

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7373506号
(P7373506)

(45)発行日 令和5年11月2日(2023.11.2)

(24)登録日 令和5年10月25日(2023.10.25)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 23/52 (2006.01)
B 0 1 J 23/60 (2006.01)
B 0 1 J 23/89 (2006.01)
C 0 7 C 69/54 (2006.01)
C 0 7 C 67/39 (2006.01)

B 0 1 J 23/52 Z
B 0 1 J 23/60 Z
B 0 1 J 23/89 Z
C 0 7 C 69/54 Z
C 0 7 C 67/39

請求項の数 4 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-567561(P2020-567561)
(86)(22)出願日 令和1年6月20日(2019.6.20)
(65)公表番号 特表2021-528230(P2021-528230 A)
(43)公表日 令和3年10月21日(2021.10.21)
(86)国際出願番号 PCT/US2019/038154
(87)国際公開番号 WO2020/005693
(87)国際公開日 令和2年1月2日(2020.1.2)
審査請求日 令和4年6月10日(2022.6.10)
(31)優先権主張番号 62/691,128
(32)優先日 平成30年6月28日(2018.6.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)

(73)特許権者 502141050
ダウ グローバル テクノロジーズ エル
エルシー
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
(73)特許権者 590002035
ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPA
NY
アメリカ合衆国 1 9 4 2 6 ペンシルバ
ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード
4 0 0
(74)代理人 110000589
弁理士法人センダ国際特許事務所
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不均一触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体および金を含む不均一触媒であって、(i)前記担体は、シリカおよび0.1~90重量%のチタンを含み、(ii)前記触媒は、0.1~5重量%の金を含み、(iii)前記触媒の粒子は、200ミクロン~30mmの平均直径を有し、重量パーセントは、前記触媒の重量に基づき、前記不均一触媒が、メタクロレインおよびメタノールからメタクリル酸メチルを調製するために用いられ、前記不均一触媒がニッケルを含まず、前記不均一触媒のシリコンに対するチタンの重量比が、1~15重量%である、不均一触媒。

【請求項 2】

前記触媒の粒子が、300ミクロン~20mmの平均直径を有する、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

メタクロレインおよびメタノールからメタクリル酸メチルを調製する方法であって、前記方法は、メタクロレイン、メタノールおよび酸素を含む混合物を、担体および金を含む不均一触媒を含む触媒床と接触させることを含み、(i)前記担体は、シリカおよび0.1~90重量%のチタンを含み、(ii)前記触媒は、0.1~5重量%の金を含み、(iii)前記触媒の粒子は、200ミクロン~30mmの平均直径を有し、重量パーセントは、前記触媒の重量に基づき、前記不均一触媒がニッケルを含まず、前記不均一触媒のシリコンに対するチタンの重量比が、1~15重量%である、方法。

【請求項 4】

10

20

前記触媒の粒子が300ミクロン～20mmの平均直径を有する、請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は、不均一触媒に関する。本触媒は、メタクロレインおよびメタノールからメタクリル酸メチルを調製するためのプロセスで特に有用である。

【0002】

貴金属をアルミナおよび他の要素と組み合わせてシリカに担持させた不均一触媒は既知であり、例えば、米国特許第US7326806B2号を参照されたい。しかしながら、改善された特性を有する追加の触媒粒子が必要とされている。

10

【発明の概要】

【0003】

本発明は、担体および金を含む不均一触媒であって、(i)該担体は、チタンを含み、(ii)該触媒は、0.1～5重量%の金を含み、(iii)該金の少なくとも90重量%は、触媒体積の外側60%にあり、(iv)該触媒の粒子は、200ミクロン～30mmの平均直径を有し、重量パーセントは、該触媒の重量に基づく、不均一触媒を対象とする。

【0004】

本発明はさらに、担体および金を含む不均一触媒であって、(i)該担体は、シリカおよび0.1～90重量%のチタンを含み、(ii)該触媒は、0.1～5重量%の金を含み、(iii)該触媒の粒子は、200ミクロン～30mmの平均直径を有し、重量パーセントは、該触媒の重量に基づく、不均一触媒を対象とする。

20

【0005】

本発明はさらに、この不均一触媒の粒子を含む触媒床を対象とする。

【0006】

本発明はさらに、メタクロレインおよびメタノールからメタクリル酸メチルを調製する方法であって、該方法は、メタクロレイン、メタノールおよび酸素を含む混合物を、不均一触媒の粒子を含む触媒床と接触させることを含む、方法を対象とする。

【発明を実施するための形態】

【0007】

特に指定がない限り、すべてのパーセント組成は重量パーセント(重量%)であり、すべての温度は である。「金属」とは、水素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、およびビスマスを除く、周期表の1～12族の元素である。「チタニア」は二酸化チタンである。好ましくは、チタンはチタニアとして存在する。「触媒中心」は、触媒粒子の重心、つまり、すべての座標方向のすべての点の平均位置である。直径は、触媒の中心を通過する任意の直線寸法であり、平均直径は、すべての可能な直径の算術平均である。アスペクト比は、最長の直径と最短の直径との比率である。

30

【0008】

好ましくは、担体は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 超の表面積を有する。金をほとんどまたはまったく含まない触媒の部分において、担体は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積を有し得る。好ましくは、シリカを含む触媒粒子は、少なくとも0.1重量%のチタン、好ましくは少なくとも0.2重量%、好ましくは少なくとも0.3重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%、好ましくは85重量%以下、好ましくは75重量%以下、好ましくは65重量%以下、好ましくは55重量%以下、好ましくは45重量%以下、好ましくは35重量%以下、好ましくは25重量%以下、好ましくは20重量%以下、好ましくは15重量%以下、好ましくは10重量%以下、好ましくは5重量%以下の、チタンを含む。好ましくは、触媒粒子は、前述の量のチタンを含むシリカ粒子である。好ましくは、チタンを含む触媒粒子は、50～100重量%のチタンを、好ましくは少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、好ましくは

40

50

少なくとも 80 重量%、好ましくは少なくとも 90 重量%、好ましくは少なくとも 95 重量%、のチタンを含む。触媒担体はまた、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、トリア、またはそれらの混合物を含み得る。

【0009】

好ましくは、触媒粒子のアスペクト比は、10 : 1 以下、好ましくは 5 : 1 以下、好ましくは 3 : 1 以下、好ましくは 2 : 1 以下、好ましくは 1.5 : 1 以下、好ましくは 1.1 : 1 以下である。粒子の好ましい形状としては、球、円柱、直方体、輪、多葉形状（例えば、クローバー断面）、複数の穴および「ワゴンホイール」を有する形状、好ましくは球が挙げられる。不規則な形状も使用され得る。

【0010】

好ましくは、金の少なくとも 90 重量%は、触媒体積（すなわち、平均触媒粒子の体積）の外側 60%、好ましくは外側 50%、好ましくは外側 40%、好ましくは外側 30%、好ましくは外側 25%にある。好ましくは、任意の粒子形状の外側体積は、外部表面に垂直な線に沿って測定された、その内部表面から外部表面（粒子の表面）まで一定の距離を有する体積に対して計算される。例えば、球形粒子の場合、体積の外側 x% は球形シェルであり、その外部表面は粒子の表面であり、その体積は球全体の体積の x% である。好ましくは、金の少なくとも 95 重量%、好ましくは少なくとも 97 重量%、好ましくは少なくとも 99 重量%は、触媒の体積の外側にある。好ましくは、金の少なくとも 90 重量%（好ましくは少なくとも 95 重量%、好ましくは少なくとも 97 重量%、好ましくは少なくとも 99 重量%）は、触媒直径の 15% 以下の、好ましくは 13% 以下の、好ましくは 10% 以下の、好ましくは 8% 以下の、表面からの距離内にある。表面からの距離は、表面に垂直な線に沿って測定される。

【0011】

好ましくは、触媒粒子の平均直径は、少なくとも 300 ミクロン、好ましくは少なくとも 400 ミクロン、好ましくは少なくとも 500 ミクロン、好ましくは少なくとも 600 ミクロン、好ましくは少なくとも 700 ミクロン、好ましくは少なくとも 800 ミクロン、好ましくは 20 mm 以下、好ましくは 10 mm 以下、好ましくは 5 mm 以下である。担体の平均直径および最終触媒粒子の平均直径は、著しくは異なる。

【0012】

好ましくは、触媒（金および担体）の百分率としての金の量は、0.2 ~ 5 重量%、好ましくは少なくとも 0.3 重量%、好ましくは少なくとも 0.5 重量%、好ましくは少なくとも 0.7 重量%、好ましくは少なくとも 0.9 重量%、好ましくは 4 重量% 以下、好ましくは 3 重量% 以下、好ましくは 2.5 重量% 以下である。好ましくは、触媒は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、好ましくはマグネシウムから選択される少なくとも 1 つの第 3 の元素を含む。好ましくは、触媒は、0.1 ~ 10 重量%の第 3 の元素、好ましくは少なくとも 0.2 重量%、好ましくは 3 重量%を含む。好ましくは 7 重量% 以下、好ましくは 5 重量% 以下の第 3 の元素を含む。好ましくは、触媒は、第 3 の元素に加えて、コバルトおよび亜鉛から選択される少なくとも 1 つの第 4 の元素を含む。好ましくは、触媒は、0.1 ~ 10 重量%の第 4 の元素、好ましくは少なくとも 0.2 重量%、好ましくは 0.5 重量%、好ましくは 7 重量% 以下、好ましくは 5 重量% 以下の第 4 の元素を含む。

【0013】

チタンを既存のシリカ担体に添加するか、またはシリカとチタン化合物のコゲル（coagel）を形成することができる。既存のシリカ担体にチタンを添加する場合、チタンは、水溶液中に入れられた塩の形態であり得る。好ましくは、溶液は、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸などの酸を含む。好ましくは、溶液は、硫黄含有酸、例えば、チオリンゴ酸、好ましくは、カルボン酸、例えば、クエン酸またはシュウ酸も含む。好ましくは、硫黄含有酸は、1 ~ 10 重量%（好ましくは 3 ~ 8%）の濃度で存在する。好ましくは、カルボン酸は、0.1 ~ 25 重量%（好ましくは 0.5 ~ 15 重量%）の量で存在する。好ましくは、硫黄対酸の重量比は、0.1 : 1 ~ 5 : 1、好ましくは 0.2 : 1 ~ 3 : 1 である。好

10

20

30

40

50

ましくは、金前駆体を添加する前に、好ましくは、バルク担体中100ppm未満、好ましくは50ppm未満のレベルまで塩化物含有量を除去するために、担体を水酸化アンモニウムで洗浄する。チタン化合物は、その後、シリカ上に沈殿し、好ましくは、焼成時に酸化チタン、好ましくはチタニア（二酸化チタン）に実質的に変換される、任意の形態であり得る。適切なチタン化合物には、硝酸塩、硫酸塩、オキシアレート（oxyalate）、アルキルチタネート（alkyl titanate）、およびハロゲン化合物が含まれるが、これらに限定されない。好ましいチタン化合物は、水溶性であるか、または不溶性の場合、溶解性を達成するために酸の水溶液に溶解される。ジヒドロキシビス（アンモニウムラクト）チタン（IV）などの水溶性の他のチタン錯体も利用することができる。アルコールなどの有機液体に溶解するチタン化合物、例えば、アルコキシドも使用することができる。チタン対シリコンの重量比は、好ましくは1～15重量%のチタンである。好ましくは、担体は、シリカ粒子上にアルミニウム塩を沈殿させることによって生成される。好ましくは、得られた材料は、次に金属または金属酸化物に分解するための当業者に知られている、焼成、還元、または他の処理によって処理される。好ましくは、金は、担体の存在下で金属塩の水溶液から沈殿する。好ましい金塩には、テトラクロロ金酸、金チオ硫酸ナトリウム、金チオリンゴ酸ナトリウム、および水酸化金が含まれる。好ましい一実施形態では、担体は、チタン前駆体塩の水溶液を多孔性無機酸化物に添加して細孔を溶液で充填し、次いで水を乾燥により除去するインシipientウェットネス法（incipient wetness technique）によって製造される。好ましくは、得られた材料は、次に金属塩を金属または金属酸化物に分解するための当業者に知られている、焼成、還元、または他の処理によって処理される。好ましくは、金は、インシipientウェットネス、その後の乾燥、好ましくは焼成によって、チタニアまたはチタン修飾シリカ担体に添加される。

10

20

【0014】

焼成は、好ましくは250～600、好ましくは少なくとも300、好ましくは550以下の温度で行われる。好ましくは、温度は、段階的または連続的な様式で、最終的な焼成温度まで上昇する。

【0015】

別の好ましい実施形態では、触媒は、好適な金前駆体塩を含有する水溶液に多孔性無機酸化物を浸漬し、次いで、溶液のpHを調整することにより、塩を無機酸化物の表面と相互作用させる析出沈殿により生成される。次いで、得られた処理済み固体を（例えばる過により）回収し、次に、金塩を金属または金属酸化物に分解するための当業者に知られている、焼成、還元、または他の処理によって完成触媒に変換される。

30

【0016】

本発明の触媒は、触媒床を含有する酸化的エステル化反応器（OER）内でメタクロレインをメタノールで処理することを含むメタクリル酸メチル（MMA）を製造するためのプロセスに有用である。触媒床は、触媒粒子を含み、OER内に位置し、流体の流れが触媒床を通過し得る。触媒床内の触媒粒子は、典型的には、固体壁およびスクリーンによって適所に保持される。いくつかの構成では、スクリーンは、触媒床の両端にあり、固体壁は、側面（複数可）にあるが、いくつかの構成では、触媒床は、完全にスクリーンで囲まれ得る。触媒床の好ましい形状は、円柱、直方体、および円柱シェル、好ましくは円柱を含む。OERは、メタクロレイン、メタノール、およびMMAを含む液相と、酸素を含む気相と、をさらに含む。液相は、副生成物、例えば、メタクロレインジメチルアセタール（MDA）およびイソ酪酸メチル（MIB）をさらに含む。好ましくは、液相は、40～120、好ましくは少なくとも50、好ましくは少なくとも60、好ましくは110以下の温度である。好ましくは、触媒床は、0～2000psig（101.3～13890.8kPa）、好ましくは2000kPa以下、好ましくは1500kPa以下の圧力である。好ましくは、触媒床のpHは、4～10、好ましくは少なくとも4.5、好ましくは少なくとも5、好ましくは9以下、好ましくは8以下、好ましくは7.5以下、好ましくは7以下、好ましくは6.5以下である。好

40

50

ましくは、触媒床は、管状連続反応器内にある。

【0017】

OERは、典型的には、メタクリル酸および未反応のメタノールとともにMMAを製造する。好ましくは、メタノールおよびメタクロレインは、1:10~100:1、好ましくは1:2~20:1、好ましくは1:1~10:1のメタノール:メタクロレインモル比で固定床を含有する反応器に供給される。好ましくは、固定床は、不活性材料をさらに含む。好ましい不活性材料としては、例えば、アルミナ、粘土、ガラス、炭化ケイ素、および石英が挙げられる。好ましくは、不活性材料は、触媒のサイズ範囲以下である。好ましくは、反応生成物は、メタノールおよびメタクロレインに富む塔頂流を提供するメタノール回収蒸留塔に供給され、好ましくは、この流れは、OERに戻されてリサイクルされる。メタノール回収蒸留塔からの底流は、MMA、MDA、メタクリル酸、塩、および水を含む。本発明の一実施形態では、MDAは、MMA、MDA、メタクリル酸、塩、および水を含む媒体中で加水分解される。MDAは、メタノール回収蒸留塔からの底流中で加水分解され得、上記流れは、MMA、MDA、メタクリル酸、塩、および水を含む。別の実施形態では、MDAは、メタノール回収塔底流から分離された有機相中で加水分解される。MDAの加水分解に十分な水が存在することを確実にするために、有機相に水を添加する必要があり得、これらの量は、有機相の組成から容易に測定され得る。MDA加水分解反応器の生成物は、相分離され、有機相は、1つ以上の蒸留塔を通過して、MMA生成物ならびに軽質および/または重質の副生成物を製造する。

10

【実施例】

20

【0018】

実施例1

単一パス固定床気泡塔反応器動作：

20重量%メタクロレイン、200ppm抑制剤、および残りがメタノールからなる供給物を、40g/時間の速度で、ホウケイ酸ガラスビーズの短い前部を含む3/8インチ(9.5mm)ステンレス鋼管状反応器に供給し、続いて5gの触媒を供給した。触媒1を利用した。窒素中に8%の酸素を含有するガスも、通気孔内に4.5%O₂を得るのに十分な速度で反応器に供給した。反応器を、60および160psig(1200kPa)で操作した。反応器の生成物は気液分離器に送られ、蒸気は液戻りを有する凝縮器に送られ、非凝縮性ガスは通気孔に進んだ。結果を以下の表に記載する。

30

【0019】

触媒1の調製：

触媒1を、出発材料として20gの富士シリシア化学(株)(Fuji Silysia Chemical, Ltd.)製CARIACT Q-10担体を使用し、その担体材料にチタンを添加するインシピエントウェットネス法によって調製した。具体的には、10.5gのチタンイソプロポキシドを3gの水酢酸とともに回転装置内で触媒に非常に小さな液滴で添加し、溶液が担体材料に均一に分布するようにした。添加時の溶液は40であった。その後、修飾された担体材料を、わずかな減圧下で、60で4時間乾燥させ、その後、5/分で周囲温度から125まで上昇させて1時間保持し、その後、5/分で最大250まで上昇させて1時間保持し、その後、5/分で350まで上昇させて1時間保持し、最終的に5/分で450まで上昇させて4時間保持することによって、周囲圧力下、空気中で焼成した。次に、40で、10gの脱イオン水中0.83gの金チオ硫酸ナトリウムを利用するインシピエントウェットネス法によって、金を担体に添加した。結果として生じた触媒を乾燥させ、上記と同じ加熱プロファイルを使用して空気中で焼成した。触媒のエネルギー分散分光法(EDS)を装備した走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた分析により、TiおよびAuの両方の卵殻析出が存在し、Tiが析出した場所のみAuが優先的に存在することが明確に示される。TiおよびAu卵殻の厚さが約50ミクロン以下であることが分かった。直径1mmの触媒の外側50ミクロンに10モル%の推定装填で、チタンの局部装填がTi/(Ti+Si)として最大40モル%と推定される。

40

50

【 0 0 2 0 】

実施例 2

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放(gas disengagement)容器として機能する300mLのParrr(登録商標)反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチ(4.2mm)ステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチ(45.7cm)を充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

10

【 0 0 2 1 】

触媒 2 の調製：

触媒 2 を以下のステップによって調製した。最初に、担体材料を、硝酸マグネシウム六水和物を10gの富士シリシア化学(株)製CARiACT Q-10シリカ担体材料のインシピエントウェットネス点まで含浸させることによって調製した。次に、試料を120で1時間乾燥させた後、異なる温度設定毎に5/分の上昇速度で、450で4時間焼成した。8.5gのチタンイソプロポキシドおよび1.5gの酢酸を混合してチタン前駆体溶液を得て、その後、3.1gのチタン前駆体溶液を上記の焼成Mg-SiO₂に含浸させた。その後、試料を120で1時間乾燥させた後、異なる温度設定毎に5/分の上昇速度で、550で6時間焼成した。金の析出は、0.3gの金チオ硫酸ナトリウムおよび8gの脱イオン水を含有する溶液を、8gの上記の担体材料のインシピエントウェットネス点まで含浸させることによって達成した。その後、試料を120で1時間乾燥させた後、400で4時間焼成した。結果として生じた試料は、Siに合計4.7重量%のMgおよび4重量%のTiを含有し、1.5重量%のAuがその材料に装填されていた。卵殻析出が存在するかを決定するためにこの試料を評価しなかった。

20

【 0 0 2 2 】

実施例 3

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300mLのParrr(登録商標)反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

40

【 0 0 2 3 】

触媒 3 の調製：

触媒 3 を以下のステップによって調製した。まず、担体材料を、Clariant Corporationが富士シリシア化学(株)製CARiACT Q-10シリカ担体材料のチタン塩を利用して作製した。金の析出は、0.39gの金チオ硫酸ナトリウムおよび13.5gの脱イオン水を含有する溶液を、10gの上記の担体材料のインシピエントウェットネス点まで含浸させることによって達成した。その後、試料を120で1時間乾燥させた後、400で4時間焼成した。

50

【 0 0 2 4 】

実施例 4 比較例

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300mLのParr（登録商標）反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

10

【 0 0 2 5 】

触媒 4 の調製：

触媒 4 を、4.1gの金チオ硫酸ナトリウムを100gの水中に溶解して水溶液にし、次いで100gの富士シリシア化学（株）製CARiACT Q-20Cシリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。試料を120で1時間乾燥させた後、400で4時間焼成した。金の装填は、触媒内でほぼ均一であった。この触媒には、卵殻の金の装填を有さない。

20

【 0 0 2 6 】

実施例 5

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300mLのParr（登録商標）反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

30

【 0 0 2 7 】

触媒 5 の調製：

触媒 5 は、0.1572gの金チオリンゴ酸ナトリウム（I）を3.0287gの脱イオン水で水溶液にし、次いで5.0243gのチタニア球（Norpro）担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。試料を120で1時間乾燥させた後、5/分の温度上昇で300で4時間焼成した。

【 0 0 2 8 】

実施例 6

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300mLのParr（登録商標）反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチ（45.7cm）を充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残り

40

50

の空隙は、3 mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

【0029】

触媒6の調製：

触媒6は、4.1 gの金チオ硫酸ナトリウムを、10 gの水中の0.4 gのメルカプトコハク酸、0.12 gのクエン酸一水和物に溶解して水溶液にし、酸化チタンとして存在する約6.6重量%のTiを担体材料に加える前処理がされていた、10 gの富士シリシア化学(株)製CARIACTQ-10シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で1時間、毎時50リットルの一定量の空気パージを行い、その後5 /分の温度上昇勾配および400 で4時間の保持時間にて、400 で焼成した。

【表1】

触媒番号	触媒説明	卵殻の厚さ (ミクロン)	卵殻の体積百分率 (%)	STY (モル MMA/ Kg cat- hr)	エージングさせた触媒 Au ナノ粒子サイズ (nm)	正規化 MMA 選択率 (%)
1	Au-Ti-Si	50	27	4.9	該当なし	98.4
2	Au-Ti-Mg-Si	該当なし	該当なし	5.5	該当なし	98.9
3	Au-Ti-Si	該当なし	該当なし	7.5	5	99.5
4 比較例	Au-Si	該当なし	該当なし	1.75	10	99.1
5	Au-Ti	115	20	5.2	該当なし	98.0
6	Au-Ti-Si	130	34	4.2	該当なし	99.9

1. 正規化MMA選択率は、メタクロレイン反応物に由来する生成物のうちのMMA%である。
2. 少なくとも50重量%のAuが存在する粒子表面からの距離 (SEM/EDS)。
3. 触媒の金含有量は約1.5重量%であった。
4. STYは、Kg触媒時間あたりのMMAモルで表した空時収量である。

【0030】

TEM作業は、FEI Themis電界放出電子銃(FEG)透過型電子顕微鏡(TEM)を使用してDow Chemicalで行われた。TEMは、200 keVの加速電圧で操作された。STEM画像は、1024 x 1024または2048 x 2048の画像サイズで収集された。Themisは、元素同定と定量分析のための137 eV /チャンネルのエネルギー分解能を備えたBruker AXS XFlashエネルギー分散型X線分光計(EDS)検出器を有する。

【0031】

触媒4、およびその他の新鮮な触媒およびエージングさせた触媒の他のSTEM画像は、金ナノ粒子がほぼ独占的に酸化チタン粒子の間または近接に位置し、それが金ナノ粒子を安定化させ、表面上の金ナノ粒子の動きを大幅に減少させるか、実用的な目的で排除し、これにより時間の経過とともにこれらのナノ粒子の凝集と成長を大幅に減少させることを明確に示している。

【0032】

急速エージング評価試験

触媒を試験するために、急速触媒エージング技術が開発された。この手法では、触媒を4重量%のメタクリル酸、6重量%の水、および残部メタノールの溶液中、200 で10日間エージングした。

【0033】

この技術によってエージングさせた触媒4を、垂直に整列した2インチOD(1.624インチID){5.1cm OD(4.1cm ID)} x 108インチ(274cm

)の断熱316SS反応器の底に空気および液体の供給物が入るリサイクルモードで動作する断熱固定床反応器で1600時間エージングさせた触媒4の2Kgの試料と比較した。この反応器の平均温度は約65、平均圧力は約160psigであった。新鮮な触媒4の平均金ナノ粒子サイズは約4nmである。触媒を試験条件(4重量%のメタクリル酸、6重量%の水、および残部メタノールの溶液中で10日間200)でエージングすると、平均金ナノ粒子サイズは約10nmに成長した。触媒を2Kg反応器で1600時間エージングすると、平均サイズも10nmに成長した。2Kg反応器系でのこの時間枠での不活性化は、約15%と推定される。試験技術によってエージングさせた触媒は、約20%不活性化したようである。

【0034】

以下の表は、Ti塩の添加、ならびにアルカリ土類または希土類金属を含む第3の元素(活性を高めるために添加)およびCo、Zn、Bi、またはSbからなる第4の元素(金ナノ粒子のサイズをさらに小さくするために追加)の添加によって達成できる平均金ナノ粒子の成長の減少を示す。例えば、触媒3および触媒4は、上記のような試験条件下でエージングされた。金ナノ粒子のサイズは、両方の触媒で約4nmから始まり、Au-Siである触媒4の場合は約10nmに成長したが、Au-Ti-Siである触媒3の場合は約5nmに成長した。

【表2】

触媒#	触媒説明	Ti (重量%)	Mg (重量%)	第4の元素 (重量%)	新鮮な/エージングさせた触媒 Auナノ粒子サイズ (nm)	新鮮な触媒 STY (モル MMA /Kg cat-hr)	正規化 MMA 選択率 (%)
3	Au-Ti-Si	6.6	0	0	4/5	7.5	99.5
4 比較例	Au-Si	0	0	0	4/10	1.75	99.1
7	Au-Ti-Si	1	0	0	3.1/na	4.3	99.9
8	Au-Ti-Si	3.3	0	0	3.4/na	5.9	99.9
9	Au-Ti-Zn-Mg-Si	6.6	5	1	3.1/4.2	1.5	99.5
10	Au-Ti-Zn-Mg-Si	6.6	3	3	4/4	1.5	99.9
11	Au-Ti-Co-Mg-Si	6.6	5	1	2.8/3.5	2.2	99.9
12	Au-Ti-Co-Mg-Si	6.6	3	3	2.6/2.9	2.2	99.9

*正規化MMA選択率は、メタクロレイン反応物に由来する生成物のうちのMMA%である。STYは、Kg触媒時間あたりの生成したMMAモルで表した空時収量である。すべての試料の金の装填は約1.5重量%であった。

【0035】

実施例7

パッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作:

10重量%のメタクロレイン、200ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300mLのParr(登録商標)反応器に入れた。容器の液体を約20の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7mL/分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60で維持したジャケット付き1/4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

【0036】

触媒7の調製:

担体材料は、0.675 gの $C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$ を水9 gの中に溶解させ水溶液にし、次いで10 gの富士シリシア化学製CARIACT Q-10シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、担体をボックスオープン内に入れ、室温で1時間、毎時50リットルの一定量の空気パージを行い、その後5 / 分の温度上昇勾配および4時間の400 °での保持時間で、400 °で焼成した。得られた担体には、約1.0重量%のTiが含まれていた。

【0037】

触媒7は、0.385 gの金チオ硫酸ナトリウムを、8 gの水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約1.0重量%のTiを担体材料に加える前処理されていた、10 gの富士シリシア化学(株)製CARIACT Q-10シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で1時間、毎時50リットルの一定量の空気パージを行い、その後5 / 分の温度上昇勾配および4時間の400 °での保持時間で、400 °で焼成した。

10

【0038】

実施例8

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200 ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150 gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300 mLのParrr (登録商標) 反応器に入れた。容器の液体を約20 °の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7 mL / 分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60 °で維持したジャケット付き1 / 4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2 mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3 mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

20

【0039】

触媒8の調製：

触媒8は、3.8 gの金チオ硫酸ナトリウムを、90 gの水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約3.3重量%のTiを担体材料に加える前処理されていた、100 gの富士シリシア化学(株)製CARIACT Q-10シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で1時間、毎時50リットルの一定量の空気パージを行い、その後5 / 分の温度上昇勾配および4時間の400 °での保持時間で、400 °で焼成した。

30

【0040】

実施例9

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10重量%のメタクロレイン、200 ppmの抑制剤、および残りがメタノールを含む150 gの供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する300 mLのParrr (登録商標) 反応器に入れた。容器の液体を約20 °の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に7 mL / 分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して7.8モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して60 °で維持したジャケット付き1 / 4インチステンレス鋼管であった。反応器自体に2 mmのガラスビーズを装填して管の約18インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3 mmのガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

40

【0041】

触媒9の調製：

担体材料は、57.5 gの $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を100 gの水に溶解して水溶

50

液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約 6.6 重量%の Ti を担体材料に加える前処理されていた、100 g の富士シリシア化学(株)製 CARiACTQ-10 シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、担体をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。

【0042】

触媒 9 は、0.268 g の金チオ硫酸ナトリウムおよび 0.24 g の酢酸亜鉛二水和物を 7 g の水に溶解して水溶液にし、次いで 7 g の担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。

10

【0043】

実施例 10

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10 重量%のメタクロレイン、200 ppm の抑制剤、および残りがメタノールを含む 150 g の供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する 300 mL の Parr (登録商標) 反応器に入れた。容器の液体を約 20 °C の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に 7 mL / 分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して 7.8 モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して 60 °C で維持したジャケット付き 1 / 4 インチステンレス鋼管であった。反応器自体に 2 mm のガラスビーズを装填して管の約 18 インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3 mm のガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

20

【0044】

触媒 10 の調製：

触媒 10 は、3.8 g の金チオ硫酸ナトリウムを、90 g の水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約 6.6 重量%の Ti を担体材料に加える前処理されていた、100 g の富士シリシア化学(株)製 CARiACTQ-10 シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。次に、7.0 g のこの Au-Ti-Si 触媒を、7 g の水に溶解した 2.01 g の酢酸マグネシウム四水和物および 0.765 g の酢酸亜鉛二水和物のインシピエントウェットネスに供した。次に、得られた触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 400 °C で 4 時間の保持時間にて、400 °C で焼成した。

30

【0045】

実施例 11

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作：

10 重量%のメタクロレイン、200 ppm の抑制剤、および残りがメタノールを含む 150 g の供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する 300 mL の Parr (登録商標) 反応器に入れた。容器の液体を約 20 °C の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に 7 mL / 分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して 7.8 モル%の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して 60 °C で維持したジャケット付き 1 / 4 インチステンレス鋼管であった。反応器自体に 2 mm のガラスビーズを装填して管の約 18 インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3 mm のガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

40

50

【 0 0 4 6 】

触媒 1 1 の調製 :

担体材料は、57.5 g の $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ を 100 g の水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約 6.6 重量% の Ti を担体材料に加える前処理されていた、100 g の富士シリシア化学(株)製 $CARiACTQ-10$ シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、担体をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。

【 0 0 4 7 】

触媒 1 1 は、0.269 g の金チオ硫酸ナトリウムおよび 0.305 g の酢酸コバルト四水和物を、7 g の水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約 6.6 重量% の Ti を担体材料に加える前処理されていた、7 g の富士シリシア化学(株)製 $CARiACTQ-10$ シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 2

バッチリサイクル固定床気泡塔反応器動作 :

10 重量% のメタクロレイン、200 ppm の抑制剤、および残りがメタノールを含む 150 g の供給溶液を調製し、ガス開放容器として機能する 300 mL の Parr (登録商標) 反応器に入れた。容器の液体を約 20 °C の温度で維持した。液体供給物を、ガス解放容器から垂直に配向された固定床反応器の底部内に 7 mL / 分でポンプ注入した。空気と窒素ガスを混合して 7.8 モル% の酸素を得て、液体供給物と混合した後に固定床反応器に入れた。固定床反応器は、外部加熱器を使用して 60 °C で維持したジャケット付き 1 / 4 インチステンレス鋼管であった。反応器自体に 2 mm のガラスビーズを装填して管の約 18 インチを充填し、次いで触媒を充填した。反応器の上部の残りの空隙は、3 mm のガラスビーズで充填した。反応器の上部を出る液体およびガスは凝縮器に送られ、非凝縮性ガスが通気される一方で、液体はガス解放容器に戻ってリサイクルされた。

【 0 0 4 9 】

触媒 1 2 の調製 :

触媒 1 2 は、3.8 g の金チオ硫酸ナトリウムを、90 g の水に溶解して水溶液にし、次いで、酸化チタンとして存在する約 6.6 重量% の Ti を担体材料に加える前処理されていた、100 g の富士シリシア化学(株)製 $CARiACTQ-10$ シリカ担体材料上に置いた、インシピエントウェットネスによって調製した。次に、触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間で、400 °C で焼成した。次に、この $Au-Ti-Si$ 触媒 7.0 g を、7 g の水に溶解した 2.01 g の酢酸マグネシウム四水和物および 0.915 g の酢酸コバルト四水和物のインシピエントウェットネスに供した。次に、得られた触媒をボックスオープン内に入れ、室温で 1 時間、毎時 50 リットルの一定量の空気パージを行い、その後 5 / 分の温度上昇勾配および 4 時間の 400 °C での保持時間にて、400 °C で焼成した。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0
- (72)発明者 リンバツハ、カーク ダブリュー .
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0
- (72)発明者 フリック、クリストファー ディー .
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0
- (72)発明者 クラブチェトブ、ドミトリー エー .
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 1 9 4 2 6 カレッジビル, アルコラ ロード 4 0 0
- (72)発明者 リー、ウェンシェン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ワシントンストリート, ビルディング
1 7 7 6
- (72)発明者 サスマン、ヴィクター ジェイ .
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ワシントンストリート, ビルディング
1 7 7 6
- (72)発明者 ヘロン、ジェフェリー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ワシントンストリート, ビルディング
1 7 7 6
- 審査官 安齋 美佐子
- (56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 4 4 7 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 2 8 9 0 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 9 / 0 5 4 4 6 2 (W O , A 1)
特開 2 0 0 3 - 0 5 3 1 8 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 5 7 4 5 8 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
C 0 7 B 6 1 / 0 0