

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5384940号
(P5384940)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.	F 1		
B01J 27/199	(2006.01)	B01J 27/199	Z
B01J 37/04	(2006.01)	B01J 37/04	102
C07C 57/055	(2006.01)	C07C 57/055	B
C07C 51/235	(2006.01)	C07C 51/235	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300

請求項の数 26 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-547537 (P2008-547537)
(86) (22) 出願日	平成18年12月22日 (2006.12.22)
(65) 公表番号	特表2009-521316 (P2009-521316A)
(43) 公表日	平成21年6月4日 (2009.6.4)
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/048757
(87) 國際公開番号	W02007/073492
(87) 國際公開日	平成19年6月28日 (2007.6.28)
審査請求日	平成21年12月18日 (2009.12.18)
(31) 優先権主張番号	11/316,211
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502132128 サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレイション サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ピーオー ボックス 5101
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	リアン, ウーゴン アメリカ合衆国 テキサス州 77494 ケイティー シカ ホロウ レイン 2 611

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】飽和および不飽和アルデヒドの不飽和カルボン酸への酸化のための触媒およびその製造方法と使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担持または結合ヘテロポリ酸化合物を調製する方法であって、

a) 一般化学式：



ここで、 M_0 はモリブデンであり、 V はバナジウムであり、 P はリンであり、 C_s はセシウムであり、 Cu は銅であり、 M' はビスマスおよびホウ素であり、 M'' はアンチモンであり、 O は酸素であり、 a は 0.01 から 5.0 であり、 b は 0.5 から 3.5 であり、 c は 0.1 から 2.0 であり、 d は 0.0 より大きく 1.5 までであり、 e は 0.0 より大きく 2.0 までであり、 f は 0.0 より大きく 5.0 までであり、 x は価数を満たす； 10 の活性ヘテロポリ酸化合物を調製し、

b) 一般化学式：



ここで、 M_0 はモリブデンであり、 V はバナジウムであり、 Cu は銅であり、 P はリンであり、 M はセシウムであり、 M' はビスマスおよびホウ素であり、 M'' はアンチモンであり、 O は酸素であり、 a' は 0.0 より大きく 5.0 までであり、 b' は 0.5 から 3.5 であり、 c' は 2.0 から 6.0 であり、 d' は 0.0 より大きく 1.5 までであり、 e' は 0.0 から 2.0 であり、 f' は 0.0 から 5.0 であり、 x は価数を満たす； の不活性ヘテロポリ酸化合物を調製し、

c) 前記活性ヘテロポリ酸化合物を前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触させて、担 20

持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体を形成し、

d) 前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体をか焼して、担持または結合ヘテロポリ酸触媒を形成する、
各工程を有してなる方法。

【請求項 2】

前記活性ヘテロポリ酸化合物の質量の前記不活性ヘテロポリ酸化合物の質量に対する比が、1：10から10：1の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒前駆体が、2から12時間に亘り350より高い温度でか焼されることを特徴とする請求項1記載の方法。

10

【請求項 4】

前記か焼が二段階で行われ、第一段階が1から8時間に亘り350より低い温度で行われ、第二段階が2から12時間に亘り350より高い温度で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 5】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM"の個々の化合物の水溶液またはモリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM"の内の1種類以上を含有する化合物の水溶液を混合することにより調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、モリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM"の個々の化合物の水溶液またはモリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM"の内の1種類以上を含有する化合物の水溶液を混合することにより調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、バナジウム、銅、リン、M、M'およびM"の前記化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物のモリブデン、バナジウム、リン、セシウム、銅、M'およびM"の前記化合物と同じであって異なっていてもよいことを特徴とする請求項1記載の方法。

20

【請求項 6】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

b) 固体粒子を沈殿させ、

30

c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d) 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

b ') 固体粒子を沈殿させ、

c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

40

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、該活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子および前記不活性ヘテロポリ酸化合物の乾燥された固体粒子を混合することにより該不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項 7】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

b) 固体粒子を沈殿させ、

c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d) 前記固体粒子を乾燥させる、

50

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物並びに前記不活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の水溶液を混合し、

b ') 固体粒子を沈殿させ、

c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項5記載の方法。

10

【請求項8】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

b) 固体粒子を沈殿させ、

c) 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d) 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物並びに前記活性ヘテロポリ酸化合物の固体粒子の水溶液を混合し、

b ') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、

c ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項5記載の方法。

20

【請求項9】

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

30

b) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') b)の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液中に混合し、

b ') 固体粒子を沈殿させ、

c ') 液体を蒸発させて、前記固体粒子を残し、

d ') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、調製され、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項5記載の方法。

40

【請求項10】

前記活性ヘテロポリ酸化合物が、

a) 前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記リン化合物、前記セシウム化合物、前記銅化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶液を混合し、

b) 固体粒子を沈殿させる、

ことにより調製され、

該活性ヘテロポリ酸化合物が、

a ') b)の前記固体粒子を、前記モリブデン化合物、前記バナジウム化合物、前記銅化合物、前記リン化合物、前記M化合物、前記M'化合物および前記M"化合物の水溶

50

液中に混合し、

- b') 液体を蒸発させて、固体粒子を残し、
- c') 前記固体粒子を乾燥させる、

ことにより、前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項11】

前記アンチモン化合物が、硝酸塩、酸化物、塩化物もしくはそれらの混合物または組合せであることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項12】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】

飽和および／または不飽和アルデヒドの不飽和カルボン酸化合物への気相触媒酸化のための、活性ヘテロポリ酸化合物および不活性ヘテロポリ酸化合物を含む担持または結合ヘテロポリ酸化合物触媒であって、

前記活性ヘテロポリ酸化合物が一般化学式：



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Cuは銅であり、M'はビスマスおよびホウ素であり、M''は、アンチモンであり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.1から2.0であり、dは0.0より大きく1.5まであり、eは0.0より大きく2.0まであり、fは0.0より大きく5.0まであり、xは価数を満たすものであり、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、一般化学式



を有し、ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Cuは銅であり、Pはリンであり、Mはセシウムであり、M'はビスマスおよびホウ素であり、M''は、アンチモンであり、Oは酸素であり、a'は0.0より大きく5.0まであり、b'は0.5から3.5であり、c'は2.0から6.0であり、d'は0.0より大きく1.5まであり、e'は0.0から2.0であり、f'は0.0から5.0であり、xは価数を満たすものであることを特徴とする触媒。

【請求項14】

前記活性ヘテロポリ酸化合物の質量の前記不活性ヘテロポリ酸化合物の質量に対する比が、1:10から10:1の範囲にあることを特徴とする請求項13記載の触媒。

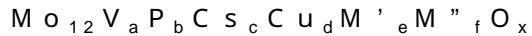
【請求項15】

前記担持または結合ヘテロポリ酸化合物触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項13記載の触媒。

【請求項16】

飽和および／または不飽和アルデヒドを不飽和カルボン酸に転化する方法において、

- a) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Pはリンであり、Csはセシウムであり、Cuは銅であり、M'はビスマスおよびホウ素であり、M''はアンチモンであり、Oは酸素であり、aは0.01から5.0であり、bは0.5から3.5であり、cは0.1から2.0であり、dは0.0より大きく1.5まであり、eは0.0より大きく2.0まであり、fは0.0より大きく5.0まであり、xは価数を満たす；の活性ヘテロポリ酸化合物、および

- b) 一般化学式：



ここで、Moはモリブデンであり、Vはバナジウムであり、Cuは銅であり、Pはリンで

10

20

30

30

40

50

あり、Mはセシウムであり、M'はビスマスおよびホウ素であり、M"はアンチモンであり、Oは酸素であり、a'は0.0より大きく5.0までであり、b'は0.5から3.5であり、c'は2.0から6.0であり、d'は0.0より大きく1.5までであり、e'は0.0から2.0であり、f'は0.0から5.0であり、xは価数を満たす；の不活性ヘテロポリ酸化合物、

を含む担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和および／または不飽和アルデヒドを酸化剤に接触させる工程を有してなり、

前記不活性ヘテロポリ酸化合物が、前記活性ヘテロポリ酸化合物のための担体またはバインダであることを特徴とする方法。

【請求項17】

10

前記活性ヘテロポリ酸化合物が前記不活性ヘテロポリ酸化合物と接触せしめられて担持ヘテロポリ酸触媒前駆体を形成することが、該担持ヘテロポリ酸触媒前駆体をか焼して担持ヘテロポリ酸触媒を形成する前に行われることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項18】

前記不飽和アルデヒドの濃度が、1体積%から20体積%のメタクロレインであることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項19】

前記酸化剤が酸素であることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項20】

20

前記酸素のアルデヒドに対する量が、モル基準で、化学量論よりも40%少ない量から700%多い量までであることを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項21】

前記アルデヒドがメタクロレインであり、酸素のメタクロレインに対する量がモル比で0.3から4であることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項22】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒が水不溶性であることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項23】

30

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和アルデヒドが酸化剤と接触せしめられることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項24】

前記飽和アルデヒドがイソブタナールまたはイソブチルアルデヒドであることを特徴とする請求項23記載の方法。

【請求項25】

前記担持または結合ヘテロポリ酸触媒の存在下で、飽和アルデヒドおよび不飽和アルデヒドが酸化剤と接触せしめられることを特徴とする請求項16記載の方法。

【請求項26】

前記飽和アルデヒドおよび前記不飽和アルデヒドが、5質量%から95質量%の比率にあることを特徴とする請求項25記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、担持されたまたは結合したヘテロポリ酸触媒組成物、そのような触媒組成物の製造方法、およびそのような触媒組成物を用いた気相反応における、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドの、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸への酸化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

不飽和アルデヒドの不飽和カルボン酸への気相触媒酸化のための様々な触媒が知られている。モリブデンに加え、リン、ヒ素、セシウム、ルビジウム、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、アンチモン、テルルおよびケイ素などの金属の酸化物を含有して差し支えない

50

、モリブデン系の混合金属酸化物の化合物が含まれる。これらと同じ金属および他の金属は、単純な金属酸化物の代わりに、酸の形態のヘテロポリオキソアニオンを形成する金属酸化物クラスターとしてヘテロポリ酸化合物中に生じてもよい。ヘテロポリ酸化合物は、不飽和アルデヒドの不飽和カルボン酸への気相触媒酸化のための触媒としても知られている。ヘテロポリ酸化合物は中心の金属原子を有し、この金属原子は、互いに、酸素原子を介して中心の金属原子に結合した他の金属原子のフレーム構造により囲まれている。中心の金属原子は、フレーム構造の金属原子とは異なる（「ヘテロである」）。

【0003】

特許文献1には、ヘテロポリ酸の塩の形態にある、リンと、モリブデンと、ヒ素と、バナジウム、タンゲステン、銅、鉄、マンガンまたはスズの内の少なくとも1つと、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセリウムの内の1つと、アンモニウム基とを含有するヘテロポリ酸化合物の触媒が開示されている。非担持触媒の例が、アルミナ/シリカ担体に担持された触媒と比較したときに、それに匹敵する選択性で、より高い転化率を有することが示された。

【0004】

特許文献2には、モリブデンと、バナジウムと、リンと、銅、スズ、トリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、チタン、鉛、レニウム、ジルコニウム、セリウム、クロム、ビスマスまたはヒ素の内の1種類以上と、カリウム、ルビジウム、セシウムまたはタリウムの内の1種類以上とを含有するヘテロポリ酸触媒が開示されている。熱安定性と触媒寿命の改善のため、またメタクロレインおよびメタクリル酸の収率の増加のために、炭化ケイ素、アルミナ、アルミニウム粉末、珪藻土または酸化チタンなどの適切な担体を使用できる。ヘテロポリ酸と反応する活性担体は好ましくない。

【0005】

特許文献3には、モリブデン、バナジウムおよび/または銅、リンおよび/またはヒ素と、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムなどのアルカリ金属の内の少なくとも1種類と、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムまたはタリウムなどのアルカリ土類金属と、銀、亜鉛、カドミウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、タンゲステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、ロジウム、スズ、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムの内の少なくとも1種類とを含有するヘテロポリ酸触媒が開示されている。それらの触媒は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、珪藻土、シリカアルミナ、水溶性シリカゾルおよび炭化ケイ素などの担体上に担持されていてよい。超多数のマクロ細孔および高気孔率を有する不活性担体が好ましい。ある実施例では、シリカの担体が使用された。

【0006】

活性触媒であるヘテロポリ酸化合物は、一般に、熱安定性が欠如している。ヘテロポリ酸構造は、高温により分解してしまう。ヘテロポリ酸化合物は、一般に、機械的安定性も欠如している。そのフレーム構造は本質的に脆く、機械的強度と熱的強度の不足は、ヘテロポリ酸化合物の典型的な特徴である。機械的および熱的強度を改善するためにヘテロポリ酸化合物を担持するまたは結合すると、触媒性能が低下し得る。触媒性能を損なわずに、機械的および熱的強度が増加した担持または結合ヘテロポリ酸化合物を有することが都合よいであろう。

【0007】

熱安定性に対処するための1つの解決策が特許文献4に見出される。この文献には、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソブチル酸の酸化によりメタクリル酸を製造するための触媒であって、(A)モリブデンと、リンと、ヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウム、セリウムまたはセレンの内の少なくとも1種類の元素と、銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムまたはテルルの内の少なくとも1種類の元素と、バナジウム、タンゲステンまたはニオブの内の少なくとも1種類の元素と、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはタリウム

10

20

30

40

50

の内の少なくとも 1 種類の元素とのヘテロポリ酸であってよい、複合酸化物、および (B) - 11.93 以下の酸強度 (H₀) を有する固体酸を含有する触媒が開示されている。

【0008】

担持ヘテロポリ酸化合物は、不飽和アルデヒドの不飽和カルボン酸への気相触媒酸化以外のプロセスに用いられる。

【0009】

特許文献 5 には、不溶性ポリオキソメタレート塩上に担持されたヘテロポリ酸および酸化剤により、プロパンやイソブタンなどのアルカンを、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸に転化するプロセスが開示されており、その酸と塩の両方とも、多面体籠構造またはフレーム構造を有している。その担体は、ヘテロポリ酸のセシウム塩であり得る。そのヘテロポリ酸は水溶性である。

10

【0010】

特許文献 6 には、多孔質セシウムポリオキソメタレート塩上に担持されたヘテロポリ酸および酸化剤により、プロパンやイソブタンなどのアルカンを、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸に転化するプロセスが開示されている。このヘテロポリ酸は水溶性である。

【特許文献 1】米国特許第 3 9 9 8 8 7 6 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 3 2 0 2 2 7 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5 1 9 1 1 1 6 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5 6 1 8 9 7 4 号明細書

20

【特許文献 5】米国特許第 5 9 9 0 3 4 8 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6 0 4 3 1 8 4 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、ヘテロポリ酸触媒組成物、その触媒組成物を製造する方法、および気相反応において、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドをメタクリル酸などの不飽和カルボン酸に酸化するためにその触媒組成物を使用する方法に関する。この触媒組成物は、活性ヘテロポリ酸成分および不活性ヘテロポリ酸成分を有する。活性ヘテロポリ酸成分は、一般化学式 $M_{0.12}V_aP_bC_sO_x$ を有し、ここで、M₀ はモリブデンであり、V はバナジウムであり、P はリンであり、C_s はセシウムであり、O は酸素であり、a は 0.01 から 5.0 であり、b は 0.5 から 3.5 であり、c は 0.01 から 2.0 であり、x は価数を満たす。この触媒組成物は水に実質的に不溶性である。これは、一般化学式 $M_{0.12}P_{b'}M_{c'}O_x$ を有し、ここで、M₀ はモリブデンであり、P はリンであり、M はセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、O は酸素であり、b' は 0.5 から 3.5 であり、c' は 2 より大きく、x' は価数を満たすものである別のヘテロポリ酸化合物と結合しているかまたはその上に担持されている。M がセシウム、カリウムまたはルビジウムであることが好ましく、セシウムがより好ましく、c' が約 2.0 から約 6.0 であることが好ましく、約 3 であることがより好ましい。

30

【0012】

40

一般に、触媒を製造する方法は、ヘテロポリ酸化合物の触媒成分を酸性化水溶液中に溶解させ、触媒前駆体の粒子を沈殿させ、固体粒子を乾燥させ、固体粒子をか焼することにある。

【0013】

一般に、気相反応において、不飽和アルデヒドを不飽和カルボン酸に酸化するために前記触媒組成物を使用する方法は、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸を生成する条件で、ヘテロポリ酸化合物触媒の存在下で、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドを、空気または別の酸素含有ガスなどの酸化剤と接触させることにある。

【0014】

本発明のより完全な認識およびその付随する利点の多くは、添付の図面と共に考慮した

50

ときに、以下の詳細な説明を参照することにより容易に理解されるであろう。

【0015】

モリブデン、バナジウムおよびビスマスを含有するヘテロポリ酸化合物は、気相反応において、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドをメタクリル酸などの不飽和カルボン酸に酸化するための触媒として効果的である。ヘテロポリ酸にセシウムが存在することは、熱的強度の改善にとって有益であり得る。しかしながら、セシウムの量が増加するにつれ、活性と選択性の両方が減少してしまう。約12:2より高い相対的なモリブデン:セシウムのモル比で、触媒は、気相反応におけるメタクロレインのメタクリル酸への酸化に関して不活性になる。この文脈における「不活性」とは、0.1以下の相対活性（以後定義する）を意味する。

10

【0016】

本発明の触媒は、活性ヘテロポリ酸成分および不活性ヘテロポリ酸成分を有する。活性ヘテロポリ酸成分は、一般化学式 $M_{0.12}V_aP_bC_sO_x$ を有し、ここで、 M_0 はモリブデンであり、 V はバナジウムであり、 P はリンであり、 C_s はセシウムであり、 O は酸素であり、 a は0.01から5.0であり、 b は0.5から3.5であり、 s は0.01から2.0であり、 x は価数を満たす。

【0017】

活性ヘテロポリ酸成分は、銅、ビスマス、ホウ素、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムおよびランタンなどの追加の元素を含有してもよい。活性ヘテロポリ酸成分のある実施の形態は、一般化学式 $M_{0.12}V_aP_bC_sC_{u_d}M'_{e}M''_fO_x$ を有し、ここで、 M_0 はモリブデンであり、 V はバナジウムであり、 P はリンであり、 C_s はセシウムであり、 C_u は銅であり、 M' はビスマスおよび/またはホウ素であり、 M'' は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、 O は酸素であり、 a は0.01から5.0であり、 b は0.5から3.5であり、 s は0.1から2.0であり、 d は0.0から1.5であり、 e は0.0から2.0であり、 f は0.0から5.0であり、 x は価数を満たす。

20

【0018】

この触媒組成物は、一般化学式 $M_{0.12}P_bM'_cO_{x'}$ を有し、ここで、 M_0 はモリブデンであり、 P はリンであり、 M はセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、 O は酸素であり、 b' は0.5から3.5であり、 c' は2より大きく、 x' は価数を満たすものである不活性ヘテロポリ酸化合物と結合しているかまたはその上に担持されている。 M がセシウム、カリウムまたはルビジウムであることが好ましく、セシウムがより好ましく、 c' が約2.0から約6.0であることが好ましく、約3であることがより好ましい。

【0019】

不活性ヘテロポリ酸成分も追加の元素を含有してもよい。不活性ヘテロポリ酸成分のある実施の形態は、一般化学式 $M_{0.12}V_aP_bM'_cC_{u_d}M'_{e}M''_fO_{x'}$ を有し、ここで、 M_0 はモリブデンであり、 V はバナジウムであり、 C_u は銅であり、 P はリンであり、 M はセシウム、カリウム、ルビジウムまたはナトリウムであり、 M' はビスマスおよび/またはホウ素であり、 M'' は、アンチモン、タングステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムまたはランタンの内の1つ以上であり、 O は酸素であり、 a' は0.0から5.0であり、 b' は0.5から3.5であり、 c' は2.0から6.0であり、 d' は0.0から1.5であり、 e' は0.0から2.0であり、 f' は0.0から5.0であり、 x' は価数を満たす。

40

50

【0020】

活性ヘテロポリ酸成分およびヘテロポリ酸化合物でもある不活性担体／バインダを製造する方法は似ている。活性ヘテロポリ酸成分または不活性ヘテロポリ酸担体／バインダであろうとなかろうと、特定のヘテロポリ酸化合物の元素を含有する化合物を、水性、水性／有機混合物または有機であってよい液体中に溶解させる。液体が水性であることが好ましい。この液体を酸性化して、化合物の溶解を促進させる。この酸は、酢酸のように有機であっても、硝酸のように無機であってもよい。液体の酸性度は、アンモニウム含有化合物、例えば、水酸化アンモニウムなどの塩基の添加によって、完全にまたはある程度中和されてもよい。沈殿は、化合物が溶液中で一緒に混合されるのと同時に起こっても、加熱、冷却または周囲条件における他の変化によって、または粒子の沈殿のための核または「種」として働く材料を添加することによって、促進されてもよい。この「種」材料は、触媒組成物の元素の1種類以上を含有する化合物であっても差し支えない。

10

【0021】

適切なモリブデン化合物は、以下に限られないが、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、塩化モリブデンもしくはその混合物または組合せである。

【0022】

適切なバナジウム化合物は、以下に限られないが、メタバナジウム酸アンモニウム、五酸化バナジウム、塩化バナジウムもしくはそれらの混合物または組合せである。

【0023】

適切なリン化合物は、以下に限られないが、リン酸、亜リン酸アンモニウムもしくはそれらの混合物または組合せである。

20

【0024】

適切な銅化合物は、以下に限られないが、硝酸銅、塩化銅もしくはそれらの混合物または組合せである。

【0025】

適切なビスマス化合物は、以下に限られないが、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、塩化ビスマスもしくはそれらの混合物または組合せである。

30

【0026】

適切なホウ素化合物は、以下に限られないが、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、ホウ酸エステルもしくはそれらの混合物または組合せである。

【0027】

適切なカリウム、ルビジウム、セシウムおよびナトリウム化合物は、以下に限られないが、硝酸塩、酸化物、塩化物もしくはそれらの混合物または組合せである。

【0028】

適切なアンチモン、タンゲステン、セリウム、ニオブ、インジウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、銀、亜鉛、鉛、スズ、チタン、アルミニウム、ケイ素、タンタル、ゲルマニウム、ガリウム、ジルコニウム、マグネシウム、バリウムおよびランタン化合物は、以下に限られないが、硝酸塩、酸化物、塩化物もしくはそれらの混合物または組合せである。

40

【0029】

活性ヘテロポリ酸化合物および不活性ヘテロポリ酸化合物を接触させて、触媒前駆体を形成する。活性ヘテロポリ酸化合物成分の質量の不活性ヘテロポリ酸化合物成分の質量に対する比は、1:10から10:1、好ましくは1:3から3:1、より好ましくは1:2から2:1、最も好ましくは約1:1である。

【0030】

結合または担持ヘテロポリ酸触媒を得るために、活性ヘテロポリ酸化合物および不活性ヘテロポリ酸化合物を乾燥粒子に別々に合成してもよく、それら粒子は互いに混合して、か焼される。あるいは、それらヘテロポリ酸化合物の一方の乾燥粒子を、他方のヘテロポリ酸化合物の沈殿の前であって合成中に加えてもよい。例えば、不活性ヘテロポリ酸化合物は、活性ヘテロポリ酸化合物の沈殿の前であって合成中に加えられる乾燥粒子に合成し

50

てもよい。別の変更例において、活性ヘテロポリ酸化合物および不活性ヘテロポリ酸化合物は、同じ反応容器内において沈殿工程中に連続して合成し、次いで、両ヘテロポリ酸化合物の混合粒子を乾燥し、か焼してもよい。本発明は、不活性ヘテロポリ酸化合物上に担持されるまたはそれと結合する活性ヘテロポリ酸化合物を生成するどのような合成方法も含む。

【0031】

触媒前駆体のか焼の目的の1つは、金属成分の酸化物を得ることによって触媒を活性化させることにある。触媒前駆体は、約2から約12時間に亘り約350より高い温度でか焼してよい。か焼は二段階で行ってもよく、第一段階は、約1から約8時間に亘り約350より低い温度であり、第二段階は、約2から約12時間に亘り約350より高い温度である。か焼は、高温炉または窯内で行ってもよい。

10

【0032】

本発明を使用する方法は、気相反応において、不飽和カルボン酸を生成する反応条件で、ヘテロポリ酸化合物触媒の存在下で、飽和および/または不飽和アルデヒドを含有する供給原料を、酸化剤と接触させることにある。本発明のある実施の形態において、この方法のための供給原料は、イソブチレンなどのオレフィンの酸化反応の生成物である、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドであり、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドのメタクリル酸などの不飽和カルボン酸への酸化の回収物を含んでもよい。したがって、その供給原料は、不飽和カルボン酸に加え、水、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、希ガス、アセトン、酢酸、アクロレイン、メタクリル酸、イソブチレン、および他のオレフィン並びに飽和および不飽和炭化水素などの未反応反応体、不活性物質および副生成物を含有する。供給原料中の不飽和アルデヒドの濃度は、幅広い範囲に及んでよい。メタクロレインの濃度の例は、約1体積%から約20体積%、または約2体積%から約8体積%である。

20

【0033】

本発明の別の実施の形態において、供給原料は、プロピレンなどのオレフィンの、ブタナール、例えば、ブタナールおよびイソブタナール、またはイソブチルアルデヒドなどの飽和アルデヒドへのヒドロホルミル化のためのプロセスからの生成物および副生成物を含有する。本発明の別の実施の形態において、供給原料は、約5質量%から約95質量%の比率で、飽和および不飽和アルデヒドの組合せを含有する。供給原料中に飽和アルデヒドを有する本発明の実施の形態が、ここに引用する、米国特許出願第11/198124号（代理人事件整理番号STC-03-0027または99012/08US）および同第11/189116号（代理人事件整理番号STC-03-0028または99012/07UTL）の各明細書に記載されている。

30

【0034】

酸化剤は、空気または別の酸素含有ガスであってよい。酸化剤中に、窒素、二酸化炭素、希ガスおよび水蒸気などの、酸素以外のガスまたは蒸気があつてもよい。酸化剤は純粋な酸素であつてよい。本発明の方法のある実施の形態において、アルデヒドに対する酸素の量は、モル基準で、化学量論よりも40%少ない量から700%多い量まで、好ましくは、モル基準で、化学量論よりも60%多い量から360%多い量までであつてよい。アルデヒドがメタクロレインである本発明の方法の別の実施の形態において、メタクロレインに対する酸素の量は、モル比で、約0.3から約4、好ましくは約0.8から約2.3である。

40

【0035】

この方法の条件は、約0気圧から約5気圧、好ましくは約1気圧の圧力で、約230から約450、好ましくは約250から約400、より好ましくは約250から約350の温度である。

【0036】

本発明の方法のための反応器は、固定床反応器、流動床反応器または移動床反応器などの、気相反応のためのどのような反応器であつてもよい。

50

【0037】

本発明を一般的に説明してきたが、以下の実施例は、本発明の特別な実施の形態として与えられ、その実施と利点を示すためのものである。それらの実施例は、説明の目的で与えられたものであり、明細書または特許請求の範囲をいかようにも制限することは意図されていないことが理解されよう。

【実施例】

【0038】

活性成分1

パラモリブデン酸アンモニウム(46.49g)を室温で200m1の脱イオン(DI)水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム(1.28g)を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム(4.28g)を25m1のDI水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。6m1のDI水中に溶解したリン酸(3.80g)を先の溶液に加えた。硝酸銅(0.52g)を5m1のDI水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸(70%、11.32g)をDI水(30g)に加え、次いで、7m1のNH₄OH(28%)を加え、次いで、硝酸ビスマス(5.32g)をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の溶液に加え、固体粒子を沈殿させた。混合物の温度を95℃に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン(2.56g)およびホウ酸(0.68g)を先の混合物に加えた。

【0039】

混合物の液体を100℃で蒸発させ、固体粒子を16時間に亘り130℃で乾燥させ、篩い分けして、20~30メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において5時間に亘り380℃でか焼した。Mo₁₂C₅S_{1.0}Bi_{0.5}P_{1.5}Cu_{0.1}V_{0.5}SB_{0.8}B_{0.5}O_xの組成を持つ触媒が得られた。

【0040】

6.0ccのか焼材料を9ccの石英片と共に反応器内に充填し、反応を、以下の組成:4体積%のメタクロレイン、8体積%の酸素および30体積%の水蒸気で残りは窒素である蒸気流と共に、絶対圧で15psi(約103kPa)で行った。指定の流量と温度で、以下のメタクロレインの転化率およびメタクリル酸の選択率が得られた。

【表1】

表1. 活性成分1の転化率と選択率

流量 (sccm)	温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)
100	276	64.6	84.4
75	281	79.3	83.6
50	280	95.1	82.1
50	282	96.9	80.0
57	283	93.8	82.8

【0041】

上記触媒データに基づいて、活性成分1の相対活性は2.0と定義され、活性成分1の相対選択率は0.0と定義される。触媒が活性成分1よりも50%高い活性を示す場合、この触媒は、相対活性3.0を有する。

【0042】

メタクロレインの酸化(および実際にほとんどの部分酸化反応)の選択率は、メタクロレインの転化率に依存する。すなわち、転化率が増加するにつれ、選択率は、所望の生成物がさらに酸化されるために減少する。このことを考えると、2つの異なる触媒の選択率は、比較を意味のあるものにするために、同じ転化率で比較されなければならない。活性成分1の選択率は、約65%から約97%まで、幅広い転化率に亘り測定し、その範囲に亘り、曲線をそのデータに合わせた。以下の実施例の実際の選択率は、同じ転化率で活性成分1の触媒のために作成された選択率曲線と比較した。同じ転化率での実施例の触媒の

10

20

30

40

50

選択率と活性成分 1 の選択率との間の絶対パーセント差が、表 2 に「相対選択率」として報告されている。触媒が、同じ転化率で、活性成分 1 より 1.0 % 高い選択率を示した場合、この触媒は、1.0 の相対選択率を有する。相対選択率の数についての測定誤差はおよそ ± 2 である。物質収支を全てのサンプルについて測定し、平均で 97 + % であった。

【 0 0 4 3 】

担体 / バインダ 1

パラモリブデン酸アンモニウム (45.86 g) を室温で 200 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (1.27 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (12.66 g) を 60 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。6 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (3.74 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.50 g) を 5 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸 (70 %, 11.41 g) を D I 水 (30 g) に加え、次いで、7 ml の NH₄OH (28 %) をこの溶液に加えた。次いで、得られた溶液を先の溶液に加えた。

10

【 0 0 4 4 】

混合物を 100 に加熱し、固体粒子を沈殿させた。液体を混合物から蒸発させ、固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させた。乾燥材料の部分が形成され、篩い分けして、20 ~ 30 メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。Mo₁₂C_{53.0}P_{1.5}Cu_{0.1}V_{0.5}O_x の組成を持つ触媒が得られた。

20

【 0 0 4 5 】

6.0 cc のか焼材料を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、反応を、活性成分 1 と同じ条件下で行った。この材料では転化率はわずかしかなく、0.1 未満の相対活性が得られた。

【 0 0 4 6 】

実施例 1

これは、固体の活性成分 1 と固体の担体 / バインダ 1 との混合物の実施例である。

【 0 0 4 7 】

担体 / バインダ 1 の材料の乾燥後の 50 質量 % の微粒子および先の活性成分 1 の乾燥後の 50 質量 % の微粒子を混合し、形成し、サイズ分けし、空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。50 % の担体 / バインダ 1 および 50 % の先の活性成分 1 の組成を持つ触媒が得られた。

30

【 0 0 4 8 】

6.0 cc の触媒を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、活性成分 1 と同じ条件下でテストした。50 % が不活性材料である、すなわち、約 6 cc の触媒組成物中に約 3 cc の活性成分 1 を含むこの触媒について、2.8 の相対活性が得られた。これは、6 cc の活性成分 1 のみに得られた活性よりも高い。活性を活性成分の含有量に基づいて計算した場合、相対活性は約 5.6 となる。この触媒について得られた相対選択率は 0.0 であり、これは、活性成分 1 のみの場合と同じである。

【 0 0 4 9 】

40

実施例 2

これは、活性成分の合成溶液に加えられた担体 / バインダの実施例である。

【 0 0 5 0 】

パラモリブデン酸アンモニウム (27.90 g) を室温で 120 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (0.77 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (2.56 g) を 15 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。4 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (2.28 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.30 g) を 4 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。乾燥後の担体 / バインダ 1 の 30 グラムの微粒子を先の溶液に加えた。D I 水 (18 g) に加えた硝酸 (70 %, 6.80 g) の溶液を調製し、次い

50

で、4.2 ml の NH_4OH (28%) を、続いて、硝酸ビスマス (3.19 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の混合物に加えた。混合物の温度を95に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (1.54 g) およびホウ酸 (0.41 g) を先の混合物に加えた。

【0051】

混合物を100に加熱し、液体を混合物から蒸発させた。固体粒子を16時間に亘り130で乾燥させ、篩い分けして、20~30メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において5時間に亘り380でか焼し、触媒を得た。

【0052】

不活性材料を上記調製物に加えなかった場合、使用した原料の量に基づいて、30グラムの触媒がか焼後に得られると推測される。30グラムの不活性材料が加えられると、か焼後の21.6グラムの追加の材料が得られると推測される。これらの推測は、水および硝酸塩などの他の揮発性物質の放出のために、か焼後の質量損失の実験的観察から、反応性成分の量に基づく計算から得られる。これらの推測に基づいて、不活性材料の含有量は、この実施例において、約42%であった。

【0053】

6.0 ccの触媒を9ccの石英片と共に反応器内に充填し、反応を、活性成分1と同じ条件下で行った。この担持または結合触媒 (42%が不活性材料) について、2.5の相対活性が得られた。これは、6ccの活性成分1に得られた活性よりも高い。活性成分の量 (58%)に基づく活性は4.3である。この触媒について得られた相対選択率は0.0であり、これは、活性成分1のみの場合と同じである。

【0054】

活性成分2

(活性成分1と比較して、ここで、硝酸を少ししか、 NH_4OH を全く使用しなかった)

パラモリブデン酸アンモニウム (46.49 g) を室温で200 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (1.28 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (4.28 g) を25 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。6 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (3.80 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.51 g) を5 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸 (70%、4.31 g) を D I 水 (30 g) に加え、次いで、硝酸ビスマス (5.32 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の溶液に加えた。混合物の温度を95に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (2.56 g) およびホウ酸 (0.68 g) を先の混合物に加えた。

【0055】

混合物の液体を100に加熱し、溶液を混合物から蒸発させた。固体粒子を16時間に亘り130で乾燥させ、篩い分けして、20~30メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において5時間に亘り380でか焼した。 $\text{Mo}_{12}\text{Cs}_{1.0}\text{Bi}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ の組成を持つ触媒が得られた。

【0056】

6.0 ccのか焼材料を反応器内に充填し、反応を、活性成分1と同じ条件下で行った。1.0の相対活性および2.0の相対選択率が得られた。

【0057】

実施例3

これは、活性成分2のように調製した活性成分および実施例2と同様の方法で調製した担体/バインダ1の担体またはバインダを有する担持または結合触媒の実施例である。

【0058】

パラモリブデン酸アンモニウム (23.25 g) を室温で100 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (0.65 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (2.13 g) を13 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。3 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (1.

10

20

30

40

50

9.2 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.26 g) を 3 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。30.0 グラムの担体 / バインダ 1 を先の溶液に加えた。D I 水 (30 g) に加えた硝酸 (70%、2.5 g) の溶液を調製し、次いで、硝酸ビスマス (2.66 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の混合物に加えた。混合物の温度を 95 に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (1.28 g) およびホウ酸 (0.34 g) を先の混合物に加えた。

【0059】

混合物を 100 に加熱し、溶液を混合物から蒸発させた。固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させ、篩い分けして、20 ~ 30 メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。

10

【0060】

6.0 cc の触媒を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、反応を、活性成分 1 と同じ条件下で行った。46% の不活性材料をその中に含むこの触媒について、2.0 の相対活性および 1.0 の相対選択率が得られた。これは、6 cc を充填した活性成分 2 の活性よりも高い。活性成分の量に基づく活性は 3.7 である。

【0061】

実施例 4

これは、活性成分 2 のように調製した活性成分を有し、実施例 2 と同様の方法で調製された、実施例 3 よりも多い担体 / バインダ 1 のの担体 / バインダ含有量を有する担持または結合触媒の実施例である。

20

【0062】

パラモリブデン酸アンモニウム (11.62 g) を室温で 50 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (0.32 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (1.07 g) を 6.3 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。2 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (0.98 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.13 g) を 2 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。30.0 グラムの担体 / バインダ 1 を先の溶液に加えた。D I 水 (8 g) に加えた硝酸 (70%、1.2 g) の溶液を調製し、次いで、硝酸ビスマス (1.33 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の混合物に加えた。混合物の温度を 95 に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (0.64 g) およびホウ酸 (0.17 g) を先の混合物に加えた。

30

【0063】

混合物を 100 に加熱し、溶液を混合物から蒸発させた。固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させ、篩い分けして、20 ~ 30 メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。

【0064】

6.0 cc の触媒を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、反応を、活性成分 1 と同じ条件下で行った。63.2% の不活性材料を有するこの担持または結合触媒について、1.3 の相対活性が得られた。これは、6 cc の活性成分 2 のみを充填して得られた活性 (1.0) よりも高い。活性成分の量に基づく活性は 3.5 である。0.0 の相対選択率が得られた。

40

【0065】

担体 / バインダ 2

パラモリブデン酸アンモニウム (45.86 g) を室温で 200 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (1.27 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (12.66 g) を 60 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。6 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (3.76 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.50 g) を 5 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸 (70%、11.41 g) を D I 水 (30 g) に加え、次いで、7 ml の NH₄OH (28%) をこの溶液に加えた。次いで、得られた溶液を

50

先の溶液に加えた。この混合物の温度を 95 に上昇させ、次いで、三酸化アンチモン (2.56 g) およびホウ酸 (0.68 g) を先の混合物に加えた。

【0066】

混合物を 100 に加熱し、固体粒子を沈殿させた。液体を混合物から蒸発させた。固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させた。この材料は、 $\text{Mo}_{12}\text{Cs}_{3.0}\text{P}_{1.5}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ の組成を持つ。

【0067】

6.0 cc のか焼材料を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、反応を、活性成分 1 と同じ条件下で行った。この材料では転化率はわずかしかなく、0.1 未満の相対活性が得られた。

10

【0068】

活性成分 3

パラモリブデン酸アンモニウム (69.73 g) を室温で 250 ml の脱イオン (DI) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (1.93 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (6.42 g) を 35 ml の DI 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。9 ml の DI 水中に溶解したリン酸 (5.71 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.77 g) を 8 ml の DI 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸 (70%、16.98 g) を DI 水 (45 g) に加え、次いで、12 ml の NH_4OH (28%) をこの溶液に加え、次いで、硝酸ビスマス (7.89 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の溶液に加えた。混合物の温度を 95 に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (3.84 g) およびホウ酸 (1.02 g) を先の混合物に加えた。

20

【0069】

混合物を 100 に加熱し、液体を混合物から蒸発させた。固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させ、篩い分けして、20 ~ 30 メッシュの粒子を得た。その粒子を空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。 $\text{Mo}_{12}\text{Cs}_{1.0}\text{Bi}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ の組成を持つ触媒が得られた。

【0070】

6.0 cc のか焼材料を反応器内に充填し、反応を、活性成分 1 と同じ条件下で行った。1.7 の相対活性および 0.0 の相対選択率が得られた。

30

【0071】

実施例 5

これは、固体の活性成分 3 および固体の担体 / バインダ 2 の混合物としての実施例 1 と同様の方法で調製した担持または結合触媒の実施例である。

【0072】

担体 / バインダ 2 の材料の乾燥後の 50 質量 % の微粒子および活性成分 3 の乾燥後の 50 質量 % の微粒子を混合し、形成し、篩い分けし、空气中において 5 時間に亘り 380 でか焼した。50 % の担体 / バインダ 2 および 50 % の活性成分 3 の組成を持つ触媒が得られた。

【0073】

6.0 cc の触媒を 9 cc の石英片と共に反応器内に充填し、活性成分 1 と同じ条件下でテストした。50 % が不活性材料である、すなわち、約 3 cc の活性成分 3 を含むこの触媒について、1.8 の相対活性が得られた。これは、活性成分 3 のみの活性 (1.7) よりも高い。活性成分の含有量に基づく相対活性は約 3.6 であった。0.0 の相対選択率が得られた。

40

【0074】

上記実施例からの活性および選択率の結果についての要約が、以下の表 2 に与えられている。

【表2】

表2
担体／バイダとしてCs3材料を有する触媒の活性

実施例	活性成分	活性成分の相対活性	担体／バイダ	担体／バイダの相対活性	触媒の調製（活性成分%+担体／バイダ%）	相対触媒活性 ***			相対触媒選択率
						数学的合計	総質量基準	活性質量基準	
1	1	2.0	1	<0.1	方法1* (50%+50%)	1.1	2.8	5.6	0.0
2	1	2.0	1	<0.1	方法2** (58%+42%)	1.2	2.5	4.3	0.0
3	2	1.0	1	<0.1	方法2** (54%+46%)	0.6	2	3.7	1.0
4	2	1.0	1	<0.1	方法2** (36.8%+63.2%)	0.4	1.3	3.5	0.0
5	3	1.7	2	<0.1	方法1* (50%+50%)	0.9	1.8	3.6	0.0

* 方法1：触媒は、か焼前に、固体の活性成分を固体の担体／バイダと混合することにより調製した。

** 方法2：触媒は、活性成分の合成溶液に担体／バイダを加えることにより調製した。

*** 相対触媒活性：

「数学的合計」は、触媒の組成物上の、活性成分の相対活性と、担体／バイダ1の相対活性との数学的合計である（活性成分%+担体／バイダ%）。

「総質量基準」は、完全な触媒（活性成分および担体／バイダ）の相対活性の実験測定である。

「活性質量基準」は、触媒の活性成分のみに基づく相対活性である（活性成分%）。

【0075】

表2のデータから、選択率を改善させなくとも少なくとも維持しながら、本発明により活性が著しく向上することが分かる。

【0076】

実施例 6 ~ 8

活性成分 4 は、以下の手法により製造した担持されていない触媒である。

【0077】

パラモリブデン酸アンモニウム (46.49 g) を室温で 200 ml の脱イオン (D I) 水に加えた。メタバナジウム酸アンモニウム (1.28 g) を先の溶液に加えた。混合物を室温で攪拌し、全ての粒子を溶解させた。硝酸セシウム (4.28 g) を 25 ml の D I 水に加え、この溶液を先の溶液に加えた。6 ml の D I 水中に溶解したリン酸 (3.80 g) を先の溶液に加えた。硝酸銅 (0.51 g) を 5 ml の D I 水に加え、得られた溶液を先の溶液中に加えた。硝酸 (70%、4.30 g) を D I 水 (30 g) に加え、次いで、硝酸ビスマス (5.32 g) をその溶液に加えて、溶解させた。この硝酸ビスマス溶液を先の溶液に加えた。混合物の温度を 95 に上昇させた。次いで、三酸化アンチモン (2.56 g) およびホウ酸 (0.68 g) を先の混合物に加えた。

【0078】

混合物を 100 に加熱し、液体を混合物から蒸発させた。固体粒子を 16 時間に亘り 130 で乾燥させ、篩い分けして、20 ~ 30 メッシュの粒子を得た。

【0079】

各実施例について、 $\text{Mo}_{12}\text{Cs}_{1.0}\text{Bi}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{Sb}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{O}_x$ の組成を持つ触媒が得られたが、担持されていない触媒前駆体は、異なる温度でか焼した。全て空気中において 5 時間に亘り、ある部分の粒子は 380 でか焼し (実施例 6)、別の部分の粒子は 415 でか焼し (実施例 7)、また別の部分の粒子は 425 でか焼した (実施例 8)。か焼後のこれらの触媒に関する XRD データが図 1 に示されている。

【0080】

実施例 6 (380 のか焼温度) について、図 1 に示された XRD パターンにより証拠付けられるように、構造の損傷は観察されない、すなわち、 MoO_3 は形成されない。実施例 7 (415 のか焼温度) について、 MoO_3 の形成により証拠付けられるように、ある程度の損傷が観察される。実施例 8 (425 のか焼温度) について、より多くの MoO_3 が観察される。

【0081】

実施例 9 ~ 10

担体 / バインダ 1 の粒子の一部を、先の調製に用いたか焼温度 (実施例 9) よりも 90 高い、470 でか焼した (実施例 10)。図 2 に示されるように、この温度範囲に亘る熱安定性を示す、 MoO_3 の最小の形成により証拠付けられるように、ケギン (Keggin) 構造の著しい劣化は見られない。

【0082】

実施例 11

上述した実施例 2 の担持または結合触媒前駆体を 425 でか焼した。図 3 に示されるように、この担持または結合触媒について形成された MoO_3 は、実施例 8 に関する (担持されていない、425 のか焼温度) よりもずっと少なく、実施例 7 に関する (担持されていない、415 のか焼温度) よりもさらにずっと少ない。この結果は、担持または結合材料の熱安定性は、担持されていない材料のものよりも高いことを明らかに示している。

【0083】

熱的強度に加え、本発明のバインダまたは担体により、機械的強度も増加する。機械的強度について、実施例 3 の触媒成分をテストした。活性成分 (活性成分 2)、担体 / バインダ (担体 / バインダ 1) および触媒 (実施例 3) の同じ直径の円柱形状のペレットを調製した。円柱体の側面に沿って力 (F) を印加することによって、機械的強度を測定した。圧縮強度 (C) は、ペレットの長さ (L) に基づいて計算される：

$$C = F / L$$

相対圧縮強度 (RC) は、 $RC = 1.0$ として定義される活性成分 2 の圧縮強度に基づいて計算される。上記触媒から製造されたペレットの相対圧縮強度の実験データが表 3 に示

10

20

30

40

50

されている。

【表 3】

表3. 実施例3およびその製造に用いた材料の相対圧縮強度

触媒ペレット	相対圧縮強度 (RC)
活性成分2	1.0
担体／バインダ1	2.5
実施例3	1.7

【0084】

上のデータは、不活性ヘテロポリ酸成分に結合したまたは担持された活性ヘテロポリ酸成分を有する担持または結合ヘテロポリ酸化合物触媒の圧縮強度は、活性成分のみについての圧縮強度よりも改善されていることを示している。

【0085】

本発明の様々な改変および変更が、先の教示を考えると可能であるのが明らかである。したがって、添付の特許請求の範囲内で、ここに具体的に記載したもの以外で、本発明を実施してよいことが理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0086】

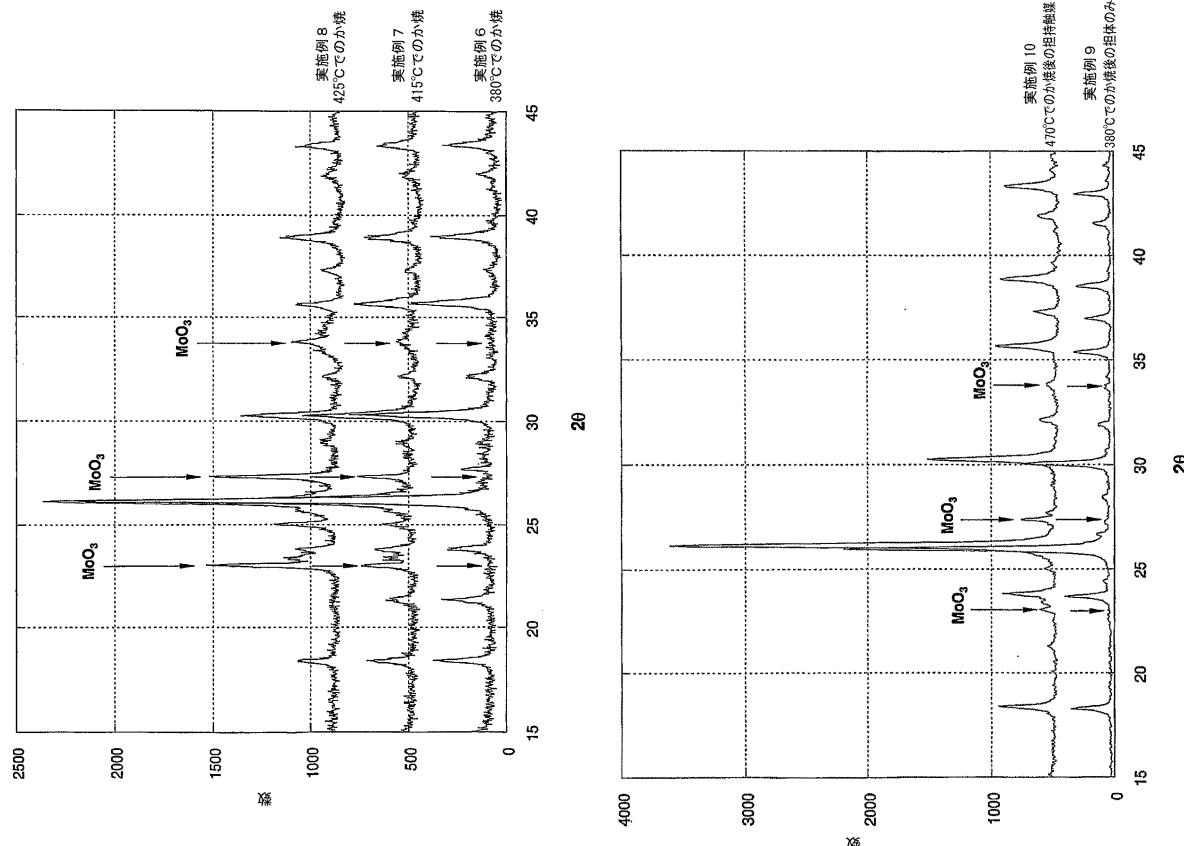
【図1】380、415 および 425 でか焼された担持されたいない触媒のX線回折（実施例6～8）

【図2】380 および 470 でか焼された担体／バインダのX線回折（実施例9～10）

【図3】425 でか焼された担持または結合触媒および 415 および 425 でか焼された担持されたいない触媒のX線回折（実施例11並びに実施例7および8）

【図1】

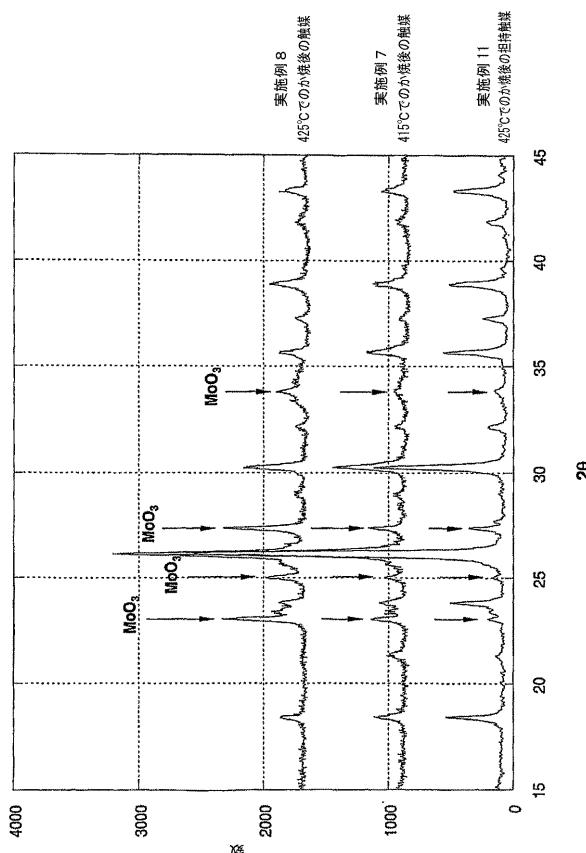
【図2】



10

20

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 スティーヴンソン,スコット エイ
アメリカ合衆国 テキサス州 77094 ヒューストン ウェイヴァーデイル コート 191
06

(72)発明者 リンザー,ジョーゼフ アール
アメリカ合衆国 テキサス州 77493 ケイティー タウン パーク ブルヴァード 534
1

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特表2002-522217(JP,A)
特開平04-250854(JP,A)
特開平04-210937(JP,A)
特開平08-157414(JP,A)
特開昭60-232247(JP,A)
特開2001-087653(JP,A)
特開平05-031368(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 J	21/00	-	38/74
C 07 C	51/235		
C 07 C	57/055		
C 07 B	61/00		