

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-516787
(P2025-516787A)

(43)公表日 令和7年5月30日(2025.5.30)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 J	23/887 (2006.01)	B 0 1 J	23/887	Z	4 G 1 6 9
B 0 1 J	35/70 (2024.01)	B 0 1 J	35/70		4 H 0 0 6
C 0 7 C	255/08 (2006.01)	C 0 7 C	255/08		4 H 0 3 9
C 0 7 C	253/26 (2006.01)	C 0 7 C	253/26		
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全25頁)					
(21)出願番号	特願2024-568380(P2024-568380)	(71)出願人	513099153	イネオス ユーロープ アクチェンゲゼル シャフト スイス ツェーハー ー 1 1 8 0 ヴォー ロール アベニュー デ ユタン 3	
(86)(22)出願日	令和5年5月19日(2023.5.19)				
(85)翻訳文提出日	令和6年11月15日(2024.11.15)				
(86)国際出願番号	PCT/IB2023/055203				
(87)国際公開番号	WO2023/223295	(74)代理人	100103610	弁理士 ▲吉▼田 和彦	
(87)国際公開日	令和5年11月23日(2023.11.23)				
(31)優先権主張番号	63/344,482	(74)代理人	100109070		
(32)優先日	令和4年5月20日(2022.5.20)				
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100119013	弁理士 須田 洋之	
(31)優先権主張番号	63/476,635				
(32)優先日	令和4年12月21日(2022.12.21)	(74)代理人	100111796		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)				
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ	(74)代理人	100123766	弁理士 服部 博信	
	最終頁に続く				
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 アクリロニトリルを製造するための触媒

(57)【要約】

本発明は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも1つのA群の元素、少なくとも1つのB群の元素、及び任意に少なくとも1つのC群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含む触媒組成物であって、これらの元素の相対比が、式(1)： $\text{Mo}_{12}\text{B}_i\text{aCe}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$ により表される、触媒組成物に関する。本発明はまた、オレフィンのアンモ酸化の方法であって、気相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、触媒組成物の存在下で反応させるステップを含む方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含む触媒組成物であって、

A 群が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなり；

B 群が、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り；

C 群が、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、プラチナ、及び水銀からなり；

これらの元素の相対比が、式 (1)：

$M o_{12} B i_a C e_b F e_c C r_d A e B f C g O_x$ (1) により表される、触媒組成物。

(式中、

a は、約 0.05 ～ 約 4 であり；

b は、約 0.3 ～ 約 3 であり；

c は、約 0.01 ～ 約 4 であり；

d は、約 0.01 ～ 約 2 であり；

e は、約 0.01 ～ 約 2 であり；

f は、約 0.01 ～ 約 10 であり；

g は、約 0 ～ 約 0.2 であり；

x は、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；

c / d は約 2 ～ 17 である)

【請求項 2】

c / d が、約 7 ～ 約 12、約 7 ～ 約 11.5、約 7 ～ 約 11、約 7 ～ 約 10.5、約 7.5 ～ 約 10.5、約 8 ～ 約 10.5、又は約 8 ～ 約 10 である、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

c / d が、約 2 ～ 16、約 2 ～ 約 14、約 2 ～ 約 12、約 2 ～ 約 10、約 2 ～ 約 8、又は約 2 ～ 約 6 である、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

約 0.1 以下、約 0.09 以下、約 0.08 以下、約 0.07 以下、約 0.06 以下、約 0.05 以下、約 0.04 以下、約 0.03 以下、約 0.02 以下、又は約 0.01 以下の灰重石 (m 相 + t 相)： $\beta - M M o O_4$ 比を示し、m 相、t 相及び $\beta - M M o O_4$ 相の量が、X 線回折及び改変リートベルト解析モデルを使用して決定される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含む触媒組成物であって、

A 群が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなり；

B 群が、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り；

C 群が、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、プラチナ、及び水銀からなり；

これらの元素の相対比が、式 (1) により表され、

約 0.3 以下の灰重石 (m 相 + t 相)： $\beta - M M o O_4$ 比を示し、

m 相、t 相及び $\beta - M M o O_4$ 相の量が、X 線回折及び改変リートベルト解析モデルを使用して決定される、触媒組成物。

$M o_{12} B i_a C e_b F e_c C r_d A e B f C g O_x$ (1)

(式中、

10

20

30

40

50

a は、約 0.05 ～ 約 4 であり；
 b は、約 0.01 ～ 約 3 であり；
 c は、約 0.01 ～ 約 4 であり；
 d は、約 0.01 ～ 約 2 であり；
 e は、約 0.01 ～ 約 2 であり；
 f は、約 0.01 ～ 約 10 であり；
 g は、約 0 ～ 約 0.2 であり；
 x は、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；
 c / d は、約 2 ～ 36 である）

【請求項 6】

約 0.25 以下、約 0.2 以下、約 0.15 以下、約 0.1 以下、約 0.09 以下、約 0.08 以下、約 0.07 以下、約 0.06 以下、約 0.05 以下、約 0.04 以下、約 0.03 以下、約 0.02 以下、又は約 0.01 以下の灰重石（m 相 + t 相）： β -MMoO₄ 比を示し、m 相、t 相及び β -MMoO₄ 相の量が、X 線回折及び改変リートベルト解析モデルを使用して決定される、請求項 5 に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

c / d が、約 2 ～ 約 32、約 2 ～ 約 28、約 2 ～ 約 24、約 2 ～ 約 20、約 4 ～ 約 36、約 4 ～ 約 32、約 4 ～ 約 28、約 4 ～ 約 24、約 4 ～ 約 20、約 7 ～ 約 36、約 7 ～ 約 32、約 7 ～ 約 28、約 7 ～ 約 24、約 7 ～ 約 20、約 7 ～ 約 12、約 7 ～ 約 11.5、約 7 ～ 約 11、約 7 ～ 約 10.5、約 7.5 ～ 約 10.5、約 8 ～ 約 10.5、又は約 8 ～ 約 10 である、請求項 5 又は 6 に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

a が、約 0.05 ～ 約 3.5、約 0.05 ～ 約 3、約 0.05 ～ 約 2.5、約 0.05 ～ 約 2、約 0.05 ～ 約 1.5、約 0.05 ～ 約 1、約 0.1 ～ 約 1、約 0.15 ～ 約 1、約 0.2 ～ 約 1、約 0.25 ～ 約 1、約 0.3 ～ 約 1、約 0.35 ～ 約 1、約 0.4 ～ 約 1、約 0.05 ～ 約 1.25、約 0.05 ～ 約 0.75、約 0.05 ～ 約 0.5、約 0.05 ～ 約 0.4、約 0.05 ～ 約 0.3、約 0.05 ～ 約 0.2、又は約 0.05 ～ 約 0.1 である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

b が、約 0.3 ～ 約 3、約 0.4 ～ 約 3、約 0.5 ～ 約 3、約 0.75 ～ 約 3、約 1 ～ 約 3、約 1.5 ～ 約 3、約 2 ～ 約 3、約 2.5 ～ 約 3、約 0.75 ～ 約 2.5、又は約 1 ～ 約 2.5 である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物。

【請求項 10】

b が、約 0.01 ～ 約 2.5、約 0.01 ～ 約 2、約 0.01 ～ 約 1.5、約 0.02 ～ 約 1.5、約 0.04 ～ 約 1.5、約 0.06 ～ 約 1.5、約 0.08 ～ 約 1.5、約 0.1 ～ 約 1.5、約 0.2 ～ 約 1.5、約 0.3 ～ 約 1.5、約 0.4 ～ 約 1.5、約 0.5 ～ 約 1.5、約 0.1 ～ 約 3、約 0.2 ～ 約 3、約 0.3 ～ 約 3、約 0.4 ～ 約 3、約 0.5 ～ 約 3、約 0.75 ～ 約 3、約 1 ～ 約 3、約 1.5 ～ 約 3、約 2 ～ 約 3、約 2.5 ～ 約 3、約 0.75 ～ 約 2.5、又は約 1 ～ 約 2.5 である、請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物。

【請求項 11】

c が、約 0.05 ～ 約 4、約 0.1 ～ 約 4、約 0.15 ～ 約 4、約 0.5 ～ 約 4、約 0.25 ～ 約 4、約 0.3 ～ 約 4、約 0.35 ～ 約 4、約 0.4 ～ 約 4、約 0.45 ～ 約 4、約 0.5 ～ 約 4、約 0.75 ～ 約 4、約 1 ～ 約 4、約 1 ～ 約 3.5、約 1 ～ 約 3、約 0.01 ～ 約 3.5、約 0.01 ～ 約 3、約 0.01 ～ 約 2、約 0.01 ～ 約 1、約 0.01 ～ 約 0.5、約 0.01 ～ 約 0.4、約 0.01 ～ 約 0.3、約 0.01 ～ 約 0.2、約 0.01 ～ 約 0.1、又は約 0.01 ～ 約 0.05 である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の触媒組成物。

【請求項 12】

d が、約 0.01 ～ 約 1.5、約 0.01 ～ 約 1、約 0.02 ～ 約 1、約 0.04 ～ 約

10

20

30

40

50

1、約0.06～約1、約0.08～約1、約0.1～約1、約0.15～約1、約0.15～約0.5、約0.02～約2、約0.05～約2、約0.1～約2、約0.5～約2、約1～約2、又は約1.5～約2である、請求項1～11のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項13】

eが、約0.01～約1.5、約0.01～約1、約0.01～約0.5、約0.01～約0.4、約0.01～約0.3、約0.01～約0.3、約0.02～約0.3、約0.04～約0.3、約0.06～約0.3、約0.08～約0.3、約0.1～約0.5、又は約0.2～約0.4である、請求項1～12のいずれか1項に記載の触媒組成物。

10

【請求項14】

fが、約0.02～約10、約0.04～約10、約0.06～約10、約0.08～約10、約0.1～約10、約0.2～約10、約0.4～約10、約0.6～約10、約0.8～約10、約1～約10、約1.5～約10、約2～約10、約2.5～約10、約3～約10、約3.5～約10、約4～約10、約4.5～約10、約5～約10、約0.01～約8、約0.01～約7、約0.01～約6、約0.01～約5、約0.01～約4、約0.01～約3、約0.01～約2、約0.01～約1、約0.01～約0.5、約0.01～約0.25、約0.01～約0.2、約0.01～約0.1、又は約0.01～約0.05である、請求項1～13のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項15】

gが、約0.01～約0.2、約0.02～約0.2、約0.04～約0.2、約0.06～約0.2、約0.08～約0.2、又は約0.1～約0.2である、請求項1～14のいずれか1項に記載の触媒組成物。

20

【請求項16】

gが、約0～約0.15、約0～約0.1、約0～約0.05、約0～約0.04、約0～約0.03、約0～約0.02、又は約0～約0.01である、請求項1～14のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項17】

Aが、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群より選択される、請求項1～16のいずれか1項に記載の触媒組成物。

30

【請求項18】

Aが、ルビジウム及びセシウムからなる群より選択される、請求項1～16のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項19】

担体を更に含む、請求項1～18のいずれか1項に記載の触媒組成物。

【請求項20】

前記担体が、前記触媒組成物の約30質量%～約70質量%、約35質量%～約70質量%、約40質量%～約70質量%、約40質量%～約65質量%、約40質量%～約60質量%、約40質量%～約55質量%、又は約45質量%～約55質量%を占める、請求項19に記載の触媒組成物。

40

【請求項21】

オレフィンのアンモ酸化のための方法であって、気相中、高温、高圧で、前記オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、請求項1～20のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で反応させるステップを含む、方法。

【請求項22】

前記オレフィンが、それぞれ、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの混合物を含む反応生成物を生成するように、プロピレン、イソブチレン又はそれらの混合物からなる群より選択される、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

アンモニア対オレフィンのモル比が、約0.5：1～約2：1、約0.5：1～約1.

50

5 : 1、約 0.5 : 1 ~ 約 1.4 : 1、約 0.5 : 1 ~ 約 1.3 : 1、約 0.5 : 1 ~ 約 1.2 : 1、約 0.5 : 1 ~ 約 1.1 : 1、約 0.5 : 1 ~ 約 1 : 1、又は約 0.75 : 1 ~ 約 1 : 1 である、請求項 21 又は 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記オレフィンが、プロピレンを含み、アンモニア対プロピレンのモル比が、約 0.9 : 1 ~ 約 1.3 : 1、約 0.9 : 1 ~ 約 1.2 : 1、約 0.9 : 1 ~ 約 1.1 : 1、約 1 : 1 ~ 約 1.1 : 1、又は約 1 : 1 ~ 約 1.05 : 1 である、請求項 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

前記オレフィンが、プロピレンを含み、酸素源が、空気を含み、空気対プロピレンのモル比が、約 5 : 1 ~ 約 20 : 1、約 5 : 1 ~ 約 15 : 1、約 6 : 1 ~ 約 12 : 1、約 7 : 1 ~ 約 15 : 1、約 8 : 1 ~ 約 15 : 1、約 8 : 1 ~ 約 14 : 1、約 8 : 1 ~ 約 13 : 1、又は約 8 : 1 ~ 約 12 : 1 である、請求項 21 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

前記オレフィンが、プロピレンを含み、オレフィン変換が、約 85 % 以上、約 86 % 以上、約 87 % 以上、約 88 % 以上、約 89 % 以上、約 90 % 以上、約 91 % 以上、約 92 % 以上、約 93 % 以上、約 94 % 以上、約 95 % 以上、約 96 % 以上、約 97 % 以上、約 98 % 以上、約 99 % 以上、約 99.1 % 以上、約 99.2 % 以上、約 99.3 % 以上、約 99.7 % 以上、約 99.8 % 以上、約 99.6 % 以上、約 99.7 % 以上、約 99.8 % 以上、又は約 99.9 % 以上である、請求項 21 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記オレフィンが、プロピレンを含み、ニトリル収率が、約 70 % 以上、約 72 % 以上、約 74 % 以上、約 76 % 以上、約 78 % 以上、約 80 % 以上、約 82 % 以上、約 84 % 以上、約 86 % 以上、約 88 % 以上、又は約 90 % 以上である、請求項 21 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不飽和炭化水素をその対応する不飽和ニトリルにアンモ酸化するのに有用な、改善された触媒組成物に関連する。ある特定の実施形態において、本発明は、プロピレンをアクリロニトリルに、及び／又はイソブチレンをメタクリロニトリルにアンモ酸化するための改善された方法及び触媒を対象とする。より具体的には、本発明は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含む改善されたアンモ酸化触媒であって、A 群が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなり；B 群が、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り；C 群が、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、プラチナ、及び水銀からなる、アンモ酸化触媒に関する。

本発明は更に、高収率で不飽和ニトリルを生産するのに有用な選択性触媒を利用して、プロピレンをアクリロニトリルに、及び／又はイソブチレンをメタクリロニトリルにアンモ酸化するための改善された方法及び触媒に関する。例えば、本発明の触媒は、同様の触媒と比較して、プロピレンの高い全体的な変換と、アクリロニトリルに対する高い選択性との組み合わせを示す。

【背景技術】

【0002】

鉄、ビスマス及びモリブデンの酸化物を含有し、適切な元素で促進され、アンモニアの存在下、高温でのプロピレンの変換（すなわち、アンモ酸化）で使用するための触媒、並びにアクリロニトリルを製造するための分子酸素源（例えば、空気）が知られている。

オレフィンをその対応する不飽和ニトリルに変換する（例えば、アクリロニトリルを製造するためのプロピレンのアンモ酸化（amoxidation））に有用な触媒を継続して改善する必要性が存在する。

本発明の目的は、元素の相対比の独自の組み合わせを含む触媒酸化物の錯体を含み、不飽和炭化水素をその対応する不飽和ニトリルにする接触アンモ酸化に良好な性能を付与する触媒組成物である。例えば、プロピレン、イソブチレン又はそれらの混合物は、それぞれアクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの混合物になる。

本発明の別の目的は、オレフィンのアンモ酸化のための方法であって、気相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、触媒酸化物の錯体を含む触媒の存在下で反応させるステップを含む、方法を提供することである。

本発明はまた、気相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、本明細書に記載の触媒酸化物の錯体を含む触媒の存在下で反応させるステップにより、プロピレン、イソブチレン又はそれらの混合物からなる群より選択されるオレフィンを、それぞれアクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの混合物に変換するための方法も対象とする。

【発明の概要】

【0003】

本発明は、不飽和炭化水素をその対応する不飽和ニトリルにアンモ酸化するための改善された触媒及び方法を対象とする。例えば、プロピレン及び／又はイソブチレンは、それぞれアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルになる。

一実施形態において、触媒組成物は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも1つのA群の元素、少なくとも1つのB群の元素、及び任意に少なくとも1つのC群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含み、A群は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなり；B群は、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り；C群は、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、プラチナ、及び水銀からなり；これらの元素の相対比は、式（1）：

$M o_{12} B i_a C e_b F e_c C r_d A e B f C g O_x$ （1）により表される。

（式中、

aは、約0.05～約4であり；

bは、約0.01～約3であり；

cは、約0.01～約4であり；

dは、約0.01～約2であり；

eは、約0.01～約2であり；

fは、約0.01～約10であり；

gは、約0～約0.2であり；

xは、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；

c／dは、約7～約12である）

【0004】

別の実施形態において、触媒組成物は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも1つのA群の元素、少なくとも1つのB群の元素、及び任意に少なくとも1つのC群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含み、A群は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなり；B群は、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り；C群は、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、プラチナからなり、これらの元素の相対比は、式（1）：

$M o_{12} B i_a C e_b F e_c C r_d A e B f C g O_x$ （1）により表される。

（式中、

aは、約0.05～約4であり；

bは、約0.3～約3であり；

10

20

30

40

50

c は、約 0.01～約 4 であり；
 d は、約 0.01～約 2 であり；
 e は、約 0.01～約 2 であり；
 f は、約 0.01～約 10 であり；
 g は、約 0～約 0.2 であり；
 x は、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；
 c / d は、約 2～約 17 である）

【0005】

いくつかの実施形態において、触媒組成物は、約 0.3 以下の灰重石（m 相 + t 相）：
 β -MMoO₄ 比を示し、m 相、t 相及び β -MMoO₄ 相の量は、X 線回折及び改変リ
 ートベルト解析モデルを使用して決定される。

10

【0006】

例えば、一実施形態において、触媒組成物は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、
 クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なく
 とも 1 つの C 群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含み、A 群は、ナトリウム、カリウム、
 ルビジウム、及びセシウムからなり；B 群は、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り；C 群は
 、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、プラチナから
 なり、これらの元素の相対比は、式（1）により表され、触媒組成物は、約 0.3 以下の
 灰重石（m 相 + t 相）： β -MMoO₄ 比を示し、
 m 相、t 相及び β -MMoO₄ 相の量は、X 線回折及び改変リートベルト解析モデルを使
 用して決定される。

20

$M o_{12} B i_a C e_b F e_c C r_d A e B f C g O_x$ (1)

（式中、

a は、約 0.05～約 4 であり；
 b は、約 0.01～約 3 であり；
 c は、約 0.01～約 4 であり；
 d は、約 0.01～約 2 であり；
 e は、約 0.01～約 2 であり；
 f は、約 0.01～約 10 であり；
 g は、約 0～約 0.2 であり；
 x は、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；
 c / d は、約 2～36 である）

30

【0007】

別の実施形態は、オレフィンのアンモ酸化のための方法を対象とする。この方法は、気
 相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、モリブデン、ビ
 スマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の
 元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素を含む触媒酸化物の錯体を含む触媒の存在
 下で反応させるステップを含む。

他の目的及び特徴は、一部は明らかになり、一部はこの後で指摘される。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、元素の相対比の独自の組み合わせを含み、不飽和炭化水素をその対応する不
 飽和ニトリルにする接触アンモ酸化に良好な性能を付与する触媒酸化物の錯体を含む触媒
 組成物を対象とする。例えば、プロピレン、イソブチレン又はそれらの混合物は、それぞ
 れアクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの混合物になる。

本明細書に記載の触媒組成物（すなわち、あらゆる任意の担体を除いて）は、モリブデ
 ン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの
 B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素の触媒酸化物の錯体である。A 群は
 、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる。B 群は、ニッケル、コバ

50

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。C群は、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、プラチナ、及び水銀からなる。ある特定の実施形態において、鉄は、クロムに対して過剰であり、この過剰は、本明細書に記載のある特定の範囲内に制御される。

【0009】

一実施形態において、触媒組成物におけるこれらの元素の相対比は、式(1)：

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$ (1) により表される。

(式中、

aは、約0.05～約4であり；

bは、約0.01～約3であり；

cは、約0.01～約4であり；

dは、約0.01～約2であり；

eは、約0.01～約2であり；

fは、約0.01～約10であり；

gは、約0～約0.2であり；

xは、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；

c/dは、約2～約36である)

【0010】

ある特定の実施形態において、c/dは、約2～約32、約2～約28、約2～約24、約2～約20、約4～約36、約4～約32、約4～約28、約4～約24、約4～約20、約7～約36、約7～約32、約7～約28、約7～約24、約7～約20、約7～約12、約7～約11.5、約7～約11、約7～約10.5、約7.5～約10.5、約8～約10.5、又は約8～約10である。

別の実施形態において、触媒組成物は、セリウム含有量が高く、触媒組成物におけるこれらの元素の相対比は、式(1)により表される。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{Al}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$ (1)

(式中、

aは、約0.05～約4であり；

bは、約0.3～約3であり；

cは、約0.01～約4であり；

dは、約0.01～約2であり；

eは、約0.01～約2であり；

fは、約0.01～約10であり；

gは、約0～約0.2であり；

xは、存在する他の元素の原子価要件により決定される数であり；

c/dは、約2～約17である)

【0011】

ある特定の実施形態において、c/dは、約2～約16、約2～約14、約2～約12、約2～約10、約2～約8、又は約2～約6である。

これらの実施形態及び他の実施形態において、a(ビスマス)は、約0.05～約3.5、約0.05～約3、約0.05～約2.5、約0.05～約2、約0.05～約1.5、約0.05～約1、約0.1～約1、約0.15～約1、約0.2～約1、約0.25～約1、約0.3～約1、約0.35～約1、約0.4～約1、約0.05～約1.25、約0.05～約0.75、約0.05～約0.5、約0.05～約0.4、約0.05～約0.3、約0.05～約0.2、又は約0.05～約0.1である。

【0012】

これらの実施形態及び他の実施形態において、b(セリウム)は、約0.01～約2.5、約0.01～約2、約0.01～約1.5、約0.02～約1.5、約0.04～約1.5、約0.06～約1.5、約0.08～約1.5、約0.1～約1.5、約0.2～約1.5、約0.3～約1.5、約0.4～約1.5、又は約0.5～約1.5である

10

20

30

40

50

。ある特定の高セリウム含有量の実施形態において、bは、約0.1～約3、約0.2～約3、約0.3～約3、約0.4～約3、約0.5～約3、約0.75～約3、約1～約3、約1.5～約3、約2～約3、約2.5～約3、約0.75～約2.5、又は約1～約2.5である。

これらの実施形態及び他の実施形態において、c（鉄）は、約0.05～約4、約0.1～約4、約0.15～約4、約0.5～約4、約0.25～約4、約0.3～約4、約0.35～約4、約0.4～約4、約0.45～約4、約0.5～約4、約0.75～約4、約1～約4、約1～約3.5、約1～約3、約0.01～約3.5、約0.01～約3、約0.01～約2.1、約0.01～約1、約0.01～約0.5、約0.01～約0.4、約0.01～約0.3、約0.01～約0.2、約0.01～約0.1、又は約0.01～約0.05である。

10

【0013】

これらの実施形態及び他の実施形態において、d（クロム）は、約0.01～約1.5、約0.01～約1、約0.02～約1、約0.04～約1、約0.06～約1、約0.08～約1、約0.1～約1、約0.15～約1、約0.15～約0.5、約0.02～約2、約0.05～約2、約0.1～約2、約0.5～約2、約1～約2、又は約1.5～約2である。

これらの実施形態及び他の実施形態において、e（A群）は、約0.01～約1.5、約0.01～約1、約0.01～約0.5、約0.01～約0.4、約0.01～約0.3、約0.01～約0.3、約0.02～約0.3、約0.04～約0.3、約0.06～約0.3、約0.08～約0.3、約0.01～約0.3、約0.02～約2、約0.05～約2、約0.1～約2、約0.5～約2、約1～約2、又は約1.5～約2である。

20

【0014】

これらの実施形態及び他の実施形態において、f（B群）は、約0.02～約10、約0.04～約10、約0.06～約10、約0.08～約10、約0.1～約10、約0.2～約10、約0.4～約10、約0.6～約10、約0.8～約10、約1～約10、約1.5～約10、約2～約10、約2.5～約10、約3～約10、約3.5～約10、約4～約10、約4.5～約10、約5～約10、約0.01～約8、約0.01～約7、約0.01～約6、約0.01～約5、約0.01～約4、約0.01～約3、約0.01～約2、約0.01～約1、約0.01～約0.5、約0.01～約0.25、約0.01～約0.2、約0.01～約0.1、又は約0.01～約0.05である。

30

【0015】

いくらかの実施形態において、存在する場合、g（C群）は、約0.01～約0.2、約0.02～約0.2、約0.04～約0.2、約0.06～約0.2、約0.08～約0.2、又は約0.1～約0.2である。代替の実施形態において、gは、約0～約0.15、約0～約0.1、約0～約0.05、約0～約0.04、約0～約0.03、約0～約0.02、又は約0～約0.01である。

【0016】

ある特定の実施形態において、Aは、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群より選択される。他の実施形態において、Aは、ナトリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群より選択される。更なる実施形態において、Aは、ナトリウム、カリウム、及びセシウムからなる群より選択される。なおも更なる実施形態において、Aは、ナトリウム、カリウム、及びルビジウムからなる群より選択される。別の実施形態において、Aは、カリウム、ルビジウム、及びセシウムからなる群より選択される。特定の一実施形態において、Aは、ルビジウム及びセシウムからなる群より選択される。

40

【0017】

ある特定の実施形態において、Bは、ニッケル、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択される。別の実施形態において、Bは、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロ

50

ンチウム、カドミウム、及びバリウムからなる群より選択される。更なる実施形態において、Bは、ニッケル、コバルト、マンガン、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択される。一実施形態において、Bは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、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択される。別の実施形態において、B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、カドミウム、及びバリウムからなる群より選択される。更なる実施形態において、B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、及びバリウムからなる群より選択される。更に別の実施形態において、B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、及びカドミウムからなる群より選択される。

10

【0018】

ある特定の実施形態において、存在する場合、Cは、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、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。別の実施形態において、Cは、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。更なる実施形態において、Cは、銀、金、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。一実施形態において、Cは、銀、金、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。種々の実施形態において、Cは、銀、金、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。ある特定の実施形態において、Cは、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。別の実施形態において、Cは、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、プラチナ、及び水銀からなる群より選択される。更なる実施形態において、C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、及び水銀からなる群より選択される。別の実施形態において、C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、及びプラチナからなる群より選択される。

20

【0019】

いくつかの実施形態によれば、1つ又は複数の特定の元素は、触媒組成物から除外される場合がある（すなわち、その元素を含む成分は、触媒組成物の触媒酸化物成分の調製中に添加されない）。例えば、一実施形態において、触媒組成物は、カリウムを含まない。別の実施形態において、触媒組成物は、ルビジウムを含まない。更なる実施形態において、触媒組成物は、ナトリウムを含まない。別の実施形態において、触媒組成物は、マグネシウムを含まない。なおも更なる実施形態において、触媒組成物は、カルシウムを含まない。他の元素又はプロモーターは、触媒組成物に含まれる場合がある。例えば、いくつかの実施形態において、触媒組成物は、リン、スズ、インジウム、アンチモン、テルル、リチウム、タリウム、ホウ素、ゲルマニウム、及び希土類元素（本明細書ではLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、又はYbのいずれか1つとして定義される）からなる群より選択される1つ又は複数の元素を含む。例えば、一実施形態において、触媒組成物は、触媒の耐摩耗性に対して有益な効果があるリンを少量含有する。

30

40

【0020】

ビスマス、セリウム、鉄及びクロムは、それらの元素を含有するあらゆる化合物の形で、例えば酸化物として、又は焼成で酸化物を生じる塩として、触媒組成物に導入され得る。ある特定の実施形態において、触媒内に容易に分散されるが、熱処理で安定な酸化物を形成する水溶性塩が使用される場合がある。例えば、一実施形態において、これらの元素を導入するための源には、硝酸ビスマス、硝酸セリウム、硝酸第二鉄及び硝酸クロムが含まれる。

触媒組成物のモリブデン成分は、あらゆる酸化モリブデンから導入され得る。しかし、加水分解性又は分解可能なモリブデン塩が、モリブデン源（例えば、七モリブデン酸アンモニウム）として利用されることが好ましい。

50

他の必要な又は任意の成分（すなわち、A群、B群、及びC群の元素）及び触媒組成物の任意の元素又はプロモーター（例えば、P、Sn、Te、B、Ge、In、又はそれらの混合物）は、あらゆる適切な源に由来する場合がある。例えば、コバルト、ニッケル及びマグネシウムは、硝酸塩を使用して触媒に導入され得る。更に、マグネシウムは、熱処理で酸化物となる不溶性の炭酸塩又は水酸化物として触媒に導入され得る。リンは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩として、又はリン酸として触媒に導入され得る。

【0021】

触媒組成物の必要な、及び／又は任意のアルカリ成分（例えば、Rb、Li、Na、K、Cs、又はそれらの混合物）は、酸化物として又は焼成で酸化物を生じる塩として触媒に導入され得る。ある特定の実施形態において、容易に入手可能であり、容易に溶解する硝酸塩などの塩は、元素を触媒に組み込むために使用される。

プロピレン、アンモニア及び酸素をアクリロニトリルに変換するため、ある特定の元素を含めると、アクリロニトリルの収率を改善する触媒を得るには有害であると確認されている。例えば、バナジウムを含めると、プロピレン供給原料とより積極的に反応し、所望の生成物に対して選択性が低い触媒組成物を生成するので、より多くの炭素酸化物（ CO_x ）を生成し、アクリロニトリルの生産が少なくなる。そのため、一実施形態において、触媒組成物は、バナジウムが実質的にない。本明細書で使用されるように、バナジウムに関して「実質的にない」ということは、モリブデンに対する原子比が0.2:1.2未満であることを意味する。

本明細書に記載の触媒組成物は、以下の実施例3に記載のものなどのX線回折技術を使用して分析され得る。ある特定の実施形態において、本明細書に記載の触媒組成物は、約 23 ± 0.3 度、約 28 ± 0.3 度及び／又は約 26.5 ± 0.3 度の 2θ 角でピークを含む、ある特定のX線回折（XRD）パターンを示す。

【0022】

一実施形態において、触媒組成物は、約 28 ± 0.3 度及び約 26.5 ± 0.3 度の 2θ 角でX線回折ピークを示し、約 28 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピーク対約 26.5 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピークの強度比は、約0.50以下、約0.40以下、約0.30以下、約0.20以下、約0.18以下、約0.16以下、約0.14以下、約0.12以下、又は約0.1以下である。例えば、約0.05～約0.5、約0.05～約0.4、約0.1～約0.4、約0.1～約0.3、又は約0.1～約0.2である。

【0023】

ある特定の実施形態において、触媒組成物は、約 23 ± 0.3 度及び約 26.5 ± 0.3 度の 2θ 角でX線回折ピークを示し、約 23 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピーク対約 26.5 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピークの強度比は、約0.1以上、約0.11以上、約0.12以上、約0.13以上、約0.14以上、約0.15以上、約0.16以上、約0.17以上、約0.18以上、約0.19以上、約0.20以上、約0.25以上、約0.3以上、約0.35以上、約0.4以上、約0.45以上、又は約0.5以上である。例えば、約0.1～約0.5、約0.11～約0.5、約0.12～約0.5、約0.13～約0.5、約0.14～約0.5、約0.15～約0.5、約0.15～約0.4、約0.15～約0.3、又は約0.15～約0.2である。

【0024】

ある特定の実施形態において、触媒組成物は、約 23 ± 0.3 度及び約 28 ± 0.3 度の 2θ 角でX線回折ピークを示し、約 23 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピーク対約 28 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強いX線回折ピークの強度比は、約0.5以上、約0.6以上、約0.7以上、約0.8以上、約0.9以上、約1以上、約1.2以上、約1.4以上、約1.6以上、約1.8以上、約2以上、約2.2以上、約2.4以上、約2.6以上、約2.8以上、又は約3以上である。例えば、約0.2～約3、約0.

2 ～約 2、約 0.3 ～約 3、又は約 0.3 ～約 2 である。別の実施形態において、触媒組成物は、約 23 ± 0.3 度及び約 28 ± 0.3 度の 2θ 角で X 線回折ピークを示し、約 23 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強い X 線回折ピーク対約 28 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強い X 線回折ピークの強度比は、約 0.5 ～約 2、約 1 ～約 2、約 1.2 ～約 2、約 1.4 ～約 2、又は約 1.4 ～約 1.8 である。

【0025】

ある特定の他の実施形態において、触媒組成物は、X 線回折 (XRD) 及び改変リートベルト解析を使用して分析され得る。この態様において、触媒組成物の結晶相は、当技術分野で既知の XRD 分析を使用して分析される。その後、触媒組成物の回折パターンは、本明細書に記載の改変リートベルト解析で分析される。

改変リートベルト解析によれば、完全な回折パターンは、測定試料の想定された相組成からの個々の相の原子構造に基づく第一原理計算を通じてシミュレートされる。シミュレートされた回折パターンと測定された回折パターンとの間の対応は、その後、共分散の決定を通じて行うことができる。

リートベルト解析は、どちらも参照により本明細書に援用される、Larson et al., "General Structural Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004) 及び Toby, "EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS", J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001) に記載の GSAS ソフトウェアを使用して行うことができる。GSAS 及び EXPGUI は、<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki> で入手可能である。

【0026】

改変リートベルトモデルは、以下のように説明され得る 4 つの相を含む。

【表 1】

相	モデルパラメータ	精密化
β -MMoO ₄	β -MMoO ₄ 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 ₂ (MoO ₄) ₃	文献構造から開始する: Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m相	Ce ₂ (MoO ₄) ₃ 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 ₄) ₂ 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

【0027】

本明細書で使用されるように、「m相」は、本明細書に記載の改変リートベルト解析により決定されたような単斜晶灰重石である成分を指す。

本明細書で使用されるように、「t相」は、本明細書に記載の改変リートベルト解析により決定されたような正方晶灰重石である成分を指す。

開始原子座標は、文献参照で報告されたものと同じである。開始格子定数はここで与えられ、文献値とは若干異なる。熱変位パラメータ U_{iso} は、 $\text{\AA}^2$ の単位で与えられる。

β -FeMoO₄、参照により本明細書に援用される、Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968) に記載の構造。

空間群 $C2/m$ 、 $a = 10.194 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.229 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.012 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 1$

07.08°。

U_{iso} は、Feでは0.01、Moでは0.005、Oでは0.02である。

開始Fe占有率は両方とも1.000である。

【0028】

$Fe_2(MoO_4)_3$ 、参照により本明細書に援用される、Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)に記載の構造。

空間群 $P2_1/a$ 、 $a=15.820\text{ \AA}$ 、 $b=9.347\text{ \AA}$ 、 $c=18.196\text{ \AA}$ 、 $\beta=125.60^\circ$ 。

U_{iso} は、Fe及びMoでは0.01、Oでは0.02である。

$Ce_2(MoO_4)_3$ 、参照により本明細書に援用される、Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)に記載の構造。

空間群 $C2/c$ 、 $a=16.881\text{ \AA}$ 、 $b=11.825\text{ \AA}$ 、 $c=15.953\text{ \AA}$ 、 $\beta=108.73^\circ$ 。

U_{iso} は、Ce及びMoでは0.01、Oでは0.02である。

開始Ce占有率はすべて1.000である。

$NaBi(MoO_4)_2$ 、参照により本明細書に援用される、Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)に記載の構造。

【0029】

空間群 $I4_1/a$ 、 $a=5.322\text{ \AA}$ 、 $c=11.851\text{ \AA}$ 。

U_{iso} は、Moでは0.01、Na、Bi、及びOでは0.02である。

バックグラウンドは、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のいずれかを使用してモデル化される。

【0030】

触媒の非晶質成分は、熱運動の補正がある7つのデバイ散乱項（GSASでは散漫散乱関数1）を使用してモデル化される。各項は、熱変位パラメータ（U）が $0.05\text{ \AA}^2$ のSi-Oベクトルとしてモデル化される。7項のSi-O距離は、1.55 Å、2.01 Å、2.53 Å、2.75 Å、3.49 Å、4.23 Å、及び4.97 Åで固定され、それらの振幅は、リートベルトフィットで最適化される。

相及びパラメータをモデルに徐々に導入して、安定した精密化を確保する。各ステップで、5～10サイクルの最小二乗精密化を実行して、次の成分が導入される前にモデルを安定させる。相のスケール因子を除く全パラメータに対する修正因子5（すなわち、50%）を使用して、オーバーシュート及び振動を減少させる。手順は以下の通りである：

【0031】

1. 開始モデルは、その格子定数が固定され、そのプロファイルY（ローレンツ格子歪み）が75に設定された $\beta-FeMoO_4$ 相のみを含有する。3項バックグラウンド関数及び $\beta-FeMoO_4$ 相のスケール因子のみが可変である。

2. シフトパラメータ（試料変位）を追加する。

3. $\beta-FeMoO_4$ の格子定数は変動可能である。

4. 他の3相を追加し、これらはすべて固定格子定数であり、プロファイルX（ローレンツシェラー広幅化）が20に設定され、それらのスケール因子は変動可能である。

5. 7つの散漫散乱項を追加し、それらの振幅は変動可能である。

6. 2つの灰重石様の相の格子定数は変動可能である。

7. $\beta-FeMoO_4$ のプロファイルY及び他の3相のプロファイルXは変動可能である。

8. $\beta-FeMoO_4$ 相のFe占有率及び $Ce_2(MoO_4)_3$ 相のCe占有率は変動可能である。

9. 収束まで最小二乗精密化を継続する、すなわち、全パラメータの（シフト/esd）²の合計は0.01未満である。

【0032】

$\beta-MMoO_4$ 相（ $M=Ni, Mg, Fe$ ）、 $Fe_2(MoO_4)_3$ 相、m相及びt相に

関連の X R D ピークを本明細書に記載の通りに精密化し、灰重石（m 相 + t 相）： β -M M o O₄ の比を精密化された値に基づいて算出する。ある特定の実施形態において、本発明の触媒組成物は、大幅に低下した灰重石： β -M M o O₄ 比を示す。例えば、リートベルト精密化に従って算出された灰重石： β -M M o O₄ 比は、約 0.3 以下、約 0.25 以下、約 0.2 以下、約 0.15 以下、約 0.1 以下、約 0.09 以下、約 0.08 以下、約 0.07 以下、約 0.06 以下、約 0.05 以下、約 0.04 以下、約 0.03 以下、約 0.02 以下、又は約 0.01 以下である。上で開示されたような c（鉄）対 d（クロム）の原子比を含む組成要件と組み合わせて、リートベルト精密化に従って大幅に減少した灰重石： β -M M o O₄ 比を示す触媒は、アクリロニトリルを生成するように、プロピレンなどのオレフィンのアンモ酸化において高い変換及び所望の選択性を与える。

10

【0033】

本明細書に記載の、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素の酸化物を含む触媒組成物は、担持されていても担持されていなくてもよい（すなわち、触媒組成物は、担体を更に含んでもよい）。適切な担体は、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニウム、チタニア、又はそれらの混合物からなる群より選択され得る。担体は、典型的には、触媒のためのバインダーとして機能して、より硬く、より高い耐摩耗性がある触媒となり、そのため、担持された触媒は、典型的には、アンモ酸化反応が流動層反応器で実行される場合に使用される。商業的応用のため、上述の触媒酸化物及び担体の両方の適切なブレンドは、触媒にとって許容可能な活性及び硬度（耐摩耗性）を得るように選択される。触媒酸化物の割合が高くなればなるほど触媒の活性が高くなるが、触媒の硬度は低下する。典型的に、使用される場合、担体は、触媒組成物の約 30 質量%～約 70 質量%、約 35 質量%～約 70 質量%、約 40 質量%～約 70 質量%、約 40 質量%～約 65 質量%、約 40 質量%～約 60 質量%、約 40 質量%～約 55 質量%、又は約 45 質量%～約 55 質量%を占める。ある特定の実施形態において、担持材は、1 つ又は複数のプロモーター要素（例えば、ナトリウム（Na）を含有するシリカゾル）を含む場合があり、そのようなプロモーター要素は、担持材を介して触媒組成物に組み込まれ得る。

20

【0034】

一実施形態において、触媒は、シリカゾルを使用して担持される。シリカゾルの平均コロイド粒子直径が非常に小さい場合、製造された触媒の表面積は大きくなり、触媒は低下した選択性を示す。コロイド粒子直径が非常に大きい場合、製造された触媒は、耐摩耗強度が低い。そのため、ある特定の実施形態において、シリカゾルの平均コロイド粒子直径は、約 8 nm～約 50 nm である。

30

本発明の触媒は、当業者に既知である触媒調製の数多くある方法のいずれかにより調製され得る。例えば、触媒は、種々の成分を共沈させることにより製造される場合がある。その後、共沈塊は乾燥され、適切なサイズに粉碎される場合がある。或いは、共沈した物質は、従来の技術に従って、スラリーにされ、噴霧乾燥される場合がある。触媒は、ペレットとして押出成形されてもよく、当技術分野で周知のように油中の条に形成されてもよい。触媒を製造するための特定の手順については、参照により本明細書に援用される、米国特許第 5,093,299 号；米国特許第 4,863,891 号及び米国特許第 4,766,232 号を参照されたい。一実施形態において、触媒成分は、スラリーの形で担体と混合され、続いて乾燥される場合がある。別の実施形態において、触媒成分は、シリカ又は他の担体に含浸される場合がある。

40

【0035】

触媒組成物は、所望の触媒酸化物組成のために必須の元素の化合物を適切なモル量で混合することにより調製される。典型的に、シリカ担持触媒については、セモリブデン酸アンモニウム（セモ）の水溶液をシリカゾルと混合し、これに他の元素の化合物（例えば、硝酸塩）を含有するスラリーが添加される。その後、固形物は、乾燥、脱窒及び焼かされる。触媒は、約 110℃～約 350℃、約 110℃～約 250℃、又は約 110℃～約 180℃の温度で噴霧乾燥される場合がある。脱窒温度は、約 100℃～約 500℃、又は約 250

50

℃～約 450℃の範囲であり得る。焼成は、約 300℃～約 700℃、又は約 350℃～約 650℃の温度で生じる可能性がある。得られる触媒酸化物の組成は、当技術分野で既知の手段、例えば誘導結合プラズマ（ICP）分析により決定することができる。

【0036】

本明細書に記載の触媒は、気相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、触媒の存在下で反応させることにより不飽和炭化水素を対応する不飽和ニトリルに変換するためのアンモ酸化プロセスに役立つ。例えば、気相中、高温、高圧で、オレフィンを分子酸素含有ガス及びアンモニアと、触媒の存在下で反応させることにより、プロピレン、イソブチレン又はそれらの混合物からなる群より選択されるオレフィンを、それぞれアクリロニトリル、メタクリロニトリル及びそれらの混合物に変換する。

10

ある特定の実施形態において、アンモ酸化反応は、流動層反応器で実行される。例えば、参照により本明細書に援用される、米国特許第 3,230,246 号に記載される反応器設計が適している。別の実施形態において、他の種類の既知の反応器、例えば輸送ライン反応器は、アンモ酸化反応のために使用される場合がある。

【0037】

アンモ酸化反応のための条件は、例えば、参照により本明細書に援用される、米国特許第 5,093,299 号；米国特許第 4,863,891 号；米国特許第 4,767,878 号及び米国特許第 4,503,001 号に記載されている。典型的に、アンモ酸化プロセスは、プロピレン又はイソブチレンを、アンモニア及び酸素の存在下で、流動層触媒と高温で接触させて、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを生成することにより実行される。

20

【0038】

あらゆる適切な酸素源を使用してもよい。しかし、経済的理由のため、酸素源として空気を利用することが望ましい場合がある。ある特定の実施形態において、供給物中の酸素対オレフィンのモル比は、約 0.5 : 1～約 4 : 1、又は約 1 : 1～約 3 : 1 である。ある特定の実施形態において、オレフィンはプロピレンを含み、酸素源は空気を含み、空気対プロピレンのモル比は、約 5 : 1～約 20 : 1、約 5 : 1～約 15 : 1、約 6 : 1～約 12 : 1、約 7 : 1～約 15 : 1、約 8 : 1～約 15 : 1、約 8 : 1～約 14 : 1、約 8 : 1～約 13 : 1、又は約 8 : 1～約 12 : 1 である。

【0039】

30

一般的に、経済的理由のため、反応中の供給物中のアンモニア対オレフィンのモル比は、約 2 : 1 以下の比である。例えば、ある特定の実施形態において、反応中の供給物中のアンモニア対オレフィンのモル比は、0.5 : 1～2 : 1 で変動する可能性がある。例えば、一実施形態において、反応中の供給物中のアンモニア対オレフィンのモル比は、約 0.5 : 1～約 2 : 1、約 0.5 : 1～約 1.5 : 1、約 0.5 : 1～約 1.4 : 1、約 0.5 : 1～約 1.3 : 1、約 0.5 : 1～約 1.2 : 1、約 0.5 : 1～約 1.1 : 1、約 0.5 : 1～約 1 : 1、又は約 0.75 : 1～約 1 : 1 である。

ある特定の実施形態において、本明細書に記載の触媒が、比較的低いアンモニア対プロピレンの供給原料比で、アクリロニトリルを高収率で与えることが発見されている。例えば、一実施形態において、オレフィンはプロピレンを含み、アンモニア対プロピレンのモル比は、約 0.9 : 1～約 1.3 : 1、約 0.9 : 1～約 1.2 : 1、約 0.9 : 1～約 1.1 : 1、約 1 : 1～約 1.1 : 1、又は約 1 : 1～約 1.05 : 1 である。これらの「低アンモニア条件」は、反応器流出物中の未反応のアンモニアを減少させるのに役立ち、「アンモニアブレイクスルー」として既知である条件は、その後のプロセス廃棄物を減少させるのに役立つ。具体的には、未反応のアンモニアは、アクリロニトリルの回収の前に反応器流出物から除去される必要がある。未反応のアンモニアは、反応器流出物をアクリル酸アンモニウムまで硫酸と接触させることにより典型的に除去され、いずれの場合も、プロセス廃棄物流は処理及び／又は処分されることになる。更に、アンモニアは比較的高価な試薬であるので、アンモニアの効率的利用が高まれば、更に生産費用が削減される。

40

50

【0040】

プロピレンからのアクリロニトリルの生成のための一実施形態において、アンモニア対プロピレン比は約0.9:1~約1.3:1であり、空気対プロピレン比は約8.0:1~約12.0:1である。

反応は、約260℃~約600℃、約310℃~約500℃、又は約350℃~約480℃の温度で実行され得る。接触時間は、重要ではないが、一般的に約0.1~約50秒である。ある特定の実施形態において、接触時間は約1~約15秒である。

反応生成物は、あらゆる既知の方法により回収、精製され得る。そのような方法の1つは、反応器からの排ガスを冷水又は適切な溶媒で洗浄して、反応生成物を除去し、その後、蒸留により反応生成物を精製するステップを含む。

10

【0041】

本発明の触媒は、驚くべきことに、オレフィン変換の改善に寄与することが認められている。例えば、オレフィンがプロピレンを含む、オレフィンアンモ酸化プロセスで本発明の触媒を利用することにより、オレフィン変換は、約85%以上、約86%以上、約87%以上、約88%以上、約89%以上、約90%以上、約91%以上、約92%以上、約93%以上、約94%以上、約95%以上、約96%以上、約97%以上、約98%以上、約99%以上、約99.1%以上、約99.2%以上、約99.3%以上、約99.7%以上、約99.8%以上、約99.6%以上、約99.7%以上、約99.8%以上、又は約99.9%以上であり、典型的には約98%~約99%である。

【0042】

本発明の触媒は、いくつかの実施形態において、驚くべきことに、ニトリル収率の改善に寄与することが認められている。例えば、オレフィンがプロピレンを含む、オレフィンアンモ酸化プロセスで本発明の触媒を利用することにより、ニトリル収率は、約70%以上、約72%以上、約74%以上、約76%以上、約78%以上、約80%以上、約82%以上、約84%以上、約86%以上、約88%以上、又は約90%以上である。

20

この触媒は、プロピレンをアクリロニトリルにするアンモ酸化について本明細書で説明されているが、この触媒はまた、プロピレンをアクリル酸に酸化するためにも使用することができる。そのようなプロセスは、典型的に2段階プロセスであり、プロピレンは、触媒の存在下で第1の段階において主にアクロレインに変換され、アクロレインは、触媒の存在下で第2の段階において主にアクリル酸に変換される。本明細書に記載の触媒は、プロピレンをアクロレインに酸化するための第1の段階における使用に適している。

30

【実施例】

【0043】

本発明を説明するため、本発明の触媒、並びに1つ若しくは複数の必須元素がない同様の触媒及び／又は様々な割合でその元素を含む同様の触媒を調製し、その後、同様の反応条件下で評価した。これらの実施例は、単に説明目的でのみ与えられる。

【0044】

(実施例1-触媒調製)

試料1. 式 $50\% \text{Ni}_{3.85} \text{Mg}_{2.89} \text{Fe}_{0.843} \text{Rb}_{0.13} \text{Cr}_{0.082} \text{Bi}_{1.35} \text{Ce}_{0.67} \text{Mo}_{0.12} \text{O}_{47.57} + 50 \text{質量}\% \text{SiO}_2$ の触媒を以下のように調製した。

40

以下の順、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (32.15 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (105.83 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (69.98 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (61.77 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.08 g)、 RbNO_3 (1.81 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50%溶液の69.81 g)で金属硝酸塩を水(30.51 g)に約55℃で溶解して、混合金属硝酸塩溶液を形成した。セモリブデン酸アンモニウム(AHM) (200.07 g)を蒸留水220.08 gに約65℃で溶解した。その後、シリカ(33.5% SiO_2 ゾルの746.27)を添加し、続いて混合金属硝酸塩溶液を添加した。その後、得られたスラリーを噴霧乾燥した。得られた物質を290℃で3時間、そして425℃で3時間脱窒し、その後、580℃で3時間、空気中で焼した。

50

試料 2. 式 $50\% \text{Ni}_{3.43} \text{Mg}_{2.57} \text{Fe}_{1.50} \text{Rb}_{0.13} \text{Cr}_{0.36} \text{Bi}_{0.60} \text{Ce}_{1.20} \text{Mo}_{12} \text{O}_{48.16} + 50 \text{質量}\% \text{SiO}_2$ の触媒を以下のように調製した。以下の順、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (58.43 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96.15 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (63.56 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (28.05 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.99 g)、 RbNO_3 (1.85 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の 126.91 g) で金属硝酸塩を水 (29.11 g) に約 55℃ で溶解して、混合金属硝酸塩溶液を形成した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (204.29 g) を蒸留水 224.72 g に約 65℃ で溶解した。その後、シリカ (33.5% SiO_2 ゼルの 746.27) を添加し、続いて混合金属硝酸塩溶液を添加した。その後、得られたスラリーを噴霧乾燥した。得られた物質を 290℃ で 3 時間、そして 425℃ で 3 時間脱窒し、その後、580℃ で 3 時間、空気中で焼した。

【0045】

試料 3. 式 $50\% \text{Ni}_{3.89} \text{Mg}_{2.92} \text{Fe}_{1.75} \text{Rb}_{0.19} \text{Cr}_{0.05} \text{Bi}_{0.19} \text{Ce}_{1.22} \text{Mo}_{12} \text{O}_{48.32} + 50 \text{質量}\% \text{SiO}_2$ の触媒を以下のように調製した。以下の順、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (69.29 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (110.82 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (73.29 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9.24 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.91 g)、 RbNO_3 (2.7 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の 132.88 g) で金属硝酸塩を水 (29.69 g) に約 55℃ で溶解して、混合金属硝酸塩溶液を形成した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (207.69 g) を蒸留水 228.45 g に約 65℃ で溶解した。その後、シリカ (33.5% SiO_2 ゼルの 746.27) を添加し、続いて混合金属硝酸塩溶液を添加した。その後、得られたスラリーを噴霧乾燥した。得られた物質を 290℃ で 3 時間、そして 425℃ で 3 時間脱窒し、その後、580℃ で 3 時間、空気中で焼した。

【0046】

試料 4. 式 $50\% \text{Ni}_{3.89} \text{Mg}_{2.92} \text{Fe}_{0.36} \text{Rb}_{0.19} \text{Cr}_{0.05} \text{Bi}_{0.36} \text{Ce}_{2.43} \text{Mo}_{12} \text{O}_{48.92} + 50 \text{質量}\% \text{SiO}_2$ の触媒を以下のように調製した。以下の順、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.69 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (105.13 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (69.52 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16.44 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.81 g)、 RbNO_3 (2.56 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の 252.09 g) で金属硝酸塩を水 (23.24 g) に約 55℃ で溶解して、混合金属硝酸塩溶液を形成した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (197.01 g) を蒸留水 216.72 g に約 65℃ で溶解した。その後、シリカ (33.5% SiO_2 ゼルの 746.27) を添加し、続いて混合金属硝酸塩溶液を添加した。その後、得られたスラリーを噴霧乾燥した。得られた物質を 290℃ で 3 時間、そして 425℃ で 3 時間脱窒し、その後、580℃ で 3 時間、空気中で焼した。

【0047】

(比較触媒)

比較例 A. 式 $50 \text{質量}\% \text{Ni}_{1.81} \text{Mg}_{1.36} \text{Fe}_{2.64} \text{Rb}_{0.13} \text{Cr}_{0.13} \text{Bi}_{1.05} \text{Ce}_{2.11} \text{Mo}_{12} \text{O}_{49.18} + 50 \text{質量}\% \text{SiO}_2$ の触媒を以下のように調製した。以下の順、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (96.57 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47.67 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (31.53 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (46.36 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.63 g)、 RbNO_3 (1.74 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の 209.69 g) で金属硝酸塩を水 (25.39 g) に約 55℃ で溶解して、混合金属硝酸塩溶液を形成した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (192.03 g) を蒸留水 211.23 g に約 65℃ で溶解した。その後、シリカ (33.5% SiO_2 ゼルの 746.27) を添加し、続いて混合金属硝酸塩溶液を添加した。その後、得られたスラリーを噴霧乾燥した。得られた物質を 290℃ で 3 時間、そして 425℃ で 3 時間脱窒し、その後、580℃ で 3 時間、空気中で焼した。

【0048】

米国特許第 7, 071, 140 号の実施例 1 に記載の技術及び手順を使用して、いくつ

かの他の比較触媒を調製した。比較例B～Eの触媒では、クロム、セリウム若しくはルビジウムの1つ又は複数を、製剤から除外した。比較例D及びEでは、それぞれ、セシウム (CsNO_3) 及びカリウム (KNO_3) をルビジウムの代わりとした。

比較例B. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.25} + 50$ 質量% SiO_2 。

比較例C. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.6} + 50$ 質量% SiO_2 。

比較例D. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{K}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4} + 50$ 質量% SiO_2 。

比較例E. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Cs}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4} + 50$ 質量% SiO_2 。 10

比較例F. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mn}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.4} + 50$ 質量% SiO_2 。この触媒は、マンガン、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (51.1% 溶液の32.699 g) を触媒製剤に添加した。

比較例G. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Pd}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.5} + 50$ 質量% SiO_2 。この触媒は、貴金属、パラジウム、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (2.2 g) を触媒製剤に添加した。

比較例H. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.65} + 50$ 質量% SiO_2 。この触媒は、バナジウム、 NH_4VO_3 (5.514 g) を触媒製剤に添加した。 20

【0049】

比較例I. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.15}\text{Cr}_{0.3}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{47.2} + 50$ 質量% SiO_2 。原子ベースで、セリウムのモル量にクロムのモル量を加えたものがビスマスのモル量と等しくなるように、この触媒を調製した。この触媒の作り方は以下の通りである：1000mlのビーカーで、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (72.939 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (145.83 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (51.434 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (21.894 g)、 RbNO_3 (2.219 g)、及び $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の16.496 g) を水に約70℃で溶解した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (212.504 g) を蒸留水310mlに溶解した。この溶液に、水20mlに溶解した CrO_3 (3.009 g) を添加した。その後、シリカ (28.75% SiO_2 ゼルの871.08 g) を添加し、続いて金属硝酸塩を添加した。 30

【0050】

比較例J. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8} + 50$ 質量% SiO_2 。原子ベースで、セリウムの量にクロムの量を加えたものがビスマスの量未満であるように、この触媒を調製した。この触媒の作り方は以下の通りである：1000mlのビーカーで、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (73.642 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (147.236 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (51.93 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (22.105 g)、 RbNO_3 (2.24 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50% 溶液の11.104 g) を水に約70℃で溶解した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (214.553 g) を蒸留水310mlに溶解した。この溶液に、水20mlに溶解した CrO_3 (1.013 g) を添加した。その後、シリカ (28.75% SiO_2 ゼルの871.08 g) を添加し、続いて金属硝酸塩を添加した。 40

【0051】

比較例K. 50質量% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{2.0}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8} + 50$ 質量% SiO_2 。原子ベースで、セリウムの量にクロムの量を加えたものがビスマスの量未満であるように、この触媒を調製した。この触媒の作り方は以下の通りである：1000mlのビーカーで、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (61.264 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (122.488 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (43.201 50

g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (81.732 g)、 RbNO_3 (1.863 g)、 $(\text{NH})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (50%溶液の83.136 g)を水に約70℃で溶解した。セモリブデン酸アンモニウム (AHM) (178.49 g)を蒸留水310mlに溶解した。この溶液に、水20mlに溶解した CrO_3 (0.843 g)を添加した。その後、シリカ (28.75% SiO_2 ゴルの871.08 g)を添加し、続いて金属硝酸塩を添加した。

得られた物質のICP分析を実行し、触媒が上で説明された配合を含んでいたことを確認した。

【0052】

(実施例2－触媒試験)

触媒試料1～4及び比較触媒を40ccの流動床反応器で試験した。プロピレンを反応器に0.06 WWH (すなわち、プロピレンの重量／触媒の重量／時間)の速度で供給した。反応器内部の圧力を10psigで維持した。反応温度は430℃であった。約20時間の安定化期間の後、反応生成物の試料を回収した。反応器流出物を、冷HCl溶液を含有するバブル型スクラバーで回収した。オフガス速度を石鹼膜流量計で測定し、実施の最後にスプリット・カラム・ガス・アナライザーを備えたガスクロマトグラフの助けを借りて、オフガス組成を決定した。回収の実施の最後に、全スクラバー液を蒸留水でおよそ200gmsまで希釈した。2-ブタノンの重み付け量を内部標準として希釈溶液の約50グラムのアリコートで使用した。水素炎イオン化検出器及びCarbowaxカラムを備えたGCで、試料2μlを分析した。遊離HCl過剰をNaOH溶液で滴定することにより、 NH_3 の量を決定した。結果を以下に記載する。

【0053】

10

20

30

40

50

【表 2】

表1

触媒	触媒組成	総 C3 C onv.	AN への Conv	ANに 対す るSel.
試料 1	$\text{Ni}_{3.85}\text{Mg}_{2.89}\text{Fe}_{0.843}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.082}\text{Bi}_{1.35}\text{Ce}_{0.67}\text{Mo}_{12}\text{O}_{47.57}$	99.25	82.06	82.68
試料 2	$\text{Ni}_{3.43}\text{Mg}_{2.57}\text{Fe}_{1.50}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.36}\text{Bi}_{0.60}\text{Ce}_{1.20}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.16}$	98.8	82.9	84
試料 3	$\text{Ni}_{3.89}\text{Mg}_{2.92}\text{Fe}_{1.75}\text{Rb}_{0.19}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.19}\text{Ce}_{1.22}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.32}$	99.2	82.3	82.9
試料 4	$\text{Ni}_{3.89}\text{Mg}_{2.92}\text{Fe}_{0.36}\text{Rb}_{0.19}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.36}\text{Ce}_{2.43}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.92}$	89.9	79.7	80.7
A	$\text{Ni}_{1.81}\text{Mg}_{1.36}\text{Fe}_{2.64}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.13}\text{Bi}_{1.05}\text{Ce}_{2.11}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.18}$	96.8	76.2	78.8
B	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.25}$	99.4	79.3	79.9
C	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.6}$	91.2	75.8	83.1
D	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{K}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4}$	99.7	77.6	77.8
E	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Cs}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4}$	96.8	69.6	72.0
F	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mn}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.4}$	97.3	78.0	78.6
G	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Pd}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.5}$	99.3	78.7	81.4
H	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.65}$	96.4	76.8	79.7
I	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.15}\text{Cr}_{0.3}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{47.2}$	93.5	77.9	83.3
J	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8}$	94.9	74.4	78.5
K	$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{2.0}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8}$	97.7	78.8	80.7

注:

1. 試験触媒組成は、50%触媒酸化物及び50質量% SiO_2 を含有していた。
2. 「総 C3 Conv.」は、パスあたりのプロピレンの全生成物への変換のモルパーセントである。
3. 「ANへのConv.」は、パスあたりのプロピレンのアクリロニトリルへの変換のモルパーセントである。
4. 「ANに対するSel.」は、パーセントで表された、生成されたアクリロニトリルのモル対変換されたプロピレンのモルの比である。

【0054】

(実施例3-X線回折分析)

新しい触媒試料を、受け取ったまま、粉碎せずに分析した。試料粉末をゼロバックグラウンドセルに添加して、XRD分析用の平坦で密に詰まった試料にする。Panalytical Empyreanシリーズ3回折計のための典型的な条件は以下の通りであった:

試料回転

Cu K α 放射線 (波長K α 1 1.5406 Å)

X線発生装置 45KV、40mA

入射ビーム光学:

発散スリット: 固定スリット1/8°

散乱防止スリット: 固定スリット1/2°

回折ビーム光学:

10

20

30

40

50

ソーラースリット：ソーラースリット 0.02 rad

散乱防止スリット：ASスリット 7.5 mm

走査範囲 5° ~ 100°

ステップサイズ 0.013°

総走査時間 4:00 (240分)

【0055】

触媒試料 2 及び比較例 A も、X 線回折ピークについて評価し、本明細書で詳述したようなリートベルト精密化を使用して更に精密化した。結果を以下の表 2 及び 3 で報告する。

「23° : 28°」は、約 23 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強い X 線回折ピーク対約 28 ± 0.3 度の 2θ 角内の最も強い X 線回折ピークの強度比に相当する。

【表 3】

表2

触媒	触媒組成	23° :28°
試料2	Ni _{3.43} Mg _{2.57} Fe _{1.50} Rb _{0.13} Cr _{0.36} Bi _{0.60} Ce _{1.20} Mo ₁₂ O _{48.16}	1.473
A	Ni _{1.81} Mg _{1.36} Fe _{2.64} Rb _{0.13} Cr _{0.13} Bi _{1.05} Ce _{2.11} Mo ₁₂ O _{49.18}	0.548

【0056】

上述の手順に従って、改変 XRD リートベルト精密化を行った。β-MMoO₄ 相 (M = Ni、Mg、Fe) 相、Fe₂(MoO₄)₃ 相、m 相及び t 相に関連するピークを精密化し、灰重石 (m 相 + t 相) : β-MMoO₄ の比を算出した。結果を以下の表 3 で報告する。

【0057】

【表 4】

表3

触媒	触媒組成	β-MMoO ₄ (M = Ni, Mg, Fe)	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	m相	t相	灰重石 (m相 + t相)	灰重石: β-M MoO ₄
試料 1	Ni _{3.85} Mg _{2.89} Fe _{0.843} Rb _{0.13} Cr _{0.082} Bi _{1.35} Ce _{0.67} Mo ₁₂ O _{47.57}	76.1%	6.7%	10.8%	6.4%	17.2%	0.23
試料 2	Ni _{3.43} Mg _{2.57} Fe _{1.50} Rb _{0.13} Cr _{0.36} Bi _{0.60} Ce _{1.20} Mo ₁₂ O _{48.16}	68.7%	28.9%	2.4%	0%	2.4%	0.035
試料 3	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{1.75} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.19} Ce _{1.22} Mo ₁₂ O _{48.32}	76.7%	22.4%	1.0%	0%	1.0%	0.013
試料 4	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{0.36} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.36} Ce _{2.43} Mo ₁₂ O _{48.92}	81.0%	0%	4.0%	15.1%	19.1%	0.24
A	Ni _{1.81} Mg _{1.36} Fe _{2.64} Rb _{0.13} Cr _{0.13} Bi _{1.05} Ce _{2.11} Mo ₁₂ O _{49.18}	29.2%	37.9%	19.9%	13.00%	32.9%	1.13

【0058】

表 3 の触媒試料 2 及び比較例 A のために与えられたものなど、活性相の元素組成から、活性相における Ce の量に基づく m 相の代表的な割合を活性相全体の割合として算出することができる。活性相における Bi の化学量論量が、活性相における Ce の化学量論量よりも大きい場合、m 相の代表的な割合を、全 Ce が m 相内にあり、m 相が式 $Ce_x Bi_{(2-x)} (MoO_4)_3$ により説明されると仮定して算出する場合がある。活性相における Ce の化学量論量が、活性相における Bi の化学量論量よりも大きい場合、m 相の代表的な割合を、式 $Ce_x Bi_{(2-x)} (MoO_4)_3$ 、ここで、 x は $(2 n_{Ce} / (n_{Bi} + n_{Ce}))$ である、を使用して算出する場合がある。既知の活性相組成、種々の成分の既知の原子量、及び上述した適切な m 相式に基づいて、m 相の代表的な質量パーセントを決定することができる。

表 4 に示すように、リートベルト解析により測定された通りの測定された m 相対算出された代表的な m 相の比は、比較例 A と比較して、本発明（試料 2）の触媒組成では非常に小さい。

【 0 0 5 9 】

【表 5】

表4

触媒	活性相における代表的なm相%	リートベルトにより測定されたm相%	測定値:代表値の比
試料2	34.58%	2.40%	0.06940428
A	34.48%	19.90%	0.577146172

【 0 0 6 0 】

典型的に、いくつかの実施形態において、リートベルト解析により決定されたような測定された m 相対算出された代表的な m 相の比は、約 0 . 1 以下、約 0 . 0 9 以下、約 0 . 0 8 以下、約 0 . 0 7 以下、約 0 . 0 6 以下、約 0 . 0 5 以下、約 0 . 0 4 以下、約 0 . 0 3 以下、又は約 0 . 0 2 以下である。

特定の割合でのモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、クロム、少なくとも 1 つの A 群の元素、少なくとも 1 つの B 群の元素、及び任意に少なくとも 1 つの C 群の元素の触媒酸化物の錯体を含むという点で、本発明の触媒組成物は独特である。本明細書に記載の相対的な割合での元素のこの組み合わせは、単一のアンモ酸化触媒製剤ではこれまで利用されていなかった。表 1 で説明されるように、プロピレンのアクリロニトリルへのアンモ酸化では、本発明の触媒は、元素の同様の組み合わせを含む触媒よりも良好な性能を示している。より具体的には、本発明の触媒は、同様の触媒と比較して、プロピレンの高い全体的な変換及びアクリロニトリルに対する高い選択性の組み合わせを示した。

本発明又はその好ましい実施形態の要素を導入する場合、冠詞「1 つの (a)」、「1 つの (an)」、「その (the)」及び「前記 (said)」は、1 つ又は複数の要素があることを意味するものとする。用語「含む (comprising)」、「含む (including)」及び「有する (having)」は、包括的であるものとし、列記された要素以外の追加の要素があり得ることを意味する。

上記を考慮して、本発明のいくつかの目的が達成され、他の有利な結果が得られることが分かるであろう。

【 0 0 6 1 】

前述の説明及び上記の実施形態は、本発明の実施のために典型的であるが、この明細書に照らして、多くの代替案、修正、及び変形が、当業者には明白であることが明らかである。従って、上記の明細書に含まれるすべての事柄は、例示であり、限定の意味ではないと解釈されるべきであり、そのような代替案、修正及び変形はすべて、添付の特許請求の範囲の趣旨及びより広い範囲に包含され、その中に入るものとする。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2023/055203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J23/28	B01J23/18
	B01J23/02	C07C253/26
ADD.	B01J23/10	B01J23/745
		B01J23/26
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 10 780 427 B2 (INEOS EUROPE AG [CH]) 22 September 2020 (2020-09-22) column 29; example 17 column 14, line 57 - column 15, line 31 column 2, lines 12-24 -----	1-27
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 August 2023		Date of mailing of the international search report 23/08/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Campbell, Paul

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/IB2023/055203	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 10780427	B2	22-09-2020	BR 112016027658 A2		15-08-2017
			CN 107073455 A		18-08-2017
			EP 3148691 A1		05-04-2017
			JP 6526062 B2		05-06-2019
			JP 2017517393 A		29-06-2017
			KR 20170015900 A		10-02-2017
			MY 177458 A		16-09-2020
			TW 201600171 A		01-01-2016
			US 2015343427 A1		03-12-2015
			US 2019001310 A1		03-01-2019
			WO 2015183283 A1		03-12-2015

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,D
E,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,S
M,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,
AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,
ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,L
A,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,P
H,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,
UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100179925

弁理士 上出 真紀

(72)発明者 シーリー マイケル ジェイ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60586 ブレインフィールド ブリッジハンプトン ドライヴ 1
401

(72)発明者 リン ショーン エス

アメリカ合衆国 イリノイ州 60565 ネイパーヴィル スプリングサイド ドライヴ 1918

(72)発明者 ジョンソン レイタ エム

アメリカ合衆国 イリノイ州 60510 バタヴィア ケイン レーン 2314

(72)発明者 グスタフェロ ロバート エイ

アメリカ合衆国 イリノイ州 60565 ネイパービル フロック アヴェニュー 547

F ターム (参考) 4G169 AA03 AA08 BA02B BB06A BB06B BC01A BC02A BC03A BC05A BC05B

BC06A BC08A BC09A BC10A BC10B BC12A BC13A BC15A BC20A BC24A BC25A
BC25B BC30A BC32A BC33A BC35A BC36A BC37A BC38A BC43A BC43B BC49A
BC53A BC58A BC58B BC59A BC59B BC61A BC62A BC66A BC66B BC67A BC68A
BC68B BC70A BC71A BC72A BC73A BC74A BC75A CB54 DA07 EA02Y EC27
FB05 FB09 FB15 FB30 FB63 FC08

4H006 AA02 AC54 BA02 BA06 BA08 BA13 BA14 BA19 BA21 BA30

BA55 BC31 BE14 BE30 QN18

4H039 CA70 CL50