

【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25年1月24日(2013.1.24)

【公表番号】特表2012-511412(P2012-511412A)

【公表日】平成24年5月24日(2012.5.24)

【年通号数】公開・登録公報2012-020

【出願番号】特願2011-540031(P2011-540031)

【国際特許分類】

B 0 1 J 37/00 (2006.01)

B 0 1 J 23/88 (2006.01)

B 0 1 J 27/199 (2006.01)

C 0 7 C 45/35 (2006.01)

C 0 7 C 47/22 (2006.01)

C 0 7 C 51/235 (2006.01)

C 0 7 C 57/055 (2006.01)

C 0 7 C 253/26 (2006.01)

C 0 7 C 255/08 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 37/00 A

B 0 1 J 23/88 Z

B 0 1 J 27/199 Z

C 0 7 C 45/35

C 0 7 C 47/22 B

C 0 7 C 51/235

C 0 7 C 57/055 B

C 0 7 C 57/055 A

C 0 7 C 253/26

C 0 7 C 255/08

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月3日(2012.12.3)

【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】

活性物質として、酸素とは異なる元素Eとして、元素Mo、二つの元素BiおよびVの少なくとも1つならびにCo、Ni、Fe、Cuおよびアルカリ金属からなる群からの少なくとも1つの更なる元素を含有する多重元素酸化物を含有する幾何学的触媒成形体Kを処理工程A)~G)で連続的に製造する方法であって、
処理工程A)で、元素Eの源Qを用いて、微粒状混合物Mを、微粒状混合物M中に含有されている粒子の全質量の最大10質量%が粒径 d^M_{50} 160 μ m以上を有しかつ前記微粒状混合物Mの粒子の粒径

d^M_{50}

が条件

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 150 \mu\text{m}$$

を満たすという条件で製造し、

処理工程 B) で、微粒状混合物 M だけからなるか、または微粒状混合物 M と次の処理工程 C) で生じかつ処理工程 C) から回分的または連続的に処理工程 B) に返送される微粒子 F とからなる混合物からなる微粒状混合物 M^{*} を、プレス圧力 P₁ が最大で使用されるプレス凝集によって、最長寸法が 3 mm 以上である凝集塊 A に圧縮し、

処理工程 C) で、凝集塊 A を微粉砕し、微粉砕の際に形成された粒状物質を篩分けによって、過大粒としての、粒径 d^P が 2 mm 以下でありかつ粉末 P の質量に対して少なくとも 90 質量% が 160 μm 以上である粉末 P と、過小粒としての微細粒子 F とに分離し、微細粒子 F を、微粒状混合物 M^{*} を製造するために連続的または回分的に処理工程 B に返送し、

処理工程 D) で、導入される同じ粉末 P から、または処理工程 D) に導入される粉末 P と成形助剤とからなる混合物 P^{*} から、プレス圧力 P₂ が最大で使用されかつ関係式 P₂ × P₁ を満たすプレス凝集によって、

処理工程 D) への粉末 P の導入の際および粉末 P への成形助剤の混入の際に全体的に粉末 P の質量に対して粉末 P の粒子少なくとも 40 質量% で粒径 d^P 160 μm 以上が維持されたままであるという条件で幾何学的成形体 V を製造し、

処理工程 E) で、成形体 V の少なくとも 1 つの部分量を高められた温度で熱処理し、幾何学的触媒成形体 K を得る、幾何学的触媒成形体 K を連続的に製造する方法において、処理工程 E) よりも前に、処理工程 D) で製造された成形体 V を処理工程 F) としての付加的な分離工程で損傷を受けた成形体 V⁻ と損傷を受けていない成形体 V⁺ とに分離し、成形体 V⁺ を処理工程 E) に供給し、

処理工程 G) で、損傷を受けた成形体 V⁻ を、粒径

$$d_{50}^H$$

が条件

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^H \leq 150 \mu\text{m}$$

を満たしかつ全質量の最大 10 質量% が粒径 d^H 160 μm 以上を有する粒子を含有する微粒状の凝集体 H の形成下に微粉砕し、微粒状の凝集体 H を連続的または回分的に微粒状混合物 M^{*} への付加的な混入のために、微粒状の混合物 M^{*} の全質量に対して微粒状の混合物 M^{*} 中の微粒状凝集体 H の含量が 20 質量% を越えないという前提で処理工程 B) に返送することを特徴とする、幾何学的触媒成形体 K を連続的に製造する方法。

【請求項 2】

成形体 V を処理工程 F) で篩分けによる分離によって分離し、この場合損傷を受けていない成形体 V⁺ は篩分け残分として残留し、篩通過分は損傷を受けた成形体 V⁻ の断片を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

種々の処理工程 B) ~ G) の少なくとも 1 つにおいて、これらの少なくとも 1 つの処理工程を支配するガス雰囲気を読み込み、および少なくとも 1 つの機械的分離操作に掛け、その際、ガス雰囲気中に含まれる固体粒子 F P を分離し、連続的または回分的に処理工程 B) に返送し、混合物 M^{*} の全体量に対して前記混合物 M^{*} 中のこのように返送された固体粒子 F P の含量が 10 質量% を上廻らないという条件で微粒状混合物 M^{*} 中に混入する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

混合物 M^{*} 中の返送された固体粒子 F P の含量は、5 質量% を上廻らない、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも1つの機械的分離操作は、濾過である、請求項3または4記載の方法。

【請求項6】

幾何学的触媒成形体Kは、活性材料として多重元素酸化物を含有し、この多重元素酸化物中で元素M₀は、多重元素酸化物の酸素とは異なる全ての元素Eの中で多重元素酸化物中に最大のモル頻度で存在する酸素とは異なる元素Eである、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】

幾何学的触媒成形体Kは、多重元素酸化物の分子状酸素とは異なる元素Eの全モル量に対して元素M₀を少なくとも30モル%含有する多重元素酸化物を活性材料として含有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

幾何学的触媒成形体Kは、アルカリ金属K、NaおよびCsの少なくとも1つを元素Eとして含有する多重元素酸化物を活性材料として含有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^M \leq 100 \mu\text{m}$$

である、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

微粒状混合物Mの製造の経過中に互いに異なる元素Eの少なくとも3つの互いに異なる源Qを、水性媒体中で互いに混合する、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】

幾何学的成形体Vにプレス凝集された粉末PまたはP^{*}は、アンモニウムイオン、蟻酸イオン、酢酸イオンおよび硝酸イオンからなる群からの少なくとも1つのイオンを含有し、前記粉末に含有されている全体量のアンモニウムイオン、蟻酸イオン、酢酸イオンおよび硝酸イオンの全質量に対して粉末PまたはP^{*}の含水量G^Wは、60質量%以下である、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

G^Wは、50質量%以下である、請求項11記載の方法。

【請求項13】

G^Wは、40質量%以下である、請求項11記載の方法。

【請求項14】

粉末PまたはP^{*}は、酸性である、請求項11から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

粉末PまたはP^{*}は、硝酸イオンを含有する、請求項14記載の方法。

【請求項16】

処理工程B)で製造された凝集塊の最長寸法Lは、0.5cm以上である、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

処理工程B)で製造された凝集塊の最長寸法Lは、1cm以上である、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

処理工程B)におけるプレス凝集をローラープレスを用いて実施する、請求項1から17までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

P₂ = 3 × P₁である、請求項1から18でのいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】

P₂ = 4 × P₁である、請求項1から18でのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 2 1】

成形体 V は、外径 A および 2 ~ 10 mm の高さ H および 1 ~ 3 mm の肉厚の環状の幾何学的形状を有する、請求項 1 から 20 でのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 2】

粒径 d^P は、1 mm 以下である、請求項 1 から 21 でのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 3】

粒径 d^P は、粉末 P の全質量に対して粉末 P の粒子少なくとも 90 質量%において 200 μm 以上である、請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 4】

粒径 d^H は、100 μm 以下である、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 5】

プレス圧力 P1 は、0.1 ~ 5 kN/cm^2 である、請求項 1 から 24 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 6】

粉末 P は、処理工程 C) から処理工程 D) へ吸引空気圧または加圧空気圧により輸送される、請求項 1 から 25 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 7】

微粒状混合物 M^* の全質量に対して微粒状混合物 M^* 中の微粒状の凝集体 H の含量は、15 質量%を上廻らない、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 8】

微粒状混合物 M^* の全質量に対して微粒状混合物 M^* 中の微粒状の凝集体 H の含量は、10 質量%を上廻らない、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 9】

微粒状混合物 M^* の全質量に対して微粒状混合物 M^* 中の微粒状の凝集体 H の含量は、少なくとも 1 質量%である、請求項 1 から 28 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 0】

微粒状混合物 M^* の全質量に対して微粒状混合物 M^* 中の微粒状の凝集体 H の含量は、少なくとも 3 質量%である、請求項 1 から 28 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 1】

微粒状混合物 M^* の全質量に対して微粒状混合物 M^* 中の微粒状の凝集体 H の含量は、少なくとも 5 質量%である、請求項 1 から 28 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 2】

有機化合物を不均一系接触部分気相酸化する方法において、触媒として請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載の方法により得られた、少なくとも 1 つの幾何学的触媒成形体 K を使用することを特徴とする、有機化合物を不均一系接触部分気相酸化する方法。

【請求項 3 3】

不均一系接触部分気相酸化の方法は、プロペンからアクロレインへの部分酸化、イソブテンからメタクロレインへの部分酸化、プロペンからアクリルニトリルへの部分酸化、イソブテンからメタクリルニトリルへの部分酸化、アクロレインからアクリル酸への部分酸化およびメタクロレインからメタクリル酸への部分酸化である、請求項 27 記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

このような幾何学的触媒成形体は、例えば触媒固定床を備えた管束反応器の反応管の内部空間を（場合によっては不活性の成形体で希釈して）充填するために使用される。このような触媒固定床は、特に不均一系接触気相反応（例えば、有機化合物の部分酸化）の実

施に適している。管束反応器の代わりに、熱板反応器を充填することも可能である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

本発明により製造された幾何学的触媒成形体 K は、特に有機化合物の不均一系接触部分酸化のための触媒として適している。特に、これは、プロペンからアクロレインへの部分酸化、イソブテンまたは第三ブタノールまたはそのメチルエーテルからメタクロレインまたはメタクリルニトリルへの部分酸化、プロペンからアクリルニトリルへの部分酸化、アクロレインからアクリル酸への部分酸化およびメタクロレインからメタクリル酸への部分酸化である（アンモニアの存在での部分酸化、いわゆるアンモ酸化、は、本明細書中で同様に部分酸化の概念に含まれる）。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

前記の欧州特許出願公開第 467144 号明細書および出願番号 102007003778.5 のドイツ連邦共和国特許出願ならびに出願番号 102008040094.7 および 102008040093.9 のドイツ連邦共和国特許出願には、環状多重元素酸化物（IV）非担持触媒成形体の製造およびメタクロレインからメタクリル酸への不均一系接触気相部分酸化のための触媒としての前記非担持触媒成形体の好ましい使用も記載されている。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0183

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0183】

32. 有機化合物を不均一系接触部分気相酸化する方法において、触媒として実施態様 1 から 31 までのいずれか 1 項に記載の方法により得られた、少なくとも 1 つの幾何学的触媒成形体 K を使用することを特徴とする、有機化合物を不均一系接触部分気相酸化する方法。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0184】

33. 不均一系接触部分気相酸化の方法は、プロペンからアクロレインへの部分酸化、イソブテンからメタクロレインへの部分酸化、プロペンからアクリルニトリルへの部分酸化、イソブテンからメタクリルニトリルへの部分酸化、アクロレインからアクリル酸への部分酸化およびメタクロレインからメタクリル酸への部分酸化である、実施態様 32 に記載の方法。