

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6026541号  
(P6026541)

(45) 発行日 平成28年11月16日 (2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日 (2016.10.21)

(51) Int.Cl.

F I

**BO1J**

23/88

(2006.01)

CO7C

255/08

(2006.01)

CO7C

253/26

(2006.01)

CO7B

61/00

(2006.01)

BO1J

23/88

Z

CO7C

255/08

CO7C

253/26

CO7B

61/00

300

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-531847 (P2014-531847)	(73) 特許権者	513099153
(86) (22) 出願日	平成24年9月5日 (2012.9.5)		イネオス ユーローブ アクチェンゲゼル
(65) 公表番号	特表2014-531311 (P2014-531311A)		シャフト
(43) 公表日	平成26年11月27日 (2014.11.27)		スイス ツェーハー ー 1 1 8 0 ヴォー
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/053794		ロール アベニュー デ ユタン 3
(87) 国際公開番号	W02013/043371	(74) 代理人	100086771
(87) 国際公開日	平成25年3月28日 (2013.3.28)		弁理士 西島 孝喜
審査請求日	平成27年8月7日 (2015.8.7)	(74) 代理人	100088694
(31) 優先権主張番号	13/200, 219		弁理士 弟子丸 健
(32) 優先日	平成23年9月21日 (2011.9.21)	(74) 代理人	100094569
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 田中 伸一郎
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合金属酸化物触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式：

$MomBiaFebAcDdEeCehOx$

(式中、Aは、ルビジウムであり；

Dは、 $Ni_4Mg_3$ であり；

Eは、クロムであり；

aは、0.05～7であり；

bは、0.1～7であり；

cは、0.01～5であり；

dは、0.1～12であり；

eは、0.01～0.1であり；

hは、0.01～5であり；

mは、12～13であり；

xは、他の成分元素の原子価条件を満たすのに必要とされる酸素原子の数である)

を有する金属酸化物の複合体を含む、プロピレンのアンモ酸化を行うための触媒組成物であって、

触媒組成物が、少なくとも15質量%のm相プラスt相を含み且つ0.45以上のm相プラスt相に対するm相の質量比を有する(ここで、m相及びt相の量は、X線回折及び修正リートベルト解析モデルを用いて定量される)、

前記触媒組成物。

【請求項 2】

修正リートベルト解析モデルが、4つの主要相を含む、請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

触媒組成物が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、又はこれらの混合物からなる群より選ばれる担体を含む、請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

触媒組成物が、少なくとも18質量%のm相プラスt相を含む、請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

触媒組成物が、少なくとも20質量%のm相プラスt相を含む、請求項4に記載の触媒組成物。

【請求項 6】

触媒組成物が、少なくとも22質量%のm相プラスt相を含む、請求項5に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

アクリロニトリル収率(%AN)が、82以上である、請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

アクリロニトリル収率(%AN)が、83以上である、請求項7に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

金属酸化物触媒の存在下に気相中でプロピレン、アンモニア及び酸素を接触させる工程を含むアクリロニトリルの製造方法であって、

金属酸化物触媒が、下記式：

$MomBiaFebAcDdEeCehOx$

(式中、Aは、ルビジウムであり；

Dは、 $Ni_4Mg_3$ であり；

Eは、クロムであり；

aは、0.05～7であり；

bは、0.1～7であり；

cは、0.01～5であり；

dは、0.1～12であり；

eは、0.01～0.1であり；

hは、0.01～5であり；

mは、12～13であり；

xは、他の成分元素の原子価条件を満たすのに必要とされる酸素原子の数である）を有し、

その触媒組成物が、少なくとも15質量%のm相プラスt相を含み且つ0.45以上のm相プラスt相に対するm相の質量比を有する(ここで、m相及びt相の量は、X線回折及び修正リートベルト解析モデルを用いて定量される)、

前記方法。

【請求項 10】

修正リートベルト解析モデルが、4つの主要な相を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

触媒組成物が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、又はこれらの混合物からなる群より選ばれる担体を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 12】

触媒組成物が、少なくとも18質量%のm相プラスt相を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 13】

触媒組成物が、少なくとも20質量%のm相プラスt相を含む、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

触媒組成物が、少なくとも22質量%のm相プラスt相を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

アクリロニトリル収率(%AN)が、82以上である、請求項9に記載の方法。

【請求項16】

アクリロニトリル収率(%AN)が、83以上である、請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

不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のための触媒組成物が提供される。より詳細には、プロピレンのアクリロニトリル、シアン化水素及びアセトニトリルへの変換に効果的な金属酸化物の複合体を含む触媒組成物が提供される。

10

【背景技術】

【0002】

プロピレン及び/又はイソブチレンをアンモニア及び酸素の存在下に高温で変換して、アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリルを製造するために、適切な元素で活性を高めた鉄、ビスマス及びモリブデンの酸化物を含有する触媒が長く用いられてきた。特に、英国特許第1436475号明細書；米国特許第4,766,232号明細書；同第4,377,534号明細書；同第4,040,978号明細書；同第4,168,246号明細書；同第5,223,469号明細書及び同第4,863,891号明細書は、各々、生成物アクリロニトリルに対してII族元素で活性を高めることができるビスマス-モリブデン-鉄触媒に関する。更に、米国特許第5,093,299号明細書、同第5,212,137号明細書、同第5,658,842号明細書及び同第5,834,394号明細書は、アクリロニトリルの収率が高いビスマス-モリブデンの活性を高めた触媒に関する。これらの触媒は、アクリロニトリルの製造を増加させることができるが、シアン化水素及び/又はアセトニトリル副産物の収率が対応して低下する。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

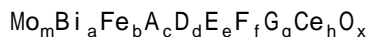
シアン化水素及び/又はアセトニトリルの製造がほとんど減少することなくアクリロニトリル生成物を増加させるのに効果的であり且つアクリロニトリル、シアン化水素及びアセトニトリルの製造が全体的に増加する触媒組成物が提供される。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

下記式を有する金属酸化物の複合体を含む触媒組成物が提供される：



(式中、Aは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Dは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム及びバリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Eは、クロム、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、リン、ヒ素、アンチモン、バナジウム及びテルルからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

40

Fは、希土類元素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Gは、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金及び水銀からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

aは、0～7であり；

bは、0.1～7であり；

cは、0.01～5であり；

dは、0.1～12であり；

50

eは、0～5であり；  
fは、0～5であり；  
gは、0～0.2であり；  
hは、0.01～5であり；  
mは、12～13であり；

xは、他の成分元素の原子価条件を満たすのに必要とされる酸素原子の数である）。

触媒組成物は、少なくとも約15質量%のm相プラスt相を含み、0.45以上のm相プラスt相に対するm相の質量比を有する。m相及びt相の量は、X線回折及び修正リートベルト解析モデルを用いて定量される。触媒組成物は、81以上のアクリロニトリル収率(%AN)及び88以上のアクリロニトリル収率(%AN)プラスアセトニトリル収率(%ACN)プラスシアン化水素収率(%HCN)を得るのに効果的である。

10

#### 【0005】

他の態様において、本明細書に記載されている触媒組成物を用いてアクリロニトリルを製造する方法が提供される。その方法には、金属酸化物触媒の存在下に気相中でプロピレン、アンモニア及び酸素を接触させる工程が含まれる。

他の態様において、金属酸化物触媒を分析する方法が提供される。その方法には、X線回折データを生成する工程、及び変更したリートベルト解析を用いてX線回折データを分析する工程が含まれる。修正リートベルト解析モデルには、 $\text{-MMoO}_4$ 相、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相、m相及びt相が含まれる。

前記方法の上記及び他の態様、いくつかの態様の特徴及び利点は、下記の図面からより明らかである。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

【図1】図1は、関連した近似曲線においてm相濃度が増加するにつれてアクリロニトリル収率が増加傾向を示しているグラフである。対応する符号は、図面のいくつかの図全体にわたって対応する構成要素を示している。当業者は、図面の構成要素が分かりやすさや明瞭さのために示され且つ必ずしも一定の比率で縮尺されていないことを理解する。例えば、図面における構成要素の一部の寸法は、本方法及び装置の種々の態様の理解を良くするのを援助するために他の構成要素と関連して誇張する場合がある。また、商業的に実行可能な態様において有用又は必要である共通であるが良く理解されている構成要素は、これらの種々の態様がより妨げられない見かたを容易にするためにしばしば示されていない。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0007】

アクリロニトリルの製造のための金属酸化物触媒が提供される。触媒は、一般式を有し、更に、少なくとも約15質量%のm相プラスt相を有し且つ0.45以上のm相プラスt相に対するm相の質量比を有することを特徴とする。この態様によれば、酸化物触媒は、X線回折(XRD)を用いて分析される。次に、XRD分析の結果を修正リートベルト解析を用いて解釈して、m相及びt相の量を定量する。金属酸化物触媒によって、81以上のアクリロニトリル収率(%AN)及び88以上のアクリロニトリル収率(%AN)プラスアセトニトリル収率(%ACN)プラスシ

40

#### 【0008】

#### 定義

特に定義されない限り、本開示のために本明細書全体にわたって用いられる下記の用語は、以下の通り定義され、下記に定義される定義の単数形も複数形も含むことができる：

本明細書に用いられる「m相」は、本明細書に記載されている修正リートベルト解析によって定量されるように単斜晶灰重石様である成分を意味する。

本明細書に用いられる「t相」は、本明細書に記載されている修正リートベルト解析によって定量されるように正方晶灰重石様である成分を意味する。

本明細書に用いられる「アクリロニトリル収率」は、以下の通り計算された(パーセン

50

ト記号のない数字として表される)アクリロニトリルのモルパーセント収率を意味する：(製造されたアクリロニトリルのモル数/反応器に供給されたプロピレンのモル数)×100。

本明細書に用いられる「アセトニトリル収率」は、以下の通り計算された(パーセント記号のない数字として表される)アセトニトリルのモルパーセント収率を意味する：(製造されたアセトニトリルのモル数/反応器に供給されたプロピレンのモル数)×100。

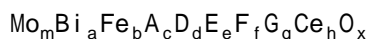
本明細書に用いられる「シアン化水素収率」は、以下の通り計算された(パーセント記号のない数字として表される)シアン化水素のモルパーセント収率を意味する：(製造されたシアン化水素のモル数/反応器に供給されたプロピレンのモル数)×100。

本明細書に用いられる「触媒組成物」及び「触媒」は、同意語であり、同じ意味で用いられる。本明細書に用いられる「希土類元素」は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、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、スカンジウム及びイットリウムの少なくとも1つを意味する。

【0009】

触媒組成物

多成分混合金属酸化物アンモ酸化触媒組成物は、下記式によって表される触媒酸化物の複合体を含む：



(式中、Aは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Dは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム及びバリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Eは、クロム、タンゲステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、リン、ヒ素、アンチモン、バナジウム及びテルルからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Fは、希土類元素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

Gは、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金及び水銀からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり；

a、b、c、d、e、f、g、h及びxは、それぞれ、モリブデン(Mo)原子12個に対する、ビスマス(Bi)、鉄(Fe)、A、D、E、F、セリウム(Ce)及び酸素(O)の原子比率であり、ここで、

aは、0～7であり、他の態様においては、0.05～7であり；

bは、0.1～7であり、他の態様においては、0.5～1.5であり；

cは、0.01～5であり、他の態様においては、0.1～0.5であり；

dは、0.1～12であり、他の態様においては、3～8であり；

eは、0～5であり、他の態様においては、0.01～0.1であり；

fは、0～5であり、他の態様においては、1～4であり；

gは、0～0.2であり、他の態様においては、0.05～0.15であり；

hは、0.01～5であり、他の態様においては、1～2であり；

mは、12～13であり；

xは、他の成分元素の原子価条件を満たすのに必要とされる酸素原子の数である)。

【0010】

触媒組成物は、少なくとも約15質量%のm相プラスt相、他の態様においては、少なくとも約18質量%のm相プラスt相、他の態様においては、少なくとも約20質量%のm相プラスt相、他の態様においては、少なくとも約22質量%のm相プラスt相を含む。組成物は、0.45以上のm相プラスt相に対するm相の質量比を有し、ここで、m相とt相の量はX線回折及び修正リートベルト解析モデルを用いて定量される。触媒組成物は、少なくとも81%以上、他の態様においては、少なくとも約82%以上、他の態様においては、少なくとも約83%以上、他の態様においては、約88%～約95%、他の態様においては、約88%～約90%のアクリロニト

リル収率(%AN)を得るのに効果的である。触媒組成物は、更に、88以上、他の態様においては、約88～約95、他の態様においては、約88～約90のアクリロニトリル収率(%AN)プラスアセトニトリル収率(%ACN)プラスシアン化水素収率(%HCN)を得るのに効果的である。

他の態様において、m相プラスt相の量及びm相/(m相+t相の量)は、以下の通りであつてもよい：

m相+t相	m相/(m相+t相)
約15～約35	約45～約70
約15～約25	約45～約60
約15～約20	約45～約55
約20～約35	約45～約50
約20～約30	約50～約55
約20～約25	約55～約60
	約60～約65
	約65～約70

10

#### 【0011】

種々の態様において、触媒組成物は、以下を含んでもよい：

- 0.15 (a+b)/d 1；
- 0.8 h/b 5；
- 0.2 (a+h)/d 0.6；
- 0.3 (a+h)/d 0.5；
- 1 h/b 3；及び
- 1.5 h/b 2。

20

0.8 h/b 5である態様において、「h/b」は、触媒組成物中の鉄に対するセリウムの割合を表し、セリウムのモル数(式においてセリウムの添字で表されている)を鉄のモル数(式において鉄の添字で表されている)で割ったものである。

触媒は、担持されてもよく、担持されていなくてもよい。適切な担体は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びこれらの混合物である。担体は、典型的には、触媒の結合剤として役に立ち、結果としてより強い(すなわちより耐摩耗性の)触媒になる。しかしながら、商業的応用に対して、活性相(すなわち、本明細書に記載されている触媒酸化物の複合体)と担体双方の適切なブレンドが、触媒の許容され得る活性と硬度(耐摩耗性)を得るのに重要である。この態様において、担持触媒は、約30～約70質量パーセント、他の態様においては約40～約60質量パーセントの担体を含む。

30

一態様において、触媒は、シリカゾルを用いて担持される。用いられるシリカゾルは、約600ppm未満のナトリウム、他の態様においては、約200ppm未満のナトリウムを含む。シリカゾルは、約4nm～約100nm、他の態様においては、約15nm～約50nmの平均粒径を有する。

#### 【0012】

##### 触媒調製

触媒組成物は、当該技術において既知の任意の触媒調製方法を用いて調製することができる。触媒調製の例は、2011年3月15日に出願の米国特許出願公開第13/065134号明細書及び全て2010年3月23日に出願の米国特許出願公開第12/661,705号明細書、同第12/661,720号明細書及び同第12/661,716号明細書に記載されており、いずれも本願明細書に援用されており、ここに概要を述べる。

40

触媒組成物中の元素を、触媒前駆体水性スラリー中で一緒に混ぜる。触媒前駆体水性スラリーを乾燥して、触媒前駆体を形成し、触媒前駆体を焼成して、触媒を形成する。この態様において、Bi及びCeの原料化合物、及び必要によりNa、K、Rb、Cs、Ca、希土類元素、Pb、W、及びYの1つ以上を水溶液中で混ぜて、第1の混合物を形成する。モリブデンの原料化合物を第1の混合物に添加して、沈澱スラリーを形成する。沈澱スラリーを、触媒中の残りの元素及び残りのモリブデンの原料化合物と混ぜて、触媒前駆体水性スラリーを形成する。

50

## 【 0 0 1 3 】

## 修正リートベルト解析

触媒組成物は、X線回折(XRD)及び修正リートベルト解析を用いて分析することができる。この態様において、触媒組成物の結晶学的位相を当該技術において既知のXRD分析を用いて分析する。次に、触媒組成物の回折像を本明細書において記載されている修正リートベルト解析で分析する。

修正リートベルト解析に従って、完全な回折像を、測定試料の推定相組成物から個々の相の原子構造に基づいてアブイニシオ計算によってシミュレートする。次に、シミュレートし且つ測定した回折像の間の一致は、共分散の定量によって達成することができる。

リートベルト解析は、Larson et al., 「General Structural Analysis System (GSAS)」, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004)やToby, 「EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS」, J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001)に記載されているGSASソフトウェアを用いて行うことができ、いずれの文献も本願明細書に援用されている。GSAS及びEXPGUIは、<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki>で利用できる。

修正リートベルトモデルは、以下の通り記載され得る4相を含む。

## 【 0 0 1 4 】

相	モデルパラメータ	精密化
$\beta$ -MMoO <sub>4</sub>	・ $\beta$ -FeMoO <sub>4</sub> に基づく ・文献構造から開始する: Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)	・単位格子及びFe占有率
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	・文献構造から開始する: Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m相	・Ce <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> に基づく ・文献構造から開始する: Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)	・単位格子及びCe占有率を精密化する
t相	・NaBi(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> に基づく ・文献構造から開始する: Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)	・単位格子を精密化する

## 【 0 0 1 5 】

開始原子座標は、文献参照において報告されたものと同じである。開始格子定数をここで示すが、文献値と僅かに異なっている。熱変位パラメータ $U_{iso}$ を、(オングストローム)<sup>2</sup>単位で示す。

-FeMoO<sub>4</sub>、Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)に記載されている構造、この文献は本願明細書に援用されている。

空間群C2/m、a = 10.194オングストローム、b = 9.229オングストローム、c = 7.012オングストローム、 $\beta$  = 107.08°。

$U_{iso}$  Fe 0.01、Mo 0.005、O 0.02。

開始Fe占有率いずれも1.000。

Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)に記載されている構造、この文献は本願明細書に援用されている。

空間群 $P2_1/a$ 、 $a = 15.820$ オングストローム、 $b = 9.347$ オングストローム、 $c = 18.196$ オングストローム、 $\beta = 125.60^\circ$ 。

$U_{iso}$  Fe及びMo 0.01、O 0.02。

$Ce_2(MoO_4)_3$ 、Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)に記載されている構造、この文献は本願明細書に援用されている。

空間群 $C2/c$ 、 $a = 16.881$ オングストローム、 $b = 11.825$ オングストローム、 $c = 15.953$ オングストローム、 $\beta = 108.73^\circ$ 。

$U_{iso}$  Ce及びMo 0.01、O 0.02。

開始Ce占有率全て1.000。

$NaBi(MoO_4)_2$ 、Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)に記載されている構造、この文献は本願明細書に援用されている。

空間群 $I41/a$ 、 $a = 5.322$ オングストローム、 $c = 11.851$ オングストローム。

$U_{iso}$  Mo 0.01、Na、Bi、及びO 0.02。

#### 【0016】

3項コサインフーリエ級数又は3項シフトチェビシェフ多項式を用いてバックグラウンドをモデル化する。

熱運動を補正した7デバイ散乱項(GSASにおける散漫散乱関数1)を用いて触媒のアモルファス成分をモデル化する。 $0.05$ (オングストローム)<sup>2</sup>の熱変位パラメータ(U)を有するSi-Oベクトルとして各項をモデル化する。7項のSi-O距離を1.55、2.01、2.53、2.75、3.49、4.23及び4.97オングストロームに固定し、これらの振幅をリートベルト法で最適化する。

相及びパラメータを段階的にモデルに導入して、安定な精密化を確実にする。各段階で、5~10サイクルの最小自乗精密化を行って、モデルを固定した後に、次の成分を導入する。相のスケール因子以外のすべてのパラメータに5のダンピングファクタ(すなわち50%)を用いて、オーバーシュートや発振を低減させる。手順は、以下の通りである：

1. 開始モデルは、固定した格子定数及び75に設定されたプロファイルY(ローレンツ格子歪み)を有する  $-FeMoO_4$  相のみを含有する。  $-FeMoO_4$  相の3項バックグラウンド関数及びスケール因子のみを変える。

2. シフトパラメータ(サンプル変位)を加える。

3.  $-FeMoO_4$  の格子定数が変化する。

4. すべて固定した格子定数及び20に設定されたプロファイルX(ローレンツシェラー広がり幅)を有するその他の3相を加え、これらのスケール因子が変化する。

5. 7散漫散乱項を加え、これらの振幅が変化する。

6. 2灰重石様相の格子定数が変化する。

7.  $-FeMoO_4$  のプロファイルY及びその他の3相のプロファイルXが変化する。

8.  $-FeMoO_4$  相のFe占有率及び $Ce_2(MoO_4)_3$  のCe占有率が変化する。

9. 収束、すなわち、すべてのパラメータを用いた(シフト/esd)<sup>2</sup>の合計が0.01未満になるまで最小自乗精密化を続ける。

#### 【0017】

アンモ酸化プロセス

プロピレンのアクリロニトリル、シアン化水素及びアセトニトリルへの変換は、2011年3月15日に出願の米国出願公開第13/065134号明細書及び全て2010年3月23日に出願の米国出願公開第12/661,705号明細書、同第12/661,720号明細書及び同第12/661,716号明細書に記載されており、これらの明細書の記載は本願明細書に援用されており、ここに概要を述べる。

本明細書において得られた触媒は、触媒の存在下にプロピレンと分子酸素含有ガス及びアンモニアとを高温高压で気相において反応させることによって、プロピレンのアクリロニトリル、シアン化水素及びアセトニトリルへの変換に有用である。

アンモ酸化は流動層反応器内で行われてもよいが、他のタイプの反応器が用いられてもよい。用い得る流動層反応器の一例は、米国特許第3,230,246号明細書に記載されており

10

20

30

40

50



、この明細書の記載は本願明細書に全体で援用されている。アンモ酸化のための条件は、当該技術において既知であり、例えば、米国特許第5,093,299号明細書、同第4863,891号明細書、同第4,767,878号明細書及び同第4,503,001号明細書に記載されており、これら明細書の記載は各々本願明細書に全体で援用されている。

供給物中の酸素とオレフィンとのモル比は、0.5:1~4:1、他の態様においては、1:1~3:1の範囲になければならない。反応における供給物中のアンモニアとプロピレンとのモル比は、0.5:1~2:1に変動してもよい。適切な供給比は、アンモニアとプロピレンとのモル比を1.0:1~1.3:1の範囲で及び空気とプロピレンとのモル比を8.0:1~12.0:1で含む。反応は、260°~約600、他の態様においては310°~500、他の態様においては350°~約480の温度で行われてもよい。接触時間は、一般的には決定的ではなく、約0.1~約50秒、他の態様においては約1~約15秒であってもよい。

10

#### 【実施例】

#### 【0018】

実施例1: 触媒調製 -  $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627} + 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$

1222mlの脱イオン水を65 に加熱し、次にヘプタモリブデン酸アンモニウム(1110g)を攪拌しながら30分かけて添加して、無色透明溶液を形成することによって、反応混合物Aを調製した。次に、シリカゾル(90ppmのNa、39nmの平均粒径、5461g、41.2wt%のシリカ)を攪拌しながら添加した。

241.9mlの脱イオン水を55 に加熱し、次に、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (293.9g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (940.2g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (621.8g)及び $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (16.2g)を攪拌しながら添加することによって、反応混合物Bを調製した。

20

740.6mlの脱イオン水を65 に加熱し、次にヘプタモリブデン酸アンモニウム(673g)を攪拌しながら30分かけて添加して、無色透明溶液を形成することによって、反応混合物Cを調製した。

(i)1560gの50wt%の $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 水溶液を55 に加熱し、(ii)その溶液を攪拌及び加熱しながら、順次 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (282.3g)及び $\text{RbNO}_3$ (22.9g)を添加して、橙色の透明溶液を得ることによって、反応混合物Dを調製した。

反応混合物Bを反応混合物Aに攪拌しながら添加することによって反応混合物Eを調製した。

30

反応混合物Cを反応混合物Dに添加することによって反応混合物Fを調製した。これにより橙色の固形物の沈殿が生じた。得られた混合物は、沈澱スラリーであった。温度を50~55 の範囲に維持しつつ、反応混合物Fの攪拌を15分間続けた。

次に、反応混合物Fを反応混合物Eに添加して、最終触媒前駆体スラリーを形成した。

触媒前駆体スラリーを約40 に冷却しつつ1時間攪拌した。次に、ブレンダーにおいて5000rpmで3分間ホモジナイズした。次に、スラリーを325/140 の入口/出口温度で噴霧乾燥した。得られた粉末を回転か焼炉において10 /分の昇温によって450 まで熱処理し、1時間保持し、10 /分で560 まで昇温し、1時間保持し、最後に室温に冷却した。次に、得られた焼成粉末をプロピレンアンモ酸化触媒として試験した。

#### 【0019】

40

実施例2: 触媒調製 -  $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627} + 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$

9465mlの脱イオン水を65 に加熱し、次にヘプタモリブデン酸アンモニウム(8604g)を攪拌しながら30分かけて添加して、無色透明溶液を形成することによって、反応混合物Aを調製した。次に、シリカゾル(118ppmのNa、38.1nmの平均粒径、41086g、41.4wt%のシリカ)を攪拌しながら添加した。

1828.9mlの脱イオン水を55 に加熱し、次に、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2221.9g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7107.9g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4700.5g)及び $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (122.3g)を攪拌しながら添加することによって、反応混合物Bを調製した。

2686.3mlの脱イオン水を65 に加熱し、次にヘプタモリブデン酸アンモニウム(2442g)

50

を攪拌しながら30分かけて添加して、無色透明溶液を形成することによって、反応混合物Cを調製した。

2686.3mlの脱イオン水を65 に加熱し、次にヘプタモリブデン酸アンモニウム(2442g)を攪拌しながら30分かけて添加して、無色透明溶液を形成することによって、反応混合物C'を調製した。

(i)5896gの50wt%の $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 水溶液を55 に加熱し、(ii)その溶液を攪拌及び加熱しながら、順次 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1g)及び $\text{RbNO}_3$ (86.5g)を添加して、橙色の透明溶液を得ることによって、反応混合物Dを調製した。

(i)5896gの50wt%の $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 水溶液を55 に加熱し、(ii)その溶液を攪拌及び加熱しながら、順次 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1g)及び $\text{RbNO}_3$ (86.5g)を添加して、橙色の透明溶液を得ることによって、反応混合物D'を調製した。

10

反応混合物Bを反応混合物Aに攪拌しながら添加することによって反応混合物Eを調製した。

反応混合物Cを反応混合物Dに添加することによって反応混合物Fを調製した。反応混合物C'を反応混合物D'に添加することによって反応混合物F'を調製した。それぞれの場合において、これにより橙色の固形物の沈殿が生じた。得られた混合物は、沈澱スラリーであった。温度を50～55 の範囲に維持しつつ、反応混合物F及びF'の攪拌を15分間続けた。

次に、反応混合物F、続いて反応混合物F'を反応混合物Eに添加して、最終触媒前駆体スラリーを形成した。

触媒前駆体スラリーを約40 に冷却しつつ1時間攪拌した。次に、ブレンダーにおいて5000rpmで3分間ホモジナイズした。次に、スラリーを325/140 の入口/出口温度で噴霧乾燥した。得られた粉末を回転焼炉において850°F(454 )で50分間脱室し、続いて回転焼炉において1050°F(566 )で110分間焼成した。次に、得られた焼成粉末をプロピレンアンモ酸化触媒として試験した。

20

#### 【 0 0 2 0 】

比較例1: 触媒調製 -  $\text{Rb}_{0.05}\text{K}_{0.09}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Mo}_{12.0}\text{O}_{47.4} + 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$

64mlの濃 $\text{HNO}_3$ を脱イオン水で250.0mlに希釈することによって17.9wt%の $\text{HNO}_3$ 溶液をつかった。208.3gの脱イオン水を625gの40wt%  $\text{SiO}_2$ ゾル(22nmの平均粒径)に添加することによって30wt%のシリカゾル混合物を調製した。

30

70.38gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、140.73gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、49.63gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、37.82gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、21.13gの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.881gの $\text{KNO}_3$ 、及び0.714gの $\text{RbNO}_3$ を188.85gの17.9wt%の硝酸水溶液に溶解し、55°Cに加熱することによって、金属硝酸塩の溶液を調製した。この金属硝酸塩溶液を、833.3gの30wt%  $\text{SiO}_2$ ゾルに添加した。この得られた混合物に、425gの脱イオン水中の205.04gの $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ の65°C溶液を添加して、薄緑色のスラリーを形成した。40°Cに冷却しつつスラリーを1時間攪拌した。次に、スラリーをポリエチレン容器に移し、室温で16時間攪拌し、325/140 の入口/出口温度で噴霧乾燥した。

得られた噴霧乾燥触媒前駆体を、400°Cの炉で1時間、次に、590°Cの炉で2時間焼成した。次に、得られた焼成粉末をプロピレンアンモ酸化触媒として試験した。

40

実施例の全ての触媒試験形態の結果は、以下の通りであった：

#### 【 0 0 2 1 】

実施例 No.	wt% m相/(m相+t相)	wt% (m相+t相)	AN 収率%	ACN + HCN + AN収率%
実施例 1	53.7	24.2	84.0	89.8
実施例 2	49.4	24.6	82.8	88.9
比較例 1	55.5	4.4	78.3	86.0

## 【 0 0 2 2 】

図1は、更に、触媒においてm相の濃度(単斜晶灰重石相%として表される、質量分率として表される)が増加するにつれてアクリロニトリル収率増加の傾向を示している。通常の実験誤差及びバッチサイズ、乾燥及び焼成プロトコルが含まれる触媒調製プロトコルの違い、触媒配合物のいくつかの変動、及び触媒の相組成物の定量的決定の実験誤差のため、データのばらつきが予想される。近似傾向曲線もまた、触媒のm相(単斜晶灰重石%として表される)含量が増加するにつれてアクリロニトリル収率の増加を示している。

## 【 0 0 2 3 】

## 実施例3: X線回折分析

触媒試料を粉碎せずに受け取ったまま分析した。両面テープの2片を、ゼロ-バックグラウンドセルの石英表面上に並べて配置し、触媒をテープ上にまき散らして、テープを完全に覆った。セルを穏やかに軽くたたいて、過剰な触媒を取り除いた。セルの端は、塗料ばけを用いて落としてもよい。Bruker D8 Advance回折計の典型的な条件は、以下の通りであった:

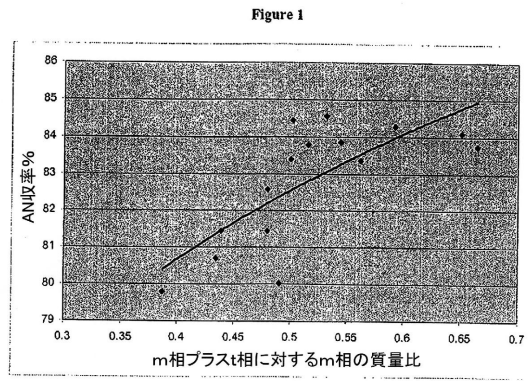
- ・ 試料回転
- ・ Cu K 放射線
- ・ X線発生装置 40KV、40mA
- ・ 発散スリット 0.3°
- ・ 散乱防止スリット 0.5°
- ・ Vantec検出器波高弁別器低レベル0.1V、ウィンドウ幅0.5V
- ・ 走査範囲 5° -100° 2
- ・ ステップサイズ 0.00729689°
- ・ 時間/ステップ 1秒
- ・ 全スキャンタイム3:46

本明細書に開示された本発明をその個々の実施態様、実施例及び適用によって記載してきたが、当業者はこれらに多数の修正や変更を特許請求の範囲において示される本発明の範囲から逸脱することなく行うことができる。

10

20

【図 1】



## フロントページの続き

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ブラズディル ジェイムス エフ

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

(72)発明者 トフト マーク エイ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60552 ソモノーク ノース フォーティシックスロード 2545

(72)発明者 マッケナ スティーブン ティー

アメリカ合衆国 イリノイ州 60563 ネイパービル エルダーベリー サークル 964  
ユニット 112

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2003-064041(JP,A)

特表2006-507936(JP,A)

特開2000-005603(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0155139(US,A1)

国際公開第2008/050767(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74