



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0116732
(43) 공개일자 2024년07월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) *B01J 35/61* (2024.01)
B01J 35/64 (2024.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
C07C 5/48 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/887 (2013.01)
B01J 35/612 (2024.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7018176
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월29일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043920
- (87) 국제공개번호 WO 2023/100855
 국제공개일자 2023년06월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-193718 2021년11월30일 일본(JP)
- (71) 출원인
 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
- (72) 발명자
 가가와 츠카사
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
 오쿠무라 시게키
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
 야스다 쇼고
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
 이철

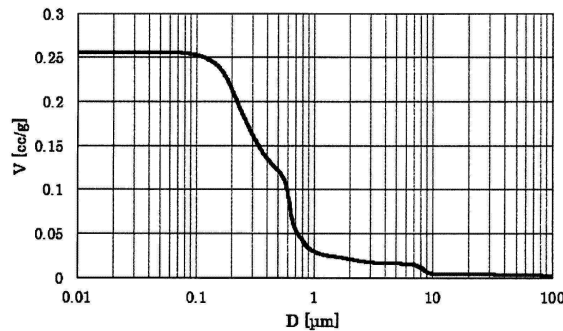
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 촉매 및, 그것을 이용한 화합물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 수은 압입법에 의해 측정된 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)가, 2.5 이상 15.0 이하이고, 또한 누적 비표면적이 5 m^2/g 미만인 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/64 (2024.01)

C07C 11/167 (2013.01)

C07C 45/35 (2013.01)

C07C 47/22 (2013.01)

C07C 5/48 (2013.01)

C07C 51/252 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

C07C 2523/887 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수는 압입법에 의해 측정된 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)가, 2.5 이상 15.0 이하이고,
또한 누적 비표면적이 5 m^2/g 미만인 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.030~0.35 μm 의 누적 세공 용적 (C)와의 비 (C/A)가 2.0 이상 15.0 이하인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는, 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,
하기식 (1)로 나타나는 촉매 조성을 갖는 촉매.



(식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 구소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하고, 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≤7, 0≤c1≤10, 0<d1≤10, 0<c1+d1≤20, 0<e1≤5, 0≤f1≤2, 0≤g1≤3, 0≤h1≤5를 충족하고, i1은 각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값임)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
불활성 담체에 담지된 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 불활성 담체가 실리카 및/또는 알루미늄인 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 화합물 제조용인 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용한 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는

공액 디엔 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 불포화 알데히드 화합물이 아크롤레인이고, 상기 불포화 카본산 화합물이 아크릴산이고, 상기 공액 디엔 화합물이 부타디엔인 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고효율이고, 고수율로 목적물을 얻을 수 있는 신규 촉매에 관한 것으로서, 특히 불포화 알데히드, 불포화 카본산, 또는 공액 디엔을 산화적으로 제조할 때에, 촉매 활성이 높은 영역에 있어서도 안정적으로 고수율인 제조를 가능하게 하는 촉매에 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 산업적으로 널리 실시되고 있고, 비스무트 및 몰리브덴을 주성분으로 한 복합 금속 산화물 촉매의 사용이 당업자에게 있어서 공지이다.

[0003] 특히, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 방법에 관해서는, 그의 수율을 향상하는 수단으로서 많은 보고가 이루어져 있다(예를 들면 특허문헌 1, 2 등). 상기와 같은 수단을 갖고 개량을 도모해도, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등의 부분 산화 반응에 의해 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조에 있어서, 추가적인 수율의 개선이 요구되고 있다. 예를 들면, 목적 생성물의 수율은, 제조에 필요로 하는 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등의 사용량을 좌우하여 제조 비용에 다대한 영향을 미친다.

[0004] 또한, 촉매 그 자체의 생산성을 향상시켜 촉매의 비용을 저감시키는 목적으로, 조합(調合) 공정에 있어서 촉매 원료를 여러 가지 혼합시켜 만들어지는 모액을 건조시킬 때, 스프레이 드라이어를 이용하는 것이 당업자에게 있어서 공지이다. 상기 복합 금속 산화물 촉매를 얻는 경우, 스프레이 드라이어에 의한 건조 이외 방법으로서 모액을 증발 건조 또는 겔화시키는 것도 들 수 있지만, 공정 후의 반(半)제품이 증점한, 또는 고화한 상태이고, 산업 스케일에서의 제법으로서의 핸들링이 어렵고, 촉매의 비용도 비싸지는 경향이 있다.

[0005] 특허문헌 3에 있는 바와 같이, 상기 복합 금속 산화물에 있어서 일반적으로 유통하고 있는 촉매는 비표면적이 5 m²/g 이상이다. 비표면적이 5m²/g 미만인 경우, 비표면적이 작아 원료와 촉매의 접촉 면적이 작아지기 때문에 반응률이 저하하고, 그 결과 목적 생성물의 수율이 저하한다. 비표면적을 크게 하는 방법으로서, 전체 세공 용적 중 작은 세공경의 세공 용적의 비율을 크게 하는 것이 고려된다. 예를 들면, 특허문헌 4에서는 전체 세공 용적 중, 비교적 작은 세공에 의해 차지되는 세공 용적의 비율을 크게 함으로써 수율을 향상시키고 있다. 그러나, 세공경을 작게 함으로써 비표면적을 크게 한 경우, 촉매의 내부의 기공률이 증가하여, 결과적으로 촉매의 강도가 약화될 우려가 있다. 촉매의 강도가 약하면 반응관에 충전했을 때에 촉매의 일부가 결락되는 등, 실용에 견딜 수 없거나, 충전 시의 신중한 작업이 요구되기 때문에 작업 효율이 약화되는 것이 당업자에게 있어서 공지이다.

[0006] 그 때문에, 강도를 향상시키기 위해서는 일반적으로 강도 조제가 사용되지만, 강도 조제 자체의 비용 증가나 투입 공정의 번잡함으로부터, 강도 조제가 없어도 높은 강도를 갖는 촉매가 요망되고 있었다. 강도 조제를 사용하지 않고 강도를 높이는 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 5에 전동 조립법(造粒法)에 의한 조립 시의 상대 원심 가속도를 조작함으로써 강도가 높은 촉매를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 높은 강도는 얻어졌지만 요망되는 수준의 수율은 얻어지지 않았다. 즉, 충전 시에 필요한 강도를 유지할 수 있고, 강도 조제를 포함하지 않고 저비용으로 수율이 높은 고도의 촉매는 실현되지 못 하는 상황이었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/136882호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2017-024009호
- (특허문헌 0003) 일본특허공보 평06-007924호
- (특허문헌 0004) 일본특허공보 제6447327호
- (특허문헌 0005) 일본특허공보 제5970542호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 선택성 및 목적 생성물의 수율이 높은 촉매를 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들의 연구에 의하면, 특히 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)에 착안하여, 촉매의 조성, 제조 방법을 검토한 결과, (B/A)가 특정의 범위에 있는 경우에 있어서, 비표면적이 5 m^2/g 미만으로 작아도 고수율을 실현할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다. 이에 따라 비표면적이 5 m^2/g 미만이라도 그의 결점을 보완하여, 충분히 사용에 견딜 수 있는 촉매를 완성했다.

[0010] 즉, 본 발명은, 이하 1)~9)에 관한 것이다.

[0011] 1)

[0012] 수은 압입법에 의해 측정된 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)가, 2.5 이상 15.0 이하이고,

[0013] 또한 누적 비표면적이 5 m^2/g 미만인 촉매.

[0014] 2)

[0015] 상기 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.030~0.35 μm 의 누적 세공 용적 (C)와의 비 (C/A)가 2.0 이상 15.0 이하인 상기 1)에 기재된 촉매.

[0016] 3)

[0017] 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는, 상기 1) 또는 2)에 기재된 촉매.

[0018] 4)

[0019] 하기식 (1)로 나타나는 촉매 조성을 갖는 상기 3)에 기재된 촉매.



[0021] (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 속하고, 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<e1 \leq 5, 0 \leq f1 \leq 2, 0 \leq g1 \leq 3, 0 \leq h1 \leq 5를 충족하고, i1은 각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다.)

[0022] 5)

[0023] 불활성 담체에 담지된 상기 1) 내지 4) 중 어느 한 항에 기재된 촉매.

[0024] 6)

- [0025] 상기 불활성 담체가 실리카 및/또는 알루미늄이나인 상기 5)에 기재된 촉매.
- [0026] 7)
- [0027] 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 화합물 제조용인 상기 1) 내지 6) 중 어느 한 항에 기재된 촉매.
- [0028] 8)
- [0029] 상기 1) 내지 7) 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용한 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 화합물의 제조 방법.
- [0030] 9)
- [0031] 상기 불포화 알데히드 화합물이 아크롤레인이고, 상기 불포화 카본산 화합물이 아크릴산이고, 상기 공액 디엔 화합물이 부타디엔인 상기 8)에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 촉매는, 기상 접촉 산화 반응에 있어서의 충분한 기계적 강도를 유지하면서, 원료 전화율의 향상 및, 수율 향상에 매우 유효하다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명(실시예 2)의 세공 분포를 나타내는 차트이다. 가로축은 세공 직경 D(μm), 세로축은 샘플 중량당의 세공 용적 V(cc/g)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0035] 본 발명의 촉매는, 수은 압입법에 의해 측정된 세공 직경 4.0~10.0μm의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0μm의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)가, 2.5 이상 15.0 이하이고, 또한 누적 비표면적이 5m²/g 미만인 것을 특징으로 한다. 또한 본 명세서에 있어서 「~」의 전후의 수치는 포함하는 것으로 한다.

- [0036] [세공 직경, 누적 세공 용적의 측정 방법]

- [0037] 본 발명에 있어서의 세공 직경, 누적 세공 용적은 포로시미터를 이용한 수은 압입법에 의해 측정함으로써 결과를 얻는다. 여기에서, 수은 압입법이란, 표면 장력이 높은 수은에 압력을 가하여, 고체 표면의 세공 혹은 극간의 안에 압입하고, 그 때에 가한 압력과 밀어넣어진 수은 용적의 관계로부터 세공 분포를 구하여, 그에 기초하여 세공 직경 및, 세공 용적을 구하는 방법이다. 구체적인 측정 방법으로서, 예를 들면 촉매에 대하여 진공 탈기 등의 전(前)처리를 행하지 않고, 전자동 세공 분포 측정 장치(예를 들면 Anton Paar사 제조 수은 압입 공경 분석 장치 Pore Master 60-GT)를 이용하여, 시료 중량 약 5g을 셀 용적 2cc의 라지 셀(10mmΦ×6cm)에 넣고, 셀에 수은을 충전하여 수은압과 세공에 충전되는 수은의 용적을 측정하는 방법을 들 수 있다. 수은 표면 장력을 480dyn/cm, 수은 접촉각을 140°로 설정하고, 측정 온도 20℃, 측정하는 세공 직경의 범위를 0.0036μm~400μm로 하는 조건하 측정한다. 모든 세공이 원통형이라고 간주하고, 측정 시에 가한 압력과 Washburn의 식을 이용하여 해석을 행함으로써, 촉매의 각 세공 직경의 세공 분포를 얻을 수 있다.

- [0038] [누적 비표면적의 측정 방법]

- [0039] 누적 비표면적 S는, 본 발명에 있어서의 전술의 수은 압입법의 측정 결과를 사용하여, 측정된 모든 세공이 원주형상이라고 가정하여 비표면적 분포(-dS/d(logD) vs D)로 변환한 후, 모든 세공경 범위에 걸쳐 이를 적분함으로써 산출한다. 구체적으로는, 세공 분포(-dV/d(logD) vs D)의 각 세공경 D에 있어서의 -dV/d(logD)의 수치 데이터로부터, 이하 계산식에 의해 -dS/d(logD)를 산출한다. 또한, V는 샘플 중량당의 압입된 수은의 용적(단위: mL/g)이고, D는 세공경(단위: μm)이고, logD는 D의 자연대수, d는 미분 기호를 나타낸다. 또한, 이하식에 있어서, Di 은 특정의 세공경에 있어서의 계산식인 것을 명시하기 위해 기재하고 있고, 첨자의 i 은 수은 압입법에 있어서의 측정점의 번호를 의미하고, 1부터 시작되어 측정점의 수까지 있는 것으로 한다.

- [0040] $-dS/d(\log D)_{D=D_i}$ (단위: m²/g) = $-dV/d(\log D)_{D=D_i}$ (단위: mL/g) ÷ 1,000,000 (단위: mL/m³) × 4 ÷ (Di (단위: μm) ÷

1,000,000(단위: $\mu\text{m}/\text{m}$)

[0041] 이렇게 하여 얻어진 $-dS/d(\log D)_{D=D_i}$ 을, 측정된 모든 세공경 범위에 걸쳐 적분, 구체적으로는 구분 구적에 의해 산출하고, 누적 비표면적 S (단위: m^2/g)를 얻을 수 있다. 구분 구적의 계산식은 이하와 같다.

$$S = \sum \left[-\frac{dS}{d(\log D)_{D=D_i}} \times \{(\log D)_{D=D_{i-1}} - (\log D)_{D=D_{i+1}}\} \div 2 \right]$$

[0042] 여기서, $\Sigma[]$ 는 D 에 대하여 측정된 모든 세공경 범위의 비표면적 중, $i=1$ 과 최대값(즉 전술과 같이 수은 압입법에 있어서의 측정 점수)을 생략하여 합을 취하는 연산이다. $i=1$ 및 최대값의 경우를 생략하는 이유는, $i=1$ 및 최대값에 있어서, 인접하는 데이터가 존재하지 않기(예를 들면, $i=1$ 의 경우에 $(\log D)_{D=D_0}$ 이 되는 데이터는 존재하지 않음) 때문이다.

[0044] [세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)]

[0045] 본 발명의 촉매는, 단위 중량당의 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)(cc/g)와 단위 중량당의 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)(cc/g)와의 비 (B/A)가, 2.5 이상 15.0 이하이다.

[0046] 이 세공 직경에 착안하는 이점은, 본 범위의 세공경의 누적 세공 용적의 비를 특정의 범위 내로 함으로써 비표면적이 5 m^2/g 미만으로 작아짐에도 불구하고 고수율이 얻어지는 점이고, 지금까지 그러한 관점에서의 개발은 이루어지고 있지 않다. 즉, 종래 기술이면 0.35 μm 보다도 작은 세공경의 세공을 늘림으로써, 촉매로서의 반응 활성을 향상시키고 있었지만, 동시에 촉매의 기계적 강도도 저하시키고 있었던 것은 전술과 같다. 그러나, 본 발명자들에 의하면, 후술하는 조합 공정 및 건조 공정을 적절히 제어함으로써, 0.35~10.0 μm 의 범위의 세공 용적 비를 제어할 수 있어, 촉매로서의 충분한 활성을 가지면서 기계적 강도도 높은 촉매를 발견하고, 더욱 놀랄 만한 일로, 이 촉매가 높은 선택률도 갖는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다. 여기에서, 0.35~10.0 μm 의 세공경 영역은 주로 2차 입자 유래의 세공이고, 그의 형상 및 세공경은, 주로 후술하는 건조 공정에 있어서 형성되는 촉매 전구체에, 또한 부차적으로 후술하는 조합 공정에 있어서 조합액 중에서 형성되는 분산 입자에, 유래한다. 즉, 본 발명의 촉매는, 후술하는 조합 공정 및 건조 공정, 또한 그 외 조성 등의 제어 인자의 조정에 의해, 달성되는 것이다.

[0047] 또한, B/A가 2.5 이상 15.0 이하라는 수치 범위도, 조성과 제조 방법의 공리로부터 얻어진 것으로서, 공지의 촉매에서는 충족하고 있지 않은 수치 범위로 되어 있다. 이는 5 m^2/g 미만의 비표면적에서는 고수율의 촉매가 얻어지지 않는다는 이유로부터, 종래에는 사용할 수 없다고 생각되는 특징을 갖게 되기 때문이다. 그리고 이 결과, 이하 설명하는 누적 비표면적 5 m^2/g 미만의 촉매가 실현 가능한 것이 된다.

[0048] (B/A)의 상한으로서는, 바람직한 순서로 12.5, 12.2, 10.0, 8.0, 7.0이고, 특히 바람직하게는 6.5이다. 또한, 하한으로서는, 바람직한 순서로 3.0, 3.2, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0이고, 특히 바람직하게는 5.5이다. 따라서, (B/A)의 범위로서는 바람직한 순서로 3.0 이상 12.5 이하, 3.2 이상 12.2 이하, 3.5 이상 10.0 이하, 4.0 이상 8.0 이하, 4.5 이상 7.0 이하이고, 가장 바람직한 범위는 5.5 이상 6.5 이하이다.

[0049] 또한 단위 중량당의 세공 직경 4.0~10.0 μm 의 누적 세공 용적 (A)(cc/g)의 바람직한 범위로서는, 0.007 이상 0.026 이하이고, 더욱 바람직한 상한은 순서대로, 0.025, 0.024, 0.022, 0.020이고, 특히 바람직하게는 0.018이다. 또한, 하한으로서는, 더욱 바람직한 순서로 0.008, 0.010, 0.012, 0.014이고, 특히 바람직하게는 0.016이다. 따라서 범위로서는 바람직한 순서로 0.008 이상 0.025 이하, 0.010 이상 0.024 이하, 0.012 이상 0.022 이하, 0.014 이상 0.020 이하이고, 가장 바람직한 범위는 0.016 이상 0.018 이하이다.

[0050] 단위 중량당의 세공 직경 0.35~4.0 μm 의 누적 세공 용적 (B)(cc/g)의 바람직한 범위로서는, 0.060 이상 0.160 이하이고, 더욱 바람직한 상한은 순서대로, 0.150, 0.140, 0.130, 0.120이고, 특히 바람직하게는 0.110이다. 또한, 하한으로서는, 더욱 바람직한 순서로 0.065, 0.070, 0.075, 0.080, 0.085이고, 특히 바람직하게는 0.090이다. 따라서, 범위로서는 바람직한 순서로 0.065 이상 0.150 이하, 0.070 이상 0.150 이하, 0.075 이상 0.140 이하, 0.080 이상 0.130 이하, 0.085 이상 0.120 이하이고, 가장 바람직한 범위는 0.090 이상 0.110 이하이다.

[0051] [누적 비표면적의 상한 및 하한]

- [0052] 본 발명의 촉매는, 누적 비표면적이 5.0m²/g 미만이다. 종래 기술에서는 비표면적이 5.0m²/g 미만인 촉매는 반응률이 저하하고, 그 결과 수율이 저하하는 결점이 있어, 이를 보충하는 기술이 없는 한 실현 가능성은 높지 않다고 생각되고 있다. 한편으로 누적 비표면적이 작은 촉매의 가능성으로서는 촉매의 강도가 오르는 것을 전술과 같이 기대할 수 있다. 본 발명은, 상기 「세공 직경 4.0~10.0 μ m의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μ m의 누적 세공 용적 (B)와의 비 (B/A)」에 특정의 수치 범위를 채용하고, 조성, 제조 방법의 점에서 이 범위를 실현한 결과, 누적 비표면적이 5.0m²/g 미만이어도 결점을 극복하고, 나아가서는 그 이점을 활용하는 것에 성공한 것이다.
- [0053] 누적 비표면적의 바람직한 상한으로서는, 순서대로 4.5m²/g, 4.0m²/g, 3.5m²/g, 3.3m²/g, 3.0m²/g, 2.7m²/g, 2.5m²/g이고, 특히 바람직하게는 2.0m²/g이다. 또한 하한은, 1.0m²/g 정도를 상정할 수 있지만, 바람직한 하한으로서는 순서대로 1.1m²/g, 1.2m²/g, 1.3m²/g, 1.4m²/g이고, 특히 바람직하게는 1.5m²/g이다. 따라서, 누적 비표면적의 바람직한 범위로서는 순서대로 1.1m²/g 이상 4.5m²/g 이하, 1.1m²/g 이상 4.0m²/g 이하, 1.1m²/g 이상 3.5m²/g 이하, 1.1m²/g 이상 3.3m²/g 이하, 1.2m²/g 이상 3.0m²/g 이하, 1.3m²/g 이상 2.7m²/g 이하, 1.4m²/g 이상 2.5m²/g 이하이고, 가장 바람직하게는 1.5m²/g 이상 2.0m²/g이다.
- [0054] [세공 직경 4.0~10.0 μ m의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.030~0.35 μ m의 누적 세공 용적 (C)와의 비 (C/A)]
- [0055] 본 발명의 촉매는, 세공 직경 4.0~10.0 μ m의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.030~0.35 μ m의 누적 세공 용적 (C)와의 비 (C/A)가, 2.0 이상 15.0 이하인 경우가 보다 바람직하다. (C/A)가 이 범위임으로서, 용적이 작은 세공이 적음에도 불구하고 고수율이 얻어지는 점에 있어서 보다 우수한 효과를 갖는다.
- [0056] (C/A)의 상한으로서는, 바람직한 순서로 11.0, 10.5, 10.0, 9.0, 8.0, 7.5, 7.0, 6.5, 6.0, 5.5, 5.0, 4.5이고, 특히 바람직하게는 4.2이다. 또한, 하한으로서는, 바람직한 순서로 2.5, 3.0, 3.5, 3.8이고, 특히 바람직하게는 3.9이다. 따라서, (C/A)의 범위로서는 바람직한 순서로 2.5 이상 11.0 이하, 2.5 이상 10.5 이하, 2.5 이상 10.0 이하, 2.5 이상 9.0 이하, 2.5 이상 8.0 이하, 2.5 이상 7.5 이하, 2.5 이상 6.0 이하, 3.0 이상 5.5 이하, 3.5 이상 5.0 이하, 3.8 이상 4.5 이하, 가장 바람직한 범위는 3.9 이상 4.2 이하이다.
- [0057] 또한 세공 직경 0.030~0.35 μ m의 누적 세공 용적 (C)(cc/g)의 바람직한 범위로서는, 0.020 이상 0.150 이하이고, 더욱 바람직한 상한은 순서대로, 0.130, 0.110, 0.090, 0.080이고, 특히 바람직하게는 0.070이다. 또한, 하한으로서는, 더욱 바람직한 순서로 0.025, 0.030, 0.040, 0.050이고, 특히 바람직하게는 0.060이다. 따라서, 범위로서는 바람직한 순서로 0.025 이상 0.130 이하, 0.030 이상 0.110 이하, 0.040 이상 0.090 이하, 0.050 이상 0.080 이하, 가장 바람직한 범위는 0.060 이상 0.070 이하이다.
- [0058] 세공 용적 파라미터를 변화시키기 위한 방법으로서, 조합 공정에 있어서의 pH의 조정이나, 건조 공정에 있어서의 온도 등의 설정을 들 수 있지만, 특히 유효한 방법은 조합 공정에 있어서의 pH의 조정이다.
- [0059] [pH의 조정]
- [0060] 즉, 몰리브덴, 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, 상세는 후술하지만 질산 등의 첨가에 의해 pH를 내리는 방법, 또는 암모니아수 등의 첨가에 의해 pH를 올리는 방법을 들 수 있다.
- [0061] 조합액의 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. 조합액의 pH가 3.0보다 낮으면 조합액 내에 침전물이나 겔이 생겨 후술하는 건조 공정의 스프레이 드라이어로 노즐 내에서 폐색할 우려가 있지만, 본 발명과 같이 스프레이 조건과 pH를 제어함으로써 세공 구조를 변화시키고, 또한 스프레이의 폐색의 과제도 회피할 수 있다. 또한 조합액의 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 조합액의 pH의 값의 범위로서는 바람직한 순서로, 1.5 이상 7.3 이하, 1.5 이상 7.0 이하, 1.8 이상 6.7 이하, 2.0 이상 6.5 이하, 2.2 이상 6.3 이하, 2.5 이상 6.1 이하, 2.7 이상 6.0 이하, 3.0 이상 5.9 이하, 3.1 이상 5.8 이하, 3.2 이상 5.5 이하, 3.5 이상 5.3 이하, 3.7 이상 5.0 이하, 3.8 이상 4.8 이하이고, 가장 바람직하게는 3.9 이상 4.5 이하이다. 본 발명에 있어서, 철 원료의 투입 전에 특별히 pH 조정제를 첨가하지 않고도, 상기 pH의 범위 내에 들어가는 경우가 있지만, 본 발명의 본질은 철 원료의 투입 전에 pH 조정제를 첨가하여 pH를 상기 범위 내로 조정하는 것에 있다.
- [0062] pH 조정제에 관계해서는, pH를 내리는 방법에 있어서는 질산, 황산, 염산, 옥살산 등 당업자이면 촉매 원료로서

사용하는 일반적인 pH 조정을 위한 산의 외, 후술하는 촉매 활성 성분의 원소 조성을 바꾸지 않는 범위 내이면 인산이나 붕산, 몰리브덴산, 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 당업자이면 촉매 원료로서 사용하는 일반적인 pH 조정을 위한 염기의 외, 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.

[0063] 또한 이 방법을 실시하는 경우, 철 원료를 투입하여 교반 후에 비스무트 원료를 조합액에 투입한다는 순서로 슬러리를 조절하는 방법이 가장 바람직한 실시 형태이다.

[0064] pH 조정제의 적하 시에 있어서는, 교반 동력으로서 0.01~5.00kw/m³로 교반하면서 투입한다. 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 교반 동력의 범위는 바람직한 순서로 0.05~4.50kw/m³, 0.10~4.00kw/m³, 0.50~3.50kw/m³이고, 가장 바람직하게는 1.00~3.00kw/m³이다.

[0065] pH 조정제의 적하 시간은, 1초 내지 5분의 사이이다. 적하 시간의 하한으로서 바람직하게는 5초, 10초, 15초이고, 적하 시간의 상한으로서 바람직하게는 4분, 3분, 2분 30초, 2분, 1분 30초, 1분, 45초, 30초이다. 즉 적하 시간의 범위는 바람직한 순서로, 5초~4분, 5초~3분, 5초~2분 30초, 5초~2분, 5초~1분 30초, 5초~1분, 10~45초이고, 가장 바람직하게는 15~30초이다.

[0066] pH 조정제의 적하 시의 조합액의 액온은, 5~80℃이다. 액온의 하한으로서 바람직하게는 10℃, 20℃, 30℃이고, 액온의 상한으로서 바람직하게는 70℃, 60℃, 50℃, 40℃이다. 즉 액온의 범위로서는 바람직한 순서로, 10~70℃, 10~60℃, 20~50℃이고, 가장 바람직하게는 30~40℃이다.

[0067] [건조 조건]

[0068] 전술과 같이, 본 발명의 촉매를 얻는 방법의 하나로서 조합 공정에 있어서의 pH의 조정이 있지만, 그 외에 유효한 방법은 분무 건조에 의한 경우의 분무기(로터리 애토마이저)의 회전수의 최적화이다. 최적인 로터리 애토마이저의 회전수는, 로터리 애토마이저나 분무 건조기의 구조, 건조시키는 액체의 온도나 pH, 점도 및, 촉매 구성 성분의 배합 비율 등에 영향을 받기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 10,000rpm 이상 18,000rpm 이하이다. 더욱 바람직한 로터리 애토마이저의 회전수의 상한은, 17,000rpm이고, 특히 바람직하게는 16,000rpm이고, 가장 바람직하게는 15,000rpm이다. 또한 더욱 바람직한 하한은, 11,000rpm이고, 특히 바람직한 하한은 12,000rpm이고, 가장 바람직한 하한은 13,000rpm이다. 즉 로터리 애토마이저의 회전수의 보다 바람직한 범위로서는 순서대로 11,000rpm 이상 17,000rpm 이하, 12,000rpm 이상 16,000rpm 이하이고, 가장 바람직하게는 13,000rpm 이상 15,000rpm 이하이다.

[0069] 또한, 로터리 애토마이저의 회전수는 상대 원심 가속도에 의해서도 나타나고, 6000G 이상 20000G 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 7500G, 8500G, 10000G이고, 보다 바람직한 상한으로서, 순서대로 18000G, 16000G, 14000G이다. 즉 로터리 애토마이저의 회전수의 보다 바람직한 범위는 순서대로 7500G 이상 18000G 이하, 8500G 이상 16000G 이하이고, 가장 바람직하게는 10000G 이상 14000G 이하이다.

[0070] 분무 건조의 분무기의 입구 온도, 출구 온도도 상기 파라미터에 영향을 미친다(원인으로서 촉매 전구체의 평균 입자경, 촉매 전구체의 중공률, 촉매 전구체의 수분량의 변화가 생각됨). 입구 온도로서는, 180℃ 이상 320℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 200℃, 220℃, 230℃이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 300℃, 280℃, 270℃이다. 즉 입구 온도로서 보다 바람직한 범위는 200℃ 이상 300℃ 이하, 220℃ 이상 280℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 230℃ 이상 270℃ 이하이다.

[0071] 또한, 분무 건조의 분무기의 출구 온도로서는, 100℃ 이상 150℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 101℃, 102℃, 103℃, 104℃, 105℃이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 140℃, 130℃, 120℃이다. 즉 출구 온도로서 보다 바람직한 범위는 순서대로 101℃ 이상 150℃ 이하, 102℃ 이상 150℃ 이하, 103℃ 이상 140℃ 이하, 104℃ 이상 130℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 105℃ 이상 120℃ 이하이다.

[0072] 또한, 입구 온도와 출구 온도의 차로로서는, 30℃ 이상 220℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 50℃, 80℃, 100℃, 120℃이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 200℃, 180℃, 165℃, 150℃이다. 즉 입구 온도와 출구 온도의 차로로서 보다 바람직한 범위는 순서대로 50℃ 이상 200℃ 이하, 80℃ 이상 180℃ 이하, 100℃ 이상 165℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 120℃ 이상 150℃ 이하이다.

- [0073] 또한, 본 발명의 촉매의 제법으로서 이하 식으로 부여되는 파라미터 SD의 범위는, 22 이상 51 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서는, 순서대로 26, 28, 30, 32, 34, 35이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 48, 44, 42, 40이다. 즉 SD의 보다 바람직한 범위로서는 26 이상 51 이하, 28 이상 51 이하, 30 이상 48 이하, 32 이상 44 이하, 34 이상 42 이하이고, 가장 바람직하게는 35 이상 40 이하이다.
- [0074] $SD = 51.3 + 0.0766 \times \{(\text{스프레이 드라이어의 입구 온도, 단위: } ^\circ\text{C}) - (\text{스프레이 드라이어의 출구 온도, 단위: } ^\circ\text{C})\} - 0.00173 \times (\text{로터리 애토마이저의 회전수, 단위: rpm})$
- [0075] 즉 본 발명의 촉매는, 전술한 조합 공정에 있어서의 pH 제어 및 건조 공정에 있어서의 건조 조건을 적절히 제어함으로써 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 촉매는, 이하에 서술하는 그 외의 방법을 필요에 따라서 조합함으로써 얻을 수도 있다.
- [0076] [그 외의 방법]
- [0077] 그 외, 본 발명의 촉매를 얻는 수단으로서, 후술하는 각 제조 공정에서의 각 조건을 변경해도 제어할 수 있지만, 예를 들면, (I) 촉매 조성을 변경하는 방법, (II) 소성 조건을 변경하는 방법, (III) 소성 후의 강온 조건을 변경하는 방법, (IV) 촉매 제조의 전체 공정에 있어서, 촉매 및 그의 전구체에 기계적 강도를 더하지 않도록 제어하는 방법, (V) 순도가 높은 원료를 사용하는 방법 및, (I) 내지 (VIII)을 조합하는 방법을 들 수 있다. 또한 방법 (VI), 방법 (VII) 및 방법 (VIII)의 상세에 대해서는 후술한다.
- [0078] 방법 (I)에 관해서는, 후술하는 조성식 (1)에 있어서, e1/b1의 상한으로서 바람직한 순서로, 4.00, 3.50, 3.00이고, e1/b1의 하한은 바람직한 순서로, 0.10, 0.50, 1.00, 1.40, 1.50, 1.70, 1.90, 2.00이고, e1/b1의 범위로서 바람직한 순서로 0.10 이상 4.00 이하, 0.50 이상 4.00 이하, 1.00 이상 4.00 이하, 1.40 이상 4.00 이하, 1.50 이상 4.00 이하, 1.70 이상 4.00 이하, 1.90 이상 3.50 이하, 2.00 이상 3.00 이하이다. d1/b1의 상한으로서 바람직한 순서로, 12.0, 11.0, 10.0, 9.5이고, d1/b1의 하한으로서 바람직한 순서로, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0이고, d1/b1의 범위로서 바람직한 순서로 2.0 이상 12.0 이하, 3.0 이상 12.0 이하, 4.0 이상 12.0 이하, 5.0 이상 12.0 이하, 5.5 이상 12.0 이하, 6.0 이상 11.0 이하, 6.5 이상 10.0 이하, 7.0 이상 9.5 이하이다. c1/e1의 상한으로서 바람직한 순서로, 4.0, 3.0, 2.5, 2.0, 1.7이고, c1/e1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8이고, c1/e1의 범위로서 바람직한 순서로 0.1 이상 4.0 이하, 0.1 이상 3.0 이하, 0.4 이상 2.5 이하, 0.6 이상 2.0 이하, 0.8 이상 1.7 이하이다. c1/d1의 상한으로서 바람직한 순서로, 2.0, 1.0, 0.8, 0.6이고, c1/d1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.1, 0.2이고, c1/d1의 범위로서 바람직한 순서로 0.1 이상 2.0 이하, 0.1 이상 1.0 이하, 0.1 이상 0.8 이하, 0.2 이상 0.6 이하이다. g1/d1의 상한으로서 바람직한 순서로, 0.100, 0.050, 0.040, 0.030, 0.020, 0.015이고, g1/d1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005이고, g1/d1의 범위로서 바람직한 순서로 0.001 이상 0.100 이하, 0.001 이상 0.050 이하, 0.002 이상 0.040 이하, 0.003 이상 0.030 이하, 0.004 이상 0.020 이하, 0.005 이상 0.015 이하이다. g1/c1의 상한으로서 바람직한 순서로, 0.070, 0.050, 0.046이고, g1/c1의 하한으로서 바람직한 순서로, 0.005, 0.010, 0.012이고, g1/c1의 범위로서 바람직한 순서로 0.005 이상 0.070 이하, 0.010 이상 0.050 이하, 0.012 이상 0.046 이하이다.
- [0079] 방법 (II)에 관해서는, 후술하는 예비 소성 및 본 소성 및, 그들의 양쪽에 있어서, 소성 온도는 200°C 이상 600°C 이하, 바람직하게는 300°C 이상 550°C 이하, 보다 바람직하게는 460°C 이상 550°C 이하이다. 소성 시간은 0.5시간 이상, 바람직하게는 1시간 이상 40시간 이하, 보다 바람직하게는 2시간 이상 15시간 이하, 가장 바람직하게는 2시간 이상 9시간 이하이다. 소성 분위기는 산소 농도가 10용량% 이상 40용량% 이하, 바람직하게는 15용량% 이상 30용량% 이하, 가장 바람직하게는 공기 분위기이다.
- [0080] 방법 (III)에 관해서는, 후술하는 예비 소성 및 본 소성 및, 그들의 양쪽에 있어서, 소성 공정 중의 최고 도달 온도(예비 소성 온도 혹은 본소 온도)에서, 실온으로 저하할 때까지의 촉매 표면의 온도의 저하 속도(강온 속도)가, 1°C/분 이상 200°C/분 이하, 바람직하게는 5°C/분 이상 150°C/분 이하, 보다 바람직하게는 10°C/분 이상 120°C/분 이하, 가장 바람직하게는 50°C/분 이상 100°C/분 이하이다. 전술한 강온 속도를 달성하기 위해 일반적으로 공업적으로 취해지는 강온 수법, 예를 들면 소성로(爐)로부터 취출한 소성 후의 촉매를 불활성 분위기나 불활성인 용매에 의한 미스트에 폭로하는 수법이나, 미리 충분히 냉각된 실내에 소성 후의 촉매를 급속히 이동시키는 수법은 모두, 본 발명 실시의 범주가 된다.
- [0081] 방법 (IV)에 관해서는, 후술하는 촉매 전구체 및/또는 각 공정에서 형성된 과립에 대하여, 기계적인 충격 및 진단 응력 등을 가하지 않도록 제어하는 수법이다. 당해 수법에서는, 과립에 대하여 가해질 수 있는 기계적인 충

격 및 전단 응력 등을 100kgf 이하, 바람직하게는 50kgf 이하, 보다 바람직하게는 20kgf 이하, 더욱 바람직하게는 10kgf 이하, 가장 바람직하게는 5kgf 이하로 제어한다.

[0082] 방법 (V)에 관해서는, 시약급의 고순도의 원료를 사용하는 방법이면 그의 상세를 묻지 않지만, 예를 들면 황 및 그의 화합물, 리튬, 할로젠 및 그의 화합물, 납의 함유량의 합계가 10000중량ppm 이하, 바람직하게는 1000중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 100중량ppm, 가장 바람직하게는 10중량ppm 이하인 원료를 사용한다.

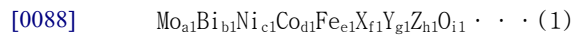
[0083] 방법 (VI)에 관해서는, 후술하는 바와 같이 촉매 전구체를 일단 과립으로서 얻고, 이를 성형하는 방법을 들 수 있다. 촉매 전구체를 과립으로서 얻음으로써, 촉매의 각 성분을 보다 균일하게 제조할 수 있다.

[0084] 방법 (VII)에 관해서는, 후술하는 촉매의 조합 공정에 있어서, 코발트 원료와 니켈 원료가 조합 가마 안에서 혼합, 반응, 슬러리화, 체류하는 시간을 가능한 한 짧아지도록 제어하는 방법이고, 보다 구체적으로는 몰리브덴 및 알칼리 금속에 유래하는 금속염 수용액과, 코발트 및 니켈에 유래하는 금속염 수용액의, 조합 가마에서의 혼합 후의 체류 시간을 짧게 하는 방법, 혹은 조합 가마 중의 pH를 전술과 같이 특정의 범위로 제어한 후, 코발트 및 니켈에 유래하는 금속염 수용액을 조합 가마에 투입한 후의 체류 시간을 짧게 하는 방법이다. 상기 체류 시간으로서는, 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.

[0085] 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 모두 투입한 후에 다음의 원료를 투입하는 것을 의미한다. 또한 상기의 조합액 중의 질산 농도를 내리는 방법에서는, 조합 완료되어 다음 공정으로 진행될 때의 조합액의 질산 이온으로서의 질량%에서의 농도가, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 가장 바람직하게는 25질량% 이하이다.

[0086] [조성]

[0087] 본 발명의 촉매는, 몰리브덴, 비스무트 및 철을 포함하는 것이 바람직하고, 하기식 (1)로 나타나는 조성을 갖는 것이 보다 바람직하다.



[0089] (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 속하고, 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, $0 < b1 \leq 7$, $0 \leq c1 \leq 10$, $0 < d1 \leq 10$, $0 < c1 + d1 \leq 20$, $0 < e1 \leq 5$, $0 \leq f1 \leq 2$, $0 \leq g1 \leq 3$, $0 \leq h1 \leq 5$ 를 충족하고, i1은 각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다.)

[0090] 상기식 (1)에 있어서, a1=12로 했을 때의 b1~h1의 바람직한 범위는 이하이다.

[0091] b1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.8, 1.5, 1.2, 1.0, 0.9이다. 즉 b1의 범위로서는 바람직한 순서로, 0.1 이상 6.0 이하, 0.1 이상 5.0 이하, 0.1 이상 4.0 이하, 0.1 이상 3.0 이하, 0.1 이상 2.0 이하, 0.2 이상 1.8 이하, 0.3 이상 1.5 이하, 0.4 이상 1.2 이하, 0.5 이상 1.0 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 0.6 이상 0.9 이하이다.

[0092] c1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.3, 1.5이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.5, 3.3이다. 즉 c1의 범위로서는 바람직한 순서로, 0.1 이상 8.0 이하, 0.2 이상 8.0 이하, 0.3 이상 8.0 이하, 0.5 이상 8.0 이하, 0.7 이상 8.0 이하, 0.8 이상 7.0 이하, 0.9 이상 6.0 이하, 1.0 이상 5.0 이하, 1.1 이상 4.0 이하, 1.3 이상 3.5 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 1.5 이상 3.3 이하이다.

[0093] d1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 5.4이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 10.0, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0, 7.5, 7.0이다. 즉 d1의 범위로서는 바람직한 순서로, 1.0 이상 10.0 이하, 1.0 이

상 9.5 이하, 2.0 이상 9.0 이하, 3.0 이상 8.5 이하, 4.0 이상 8.0 이하, 5.0 이상 7.5 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 5.4 이상 7.0 이하이다.

- [0094] c1+d1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 1.1, 2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 7.8이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 20.0, 15.0, 12.5, 11.0, 10.0, 9.5이다. 즉, c1+d1의 범위로서는 바람직한 순서로, 1.1 이상 20.0 이하, 2.0 이상 15.0 이하, 4.0 이상 12.5 이하, 6.0 이상 11.0 이하, 7.0 이상 10.0 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 7.8 이상 9.5 이하이다.
- [0095] e1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 1.6, 1.7이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 5.0, 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, 2.5, 2.2이다. 즉 e1의 범위로서는 바람직한 순서로, 0.1 이상 5.0 이하, 0.2 이상 5.0 이하, 0.5 이상 4.5 이하, 0.8 이상 4.0 이하, 1.0 이상 3.5 이하, 1.5 이상 3.0 이하, 1.6 이상 2.5 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 1.7 이상 2.2 이하이다.
- [0096] f1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 1.8, 1.5, 1.0, 0.8, 0.5이고, 하한으로서는, 0이 바람직하다. 즉 f1의 범위로서는 바람직한 순서로 0 이상 1.8 이하, 0 이상 1.5 이하, 0 이상 1.0 이하, 0 이상 0.8 이하, 0 이상 0.5 이하이고, 가장 바람직하게는 f1이 0이다.
- [0097] g1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.01, 0.02, 0.03이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 2, 1, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.15, 0.09이다. 즉 g1의 범위로서는 바람직한 순서로 0.01 이상 2 이하, 0.01 이상 1 이하, 0.01 이상 0.5 이하, 0.01 이상 0.4 이하, 0.01 이상 0.3 이하, 0.01 이상 0.2 이하, 0.02 이상 0.15 이하이고, 가장 바람직한 범위는, 0.03 이상 0.09 이하이다.
- [0098] h1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 4.0, 3.0, 2.0, 1.8, 1.5, 1.0, 0.8, 0.5이고, 하한으로서는, 0이 바람직하다. 즉 h1의 범위로서는 바람직한 순서로 0 이상 4.0 이하, 0 이상 3.0 이하, 0 이상 2.0 이하, 0 이상 1.8 이하, 0 이상 1.5 이하, 0 이상 1.0 이하, 0 이상 0.8 이하, 0 이상 0.5 이하이고, 가장 바람직하게는 h1가 0이다.
- [0099] 식 (1)에 있어서의 X로서는, 텅스텐, 안티몬, 아연, 마그네슘, 세륨이 바람직하고, 안티몬, 아연이 특히 바람직하다.
- [0100] 식 (1)에 있어서의 Y로서는, 나트륨, 칼륨, 세슘이 바람직하고, 칼륨, 세슘이 더욱 바람직하고, 칼륨이 특히 바람직하다.
- [0101] 식 (1)에 있어서의 Z로서는, 인이 바람직하다.
- [0102] 건조 온도로서는, 수분을 제거할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 압력이나 시간을 조정하는 경우에는, 상온(25℃)이라도 좋다. 그러나, 보다 확실하게, 단시간에 수분을 제거하기 위해서는, 건조 온도는 80℃ 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90℃ 이상이다. 또한 압력을 조정하지 않는 경우에는 건조 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이다.
- [0103] 예비 소성으로서는, 200℃~600℃ 정도의 온도에서 1~12시간 정도의 소성을 행한다. 소성 시의 분위기나 승온 속도는 당업자가 아는 범위이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 공기 분위기, 질소 등의 불활성 분위기, 메탄올이나 에탄올 등의 유기 화합물을 0%보다 많이 포함한 함유기 화합물 분위기이고, 승온 속도는 0.01℃/분 이상 10℃/분 이하이다.
- [0104] [담지]
- [0105] 촉매 조제 후에 예비 소성을 행한 예비 소성 분체를 불활성 담체에 담지시킨 촉매는, 본 발명의 촉매로서 특히 효과가 우수한 것이다.
- [0106] 불활성 담체의 재질로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카 알루미늄, 탄화 규소, 탄화물 및, 이들의 혼합물 등 공지의 것을 사용할 수 있고, 또한 그의 입경, 흡수율, 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 따라, 하기 식으로부터 담지율로서 산출된다. 또한, 본 조작에 있어서 촉매 성형 조제나 강도 향상제 등을 이용하는 경우에는, 총량(분모)에 산입한다.
- [0107] 담지율(질량%)=(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)/{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)+(성형에 사용한 담체의 질량)}×100

- [0108] 상기 담지율로서의 바람직한 상한은, 80질량%이고, 더욱 바람직하게는 60질량%이다.
- [0109] 또한 바람직한 하한은, 20질량%이고, 더욱 바람직하게는 30질량%이다. 즉 담지율로서 바람직한 범위는 20질량% 이상 80질량% 이하이고, 가장 바람직하게는 30질량% 이상 60질량% 이하이다.
- [0110] 또한 불활성 담체로서는, 실리카 및/또는 알루미늄이 바람직하고, 실리카와 알루미늄의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0111] 또한, 담지 시에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 무기계 바인더의 실리카졸 수용액을 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. 담지 시에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 교대로 공급해도, 동시에 공급해도 좋다.
- [0112] [촉매의 제조 방법 등]
- [0113] 본 발명의 촉매를 구성하는 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.
- [0114] 비스무트 성분의 원료로서는 질산 비스무트, 탄산 비스무트, 황산 비스무트, 아세트산 비스무트와 같은 비스무트염, 3산화 비스무트, 금속 비스무트 등을 이용할 수 있다. 이들 원료는 고체 그대로 혹은 수용액이나 질산 용액, 그들의 수용액으로부터 생기는 비스무트 화합물의 슬러리로서 이용할 수 있지만, 질산염, 혹은 그의 용액, 또는 그의 용액으로부터 생기는 슬러리를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0115] 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, 황산염, 수산화물, 유기산염, 산화물 또는 이들의 혼합물을 조합하여 이용하면 좋지만, 암모늄염 및 질산염이 적합하게 이용된다.
- [0116] 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 완전히 건조할 수 없는 경우도 생기는 등 디메리트가 많다.
- [0117] 상기 각 성분 원소의 공급원 화합물의 슬러리액은 상기의 각 공급원 화합물을, (i) 일괄하여 혼합하는 방법, (ii) 일괄하여 혼합 후, 숙성 처리하는 방법, (iii) 단계적으로 혼합하는 방법, (iv) 단계적으로 혼합·숙성 처리를 반복하는 방법 및, (i)~(iv)를 조합한 방법에 의해 조제하는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 숙성이란, 「공업 원료 혹은 반제품을, 일정 시간, 일정 온도 등의 특정 조건의 하에서 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 이상 또한 수용액 또는 수분산액의 비점 이하의 범위를 말한다. 이 중 최종적으로 얻어지는 촉매의 활성 및 수율의 면에서 바람직한 것은 (iii) 단계적으로 혼합하는 방법이고, 더욱 바람직한 것은 단계적으로 모액에 혼합하는 각 원료는 전용된 용액으로 하는 방법이고, 가장 바람직한 것은 몰리브덴 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.
- [0118] 본 발명에 있어서, 필수 활성 성분을 혼합할 때에 이용되는 교반기의 교반 날개의 형상은 특별히 제약은 없고, 프로펠러 날개, 터빈 날개, 패들 날개, 경사 날개, 스크류 날개, 앵커 날개, 리본 날개, 대형 격자 날개 등의

입의의 교반 날개를 1단 혹은 상하 방향으로 동일 날개 또는 이중 날개를 2단 이상으로 사용할 수 있다. 또한, 반응조 내에는 필요에 따라서 배플(방해판)을 설치해도 좋다.

[0119] 이어서, 이와 같이 하여 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 따라 상이하지만, 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0120] 상기와 같이 하여 얻어진 촉매 전구체는 예비 소성하고, 성형을 거쳐, 본 소성함으로써, 성형 형상을 제어, 보존유지하는 것이 가능해지고, 공업 용도로서 특히 기계적 강도가 우수한 촉매가 얻어져, 안정된 촉매 성능을 발현할 수 있다.

[0121] 성형은, 실리카 등의 담체에 담지하는 담지 성형과, 담체를 사용하지 않는 비담지 성형의 어느 성형 방법도 채용할 수 있다. 구체적인 성형 방법으로는, 예를 들면, 타정 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 조립(造粒) 성형 등을 들 수 있다. 성형품의 형상으로는, 예를 들면, 원기둥 형상, 링 형상, 구 형상 등이 운전 조건을 고려하여 적절히 선택 가능하지만, 구 형상 담체, 특히 실리카나 알루미늄이나 등의 불활성 담체에 촉매 전구체를 담지한, 평균 입경 3.0mm 이상 10.0mm 이하, 바람직하게는 평균 입경 3.0mm 이상 8.0mm 이하의 담지 촉매이면 좋다. 담지 방법으로는 진동 조립법, 원심 유동 코팅 장치를 이용하는 방법, 위시 코트 방법 등이 널리 알려져 있고, 예비 소성 분체를 담체에 균일하게 담지할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 촉매의 제조 효율 등을 고려한 경우, 진동 조립법이 바람직하다. 구체적으로는, 고정 원통 용기의 저부에, 평평한, 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치로, 원반을 고속으로 회전시킴으로써, 용기 내에 차지된 담체를, 담체 자체의 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격하게 교반시키고, 여기에 예비 소성 분체를 첨가함으로써 분체 성분을 담체에 담지시키는 방법이다. 또한, 담지 시에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 무기계 바인더의 실리카졸 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 적량 사용함으로써 성형성이 양호해져, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어진다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부이지만, 글리세린 수용액의 경우는 15~50질량부가 바람직하다. 담지 시에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 교대로 공급해도, 동시에 공급해도 좋다. 또한, 성형 시에 있어서는, 공지의 첨가제, 예를 들면, 그래파이트, 탭크 등을 소량 첨가해도 좋다. 또한, 성형에 있어서 첨가되는 성형 조제, 세공 형성제, 담체는 모두, 원료를 어떠한 다른 생성물로 전환하는 의미에서의 활성의 유무에 관계 없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0122] 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, 바람직하게는 300℃ 이상 550℃ 이하에서, 0.5시간 이상, 바람직하게는 1시간 이상 40시간 이하에서 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(流動床), 로터리 킬른, 머플로, 터널 소성로 등 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 기계적 강도, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위가 선택되어야 한다.

[0123] 본 발명의 촉매는, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 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 화합물, 또는 공액 디엔 화합물을 제조하는 바와 같은 발열 반응의 프로세스에서는, 실(實)플랜트에 있어서는 반응에 의해 생기는 발열로 촉매 자신이 열화하는 것을 막는 목적으로, 반응관 입구측으로부터 반응관 출구측을 향하여 활성이 높아지도록 상이한 촉매종을 다층으로 충전하

는 것이 당업자에게 있어서는 공지이다. 본 발명의 촉매는, 반응관 입구측 및 반응관 출구측 및, 그의 중간에 촉매층의 어느 것이라도 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.

[0124] [제2단계 촉매]

[0125] 본 발명의 촉매는, 제1단계의 촉매, 즉 불포화 알데히드 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 뿐만 아니라, 제2단계의 촉매, 즉 불포화 카본산 화합물을 제조하기 위한 촉매로서도 이용할 수 있다.

[0126] 제2단계의 촉매로서는, 하기식 (2)로 나타나는 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0127] $Mo_{12}V_{a2}W_{b2}Cu_{c2}Sb_{d2}X_2Y_2Z_2g_2O_{h2} \cdots (2)$

[0128] (식 중, Mo, V, W, Cu, Sb 및 O는 각각, 몰리브덴, 바나듐, 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, $0 < a2 \leq 10$, $0 \leq b2 \leq 10$, $0 < c2 \leq 6$, $0 < d2 \leq 10$, $0 \leq e2 \leq 0.5$, $0 \leq f2 \leq 1$, $0 \leq g2 < 6$ 을 충족한다. 또한, h2는 상기 각 성분의 원자수를 만족하는데에 필요한 산소 원자수이다.)

[0129] 상기식 (2)로 나타나는 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. 본 발명의 촉매를 제2단계의 촉매로서 이용하는 경우, 촉매의 제조에 있어서는, 전술한 본 발명의 촉매를 얻는 방법을 적절히 적용할 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, 할로겐화물, 수산화물, 산화물, 금속 등을 사용할 수 있다.

[0130] 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0131] 상기 원료를 수중에서 혼합하여 얻어진 슬러리액을 건조하여, 촉매 전구체 고체로 한다. 건조 방법은, 슬러리액을 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제약은 없지만, 예를 들면 드럼 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 입구에 있어서의 온도가 140~400℃, 출구에 있어서의 온도가 70~150℃이고, 입구 온도가 출구 온도보다 높아진다. 또한, 이때 얻어지는 슬러리액 건조체의 평균 입자경이 10~700μm가 되도록 건조하는 것이 바람직하다.

[0132] 상기와 같이 하여 얻어진 제2단계의 촉매 전구체 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 따라서 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.

[0133] 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.

[0134] 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 전구체 고체를 담지하여, 담지 촉매로 하는 것이 특히 바람직하다. 이 담지는 이하에 서술하는 전동 조립법이 바람직하다. 이 방법은, 예를 들면 고정 용기 내의 저부에, 평

평한 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치 중에서, 원반을 고속으로 회전함으로써, 용기 내의 담체를 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격하게 교반시키고, 여기에 바인더와 촉매 전구체 고체 그리고, 필요에 의해, 이들에 다른 첨가제 예를 들면 성형 조제, 강도 향상제를 첨가한 담지용 혼합물을 담체에 담지하는 방법이다. 바인더의 첨가 방법은, 1) 상기 담지용 혼합물에 미리 혼합해 두는, 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 분할하고, 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 실리카졸 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.

[0135] 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 공공률을 갖는 것이 이용된다. 담체와 담지용 혼합물의 비율은 통상, 담지용 혼합물/(담지용 혼합물+담체)=10~75질량%, 바람직하게는 15~60질량%이다. 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 전구체 고체 100질량부에 대하여 통상 1~60질량부이다. 또한, 추가로 필요에 따라 촉매 전구체 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 섬유를 이용하는 것이 바람직하다. 이들 섬유의 사용량은, 촉매 전구체 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 관계 없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0136] 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 따라서 추가로 공기 분위기하에서 소성을 행해도 좋다.

[0137] [촉매의 용도 등]

[0138] 본 발명의 촉매를, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 반응, 특히 프로필렌을 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 산화하여 아크롤레인, 아크릴산을 제조하는 반응에 사용하는 경우에 있어서, 촉매 활성 및, 수율의 향상을 할 수 있어, 공지의 방법과 비교하여 제품의 가격 경쟁력의 향상에 매우 유효하다. 또한, 탄소 원자수 4 이상의 모노올레핀(부텐류 등)과 분자상 산소를 포함하는 혼합 가스로부터 접촉 산화 탈수소 반응에 의해 공액 디올레핀(1,3-부타디엔 등)을 제조하는 경우의 산화 촉매, 산화 탈수소 촉매로서도, 당해 촉매는 유용하다.

[0139] 또한, 본 발명의 촉매를 사용함으로써, 안전하게, 안정적으로, 저비용으로 기상 접촉 산화 방법의 장기 운영을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매는 특히 촉매 활성이 높은 영역, 또는 촉매 활성이 높지 않은 영역에 있어서도 수율 향상에 유효할 수 있는 것 외, ΔT(핫 스팟 온도와 반응속 온도의 차)의 저감과 같은 발열을 수반하는 부분 산화 반응의 프로세스 안정성의 향상도 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 유효할 수 있다.

[0140] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 촉매는, 예를 들면 프로필렌을, 분자상 산소 함유 가스를 이용하여 기상 접촉 산화하여, 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 제조할 때에 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 있어서 원료 가스의 유통 방법은, 통상의 단위유통법이라도 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.

- [0141] 본 명세서에 있어서 촉매 활성의 향상이란, 특별히 언급이 없는 한 동일한 반응속 온도에서 촉매 반응을 행하여 비교를 했을 때에 원료 전화율이 높은 것을 가리킨다.
- [0142] 본 발명에 있어서 수율이 높다란, 특별히 언급이 없는 한, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 산화 반응을 행한 경우에는, 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 합계 수율이 높은 것을 가리킨다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 수율이란 후술하는 유효 수율을 가리킨다.
- [0143] 본 명세서에 있어서 촉매 전구체의 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 포함하지 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.
- [0144] 본 발명에 있어서 핫 스팟 온도란, 다관식 반응관 내의 장축 방향에 열전대를 설치하고, 측정되는 촉매 충전층 내의 온도 분포의 최고 온도이고, 반응속 온도란 반응관의 발열을 냉각하는 목적으로 사용되는 열매(熱媒)의 설정 온도이다. 상기 온도 분포의 측정의 점수에는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 촉매 충전장을 균등하게 분할하는 10~1000개의 점의 온도를 측정한다.
- [0145] 본 명세서에 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 카본산 및 불포화 카본산 화합물이란, 분자 내에 적어도 1개의 이중 결합과 적어도 1개의 카복시기, 또는 그의 에스테르기를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴산 메틸이다. 본 명세서에 있어서 공액 디엔이란, 1개의 단결합에 의해 이중 결합이 떨어져 화학적으로 공액한 디엔이고, 예를 들어 1,3-부타디엔이다.
- [0146] 본 명세서에 있어서 누적 비표면적이란, 전술한 측정 방법에 의해 측정되는 촉매의 특성의 세공경 범위에서의 비표면적의 총합이고, 특별히 한정이 없으면 측정으로 검출할 수 있는 전체 세공경 범위에 있어서의, 촉매의 비표면적의 총합이다. 또한, 간단히 비표면적이라고도 기재한다.
- [0147] 본 명세서에 있어서 누적 세공 용적이란, 전술한 측정 방법에 의해 측정되는 촉매의 특성의 세공경 범위에서의 세공 용적의 총합이고, 특별히 한정이 없으면 측정으로 검출할 수 있는 전체 세공경 범위에 있어서의, 촉매의 세공 용적의 총합이다. 또한, 간단히 세공 용적이라고도 기재한다.
- [0148] 실시예
- [0149] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예에 있어서, 전화율, 유효 수율, 유효 선택률, 담지율은 이하의 식에 따라 산출했다.
- [0150] 원료 전화율(%)=(반응한 프로필렌의 몰수)/(공급한 프로필렌의 몰수)×100
- [0151] 유효 수율(%)=(생성한 아크롤레인 및 아크릴산의 합산 몰수)/(공급한 프로필렌의 몰수)×100
- [0152] 유효 선택률(%)=(생성한 아크롤레인 및 아크릴산의 합산 몰수)/(반응한 프로필렌의 몰수)×100
- [0153] 담지율(질량%)=(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)/{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)+(성형에 사용한 담체의 질량)}×100
- [0154] [실시예 1]
- [0155] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.32질량부를 순수 2.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 10.6질량부를 모액 1에 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 32질량부, 질산 코발트 82질량부 및 질산 니켈 38질량부를 60℃로 가온한 순수 81질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서 질산 비스무트 23질량부를

60℃로 가온한 순수 24질량부에 질산(60질량%) 5.8질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 로터리 에토마이저로 15000rpm, 입구 온도 250℃, 출구 온도 110℃의 조건으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:1.7:6.0:2.8:0.07)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. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 520℃, 4시간, 공기 분위기하의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 1을 얻었다. 얻어진 촉매의 누적 비표면적 및 세공 분포를 수은 압입법으로 측정하고, 세공 직경 4.0~10.0 μ m의 누적 세공 용적 (A)와 세공 직경 0.35~4.0 μ m의 누적 세공 용적 (B) 및, 세공 직경 0.030~0.35 μ m의 누적 세공 용적 (C)를 각각 산출했다. 구체적으로는, 상기 촉매 1을 진공 탈기 등의 전처리를 행하지 않고, 전자동 세공 분포 측정 장치(Anton Paar사 제조 수은 압입 공경 분석 장치 Pore Master 60-GT)를 이용하여, 시료 중량 약 5g을 셀 용적 2cc의 라지 셀(10mm Φ ×6cm)에 넣고, 셀에 수은을 충전하여 수은압과 충전된 수은의 용적을 측정했다. 수은 표면 장력을 480dyn/cm, 수은 접촉각을 140°로 설정하고, 측정 온도 20℃, 측정 세공 직경 범위 0.0036 μ m~400 μ m의 조건의 하에 측정하고, 측정 결과를 모든 세공이 원통형이라고 간주하고, 측정 시에 가한 압력과 Washburn의 식을 이용하여 해석을 행하여, 촉매의 각 세공 직경의 세공 분포를 얻었다. (B/A) 및 (C/A)를 구한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] (마손도 측정)

[0157] 촉매 1을 50.0g 준비하고, 내부에 1매의 방해판을 구비한, 반경 14cm의 원통형 회전기에 투입하여 23rpm으로 10분간 회전시켰다. 그 후 박리한 분말을 1.7mm 간격의 체로 제거하고, 잔존량(g)을 측정하여, 이하의 식으로부터 마손도를 구한 결과, 0.37%였다.

[0158] $\text{마손도}(\%) = (50.0(\text{g}) - \text{잔존량}(\text{g})) / 50.0(\text{g}) \times 100$

[0159] [실시에 2]

[0160] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.32질량부를 순수 2.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 10.6질량부를 모액 1에 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 36질량부, 질산 코발트 92질량부 및 질산 니켈 27질량부를 60℃로 가온한 순수 83질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서 질산 비스무트 18질량부를 60℃로 가온한 순수 19질량부에 질산(60질량%) 4.7질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 로터리 에토마이저로 13500rpm, 입구 온도 240℃, 출구 온도 110℃의 조건으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:1.9:6.7:2.0:0.07)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. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 520℃, 4시간, 공기 분위기하의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 2를 얻었다. 실시예 1과 마찬가지로 얻어진 촉매의 누적 비표면적 및 세공 분포를 수은 압입법으로 측정하여, (B/A) 및 (C/A)를 구한 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 마손도도 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 구한 결과 1.14%였다.

[0161] [실시에 3]

[0162] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.32질량부를 순수 2.9질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산(60질량%) 10.6질량부를 모액 1에 더하여 pH=4가 되도록 했다. 다음으로, 질산 제2철 31질량부, 질산 코발트 84질량부 및 질산 니켈 40질량부를 60℃로 가온한 순수 82질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서 질산 비스무트 18질량부를 60℃로 가온한 순수 19질량부에 질산(60질량%) 4.7질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 로터리 에토마이저로 14000rpm, 입구 온도 250℃, 출구 온도 120℃의 조건으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:1.6:6.1:2.9:0.07)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. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 520℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 3를 얻었다. 실시예 1과

마찬가지로 얻어진 촉매의 누적 비표면적 및 세공 분포를 수은 압입법으로 측정하여, (B/A) 및 (C/A)를 구한 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 마손도도 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 구한 결과 0.77%였다.

[0163] [참고예 1]

[0164] 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. 계속해서 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 로터리 애토마이저로 14000rpm, 입구 온도 240℃, 출구 온도 115℃의 조건으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 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 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간, 공기 분위기 하의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 4를 얻었다.

[0165] [비교예 1]

[0166] 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 제2철 41질량부, 질산 코발트 89질량부 및 질산 니켈 33질량부를 60℃로 가온한 순수 85질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서 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 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 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. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 550℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 5를 얻었다. 실시예 1과 마찬가지로 얻어진 촉매의 누적 비표면적 및 세공 분포를 수은 압입법으로 측정하여, (B/A) 및 (C/A)를 구한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0167] [비교예 2]

[0168] 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 모액 1에 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. 계속해서 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 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 4시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 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 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 입경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 520℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하여, 촉매 6을 얻었다. 실시예 1과 마찬가지로 얻어진 촉매의 누적 비표면적 및 세공 분포를 수은 압입법으로 측정하여, (B/A) 및 (C/A)를 구한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0169] 촉매 1 내지 촉매 3 및, 촉매 5 및, 촉매 6을 이용하여, 이하의 방법에 의해 프로필렌의 산화 반응을 실시하여, 원료 전하율 및 유효 수율을 구했다. 내경 28mm 스테인리스강 반응관의 가스 입구측에 촉매 4를 33.8mL 충전하고, 가스 출구측에 촉매 1 내지 촉매 3 및 촉매 5, 촉매 6의 각각을 47.3mL 충전하고, 가스 체적 비율이 프로필렌:산소:수증기:질소=1.00:1.65:1.27:9.53의 혼합 가스를 반응관 내의 전촉매에 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 전하율 및 유효 수율을 구했다.

표 1

실시에	촉매	A	B	C	B/A	C/A	누적 비표면적 (m ² /g)	프루필렌 전환율(%)	유효 선택률(%)	유효 수율(%)
실시에 1	촉매 1	0.023	0.07	0.046	3.0	2.0	1.2	97.1	94.6	91.8
실시에 2	촉매 2	0.011	0.13	0.110	11.8	10.0	3.0	96.8	94.9	91.9
실시에 3	촉매 3	0.017	0.10	0.066	5.9	3.9	1.7	97.3	94.7	92.2
비교예 1	촉매 5	0.0003	0.16	0.079	533.3	263.3	2.6	97.6	93.8	91.5
비교예 2	촉매 6	0.045	0.11	0.081	2.4	1.8	2.4	96.6	94.9	91.6

[0170]

[0171]

표 1로부터, (B/A) 및 (C/A)가 본 발명의 범위에 있는 촉매 1 내지 촉매 3은, 유의하게 높은 유효 수율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 이들 촉매는 마손도가 3% 이하이기 때문에 실용에 견딜 수 있는 강도를 갖는 것도 알 수 있었다.

[0172]

본 출원은, 2021년 11월 30일 출원의 일본특허출원 2021-193718에 기초하는 것으로서, 그 내용은 여기에 참조로서 취입된다.

[0173]

산업상의 이용 가능성

[0174]

본 발명의 촉매를 사용함으로써, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 화합물을 산화적으로 제조하는 경우에, 촉매 활성이 높은 영역에 있어서 고수율로 얻는 것이 가능하다.

도면

도면1

