

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-520630

(P2016-520630A)

(43) 公表日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.

**C07C 47/22** (2006.01)  
**C07C 45/35** (2006.01)  
**C07C 57/055** (2006.01)  
**C07C 51/235** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)

F 1

C07C 47/22  
C07C 45/35  
C07C 57/055  
C07C 51/235  
C07C 57/055

D

47/22  
45/35  
47/22  
45/35  
57/055

テーマコード(参考)

4H006  
4H039  
A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-517225 (P2016-517225)  
(86) (22) 出願日 平成26年5月23日 (2014.5.23)  
(85) 翻訳文提出日 平成28年2月3日 (2016.2.3)  
(86) 國際出願番号 PCT/EP2014/060717  
(87) 國際公開番号 WO2014/195157  
(87) 國際公開日 平成26年12月11日 (2014.12.11)  
(31) 優先権主張番号 13170210.2  
(32) 優先日 平成25年6月3日 (2013.6.3)  
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)  
(31) 優先権主張番号 61/830,459  
(32) 優先日 平成25年6月3日 (2013.6.3)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 501073862  
エボニック テグサ ゲーエムベーハー  
E von i k D e g u s s a G m b H  
ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ  
ウザー シュトラーセ 1-11  
R e l l i n g h a u s e r S t r a s  
s e 1-11, D-45128 Es  
sen, Germany  
(74) 代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト  
(74) 代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクロレインの製造法

## (57) 【要約】

本発明は、分子状酸素（例えば、空気）と接触気相酸化し、反応ガスを酸化触媒と接触させてアクロレイン含有ガス混合物を形成させることによって、プロピレンからアクロレインを製造する方法に関し、その際に、前記酸化触媒は、モリブデン、バナジウムおよびタンゲステンから選択された1つ以上の基本成分を含有するかまたは当該基本成分からなる混合酸化物触媒である。準備された反応ガス中には、任意の硫黄成分の形の10質量ppmを上回る硫黄が含有されており、その際に、どんな場合でも、前記の準備された反応ガス中には、任意の硫黄成分の形の5000質量ppm以下の硫黄が含有されておりかつ $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された、5000質量ppm以下の不飽和炭化水素が含有されている。さらに、本発明は、アクロレインを製造するための、一定のプロピレン含有出発物質、例えば“リファイナリーグレード”プロピレンの使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

接触気相酸化により、アクロレインを製造する方法であって、この方法は、次の工程：  
 a) プロピレンおよび分子状酸素を含有する反応ガスを準備する工程、および  
 b) 前記反応ガスを、モリブデン、バナジウムおよびタンゲステンから選択された1つ以上の基本成分を含有するかまたは前記基本成分からなる酸化触媒と接触させてアクロレイン含有ガス混合物を形成させる工程を含む、前記方法において、  
 準備された反応ガス中に任意の硫黄成分の形の10質量ppmを上回る硫黄が含有されており、その際に、いかなる場合でも、準備された反応ガス中には任意の硫黄成分の形の5000質量ppm以下の硫黄と、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された、5000質量ppm以下の不飽和炭化水素が含有されていることを特徴とする、前記方法。

## 【請求項 2】

前記の準備された反応ガス中には、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された、50質量ppmを上回る不飽和炭化水素が含有されていることを特徴とする、請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

前記の準備された反応ガス中には、20質量ppmを上回るが、しかし、1000質量ppm以下の任意の硫黄成分の形の硫黄が含有されていることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

## 【請求項 4】

前記の準備された反応ガス中には、20質量ppmを上回るH<sub>2</sub>Sおよび/またはS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の形の硫黄が含有されている一方で、1000質量ppm以下の任意の硫黄成分の形の硫黄が含有されていることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記の準備された反応ガス中には、100質量ppmを上回るが、しかし、1500質量ppm以下の、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素が含有されていることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記の準備された反応ガス中には、150質量ppmを上回るが、しかし、1300質量ppm以下の、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素が含有されていることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 7】

混合酸化物触媒は、さらに、ビスマス、アンチモン、テルル、錫、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅から選択された、1つ以上の添加剤成分を含有することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記酸化触媒は、一般式(I)の混合酸化物触媒または一般式(I)の異なる混合酸化物触媒の混合物であり、その際に、



C = 鉄、

D = W、Pからの元素の少なくとも1つ、

E = Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srからの元素の少なくとも1つ、

F = Ce、Mn、Cr、Vからの元素の少なくとも1つ、

G = Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Auからの元素の少なくとも1つ、

10

20

30

40

50

H = Si、Al、Ti、Zrからの元素の少なくとも1つ、  
 a = 0 ~ 5 . 0 ,  
 b = 0 . 5 ~ 5 . 0 ,  
 c = 2 ~ 1 5 ,  
 d = 0 . 0 1 ~ 5 . 0 ,  
 e = 0 . 0 0 1 ~ 2 ,  
 f = 0 . 0 0 1 ~ 5 ,  
 g = 0 ~ 1 . 5 ,  
 h = 0 ~ 8 0 0 ,

x = 酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数  
を示すことを特徴とする、請求項7記載の方法。

10

#### 【請求項9】

前記の準備された反応ガスが少なくとも“リファイナリーグレード”プロピレンと空気とを混合することによって製造され、その際に、“リファイナリーグレード”プロピレンは、エタンを0 . 0 5 ~ 2 . 0 質量%含有するか、および/またはプロパンを9 ~ 4 0 質量%含有することによって特徴付けられている、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項10】

アクロレインを製造するための反応ガスの使用において、前記反応ガスが任意の硫黄成分の形の10質量ppmを上回る硫黄を含有し、その際に、いかなる場合でも、前記反応ガスは、任意の硫黄成分の形の5000質量ppm以下の硫黄と、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された、5000質量ppm以下の不飽和炭化水素を含有することを特徴とする、前記使用。

20

#### 【請求項11】

前記反応ガスは、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択された、50質量ppmを上回る不飽和炭化水素を含有する、請求項10記載の使用。

30

#### 【請求項12】

アクリル酸を製造するための、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法により製造されたアクロレイン含有ガス混合物の使用。

30

#### 【請求項13】

前記アクロレイン含有ガス混合物をさらなる分子状酸素と混合し、かつ酸化触媒と接触させてアクリル酸含有ガス混合物を形成させる、請求項12記載の使用。

40

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、分子状酸素（例えば、空気）での接触気相酸化により、アクロレインをプロピレンから製造する方法に関する。さらに、本発明は、アクロレインを製造するための、一定のプロピレン含有出発物質、例えば“リファイナリーグレード”プロピレンの使用に関する。

#### 【0002】

アクロレインは、動物用食物における混合飼料成分として著しい経済的重要性を有する、合成アミノ酸DL-メチオニンおよびそのヒドロキシ類似体DL-2-ヒドロキシ-4-メチルメルカプト酪酸の大工業的製造における中間生成物として使用される。

50

#### 【0003】

化学工業における工業的製造は、可能な限り、適当な不均一系触媒の存在下でのプロパンまたはプロピレンの気相酸化により行なわれる。この部分酸化は、酸化剤としての空気を用いて約300 ~ 400 の範囲内の温度で行なわれ、その際に、例えば、強い発熱反応が塩浴で冷却される管束反応器が使用される。爆発能を有する混合物の形成を回避するために、プロピレンと空気との比較的希釈された混合物だけが（たいてい、さらに水蒸

気の存在下で) 使用される。現在の触媒で達成可能な、アクロレインの収率は、プロピレンに対して約83～90%であり( Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Acrolein and Methacrolein" )、副生成物として、アクリル酸5～10%および一酸化炭素および二酸化炭素3～6%が未反応のプロピレンとともに生じる。

#### 【0004】

前記副生成物とともに、例えば米国特許第6057481号明細書および西ドイツ国特許第1618889号明細書中に記載された、なおさらなる二次成分が公知である。これは、とりわけ、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、有機酸(例えば、酢酸)、ケトンおよび水である。その際に、二次成分の発生は、触媒でのプロピレンの非選択性的反応とともに、使用されたプロピレンの汚染物質に著しく依存する。プロピレンは、“ポリマーグレード”に対して、典型的には99.1%を上回り、“ケミカルグレード”に対して、92～96%の範囲内にあり、かつ“リファイナリーグレード”に対して、50～70%の範囲内にある、プロピレン含量によって区別される3つの品質で一般に得ることができる( Process Economics Program Report 267, “PROPYLENE PRODUCTION”, October 2008 )。その際に、主要な二次成分は、プロパンだけでなくまた前記報告書の第4.9表の記載と同様に、高級飽和炭化水素および高級不飽和炭化水素ならびに硫黄化合物である。

10

#### 【0005】

“リファイナリーグレード”プロピレンは、例えば、クメンまたはイソプロパノールの製造と同様に、ある程度の化学的プロセスに直接に使用されうることが同様に記載されている。しかし、硫黄の濃度は約2ppm以下であるべきであることが述べられている( Process Economics Program Report 267, “PROPYLENE PRODUCTION”, October 2008 中の第3.2表、参照)。このことは、オレフィン系炭化水素流からの硫黄成分の分離がクメン合成における触媒の寿命および効率の増大をもたらすことが記載されている、Wuetal. の米国特許出願公開第2004/0192986号明細書A1と一致する。

20

#### 【0006】

欧洲特許第09595062号明細書B1には、飽和炭化水素、例えばプロパンがアクロレイン(および後に続くアクリル酸)へのプロピレンの反応の際に、触媒との僅かな反応性だけを有しかつそれによって、触媒性能および触媒寿命に僅かな影響だけを発揮することが記載されている。しかし、プロピレン供給原料中の不飽和炭化水素の存在は、危険である。それというのも、前記不飽和炭化水素は、今ここで問題になっている条件下で触媒と反応して副生成物をもたらし、かつ触媒性能を劣化させうるからである。

30

#### 【0007】

さらに、意外なことに、分子状酸素でのプロピレンの接触気相酸化によってアクロレインを製造する場合には、高品質のプロピレンの使用と比較して使用された酸化触媒の性能挙動を本質的に劣化させることなく、より低品質のプロピレンガスに言及しうることが見い出された。アクロレインの収率は、より長い運転時間で硫黄成分を使用する場合に低下することが予想された。それというのも、反応系において硫黄化合物により二次反応が可能になりうるか、または触媒が被毒しかつこうして、アクロレインに対する選択性を減少させるからである。殊に、挙げられた汚染物質なしのプロピレンの使用と比較してプロピレンの転化率およびアクロレインの収率が本質的に劣化することなく、使用されたプロピレンまたはプロピレン含有反応ガスは、硫黄および/または不飽和炭化水素を含有していてよいことが見い出された。

40

#### 【0008】

さらに、“リファイナリーグレード”プロピレン(プロピレン75.48質量%、プロパン24.04質量%、エタン0.28質量%、残分飽和C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>炭化水素および不飽和C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>炭化水素(C<sub>3</sub>およびエタンを除く)、硫黄0.7mg/kg、含水量20mg/kg未満)は、部分酸化のための供給原料ガスとして、分子状酸素の存在下に、ドイツ

50

連邦共和国特許出願公開第102006015710号明細書A1の記載と同様に、混合酸化物触媒上で使用された。硫黄成分を用いる試験と同様に、触媒性能に対する重大な影響は、確認することができなかった。

#### 【0009】

さらに、“リファイナリーグレード”プロピレンを含有するプロパンは、好ましくは、一方で不活性ガスとして（さらなる上記条件下で）使用されることが可能、他方でプロセスに後接続されている熱的後燃焼において燃料ガスとして使用されることが可能、それによって通常、燃焼ガスとして利用されるメタンがその結果として節約されうる。

#### 【0010】

ところで、本発明の対象は、接触気相酸化により、アクロレインを製造する方法であって、その際に、この方法は、次の工程：

- a) プロピレンおよび分子状酸素を含有する反応ガスを準備する工程、および
- b) 前記反応ガスを酸化触媒と接触させてアクロレイン含有ガス混合物を形成させる工程を含み、その際に、前記酸化触媒は、モリブデン、バナジウムおよびタンゲステンから選択された、1つ以上の基本成分を含有するかまたは前記基本成分からなる、前記方法において、

準備された反応ガス中に任意の硫黄成分の形の10質量ppmを上回る硫黄が含有されており、その際に、いかなる場合でも、準備された反応ガス中には任意の硫黄成分の形の5000質量ppm以下の硫黄が含有されておりかつ $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された、5000質量ppm以下の不飽和炭化水素が含有されていることを特徴とする、前記方法である。

#### 【0011】

前記の準備された反応ガス中の硫黄（任意の硫黄成分の形で）の含量は、規格EN 24260（Wickboldによる燃焼）によって測定される。 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素の含量は、規格DIN 51619（ガスクロマトグラフィー）によって測定される。前記規格中の実施規定のそれとは別の変法が挙げられている場合には、上記質量ppmの値は、考えられうるそれとは別の変法の少なくとも1つにより達成されなければならない。

#### 【0012】

本発明による方法は、準備された反応ガス中に、さらに、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された、50質量ppmを上回る不飽和炭化水素が含有されていてよいことも可能にする。

#### 【0013】

$C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素とともに、殊に、エテン、プロパジエン、メチルアセチレン、イソブテン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、ブタジエン、1-ペンテンおよびこれらの混合物が考えられる。

#### 【0014】

本発明による方法によれば、準備された反応ガス中の任意の硫黄成分の形の硫黄の全含量は、20質量ppmを上回ってもよい。しかし、硫黄の全含量は1000質量ppm以下であることが好ましい。

#### 【0015】

本発明による方法は、出発物質中の任意の硫黄成分（ $H_2S$ および/または $SO_2$ を含む）の形の硫黄の全含量が有利に1000質量ppm以下、より有利に500質量ppm以下、特に有利に250質量ppm以下である限り、殊に、準備された反応ガス中の $H_2S$ および/または $SO_2$ の形の硫黄の全含量が20質量ppmを上回ってよいか、または30質量ppmを上回ってよいか、または40質量ppmを上回ってよいことを可能にする。

#### 【0016】

10

20

30

40

50

本発明による方法は、殊に、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素の全含量が、準備された反応ガス中で、100質量ppmを上回ってよいか、または150質量ppmを上回ってもよいか、または200質量ppmを上回ってよいが、しかし、1500質量ppm以下、有利に1300質量ppm以下、より有利に1000質量ppm以下であってよいことも可能にする。

#### 【0017】

本発明による方法の好ましい実施態様には、混合酸化物触媒がさらに、ビスマス、アンチモン、テルル、錫、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅から選択された、1つ以上の添加剤成分を含有することが設けられている。 10

#### 【0018】

本発明の範囲内の特に適当な酸化触媒は、一般式(I)の混合酸化物触媒または一般式(I)のさまざまな混合酸化物触媒の混合物から選択されており、その際に、



C = 鉄、

D = W、Pからの元素の少なくとも1つ、

E = Li、K、Na、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Srからの元素の少なくとも1つ、

F = Ce、Mn、Cr、Vからの元素の少なくとも1つ、

G = Nb、Se、Te、Sm、Gd、La、Y、Pd、Pt、Ru、Ag、Auからの元素の少なくとも1つ、 20

H = Si、Al、Ti、Zrからの元素の少なくとも1つ、

a = 0 ~ 5 . 0、

b = 0 . 5 ~ 5 . 0、

c = 2 ~ 15、

d = 0 . 0 1 ~ 5 . 0、

e = 0 . 0 0 1 ~ 2、

f = 0 . 0 0 1 ~ 5、

g = 0 ~ 1 . 5、

h = 0 ~ 8 0 0、

x = 酸素とは異なる元素の原子価および頻度によって定められる数  
が当てはまる。 30

#### 【0019】

既述したように、本発明による方法の利点は、触媒反応作用による気相酸化によるアクリレインの製造の際に、より低品質のプロピレンガスを用いることができ、その際に、使用された酸化触媒の性能は、高品質のプロピレンの使用と比較して本質的に劣化することがない。このことは、上記の記載と同様に、殊に、 $C_3$ を除いて、硫黄成分および/または不飽和炭化水素( $C_2$  ~  $C_5$ )による汚染にも当てはまる。

#### 【0020】

しかし、本発明による方法は、準備された反応ガスが少なくとも“リファイナリーグレード”プロピレンと空気とを混合することによって製造されることも可能にし、その際に、“リファイナリーグレード”プロピレンは、当該プロピレンがエタンを0 . 0 5 ~ 2 . 0質量%、有利に0 . 1 ~ 1 . 0質量%、さらに有利に0 . 2 ~ 0 . 5質量%含有しあり/またはプロパンを9 ~ 40質量%、有利に10 ~ 35質量%、さらに有利に12 ~ 30質量%、特に有利に15 ~ 25質量%含有する。 40

#### 【0021】

本発明による方法は、有利に、工程b)において、前記反応ガスが反応管に導通されるかまたは同時に複数の束ねられた反応管に導通されるように実施され、その際に、一本の反応管または複数の反応管は、そのつど、少なくとも2メートル、有利に少なくとも2 . 5メートル、特に有利に少なくとも3メートルの長さに対して、酸化触媒で充填されてい 50

る。典型的に、前記反応管には、そのつど、1.5～5メートル、有利に2～4.5メートル、特に有利に2.5～4メートルの長さに対して、酸化触媒が装入されている。その際に、全ての反応管の内径は、1.0～3.5cmの範囲内、有利に1.5～3.3cmの範囲内、特に有利に2.0～3.0cmの範囲内にある。

#### 【0022】

さらに、本発明による方法は、有利に、工程b)において、前記反応ガスが300～500の範囲内、有利に350～450の範囲内、特に有利に370～430の範囲内の温度で、前記反応管に導通されるかまたは複数の束ねられた反応管に導通されるように実施される。前記温度は、一本または複数の反応管を温度調節することによって、例えば一本または複数の反応管を温度調節された熱媒体で包囲することによって調節されうるかまたは一本または複数の反応管を発熱体で直接加熱することによって調節されうる。

10

#### 【0023】

本発明による方法の工程b)は、30分～2000時間の時間に亘って、有利に1～1000時間の範囲内で、特に有利に2～500時間の範囲内で、使用された酸化触媒の性能を本質的に劣化させることなく、運転されうることが判明し；その際に、前記反応ガスが本発明により規定された量の硫黄成分および／または不飽和炭化水素を実際に含有する時間だけが加算される。

#### 【0024】

本発明のさらなる対象は、前記反応ガスが10質量ppmを上回る硫黄を任意の硫黄成分の形で含有することを特徴とする、アクリレインを製造するための反応ガスの使用であり、その際に、そのつど、前記反応ガスは、硫黄を任意の硫黄成分の形で5000質量ppm以下、有利に1000質量ppm以下含有しかつ $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素を500質量ppm以下、有利に1500質量ppm以下含有する。

20

#### 【0025】

また、本発明による使用は、準備された反応ガス中に、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された、50質量ppmを上回る不飽和炭化水素が含有されていてよいことを可能にする。

#### 【0026】

前記反応ガス中の、任意の硫黄成分の形の硫黄および／または $C_2H_4$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された不飽和炭化水素の全含量は、そのつど、20質量ppmを上回っていてもよい。本発明による使用は、殊に、前記反応ガス中の任意の硫黄成分( $H_2S$ および／または $SO_2$ を含めて)の形の硫黄の全含量が5000質量ppm以下、有利に1000質量ppm以下である限り、反応ガス中の $H_2S$ および／または $SO_2$ の形の硫黄の全含量は、10質量ppmを上回ることができるか、または20質量ppmを上回っていてもよいことを可能にする。

30

#### 【0027】

また、本発明のさらなる対象は、アクリル酸を製造するための、上記の方法により製造可能であるアクリレイン含有ガス混合物の使用である。

#### 【0028】

本発明による使用の好ましい実施態様において、アクリル酸の製造は、アクリレイン含有ガス混合物をさらなる分子状酸素と混合し、混合物を酸化触媒と接触させてアクリル酸含有ガス混合物を形成させることを含む。このことは、任意の硫黄成分の形の任意に含まれる硫黄および $C_2H_4$ 、 $C_4H_8$ 、 $C_3H_4$ 、 $C_4H_6$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_5H_8$ およびこれらの混合物からなる群から選択された、任意に含まれる不飽和炭化水素の精製による除去なしに行なうことができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0029】

例

実施例1

50

触媒床 20 m l を有する管式反応器中で、プロピレンの不均一系触媒反応作用による部分酸化を、分子状酸素の存在下で、混合金属酸化物と接触させることにより実施した（その詳細は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第102006015710号明細書A1（実施例1）中に記載）。プロピレンおよび空気とともに、窒素（および任意に蒸気）をさらなる不活性ガスとして供給した。反応器を電気炉によって約360 ℃へ加熱した。前記触媒床内の温度を熱電対により追跡し、その際に、最大温度は、約400 ℃であった。プロセスガスの分析をガスクロマトグラフィーにより実施した。

#### 【0030】

最初に標準条件（＝プロピレン、酸素および不活性ガス、例えば窒素からなる供給原料ガス）下で反応させた。硫黄成分の影響を試験するために、さらに、質量流量計により、不活性ガス（例えば、窒素中のH<sub>2</sub>S）中の硫黄成分の混合物を供給し、かつその際に、同時に標準条件の不活性ガスを段階的に置き換え、その結果、全体積流を一定に保持した。以下、さまざまな触媒運転時間後の結果ならびに硫黄成分のそのつどの質量割合（全ガス流に対する）の結果が記載されている：

#### 【表1】

第1表：H<sub>2</sub>Sの計量供給有り無しのさまざまな運転時間後の触媒性能

運転時間	H <sub>2</sub> Sの質量割合 [34 g/mol]	硫黄の質量割合 [32 g/mol]	不断のH <sub>2</sub> S の計量供給	プロピレンの 転化率	アクロレイン の収率
[時間]	[質量 ppm]	[質量 ppm]	[時間]	[%]	[%]
50	0	0	-	90.1	80.0
135	0	0	-	90.6	80.0
315	220	207	150	91.6	80.1
550	435	409	337	89.9	80.0
810	870	819	260	90.0	80.6
1080	1500	1412	103	91.3	80.9

#### 【0031】

##### 実施例2

21.7 mm の内径を有する 3400 mm の長さの管式反応器中に 2850 mm の触媒層を導入した。反応器を熱媒体で包囲しあつこうして 350 ℃ の均一な温度で保持した。前記反応器にプロピレン（9.3 質量%）、空気（58.3 質量%）、残分不活性ガスからなる反応ガスを装入した。別々の調整区間を介して、最初にSO<sub>2</sub>（純粋物質としておよび/または不活性ガスとの混合物として）を供給した。触媒を装入し、数日間後に初めて、硫黄成分の計量供給とともに定常運転を開始させた。さらに、質量割合を次第に高めた。

#### 【0032】

10

20

30

## 【表2】

第2表：SO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>Sの計量供給有り無しのさまざまな運転時間後の触媒性能

運転時間	SO <sub>2</sub> の質量割合 [64 g/mol]	硫黄の質量割合 [32 g/mol]	不断のSO <sub>2</sub> の計量供給	プロピレンの 転化率	アクロレイン の収率
[時間]	[質量 ppm]	[質量 ppm]	[時間]	[%]	[%]
50	0	0	-	97.6	85.6
150	0	0	-	97.5	85.6
350	0	0	-	97.6	85.4
660	250	125	288	97.4	85.2
1000	1000	500	72	98.3	85.9
1200	2000	1000	120	98.7	85.9
1440	5000	2500	72	97.2	85.3
1670	10000	5000	120	97.5	79.8
再生					
運転時間	SO <sub>2</sub> の質量割合	硫黄の質量割合	不断のSO <sub>2</sub> の計量供給	プロピレンの 転化率	アクロレイン の収率
[時間]	[質量 ppm]	[質量 ppm]	[時間]	[%]	[%]
1800	500	250	72	97.5	85.2
1950	1000	500	72	97.6	84.7

## 【0033】

硫黄成分を計量供給しなかった、触媒運転時間が350時間になるまでの結果（転化率、収率）は、硫黄成分の作用なしの触媒性能を示す。

## 【0034】

第1表および第2表中に記載された運転時間は、全運転時間である。その際に、H<sub>2</sub>SまたはSO<sub>2</sub>の一定の質量割合でのそのつど記載された、H<sub>2</sub>S計量供給またはSO<sub>2</sub>計量供給の時間は、直ぐ次により高いH<sub>2</sub>SまたはSO<sub>2</sub>の質量割合、または直ぐ次により低いH<sub>2</sub>SまたはSO<sub>2</sub>の質量割合でのH<sub>2</sub>S計量供給またはSO<sub>2</sub>計量供給の運転時間の間の時間内に行なわれた時間である。

## 【0035】

例：250質量ppmのSO<sub>2</sub>質量割合での288時間のSO<sub>2</sub>計量供給時間は、350時間の運転時間と1000時間の運転時間との間の区間にあった。前記区間に残りの時間でSO<sub>2</sub>計量供給なしの反応ガスが管式反応器に導通された。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/060717																					
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C45/35 C07C51/235 C07C47/22 C07C57/04 ADD.																							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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, WPI Data																							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) cited in the application claims; examples page 4</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3 January 2002 (2002-01-03) page 9</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">----- EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 October 2008 (2008-10-22)</td> <td style="padding: 2px;">12,13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">example 1</td> <td style="padding: 2px;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">----- US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21 November 1961 (1961-11-21) examples 4,5</td> <td style="padding: 2px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) cited in the application claims; examples page 4	1-11	A	----- WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3 January 2002 (2002-01-03) page 9	1-13	X	----- EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 October 2008 (2008-10-22)	12,13	A	example 1	1-11	X	----- US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21 November 1961 (1961-11-21) examples 4,5	1-4		-----	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) cited in the application claims; examples page 4	1-11																					
A	----- WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3 January 2002 (2002-01-03) page 9	1-13																					
X	----- EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 October 2008 (2008-10-22)	12,13																					
A	example 1	1-11																					
X	----- US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21 November 1961 (1961-11-21) examples 4,5	1-4																					
	-----																						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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  16 July 2014	Date of mailing of the international search report  24/07/2014																						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Österle, Carmen																						

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/060717

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0959062	B1	02-07-2003	BR 9907604 A CN 1235953 A DE 69909181 D1 DE 69909181 T2 EP 0959062 A1 ES 2200437 T3 ID 22580 A IN 192303 A1 KR 19990088258 A MX 9904253 A MY 118167 A SG 81982 A1 TW 546283 B US 6545178 B1		19-09-2000 24-11-1999 07-08-2003 27-05-2004 24-11-1999 01-03-2004 18-11-1999 03-04-2004 27-12-1999 01-09-2000 30-09-2004 24-07-2001 11-08-2003 08-04-2003
WO 0200587	A1	03-01-2002	AT 260232 T AU 6757201 A BR 0111821 A CN 1438986 A DE 10031518 A1 EP 1294672 A1 ES 2217158 T3 JP 4746254 B2 JP 2004501886 A KR 20030014399 A MY 128141 A US 2004015011 A1 WO 0200587 A1		15-03-2004 08-01-2002 17-06-2003 27-08-2003 10-01-2002 26-03-2003 01-11-2004 10-08-2011 22-01-2004 17-02-2003 31-01-2007 22-01-2004 03-01-2002
EP 1981835	A2	22-10-2008	AT 430724 T BR P10707533 A2 CN 101400639 A EP 1981835 A2 ES 2325695 T3 FR 2897059 A1 JP 5097128 B2 JP 2009524630 A KR 20080092429 A MY 139630 A PT 1981835 E US 2009018362 A1 WO 2007090991 A2 ZA 200806644 A		15-05-2009 03-05-2011 01-04-2009 22-10-2008 14-09-2009 10-08-2007 12-12-2012 02-07-2009 15-10-2008 30-10-2009 06-07-2009 15-01-2009 16-08-2007 27-05-2009
US 3009960	A	21-11-1961	NONE		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/060717
---------------------------------------------------

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C45/35 C07C51/235 C07C47/22 C07C57/04 ADD.
-------------------------------------------------------------------------------------------------------

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 959 062 B1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 2. Juli 2003 (2003-07-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Seite 4	1-11
A	----- WO 02/00587 A1 (BASF AG [DE]; KROKOSZINSKI ROLAND [DE]; HAMMON ULRICH [DE]; TODD KEVIN) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 9	1-13
X	----- EP 1 981 835 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22. Oktober 2008 (2008-10-22)	12,13
A	Beispiel 1	1-11
X	----- US 3 009 960 A (SHOTTS ADOLPH C ET AL) 21. November 1961 (1961-11-21) Beispiele 4,5	1-4
	-----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juli 2014	24/07/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Österle, Carmen

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/060717

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0959062 B1 02-07-2003	BR 9907604 A CN 1235953 A DE 69909181 D1 DE 69909181 T2 EP 0959062 A1 ES 2200437 T3 ID 22580 A IN 192303 A1 KR 19990088258 A MX 9904253 A MY 118167 A SG 81982 A1 TW 546283 B US 6545178 B1	19-09-2000 24-11-1999 07-08-2003 27-05-2004 24-11-1999 01-03-2004 18-11-1999 03-04-2004 27-12-1999 01-09-2000 30-09-2004 24-07-2001 11-08-2003 08-04-2003	
WO 0200587 A1 03-01-2002	AT 260232 T AU 6757201 A BR 0111821 A CN 1438986 A DE 10031518 A1 EP 1294672 A1 ES 2217158 T3 JP 4746254 B2 JP 2004501886 A KR 20030014399 A MY 128141 A US 2004015011 A1 WO 0200587 A1	15-03-2004 08-01-2002 17-06-2003 27-08-2003 10-01-2002 26-03-2003 01-11-2004 10-08-2011 22-01-2004 17-02-2003 31-01-2007 22-01-2004 03-01-2002	
EP 1981835 A2 22-10-2008	AT 430724 T BR P10707533 A2 CN 101400639 A EP 1981835 A2 ES 2325695 T3 FR 2897059 A1 JP 5097128 B2 JP 2009524630 A KR 20080092429 A MY 139630 A PT 1981835 E US 2009018362 A1 WO 2007090991 A2 ZA 200806644 A	15-05-2009 03-05-2011 01-04-2009 22-10-2008 14-09-2009 10-08-2007 12-12-2012 02-07-2009 15-10-2008 30-10-2009 06-07-2009 15-01-2009 16-08-2007 27-05-2009	
US 3009960 A 21-11-1961	KEINE		

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 7 C	51/235
	C 0 7 B	61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,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,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 マーティン シュテファン  
シンガポール国 シンガポール カリビアン・アット・ケッペル・ベイ ケッペル・ベイ ドライ  
ブ 3 4 ナンバー 0 4 - 7 4

(72)発明者 ヘルムート ミュラー  
ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ヴァルトズィードルング 9

(72)発明者 フィリップ ロート  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ヘアマン - エーラース - シュトラーセ 1 1 ベー

(72)発明者 クリストフ ヴェックベッカー  
ドイツ連邦共和国 グリュンダウ ブーフベルクシュトラーセ 1 4

(72)発明者 ハラルト ヤーコプ  
ドイツ連邦共和国 ハッセルロート メアホルツァー シュトラーセ 1  
F ターム(参考) 4H006 AA02 AC45 AC46 BA11 BA12 BA13 BA14 BA15 BA19 BA20  
BA21 BA30 BC31 BE30 BQ10 BS10  
4H039 CA62 CC30