



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150817
(43) 공개일자 2023년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/887 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
 B01J 37/08 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
 C07C 45/35 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
 C07C 51/25 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B01J 23/8876 (2013.01)
 B01J 37/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7029788
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월24일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/007535
- (87) 국제공개번호 WO 2022/186032
 국제공개일자 2022년09월09일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-033249 2021년03월03일 일본(JP)

- (71) 출원인
 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
- (72) 발명자
 오쿠무라 시게키
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
 야스다 쇼고
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 이철

전체 청구항 수 : 총 8 항

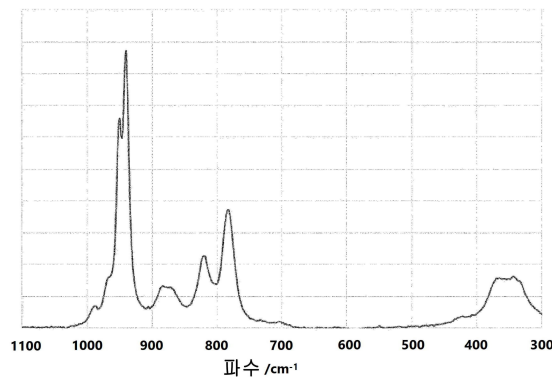
(54) 발명의 명칭 촉매 및, 그것을 이용한 기상 산화 반응에 의한 화합물의 제조 방법

(57) 요약

몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (1)로 표현되는 R1이, 0.45 이상 5.00 이하인 촉매.

$R1 = \frac{\text{라만 분광법에 의해 측정된, } (886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값})}{(354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값})} \cdots (1)$

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
C07C 45/35 (2013.01)
C07C 47/22 (2013.01)
C07C 51/252 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)

(72) 발명자

나카노 타카노리

일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300
닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이

히노 유미

일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300
닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이

가와무라 토모유키

일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (1)로 표현되는 R1이, 0.45 이상 5.00 이하인 촉매.

$R1 = \text{라만 분광법에 의해 측정된, } (886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값}) \div (354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값}) \dots (1)$

청구항 2

몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (2)로 표현되는 R2가, 951.4cm^{-1} 이상 959.0cm^{-1} 이하인 촉매.

$R2 = \text{라만 분광법에 의해 측정된, } 952\text{cm}^{-1} \pm 7\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 극대 피크의, 극대값을 부여하는 파수/cm}^{-1} \dots (2)$

청구항 3

몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (3)으로 표현되는 R3이, 0.21 이상인 촉매.

$R1 = \text{라만 분광법에 의해 측정된, } (886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값}) \div (354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 피크의 극대값}) \dots (1)$

$R2 = \text{라만 분광법에 의해 측정된, } 952\text{cm}^{-1} \pm 7\text{cm}^{-1} \text{에 있어서의 극대 피크의, 극대값을 부여하는 파수/cm}^{-1} \dots (2)$

$R3 = 2.95 \times R1 + 0.33 \times R2 - 315 \dots (3)$

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 활성 성분의 조성이 하기식 (I)로 나타나는, 촉매.

$\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Y}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1} \dots (I)$

(식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하며, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, $0 < b1 \leq 7$, $0 \leq c1 \leq 10$, $0 < d1 \leq 10$, $0 < c1 + d1 \leq 20$, $0 \leq e1 \leq 5$, $0 \leq f1 \leq 2$, $0 \leq g1 \leq 3$, $0 \leq h1 \leq 5$ 및, i1=각 원소의 산화 상태에 의해 정해지는 값임)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

불활성 담체에 촉매 활성 성분이 담지된 촉매인, 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 불활성 담체가 실리카, 알루미나 또는 그의 조합인, 촉매.

청구항 7

몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는 각 공급원 화합물을 용매 또는 용액에 첨가하여 일체화 및 가열함으로써 조합액(blended solution)으로 하는 조합 공정을 포함하고, 상기 조합 공정에 있어서, 철 원료의 투입 전에 조합액의 pH를 1.0~7.5의 범위로 조정하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용한 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 촉매 및 그것을 이용한 기상 산화 반응, 특히 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산 또는 공액 디엔의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 방법이나, 부텐류로부터 1,3-부타디엔을 제조하는 기상 접촉 산화 방법은 공업적으로 널리 실시되고 있다. 특히, 프로필렌을 원료로 하여 대응하는 아크롤레인이나 아크릴산을 제조하는 방법에 관해서는, 그의 수율을 향상하는 수단으로서 많은 보고가 이루어져 있다(예를 들면 특허문헌 1, 2 등).

[0003] 특허문헌 3에서는 상이한 조성의 복합 금속 산화물 촉매를 2종류 이상 준비하여 관측 방향으로 2층 이상 겹쳐 쌓아 다층 충전할 때에, 몰리브덴에 대하여 비스무트의 성분량이 가스 입구측으로부터 가스 출구측을 향하여 작아지도록 하고, 또한 몰리브덴에 대하여 철의 성분량이 가스 입구측으로부터 가스 출구측을 향하여 커지도록 촉매를 충전함으로써 고부하인 상황하의 반응에 있어서도 반응속 온도를 낮게 억제하는 것이 기재되어 있다. 이와 같이 종래의 기술에는 알켄으로부터 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 제조하는 공정에 있어서, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 합계 수율(이하, 「유효 수율」이라고 표기) 그 자체를 향상시키고, 또한 고부하인 상황하의 반응에 있어서도, 반응속 온도를 낮게 억제하면서, 향상된 유효 수율을 유지하면서 안정적으로 제조하는 검토는 보이지 않는다.

[0004] 또한, 특허문헌 4에는 라만 분광법으로 측정된 피크 비율을 특정의 수치 범위로 제어하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 4는 촉매의 제조 방법이 번잡해질 뿐만 아니라, 실용 촉매로서 요구되는 촉매 성능으로서는 불충분하고, 더 한층의 촉매 성능의 향상과, 그의 요인이 될 수 있는 물성 데이터의 해명이 기다려지는 상황이었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/136882호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2017-024009호
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2015/008815호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 2020-142221호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 수단을 갖고 개량을 도모해도, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 알켄이나 t-부틸알코올의 부분 산화 반응에 의한 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조에 있어서, 더 한층의 수율의 개선이 요구되고 있다. 예를 들면, 목적 생성물의 수율은, 제조에 필요로 하는 프로필렌, 이소부틸렌 등의 알켄, t-부틸알코

올의 사용량을 좌우하여 제조 비용에 다대한 영향을 준다. 또한, 낮은 수율로 운전을 계속함으로써 부생성물을 대량으로 생성하기 때문에 정제 공정에 큰 부하를 부여하여, 정제 공정에 걸리는 시간 및 운전 비용이 상승해 버리는 것이 우려된다. 나아가서는 부생성물의 종류에 따라서는, 그들은 촉매 표면이나 촉매 부근의 가스 유로에 퇴적하는 경우도 있다. 이들은 촉매 표면의 필요한 반응 활성점을 피복하여 버림으로써 촉매의 활성을 저하시키기 때문에, 강제적으로 활성을 올릴 필요가 생겨 반응속 온도를 올리지 않을 수 없게 된다. 그러면, 촉매가 열적 스트레스를 받게 되어, 수명의 저하나 더 한층의 선택물의 저하를 일으켜, 수율의 저하를 초래하게도 된다. 또한, 계 내에 퇴적한 부생성물에 의해 계 내 압력의 상승을 일으킴으로써도 선택물이 저하하여, 수율 저하로 이어지는 것도 생각할 수 있고, 경우에 따라서는 내부 압력의 급상승에 의해 온도 이상을 가져와 반응이 폭주하는 것도 생각할 수 있다. 그렇게 되면 장기간에 걸쳐 운전을 정지하고, 계 내 청소나 촉매 교환이 필요해지는 것도 상정된다.

과제의 해결 수단

- [0007] 그래서, 본원 발명은 불포화 알데히드, 불포화 카본산 또는 공액 디엔을 선택물 및 수율 높게 제조할 수 있는 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 즉, 본 발명은, 이하 1)~8)에 관한 것이다.
- [0009] 1)
- [0010] 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (1)로 표현되는 R1이, 0.45 이상 5.00 이하인 촉매.
- [0011] R1=라만 분광법에 의해 측정된, $(886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값) $\div(354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값) . . . (1)
- [0012] 2)
- [0013] 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (2)로 표현되는 R2가, 951.4cm^{-1} 이상 959.0cm^{-1} 이하인 촉매.
- [0014] R2=라만 분광법에 의해 측정된, $952\text{cm}^{-1} \pm 7\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 극대 피크의, 극대값을 부여하는 파수/ cm^{-1} . . . (2)
- [0015] 3)
- [0016] 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하고, 이하 식 (3)으로 표현되는 R3이, 0.21 이상인 촉매.
- [0017] R1=라만 분광법에 의해 측정된, $(886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값) $\div(354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값) . . . (1)
- [0018] R2=라만 분광법에 의해 측정된, $952\text{cm}^{-1} \pm 7\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 극대 피크의, 극대값을 부여하는 파수/ cm^{-1} . . . (2)
- [0019] $R3=2.95 \times R1 + 0.33 \times R2 - 315$. . . (3)
- [0020] 4)
- [0021] 촉매 활성 성분의 조성이 하기식 (I)로 나타나는, 상기 1) 내지 3)의 어느 한 항에 기재된 촉매.
- [0022] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Y}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1}$. . . (I)
- [0023] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하며, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, $0 < b1 \leq 7$, $0 \leq c1 \leq 10$, $0 < d1 \leq 10$, $0 < c1 + d1 \leq 20$, $0 \leq e1 \leq 5$, $0 \leq f1 \leq 2$, $0 \leq g1 \leq 3$, $0 \leq h1 \leq 5$ 및, i1=각 원소의 산화 상태에 의해 정해지는 값이다.)
- [0024] 5)

- [0025] 불활성 담체에 촉매 활성 성분이 담지된 촉매인, 상기 1) 내지 4)의 어느 한 항에 기재된 촉매.
- [0026] 6)
- [0027] 상기 불활성 담체가 실리카, 알루미늄 또는 그의 조합인, 상기 5)에 기재된 촉매.
- [0028] 7)
- [0029] 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는 각 공급원 화합물을 용매 또는 용액에 첨가하여 일체화 및 가열함으로써 조합액(blended solution)으로 하는 조합 공정을 포함하고, 상기 조합 공정에 있어서, 철 원료의 투입 전에 조합액의 pH를 1.0~7.5의 범위로 조정하는, 상기 1) 내지 6)의 어느 한 항에 기재된 촉매의 제조 방법.
- [0030] 8)
- [0031] 상기 1) 내지 6)의 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용한 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 촉매는, 기상 접촉 산화 반응, 또는 기상 접촉 산화 탈수소 반응에 있어서, 고선택률을 유지하여, 수율 향상에 매우 유효하다. 특히 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 경우에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 실시예 1의 촉매 1의 라만 분광 측정 결과를 나타내는 도면이다.
 도 2는 도 1에 있어, 가우스 함수에서 피크 분리를 행한 결과를 일 예로서 나타내는 도면이다. 도면 중, 검은 실(實)데이터, 전부 칠해진 영역은 각각의 피팅된 가우스 함수이고, 실선은 그들의 모두 더함에 의한 피팅 커브이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0035] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서 중, 상기 기상 접촉 산화 반응 및, 기상 접촉 산화 탈수소 반응을 아울러, 간단히 산화 반응이라고 표현하는 경우도 있다.
- [0036] [R1에 대해서]
- [0037] 본 발명의 촉매는, 상기식 (1)로 표현되는 R1이, 0.45 이상 5.00 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0038] R1은, 라만 분광법에 의해 측정된 $886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값을 $354\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값으로 나눈 값이고, 그의 본질은 $886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 피크의 극대값에 있다. 본 피크는 문헌에 있어서도 귀속되어 있지 않은 피크이고 상세는 불명확하지만, 본 발명자들은 몰리브데이트(MoO_3) 중의 O-Mo 결합의 양에 관련된다고 생각하고 있다. R1이 높으면 저활성 고선택성을 나타내고, R1이 낮으면 고효율 저선택성을 나타내고, 그러므로 R1에는 최적의 수치 범위가 있는 것을 본 발명자들은 발견했다.
- [0039] 즉 본 발명의 촉매는, R1이 0.45 이상 5.00 이하인 것에 의해 고선택률, 고수율을 실현할 수 있는 것을 발견한 것에 기초하는 것이다.
- [0040] R1의 하한으로서 보다 바람직하게는, 0.46이고, 더욱 바람직한 순서로 0.47, 0.48, 0.49, 0.50, 0.51, 0.52이다. 또한 R1의 상한으로서 보다 바람직하게는, 4.50이고, 더욱 바람직한 순서로 4.25, 4.00, 3.75, 3.50, 3.25, 3.00, 2.75, 2.50, 2.25, 2.00, 1.75, 1.50, 1.25, 1.00, 0.75, 0.70, 0.65, 0.60, 0.55이다. 즉 R1의 값으로서 보다 바람직한 범위는, 상기 상하한에 의해 설정되고, 예를 들면 0.51 이상 3.00 이하이고, 가장 바람직하게는 0.52 이상 0.55 이하이다.
- [0041] 또한, 라만 분광법에 의한 측정은, 공지的方法으로 행할 수 있고, 예를 들면 이하의 기기를 이용하여 측정할 수 있다. 라만 분광기로서, Wasatch Photonics 제조의 WP 785 Raman Spectrometer, 레이저 모듈로서, Innovative Photonic Solutions 제조의 I0785MM0350MF, 비접촉형 프로브로서 Wasatch Photonics 제조의 WP785-RP, 소프트웨어로서 Wasatch Photonics 제조의 Panorama Wasatch 4.0을 이용하여 해석하고, 여기(excitation)

레이저 파장 785nm, 레이저 파워 240~480mW, 레이저의 조사 시간 50ms, 적산 횟수 64회의 조건으로 라만 스펙트럼 측정을 행한다. 측정 대상이 되는 촉매는, 특별한 처리를 행하지 않고 프로브를 직접 닿게 하여 측정하지만, 주위의 노이즈가 크면 암실 내에서 측정을 한다. 측정된 데이터는, 상기 소프트웨어에서 백그라운드 보정을 행하여, 가우스 함수(식 (4))로 피팅을 행하여 피크 분리한다.

[0042] $y = (i' - *) \times \exp\{- (x - (p - *))^2 \div (w - *)^2\} \cdot \dots \cdot (4)$

[0043] 단, y: 가우스 함수(파수 x/cm⁻¹에 대한 함수)

[0044] p-*: *번째의 피크를 부여하는 극대값의 피크 위치/cm⁻¹

[0045] w-*: *번째의 피크에 있어서의 피크폭/cm⁻¹

[0046] i'-*: (*번째의 피크에 있어서의 피크의 극대값) ÷ (354cm⁻¹ ± 5cm⁻¹에 있어서의 피크의 극대값)

[0047] exp: 자연수 e를 바탕으로 한 지수 함수

[0048] 상기에 있어서 *에 해당하는 피크의 귀속은, 이하와 같이 된다.

[0049] 0: 354cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0050] 1: 782cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0051] 2: 820cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0052] 3: 868cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0053] 4: 886cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0054] 5: 900cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0055] 6: 940cm⁻¹ ± 4cm⁻¹의 피크

[0056] 7: 952cm⁻¹ ± 7cm⁻¹의 피크

[0057] 8: 968cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0058] 9: 989cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0059] [R2에 대해서]

[0060] 본 발명의 촉매는, 상기식 (2)로 표현되는 R2가, 951.4cm⁻¹ 이상 959.0cm⁻¹ 이하인 것을 특징으로 한다.

[0061] R2는, 라만 분광법에 의해 측정된 952cm⁻¹ ± 7cm⁻¹에 있어서의 피크의 극대값을 부여하는 파수이고, 상기식 (4)에 따라 측정 데이터를 피팅시킴으로써 p-7로서 얻어지는 파라미터가 된다. 본 발명자들은, R2가 라만 분광법에 의해 측정된 니켈몰리브데이트 또는 코발트몰리브데이트 내의 산소 원자에 관련된 결합의 거리 또는 강도를 나타낸다고 생각하고 있다. R2가 높아지면 니켈몰리브데이트 또는 코발트몰리브데이트의 산소(산화 반응에 사용되는 벌크 격자 산소)는 강하게 속박되기 때문에 저활성 고선택성을 나타내고, 반대로 R2가 낮아지면 산소의 속박은 느슨해져 고효율 저선택성을 나타내고, 그러므로 R2에는 최적의 수치 범위가 있는 것을 본 발명자들은 발견했다.

[0062] 즉 본 발명의 촉매는, R2가 951.4cm⁻¹ 이상 959.0cm⁻¹ 이하인 것에 의해 고선택률, 고수율을 실현할 수 있는 것을 발견한 것이다.

[0063] R2의 하한으로서 보다 바람직하게는, 951.5cm⁻¹이고, 더욱 바람직한 순서로 951.7cm⁻¹, 951.9cm⁻¹, 952.1cm⁻¹, 952.2cm⁻¹이다. 또한 R2의 상한으로서 보다 바람직하게는, 958.0cm⁻¹이고, 더욱 바람직한 순서로 957.0cm⁻¹,

956.0cm⁻¹, 955.0cm⁻¹, 954.0cm⁻¹, 953.0cm⁻¹, 952.8cm⁻¹, 952.6cm⁻¹이다. 즉 R2의 값으로서 보다 바람직한 범위는, 상기 상하한에 의해 설정되고, 예를 들면 951.5cm⁻¹ 이상 954.0cm⁻¹ 이하이고, 가장 바람직하게는 952.2cm⁻¹ 이상 952.6cm⁻¹ 이하이다.

[0064] [R3에 대해서]

[0065] 본 발명의 촉매는, 상기식 (3)으로 표현되는 R3이 0.21 이상이다. R3의 본질은, R1과 R2에 일정한 관계가 인식되는 경우에, 선택물의 향상이라는 결과가 인식되는 것에 기초한다. R3은, R1의 값, R2의 값과 선택물로부터 회귀되는 파라미터이다. 즉 R3은, (R1)O-Mo 결합량이 많고, 및/또는 (R2)니켈몰리브데이트 또는 코발트몰리브데이트 내의 산소 원자에 관련된 결합이 강하면, 높은 수치를 나타낸다고 생각된다. 그 수치 범위와 유효 수열에 있어서의 관계를, 본 발명자들은 발견했다.

[0066] R3의 하한으로서 보다 바람직하게는, 0.30이고, 더욱 바람직한 순서로 0.36, 0.40, 0.50, 0.65, 0.70, 0.80이다. 또한 R3의 상한은 특별히 제한은 없지만, 2.0 정도, 더욱 바람직하게는 1.0 정도로 좋다.

[0067] [촉매 조성에 대해서]

[0068] 본 발명의 촉매에 포함되는 촉매 활성 성분은, 하기식 (I)로 나타나는 조성을 갖는 경우가 바람직하다.

[0069] $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1} \cdots (I)$

[0070] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하며, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, 0<b1≤7, 0≤c1≤10, 0<d1≤10, 0<c1+d1≤20, 0≤e1≤5, 0≤f1≤2, 0≤g1≤3, 0≤h1≤5 및, i1=각 원소의 산화 상태에 의해 정해지는 값이다.)

[0071] 상기식 (I)에 있어서, a1=12로 한 경우의, b1~i1의 바람직한 범위는 이하와 같다.

[0072] b1의 하한은 바람직한 순서로, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7이고, 가장 바람직하게는 0.8이고, b1의 상한은 바람직한 순서로, 5, 3, 2, 1.6, 1.4, 1.2이고, 가장 바람직하게는 1.1이다. 즉 b1의 가장 바람직한 범위는, 0.8≤b1≤1.1이다.

[0073] c1의 하한은 바람직한 순서로, 1, 1.5, 2.0, 2.2, 2.4이고, 가장 바람직하게는 2.5이고, c1의 상한은 바람직한 순서로, 5, 4, 3.8, 3.6, 3.4이고, 가장 바람직하게는 3.2이다. 즉 c1의 가장 바람직한 범위는, 2.5≤c1≤3.2이다.

[0074] d1의 하한은 바람직한 순서로, 3, 4, 5, 5.3, 5.5, 5.7이고, 가장 바람직하게는 5.8이고, d1의 상한은 바람직한 순서로, 8, 7, 6.5, 6.3, 6.1이고, 가장 바람직하게는 6.0이다. 즉 d1의 가장 바람직한 범위는, 5.8≤d1≤6.0이다.

[0075] e1의 하한은 바람직한 순서로, 0.5, 1, 1.2, 1.4이고, 가장 바람직하게는 1.5이고, e1의 상한은 바람직한 순서로, 4, 3, 2.5, 2.3, 2.1이고, 가장 바람직하게는 2.0이다. 즉 e1의 가장 바람직한 범위는, 1.5≤e1≤2.0이다.

[0076] f1의 상한은 바람직한 순서로, 1.8, 1.7, 1.6, 1.5이다. 즉 f1의 가장 바람직한 범위는, 0≤f1≤1.5이다.

[0077] g1의 하한은 바람직한 순서로, 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06이고, 가장 바람직하게는 0.07이고, g1의 상한은 바람직한 순서로, 1.5, 1, 0.5, 0.2, 0.15이고, 가장 바람직하게는 0.10이다. 즉 g1의 가장 바람직한 범위는, 0.07≤g1≤0.10이다.

[0078] h1의 상한은 바람직한 순서로, 8, 7, 6, 5이다. 즉 h1의 가장 바람직한 범위는, 0≤h1≤5이다.

[0079] 또한, Y는 2종 이하 함유되는 경우가 바람직하고, 1종류인 경우가 특히 바람직한 태양이다. 또한, f1과 h1은 0인 경우가 특히 바람직한 태양이다.

[0080] [답지에 대해서]

- [0081] 촉매 활성 성분의 조제 후에 예비 소성을 행한 예비 소성 분체를 불활성 담체에 담지시킨 촉매는, 본 발명의 촉매로서 특히 효과가 우수한 것이다.
- [0082] 불활성 담체의 재질로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카 알루미늄, 탄화 규소, 탄화물, 스테아타이트 및 이들의 혼합물 등 공지의 물(material)을 사용할 수 있고, 또한 그의 입경, 흡수율(water absorption rate), 기계적 강도, 각 결정상의 결정화도나 혼합 비율 등도 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위가 선택되어야 한다. 담체와 예비 소성 분체의 혼합의 비율은, 각 원료의 투입 질량에 의해, 하기식으로부터 담지율로서 산출된다.
- [0083] $\text{담지율(질량\%)} = \frac{\text{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)}}{\text{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)} + \text{(성형에 사용한 담체의 질량)}} \times 100$
- [0084] 상기 담지율로서의 바람직한 상한은, 80질량%이고, 더욱 바람직하게는 60질량%이다.
- [0085] 또한 바람직한 하한은, 20질량%이고, 더욱 바람직하게는 30질량%이다. 즉 담지율로서 가장 바람직한 범위는, 30질량% 이상 60질량% 이하이다.
- [0086] 또한 불활성 담체로서는, 실리카 및/또는 알루미늄이 바람직하고, 실리카와 알루미늄의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0087] 또한, 담지에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 무기계 바인더의 실리카 졸 수용액 등을 들 수 있지만, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올이 바람직하고, 에틸렌글리콜 등의 디올이나 글리세린 등의 트리올 등이 바람직하고, 글리세린의 농도 5질량% 이상의 수용액이 바람직하다. 글리세린 수용액을 적당량 사용함으로써 성형성이 양호해지고, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어진다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부이지만, 글리세린 수용액의 경우는 10~30질량부가 바람직하다. 담지에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 고대로 공급해도, 동시에 공급해도 좋다.
- [0088] [본 발명의 촉매의 제조 방법]
- [0089] 본 발명의 촉매의 제조 방법은, (a) 상기 금속을 각각 또는 복수 포함하는 화합물을 물에 분산하고, 이들의 화합물의 수용액 또는 수 분산체(aqueous dispersion)(이하, 양자를 포함하여 슬러리액이라고 함)를 조제하는 공정, (b) 공정 (a)에서 얻어진 슬러리액을 건조시켜 슬러리 건조체를 얻는 공정, (c) 공정 (b)에서 얻어진 슬러리 건조체를 성형하는 공정, (d) 공정 (c)에서 얻어진 피복 성형물을 소성하는 공정을 갖지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] <(a) 공정>
- [0091] (a) 공정에 있어서, 각 원소의 출발 원료로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 몰리브덴 성분의 원료로서는 3산화 몰리브덴과 같은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산, 파라몰리브덴산 암모늄, 메타몰리브덴산 암모늄과 같은 몰리브덴산 또는 그의 염, 인몰리브덴산, 규몰리브덴산과 같은 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있다.
- [0092] 비스무트 성분의 원료로서는 질산 비스무트, 탄산 비스무트, 황산 비스무트, 아세트산 비스무트와 같은 비스무트염, 3산화 비스무트, 금속 비스무트 등을 이용할 수 있다. 이들의 원료는 고체인 채 혹은 수용액이나 질산 용액, 그들의 수용액으로부터 발생하는 비스무트 화합물의 슬러리로서 이용할 수 있지만, 질산염, 혹은 그의 용액, 또는 그의 용액으로부터 발생하는 슬러리를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 그 외의 성분 원소의 출발 원료로서는, 일반적으로 이러한 종류의 촉매에 사용되는 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 아질산염, 탄산염, 차탄산염, 아세트산염, 염화물, 무기산, 무기산의 염, 헤테로폴리산, 헤테로폴리산의 염, 질산염, 수산화물, 유기산염, 산화물 또는 이들의 혼합물을 조합하여 이용하면 좋지만, 암모늄염 및 질산염이 적합하게 이용된다.
- [0094] 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 슬러리액은, 각 활성 성분 함유 화합물과 물을 균일하게 혼합하여 얻을 수 있다. 슬러리액에 있어서의 물의 사용량은, 이용하는 화합물의 전체량을 완전하게 용해할 수 있거나, 또는 균일하게 혼합할 수 있는 양이면 특별히 제한은 없다. 건조 방법이나 건조 조건을 감안하여, 물의 사용량을 적절히 결정하면 좋다. 통상 물의 사용량은, 슬러리 조제용 화합물의 합계 질량 100질량부에 대하여, 100질량부 이상 2000질량부 이하이다. 물의 양은 많아도

좋지만, 지나치게 많으면 건조 공정의 에너지 비용이 높아지고, 또한 완전하게 건조할 수 없는 경우도 발생하는 등 디메리트가 많다.

- [0095] 상기 각 성분 원소의 공급원 화합물의 슬러리액은 상기의 각 공급원 화합물을, (가) 일괄하여 혼합하는 방법, (나) 일괄하여 혼합 후, 숙성 처리하는 방법, (다) 단계적으로 혼합하는 방법, (라) 단계적으로 혼합·숙성 처리를 반복하는 방법 및, (가)~(라)를 조합한 방법에 의해 조제하는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 숙성이란, 「공업 원료 혹은 반(半)제품을, 일정 시간, 일정 온도 등의 특정 조건하에 처리하여, 필요로 하는 물리성, 화학성의 취득, 상승 혹은 소정 반응의 진행 등을 도모하는 조작」을 말한다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기의 일정 시간이란, 5분 이상 24시간 이하의 범위를 말하고, 상기의 일정 온도란 실온 이상의 수용액 내지 수 분산액의 비점 이하의 범위를 말한다. 이 중 최종적으로 얻어지는 촉매의 활성 및 수율의 면에서 바람직한 것은 (다) 단계적으로 혼합하는 방법이고, 더욱 바람직한 것은 단계적으로 모액에 혼합하는 각 원료는 전용(全溶)한 용액으로 하는 방법이고, 가장 바람직한 것은 폴리브덴 원료를 조합액 또는 슬러리로 한 모액에, 알칼리 금속 용액, 질산염의 각종 혼합액을 혼합하는 방법이다. 단, 이 공정에서 반드시 모든 촉매 구성 원소를 혼합할 필요는 없고, 그의 일부의 원소 또는 일부의 양을 이후의 공정에서 첨가해도 좋다.
- [0096] 본 발명에 있어서, 필수 활성 성분을 혼합할 때에 이용되는 교반기의 교반 날개의 형상은 특별히 제약은 없고, 프로펠러 날개, 터빈 날개, 패들 날개, 경사 패들 날개, 스크루 날개, 앵커 날개, 리본 날개, 대형 격자 날개 등의 임의의 교반 날개를 1단 혹은 상하 방향으로 동일 날개 또는 이종(異種) 날개를 2단 이상으로 사용할 수 있다. 또한, 반응조 내에는 필요에 따라서 배플(방해판)을 설치해도 좋다.
- [0097] [pH 조정에 대해서]
- [0098] 본 발명의 촉매를 실현하기 위해 특히 바람직한 제조 방법은, 공정 (a)에 있어서, 폴리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는 각 공급원 화합물을 용매 또는 용액에 첨가하여 일체화 및 가열함으로써 조합액으로 하는 조합 공정에 있어서, 철 원료의 투입 전에 조합액의 pH를 1.0~7.5의 범위로 조정하는 방법이다. pH의 조정 방법으로서, 상제는 후술하지만 질산 등의 첨가에 의해 pH를 내리는 방법, 또는 암모니아수 등의 첨가에 의해 pH를 올리는 방법에 의한다.
- [0099] pH의 하한으로서 보다 바람직하게는, 1.5이고, 더욱 바람직한 순서로 1.8, 2.0, 2.2, 2.5, 2.7, 3.0, 3.1, 3.2, 3.5, 3.7, 3.8, 3.9이다. 또한 pH의 상한으로서 보다 바람직하게는, 7.3이고, 더욱 바람직한 순서로 7.0, 6.7, 6.5, 6.3, 6.1, 6.0, 5.9, 5.8, 5.5, 5.3, 5.0, 4.8, 4.5이다. 즉 pH의 값으로서 보다 바람직한 범위는, 상기 상하한에 의해 설정되고, 예를 들면 1.5 이상 7.3 이하이고, 가장 바람직하게는 3.9 이상 4.5 이하이다. 본 발명에 있어서, 철 원료의 투입 전에 특별히 pH 조정제를 첨가하지 않아도, 상기 pH의 범위 내에 들어가는 경우가 있지만, 본 발명의 본질은 철 원료의 투입 전에 pH 조정제를 첨가하여 pH를 상기 범위 내로 조정하는 것에 있다.
- [0100] pH 조정제에 관해서는, pH를 내리는 방법에 있어서는 질산, 황산, 염산, 옥살산 등 당업자라면 촉매 원료로서 사용하는 일반적인 pH 조정을 위한 산의 외에, 후술하는 촉매 활성 성분의 원소 조성을 바꾸지 않는 범위 내이면 인산이나 붕산, 폴리브덴산, 질산 철 등 소성 후에 원소가 잔류하는 pH 조정제도 포함되는 것으로 하지만, 가장 바람직하게는 질산이다. pH를 올리는 방법에 있어서는 암모니아수, 피리딘, 탄산 암모늄 수용액 등 당업자라면 촉매 원료로서 사용하는 일반적인 pH 조정을 위한 염기의 외에, 후술하는 촉매 활성 성분의 원소 조성을 바꾸지 않는 범위 내이면 수산화 칼륨이나 수산화 세슘 등 소성 후에 원소가 잔류하는 pH 조정제도 포함되는 것으로 하지만, 가장 바람직하게는 암모니아수이다.
- [0101] 또한 이 방법을 실시하는 경우, 철 원료를 투입하여 교반 후에 비스무트 원료를 조합액에 투입한다는 순서로 슬러리를 조제하는 방법이 가장 바람직한 실시 태양이다.
- [0102] pH 조정제의 적하에 있어서는, 교반 동력으로서 0.01~5.00kw/m³로 교반하면서 투입하는 것이 되지만, 교반 동력의 하한으로서 바람직하게는 0.05kw/m³, 0.10kw/m³, 0.50kw/m³, 1.00kw/m³이고, 교반 동력의 상한으로서 바람직하게는 4.50kw/m³, 4.00kw/m³, 3.50kw/m³, 3.00kw/m³이다. 즉 가장 바람직한 교반 동력의 범위로서는, 1.00~3.00kw/m³가 된다.
- [0103] pH 조정제의 적하 시간에 관해서는, 1초 내지 5분의 사이이지만, 적하 시간의 하한으로서 바람직하게는 5초, 10초, 15초이고, 적하 시간의 상한으로서 바람직하게는 4분, 3분, 2분 30초, 2분, 1분 30초, 1분, 45초, 30초이다. 즉 가장 바람직한 적하 시간의 범위로서는, 15~30초가 된다.
- [0104] pH 조정제의 적하 시의 조합액의 액온(solution temperature)으로서, 5~80℃이지만, 액온의 하한으로서 바람

직하계는 10℃, 20℃, 30℃이고, 액온의 상한으로서 바람직하계는 70℃, 60℃, 50℃, 40℃이다. 즉 액온으로서 가장 바람직한 범위로서는, 30~40℃가 된다.

[0105] <(b) 공정>

[0106] (b) 공정에서는, (a) 공정에서 얻어진 슬러리액을 건조한다. 건조 방법은, 슬러리액을 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제약은 없지만, 예를 들면 드럼 건조, 동결 건조, 분무 건조, 증발 건조 등을 들 수 있다. 이들 중 본 발명에 있어서는, 슬러리액을 단시간에 분말 또는 과립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 특히 바람직하다. 분무 건조의 건조 온도는 슬러리액의 농도, 송액 속도 등에 의해 상이하지만, 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0107] <(c) 공정>

[0108] 공정 (c)에서는 공정 (b)에서 얻어진 슬러리 건조체를 성형한다. 또한, 필수는 아니지만 성형 전에 소성을 행해도 좋다. 본 명세서에 있어서, 성형 전의 소성을 예비 소성이라고 표현한다.

[0109] 성형은, 실리카 등의 담체에 담지하는 담지 성형과, 담체를 사용하지 않는 비담지 성형의 어느 성형 방법도 채용할 수 있다. 구체적인 성형 방법으로서, 예를 들면, 타정 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 조립 (granulation) 성형 등을 들 수 있다. 성형품의 형상으로서, 예를 들면, 원기둥 형상, 링 형상, 구 형상 등이 운전 조건을 고려하여 적절히 선택 가능하지만, 구 형상 담체, 특히 실리카나 알루미늄 등의 불활성 담체에 촉매 활성 성분을 담지한, 평균 입경 3.0mm 이상 10.0mm 이하, 바람직하계는 평균 입경 3.0mm 이상 8.0mm 이하의 담지 촉매이면 좋다. 담지 방법으로서, 전동 조립법, 원심 유동 코팅 장치를 이용하는 방법, 워시 코팅 방법 등이 널리 알려져 있고, 예비 소성 분체를 담체에 균일하게 담지할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 촉매의 제조 효율 등을 고려한 경우, 전동 조립법이 바람직하다. 구체적으로는, 고정 원통 용기의 저부에, 평평한, 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치에서, 원반을 고속으로 회전시킴으로써, 용기 내에 차지된 담체를, 담체 자체의 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시키고, 여기에 예비 소성 분체를 첨가함으로써 분체 성분을 담체에 담지시키는 방법이다. 또한, 담지에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 무기계 바인더의 실리카 졸 수용액 등을 들 수 있지만, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올이 바람직하고, 에틸렌글리콜 등의 디올이나 글리세린 등의 트리올 등이 보다 바람직하고, 글리세린의 농도 5질량 % 이상의 수용액이 더욱 바람직하다. 글리세린 수용액을 적당량 사용함으로써 성형성이 양호해지고, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어진다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부이지만, 글리세린 수용액의 경우는 15~50질량부가 바람직하다. 담지에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 교대로 공급해도, 동시에 공급해도 좋다. 또한, 성형에 있어서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 그래파이트, 텔크 등을 소량 첨가해도 좋다. 또한, 성형에 있어서 첨가되는 성형 조제, 세공 형성제, 담체는 모두, 원료를 어떠한 다른 생성물로 전환하는 의미에서의 활성의 유무에 상관없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0110] <(d) 공정>

[0111] 공정 (d)에서는 공정 (c)에서 얻어진 성형된 공정 (b)의 건조체 또는 피복 촉매를 소성한다. 또한 본 명세서에서는, 공정 (d)를 본 소성이라고 표현한다.

[0112] 상기 건조체 또는 피복 촉매는 그대로 촉매로서 접촉 기상 산화 반응에 제공할 수도 있지만, 소성하면 구조가 안정되는 것, 또한, 촉매 성능이 향상하는 점에서, 본 소성하는 것이 바람직하다.

[0113] 예비 소성 방법이나 예비 소성 조건 또는 본 소성 방법이나 본 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 예비 소성이나 본 소성은, 통상, 공기 등의 산소 함유 가스 유통하 또는 불활성 가스 유통하에서, 200℃ 이상 600℃ 이하, 바람직하계는 300℃ 이상 550℃ 이하에서, 0.5시간 이상, 바람직하계는 1시간 이상 40시간 이하로 행한다. 여기에서, 불활성 가스란, 촉매의 반응 활성을 저하시키지 않는 기체를 말하고, 구체적으로는, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 또한, 촉매를 사용하여 불포화 알데히드, 및/또는 불포화 카본산을 제조할 때의 반응 조건 등에 따라서, 특히 본 소성에 있어서의 최적의 조건은 상이하고, 본 소성 공정의 공정 파라미터 즉 분위기 중의 산소 함유율, 최고 도달 온도나 소성 시간 등의 변경을 행하는 것은 당업자에게 있어서 공지의기 때문에, 본 발명의 범주에 들어가는 것으로 한다. 또한, 본 소성 공정은 전술의 예비 소성 공정보다도 후에 실시되는 것으로 하고, 본 소성 공정에 있어서의 최고 도달 온도(본소 온도)는, 전술의 예비 소성 공정에 있어서의 최고 도달 온도(예비 소성 온도)보다도 높은 것으로 한다.

소성의 수법은 유동상(床), 로터리킬른, 머플로(furnace), 터널 소성로 등 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 기계적 강도, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위가 선택되어야 한다.

[0114] 본 발명의 촉매는, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 사용되는 경우가 바람직하고, 보다 바람직하게는 불포화 알데히드 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 이용하는 것이 더욱 바람직하고, 프로필렌으로부터 아크롤레인을 제조하기 위한 촉매로서 이용하는 것이 특히 바람직하다. 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물을 제조하는 바와 같은 발열 반응의 프로세스에서는, 실 플랜트에 있어서는 반응에 의해 생기는 발열로 촉매 자신이 열화하는 것을 막는 목적으로, 반응관 입구측으로부터 반응관 출구측을 향하여 활성이 높아지도록 상이한 촉매종을 다층으로 충전하는 것이 당업자에게 있어서는 공지이다. 본 발명의 촉매는, 반응관 입구측 및 반응관 출구측 및, 그의 중간층의 어느 것이나 사용할 수 있지만, 예를 들면 반응관의 가장 출구측, 즉 반응관 내의 전체 촉매층 중에서 가장 고효율인 촉매에 이용하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 다층 충전에 있어서는, 2층 또는 3층 충전이 특히 바람직한 태양이다. 또한, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 사용되는 촉매는, 탄소 원자수 4 이상의 모노올레핀 원료로부터 산화 탈수소 반응에 의해 공액 디올레핀, 구체적으로는 n-부텐 원료로부터 산화 탈수소 반응에 의해 부타디엔을 제조하는 촉매에도 적용되는 것은 당업자에게 있어서 공지이고, 그러한 사용 방법도 가능하다.

[0115] [R1, R2, R3의 조정 방법]

[0116] 상기, R1, R2, R3의 값은, (a) 공정에 있어서의 상기 pH 조정 방법에 의해 제어하는 것이 가능하지만, 그 외에 예를 들면, (I) 촉매 조성을 변경하는 방법, (II) 소성 조건을 변경하는 방법, (III) 소성 후의 강온(temperature-lowering) 조건을 변경하는 방법, (IV) 촉매 제조의 전체 공정에 있어서, 촉매 및 그의 전구체에 기계적 강도를 가하지 않도록 제어하는 방법, (V) 순도가 높은 원료를 사용하는 방법, 다른 (VI)~(VIII) 방법, 및 (I) 내지 (VIII)를 조합하는 방법에 의해서도 제어 가능하다.

[0117] <방법 (I)>

[0118] 방법 (I)에 관해서는, 상기 조성식 (I)에 있어서,

[0119] e1/b1의 상한으로서 3.30, 바람직하게는 3.00, e1/b1의 하한은 바람직한 순서로, 0.10, 0.50, 1.00, 1.40, 1.50이 되도록,

[0120] d1/b1의 상한으로서 바람직한 순서로, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0이고, d1/b1의 하한으로서 바람직한 순서로, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 5.5가 되도록,

[0121] c1/e1의 상한으로서 바람직한 순서로, 4.0, 3.0, 2.5이고, c1/e1의 하한으로서 바람직한 순서로, 1.0, 1.1, 1.2가 되도록,

[0122] c1/d1의 상한으로서 바람직한 순서로, 2.0, 1.0, 0.8이고, c1/d1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.3, 0.4가 되도록,

[0123] g1/d1의 상한으로서 바람직한 순서로, 0.10, 0.05, 0.04, 0.03이고, g1/d1의 하한으로서, 0.01이 되도록,

[0124] g1/c1의 상한으로서 바람직한 순서로, 0.041, 0.039이고, g1/c1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.020, 0.025, 0.027이 되도록,

[0125] 촉매 조성을 변경하는 방법을 들 수 있다.

[0126] <방법 (II)>

[0127] 방법 (II)에 관해서는, 예비 소성 및 본 소성 및, 그들 양쪽에 있어서, 200℃ 이상 600℃ 이하, 바람직하게는 300℃ 이상 550℃ 이하, 보다 바람직하게는 460℃ 이상 550℃ 이하에서, 0.5시간 이상, 바람직하게는 1시간 이상 40시간 이하, 보다 바람직하게는 2시간 이상 15시간 이하, 가장 바람직하게는 2시간 이상 9시간 이하가 되고, 그의 분위기로서는 산소 농도가 10용량% 이상 40용량% 이하, 바람직하게는 15용량% 이상 30용량% 이하, 가장 바람직하게는 공기 분위기가 되도록, 소성 조건을 변경하는 방법을 들 수 있다.

[0128] <방법 (III)>

[0129] 방법 (III)에 관해서는, 예비 소성 및 본 소성 및, 그들의 양쪽에 있어서, 소성 공정 중의 최고 도달 온도(예비 소성 온도 혹은 본소 온도)에서, 실온으로 저하하기까지의 촉매 표면의 온도의 저하 속도(강온 속도)가, 1℃/분 이상 200℃/분 이하, 바람직하게는 5℃/분 이상 150℃/분 이하, 보다 바람직하게는 10℃/분 이상 120℃/분

이하, 가장 바람직하게는 50℃/분 이상 100℃/분 이하가 되도록, 소성 후의 강온 조건을 변경하는 방법을 들 수 있다. 전술한 강온 속도 범위를 달성하기 위해 일반적으로 공업적으로 취해지는 강온 수법, 예를 들면 소성로부터 취출한 촉매를 불활성 분위기나 불활성인 용매에 의한 미스트에 폭로하는 수법이나, 미리 충분히 냉각된 실내에 촉매를 급속히 이동시키는 수법은 모두, 본 실시의 범주가 된다.

[0130] <방법 (IV)>

[0131] 방법 (IV)에 관해서는, 촉매 전구체 및/또는 각 공정에서 형성된 과립에 대하여, 기계적인 충격 및 전단 응력 등을 가하지 않도록 제어하는 수법이고, 이 기계적인 충격 및 전단 응력 등의 바람직한 범위로서는, 100kgf 이하, 바람직하게는 50kgf 이하, 보다 바람직하게는 20kgf 이하, 더욱 바람직하게는 10kgf 이하, 가장 바람직하게는 5kgf 이하로 제어하게 된다.

[0132] <방법 (V)>

[0133] 방법 (V)에 관해서는, 시약급의 고순도의 원료를 사용하는 방법이면 그의 상세를 따지지 않지만, 예를 들면 황 및 그의 화합물, 리튬, 할로젠 및 그의 화합물, 납의 함유량이 10000중량ppm 이하, 바람직하게는 1000중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 100중량ppm 이하, 가장 바람직하게는 10중량ppm 이하이도록, 순도가 높은 원료를 사용하는 방법을 들 수 있다.

[0134] <방법 (VI)>

[0135] 방법 (VI)에 관해서는, 촉매 전구체를 일단 과립으로서 얻고, 이것을 성형하는 방법을 들 수 있다. 촉매 전구체를 과립으로서 얻음으로써, 촉매의 각 성분을 보다 균일하게 제조할 수 있다.

[0136] <방법 (VII)>

[0137] 방법 (VII)에 관해서는, 촉매의 조합 공정에 있어서, 코발트 원료와 니켈 원료가 조합 가마 중에서 혼합, 반응, 슬러리화, 체류할 시간을 가능한 한 짧아지도록 제어하는 방법이고, 보다 구체적으로는 폴리브덴이나 알칼리 금속을 제외한 금속원 원료가 조합 가마 중에 없고, 코발트 원료와 니켈 원료가 존재하는 상황에서의 상기 체류 시간을 짧게 하는 방법, 혹은 조합 가마 중의 pH가 특정의 범위를 취할 때에, 코발트 원료와 니켈 원료가 존재하는 상황에서의 상기 체류 시간을 짧게 하는 방법이다. 상기 체류 시간으로서, 24시간이 바람직하고, 1시간이 더욱 바람직하고, 30분이 더욱 바람직하고, 10분이 가장 바람직하다. 상기 pH의 범위로서는 1 이상 14 이하, 바람직하게는 2 이상 10 이하, 보다 바람직하게는 2 이상 8 이하, 가장 바람직하게는 3 이상 7 이하가 된다. 철 원료와 비스무트 원료, 몰리브덴 원료와 비스무트 원료에 관해서도 마찬가지로 된다.

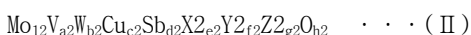
[0138] <방법 (VIII)>

[0139] 방법 (VIII)에 관해서는, 후술하는 촉매의 조합 공정에 있어서, 각 원료를 조합 공정 중에서 분할하지 않고 일괄로 투입하는 방법, 혹은 조합액 중의 질산 농도를 내리는 방법을 들 수 있다. 상기의 일괄로 투입하는 방법이란, 각 원료의 필요량을 전체 투입한 후에 다음의 원료를 투입하는 것을 의미한다. 또한 상기의 조합액 중의 질산 농도에 관해서는, 조합 완료하여 다음 공정으로 진행될 때의 조합액에 있어서, 그의 질산 이온으로서의 질량%에서의 농도가, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 가장 바람직하게는 25질량% 이하가 된다.

[0140] <제2단계 촉매에 대해서>

[0141] 본 발명의 촉매를, 제1단계의 촉매, 즉 불포화 알데히드 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 이용한 경우, 제2단계의 산화 반응을 행하여, 불포화 카본산 화합물을 얻을 수 있다.

[0142] 이 경우, 제2단계의 촉매로서는, 본 발명의 촉매도 이용할 수도 있지만, 바람직하게는 하기식 (II)로 나타나는 촉매 활성 성분을 포함하는 촉매이다.



[0144] (식 중, Mo, V, W, Cu, Sb 및 O는 각각, 몰리브덴, 마나듐, 텅스텐, 구리, 안티몬 및 산소를 나타내고, X2는 알칼리 금속 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를, Y2는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를, Z2는 니오브, 세륨, 주석, 크롬, 망간, 철, 코발트, 사마륨, 게르마늄, 티탄 및 비소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 각각 나타낸다. 또한 a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 및 h2는 각 원소의 원자비를 나타내고, 몰리브덴 원자(12)에 대하여,

a_2 는 $0 < a_2 \leq 10$, b_2 는 $0 \leq b_2 \leq 10$, c_2 는 $0 < c_2 \leq 6$, d_2 는 $0 < d_2 \leq 10$, e_2 는 $0 \leq e_2 \leq 0.5$, f_2 는 $0 \leq f_2 \leq 1$, g_2 는 $0 \leq g_2 < 6$ 을 나타낸다. 또한, h_2 는 상기 각 성분의 원자가를 만족하는데에 필요한 산소 원자수이다.).

- [0145] 상기식 (II)로 나타나는 촉매 활성 성분을 포함하는 촉매의 제조에 있어서는, 이러한 종류의 촉매, 예를 들면 산화물 촉매, 헤테로폴리산 또는 그의 염 구조를 갖는 촉매를 조제하는 방법으로서 일반적으로 알려져 있는 방법을 채용할 수 있다. 촉매를 제조할 때에 사용할 수 있는 원료는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 3산화 몰리브덴과 같은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄과 같은 몰리브덴산 또는 그의 염, 인몰리브덴산, 규몰리브덴산과 같은 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있다. 안티몬 성분 원료로서는 특별히 제한은 없지만, 3산화 안티몬 혹은 아세트산 안티몬이 바람직하다. 바나듐, 텅스텐, 구리 등, 그 외의 원소의 원료로서는 각각의 질산염, 황산염, 탄산염, 인산염, 유기산염, 할로젠화물, 수산화물, 산화물, 금속 등을 사용할 수 있다. 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0146] 이어서 상기에서 얻어진 슬러리액을 건조하여, 촉매 활성 성분 고체로 한다. 건조 방법은, 슬러리액이 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제약은 없지만, 예를 들면 드림 건조, 동결 건조, 분무 건조, 증발 건조 등을 들 수 있고, 슬러리액을 단시간에 분말 또는 과립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 바람직하다. 분무 건조의 건조 온도는 슬러리액의 농도, 송액 속도 등에 따라 상이하지만, 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70~150℃이다. 또한, 이 때 얻어지는 슬러리액 건조체의 평균 입경이 10~700 μ m가 되도록 건조하는 것이 바람직하다.
- [0147] 상기와 같이 하여 얻어진 제2단계의 촉매 활성 성분 고체는, 그대로 피복용 혼합물에 제공할 수 있지만, 소성하면 성형성이 향상하는 경우가 있어 바람직하다. 소성 방법이나 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 소성의 최적 조건은, 사용하는 촉매 원료, 촉매 조성, 조제법 등에 따라 상이하지만, 소성 온도는 통상 100~350℃, 바람직하게는 150~300℃, 소성 시간은 1~20시간이다. 또한, 소성은, 통상 공기 분위기하에 행해지지만, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해도 좋고, 불활성 가스 분위기하에서의 소성 후에 필요에 따라 추가로 공기 분위기하에서 소성을 행해도 좋다. 이와 같이 하여 얻어진 소성 후의 고체는 성형 전에 분쇄되는 것이 바람직하다. 분쇄 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 볼 밀을 이용하면 좋다.
- [0148] 또한, 상기 제2단계의 슬러리를 조제할 때의 활성 성분을 함유하는 화합물은, 반드시 모든 활성 성분을 포함하고 있을 필요는 없고, 일부의 성분을 하기 성형 공정 전에 사용해도 좋다.
- [0149] 상기 제2단계의 촉매의 형상은 특별히 제약은 없고, 산화 반응에 있어서 반응 가스의 압력 손실을 작게 하기 위해, 기둥 형상물, 정제, 링 형상, 구 형상 등으로 성형하여 사용한다. 이 중 선택성의 향상이나 반응열의 제거를 기대할 수 있는 점에서, 불활성 담체에 촉매 활성 성분 고체를 담지하여, 담지 촉매로 하는 것이 특히 바람직하다. 이 담지는 이하에 서술하는 전동 조립법이 바람직하다. 이 방법은, 예를 들면 고정 용기 내의 저부에, 평평한 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치 중에서, 원반을 고속으로 회전함으로써, 용기 내의 담체를 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시키고, 여기에 바인더와 촉매 활성 성분 고체 그리고, 필요에 따라, 이들에 다른 첨가제 예를 들면 성형 조제, 강도 향상제를 첨가한 담지용 혼합물을 담체에 담지하는 방법이다. 바인더의 첨가 방법은, 1) 상기 담지용 혼합물에 미리 혼합해 둠, 2) 담지용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가하는 것과 동시에 첨가, 3) 담지용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가한 후에 첨가, 4) 담지용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가하기 전에 첨가, 5) 담지용 혼합물과 바인더를 각각 분할하여, 2)~4)를 적절히 조합하여 전체량 첨가하는 등의 방법을 임의로 채용할 수 있다. 이 중 5)에 있어서는, 예를 들면 담지용 혼합물의 고정 용기벽으로의 부착, 담지용 혼합물끼리의 응집이 없고 담체상에 소정량이 담지되도록 오토 피더 등을 이용하여 첨가 속도를 조절하여 행하는 것이 바람직하다. 바인더는, 물이나 에탄올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 결정성 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스류, 무기계 바인더의 실리카 졸 수용액 등을 들 수 있지만, 셀룰로오스류 및 에틸렌글리콜 등의 디올이나 글리세린 등의 트리올 등이 바람직하고, 특히 글리세린의 농도 5질량% 이상의 수용액이 바람직하다. 이들 바인더의 사용량은, 담지용 혼합물 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부, 바람직하게는 10~50질량부이다.
- [0150] 상기 담지에 있어서의 담체의 구체예로서는, 탄화규소, 알루미늄, 실리카 알루미늄, 멀라이트, 알런덤 등의 직경 1~15mm, 바람직하게는 2.5~10mm의 구형 담체 등을 들 수 있다. 이들 담체는 통상은 10~70%의 공공률 (porosity)을 갖는 것이 이용된다. 담체와 담지용 혼합물의 비율은 통상, 담지용 혼합물/(담지용 혼합물+담체)=10~75질량%, 바람직하게는 15~60질량%가 되는 양을 사용한다. 담지용 혼합물의 비율이 큰

경우, 담지 촉매의 반응 활성은 커지지만, 기계적 강도가 작아지는 경향이 있다. 반대로, 담지용 혼합물의 비율이 작은 경우, 기계적 강도는 크지만, 반응 활성은 작아지는 경향이 있다. 또한, 상기에 있어서, 필요에 따라 사용하는 성형 조제로서는, 실리카 겔, 규조토, 알루미늄 분말 등을 들 수 있다. 성형 조제의 사용량은, 촉매 활성 성분 고체 100질량부에 대하여 통상 1~60질량부이다. 또한, 추가로 필요에 따라 촉매 활성 성분 고체 및 반응 가스에 대하여 불활성인 무기 섬유(예를 들면, 세라믹스 섬유 또는 위스커 등)를 강도 향상제로서 이용하는 것은, 촉매의 기계적 강도의 향상에 유용하고, 유리 섬유(glass fiber)가 바람직하다. 이들 섬유의 사용량은, 촉매 활성 성분 고체 100질량부에 대하여 통상 1~30질량부이다. 또한, 제1단계의 촉매의 성형에 있어서는, 첨가되는 성형 조제, 세공 형성제, 담체는 모두, 원료를 어떠한 다른 생성물로 전환하는 의미에서의 활성의 유무에 상관없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0151] 상기와 같이 하여 얻어진 담지 촉매는 그대로 촉매로서 기상 접촉 산화 반응에 제공할 수 있지만, 소성하면 촉매 활성이 향상하는 경우가 있어 바람직하다. 소성 방법이나 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 소성의 최적 조건은, 사용하는 촉매 원료, 촉매 조성, 조제법 등에 따라 상이하지만, 소성 온도는 통상 100~450℃, 바람직하게는 270~420℃, 소성 시간은 1~20시간이다. 또한, 소성은, 통상 공기 분위기하에 행해지지만, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해도 좋고, 불활성 가스 분위기하에서의 소성 후에 필요에 따라 추가로 공기 분위기하에서 소성을 행해도 좋다.

[0152] 본 발명의 촉매를, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카보산을 제조하는 반응, 특히 프로필렌을 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 산화하여 아크롤레인, 아크릴산을 제조하는 반응에 사용하는 경우에 있어서, 촉매 활성의 향상 및, 수율의 향상을 할 수 있어, 공지의 방법과 비교하여 제품의 가격 경쟁력의 향상에 매우 유효하다. 또한, 핫 스팟 온도의 저감과 같은 발열을 수반하는 부분 산화 반응의 프로세스 안정성에도 향상 효과를 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매는, 환경이나 최종 제품의 품질에 악영향이 생기는 부생성물, 예를 들면 일산화탄소(CO)나 이산화탄소(CO₂), 아세트알데히드나 아세트산, 포름알데히드의 저감에도 유효하다.

[0153] 이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 촉매는, 예를 들면 프로필렌을, 분자상 산소 함유 가스를 이용하여 기상 접촉 산화하고, 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 제조할 때에 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 있어서 원료 가스의 유통 방법은, 통상의 단유통법(single-flow method)이라도 혹은 리사이클법이라도 좋고, 일반적으로 이용되고 있는 조건하에서 실시할 수 있어 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 출발 원료 물질로서의 프로필렌이 상온에서 1~10용량%, 바람직하게는 4~9용량%, 분자상 산소가 3~20용량%, 바람직하게는 4~18용량%, 수증기가 0~60용량%, 바람직하게는 4~50용량%, 이산화탄소, 질소 등의 불활성 가스가 20~80용량%, 바람직하게는 30~60용량%로 이루어지는 혼합 가스를 반응관 중에 충전한 본 발명의 촉매 상에 250~450℃에서, 상압~10기압의 압력하에서, 공간 속도 300~5000h⁻¹로 도입하여 반응을 행한다.

[0154] 본 발명에 있어서 촉매 활성의 향상이란, 특별히 언급이 없는 한 동일한 반응속 온도에서 촉매 반응을 행하여 비교를 했을 때에 원료 전환율이 높은 것을 가리킨다.

[0155] 본 발명에 있어서 수율이 높다는 것은, 특별히 언급이 없는 한, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 산화 반응을 행한 경우에는, 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카보산의 합계 수율이 높은 것을 가리킨다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 수율이란 후술하는 유효 수율을 가리킨다.

[0156] 본 발명에 있어서 촉매 활성 성분의 구성 원소란, 특별히 언급이 없는 한, 상기 촉매 제조 공정에 있어서 사용하는 모든 원소를 가리키지만, 본소 공정의 최고 온도 이하에서 소실, 승화, 휘발, 연소하는 원료 및 그의 구성 원소는, 촉매의 활성 성분의 구성 원소에 포함되지 않는 것으로 한다. 또한, 성형 공정에 있어서의 성형 조제나 담체에 포함되는 규소 및 그 외의 무기 재료를 구성하는 원소도, 촉매의 활성 성분의 구성 원소로서 포함되지 않는 것으로 한다.

[0157] 본 발명에 있어서 핫 스팟 온도란, 다관식 반응관 내의 장측 방향에 열전대(thermocouple)를 설치하고, 측정되는 촉매 충전층 내의 온도 분포의 최고 온도이고, 반응속 온도란 반응관의 발열을 냉각하는 목적으로 사용되는 열매(heat medium)의 설정 온도이다. 상기 온도 분포의 측정의 점수에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 촉매 충전 길이를 균등하게 10 내지 1000으로 분할한다.

[0158] 본 발명에 있어서 불포화 알데히드 및 불포화 알데히드 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 이중 결합과 적어도 1개의 알데히드를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 아크롤레인, 메타크롤레인이다. 본 발명에 있어서 불포화 카보산 및 불포화 카보산 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 이중 결합과 적어도 1개의 카복시기, 또는 그

의 에스테르기를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴산 메틸이다. 본 발명에 있어서 공액 디엔이란, 1개의 단결합에 의해 이중 결합이 떼어져 화학적으로 공액한 디엔이고, 예를 들면 1,3-부타디엔이다.

[0159] 본 발명의 촉매의 제조 방법은 종래의 촉매와 비교하여 보다 간편하게 제조할 수 있고, 따라서 제조 비용이 낮음에도 불구하고 고성능인 촉매를 얻는 것을 가능하게 하는 것이다. 또한, 본 발명의 촉매는 촉매 활성이 높지 않은 영역에 있어서도 수율 향상에 유효한 외에, 예를 들면 ΔT(핫 스팟 온도와 반응속 온도의 차이) 저감과 같은 발열을 수반하는 부분 산화 반응의 프로세스 안정성에도 항상 효과가 보여진다.

[0160] (실시예)

[0161] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예에 있어서, 원료 전화율, 유효 수율, 유효 선택률, 담지율은 이하의 식에 따라 산출했다.

[0162] 원료 전화율(%)=(반응한 프로필렌의 몰수)/(공급한 프로필렌의 몰수)×100

[0163] 유효 수율(%)=(생성된 아크롤레인 및 아크릴산의 합산 몰수)/(공급한 프로필렌의 몰수)×100

[0164] 유효 선택률(%)=(생성된 아크롤레인 및 아크릴산의 합산 몰수)/(반응한 프로필렌의 몰수)×100

[0165] 담지율(질량%)=(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)/{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)+(성형에 사용한 담체의 질량)}×100

[0166] [실시예 1]

[0167] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수(pure water) 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.22질량부를 순수 1.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 9.3질량부를 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 38질량부, 질산 코발트 91질량부 및 질산 니켈 30질량부를 60℃로 가온한 순수 84질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 16질량부를 60℃로 가온한 순수 17질량부에 질산(60질량%) 4.1질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.6:2.2:0.05)에 대하여 5질량%분(分)의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 1을 얻었다.

[0168] [실시예 2]

[0169] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.27질량부를 순수 2.4질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 암모니아수(10질량%) 19.3질량부를 더하여 pH=6이 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 44질량부, 질산 코발트 89질량부 및 질산 니켈 32질량부를 60℃로 가온한 순수 87질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 16질량부를 60℃로 가온한 순수 17질량부에 질산(60질량%) 4.1질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.3:6.5:2.3:0.06)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 2를 얻었다.

[0170] [실시예 3]

[0171] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.42질량부를 순수 3.8질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 10.6질량부를 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 38질량부, 질산 코발트 82질량부 및 질산 니켈 40질량부를 60℃로 가온한 순수 85질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 17질량부를 60℃로 가온한 순수 18질량부에 질산(60질량%) 4.4질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이

모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:2.0:6.0:2.9:0.09)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 3을 얻었다.

[0172] [실시예 4]

[0173] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.31질량부를 순수 2.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 10.6질량부를 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 35질량부, 질산 코발트 84질량부 및 질산 니켈 36질량부를 60℃로 가온한 순수 82질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 17질량부를 60℃로 가온한 순수 18질량부에 질산(60질량%) 4.4질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:1.9:6.1:2.6:0.07)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량%글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 520℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 4를 얻었다.

[0174] [비교예 1]

[0175] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.17질량부를 순수 1.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 시점에서의 모액 1의 pH는 5.2였다. 다음으로, 질산 제2철 41질량부, 질산 코발트 89질량부 및 질산 니켈 33질량부를 60℃로 가온한 순수 85질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 16질량부를 60℃로 가온한 순수 17질량부에 질산(60질량%) 4.1질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.2:6.5:2.4:0.04)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 550℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 5를 얻었다.

[0176] [참고예 1]

[0177] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.45질량부를 순수 45질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 38질량부, 질산 코발트 71질량부 및 질산 니켈 38질량부를 60℃로 가온한 순수 76질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 36질량부를 60℃로 가온한 순수 41질량부에 질산(60질량%) 9.7질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.6:2.0:5.2:2.8:0.10)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 6을 얻었다.

[0178] [비교예 2]

[0179] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.17질량부를 순수 1.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 코발트 89질량부 및 질산 니켈 33질량부를 60℃로 가온한 순수 73질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 1.2질량부를 더하여 pH=3.0이 되도록 했다. 계속하여 질산 비스무트 16질량부 및 질산 제2철 41질량부를 60℃로 가온한 순수 36질량부에 질산(60질량%) 6.5질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다.

이와 같이 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.2:6.5:2.4:0.04)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립 방법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 7을 얻었다.

[0180] [비교예 3]

[0181] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.17질량부를 순수 1.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 28% 암모니아수 100.0질량부를 더하여 pH=6.15가 되도록 했다. 다음으로, 질산 코발트 89질량부 및 질산 니켈 33질량부를 60℃로 가온한 순수 73질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속하여 질산 비스무트 16질량부를 60℃로 가온한 순수 17질량부에 질산(60질량%) 4.1질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 또한, 질산 제2철 41질량부를 60℃로 가온한 순수 160질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하여, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이와 같이 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.2:6.5:2.4:0.04)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립방법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이와 같이 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 8을 얻었다.

[0182] 촉매 1 내지 촉매 5, 촉매 7 및 촉매 8을 이용하여, 이하의 방법에 의해 프로필렌의 산화 반응을 실시하여, 원료 전화율 및 유효 수율을 구했다. 내경 28mm 스테인리스강 반응관의 가스 입구측에 촉매 6, 가스 출구측에 촉매 1 내지 촉매 5, 촉매 7 및 촉매 8의 각각을 충전하여, 가스 체적 비율이 프로필렌:산소:수증기:질소=1.00:1.65:1.27:9.53의 혼합 가스를 반응관 내의 전체 촉매에 대한 프로필렌 공간 속도 100hr⁻¹로 도입하여, 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 반응욕 온도 315℃에서 반응 개시로부터 20시간 이상의 에이징 반응 후, 반응욕 온도 320℃에 있어서의 반응관 출구 가스의 분석으로부터, 표 1에 나타내는 원료 전화율 및 유효 수율을 구했다. 또한, 표 1에 라만 분광 측정 결과를 함께 나타낸다. 또한, 촉매 1 내지 촉매 5, 촉매 7 및 촉매 8에 있어서의 라만 분광 측정은, 상기에서 예시한 기기, 조건에 의해 실시했다.

표 1

측매	R1	R2	R3	원료 진화율 /%	우호 수율 /%	우호 신달률 /%
실시에 1	0.47	951.5	0.38	97.0	92.1	94.9
실시에 2	0.47	951.4	0.35	97.0	91.9	94.7
실시에 3	0.53	952.4	0.86	96.0	92.4	95.3
실시에 4	0.50	951.9	0.60	96.7	91.9	94.8
비교예 1	0.43	951.3	0.20	97.2	91.5	94.4
비교예 2	0.44	951.1	0.16	97.4	91.3	94.1
비교예 3	0.42	951.0	0.07	97.1	91.2	94.0

[0183]

표 2

측매	p-0	w-0	i-1	p-1	w-1	i-2	p-2	w-2	i-3	p-3	w-3	i-4	p-4	w-4	i-5
실시에 1	353.5	62.8	2.07	783.0	20.2	1.14	820.7	21.6	0.48	868.6	24.8	0.47	885.4	20.4	0.05
실시에 2	353.4	61.8	2.08	783.0	20.1	1.14	820.7	21.6	0.48	868.6	24.7	0.47	885.4	20.4	0.05
실시에 3	354.2	64.6	2.02	783.3	21.0	1.12	821.1	23.0	0.34	868.6	29.2	0.53	886.7	22.7	0.08
실시에 4	354.4	66.2	1.57	782.9	21.9	1.08	820.5	24.3	0.39	868.1	32.8	0.50	885.4	22.5	0.10
비교예 1	354.0	68.4	1.85	782.9	21.4	1.02	820.9	22.3	0.56	869.2	25.6	0.43	886.9	21.0	0.06
비교예 2	352.9	62.3	2.12	782.8	20.7	1.05	820.4	22.2	0.47	868.4	23.8	0.44	885.0	20.1	0.08
비교예 3	353.4	63.6	1.88	782.6	20.8	1.09	820.3	22.2	0.51	868.7	27.2	0.42	885.0	18.4	0.13

측매	p-5	w-5	i-6	p-6	w-6	i-7	p-7	w-7	i-8	p-8	w-8	i-9	p-9	w-9
실시에 1	906.2	13.9	4.63	940.3	10.4	2.91	951.5	9.0	0.52	969.1	12.1	0.24	989.9	10.1
실시에 2	906.2	13.9	4.65	940.3	10.4	2.92	951.4	9.0	0.52	969.1	12.1	0.24	990.0	10.2
실시에 3	905.7	6.1	4.11	941.2	11.0	2.54	952.4	9.8	0.50	969.6	13.2	0.25	989.8	13.3
실시에 4	903.2	16.7	4.24	940.7	11.8	2.57	951.9	10.3	0.53	968.8	15.0	0.20	987.8	8.9
비교예 1	905.6	9.9	4.45	940.8	11.5	3.01	951.3	10.5	0.44	969.8	13.3	0.22	989.3	10.1
비교예 2	902.5	20.6	4.36	940.1	11.0	2.76	951.1	9.5	0.55	968.5	12.8	0.26	989.4	10.6
비교예 3	901.2	13.5	4.02	939.9	10.5	2.56	951.0	9.4	0.44	968.8	13.3	0.21	988.9	11.2

[0184]

[0185] 표 중, 각각의 라만 파라미터의 명명법은 이하와 같다.

[0186] p-*: *번째의 피크를 부여하는 극대값의 피크 위치/cm⁻¹

[0187] w-*: *번째의 피크에 있어서의 피크폭/cm⁻¹

[0188] i-*: (*번째의 피크에 있어서의 피크의 극대값) ÷ (354cm⁻¹ ± 5cm⁻¹에 있어서의 피크의 극대값)

[0189] 상기에 있어서 *에 해당하는 피크의 귀속은,

[0190] 0: 354cm⁻¹ ± 5cm⁻¹의 피크

[0191] 1: $782\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0192] 2: $820\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0193] 3: $868\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0194] 4: $886\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0195] 5: $900\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0196] 6: $940\text{cm}^{-1} \pm 4\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0197] 7: $952\text{cm}^{-1} \pm 7\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0198] 8: $968\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0199] 9: $989\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 의 피크

[0200] 또한, $R1 = i - 4$ 이고, $R2 = p - 7$ 이다.

[0201] 표 1로부터, R1, R2 및 R3이 본 발명의 범위 내에 있는 촉매 1 내지 촉매 4는, 우위에 높은 유효 수율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, R1, R2 및 R3에 대한 유효 수율의 관계는, 모두 증가할수록 유효 수율이 상승하는 대체로 선형인 관계로 나타나고, 유효 수율의 관점에서 이들 파라미터에 바람직한 범위가 있는 것이, 발명자들에 의해 밝혀졌다.

[0202] 본 발명을 특정의 태양을 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 떨어트리는 일 없이 여러 가지 변경 및 수정이 가능한 것은, 당업자에 있어서 분명하다.

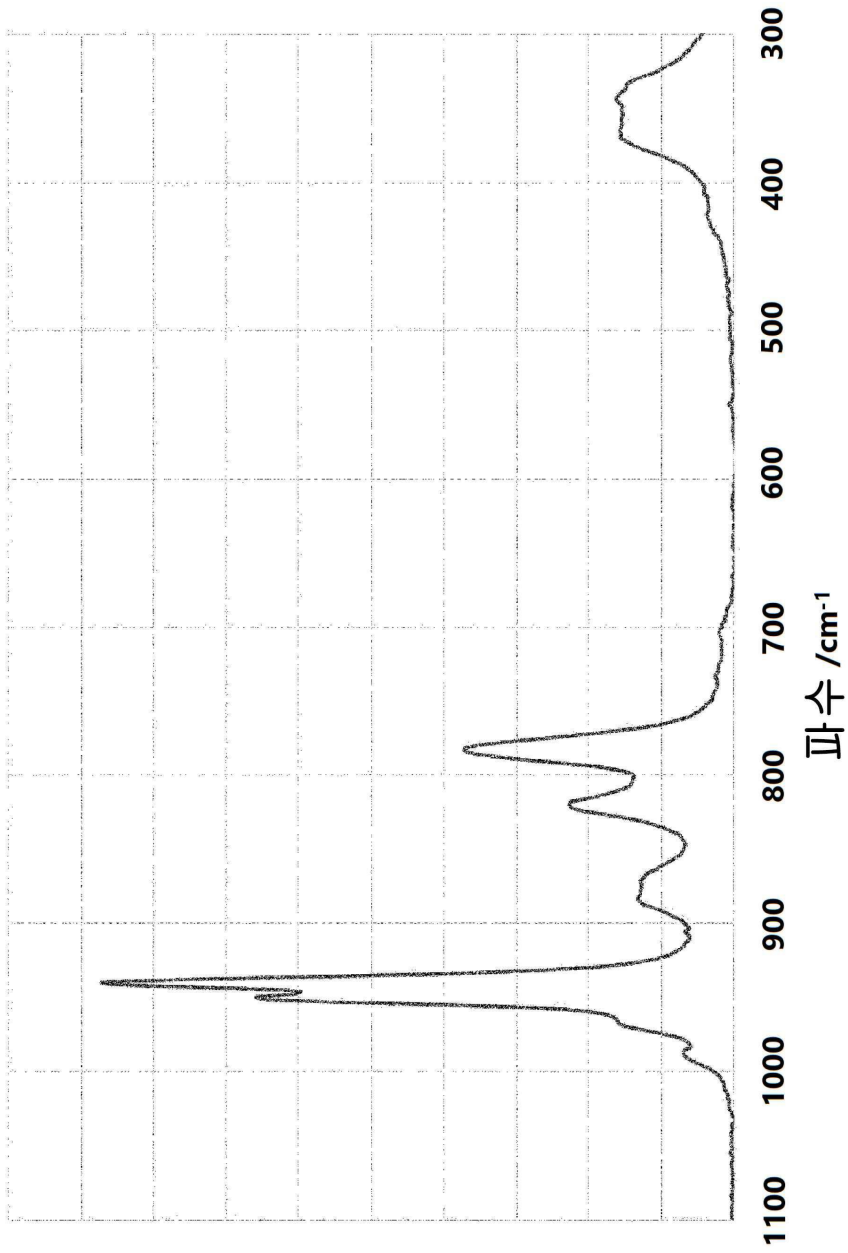
[0203] 또한, 본원은, 2021년 3월 3일부로 출원된 일본특허출원(일본특원 2021-33249)에 기초하고 있고, 그의 전체가 인용에 의해 인용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체적으로 받아들여진다.

산업상 이용가능성

[0205] 본 발명을 사용함으로써, 기상 산화 반응에 이용하는 경우, 특히 불포화 알데히드 화합물, 또는 불포화 카본산 화합물을, 부분 산화 반응에 의해 제조하는 경우에, 높은 수율을 얻는 것이 가능하다.

도면

도면1



도면2

