

(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2010-526649

(P2010-526649A)

(43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 23/28 (2006.01)	B01J 23/28 Z	4G169
C07C 253/24 (2006.01)	C07C 253/24	4H006
C07C 255/08 (2006.01)	C07C 255/08	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-502118 (P2010-502118)	(71) 出願人	509230757 イネオス ユーエスエイ リミテッド ラ イアビリティ カンパニー アメリカ合衆国 イリノイ州 60532 ライル ウォーレンヴィル ロード 3 030 스위트 650
(86) (22) 出願日	平成20年4月1日(2008.4.1)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月2日(2009.12.2)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/004228	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02008/123975	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(87) 国際公開日	平成20年10月16日(2008.10.16)		
(31) 優先権主張番号	11/732, 212		
(32) 優先日	平成19年4月3日(2007.4.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合金属酸化物触媒および低級アルカン系炭化水素の接触転化

(57) 【要約】

低級アルカン系炭化水素の経済的な転化のための触媒組成物および方法を開示する。広義には、本発明は、低級アルカン系炭化水素をアンモ酸化して、高収率で不飽和ニトリルを生成する触媒活性を呈する、混合金属酸化物を含む固体組成物を開示する。一般的に、これらの固体酸化物組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)および少なくとも1種の、正のイオンを形成する能力を持つ元素からなる群から選択される活性元素を含む。混合金属酸化物触媒組成物は、有利には1またはそれ以上の結晶相を含み、該結晶相の少なくとも1つは、予め決められた単位格子体積およびアスペクト比を持つ。同様に、該所定の結晶構造を持つ改善された触媒の製法および低級アルカンを転化するためのアンモ酸化法をも記載する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相中で、プロパンおよびイソ-ブタンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する固体組成物であって、該固体組成物が、1種またはそれ以上の結晶相を含み、該結晶相の少なくとも1つが、約 2250\AA^3 ~ 約 2350\AA^3 なる範囲内の単位格子体積、第一の結晶寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ第一の相であり、但し該第一の寸法対該第二の寸法の比が、約2.5 ~ 約0.7なる範囲内にあることを条件とする、ことを特徴とする、前記固体組成物。

【請求項 2】

前記第一の相が、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)および正のイオンを形成する能力および気相中で、プロパンおよび/またはイソ-ブタンをアンモ酸化するための、前記組成物の触媒活性を高める能力を有する、少なくとも1種の他の元素を含む、混合金属酸化物である、請求項1記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記第一の相が、M1結晶構造を持つものとして特徴付けられるものである、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

前記第一の相が、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)およびニオブ(Nb)を含む、混合金属酸化物である、請求項2記載の組成物。

【請求項 5】

前記気相中で、プロパンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する前記組成物が、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、および少なくとも1種の、アンチモン(Sb)およびテルル(Te)およびニオブ(Nb)からなる群から選択される元素を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含む、請求項2記載の組成物。

20

【請求項 6】

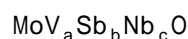
前記第一の相が、前記M1結晶構造を持つものとして特徴付けられる、請求項5記載の組成物。

【請求項 7】

前記第一の相が、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)およびニオブ(Nb)を含む、混合金属酸化物である、請求項6記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物の少なくとも一部が、以下の経験式：



該経験式において、 $0.1 < a < 1.0$; $0.01 < b < 1.0$; $0.001 < c < 0.25$ であり、または存在する他の構成元素の電気陰性度を維持するのに必要な酸素原子数である、で表される名目上の金属酸化物物質と一致する量で、金属イオン源を結合することによって、結晶化条件下で形成される、請求項1記載の組成物。

30

【請求項 9】

前記結晶性物質の少なくとも一部が、水性溶液中で前記金属イオン源を結合する工程、該生成する、結合された混合物を乾燥して、固体物質を回収する工程、および該回収された固体を、高温にて、少なくとも前記第一の結晶相を形成するのに十分な期間維持する工程を含む方法によって形成される、請求項8記載の固体組成物。

40

【請求項 10】

前記第一の相が、約 2255\AA^3 ~ 約 2290\AA^3 なる範囲内の単位格子体積、主寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ、前記M1結晶構造を持つものとして特徴付けられ、但し該主寸法対該横断寸法の比が、約1.75 ~ 約0.7なる範囲内にあることを条件とする、請求項8記載の組成物。

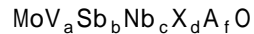
【請求項 11】

更に、テルル(Te)をも含む、請求項8記載の組成物。

【請求項 12】

前記組成物の少なくとも一部が、以下の経験式：

50



該経験式において、XはTi、Sn、Ge、Zr、Hfおよびこれらの混合物からなる群から選択され、AはCe、Ndおよびこれらの混合物からなる群から選択され、 $0.1 < a < 1.0$; $0.01 < b < 0.5$; $0.001 < c < 0.25$; $0.005 < d < 0.4$; $0 < f < 0.1$ であり、かつ は存在する他の構成元素の電気陰性度を維持するのに必要とされる酸素原子数であり、但し前記混合酸化物中の該他の元素の1またはそれ以上は、その最大の酸化状態よりも低い酸化状態にて存在し得ることを条件とする、

で表される名目上の金属酸化物物質と一致する量で、金属イオン源を結合することによって、結晶化条件下で形成される、請求項1記載の組成物。

【請求項13】

前記第一の相が、約 2255Å^3 ~ 約 2290Å^3 なる範囲内の単位格子体積、第一の寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ、前記M1結晶構造を持つものとして特徴付けられ、但し該第一の主寸法対該第二の寸法の比が、約1.75 ~ 約1.0なる範囲内にあることを条件とする、請求項12記載の組成物。

【請求項14】

前記結晶性物質の少なくとも一部が、水性溶液または水性混合物中で、前記金属イオン源を結合する工程、該生成する水性混合物を乾燥して、固体物質を回収する工程、および該回収された固体を、高温にて、少なくとも前記第一の結晶性の相を形成するのに十分な期間維持する工程を含む方法によって形成される、請求項12記載の組成物。

【請求項15】

前記水性混合物を、約 100°C 以下の温度にて、かつ大気圧またはほぼ大気圧にて反応させ、また前記回収された固体物質を、まず約 400°C 以下($250 \sim 400^\circ\text{C}$)の高温にて、次いで約 $550 \sim 700^\circ\text{C}$ なる範囲の高温にて、かつ大気圧またはほぼ大気圧にて維持する、請求項12記載の組成物。

【請求項16】

前記結晶性物質の少なくとも一部が、水性溶液または水性混合物中で、前記金属イオン源を結合する工程、該生成する水性混合物を高温、高圧にて、少なくとも前記第一の結晶性の相を形成するのに十分な期間維持する工程を含む方法によって形成される、請求項12記載の組成物。

【請求項17】

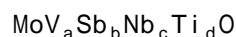
前記気相中で、プロパンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する前記組成物が、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)およびニオブ(Nb)を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含む、請求項12記載の組成物。

【請求項18】

前記気相中で、プロパンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する前記組成物が、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含む、請求項12記載の触媒組成物。

【請求項19】

前記組成物の少なくとも一部が、以下の経験式：



該経験式において、 $0.1 < a < 1.0$; $0.01 < b < 1.0$; $0.01 < c < 0.25$; $0.005 < d < 0.4$ であり、かつ は存在する他の構成元素の電気陰性度を維持するのに必要とされる酸素原子数である、で表される名目上の混合酸化物物質と一致する量で、金属イオン源を結合することによって、結晶化条件下で形成される、請求項1記載の組成物。

【請求項20】

粒状固体触媒を用いて、夫々、アンモニアおよび二酸素源の存在下におけるアンモ酸化または二酸素源の存在下での酸化によって、プロパンまたはイソブタンを不飽和ニトリルまたは不飽和カルボン酸に接触転化する方法であって、該粒状固体触媒が、1またはそれ以上の結晶相を含み、該結晶相の少なくとも一つが、約 2250Å^3 ~ 約 2350Å^3 なる範囲内の単

10

20

30

40

50

位格子体積、第一の結晶寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ第一の相であり、但し該第一の寸法対該第二の寸法の比が、約2.5～約1.0なる範囲内にあることを条件とする、ことを特徴とする、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低級アルカン系炭化水素をアンモ酸化して、高収率で不飽和モノニトリルを生成するような、触媒活性を呈する、混合金属酸化物を含有する固体組成物に関するものである。本発明は、特に触媒組成物、このような触媒組成物の製造方法およびこのような触媒組成物の使用方法に関する。より詳しくは、本発明の固体酸化物組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)および少なくとも1種の、正のイオンを形成する能力を持つ元素からなる群から選択される活性元素を含む。本発明の混合金属酸化物組成物は、有利には1またはそれ以上の結晶性の相を含み、該相の少なくとも一つは、予め決められた単位格子体積およびアスペクト比を持つ。以下において更に詳しく説明されるように、本発明は、本発明の改善された触媒の製法および低級アルカンを転化するための、アンモ酸化方法を提供する。

10

【背景技術】

【0002】

ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルは、合成繊維、合成樹脂、合成ゴム等を製造するための、重要な中間体として、長い間工業的に製造されてきた。アクリロニトリルの主な用途は、繊維としての用途である。アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー(ABS)は、重要な熱可塑性の構造用プラスチックである。ジャーマンブナ-N(German Buna-N)型として、1930年に最初に商品化された、ニトリル型のゴムは、アクリロニトリルおよびジエン(通常は、ブタジエン)のコポリマーである。

20

アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のニトリルの製造のために、従来実施されていた工業的方法は、アルカン、即ちプロピレンまたはイソブテンを、触媒の存在下、かつ高温にて、気相中でアンモニアおよび酸素と反応させるものである。一般的に、使用される該触媒処方物は、該触媒の供給元に独占されていたが、この技術は十分に確立されている。更に、炭化水素系出発物質と共に、付随的な試薬、例えば分子状酸素および/または水蒸気、および不活性物質、例えば窒素および二酸化炭素を包含する、追加の出発物質を含むことが知られている。

30

【0003】

最近、対応するアルケンに対する低級アルカンの相対的な豊富さの観点から、またその結果として、特にプロパンとプロピレンとの間またはイソブタンとイソブテンとの間に生じる価格差の観点から、これらのより安価な、低級アルカンから、ニトリルを製造するための改良された触媒の開発が、注目されつつある。プロパンまたはイソブタンが、気相中で、触媒の存在下での、アンモニアおよび酸素との所謂アンモ酸化における、出発物質として使用される。

プロパンのアクリロニトリルへの転化、およびイソブタンのメタクリロニトリルへの転化(アンモ酸化反応を介する)にとって効果的であることが示されている、モリブデン、バナジウム、アンチモンおよびニオブを含有する触媒は、多くの刊行物、特許および特許出願に記載されている。これについては、例えばUshikubo等に付与された米国特許第5,750,760号、Komada等に付与された同第6,036,880号、Hinago等に付与された同第6,143,916号、Inoue等に付与された同第6,514,902号、Komada等による米国特許出願第2003/0088118 A1、Gaffney等による米国特許出願第2004/0063990 A1、Gaffney等による同第2006/0167299 A1、Gaffney等による同第2006/0122055 A1、Gaffney等による同第2006/0183942 A1、日本国旭化成株式会社(Asahi Kasei Kabushiki Kaisha)によるPCT特許出願WO 2004/108278 A1、旭ケミカル社(Asahi Chemical Co.)による日本国特許出願JP 1999/114426 Aおよび旭ケミカル社による日本国特許出願JP 2000/1126599 Aを参照のこと。

40

【0004】

50

モリブデン、テルル、バナジウムおよびニオブを含有する酸化物触媒は、米国特許第5,049,692号、同第5,231,214号、同第5,281,745号、同第5,380,933号および同第5,422,328号に記載されている。更に、モリブデン、バナジウム、ニオブおよびアンチモンを含む酸化物触媒は、Lugmair等による米国特許第4,760,159号、同第4,797,381号、米国特許出願第2005/0054869号、およびGaffney等による米国特許出願第2006/0122055号に記載されている。しかし、これら方法の何れも、意図したニトリルの収率において全く満足なものではない。

プロパンのアクリロニトリルへの転化、およびイソブタンのメタクリロニトリルへの転化(アンモ酸化反応を介する)にとって効果的な、モリブデン、バナジウム、アンチモンおよびニオブを含む触媒に関連する技術における進展がなされたが、これら触媒は、工業的な実用が可能となる前に、更なる改良を要する。一般的に、当分野において公知の、このような反応のための触媒系は、所望の該生成物の収率が、一般に低いという問題を抱えている。

これらの広範な工業的利用のために、低級アルカン系炭化水素をアンモ酸化して、高収率で不飽和ニトリルを生成するための、良好な活性および/または選択性を持つ組成物に対する、絶えることのない需要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明の目的は、上記問題点の一つまたはそれ以上を克服することにある。

本発明の他の利点は、添付した特許請求の範囲と共に以下の詳細な説明を精査することによって、当業者には明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

広義の局面において、本発明は、高収率で、飽和炭化水素の対応する不飽和ニトリルへのアンモ酸化を容易にする能力を呈する、改善された触媒組成物、および低級アルカン系炭化水素の経済的な転化のための、これら改善された触媒の使用方法に関連する。特に、本発明は、改善された触媒、およびプロパンおよび/またはイソブタンの、夫々アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルへのアンモ酸化方法を目的とするものである。

一般に、本発明の固体酸化物組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)および少なくとも一つの、正のイオンを形成する能力を持つ元素、例えばアンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)からなる群から選択される、活性元素を含む。幾つの場合において、本発明の組成物は、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブ；リチウム、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素；および場合により、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムからなる群から選択される少なくとも1種のランタノイド系元素の酸化物を含む。

【0007】

混合金属酸化物組成物は、有利には1またはそれ以上の結晶性層を含み、該相の少なくとも1つは、予め定められた単位格子体積およびアスペクト比を有する。同様にここに記載されるものは、該所定の結晶構造を持つ該改善された触媒の製造方法、および低級アルカンを転化するためのアンモ酸化方法である。

本発明の一局面は、気相中で、アルカン系炭化水素をアンモ酸化するための触媒能を呈する、固体組成物を目的とし、該固体組成物は、1またはそれ以上の結晶相を含み、該結晶相の少なくとも一つは、約 2250\AA^3 ~ 約 2350\AA^3 なる範囲内の単位格子体積、第一の寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ第一の相であり、但し該第一の寸法対該第二の寸法の比は、約2.5 ~ 約0.7なる範囲内にあることを条件とする。有利には、該第一の相は、約 2255\AA^3 ~ 約 2290\AA^3 なる範囲内の単位格子体積を持つ。有利には、該第一の寸法対該第二の寸

法の比は、約1.5～約1.0なる範囲内にある。

【0008】

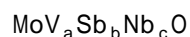
より詳しくは、該第一の相は、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)および正のイオンを形成する能力および気相中で、プロパンおよび/またはイソブタンをアンモ酸化するための、該組成物の触媒活性を高める能力を有する、少なくとも1種の他の元素を含む、混合金属酸化物である。一般に、該第一相は、M1結晶構造を持つものとして特徴付けられる。

本発明のもう一つの態様において、気相中でプロパンをアンモ酸化するための触媒能を呈する本発明の組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、およびアンチモン(Sb)およびテルル(Te)およびニオブ(Nb)からなる群から選択される、少なくとも1種の元素を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含み、また該第一相は、M1結晶構造を持つものとして特徴付けられる。更に別の局面において、該第一の相は、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)およびニオブ(Nb)を含む混合金属酸化物である。

10

【0009】

本発明の特に有用な局面において、該組成物の少なくとも一部は、以下の経験式：



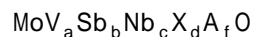
該経験式において、 $0.1 < a < 1.0$; $0.01 < b < 1.0$; $0.001 < c < 0.25$ であり、または存在する他の構成元素の電気陰性度を維持するのに必要な酸素原子数である、

で表される名目上の金属酸化物物質と一致する量で、金属イオン源を結合することによって、結晶化条件下で形成される。該結晶性物質の少なくとも一部は、水性溶液中で、該金属イオン源を結合する工程、該生成する結合された混合物を乾燥して、固体物質を回収する工程、および該回収された固体を、少なくとも該第一の結晶相を形成するのに十分な期間、高温にて維持する工程を含む方法によって形成される。

20

【0010】

本発明のもう一つの特に有用な態様によれば、該組成物の少なくとも一部は、以下の経験式：



該経験式において、XはTi、Sn、Ge、Zr、Hfおよびこれらの混合物からなる群から選択され、AはCe、Ndおよびこれらの混合物からなる群から選択され、 $0.1 < a < 1.0$; $0.01 < b < 1.0$; $0.001 < c < 0.25$; $0.005 < d < 0.4$; $0 < f < 0.1$ であり、かつは該存在する他の構成元素の電気陰性度を維持するのに必要とされる酸素原子数であり、但し該混合酸化物中の該他の元素の1またはそれ以上は、その最大の酸化状態よりも低い酸化状態にて存在できることを条件とする、

30

で表される名目上の金属酸化物物質と一致する量で、金属イオン源を結合することによって、結晶化条件下で形成される。

【0011】

該結晶性物質の少なくとも一部は、水性溶液中で、該金属イオン源を結合する工程、該生成する水性混合物を乾燥して、固体物質を回収する工程、および該回収された固体を、少なくとも前記第一の結晶性相を形成するのに十分な期間、高温にて維持する工程を含む方法によって形成される。

有利には、該水性混合物を、約100 以下の温度にて、かつ大気圧またはほぼ大気圧下で反応させ、また該回収された固体物質を、まず約400 以下の高温(典型的には、約250～400 なる範囲の温度)にて、その後約550 ～700 なる範囲の高温にて、かつ大気圧またはほぼ大気圧の下に維持する。

40

幾つの場合において、気相中でプロパンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する、本発明の組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、チタン(Ti)およびニオブ(Nb)を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含む。特に有用な場合においては、該気相中で、プロパンをアンモ酸化するための触媒活性を呈する本発明の組成物は、構成元素として、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、チタン(Ti)およびセリウム(Ce)を含む、粒子形状にある混合金属酸化物を含有する。

50

【0012】

本発明の更なる局面は、粒状固体の存在下で、アンモニアおよび二酸素(dioxygen)源によって、低級アルカン系炭化水素を接触転化することによって、不飽和ニトリルを製造する方法であり、該粒状固体は、1またはそれ以上の結晶相を含み、該結晶相の少なくとも一つは、約2250Å³～約2350Å³なる範囲内の単位格子体積、第一の寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ第一の相であり、但し該第一の寸法対該第二の寸法の比が、約2.5～約0.7なる範囲内にあることを条件とする。

本発明をより完全に理解するために、以下により一層詳しく記載される本発明の態様および本発明の実施例を参照すべきである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の触媒は、担持状態または非-担持状態で使用することができる(即ち、該触媒は支持体を含むことができる)。適当な支持体は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、またはこれらの混合物である。しかし、ジルコニアまたはチタニアを支持材料として使用した場合には、モリブデン対ジルコニウムまたはチタンの比は、上記式において示された値を越えて増大し、結果として該比:(Mo)/(ZrまたはTi)が、約1～10なる範囲となってしまう。支持体は、典型的には、該触媒に対するバインダとして機能して、より硬質の、しかも磨耗抵抗性の高い触媒を与える。しかし、工業的応用のためには、該活性相(即ち、上記の触媒酸化物の錯体)および該支持体両者を適切に混合することが、該触媒に対して、許容できる活性および硬さ(磨耗抵抗)を与える上で役立つ。その方向性として、該活性相における任意の増加は、該触媒の硬さを減じる。該支持体は、該担持触媒の10～90質量%を占める。典型的には、該支持体は、該担持触媒の40～60質量%を構成する。本発明の一態様において、該支持体は、該担持触媒の約10質量%なる低含有率で、該触媒を占有することができる。本発明の一態様において、該支持体は、該担持触媒の約30質量%なる低含有率で、該触媒を占有することができる。本発明の他の態様において、該支持体は、該担持触媒の約70質量%なる高含有率で、該触媒を占有することができる。1種またはそれ以上の促進剤元素を含むことのできる、支持体材料を利用することができ、このような促進剤元素は、該支持体材料を通して、該触媒に配合することができる。

【0014】

本明細書において記載される該触媒組成物は、本明細書に記載される水熱合成法により製造することができる。水熱合成法は、Gaffney等による米国特許出願第2003/0004379号、Watanabe等の「プロパンのアンモ酸化用の、Mo-V-Nb-Te混合酸化物触媒を得るための新たな合成経路(New Synthesis Route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation)」と題する文献、応用触媒A:一般論(Applied Catalysis A: General), 194-195, pp. 479-485 (2000)およびUeda等の「水熱合成されたMo-V-M-O(M=Al, Ga, Bi, SbおよびTe)酸化触媒上での、軽量アルカンの選択的酸化(Selective Oxidation of Light Alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O (M=Al, Ga, Bi, Sb and Te) oxide catalysts)」と題する文献、応用触媒A:一般論(Applied Catalysis A: General), 200, pp. 135-145に記載されている。これら文献を、参考としてここに組入れる。

一般的に、本明細書に記載される該触媒組成物は、水熱合成法により製造でき、該方法においては、混合金属酸化物触媒組成物に対するプリカーサを、水性溶液中で混合して、反応媒体を生成し、該反応媒体を、封止された反応容器内で、高圧および高温にて、該混合金属酸化物を生成するのに十分な期間反応させる。一態様においては、該反応媒体中に存在するあらゆる有機化合物、例えば該触媒の製造において使用した溶媒または該触媒の該混合金属酸化物成分を与える、あらゆるプリカーサ化合物と共に添加された、全ての有機化合物を、完全に反応させるのに十分な時間、該水熱合成法を継続する。

【0015】

これら成分を、封止された反応容器内で、100 を越える温度および周囲圧力を越える圧力下で反応させて、混合金属酸化物プリカーサを形成する。一態様においては、これら成分を、少なくとも約125 なる温度で、別の態様では、少なくとも約150 なる温度で、

10

20

30

40

50

また更に別の態様では、少なくとも約175 なる温度で、封止された反応容器内で反応させる。一態様においては、該成分を、少なくとも約172KPaゲージ圧(約25psig)にて、および他の態様においては、少なくとも約344KPaゲージ圧(約50psig)にて、および更に別の態様においては、約689KPaゲージ圧(約100psig)なる圧力にて、封止された反応容器内で反応させる。このような封止された反応容器は、圧力制御デバイスを備えていて、該反応器の過圧を防止し、および/または該反応圧を調節することができる。

【0016】

何れの場合においても、好ましくは、該成分を、該反応段階中これら成分を混合する工程を含むプロトコールによって反応させる。特定の混合メカニズムの使用は決定的なことではなく、また例えば該反応中に任意の効果的な方法で該成分を混合(例えば、攪拌または揺動)する工程を含むことができる。このような方法は、該反応容器の内容物を攪拌すること、例えば該成分-含有反応器を振とう、転動、または振動すること等を包含する。このような方法は、また例えば少なくとも部分的に該反応容器内に位置する攪拌部材および該攪拌部材または該反応容器と結合した駆動力を使用することによって攪拌して、該攪拌部材と該反応容器との間に相対的な運動を与えることを含む。該攪拌部材は、シャフト駆動式および/またはシャフト-支持型攪拌部材であり得る。該駆動力は、該攪拌部材に直接結合することができ、あるいは間接的に(例えば、磁気結合を介して)該攪拌部材に結合することができる。この混合は、一般に好ましくは、該成分を混合して、該反応媒体の成分間の効果的な反応を可能とし、混合されない反応と比較して、より均一な反応媒体を形成する(および、例えばより均一な混合金属酸化物プリカーサを与える)のに十分なものである。これは、より効果的な出発物質の消費、およびより均一な混合金属酸化物製品の生成をもたらす。また、該反応段階中の該反応媒体の混合は、該反応容器側ではなく、寧ろ該水性反応混合物中で、該混合金属酸化物製品の生成を生じる。これは、遠心分離、デカンテーション、または濾過法等の技術による、該混合金属酸化物製品の回収および分離を容易にし、また該反応容器側から大量の該製品を回収する必要性を回避する。更に有利なことに、溶液として該混合金属酸化物を得ることは、粒子の成長が、該反応器壁で起こった際の、限定された露出表面上のみの成長ではなく、寧ろ該粒子の全表面での成長を可能とする。

【0017】

該反応容器内に、幾分かヘッドスペースを維持することが、一般に望ましい。このヘッドスペースの量は、該容器の設計に、または該反応混合物を攪拌する場合には、使用する攪拌の型に依存する可能性がある。例えば、オーバーヘッド式攪拌反応器は、50%のヘッドスペースをとることを可能とする。該ヘッドスペースは、該反応に幾分か量の酸素を与える、周囲空気で満たされている。しかし、該ヘッドスペースは、当分野において公知の如く、他のガスで満たして、 O_2 等の反応試薬を、あるいは更にArまたは N_2 等の不活性雰囲気を与えることができ、該ヘッドスペースの量およびその内部のガスの量は、当分野において公知の如く、所望の反応に依存する。

【0018】

上記成分は、約4以下の初期pHにて、上記封止された反応器内で反応させることができる。該水熱合成過程を通して、該反応混合物のpHは、該反応混合物の最終pHが、該初期pHよりも高いあるいはそれより低い値となるように変更することができる。好ましくは、該成分を、約3.5以下のpHにて、該封止された反応器内で反応させる。幾つかの態様においては、該成分を、約3.0以下、約2.5以下、約2.0以下、約1.5以下、約1.0以下、約0.5以下または約0以下のpHにて、該封止された反応器内で反応させる。好ましいpH範囲は、-0.5~約4なる範囲、好ましくは約0~約4なる範囲、より好ましくは約0.5~約3.5なる範囲内のpHを含む。幾つかの態様において、該pHは、約0.7~約3.3なる範囲、または約1~約3なる範囲内であり得る。該pHは、該反応混合物に酸または塩基を添加することにより調節することができる。

【0019】

該成分は、上記反応条件(例えば、上記のような反応温度、反応圧力、pH、攪拌等)下に

10

20

30

40

50

において、該封止された反応器内で反応させることができる。該反応の期間は、上記混合金属酸化物を生成するのに十分な値であり、好ましくはここで該混合金属酸化物が、上で論じた如き所定の元素を含む固相溶液(solid state solution)を含み、またその少なくとも一部は、好ましくは、以下に論じるように、活性なかつ選択的なプロパンまたはイソブタンの酸化および/またはアンモ酸化用触媒に対する、必要な結晶構造を持つ。正確な反応時間は、厳密には決定的なものではなく、また例えば少なくとも約3時間、少なくとも約12時間、少なくとも約18時間、少なくとも約24時間、少なくとも約30時間、少なくとも約36時間、少なくとも約42時間、少なくとも約48時間、少なくとも約54時間、少なくとも約60時間、少なくとも約66時間または少なくとも約72時間であり得る。該反応時間は、3日間を越えることさえ可能であり、例えば少なくとも約4日、少なくとも約5日、少なくとも約6日、少なくとも約7日、少なくとも約2週間、少なくとも約3週間または少なくとも約一カ月であり得る。

10

【0020】

上記反応段階に引続き、該好ましい触媒製造法の更なる段階は、例えば該混合金属酸化物を含む該反応媒体の冷却(例えば、ほぼ室温まで)、該液体からの、該混合金属酸化物を含む固体粒子の分離(例えば、遠心分離および/または上澄みのデカンテーション、あるいはまた濾過による)、該分離した固体の洗浄(例えば、蒸留水または脱イオン水を用いた洗浄)、一回またはそれ以上の回数に渡る、該分離および洗浄段階の繰返し、および最終的な分離段階の実施を包含する、ワークアップ段階を含むことが可能である。

該ワークアップ段階の完了後、該洗浄され、かつ分離された混合金属酸化物は、乾燥することができる。該混合金属酸化物の乾燥は、周囲条件下(例えば、約25℃にて、大気圧下で)行うことができ、および/またはオープン内で、例えば約40℃～約150℃なる範囲の温度、および好ましくは約120℃にて、約5～約15時間、および好ましくは約12時間に及ぶおよその乾燥期間に渡り行うことができる。乾燥は、制御されたまたは制御されていない雰囲気で行うことができ、また該乾燥雰囲気は、不活性ガス、酸化性ガス、還元性ガスまたは空気であり得、また典型的には、かつ好ましくは空気である。

20

【0021】

更なる製造段階として、該乾燥された混合金属酸化物を、本発明の混合金属酸化物触媒を形成するように処理することができる。このような処理は、例えば様々な処理雰囲気下で行われる、焼成(例えば、酸化性または還元性条件下での加熱処理を含む)処理を含むことができる。該ワークアップ処理した混合金属酸化物は、このような処理の前に、および/またはこのような前処理中に間欠的に、破碎または粉碎することができる。好ましくは、例えば該乾燥された混合金属酸化物は、場合により破碎し、また引続き焼成して、該混合金属酸化物触媒を製造することができる。該焼成は、好ましくは窒素ガス雰囲気等の不活性雰囲気内で行われる。好ましい焼成条件は、約400℃～約700℃なる範囲、より好ましくは約500℃～約650℃なる範囲の温度を含み、また幾つかの態様において、該焼成は、約600℃にて行うことができる。

30

該処理された(例えば、焼成された)混合金属酸化物は、更に機械的処理に付すことができ、該機械的処理は、例えば該混合金属酸化物の粉碎、篩別、および圧縮による処理を含む。好ましくは、該触媒を篩別して、約100μm～約400μmなる範囲、好ましくは約120μm～約380μmなる範囲、および好ましくは約140μm～約360μmなる範囲の平均粒径を持つ、粒度分布を有する粒子を生成する。

40

【0022】

本発明の触媒の合成において使用される該金属成分を含み、かつこれらを与える、幾つかのプリカーサ化合物は、該金属塩の水性溶液として、該反応容器に供給することができる。該金属成分の幾つかのプリカーサ化合物は、固体としてまたは水性媒体中に分散された固体粒子を含むスラリーとして、該反応容器に供給することができる。該金属成分の幾つかのプリカーサ化合物は、固体としてまたは非-水性溶媒または他の非水性媒体中に分散された固体粒子を含むスラリーとして、該反応容器に供給することができる。

ここに記載されるような触媒の合成に適したプリカーサ化合物は、以下に列挙するもの

50

を包含する。適当なモリブデン源は、酸化モリブデン(III)(MoO_3)、アンモニウムヘプタモリブデートおよびモリブデン酸を含む。適当なバナジウム源は、バナジル硫酸、メタバナジン酸アンモニウム、および酸化バナジウム(V)を含む。適当なアンチモン源は、酸化アンチモン(III)、酢酸アンチモン(III)、シュウ酸アンチモン(III)、酸化アンチモン(V)、硫酸アンチモン(III)、および酒石酸アンチモン(III)を含む。適当なネオジウム源は、塩化ネオジウム(III)、酸化ネオジウム(III)、またはネオジウム(III)イソプロポキシドを含むことができ、また好ましいものは、酢酸ネオジウム(III)水和物である。適当なニオブ源は、シュウ酸ニオブ、ニオブパーオキシオキサレート、アンモニウムニオブオキサレート、アンモニウムニオブパーオキシオキサレート、酸化ニオブ、ニオブエトキシド、およびニオブ酸を含む。

10

【0023】

適当なチタン源は、ルチルおよび/または鋭錐石(アナターゼ)型二酸化チタン(TiO_2)、例えばデグッサ(Degussa) P-25、チタンイソプロポキシド、Ti(オキサレート)、 $\text{TiO}(\text{アセチルアセトネート})_2$ 、およびチタンアルコキシド錯体、例えばタイゾール(Tyzor) 131を包含する。適当なスズ源は、スズ(II)アセテートを含む。適当なゲルマニウム源は、酸化ゲルマニウム(IV)を含む。適当なジルコニウム源は、硝酸ジルコニルおよび酸化ジルコニウム(IV)を含む。適当なハフニウム源は、塩化ハフニウム(IV)および酸化ハフニウム(IV)を含む。

適当なセリウム源は、酢酸セリウム(III)、酸化セリウム(III)、酸化セリウム(IV)、シュウ酸セリウム(III)、塩化セリウム(III)、硝酸セリウム(IV)アンモニウム、硝酸セリウム(III)、硫酸セリウム(IV)アンモニウム、硫酸セリウム(III)、および硫酸セリウム(IV)を包含する。

20

【0024】

上記反応媒体中の水性溶媒の量は、特定の混合金属酸化物を形成するために結合された上記プリカーサ化合物の溶解度によって変動する可能性がある。該水性溶媒の量は、少なくとも該反応試薬のスラリーを生成するのに十分なものであるべきである。上記反応器容器内にヘッドスペースを残すことは、混合金属酸化物の水熱合成において、典型的なことである。

本発明は、軽質アルカン系炭化水素化合物の接触アンモ酸化によって得られる、高温ガス混合物から、有機有用物質を回収し、かつ精製するための連続法を意図している。より詳しくは、本発明は、アンモニアの存在下で、プロパンおよびイソブタンからなる群から選択される、少なくとも1種の供給原料化合物を接触酸化して、対応する不飽和モノトリルを含有するガス状反応器流出物を生成することによって形成される、高価値の窒素-含有有機化合物を回収し、かつ精製することに関連する。

30

【0025】

プロパンは、好ましくはアクリロニトリルに転化され、またイソブタンはメタクリロニトリルに転化される。これらの転化は、気相流動反応器内に、1種またはそれ以上の上記触媒を供給し、酸素(例えば、典型的には空気である、酸素-含有ガスを含む供給原料中に、該反応ゾーンにて与えられる)およびアンモニアの存在下で、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを生成するのに効果的な反応条件の下で、該触媒と、プロパンまたはイソブタンとを接触させることにより行われる。この反応に対して、該供給原料流は、好ましくはプロパンまたはイソブタン、空気等の酸素-含有ガス、およびアンモニアを以下のようなモル比、即ち約0.125~約5なる範囲、および好ましくは約0.25~約2.5なる範囲のモル比:(プロパンまたはイソブタン)/酸素、および約0.3~約2.5なる範囲、および好ましくは約0.5~約2.0なる範囲のモル比:(プロパンまたはイソブタン)/アンモニアにて含有する。該供給原料流は、また1種またはそれ以上の追加の供給原料成分を含むことができ、該成分は、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル製品(例えば、リサイクル流から、あるいは多段反応器の初期の段から)、および/または水蒸気を含む。例えば、該供給原料流は、該供給原料流全量に対して、または該供給原料流中のプロパンまたはイソブタンの量に対するモル基準で、約5~約30質量%なる範囲を占めることができる。一態

40

50

様において、本明細書に記載される該触媒組成物は、一回流通法(once-through process)における、プロパンのアクリロニトリルへのアンモ酸化において使用されている。即ち、該方法は、回収されかつ未反応の供給材料を再循環することなしに行われる。

【0026】

該気相流動反応器のこの特別な設計は、厳密に決定的なことではない。従って、該気相流動反応器は、固定床反応器、流動床反応器、またはその他の型の反応器であり得る。この反応器は、単一の反応器であり得、あるいは多段反応器系の一つの反応器であり得る。好ましくは、該反応器は、反応試薬の供給原料流を、該反応器の反応ゾーンに供給するための、1またはそれ以上の供給材料流入口、該混合金属酸化物触媒を含む反応ゾーン、および反応生成物および未反応の試薬を放出するための流出口を含む。

該反応条件は、夫々プロパンのアクリロニトリルへの、あるいはイソブタンのメタクリロニトリルへの転化を効果的なものとするように制御される。一般に、該反応条件は、約300～約550なる範囲、好ましくは約325～約500なる範囲、および幾つかの態様においては、約350～約450なる範囲、および他の態様においては、約430～約520なる範囲の温度を含む。一般に、該プロパンまたはイソブタン含有供給原料流の、該気相流動反応器の該反応ゾーンを介する流量は、約0.02～約5なる範囲、好ましくは約0.05～約1なる範囲、および幾つかの態様においては、約0.1～約0.5なる範囲(各場合において、例えば触媒(g)に対するプロパンまたはイソブタン(g)内の単位質量、時間当たりの空間速度(WHSV)を与えるように制御することができる。該反応ゾーンの圧力は、約0～約1374kPaゲージ(約0～約200psig)なる範囲、好ましくは約0～約689kPaゲージ(約0～約100psig)なる範囲および幾つかの態様においては、約0～約345kPaゲージ(約0～約50psig)なる範囲内で調節することができる。

【0027】

得られるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル製品は、必要ならば、当分野において公知の方法に従って、他の副生成物および/または未反応の試薬から単離することができる。

プロパンの一回パス(即ち、リサイクルなしの)アンモ酸化において使用する場合、本明細書に記載される本発明の触媒組成物は、 CO_x (二酸化炭素+一酸化炭素)に対する約24%なる選択率、およびシアン化水素(HCN)およびアセトニトリルまたはメチルシアニド(CH_3CN)の混合物に対する約13%なる選択率にて、約57-58%なる収率で、アクリロニトリルを製造することを可能とする。該反応器の流出液は、また未反応の酸素(O_2)、アンモニア(NH_3)および同伴された触媒の微粉をも含む可能性がある。

該反応生成物の回収および精製法は、水性冷却液体による、該ガス状反応器流出物の急冷；該対応する不飽和モノニトリル、シアン化水素およびその他の有機同時生成物を含む水性溶液の生成；および蒸留および相分離の複合シーケンスを利用する、有用な水性液体の、リサイクルのための回収および有用な窒素-含有有機化合物およびシアン化水素製品の獲得を包含する。

【0028】

プロパン、アンモニアおよび酸素は、該反応器内で相互に混ざり合い、またアンモニアの存在下におけるプロピレンの酸化は、該流動化触媒の表面上で起こる。一連の複雑な発熱反応が起こり、これにより以下に列挙する生成物を形成する：アクリロニトリル、シアン化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、アセトニトリル、アクロレイン、アクリル酸、水、他の高級ニトリット、アルデヒド、ケトン、酢酸および幾つかの種々雑多な未知の有機化合物。これら3種の供給原料の転化率は、一般的に100%未満であり、従って未反応のプロパン、アンモニア、酸素および/または窒素が、該反応器流出ガス中に含まれている可能性がある。プロパン源は、典型的に少量のプロピレンおよび幾つかの重質の炭化水素化合物を含んでおり、その殆どは該プロセスから未反応のままパーズされる。該発熱反応の熱の一部は、該プロセスの該製品回収並びに精製区画において、蒸留用の入熱等のプロセスでの利用のために、約4134kPaゲージ(約600psig)にて、廃蒸気を生成し、またこれを過熱する、複数群のスチームコイルによって取出される。反応器流出ガスは、サイクロンを

通過し、該サイクロンは、該ガスから触媒の微粉を除去する。次いで、このガスは、反応器流出物冷却機内で更に冷却され、該冷却機は、冷却源としてボイラー供給水を利用する、シェルおよびチューブ交換器で構成されている。

【0029】

周知の如く、該酸化触媒の性能は、この酸化プロセスおよびその他の酸化プロセスの経済性における、重要なファクタであり、恐らく最も重大なファクタである。触媒の性能は、活性、即ち試薬の転化率、選択性、即ち試薬の所定の生成物への転化率、単位反応器体積当たり、かつ単位時間当たりの、所定生成物の生成速度、および触媒寿命、即ち活性または選択性の顕著な喪失前の、有効活動時間(effective time on-stream)によって測定される。

触媒性能が依存するファクタは、組成、製法、支持体、および焼成条件を含む。化学的な性能要件に加えて、他の重要な諸特性は、表面積、多孔度、密度、孔径分布、硬さ、強度、および特に流動床触媒に関する機械的な磨耗に対する抵抗性を含む。

典型的には、該アンモ酸化法は、流動床反応器内で行われる。高いアルカン転化率が達成される場合、典型的には数秒という滞留時間を持つ、ワンパス系が満足なものである。工業的に回収できる量のアセトニトリルおよびシアン化水素酸は、随意の同時生成物である。ほぼ化学量論量のプロパン、アンモニア、および二酸素(dioxygen)が、触媒粒子の流動床に導入される。適当な稼働条件は、約20.7~約241.4kPaゲージ(約3~約35psig)なる範囲およびより好ましくは約34.5~約172.4kPaゲージ(約5~約25psig)なる範囲の圧力を含む。一般に、温度は、約371~約538 (約700~1000 °F)、好ましくは約399~約510 (約750~約950 °F)なる範囲にある。反応熱は、蒸気を発生させることにより取出して、温度を調節し、この際に、約300~約500 なる範囲の温度および高い圧力下にある蒸気が発生する。

【実施例】

【0030】

以下の実施例は、本明細書において説明される本発明の幾つかの特定の態様を例示するのに役立つ。しかし、これら実施例は、この新規な発明の範囲を限定するものと理解すべきではなく、当業者が認識している通り、ここに記載された本発明の精神を逸脱することなしに、該態様に対して行い得る多くの変更が存在するものと理解すべきである。

一般論

本発明を例示するために、様々な触媒改良剤を含むまたはこれを含まない、基本触媒のサンプルを製造し、次いで同様な反応条件下で評価を行った。以下に列挙する組成は、触媒の調製において添加された全金属を基準とする、名目上の組成である。幾つかの金属は失われ、あるいは該触媒の製造中に完全に反応するわけではないので、最終的に得られる該触媒の実際の組成は、以下に示した名目上の組成とは幾分異なる可能性がある。

【0031】

M1-含有混合酸化物触媒の、相分析の説明

混合金属酸化物触媒の相組成は、リートベルド(Rietveld)法(例えば、R. A. Young, 「ザリートベルド法(The Rietveld Method)」, IUCr Monographs on Crystallography 5, オックスフォードユニバーシティプレス(Oxford University Press)(1993)を参照のこと)を、GSAS (A. C. Larson & R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), ロスアラモスナショナルラボラトリーレポート(Los Alamos National Laboratory Report (LAUR)), 86-748 (2004)を参照のこと)または同様なソフトウェアを用いて、X-線粉末回折データに適用することにより定量した。P. DeSanto Jr. 刊、D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., B. H. Toby & T. Vogt, Z. Krist., 219, 152-165 (2004))において記載されたM1の構造モデルを、該リートベルドの改善のために使用した。

該M1格子パラメータ(並びに検体移動係数(specimen displacement coefficient))を改善し、また単位格子体積をこれらから算出した。該M1ピークプロフィールを、異方性サイズ拡大モデル(固有軸として[001](Pba2)を用いた、Xおよびptecプロフィール係数)を使用

10

20

30

40

50

して記載した。[001]に平行な、およびこれと直交する平均結晶サイズは、GSASマニュアルの「一定波長プロファイル係数の解釈(Interpretation of Constant Wavelength Profile Coefficients)」と題する章に与えられている式を用いて、該改善されたプロファイル係数から算出した。アスペクト比は、(サイズ(並行)/サイズ(直交))により算出した。

【0032】

触媒製造に関する説明

アンモニウムヘプタモリブデート、アンモニウムメタバナデート、および三酸化ニアンチモンを水に添加し、次いで得られた該混合物を、少なくとも50 なる温度にて加熱し、かくして水性混合物(A)を得た。該加熱は、該混合物を攪拌しつつ行うことが好ましい。有利には、該水性混合物を、70 乃至該混合物の正常な沸点までの範囲内の温度に加熱する。この加熱は、還流冷却機を備えた装置を用いて、還流下で行うことができる。還流下で加熱する場合、該沸点は、一般に約101~102 なる範囲にある。これらの高温を、0.5 時間またはそれ以上維持する。該加熱温度が低い(例えば、50 未満である)場合、該加熱時間を、延長することができる。該加熱温度が、80~100 なる範囲内にある場合、該加熱時間は、典型的には1~5時間なる範囲にある。

有利には、この加熱後に、シリカゾルおよび過酸化水素を、該水性混合物(A)に添加する。該水性混合物(A)に過酸化水素を添加する場合、該過酸化水素の量は、過酸化水素対アンチモンで表したアンチモン化合物のモル比(H_2O_2/Sb モル比)を、0.01~20なる範囲、有利には0.5~3なる範囲、より有利には1~2.5なる範囲とするような値である。過酸化水素の添加後、該水性混合物(A)を、30~70 なる範囲の温度にて、30分~2時間攪拌する。

【0033】

ニオブ含有化合物(例えば、ニオブ酸)を水に添加し、次いで得られた該混合物を50 からほぼ100 までの範囲内の温度にて加熱することにより、水性液体(B)を得る。有利には、該水性液体(B)は、該ニオブ含有化合物に加えて、ジカルボン酸(例えば、シュウ酸)を含む。一般に、該ジカルボン酸対ニオブとして表した該ニオブ含有化合物のモル比は、1~4なる範囲、有利には2~4なる範囲内にある。即ち、この場合においては、ニオブ酸およびシュウ酸を水に添加し、次いで得られる混合物を加熱し、攪拌し、結果として水性液体(B)を得る。

上記水性液体(B)を調製するための有用な方法は、以下のような段階を含む：(1) 水、ジカルボン酸(例えば、シュウ酸)およびニオブ含有化合物(例えば、ニオブ酸)を混合し、それにより予備的なニオブ-含有水性溶液、または該ニオブ含有化合物の一部を懸濁状態で含む、ニオブ-含有水性混合物を調製する段階；(2) 該予備的なニオブ-含有水性溶液またはニオブ-含有水性混合物を冷却し、結果として該ジカルボン酸の一部を沈殿させる段階；および(3) 該予備的なニオブ-含有水性溶液から該沈殿したジカルボン酸を除去し、あるいは該ニオブ-含有水性混合物から、該沈殿したジカルボン酸および該懸濁したニオブ含有化合物を除去して、ニオブ-含有水性液体(B)を得る段階。上記方法により得た該水性液体(B)は、通常2~4なる範囲のジカルボン酸/ニオブモル比を有する。

【0034】

特に有用なジカルボン酸は、シュウ酸であり、またこの方法の段階(1)における有用なニオブ-含有化合物は、ニオブ酸、シュウ酸水素ニオブおよびシュウ酸アンモニウムニオブを包含する。これらのニオブ含有化合物は、固体、混合物または適当な媒体中の分散液として使用することができる。該ニオブ含有化合物として、シュウ酸水素ニオブまたはシュウ酸アンモニウムニオブの何れかを使用する場合、該ジカルボン酸は使用することができない。該ニオブ含有化合物として、ニオブ酸を使用する場合、該ニオブ酸が、その製造工程中に汚染される恐れのある、酸性不純物を除去するために、該ニオブ酸を、その使用前に、水性アンモニア溶液または水で洗浄することができる。該ニオブ含有化合物としては、新たに調製したニオブ含有化合物を使用することが好ましい。しかし、上記の方法においては、長期間に及ぶ保存等の結果として、幾分変性された(例えば、脱水により)、ニオブ含有化合物を使用することができる。この方法の段階(1)は、該ニオブ含有化合物の溶解を、少量のアンモニア水の添加または加熱によって促進することができる。

【0035】

該予備的なニオブ含有水性溶液または水性混合物における、該ニオブ含有化合物の濃度(ニオブとして)は、該溶液または混合物の0.2~0.8モル/kgなる範囲内に維持することが好ましい。該ジカルボン酸は、ジカルボン酸対ニオブとして表したニオブ含有化合物のモル比が、約3~6となるような量で使用することが好ましい。該ジカルボン酸を過剰量で使用する場合、多量の該ニオブ含有化合物を、該ジカルボン酸の水性溶液に溶解することができるが、得られる予備的なニオブ-含有水性溶液または混合物を冷却することにより沈殿を起こす該ジカルボン酸の量が、著しく大きくなり、結果的に該ジカルボン酸の利用度を低下するという問題を起こす恐れがある。他方、不十分な量の該ジカルボン酸を使用した場合、多量の該ニオブ含有化合物が溶解されずに残され、また該ジカルボン酸の水性溶液中に懸濁して、混合物を生成するという問題を起こす恐れがあり、この場合には該懸濁したニオブ含有化合物が、該水性混合物から除去され、結果的に該ニオブ含有化合物の利用度が減じられる。

任意の適当な冷却法を、該段階(2)において使用することができる。例えば、この冷却は、単に氷浴を用いて行うことができる。

【0036】

該段階(3)における該沈殿したジカルボン酸(または沈殿したジカルボン酸と該分散された該ニオブ含有化合物)の除去は、デカンテーションまたは濾過法等の従来の方法によって、容易に実施することができる。

該得られるニオブ-含有水性溶液の該ジカルボン酸対ニオブのモル比が、2~4なる範囲外である場合、該ニオブ含有化合物または該ジカルボン酸の何れかを、上記水性液体(B)に添加して、該溶液の該ジカルボン酸対ニオブのモル比を、上記範囲内とする。しかし、一般に、このような操作は不要である。というのは、2~4なる範囲内の該ジカルボン酸対ニオブのモル比を持つ水性液体(B)は、該ニオブ含有化合物の濃度、該ジカルボン酸対該ニオブ含有化合物のモル比および上記予備的なニオブ-含有水性溶液または水性混合物の冷却温度を適切に制御することにより、製造することができるからである。

更なる成分を含む該水性液体(B)を製造することも可能である。例えば、ニオブ含有化合物を含む、あるいはニオブ含有化合物およびジカルボン酸の混合物を含有する、該水性液体(B)の少なくとも一部を、過酸化水素と一緒に使用する。この場合には、該過酸化水素の量が、0.5~20なる範囲、好ましくは1~20なる範囲の、過酸化水素対ニオブとして表したニオブ含有化合物のモル比(H_2O_2/Nb)を与えることが有利である。

【0037】

もう一つの例において、ニオブ含有化合物を含む、あるいはニオブ含有化合物およびジカルボン酸の混合物を含有する、あるいはこれらと過酸化水素との混合物を含む該水性液体(B)の少なくとも一部は、更にアンチモン含有化合物(例えば、三酸化アンチモン)、チタン含有化合物(例えば、ルチル型およびアナターゼ型の混合物であり得る、二酸化チタン)および/またはセリウム含有化合物(例えば、酢酸セリウム)を含む。この場合、該過酸化水素の量は、過酸化水素対ニオブとして表したニオブ含有化合物のモル比(モル比： H_2O_2/Nb)を、0.5~20なる範囲、好ましくは1~20なる範囲とするようなものである。もう一つの例において、該少なくとも一部の該水性液体(B)および該過酸化水素と混合される該アンチモン含有化合物の量は、アンチモンとして表した該アンチモン含有化合物対ニオブとして表したニオブ含有化合物のモル比(モル比： Sb/Nb)を5以下、好ましくは0.01~2なる範囲内の値とするようなものである。

上記水性混合物(A)および水性液体(B)を、本発明の触媒の所望の組成に従う適当な比にて一緒に混合して、典型的にはスラリーの形状にあるこれら成分の水性混合物を得る。該水性混合物中の該成分の含有率は、一般に約50質量%以上、好ましくは70~95質量%なる範囲、より好ましくは75~90質量%なる範囲内にある。

本発明のシリカ担体で支持された触媒を製造する場合には、原料としての該水性混合物を、シリカ源(即ち、シリカゾルまたはヒュームドシリカ)を含むように製造する。該シリカ源の量は、製造すべき該触媒中の該シリカ担体の量に従って、適切に調節することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0038】

乾燥工程

該成分を含む水性混合物を乾燥して、乾燥触媒プリカーサを得る。この乾燥は、噴霧乾燥または蒸発乾燥法等の従来の方法によって行うことができる。噴霧乾燥法が、微細で、球状の乾燥触媒プリカーサを与えることから、特に有用である。該噴霧乾燥法は、遠心分離法、二段フローノズル法、あるいは高圧ノズル法によって行うことができる。乾燥用の熱源として、水蒸気、電熱器等によって加熱された空気を使用することが好ましい。該噴霧乾燥器の入口からその乾燥器部分までの温度を、150～300 なる範囲とすることが好ましい。

10

【0039】

焼成段階

上記焼成段階においては、該乾燥触媒プリカーサを、混合金属酸化物触媒に転化する。焼成は、ロータリーキルン、流動床キルン等を使用して行うことができる。該乾燥触媒プリカーサの焼成を定常状態において行う場合、事によると該プリカーサが均等に焼成できないという問題が生じ、結果として得られる該触媒の諸特性の低下をもたらす、また得られる該触媒の破壊または割れに導く恐れがある。

焼成条件は、形成される該触媒が5～30m²/gなる範囲の比表面積を持つように、予め選択される。典型的には、焼成は、該乾燥触媒プリカーサの加熱温度が、400 未満から550～700 なる範囲内の温度まで、連続的にまたは間欠的に高められるような、焼成条件下で行われる。有利には、該焼成条件は、該生成する触媒が、1またはそれ以上の結晶相を含み、その少なくとも一方が、約2200Å³以上という範囲内の単位格子体積、第一の結晶寸法およびこれを横切る第二の寸法を持つ第一の相となるような条件であり、但し該第一の寸法対該第二の寸法の比は、約2.5以下なる範囲内にあることを条件とする。該焼成は、空気中で、または空気流中で行うことができる。しかし、該焼成の少なくとも一部は、酸素を実質的に含まない窒素ガス等の、不活性ガス雰囲気下(例えば、不活性ガスの流通条件下で)行うことが好ましい。

20

【0040】

触媒テスト

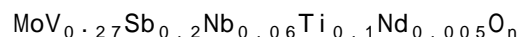
触媒を、約2.54cm(1 in)なる径を持つ容積40ccの流動床反応器内で評価した。この反応器には、約20～45gの粒状触媒を装入した。プロパンを、約0.05～0.15WWH(即ち、プロパンの重量/触媒重量/時間)なる流量で、該反応器に供給した。アンモニア対プロパンの比が、約1～1.5なる範囲の値となるような流量にて、アンモニアを該反応器に供給した。該反応器内部の圧力を、約13.8～約103.4kPaゲージ(約2～15psig)なる範囲に維持した。反応温度は、約420～460 なる範囲内の値であった。

30

【0041】

実施例1:

本実施例は、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒の製造を、実験により説明するものである:



40

(成分の水性混合物の製造)

この方法では、五酸化バナジウム(V₂O₅)および過剰量のシュウ酸(HO₂CCO₂H)を使用した。751gのシュウ酸を、60 にて、3750gの水に溶解することにより調製した溶液中に、攪拌しつつ、331gのニオブ酸(Nb₂O₅・nH₂O)を溶解することによって、溶液を調製した(溶液1)。

【0042】

4783gの三酸化モリブデン(MoO₃)、816gの五酸化バナジウム(V₂O₅)、969gの酸化アンチモン(III)(Sb₂O₃)、265gのTiO₂、56gの酢酸ネオジム(Nd(アセテート)₃・1.0H₂O)、および25670gの水を混合することにより、スラリーを調製した(混合物2)。

該混合物2の全てを、容積約75.7L(20ガロン)の反応器に入れ、これに上記溶液1を添加

50

した。追加のシュウ酸(420g)を、該反応器に添加した。これらの添加操作中に、18675gの水を、洗浄の目的で使用した。この反応器を、窒素ガス雰囲気下で175 に加熱し、400rpmにて2日間攪拌した。2日後、該反応器を約40 まで冷却し、得られた水熱式に調製したスラリー(HTスラリー)を、テフロン(登録商標)(Teflon)被覆を施した桶に注ぎ込んだ。(乾燥触媒プリカーサの調製)

該HTスラリーの一部を、シリカゾルと混合し、噴霧乾燥して、30%のシリカを含有する、乾燥触媒プリカーサを得た。

【0043】

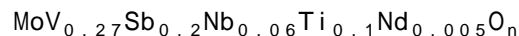
(焼成による混合酸化物触媒の製造)

該乾燥触媒プリカーサの一部を、回転式焼成装置に装填し、二段階、即ち最初225 にて、その後600 にて、窒素ガス雰囲気下で焼成した。

10

実施例2:

本実施例は、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒を製造するために、上記二段階焼成工程においてより高い温度を用いた:



(成分の水性混合物の製造)

この方法では、五酸化バナジウム(V_2O_5)および過剰量のシュウ酸を使用した。751gのシュウ酸を、60 にて、3750gの水に溶解することにより調製した溶液中に、攪拌しつつ、331gのニオブ酸を溶解することによって、溶液を調製した(溶液1)。

【0044】

20

4783gの三酸化モリブデン(MoO_3)、816gの五酸化バナジウム(V_2O_5)、969gの酸化アンチモン(III)(Sb_2O_3)、265gの TiO_2 、56gの酢酸ネオジム($\text{Nd}(\text{アセテート})_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$)、および25670gの水を混合することにより、スラリーを調製した(混合物2)。

該混合物2の全てを、容積約75.7L(20ガロン)の反応器に入れ、これに上記溶液1を添加した。追加のシュウ酸(420g)を、該反応器に添加した。これらの添加操作中に、18675gの水を、洗浄の目的で使用した。この反応器を、窒素ガス雰囲気下で175 に加熱し、400rpmにて2日間攪拌した。2日後、該反応器を約40 まで冷却し、得られた水熱式に調製したスラリー(HTスラリー)を、テフロン(登録商標)(Teflon)被覆を施した桶に注ぎ込んだ。(乾燥触媒プリカーサの調製)

該HTスラリーの一部を、シリカゾルと混合し、噴霧乾燥して、30%のシリカを含有する、乾燥触媒プリカーサを得た。

30

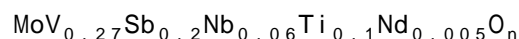
【0045】

(焼成による混合酸化物触媒の製造)

該乾燥触媒プリカーサの一部を、回転式焼成装置に装填し、二段階、即ち最初345 にて、その後620 にて、窒素ガス雰囲気下で焼成した。

実施例3:

本実施例は、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒を製造するために、上記焼成段階において単一の高温を用いた:



(成分の水性混合物の製造)

この方法では、五酸化バナジウム(V_2O_5)および過剰量のシュウ酸を使用した。751gのシュウ酸を、60 にて、3750gの水に溶解することにより調製した溶液中に、攪拌しつつ、331gのニオブ酸を溶解することによって、溶液を調製した(溶液1)。

【0046】

40

4783gの三酸化モリブデン(MoO_3)、816gの五酸化バナジウム(V_2O_5)、969gの酸化アンチモン(III)(Sb_2O_3)、265gの TiO_2 、56gの酢酸ネオジム($\text{Nd}(\text{アセテート})_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$)、および25670gの水を混合することにより、スラリーを調製した(混合物2)。

該混合物2の全てを、容積約75.7L(20ガロン)の反応器に入れ、これに上記溶液1を添加した。追加のシュウ酸(420g)を、該反応器に添加した。これらの添加操作中に、18675gの水を、洗浄の目的で使用した。この反応器を、窒素ガス雰囲気下で175 に加熱し、400rpm

50

mにて2日間攪拌した。2日後、該反応器を約40℃まで冷却し、得られた水熱式に調製したスラリー(HTスラリー)を、テフロン(登録商標)(Teflon)被覆を施した桶に注ぎ入れた。(乾燥触媒プリカーサの調製)

該HTスラリーの一部を、シリカゾルと混合し、噴霧乾燥して、30%のシリカを含有する、乾燥触媒プリカーサを得た。

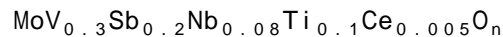
【0047】

(焼成による混合酸化物触媒の製造)

該乾燥触媒プリカーサの一部を、回転式焼成装置に装填し、700℃にて、窒素ガス雰囲気下で焼成した。

実施例4：

本実施例は、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒の、非-水熱式製造を、実験的に説明する：



(成分の水性混合物の調製)

222.4gのアンモニウムヘプタモリブデート4水和物および1160gの水を混合することにより、溶液を調製した。この溶液に、44.22gのアンモニウムメタバナデートおよび30.67gの Sb_2O_3 を添加した。この混合物を90℃に加熱し、2.5時間攪拌した。次いで、この溶液を70℃に冷却し、466.9gのナルコ(Nalco)シリカゾル(96SN036、32%固形分)および44.5gの30% H_2O_2 を添加した。この溶液を50℃にて1時間攪拌した(混合物1)。

【0048】

予め調製した、153.7gの0.63モル(Nbで表して)ニオブ酸/シュウ酸溶液に、6.1gの Sb_2O_3 を添加することによって、もう一つの混合物を調製した。この混合物に、38.5gの30% H_2O_2 、2.07gのCe(アセテート) $_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ および10.07gの TiO_2 を添加した。この混合物を室温にて30分間攪拌した(混合物2)。

(乾燥触媒プリカーサの製造)

該混合物2を、攪拌しつつ、上記混合物1に添加した。これに、74.7gのヒュームドシリカおよび1125gの水を混合することにより調製した溶液を添加した。この最終混合物を15分間攪拌し、噴霧乾燥した。

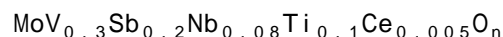
(焼成による混合酸化物触媒の製造)

約75gの該噴霧乾燥した材料を、二段階で、約0.305m(1 ft)の垂直管内で、窒素ガス雰囲気下で焼成した。該材料を装入した垂直管の温度を約1.2℃/分なる昇温速度にて、345℃まで高めた後、該垂直管の温度を345℃にて4時間維持した。第二段階においては、該温度を再度約2.3℃/分なる昇温速度にて、600℃まで高めた。2時間に渡り600℃なる温度を維持することにより、この焼成段階を完了させた。この触媒を、40ccなる容積の流動床反応器で評価した。

【0049】

実施例5：

本実施例においては、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒を非-水熱式に製造するために、上記焼成段階において単一の高温を用いた：



(成分の水性混合物の製造)

222.4gのアンモニウムヘプタモリブデート4水和物と1160gの水とを混合することによって、溶液を調製した。この溶液に、44.22gのアンモニウムメタバナデートおよび30.67gの Sb_2O_3 を添加した。この混合物を90℃に加熱し、2.5時間に渡り攪拌した。次いで、この溶液を70℃に冷却し、466.9gのナルコ(Nalco)シリカゾル(96SN036、32%固形分)および44.5gの30% H_2O_2 を添加した。この溶液を50℃にて1時間攪拌した(混合物1)。

6.1gの Sb_2O_3 を、予め調製した153.7gの0.63モル(Nbとして)ニオブ酸/シュウ酸溶液に添加することにより、もう一つの混合物を調製した。この混合物に、38.5gの30% H_2O_2 、2.07gのCe(アセテート) $_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ および10.07gの TiO_2 を添加した。この混合物を室温にて30分間攪拌した(混合物2)。

10

20

30

40

50

(乾燥触媒プリカーサの調製)

該混合物2を、攪拌しつつ該混合物1に添加した。これに、74.7gのヒュームドシリカおよび1125gの水を混合することにより調製した溶液を添加した。この最終混合物を、15分間攪拌し、噴霧乾燥させた。

【0050】

(焼成による混合酸化物触媒の製造)

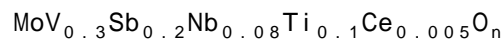
約75gのこの噴霧乾燥した材料を、二段階で、約0.305m(1 ft)の垂直管内で、窒素ガス雰囲気下で焼成した。該材料を装入した垂直管の温度を約1.2 /分なる昇温速度にて、345 まで高めた後、該垂直管の温度を345 にて4時間維持した。第二段階においては、該温度を再度約2.3 /分なる昇温速度にて、640 まで高めた。2時間に渡り640 なる温度を維持することにより、この焼成段階を完了させた。この触媒を、40ccなる容積の流動床反応器で評価した。

10

【0051】

実施例6：

本実施例においては、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒を非-水熱式に製造するために、上記二段階の焼成において、より高い温度を用いた：



(成分の水性混合物の製造)

229.4gのアンモニウムヘプタモリブデート4水和物と1160gの水とを混合することによって、溶液を調製した。この溶液に、45.6gのアンモニウムメタバナデートおよび31.7gの Sb_2O_3 を添加した。この混合物を90 に加熱し、2.5時間に渡り攪拌した。次いで、この溶液を70 に冷却し、456.3gのナルコ(Nalco)シリカゾル(96SN036、32%固形分)および51gの30% H_2O_2 を添加した。この溶液を50 にて1時間攪拌した(混合物1)。

20

6.26gの Sb_2O_3 を、予め調製した123.8gの0.63モル(Nbとして)ニオブ酸/シウ酸溶液に添加することにより、もう一つの混合物を調製した。この混合物に、32gの30% H_2O_2 、2.238gのCe(アセテート) $_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ および10.39gの TiO_2 を添加した。この混合物を室温にて30分間攪拌した(混合物2)。

(乾燥触媒プリカーサの調製)

該混合物2を、攪拌しつつ該混合物1に添加した。これに、73.6gのヒュームドシリカおよび1125gの水を混合することにより調製した溶液を添加した。この最終混合物を、15分間攪拌し、噴霧乾燥させた。

30

【0052】

(焼成による混合酸化物触媒の製造)

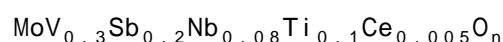
約75gのこの噴霧乾燥した材料を、二段階で、約0.305m(1 ft)の垂直管内で、窒素雰囲気下で焼成した。該材料を装入した垂直管の温度を約1.2 /分なる昇温速度にて、345 まで高めた後、該垂直管の温度を345 にて4時間維持した。第二段階においては、該温度を再度約2.3 /分なる昇温速度にて、640 まで高めた。2時間に渡り640 なる温度を維持することにより、この焼成段階を完了させた。この触媒を、40ccなる容積の流動床反応器で評価した。

【0053】

40

実施例7：

本実施例においては、以下の式で表される名目上の組成を持つ、混合金属酸化物触媒の非-水熱式製造を、実施例により説明する：



(成分の水性混合物の製造)

882.8gのアンモニウムヘプタモリブデート4水和物と4605gの水とを混合することによって、溶液を調製した。この溶液に、175.5gのアンモニウムメタバナデートおよび121.7gの Sb_2O_3 を添加した。この混合物を90 に加熱し、2.5時間に渡り攪拌した。次いで、この溶液を70 に冷却し、1883gのナルコ(Nalco)シリカゾル(96SN036、32%固形分)および176.6gの30% H_2O_2 を添加した。この溶液を50 にて1時間攪拌した(混合物1)。

50

24.1gの Sb_2O_3 を、予め調製した626gの0.6モル(Nbとして)ニオブ酸/シュウ酸溶液に添加することにより、もう一つの混合物を調製した。この混合物に、152.9gの30% H_2O_2 、6.8gのCe(アセテート) $_3 \cdot 1.5H_2O$ および40gの TiO_2 を添加した。この混合物を室温にて30分間攪拌した(混合物2)。

(乾燥触媒プリカーサの調製)

該混合物2を、攪拌しつつ該混合物1に添加した。これに、73.6gのヒュームドシリカおよび1125gの水を混合することにより調製した溶液を添加した。この最終混合物を、15分間攪拌し、噴霧乾燥させた。

【0054】

(焼成による混合酸化物触媒の製造)

約75gのこの噴霧乾燥した材料を、二段階で、約0.305m(1 ft)の垂直管内で、窒素雰囲気下で焼成した。該材料を装入した垂直管の温度を約1.2 /分なる昇温速度にて、345まで高めた後、該垂直管の温度を345にて4時間維持した。第二段階においては、該温度を再度約2.3 /分なる昇温速度にて、630まで高めた。2時間に渡り630なる温度を維持することにより、この焼成段階を完了させた。この触媒を、40ccなる容積の流動床反応器で評価した。

以上の実施例における評価の結果(触媒性能、MI格子体積、およびアスペクト比)を、以下の表に与える。

【0055】

【表1】

実施例	実験温度 °C	供給原料比 C3:NH3:空 気	WWH	P, kPa(psig)	AN 収率	C3 転化 率	AN 選択 率	MI格 子体 積 A^3	アスペ クト比
1	430	1:1.35:16	0.1	55.1 (8)	20.8	76.7	27.2	2249	2.5
1	440	1:1.2:16	0.075	37.2 (5.4)	20.8	81.7	25.5	2249	2.5
2	430	1:1.0:13	0.1	20.7 (3.0)	27.2	75.4	36.1	2253	2.2
2	431	1:1.0:13	0.1	20.7 (3.0)	25.3	74.9	33.8	2253	2.2
3	430	1:1.35:16	0.056	62.0 (9.0)	32.8	76.1	43.0	2257	2.2
3	440	1:1.45:16	0.056	62.0 (9.0)	32.7	83.6	39.1	2257	2.2
4	430	1:1.35:16	0.056	27.6 (4)	38.5	72.4	53.2	2263	1.3
4	443	1:1.35:16	0.056	27.6 (4)	41.0	78.5	52.2	2263	1.3
4	444	1:1.35:16	0.056	68.9 (10)	37.6	83.9	44.8	2263	1.3
5	430	1:1.35:16	0.056	41.3 (6)	40.1	78.7	51.0	2261	1.2
5	440	1:1.4:16	0.056	34.5 (5)	41.5	84.1	49.3	2261	1.2
6	430	1:1.35:16	0.075	68.9 (10)	35.8	75.7	49.1	2259	2.1
6	440	1:1.2:16	0.056	65.5 (9.5)	33.5	88	38.1	2259	2.1
7	440	1:1.35:16	0.49	27.6 (4.0)	40.4	75	53.8	2266	1.4
7	440	1:1.35:16	0.49	27.6 (4.0)	37.5	73.5	51.0	2266	1.4

【0056】

本発明の目的にとって、「支配的に」とは、約50%を越えるものとして定義される。「実質的に」とは、十分に高頻度で起こるか、あるいは関連する化合物または系の巨視的な諸特性に、無視できない影響を与えるような割合で存在するものとして定義される。このような影響の頻度または割合が明らかでない場合、「実質的に」とは、約20%またはそれ以上であるものと見做される。上記用語「本質的に...からなる供給原料」とは、体積基準で、該供給原料の少なくとも95%なる割合として定義される。上記用語「本質的に...を含まない」とは、絶対的なもの、但し巨視的な諸特性および最終的な結果に無視し得る程度の効果しか及ぼさない、典型的には約1%までの小さな変動は許容されるものとして定義される。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/004228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/28 C07C51/215 C07C253/24 B01J23/22		
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) B01J C07C		
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, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 346 766 A (NIPPON KAYAKU KK [JP]) 24 September 2003 (2003-09-24) claims 1,10,11; examples A1,A4,B7; tables 1,2	1-20
X	WATANABE N ET AL: "Comparative Study on the Catalytic Performance of Single-Phase Mo-V-O-Based Metal Oxide Catalysts in Propane Ammoxidation to Acrylonitrile" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 261987 1, vol. 45, no. 2, 18 January 2006 (2006-01-18), pages 607-614, XP002445131 ISSN: 0888-5885 page 609, columns 1-2; example 2.1.5; table 2	1-10,20
<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 23 July 2008		Date of mailing of the international search report 04/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mattheis, Chris

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/US2008/004228

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 6 514 902 B1 (INOUE TOMOYA [JP] ET AL) 4 February 2003 (2003-02-04) examples 1-10,12,13,15,16; tables 1-3	1-20
X	US 6 291 393 B1 (TU XINLIN [JP] ET AL) 18 September 2001 (2001-09-18) examples 5-7; table 3	1-20
A	EP 0 767 164 A (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application examples 1-12; table 1 & US 5 750 760 A (USHIKUBO TAKASHI [JP] ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12)	1-20
E	US 2008/103325 A1 (LUGMAIR CLAUS [US] ET AL) 1 May 2008 (2008-05-01) the whole document	1-20
A	EP 1 192 988 A (ROHM & HAAS [US]) 3 April 2002 (2002-04-03) examples 1-3; table 1	1-20
E	US 2008/103326 A1 (ROSEN BRUCE IRWIN [US] ET AL) 1 May 2008 (2008-05-01) the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/004228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1346766	A	24-09-2003	BR 0116366 A CN 1481277 A CZ 20031665 A3 WO 02051542 A1 MX PA03005516 A TW 583023 B US 2004054221 A1	06-07-2004 10-03-2004 17-03-2004 04-07-2002 25-09-2003 11-04-2004 18-03-2004
US 6514902	B1	04-02-2003	AU 5445599 A CN 1302227 A DE 19983250 T0 ID 28876 A WO 0012209 A1	21-03-2000 04-07-2001 09-08-2001 12-07-2001 09-03-2000
US 6291393	B1	18-09-2001	JP 2000254496 A	19-09-2000
EP 0767164	A	09-04-1997	CN 1155536 A DE 69603810 D1 DE 69603810 T2 US 5750760 A	30-07-1997 23-09-1999 16-03-2000 12-05-1998
US 5750760	A	12-05-1998	CN 1155536 A DE 69603810 D1 DE 69603810 T2 EP 0767164 A1	30-07-1997 23-09-1999 16-03-2000 09-04-1997
US 2008103325	A1	01-05-2008	NONE	
EP 1192988	A	03-04-2002	CN 1346700 A JP 2002159855 A KR 20020029602 A MX PA01009751 A US 2002143208 A1 US 2002062042 A1	01-05-2002 04-06-2002 19-04-2002 15-04-2002 03-10-2002 23-05-2002
US 2008103326	A1	01-05-2008	NONE	

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 カダック ジェイムス エイ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60540 ネイパーヴィル イースト シカゴ アベニュー 4
23

(72)発明者 ブラズディル ジェイムス エフ ジュニア

アメリカ合衆国 イリノイ州 60137 グレン エリン ウェスト 061 マーストン ア
ベニュー 22

(72)発明者 バッタチャリヤ アラカナンダ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60137 グレン エリン サウス 418 チョーサー コー
ト 2

(72)発明者 パパリゾス クリストス

アメリカ合衆国 オハイオ州 44094 ウィロビー ハートシャー ドライヴ 5750

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA02B BB06A BB06B BC22A BC23A BC26A BC26B BC43A

BC43B BC44A BC50A BC50B BC51A BC52A BC54A BC54B BC55A BC55B

BC59A BC59B BD10A CB53 DA05 EA02X EC22X EC22Y FA01 FA02

FB04 FB05 FB29 FB57 FB78 FC01 FC06 FC07 FC08 FC10

4H006 AA02 AC54 BA12 BA13 BA14 BA30 BA81 BC13 BE14 BE30

QN24

4H039 CA70 CL50