

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298508

(P2005-298508A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/215	C O 7 C 51/215	4 G 1 6 9
B01J 27/057	B O 1 J 27/057	4 H O O 6
C07C 57/05	C O 7 C 57/05	4 H O 3 9
C07C 253/24	C O 7 C 253/24	
C07C 255/08	C O 7 C 255/08	
審査請求 有 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-110708 (P2005-110708)	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成17年4月7日(2005. 4. 7)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/560837		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(32) 優先日	平成16年4月8日(2004. 4. 8)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
			ンディペンデンス モール ウェスト 1
			O O
		(74) 代理人	100073139
			弁理士 千田 稔
		(74) 代理人	100112586
			弁理士 橋本 幸治
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低級アルカンの変換のための改良された接触 (アンモ) 酸化法

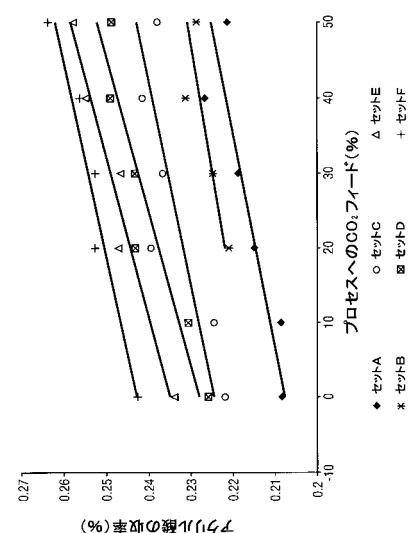
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】炭素数2～8のアルカンを原料として、不飽和カルボン酸又は不飽和二トリルを一段接触気相酸化反応で製造する方法を提供する。

【解決手段】モリブデン、バナジウム、テルル、及びニオブを含む複合金属酸化物触媒の存在下、炭素数2～8のアルカンの一段接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸又は不飽和二トリルを製造する際に、炭素数2～8のアルカンの供給と同時に、二酸化炭素を供給する。

【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 以上の（アンモ）酸化生成物を製造するための 1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの一段接触気相（アンモ）酸化方法であって、1 以上の反応領域が提供され、そのそれぞれが一段接触気相（アンモ）酸化反応を触媒できる少なくとも 1 種の触媒を含み、該方法が

（a）1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給し；

（b）1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に、二酸化炭素を 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給する工程を含む方法。

【請求項 2】

二酸化炭素が、前記方法に供給される出発物質の合計体積基準で 5 体積 % ~ 60 体積 % の量で供給される請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 3】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンが、前記方法に供給される出発物質の合計体積基準で 3 体積 % ~ 50 体積 % の量で供給される請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

1 以上の（アンモ）酸化生成物が、不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルからなる群から選択される請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを含むフィード流れと、二酸化炭素を含む別のフィード流れとが、1 以上の反応領域に供給される前に組み合わせられる請求項 1 記載の方法。 20

【請求項 6】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを含む第一フィード流れと二酸化炭素を含む第二フィード流れが互いに独立して 1 以上の反応領域に供給される請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

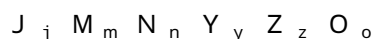
1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを含む前記第一フィード流れが 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給され、かつ前記第一フィード流れが供給されるのと同じ 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに二酸化炭素を含む前記第二フィード流れが供給される請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを含む前記第一フィード流れが 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給され、かつ前記第一フィード流れが供給されるのとは異なる 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに二酸化炭素を含む前記第二フィード流れが供給される請求項 6 記載の方法。 30

【請求項 9】

触媒が、実験式：



（式中、J は、Mo および W からなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

M は V および Cr からなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

N は Te、Sb および Se からなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

Y は Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt 40

、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be

、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu からなる群から選択される少なくとも一つの元素であり；Z は

Ni、Pd、Cu、Ag および Au からなる群から選択され；j = 1 の時、m = 0.01

~ 1.0、n = 0.01 ~ 1.0、y = 0.01 ~ 1.0、z = 0.001 ~ 0.1 であり、o は他の元素の酸化状態に依存する）を有する混合金属酸化物を含み；

前記触媒組成物が 22.1°、27.1°、28.2°、36.2°、45.2°、および 50.0° の X 線回折角（2θ）でピークを示すように処理されている請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に、酸素含有ガスを 1 以上の反応領域に供給する工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 1】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンが少なくともプロパンを含み、かつ 1 以上の（アンモ）酸化生成物が少なくとも（メタ）アクリル酸を含む請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 2】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に、アンモニアを 1 以上の反応領域に供給する工程をさらに含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンが少なくともプロパンを含み、1 以上の（アンモ）酸化生成物が少なくともアクリロニトリルを含む請求項 1 2 記載の方法。 10

【請求項 1 4】

1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの一段接触気相（アンモ）酸化反応により製造される 1 以上の（アンモ）酸化生成物の収率を増大させる方法であって、1 以上の反応領域が提供され、そのそれぞれが一段気相（アンモ）酸化反応を触媒することができる少なくとも 1 種の触媒を含み、該方法が

（a）1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給する工程；および

（b）1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に、二酸化炭素を 1 以上の反応領域の少なくとも 1 つに供給する工程を含む方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1 以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを、不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルをはじめとする 1 以上の酸化生成物に変換するための改良された一段接触気相（アンモ）酸化法であって、これにより酸化生成物のさらに高い収率が達成される方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル酸およびメタクリル酸などの不飽和カルボン酸は、様々な合成樹脂、コーティング材料および可塑剤の出発物質として工業的に重要である。アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどのニトリルは、繊維、合成樹脂、合成ゴムなどを調製するための工業的に重要な中間体である。このような不飽和カルボン酸およびニトリルは、低級（すなわち、 $C_2 \sim C_8$ ）アルカンおよびアルケン、例えばエタン、エテン、プロパン、プロペン、ブタン（ n - およびイソブタンを包含する）、ブテン（ n - およびイソブテンを包含する）およびペンタン（ n - およびイソペンタンを包含する）およびペンテン（ n - およびイソペンテンを包含する）の接触（アンモ）酸化により製造することができる。 30

【0003】

例えば、現在実施されている商業的なアクリル酸の製造法は、アルケン、プロペンを炭化水素出発物質として用いる二段接触気相酸化反応を含む。二段酸化反応においては、プロペンは第一段において適当な混合金属酸化物触媒上でアクロレインに変換される。第二段において、第一段から得られるアクロレイン生成物は、第二の好適な混合金属酸化物触媒を用いてアクリル酸に変換される。ほとんどの場合、触媒処方、触媒供給業者の専有物であるが、技術はよく確立されている。さらに、追加の反応物質、例えば分子酸素および/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はじめとする追加の出発物質を、係る二段酸化プロセスに供給される炭化水素出発材料とともに含むことが知られている。例えば、プロペンをアクリル酸に変換するための二段接触気相酸化プロセスを開示している米国特許第 5 2 1 8 1 4 6 号参照。米国特許第 5 2 1 8 1 4 6 号の開示において、二酸化炭素はプロペンおよび分子酸素も含む出発物質の合計体積基準で 3 体積 % から 5 0 体積 % の量で二段酸化プロセスに供給される。しかしながら、米国特許第 5 2 1 8 1 4 6 号においては、プロセスに供給される二酸化炭素の量とアクリル酸生成物の 40 50

収率の間の関係は明示も暗示もされていない。

【0004】

ニトリルを製造するための最も一般的な方法は、アルケン（オレフィン）、例えばプロペンまたはイソブテンを高温で、気相において適当な触媒の存在下でアンモニアおよび酸素との接触反応に付すことである。この反応を行うために好適な様々な公知触媒があるが、触媒処方の多くは、触媒供給業者の専有物であるが、この技術はよく確立されている。さらに、追加の反応物質、例えば分子酸素および/または水蒸気、ならびに不活性物質、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、係る二段アンモ酸化プロセスに供給される炭化水素およびアンモニア出発物質と共に含むことが知られている。

【0005】

10

アルカン（例えば、プロパンおよびイソブタン）はアルケン（例えばプロペンおよびイソブテン）と比較して低価格であるので、より安価なアルカンを炭化水素出発物質として用いる一段気相（アンモ）酸化プロセスにおいて不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルを製造するための触媒および方法の開発が注目されてきた。例えば、最高52%までの収率でプロパンのアクリル酸への一段酸化を触媒できる触媒が開発され、改良され続けている。

【0006】

加えて、一段酸化プロセスそれ自体の改良法が開発され、一段酸化プロセスへのさらなる改良が引き続き求められ、産業界で歓迎されている。例えば、希釈剤または熱調節剤としての働きをするための追加の反応物質、例えば分子酸素および/または水蒸気、並びに不活性物質、例えば窒素および二酸化炭素をはじめとする追加の出発物質を、一段酸化プロセスに供給される炭化水素出発物質と共に含むことが知られている。

20

【0007】

例えば、米国特許第6646158号は、二酸化炭素がフィードガスの合計体積基準で5体積%を越える量で酸化プロセスに供給されうることを記載しているが、二酸化炭素を開示されたプロセスに供給することを含む例は提示されていない。従って、二酸化炭素はこのプロセスには必要ではなく、希釈剤または熱調節剤としての二酸化炭素の効力に関して、米国特許第6646158号から結論を導き出すことはできない。加えて、米国特許第6693059号は、プロパンをアクリル酸に変換する一段酸化プロセスに0体積%ないし20体積%の量で希釈ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウムまたは二酸化炭素を供給する可能性を開示している。しかしながら、この特許は触媒組成および活性に焦点を当て、二酸化炭素を一段酸化プロセスに供給することを含む例を提示していない。O. V. Krylovらは、「酸化物触媒上でのアルカンと二酸化炭素の相互作用における規則性（The regularities in the interaction of alkanes with CO₂ on oxide catalysts）」、Catalysis Today 24（1995）371-375において、メタン、エタンおよびプロパンの酸化における非伝統的酸化剤としての二酸化炭素の使用を開示しているが、生成物は、合成ガス（水素および一酸化炭素）および単純な酸素脱水素（oxydehydrogenation）生成物、例えばアルケンのみを含み、不飽和カルボン酸またはニトリルは産生されない。従って、これらの従来の開示はいずれも、不飽和カルボン酸およびニトリルをはじめとする（アンモ）酸化生成物の産生を増大させるための一段（アンモ）酸化プロセスのフィード成分としての二酸化炭素の使用を調査または議論していない。

30

40

【0008】

【特許文献1】米国特許第5218146号

【特許文献2】米国特許第6646158号

【特許文献3】米国特許第6693059号

【非特許文献1】O. V. Krylovら、「酸化物触媒上でのアルカンと二酸化炭素の相互作用における規則性（The regularities in the interaction of alkanes with CO₂ on oxide cat

50

alysts)」、Catalysis Today 24 (1995) 371-375

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、化学産業界は1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを、不飽和カルボン酸およびニトリルをはじめとする有用な(アンモ)酸化生成物に変換するための一段(アンモ)酸化プロセスの収率を増大させるためのさらなる改良を歓迎するであろう。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、そのそれぞれが一段気相(アンモ)酸化反応を触媒できる少なくとも1種の触媒を含む1以上の反応領域を用いて、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを一段気相接触(アンモ)酸化して1以上の(アンモ)酸化生成物を製造するための方法を提供する。本発明の方法は、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを1以上の反応領域の少なくとも1つに供給し；1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に二酸化炭素を1以上の反応領域の少なくとも1つに供給する工程を含む。二酸化炭素は出発物質の合計体積基準で5体積%～60体積%の量で供給することができ、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンは3体積%～50体積%の量で供給することができる。1以上の(アンモ)酸化生成物は、不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルからなる群から選択される。

10

【0011】

1以上の反応領域の少なくとも1種の触媒は、実験式：

20

$$J_j M_m N_n Y_y Z_z O_o$$

(式中、Jは、MoおよびWからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

MはVおよびCeからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

NはTe、SbおよびSeからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、

YはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt

、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be

、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er

、Tm、YbおよびLuからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり；Zは

Ni、Pd、Cu、AgおよびAuからなる群から選択され；j=1の時、m=0.01

～1.0、n=0.01～1.0、y=0.01～1.0、z=0.001～0.1であ

り、oは他の元素の酸化状態に依存する)を有する混合金属酸化物を含むことができ；

前記触媒組成物は22.1°、27.1°、28.2°、36.2°、45.2°、およ

び50.0°のX線回折角(2θ)でピークを示すように処理されている。

30

【0012】

本発明はさらに、そのそれぞれが一段気相(アンモ)酸化反応を触媒できる少なくとも1種の触媒を含む1以上の反応領域を用いる1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの一段接触気相(アンモ)酸化反応により製造される1以上の(アンモ)酸化生成物の収率を増大させる方法も提供する。

【0013】

本発明の方法は、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを1以上の反応領域の少なくとも1つに供給する工程；および二酸化炭素を1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給と同時に1以上の反応領域の少なくとも1つに供給する工程を含む。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明は、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを、不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルをはじめとする1以上の酸化生成物に変換するための改良された一段接触気相(アンモ)酸化法を提供し、これにより酸化生成物のさらに高い収率が達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

一般に、本発明の一段(アンモ)酸化法に適当な出発物質は、これらに限定されるわけ

50

ではないが、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、および二酸化炭素、および任意にアンモニアを包含する。好適な出発物質は任意に、酸素含有ガス、水蒸気、および希釈ガスも包含する。

【0016】

本明細書において用いられる場合、「1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン」なる用語は、1つのアルカン分子あたり2～8個の炭素原子を有する1以上の直鎖または分岐鎖アルカン、例えば、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘプタンおよびオクタンを意味する。「1以上の $C_2 \sim C_8$ アルケン」なる用語は、1つのアルケン分子あたり2～8個の炭素原子を有する1以上の直鎖または分岐鎖アルケン、例えば、エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘプテンおよびオクテンを意味する。本明細書において用いられる場合、「1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物」なる用語は、1つのアルカン分子あたり2～8個の炭素原子を有する1以上の直鎖または分岐鎖アルカンおよび1つのアルケン分子あたり2～8個の炭素原子を有する1以上の対応する直鎖または分岐鎖アルケンを含む混合物、例えば制限なく、エタンとエテンの混合物、またはプロパンとプロペンの混合物、またはn-ブタンとn-ブテンの混合物などを意味する。

10

【0017】

本発明に関して使用される出発物質として選択される特定の1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンは、もちろん特定の所望の(アンモ)酸化生成物によって変わる。例えば、プロパンまたはイソブタンが出発物質アルカンとして用いられる場合、アクリル酸またはメタクリル酸がそれぞれ良好な収率で得られる。

20

【0018】

出発物質として使用される1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの純度は特に制限されず、メタンまたはエタンなどの低級アルカン、空気または二酸化炭素を不純物として含有する1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを特に問題なく使用することができる。さらに、出発物質アルカンは様々なアルカンの混合物であってもよい。同様に、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物が出発物質として用いられる場合、出発物質混合物の純度は特に制限されず、エテンなどの低級アルケン、メタンまたはエタンなどの低級アルカン、空気、または二酸化炭素を不純物として含有するアルカンとアルケンの混合物を特に問題なく使用することができる。さらに、出発物質混合物は様々なアルカンとアルケンとの混合物であってもよい。

30

【0019】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの供給源には制限はない。それ自体あるいはアルケンおよび/または他の不純物との混合物として購入することができる。さらに、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン(供給源に関係なく)、および1以上の $C_2 \sim C_8$ アルケン(供給源に関係なく)を所望によりブレンドすることができる。例えば、制限なく、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物において、1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンは少なくとも0.5重量%(少なくとも1.0重量%～95重量%;またはさらには3重量%～90重量%を包含する)の量において存在することができる。

【0020】

同様に、二酸化炭素の供給源に関しては制限はなく、購入し、新鮮なフィードとしてプロセスに供給してもよいし、あるいは1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンまたは1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物と混合してもよい。さらに、本発明の(アンモ)酸化プロセスに供給される二酸化炭素の全部または一部を(アンモ)酸化プロセスの下流のユニットからリサイクルしてもよいし、あるいは他の関連するかまたは関連しないプロセスから得ることもできる。

40

【0021】

本発明の第一の具体例のさらなる詳細に移ると、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンおよび二酸化炭素を、1以上の反応領域(そのそれぞれが少なくとも1種の適当な触媒を含む)の少なくとも1つに供給することにより、不飽和カルボン酸を製造するための一段接触気相

50

酸化プロセスが提供される。適当な触媒は、一段酸化反応を触媒できるものであり、これらに限定されるわけではないが、本発明の一部として参照される以下の特許文献に記載されているもののいずれかに開示されている触媒を包含する：米国特許第6383978号、第6403525号、第6407031号、第6407280号、第6461996号、第6472552号、第6504053号、第6589907号、第6624111号、第6642174号および第6646158号。

【0022】

さらに詳細には、本発明にしたがって、1以上の反応領域が提供され、それぞれの反応領域は少なくとも1種の適当な触媒を含む。1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンおよび二酸化炭素がそれぞれ少なくとも部分的に同時に1以上の反応領域の少なくとも1つに供給され、ここでこれらは触媒と接触する。1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンは、独立したフィード流れとして二酸化炭素と別に、独立して供給しても良いし、あるいは1以上の反応領域の少なくとも1つにそれらを供給する前に少なくとも部分的に互いにブレンドしてもよい。さらに、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを1より多い反応領域に供給することができ、かかる反応領域は互いに連続または隣接している必要はない。同様に、二酸化炭素を1より多い反応領域に供給することができ、係る反応領域は互いに連続または隣接している必要はない。

10

【0023】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンが二酸化炭素から独立して供給される場合、これらは1以上の同じ反応領域、または1以上の異なる反応領域に供給することができる。例えば、互いに直列に配列された合計3つの反応領域が提供される場合において、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンは最初と最後（すなわち3番目）の反応領域に供給することができ、二酸化炭素は真ん中（すなわち2番目）の反応領域のみに供給される。別法として、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを最初と最後の反応領域に供給することができ、二酸化炭素は最初と2番目の反応領域に供給することができるか、または最初の反応領域にのみ供給することができる。もちろん、反応領域の数および配置、ならびにどの反応領域に1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンおよび二酸化炭素が一緒にあるいは別々に供給されうるかについては多くの様々なバリエーションが存在する。このようなバリエーションのすべては当業者が開発することができ、このようなバリエーションは本発明の意図および範囲内に含まれる。

20

【0024】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンからの不飽和カルボン酸の製造において、水蒸気を含有する出発物質ガスを用いるのが有用である。このような場合において、反応システムに供給される出発物質ガスとして、水蒸気含有 $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの水蒸気含有混合物、および酸素含有ガスを含む気体混合物がしばしば用いられる。しかしながら、前記の水蒸気含有アルカン、または前記のアルカンとアルケンの水蒸気含有混合物、および酸素含有ガスは、交互に（すなわち別々に）反応系に供給することができる。用いられる水蒸気は反応系において水蒸気ガスの形態で存在することができ、その導入法は特に制限されない。

30

【0025】

さらに、希釈ガスとして、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムなどの不活性ガスを供給することができる。出発物質ガスにおけるモル比（アルカンまたはアルカンとアルケンの混合物）：（酸素）：（希釈ガス）：（ H_2O ）は好ましくは（1）：（0.1～1.0）：（0～2.0）：（0.2～7.0）であり、さらに好ましくは（1）：（1～5.0）：（0～1.0）：（5～4.0）である。

40

【0026】

水蒸気が1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物と一緒に出発物質ガスとして供給される場合、不飽和カルボン酸の選択性は極めて向上され、1つの反応領域において単に接触させることにより（すなわち一段で）、出発物質ガスとして1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンの1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンとの混合物から不飽和

50

カルボン酸を良好な収率で得ることができる。しかしながら、公知技術は出発物質を希釈する目的で例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムなどの希釈ガスを用いる。かかる希釈ガスは、これらに限定されないが、空間速度、酸素分圧および水蒸気分圧をはじめとする様々なプロセス操作パラメータを調節するために水蒸気とともに用いることができる。

【0027】

本発明の第一の態様の酸化反応の詳細なメカニズムは明らかにはわかっていないが、酸化反応は1以上の反応領域のそれぞれにおける1以上の触媒中に存在する酸素原子、またはフィードガス中に存在する分子酸素により行われる。分子酸素をフィードガス中に組み入れるために、かかる分子酸素は純粋な酸素ガスであってもよい。しかしながら、純度は特に要求されないので、酸素含有ガス、例えば空気を使用することが通常、より経済的である。本明細書において用いられる「酸素含有ガス」なる用語は、例えば空気をはじめとする、0.01%から100%までの酸素を含む任意の気体を意味する。

10

【0028】

例えば、1以上の反応領域のそれぞれに供給される出発物質の割合は次の通りでありうる：1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、3体積%～50体積%、例えば7体積%～25体積%；二酸化炭素、5体積%～60体積%、例えば10体積%～50体積%；酸素、1体積%～50体積%、例えば5体積%～25体積%；および水（水蒸気）、1体積%～50体積%、例えば5体積%～25体積%（1以上の反応領域のそれぞれに供給される出発物質の合計体積基準）。1以上の反応領域のそれぞれに供給される出発物質の組成および割合は、本発明の利点を実現するために互いに同じである必要はなく、実際、当業者には容易に理解され、判断できるように、互いに異なっている必要がある場合もある。

20

【0029】

気相接触反応に関して、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、および二酸化炭素のみを、実質的に分子酸素の不在下で使用することも可能である。このような場合において、それぞれの反応領域の1以上の触媒の少なくとも一部を適当に各反応領域から時々抜き取り、次いで酸化再生装置に送り、再生し、その後再使用するために反応領域に戻す、触媒再生法を採用することが好ましい。例えば、触媒再生は、酸化ガス、例えば酸素、空気または一酸化窒素を再生装置中、通常、300～600の温度で触媒と接触させることを含むうる

30

【0030】

本発明の第一の具体例の特定の態様をさらに詳細に説明する。ここにおいて、アクリル酸は、プロパン（ $C_2 \sim C_8$ アルカンとして）、二酸化炭素および空気（酸素含有ガスとして）を用いて製造される。反応系装置は、好ましくは固定床触媒リアクター系を含むうる。反応系に供給される空気の割合は、結果として得られるアクリル酸の選択性に重要であり、通常、プロパン1モルあたり最高25モル、好ましくは0.2～18モルであり、これによりアクリル酸について高い選択性を得ることができる。この反応は、通常、大気圧下で行うことができるが、若干高い圧力または若干低い圧力でも行うことができる。イソブタンなどの他の $C_2 \sim C_8$ アルカン、またはプロパンとプロペンなどの $C_2 \sim C_8$ アルカンと対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物に関して、フィードガスの組成はプロパンの状態に従って選択することができる。

40

【0031】

プロパン、またはイソブテンの、それぞれアクリル酸、またはメタクリル酸への酸化について当業者に公知の典型的な反応条件を、本発明の実施において用いることができる。プロセスは、シングルパスモード（新鮮なフィードのみがリアクターに供給される）またはリサイクルモード（リアクター排出物の少なくとも一部がリアクターに戻される）で実施することができる。

【0032】

本発明のプロセスについての一般的条件は次の通りである：反応温度は200 から 7

50

00 まで変化し得るが、通常は200 から550 の範囲であり、さらに好ましくは250 から480 、最も好ましくは300 から400 であり；気相反応における気体空間速度SVは通常100から10000時⁻¹、好ましくは300～6000時⁻¹、さらに好ましくは300～2000時⁻¹の範囲であり；触媒との平均接触時間は、0.01～10秒以上でありうるが、通常0.1～10秒の範囲、好ましくは0.2～6秒の範囲であり；反応領域における圧力は、通常0～75psigであるが、好ましくは50psig以下である。シングルパスモードプロセスにおいて、酸素は酸素含有ガス、例えば空気から供給されるのが好ましい。シングルパスモードプロセスは酸素を添加して実施することもできる。リサイクルモードプロセスの実施において、1以上の反応領域における不活性ガスの蓄積を避けるためには酸素ガスそれ自体が好ましい供給源である。

10

【0033】

もちろん、本発明の酸化反応において、フィードガス中の炭化水素および酸素濃度は、反応領域内でまたは特にリアクター領域の出口で可燃性範囲に入るのを最小限に抑えるか、または回避するために適当なレベルに維持されることが重要である。一般に、後燃え(after-burning)を最小限に抑え、特にリサイクルモードの操作において、リサイクルされた気体状排出流れ中の酸素の量を最小限に抑えるために、出口酸素レベルは低いのが好ましい。加えて、低温(450 未満)での反応の操作は、酸化生成物の後燃えがあまり問題にならないので非常に魅力的であり、このことにより所望の生成物の高い選択性が達成できる。本発明に関する使用に好適な触媒は、典型的には前記の低い温度範囲でさらに有効に作動し、副生成物としての酢酸および炭素酸化物の形成を著しく低減し、アクリル酸に対する選択性を増大させる。空間速度および酸素分圧を調節するための希釈ガスとして、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

20

【0034】

プロパンの酸化反応、特にプロパンとプロペンの酸化反応が本発明の方法により行われる場合、一酸化炭素、二酸化炭素、酢酸などがアクリル酸の他に副生成物として生じうる。さらに、本発明の方法において、反応条件によっては不飽和アルデヒドが時々形成される。例えば、プロパンが出発物質混合物中に存在する場合、アクロレインが形成される場合があり；イソブタンが出発物質混合物中に存在する場合、メタクロレインが形成される場合がある。このような場合において、かかる不飽和アルデヒドを再び本発明の促進された混合金属酸化物含有触媒を用いた気相接触酸化に付すか、または不飽和アルデヒドの公知酸化反応触媒を用いた気相接触酸化反応に付すことにより、不飽和アルデヒドを所望の不飽和カルボン酸に変換することができる。

30

【0035】

本発明の第二の具体例のさらに具体的な詳細について、1以上のC₂～C₈アルカン、二酸化炭素、およびアンモニアを、1以上の反応領域(そのそれぞれが少なくとも1種の好適な触媒を含む)の少なくとも1つに供給することにより不飽和ニトリルを製造するための一段接触気相アンモ酸化プロセスが提供される。適当な触媒は、一段アンモ酸化反応を触媒できるものであり、これらに限定されないが、本発明の第一の具体例の記載において既に記載した前記特許文献に開示されている触媒を包含する。

40

【0036】

さらに詳細には、第二の具体例において、1以上の反応領域が提供され、各反応領域は、少なくとも1種の適当な触媒を含む。1以上のC₂～C₈アルカン、二酸化炭素、およびアンモニアは、それぞれ、少なくとも部分的に同時に、1以上の反応領域の少なくとも1つに供給され、ここで触媒と接触する。1以上のC₂～C₈アルカン、二酸化炭素、およびアンモニアは、別々にまたは互いに独立して、別のフィード流れとして供給することができるか、または1以上の反応領域の少なくとも1つに供給される前に、互いに少なくとも部分的にブレンドすることができる。加えて、これらの3つの出発物質の任意の2つは、第3のものを別に供給しつつ、1以上の反応領域の少なくとも1つに供給される前に、互いに少なくとも部分的に組み合わせることができる。さらに、1以上のC₂～C₈ア

50

ルカンは1より多い反応領域に供給することができ、かかる反応領域は互いに連続または隣接している必要はない。同様に、二酸化炭素およびアンモニアはそれぞれ1より多い反応領域に供給することができ、かかる反応領域は互いに連続または隣接している必要はない。

【0037】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、二酸化炭素およびアンモニアが反応領域に互いに別々に供給される場合、これらは1以上の同じ反応領域に供給されてもよいし、1以上の異なる反応領域に供給されてもよい。例えば、互いに直列に配列されている合計3つの反応領域が提供されている具体例において、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンを最初と最後（すなわち3番目）の反応領域に供給することができ、二酸化炭素は真ん中（すなわち2番目）の反

10

【0038】

出発物質アルカンとしてのかかる不飽和ニトリルの製造において、 $C_2 \sim C_8$ アルカン、例えばエタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンを用いるのが好ましい。しかしながら、製造されるニトリルの工業的利用の観点から、3または4個の炭素原子を有する低級アルカン、特にプロパンまたはイソブタンを用いるのが特に有益である。

20

【0039】

同様に、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの出発物質混合物として、 $C_2 \sim C_8$ アルカンと対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、例えば制限なく、エタンとエテン、プロパンとプロペン、ブタンとブテン、イソブタンとイソブテン、ペンタンとペンテン、ヘキサンとヘキセン、およびヘプタンとヘプテンの混合物を用いるのが好ましい。しかしながら、製造されるニトリルの産業的用途の観点から、3または4個の炭素原子を有する低級アルカンと3または4個の炭素原子を有する対応する低級アルケンとの混合物、例えば制限なく、プロパンとプロペン、またはイソブタンとイソブテンの混合物を用いるのが特に有用である。好ましくは、アルカンとアルケンの混合物において、アルケンは少なくとも0.5重量%、さらに好ましくは少なくとも1.0重量%～95重量%、最も好ましくは3重量%～90重量%の量において存在する。

30

【0040】

本発明の第一の具体例に関して、出発物質 $C_2 \sim C_8$ アルカンの純度は特に制限されず、メタンまたはエタンなどの低級アルカン、空気または二酸化炭素を不純物として含有する $C_2 \sim C_8$ アルカンを特に問題なく使用できる。さらに、出発物質 $C_2 \sim C_8$ アルカンは様々なアルカンとの混合物であってもよい。同様に、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの出発物質混合物の純度は特に制限されず、エタンなどの低級アルケン、メタンまたはエタンなどの低級アルカン、空気または二酸化炭素を不純物として含有する1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物を特に問題なく使用できる。さらに、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの出発物質混合物は様々なアルカンとアルケンの混合物であってもよい。

40

【0041】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンまたは1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの供給源に関して制限はない。これらはそれ自体、または他のアルカンおよび/または他の不純物との混合物で購入することができる。別法として、これらは他の関連するかまたは関連しない

50

プロセスについて得ることができる。さらに、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン（供給源に無関係に）および1以上の $C_2 \sim C_8$ アルケン（供給源に無関係に）は所望により互いにブレンドすることができる。

【0042】

本発明のこの態様のアンモ酸化反応の詳細なメカニズムは明らかには理解されていない。しかしながら、酸化反応は1以上の反応領域のそれぞれにおける1以上の触媒中に存在する酸素原子によるか、またはフィードガス中の分子酸素により行われる。分子酸素がフィードガス中に組み入れられる場合、酸素は純粋な酸素ガスであってもよい。しかしながら、高い純度は要求されないので、通常は空気などの酸素含有ガスを使用するのが経済的である。本明細書において用いられる「酸素含有ガス」なる用語は、例えば空気をはじめとする0.01%から100%までの酸素を含む任意の気体である。 10

【0043】

例えば、1以上の反応領域のそれぞれに供給される出発物質の割合は次の通りであり得る：1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、3体積%～50体積%、例えば7体積%～25体積%；二酸化炭素、5体積%～60体積%、例えば10体積%～50体積%；アンモニア3体積%～50体積%、例えば7体積%～25体積%；酸素、1体積%～50体積%、例えば5体積%～25体積%；および水（水蒸気）、1体積%～50体積%、例えば5体積%～25体積%（特定のフィード流れの合計体積基準）。1以上の反応領域のそれぞれに供給される出発物質の組成および割合は、本発明の利点を実現するためには互いに同じである必要はなく、実際は、当業者には容易に理解され、判断できるように、互いに異なっている必要がある場合もあることに注意。 20

【0044】

フィードガスとして、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、アンモニアおよび酸素含有ガスを含む気体混合物を使用することが可能である。しかしながら、1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、およびアンモニアを含む気体混合物、および酸素含有ガスを交互に供給することができる。

【0045】

1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカン、または1以上の $C_2 \sim C_8$ アルカンと1以上の対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物、二酸化炭素、およびアンモニア（実質的に酸素分子を含まない）をフィードガスとして使用して気相接触反応が行われる場合、触媒再生法を採用することが望ましい。かかる場合において、それぞれの反応領域の1以上の触媒の少なくとも一部を適当に時々各反応領域から抜き取り、次いで酸化再生装置に送り、再生し、その後再使用するために反応領域に戻す。例えば、触媒再生は、酸化ガス、例えば酸素、空気または一酸化窒素を触媒と再生装置中で、通常300～600の温度で接触させることを含む。 30

【0046】

本発明の第二の具体例を、プロパン（ $C_2 \sim C_8$ アルカンとして）、二酸化炭素、アンモニア、および空気（酸素含有ガスとして）を用いてアクリロニトリルが製造される特定の態様に関するさらなる詳細において説明する。反応系装置は、好ましくは固定床触媒リアクター系を含む。アンモ酸化反応のために供給される空気の割合は結果として得られるアクリロニトリルの選択性に関して重要である。すなわち、プロパン1モルあたり、最高25モル、特に1～15モルの範囲内で空気が供給される場合にアクリロニトリルについての高い選択性が得られる。反応に供給されるアンモニアの割合は、プロパン1モルあたり、好ましくは0.2～5モル、特に0.5～3モルの範囲内である。この反応は通常大気圧下で行うことができるが、若干高い圧力または若干低い圧力下でも行うことができる。イソブタンなどの他の $C_2 \sim C_8$ アルカン、またはプロパンとプロペンなどの $C_2 \sim C_8$ アルカンと対応する $C_2 \sim C_8$ アルケンの混合物に関して、フィードガスの組成は、プ 40 50

ロパンの状態に従って選択することができる。

【0047】

本発明の第二の具体例のこの態様のプロセスは、例えば250 から480 、例えば300 から400 の温度で行うことができる。気相反応における気体空間速度S Vは通常100 ~ 10000時⁻¹、好ましくは300 ~ 6000時⁻¹、さらに好ましくは300 ~ 2000時⁻¹の範囲である。希釈ガスとして、空間速度および酸素分圧を調節するために、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。プロパンのアンモ酸化を本発明の方法により行う場合、アクリロニトリルの他に、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトニトリル、シアン化水素酸およびアクロレインが副生成物として形成され得る。

10

【実施例】

【0048】

一段接触気相酸化によるプロパンのアクリル酸への変換は、出発物質中、0体積%から50体積%まで、10%の増加量で変化する量の二酸化炭素を用い、365 から390 の間で5 の増加量で変化する温度で行った。出発物質中のプロパンの量を反応領域に供給される出発物質の合計体積基準で9.2体積%の一定に保ち、出発物質中の酸素の量を19.1体積%の一定に保ち、残余は希釈ガスとしてのアルゴンを含んでいた。全てのプロセスを大気圧(すなわち、1気圧)で行った。

【0049】

実施例のそれぞれは、通常および真空条件で、3領域管型リアクター形態を用いて実験用リアクター系中で行った。この反応系は、3つの基本成分：バルブマニホールド、リアクターおよび質量分析器を含んでいた。質量分析器は、低強度高速過渡応答実験に容易に順応できる高真空系中に含まれ、リアクターが真空または高圧条件(10⁻⁸ ~ 7000 torr)で作動することを可能にする特別に設計されたスライドバルブの結果として高体積連続流れを扱うことができる。

20

【0050】

リアクターチューブ長さは33ミリメートル(mm)であり、その直径は5mmであった。3つの反応領域は、それぞれ長さが12mmで、730mgの石英粒子が充填された2つの不活性領域と、該不活性領域間に位置する1つの触媒領域を含んでいた。触媒領域は長さが3.3mmであり、120mgの適当な触媒が充填されていた。

30

【0051】

プロパン、酸素、CO₂、およびアルゴンの出発物質ガス混合物を、1気圧で連続流バルブを通してリアクターに入れる前に、フリット付き加熱水バブラー(65)に通した。追加の反応条件は、3.3秒の接触時間を含み、各触媒床温度で、加熱速度は0.5 /分から20 /分まで変化した。

【0052】

各プロセス例について、リアクターを排気して10⁻⁶ torrにし、小反応物質または生成物ガスパルス(10¹³ 分子/パルス)を触媒上を通過させた。出口(すなわち生成物)組成測定は、少量の出口流れを、リアクター出口と真空チャンバー間に位置するニードルバルブを通して質量分析器チャンバー中に通すことにより行った。

40

【0053】

実施例において使用した触媒は、米国特許第6642174号に開示されている合成法と類似の方法で調製した。さらに詳細には、名目組成Mo_{0.1} V_{0.3} Te_{0.23} Nb_{0.17} O_xの触媒を、次の方法で硝酸の存在下で調製した：対応する塩を水中に70 で溶解させることにより形成されたヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物(1.0 M Mo)、メタバナジウム酸アンモニウム(0.3 M V)およびテルル酸(0.23 M Te)を含む200mLの水溶液を2000mL rotavap フラスコに添加した。次いで、シュウ酸ニオブアンモニウム(0.17 M Nb)、シュウ酸(0.155 M)および硝酸(0.24 M)の水溶液200mLをここに添加した。50 の温水浴を用い、28mmHgで、ロータリーエバポレーターにより水を除去した後、固体物質をさら

50

に真空オープン中、25 で一夜乾燥して、焼成した。

【0054】

焼成は、固体物質を空気雰囲気置き、次いでこれを10 /分で275 に加熱し、空気雰囲気下、275 で1時間保持することにより行い、雰囲気を次いでアルゴンに変え、物質を2 /分で275 から600 に加熱し、物質をアルゴン雰囲気下、600 で2時間保持した。XRD分析により、次の2θ角(±0.3°)での回折ピークが明らかになった：22.1°、36.2°、45.2°および50.0°。

【0055】

実施例セットA

反応温度を約365 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で0体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。 10

【0056】

実施例セットB

反応温度を約370 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で20体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。

【0057】

実施例セットC

反応温度を約375 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で0体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。

【0058】

実施例セットD

反応温度を約380 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で0体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。

【0059】

実施例セットE

反応温度を約385 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で0体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。

【0060】

実施例セットF

反応温度を約390 で一定に保持し、二酸化炭素の量を10体積%の増加量で0体積%から50体積%まで変化させた。結果を以下の表1および図1のグラフに示す。 30

【0061】

【表1】

表1

フィード中の CO ₂ %	アクリル酸収率 (%)					
	セットA (365°C)	セットB (370°C)	セットC (375°C)	セットD (380°C)	セットE (385°C)	セットF (390°C)
0	20.8		22.2	22.6	23.4	24.3
10	20.9		22.5	23.1		
20	21.5	22.1	23.9	24.3	24.7	25.3
30	21.9	22.5	23.7	24.3	24.7	25.3
40	22.7	23.1	24.1	24.9	25.5	25.6
50	22.1	22.9	23.8	24.9	25.8	26.4

40

【0062】

図1のグラフに関して、二酸化炭素含量は各実施例セット(セットBを除く)について 50

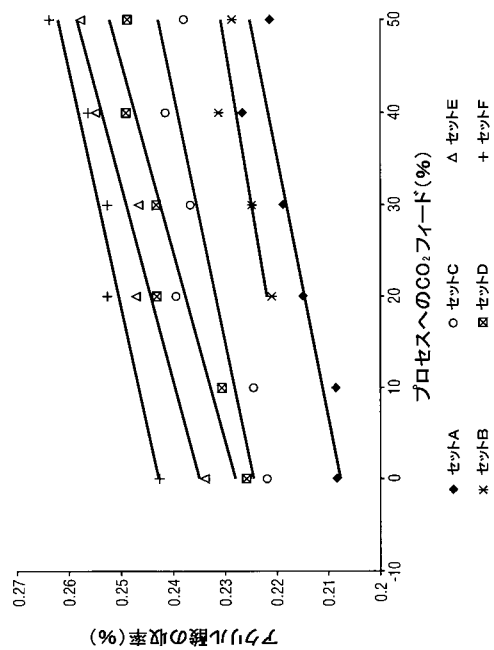
の最初のデータポイントについて0であるので、この点は試験された6つの操作温度のそれぞれでの比較例であることに注意。残りのデータポイントは、本発明の様々な適用を表し、所定の温度では、酸化プロセスへの二酸化炭素フィードの量を増大させることによりアクリル酸の収率を増大させることができることが示される。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】様々な温度で、本発明の方法により得られる結果を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
 // C 0 7 B 61/00 C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 レベッカ・フシミ
 アメリカ合衆国ミズーリ州 6 3 3 6 6 , オーフアロン , クリムゾン・オークス・シーティ・ 1 0 6
- (72)発明者 アン・メイ・ガフニー
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 3 8 0 , ウェスト・チェスター , コーブランド・スクール・ロード・ 8 0 5
- (72)発明者 ジョン・ティ・グリーブス
 アメリカ合衆国ミズーリ州 6 3 3 4 7 , フォーリー , ホイッパーウィル・リッジ・ドライブ・ 9 9
- (72)発明者 スコット・ハン
 アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 6 4 8 , ローレンスビル , イーストン・コート・ 3 9
- (72)発明者 セルギイ・オー・シェクトマン
 アメリカ合衆国ミズーリ州 6 3 1 3 0 , セントルイス , ウェストゲート・アベニュー・ 6 0 9 , アパートメント・エフ
- (72)発明者 グレゴリー・エス・ヤブロンスキー
 アメリカ合衆国ミズーリ州 6 3 1 3 2 , セントルイス , アップルシード・レーン・ 1 1 0 7 , アパートメント・シー

F ターム(参考) 4G169 AA02 BB06A BC01A BC08A BC16A BC18A BC20A BC25A BC26A BC27A
 BC30A BC43A BC44A BC49A BC53A BC57A BC62A BC65A BC70A BC71A
 BC72A BC75A BD03A BD07A BD09A BD10A CB53 CB54 DA06 EC25
 4H006 AA02 AC46 AC54 BA12 BA14 BA15 BA30 BB61 BC13 BC35
 BD10 BE14 BE30 BS10 QN24
 4H039 CA65 CA73 CC10 CC30 CL50

【外国語明細書】

[2005298508000001.pdf](#)

[2005298508000002.pdf](#)

[2005298508000003.pdf](#)

[2005298508000004.pdf](#)