

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】令和2年2月20日(2020.2.20)

【公表番号】特表2019-502546(P2019-502546A)

【公表日】平成31年1月31日(2019.1.31)

【年通号数】公開・登録公報2019-004

【出願番号】特願2018-535286(P2018-535286)

【国際特許分類】

B 01 J 23/887 (2006.01)

B 01 J 37/08 (2006.01)

B 01 J 23/889 (2006.01)

C 07 C 253/26 (2006.01)

C 07 C 255/08 (2006.01)

C 07 C 253/24 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 01 J 23/887 Z

B 01 J 37/08

B 01 J 23/889 Z

C 07 C 253/26

C 07 C 255/08

C 07 C 253/24

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】令和2年1月8日(2020.1.8)

【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】

式(I)または(II)：

M<sub>0</sub><sub>1</sub><sub>2</sub>X<sup>1</sup><sub>a</sub>X<sup>2</sup><sub>b</sub>X<sup>3</sup><sub>c</sub>X<sup>4</sup><sub>d</sub>X<sup>5</sup><sub>e</sub>X<sup>6</sup><sub>f</sub>O<sub>h</sub> (I)

F<sub>e</sub>M<sub>o</sub><sub>i</sub>C<sub>r</sub><sub>j</sub>B<sub>i</sub><sub>k</sub>M<sub>m</sub>N<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>X<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>r</sub> (II)

[式(I)中：

X<sup>1</sup>はCrおよび/またはWであり；

X<sup>2</sup>はBi、Sb、As、P、および/または希土類金属であり；

X<sup>3</sup>はFe、Ru、および/またはOsであり；

X<sup>4</sup>はTi、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、および/またはNbであり；

X<sup>5</sup>はCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、および/またはTeであり；

X<sup>6</sup>はアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

O<sub>a</sub>5；

O<sub>b</sub>25；

O<sub>c</sub>20；

O<sub>d</sub>200；

0 e 8 ;

0 f 3 ; ならびに

hは、式(I)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

1 c + d + e + f 200 ;

0 e + f 8 であり、

式(II)中：

MはCeおよび/またはNbであり；

NはLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、および/またはAsであり；

QはW、Ru、および/またはOsであり；

XはCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、および/またはTeであり；

Yはアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

0.2 i 100 ;

0 j 2 ;

0 k 2 ;

0.05 m 10 ;

0 n 200 ;

0 q 8 ;

0 x 30 ;

0 y 8 ;

jおよびk < i ;

m > j ; ならびに

rは、式(II)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

4 m + n + q + x + y 200 ;

0 q + x + y 30 である]

の混合酸化物触媒を含む触媒組成物であって、ブルナウアー-エメット-テラー(BET)法によって決定される2~500m<sup>2</sup>/gの表面積を有する、触媒組成物。

## 【請求項2】

式(I)中、

0 a 3 ;

0.04 b 20 ;

0 c 15 ;

0 d 175 ;

0 e 5 ;

0 f 2 ;

3 c + d + e + f 175 ; および

0 e + f 5 であり、

式(II)中、

0.3 i 50 ;

0 j 1.5 ;

0 k 1.5 ;

0.1 m 8 ;

0 n 100 ;

0 q 3 ;

0 x 10 ;

0 y 3 ;

j および k < i ;  
 m > j ;  
 4 . 5 m + n + q + x + y 1 0 0 ;  
 0 q + x + y 1 0 である、

請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

式 (I) 中、  
 0 a 1 ;  
 0 . 0 5 b 1 5 ;  
 0 . 1 c 9 ;  
 0 d 1 5 0 ;  
 0 e 2 ;  
 0 f 1 ;  
 5 c + d + e + f 1 5 0 ; および  
 0 e + f 2 であり、

式 (II) 中、

0 . 5 i 5 0 ;  
 0 j 0 . 5 ;  
 0 k 0 . 7 5 ;  
 0 . 2 m 5 ;  
 0 n 6 0 ;  
 0 q 1 . 5 ;  
 0 x 5 ;  
 0 y 2 ;  
 j および k < i ;  
 m > j ;  
 5 m + n + q + x + y 6 0 ; および  
 0 q + x + y 7 . 5 である、

請求項 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

式 (I) または (II) の混合酸化物触媒からなる、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される支持体をさらに含む、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の式 (I) の触媒組成物を調製する方法であって、  
 (i) 水溶液中の元素 Cr および / または W の供給源化合物；  
 元素 Bi、Sb、As、P および / または希土類金属の全量または一部量；  
 元素 Fe、Ru、および / または Os の全量または一部量、アルカリ金属元素および / またはアルカリ土類金属元素；  
 元素 Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、Te、Hf、B、Ga、In、Tl、Ge、Sn、および / または Pb の全量または一部量

を含む第 1 の混合物を調製するステップと、

(ii) 水溶液中の Mo、Si、Ti、Zr および Al の全量または一部量の少なくとも 1 つまたは複数、ならびに式 (I) および式 (II) の前記混合酸化物触媒で必要とされるステップ (i) の元素の残量から構成される供給源化合物を含む第 2 の混合物を調製するステップと、

(iii) 反応し沈殿物スラリーを形成するのに十分な条件下で前記第 1 の混合物を前記第 2 の混合物に添加し、場合により pH を調整するために塩基性化合物を使用するステ

ップと、

(i v) 前記沈殿物スラリーをろ過するステップと、

(v) 場合により前記沈殿物スラリーを、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる、ステップ(i i)のMo、Si、Ti、ZrおよびAl元素の任意の残量の供給源化合物と混合して、触媒前駆体を形成するステップと、

(v i) 前記触媒前駆体を乾燥および焼成して、前記触媒組成物を形成するステップとを含む方法。

#### 【請求項7】

請求項1に記載の式(II)の触媒組成物を調製する方法であって、

(i) 水溶液中の元素Fe、CrおよびBiの供給源化合物；

Ceおよび/またはSbの少なくとも1つまたは複数の元素の全量または一部量；

元素La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Pおよび/またはAs、W、Ruおよび/またはOs、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Seおよび/またはTeの全量または一部量；ならびにアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属

を含む第1の混合物を調製するステップと、

(i i) 水溶液中のMo、Si、Ti、ZrおよびAlの全量または一部量の少なくとも1つまたは複数、ならびに式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされるステップ(i)の元素の残量から構成される供給源化合物を含む第2の混合物を調製するステップと、

(i i i) 反応し沈殿物スラリーを形成するのに十分な条件下で、前記第1の混合物を前記第2の混合物に添加し、場合によりpHを調整するために塩基性化合物を使用するステップと、

(i v) 前記沈殿物スラリーをろ過するステップと、

(v) 場合により前記沈殿物スラリーを、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる、ステップ(i i)のMo、Si、Ti、ZrおよびAl元素の任意の残量の供給源化合物と混合して、触媒前駆体を形成するステップと、

(v i) 前記触媒前駆体を乾燥および焼成して、前記触媒組成物を形成するステップとを含む方法。

#### 【請求項8】

モノリス支持体上に被覆された触媒組成物を調製する方法であって、浸漬被覆、ウォッシュコーティング、カーテンコーティング、真空コーティング、化学蒸着、スパッタコーティングまたはこれらの組み合わせによって、前記モノリス支持体を請求項1に記載の触媒組成物で被覆するステップを含む方法。

#### 【請求項9】

前記焼成するステップが、空気、不活性ガス、二酸化炭素、蒸気またはこれらの混合物の存在下で、約300～約900の温度で行われる、請求項6に記載の方法。

#### 【請求項10】

アルコールもしくはアルコール含有混合物、ニトリルもしくはニトリル含有混合物、ケトンもしくはケトン含有混合物、アルデヒドもしくはアルデヒド含有混合物、カルボン酸もしくはカルボン酸含有混合物、エステルもしくはエステル含有混合物、エーテルもしくはエーテル含有混合物、またはこれらの混合物のアンモ酸化の方法であって、前記アルコールもしくは前記アルコール含有混合物、前記ニトリルもしくは前記ニトリル含有混合物、前記ケトンもしくは前記ケトン含有混合物、前記アルデヒドもしくは前記アルデヒド含有混合物、前記カルボン酸もしくは前記カルボン酸含有混合物、前記エステルもしくは前記エステル含有混合物、前記エーテルもしくは前記エーテル含有混合物、またはこれらの混合物を、触媒組成物の存在下でNH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>と反応させて、HCNおよび/もしくはACNならびに/または対応するニトリルを得るステップを含み、前記触媒組成物は、

式(I)または(II)：

$M_{0.12}X_{a}^{1}X_{b}^{2}X_{c}^{3}X_{d}^{4}X_{e}^{5}X_{f}^{6}O_h$  (I)

$FeMo_iCr_jBi_kM_mN_nQ_qX_xY_yO_r$  (II)

【式(I)中：

$X^1$ はCrおよび/またはWであり；

$X^2$ はBi、Sb、As、P、および/または希土類金属であり；

$X^3$ はFe、Ru、および/またはOsであり；

$X^4$ はTi、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、および/またはPbであり；

$X^5$ はCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、および/またはTeであり；

$X^6$ はアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

0 a 5；

0.03 b 25；

0 c 20；

0 d 200；

0 e 8；

0 f 3；ならびに

hは、式(I)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

1 c + d + e + f 200；

0 e + f 8 であり、

式(II)中：

MはCeおよび/またはSbであり；

NはLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、および/またはAsであり；

QはW、Ruおよび/またはOsであり；

XはCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Seおよび/またはTeであり；

Yはアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

0.2 i 100；

0 j 2；

0 k 2；

0.05 m 10；

0 n 200；

0 q 8；

0 x 30；

0 y 8；

jおよびk < i；

m > j；ならびに

rは、式(II)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

4 m + n + q + x + y 200；

0 q + x + y 30 である]

の混合酸化物触媒を含み、前記触媒組成物は、ブルナウアー-エメット-テラー(BET)法によって決定される2~500m<sup>2</sup>/gの表面積を有する、アンモ酸化の方法。

【請求項11】

式(I)中、

0 a 3；

0 . 0 4 b 2 0 ;  
 0 c 1 5 ;  
 0 d 1 7 5 ;  
 0 e 5 ;  
 0 f 2 ;  
 3 c + d + e + f 1 7 5 ; および  
 0 e + f 5 であり、

式 (I I) 中、

0 . 3 i 5 0 ;  
 0 j 1 . 5 ;  
 0 k 1 . 5 ;  
 0 . 1 m 8 ;  
 0 n 1 0 0 ;  
 0 q 3 ;  
 0 x 1 0 ;  
 0 y 3 ;  
 j および k < i ;  
 m > j ;  
 4 . 5 m + n + q + x + y 1 0 0 ;  
 0 q + x + y 1 0 である、

請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

式 (I) 中、

0 a 1 ;  
 0 . 0 5 b 1 5 ;  
 0 . 1 c 9 ;  
 0 d 1 5 0 ;  
 0 e 2 ;  
 0 f 1 ;  
 5 c + d + e + f 1 5 0 ; および  
 0 e + f 2 であり、

式 (I I) 中、

0 . 5 i 5 0 ;  
 0 j 0 . 5 ;  
 0 k 0 . 7 5 ;  
 0 . 2 m 5 ;  
 0 n 6 0 ;  
 0 q 1 . 5 ;  
 0 x 5 ;  
 0 y 2 ;  
 j および k < i ;  
 m > j ;  
 5 m + n + q + x + y 6 0 ; ならびに  
 0 q + x + y 7 . 5 である、

請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記触媒組成物が式 (I) または (I I) の混合酸化物触媒からなる、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記アンモ酸化が、CH<sub>3</sub>OH、EtOH、プロパノールまたはこれらの混合物のアン

モ酸化である、請求項10に記載の方法。

【請求項15】

前記アンモ酸化が、プロピオニトリル、アセトニトリル、メタクリロニトリルまたはこれらの混合物のアンモ酸化である、請求項10に記載の方法。

【請求項16】

前記アンモ酸化が、アセトン；メチルエチルケトン；酢酸、ギ酸およびプロピオン酸のメチルエステル；シュウ酸のジメチルエステル；ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのアセタール；アクリレイン；メチル、エチルおよびプロピルエタノエート；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、M T B E；またはこれらの混合物のアンモ酸化である、請求項10に記載の方法。

【請求項17】

$O_2$ の存在下での、 $NH_3$ の $N_2$ および/または $NO_x$ への選択的な触媒酸化(SCO)の方法であって、請求項1に記載の触媒組成物の存在下で、前記 $NH_3$ を前記 $O_2$ と反応させるステップを含む方法。

【請求項18】

前記 $NH_3$ および $O_2$ が、第1AN反応器またはアンモ酸化反応器の流出物流れに存在する、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記触媒組成物が、式(I)の前記混合酸化物触媒を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記触媒組成物が、式(II)の前記混合酸化物触媒を含む、請求項17に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0220

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0220】

本発明は、選択された実施形態に関して開示しているが、本明細書に記載されたその趣旨または範囲から逸脱することなく、本発明に変更および修正を加えることは、当業者には明らかであろう。本明細書で言及するすべての特許および他の刊行物は、それらの全体が参照により組み込まれる。

本発明は以下の態様を含む。

<1>

式(I)または(II)：

$M_{0.1-2} X^1_a X^2_b X^3_c X^4_d X^5_e X^6_f O_h$  (I)  
 $F_e M_o_i C_r_j B_i_k M_m N_n Q_q X_x Y_y O_r$  (II)

[式(I)中：

$X^1$ は $C_r$ および/または $W$ であり；

$X^2$ は $B_i$ 、 $S_b$ 、 $A_s$ 、 $P$ 、および/または希土類金属であり；

$X^3$ は $F_e$ 、 $R_u$ 、および/または $O_s$ であり；

$X^4$ は $T_i$ 、 $Z_r$ 、 $H_f$ 、 $B$ 、 $A_l$ 、 $G_a$ 、 $I_n$ 、 $T_l$ 、 $S_i$ 、 $G_e$ 、 $S_n$ 、および/または $P_b$ であり；

$X^5$ は $C_o$ 、 $R_h$ 、 $I_r$ 、 $N_i$ 、 $P_d$ 、 $P_t$ 、 $C_u$ 、 $A_g$ 、 $A_u$ 、 $Z_n$ 、 $C_d$ 、 $H_g$ 、 $M_n$ 、 $R_e$ 、 $V$ 、 $N_b$ 、 $T_a$ 、 $S_e$ 、および/または $T_e$ であり；

$X^6$ はアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

0 a 5；

0.03 b 25；

0 c 2 0 ;  
 0 d 2 0 0 ;

0 e 8 ;

0 f 3 ; ならびに

h は、式(I)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

1 c + d + e + f 2 0 0 ;

0 e + f 8 であり、

式(II)中：

M は Ce および / または Sb であり；

N は La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、および / または As であり；

Q は W、Ru、および / または Os であり；

X は Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、および / または Te であり；

Y は アルカリ土類金属および / または アルカリ金属であり；

0.2 i 1 0 0 ;

0 j 2 ;

0 k 2 ;

0.05 m 1 0 ;

0 n 2 0 0 ;

0 q 8 ;

0 x 3 0 ;

0 y 8 ;

j および k < i ;

m > j ; ならびに

r は、式(II)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

4 m + n + q + x + y 2 0 0 ;

0 q + x + y 3 0 である]

の混合酸化物触媒を含む触媒組成物であって、ブルナウアー - エメット - テラー (BET) 法によって決定される  $2 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、触媒組成物。

<2>

式(I)中、

0 a 3 ;

0.04 b 2 0 ;

0 c 1 5 ;

0 d 1 7 5 ;

0 e 5 ;

0 f 2 ;

3 c + d + e + f 1 7 5 ; および

0 e + f 5 であり、

式(II)中、

0.3 i 5 0 ;

0 j 1.5 ;

0 k 1.5 ;

0.1 m 8 ;

0 n 1 0 0 ;

0 q 3 ;

$\begin{array}{r} 0 \quad x \quad 1 \ 0 \ ; \\ 0 \quad y \quad 3 \ ; \\ \hline j \text{ および } k < i \ ; \\ m > j \ ; \\ \hline 4 \ . \ 5 \quad m + n + q + x + y \quad 1 \ 0 \ 0 \ ; \\ 0 \quad q + x + y \quad 1 \ 0 \text{ である。} \end{array}$

< 1 > に記載の触媒組成物。

< 3 >

式 (I) 中、

$\begin{array}{r} 0 \quad a \quad 1 \ ; \\ 0 \ . \ 0 \ 5 \quad b \quad 1 \ 5 \ ; \\ \hline 0 \ . \ 1 \quad c \quad 9 \ ; \\ 0 \quad d \quad 1 \ 5 \ 0 \ ; \\ \hline 0 \quad e \quad 2 \ ; \\ 0 \quad f \quad 1 \ . \ \\ \hline 5 \quad c + d + e + f \quad 1 \ 5 \ 0 \ ; \text{ および} \\ 0 \quad e + f \quad 2 \text{ であり。} \end{array}$

式 (II) 中、

$\begin{array}{r} 0 \ . \ 5 \quad i \quad 5 \ 0 \ ; \\ 0 \quad j \quad 0 \ . \ 5 \ ; \\ 0 \quad k \quad 0 \ . \ 7 \ 5 \ ; \\ \hline 0 \ . \ 2 \quad m \quad 5 \ ; \\ 0 \quad n \quad 6 \ 0 \ ; \\ 0 \quad q \quad 1 \ . \ 5 \ ; \\ 0 \quad x \quad 5 \ ; \\ 0 \quad y \quad 2 \ ; \\ \hline j \text{ および } k < i \ ; \\ m > j \ ; \end{array}$

$5 \quad m + n + q + x + y \quad 6 \ 0 \ ; \text{ および}$

$0 \quad q + x + y \quad 7 \ . \ 5 \text{ である。}$

< 2 > に記載の触媒組成物。

< 4 >

式 (I) または (II) の混合酸化物触媒からなる、< 1 > から < 3 > のいずれかに記載の触媒組成物。

< 5 >

シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される支持体をさらに含む、< 1 > から < 3 > のいずれかに記載の触媒組成物。

< 6 >

前記支持体が、前記触媒組成物の重量で 20 ~ 80 重量パーセントを占める、< 5 > に記載の触媒組成物。

< 7 >

前記支持体が、直径およそ 2 ~ 1,000 nm の範囲の平均粒径を有するコロイドシリカである、< 5 > に記載の触媒組成物。

< 8 >

球体、粒状体、ペレット、押出物、円筒、三葉状物、四葉状物、リブ、環、モノリス、ワゴンホイール、ガーゼおよびこれらの混合物からなる群から選択される形態である、< 5 > に記載の触媒組成物。

< 9 >

モノリス構造体上に被覆される、< 5 > に記載の触媒組成物。

< 10 >

前記モノリスが、コーディエライト、セラミック、金属、ゼオライト、カーバイド、ムライト、アルミナ、クレー、炭素およびこれらの混合物からなる群から選択される、<9>に記載の触媒組成物。

<11>

<1>から<3>のいずれかに記載の式(I)の触媒組成物を調製する方法であって、(i)水溶液中の元素Crおよび/またはWの供給源化合物；元素Bi、Sb、As、Pおよび/または希土類金属の全量または一部量；元素Fe、Ru、および/またはOsの全量または一部量、アルカリ金属元素および/またはアルカリ土類金属元素；元素Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、Te、Hf、B、Ga、In、Tl、Ge、Sn、および/またはPbの全量または一部量を含む第1の混合物を調製するステップと、

(ii)水溶液中のMo、Si、Ti、ZrおよびAlの全量または一部量の少なくとも1つまたは複数、ならびに式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされるステップ(i)の元素の残量から構成される供給源化合物を含む第2の混合物を調製するステップと、

(iii)反応し沈殿物スラリーを形成するのに十分な条件下で前記第1の混合物を前記第2の混合物に添加し、場合によりpHを調整するために塩基性化合物を使用するステップと、

(iv)前記沈殿物スラリーをろ過するステップと、

(v)場合により前記沈殿物スラリーを、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる、ステップ(iii)のMo、Si、Ti、ZrおよびAl元素の任意の残量の供給源化合物と混合して、触媒前駆体を形成するステップと、

(vi)前記触媒前駆体を乾燥および焼成して、前記触媒組成物を形成するステップとを含む方法。

<12>

<1>から<3>のいずれかに記載の式(II)の触媒組成物を調製する方法であって、

(i)水溶液中の元素Fe、CrおよびBiの供給源化合物；Ceおよび/またはSbの少なくとも1つまたは複数の元素の全量または一部量；元素La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Pおよび/またはAs、W、Ruおよび/またはOs、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Seおよび/またはTeの全量または一部量；ならびにアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属

を含む第1の混合物を調製するステップと、

(ii)水溶液中のMo、Si、Ti、ZrおよびAlの全量または一部量の少なくとも1つまたは複数、ならびに式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされるステップ(i)の元素の残量から構成される供給源化合物を含む第2の混合物を調製するステップと、

(iii)反応し沈殿物スラリーを形成するのに十分な条件下で、前記第1の混合物を前記第2の混合物に添加し、場合によりpHを調整するために塩基性化合物を使用するステップと、

(iv)前記沈殿物スラリーをろ過するステップと、

(v)場合により前記沈殿物スラリーを、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる、ステップ(iii)のMo、Si、Ti、ZrおよびAl元素の任意の残量の供給源化合物と混合して、触媒前駆体を形成するステップと、

(vi)前記触媒前駆体を乾燥および焼成して、前記触媒組成物を形成するステップと

を含む方法。

< 1 3 >

ろ過した前記沈殿物スラリーを、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる、ステップ(iii)のMo、Si、Ti、ZrおよびAl元素の任意の残量の前記供給源化合物と混合して、前記触媒前駆体を形成する、<11>または<12>に記載の方法。

< 1 4 >

「全量または一部量」としておよび「残量」として添加された前記元素の量の合計が、前記触媒前駆体および最終触媒組成物に存在する個々の元素の総量と等しい、<11>または<12>に記載の方法。

< 1 5 >

前記残量が、最終触媒で必要とされる前記元素の前記全量の0~100%である、<11>または<12>に記載の方法。

< 1 6 >

前記供給源化合物が、式(I)および式(II)の前記混合酸化物触媒で必要とされる2種以上の元素を含有し、前記供給源化合物に存在する前記元素が最終触媒組成物で必要とされる、<11>または<12>に記載の方法。

< 1 7 >

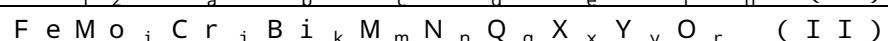
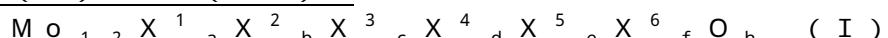
モノリス支持体上に被覆された触媒組成物を調製する方法であって、浸漬被覆、ウォッシュコートィング、カーテンコートィング、真空コートィング、化学蒸着、スパッタコートィングまたはこれらの組み合わせによって、前記モノリス支持体を<1>に記載の触媒組成物で被覆するステップを含む方法。

< 1 8 >

前記焼成するステップが、空気、不活性ガス、二酸化炭素、蒸気またはこれらの混合物の存在下で、約300~約900の温度で行われる、<11>または<12>に記載の方法。

< 1 9 >

アルコールもしくはアルコール含有混合物、ニトリルもしくはニトリル含有混合物、ケトンもしくはケトン含有混合物、アルデヒドもしくはアルデヒド含有混合物、カルボン酸もしくはカルボン酸含有混合物、エステルもしくはエステル含有混合物、エーテルもしくはエーテル含有混合物、またはこれらの混合物のアンモ酸化の方法であって、前記アルコールもしくは前記アルコール含有混合物、前記ニトリルもしくは前記ニトリル含有混合物、前記ケトンもしくは前記ケトン含有混合物、前記アルデヒドもしくは前記アルデヒド含有混合物、前記カルボン酸もしくは前記カルボン酸含有混合物、前記エステルもしくは前記エステル含有混合物、前記エーテルもしくは前記エーテル含有混合物、またはこれらの混合物を、触媒組成物の存在下でNH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>と反応させて、HCNおよび/もしくはACNならびに/または対応するニトリルを得るステップを含み、前記触媒組成物は、式(I)または(II)：



[式(I)中：

X<sup>1</sup>はCrおよび/またはWであり；

X<sup>2</sup>はBi、Sb、As、P、および/または希土類金属であり；

X<sup>3</sup>はFe、Ru、および/またはOsであり；

X<sup>4</sup>はTi、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、および/またはNbであり；

X<sup>5</sup>はCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Se、および/またはTeであり；

X<sup>6</sup>はアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

O a 5；

$0.03b25;$   
 $0c20;$   
 $0d200;$   
 $0e8;$   
 $0f3;$  ならびに

hは、式(I)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

$1c+d+e+f200;$   
 $0e+f8$  であり、

式(II)中：

MはCeおよび/またはSbであり；

NはLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、および/またはAsであり；

QはW、Ruおよび/またはOsであり；

XはCo、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mn、Re、V、Nb、Ta、Seおよび/またはTeであり；

Yはアルカリ土類金属および/またはアルカリ金属であり；

$0.2i100;$   
 $0j2;$   
 $0k2;$   
 $0.05m100;$   
 $0n200;$   
 $0q8;$   
 $0x30;$   
 $0y8;$

jおよびk < i；

m > j；ならびに

rは、式(II)に存在する酸素以外の成分元素の原子価要件を満たすのに必要な酸素原子の数であり、ここで、

$4m+n+q+x+y200;$   
 $0q+x+y30$  である]

の混合酸化物触媒を含み、前記触媒組成物は、ブルナウアー-エメット-テラー(BET)法によって決定される $2 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する、アンモ酸化の方法。

<20>

式(I)中、

$0a3;$   
 $0.04b20;$   
 $0c15;$   
 $0d175;$   
 $0e5;$   
 $0f2;$   
 $3c+d+e+f175;$  および  
 $0e+f5$  であり、

式(II)中、

$0.3i50;$   
 $0j1.5;$   
 $0k1.5;$   
 $0.1m8;$   
 $0n100;$

$$\begin{array}{r} 0 \quad q \quad 3 \ ; \\ 0 \quad x \quad 1 \ 0 \ ; \\ \hline 0 \quad y \quad 3 \ ; \\ \hline j \text{ および } k < i \ ; \\ m > j \ ; \\ 4 \ . \ 5 \quad m + n + q + x + y \quad 1 \ 0 \ 0 \ ; \\ 0 \quad q + x + y \quad 1 \ 0 \text{ である。} \end{array}$$

< 1 9 > に記載の方法。

< 2 1 >

式 (I) 中、

$$\begin{array}{r} 0 \quad a \quad 1 \ ; \\ 0 \ . \ 0 \ 5 \quad b \quad 1 \ 5 \ ; \\ \hline 0 \ . \ 1 \quad c \quad 9 \ ; \\ 0 \quad d \quad 1 \ 5 \ 0 \ ; \\ 0 \quad e \quad 2 \ ; \\ 0 \quad f \quad 1 \ ; \\ 5 \quad c + d + e + f \quad 1 \ 5 \ 0 \ ; \text{ および} \\ 0 \quad e + f \quad 2 \text{ であり。} \end{array}$$

式 (II) 中、

$$\begin{array}{r} 0 \ . \ 5 \quad i \quad 5 \ 0 \ ; \\ 0 \quad j \quad 0 \ . \ 5 \ ; \\ 0 \quad k \quad 0 \ . \ 7 \ 5 \ ; \\ 0 \ . \ 2 \quad m \quad 5 \ ; \\ 0 \quad n \quad 6 \ 0 \ ; \\ 0 \quad q \quad 1 \ . \ 5 \ ; \\ 0 \quad x \quad 5 \ ; \\ 0 \quad y \quad 2 \ ; \\ j \text{ および } k < i \ ; \\ m > j \ ; \\ 5 \quad m + n + q + x + y \quad 6 \ 0 \ ; \text{ ならびに} \\ 0 \quad q + x + y \quad 7 \ . \ 5 \text{ である。} \end{array}$$

< 1 9 > に記載の方法。

< 2 2 >

前記触媒組成物が式 (I) または (II) の混合酸化物触媒からなる、< 1 9 > から < 2 1 > のいずれかに記載の方法。

< 2 3 >

前記触媒組成物が、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナおよびこれらの混合物からなる群から選択される支持体をさらに含む、< 1 9 > から < 2 1 > のいずれかに記載の方法。

< 2 4 >

前記支持体が、前記触媒組成物の重量で 20 ~ 80 重量パーセントを占める、< 2 3 > に記載の方法。

< 2 5 >

前記支持体が、直径およそ 2 nm ~ 1, 000 μm の範囲の平均粒径を有するコロイドシリカである、< 2 3 > に記載の方法。

< 2 6 >

前記触媒組成物が、球体、粒状体、ペレット、押出物、円筒、三葉状物、四葉状物、リブ、環、モノリス、ワゴンホイール、ガーゼおよびこれらの混合物からなる群から選択される形態である、< 2 3 > に記載の方法。

< 2 7 >

前記アルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルコール、アリルアルコール、フェニルメタノール、ジフェニルメタノールおよびトリフェニルメタノールからなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<28>

前記アルコールが、CH<sub>3</sub>OH、EtOH、プロパノール、ブタノール、多価アルコールおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<29>

前記ニトリルが、アルカンニトリル、アルケンニトリル、芳香族ニトリルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<30>

前記ニトリルが、アクリロニトリル、アセトニトリル、メタクリロニトリル、プロピオニトリル、ブタンニトリル、ベンゾニトリルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<31>

前記ケトンが、飽和ケトン、ジケトン、不飽和ケトン、式(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO[式中、n=2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12および13である]を有する環状ケトン、カルボン酸エステルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<32>

前記ケトンが、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペントノンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<33>

前記アルデヒドが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、ブタンジアールおよびこれらの混合物からなる群から選択され、

前記カルボン酸が、炭酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、シウ酸、アジピン酸およびこれらの混合物からなる群から選択され、

前記エステルが、ジメチルエステル；メチル-エチルエーテルエステル；メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびベンチルメタノエート；エタノエート、プロパノエート、ブタノエート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ベンゾエートおよびこれらの混合物からなる群から選択され、

前記エーテルが、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル(MTBE)、tert-アミルメチルエーテル、メチルsec-ブチルエーテル、メチルフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジシクロペンチルエーテル、メチルフェニルエーテル、ヒドロキシメチルフルフラールエーテルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、<19>に記載の方法。

<34>

前記O<sub>2</sub>が空気からである、または前記O<sub>2</sub>が供給物ラインを介して独立に提供される、または前記O<sub>2</sub>が反応器流出物からの過剰未転化O<sub>2</sub>であり、

前記NH<sub>3</sub>が供給物ラインを介して独立に提供される、または前記NH<sub>3</sub>が反応器流出物からの過剰未転化NH<sub>3</sub>である、

<19>に記載の方法。

<35>

前記反応器流出物が、アンモ酸化プロセス、酸化プロセスまたは還元プロセスから生じる、<34>に記載の方法。

<36>

前記アンモ酸化プロセスが、オレフィンアンモ酸化、アルカンアンモ酸化、芳香族アンモ酸化、プロピレンアンモ酸化、プロパンアンモ酸化、ブタンアンモ酸化、イソブチレン

アンモ酸化、ピリジンアンモ酸化、ピコリンアンモ酸化、キシレンアンモ酸化、トルエンアンモ酸化、メタクリロニトリルアンモ酸化、アルコールアンモ酸化およびアルデヒドアンモ酸化の1つまたは複数から選択される、<35>に記載の方法。

<37>

前記アンモ酸化プロセスが、プロピレン、イソブチレン、プロパン、ブタン、アルコールおよびこれらの混合物のアンモ酸化から選択される、<36>に記載の方法。

<38>

前記アンモ酸化が、CH<sub>3</sub>OH、EtOH、プロパノールまたはこれらの混合物のアンモ酸化である、<19>に記載の方法。

<39>

前記アンモ酸化が、プロピオニトリル、アセトニトリル、メタクリロニトリルまたはこれらの混合物のアンモ酸化である、<19>に記載の方法。

<40>

前記アンモ酸化が、アセトン；メチルエチルケトン；酢酸、ギ酸およびプロピオン酸のメチルエステル；シュウ酸のジメチルエステル；ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのアセタール；アクリレイン；メチル、エチルおよびプロピルエタノエート；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、MTBE；またはこれらの混合物のアンモ酸化である、<19>に記載の方法。

<41>

前記NH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>が、第1AN反応器またはアンモ酸化反応器からの流出物流れに存在し、前記アルコールもしくは前記アルコール含有混合物、前記ニトリルもしくは前記ニトリル含有混合物、前記ケトンもしくは前記ケトン含有混合物、前記アルデヒドもしくは前記アルデヒド含有混合物、前記カルボン酸もしくは前記カルボン酸含有混合物、前記エステルもしくは前記エステル含有混合物、前記エーテルもしくは前記エーテル含有混合物またはこれらの混合物が、前記触媒組成物の存在下で、第1AN反応器の下流の、第1AN反応器に直接または間接的に接続された第2反応器で、前記AN反応器または前記アンモ酸化反応器の外部において、前記NH<sub>3</sub>および前記O<sub>2</sub>と反応する、<19>に記載の方法。

<42>

前記第2反応器が、前記第1AN反応器に直接接続される、<41>に記載の方法。

<43>

前記第2反応器が固定床反応器を含み、前記触媒組成物が、球体、粒状体、ペレット、押出物、円筒、三葉状物、四葉状物、リブ、環、モノリス、ワゴンホイール、ガーゼおよびこれらの混合物からなる群から選択される形態である、<41>に記載の方法。

<44>

前記第2反応器が、構造化した充填床反応器を含み、前記触媒組成物が、被覆または押出モノリスの形態である、<41>に記載の方法。

<45>

前記触媒組成物が、式(I)の前記混合酸化物触媒を含む、<41>から<44>のいずれかに記載の方法。

<46>

前記触媒組成物が、式(II)の前記混合酸化物触媒を含む、<41>から<44>のいずれかに記載の方法。

<47>

未転化のアルカン、アルケン、芳香族化合物、アルコールおよびアルデヒドが、前記第1AN反応器またはアンモ酸化反応器の前記流出物流れに存在し、前記触媒組成物および/または他のアンモ酸化触媒の存在下で、前記第1AN反応器の下流の、前記第1AN反応器に直接または間接的に接続された前記第2反応器で、前記AN反応器または前記アンモ酸化反応器の外部において、同様に前記流出物流れに存在するNH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>と反応して、追加のHCNおよび対応するニトリルを生成する、<41>から<44>のいずれ

かに記載の方法。

< 4 8 >

前記第1アンモ酸化反応器の前記流出物流れに存在する前記未転化NH<sub>3</sub>および/またはO<sub>2</sub>が、(i)アルコール、アルコール含有混合物、ニトリル、ニトリル含有混合物、ケトン、ケトン含有混合物、アルデヒド、アルデヒド含有混合物、カルボン酸、カルボン酸含有混合物、エステル、エステル含有混合物、エーテル、エーテル含有混合物、およびこれらの混合物からなる群から選択される注入された有機化合物、ならびに(iii)前記第1アンモ酸化反応器の前記流出物流れに存在する、または独立に提供される、未転化のアルカン、アルケン、ニトリル、芳香族化合物、アルコール、アルデヒドまたはこれらの混合物と、前記触媒組成物および/または他のアンモ酸化触媒の存在下で、前記第1AN反応器の下流の、前記第1AN反応器に直接または間接的に接続された前記第2反応器で、前記AN反応器または前記アンモ酸化反応器の外部において反応して、追加のHCNおよび対応するニトリルを生成する、<47>に記載の方法。

< 4 9 >

前記第1アンモ酸化反応器の前記流出物流れからの前記未転化のアルカン、アルケン、アルデヒドおよびニトリルが、プロピレン、プロパン、イソブチレン、イソブタン、PNおよびアクロレインを含み、ニトリル生成物が、HCN、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルを含む、<48>に記載の方法。

< 5 0 >

O<sub>2</sub>の存在下での、NH<sub>3</sub>のN<sub>2</sub>および/またはNO<sub>x</sub>への選択的な触媒酸化(SCO)の方法であって、<1>に記載の触媒組成物の存在下で、前記NH<sub>3</sub>を前記O<sub>2</sub>と反応させるステップを含む方法。

< 5 1 >

前記NH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>が、第1AN反応器またはアンモ酸化反応器の流出物流れに存在する、<50>に記載の方法。

< 5 2 >

第1AN反応器またはアンモ酸化反応器下流の、第1AN反応器またはアンモ酸化反応器に直接または間接的に接続された第2反応器で、前記AN反応器または前記アンモ酸化反応器の外部において、前記NH<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>が前記触媒組成物の存在下で反応する、<50>に記載の方法。

< 5 3 >

前記第2反応器が固定床反応器を含み、前記触媒組成物が、球体、粒状体、ペレット、押出物、円筒、三葉状物、四葉状物、リブ、環、モノリス、ワゴンホイール、ガーゼおよびこれらの混合物からなる群から選択される形態である、<52>に記載の方法。

< 5 4 >

前記触媒組成物が、式(I)の前記混合酸化物触媒を含む、<50>に記載の方法。

< 5 5 >

前記触媒組成物が、式(II)の前記混合酸化物触媒を含む、<50>に記載の方法。

< 5 6 >

前記NH<sub>3</sub>が、NH<sub>3</sub>除去システムまたはプロセスに存在し、前記O<sub>2</sub>が空気からである、または前記O<sub>2</sub>が供給物ラインを介して独立に提供される、または前記NH<sub>3</sub>とともに存在する、<50>に記載の方法。