

(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2009-520748

(P2009-520748A)

(43) 公表日 平成21年5月28日(2009.5.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C O 7 C</b> 51/25 (2006.01)		C O 7 C	51/25	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J</b> 23/88 (2006.01)		B O 1 J	23/88 Z	4 H 0 0 6
<b>C O 7 C</b> 57/05 (2006.01)		C O 7 C	57/05	4 H 0 3 9
<b>C O 7 B</b> 61/00 (2006.01)		C O 7 B	61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546370 (P2008-546370)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年12月11日 (2006.12.11)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月25日 (2008.8.25)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/069527		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/074045		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102005062026.4		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山崎 利臣
(31) 優先権主張番号	60/752, 369	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸を形成するためのプロピレンの不均一触媒部分気相酸化の方法

## (57) 【要約】

本発明は、不活性希釈ガスとしてプロパンの存在下においてアクリル酸を形成するためのプロピレンの不均一触媒部分気相酸化方法に関する。前記方法によれば、不純物としてのシクロプロパンが反応ガス開始混合物においてほぼ回避され、未加工のプロピレンがプロピレンの供給源として使用される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分気相酸化の方法であって、第 1 の反応ゾーンにおいて、反応物質としてプロピレンおよび分子酸素と、不活性希釈ガスとして少なくともプロパンとを含み、かつ  $O_2 : C_3H_6$  のモル比が 1 以上で前記分子酸素と前記プロピレンを含む開始反応ガス混合物 1 を、高温の第 1 の反応段階で、まず、活性組成物として  $Mo$ 、 $Fe$  および  $Bi$  を含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 1 の触媒床に通して、前記触媒床を 1 回通過した際のプロピレン変換率が 90 mol % 以上となり、かつアクロレイン形成とアクリル酸副生成物形成を合わせた付随する選択性  $S^{AC}$  が 80 mol % 以上となるようにし、前記第 1 の反応段階を終えた生成物ガス混合物 1 の温度を、適宜、直接冷却により、または間接冷却により、あるいは直接および間接冷却により低下させ、さらに適宜、分子酸素の形態の、または不活性ガスの形態の、あるいは分子酸素および不活性ガスの形態の 2 次ガスを、生成物ガス混合物 1 に添加し、次いで、生成物ガス混合物 1 を、反応物質としてアクロレインおよび分子酸素と、不活性希釈ガスとして少なくともプロパンとを含み、かつ  $O_2 : C_3H_4O$  のモル比が 0.5 以上で前記分子酸素と前記アクロレインを含む開始反応ガス混合物 2 として、高温の第 2 の反応段階で、かつ生成物ガス混合物 2 を形成して、活性組成物として  $Mo$  および  $V$  を含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 2 の触媒床に通して、前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 95 mol % 以上となり、かつ両反応段階にわたって評価された、変換されたプロピレンに基づくアクリル酸形成の選択性  $S^{AA}$  が 70 mol % 以上となるようにする方法において、開始反応混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンのモル量に基づき、3 mol % 以下のシクロプロパンを含み、粗プロピレンをさらに使用して得られることを特徴とする方法。

10

20

## 【請求項 2】

前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 96 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 97 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 98 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 5】

前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 99 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、2 mol % 以下のシクロプロパンを含むことを特徴とする、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】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、1 mol % 以下のシクロプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、0.2 mol % 以下のシクロプロパンを含むことを特徴とする、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 9】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、0.15 mol % 以下のシクロプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 まで

50

のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記触媒床を 1 回通過した際のプロピレン変換率が 92 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒床を 1 回通過した際のプロピレン変換率が 94 mol % 以上であることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、10 mol ppb 以上のシクロプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 13】

開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、50 mol ppb 以上のシクロプロパンを含むことを特徴とする、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 14】

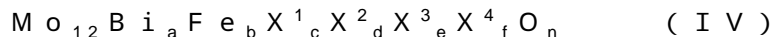
開始反応ガス混合物 1 が、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロパンの量に基づき、1 mol ppm 以上のシクロプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

20

M o、F e および B i を含む前記少なくとも 1 つの多金属酸化物が、以下の一般化学式 I V :

式 ( I V )



[ 式中、

$\text{X}^1$  = ニッケルおよび / またはコバルト、

$\text{X}^2$  = タリウム、アルカリ金属、および / またはアルカリ土類金属、

$\text{X}^3$  = 亜鉛、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、錫、セリウム、鉛、および / またはタングステン、

$\text{X}^4$  = ケイ素、アルミニウム、チタン、および / またはジルコニウム、

30

$a = 0.5 \sim 5$ 、

$b = 0.01 \sim 5$ 、

$c = 0 \sim 10$ 、

$d = 0 \sim 2$ 、

$e = 0 \sim 8$ 、

$f = 0 \sim 10$ 、ならびに、

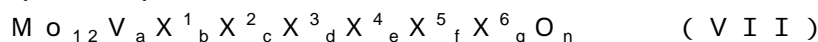
$n$  = 式 I V 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値 ] の 1 つである、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

M o および V を含む前記少なくとも 1 つの多金属酸化物が、以下の一般化学式 V I I :

40

式 ( V I I )



[ 式中、

$\text{X}^1$  = W、Nb、Ta、Cr、および / または Ce、

$\text{X}^2$  = Cu、Ni、Co、Fe、Mn、および / または Zn、

$\text{X}^3$  = Sb および / または Bi、

$\text{X}^4$  = 1 つ以上のアルカリ金属、

$\text{X}^5$  = 1 つ以上のアルカリ土類金属、

$\text{X}^6$  = Si、Al、Ti、および / または Zr、

$a = 1 \sim 6$ 、

50

b = 0 . 2 ~ 4 、

c = 0 . 5 ~ 1 8 、

d = 0 ~ 4 0 、

e = 0 ~ 2 、

f = 0 ~ 4 、

g = 0 ~ 4 0 、 ならびに、

n = 式 V I I 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値 ] の 1 つである、請求項 1 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記少なくとも 1 つの第 1 の触媒床の比体積活性が、開始反応ガス混合物 1 の流れ方向の流路の長さによって少なくとも 1 回増大することを特徴とする、請求項 1 から 1 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 8】

前記少なくとも 1 つの第 2 の触媒床の比体積活性が、開始反応ガス混合物 2 の流れ方向の流路の長さによって少なくとも 1 回増大することを特徴とする、請求項 1 から 1 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記少なくとも 1 つの第 1 の触媒床が、固定床であり、そのプロペン負荷量が、1 2 0 N l / l ・時以上、2 5 0 N l / l ・時以下であることを特徴とする、請求項 1 から 1 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

開始反応ガス混合物 1 が 6 ~ 1 3 体積 % のプロピレンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 1 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 1】

開始反応ガス混合物 1 が 0 体積 % 超 ~ 3 5 体積 % の H<sub>2</sub>O を含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 0 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 2】

開始反応ガス混合物 1 が 0 . 0 1 体積 % 以上のプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 3】

開始反応ガス混合物 1 が 1 体積 % 以上のプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 2 4】

開始反応ガス混合物 1 が 5 体積 % 以上 7 0 体積 % 以下のプロパンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 5】

開始反応ガス混合物 1 が 0 . 0 1 体積 % 以上の C O<sub>2</sub> を含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 6】

開始反応ガス混合物 1 が 1 体積 % 以上の N<sub>2</sub> を含むことを特徴とする、請求項 1 から 2 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 2 7】

前記アクリル酸が、前記凝縮相への変換により、分離ゾーン 1 において生成物ガス混合物 2 から除去されることを特徴とする、請求項 1 から 2 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記アクリル酸が、吸収措置によって生成物ガス混合物 2 から前記凝縮相に変換されることを特徴とする、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記アクリル酸が、凝縮措置によって生成物ガス混合物 2 から前記凝縮相に変換される

50

ことを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】

前記アクリル酸が、吸収および凝縮措置によって生成物ガス混合物 2 から前記凝縮相に変換されることを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 31】

前記使用する吸収剤が水または水溶液であることを特徴とする、請求項 28 または請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記アクリル酸が、分離ゾーン 1 において得られた前記凝縮相から少なくとも 1 つの熱分離方法を使用して分離ゾーン 2 において除去されることを特徴とする、請求項 27 から 31 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 33】

生成物ガス混合物 2 から前記凝縮相へのアクリル酸の変換時に残留する前記残留ガスの少なくとも一部が、前記第 1 および / または前記第 2 の反応段階に再利用されることを特徴とする、請求項 27 から 32 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】

開始反応ガス混合物 1 に含まれる前記プロピレンが、プロパンの部分脱水素化から少なくとも部分的に開始反応ガス混合物 1 に供給されることを特徴とする、請求項 1 から 33 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】

20

開始反応ガス混合物 2 から前記凝縮相へのアクリル酸の変換時に残留する前記残留ガスの少なくとも一部が、プロパンの前記部分脱水素化に再利用されることを特徴とする、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項に記載の方法によって製造されるアクリル酸が重合導入される、ポリマーの製造方法が続くことを特徴とする、請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 37】

請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項に記載の方法によって製造されるアクリル酸がアルコールでエステル化される、アクリルエステルの製造方法が続くことを特徴とする、請求項 1 から 35 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 38】

請求項 37 に記載の方法によって製造されるアクリルエステルが重合導入される、ポリマーの製造方法が続くことを特徴とする、請求項 37 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分気相酸化の方法に関する。本方法では、第 1 の反応ゾーンにおいて、反応物質としてプロピレンおよび分子酸素を、不活性希釈ガスとして少なくともプロパンを含み、かつ  $O_2 : C_3H_6$  のモル比が 1 以上で前記分子酸素と前記プロピレンを含む開始反応ガス混合物 1 を、高温の第 1 の反応段階で、まず、活性組成物として  $Mo$ 、 $Fe$  および  $Bi$  を含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 1 の触媒床に通して、前記触媒床を 1 回通過した際のプロピレン変換率が 90 mol % 以上となり、かつアクロレイン形成とアクリル酸副生成物形成を合わせた付随する選択性  $S^{AC}$  が 80 mol % 以上となるようにし、前記第 1 の反応段階を終えた生成物ガス混合物 1 の温度を、適宜、直接冷却により、または間接冷却により、あるいは直接および間接冷却により低下させ、さらに適宜、分子酸素の形態の、または不活性ガスの形態の、あるいは分子酸素および不活性ガスの形態の 2 次ガスを、生成物ガス混合物 1 に添加し、次いで、生成物ガス混合物 1 を、反応物質としてアクロレインおよび分子酸素を、不活性希釈ガスとして少なくともプロパンを含み、かつ  $O_2 : C_3H_4O$  の

40

50

モル比が 0.5 以上で前記分子酸素と前記アクロレインを含む開始反応ガス混合物 2 として、高温の第 2 の反応段階で、かつ生成物ガス混合物 2 を形成して、活性組成物として Mo および V を含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 2 の触媒床に通して、前記触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換率が 95 mol % 以上となり、かつ両反応段階にわたって評価された、変換されたプロピレンに基づくアクリル酸形成の選択性  $S^{AA}$  が 70 mol % 以上となるようにする。

#### 【0002】

プロピレンの部分酸化生成物として、アクリル酸は、その形態でまたはそのアルキルエステルの形態で、例えば付着剤または超吸水性ポリマーとして適切なポリマーを得るために使用される重要なモノマーである（例えば、国際公開第 WO 03/011804 号、ドイツ特許出願第 DE - A 102 45 585 号、欧州特許出願第 EP - A 1 611 078 号、ドイツ特許出願第 DE - A 10 2005 013 039 号、ドイツ特許出願第 DE - A 10 2005 010 111 号、国際公開第 WO 02/055469 号および国際公開第 WO 03/078378 号を参照）。

10

#### 【0003】

プロピレンの 2 段階不均一触媒部分酸化によるアクリル酸の製造は、既知である（例えば、ドイツ特許出願第 DE - A 102 45 585 号、国際公開第 WO 03/011804 号、ドイツ特許出願第 DE - A 101 31 297 号、国際公開第 WO 01/96270 号を参照）。

20

#### 【0004】

この手順の開始物質として必要となるプロピレンは、通常、粗プロピレンの成分として追加される。化学的に純粋なプロピレンとは対照的に、粗プロピレンは、本文書において、プロピレンのほかに、プロパンおよびシクロプロパン以外（ならびにまた好ましくは水および分子酸素以外）の少なくとも 2 つ（または少なくとも 3 つ、あるいは少なくとも 4 つ）の他の成分（不純物）をも含むプロピレンを意味すると理解されたい。このような有用な不純物は、粗プロピレンを製造する経路に応じて、例えば、エタン、メタン、 $C_4$  炭化水素、アセチレン、エチレン、水、 $O_2$ 、硫黄を含む化合物、塩素を含む化合物、 $CO_2$ 、 $CO$ 、プロパジエン、プロピン、 $C_5$  炭化水素、カルボニル基を含む化合物などである（例えばドイツ特許出願第 DE - A 101 31 297 号を参照）。例えば、粗プロピレンは、不均一触媒部分プロパン脱水素化の生成物ガス混合物である場合もある（例えば、ドイツ特許出願第 DE - A 102 45 582 号および第 DE - A 10 2005 022 798 号を参照）。具体的に、本文書の粗プロパンは、さらに、前記粗プロパンに含まれるプロピレンが、少なくとも 90 mol % の程度まで、アクリル酸への不均一触媒部分酸化をまだ通過していないようなものであるべきである。本発明によれば、粗プロピレンは、上記のほかに、プロパンの不均一触媒部分脱水素化に由来するべきではない（または、このような脱水素化に再利用可能ではない）ことが好ましい。本発明によれば、粗プロピレンは、上記のほかに、プロパンの不均一触媒作用脱水素化にもプロパンの不均一触媒部分オキシ脱水素化にも由来するべきではない（あるいは、このような部分脱水素化に再利用可能ではない）ことが最も好ましい。本発明によれば、粗プロピレンは、少なくとも 90 質量 % の程度まで（または少なくとも 90 体積 % の程度まで）プロピレンを含むことが有利である。より好ましくは、粗プロピレンの上記のプロピレン含有量は、本発明によれば有利には、少なくとも 92 質量 %（もしくは少なくとも 92 体積 %）、または少なくとも 94 質量 %（もしくは少なくとも 94 体積 %）、または少なくとも 95 質量 %（もしくは少なくとも 1 つの 95 体積 %）、または少なくとも 96 質量 %（もしくは少なくとも 96 体積 %）、有利には少なくとも 97 質量 %（もしくは少なくとも 97 体積 %）、好ましくは 98 質量 % 以上（または 98 体積 % 以上）、より好ましくは 99 質量 % 以上（もしくは 99.5 質量 % 以上）（または 99 体積 % 以上（もしくは 99.5 体積 % 以上））である。

30

40

#### 【0005】

また、本発明による方法では、使用される粗プロピレンが、90 質量 % 以上の程度まで

50

のプロピレン、ならびに 97 質量%以上の程度まで（または 98 質量%以上の程度まで、好ましくは 99 質量%以上の程度まで）のプロパンおよびプロピレンからなる場合に、やはり有利である。

【0006】

また、本発明による方法では、使用される粗プロピレンが、94 質量%以上の程度までのプロピレン、ならびに 97 質量%以上の程度まで（または 98 質量%以上の程度まで、好ましくは 99 質量%以上の程度まで）のプロパンおよびプロピレンからなる場合に、やはり好適である。

【0007】

また、本発明の方法では、使用される粗プロピレンが、96 質量%以上の程度まで（より良好には 97 質量%以上の程度まで）のプロピレン、ならびに 98 質量%以上の程度まで（または 99 質量%の程度まで）のプロパンおよびプロピレンからなる場合に、やはり特に好適である。

【0008】

本発明の方法では、使用される粗プロピレンが、99.6 質量%以上の程度までのプロピレン、ならびに 99.7 質量%以上の程度までのプロパンおよびプロピレンからなる場合に、特に非常に好適である。

【0009】

基本的には、粗プロピレンに含まれるすべての不純物を、前記粗プロパンに含まれるプロピレンから除去することが可能である（例えば、ドイツ特許出願第 DE - A 35 21 458 号および第 DE - A 102 45 585 号を参照）。しかし、これは、不純物がプロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分酸化において不活性に作用する場合、必要ではない。後者の特性が含まれる場合、不純物は単に、プロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分酸化中、開始反応ガス混合物において不活性希釈ガスとして作用する（国際公開第 WO 01/96270 号およびドイツ特許出願第 DE - A 33 13573 号を参照）。

【0010】

本文書において、これは、部分酸化の過程で、少なくとも 95 mol% の程度まで、好ましくは少なくとも 97 mol% の程度まで、最も好ましくは 99 mol% 以上の程度まで、それぞれが単独で依然として化学的に不変であるガスをごく一般的に指す。

【0011】

部分酸化の生成物ガス混合物からアクリル酸を除去する際（これは、通常、生成物ガス混合物から凝縮相にアクリル酸を変換することによって実施される）、これらの不活性ガスは、通常、残留ガスとして気相に残留し、したがって、部分酸化の前にプロピレンを除去する場合より比較的簡単な方法で、部分酸化後にアクリル酸標的生成物から除去することができる。上記は、これらの不活性希釈ガスが、このような粗不活性希釈ガスとして部分酸化の開始反応ガス混合物に追加される場合、対応して、他の不活性希釈ガスに含まれる不純物に当てはまる。

【0012】

これまで技術文献では、プロピレンからアクリル酸への部分酸化に関して、プロパンをこのような不活性ガスと見なされてきた。これに関して、アクリル酸を製造するための原料としてのプロピレンをこのような原料としてのプロパンによって置き換えることさえ考えられている。この場合、プロパンは、第 1 の手順において部分的にプロピレンに脱水素化され、第 1 の手順において形成されたプロピレンは、その後、未変換プロパンが含まれる状態で不均一触媒の下でアクリル酸に部分酸化される。通常、結果として得られるこのような開始反応ガス混合物 1 のプロパンは、主要な成分さえ形成する。未変換プロパンを含み、かつ生成物ガス混合物から標的生成物を凝縮する際に残留する残留ガスを脱水素化および/または部分酸化に再利用することにより、プロパンは、このようにして最終的には完全にアクリル酸に変換されることが可能になる（例えば、ドイツ特許出願第 DE - A 02 45 585 号、第 DE - A 10 2005 009 885 号、第 DE - A

10

20

30

40

50

10 2005 010 111号を参照)。無視できる程度の少量のプロパン(その使用量に基づいて0.01質量%の大きさの程度)をプロピオン酸(最小量においてさえ臭いが不快であり、かつまた遊離基のように重合することができないということにより、アクリル酸に対して望ましくない随伴物である)に変換することができるが、このような少量の副生成物の形成は、例えば、開始反応ガス混合物1をプロパン以外の不活性希釈ガス(例えば、 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、希ガス、これらのガスの混合物など)で追加的に希釈することによって打ち消すことができる(例えば、国際公開第WO 01/96270号を参照)。

#### 【0013】

しかし、上述の考察は、粗ガス不純物がプロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分酸化において不活性に作用せず、代わりに大部分がアクリル酸形成の副生成物に変換されてしまう場合には、もはや有効ではない。これは、通常の場合、形成される副生成物が標的生成物の不純物として標的生成物とともに排出できないことに起因する。その代わりに、多くの場合、所望の標的生成物を使用する目的においては、たとえ少量の標的生成物の不純物であっても厄介な影響を及ぼすことから(例えば、アクリル酸を使用して、主に衛生業界の超吸水性材料として使用されるポリアクリル酸ならびに/またはその完全中和および/もしくは部分中和アルカリ金属塩を製造する場合;あるいはアクリル酸を使用してアルキルエステルを製造し、アルカリエステルを使用して、付着剤として適切なポリマーを製造する場合)、標的生成物(または標的生成物を含む凝縮相)から、熱分離工程を使用して、比較的費用がかかりかつ不都合な方法でこれを除去しなければならない(またはその逆の場合も同様)。このような場合は、部分酸化の前に適切なプロピレン不純物を除去することを試みるのが適切であろう。このことは、アクリル酸への不均一触媒部分酸化の過程でアクリル酸とほぼ同じ副生成物に粗ガス不純物に変換される場合に、特に当てはまる。

#### 【0014】

多くの場合は、経済的な実現性から並行手順も使用される。すなわち、粗ガス不純物の一部を、粗ガスの部分酸化の前に除去し、残りの部分は、部分酸化を実施した後に、形成された副生成物として標的生成物から除去する(またはその逆の場合も同様)。残りの部分が十分に少ない場合には、形成された副生成物を、適宜、標的生成物とともに排出することも可能である。可能な除去工程は、具体的には熱分離工程である。

#### 【0015】

熱分離工程とは、互いに異なる少なくとも2つの物質相(例えば、液体と液体、気体と液体、固体と液体、気体と固体など)を生成し、互いに接触させる工程を意味するものとして理解する必要がある。これらの相の間には不均衡が存在するため、これらの相間で熱および質量の移動が生じ、最終的には所望の分離(除去)が行われる。熱分離工程という用語は、物質相の形成には熱の抽出もしくは供給が必要であること、および/または熱エネルギーを抽出もしくは供給することで質量の移動が促進もしくは維持されることを反映している。

#### 【0016】

したがって、熱分離工程とは、蒸留、精留、結晶化、抽出、共沸蒸留、共沸精留、剥離、脱着などである(国際公開第WO 04/063138号も参照)。これらの中では、結晶化熱分解工程が特に資本集約的な工程であると考えられている。

#### 【0017】

驚くべきことに、粗プロピレンにおいて一般的なプロピレンの、ならびに粗プロパンにおいて一般的なプロパンの随伴物であるシクロプロパンは、n-プロパン(さらに添加することなく、本書におけるプロパンは常にn-プロパンを意味する)とは対照的に、冒頭に記載したプロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分酸化の状況において不活性ガスではないことが、現在組織内研究の過程で判明している。触媒(例えばPt)の存在下において100 から200 に加熱する過程で、シクロプロパンはプロピレンに異性化する(例えば、Lehrbuch der Organischen Chemie [T

10

20

30

40

50



extbook of organic chemistry], Beyer・Walter, Hirzel Verlag Stuttgart, page 390, 1991)。しかし、冒頭に記載したプロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分酸化の過程では、シクロプロパンがプロピレンに対して極めて異なる作用を及ぼし、プロピレンのように、ほぼ排他的に反応してアクリル酸を産生することはなく、その代わりに、全く予想外にも、大量かつ驚くほど多量にプロピオン酸を産生する。

【0018】

しかし、これは、熱分離工程においてアクリル酸から除去することが特に困難である（1 パールにおいて、アクリル酸の b.p. : 141、プロピオン酸の b.p. : 141 . 35）。結晶化によってのみ、適切な枯渇係数が達成可能である。したがって、本発明の目的は、プロピレンからアクリル酸への２段階不均一触媒部分酸化の経路により、例えばプロピオン酸が非常に低量のアクリル酸を製造する文脈においてこの驚くべき好機の発見とともに作用することであった。これはまた、上述されたプロピレンへの異性化が、部分酸化に使用する前に粗ガスのシクロプロパンを排除する簡単な手段であるという背景にも矛盾する。基本的には、シクロプロパンは、プロピレンまたはプロパンから、標準的な圧力（1 パール）における沸点が互いに十分に異なることを考慮すれば、精留によって除去することもできる（プロピレン b.p. = -47；プロパン b.p. = -44.5

およびシクロプロパン b.p. = -32.8）。上述された目的およびその解決法は、具体的には、部分酸化の生成物ガス混合物からアクリル酸を除去する際に残留し、かつ部分酸化において不完全に変換されたシクロプロパンを含む残留ガスの少なくとも一部が、対応する開始反応ガス混合物の成分として、部分酸化にサイクルガスとして少なくとも部分的に再利用される場合、連続して動作されるこのようなサイクルガス方法に、開始反応ガス混合物におけるシクロプロパンの堆積が付随することを考慮すれば、特に興味深い。

【0019】

本発明の目的に対する解決法として、プロピレンからアクリル酸への不均一触媒部分気相酸化の方法が判明しており、第 1 の反応ゾーンにおいて、プロピレンおよび分子酸素を反応物質として含み、かつ少なくともプロパンを不活性希釈ガスとして含み、ならびに分子酸素とプロピレンを 1 以上のモル比  $O_2 : C_3H_6$  で含む開始反応ガス混合物 1 が、高温の第 1 の反応段階において、Mo、Fe および Bi を活性組成物として含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 1 の触媒床に通し、それにより、触媒床を 1 回通過した際のプロピレン変換 CP は、90 mol % 以上であり、アクロレイン形成およびアクリル酸副生成物形成の付随する選択性  $S^{AC}$  はともに、80 mol % 以上（好ましくは 85 % 以上、または 90 % 以上）であり、第 1 の反応段階を終えた生成物ガス混合物 1 の温度は、適宜、直接冷却によって、または間接冷却によって、あるいは直接冷却および間接冷却によって低下され、適宜、分子酸素または不活性ガスあるいは分子酸素および不活性ガスの形態の 2 次ガスが、生成物ガス混合物 1 に追加され、次いで、生成物ガス混合物 1 は、アクロレインおよび分子酸素を反応物質として含み、かつ少なくともプロパンを不活性希釈ガスとして含み、ならびに分子酸素とアクロレインを 0.5 以上のモル比  $O_2 : C_3H_4O$  で含む開始反応ガス混合物 2 として、高温の第 2 の反応段階において、かつ生成物ガス混合物 2 を形成して、Mo および V を活性組成物として含む少なくとも 1 つの多金属酸化物を触媒が有する少なくとも 1 つの第 2 の触媒床に通し、それにより、触媒床を 1 回通過した際のアクロレイン変換 CA は、95 mol % 以上であり、両反応段階にわたって評価されたアクリル酸形成の選択性  $S^{AA}$  は、変換されたプロピレンに基づき、70 mol % 以上（好ましくは、75 % 以上、または 80 % 以上）であり、開始反応ガス混合物 1 は、前記開始反応ガス混合物 1 に含まれるプロピレンのモル量に基づき、3 mol % 以下のシクロプロパンを含み、粗プロピレンを追加的に使用することにより得られた。

【0020】

本発明による方法は、CA が 96 mol % 以上、または 97 mol % 以上、または 98

mol %以上、または98.5 mol %以上、または99 mol %以上、または99.5 mol %以上、または99.8 mol %以上であるように動作される場合に、特に重要である。上記は、第1の反応段階が、同時に、CPが91 mol %以上、または92 mol %以上、または93 mol %以上、または94 mol %以上、または95 mol %以上、または96 mol %以上、または97 mol %以上、または98 mol %以上、または99 mol %以上であるように動作される場合に、特に当てはまる。これは、上記の変換によって生じ（変換は、反応ガス混合物が触媒床を1回通過することに常に関する）、同じ触媒システムが、特定の反応段階の反応温度が高いレベルにおいて選択される場合に、通常達成される。しかし、高温は、シクロプロパンからプロピオン酸への変換にも特に好適である。

10

#### 【0021】

本発明による方法は、開始反応ガス混合物1におけるシクロプロパンの含有量が、前記開始反応ガス混合物1に含まれるプロパンに基づき、2.5 mol %以下、より良好には2 mol %以下、好ましくは1.5 mol %以下、より良好には1 mol %以下、より好ましくは0.75 mol %以下、より良好には0.5 mol %以下、さらにより良好には0.25 mol %以下または0.2 mol %以下、より有利には0.17 mol %以下、または0.15 mol %以下、または0.1 mol %以下である場合に、特に有利に展開される。開始反応ガス混合物1におけるシクロプロパンの含有量は、無視できるほどであることが最適である。しかし、反応に好都合であるように、しばしば、開始反応ガス混合物に含まれるプロパンに基づき、10 mol ppb以上、または50 mol ppb以上、または100 mol ppb以上、または1 mol ppm以上、または10 mol ppm以上などである。

20

#### 【0022】

したがって、本発明による方法は、開始反応ガス混合物1のシクロプロパン含有量が、前記開始反応ガス混合物1に含まれるプロパンに基づき、10~8000 mol ppm、または10~5000 mol ppm、または100~3000 mol ppm、または200~2500 mol ppm、または300~2000 mol ppm、または400 mol ppmもしくは500~1500 mol ppm、または750~1250 mol ppmであるものでもある。

30

#### 【0023】

さもなくば、本発明による方法は、プロピレンからアクリル酸への2段階不均一触媒部分気相酸化について本質的に既知の方法と同様に実施されることが可能である（例えば、国際公開第WO 01/36364号を参照）。

#### 【0024】

例えば、触媒床は、固定床または流動床とすることが可能である。本発明によれば、両反応段階において固定触媒床を使用することが好ましい。

#### 【0025】

本書において、（固定）触媒床に開始反応ガス混合物を充填することとは、1時間に1リットルの（固定）触媒床に通す、標準的なリットルで表した開始反応ガス混合物の量（= N1；適切な量の開始反応ガス混合物が標準条件（25℃、1バール）下で占める、リットルで表した体積）を意味するものとして理解されたい。しかし、（固定）触媒床の充填はまた、開始反応ガス混合物の成分のみに基づく場合もある。その場合は、特定の開始反応ガス混合物の成分として1時間に1リットルの（固定）触媒床に通す、N1/1・時で表したこの成分の量となる。

40

#### 【0026】

本発明に基づき本発明の開始反応ガス混合物1を使用して実施するプロピレンからアクリル酸への2段階不均一触媒部分酸化は、具体的には、欧州特許出願第EP-A 700 714号（第1の反応段階；本出願に記載の通りに実施するが、管束反応器における塩浴および開始反応ガス混合物の対応する対向流様式でも実施）、欧州特許出願第EP-A 700 089 3号（第2の反応段階；本出願に記載の通りに実施するが、対応する対

50

向流様式でも実施)、国際公開第WO 04/085 369号(特に本出願は、本書の一構成要素であるとされる)(2段階方法として)、国際公開第WO 04/085 363号、ドイツ特許出願第DE-A 103 13 212号(第1の反応段階)、欧州特許出願第EP-A 1 159 248号(2段階方法として)、欧州特許出願第EP-A 1 159 246号(第2の反応段階)、欧州特許出願第EP-A 1 159 247号(2段階方法として)、ドイツ特許出願第DE-A 199 48 248号(2段階方法として)、ドイツ特許出願第DE-A 101 01 695号(2段階)、国際公開第WO 04/085 368号(2段階方法として)、ドイツ特許出願第DE-A 10 2004 021 764号(2段階)、国際公開第WO 04/085 362号(第1の反応段階)、国際公開第WO 04/085 370号(第2の反応段階)、国際公開第WO 04/085 365号(第2の反応段階)、国際公開第WO 04/085 367号(2段階)、欧州特許出願第EP-A 990 636号、欧州特許出願第EP-A 1 007 007号、および欧州特許出願第EP-A 1 106 598号に記載の通り、実施される場合がある。

10

20

30

40

50

#### 【0027】

このことは、これらの文献に含まれるすべての実施例に特に当てはまる。これらの実施例は、これらの文献に記載の通りに実施される場合があるが、但し、第1の反応段階に使用される開始反応ガス混合物が本発明の開始反応ガス混合物1である点が異なる。残りのパラメータに関しては、記載した文献の実施例と同じ手順となる(特に、固定触媒床および固定触媒床の反応物充填に関して)。本発明による方法において2つの反応段階間で2次分子酸素が供給される場合は、本発明に基づき空気の形態で実施するのが好ましい。しかし、純粋な分子酸素、あるいは分子酸素と不活性ガスの別の混合物の形態で実施することもできる。本発明によれば、2次酸素は、生成物ガス混合物2が未変換の分子酸素を含むような量で供給されるのが有利である。しかし、プロセス全体に必要な分子酸素の量が、すでに開始反応ガス混合物1に添加されている場合もある。一般的に、開始反応ガス混合物1に含まれる分子酸素とこの混合物に含まれるプロピレンのモル比は、1以上3以下である。

#### 【0028】

本発明に基づき必要とされる元素を含み、かつ2つの反応段階の内の特定の反応段階に適切である多金属酸化物触媒は、すでに何度も記載されており、当業者には周知である。例えば、欧州特許出願第EP-A 253 409号は、5ページにおいて、対応する米国特許について言及している。特定の酸化段階(反応段階)に適切な触媒については、ドイツ特許出願第DE-A 4 431 957号、第DE-A 10 2004 025 445号、および第DE-A 4 431 949号にも開示されている。これは、上述の2つの従来技術の文献の一般化学式Iに記載のものに特に当てはまる。特定の酸化段階(反応段階)に有用な触媒については、ドイツ特許出願第DE-A 103 25 488号、第DE-A 103 25 487号、第DE-A 103 53 954号、第DE-A 103 44 149号、第DE-A 103 51 269号、第DE-A 103 50 812号、および第DE-A 103 50 822号に開示されている。

#### 【0029】

第1の反応段階において本発明による方法のためのMo、BiおよびFeを含む可能な多金属酸化物組成物はまた、ドイツ特許出願第DE-A 199 55 176号の一般化学式Iの多金属酸化物活性組成物、ドイツ特許出願第DE-A 199 48 523号の一般化学式Iの多金属酸化物活性組成物、ドイツ特許出願第DE-A 101 01 695号の一般化学式I、IIおよびIIIの多金属酸化物活性組成物、ドイツ特許出願第DE-A 199 48 248号の一般化学式I、IIおよびIIIの多金属酸化物活性組成物、ならびにドイツ特許出願第DE-A 199 55 168号の一般化学式I、IIおよびIIIの多金属酸化物活性組成物でもあり、また、欧州特許出願第EP-A 700 714号に記載した多金属酸化物活性組成物でもある。

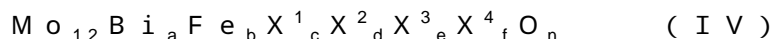
## 【 0 0 3 0 】

2005年8月29日付のResearch Disclosure No. 497012、ドイツ特許出願第DE-A 100 46 957号、ドイツ特許出願第DE-A 100 63 162号、ドイツ登録特許第DE-C 3 338 380号、ドイツ特許出願第DE-A 199 02 562号、欧州特許出願第EP-A 15 565号、ドイツ登録特許第DE-C 2 380 765号、欧州特許出願第EP-A 8 074 65号、欧州特許出願第EP-A 279 374号、ドイツ特許出願第DE-A 330 00 44号、欧州特許出願第EP-A 575 897号、米国特許出願第US-A 4 438 217号、ドイツ特許出願第DE-A 19855913号、国際公開第WO 98/24746号、ドイツ特許出願第DE-A 197 46 210号（一般化学式IIのもの）、日本特許出願第JP-A 91/294 239号、欧州特許出願第EP-A 293 224号、および欧州特許出願第EP-A 700 714号に開示された、Mo、BiおよびFeを含む多金属酸化物触媒も、本発明による方法の第1の反応段階に適切である。このことは、これらの文献の例示的实施形態に特に当てはまり、これらの中でも、欧州特許出願第EP-A 15 565号、欧州特許出願第EP-A 575 897号、ドイツ特許出願第DE-A 197 46 210号、およびドイツ特許出願第DE-A 198 55 913号のものが特に好ましい。この意味では、欧州特許出願第EP-A 15 565号の実施例1cによる触媒のほか、対応する方法で製造されるが、活性組成物が組成物 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_{1.6}\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ を有する触媒に、特に重点が置かれている。また、形状5mm×3mm×2mm（外径×高さ×内径）の無担持中空シリンダー触媒として、ドイツ特許出願第DE-A 198 55 913号（化学量論： $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$ ）の通し番号3を有する実施例、ならびにドイツ特許出願第DE-A 197 46 210号の実施例1に記載の無担持多金属酸化物II触媒にも重点が置かれている。また、米国特許出願第US-A 4 438 217号の多金属酸化物触媒も取り上げる必要がある。後者は、これらの中空シリンダーが、5.5mm×3mm×3.5mm、または5mm×2mm×2mm、または5mm×3mm×2mm、または6mm3mm×3mm、または7mm×3mm×4mm（それぞれ、外径×高さ×内径）の形状を有する場合に、特に当てはまる。この意味での更なる可能な触媒の形状には、押出物がある（例えば、長さ7.7mmおよび直径7mm、または長さ6.4mmおよび直径5.7mm）。

## 【 0 0 3 1 】

Mo、FeおよびBiを含み、これらの存在下にて、第1の反応段階のシクロプロパンが望ましくない副反応の影響を特に受けやすく、そのためこれらを使用する場合に、本発明の手順が特に適切である、多くの多金属酸化物活性組成物は、以下の一般化学式IVにより包含することができる：

式（IV）



[ 式中、変数はそれぞれ以下のように定義される：

- $\text{X}^1$  = ニッケルおよび / またはコバルト、
- $\text{X}^2$  = タリウム、アルカリ金属、および / またはアルカリ土類金属、
- $\text{X}^3$  = 亜鉛、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、錫、セリウム、鉛、および / またはタングステン、
- $\text{X}^4$  = ケイ素、アルミニウム、チタニウム、および / またはジルコニウム、
- $a = 0.5 \sim 5$ 、
- $b = 0.01 \sim 5$ 、好ましくは  $2 \sim 4$ 、
- $c = 0 \sim 10$ 、好ましくは  $3 \sim 10$ 、
- $d = 0 \sim 2$ 、好ましくは  $0.02 \sim 2$ 、
- $e = 0 \sim 8$ 、好ましくは  $0 \sim 5$ 、
- $f = 0 \sim 10$ 、ならびに、

10

20

30

40

50

$n$  = 式 I V 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値]。

【 0 0 3 2 】

上記は、これらの触媒が本質的に既知の方法で得られ（例えば、ドイツ特許出願第 D E - A 4 0 2 3 2 3 9 号を参照）、かつ本発明に基づき使用される、例えば、球、環または円筒になるように実質的に成形される、あるいはコーティングされた触媒、すなわち、活性組成物でコーティングされた予備成形の不活性担持体の形態で使用されるを与えるように場合に、特に当てはまる。但し、この説明は、これらの触媒が第 1 の反応段階の触媒として粉末の形態で使用される（例えば、流動床反応器で）場合にも当てはまること  
10

【 0 0 3 3 】

基本的に、一般化学式 I V の活性組成物は一般的に、その元素成分の適切な供給源から、化学量論的に対応する組成物を有する極めて均質な、好ましくは微粒子化した乾燥混合物を得て、これを 3 5 0 ~ 6 5 0 の温度にてか焼することにより、簡単に製造することができる。か焼は、不活性ガス下において、または空気（不活性ガスと酸素の混合物）などの酸化大気下において、および還元大気（例えば、不活性ガス、 $NH_3$ 、 $CO$ 、および / または  $H_2$  の混合物）下において、行われる場合がある。か焼時間は、数分から数時間であってよく、通常は温度とともに減少する。多金属酸化物活性組成物 I V の元素成分の有用な供給源は、すでに酸化物である化合物、および / または少なくとも酸素の存在下において加熱により酸化物に変換することができる化合物である。  
20

【 0 0 3 4 】

酸化物のほかに、このような有用な開始混合物には、特に、ハロゲン化物、窒化物、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン錯体、アンモニウム塩、および / または水酸化物が含まれる（気体として放出される化合物が得られるように分解するか、または遅くとも後のか焼時に分解することができる、 $NH_4OH$ 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 $NH_4NO_3$ 、 $NH_4CHO_2$ 、 $CH_3COOH$ 、 $NH_4CH_3CO_2$ 、および / またはシュウ酸アンモニウムなどの化合物は、均質乾燥混合物にさらに組み込むことができる）。

【 0 0 3 5 】

多金属酸化物活性組成物 I V を製造するための開始混合物は、乾燥形態または湿潤形態で均質混合することができる。これらを乾燥形態で混合する場合、開始混合物は、微粉として適切に使用され、混合および場合により圧縮後にか焼される。しかし、湿潤形態での均質混合が好ましい。通常、開始混合物は、水溶液および / または懸濁液の形態で互いに混合される。特に均質な乾燥混合物は、開始材料が主に溶解形態の元素成分の供給源である場合に、記載した混合工程で得られる。使用する溶媒は水であるのが好ましい。その後、得られた水性組成物は乾燥させ、乾燥工程は、1 0 0 ~ 1 5 0 の出口温度にて水性混合物を噴霧乾燥させることにより行うのが好ましい。  
30

【 0 0 3 6 】

一般化学式 I V の多金属酸化物活性組成物は、粉末形態でか、あるいは特定の触媒形状に成形されて、本発明による方法の第 1 の反応段階に使用される場合があり、成形は、最後のか焼の前または後に行われる場合がある。例えば、無担持触媒は、補助剤（例えば潤滑剤および / または成形補助剤としてのグラファイトまたはステアリン酸）ならびに強化剤（ガラスのマイクロファイバー、アスベスト、炭化ケイ素、またはチタン酸カリウムなど）を適宜追加して、所望の触媒形状に圧縮（例えば、タブレット化または押出加工）することにより、活性組成物あるいはその未か焼および / または部分か焼先駆物質組成物から製造することができる。グラファイトの代わりに、ドイツ特許出願第 D E - A 1 0 2 0 0 5 0 3 7 6 7 8 号で推奨されるように、成形の補助剤として六方窒化ホウ素を使用することも可能である。適切な無担持触媒の形状の例には、2 ~ 1 0 mm の外径および長さを有する中実シリンダーまたは中空シリンダーが含まれる。中空シリンダーの場合、1 ~ 3 mm の壁厚が有利である。無担持触媒は、当然ながら、球体の形状を有してもよく、球体の直径は 2 ~ 1 0 mm であってよい。  
40

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

本発明に基づき特に適切な中空シリンダーの形状は、特に無支持触媒の場合、5 mm × 3 mm × 2 mm（外径 × 長さ × 内径）である。

#### 【0038】

本発明に基づき適切な粉状活性組成物、あるいは未か焼および／または部分か焼の粉状先駆物質組成物は、当然ながら、予備成形された不活性触媒担持体に適用することによって成形される場合もある。コーティングされた触媒を生成するための担持体のコーティングは一般的に、例えばドイツ特許出願第DE-A 2 909 671号、欧州特許出願第EP-A 2 93 859号、または欧州特許出願第EP-A 714 700号に開示される通り、適切な回転式容器で実施される。担持体をコーティングするために、適用する粉末組成物は、適切に湿潤させ、例えば高温の空気により適用後に再び乾燥させる。担持体に適用する粉末組成物のコーティング厚は、多くの場合、10～1000 μmの範囲内、好ましくは50～500 μmの範囲内、より好ましくは150～250 μmの範囲内において選択される。

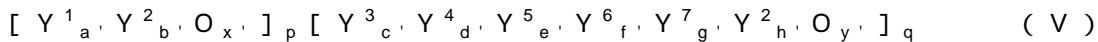
#### 【0039】

有用な担持体材料には、典型的な多孔質または無孔質のアルミニウム酸化物、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、あるいはケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩がある。これらは一般的に、本発明による方法が基盤とする標的反応に対してほぼ不活性に作用する。担持体は、規則的なまたは不規則な形状を有することができるが、球または中空シリンダーなど、明確な表面粗さを有する規則的に成形された担持体が好ましい。本発明によれば、直径が1～10 mmまたは8 mm、好ましくは4～5 mmである、ステアタイト製のほぼ無孔質の、表面の粗い球状担持体を使用するのが適切である。しかし、本発明によれば、長さが2～10 mmで、外径が4～10 mmであるシリンダーを担持体として使用するのも適切である。また、環状の担持体である場合、壁厚は、通常1～4 mmである。本発明に基づき使用する環状担持体は、2～6 mmの長さ、4～8 mmの外径、および1～2 mmの壁厚を有する。また、本発明によれば、7 mm × 3 mm × 4 mm（外径 × 長さ × 内径）の形状のリングも担持体として適切である。担持体の表面に適用する触媒活性酸化物組成物の粉末度は、当然ながら、所望のコーティング厚に調節される（欧州特許出願第EP-A 714 700号を参照）。

#### 【0040】

本発明に基づきプロピレンからアクロレインへの手順に適切な多金属酸化物組成物はまた、以下の一般化学式Vの組成物であって：

式（V）



[式中、変数はそれぞれ以下のように定義される：

$Y^1$  = ビスマスのみ、あるいはビスマスおよびテリウム、アンチモン、錫および銅の元素の少なくとも1つ、

$Y^2$  = モリブデン、またはタングステン、またはモリブデンおよびタングステン、

$Y^3$  = アルカリ金属、タリウム、および／またはサマリウム、

$Y^4$  = アルカリ土類金属、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、錫、カドミウム、および／または水銀、

$Y^5$  = 鉄、あるいは鉄ならびにクロミウムおよびセリウムの元素の少なくとも1つ、

$Y^6$  = リン、ヒ素、ホウ素、および／またはアンチモン、

$Y^7$  = 希土類金属、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、レニウム、ルーテニウム、ロジウム、銀、金、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、トリウム、および／またはウラニウム、

$a' = 0, 01 \sim 8$ 、

$b' = 0, 1 \sim 30$ 、

$c' = 0 \sim 4$ 、

$d' = 0 \sim 20$ 、

10

20

30

40

50

$e' > 0 \sim 20$ 、

$f' = 0 \sim 6$ 、

$g' = 0 \sim 15$ 、

$h' = 8 \sim 16$ 、

$x', y' =$  式 V 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値、

$p, q = p/q$  比が  $0.1 \sim 10$  である数値]、

局所的環境とは異なる組成物のために局所的環境から分界される化学組成物  $Y^1_{a'} \cdot Y^2_{b'} \cdot O_{x'}$  の 3 次元領域を含み、その最大直径（領域の中心を通り、かつ領域の表面（境界）上の 2 つの点を結ぶ最長の直線）が、 $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、多くの場合は  $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、または  $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  もしくは  $25 \mu\text{m}$  である、

10

組成物でもある。

【0041】

本発明に基づき特に有利な多金属酸化物組成物 V は、 $Y^1$  がビスマスのみであるものである。

【0042】

これらの中では、結果として以下の一般化学式 VI のものが好ましく：

式 (VI)

$[Bi_{a'}Z^2_{b'}O_{x'}]_p[Z^2_{12}Z^3_{c'}Z^4_{d'}Fe_{e'}Z^5_{f'}Z^6_{g'}Z^7_{h'}O_{y'}]_q$  (VI)

[ 式中、変数はそれぞれ以下のように定義される：

$Z^2 =$  モリブデン、またはタングステン、またはモリブデンおよびタングステン、

20

$Z^3 =$  ニッケルおよび / またはコバルト、

$Z^4 =$  タリウム、アルカリ金属、および / またはアルカリ土類金属、

$Z^5 =$  リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、錫、セリウム、および / または鉛、

$Z^6 =$  ケイ素、アルミニウム、チタン、および / またはジルコニウム、

$Z^7 =$  銅、銀、および / または金、

$a' = 0.1 \sim 1$ 、

$b' = 0.2 \sim 2$ 、

$c' = 3 \sim 10$ 、

$d' = 0.02 \sim 2$ 、

$e' = 0.01 \sim 5$ 、好ましくは  $0.1 \sim 3$ 、

30

$f' = 0 \sim 5$ 、

$g' = 0 \sim 10$ 、

$h' = 0 \sim 1$ 、

$x', y' =$  式 VI 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値、

$p', q' = p'/q'$  比が  $0.1 \sim 5$ 、好ましくは  $0.5 \sim 2$  である数値]

特に、以下の通りである組成物 VI が好ましい：

$Z^2_{b'} = (\text{タングステン})_{b'}$  および  $Z^2_{12} = (\text{モリブデン})_{12}$ 。

【0043】

40

本発明によれば、本発明に基づき適切である多金属酸化物組成物 V（多金属酸化物組成物 VI）において本発明に基づき適切である多金属酸化物組成物 V（多金属酸化物組成物 VI）の  $[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}]_p([Bi_{a'}/Z^2_{b'}/O_{x'}]_{p'})$  の全割合の少なくとも  $25 \text{ mol}\%$ （好ましくは少なくとも  $50 \text{ mol}\%$ 、より好ましくは少なくとも  $100 \text{ mol}\%$ ）が、局所的環境とは異なる化学組成物のために局所的環境から分界され、かつ最大直径が  $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲にある化学組成物  $[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}[Bi_{a'}Z^2_{b'}O_{x'}]]$  の 3 次元領域の形態である場合に、やはり重要である。

【0044】

成形に関して、多金属組成物 I V 触媒についてなされた説明は、多金属組成物 V 触媒に当てはまる。

50

## 【 0 0 4 5 】

多金属酸化物活性組成物 V の製造は、例えば、欧州特許出願第 E P - A 5 7 5 8 9 7 号およびドイツ特許出願第 D E - A 1 9 8 5 5 9 1 3 号に記載されている。

## 【 0 0 4 6 】

上で推奨した不活性担持体材料はまた、とりわけ、適切な固定触媒床の希釈および / または分界の不活性材料として、あるいはそれらを保護し、および / またはガス混合物を加熱する予備床としても有用である。

## 【 0 0 4 7 】

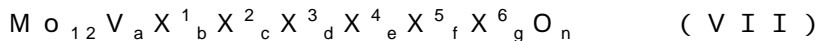
アクロレインからアクリル酸への不均一触媒気相部分酸化である第 2 の手順 ( 第 2 の反応段階 ) の場合、触媒に必要とされる有用な活性組成物は、本発明によれば、基本的に、M o および V を含むすべての多金属酸化物組成物であり、例えば、ドイツ特許出願第 D E - A 1 0 0 4 6 9 2 8 号および第 D E - A 1 9 8 1 5 2 8 1 号のものである。

10

## 【 0 0 4 8 】

本発明に基づきシクロプロパンの望ましくない反応に特に適切である多くのものは、以下の一般化学式 V I I により包含することができる：

式 ( V I I )



[ 式中、変数はそれぞれ以下のように定義される：

$X^1 = W、N b、T a、C r、$  および / または  $C e、$

$X^2 = C u、N i、C o、F e、M n、$  および / または  $Z n、$

$X^3 = S b$  および / または  $B i、$

$X^4 =$  1 つ以上のアルカリ金属、

$X^5 =$  1 つ以上のアルカリ土類金属、

$X^6 = S i、A l、T i$  および / または  $Z r、$

$a = 1 \sim 6、$

$b = 0 . 2 \sim 4、$

$c = 0 . 5 \sim 1 8、$

$d = 0 \sim 4 0、$

$e = 0 \sim 2、$

$f = 0 \sim 4、$

$g = 0 \sim 4 0、$  および

$n =$  式 V I I 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値 ] 。

20

30

## 【 0 0 4 9 】

活性多金属酸化物 V I I の中で本発明に基づき特に適切である実施形態は、一般化学式 V I I の変数の以下の定義によって包含される：

$X^1 = W、N b、T a、$  および / または  $C r、$

$X^2 = C u、N i、C o、$  および / または  $F e、$

$X^3 = S b、$

$X^4 = N a$  および / または  $K、$

$X^5 = C a、S r、$  および / または  $B a、$

$X^6 = S i、A l、$  および / または  $T i、$

$a = 1 \sim 5、$

$b = 0 . 5 \sim 2、$

$c = 0 . 5 \sim 3、$

$d = 0 \sim 2、$

$e = 0 \sim 0 . 2、$

$f = 0 \sim 1、$

$n =$  式 V I I 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値。

40

## 【 0 0 5 0 】

50



しかし、本発明に基づき特に適切である多金属酸化物 V I I は、以下の一般化学式 V I I のものである：

式 ( V I I I )



[ 式中、

$Y^1 = W$  および / または  $N b$ 、

$Y^2 = C u$  および / または  $N i$ 、

$Y^5 = C a$  および / または  $S r$ 、

$Y^6 = S i$  および / または  $A l$ 、

$a' = 2 \sim 4$ 、

$b' = 1 \sim 1.5$ 、

$c' = 1 \sim 3$ 、

$f = 0 \sim 0.5$ 、

$g' = 0 \sim 8$ 、

$n$  = 式 V I I I 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値 ]。

10

#### 【 0 0 5 1 】

本発明に基づき適切である多金属酸化物活性組成物 ( V I I ) は、例えばドイツ特許出願第 D E - A 4 3 3 5 9 7 3 号または欧州特許出願第 E P - A 7 1 4 7 0 0 号に開示される通り、本質的に既知の方法で得られる。

20

#### 【 0 0 5 2 】

一般的に、本発明に基づき「アクロレイン アクリル酸」の手順に適切な多金属酸化物活性組成物、特に一般化学式 V I I のものは、その元素成分の適切な供給源から、化学量論的に対応する組成物を有する極めて均質な、好ましくは微粒子化した乾燥混合物を得て、これを 3 5 0 ~ 6 0 0 の温度にて焼することにより、簡単に製造することができる。か焼は、不活性ガス下において、または空気 ( 不活性ガスと酸素の混合物 ) などの酸化大気下において、および還元大気 ( 例えば、不活性ガスと  $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $CO$ 、メタン、および / またはアクロレインなどの還元ガスとの混合物、あるいは記載した還元ガスそれ自体 ) 下において、行われる場合がある。か焼時間は、数分から数時間であってよく、通常は温度とともに減少する。多金属酸化物活性組成物 V I I の元素成分の有用な供給源は、すでに酸化物である化合物、および / または少なくとも酸素の存在下において加熱により酸化物に変換することができる化合物である。

30

#### 【 0 0 5 3 】

多金属酸化物活性組成物 V I I を製造するための開始混合物は、乾燥形態または湿潤形態で均質混合することができる。これらを乾燥形態で混合する場合、開始混合物は、微粉として適切に使用され、混合および適宜圧縮後にか焼される。しかし、湿潤形態での均質混合が好ましい。

#### 【 0 0 5 4 】

これは、通常、水溶液および / または懸濁液の形態で開始混合物を互いに混合することにより行われる。特に開始材料は、開始材料が主に溶解形態の元素成分の供給源である場合に、記載した混合工程で得られる。使用する溶媒は水であるのが好ましい。その後、得られた水性組成物は乾燥させ、乾燥工程は、1 0 0 ~ 1 5 0 の出口温度にて水性混合物を噴霧乾燥させることにより行うのが好ましい。

40

#### 【 0 0 5 5 】

得られた多金属酸化物組成物、具体的には一般化学式 V I I のものは、粉末形態でか ( 例えば流動床反応器において ) か、あるいは特定の触媒形状に成形されて、本発明のアクロレインの酸化に使用される場合があり、成形は、最後のか焼の前または後に行われる場合がある。例えば、無担持触媒は、補助剤 ( 例えば潤滑剤および / または成形補助剤としてのグラファイトまたはステアリン酸 ) ならびに強化剤 ( ガラスのマイクロファイバー、アスベスト、炭化ケイ素、またはチタン酸カリウムなど ) を適宜追加して、所望の触媒形状に圧縮 ( 例えば、タブレット化または押出加工 ) することにより、活性組成物あるいは

50

その未か焼および／または部分か焼先駆物質組成物から製造することができる。適切な無担持触媒の形状の例には、2～10mmの外径および長さを有する中空シリンダーまたは中空シリンダーがある。中空シリンダーの場合は、1～3mmの壁厚が適切である。無担持触媒は、当然ながら、球体の形状も有する場合もあり、球体の直径は2～10mm（例えば、8.2mmまたは5.1mm）である場合がある。

#### 【0056】

粉状活性組成物、あるいはその未か焼の粉状先駆物質組成物も、当然ながら、予備成形された不活性触媒担持体に適用することによって成形することができる。コーティングされた触媒を生成するための担持体のコーティングは一般的に、例えばドイツ特許出願第D E - A 2 9 0 9 6 7 1号、欧州特許出願第E P - A 2 9 3 8 5 9号、または欧州特許出願第E P - A 7 1 4 7 0 0号に開示される通り、適切な回転式容器で実施される。

10

#### 【0057】

担持体をコーティングするために、適用する粉末組成物は、適切に湿潤させ、例えば高温の空気により適用後に再び乾燥させる。担持体に適用する粉末組成物のコーティング厚は、本発明に基づき適切な方法では、多くの場合10μm～1000μmの範囲内、好ましくは50μm～500μmの範囲内、より好ましくは150μm～250μmの範囲内において選択される。

#### 【0058】

有用な担持体材料には、典型的な多孔質または無孔質のアルミニウム酸化物、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、あるいはケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩がある。担持体は、規則的な形状または不規則な形状を有する場合があるが、グリット層を有する球または中空シリンダーなど、明確な表面粗さを有する規則的な形状の担持体が好ましい。直径が1～10mmまたは8mm、好ましくは4～5mmである、ステアタイト製のほぼ無孔質の、表面の粗い球状担持体を使用するのが適切である。すなわち、適切な球体形状は、8.2mmまたは5.1mmの直径を有する場合がある。しかし、長さが2～10mmで、外径が4～10mmであるシリンダーを担持体として使用するのも適切である。また、環状の担持体である場合、壁厚は、通常1～4mmである。使用する環状担持体は、好ましくは2～6mmの長さ、4～8mmの外径、および1～2mmの壁厚を有する。また、7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）の形状のリングも特に適切である。担持体の表面に適用する触媒活性酸化物組成物の粉末度は、当然ながら、所望のコーティング厚に適合される（欧州特許出願第E P - A 7 1 4 7 0 0号を参照）。

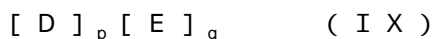
20

30

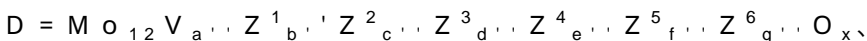
#### 【0059】

本発明の「アクロレイン アクリル酸」の手順に適切な多金属酸化物活性組成物はまた、以下の一般化学式I Xの組成物であって：

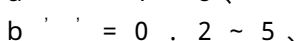
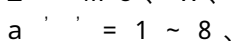
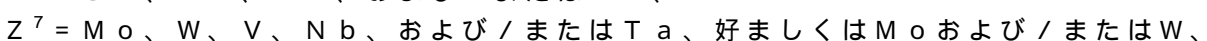
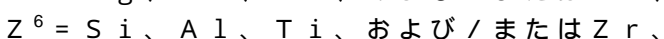
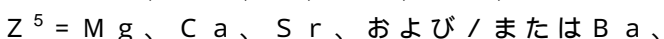
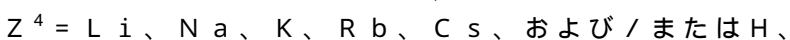
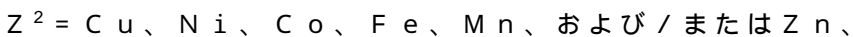
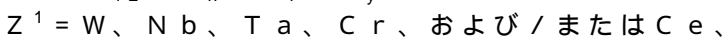
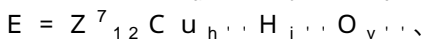
式（I X）



[式中、



40



50

$c' = 0 \sim 23$ 、

$d' = 0 \sim 50$ 、

$e' = 0 \sim 2$ 、

$f' = 0 \sim 5$ 、

$g' = 0 \sim 50$ 、

$h' = 4 \sim 30$ 、

$i' = 0 \sim 20$ 、および

$x'$ 、 $y'$  = 式 I X 中の酸素以外の元素の原子価および頻度によって決定される数値、ならびに

$p$ 、 $q = p / q$  比が  $160 : 1 \sim 1 : 1$  であるゼロ以外の数値]、

微粒子形態（開始組成物 1）で以下の多金属酸化物組成物 E を個別に予備成形した後：

$Z_{12}^7 C u_h "H_i "O_y"$  (E)

予備形成された固体開始組成物 1 を、所望の  $p : q$  比で以下の化学量論 D（開始組成物 2）の上述の元素を含む元素 Mo、V、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ 、 $Z^6$  の供給源の水溶液、水性懸濁液、または微粒子化した乾燥混合物に組み込み：

$Mo_{12} V_a "Z_b^1 "Z_c^2 "Z_d^3 "Z_e^4 "Z_f^5 "Z_g^6"$  (D)

結果として得られる場合がある水性混合物を乾燥させ、 $250 \sim 600$  の温度にて乾燥させて所望の触媒形状を得る前または後に、得られた乾燥先駆物質組成物をか焼することにより、得ることができる、

組成物でもある。

【0060】

特に適切な多金属酸化物組成物 I X は、事前に形成された固体開始組成物 1 が、 $70$  未満の温度にて水性開始組成物 2 に組み込まれるものである。多金属組成物 V I 触媒を製造する詳細な説明は、例えば、欧州特許出願第 EP - A  $668 104$  号、ドイツ特許出願第 DE - A  $197 36 105$  号、ドイツ特許出願第 DE - A  $100 46 928$  号、ドイツ特許出願第 DE - A  $197 40 493$  号、およびドイツ特許出願第 DE - A  $195 28 646$  号に包含されている。

【0061】

成形に関して、多金属組成物 V I I 触媒についてなされた説明は、多金属組成物 I X 触媒に当てはまる。

【0062】

本発明に基づき「アクロレイン アクリル酸」手順に特に適切である多金属酸化物触媒はまた、ドイツ特許出願第 DE - A  $198 15 281$  号のもの、具体的には、本書の一般化学式 I の多金属酸化物活性組成物を有するものである。

【0063】

本発明によれば、無担持触媒リングが、プロピレンからアクロレインへの手順に使用され、コーティング触媒リングが、アクロレインからアクリル酸への手順に使用される。

【0064】

本発明によれば、第 1 の反応段階の温度は、適切には  $270 \sim 450$  または  $280 \sim 420$ 、好ましくは  $300 \sim 380$  である。本発明によれば、第 2 の反応段階の温度は、適切には  $200 \sim 370$  または  $320$ 、好ましくは  $220 \sim 300$  である。

【0065】

本発明による方法はまた、第 1 の反応段階の触媒の活性組成物が、比表面積が  $0.1 m^2 / g \sim 120 m^2 / g$ 、または  $0.2 m^2 / g \sim 50 m^2 / g$ 、または  $1 m^2 / g \sim 20 m^2 / g$ 、または  $2 m^2 / g \sim 10 m^2 / g$  であるものを含む場合に、特に適切である。

【0066】

本発明による方法はまた、第 1 の反応段階の触媒の活性組成物が、数値として最も頻繁な孔径が、 $0.1 \mu m \sim 1 \mu m$  であるものを含む場合に、特に適切である。

【0067】

10

20

30

40

50

また、上述の数値として最も頻繁な孔径および上述の比表面積の1つが、第1の反応段階の触媒の活性組成物について組み合わせられて存在する場合に、特に適切である。

【0068】

さらに、本発明による方法は、第1の反応段階の触媒の活性組成物の孔体積全体における種々の孔径の割合が以下の分布を有する場合に、特に重要である：

直径0.03  $\mu\text{m}$ 未満の孔：0体積%以上55体積%以下、

直径0.003  $\mu\text{m}$ 以上0.1  $\mu\text{m}$ 以下の孔：3体積%以上20体積%以下、

直径0.1  $\mu\text{m}$ 超1  $\mu\text{m}$ 未満の孔：75体積%以下95体積%以下、ならびに

直径1  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下の孔：5体積%以下。

【0069】

本発明に基づき適切な第1段階の触媒活性組成物の全孔体積は、通常、0.1 mL/g ~ 1.00 mL/g、通例は0.10 mL/g ~ 0.80 mL/g、または0.20 mL/g ~ 0.40 mL/gである。

【0070】

さらに、本発明による方法は、第2の反応段階の触媒の活性組成物が、その比表面積が0.1  $\text{m}^2/\text{g}$  ~ 150  $\text{m}^2/\text{g}$ 、または0.2  $\text{m}^2/\text{g}$  ~ 50  $\text{m}^2/\text{g}$ 、または1  $\text{m}^2/\text{g}$  ~ 20  $\text{m}^2/\text{g}$ 、または2  $\text{m}^2/\text{g}$  ~ 10  $\text{m}^2/\text{g}$ であるものを含む場合に、特に適切である。さらに、本発明による方法は、第2の反応段階の触媒の活性組成物が、数値として最も頻繁な孔径が0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$ であるものを含む場合に、特に適切である。

【0071】

また、上述の数値として最も頻繁な孔径および上述の比表面積の1つが第2の反応段階の触媒について活性組成物の組み合わせで存在する場合に、やはり特に適切である。

【0072】

本発明に基づき適切な第2段階の触媒の全孔体積は、通常、0.10 mL/g ~ 0.90 mL/g、または0.20 mL/g ~ 0.80 mL/g、あるいは0.30 mL/g ~ 0.70 mL/gである。

【0073】

さらに、本発明による方法は、第2の反応段階の触媒の活性組成物における孔の分布が、いずれの場合にも、上述の全孔体積の少なくとも5体積%、好ましくは少なくとも10体積%が、0  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ 未満、および10  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ の直径の範囲によって占められる場合に、特に適切である。

【0074】

本発明の手順はまた、欧州特許出願第EP-A 293 859号による孔径分布が第2段階の触媒活性組成物について存在する場合に有利である。比表面積、孔径、全孔体積、および孔径の分布について上記で行われた各1つの記載は、特に、第1の酸化段階及び第2の酸化段階の触媒について本書において適切と述べられた各1つの多金属酸化物に当てはまる。

【0075】

基本的に、本発明による方法の第1の反応段階内における少なくとも1つの第1の触媒床（具体的には固定触媒床）の比体積活性は、反応ガス混合物1の流れ方向の流路長にわたって一定である、または少なくとも1回（連続的にまたは突然あるいは段階的に）増大するである場合がある。少なくとも1回の増大が、本発明の基準（最小限の副生成物の形成）の下では本発明によれば好ましい。すべての上述の場合において、活性組成物が第1の反応段階内において流路帳にわたって変化しない場合に、やはり有利である。

【0076】

第1の反応段階についてなされた説明は、本発明による方法の第2の反応段階にも同様に当てはまる。

【0077】

第1の反応段階の触媒床が固定触媒床である場合、多金属酸化物活性組成物を有する成形触媒本体のみ、または多金属酸化物活性組成物を有する成形触媒本体と、多金属酸化物

10

20

30

40

50

活性組成物を有さず、かつ不均一触媒気相酸化に関して実質的に不活性に作用する成形本体（成形希釈剤本体）とを有する実質的に均質な混合物を使用することによって、本発明の方法においてこの固定床触媒充填１を製造する場合がある。このような不活性成形本体に有用な材料は、基本的に、本発明に基づき適切なコーティング触媒の担持体材料としても適しているすべてのものである。有用なこのような材料には、例えば、既述の多孔性または非多孔性のアルミニウム酸化物、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、ケイ酸マグネシウムまたはケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩、あるいは既述のステアタイトがある。

【００７８】

このような不活性成形希釈剤本体の形状は、基本的に、所望通りである場合がある。すなわち、例えば、形状は、球、多角形、中実シリンダー、または、活性組成物を有する成形触媒本体のように、リングである場合がある。本発明によれば、選択される不活性成形希釈剤本体は、形状が、それらで希釈される成形触媒本体の形状に対応するものであるのが好ましい（上の説明は、多金属酸化物活性組成物を有する成形触媒本体、および固定床触媒充填２（第２の反応段階の固定触媒床）を提供するのに有用な成形希釈剤本体の実質的に均質な混合物にも当てはまる）。

【００７９】

使用される活性組成物の化学組成物が固定床触媒充填１にわたって変化しない場合に有利である。すなわち、個々の触媒本体に使用される活性組成物は、異なる多金属酸化物の混合物である場合があるが、その場合、同じ混合物が、固定床触媒充填１のすべての成形触媒本体について使用されなければならない。

【００８０】

比体積（すなわち、単位体積に正規化される）活性は、一様に作成された基本量の成形触媒本体を成形希釈剤本体で均一に希釈することによって、簡単に低減することができる。選択された成形希釈剤本体の割合が高くなると、ある体積の床に含まれる活性組成物または触媒活性の量は少なくなる。

【００８１】

したがって、固定床触媒充填１にわたって反応ガス混合物の流れ方向において少なくとも１回増大する比体積活性を、例えば、成形触媒本体の１つのタイプに基づいて高い割合の不活性成形希釈剤本体を有する床で開始し、次いで、流れ方向における成形希釈剤本体のこの割合を連続的に、または少なくとも１回あるいは２回以上、突然に（例えば段階的に）低減することによって、本発明による方法について簡単に得ることができる。成形希釈剤本体の含有量が一定とされる場合、または成形希釈剤本体が固定床触媒充填１においてさらに使用されない場合、結果は、固定床触媒充填１にわたる反応ガス混合物の流れ方向において一定の比体積活性となる。しかし、比体積活性の増大も、例えば、一定の形状および活性組成物タイプの成形コーティング触媒本体では、担持体に加えられた活性組成物相の厚さを増大させることによって、または、同じ形状を有するが、活性組成物の異なる質量割合を有するコーティング触媒の混合物では、活性組成物のより高い質量割合を有する成形触媒本体の割合を増大させることによって、可能である。例えば、無担持触媒とコーティング触媒の混合物では（同一の組成物を有する）、混合比を適切な方法で変更することによって、同様の効果を達成することができる。記載した変形形態は組み合わせで使用できることが理解されるであろう。

【００８２】

通常、本発明による方法において、比体積活性は、反応ガス混合物の流れ方向において、固定床触媒充填１内でも、固定床触媒充填２内でも、１回減少しない。

【００８３】

固定床触媒充填１の上流および／または下流に、不活性材料から排他的になる（例えば、成形希釈剤本体のみ）床が配置される場合がある（専門用語の目的では、これらは、本書では固定床触媒充填１に含まれないが、その理由は、多金属酸化物活性組成物を含む任意の成形体を備えないからである）。不活性床に使用される成形希釈剤本体は、固定床触

媒充填 1 において使用される成形触媒本体と同じ形状を有する場合がある。しかし、不活性床に使用される成形希釈剤本体は、成形触媒本体の上述の形状とは異なることも可能である（例えば、環状の代わりに球）。

【0084】

本発明によれば、本発明による方法の固定床触媒充填 1 は、以下のように反応ガス混合物の流れ方向において構造化されるのが好ましい。

【0085】

第一に、成形触媒本体のみ、または成形触媒本体と成形希釈剤本体の 1 つの均一な混合物（両方ともほぼ同じ形状を有するのが好ましい）である固定床触媒争点物 1 の全長のいずれの場合にもおいて、10～60%、好ましくは10～50%、より好ましくは20～40%、最も好ましくは25～35%の長さまで（すなわち、例えば、0.70m～1.50m、好ましくは0.90～1.20m）、固定床触媒充填 1 の全長のいずれの場合にもおいて、成形希釈剤本体の割合質量（成形触媒本体と成形希釈剤本体の質量密度は、一般にごくわずかな異なる）は、通常、5～40質量%、または10～40質量%、または20～40質量%、または25～35質量%である。次いで、固定床触媒充填 1 のこの第 1 のゾーンの下流に、本発明によれば、固定床触媒充填の長さの最高端部まで（すなわち、例えば、2.00～3.00m、好ましくは2.50～3.00mの長さまで）、（第 1 のゾーンにおいて）より少ない程度にのみ希釈された成形触媒本体の床、または最も好ましくは、第 1 のゾーンにおいても使用された同じ成形触媒本体の単独の（希釈されていない）床が配置されるのが有利である。

10

20

【0086】

上記は、固定床触媒充填 1 において使用される成形触媒本体が、無担持触媒リングまたはコーティング触媒リングである場合（特に、本書において好ましいと述べられるもの）、特に当てはまる。上記の構造化の目的では、本発明による方法の成形触媒本体および成形希釈剤本体の両方とも、実質的にリングの形状 5mm×3mm×2mm（外径×長さ×内径）を有するのが有利である。

【0087】

固定床触媒充填 1 の比体積活性を変更することができる方法に対応する方法で、固定床触媒充填 2 の比体積活性も変更することができる。この場合、対応する不活性床は、再び、実際の固定床触媒充填 2 の上流または下流に配置される場合がある。

30

【0088】

本発明によれば、本発明による方法の固定床触媒充填 2 は、反応ガス混合物の流れ方向において以下のように構造化されるのが好ましい。

【0089】

第一に、成形触媒本体のみ、または成形触媒本体と成形希釈剤本体の 1 つの均一な混合物（両方ともほぼ同じ形状を有するのが好ましい）である固定床触媒争点物 1 の全長のいずれの場合にもおいて、10～60%、好ましくは10～50%、より好ましくは20～40%、最も好ましくは25～35%の長さまで（すなわち、例えば、0.70～1.50m、好ましくは0.90～1.20m）、成形触媒本体のみ、または成形触媒本体と成形希釈剤本体の 1 つの均一な混合物（両方ともほぼ同じ形状を有するのが好ましい）である固定床触媒充填 1 の全長のいずれの場合にもおいて、成形希釈剤本体の割合質量（成形触媒本体と成形希釈剤本体の質量密度は、一般にごくわずかな異なる）は、通常、5～40質量%、または10～40質量%、または20～40質量%、または25～35質量%である。次いで、固定床触媒充填 2 のこの第 1 のゾーンの下流に、本発明によれば、固定床触媒充填の長さの最高端部まで（すなわち、例えば、2.00～3.00m、好ましくは2.50～3.00mの長さまで）、（第 1 のゾーンにおいて）より少ない程度にのみ希釈された成形触媒本体の床、または最も好ましくは、第 1 のゾーンにおいても使用された同じ成形触媒本体の単独の（希釈されていない）床が配置されるのが有利である。

40

【0090】

上記は、固定床触媒充填 1 において使用される成形触媒本体が、無担持触媒リングまた

50

はコーティング触媒リングである場合（特に、本書において好ましいと述べられるもの）、特に当てはまる。上記の構造化の目的では、本発明による方法の成形触媒本体および成形希釈剤本体の両方とも、実質的にリングの形状 5 mm × 3 mm × 2 mm（外径 × 長さ × 内径）を有するのが有利である。

【0091】

適用の観点から、本発明による方法の第1の反応段階は、例えば、欧州特許公報第EP - B 7 0 0 7 1 4号に記載の通り、固定床触媒充填1（ならびに適宜その上流および/または下流の不活性床）が充填された管束反応器において実施することができるのが適切である。

【0092】

すなわち、最も簡単な方法では、各場合の上記の充填は、管束反応器の個々の金属管に配置され、一般的には塩溶融物である加熱媒体（1セクション方法）が、金属管の周りに通される。塩溶融物および反応ガス混合物は、簡単な並流または対向流で通す場合がある。しかし、塩溶融物（加熱媒体）はまた、反応器を確認しながら蛇行するように管束の周りに通すことも可能であり、それにより、反応器全体にわたってのみ見て、反応ガス混合物の流れ方向に対して並流または対向流が存在する。加熱媒体（熱交換媒体）の流量は、通常、反応器の中への入口点から反応器からの出口点までの熱交換媒体の温度上昇（発熱反応によって生じる）が、0 以上 ~ 10 、しばしば2 以上 ~ 8 、頻繁に3 以上 ~ 6 であるようなものである。管束反応器の中への熱交換媒体の入口温度は一般的に、300 ~ 360 、しばしば300 ~ 340 である。

【0093】

適切な熱交換媒体は、具体的には流体加熱媒体である。硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、および/または硝酸ナトリウムなどの塩の溶融物、あるいは、ナトリウム、水銀、および異なる金属の合金などの低融点金属の溶融物を使用するのが特に好適である。

【0094】

通常、上述の管束反応器の触媒管は、フェライト鋼から製造され、通常、1 ~ 3 mmの壁厚を有する。その内径は（特に、本書において規定される触媒リング形状を使用する場合）、一般的に20 ~ 30 mm、しばしば21 ~ 26 mmである。その長さは、通常、2 ~ 4 m、しばしば2.5 ~ 3.5 mである。本発明によれば、これらの通常は少なくとも60%、しばしば少なくとも75%が、固定床触媒充填1によって占められる。適用の観点から、管束容器に収容される触媒管の数は、少なくとも5000、好ましくは少なくとも10000であるのが適切である。多くの場合、反応容器に収容される触媒管の数は、15000 ~ 30000または40000である。50000を超える触媒リングを有する管束反応器は、通常、例外である。容器内において、触媒管は、通常、均一に分布して配置され、分布は、直接隣接する触媒管の中央内部軸の離間距離（触媒管ピッチとして知られる）が、35 ~ 45 mmであるように適切に選択される（例えば、欧州特許公報第EP - B 4 6 8 2 9 0号を参照）。本発明による方法に適切な管束反応器は、ドイツ特許出願第DE - A 1 0 1 3 1 1 2 6号、第DE - A 1 0 1 3 7 7 6 8号、第DE - A 1 0 1 3 5 4 9 8号、および第DE - A 1 0 2 3 2 9 6 7号にも開示されている。

【0095】

開始反応ガス混合物1は、反応温度に事前に加熱された固定床触媒充填1に供給されるのが適切である。この目的は、例えば、固定床触媒充填に先行する不活性材料の床によって果たすことができる。

【0096】

本発明による方法の第1の反応段階はまた、例えばドイツ特許出願第DE - A 1 9 9 1 0 5 0 8号、第199 4 8 5 2 3号、第199 1 0 5 0 6号、および第199 4 8 2 4 1号に記載の通り、2セクション（または多セクション）管束反応器において実施されることも可能であることが理解されるであろう。本発明によれば使用することができる2セクション管束反応器の好ましい変形形態が、ドイツ登録特許第DE - C

10

20

30

40

50

2 8 3 0 7 6 5 号に開示されている。しかし、ドイツ登録特許第 D E - C 2 5 1 3 4 0 5 号、米国特許出願第 U S - A 3 1 4 7 0 8 4 号、ドイツ特許出願第 D E - A 2 2 0 1 5 2 8 号、欧州特許出願第 E P - A 3 8 3 2 2 4 号、およびドイツ特許出願第 D E - A 2 9 0 3 2 1 8 号に開示された 2 セクション管束反応器も、本発明による方法の第 1 の反応段階を実施するのに適している。

【 0 0 9 7 】

すなわち、最も簡単な方法では、本発明に基づき使用される固定床触媒充填 1 ( 可能であれば下流および / または上流の不活性床を有する ) は、管束反応器の金属管に配置され、一般的には塩溶融物である 2 つの実質的に空間分離された加熱媒体が、金属管の周りに通される。特定の塩浴が上にわたって延びる管セクションは、本発明による温度領域を表す。すなわち、最も簡単な方法では、例えば、塩浴 A が、プロペンの酸化変換 ( 1 回通過 ) が 4 0 ~ 8 0 m o l % の範囲の変換が達成されるまで進行する管のセクションの周りに流れ ( 反応セクション A ) 、塩浴 B が、プロペンのその後の酸化変換 ( 1 回通過 ) が、少なくとも 9 0 m o l % の変換値が達成されるまで進行する管のセクションの周りに流れる ( 反応セクション B ) ( 必要に応じて、本発明に基づき使用される反応セクション A 、 B に、個々の温度に維持される他の反応セクションが続く場合がある ) 。

10

【 0 0 9 8 】

本発明による方法の第 1 の反応段階の適用の観点から、他の反応セクションを備えないのが適切である。すなわち、塩浴 B は、プロペンのその後の酸化変換 ( 1 回通過 ) が、9 0 m o l % 以上、または 9 2 m o l % 以上、または 9 4 m o l % 以上、または 9 6 m o l % 以上の変換値を超えて進行する管のセクションの周りに流れるのが適切である。

20

【 0 0 9 9 】

通常、反応セクション B の開始は、反応セクション A のホットスポット最大値を超えて存在する。反応セクション B のホットスポット最大値は、通常、反応セクション A のホットスポット最大温度より低い。

【 0 1 0 0 】

本発明によれば、塩浴 A 、 B の両方とも、反応管を通して流れる反応ガス混合物の流れ方向に対して、反応管を囲む空間を通る並流または対向流で通すことができる。当然ながら、本発明によれば、セクション A において並流の流れを使用し、反応セクション B において対向流の流れを使用することも可能である ( または逆もまた同様 ) 。

30

【 0 1 0 1 】

上述の場合のすべてにおいて、当然ながら、反応管に対して、塩溶融物の並流に横断流を重ね合わせることが可能であり、特定の反応セクション内において行われ、それにより、個々の反応セクションは、欧州特許出願第 E P - A 7 0 0 7 1 4 号または第 E P - A 7 0 0 8 9 3 号に記載の管束反応器に対応し、これにより、触媒管束を通る縦方向セクションにおいて熱交換媒体の蛇行流プロファイルが全体として得られる。

【 0 1 0 2 】

2 セクション方法でも、開始反応ガス混合物 1 は、反応温度に事前に加熱されて、固定床触媒充填 1 に供給されるのが適切である。

【 0 1 0 3 】

2 セクション管束反応器でも、触媒管は、通常、フェライト鋼から製造され、通常、1 ~ 3 m m の壁厚を有する。その内径は一般的に、2 0 ~ 3 0 m m 、しばしば 2 1 ~ 2 5 m m である。その長さは、適切には 2 ~ 4 m 、好ましくは 2 . 5 ~ 3 . 5 m である。各温度セクションにおいて、固定床触媒充填 1 は、セクションの長さの少なくとも 6 0 % 、または少なくとも 7 5 % 、または少なくとも 9 0 % を占める。任意の残りの長さは、場合により、不活性床によって占められる。適用の観点から、管束容器に収容される触媒管の数は、少なくとも 5 0 0 0 、好ましくは少なくとも 1 0 0 0 0 であるのが有利である。多くの場合、反応管に収容される触媒管の数は、1 5 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 または 4 0 0 0 0 である。5 0 0 0 0 を超える数の触媒管を有する束反応器は、通常、例外である。容器内において、触媒管は、通常、均一に分布するように配置され、分布は、直接隣接する触媒管の

40

50



中央内部軸の離間距離（触媒管ピッチとして知られる）が、35～45mmであるように適切に選択される（例えば、欧州特許公報第EP-B 468 290号を参照）。

【0104】

2ゾーン方法に適切な熱交換媒体は、具体的には、流体加熱媒体でもある。硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、および/または硝酸ナトリウムなどの塩の溶融物、あるいは、ナトリウム、水銀、および異なる金属の合金などの低融点金属の溶融物を使用するのが特に好適である。

【0105】

一般的に、2セクション管束反応器における上述のすべての流れ構成において、必要とされる2つの熱交換媒体回路内の流量は、熱交換媒体の温度が、反応セクションへの入口から反応セクションからの出口まで、0～15だけ上昇するように選択される（発熱反応の結果として）。すなわち、上述のTは、本発明によれば、1～10、または2～8、または3～6である場合がある。

10

【0106】

本発明によれば、反応セクションAへの熱交換媒体の入口温度は、通常、300～340である。本発明によれば、反応セクションBへの熱交換媒体の入口温度は、通常、第一に305～380であり、第2のに同時に、反応セクションAに入る熱交換媒体の入口温度より少なくとも0以上、または少なくとも5以上高い。適切な場合、この温度差は0以下である場合がある。

【0107】

プロペン負荷量が多い場合、反応セクションBへの熱交換媒体の入口温度は、反応セクションAに入る熱交換媒体の入口温度より少なくとも10高いのが適切である。したがって、反応セクションAとBへの入口温度の差は、本発明によれば、最高20、最高25、最高30、最高40、最高45、または最高50である場合がある。通常、それにもかかわらず、上述の温度差は、50を超えない。本発明による方法において選択される固定床触媒充填1に対するプロピレン充填が高くなると、反応セクションAへの熱交換媒体の入口温度と反応セクションBへの熱交換媒体の入口温度との差は、大きくなるはずである。

20

【0108】

反応セクションBへの熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば、330～370であるのが有利であり、340～370であるのが特に有利である。

30

【0109】

本発明による方法の2つの反応セクションA、Bは、空間的に離れた管束反応器において実現されることも可能であることが理解されるであろう。必要に応じて、熱交換器を2つの反応セクションA、Bの間に取り付けることもできる。

【0110】

また、本発明による方法の反応段階1を実施するために、具体的には、ドイツ特許公報第DE-B 2201528号に記載の2セクション管束反応器のタイプを使用する場合があることも、ここで再び指摘されるべきであり、これは、適宜低温開始反応ガス混合物または低温サイクルガスを加熱するために、反応セクションAに対して反応セクションBのより高温の熱交換媒体の一部を除去する可能性を含む。個々の反応セクション内の管束の特徴はまた、欧州特許出願第EP-A 382098号に記載の通り構成されることも可能である。

40

【0111】

本発明によれば、第1の反応段階を出る生成物ガス混合物を、第2の反応段階に入る前に冷却し、それにより、第1の反応段階で形成されたアクロレインの一部が後に完全燃焼することを抑制するのが適切であることが判明している。このために、最終冷却器が、通常、2つの反応段階の間に接続される。最も簡単な場合、これは、間接管束伝熱器である場合がある。この場合、生成物ガス混合物は一般的に、管に通され、熱交換媒体は、管の周りに通され、管のタイプは、管束反応器について推奨された熱交換媒体に対応する場合

50

がある。管の内部は、不活性ランダムパッキングで充填されるのが有利である（例えば、ステンレス鋼のらせん、ステアタイトのリング、ステアタイトの球など）。これらは、熱交換を改善し、第１の反応段階の固定床触媒充填から昇華するあらゆる三酸化モリブデンを、第２の反応段階に入る前に捕獲する。最終冷却器は、ケイ酸亜鉛でコーティングされたステンレス鋼から製造されるのが有利である。

#### 【０１１２】

本発明によれば、第１の反応段階を１回通過する際のアクロレイン形成とアクリル酸副生成物形成を合わせて得られる選択性 $S^{AA}$ （通常、変換率を高くするには温度も高くする必要があるので、プロピレン変換率が上昇すると、 $S^{AA}$ は、それ以外同じ条件において若干低下することがある）は、通例は８５ｍｏｌ％以上または９０ｍｏｌ％以上、多くの場合は９２ｍｏｌ％以上または９４ｍｏｌ％以上、しばしば９５ｍｏｌ％以上または９６ｍｏｌ％以上あるいは９７ｍｏｌ％以上である。

10

#### 【０１１３】

本発明による方法は、８０Ｎｌ／ｌ・時以上、または１００Ｎｌ／ｌ・時以上、または１２０Ｎｌ／ｌ・時以上、または１４０Ｎｌ／ｌ・時以上、または１Ｎｌ／ｌ・時以上、または１７０Ｎｌ／ｌ・時以上、または１７５Ｎｌ／ｌ・時以上、または１８０Ｎｌ／ｌ・時以上の固定床触媒充填１のプロペン負荷量に適切であるが、１８５Ｎｌ／ｌ・時以上、または１９０Ｎｌ／ｌ・時以上、２００Ｎｌ／ｌ・時以上、２１０Ｎｌ／ｌ・時以上の固定床触媒充填１のプロペン負荷量、および２０１Ｎｌ／ｌ・時以上、２３０Ｎｌ／ｌ・時以上、２４０Ｎｌ／ｌ・時以上、２５０Ｎｌ／ｌ・時以上の固定床触媒充填１のプロペン負荷量にも適している。

20

#### 【０１１４】

プロペンの充填を増大する場合、記載する２セクション方法は、第１の反応段階で記載した１セクション方法より好ましい。

#### 【０１１５】

通常、本発明による方法における第１の固定床触媒充填のプロペン負荷量は、６００Ｎｌ／ｌ・時を超えない。通常、本発明による方法における固定床触媒充填１のプロペン負荷量は、３００Ｎｌ／ｌ・時以下の値、しばしば２５０Ｎｌ／ｌ・時以下の値にある。

#### 【０１１６】

第１の反応段階で本発明による方法の作用圧力は、標準圧力より低い（例えば、最高０．５バール、反応混合物は、吸い込まれる）、または標準圧力より高いである場合がある。通常、第１の反応段階の作用圧力は、１～５バール、しばしば１．５～３．５バールの値にある。通常、第１の反応段階の反応圧力は、１００バールを超えない。

30

#### 【０１１７】

第１の反応段階で必要な分子酸素の有用な供給源は、空気および分子窒素が枯渇した空気の両方である。

#### 【０１１８】

適用の観点から、すべに述べられた最終冷却器において、第１の反応段階の生成物ガス混合物を２１０～２９０、しばしば２３０～２８０、または２５０～２７０の温度に冷却するのが適切である。第１の反応段階の生成物ガス混合物は、極めて可能であれば、第２の反応段階の温度より低い温度に冷却することができる。しかし、記載した最終冷却は、全く必須ではなく、一般的には、特に、第１の反応段階から第２の反応段階への生成物ガス混合物の経路が短く維持される場合に不要にすることができる。通常、本発明による方法はまた、第２の反応段階の酸素要件が、開始反応ガス混合物１の適度に高い酸素含有量によってすでに対応されておらず、むしろ必要な酸素が第１の反応段階と第２の反応段階の間の領域において添加されるように実現される。これは、最終冷却前、最終冷却中、最終冷却後、および／または最終冷却のために実施することができる。第２の反応段階で必要な分子酸素の有用な供給源は、純粋な酸素および酸素と不活性ガスの混合物の両方であり、例えば、空気または分子窒素が枯渇した空気である（９０体積％以下の $O_2$ 、１０体積％以下の $N_2$ ）。酸素供給源は、通例、反応圧力に圧縮されて添加される。

40

50

本発明による方法の第2の反応段階の酸素要件は、第1の反応段階の適度に高い酸素要件によってすでに対応されている場合があることが理解されるであろう。

【0119】

反応段階1の場合のように、第2の反応段階における本発明による方法の作用圧力は、標準圧力より低い（例えば、最高0.5バール）、または標準圧力より高いである場合がある。通常、第1の反応段階の作用圧力は、1～5バール、しばしば1.5～3.5バールの値にある。通常、第1の反応段階の反応圧力は、100バールを超えない。

【0120】

第1の反応段階と全く同様に、本発明による方法の第2の反応段階は、例えば欧州特許出願第EP-A 700 893号に記載の通り、固定床触媒充填2が充填された管束反応器において簡単な方法で実施することができる。固定床触媒充填2に先行および/または後続する不活性床が、充填を完成することができる。

10

【0121】

すなわち、最も簡単な方法では、本発明に基づき使用される固定床触媒2、およびさらに使用される不活性床は、管束反応器の金属管に配置され、一般的には塩溶融物である加熱媒体（1セクション方法）が、金属管の周りに通される。塩溶融物および反応ガス混合物は、簡単な並流または対向流で通す場合がある。しかし、加熱媒体は、反応器を確認しながら蛇行するように管束の周りに通すことも可能であり、それにより、反応器全体にわたってのみ見て、反応ガス混合物の流れ方向に対して並流または対向流が存在する。加熱媒体（熱交換媒体）の流量は、通常、反応器の中への入口点から反応器からの出口点までの熱交換媒体の温度上昇（発熱反応によって生じる）が、0以上～10、しばしば2

20

以上～8、多くの場合は3以上～6であるようなものである。管束反応器の中への熱交換媒体の入口温度は一般的に、230～300、しばしば245～285、または255～275である。適切な加熱交換媒体は、第1の反応段階について既述した同じ流体加熱媒体である。

【0122】

開始反応ガス混合物2は、反応温度に事前に加熱されて固定床触媒充填2に供給されるのが適切である。触媒管の寸法、触媒管の材料、触媒管の数、および固定床触媒充填2/不活性床の充填について、第1の反応段階の管束反応器について述べられたことと同じことが当てはまる。

30

【0123】

一般的には、第1の反応段階の1セクション方法は、第2の反応段階の1セクション方法と組み合わせられ、両段階の反応ガス混合物と加熱媒体の相対的な流れは、同一に選択される。

【0124】

しかし、本発明による方法の第2の反応段階はまた、第1の反応段階に対応する方法で、2つの空間的に連続する反応セクションC、Dとして実現されることも可能であることが理解されるであろう。この場合、反応セクションCの温度（これは、一般的に入り塩浴または熱担体の温度を常に意味する）は、230～270が適切であり、反応段階Dの温度は、250～300であり、同時に、反応ゾーンCの温度より少なくとも0

40

【0125】

反応セクションCは、65～80mol%のアクロレイン変換にまで適用されるのが好ましい。さらに、反応セクションCの温度は、245～260であるのが有利である。アクロレイン負荷量が多い場合の反応セクションDの温度は、反応セクションCの温度より5～10高いことが好ましく、260～285であるのが有利である。第2の反応段階2の2セクション方法では、反応器に関して、触媒管の寸法、触媒管の材料、触媒管の数、および固定床触媒2/不活性床の充填については、第1の反応段階の2セクション管束反応器についてなされた説明が当てはまる。

50

## 【0126】

本発明による方法において選択される固定床触媒充填2のアクロレイン負荷量が多くなると、2セクション方法が1セクション方法より好ましくなり、かつ反応セクションCの温度と反応セクションDの温度とのより大きな差が選択されるはずである。通常、それにもかかわらず、上述の温度差は、40を超えない。すなわち、反応セクションCの温度と反応セクションDの温度との差は、本発明によれば、最高15、最高25、最高30、最高35、または最高40である場合がある。

## 【0127】

本発明による方法において、変換されたアクロレインに基づくアクリル酸形成の選択性は、通例90mol%以上、または92mol%以上、または94mol%以上、しばしば95mol%以上または96mol%以上あるいは97mol%以上である場合がある。

10

## 【0128】

本発明による方法は、80Nl/l・時以上、または100Nl/l・時以上、または120Nl/l・時以上、または140Nl/l・時以上、または150Nl/l・時以上、または160Nl/l・時以上、または170Nl/l・時以上、または175Nl/l・時以上、または180Nl/l・時以上の固定床触媒充填2のアクロレイン負荷量に適しているが、185Nl/l・時以上、または190Nl/l・時以上、または200Nl/l・時以上、または210Nl/l・時以上の固定床触媒充填2のアクロレイン負荷量においても、および220Nl/l・時以上、または230Nl/l・時以上、または240Nl/l・時以上、または250Nl/l・時以上の充填値においても適している。

20

## 【0129】

本発明によれば、不活性ガスのみからなる2次ガスが、第1の反応段階と第2の反応段階との間において計量供給されないのが好ましい。

## 【0130】

通常、本発明による方法における第2の固定床触媒充填のアクロレイン負荷量は、600Nl/l・時の値を超えない。通常、本発明による方法における固定床触媒充填2のアクロレイン負荷量は、変換および選択性を著しく失わずに、300Nl/l・時以下の値、しばしば250Nl/l・時以下の値にある。

30

## 【0131】

一般的に、本発明による方法における固定床触媒充填2のアクロレイン負荷量は、約10Nl/l・時、しばしば約20Nl/l・時または25Nl/l・時であり、固定床触媒充填1のプロペン負荷量より少ない。これは、主に、第1の反応段階のアクロレインの変換および選択性が、一般的に100%を達成しないということに起因する。さらに、第2の反応段階の酸素の需要は、通常、2次ガスとして空気によって対応される。アクロレイン負荷量を増大させることにより、記載した2セクション方法は、第2の反応段階で実施される1セクション方法より好ましい。

## 【0132】

注目すべきことに、最高のプロペンおよびアクロレインの充填においてさえ、変換されたプロペンに基づき、本発明による方法の両反応段階にわたって評価されたアクリル酸の選択性は一般的に、83mol%以上、しばしば85mol%以上または88mol%、多くの場合は90mol%以上、または93mol%以上の値にある場合がある。

40

## 【0133】

適用の観点から適切な方法で、本発明による方法の第2の反応段階は、2セクション管束反応器において実施される。第2の反応段階について本発明による有用な2セクション管束反応器の好ましい変形形態が、ドイツ登録特許第DE-C 2830765に開示されている。しかし、ドイツ登録特許第DE-C 2513405号、20米国特許出願第US-A 3147084号、ドイツ特許出願第DE-A 2201528号、第欧州特許出願第EP-A 383224号、および第DE-A 2903582号に開示された

50

2 セクション管束反応器も、本発明による方法の第2の反応段階の実施に適している。

【0134】

すなわち、簡単な方法で、本発明に基づき使用される固定床触媒充填2（不活性床を含む）は、管束反応器の金属管に配置され、一般的には塩溶融物である2つの実質的に空間的に離れた加熱媒体が、金属管の周りに通される。本発明によれば、それぞれの塩浴が上にわたって延びる管セクションは、反応セクションを表す。

【0135】

すなわち、簡単な方法で、例えば、塩浴Cが、アクロレインの酸化変換（1回通過）が55～85mol%の範囲の変換が達成されるまで進行する管のセクションの周りに流れ（反応セクションC）、塩浴Bが、アクロレインのその後の酸化変換（1回通過）が、少なくとも90mol%の変換値が達成されるまで進行する管のセクションの周りに流れる（反応セクションD）（必要に応じて、本発明に基づき使用される反応セクションC、Dに、個々の温度に維持される他の反応セクションが続く場合がある）。

10

【0136】

本発明による方法の反応段階2の適用の観点から、他の反応セクションを備えないのが適切である。すなわち、塩浴Dは、プロペンのその後の酸化変換（1回通過）が、最高92mol%以上、または94mol%以上、または95mol%以上、または96mol%以上、およびしばしば99mol%以上の変換値にまで進行する管のセクションの周りに流れるのが適切である。

【0137】

通常、反応セクションDの開始は、反応セクションCのホットスポット最大値を超えて存在する。反応セクションDのホットスポット最大値は、通常、反応セクションDのホットスポット最大温度より低い。

20

【0138】

本発明によれば、塩浴C、Dの両方とも、反応管を通して流れる反応ガス混合物の流れ方向に対して、反応管を囲む空間を通る並流または対向流で通すことができる。当然ながら、本発明によれば、セクションCにおいて並流の流れを使用し、反応セクションDにおいて対向流の流れを使用することも可能である（または逆もまた同様）。

【0139】

上述の場合のすべてにおいて、当然ながら、反応管に対して、塩溶融物の並流に横断流を重ね合わせることが可能であり、特定の反応セクション内において行われ、それにより、個々の反応セクションは、欧州特許出願第EP-A 700 714号または欧州特許出願第EP-A 700 893号に記載の管束反応器に対応し、これにより、触媒管束を通る縦方向セクションにおいて熱交換媒体の蛇行流プロファイルが全体として得られる。

30

【0140】

通常、上述の2ゾーン管束反応器の触媒管は（1ゾーン方法の管束反応器の場合と全く同様に）、フェライト鋼から製造され、通常、1～3mmの壁厚を有する。その内径は一般的に、20～30mm、しばしば22～26mmである。その長さは、通常、3～4mであるのが有利であり、3.5mであるのが好ましい。各温度ゾーンにおいて、固定床触媒充填2は、ゾーンの少なくとも60%、または少なくとも75%、または少なくとも90%の長さを占める。任意の残りの長さは、場合により、不活性床によって占められる。適用の観点から、管束容器に収容される触媒管の数は、少なくとも5000、好ましくは少なくとも10000であるのが適切である。多くの場合、反応容器に収容される触媒管の数は、15000～30000または40000である。50000を超える触媒リングの数を有する管束反応器は、通常、例外である。容器内において、触媒管は、通常、均一に分布し、分布は、直接隣接する触媒管の中央内部軸の離間距離（触媒管ピッチとして知られる）が、35～45mmであるように適切に選択される（例えば、欧州特許公報第EP-B 468290号を参照）。

40

【0141】

50

適切な熱交換媒体は、具体的には、流体加熱媒体である。硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、および/または硝酸ナトリウムなどの塩の溶融物、あるいは、ナトリウム、水銀、および異なる金属の合金などの低融点金属の溶融物を使用するのが特に好適である。

【0142】

一般的に、2セクション管束反応器における上述のすべての流れ構成において、必要とされる2つの熱交換媒体回路内の流量は、熱交換媒体の温度が、反応セクションへの入口から反応セクションからの出口まで、0 ~ 15 だけ上昇するように選択される。すなわち、上述の T は、本発明によれば、1 ~ 10 、または2 ~ 8 、または3 ~ 6 である場合がある。

10

【0143】

第2の反応段階における本発明の2セクション方法の反応セクションCへの熱交換媒体の入口温度は、通常、230 ~ 270 である。反応セクションDへの熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば、通常、第一に250 ~ 300 であり、第2のに同時に、反応セクションCに入る熱交換媒体の入口温度より少なくとも0 以上、または少なくとも5 以上高い。

【0144】

プロペン負荷量が多い場合、反応セクションDへの熱交換媒体の入口温度は、反応セクションCに入る熱交換媒体の入口温度より5 ~ 10 高いのが好ましい。本発明によれば、反応セクションCとDへの入口温度の差も、最高15 、最高25 、最高30 、最高35 、最高40 である場合がある。通常、それにもかかわらず、上述の温度差は、50 を超えない。本発明による方法において選択される触媒充填2のアクロレイン負荷量が多くなると、反応セクションCへの熱交換媒体の入口温度と反応セクションDへの熱交換媒体の入口温度との差は、大きくなるはずである。反応セクションCへの熱交換媒体の入口温度は、245 ~ 260 であり、反応セクションDへ入口温度は、260 ~ 285 であるのが好ましい。

20

【0145】

本発明による方法の2つの反応セクションC、Dは、別々の管束反応器において実現されることも可能であることが理解されるであろう。必要に応じて、熱交換器を2つの反応セクションC、Dの間に取り付けることも可能である。

30

【0146】

また、本発明による方法の第2の反応段階を実施するために、具体的には、ドイツ特許公報第DE-B 2201528号に記載され、かつ反応セクションCに対して反応セクションDのより高温の熱交換媒体の部分除去する可能性を含み、それにより、適宜、過度に低温の開始反応ガス混合物2または低温サイクルガスを加熱する、2セクション管束反応器のタイプを使用することがあることが、ここで再び指摘されるべきである。さらに、個々の反応セクション内の管束の特徴は、欧州特許出願第EP-A 382 098号に記載の通り構成される場合がある。

【0147】

当然ながら、本発明による方法では、例えばドイツ登録特許第DE-C 2830765号、欧州特許出願第EP-A 911 313号、および欧州特許出願第EP-A 383 224号に記載の通り、2つの反応段階の2つの1セクション管束反応器を組み合わせ、他の方法で動作される単一の2セクション反応器を与えることも可能である。この場合、第1の反応段階は、第1の反応セクションにおいて実施され、第2の反応段階は、2ゾーン管束反応器において実施される。

40

【0148】

完全に対応する方法で、いずれの場合にも、1つの1セクション管束反応器と1つの2セクション管束反応器または2つの2セクション管束反応器を単一の管束反応器に組み合わせることも可能であり、これは3つまたは4つの温度セクションを有し、例えば国際公開第WO 01/36364号に記載されている。

50

## 【 0 1 4 9 】

この場合、例えば、第 1 の反応段階は、第 1 の反応セクションにおいて実施することができ、第 2 の反応段階は、3 セクション管束反応器の 2 つの下流反応セクションにおいて実施することができる。あるいは、例えば、第 1 の反応段階は、第 1 の 2 つの反応セクションにおいて実施されることが可能であり、第 2 の反応段階は、4 セクションの管束反応器の 2 つの下流反応セクションにおいて実施される場合がある、等である。個々の温度セクションの塩浴温度は、空間的に離れた管束反応器の場合に記載したように構成される場合がある。通常、不活性床が、これらの場合では固定床触媒充填 1 と固定床触媒充填 2 の間に配置される。しかし、このような中間不活性床を不要とすることも可能である。多くの場合の組み合わせの場合の反応管の長さは、組み合わせられていない管束反応器の長さの合計に対応する。本発明による方法は、当然ながら、欧州特許出願第 E P - A 9 9 0 6 3 6 号および第 E P - A 1 1 0 6 5 9 8 号に記載の手順と同様に実施することもできる。

10

## 【 0 1 5 0 】

一般的に、本発明による方法の開始反応ガス混合物 1 は、3 ~ 2 5 体積 %、多くの場合は 5 ~ 2 0 体積 %、通常は 6 ~ 1 3 体積 % のプロピレンを含む。

## 【 0 1 5 1 】

本発明によれば、開始反応ガス混合物 1 の分子酸素の含有量は、開始反応ガス混合物に含まれる  $C_3H_6$  に対する開始反応ガス混合物 1 に含まれる  $O_2$  のモル比  $V^1$  が 1 以上であるようなものであるべきである。通常、本発明による方法の  $V^1$  は、1 以上 3 以下、通常は 1 . 3 以上 2 . 5 以下、しばしば 1 . 5 以上 2 . 3 以下である。開始反応ガス混合物 2 の分子酸素の量は、通常、開始反応ガス混合物 2 に含まれるアクロレインに対する開始反応ガス混合物 2 に含まれる  $O_2$  のモル比が、0 . 5 以上 2 以下、しばしば 0 . 7 5 以上 1 . 5 以下であるようなものである。生成物ガス混合物 2 が最高 5 体積 % または最高 3 体積 % の分子酸素をも含む場合に好適である。

20

## 【 0 1 5 2 】

開始反応ガス混合物 1 は、0 . 0 1 体積 % 以上、または 0 . 1 体積 % 以上、または 0 . 5 体積 % 以上、または 2 体積 % 以上の  $CO_2$  も含む。通常、上述の  $CO_2$  は、2 5 体積 % 以下の  $CO_2$  を含む場合がある。

## 【 0 1 5 3 】

具体的には、本発明による方法において分子酸素に使用される供給源が空気である場合、反応ガス混合物 1 は、不活性希釈ガスとして分子窒素を含む。基本的に、本発明による方法の開始反応ガス混合物 1 は、1 体積 % 以上、または 5 体積 % 以上、または 1 0 体積 % 以上、または 2 0 体積 % 以上、または 3 0 体積 % 以上、または 4 0 体積 % 以上の分子窒素を含む場合がある。しかし、一般的に、開始反応ガス混合物 1 における分子窒素の含有量は、8 0 m o l % 以下、または 7 0 m o l % 以下、または 6 0 m o l % 以下の値にある。

30

## 【 0 1 5 4 】

具体的には、本発明によれば、反応ガス混合物 1 は、不活性希釈ガスとしてプロパンを含む。開始反応ガス混合物 1 のプロパン含有量は、最高 7 0 体積 % (例えば、5 ~ 7 0 体積 %)、または最高 6 0 体積 %、または最高 5 0 体積 %、または最高 4 0 体積 % 以上、または最高 3 0 体積 %、または最高 2 0 体積 %、または最高 1 0 体積 % である場合がある。しかし、これは、0 . 0 1 体積 % 以上、または 0 . 0 2 体積 % 以上、または 0 . 0 3 体積 % 以上である場合もある。一般的に、反応ガス混合物 1 は 1 0 体積 % 以下、多くの場合は 5 体積 % 以下のプロパンを含む。

40

## 【 0 1 5 5 】

本発明による方法において、このプロパンは、例えば、開始反応ガス混合物 1 に別に追加される不活性希釈ガスとして慎重に追加されることが可能である。通常、これは、その性質によってシクロプロパンをも含むことが可能である粗プロパンの形態で行われる。粗プロピレンの場合のように、請求項に従って開始反応ガス混合物 1 の目標を達成するために、この場合も、本発明による方法について粗プロパンを使用する前に精留によって粗ブ

50

ロパンに含まれるシクロプロパンを除去する、または粗プロパンを適切な触媒の上を通過させることによって粗プロパンをプロピレンに変換することが可能である。

【0156】

プロパンも、開始反応ガス混合物1のプロピレン供給源として機能するプロパンの部分的な脱水素化またはオキシ脱水素化（一般的に不均一触媒作用下で実施される）によって開始反応ガス混合物1の一部になり得ることが理解されるであろう。すなわち、開始反応ガス混合物1に含まれるプロピレンは、部分脱水素化（例えば、分子酸素が含まれる状態で、および/または分子酸素を排除した状態で、均一および/または不均一に触媒作用されて）からの未変換プロパンが少なくとも部分的に付随して、開始反応ガス混合物1に供給されることがある。本発明によれば、このような部分脱水素化に使用される粗プロパンも同様に、事前にシクロプロパンの排除を受けることが適切である。

10

【0157】

基本的に、開始反応ガス混合物1および粗ガスの含有量は、何ら問題なくガスクロマトグラフィーによって決定することができる。開始反応ガス混合物1の凝縮相を分析することにより、シクロプロパンおよび他のC<sub>3</sub>炭化水素の検出限界が拡張されることが可能になる。

【0158】

本発明の手順は、開始反応ガス混合物1が蒸気を含む場合に、特に適切であるが、その理由は、蒸気がシクロプロパンの変換を促進するからである。

【0159】

したがって、本発明による方法は、0体積%超～35体積%、しばしば1～25体積%、または5～15体積%もしくは10体積%のH<sub>2</sub>Oを含む実施形態を特に含む。

20

【0160】

通常開始反応ガス混合物1は、例えば、以下を含むものである：

6～11体積%のプロペン、

6～12体積%の水、

0体積%超～0.5体積%以上または1体積%以上～10体積%のプロパン、

プロペン、水、酸素、シクロプロパン、および窒素以外の0体積%以上～5体積%の成分、

V<sup>1</sup>が1～3である十分な分子酸素、ならびに

存在するプロペンに基づき0mol%超～最高3mol%のシクロプロパン、ならびに最高100体積%の全量の残りとしての分子窒素。

30

【0161】

すなわち、本発明の開始反応ガス混合物1は、以下をも含む場合がある：

6～9体積%のプロピレン、

8～18体積%の分子酸素、

6～30体積%のプロパン、および

32～72体積%の分子窒素。

【0162】

本発明の開始反応ガス混合物2は、以下を含む場合がある：

4.5～8体積%のアクロレイン、

2.25～9体積%の分子酸素、

6～30体積%のプロパン、

32～72体積%の分子窒素、および

5～30体積%の蒸気。

40

【0163】

しかし、本発明の開始反応ガス混合物2は、最高20体積%のH<sub>2</sub>をも含む場合がある。

【0164】

すなわち、本発明による方法の反応ガス混合物1は、以下をも含む場合がある：

50



4 ~ 25 体積 % のプロピレン、  
 6 ~ 70 体積 % のプロパン、  
 5 ~ 60 体積 % の  $H_2O$ 、  
 8 ~ 65 体積 % の  $O_2$ 、および  
 0.3 ~ 20 体積 % のプロピレン  $H_2$ 。

【0165】

本発明による方法はまた、開始反応ガス混合物 1 が 0.1 ~ 30 体積 % の  $CO_2$  を含む場合に好適である。

【0166】

本発明によれば可能である開始反応ガス混合物 2 は、以下をも含む場合がある：

10

3 ~ 25 体積 % のアクロレイン、  
 5 ~ 65 体積 % の分子酸素、  
 6 ~ 70 体積 % のプロパン、  
 0.3 ~ 20 体積 % の分子水素、および  
 8 ~ 65 体積 % の蒸気。

【0167】

アクリル酸は、先行技術のプロセルに記載の生成物ガス混合物 2 から除去することができる。この目的で、アクリル酸（生成物ガス混合物 2 に含まれる副生成物プロピオン酸に通常付随する）は、一般的に、第 1 の分離ゾーンにおいて生成物ガス混合物 2 から凝縮相に変換される（本書において、通常残留する気相は残留ガスと呼び、適宜、部分酸化で変換されないプロピレンを含む場合がある）。本発明による方法において、生成物ガス混合物 2 に含まれるアクリル酸を分離ゾーン 1 で濃縮相（通常残留する気相は、本書では残留ガスと呼ぶ）に変換するのに有用な方法は、基本的に従来技術においてこれに関して知られるすべての方法である。これらの方法は、吸収および / または凝縮（冷却）法によって気相から濃縮相に標的生成物（アクリル酸）を変換することを特徴とする。

20

【0168】

有用な吸収剤は、例えば、水、水溶液、および / または有機（特に疎水性）溶媒である（ドイツ特許出願第 DE - A 103 36 386 号、第 DE - A 196 31 645 号、第 DE - A 195 01 325 号、欧州特許出願第 EP - A 982 289 号、ドイツ特許出願第 DE - A 198 38 845 号、国際公開第 WO 02 / 076917 号、欧州特許出願第 EP - A 695 736 号、第 EP - A 778 225 号、第 EP - A 1 041 062 号、第 EP - A 982 287 号、第 EP - A 982 288 号、米国特許第 US 2004 / 0242826 号、欧州特許出願第 EP - A 792 867 号、第 EP - A 784 046 号、第 EP - A 695 736 号、およびこれらの文書でこれに関して引用した文献を参照）。

30

【0169】

生成物ガス混合物 2 に含まれるアクリル酸は、完全凝縮あるいは分別凝縮によって変換される場合もある（例えば、国際公開第 WO 04 / 035514 号、ドイツ特許出願第 DE - A 199 24 532 号、第 DE - A 198 14 387 号、第 DE - A 197 40 253 号、第 DE - A 197 40 252 号、第 DE - A 196 27 847 号、およびこれらの文書でこれに関して引用した文献を参照）。

40

【0170】

アクリル酸から液相への吸収変換および凝縮変換はいずれも、通常、（例えば質量移動表面積を拡大するための）分離インターナルを含む分離カラムにおいて行われる。有用な分離インターナルには、既知のインターナルがすべて含まれる。すなわち、バブルキャプトレイ、デュアルフロートレイ、またはバルブトレイなどのトレイ、ラシヒリングなどのランダムパッキング、あるいはズルツァーリングなどのストラクチャードパッキングを分離インターナルとして使用する場合がある。生成物ガス混合物 2 は一般的に、下部から上方へ分離カラムに通す。吸収凝縮においては、通常、分離カラムにおいて上部から下方に吸収剤を移動させる（通す）。下方に流れる液体吸収質は、アクリル酸（およびプロピ

50

オン酸などのように沸点が同様に高めの２次成分）を含む凝縮相を形成する。分別凝縮では、生成物ガス混合物２の比較的高沸点の成分が、生成物ガス混合物２の中を上昇して凝縮される。濃縮アクリル酸を含む凝縮物は一般的に、側方抽出除去により凝縮カラムの外へ通される。吸収および凝縮は、互いに重複して使用される場合もあることを理解されたい。例えば、吸収工程において、直接冷却および／または間接冷却により熱がシステムからさらに抽出される場合には、これが常に行われる。

#### 【０１７１】

生成物ガス混合物２を分離カラムに通す操作は、直接冷却により、または間接冷却により、または直接および間接冷却により温度を低下させた状態で行うのが好ましい。間接冷却は、それ自体が既知である方法により間接熱交換器にて行われるのに対し、直接冷却は、通常、急冷装置で事前に冷却した吸収剤または事前に冷却した分離カラムの残留液を生成物ガス混合物２に噴霧することによって行われる。上述の吸収および／または凝縮工程（分離工程）の共通する特徴としては、適切には記載した先行する直接および／または間接冷却を行った後に、下部の生成物ガス混合物２を通常通す、分離インターナルを含む特定の分離カラムの上部に、標準圧力（１バール）下の沸点が－２０以下である生成物ガス混合物２の成分（すなわち、凝縮が難しい、またはより揮発性が高い成分）を主に含む残留ガス流が、通常残留することである。

10

#### 【０１７２】

これらには、例えば、部分酸化において不活性希釈ガスとして追加的に使用される分子窒素、部分酸化において反応化学量論に比べて過剰に残留する分子酸素、開始反応ガス混合物１において副生成物として形成されるまたは不活性希釈ガスとして追加的に使用される炭素酸化物が含まれるだけでなく、部分酸化で変換されないプロピレン、ならびに未変換のシクロプロパンも含まれる。一般的に、残留する残留ガスは、例えば、蒸気の留分も依然として含む。本発明によれば、このような残留ガスの少なくとも一部が、開始反応ガス混合物１の成分として部分酸化に再利用されるのが適切である。適用の観点からすると、このようなサイクルガス法は、プロピレンの供給源として本発明の部分酸化の上流で行われるプロパンの不均一触媒部分脱水素および／またはオキシ脱水素により実施できるのが適切である。多くの場合、本発明による方法では、少なくとも１０体積％、または少なくとも２０体積％、または少なくとも３０体積％であるが、通常は８０体積％未満、または６０体積％未満、または４０体積％未満である残留ガスが、部分酸化に再利用される（しかし、一般的にはほぼ完全に、これに含まれる未変換プロパンおよび／またはプロペン、ならびにそれらを有する未変換シクロプロパンの全量が再利用される）。この再利用の一部は、第２の反応段階に、すなわち開始反応ガス混合物２の成分として行うことも可能である。

20

30

#### 【０１７３】

記載の通り実施されるサイクルガス法は、不活性ガスの供給源として最初に機能することができ、一般的には（使用される原料の量に基づいて）所望の標的生成物収率を増大させる。また、基本的には、例えば欧州特許出願第ＥＰ－Ａ ９２５ ２７２号に記載の通り、残留ガスの全体および／または一部を焼却に供給することも可能である（例えば、エネルギー生成のため）。

40

#### 【０１７４】

アクリル酸を生成物ガス混合物２から吸収除去および／または凝縮除去する方法については、欧州特許出願第ＥＰ－Ａ １ ３８８ ５３３号、欧州特許出願第ＥＰ－Ａ １ ３８８ ５３２号、ドイツ特許出願第ＤＥ－Ａ １ ０２ ３５ ８４７号、国際公開第ＷＯ ９８／０１４１５号、欧州特許出願第ＥＰ－Ａ １ ０１５ ４１１号、欧州特許出願第ＥＰ－Ａ １ ０１５ ４１０号、国際公開第ＷＯ ９９／５０２１９号、国際公開第ＷＯ ００／５３５６０号、国際公開第ＷＯ ０２／０９８３９号、ドイツ特許出願第ＤＥ－Ａ １ ０２ ３５ ８４７号、国際公開第ＷＯ ０３／０４１８３３号、ドイツ特許出願第ＤＥ－Ａ １ ０２ ２３ ０５８号、ドイツ特許出願第ＤＥ－Ａ １ ０２ ４３ ６２５号、ドイツ特許出願第ＤＥ－Ａ １ ０３ ３６ ３８６号、欧州特許出願第ＥＰ

50

- A 854 129号、米国特許出願第US - A 4, 317, 926号、ドイツ特許出願第DE - A 198 37 520号、ドイツ特許出願第DE - A 196 06 877号、ドイツ特許出願第DE - A 195 01 325号、ドイツ特許出願第DE - A 102 47 240号、ドイツ特許出願第DE - A 197 40 253号、欧州特許出願第EP - A 695 736号、欧州特許出願第EP - A 1 041 062号、欧州特許出願第EP - A 117 146号、ドイツ特許出願第DE - A 43 08 087号、ドイツ特許出願第DE - A 43 35 172号、ドイツ特許出願第DE - A 44 36 243号、ドイツ特許出願第DE - A 103 32 758号、およびドイツ特許出願第DE - A 199 24 533号にも記載されている。

【0175】

アクリル酸を生成物ガス混合物2から吸収除去および/または凝縮除去する方法は、ドイツ特許出願第DE - A 103 36 386号、ドイツ特許出願第DE - A 101 15 277号、ドイツ特許出願第DE - A 196 06 877号、欧州特許出願第EP - A 920 408号、欧州特許出願第EP - A 1 068 174号、欧州特許出願第EP - A 1 066 239号、欧州特許出願第EP - A 1 066 240号、国際公開第WO 00/53560号、国際公開第WO 00/53561号、ドイツ特許出願第DE - A 100 53 086号、国際公開第WO 01/96271号に記載の通り実施することもできる。好都合な除去方法はまた、国際公開第WO 04/063138号、国際公開第WO 04135514号、ドイツ特許出願第DE - A 102 43 625号、およびドイツ特許出願第DE - A 10235847号に記載される方法でもある。基本的に、アクリル酸は、第1の分離ゾーンにおいて生成物ガス混合物2から凍結除去することもできる。

【0176】

したがって、アクリル酸を凝縮相からさらに除去する方法は、分離ゾーン1で使用される手順に応じて、ならびに部分酸化のために選択し、したがって他の2次成分のスペクトルを測定する特定のプロセス条件(反応温度、選択する不活性希釈ガス、選択する触媒、開始反応ガス混合物1における反応物の含有量およびモル比など)に応じて、広範な異なる熱分離工程の広範な異なる組み合わせによってアクリル酸の所望の純度まで、本発明による方法で行うことができる。これらの組み合わせとは、例えば、抽出、脱着、精留、共沸蒸留、共沸精留、蒸留、および/または剥離工程の組み合わせである場合がある。

【0177】

分離ゾーン1、2において実施されるすべてのプロセス手順は、重合を阻害して実施されることが理解されるであろう。手順は、引用された従来技術に記載されている通りとすることが可能である。利用可能なアクリル酸処理安定剤全体の中の未反応の位置は、ジベンゾ - 1, 4 - チアジン(PTZ)、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラ - メチルピペリジン - 1 - オキシル(4 - OH - TEMPO)、およびp - メトキシフェノール(MEHQ)によって想定される。これらは、例えば、それぞれ単独で、または対で、あるいは3物質混合物として、本発明により結晶化で処置されるアクリル酸包含液相Pの一部となることが可能である。通常、液相Pに含まれる重合阻害剤の全量は、それに含まれるアクリル酸に基づき、0.001 ~ 2質量%である。

【0178】

本発明による方法が有利である理由は、本発明による方法により、比較的簡単な方法で、プロピオン酸が特に低い状態で、またはプロピオン酸が存在しない状態で、アクリル酸を製造するために分離ゾーン2においてアクリル酸を結晶化除去することを必ずしも必要とせずに、アクリル酸を製造することが可能になることである。

【0179】

最後に、生成物ガス混合物2から凝縮相にアクリル酸を変換する(分離ゾーン1において)際に残留する残留ガスの少なくとも一部を第1の反応段階および/または第2の反応段階に再利用する(サイクルガスとして)ことができることが、再び強調されるべきである。

10

20

30

40

50

## 【0180】

このサイクルガスは、適宜、未変換プロピレンを含むことが可能である。しかし、本発明によれば、開始反応ガス混合物1に含まれるプロピレンは、少なくとも25mol%の程度まで、より良好には少なくとも50mol%の程度まで、より好ましくは少なくとも75mol%の程度まで、通常は少なくとも85mol%の程度まで、または少なくとも90mol%もしくは少なくとも95mol%の程度まで、場合によりさらに100mol%の程度まで、サイクルガスとは異なる粗プロピレンにサイクルガスとして追加される。

## 【0181】

開始反応ガス混合物1に含まれるプロピレンが部分脱水素化（例えば、分子酸素が含まれる状態で、および/または分子酸素を排除した状態で、均一および/または不均一に触媒作用されて）から少なくとも部分的に開始反応ガス混合物1に供給されるとき（通常、部分脱水素化において未変換のプロパンが付随する）、生成物ガス混合物2から凝縮相にアクリル酸を変換する際に残留する残留ガス少なくとも一部が、プロパンの部分脱水素化に再利用されることが可能である。

## 【0182】

さらに、本発明は、アクリル酸を製造するための本発明による方法に、本発明により製造されるアクリル酸がポリマーを製造するために遊離基重合される、遊離基重合する工程（具体的には、水超吸収ポリアクリル酸および/またはその部分もしくは完全中和アルカリ金属（好ましくはNa）塩を製造する工程）が続く工程を含むことが強調されるべきである。

## 【0183】

本発明はまた、アクリル酸を製造するための本発明による方法に、本発明により製造されたアクリル酸がアルコール（好ましくはアルカノール、より好ましくはC1-アルカノールからC12-アルカノール）でエステル化される、アクリルエステルを製造する工程が続く工程をも含む。

## 【0184】

エステル化の工程に、このようにして製造されたアクリルエステルが重合される遊離基重合の工程が続くことができる。

## 実施例および比較例

I. シクロプロパンの非存在下および存在下におけるプロピレンからアクリル酸への2段階不均一触媒部分酸化

## A) 反応装置の一般的な実験設定

## 第1の酸化段階の反応器（第1の反応段階）

反応器は、ステンレス鋼のジャケット付きシリンダー（シリンダー外部容器で囲まれたシリンダーガイド管）で構成されていた。壁厚は、常に2～5mmであった。

## 【0185】

外部シリンダーの内径は91mmであった。ガイド管の内径は約60mmであった。

## 【0186】

ジャケット付きシリンダーは、上部と下部がそれぞれ蓋と基部で閉鎖されていた。

## 【0187】

接触管（全長400cm、内径26mm、外径30mm、壁厚2mm、ステンレス鋼）は、いずれの場合にも上端および下端の蓋および基部から僅かに突出するように（封止されて）、シリンダー容器のガイド管に収容されていた。シリンダー容器には、熱交換媒体（53質量%の硝酸カリウム、40質量%の亜硝酸ナトリウム、および7質量%の硝酸ナトリウムからなる塩溶融物）を封入した。シリンダー容器内の接触管の全長（400cm）にわたる接触管の外壁に極めて均一な熱境界条件を保証するため、プロペラポンプにより熱交換媒体をポンプ循環させた。

## 【0188】

外部ジャケットに取り付けた電気ヒータにより、熱交換媒体の温度を所望のレベルに制

10

20

30

40

50

御した。それ以外には、空気冷却を行った。

【0189】

反応器の充填：

第1段階の反応器を確認しながら、塩溶融物および第1段階の反応器の充填ガス混合を並流で通した。充填ガス混合物は、第1段階の反応器の下部に流入した。いずれの場合にも、混合物は165の温度で反応管に通した。

【0190】

塩溶融物は、温度 $T^{in}$ でシリンダーガイド管の下部に流入し、 $T^{in}$ よりも最高で2高い温度 $T^{out}$ でシリンダーガイド管の上部に残留した。

【0191】

第1の酸化段階の出口において1回通過する際に $97.8 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ のプロピレン変換を常に生じるように、 $T^{in}$ を調節した。

【0192】

触媒管の充填（下部から上方へ）：

セクションA：長さ90cm

直径4～5mmのステアタイト球の予備床

セクションB：長さ100cm

形状5mm×3mm×2mm（外径×長さ×内径）の30質量%のステアタイトリングと、セクションCの70質量%の無担持触媒との均一混合物の触媒充填。

【0193】

セクションC：長さ200cm

ドイツ特許出願第DE-A 100 46 957号の実施例1による環状（5mm×3mm×2mm＝外径×長さ×内径）無担持触媒の触媒充填（化学量論： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3]_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ ）

セクションD：長さ10cm

形状7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）のステアタイトリングの下流床中間冷却および中間酸素供給（2次ガスとして純粋な $\text{O}_2$ ）

（空気による間接的な）中間冷却のため、第1の固定床反応器に残留する生成物ガス混合物1を、20cmの長さまで中心に取り付け、形状7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）のステアタイトリングの不活性床を充填し、第1段階の触媒管の上に直接フランジ付けした接続管（長さ40cm、内径26mm、外径30mm、壁厚2mm、ステンレス鋼、1cmの絶縁材を巻き付ける）に通した。

【0194】

生成物ガス混合物1は、常に $T^{in}$ を超える温度で接続管に流入し（第1段階）、200超～270未満の温度で接続管に残留した。

【0195】

接続管の端部で、生成物ガス混合物1の圧力レベルの分子酸素を、冷却した生成物ガス混合物1に計量供給した。得られたガス混合物（第2の酸化段階の充填ガス混合物）を、上述の接続管を他端により同様にフランジ付けした第2段階の触媒管に直接通した。計量供給した分子酸素の量は、得られたガス混合物に含まれる $\text{O}_2$ と、得られたガス混合物に含まれるアクロレインとのモル比が1.3となるような量とした。

第2の酸化段階（第2の反応段階）の反応器

第1の酸化段階のものと同一の設計である触媒管固定床反応器を使用した。反応器を確認しながら、塩溶融物および充填ガス混合物を並流で通した。塩溶融物は下部に流入し、充填ガス混合物も同様に流入した。塩溶融物の入口温度 $T^{in}$ は、第2の酸化段階の出口において1回通過する際に $99.3 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ のアクロレイン変換を常に生じるように調整した。塩溶融物の $T^{out}$ は、常に $T^{in}$ よりも最高で2高かった。

【0196】

触媒管の充填（底部から上方）は、以下の通りであった。

【0197】

10

20

30

40

50

セクション A :

長さ 70 cm

形状 7 mm × 3 mm × 4 mm ( 外径 × 長さ × 内径 ) のステアタイトリングの上流床

セクション B :

長さ 100 cm

形状 7 mm × 3 mm × 4 mm ( 外径 × 長さ × 内径 ) の 30 質量 % のステアタイトリングと、セクション C の 70 質量 % のコーティング触媒との均一混合物の触媒充填。

【 0 1 9 8 】

セクション C :

長さ 200 cm

10

ドイツ特許出願第 DE - A 1 0 0 4 6 9 2 8 号の製造例 5 による環状 ( 7 mm × 3 mm × 4 mm = 外径 × 長さ × 内径 ) コーティング触媒の触媒充填 ( 化学量論 :  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$  )。

【 0 1 9 9 】

セクション D :

長さ 30 cm

直径 4 ~ 5 mm のステアタイト球の下流床

B ) 第 1 の酸化段階の開始反応ガス混合物 1 の組成物の関数として達成した結果 ( プロペンの充填は、150 Nl / l ・時に設定 ; アクリル酸形成の選択性 ( 変換したプロピレンに基づき両反応段階にわたって評価 ) は、常に 94 mol % 以上 )

20

a ) 第 1 の酸化段階の開始反応ガス混合物 1 の組成物は、( 開始反応ガス混合物 1 の全体積に基づき ) 実質的に以下を含んでいた :

6 . 3 体積 % のプロピレン、

2 8 体積 % のプロパン、

X 体積 % のシクロプロパン、

10 . 8 体積 % の  $\text{O}_2$ 、

5 体積 % の  $\text{H}_2\text{O}$ 、および

残りとして  $\text{N}_2$ 。

【 0 2 0 0 】

生成物ガス混合物 2 から、形成されたアクリル酸を、事前に形成し、4 に冷却し、ヒドロキノンで重合を阻害した凝縮物で直接冷却することにより凝縮した。以下の表は、開始反応ガス混合物 1 に含まれるシクロプロパンの量  $X^*$  の関数として、凝縮物に含まれるアクリル酸の量に基づき、凝縮物に含まれるプロピオン酸の量の質量割合  $Y$  を示すが、ここでは、開始反応ガス混合物に含まれるプロピレンのモル量と相関させて mol % で示している。

30

【 0 2 0 1 】

【 表 1 】

$X^*$ (mol-%)	$Y$ (質量 ppm)
0,063	483
0,95	1114

40

【 0 2 0 2 】

2005 年 12 月 22 日出願の米国仮特許出願第 60 / 752 , 362 号は、参考として本特許出願で援用される。

【 0 2 0 3 】

上述の教示内容に関しては、本発明からの変更および逸脱が数多く可能である。

【 0 2 0 4 】

したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲の適用範囲内において、本明細書に具体的に記載した方法とは異なる方法で実施できることを想定することができる。

50

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/069527

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C57/05		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/031106 A (BASF AG [DE]) 15 April 2004 (2004-04-15) cited in the application claims 1-52	1-38
X	DE 102 45 585 A1 (BASF AG [DE]) 8 April 2004 (2004-04-08) cited in the application abstract paragraphs [0051] - [0055], [0070], [0191]	1-38
<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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  19 March 2007		Date of mailing of the international search report  26/03/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Delanghe, Patrick

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/069527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004031106	A	15-04-2004	AU 2003266395 A1	23-04-2004
			AU 2003277867 A1	23-04-2004
			BR 0314770 A	26-07-2005
			BR 0314772 A	26-07-2005
			WO 2004031107 A1	15-04-2004
			EP 1546073 A1	29-06-2005
			EP 1546074 A1	29-06-2005
			JP 2006500429 T	05-01-2006
			JP 2006500430 T	05-01-2006
			KR 20050044933 A	13-05-2005
			KR 20050049503 A	25-05-2005
			US 2004063988 A1	01-04-2004
			US 2004063989 A1	01-04-2004
DE 10245585	A1	08-04-2004	CN 1701054 A	23-11-2005
			CN 1703387 A	30-11-2005



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069527

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07C57/05

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff 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	WO 2004/031106 A (BASF AG [DE]) 15. April 2004 (2004-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-52	1-38
X	DE 102 45 585 A1 (BASF AG [DE]) 8. April 2004 (2004-04-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absätze [0051] - [0055], [0070], [0191]	1-38

☐ 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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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 ausgetilgt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2007

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Delanghe, Patrick

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004031106 A	15-04-2004	AU 2003266395 A1	23-04-2004
		AU 2003277867 A1	23-04-2004
		BR 0314770 A	26-07-2005
		BR 0314772 A	26-07-2005
		WO 2004031107 A1	15-04-2004
		EP 1546073 A1	29-06-2005
		EP 1546074 A1	29-06-2005
		JP 2006500429 T	05-01-2006
		JP 2006500430 T	05-01-2006
		KR 20050044933 A	13-05-2005
		KR 20050049503 A	25-05-2005
		US 2004063988 A1	01-04-2004
		US 2004063989 A1	01-04-2004
DE 10245585 A1	08-04-2004	CN 1701054 A	23-11-2005
		CN 1703387 A	30-11-2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(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

(72)発明者 マルティン ディーテルレ

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ノイヴィーゼンシュトラッセ 4

(72)発明者 アルミン ディーフェンバッハー

ドイツ連邦共和国 フライスバッハ イム ヴァーゼン 1

(72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー＝エンゲル

ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー バーンホフシュトラッセ 8 2

(72)発明者 ヨッヘン ペッツォルト

ドイツ連邦共和国 ヴァイゼンハイム アム ベルク ダッケンハイマー ヴェーク 5

F ターム(参考) 4G169 AA02 BB06A BB06B BB07A BB07B BC01A BC03B BC25A BC25B BC31A

BC31B BC54A BC54B BC59A BC59B BC60A BC60B BC66A BC66B BC67A

BC67B BD05A BD05B CB10 CB17 CB72 CB74 DA06

4H006 AA02 AC46 BA02 BA06 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11 BA12

BA13 BA14 BA16 BA19 BA20 BA21 BA30 BA33 BA35 BA81

BA82 BB61 BC13 BC31 BD10 BD21 BD43 BD53 BD70 BE30

BE41 BE60

4H039 CA65