

【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 21 年 7 月 16 日 (2009.7.16)

【公表番号】特表 2009-502480 (P2009-502480A)

【公表日】平成 21 年 1 月 29 日 (2009.1.29)

【年通号数】公開・登録公報 2009-004

【出願番号】特願 2008-524056 (P2008-524056)

【国際特許分類】

B 0 1 J 27/199 (2006.01)

B 0 1 J 37/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/03 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

C 0 7 C 51/235 (2006.01)

C 0 7 C 57/055 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 27/199 Z

B 0 1 J 37/04 1 0 2

B 0 1 J 37/08

B 0 1 J 37/03 Z

B 0 1 J 37/02 1 0 1 Z

B 0 1 J 35/10 3 0 1 G

C 0 7 C 51/235

C 0 7 C 57/055 B

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 5 月 26 日 (2009.5.26)

【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】

不飽和および / または飽和アルデヒドを不飽和酸に転化するための、一般化学式：



の組成を有するヘテロポリ酸触媒であって、

ここで、

M I は、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s)、タリウム (T l)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択され、

M I I は、アンチモン (S b)、ホウ素 (B)、タンゲステン (W)、セリウム (C e)、ニオブ (N b)、インジウム (I n)、鉄 (F e)、クロム (C r)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、マンガン (M n)、ヒ素 (A s)、銀 (A g)、亜鉛 (Z n)、鉛 (P b)、スズ (S n)、チタン (T i)、アルミニウム (A l)、ケイ素 (S i)、タンタル (T a)、ゲルマニウム (G e)、ガリウム (G a)、ジルコニウム (Z r)、マグネシウム (M g)、バリウム (B a)、ランタン (L a)、およびそれらの混合物ま

たは組合せからなる群より選択され、

a は、約 0.5 および約 3.5 の間の値を持つ数であり、

b は、0.00 および約 5.0 の間の値を持つ数であり、

c は、0.00 および約 1.5 の間の値を持つ数であり、

d は、0.00 および約 2.0 の間の値を持つ数であり、

e は、0.00 および約 2.5 の間の値を持つ数であり、

f は、0.00 および約 5.0 の間の値を持つ数であり、

g は、化学式 (I) の前記触媒の酸化状態を釣り合わせるための十分な数の酸素原子を表す値を持つ数であり、

有機酸中で調製され、ビスマス成分が存在する場合、該ビスマス成分は、該ビスマス成分を他の成分の溶液と混合するのに先立って、前記有機酸を含む溶液中に溶解されて該ビスマス溶液を形成するものである触媒。

【請求項 2】

前記不飽和および / または飽和アルデヒドが、アクロレイン、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドおよびそれらの混合物または組合せからなる群より選択され、前記不飽和酸が、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

水酸化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、炭酸アンモニウム、約 1 および約 2.4 の間の炭素原子を持つアルカン酸のアンモニウム塩およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択されるアンモニウム含有化合物を効果的な量さらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 4】

前記有機酸の量および前記アンモニウム含有化合物の効果的な量が、前記触媒中に少なくとも 5.7 % の中くらいの気孔を含む気孔サイズ分布を生成するのに十分であることを特徴とする請求項 3 記載の触媒。

【請求項 5】

モリブデンの前記アンモニウム含有化合物に対するモル比が約 1.0 および約 20.0 の間であることを特徴とする請求項 3 記載の触媒。

【請求項 6】

前記有機酸が、1 および約 2.4 の間の炭素原子を持つモノカルボン酸、2 および約 2.4 の間の炭素原子を持つポリカルボン酸、そのヒドロキシル化類似体、またはそれらの混合物または組合せを含むことを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 7】

不飽和および / または飽和アルデヒドを不飽和酸酸に転化するための、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のヘテロポリ酸触媒を調製する方法であって、

12 : a のモル比でモリブデンおよびリンを含む前触媒組成物と、所定の量の有機酸を含む酸組成物とを一緒に混合し、

酸性化された前触媒組成物を沈殿させて、前触媒を形成し、

該前触媒を乾燥させて、乾燥済み前触媒を形成し、

該乾燥済み前触媒をか焼して、ヘテロポリ酸触媒を形成する、

各工程を有してなり、

a が約 0.5 および約 3.5 の間の値を持つ数であり、前記酸組成物中の有機酸の量が、前記前触媒組成物を所望の pH 値まで酸性化させるのに十分である方法。

【請求項 8】

前記前触媒組成物が 12 : a : b のモル比でバナジウム (V) をさらに含み、

b が約 0.01 および約 5.0 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記前触媒組成物および / または前記酸組成物が 12 : a : c のモル比で銅 (Cu) を

さらに含み、

c が 0.0 および約 1.5 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 10】

前記前触媒組成物、前記酸組成物、前記前触媒、および / または前記乾燥済み前触媒が、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、タリウム (Tl)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択された成分を 12 : a : e のモル比でさらに含み、

e が約 0.2 および約 2.5 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

前記前触媒組成物、前記酸組成物、前記前触媒、および / または前記乾燥済み前触媒が、アンチモン (Sb)、ホウ素 (B)、タングステン (W)、セリウム (Ce)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、ヒ素 (As)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、スズ (Sn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、タンタル (Ta)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、ジルコニウム (Zr)、マグネシウム (Mg)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択される成分を 12 : a : f のモル比でさらに含み、

f が 0.0 および約 5.0 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

前記酸組成物が、

12 : a : d のモル比のビスマス (Bi)、

12 : a : b : d のモル比のパナジウム (V)、

12 : a : b : c : d のモル比の銅 (Cu)、

12 : a : b : c : d : e のモル比の、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、タリウム (Tl)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択された第 1 の成分、

12 : a : b : c : d : e : f のモル比の、アンチモン (Sb)、ホウ素 (B)、タングステン (W)、セリウム (Ce)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、ヒ素 (As)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、スズ (Sn)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、タンタル (Ta)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、ジルコニウム (Zr)、マグネシウム (Mg)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択される第 2 の成分、

をさらに含み、

b は、約 0.01 および約 5.0 の間の値を持つ数であり、

c は、約 0.01 および約 1.5 の間の値を持つ数であり、

d は、約 0.01 および約 2.0 の間の値を持つ数であり、

e は、約 0.01 および約 2.5 の間の値を持つ数であり、

f は、約 0.01 および約 5.0 の間の値を持つ数である

ことを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 13】

前記前触媒組成物および / または前記酸組成物が、沈殿物を実質的に含まない溶液であることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【請求項 14】

前記乾燥済み前触媒を浸漬手順にしたがって浸漬する工程をさらに含み、

前記手順が、加熱の際に、揮発性化合物および揮発性化合物を生成する化合物を制御された様式で前記乾燥済み前触媒から逃がせるのに十分であることを特徴とする請求項 7 記

載の方法。

【請求項 1 5】

不飽和および / または飽和アルデヒドを不飽和酸酸に転化するための、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のヘテロポリ酸触媒を調製する方法であって、

1 2 : a のモル比でモリブデンおよびリンを含む第 1 の溶液と、1 2 : a : d のモル比でビスマス (B i) および所定の量の有機酸を含む第 2 の溶液とを混合してスラリーを形成し、

該スラリーを乾燥して、乾燥済み前触媒を形成し、

該乾燥済み前触媒をか焼して、ヘテロポリ酸触媒を形成する、
各工程を有してなり、

a が約 0 . 5 および約 3 . 5 の間の値を持つ数であり、d が約 0 . 0 1 および約 2 . 0 の間の値を持つ数であり、前記有機酸の量が、d モルのビスマスを完全に溶解させるのに十分であることを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

前記第 1 の溶液が 1 2 : a : b : d のモル比でバナジウム (V) をさらに含み、

b が約 0 . 0 1 および約 5 . 0 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 1 5記載の方法。

【請求項 1 7】

前記第 1 の溶液および / または前記第 2 の溶液が 1 2 : a : c : d のモル比で銅 (C u) をさらに含み、

c が 0 . 0 および約 1 . 5 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 1 6記載の方法。

【請求項 1 8】

前記第 1 の溶液、前記第 2 の溶液、前記スラリー、および / または前記乾燥済み前触媒が、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s)、タリウム (T l)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択された第 1 の成分を 1 2 : a : b : c : d : e のモル比でさらに含み、

e が約 0 . 2 および約 2 . 5 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 1 7記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第 1 の溶液、前記第 2 の溶液、前記スラリー、および / または前記乾燥済み前触媒が、アンチモン (S b)、ホウ素 (B)、タングステン (W)、セリウム (C e)、ニオブ (N b)、インジウム (I n)、鉄 (F e)、クロム (C r)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、マンガン (M n)、ヒ素 (A s)、銀 (A g)、亜鉛 (Z n)、鉛 (P b)、スズ (S n)、チタン (T i)、アルミニウム (A l)、ケイ素 (S i)、タンタル (T a)、ゲルマニウム (G e)、ガリウム (G a)、ジルコニウム (Z r)、マグネシウム (M g)、バリウム (B a)、ランタン (L a)、およびそれらの混合物または組合せからなる群より選択される成分を 1 2 : a : b : c : d : e : f のモル比でさらに含み、

f が 0 . 0 および約 5 . 0 の間の値を持つ数であることを特徴とする請求項 1 8記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 1 の溶液および / または前記第 2 の溶液が効果的な量のアンモニウム含有成分をさらに含むことを特徴とする請求 1 5記載の方法。

【請求項 2 1】

前記乾燥済み前触媒を浸漬手順にしたがって浸漬する工程をさらに含み、

前記手順が、加熱の際に、揮発性化合物および揮発性化合物を生成する化合物を制御された様式で前記乾燥済み前触媒から逃がせるのに十分であることを特徴とする請求項 1 5記載の方法。

【請求項 2 2】

不飽和酸を調製する方法であって、

不飽和および／または飽和アルデヒドを、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のヘテロポリ酸触媒と高温で接触させて、対応する不飽和酸を生成する工程を有してなる方法。

【請求項 2 3】

不飽和酸を調製する方法であって、

不飽和および／または飽和アルデヒド前駆体を混合金属酸化物触媒と第 1 の高温で接触させて、対応する不飽和および／または飽和アルデヒドを形成し、

続いて、該不飽和および／または飽和アルデヒドを、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のヘテロポリ酸触媒と第 2 の高温で接触させて、対応する不飽和酸を生成する、各工程を有してなる方法。