾燥後、材料をN<sub>2</sub>流下、450 (加熱速度2 /分)で2時間か焼した。材料を7トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に40~80メッシュに篩い分け、3.2 /時のWHSVを有する1.25パール(a) (125 kPa)のエタン圧力で試験した。

30

## 【0054】

## 実施例 3

34 mLのH<sub>2</sub>Oと80マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mLのテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。攪拌しながら、2.7126 gのMoO<sub>3</sub>、0.5141 gのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.4373 gのBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.8416 gの(NH<sub>4</sub>)Nb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O、及び0.2711 gのクエン酸を順次添加し10分間攪拌した。10 rpmで回転している190 の回転軸オープンにおいて48時間、MoV<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub>の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して90 mLの脱イオン水を用いて精製し、その後、85 で一晩乾燥させた。

40

## 【0055】

乾燥後、材料をN<sub>2</sub>流下、450 (加熱速度2 /分)で2時間か焼した。材料を7トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に40~80メッシュに篩い分け、3.2 /時のWHSVを有する1.25パール(a) (125 kPa)のエタン圧力で試験した。

## 【0056】

## 比較例 1

50

米国特許第 9, 156, 764 (B2) 号に記載されている手順に従って  $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.17}\text{Te}_{0.23}\text{O}_x$  を調製した。材料を 7 トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に 40 ~ 80 メッシュに篩い分け、3.2 / 時の WHSV を有する 1.25 パール (a) (125 kPa) のエタン圧力で試験した。

#### 【0057】

##### 実施例 4

34 mL の  $\text{H}_2\text{O}$  と 80 マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mL のテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。攪拌しながら、2.7126 g の  $\text{MoO}_3$ 、0.5141 g の  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、0.3033 g の  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、0.8416 g の  $(\text{NH}_4)\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、及び 0.2711 g のクエン酸を順次添加し 10 分間攪拌した。10 rpm で回転している 190 の回転軸オープンにおいて 48 時間、 $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$  の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して 90 mL の脱イオン水で精製し、その後、85 °C で一晩乾燥させた。

#### 【0058】

乾燥後、材料を  $\text{N}_2$  流下、450 °C (加熱速度 2 °C / 分) で 2 時間か焼した。材料を 7 トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に 40 ~ 80 メッシュに篩い分け、3.2 / 時の WHSV を有する 1.25 パール (a) (125 kPa) のエタン圧力で試験した。

#### 【0059】

##### 実施例 5

34 mL の  $\text{H}_2\text{O}$  と 160 マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mL のテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。攪拌しながら、2.7126 g の  $\text{MoO}_3$ 、0.5141 g の  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、0.4373 g の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、0.6389 g の  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、0.286 g の  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、0.5422 g のクエン酸、及び 0.2388 g のシュウ酸を順次添加し 10 分間攪拌した。10 rpm で回転している 190 の回転軸オープンにおいて 48 時間、 $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_x$  の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して 90 mL の脱イオン水で精製し、その後、85 °C で一晩乾燥させた。

#### 【0060】

乾燥後、材料を  $\text{N}_2$  流下、450 °C (加熱速度 2 °C / 分) で 2 時間か焼した。材料を 7 トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に 40 ~ 80 メッシュに篩い分け、3.2 hr<sup>-1</sup> の WHSV を有する 1.25 パール (a) のエタン圧力で試験した。

#### 【0061】

##### 性能試験

固定床反応器セットアップで性能試験を行った。触媒試験のために、適切な量の 40 ~ 80 メッシュの触媒粒子を反応器に投入し、反応器を、エタン曝露の期間を所望の温度での酸化的再生と交互に行う反復モードで動作させた。

LODh 工程では、 $\text{He}/\text{N}_2$  中 50 体積% のエタンを含む供給流を使用した。エタンの分圧 (P<sub>エタン</sub>) は 1.25 パール (a) ~ 2.5 パール (a) であり、2.3 / 時 ~ 3.2 / 時の WHSV を使用した。

再生工程では、希釈された (2.5 体積% の  $\text{O}_2$ ) 空气中、2.5 bar (a) ~ 5 bar (a) の圧力で再酸化を行った。

#### 【0062】

ガスクロマトグラフィー (gas chromatography, GC) によって反応器流出物の組成を得、以下の式を使用して転化率及び炭素ベースの選択率を計算する：

$$X_{\text{C}_2\text{H}_6} (\%) = [ (\text{C}_2\text{H}_6, \text{in} - \text{C}_2\text{H}_6, \text{out}) / \text{C}_2\text{H}_6, \text{in} ] \cdot 100, \text{ 及び } (1)$$

10

20

30

40

50

$$S_j (\%) = [ X_j \cdot C_{2H_6, out} / (X_j \cdot C_{2H_6, in}) ] \cdot 100 \quad (2)$$

[ 式中、 $X_j$  は、 $C_2H_6$  転化率 (%) として定義され、 $C_{2H_6, in}$  は、成分のモル入口流量 (mol / 分) として定義され、 $C_{2H_6, out}$  は、成分のモル出口流量 (mol / 分) であり、 $S_j$  は、生成物  $j$  に対する炭素ベースの選択率 (%) として定義され、 $X_j$  は、生成物  $j$  の炭素原子数である ]。全ての実験についての炭素収支は、全ての実験について 99 ~ 102 % 以内であった。

【 0063 】

GC が反応器流出物を分析する流通時間 (time-on-stream、TOS、分) に基づいて、触媒 / エタン比 (g / g) を計算する：

$$\text{触媒 / エタン} = w / (TOS \cdot C_{2H_6, in} \cdot MW_{C_2H_6}) \quad (3)$$

10

[ 式中、 $w$  は、触媒質量として定義され、 $C_{2H_6, in}$  は、エタンのモル入口流量 (mol / 分) であり、 $MW_{C_2H_6}$  は、エタンの分子量 (30 g / mol) である ]。

【 0064 】

【 表 4 】

表 2 : 450 °C 及び 1.25 バール (a) のエタンでのエタンの嫌気性格子酸化的脱水素における選択された実施例の触媒性能

	サイクル	XC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 収率 (重量%)	SCO (%)	SCO <sub>2</sub> (%)	SCH <sub>4</sub> (%)	触媒 / エタン
実施例 1	2~5	20.7	71.0	14.7	14.1	14.7	0.2	110
	10~15	24.0	81.7	19.6	9.8	8.5	<0.1	110
	20~25	22.9	84.9	19.4	8.3	6.8	<0.1	110
	30~35	20.5	85.6	17.5	7.9	6.5	<0.1	110
実施例 2	2~5	24	86.5	20.8	7.4	6.1	<0.1	95
	10~15	26.2	87.6	23.0	6.9	5.5	<0.1	95
	20~25	27.6	87.8	24.2	6.8	5.4	<0.1	95
実施例 3	2~5	13.3	70.1	9.3	16.8	12.2	<0.1	77
	10~15	11.5	73.3	8.4	15.9	10.8	<0.1	77
	20~25	10.4	75.4	7.8	14.9	9.7	<0.1	77
	30~35	11	76.1	8.4	14.5	9.4	0	77
実施例 4	2~5	15.5	64.7	10.0	17.4	17.9	<0.1	78
	10~15	17.4	67	11.7	19.2	13.8	<0.1	78
	20~25	17.4	68.5	11.9	19.4	12.1	<0.1	78
実施例 5	2~5	19.1	82.6	15.8	9.9	7.5	<0.1	98
	10~15	18.2	83.6	15.2	9.4	7.1	<0.1	98
比較例 1	2~4	24	89	21.4	6	5	<0.1	61
	29~32	14	92	12.9	5	3	<0.1	61

20

30

40

【 0065 】

実施例 6

実施例 6 は、2.3 / 時の WHSV 及び 2.5 バール (a) のエタン分圧を有する実施例 2 と同じ触媒を利用するが、425 °C で試験した。

【 0066 】

実施例 7

34 mL の H<sub>2</sub>O と 160 マイクロリットルのエチレングリコールとの混合物を、45 mL のテフロンインサートオートクレーブ (Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr) に添加した。攪拌しながら、2.7126 g の MoO<sub>3</sub>、0.5141 g の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.2186 g

50

の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $0.1517\text{g}$  の  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $0.286\text{g}$  の  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5422\text{g}$  のクエン酸、及び  $0.2388\text{g}$  のシュウ酸を順次添加し、 $10$  分間攪拌した。 $10\text{rpm}$  で回転している  $190$  の回転軸オープンにおいて  $48$  時間、 $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_x$  の水熱合成を行った。水熱合成から得られた材料を、真空濾過を使用して  $90\text{mL}$  の脱イオン水で精製し、その後、 $85$  で一晚乾燥させた。

【0067】

乾燥後、材料を  $\text{N}_2$  流下、 $450$  (加熱速度  $2$  /分) で  $2$  時間か焼した。材料を  $7$  トンの圧力下で圧縮し、粉碎し、反応器に投入する前に  $40 \sim 80$  メッシュに篩い分け、 $450$ 、 $3.2$  /時の  $\text{WHSV}$  を有する  $2.5$  パール (a) のエタン圧力で試験した。

10

【0068】

【表5】

表3：エタンの嫌気性格子酸化的脱水素における選択された実施例の触媒性能

	サイクル	$\text{XC}_2\text{H}_6$ (%)	$\text{SC}_2\text{H}_4$ (%)	$\text{C}_2\text{H}_4$ 収率 (重量%)	$\text{SCO}$ (%)	$\text{SCO}_2$ (%)	触媒/ エタン
実施例6	33~37	27.5	85.6	23.5	6.9	7.4	103
	38~42	29.9	85.8	25.7	7	7.2	103
実施例7	15~20	21.3	81.3	17.3	10.2	8.5	113
	45~50	22.0	80.9	17.8	10.3	8.7	113

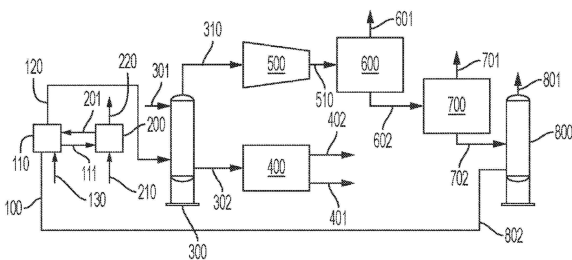
20

【0069】

特許請求される主題の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される実施形態に様々な修正及び変更を加え得ることが当業者には明らかであろう。したがって、本明細書は、本明細書に記載される様々な実施形態のそのような修正及び変更を網羅することが意図され、ただし、そのような修正及び変更は添付の特許請求の範囲及びその等価物の範囲内に入る。

【図面】

【図1】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2022/075067

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV.	C07C5/48	C07C11/04
	B01J23/20	B01J23/22
	B01J23/28	B01J23/31
ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/114109 A1 (SANCHEZ VALENTE JAIME [MX] ET AL) 24 April 2014 (2014-04-24) paragraph [0084]; claim 1; figures 2-6; examples 12, 15-22,29 -----	1, 3, 5-15
A	US 4 524 236 A (MCCAIN JAMES H [US]) 18 June 1985 (1985-06-18) claim 1; examples 6,17 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>2 December 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12/12/2022</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Matés Valdivielso, J</b>

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

**PCT/US2022/075067**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<b>US 2014114109 A1</b>	<b>24-04-2014</b>	<b>AR 094825 A1</b>	<b>02-09-2015</b>
		<b>CA 2888633 A1</b>	<b>24-04-2014</b>
		<b>CA 2937242 A1</b>	<b>24-04-2014</b>
		<b>CN 104968635 A</b>	<b>07-10-2015</b>
		<b>ES 2428442 A2</b>	<b>07-11-2013</b>
		<b>JP 6125023 B2</b>	<b>10-05-2017</b>
		<b>JP 6369817 B2</b>	<b>08-08-2018</b>
		<b>JP 2015533341 A</b>	<b>24-11-2015</b>
		<b>JP 2017031168 A</b>	<b>09-02-2017</b>
		<b>MX 345578 B</b>	<b>25-01-2017</b>
		<b>MX 353055 B</b>	<b>11-12-2017</b>
		<b>TW 201418210 A</b>	<b>16-05-2014</b>
		<b>US 2014114109 A1</b>	<b>24-04-2014</b>
		<b>US 2015087505 A1</b>	<b>26-03-2015</b>
		<b>US 2015151280 A1</b>	<b>04-06-2015</b>
<b>US 4524236 A</b>	<b>18-06-1985</b>	<b>AU 587981 B2</b>	<b>07-09-1989</b>
		<b>BR 8503080 A</b>	<b>11-03-1986</b>
		<b>CA 1229351 A</b>	<b>17-11-1987</b>
		<b>EP 0167109 A2</b>	<b>08-01-1986</b>
		<b>JP H0354927 B2</b>	<b>21-08-1991</b>
		<b>JP S6115849 A</b>	<b>23-01-1986</b>
		<b>KR 860000233 A</b>	<b>27-01-1986</b>
		<b>MX 167427 B</b>	<b>22-03-1993</b>
		<b>NO 160435 B</b>	<b>09-01-1989</b>
		<b>US 4524236 A</b>	<b>18-06-1985</b>
		<b>YU 108185 A</b>	<b>31-10-1987</b>
		<b>ZA 854882 B</b>	<b>26-02-1986</b>

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N  
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,  
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J  
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MY,  
MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T  
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## 1. テフロン

- ブルバード 2301 ザ ダウ ケミカル カンパニー内  
 (72)発明者 フィッシュ、バリー ビー .  
 アメリカ合衆国 77541 テキサス州 フリーポート ノース ブラゾスポート ブルバード 23  
 01 ザ ダウ ケミカル カンパニー内  
 (72)発明者 ブラン、ケビン  
 アメリカ合衆国 77541 テキサス州 フリーポート ノース ブラゾスポート ブルバード 23  
 01 ザ ダウ ケミカル カンパニー内  
 (72)発明者 ボルフェイト、グレン  
 オランダ国 4530 エイエイ テルネーゼン ポストバス 48 4542 エヌエム フークハー  
 バート エイチ・ダウヴェーク 5 ダウ ベネルクス ベー・フェー・内  
 (72)発明者 チョン、チェン エル .  
 アメリカ合衆国 77541 テキサス州 フリーポート ノース ブラゾスポート ブルバード 23  
 01 ザ ダウ ケミカル カンパニー内  
 (72)発明者 シャルマ、マニッシュ  
 アメリカ合衆国 77541 テキサス州 フリーポート ノース ブラゾスポート ブルバード 23  
 01 ザ ダウ ケミカル カンパニー内  
 (72)発明者 キリリン、アレクセイ  
 オランダ国 4530 エイエイ テルネーゼン ポストバス 48 4542 エヌエム フークハー  
 バート エイチ・ダウヴェーク 5 ダウ ベネルクス ベー・フェー・内  
 (72)発明者 ホイエツキ、アダム  
 オランダ国 4530 エイエイ テルネーゼン ポストバス 48 4542 エヌエム フークハー  
 バート エイチ・ダウヴェーク 5 ダウ ベネルクス ベー・フェー・内  
 (72)発明者 マレク、アンジェイ  
 アメリカ合衆国 48674 ミシガン州 ミッドランド エイチ・エイチ・ダウ ウェイ 2211  
 ザ ダウ ケミカル カンパニー内

F ターム (参考) 4G169 AA02 BC25A BC25B BC26A BC44A BC54A BC54B BC55A BC55B BC59A  
 BC59B BD02A BD02B CB07  
 4H006 AA02 AC12 BA12 BA13 BA14 BA30 BA60 BA81 BC10 BC11  
 BC18 BD36 BD52 BD80 BE30  
 4H039 CA21 CC10