

【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28年3月31日(2016.3.31)

【公表番号】特表2015-509843(P2015-509843A)

【公表日】平成27年4月2日(2015.4.2)

【年通号数】公開・登録公報2015-022

【出願番号】特願2014-559883(P2014-559883)

【国際特許分類】

B 01 J	23/888	(2006.01)
C 01 G	53/00	(2006.01)
C 07 C	47/22	(2006.01)
C 07 C	45/35	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)

【F I】

B 01 J	23/888	Z
C 01 G	53/00	A
C 07 C	47/22	B
C 07 C	45/35	
C 07 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成28年2月9日(2016.2.9)

【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)を有する混合金属酸化物を含む、オレフィンの不飽和アルデヒドへの酸化のための触媒であって：

$M_a W_b M_c M'_d M''_e Z_f O_g$ (I)

式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2.3と1.4.0の間の数であり、

bは、0.0と0.4の間の数であり、

cは、2.0と4.0の間の数であり、

dは、5.0と8.0の間の数であり、

eは、0.5と1.5の間の数であり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

gは、式の原子価を完成させる数であり、

前記混合金属酸化物は下記を有し：

1.00を超える、2.00未満のアニオン対カチオンモル(ACM)比、およびM'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに
ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a+b) / (3c+2d+e)$ として規定される、触媒。

【請求項2】

前記触媒は、式(I I)を有し：



式中：

bは、0.2と0.4の間の数であり、

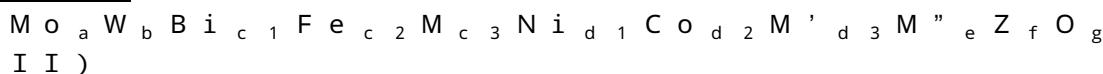
c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

式(I I)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、ならびに

ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2d+e)$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

前記触媒は、式(I I I)を有し：



式中：

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

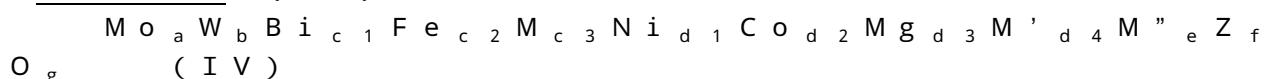
d1、d2およびd3は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

式(I I I)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、ならびに式(I I I)中のNiおよびCoはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに

ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3)+e)$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項4】

前記触媒は、式(I V)を有し：



式中：

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

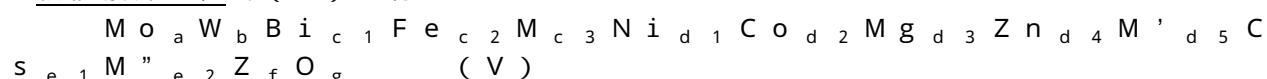
d1、d2、d3およびd4は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

式(I V)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、ならびに式(I V)中のNi、Co、およびMgはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに

ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a+b) / (3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4)+e)$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項5】

前記触媒は、式(V)を有し：



式中：

b は、0.2と0.4の間の数であり、

c₁、c₂およびc₃は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

d₁、d₂、d₃、d₄、およびd₅は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

e₁およびe₂は合計すると0.5と1.5の間の数となり、

式(V)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、式(V)中のNi、Co、MgおよびZnはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに式(V)中のCsはその+1酸化状態にあり、

ACM比は、(2×[Mo]+2×[W])対(3×[M]+2×[M']++[M''])または(2×[Mo]+2×[W])/(3×[M]+2×[M']++[M''])または2(a+b)/(3(c₁+c₂+c₃)+2(d₁+d₂+d₃+d₄+d₅)+(e₁+e₂))として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項6】

前記触媒は、式(VI)を有し：



式中：

b は、0.2と0.4の間の数であり、

c₁、c₂およびc₃は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

d₁、d₂、d₃、d₄、およびd₅は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

e₁およびe₂は合計すると0.5と1.5の間の数となり、

f₁およびf₂は合計すると0.5と1.5の間の数となり、ならびに

式(VI)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、式(VI)中のNi、Co、Mg、およびZnはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに式(VI)中のCsはその+1酸化状態にあり、ならびに

ACM比は、(2×[Mo]+2×[W])対(3×[M]+2×[M']++[M''])または(2×[Mo]+2×[W])/(3×[M]+2×[M']++[M''])または2(a+b)/(3(c₁+c₂+c₃)+2(d₁+d₂+d₃+d₄+d₅)+(e₁+e₂))として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項7】

前記M'対Mモル比は2.00と2.10の間である、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項8】

前記M'対Mモル比は2.06である、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項9】

前記ACM比は1.00を超え、1.80未満である、請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項10】

前記ACM比は1.00を超え、1.60未満である、請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項11】

前記ACM比は1.00を超え、1.40未満である、請求項1～10のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項12】

前記ACM比は1.00を超え、1.20未満である、請求項1～11のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項13】

前記ACM比は、1.06以上、1.20未満である、請求項1～12のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項14】

前記混合金属酸化物はさらに0.4と2.0未満の間の[Mo]_{res}を有する、請求

項1～13のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項15】

[M_o]_{res}は0.9である、請求項1～14のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項16】

さらに1wt%から20wt%のシリカバインダおよび0.1wt%から5wt%の細孔形成剤を含み、wt%は触媒の総重量に基づく、請求項1～15のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項17】

前記混合金属酸化物はさらに、下記条件の1つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ、NiMo(相1)/CoMo混合酸化物相に対応する増強した相対XRDピークを有する、請求項1～16のいずれか一項に記載の触媒。

(1) 1.06以上、1.20未満のACM比、および

(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比

【請求項18】

前記混合金属酸化物は、NiMo(相1)/CoMo混合酸化物相に対応する相対XRDピークの強度が下記条件の1つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ増加することを特徴とする、請求項1～17のいずれか一項に記載の触媒。

(1) 1.06以上、1.20未満のACM比、および

(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比

【請求項19】

オレフィンおよび分子酸素含有ガスを接触させ、請求項1～18のいずれか一項に記載の混合金属酸化物を含む触媒の存在下、不飽和アルデヒドを形成させる工程と、

アルデヒドを含む生成物ストリームを回収する工程と、

を含む、オレフィンのアルデヒドへの気相接触酸化のためのプロセス。

【請求項20】

式(I)を有する混合金属酸化物であって：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、12.3と14.0の間の数であり、

bは、0.0と0.4の間の数であり、

cは、2.0と4.0の間の数であり、

dは、5.0と8.0の間の数であり、

eは、0.5と1.5の間の数であり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

gは、式の原子価を完成させる数であり、

前記混合金属酸化物は下記を有し：

1.00を超える、2.00未満のアニオン対カチオンモル(ACM)比、および

M'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに

ACM比は、 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 対 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $2(a+b) / (3c+2d+e)$ として規定される、混合金属酸化物。