

(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2009-504372

(P2009-504372A)

(43) 公表日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/88 (2006.01)</b>	BO1J 23/88 Z	4G169
<b>BO1J 27/057 (2006.01)</b>	BO1J 27/057 Z	4H006
<b>CO7C 51/235 (2006.01)</b>	CO7C 51/235	4H039
<b>CO7C 57/055 (2006.01)</b>	CO7C 57/055 A	
<b>CO7B 61/00 (2006.01)</b>	CO7B 61/00 300	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-525941 (P2008-525941)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン グデウングポグ・ヨイドードング・20
(86) (22) 出願日	平成18年8月10日 (2006.8.10)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(85) 翻訳文提出日	平成20年2月8日 (2008.2.8)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2006/003138	(72) 発明者	ヒュン-ジョン・シン 大韓民国・503-841・グワンジュ・ ナム-グ・ジンウォールドング・331- 93・ジュンヘウン・アパートメント・1 02-1807
(87) 国際公開番号	W02007/018410		
(87) 国際公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)		
(31) 優先権主張番号	10-2005-0073402		
(32) 優先日	平成17年8月10日 (2005.8.10)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の選択率が高い複合金属酸化物触媒

## (57) 【要約】

本発明は、Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物；及び、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物を触媒として使用することを特徴とする製法を提供する。また、本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクロレインを主に生産する第1段階と、前記(メタ)アクロレインから(メタ)アクリル酸を生産する第2段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、第1段階の生成物のうちで(メタ)アクリル酸の歩留まりが20モル%以上であることを特徴とする製法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

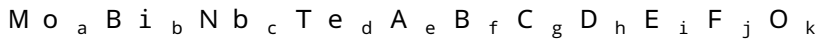
## 【請求項 1】

Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物。

## 【請求項 2】

下記の化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 1 に記載の Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物。

## [化学式 1]



式中、Mo はモリブデン、Bi はビスマス、Nb はニオブ、Te はテルルであり、

A は、W、Sb、As、P、Sn 及び Pb からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

10

B は、Fe、Zn、Cr、Mn、Cu、Ru、Pd、Ag 及び Ru からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、Co、Cd、Ta、Pt 及び Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

D は、Si、Al、Zr、V 及び Ce からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

E は、Se、Ga、Ti、Ge、Rh 及び Au からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

F は、Na、K、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba 及び MgO からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

20

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j 及び k は、各元素の原子比率を示し、

a = 1 2 のとき、b は 0.01 ~ 20、c は 0.001 ~ 20、d は 0.001 ~ 20、

e は 0 ~ 15、f は 0 ~ 20、g は 0 ~ 20、h は 0 ~ 10、i は 0 ~ 10、j は 0 ~ 1

0、k は前記各成分の酸化状態により定まる値である。

## 【請求項 3】

触媒として用いられることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物。

## 【請求項 4】

接触気相部分酸化反応の触媒として用いられることを特徴とする、請求項 3 に記載の Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物。

30

## 【請求項 5】

プロピレン、プロパン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物から(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物を触媒として使用することを特徴とする、製法。

## 【請求項 6】

Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物の触媒作用により形成された生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが 20 モル% 以上であることを特徴とする、請求項 5 に記載の製法。

## 【請求項 7】

40

Mo - Bi - Nb - Te系複合金属酸化物が、下記の化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 5 に記載の製法。

## [化学式 1]



式中、Mo はモリブデン、Bi はビスマス、Nb はニオブ、Te はテルルであり、

A は、W、Sb、As、P、Sn 及び Pb からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

B は、Fe、Zn、Cr、Mn、Cu、Ru、Pd、Ag 及び Ru からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、Co、Cd、Ta、Pt 及び Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり

50

Dは、Si、Al、Zr、V及びCeからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、  
Eは、Se、Ga、Ti、Ge、Rh及びAuからなる群より選ばれる1種以上の元素  
であり、

Fは、Na、K、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba及びMgOからなる群より  
選ばれる1種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j及びkは、各元素の原子比率を示し、  
a = 12のとき、bは0.01~20、cは0.001~20、dは0.001~20、  
eは0~15、fは0~20、gは0~20、hは0~10、iは0~10、jは0~1  
0、kは前記各成分の酸化状態により定まる値である。

10

【請求項8】

反応温度が290~500であることを特徴とする、請求項5に記載の製法。

【請求項9】

プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチルアルコール又はメチル-t-ブチル  
エーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクロレインを主に生産す  
る第1段階と、前記(メタ)アクロレインから(メタ)アクリル酸を生産する第2段階とを含  
む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、前記第1段階の生成物のうち、(メタ)アクリル  
酸の歩留まりが20モル%以上であることを特徴とする、製法。

【請求項10】

第1段階の生成物のうち、(メタ)アクロレイン:(メタ)アクリル酸の比率(モル)が8:  
2~7:3であることを特徴とする、請求項9に記載の製法。

20

【請求項11】

第1段階の触媒としてMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を使用することを特徴  
とする、請求項9に記載の製法。

【請求項12】

Mo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物は、下記の化学式1で表されることを特徴と  
する、請求項11に記載の製法。

[化学式1]



式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Nbはニオブ、Teはテルルであり、  
Aは、W、Sb、As、P、Sn及びPbからなる群より選ばれる1種以上の元素であ  
り、

30

Bは、Fe、Zn、Cr、Mn、Cu、Ru、Pd、Ag及びRuからなる群より選ば  
れる1種以上の元素であり、

Cは、Co、Cd、Ta、Pt及びNiからなる群より選ばれる1種以上の元素であり

Dは、Si、Al、Zr、V及びCeからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、  
Eは、Se、Ga、Ti、Ge、Rh及びAuからなる群より選ばれる1種以上の元素  
であり、

Fは、Na、K、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba及びMgOからなる群より  
選ばれる1種以上の元素であり、

40

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j及びkは、各元素の原子比率を示し、  
a = 12のとき、bは0.01~20、cは0.001~20、dは0.001~20、  
eは0~15、fは0~20、gは0~20、hは0~10、iは0~10、jは0~1  
0、kは前記各成分の酸化状態により定まる値である。

【請求項13】

第2段階において(メタ)アクロレインの転換率が98%~100%であることを特徴と  
する、請求項9に記載の製法。

【請求項14】

第1段階に供給される反応物のうち、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチ

50

ルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物の濃度が 7 ~ 10 体積 % であることを特徴とする、請求項 9 に記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物；及び、Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物を触媒として使用し、プロピレン等から(メタ)アクリル酸を製造する方法に関する。また、本発明は、プロピレン等から(メタ)アクロレインを主に生産する第 1 段階と、(メタ)アクロレインから(メタ)アクリル酸を生産する第 2 段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、第 1 段階の生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが 20 モル % 以上であることを特徴とする製法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

オレフィンから不飽和アルデヒドを通して不飽和脂肪酸を製造する工程は、代表的な接触気相酸化反応(catalytic vapor phase oxidation)に該当する。オレフィンの部分酸化反応には、モリブデンとビスマス又はモリブデンとバナジウム含有複合酸化物又はこれらの混合物が触媒として用いられる。プロピレン又はイソブチレンを酸化させて(メタ)アクロレインを通して(メタ)アクリル酸を製造する工程と、ナフタレン又はオルトキシレンを酸化して無水フタル酸を製造する工程と、ベンゼン、ブチレン又はブタジエンを部分酸化して無水マレイン酸を製造する工程とが代表的である。

20

【0003】

一般に、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテル(以下、“プロピレン等”と称する)から、2 つの段階の接触気相部分酸化反応により、最終生産物である(メタ)アクリル酸が生成される。すなわち、第 1 段階では、酸素、希釈用不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒によりプロピレン等が酸化されて、主に(メタ)アクロレインが製造され、第 2 段階では、酸素、希釈用不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒により(メタ)アクロレインが酸化して、(メタ)アクリル酸が製造される。第 1 段階の触媒は、Mo - Bi を基本とする多元系金属酸化物として、プロピレン等を酸化して主に(メタ)アクロレインを生成する。また、一部の(メタ)アクロレインは、触媒上で続けて酸化されて(メタ)アクリル酸が一部生成される。第 2 段階の触媒は、Mo - V を基本とする多元系金属酸化物として、第 1 段階で生成された(メタ)アクロレイン含有混合気体のうち、主に(メタ)アクロレインを酸化して主に(メタ)アクリル酸を生成する。

30

【0004】

このような工程を行う反応器は、1 つの装置により 2 つの段階の工程を全部実行できるように具備されたり、或いは、2 つの段階の工程を各々異なる装置で実行できるように具備されたりする。

【0005】

前述したように、プロピレン等を原料物質とする気相部分酸化反応に関する第 1 段階の触媒は、Mo - Bi を基本とする多元系金属酸化物として、主に(メタ)アクロレインが生成され、10 % 以下の(メタ)アクリル酸が生成される。

40

【0006】

日本特開平 8 - 3093 に記載されたように、公知の第 1 段階の触媒は、一般式、 $M o_a - B i_b - F e_c - A_d - B e_e - C_f - D_g - O_x$  (Mo、Bi、Fe はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、A はニッケル及び / 又はコバルトを表し、B はマンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、スズ及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を表し、C はリン、ホウ素、ヒ素、周期律表 6 B 元素、タングステン、アンチモン及びケイ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を表し、D はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を表し、 $a = 12$  としたとき  $0 < b < 10$ 、 $0 < c < 10$ 、 $1 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 20$ 、 $0 < g \leq 2$  であり、x は各元素の酸化状態により定まる値である)で示される複合

50

酸化物である。第1段階の触媒を使用し、第1段階の触媒層の温度を325とし、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化反応を行うと、アクロレインの歩留まりが81.3%であり、アクリル酸の歩留まりが11%であって、第1段階の触媒反応生成物のうちでアクリル酸の含量が低い。

【0007】

また、日本特開平5-293389には、一般式、 $Mo_a Bi_b Fe_c A_d X_e Y_f Z_g Si_h O_i$  (式中、Mo、Bi、Fe、Si及びOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示し、Aはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはマグネシウム、亜鉛、マンガン、カルシウム、クロム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、周期律表6B元素、セリウム、タンゲステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g、h及びiは各元素の原子比率を表し、 $a = 1 \sim 2$  のとき、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0 \sim 6$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0.001 \sim 1$ 、 $h = 0 \sim 20$  であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で表される組成を有する触媒成分が開示されている。前記触媒を使用して、プロピレンを気相接触酸化反応させてアクロレイン及びアクリル酸を製造する場合、プロピレンの転換率が99.1モル%であり、アクリル酸の歩留まりが6.2モル%であり、アクロレインの選択率が89.6モル%であって、相変らず第1

10

20

【0008】

(メタ)アクリル酸の製造工程において、第2段階の触媒層の温度は、第1段階の触媒反応生成物である(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の選択率と、第2段階の触媒反応の未反応物である(メタ)アクロレインの量とにより変化する。第2段階の触媒層は、未反応の(メタ)アクロレインを最小化する方向に行われる。第1段階の触媒反応生成物のうちで(メタ)アクロレインの選択率が高いと、第2段階の触媒層の負荷が増加することで、反応温度の上昇及び触媒寿命の短縮を発生させる。また、触媒活性の低下による未反応の(メタ)アクロレインの増加は、廃ガス焼却施設(WGIS)の過負荷を招くことで、廃ガス処理触媒の寿命を短縮させるという問題点がある。

30

【特許文献1】日本特開平8-3093号公報

【特許文献2】日本特開平5-293389号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

プロピレン等から(メタ)アクリル酸を製造する際、第1段階の触媒としてMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を使用すると、第1段階の生成物のうちで(メタ)アクリル酸の歩留まり及び/又は選択率が大きくなる。これにより、第2段階において(メタ)アクロレインの負荷率が減少することで、(メタ)アクロレインの転換率が100%達成可能であることを見出した。本発明は、これに基づいたものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、Mo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を提供する。

【0011】

また、本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチルアルコール又はメチル-t-ブチルエーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、Mo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を触媒として使用することを特徴とする製法を提供する。

【0012】

また、本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチルアルコール又はメ

50

チル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物から(メタ)アクロレインを主に生産する第 1 段階と、前記(メタ)アクロレインから(メタ)アクリル酸を生産する第 2 段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、第 1 段階の生成物のうちで(メタ)アクリル酸の歩留まりが 20 モル % 以上であることを特徴とする製法を提供する。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

前述した(メタ)アクロレイン製造用の第 1 段階の Mo - Bi 系金属酸化物触媒は、プロピレン等から(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸への転換率(選択率)が、一般的に 90 % 程度又はそれ以上であり、第 1 段階の反応生成物のうちで(メタ)アクロレイン：(メタ)アクリル酸のモル比が 9 : 1 程度である。このとき、第 1 段階の反応生成物を第 2 段階の反応をさせると、(メタ)アクロレインの転換率が略 98 % 程度になる。

10

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、第 1 段階の反応触媒として、Mo - Bi 系金属酸化物触媒の中でも Nb 及び Te を両方含有する複合酸化物、すなわち、Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物を製造して使用した結果、プロピレン等から(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸への転換率(選択率)が 90 % 以上であると共に、第 1 段階の反応生成物のうちで(メタ)アクロレイン：(メタ)アクリル酸のモル比が略 8 : 2 ~ 7 : 3 程度であることを見出した。

【 0 0 1 6 】

また、Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物を第 1 段階の触媒として用いることで、前述したように第 1 段階の反応生成物のうちで(メタ)アクロレインの選択率が小さくなり、(メタ)アクリル酸の選択率が大きくなる。これにより、第 2 段階の反応において触媒反応物である(メタ)アクロレインの負荷率が小さくなるため、第 1 段階の反応生成物に第 2 段階の反応をさせると、(メタ)アクロレインの転換率が 100 % 達成可能であることを見出した。

20

【 0 0 1 7 】

また、本発明では、第 1 段階の触媒を通過した反応生成物のうち、主な生成物である(メタ)アクロレイン、(メタ)アクリル酸のうちで(メタ)アクリル酸の選択率を増加させることで、第 2 段階の触媒反応工程において(メタ)アクロレインを完全に転換でき、高負荷及び高濃縮下での工程運転が可能であるため、高歩留りが得られ、第 2 段階の触媒の寿命延長が可能である。

30

【 0 0 1 8 】

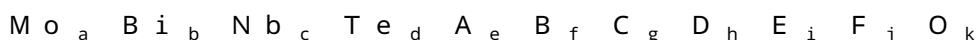
つまり、本発明は、第 1 段階の反応触媒である従来の他の Mo - Bi 系金属酸化物に比べ、Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物が、第 1 段階の反応生成物のうち、(メタ)アクロレインの選択率は小さくし、(メタ)アクリル酸の選択率は大きくするという事実に基づくものである。

【 0 0 1 9 】

(1) 本発明の Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物は、下記の化学式 1 で表される複合金属酸化物であるのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

[化学式 1]



式中、Mo はモリブデン、Bi はビスマス、Nb はニオブ、Te はテルルであり、

A は、W、Sb、As、P、Sn 及び Pb からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

B は、Fe、Zn、Cr、Mn、Cu、Ru、Pd、Ag 及び Ru からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、Co、Cd、Ta、Pt 及び Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

D は、Si、Al、Zr、V 及び Ce からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

50

Eは、S e、G a、T i、G e、R h及びA uからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

Fは、N a、K、L i、R b、C s、C a、M g、S r、B a及びM g Oからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j及びkは、各元素の原子比率を示し、

a = 12のとき、bは0.01 ~ 20、cは0.001 ~ 20、dは0.001 ~ 20、eは0 ~ 15、fは0 ~ 20、gは0 ~ 20、hは0 ~ 10、iは0 ~ 10、jは0 ~ 10、kは前記各成分の酸化状態により定まる値である。

#### 【0021】

本発明のM o - B i - N b - T e系複合金属酸化物は、触媒として使用するとき、単独使用又は不活性担体に担持され得る。担体の例は、多孔性又は非多孔性アルミナ、シリカ-アルミナ、炭化ケイ素、二酸化チタン、マグネシウム酸化物、アルミニウムスポンジ等でありうる。また、担体の形状は、筒形、中空の筒形、球形でありうるが、特に制限されるものではない。例えば、筒形の触媒の大きさは、長さ及び直径(外径)の比(L/D)が1 ~ 1.3であるのが好ましく、L/D = 1であるのがより好ましい。筒形及び球形の場合、触媒の外径は、3 ~ 10 mmが好ましく、5 ~ 8 mmがより好ましい。

10

#### 【0022】

本発明によるM o - B i - N b - T e系複合金属酸化物は、組成を異なるようにした以外は、一般の複合金属酸化物の製造方法により製造できる。

#### 【0023】

M o - B i - N b - T e系複合金属酸化物のうち、金属の前駆体の形態は特別に限定されるものではない。例えば、出発物質として、既に酸化物、或いは、少なくとも酸素の存在下に加熱(すなわち、焼成)させることにより酸化物に転換できる化合物、例えば、ハロゲン化物、窒化物、ギ酸、シュウ酸塩、クエン酸塩、アセテート、カーボネート、アミン錯体、アンモニウム塩及び/又は水酸化物などが用いられる。

20

#### 【0024】

複合金属酸化物の製造方法の一例は、通常、水性媒質に元素成分を含有する所定の量(化学量論による組成を有する)の各出発物質を溶解又は分散させる段階; 攪はんしながら溶液又は分散液を加熱する段階; 次に、このシステムを蒸発させて乾燥固体にし、この固体を乾燥及び粉碎する段階; 及び、形成された粉末を押出成形により任意の形態に成形して錠剤又は顆粒を作る段階を含むことができる。このとき、触媒の強度及び耐摩擦性を改善する効果を持つ公知のガラス繊維及び種々のウイスキーなどの無機繊維を添加できる。また、優れた再現性を持つように触媒の性質を調節するために、硝酸アンモニウム、セルロース、澱粉、ポリビニルアルコール、ステアリン酸などの粉末バインダーとして広く知られた添加剤を使用できる。

30

#### 【0025】

本発明による複合金属酸化物触媒は、成形された生成物又は担体に担持された生成物を、0.2 ~ 2 m/s気流下で、300 ~ 600 で、約1 ~ 10時間以上焼成して得られる。焼成は、不活性気体又は酸化雰囲気、例えば、空気(不活性気体及び酸素の混合物)又はその他の還元雰囲気(例えば、不活性気体、酸素及びNH<sub>3</sub>、CO及び/又はH<sub>2</sub>の混合物)下で行われる。焼成時間は、数分 ~ 数時間であり、温度が高くなるにつれて一般的に短くなる。

40

#### 【0026】

(2)本発明によるM o - B i - N b - T e系複合金属酸化物は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチルアルコール又はメチル-t-ブチルエーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクリル酸を形成する触媒として用いられる。このとき、プロピレン等から(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸への転換率(選択率)が90%以上であり、反応生成物のうちで(メタ)アクロレイン:(メタ)アクリル酸のモル比が略8:2 ~ 7:3程度である。

#### 【0027】

50

特に、本発明によるMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物は、プロピレン等の反応物から(メタ)アクリレンを主に生産する第1段階と、前記(メタ)アクリレンから(メタ)アクリル酸を生産する第2段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、前記第1段階の部分酸化反応の触媒として用いられる。

【0028】

本発明によるMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を触媒として用いて気相触媒酸化反応を行う場合、これに使用される装置及び操作条件には特に制限はない。反応器は、一般的に用いられる任意の固定層、流動層及び移動層反応器が用いられる。一例として、(メタ)アクリル酸の製造方法は、シェルアンドチューブ反応器で行われ、本発明のMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物は、反応管に充填されて第1段階の固定層触媒として用いられる。このとき、第2段階の触媒としては、Mo-V系多成分金属酸化物を用い、第1段階のMo-Bi-Nb-Te系触媒により生成された(メタ)アクリレン含有混合生成気体のうち、(メタ)アクリレンを酸化して(メタ)アクリル酸を生成する。

10

【0029】

反応条件は、気相触媒酸化により、プロピレン等の反応物から(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリレンを製造するのに一般的に用いられる条件が採択できる。例えば、出発気体としてプロピレン等の反応物を7体積%以上、分子状酸素10~13体積%及び希釈剤(例えば、窒素、二酸化炭素、蒸気等)として作用する不活性気体60~80体積%を含有する気体混合物を、250~500の温度、0.1~3kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力、300~5000hr<sup>-1</sup>(STP)の空間速度で、本発明の触媒と接触させて意図した反応を行う。

20

【0030】

第2段階の触媒反応の運転条件としては、反応温度200~450、好ましくは265~370、反応圧力0.1~10気圧、好ましくは0.5~3気圧下で行うのが好ましい。また、一例として、反応物である(メタ)アクリレン4~10体積%、酸素10~13体積%、水蒸気5~60体積%及び不活性ガス20~80体積%を含む原料ガスを、空間速度500~5000hr<sup>-1</sup>(STP)で触媒上に導入して酸化反応を行うことができる。

【0031】

(3)さらに、本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、t-ブチルアルコール又はメチル-t-ブチルエーテルからなる群より選ばれた1種以上の反応物から(メタ)アクリレンを主に生産する第1段階と、前記(メタ)アクリレンから(メタ)アクリル酸を生産する第2段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、第1段階の生成物のうちで(メタ)アクリル酸の歩留まりが20モル%以上であることを特徴とする製法を提供する。

30

【0032】

第1段階の生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが20モル%以上であるのは、本発明によるMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を第1段階の触媒として用いることにより達成できる。

【0033】

一方、第1段階の生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが20モル%以上であると、第2段階の反応において(メタ)アクリレン転換率98~100%、好ましくは100%が可能である。このとき、第1段階に導入される反応混合物ガス中のプロピレン等の含量も、(メタ)アクリレン転換率98~100%の達成において変数になる。(メタ)アクリレン転換率100%を達成するために、第1段階に導入される反応混合物ガス中のプロピレン等の含量は7~10体積%であるのが好ましい。

40

【発明の効果】

【0034】

本発明によりプロピレン等から(メタ)アクリル酸を製造する際、第1段階の触媒としてMo-Bi-Nb-Te系複合金属酸化物を使用すると、第1段階の生成物のうち、(メ

50

タ)アクリル酸の歩留まり及び/又は選択率が大きくなり、これにより、第2段階において(メタ)アクロレインの負荷率が減少し、(メタ)アクロレイン転換率98~100%が達成可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明が下記の実施例により限定されるものではない。

<第1段階の反応触媒の製造例>

製造例1：触媒1

蒸留水2500mlを70~85で加熱攪はんしながら、モリブデン酸アンモニウム1000gを溶解させて、溶液(1)を製造した。蒸留水400mlに硝酸ピスマス274g、硝酸鉄228g及び硝酸カリウム2.3gを加え、混合した後に硝酸71gを添加して溶解させて、溶液(2)を製造した。蒸留水200mlに硝酸コバルト686gを溶解させて、溶液(3)を製造した。溶液(2)と溶液(3)とを混合した後、溶液の温度を40~60に維持しながら、溶液(1)に混合して触媒懸濁液を製造した。

製造した懸濁液を乾燥して、 $Mo_{1.2}Bi_{1.2}Fe_{1.2}Co_5K_{0.05}$ を製造した後、150 $\mu$ m以下に粉碎した。粉碎した触媒粉末を2時間混合した後、筒形に成形した。触媒外径を4.0~8.0mmの大きさに成形した後、500で5時間、空気雰囲気下で焼成し、触媒活性を検証した。

【0036】

製造例2：触媒2

塩化ニオブ63g、塩化テルル150gを溶液(1)に追加した以外は、製造例1と同様の方法により触媒2を製造した。生成された触媒成分のうち、酸素を除いた元素の組成比率は、次の通りである。： $Mo_{1.2}Nb_{0.5}Te_1Bi_{1.2}Fe_{1.2}Co_5K_{0.05}$

【0037】

製造例3：触媒3

塩化ニオブ127g、硝酸テルル150gを溶液(1)に追加した以外は、製造例1と同様の方法により触媒3を製造した。生成された触媒成分のうち、酸素を除いた元素の組成比率は、次の通りである。： $Mo_{1.2}Nb_{1.0}Te_{1.0}Bi_{1.2}Fe_{1.2}Co_{4.5}K_{0.05}$

【0038】

製造例4：触媒4

塩化ニオブ63g、塩化テルル75gを溶液(1)に追加した以外は、製造例1と同様の方法により触媒4を製造した。生成された触媒成分のうち、酸素を除いた元素の組成比率は、次の通りである。： $Mo_{1.2}Nb_{0.5}Te_1Bi_{1.2}Fe_{1.2}Co_{4.5}K_{0.05}$

【0039】

製造例5：触媒5

蒸留水2000mlを100で加熱攪はんしながら、タングステン酸アンモニウム246g、モリブデン酸アンモニウム1000g、バナジウム酸アンモニウム220gを混合溶解して、溶液(1)を製造した。蒸留水500mlに硝酸銅228g、硝酸ストロンチウム49gを加え、混合溶解して、溶液(2)を製造した。溶液(1)と溶液(2)とを混合して懸濁液を製造した。製造した懸濁液を、ホモジナイザーを用いて最短でも30分以上処理した後、スプレーノズルを用いて外径が4.0mm~8.0mmである球形担体に各々前記懸濁液状態にある触媒有効成分を20~30wt%コートした後、120で十分に乾燥させ、400で5時間以上焼成し、最終外径が5mm( $\pm$ 0.2)である球形触媒を製造した。

このとき、生成された触媒成分のうちで酸素を除いた元素の組成比率は、次の通りである。： $Mo_{1.2}W_{2.0}V_{4.0}Cu_{2.0}Sr_{0.5}$

【0040】

10

20

30

40

50

## &lt;触媒充填及び活性実験&gt;

溶融硝酸塩で加熱した内径 1 インチの 3 m ステンレススチール反応器に、反応ガスの入口から出口の方に不活性物質としてアルミナシリカを 1 5 0 mm 充填した後、第 1 段階の触媒として、触媒 1 ~ 触媒 4 の何れか一つを 2 8 0 0 mm 充填した。

続いて、不活性物質としてアルミナシリカを 1 5 0 mm 充填した後、第 2 段階の触媒である触媒 5 を 2 9 0 0 mm 充填した。反応器を用いてプロピレンを気相酸化反応させ、アクロレイン及びアクリル酸を製造した。第 1 段階の酸化反応は、反応温度 3 2 0 、反応圧力 0 . 7 気圧下で、プロピレン 7 体積 %、酸素 1 3 体積 %、水蒸気 8 体積 % 及び不活性ガス 7 2 体積 % の原料ガスを、空間速度 1 5 0 0 h r <sup>-1</sup> ( S T P ) で触媒上に導入して行った。第 2 段階の酸化反応は、反応温度 2 7 6 、反応圧力 0 . 1 ~ 3 k g / c m <sup>2</sup> G で行った。

10

表 1 及び表 2 において、反応物質の転換率、選択率及び歩留まりは、次のような数式 1 ~ 数式 7 により計算した。

[ 数式 1 ]

第 1 段階のプロピレン転換率 (%) = [ 反応したプロピレンのモル数 / 供給したプロピレンのモル数 ] × 1 0 0

[ 数式 2 ]

アクロレイン歩留まり (%) = [ 生成したアクロレインのモル数 / 供給したプロピレンのモル数 ] × 1 0 0

[ 数式 3 ]

第 1 段階のアクリル酸歩留まり (%) = [ 生成したアクリル酸のモル数 / 供給したプロピレンのモル数 ] × 1 0 0

20

[ 数式 4 ]

第 1 段階のアクロレイン + アクリル酸選択率 (%) = [ 生成したアクロレイン及びアクリル酸のモル数 / 反応したプロピレンのモル数 ] × 1 0 0

[ 数式 5 ]

第 2 段階のアクロレイン転換率 (%) = [ 反応したアクロレインのモル数 / 供給したアクロレインのモル数 ] × 1 0 0

[ 数式 6 ]

第 2 段階のアクリル酸歩留まり (%) = [ 生成したアクリル酸のモル数 / 供給したアクロレインのモル数 ] × 1 0 0

30

[ 数式 7 ]

第 2 段階のアクリル酸選択率 (%) = [ 生成したアクリル酸のモル数 / 反応したアクロレインのモル数 ] × 1 0 0

【 0 0 4 1 】

上記実施例及び比較例の反応実験の結果は、表 1 ( 第 1 段階の酸化反応 ) 及び表 2 ( 第 2 段階の酸化反応 ) に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

[表 1]

区分	プロピレン 転換率(%)	アクロレイン 歩留まり (モル%)	アクリル酸 歩留まり(*1) (モル%)	アクリル酸+アク ロレイン選択率 (%)
	320℃			
比較例1 (触媒1)	97.01	80.21	9.31	92.27
実施例1 (触媒2)	97.21	65.34	25.56	93.50
実施例2 (触媒3)	97.60	66.12	26.14	95.05
実施例3 (触媒4)	98.01	66.04	26.19	94.10

10

【0043】

【表 2】

[表 2]

区分	アクロレイン転換率 (モル%)	アクリル酸歩留まり (*2)(モル%)	アクリル酸選択 率(モル%)
	反応温度276℃		
比較例1 (触媒1+触媒5)	98.14	87.12	88.77
実施例1 (触媒2+触媒5)	100	90.90	90.90
実施例2 (触媒3+触媒5)	100	92.26	92.26
実施例3 (触媒4+触媒5)	100	92.23	92.23

20

30

【0044】

なお、本発明の詳細な説明では具体的な実施形態について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形・実施が可能である。よって、本発明の範囲は、前述の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

【手続補正書】

【提出日】平成20年2月13日(2008.2.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物 (但し、Vを含む複合金属酸化物を除く)。

【請求項2】

下記の化学式1で表されることを特徴とする、請求項1に記載のM o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物。

## [ 化学式 1 ]



式中、M o はモリブデン、B i はビスマス、N b はニオブ、T e はテルルであり、

A は、W、S b、A s、P、S n 及び P b からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

B は、F e、Z n、C r、M n、C u、P d、A g 及び R u からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、C o、C d、T a、P t 及び N i からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

D は、S i、A l、Z r、及びC e からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

E は、S e、G a、T i、G e、R h 及び A u からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

F は、N a、K、L i、R b、C s、C a、M g、S r、B a 及び M g O からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j 及び k は、各元素の原子比率を示し、

a = 1 2 のとき、b は 0.0 1 ~ 2 0、c は 0.0 0 1 ~ 2 0、d は 0.0 0 1 ~ 2 0、e は 0 ~ 1 5、f は 0 ~ 2 0、g は 0 ~ 2 0、h は 0 ~ 1 0、i は 0 ~ 1 0、j は 0 ~ 1 0、k は前記各成分の酸化状態により定まる値である。

## 【請求項 3】

触媒として用いられることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物。

## 【請求項 4】

接触気相部分酸化反応の触媒として用いられることを特徴とする、請求項 3 に記載の M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物。

## 【請求項 5】

プロピレン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物から(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物(但し、V を含む複合金属酸化物を除く。)を触媒として使用することを特徴とする、製法。

## 【請求項 6】

M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物の触媒作用により形成された生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが 2 0 モル % 以上であることを特徴とする、請求項 5 に記載の製法。

## 【請求項 7】

M o - B i - N b - T e 系複合金属酸化物が、下記の化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 5 に記載の製法。

## [ 化学式 1 ]



式中、M o はモリブデン、B i はビスマス、N b はニオブ、T e はテルルであり、

A は、W、S b、A s、P、S n 及び P b からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

B は、F e、Z n、C r、M n、C u、P d、A g 及び R u からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、C o、C d、T a、P t 及び N i からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

D は、S i、A l、Z r、及びC e からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

E は、S e、G a、T i、G e、R h 及び A u からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

F は、N a、K、L i、R b、C s、C a、M g、S r、B a 及び M g O からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j及びkは、各元素の原子比率を示し、  
 a = 1 2 のとき、bは0.0 1 ~ 2 0、cは0.0 0 1 ~ 2 0、dは0.0 0 1 ~ 2 0、  
 eは0 ~ 1 5、fは0 ~ 2 0、gは0 ~ 2 0、hは0 ~ 1 0、iは0 ~ 1 0、jは0 ~ 1  
 0、kは前記各成分の酸化状態により定まる値である。

【請求項 8】

反応温度が 2 5 0 ~ 5 0 0 であることを特徴とする、請求項 5 に記載の製法。

【請求項 9】

プロピレン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物から(メタ)アクロレインを主に生産する第 1 段階と、前記(メタ)アクロレインから(メタ)アクリル酸を生産する第 2 段階とを含む(メタ)アクリル酸の製造方法であって、前記第 1 段階の生成物のうち、(メタ)アクリル酸の歩留まりが 2 0 モル%以上であることを特徴とする、製法。

【請求項 1 0】

第 1 段階の生成物のうち、(メタ)アクロレイン：(メタ)アクリル酸の比率(モル)が 8 : 2 ~ 7 : 3 であることを特徴とする、請求項 9 に記載の製法。

【請求項 1 1】

第 1 段階の触媒として Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物を使用することを特徴とする、請求項 9 に記載の製法。

【請求項 1 2】

Mo - Bi - Nb - Te 系複合金属酸化物は、下記の化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の製法。

[ 化学式 1 ]



式中、Mo はモリブデン、Bi はビスマス、Nb はニオブ、Te はテルルであり、

A は、W、Sb、As、P、Sn 及び Pb からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

B は、Fe、Zn、Cr、Mn、Cu、Pd、Ag 及び Ru からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

C は、Co、Cd、Ta、Pt 及び Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

、

D は、Si、Al、Zr、及びCe からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

E は、Se、Ga、Ti、Ge、Rh 及び Au からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

F は、Na、K、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba 及び MgO からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、j 及び k は、各元素の原子比率を示し、

a = 1 2 のとき、bは0.0 1 ~ 2 0、cは0.0 0 1 ~ 2 0、dは0.0 0 1 ~ 2 0、  
 eは0 ~ 1 5、fは0 ~ 2 0、gは0 ~ 2 0、hは0 ~ 1 0、iは0 ~ 1 0、jは0 ~ 1  
 0、kは前記各成分の酸化状態により定まる値である。



【請求項 1 3】

第 2 段階において(メタ)アクロレインの転換率が 9 8 % ~ 1 0 0 % であることを特徴とする、請求項 9 に記載の製法。

【請求項 1 4】

第 1 段階に供給される反応物のうち、プロピレン、イソブチレン、t - ブチルアルコール又はメチル - t - ブチルエーテルからなる群より選ばれた 1 種以上の反応物の濃度が 7 ~ 1 0 体積% であることを特徴とする、請求項 9 に記載の製法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/003138
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B01J 23/16(2006.01)i, B01J 23/28(2006.01)i, B01J 23/68(2006.01)i</i>		
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) IPC 8 B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975 Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKIPASS		
<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 6,383,978 B1 (Bogan, Jr.) 7 May 2002 see abstract, col.2 line 23-40, col. 3 line 30 - col. 4 line 6, col. 9 line 43 - col. 11 line 53, example 2, Table 2, claims 1-2	1-14
A	US 6,514,901 B1 (Lin et al.) 4 February 2003 see abstract, col.4 line 43 - col. 5 line 16, claim 1	1-14
A	US 6,797,840 B2 (Chaturvedi et al.) 28 September 2004 see abstract, claims 1,3	1-14
A	US 6,646,158 B1 (Karim et al.) 11 November 2003 see abstract, claim 1	1-14
<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 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 24 NOVEMBER 2006 (24.11.2006)		Date of mailing of the international search report <b>24 NOVEMBER 2006 (24.11.2006)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Jae Suk Telephone No. 82-42-481-8189 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/003138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US6383978B1	07.05.2002	BR200104630A	17.12.2002
		CN1243611C	01.03.2006
		CN1381309	27.11.2002
		CN1381309A	27.11.2002
		EP01256381A2	13.11.2002
		EP01256381A3	02.04.2003
		EP1256381A2	13.11.2002
		EP1256381A3	02.04.2003
		JP14320853	05.11.2002
		JP2002320853A2	05.11.2002
		KR1020020082736	31.10.2002
		MXPA01010554A	19.05.2003
		US06383978	07.05.2002
		US6383978BA	07.05.2002
		US6472552B1	29.10.2002
		US6472552BA	29.10.2002
		US6514901B1	04.02.2003
CA2271397AA	21.11.1999		
CA2271397A1	21.11.1999		
CN1153624C	16.06.2004		
CN1236672	01.12.1999		
CN1236672A	01.12.1999		
DE69919416C0	16.09.2004		
DE69919416T2	11.08.2005		
EP00962253A2	08.12.1999		
EP00962253A3	08.03.2000		
EP01260495A2	27.11.2002		
EP01260495B1	11.08.2004		
EP0962253A2	08.12.1999		
EP1260495A2	27.11.2002		
EP1260495A3	15.01.2003		
EP1260495B1	11.08.2004		
EP962253A2	08.12.1999		
EP962253A3	08.03.2000		
JP12024501	25.01.2000		
JP2000024501A2	25.01.2000		
KR1019990088461	27.12.1999		
TW486383B	11.05.2002		
TW486383A	11.05.2002		
US05910825	08.06.1999		
US06180825	30.01.2001		
US06514901	04.02.2003		
US2001049336AA	06.12.2001		
US5910825A	08.06.1999		
US6180825B1	30.01.2001		
US6180825BA	30.01.2001		
US6514901BA	04.02.2003		
US6514903BB	04.02.2003		
USD0413894	14.09.1999		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2006/003138

US06797840	28.09.2004	US20020133044A1	19.09.2002
		US2002133044A1	19.09.2002
		US2002133044AA	19.09.2002
		US6797840BB	28.09.2004
US6646158B1	11.11.2003	AT324941E	15.06.2006
		CN1145527C	14.04.2004
		CN1145527T	. .T
		CN1326378	12.12.2001
		CN1326378A	12.12.2001
		CN1326378T	. .T
		DE69931184C0	08.06.2006
		EP01140355A1	10.10.2001
		EP01140355B1	03.05.2006
		EP01156877A1	28.11.2001
		EP1140355A1	10.10.2001
		EP1140355B1	03.05.2006
		EP1156877A1	28.11.2001
		US06114278	05.09.2000
		US06646158	11.11.2003
		US6114278A	05.09.2000
		US6160162A	12.12.2000
		US6646158BA	11.11.2003
		WO0029106A1	25.05.2000
		WO200029106A1	25.05.2000

## 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ビュン - ユル・チェ  
大韓民国・ジョラナン - ド・ 5 2 0 - 1 3 0 ・ ナジュ - シ・ソンウォル - ドン・ 1 ・ エルジー・ケミカル・サタイク・ Na - 2 0 3

(72) 発明者 ヨン - シク・ヨ  
大韓民国・キョンギ - ド・ 4 1 1 - 7 4 7 ・ ゴヤン - シ・イルサン - グ・ジュヨブ・ 2 - ドン・ (番地なし) ・ ムチョン・マウル・ 5 - ダンジ・ハニル・アパートメント・ 5 0 4 - 1 2 0 2

(72) 発明者 ヨン - ヒュン・チェ  
大韓民国・ジェラナン - ド・ 5 2 0 - 1 3 0 ・ ナジュ - シ・ソンウォル - ドン・ 1 ・ エルジー・ケミカル・サタイク・ Na - 7 0 8

(72) 発明者 ヨン - ジン・チョ  
大韓民国・ジョラナン - ド・ 5 2 0 - 1 3 0 ・ ナジュ - シ・ソンウォル - ドン・ 1 ・ ドミトリー・オブ・エルジー・ケミカル・ルーム・ 3 0 4

(72) 発明者 ドック - キ・キム  
大韓民国・グワンジュ・ 5 0 2 - 8 0 1 ・ セオ - グ・グワンチョン - ドン・ 2 0 7 - 4

(72) 発明者 クワン - ホ・パク  
大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 7 6 1 ・ ユソン - グ・ジョンミン - ドン・ (番地なし) ・ エキスポ・アパートメント・ 2 0 1 - 1 6 0 2

(72) 発明者 ジュ - ヨン・パク  
大韓民国・グワンジュ・ 5 0 3 - 7 7 0 ・ ナム - グ・ジンウォル - ドン・ (番地なし) ・ サミク・ 3 - チャ・アパートメント・ 3 0 2 - 1 0 1

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA06A BB06A BB06B BC02A BC03A BC03B BC04A BC05A  
BC06A BC09A BC10A BC12A BC13A BC16A BC17A BC21A BC22A BC23A  
BC25A BC25B BC26A BC27A BC31A BC32A BC33A BC35A BC36A BC43A  
BC50A BC51A BC55A BC55B BC56A BC58A BC59A BC59B BC60A BC62A  
BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC70A BC71A BC72A BC75A BD05A  
BD07A BD09A BD10A BD10B CB07 CB17 DA06 EA02Y EB18Y FA01  
FB30 FC08  
4H006 AA02 AC46 BA02 BA05 BA06 BA12 BA13 BA14 BA15 BA19  
BA20 BA60 BA75 BB61 BB62 BE30 BS10  
4H039 CA62 CA65 CC10 CC30