

【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】平成22年2月12日(2010.2.12)

【公表番号】特表2009-521316(P2009-521316A)

【公表日】平成21年6月4日(2009.6.4)

【年通号数】公開・登録公報2009-022

【出願番号】特願2008-547537(P2008-547537)

【国際特許分類】

B 01 J 27/199 (2006.01)

C 07 C 57/055 (2006.01)

C 07 C 51/235 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 01 J 27/199 Z

C 07 C 57/055 B

C 07 C 51/235

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成21年12月18日(2009.12.18)

【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】

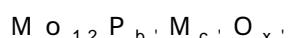
担持または結合ヘテロポリ酸化合物を調製する方法であって、

a) 一般化学式：



ここで、M<sub>0</sub>はモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、C<sub>s</sub>はセシウムであり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.01から2.0であり、xは価数を満たす；の活性ヘテロポリ酸化合物を調製し、

b) 一般化学式：



ここで、M<sub>0</sub>はモリブデンであり、Pはリンであり、Mはセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、Oは酸素であり、b'は0.5から3.5であり、c'は2より大きく、x'は価数を満たす；

の不活性ヘテロポリ酸化合物を調製し、

c) 前記活性ヘテロポリ酸化合物を前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触させて、担持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体を形成し、

d) 前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体をか焼して、担持または結合ヘテロポリ酸触媒を形成する、

各工程を有してなる方法。

【請求項2】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン化合物、バナジウム化合物、リン化合物およびセシウム化合物から調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン化合物、リン化合物およびM化合物から調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物の前記モリブ

デン化合物、前記リン化合物、および前記M化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物の前記モリブデン化合物、前記リン化合物および前記セシウム化合物と同じであっても異なっていてもよく、前記活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、バナジウム、リンおよびセシウムが、個別の化合物から、またはモリブデン、バナジウム、リンおよびセシウムの内の1種類以上を含有する化合物からのものであり、前記不活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、リンおよびMが、個別の化合物から、またはモリブデン、リンおよびMの内の1種類以上を含有する化合物からのものであることを特徴とする請求項1記載の方法。

#### 【請求項3】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物および前記セシウム化合物の溶液を混合することにより調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、前記モリブデン化合物、前記リン化合物および前記M化合物の溶液を混合することにより調製されることを特徴とする請求項2記載の方法。

#### 【請求項4】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、  
a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物および前記セシウム化合物の溶液を混合し、  
b) 固体粒子を沈殿させ、  
c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、  
d) 前記固体粒子を乾燥させる、  
ことにより調製され、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、  
a') 前記モリブデン化合物、前記リン化合物および前記M化合物の溶液を混合し、  
b') 固体粒子を沈殿させ、  
c') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、  
d') 前記固体粒子を乾燥させる、  
ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、該活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子および前記不活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子を混合することにより該不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項3記載の方法。

#### 【請求項5】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、  
a) 前記モリブデン化合物、前記リン化合物および前記M化合物の溶液を混合し、  
b) 固体粒子を沈殿させ、  
c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、  
d) 前記固体粒子を乾燥させる、  
ことにより調製され、  
前記活性ヘテロポリ酸化合物が、  
a') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物および前記不活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の溶液を混合し、  
b') 固体粒子を沈殿させ、  
c') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、  
d') 前記固体粒子を乾燥させる、  
ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項3記載の方法。

#### 【請求項6】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、  
a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物および前記セシウム化合物の溶液を混合し、  
b) 固体粒子を沈殿させ、  
c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d ) 前記固体粒子を乾燥させる、  
ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') 前記モリブデン化合物、前記リン化合物、前記M化合物および前記活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の溶液を混合し、

b ') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、

c ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項7】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ) 前記モリブデン化合物、前記リン化合物および前記M化合物の溶液を混合し、

b ) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') b )の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、および前記セシウム化合物の溶液中に混合し、

b ') 固体粒子を沈殿させ、

c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項8】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物および前記セシウム化合物の溶液を混合し、

b ) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') b )の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記リン化合物、および前記M化合物の溶液中に混合し、

b ') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、

c ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項9】

前記活性ヘテロポリ酸化合物の質量の前記不活性ヘテロポリ酸化合物の質量に対する比が、1:10から10:1の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】

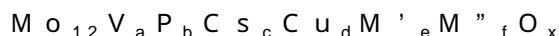
前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体が、約2から約12時間に亘り約350より高い温度でか焼されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記か焼が二段階で行われ、第一段階が約1から約8時間に亘り約350より低い温度で行われ、第二段階が約2から約12時間に亘り約350より高い温度で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が一般化学式：



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Cuは銅であり、M'はビスマスおよび/またはホウ素であり、M

”は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.1から2.0であり、dは0.0から1.5であり、eは0.0から2.0であり、fは0.0から5.0であり、xは価数を満たすものであり、前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、一般化学式



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Cuは銅であり、Pはリンであり、Mはセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、M'はビスマスおよび/またはホウ素であり、M''は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、Oは酸素であり、a'は0.0から5.0であり、b'は0.5から3.5であり、c'は2.0から6.0であり、d'は0.0から1.5であり、e'は0.0から2.0であり、f'は0.0から5.0であり、xは価数を満たすものであることを特徴とする請求項1記載の方法。

#### 【請求項13】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM''の個々の化合物の水溶液またはモリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM''の内の1種類以上を含有する化合物の水溶液を混合することにより調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM''の個々の化合物の水溶液またはモリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM''の内の1種類以上を含有する化合物の水溶液を混合することにより調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM''の前記化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM''の前記化合物と同じであって異なっていてもよいことを特徴とする請求項1\_2記載の方法。

#### 【請求項14】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M''化合物の水溶液を混合し、

b) 固体粒子を沈殿させ、

c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d) 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M''化合物の水溶液を混合し、

b') 固体粒子を沈殿させ、

c') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、該活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子および前記不活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子を混合することにより該不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項1\_3記載の方法。

#### 【請求項15】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M''化合物の水溶液を混合し、

- b ) 固体粒子を沈殿させ、
- c ) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、
- d ) 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物並びに前記不活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の水溶液を混合し、

- b ') 固体粒子を沈殿させ、
- c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、
- d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項1 3記載の方法。

#### 【請求項 1 6】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

- b ) 固体粒子を沈殿させ、
- c ) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、
- d ) 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物並びに前記活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の水溶液を混合し、

- b ') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、
- c ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項1 3記載の方法。

#### 【請求項 1 7】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

- b ) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ') b )の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液中に混合し、

- b ') 固体粒子を沈殿させ、
- c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、
- d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項1 3記載の方法。

#### 【請求項 1 8】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

- a ) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

- b ) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

a' ) b') の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液中に混合し、

b') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、

c') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項1\_3記載の方法。

【請求項19】

前記アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムおよびランタン化合物が、硝酸塩、酸化物、塩化物もしくはそれらの混合物または組合せであることを特徴とする請求項1\_3記載の方法。

【請求項20】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項21】

担持または結合ヘテロポリ酸化合物触媒において、

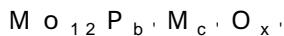
a) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.01から2.0であり、xは価数を満たす；

の活性ヘテロポリ酸化合物、および

b) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Pはリンであり、Mはセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、Oは酸素であり、b'は0.5から3.5であり、c'は2より大きく、x'は価数を満たす；

の不活性ヘテロポリ酸化合物、

を有してなり、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物のための担体またはバインダであることを特徴とする触媒。

【請求項22】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられて担持ヘテロポリ酸触媒前駆体を形成することが、該担持ヘテロポリ酸触媒前駆体をか焼して担持ヘテロポリ酸化合物触媒を形成する前に行われることを特徴とする請求項2\_1記載の触媒。

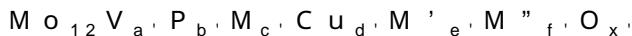
【請求項23】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が一般化学式：



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Cuは銅であり、M'はビスマスおよび/またはホウ素であり、M''は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.1から2.0であり、dは0.0から1.5であり、eは0.0から2.0であり、fは0.0から5.0であり、xは価数を満たすものであり、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、一般化学式



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Cuは銅であり、Pはリンであり、Mはセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、M'はビスマスおよび/またはホウ素であり、M''は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、Oは酸素であり、a'は0.0から5.0であり、b'は0.5から3.5であり、c'は2.0から6.0であり、d'は0.0から1.5であり、e'は0.0から2.0であり、f'は0.0から5.0であり、xは価数を満たすものであることを特徴とする請求項2\_1記載の触媒。

【請求項2\_4】

前記活性ヘテロポリ酸化合物の質量の前記不活性ヘテロポリ酸化合物の質量に対する比が、1:10から10:1の範囲にあることを特徴とする請求項2\_1記載の触媒。

【請求項2\_5】

前記担持または結合ヘテロポリ酸化合物触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項2\_1記載の触媒。

【請求項2\_6】

飽和および/または不飽和アルデヒドを不飽和カルボン酸に転化する方法において、

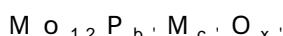
a) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.01から2.0であり、xは価数を満たす；

の活性ヘテロポリ酸化合物、および

b) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Pはリンであり、Mはセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、Oは酸素であり、b'は0.5から3.5であり、c'は2より大きく、x'は価数を満たす；

の不活性ヘテロポリ酸化合物、

を含む担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和および/または不飽和アルデヒドを酸化剤に接触させる工程を有してなり、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物のための担体またはバインダであることを特徴とする方法。

【請求項2\_7】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられて担持ヘテロポリ酸触媒前駆体を形成することが、該担持ヘテロポリ酸触媒前駆体をか焼して担持ヘテロポリ酸触媒を形成する前に行われることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項2\_8】

前記不飽和アルデヒドの濃度が、約1体積%から約20体積%のメタクロレインであることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項2\_9】

前記酸化剤が酸素であることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項3\_0】

前記酸素のアルデヒドに対する量が、モル基準で、化学量論よりも40%少ない量から700%多い量までであることを特徴とする請求項2\_9記載の方法。

【請求項3\_1】

前記アルデヒドがメタクロレインであり、酸素のメタクロレインに対する量がモル比で

約 0 . 3 から 約 4 であることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項 3\_2】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項 3\_3】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和アルデヒドが酸化剤と接触せしめられることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項 3\_4】

前記不飽和アルデヒドがイソブタナールまたはイソブチルアルデヒドであることを特徴とする請求項3\_3記載の方法。

【請求項 3\_5】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和アルデヒドおよび不飽和アルデヒドが酸化剤と接触せしめられることを特徴とする請求項2\_6記載の方法。

【請求項 3\_6】

前記飽和アルデヒドおよび前記不飽和アルデヒドが、約 5 質量 % から 約 9 5 質量 % の比率にあることを特徴とする請求項3\_5記載の方法。