

【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 0 1 J 23/888 (2006.01)

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 7 C 47/22 (2006.01)

C 0 7 C 45/35 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/888 Z

C 0 1 G 53/00 A

C 0 7 C 47/22 B

C 0 7 C 45/35

C 0 7 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

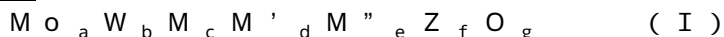
【補正方法】変更

【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：



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 と 1.4 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、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
 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（II）を有し：



式中：

bは、0．2と0．4の間の数であり、

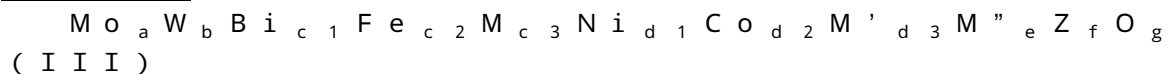
c1、c2およびc3は合計すると2．0と4．0の間の数となり、

式（II）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
 は $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)$ 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（III）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、

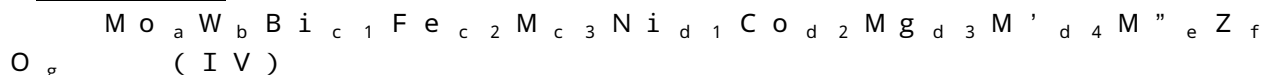
d1、d2およびd3は合計すると5．0と8．0の間の数となり、

式（III）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（III）
)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
 は $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3) + e)$ 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（IV）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、

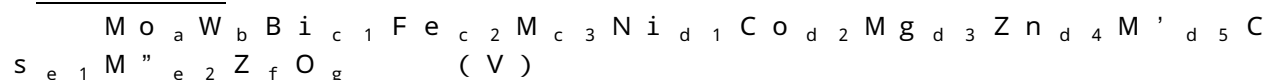
d1、d2、d3およびd4は合計すると5．0と8．0の間の数となり、

式（IV）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（IV）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
 は $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4) + e)$ 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、

c 1、c 2 および c 3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

d 1、d 2、d 3、d 4、および d 5 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、

e 1 および e 2 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、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 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 $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5) + (e_1 + e_2))$) 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：

$$\begin{array}{cccccccccccccccc} Mo & a & W & b & Bi & c_1 & Fe & c_2 & M & c_3 & Ni & d_1 & Co & d_2 & Mg & d_3 & Zn & d_4 & M' & d_5 & C \\ s & e_1 & M'' & e_2 & Sb & f_1 & Z & f_2 & O & g & & & & & & & & & & & \end{array} \quad (VI)$$

式中：

b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、

c 1、c 2 および c 3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

d 1、d 2、d 3、d 4、および d 5 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、

e 1 および e 2 は合計すると 0.5 と 1.5 の間の数となり、

f 1 および f 2 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、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 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 $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5) + (e_1 + e_2))$) 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】

$[Mo]_{res}$ 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 1 wt % から 20 wt % のシリカバインダおよび 0.1 wt % から 5 wt % 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、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、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、混合金属酸化物。