

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-526805

(P2009-526805A)

(43) 公表日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO7D 213/133</b> (2006.01)	CO7D 213/133	4C055
<b>BO1J 23/44</b> (2006.01)	BO1J 23/44 Z	4G169
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300	4H039
CO7D 213/16 (2006.01)	CO7D 213/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-554734 (P2008-554734)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成19年2月7日 (2007.2.7)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月25日 (2008.8.25)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/051149		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02007/093533		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成19年8月23日 (2007.8.23)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	06101723.2	(74) 代理人	100091096
(32) 優先日	平成18年2月15日 (2006.2.15)		弁理士 平木 祐輔
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100096183
			弁理士 石井 貞次
		(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱水素化の方法

(57) 【要約】

本発明は、酸素の存在下、150～400 の温度で、脱水素化可能な化合物を脱水素化する方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

150～400 の温度で脱水素化可能な化合物を脱水素化する方法であって、前記の脱水素化反応が酸素の存在下で起こり、ただし、酸素の存在下での脱水素化反応の温度プロファイルが、酸素が存在しない点以外は同一の条件下での脱水素化反応の温度プロファイルと実質的に異ならない、前記の方法。

## 【請求項 2】

酸素を含有する流れを供給流と混合する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

酸素を含有する流れを計量導入した後の供給流の酸素含有量が、0.05体積%～10体積%である、請求項2に記載の方法。

10

## 【請求項 4】

反応が触媒の存在下で起こる、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

触媒が支持触媒である、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

触媒が、触媒支持体として酸化ジルコニウムを含む、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 7】

反応が触媒活性物質の存在下で起こる、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

20

## 【請求項 8】

反応が第10属の金属の存在下で起こる、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 9】

複素環化合物の脱水素化のための、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 10】

脱水素化反応が、ピペリジン、アルキルピペリジン、ピロリジン、アルキルピロリジン、テトラヒドロフランおよびアルキルテトラヒドロフランの脱水素化からなる群より選択される反応である、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 11】

脱水素化反応が3-メチルピペリジンの3-メチルピコリンへの脱水素化である、前記の請求項のいずれか1項に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は酸素の存在下、150～400 の温度で、脱水素化可能な化合物を脱水素化する方法に関する。

## 【0002】

本発明の別の実施形態は、特許請求の範囲、明細書および実施例に記載されている。本発明の内容に関する上記の特徴および下に説明する本発明の内容に関する特徴を、個々に記載する組合せのみでなく、本発明の範囲を逸脱しない他の組合せにおいても使用することができることは言うまでもない。

40

## 【背景技術】

## 【0003】

有機化合物が触媒的に脱水素化されて対応する不飽和または芳香族化合物に変換され得ることが知られている。

## 【0004】

通常、ここでは不均一系触媒を使用する。不均一系触媒の場合、純金属（例えば、コロイド金属、スポンジ金属または金属ブラック、金属粉末または針金の形で）、金属化合物（例えば、金属酸化物、硫化物または窒化物；金属ガラス）および支持触媒に分類される。通常使用される脱水素化触媒は支持触媒である。支持触媒は実質的に触媒支持体（支持

50

体)および活性成分を含む。

【0005】

触媒は反応の間に活性を失うことが知られている。

【0006】

これは、例えば、触媒表面上での化合物の析出および分解のために起こる。この現象は当業者にコーキングと呼ばれ、反応中心の遮断、およびその結果として触媒の失活につながる。

【0007】

反応方法を、反応そのものの中で触媒の失活を減少させるように設計することが有利である。

【0008】

これは、触媒系の本質的な改良により達成することができる。このアプローチは、例えばEP-A 0 155 649においておこなわれている。そこでは、ピペリジン誘導体のピリジンへの変換を、さらに0.1~10重量%のMgCl<sub>2</sub>を含むPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて実施する。この方法は達成可能な触媒の寿命が改良された点で優れている。

【0009】

さらに、触媒の失活は、水素化の反応経路を改良することにより抑制することができる。

【0010】

EP-A 1 291 081には、支持貴金属触媒の存在下でピロリジンおよびピペリジンからそれぞれピロールおよびピリジンを調製する方法が記載されており、そこにおいて、合成の進行が触媒の化学組成を変化させなくても影響を受ける。EP-A 1 291 081には、ZrO<sub>2</sub>支持Pd/Pt触媒を用いるパレロニトリルの形成が、反応物質の流れに水を加えることにより抑制され得ることが記載されている。水の添加は、プロセス工学およびエネルギーに関して追加の費用を必要とする。

【0011】

酸化的脱水素化において、脱水素化反応は酸素の存在下で起こる。脱水素化に必要な熱の導入は、外部からの熱の導入を通じてではなく、脱水素化反応の間の水素の燃焼により直接おこなわれる。脱水素化および酸化は同じ触媒または異なる触媒により起こり得る。脱水素化および酸化は同じ場所で同時に、または別々に起こり得る。

【0012】

EP-A 0 323 115には、蒸気の存在下および単一の触媒の存在下でのC<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>-パラフィンの脱水素化が開示されている。これは好ましくは、触媒支持体としてのアルミナ上に白金、カリウムおよびスズを含む。酸素をパラフィンを基準として約0.01~2モルの量で用いる。脱水素化は400~900の温度で実施する。

【0013】

US 3,670,044には、好ましくは触媒支持体としての亜鉛アルミニウムスピネル上に白金および場合によりスズを含む触媒の存在下での2~12個の炭素原子を有するアルカン、アルキルアルカンおよびアリールアルカンの脱水素化が記載されている。酸素を、使用する炭化水素を基準として0.02~0.15モルの量で使用する。脱水素化は510~621の温度で実施する。

【0014】

US-A 5,733,518には、ニッケル触媒の存在下でのC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>-アルカンの脱水素化が記載されている。脱水素化および酸化は異なる触媒により反応器の異なる地点で起こる。脱水素化は、中性アルミナおよびゼオライトなどの非酸性支持体上の硫化ニッケルからなる触媒によりおこなわれる。水素の酸化は、触媒であるゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモンおよびビスマス金属のリン酸化物の存在下で、5.05 mol%の酸素を供給して、300~600の温度でおこなわれる。

【0015】

WO-A 94/29021には、その触媒支持体を実質的にマグネシウムおよびアルミニウムの混

10

20

30

40

50

合酸化物を含み、さらに第VIII族の貴金属および別の成分を含む触媒が記載されている。これらは、 $C_2 \sim C_{30}$ -炭化水素の400~700 の温度での、水素の酸化が同時におこなわれる、またはおこなわれない脱水素化を触媒する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、活性および選択性が改善された、脱水素化可能な化合物の脱水素化の方法を提供することであった。さらに、本発明の目的は、収率の低下が起こらない、寿命のより長い複素環化合物の脱水素化の方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記の目的は、脱水素化反応が酸素の存在下で起こり、ただし、酸素の存在下での脱水素化反応の温度プロファイルが、酸素が存在しない点以外は同一の条件下での脱水素化反応の温度プロファイルと実質的に異ならない、脱水素化可能な化合物の脱水素化の方法を提供することにより達成される。

【0018】

酸素の添加は、本発明において、エアブリードとも呼ばれる。

【0019】

出発物質を、400 以下の好適な温度および好適な圧力で、好適な触媒上を通過させる

。

【0020】

本発明において、使用する化合物1分子あたり少なくとも1分子の水素を除去することが原理上可能であれば、その化合物は脱水素化可能である。使用する化合物1分子から2分子以上の水素を除去することができる場合にも可能である。遊離する水素の量は、収集して決定することができる。脱水素化が水素の添加を伴って実施される場合には、決定に当たってこの添加された量を考慮しなければならない。

【0021】

あるいは、形成される複数の結合の相対的な数を決定することができる。これは、例えば、赤外線(IR)分光法、近赤外線(NIR)分光法および核磁気共鳴(NMR)分光法によりおこなう。

【0022】

脱水素化反応の好適な出発物質は、例えば3~10個の環原子を有し、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換されていてもよい脱水素化可能な単環式炭化水素である。好ましい化合物はシクロヘキサンおよびシクロヘキセンであり、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換されていてもよい。好適な標的化合物はスチレンである。

【0023】

また、脱水素化反応の好適な出発物質は、環あたり3~10個の環原子を有する多環式炭化水素であって、環が独立して、縮合して、またはスピロ型で存在し、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換されていてもよく、環の少なくとも一つが脱水素化可能であるものである。前記の化合物の例は、フェニルシクロヘキサン、シクロヘキシルピフェニル、デカリンおよびテトラリンである。

【0024】

また、脱水素化反応の好適な出発物質は、環の中に1個以上のヘテロ原子を有する単環式または多環式炭化水素であって、環が独立して、縮合して、またはスピロ型で存在し、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換されていてもよく、環の少なくとも一つが脱水素化可能であるものである。前記の化合物の例は、ピロリジン、ピロリドン、テトラヒドロフラン、ピペリジンおよびオクタヒドロインドールである。

【0025】

好ましい標的化合物は、ピリミジン、ピリダジン、ピロール、インドール、キノリン、イミダゾールまたはフランであり、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換さ

10

20

30

40

50

れていてもよく、完全にまたは部分的に飽和した同種の複素環化合物に由来するものである。

【0026】

すべての上記の化合物において、同一のまたは異なる基の数は、少なくとも1個の環を脱水素化できるような数である。好ましくは同一のまたは異なる基の数は0~3個である。

【0027】

上記の基は、アルキル（好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル、すなわち、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル）、アルケニル（好ましくは $C_2 \sim C_4$ -アルケニル、例えば、ビニル、アリル）、およびアルキニル（好ましくは $C_2 \sim C_4$ -アルキニル、例えばプロパルギル）などの無置換炭化水素基である。

10

【0028】

さらに、可能な基は、-OH、-OR、-OC(O)R、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NRR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR、-C(O)NH<sub>2</sub>、-C(O)NHR、-C(O)NR<sub>2</sub>、-CHO、-C(O)R [式中、RおよびR'は互いに独立して、上で定義した通りのアルキル、アルケニルおよび/またはアルキニルである]である。さらに、基は、上で定義した通りのアルキル、アルケニルおよびアルキニルであって、1個以上のH原子が-OH、-OR、-OC(O)R、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NRR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR、-C(O)NH<sub>2</sub>、-C(O)NHR、-C(O)NR<sub>2</sub>、-CHO、-C(O)R [式中、RおよびR'は、互いに独立して、上で定義した通りのアルキル、アルケニルおよび/またはアルキニルである]などの同一または異なる置換基により置換されているものからなる群より選択される。

【0029】

これらは、例えば、-CH<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>CNおよび-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>である。

20

【0030】

本発明において、独立したとは、環が少なくとも1個の架橋原子を介した結合により互いに結合していることを意味する。

【0031】

本発明において、縮合したとは、2個の環がそれらの辺を介して互いに結合していることを意味する。

【0032】

本発明において、スピロ型とは、2個の環が1個のみの共通の環原子を有することを意味する。

30

【0033】

好ましい化合物はデカリン、ヒドロアズレンおよびテトラリンであり、1個以上のH原子が同一のまたは異なる基により置換されていてもよい。

【0034】

炭化水素環は、本発明の触媒を用いることにより脱水素化することができる。適切な場合にはヘテロ原子を含んでもよい少なくとも1個の脱水素化可能な炭化水素環が、部分的な脱水素化または最大限の脱水素化を受ける。脱水素化された環は、反応後に好ましくは芳香族になる。

【0035】

有機基により一置換または多置換された環の場合には、有機基の脱水素化が起こり得る。1個以上の環の脱水素化と比較して、有機基の脱水素化はより速く、より遅く、または同じ速度で起こり得る。

40

【0036】

本出願において、出発物質という用語は、純粋な化合物または化合物の混合物を意味する。好ましくは純粋な化合物を使用する。

【0037】

出発物質は好ましくは気体である。気体として存在するためには、出発物質は室温で既に気体であるか、好適な条件下で予備加熱される。前記の予備加熱は、例えばエバポレーターを用いておこなう。熱の導入は、適切な場合には担体物質を介しておこなう。

【0038】

50

さらに、出発物質を気体に送り込んでよい。気体を出発物質により飽和または過飽和させる。

【0039】

本発明の方法は、150～400、好ましくは170～300、特に好ましくは200～270の温度で実施する。

【0040】

脱水素化は好適な温度で実施する。温度の選択は、例えば出発物質のタイプおよび濃度、ならびに使用する触媒に依存する。

【0041】

適切な場合には、傾斜法が望ましい。

10

【0042】

脱水素化は好適な圧力で実施する。本発明の方法は、0.01～50 bar、好ましくは0.1～5 barの圧力で、特に好ましくは大気圧で実施することができる。圧力のデータは絶対圧力であると理解されたい。

【0043】

使用される脱水素化触媒は、通常支持触媒である。本明細書において、支持触媒とは、活性成分が触媒支持体上に存在する触媒を指す。

【0044】

原則として、すべての脱水素化触媒が好適であり、支持触媒が好ましい。

【0045】

原則として、すべての支持触媒が好適である。

20

【0046】

好ましい触媒支持体は酸化ジルコニウムである。これは種々の変態で存在する。酸化ジルコニウムは天然のパデレアイトとして見出される。合成酸化ジルコニウムは通常他のジルコニウム化合物の焼成により得られる。大気圧において公知の変態として、立方晶、正方晶（準安定）および単斜晶（安定）が区別される。立方晶の変態は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウムまたは元素周期表の第3族の金属の酸化物などの好適な添加物を加えることにより室温で安定化することができる。この目的で、典型的には、これらを加熱段階の前に、触媒支持体の総質量を基準として3重量%～8重量%の量で加える。

30

【0047】

さらに、部分的に安定化された酸化ジルコニウム(PSZ)が公知であり、立方晶酸化ジルコニウムの粒子中の準安定正方晶酸化ジルコニウムの析出により得ることができる。

【0048】

さらに正方晶酸化ジルコニウム多結晶が公知である(TZP)。高圧変態は斜方晶であり、大気圧で、12 mol%以上の酸化ニオブ、酸化タンタルまたはそれらの混合物を加えることにより安定化することができる。

【0049】

さらに、別のジルコニウムおよび酸素の準化学量論的化合物または酸素のジルコニウム中の固溶体、 $ZrO_n$  [式中、 $n < 2$ である]も公知である。

40

【0050】

触媒支持体の構成要素として好ましい酸化ジルコニウムの変態は単斜晶の変態である。

【0051】

酸化ジルコニウムは、通常、ハフニウム、ケイ素、硫黄およびナトリウムを含む。精製された形においてさえ、これらの元素は触媒支持体中に存在する。酸化ハフニウムの割合は好ましくは2重量%以下である。硫黄の割合は好ましくは100 mg/kg以下である。

【0052】

特に好ましい触媒支持体は少なくとも97%の酸化ジルコニウムを含む。

【0053】

別の実施形態において、触媒支持体として他の酸化または非酸化支持体物質が好適であ

50

る。これらの支持体物質は、ごくわずかの触媒活性を有するか、不活性な物質である。しかしながら、それらは触媒活性を有する成分と相互作用し、それによりその触媒特性に多かれ少なかれ顕著な効果を有する物質である。これらの支持体物質は好ましくは触媒活性物質の焼結温度まで熱安定性である固体である。これらの支持体物質を識別する基準は、例えば、それらの化学的特性および比表面積である。

【0054】

好適な支持体物質は、天然の粘土、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、珪藻土、珪藻岩、スピネル、軽石、チタン酸塩などの天然の酸化物；アルミナ、酸化マグネシウム、シリカ、粉末ガラス、シリカゲル、酸化ケイ素アルミニウム、スピネル、酸化亜鉛、酸化チタンなどの合成金属酸化物；炭化ケイ素などの金属炭化物；動物または植物由来の活性炭素；煤、黒鉛、カーボンブラック；窒化物；および焼結の手段を用いて粉末冶金法により調製され、金属粉末粒子からなる成形体（適切な場合には、金属化合物および非金属を用いる）である。

10

【0055】

これらは種々の物理的変態として存在し得る。アルミナの変態の例は、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ および $-Al_2O_3$ である。

【0056】

適切な場合には、触媒支持体はさらに添加物を含む。これらには、特に細孔形成剤または結合剤またはそれらの混合物が含まれる。細孔形成剤はより大きい内部表面積を作る目的で使用される。好適な細孔形成剤は、硝酸アンモニウム、クエン酸塩、ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド、セルロース、デンプンまたは糖などの炭水化物、天然繊維、パルプまたはポリビニルアルコールなどの合成ポリマー、またはそれらの混合物である。

20

【0057】

結合剤は、小さい粒子を結合してより大きい凝集体を与えることにより、より大きい機械的強度を確保する目的で使用される。

【0058】

好ましくはコロイド型の、例えば水酸化物の形のアルミニウムおよび/またはケイ素前駆物質を結合剤として使用することができる。これらは加熱するとアルミナおよび/またはシリカに変換する。

30

【0059】

触媒支持体はさらに別の添加剤を含んでもよい。別の添加剤は、例えば、レオロジーに影響を与える公知の化合物である。

【0060】

活性成分は元素周期表の第7～11族の物質であってよい。2005年10月3日発行のIUPACによる元素周期表が適用される。特に、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuの元素である。特に好ましい実施形態において、触媒活性を有する物質は、白金、パラジウムまたはそれらの混合物である。

【0061】

混合物とは、白金およびパラジウム粒子の巨視的混合物、および例えば焼結した物質または合金などの微視的混合物の両方をさす。

40

【0062】

触媒活性を有する物質を触媒支持体に適用する方法それ自体は公知である。

【0063】

提供される一つの形は、いわゆる被覆触媒であって、そこにおいて、触媒支持体に触媒活性物質の前駆物質、例えば貴金属塩の溶液を含浸させる。

【0064】

一実施形態において、触媒支持体に、適切な処理の後に活性成分に変換されるような1種以上の貴金属化合物の溶液または懸濁液を含浸させる。

【0065】

50

含浸は連続的にまたはバッチ法式でおこなうことができる。含浸は1回または数回おこなうことができる。含浸は当業者に公知の次の方法：上澄み溶液から、噴霧により、溶液の蒸発により、または化合物の溶融により、おこなうことができる。含浸は好ましくは上澄み溶液からおこなう。

【0066】

貴金属塩の形の触媒活性物質を使用することが好ましい。好ましい実施形態において、そのアニオンを熱処理により容易に除去することができる貴金属塩を使用する。

【0067】

特に好ましい実施形態において、硝酸アニオンおよび酢酸アニオンからなる群より選択されるアニオンを有する貴金属塩を使用する。

【0068】

好ましい貴金属化合物は硝酸パラジウムである。

【0069】

一般的に触媒活性物質は、触媒中で、触媒支持体上に活性型として存在する。この活性型はそれぞれの場合において選択された触媒活性物質に依存する。

【0070】

本発明の一実施形態において、触媒活性物質は支持体上に不活性な、またはわずかに活性な形で存在する。別の実施形態において、触媒活性物質は支持体上に活性な形で存在する。触媒活性物質は一般的に還元型で活性である。したがって、一般的に触媒活性物質は、触媒活性物質が共有結合によりまたは静電的に結合した形の場合に還元されなければならない。還元は、例えば純粋な水素の存在下での熱処理によりおこなうことができる。

【0071】

触媒活性物質は、一般的に触媒活性が確保されるような量で存在する。個々の触媒活性物質に応じて、例えばPdの場合には、触媒を基準として、一般に0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%、特に好ましくは0.5%以上の触媒活性物質の含有量で用いる。

【0072】

触媒活性物質の割合は、例えば、50重量%以下、好ましくは10重量%以下である。割合はより大きくてもよいが、一般的にはより低く、例えば触媒を基準にして5重量%以下、特に1重量%以下である。

【0073】

触媒の大きさおよび形（幾何学的形状）は脱水素化反応に影響を与える。

【0074】

大きい表面積を有する、より微細に分散した触媒はしばしばよりよい変換を可能にするが、より高い流動抵抗を有する。高い流動抵抗は、密度の高い充填によっても達成される。より粗い触媒はしばしばより速い流動を可能にするが、これはしばしば変換を犠牲にしておこなわれる。

【0075】

触媒は通常1.5~6 mmの粒径を有するバルク材料として提供される。望まれる反応の温度および圧力の範囲に応じて、ある巨視的形狀が有利な場合がある。反応器のタイプに応じて、触媒は、例えば丸剤、押出成型品、空洞押出成型品、馬車の車輪型、星型、種々の直径の球または粉末の形で提供される。当業者が、反応条件、例えば温度および圧力の範囲、ならびに反応器の大きさを考慮して、適切な触媒のサイズおよび形状を選択する。

【0076】

触媒は、必要に応じて、脱水素化反応の後に当業者に公知の条件下で再生することができる。

【0077】

例えば、触媒を熱処理してもよい。好ましくは、再生温度は、触媒活性成分の焼結が起こらないように選択する。

【0078】

所望により、再生は、再生を促進する物質の存在下で実施することができる。酸素が好

10

20

30

40

50



ましく、例えば空気の形で計量導入することができる。

【0079】

本発明の方法において、脱水素化は酸素の存在下で起こる。酸素は好ましくは空気の形で反応に供給される。純粋な酸素または他の酸素を含有する気体混合物でも本発明の方法を実施することが可能である。

【0080】

本発明において、酸素の存在下での温度と酸素が存在しない場合の温度が、絶対温度尺度で数パーセント、例えば3%以下、好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下しか異なる場合には、反応温度への影響は実質的にないとみなされる。パーセント偏差は、二つの温度の差を高い方の温度の値で割ったものである。

10

【0081】

温度の測定のために、温度は反応器の中の1箇所以上の任意の点で測定しうる。これに関して、当業者は反応の温度プロファイルという用語を用いる。反応に対する酸素の影響を決定するために、対応する時間に同じ位置で測定された温度値のみを互いに比較する。さらに、測定は同じ測温体を用いて、または較正された測温体を用いておこなわなければならない。

【0082】

酸素は、その添加が温度プロファイルに実質的に観察される影響を与えないような量で使用する。

20

【0083】

好ましくは、酸素は供給流と混合される。

【0084】

本出願において、「供給流」という用語は、出発物質を含み、反応器の方向に向かう流れを指す。一つ以上の供給流が存在しうる。

【0085】

酸素は、酸素の存在下での脱水素化反応の温度プロファイルが、酸素が存在しない点以外は同一の条件下での脱水素化反応の温度プロファイルと実質的に異なる、すなわちごくわずかしかならないという条件で、反応器に供給する総流量を基準として、0.05体積%および10体積%の量で加えることができる。

30

【0086】

好ましい実施形態において、脱水素化反応は、酸素が脱水素化において完全に消費されるように実施する。好ましくは、酸素は二酸化炭素CO<sub>2</sub>への変換には消費されない。

【0087】

さらに、反応は好適な別の添加物の存在下で実施することができる。好ましい別の添加物は、好適には、担体媒体として作用する不活性物質、例えば溶媒または担体ガスである。これらはしばしば反応物質の流れを希釈する、および/または反応の熱を除去する目的を有する。好ましい担体媒体は窒素である。

【0088】

さらに、プロセスを改善する物質が別の添加剤として好適である。好ましいプロセスを改善する物質は水素である。

40

【0089】

すべての物質を互いに別々にまたは一緒に反応器に計量導入することができる。さらに、異なる物質を予め混合して、それ以外のものとは別に反応器に計量導入してもよい。

【0090】

混合物は好ましくは気体の混合物である。

【0091】

好ましくは、すべての物質を反応器に入れる前に混合する。

【0092】

特に好ましくは、酸素を含有する流れおよびH<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>を含有する流れを混合した後、この新しい混合物を有機供給物と混合する。

50

## 【0093】

別の特に好ましい実施形態において、 $H_2$ および $N_2$ を含有する流れおよび有機供給物を混合した後、この新しい混合物を酸素を含有する流れと混合する。

## 【0094】

反応器に入るすべての流れの流速は、0.5 cm/s以上である。反応器に入るすべての流れの流速は、100 cm/s以下である。好ましくは、反応器に入るすべての流れの流速は、1 cm/s ~ 30 cm/sである。特に好ましい実施形態において、反応器に入るすべての流れの流速は、2 cm/s ~ 10 cm/sである。

## 【0095】

少なくとも二つの流れが反応器に入る場合には、それらの流れの流速は同一であっても異なってもよい。

10

## 【0096】

一つのみ流れが反応器に入り、一つのみ流れが反応器から出る場合、反応器から出る流れの流速は、遊離する水素のために、通常反応器に入る流れの流速よりも速い。例えば、反応器から出る流れの流速は2倍の速度である。

## 【0097】

反応器に入るすべての流れの酸素濃度は、平均して0.05 ~ 10体積%、好ましくは0.1 ~ 5体積%、特に好ましくは0.3 ~ 3体積%の $O_2$ である。

## 【0098】

脱水素化反応は好適な反応器の中で実施する。一実施形態は固定床反応器中での脱水素化反応である。これは好ましくは断熱的におこなわれる。

20

## 【0099】

別の実施形態は、中間熱交換器を有する、複数の部品、いわゆるトレーの中の触媒床の提供である。管束反応器としての設計も可能である。

## 【0100】

さらに、脱水素化反応は懸濁液中および気体-固体流動床上で実施することができる。

## 【0101】

本発明を下に実施例を参照してさらに詳細に説明する。これらの実施例は説明であり、決して本発明の範囲および基礎となる原理を限定するものと見なしてはならない。当業者は、実施例および明細書から派生して、記載された実施例に多くの変更を加えることができる。これらの変更は同様に添付した特許請求の範囲に含まれる。

30

## 【実施例】

## 【0102】

3 mm  $ZrO_2$  押出成型品に $Pd(NO_3)_2$  溶液を含浸させることにより調製した0.9%  $Pd/ZrO_2$  触媒を、26 mmの内径を有する管型反応器中での3-メチルピペリジン(3-MPIP)の3-ピコリン(3-PIC)への脱水素化に対するその活性について研究した。そのために、まず50 mlの触媒物質を取り、20体積%の $H_2$  ( $N_2$ 中) 雰囲気下、80 °Cで4時間、次いで純粋な $H_2$  雰囲気下、200 °Cで3時間活性化した。次に、3-MPIPの計量導入を開始した。3-MPIPの計量導入には、30 ~ 120 ml/hの出発物質をエバポレーターに通し、完全に蒸発させて担体ガス流に混合した。担体ガスは20体積%の $H_2$ 、0 ~ 10体積%の空気および70 ~ 80体積%の $N_2$  からなるものであった。担体ガスの総体積の流速は20 l/hであった。出発物質の気体混合物を、エバポレーターの後に触媒床の上に通した。脱水素化は、265 °C、大気圧で実施した。0.5時間の反応時間の後、1時間間隔で3回サンプルを取り、3-MPIPおよび3-PIC含有量を分析した。別の実験において、それぞれの場合において1時間後に3-MPIPの供給量を2倍の値に増やした。空間速度が2倍に増加した後、最後に、最初の空間速度(1時間あたり0.3 l / l)でさらに1時間流し、排出物中のPIC含有量を最初のサンプルの値と比較した。最初と最後のサンプルのPIC含有量の比較は触媒が失活する傾向の尺度である。

40

## 【0103】

表1: 4つの異なる酸素濃度における3-PIC含有量、触媒の失活およびCバランス

【表 1】

実施例 番号	O <sub>2</sub> 含有量	3-PIC, %		失活	C バランス
		0.3 l/l·h	1.2 l/l·h		
C1 *)	0.0%	99.4	78.0	0.27%	98.6%
1	0.4%	99.5	78.7	0.17%	98.6%
2	1.1%	99.4	80.7	0.13%	98.3%
3	2.1%	99.5	81.9	0.03%	98.4%

\*) 比較例

10

## 【0104】

表1は、1時間あたり触媒1 lあたり0.3および1.2 lの3-MPIPの空間速度における生成物流の3-PIC含有量の測定値、および担体ガス流中のO<sub>2</sub>分圧の関数としての触媒の失活を示す。O<sub>2</sub>分圧が増すと触媒の失活が減少し、1時間あたり1.2 l / lの空間速度における生成物中の3-PIC含有量が増加する。0.4%の酸素含有量のものについて、反応器から排出される排ガスをそのCO<sub>2</sub>およびCO含有量に関して調べた。CO<sub>2</sub>は実質的に検出されず(3ppm)、CO濃度は濃度の測定限界未満であった(<1ppm)。

## 【図面の簡単な説明】

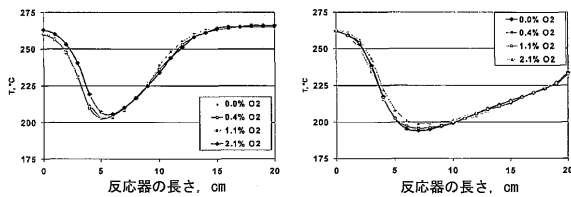
## 【0105】

【図 1】 図1は、1時間あたり0.3および1.2 l / lの空間速度における脱水素化反応器の温度プロファイルを示す図である。

20

【図 1】

実施例に記載された実験の温度プロファイル



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/051149

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07B35/04 C07D213/06 C07D213/133		
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) C07B C07D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN 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	EP 0 323 115 A1 (UOP INC [US]) 5 July 1989 (1989-07-05) cited in the application claims 7,8	1-8
Y		9-11
X	US 3 670 044 A (DREHMAN LEWIS E ET AL) 13 June 1972 (1972-06-13) cited in the application examples I-III claims 1-11	1-8
Y		9-11
	-/--	
<input checked="" 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>7 August 2007</b>		Date of mailing of the international search report <b>16/08/2007</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Götz, Gerhard</b>

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2006)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/051149

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/097715 A (BASF AG [DE]; WALSDORFF CHRISTIAN [DE]; SIMON FALK [DE]; VORBERG GERAL) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 6,7 page 4, lines 24,25 page 5, line 36 - page 6, line 5	1-11
Y	US 3 399 246 A (LEE TRAYNOR ET AL) 27 August 1968 (1968-08-27) abstract example I claims 1-6	1-11

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/051149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0323115	A1	05-07-1989	CA 1292248 C	19-11-1991
			DE 3879147 D1	15-04-1993
			DE 3879147 T2	01-07-1993
			ES 2053776 T3	01-08-1994
			JP 1252695 A	09-10-1989
			JP 1712270 C	11-11-1992
			JP 3077235 B	09-12-1991
			US 4788371 A	29-11-1988
US 3670044	A	13-06-1972	NONE	
WO 2005097715	A	20-10-2005	CA 2558547 A1	20-10-2005
			CN 1938246 A	28-03-2007
			DE 102004015800 A1	20-10-2005
			EP 1732867 A1	20-12-2006
			KR 20070004845 A	09-01-2007
US 3399246	A	27-08-1968	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051149

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV. C07B35/04 C07D213/06 C07D213/133		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)		
C07B C07D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 323 115 A1 (UOP INC [US]) 5. Juli 1989 (1989-07-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 7,8	1-8
Y		9-11
X	US 3 670 044 A (DREHMAN LEWIS E ET AL) 13. Juni 1972 (1972-06-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele I-III Ansprüche 1-11	1-8
Y		9-11
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*A* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. August 2007		16/08/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bechensteler  Götz, Gerhard

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/051149

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/097715 A (BASF AG [DE]; WALSDORFF CHRISTIAN [DE]; SIMON FALK [DE]; VORBERG GERAL) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Ansprüche 6,7 Seite 4, Zeilen 24,25 Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 5	1-11
Y	US 3 399 246 A (LEE TRAYNOR ET AL) 27. August 1968 (1968-08-27) Zusammenfassung Beispiel I Ansprüche 1-6	1-11

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0323115	A1	05-07-1989	CA 1292248 C 19-11-1991
			DE 3879147 D1 15-04-1993
			DE 3879147 T2 01-07-1993
			ES 2053776 T3 01-08-1994
			JP 1252695 A 09-10-1989
			JP 1712270 C 11-11-1992
			JP 3077235 B 09-12-1991
			US 4788371 A 29-11-1988
US 3670044	A	13-06-1972	KEINE
WO 2005097715	A	20-10-2005	CA 2558547 A1 20-10-2005
			CN 1938246 A 28-03-2007
			DE 102004015800 A1 20-10-2005
			EP 1732867 A1 20-12-2006
			KR 20070004845 A 09-01-2007
US 3399246	A	27-08-1968	KEINE

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100125508

弁理士 藤井 愛

(72)発明者 コトレル, ステファン

ドイツ連邦共和国 6 7 3 4 6 シュパイヤー, ランダオアシュトラッセ 4 1

(72)発明者 エルンスト, マルティーン

ドイツ連邦共和国 6 9 1 1 5 ハイデルベルク, アルテ エッペルハイマー シュトラッセ 3  
0

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA01 CA02 CA06 DA01 FA18 FA32 FA34 FA36

4G169 AA03 BA05A BA05B BC72B CB07 DA05 EA02Y

4H039 CA42 CC10