

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6054430号
(P6054430)

(45) 発行日 平成28年12月27日(2016.12.27)

(24) 登録日 平成28年12月9日(2016.12.9)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/888 (2006.01)
B O 1 J 23/887 (2006.01)
C O 1 G 53/00 (2006.01)
C O 7 C 47/22 (2006.01)
C O 7 C 45/35 (2006.01)

B O 1 J 23/888 Z
 B O 1 J 23/887 Z
 C O 1 G 53/00 A
 C O 7 C 47/22 B
 C O 7 C 45/35

請求項の数 20 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-559883 (P2014-559883)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月3日(2012.12.3)
 (65) 公表番号 特表2015-509843 (P2015-509843A)
 (43) 公表日 平成27年4月2日(2015.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/067522
 (87) 国際公開番号 W02013/130146
 (87) 国際公開日 平成25年9月6日(2013.9.6)
 審査請求日 平成27年12月1日(2015.12.1)
 (31) 優先権主張番号 13/410,242
 (32) 優先日 平成24年3月1日(2012.3.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ペーシック インダストリーズ
 コーポレーション
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 カウフマン ジェームス ダブリュ
 アメリカ合衆国 テキサス ケイティー
 ルッタンド パーク レーン 4 4 2 3
 (72) 発明者 サリバン デイビッド エル
 アメリカ合衆国 テキサス シュガー ラ
 ンド ニュー テリトリー ブールバード
 5 5 5 6

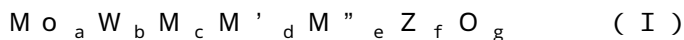
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン類から不飽和アルデヒド類を生成するための高モリブデン混合金属酸化物触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(Ⅰ)を有する混合金属酸化物を含む、オレフィンの不飽和アルデヒドへの酸化のための触媒であって：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M' はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M'' はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zは、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1 2 . 3 と 1 4 . 0 の間の数であり、

bは、0 . 0 と 0 . 4 の間の数であり、

cは、2 . 0 と 4 . 0 の間の数であり、

dは、5 . 0 と 8 . 0 の間の数であり、

eは、0 . 5 と 1 . 5 の間の数であり、

f は、0.5 と 1.5 の間の数であり、ならびに

g は、式の原子価を完成させる数であり、

前記混合金属酸化物は下記を有し：

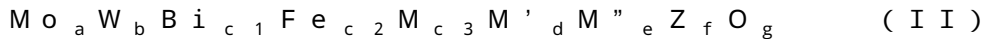
1.00 を超え、2.00 未満のアニオン対カチオンモル (ACM) 比、および

M' 対 M モル比は 1.95 と 2.15 の間であり、ならびに

ACM 比は、 $\frac{2 \times [Mo] + 2 \times [W]}{(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])}$ (または $2(a + b) / (3c + 2d + e)$) として規定される、触媒。

【請求項 2】

前記触媒は、式 (II) を有し：



10

式中：

b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、

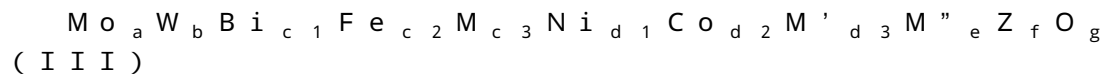
c1、c2 および c3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

式 (II) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、ならびに

前記 ACM 比は、 $\frac{2(a + b)}{(3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)}$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記触媒は、式 (III) を有し：



20

式中：

b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、

c1、c2 および c3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

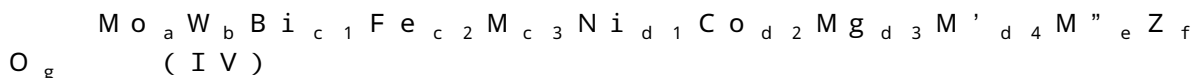
d1、d2 および d3 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、

式 (III) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、ならびに式 (III) 中の Ni および Co はそれらの +2 酸化状態にあり、ならびに

前記 ACM 比は、 $\frac{2(a + b)}{(3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3) + e)}$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記触媒は、式 (IV) を有し：



30

式中：

b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、

c1、c2 および c3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

d1、d2、d3 および d4 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、

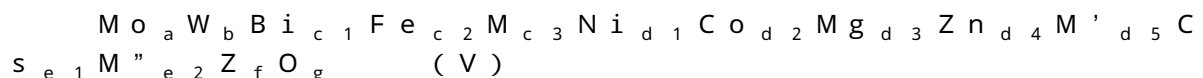
式 (IV) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、ならびに式 (IV) 中の Ni、Co、および Mg はそれらの +2 酸化状態にあり、ならびに

前記 ACM 比は、 $\frac{2(a + b)}{(3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4) + e)}$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項 1 に記載の触媒。

40

【請求項 5】

前記触媒は、式 (V) を有し：



式中：

b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、

c1、c2 および c3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、

d1、d2、d3、d4、および d5 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、

e1 および e2 は合計すると 0.5 と 1.5 の間の数となり、

式 (V) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、式 (V) 中の Ni、Co

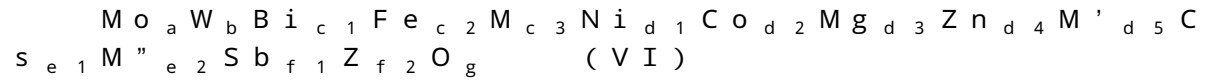
50

、MgおよびZnはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに式(V)中のCsはその+1酸化状態にあり、

前記ACM比は、 $\frac{2(a+b)}{(3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4+d_5)+(e_1+e_2))}$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項6】

前記触媒は、式(VI)を有し：



式中：

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c₁、c₂およびc₃は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

d₁、d₂、d₃、d₄、およびd₅は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

e₁およびe₂は合計すると0.5と1.5の間の数となり、

f₁およびf₂は合計すると0.5と1.5の間の数となり、ならびに

式(VI)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、式(VI)中のNi、Co、Mg、およびZnはそれらの+2酸化状態にあり、ならびに式(VI)中のCsはその+1酸化状態にあり、ならびに

前記ACM比は、 $\frac{2(a+b)}{(3(c_1+c_2+c_3)+2(d_1+d_2+d_3+d_4+d_5)+(e_1+e_2))}$ として規定される混合金属酸化物を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項7】

前記M'対Mモル比は2.00と2.10の間である、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項8】

前記M'対Mモル比は2.06である、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項9】

前記ACM比は1.00を超え、1.80未満である、請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項10】

前記ACM比は1.00を超え、1.60未満である、請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項11】

前記ACM比は1.00を超え、1.40未満である、請求項1～10のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項12】

前記ACM比は1.00を超え、1.20未満である、請求項1～11のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項13】

前記ACM比は、1.06以上、1.20未満である、請求項1～12のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項14】

前記混合金属酸化物はさらに0.4と2.0未満の間の[M_o]_{r_es}を有する、請求項1～13のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項15】

[M_o]_{r_es}は0.9である、請求項1～14のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項16】

さらに1wt%から20wt%のシリカバインダおよび0.1wt%から5wt%の細孔形成剤を含み、wt%は触媒の総重量に基づく、請求項1～15のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 17】

前記混合金属酸化物はさらに、下記条件の 1 つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ、NiMo（相 1）/CoMo 混合酸化物相に対応する増強した相対 XRD ピークを有する、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の触媒。

（1）1.06 以上、1.20 未満の ACM 比、および

（2）1.95 と 2.15 の間の M' 対 M モル比

【請求項 18】

前記混合金属酸化物は、NiMo（相 1）/CoMo 混合酸化物相に対応する相対 XRD ピークの強度が下記条件の 1 つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ増加することを特徴とする、請求項 1～17 のいずれか一項に記載の触媒。

10

（1）1.06 以上、1.20 未満の ACM 比、および

（2）1.95 と 2.15 の間の M' 対 M モル比

【請求項 19】

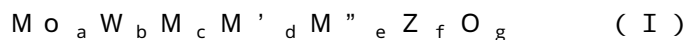
オレフィンおよび分子酸素含有ガスを接触させ、請求項 1～18 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物を含む触媒の存在下、不飽和アルデヒドを形成させる工程と、

アルデヒドを含む生成物ストリームを回収する工程と、

を含む、オレフィンのアルデヒドへの気相接触酸化のためのプロセス。

【請求項 20】

式（I）を有する混合金属酸化物であって：



20

式中：

M は三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M' はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M'' はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Z は、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

30

a は、1.2 と 1.4 の間の数であり、

b は、0.0 と 0.4 の間の数であり、

c は、2.0 と 4.0 の間の数であり、

d は、5.0 と 8.0 の間の数であり、

e は、0.5 と 1.5 の間の数であり、

f は、0.5 と 1.5 の間の数であり、ならびに

g は、式の原子価を完成させる数であり、

前記混合金属酸化物は下記を有し：

1.00 を超え、2.00 未満のアニオン対カチオンモル（ACM）比、および

M' 対 M モル比は 1.95 と 2.15 の間であり、ならびに

40

ACM 比は、 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ として規定される、混合金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明の実施形態は、空気または分子酸素を含む別のガスの存在下でのイソブチレンの気相接触酸化による、オレフィン類から不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するためのモリブデン含有混合金属酸化物類を含む高活性触媒に関する。

【0002】

より特定的には、この発明の実施形態は、オレフィン類から不飽和アルデヒド類を生成

50

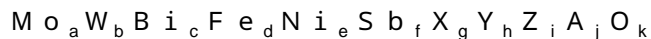
するためのモリブデン含有混合金属酸化物類を含む高活性触媒に関し、ここで、モリブデン含有混合金属は(1)モリブデンまたはモリブデンおよびタンゲステン、(2)三価金属類、(3)二価金属類、(4)一価金属類ならびに(5)任意で、触媒調製中に酸化物類として添加される他の金属類の酸化物類を含む。混合金属酸化物類は、 $1.06 < 2.0$ のアニオン対カチオンモル(ACM)比および 1.95 と 2.15 の間の二価対三価金属モル比を有することにより特徴付けられる。得られた触媒組成物は 1.00 を超え、 2.00 未満のACM比、および 1.95 と 2.15 の間の二価対三価金属モル比を有さない混合金属酸化物類に比べ、少なくとも2倍の増加した相対触媒活性を示す。他の実施形態では、示された比の原料成分がシリカバインダなどのバインダと組み合わせられると、そうすると、相対触媒活性がさらに高くなる。他の実施形態では、示された比の原料成分が細孔形成剤と組み合わせられ、最終触媒において異なる細孔分布が生成される。

10

【背景技術】

【0003】

多くの触媒が、プロピレンまたはイソブチレンの接触気相酸化によるアクロレインまたはメタクロレインの生成において使用するために開示されている。米国特許第4,816,603号は、下記式のメタクロレインおよびメタクリル酸の生成のための触媒を開示し：

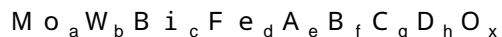


式中、Xはカリウム、ルビジウムおよび/またはセシウムであり、Yはリン、硫黄、ケイ素、セレン、ゲルマニウムおよび/またはホウ素であり、Zは亜鉛および/または鉛であり、Aはマグネシウム、コバルト、マンガンおよび/またはスズであり、aは12であり、bは0.001から2であり、cは0.01から3であり、dは0.01から8であり、eは0.01から10であり、fは0.01から5であり、gは0.01から2であり、hは0から5であり、Iは0.01から5であり、jは0から10であり、ならびにkは原子価を満たすのに十分である。

20

【0004】

米国特許第4,511,671号は、下記式のメタクロレインを製造するための触媒を開示し：

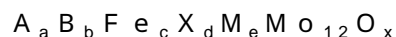


式中、Aはニッケルおよび/またはコバルトの少なくとも1つであり、Bはアルカリ金属類、アルカリ土類金属および/またはタリウムの少なくとも1つであり、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび/または亜鉛の少なくとも1つであり、Dはケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、および/またはチタンの少なくとも1つであり、aは12であり、bは0から10であり、cは0.1から10であり、dは0.1から20であり、eは2から20であり、fは0から10であり、gは0から4であり、hは0から30であり、xは、原子価により決定される。

30

【0005】

米国特許第4,556,731号は、下記式のメタクロレインおよびメタクリル酸の生成のための触媒を開示し：



式中、Aはアルカリ金属、例えばカリウム、ルビジウム、セシウムまたはそれらの混合物、タリウム、銀またはそれらの混合物であり、Bはコバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムまたはそれらの混合物であり、Xはビスマス、テルルまたはそれらの混合物であり、ならびにMは(1)Cr+W、Ge+W、Mn+Sb、Cr+P、Ge+P、Cu+W、Cu+Sn、Mn+Cr、Pr+W、Ce+W、Sn+Mn、Mn+Geまたはそれらの組み合わせ、(2)Cr、Sb、Ce、Pn、Ge、B、Sn、Cuまたはそれらの組み合わせ、あるいは(3)Mg+P、Mg+Cu、Mg+Cr、Mg+Cr+W、Mg+W、Mg+Snまたはそれらの組み合わせであり、aは0から5であり、bは0から20であり、cは0から20であり、dは0から20であり、eは0.01から12であり、ならびにxは原子価要求を

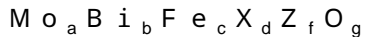
40

50

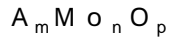
満たす。

【0006】

米国特許第5,245,083号は、下記式の組成物(1)：



(式中、XはNiおよび/またはCoであり、ZはW、Be、Mg、S、Ca、Sr、Ba、Te、Se、Ce、Ge、Mn、Zn、Cr、Ag、Sb、Pb、As、B、P、Nb、Cu、Cd、Sn、Al、ZrおよびTiの少なくとも1つであり、aは12であり、bは0.1から10であり、cは0から20であり、dは0から20であり、fは0から4であり、ならびにgは原子価要求を満たす)ならびに下記式の組成物(2)：

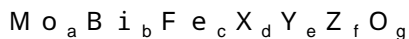


(式中、AはK、RbおよびCsの少なくとも1つであり、mは2であり、nは1から9であり、pは3n+1である)

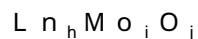
の混合物の、メタクロレインを調製するための触媒を開示する。

【0007】

米国特許第5,138,100号は、下記式の組成物(1)：



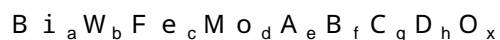
(式中、XはNiおよびCoの少なくとも1つであり、YはK、Rb、CsおよびTiの少なくとも1つであり、Zは2、3、4、5、6、7、11、12、13、14、15および16族に属する元素の少なくとも1つ、特定的にはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、セリウム、ニオブ、クロム、タンゲステン、マンガン、銅、銀、亜鉛、カドミウム、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、ヒ素、アンチモン、硫黄、セレンおよびテルルであり、aは12であり、bは0.1から10であり、cは0から20であり、dは0から20であり、eは0から2であり、fは0から4であり、ならびにgは原子価要求を満たす)、ならびに下記式の組成物(2)：



(式中、Lnは少なくとも1つの希土類元素であり、hは0.2から1.5であり、Iは1であり、jは原子価要求を満たす)の混合物を有する、メタクロレインを調製するための触媒を開示する。希土類元素対モリブデンの原子比は、0.2から1.5の範囲内にあることが開示されており、0.2未満の原子比では、高い選択性が得られるが、活性が低くなり、原子比が1.5を超えると、高い活性が得られるが、選択性が低くなる。

【0008】

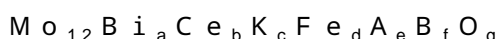
米国特許第4,537,874号は、下記式の不飽和アルデヒド類を生成するための触媒を開示し：



式中、Aはニッケルおよび/またはコバルトであり、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムの少なくとも1つであり、Cは、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛およびニオブの少なくとも1つであり、Dは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンの少なくとも1つであり、aは0.1から10.0であり、bは0.5から10.0であり、cは0.1から10.0であり、dは12であり、eは2.0から20.0であり、fは0.001から10.0であり、gは0から10.0であり、ならびにhは原子価要求を満たす。a/bの比は0.01から6.0であり、よって、ビスマスはタンゲステンと非常に安定に組み合わせられ、三酸化ビスマスおよびモリブデン酸ビスマスなどの化合物は形成されない。

【0009】

米国特許第5,728,894号は、下記式のメタクロレインを生成するための触媒を開示し：



式中、AはCoまたは、0.7以下のMg対Coの原子比を有するCoおよびMgの混合物であり、BはRb、Csまたはそれらの混合物であり、aは0から8であり、bは0か

10

20

30

40

50

ら 8 であり、c は 0 から 1 . 2 であり、d は 0 から 2 . 5 であり、e は 1 . 0 から 1 2 であり、f は 0 から 2 . 0 であり、g は原子価要求を満たす。鉄対ビスマスおよびセリウムの相対原子比は、 $0 < d / (a + b + d) \leq 0 . 9$ であるべきである。ビスマス、セリウムおよびカリウムの相対原子比は $0 . 0 5 \leq b / (a + b + c) \leq 0 . 7$ であるべきである。カリウム対ビスマスおよびセリウムの相対原子比は $0 < c / (a + b + c) \leq 0 . 4$ であるべきである。ビスマス、セリウム、カリウム、鉄およびコバルトは開示される発明に対する必須の元素である。

【 0 0 1 0 】

米国特許第 5 , 1 6 6 , 1 1 9 号は、イソブチレンまたは t e r t - ブタノールの分子酸素を用いた気相接触酸化によりメタクロレインおよびメタクリル酸を生成するための、
モリブデン、ビスマス、鉄およびセシウムまたはタリウムの触媒を調製するための方法を
開示する。タリウムよりもセシウムの優先性は開示されていない。

【 0 0 1 1 】

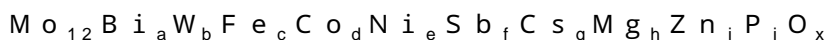
米国特許第 6 , 9 4 6 , 4 2 2 号は、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび、任意で、他の金属類、例えばタングステン、コバルト、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、亜鉛、リン、カリウム、ルビジウム、タリウム、マンガン、バリウム、クロム、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、セリウム、テルル、スズ、バナジウム、ジルコニウム、鉛、カドミウム、銅およびニオブの酸化物類を含む触媒を製造するためのプロセスを開示し、ここで、金属化合物類は溶解され、その後、触媒前駆体として沈殿され、これは、か焼され、混合金属酸化物触媒が形成される。本発明のプロセスは、硝酸の代わり
に有機酸、例えば酢酸を使用して、ビスマス化合物、および任意で、他の金属化合物類
を溶解させる。このプロセスにより合成された触媒は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による、不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインの生成のために使用され得る。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 7 , 2 2 9 , 9 4 5 号は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するための触媒を製造するためのプロセスを開示し、前記触媒はモリブデン、ビスマス、鉄、セシウム、タングステン、コバルト、ニッケル、アンチモン、マグネシウムおよび亜鉛の酸化物類を含む。プロセスは 1 つの部分では水不溶性構成成分を、別の部分では水溶性構成成分を用いる触媒の 2
部合成である。水不溶性構成成分は、共沈させられ、金属構成成分の酸化物類を組み入れる沈殿サポートの中間触媒前駆体を形成する。中間触媒前駆体は濾過および洗浄され、硝酸塩類が除去される。中間触媒前駆体は、残りの水溶性構成成分と共にスラリー化される。最終触媒前駆体が水を除去し、水溶性構成成分を組み入れることにより形成される。この 2 部プロセスは最終触媒前駆体中の硝酸塩類の量を減少させる。

【 0 0 1 3 】

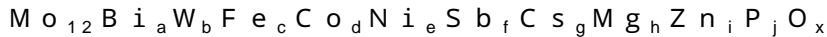
米国特許第 7 , 2 3 2 , 7 8 8 号は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による、不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するための触媒を開示し、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび任意で、他の金属類の酸化物類を含む。触媒は、ある一定の相対量比のセシウム対ビスマス、ある一定の相対量比の鉄対ビスマスおよびある一定の相対量比のビスマス、鉄、セシウムおよびある一定の他の金属類対モリブデンおよび、任意で、タングステンを有する。下記式の触媒では：



式中、a は 0 . 1 から 1 . 5 であり、b は 0 から 4 であり、c は 0 . 2 から 5 . 0 であり、d は 0 から 9 であり、e は 0 から 9 であり、f は 0 から 2 . 0 であり、g は 0 . 4 から 1 . 5 であり、h は 0 から 1 . 5 であり、I は 0 から 2 . 0 であり、j は 0 から 0 . 5 であり、ならびに x は、他の構成成分原子価により決定され、 $c : g = 3 . 3 \sim 5 . 0$ 、 $c : a = 2 . 0 \sim 6 . 0$ および $(3 a + 3 c + 2 d + 2 e + g + 2 h + 2 i) / (2 \times 1 2 + 2 b) = 0 . 9 5 \sim 1 . 1 0$ である。

【 0 0 1 4 】

米国特許第 7, 361, 791 号は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による、不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するための触媒を開示し、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび、任意で、他の金属類の酸化物類を含む。触媒はある一定の相対量比のセシウム対ビスマス、ある一定の相対量比の鉄対ビスマスおよびある一定の相対量比のビスマス、鉄、セシウムおよびある一定の他の金属類対モリブデンおよび、任意で、タングステンを有する。下記式の触媒では：



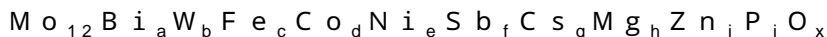
式中、a は 0.1 から 1.5 であり、b は 0 から 4 であり、c は 0.2 から 5.0 であり、d は 0 から 9 であり、e は 0 から 9 であり、f は 0 から 2.0 であり、g は 0.4 から 1.5 であり、h は 0 から 1.5 であり、I は 0 から 2.0 であり、j は 0 から 0.5 であり、x は他の構成成分の原子価により決定され、 $c : g = 3.3 - 5.0$ 、 $c : a = 2.0 - 6.0$ および $(3a + 3c + 2d + 2e + g + 2h + 2i) / (2 \times 12 + 2b) = 0.95 - 1.10$ である。

【0015】

米国特許第 7, 494, 952 号は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による、不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するための触媒を製造するためのプロセスを開示し、前記触媒は、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウム、タングステン、コバルト、ニッケル、アンチモン、マグネシウムおよび亜鉛の酸化物類を含む。プロセスは、攪拌ほとんどなしまたはなしでの反応スラリのエージングまたは熟成による触媒の合成である。触媒前駆体は水不溶性および水溶性構成成分から形成され、乾燥される。金属酸化物触媒は触媒前駆体のか焼により形成される。

【0016】

米国特許第 7, 501, 377 号は、オレフィン類、例えばイソブチレンの気相接触酸化による、不飽和アルデヒド類、例えばメタクロレインを生成するための触媒を開示し、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび、任意で、他の金属類の酸化物類を含む。触媒はある一定の相対量比のセシウム対ビスマス、ある一定の相対量比の鉄対ビスマスおよびある一定の相対量比のビスマス、鉄、セシウムおよびある一定の他の金属類対モリブデンおよび、任意で、タングステンを有する。下記式の触媒では：



式中、a は 0.1 から 1.5 であり、b は 0 から 4 であり、c は 0.2 から 5.0 であり、d は 0 から 9 であり、e は 0 から 9 であり、f は 0 から 2.0 であり、g は 0.4 から 1.5 であり、h は 0 から 1.5 であり、I は 0 から 2.0 であり、j は 0 から 0.5 であり、x は、他の構成成分の原子価により決定され、 $c : g = 3.3 - 5.0$ 、 $c : a = 2.0 - 6.0$ および $(3a + 3c + 2d + 2e + g + 2h + 2i) / (2 \times 12 + 2b) = 0.95 - 1.10$ である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】米国特許第 4, 816, 603 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4, 511, 671 号公報

【特許文献 3】米国特許第 4, 556, 731 号公報

【特許文献 4】米国特許第 5, 245, 083 号公報

【特許文献 5】米国特許第 5, 138, 100 号公報

【特許文献 6】米国特許第 4, 537, 874 号公報

【特許文献 7】米国特許第 5, 728, 894 号公報

【特許文献 8】米国特許第 5, 166, 119 号公報

【特許文献 9】米国特許第 6, 946, 422 号公報

【特許文献 10】米国特許第 7, 229, 945 号公報

【特許文献 11】米国特許第 7, 232, 788 号公報

【特許文献 12】米国特許第 7, 361, 791 号公報

【特許文献 13】米国特許第 7, 494, 952 号公報

【特許文献 14】米国特許第 7, 501, 377 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

先行技術は、メタクロレインを生成するための混合金属酸化物触媒を開示し、これはモリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、セシウムおよび他の金属類を含む。さらに、先行技術はある一定の範囲の量のこれらの金属類を開示した。先行技術のいくつかは、ある一定の構成成分対他の構成成分の相対比を開示した。メタクロレインを生成するための混合金属酸化物触媒組成物に対するある一定の構成成分の選択およびこれらの構成成分のいくつかの他の構成成分に対する相対的な関係の効果は、完全に詳細に調査されていない。しかしながら、不飽和アルデヒド類の生成のため、1.0 のアニオン対カチオンモル比を超えるモリブデンの量の添加により増強された相対触媒活性を有する混合金属酸化物触媒組成物が依然として当技術分野において必要とされており、ここで、その量は、確実に、全てのまたは実質的に全ての二価金属がモリブデート相に変換されるのに十分であり、ここで、増加したモリブデート - 二価金属酸化物相は、追加のモリブデンを含まない触媒組成物と比較して、増強した、この発明の触媒組成物の相対触媒活性と相関する。

【課題を解決するための手段】

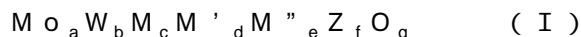
【0019】

この発明の実施形態は、下記を含む混合金属酸化物類を含む、オレフィン類から不飽和アルデヒド類および酸類を生成するため高活性触媒を提供し：(1) モリブデンまたはモリブデンおよびタングステン、(2) 三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属類、M、(3) アルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属類、M'、ならびに(4) アルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属類、M''、ここで、混合金属酸化物類は 1.00 を超え、2.00 未満のアニオン対カチオンモル (ACM) 比、ならびに、1.95 と 2.15 の間の M' 対 M モル比を有する。ACM 比は下記として規定される。

$$(2 \times ([M_o] + [W])) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$$

【0020】

この発明の実施形態は少なくとも 1 つの下記一般式の化合物を含む高活性モリブデン混合金属酸化物触媒組成物を提供し：



式中：

M は三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属 (M) であり、

M' はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属 (M') であり、

M'' はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価 (M'') 金属であり、

Z はプレ触媒 (pre-catalyst) 調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

a は、1.2、3 と 14.0 の間の数であり、

b は、0.0 と 0.4 の間の数であり、

c は、2.0 と 4.0 の間の数であり、

d は、5.0 と 8.0 の間の数であり、

e は、0.5 と 1.5 の間の数であり、

f は、0.5 と 1.5 の間の数であり、ならびに

10

20

30

40

50

g は、式の原子価を完成させる数であり、
ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

M o は 1 . 0 0 を超え、2 . 0 0 未満のアニオン対カチオンモル (A C M) 比を生成するの
に十分な量で存在し、ならびに

M ' 対 M モル比は 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間であり、ならびに
ここで：

A C M 比は、 $(2 \times [M o] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$
) または $(2 \times [M o] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ また
は $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ として規定される。

【0021】

触媒の他の実施形態としては、さらに本明細書で記載されるように、式 (I I)、式 (I I I)、式 (I V)、式 (V)、および式 (V I) のものが挙げられる。発明の他の態様は、さらに本明細書で記載されるように、記載される式のいずれかの触媒を使用するオレフィン類のアルデヒド類への接触酸化のためのプロセスを含む。発明の他の態様は式 (I)、式 (I I)、式 (I I I)、式 (I V)、式 (V)、および式 (V I) のいずれかの混合金属酸化物類を含む。本明細書で開示される触媒、プロセス、および混合金属酸化物類の実施形態の各々において、A C M 比は、上記のように、1 . 0 0 を超え、2 . 0 0 未満の広い範囲を含むだけでなく、前記実施形態の各々はまた、前記 A C M 比に対し下記を含む：1 . 0 0 を超え、1 . 8 0 未満のより好ましい範囲、1 . 0 0 を超え、1 . 6 0 未満のさらにより好ましい範囲、1 . 0 0 を超え、1 . 4 0 未満のさらにより好ましい範囲、1 . 0 0 を超え、1 . 2 0 未満のさらにより好ましい範囲、および 1 . 0 6 以上、1 . 2 0 未満の最も好ましい範囲。加えて、各々のそのような実施形態は、1 . 0 6 以上、2 . 0 0 未満、1 . 0 6 以上、1 . 8 0 未満、1 . 0 6 以上、1 . 6 0 未満、および、1 . 0 6 以上、1 . 4 0 未満の範囲の A C M 比を含む。

【0022】

A C M 比および M ' 対 M モル比に対する以上で列挙した範囲により、増強した触媒活性が得られる。ある一定の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 1 . 5 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 1 . 7 5 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 0 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は、列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 1 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 2 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 3 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 4 倍である。他の実施形態では、増加した相対触媒活性は列挙した範囲内にはない類似の触媒の相対触媒活性の少なくとも 2 . 5 倍である。

【0023】

本明細書で開示される触媒、プロセス、および混合金属酸化物類の実施形態の各々に対し、本明細書で開示される式のいずれかおよび全てに適用されるように (式 (I) - (V I) のいずれか 1 つを含む)、M ' 対 M モル比は、上記のように 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間の広い範囲を含むだけでなく、前記実施形態の各々はまた、前記 M ' 対 M モル比に対して下記を含む：2 . 0 0 と 2 . 1 0 の間のより好ましい M ' 対 M モル比、2 . 0 5 と 2 . 1 0 の間のより好ましい M ' 対 M モル比、2 . 0 5 と 2 . 0 7 の間のより好ましい M ' 対 M モル比、および 2 . 0 6 の最も好ましい M ' 対 M モル比。

【0024】

この発明の触媒組成物では、モリブデンは、完全にまたは実質的に完全に、モリブデート、 MoO_4^{2-} として存在し、これは、タングステン酸塩、 WO_4^{2-} の形態のタングステン (存在すれば) と共に、A C M 比を決定する際にアニオン類を表す。この発明の触媒組成

10

20

30

40

50

物はモリブデートのモル総数、 $[MoO_4^{2-}]_{total}$ を使用して調製される。実質的にという用語は、モリブデンの90%、好ましくは、少なくとも95%、およびとりわけ、少なくとも99%がモリブデートの形態であることを意味する。触媒調製中、 $[MoO_4^{2-}]_{total}$ の一部は、触媒組成物中の全てのまたは実質的に全ての二価金属類M'および三価金属類Mと反応し、この場合、実質的には、ここでは類似の意味を有する。残ったモリブデートのモル数はモリブデートの正味のモル数、 $[MoO_4^{2-}]_{net}$ と呼ばれる。モリブデートの正味のモル数は、二価金属類、M'と反応するのに必要とされるモリブデートのモルを表す。モリブデートのモル総数はまた、モリブデートの残留モル数と呼ばれるモリブデートの追加のモル数、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ を含む。

【0025】

いずれの特定の理論にも縛られることを意図しないが、我々は、モリブデートの残留モル数が、全てのまたは実質的に全ての二価金属類M'がM'-モリブデート混合金属酸化物類に変換され、触媒組成物中のこれらのM'-モリブデート混合金属酸化物類の量が増加することを確実にすると信じている。我々はさらにこれらのM'-モリブデート混合金属酸化物類の増加により、この発明の触媒組成物の増加した相対触媒活性が得られると信じている。その上、発明者らは、ある狭い範囲の $[MoO_4^{2-}]_{res}$ 値はこの発明の触媒組成物の相対触媒活性を増加させるが、この範囲より高いおよび低い値は相対触媒活性を減少させることを見出した。理想的には、モリブデートの残留モル数は0.4以上から2.0未満の範囲である。M'金属類の変換に関する実質的にという用語は、少なくとも51%、好ましくは、少なくとも75%、特定的には少なくとも85%、より特定的には少なくとも95%、とりわけ少なくとも99%のM'金属類がモリブデートと反応し、M'-モリブデン混合金属酸化物類を形成することを意味する。

【0026】

この発明の触媒組成物のこれらの組成特性は、同様に記号的に表され得る。よって、モリブデートの正味のモル数は

$$[MoO_4^{2-}]_{net} = [MoO_4^{2-}]_{total} - ([M] + [M'])$$

として規定することができ、および、モリブデートの残留モル数は

$$[MoO_4^{2-}]_{res} = [MoO_4^{2-}]_{net} - [M']$$

として規定することができる。

この発明の触媒組成物は、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ が0.4以上、2.0未満であることを特徴とする。他の実施形態では、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ は0.5と1.5の間である。他の実施形態では、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ は0.75と1.25の間である。他の実施形態では、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ は0.8と1.0の間である。他の実施形態では、 $[MoO_4^{2-}]_{res}$ は0.9である。 $[Mo]$ は $[MoO_4^{2-}]$ に等しく、よって、以上で明記されるこれらの記号表現は、 $[Mo]$ の観点から同様にうまく説明することができることが認識されるべきである。

【0027】

あるいは、この発明の触媒組成物は、下記2つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1.00を超え、2.00未満のACM比および(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比。他の実施形態では、この発明の触媒組成物は、下記2つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1.00を超え、1.80未満のACM比および(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比。他の実施形態では、この発明の触媒組成物は、下記2つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1.00を超え、1.60未満のACM比および(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比。他の実施形態では、この発明の触媒組成物は、下記2つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1.00を超え、1.40未満のACM比および(2) 1.95と2.15の間のM'対Mモル比。他の実施形態では、この発明の触媒組成物は、下記2つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1.00を超え、1.20未満のACM比および(2) 1.9

10

20

30

40

50

5 と 2 . 1 5 の間の M ' 対 M モル比。他の実施形態では、この発明の触媒組成物は、下記 2 つの条件を満たす混合金属酸化物類を含むものとして特徴付けることができる：(1) 1 . 0 6 以上、1 . 2 0 未満の A C M 比および(2) 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間の M ' 対 M モル比。以上で明記される A C M 比および M ' と M のモル比は、式(I - V I) の全ての混合金属酸化物に同様にうまく適用される。

【 0 0 2 8 】

この追加の量のモリブデンを有し、およびこれらの 2 つの条件を満たす調製された触媒組成物は追加の量のモリブデンを含まず、これらの 2 つの条件を満たさない触媒組成物に比べ、異常に高い相対触媒活性と相関したという事実は全く予想外であった。1 . 0 のアニオン類対カチオン類のモル比(すなわち、金属アニオン類対金属カチオン類の等しいモル比 = 1 . 0) を有する触媒組成物は良好な触媒性能を有することが知られている。ここでは、我々は、1 . 0 未満の A C M 比を有する触媒組成物は、減少した相対触媒活性および選択性を有し、同様に、A C M 比 2 . 0 を有する触媒組成物はまた、減少した相対触媒活性および選択性を有することを見出した。しかしながら、A C M 比が 1 . 0 6 以上であるが 2 . 0 未満である(1 . 0 6 A C M 比 < 2 . 0) 場合、相対触媒活性は、これらの 2 つの条件を満たさない触媒組成物の相対触媒活性の 2 から 2 . 5 倍と同じだけ劇的に増加する。特定の理論に縛られることを望まないが、発明者らはモリブデートの正味のおよび残留モル数により、全てのまたは実質的に全ての二価金属、M ' のモリブデート - 二価混合金属酸化物相への変換および最終触媒組成物中のこれらの混合金属酸化物相の量の増加が得られ、これによって、この発明の触媒組成物の予想外に高い相対触媒活性が得られると信じている。我々はまた、示された比の原料成分を、バインダ例えば、シリカバインダと組み合わせると、相対触媒活性がより一層高くなる可能性があることを見出した。我々はさらに、示された比の原料成分を 1 つまたは複数の細孔形成剤と組み合わせると、最終触媒組成物中で異なる細孔分布を有する触媒組成物が調製され得ることを見出した。

【 0 0 2 9 】

この発明の触媒組成物を使用するプロセスは、一般に、オレフィンのアルデヒドへの気相接触酸化にある。例えば、プロピレンまたはイソブチレンは、本発明の触媒組成物の存在下、分子酸素含有ガスを用いて酸化することができ、アルデヒドおよび酸、例えば不飽和アルデヒド類アクロレインまたはメタクロレインおよび不飽和酸類アクリル酸またはメタクリル酸を含む生成物ストリームが形成される。ある一定の実施形態では、本発明の触媒組成物の使用は、メタクロレインおよびメタクリル酸の生成に対して相対触媒活性を増加させるプロセスにおいてである。

【 0 0 3 0 】

発明は、添付の例示的な図面と共に下記詳細な説明を参照すると、よりよく理解することができ、図面では同様の要素には同じ番号が付けられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】3 つの触媒の X D R ピーク強度を示し：M o ₁₂ W _{0.3} 触媒、M o ₁₂ W _{0.0} 触媒、および M o _{12.3} W _{0.0} 触媒、N i M o O ₄ (相 1) / C o M o O ₄ (N i M o 1 / C o M o) 混合酸化物相ピークの強度を含む異なる酸化物ピーク強度を示す。

【図 2】異なる熟成時間に供した触媒の X R D ピーク強度を示し、N i M o O ₄ (相 1) / C o M o O ₄ (N i M o 1 / C o M o) 混合酸化物相ピークの強度を含む異なる酸化物ピーク強度を示す。

【図 3】M M O - 1 触媒および M M O - 2 触媒の X R D ピーク強度を示し、N i M o O ₄ (相 1) / C o M o O ₄ (N i M o 1 / C o M o) 相ピークの強度を含む異なる酸化物ピーク強度を示す。

【図 4】結晶相 N i M o O ₄ (相 1) / C o M o O ₄ (N i M o 1 / C o M o) の濃度対相対触媒活性のグラフを示す。

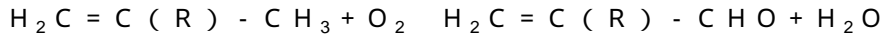
【図 5】モリブデン濃度が触媒中で増加するにつれ、N i M o O ₄ (相 1) / C o M o O ₄ (N i M o 1 / C o M o) 結晶相組成物は、最初極大まで増加し、その後、減少すること

を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明によれば、プロピレンまたはイソブチレンの酸化によりアクロレインまたはメタクロレインを生成するための触媒が提供される。酸化はオレフィンを、分子酸素の存在下、不飽和アルデヒドおよび水に変換する触媒反応であり：



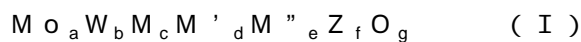
式中、Rは水素またはカルビル基である。カルボン酸類もまた、副反応で生成される。

【0033】

本明細書で記載および明記される式の全てにおいて、我々は全ての元素に対して標準周期表記号、例えばモリブデンMo、タングステンW、および酸素Oを使用し、全ての他の用語、例えばM、M'およびM''は式の説明において規定される。

【0034】

この発明の触媒は一般式(I)の混合金属酸化物類であり：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2と1.4の間の数であり、

bは、0.0と0.4の間の数であり、

cは、2.0と4.0の間の数であり、

dは、5.0と8.0の間の数であり、

eは、0.5と1.5の間の数であり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

gは、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

Moは1.00を超え、2.00未満のアニオン対カチオンモル(ACM)比を生成するのに十分な量で存在し、および

M'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに

ここで

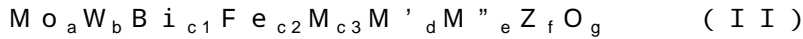
ACM比は、 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ として規定される。

【0035】

この発明の触媒組成物の増加した相対触媒活性は全く予想外であった。少なくとも1.06であるが2.0未満であるACM比(1.06 < ACM比 < 2.0)および1.95と2.15の間のM'対Mモル比を有するこの発明の触媒組成物は、劇的に増加した相対触媒活性を有する。実際、ある一定の実施形態では、相対触媒活性の増加は、同じ金属構成成分を有するが、1.06以上2.0未満の範囲外のACM比および1.95から2.15の範囲外のM'対Mモル比を有する触媒組成物の2.0倍にもなり得る。他の実施形態では、とりわけバインダの存在下、相対触媒活性の増加は2.5倍にもなり得る。

【0036】

本発明の一実施形態では、触媒は一般式(II)を有し：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2と1.4の間の数であり、

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

dは、5.0と8.0の間の数であり、

eは、0.5と1.5の間の数であり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

gは、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、式(I I)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

Moは1.00を超え、2.00未満のアニオン対カチオンモル(ACM)比を生成するのに十分な量で存在し、および

M'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに

ここで、

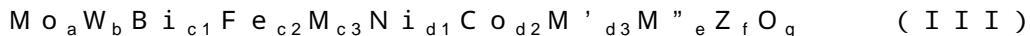
ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2d + e)$ として規定される。

【0037】

この発明の触媒組成物はまた、1から20wt%のシリカバインダ、例えばLUDOX^{*}-40および0.1から5wt%の細孔形成剤、例えばポリエチレングリコール(PEG)を含むことができ、ここで、wt%は触媒の総重量に基づく。

【0038】

本発明の別の実施形態では触媒は式(I I I)を有し：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2と1.4の間の数であり、

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

d1、d2およびd3は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

eは、0.5と1.5の間の数であり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

10

20

30

40

50

g は、式の原子価を完成させる数であり、
 ここで、式 (I I I) 中の B i および F e はそれらの + 3 酸化状態にあり、式 (I I I) 中の N i および C o はそれらの + 2 酸化状態にあり、
 ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

M o は 1 . 0 0 を超え、 2 . 0 0 未満のアニオン対カチオンモル (A C M) 比を生成するのに十分な量で存在し、ならびに

M ' 対 M モル比は 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間であり、ならびに

ここで

A C M 比は、 $(2 \times [M o] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $(2 \times [M o] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3) + e)$) として規定される。

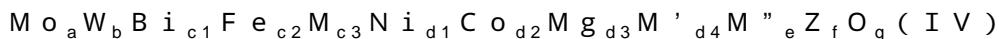
10

【 0 0 3 9 】

この発明の触媒組成物はまた、 1 から 2 0 w t % のシリカバインダ、例えば L U D O X * - 4 0 、および 0 . 1 から 5 w t % の細孔形成剤、例えばポリエチレングリコール (P E G) を含むことができ、ここで、 w t % は触媒の総重量に基づく。

【 0 0 4 0 】

本発明の別の実施形態では、触媒は式 (I V) を有し：



式中：

20

M は三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M ' はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M '' はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Z はプレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

a は、 1 2 . 3 と 1 4 . 0 の間の数であり、

30

b は、 0 . 2 と 0 . 4 の間の数であり、

c 1 、 c 2 および c 3 は合計すると 2 . 0 と 4 . 0 の間の数となり、

d 1 、 d 2 、 d 3 および d 4 は合計すると 5 . 0 と 8 . 0 の間の数となり、

e は、 0 . 5 と 1 . 5 の間の数であり、

f は、 0 . 5 と 1 . 5 の間の数であり、ならびに

g は、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、式 (I V) 中の B i および F e はそれらの + 3 酸化状態にあり、式 (I V) 中の N i 、 C o 、および M g はそれらの + 2 酸化状態にあり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

M o は 1 . 0 0 を超え、 2 . 0 0 未満のアニオン対カチオンモル (A C M) 比を生成するのに十分な量で存在し、および

40

M ' 対 M モル比は 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間であり、ならびに

ここで、

A C M 比は、 $(2 \times [M o] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $(2 \times [M o] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4) + e)$) として規定される。

【 0 0 4 1 】

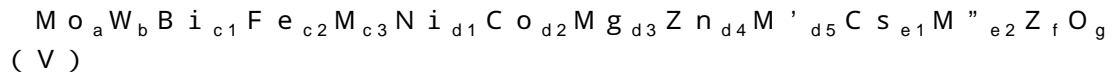
この発明の触媒組成物はまた、 1 から 2 0 w t % のシリカバインダ、例えば L U D O X * - 4 0 および 0 . 1 から 5 w t % の細孔形成剤、例えばポリエチレングリコール (P E

50

G)を含むことができ、ここで、wt%は触媒の総重量に基づく。

【0042】

本発明の別の実施形態では、触媒は式(V)を有し：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはブレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2と1.4の間の数であり、

bは、0.2と0.4の間の数であり、

c1、c2およびc3は合計すると2.0と4.0の間の数となり、

d1、d2、d3、d4、およびd5は合計すると5.0と8.0の間の数となり、

e1およびe2は合計すると0.5と1.5の間の数となり、

fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびに

gは、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、式(V)中のBiおよびFeはそれらの+3酸化状態にあり、式(V)中のNi、Co、Mg、およびZnはそれらの+2酸化状態にあり、式(V)中のCsはその+1酸化状態にあり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

Moは1.00を超え、2.00未満のアニオン対カチオンモル(ACM)比を生成するのに十分な量で存在し、および

M'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに

ここで

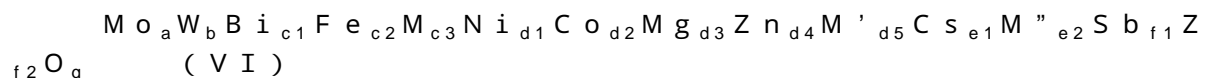
ACM比は、 $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}])$ 対 $(3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $(2 \times [\text{Mo}] + 2 \times [\text{W}]) / (3 \times [\text{M}] + 2 \times [\text{M}'] + [\text{M}''])$ または $2(a + b) / (3(c1 + c2 + c3) + 2(d1 + d2 + d3 + d4 + d5) + (e1 + e2))$ として規定される。

【0043】

この発明の触媒組成物はまた、1から20wt%のシリカバインダ、例えばLUDOX[®]-40および0.1から5wt%の細孔形成剤、例えばポリエチレングリコール(PEG)を含むことができ、ここで、wt%は触媒の総重量に基づく。

【0044】

本発明の別の実施形態では、触媒は式(VI)を有し：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'は、アルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはブレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモ

10

20

30

40

50

ン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

a は、1 2 . 3 と 1 4 . 0 の間の数であり、

b は、0 . 2 と 0 . 4 の間の数であり、

c 1、c 2 および c 3 は合計すると 2 . 0 と 4 . 0 の間の数となり、

d 1、d 2、d 3、d 4、および d 5 は合計すると 5 . 0 と 8 . 0 の間の数となり、

e 1 および e 2 は合計すると 0 . 5 と 1 . 5 の間の数となり、

f 1 および f 2 は合計すると 0 . 5 と 1 . 5 の間の数となり、ならびに

g は、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、式 (V I) 中の B i および F e はそれらの + 3 酸化状態にあり、式 (V I) 中の N i、C o、M g、および Z n はそれらの + 2 酸化状態にあり、式 (V I) 中の C s はその + 1 酸化状態にあり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

M o は、1 . 0 0 を超え、2 . 0 未満のアニオン対カチオンモル (A C M) 比を生成するのに十分な量で存在し、および

M ' 対 M モル比は 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間であり、ならびに

ここで

A C M 比は、 $(2 \times [M o] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $(2 \times [M o] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$) または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5) + (e_1 + e_2))$) として規定される。

【 0 0 4 5 】

理論に縛られることを意図しないが、混合金属酸化物が 1 . 0 0 を超え、2 . 0 未満の A C M 比、および 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間の M ' 対 M モル比を有する場合、全てのまたは実質的に全ての M ' 金属類が M ' - モリブデート類に変換され、混合金属酸化物中の M o - M ' 酸化物相 (モリブデン二価金属酸化物相) の濃度が増加すると信じられている。これにより、触媒活性の著しい増強が得られ、通常、少なくとも 2 倍の触媒活性の増加を示す (すなわち、少なくとも活性の倍増) 。この触媒活性の増強は本明細書で記載される A C M 比および M ' 対 M モル比の好ましい範囲においてより一層顕著である。

【 0 0 4 6 】

この発明の触媒組成物はまた、1 から 2 0 w t % のシリカバインダ、例えば L U D O X * - 4 0 および 0 . 1 から 5 w t % の細孔形成剤、例えばポリエチレングリコール (P E G) を含むことができ、ここで、w t % は触媒の総重量に基づく。

【 0 0 4 7 】

触媒を製造するプロセスは、一般に、金属化合物類を水または酸に溶解し、固体触媒前駆体を沈殿させてスラリーを形成させ、液体をスラリーから除去し、固体を残すことにより固体を分離し、固体を乾燥させ、固体をか焼し、混合金属酸化物触媒を形成させるものである。M o または M o および W 金属化合物類は二価アニオン性塩類である (例えば、アンモニウム $M o O_4^{2-}$ およびアンモニウム $W O_4^{2-}$) 。M 金属化合物類はカチオン性塩類 (例えば、硝酸塩類、ハロゲン化物類、有機酸、無機酸、水酸化物類、炭酸塩類、オキシハロゲン化物類、硫酸塩類、および高温下で酸素と交換することができ、よって金属化合物類が金属酸化物類になる他の基、など) である。M ' 金属化合物類は二価カチオン性塩類 (例えば、硝酸塩類、ハロゲン化物類、有機酸、無機酸、水酸化物類、炭酸塩類、オキシハロゲン化物類、硫酸塩類および高温下で酸素と交換することができ、よって金属化合物類が金属酸化物類になる他の基、など) である。M '' 金属化合物類は一価カチオン性塩類 (例えば、硝酸塩類、ハロゲン化物類、有機酸、無機酸、水酸化物類、炭酸塩類、オキシハロゲン化物類、硫酸塩類および高温下で酸素と交換することができ、よって金属化合物類が金属酸化物類になる他の基、など) である。Z 化合物類は、中性酸化物類、他の中性化合物類またはアニオン対カチオンモル比に入らない化合物類のいずれかである。発明の 1 つの実施形態では、金属化合物類水または酸中で可溶性である。本発明の別の実施形態では

10

20

30

40

50

、モリブデン化合物およびタングステン化合物はそれぞれ、アンモニウム塩類、例えばパラモリブデン酸アンモニウムまたはモリブデン酸アンモニウムおよびパラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムであり、M金属類は硝酸塩類、例えば硝酸ビスマスおよび硝酸第二鉄であり、M'金属類は硝酸塩類、例えば硝酸第一コバルト、硝酸ニッケル、硝酸亜鉛、および硝酸マグネシウムであり、M''金属類は硝酸塩類、例えば硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、および硝酸セシウムであり、Zはブレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択される。発明の1つの実施形態では、ビスマス、鉄、セシウム、コバルト、ニッケル、マグネシウムおよび亜鉛化合物類は硝酸塩類である。もちろん、M、M'およびM''カチオン性金属塩類はアニオン対カチオンモル比の計算に使用される。バインダおよび細孔形成剤は調製方法におけるいずれの段階で添加してもよい。ある一定の実施形態では、バインダおよび細孔形成剤は最終スラリに乾燥前に添加してもよい。

10

【0048】

本発明は構成成分の特定の添加順序に依存しない。様々な金属化合物構成成分の特定の添加順序は触媒の性能に影響する可能性があるが、本発明は、ある一定の構成成分の他の構成成分に対する特定の相対量に向けられ、触媒を製造するプロセスにおける工程が起こる順序に関係しない。

【0049】

20

好適な三価金属類Mとしては、三価遷移金属類、例えばSc、Fe、Y、La、Ac、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、およびEr、ならびに非遷移金属、例えばGa、InおよびBiが挙げられるが、それらに限定されない。好適な二価金属類M'としては、アルカリ土類金属類、例えばBe、Mg、Ca、Sr、およびBa、二価遷移金属類、例えばCo、Ni、Cu、Zn、Pd、Pt、Cd、およびHgならびに非遷移金属類、例えばPbが挙げられるが、それらに限定されない。好適な一価金属類M''としては、アルカリ金属類、例えばLi、Na、K、Rb、およびCs、ならびに一価遷移金属類、例えばAgおよびAuが挙げられるが、それらに限定されない。以上で列挙される金属類はまた、他の酸化状態で存在し得るが、式(II-VI)の混合金属酸化物類では、以上で列挙される金属類は特定の原子価を有することが理解されるべきである。よって、式では、Biおよび/またはFeは三価塩として添加され、最終触媒中に三価酸化物類として存在し、同様に、Ni、Co、Mg、および/またはZnは二価塩として添加され最終触媒中、二価酸化物類として存在する。

30

【0050】

特許請求される発明の触媒の製造の一例は、モリブデンのアンモニウム塩、例えばパラモリブデン酸アンモニウムまたはモリブデン酸アンモニウムおよび/またはタングステンのアンモニウム塩、例えばパラタングステン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムを水に溶解し、硝酸ビスマスを酸に溶解し、硝酸鉄および、任意で、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸マグネシウム、および硝酸亜鉛を水にまたは酸に硝酸ビスマスと共に溶解し、溶液を40 から100、または60 から95 の範囲の温度で混合し、沈殿を得、スラリを形成させ、その後、硝酸セシウム、任意で酸化アンチモンを、温度を維持しながら、スラリに添加するものである。硝酸セシウムおよび酸化アンチモンは、スラリに固体として添加してもよい。スラリは2から24時間、8から18時間または5から10時間エージングしてもよい。スラリの液体は蒸発により除去され、固体沈殿物は乾燥され、か焼され、触媒が得られる。噴霧乾燥により同時に液体を除去し、固体沈殿物を乾燥させてもよい。液体は50 から125 の温度で蒸発させてもよい。バインダおよび細孔形成剤は調製方法におけるいずれの段階で添加してもよい。ある一定の実施形態では、バインダおよび細孔形成剤は最終スラリに乾燥前に添加してもよい。

40

【0051】

触媒前駆体の乾燥は、空気または不活性ガス中、オープンまたは噴霧乾燥機において実

50

施してもよい。発明の1つの実施形態では、乾燥はオープンにおいて空气中100 から150 の温度で2から5時間実施される。

【0052】

触媒前駆体のか焼の1つの目的は、金属構成成分の酸化物を得ることである。触媒前駆体は、200 から600 の温度で1から12時間か焼してもよい。か焼は2段階であってもよく、1つは、150 から400 の温度で1から5時間、もう1つは400 から600 の温度で4から8時間、温度勾配は1 - 20 /min、または5 - 10 /minである。2段階か焼のための発明の一実施形態では、第1は290 から310 の温度で2時間、および第2は460 から500 の温度で6時間である。脱硝は第1工程で起こり得る。別の方法では、か焼は、初期工程または脱硝の代わりに、温度を周囲温度から約485 まで2時間にわたって増加させることにより1段階である。か焼は高温オープンまたは焼成窯で実施してもよい。

【0053】

触媒組成物は、ふるい分け、形成および当技術分野で知られている他の手段により処理することができ、ある一定のサイズの触媒粒子が得られる。所望の粒子サイズおよび粒子サイズ分布は反応器の設計（サイズ、形状、構成、など）、プロセスを対象とする圧力降下およびプロセスフローに関連する。2段階か焼では、触媒は、第1段階か焼後、第2段階か焼前にふるい分け、または形成してもよい。商業プロセスでは、触媒前駆体は、噴霧乾燥後、か焼前にふるい分け、または形成してもよい。

【0054】

モリブデンを含む従来の混合金属酸化物触媒は、MMO - 1 触媒と呼ばれ、この発明のモリブデンを含む混合金属酸化物触媒組成物はMMO - 2 触媒と呼ばれる。MMO という用語が使用される場合、その用語はMMO - 1、MMO - 2 およびメタクロレインなどのアルデヒド生成において使用される任意の他の混合金属酸化物触媒を含む任意の混合金属酸化物触媒を示している。本発明により製造される混合金属酸化物触媒組成物のX線回折（XRD）パターンを測定した。これらの触媒組成物は、Cu K 線を用いて測定すると、24と29°の間の2 の回折角で回折ピークを含むXRDパターンを有することが見出された。図1 - 3は比較MMO - 1 触媒、およびこの発明のMMO - 2 触媒の様々な結晶相に対応するピークに対するXRDピーク強度を示す。MMO - 1 およびMMO - 2 触媒は左から右へ、MoO_x相、NiMo₂相2酸化物、FeMo酸化物相、NiMo（相1）/CoMo混合酸化物相（時として、本明細書ではNiMo1/CoMoと呼ばれる）およびBiMo酸化物相に対応するピークを含むと信じられている。本発明の触媒組成物にはいくつかの追加の回折ピークが存在する可能性があるが、これらのピークは通常明らかである。最も高いXRDピークの強度の増加は、この発明の混合金属酸化物類中のNiMo1/CoMo相の量の増加に対応することにもまた、信じられており、ここで、NiMo1/CoMo相の量の増加は、この発明の触媒組成物の相対触媒活性の増加の主な原因であると信じられている。図1は、3つのMMO - 1 触媒に対するXRDデータを示す（凡例ではMo_{0.12}W_{0.3}、Mo_{0.12}W_{0.0}、およびMo_{0.12.3}W_{0.0}として現れる）。図1の重要性は、NiMo1/CoMo相ピーク強度はMoの添加で増強されるが、Wの添加では増強されないことである。

【0055】

本発明の触媒は非担持触媒または担持触媒として使用され得る。非担持触媒の表面積は0.1から150平方メートル/グラム（m²/g）または1から20m²/gである。担持される場合、担体は触媒の活性構成成分のいずれとも化学的に反応しない不活性固体であるべきであり、発明の1つの実施形態ではシリカ、アルミナ、ニオブ、チタニア、ジルコニアまたはそれらの混合物である。触媒は、当技術分野で知られている方法、例えばインシピエント・ウェットネス、スラリー化反応（slurried reaction）および噴霧乾燥により担体に付着させてもよい。担持または非担持触媒組成物は、形状、サイズまたは粒子分布によって制限されず、プロセスにおける反応容器に対して適切なものとして形成され得る。例は粉末、顆粒、球、円筒、鞍、などである。

【 0 0 5 6 】

触媒組成物はオレフィン、例えばプロピレンまたはイソブチレンを含む供給原料ガスの、分子酸素含有ガス、例えば酸素との気相接触酸化において使用され、アルデヒド、例えばアクロレインまたはメタクロレインが生成される。酸素は純粋形態で、または酸素含有ガス、例えば空気または酸素 - 希釈剤ガス混合物中で供給してもよい。希釈剤ガスは窒素、プロセス条件下でガス状である炭化水素または二酸化炭素であってもよい。水および/または不活性ガス、例えば窒素もまた、存在してもよい。発明の1つの実施形態では、反応温度は250 から450 または330 から410 である。反応器は固定床または流動床反応器であってもよい。反応圧力は0から100ポンド/平方インチゲージ (p s i g) または0から55 p s i g であってもよい。空間速度は1000から12,500 h r⁻¹、5000から10,000 h r⁻¹または7500から10,000 h r⁻¹であってもよい。動作条件は触媒性能の明細および個々のプロセスに対するプロセス設計の経済に依存するであろう。

10

【 0 0 5 7 】

本発明で使用するための好適なバインダとしては、シリカバインダ、アルミナバインダ、カオリンバインダ、コロイド金属酸化物バインダ、コロイドメタロイド酸化物バインダまたはそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。例示的なコロイド金属酸化物バインダ、コロイドメタロイド酸化物バインダとしては、シリカ含有コロイドバインダ、アルミナ含有コロイドバインダ、またはそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。例示的なシリカバインダおよびアルミナバインダとしては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：LUDOX[®]コロイドシリカ触媒バインダ、LUDOX[®]HSコロイドシリカ触媒バインダ、およびLUDOX[®]ASコロイドシリカ触媒バインダ (W . R . G r a c e & C o . から入手可能)、例えばLUDOX[®]HS - 40コロイドシリカ、NYACOL[®]コロイドアルミナ (ナイアコルナノテクノロジー社 (N y a c o l N a n o T e c h n o l o g i e s , I n c .) から入手可能)、米国特許第5,948,726号で開示されるバインダ。

20

【 0 0 5 8 】

この発明で使用するための好適な細孔形成剤としては、ギ酸塩類、シュウ酸塩類、クエン酸塩類、酢酸塩類、アミン錯体塩類、アンモニウム塩類、有機分子、有機粒子、有機ナノ粒子またはそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されず、それらは触媒が焼中にガスに変わる。例示的な細孔形成剤としては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：カルボン酸類、ポリオール類、サッカライド類および多糖類、アンモニウム有機化合物類、ポリエチレングリコール類 (P E G)、アルコール類、アミン類、揮発性構成成分への熱分解を受ける他の有機化合物類およびそれらの混合物。そのようなアンモニウム含有化合物類の例示的な例としては、アルカン (カルボン) 酸類のアンモニウム塩類、またはそれらの混合物もしくは組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

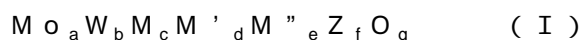
30

【 0 0 5 9 】

本明細書で開示される混合金属酸化物類、触媒、およびプロセスの実施形態の例が下記で明記される。

【 0 0 6 0 】

実施形態1：式 (I) を有する混合金属酸化物であって：



式中：

Mは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

M'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびまたはそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

M''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

Zはブレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモ

40

50

ン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

a は、1.2 と 1.4 の間の数であり、

b は、0.0 と 0.4 の間の数であり、

c は、2.0 と 4.0 の間の数であり、

d は、5.0 と 8.0 の間の数であり、

e は、0.5 と 1.5 の間の数であり、

f は、0.5 と 1.5 の間の数であり、ならびに

g は、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：

1.00 を超え、2.00 未満のアニオン対カチオンモル (ACM) 比、および

M' 対 M モル比は 1.95 と 2.15 の間であり、ならびに

ここで、ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ として規定される、混合金属酸化物。

【0061】

実施形態 2：実施形態 1 の触媒であって、触媒は、式 (II) を有する混合金属酸化物を含み： $Mo_aW_bBi_{c1}Fe_{c2}M_{c3}M'_{d1}M''_{e1}Z_fO_g$ (II)

式中、b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、ならびに c₁、c₂ および c₃ は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、ならびに、ここで、式 (II) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、ならびに、ここで、ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2d + e)$ として規定される、触媒。

【0062】

実施形態 3：実施形態 1 の触媒であって、触媒は、式 (III) を有する混合金属酸化物を含み： $Mo_aW_bBi_{c1}Fe_{c2}M_{c3}Ni_{d1}Co_{d2}M'_{d3}M''_{e1}Z_fO_g$ (III)

式中：b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、c₁、c₂ および c₃ は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、ならびに d₁、d₂ および d₃ は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となる、触媒。式 (III) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、式 (III) 中の Ni および Co はそれらの +2 酸化状態にあり、ならびに ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3) + e)$ として規定される。

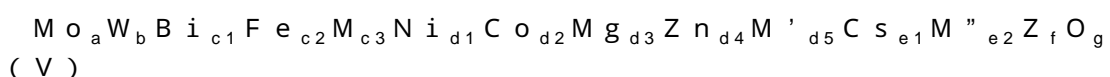
【0063】

実施形態 4：実施形態 1 の触媒であって、触媒は、式 (IV) を有する混合金属酸化物を含み： $Mo_aW_bBi_{c1}Fe_{c2}M_{c3}Ni_{d1}Co_{d2}Mg_{d3}M'_{d4}M''_{e1}Z_fO_g$ (IV)、式

中：b は、0.2 と 0.4 の間の数であり、c₁、c₂ および c₃ は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、ならびに d₁、d₂、d₃ および d₄ は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となる、触媒。式 (IV) 中の Bi および Fe はそれらの +3 酸化状態にあり、ならびに式 (IV) 中の Ni、Co、および Mg はそれらの +2 酸化状態にあり、ならびに ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4) + e)$ として規定される。

【0064】

実施形態 5：実施形態 1 の触媒であって、触媒は、式 (V) を有する混合金属酸化物を含み：



10

20

30

40

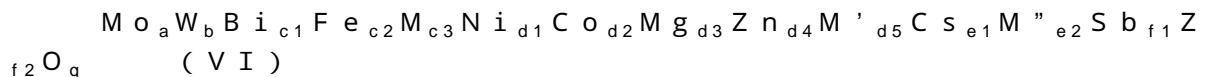
50

式中、 b は、 0.2 と 0.4 の間の数であり、 c_1 、 c_2 および c_3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、および d_5 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、ならびに e_1 および e_2 は合計すると 0.5 と 1.5 の間の数となる、触媒。式(V)中の B_i および F_e はそれらの $+3$ 酸化状態にあり、式(V)中の N_i 、 Co 、 Mg および Zn はそれらの $+2$ 酸化状態にあり、ならびに式(V)中の Cs はその $+1$ 酸化状態にあり、ならびに ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5) + (e_1 + e_2))$ として規定される。

【0065】

10

実施形態6：実施形態1の触媒であって、触媒は、式(VI)を有する混合金属酸化物を含み：



式中、 b は、 0.2 と 0.4 の間の数であり、 c_1 、 c_2 および c_3 は合計すると 2.0 と 4.0 の間の数となり、 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、および d_5 は合計すると 5.0 と 8.0 の間の数となり、 e_1 および e_2 は合計すると 0.5 と 1.5 の間の数となり、ならびに f_1 および f_2 は合計すると 0.5 と 1.5 の間の数となる、触媒。式(VI)中の B_i および F_e はそれらの $+3$ 酸化状態にあり、式(VI)中の N_i 、 Co 、 Mg 、および Zn はそれらの $+2$ 酸化状態にあり、ならびに式(VI)中の Cs はその $+1$ 酸化状態にあり、ならびに ACM 比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3(c_1 + c_2 + c_3) + 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5) + (e_1 + e_2))$ として規定される。

20

【0066】

実施形態7：実施形態1-6のいずれかの触媒であって、 M' 対 M モル比は 2.00 と 2.10 の間である、触媒。

【0067】

実施形態8：実施形態1-7のいずれかの触媒であって、 M' 対 M モル比は 2.06 である、触媒。

30

【0068】

実施形態9：実施形態1-8のいずれかの触媒であって、 ACM 比は 1.00 を超え、 1.80 未満である、触媒。

【0069】

実施形態10：実施形態1-9のいずれかの触媒であって、 ACM 比は 1.00 を超え、 1.60 未満である、触媒。

【0070】

実施形態11：実施形態1-10のいずれかの触媒であって、 ACM 比は 1.00 を超え、 1.40 未満である、触媒。

【0071】

40

実施形態12：実施形態1-11のいずれかの触媒であって、 ACM 比は 1.00 を超え、 1.20 未満である、触媒。

【0072】

実施形態13：実施形態1-12のいずれかの触媒であって、 ACM 比は 1.06 以上、 1.20 未満である、触媒。

【0073】

実施形態14：実施形態1-13のいずれかの触媒であって、混合金属酸化物はさらに 0.4 と 2.0 未満の間の $[Mo]_{res}$ を有する、触媒。

【0074】

実施形態15：実施形態1-14のいずれかの触媒であって、 $[Mo]_{res}$ は 0.9 で

50

ある、触媒。

【 0 0 7 5 】

実施形態 1 6 : 実施形態 1 - 1 5 のいずれかの触媒であって、さらに 1 w t % から 2 0 w t % のシリカバインダおよび 0 . 1 w t % から 5 w t % の細孔形成剤を含み、ここで、w t % は触媒の総重量に基づく、触媒。

【 0 0 7 6 】

実施形態 1 7 : 実施形態 1 - 1 6 のいずれかの触媒であって、混合金属酸化物はさらに、下記条件の 1 つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ、N i M o (相 1) / C o M o 混合酸化物相に対応する増強した相対 X R D ピークを有する、触媒：

(1) 1 . 0 6 以上、1 . 2 0 未満の A C M 比、および

(2) 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間の M ' 対 M モル比。

10

【 0 0 7 7 】

実施形態 1 8 : 実施形態 1 - 1 7 のいずれかの触媒であって、混合金属酸化物は、N i M o (相 1) / C o M o 混合酸化物相に対応する相対 X R D ピークの強度が、下記条件の 1 つまたは両方を満たさない混合金属酸化物に比べ増加することを特徴とする、触媒：

(1) 1 . 0 6 以上、1 . 2 0 未満の A C M 比、および

(2) 1 . 9 5 と 2 . 1 5 の間の M ' 対 M モル比。

【 0 0 7 8 】

実施形態 1 9 : 実施形態 1 - 1 8 のいずれかの混合金属酸化物を含む、オレフィンの不飽和アルデヒドへの酸化のための触媒。

20

【 0 0 7 9 】

実施形態 2 0 : 下記を含む、オレフィンのアルデヒドへの気相接触酸化のためのプロセス：オレフィンおよび分子酸素含有ガスを接触させ、実施形態 1 - 1 8 のいずれかの混合金属酸化物を含む触媒の存在下、不飽和アルデヒドを形成させる工程と、アルデヒドを含む生成物ストリームを回収する工程。

【 0 0 8 0 】

本発明を一般的に説明してきたが、下記実施例は、発明の特定の実施形態として、その実行および利点を説明するために提供される。実施例は、説明のために提供され、いかなる意味においても、明細書またはこれに続く特許請求の範囲を制限することを意図しないことが理解される。

30

【 実施例 1 】

【 0 0 8 1 】

本発明は M M A プロセスの第 1 段階におけるオレフィン類の不飽和アルデヒド類への酸化、例えばイソブチレンのメタクロレインへの酸化のための混合金属酸化物触媒において予想外の改善を提供する。改善は、従来の触媒調合物に比べた、触媒調合物におけるアニオン類対カチオン類の新規モル比および新規二価金属対三価金属モル比のための 2 倍までおよびさらに 2 . 5 倍までの相対触媒活性の著しい増加を含む。ある一定の実施形態では、改善は、バインダ、例えばシリカバインダの添加によりさらに改善され得る。他の実施形態では、触媒調製は、有機細孔形成剤の存在下で実施してもよい。従来のモリブデン含有触媒は M M O - 1 触媒と呼ばれ、この発明のモリブデン含有触媒は M M O - 2 触媒と呼ばれ、一方、M M O は全ての混合金属酸化物触媒を示す。

40

【 0 0 8 2 】

[アニオン対カチオンモル比の定義]

アニオン対カチオンモル (A C M) 比は式 1 において規定され：

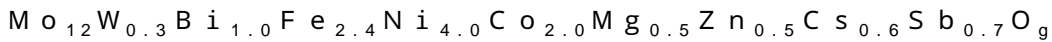
【 数 1 】

$$ACM\ ratio = \frac{2 \times ([Mo] + [W])}{3 \times [M] + 2 \times [M'] + 1 \times [M']}$$

式中、[M o] は、M o 酸化物アニオン類のモルを表し、[W] は、W 酸化物アニオン

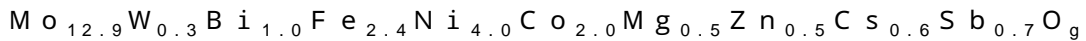
50

類のモルを表し、[M] は、三価金属カチオン類のモルを表し、[M'] は、二価金属カチオン類のモルを表し、ならびに [M''] は、一価金属カチオン類のモルを表す。もちろん、アニオン類およびカチオン類が触媒調製中存在し、すなわち、金属源上の電荷は負（アニオン類）または正（カチオン類）のいずれかである。調製後、金属源は最終触媒において混合金属酸化物類に変換される。例えば、下記一般式を有する M M O - 1 触媒：



（ g は触媒の原子価を満たす数である ）。

この M M O - 1 触媒はほぼ等しいアニオン類およびカチオン類を有する： A C M 比 = $2 \times (1.2 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 0.992 \quad 1.0$ 。同様に、下記一般式を有する M M O - 2 触媒：



（ 式中、 g は触媒の原子価を満たす数である ）。

この M M O - 2 触媒はより大きな量のアニオン類対カチオン類を有する： A C M 比 = $2 \times (12.9 + 0.3) / (3 \times (1.0 + 2.4) + 2 \times (4.0 + 2.0 + 0.5 + 0.5) + 0.6) = 1.065 \quad 1.1$ 。金属源は調製物中全て塩類であり（例えば、アンモニウム塩類または硝酸塩類）、アニオン類またはカチオン類として存在すると考えられる。アンチモンは、中性酸化物としてのみ存在する中性電荷を有すると考えられる。か焼されると、触媒は、電荷が酸素により平衡化され電荷中性となると考えられる。モリブデンのみが化学量論量を超えて増加し 1.00 を超え、2.00 未満の A C M 比を与えた場合、相対触媒活性増加が観察される。相対触媒活性増加は 1.0 に近い A C M 比を有する類似の M M O - 1 触媒の相対触媒活性のおよそ 2.0 から 2.5 倍となり得る。ある一定の実施形態では、バインダが触媒中に含有され、バインダはまた、相対触媒活性を増加させるように作用する。ある一定の実施形態では、バインダおよび細孔形成剤が触媒に含有され、バインダおよび細孔形成剤もまた、相対触媒活性を増加させるように作用する。

【 0 0 8 3 】

[変換および選択性の定義]

この発明の触媒組成物の活性は、内部基準触媒に対して規定された。内部基準触媒は 1.0 として規定される活性を有し、そのため、触媒が内部基準触媒よりも 30 % 高い活性を示す場合、この触媒は 1.3 の相対触媒活性または相対活性を有するであろう。同様に、内部基準触媒の相対触媒選択性または相対選択性は、0.0 として規定される。選択性対変換曲線を、この発明の触媒と内部基準触媒の間で比較し、よって、この発明の触媒がメタクロレインの同じパーセンテージ変換で内部基準触媒よりも 1.0 % 高い選択性を示した場合、その場合、その触媒は 1.0 の相対選択性を有するであろう。下記表において明記されるデータは各表内で一貫しているが、表間のデータは直接比較できない。

【 0 0 8 4 】

下記結果を理解するために、下記定義を、反応物の実際の変換および所定の生成物への実際の実験性に対して明記する：

i - C₄H₈ の % 変換 =

{ [変換された i - C₄H₈ のモル] } / [(変換されていない i - C₄H₈ のモル + 変換された i - C₄H₈ のモル)] * 100

M A C への % 選択性 =

{ [(生成された M A C のモル)] / [(生成された全ての生成物のモル)] } * 100

M A A への % 選択性 =

{ [(生成された M A A のモル)] / [(生成された全ての生成物のモル)] } * 100

ここで、i - C₄H₈ はイソブテンであり、M A C はメタクロレインであり、M A A はメタクリル酸であり、生成された全ての生成物のモルは、四炭素生成物カウントに基づく。

【 0 0 8 5 】

[M M O - 2 触媒試験結果]

最も良好な性能を提供した参照非結合研究室触媒サンプル、実施例 1 の触媒は、2.1 の相対触媒活性を示し、96%変換で84%選択性を有した。しかしながら、このサンプルは非結合であるので、商業的には使用されないであろう、そのため、結合サンプルとの比較目的には良好な触媒ではない。そのため、市販の参照触媒を、結合サンプルとの比較目的に使用した。実施例 3 および実施例 4 触媒を、実施例 7、実施例 8 および実施例 9 の MMO-2 触媒組成物により表されるこの発明の結合 MMO-2 触媒を比較するための参照触媒として 2 つの異なる焼手順を使用して焼させたこの市販の触媒を使用して調製した。

【0086】

イソブチレンのメタクロレインへの酸化のための参照 MMO-1 触媒およびこの発明の MMO-2 触媒の対照比較を行うために、我々はポリエチレングリコール (PEG) を細孔形成剤として、LUDOX[®]-40 をシリカバインダとして使用し、結合触媒を製造させた。全ての MMO-2 触媒を、約 1.1 の名目 ACM 比、すなわち、1.06 以上の ACM を有するように調製した。この方法に従い調製した研究室サンプルは、表 1 で示されるように、相対触媒活性の 220% から 250% の増加を示す一方、良好な相対選択性、好ましくは ±2% を維持する。

【0087】

【表 1】

表 1:改善された MMO 触媒結果					
実施例	サンプル説明	%i-C ₄ H ₈ 変換	%MAC+%M AA 選択性 [†]	相対 活性	ACM 比
非結合 MMO-1 触媒					
1	粒子:-20/+30 メッシュ	96	84	2.1	1.00
2	遅い傾斜、長い脱硝サイクル スラリーを濾過することにより得られた触媒	na	na	0.12	2.27
結合 MMO-1 触媒					
3	25kg 商業的に製造された MMO-1、押出物、1/16"直径、4"か焼炉でか焼	96	81	2.1	1.00
4	25kg 商業的に製造された押出物、1/16"直径、スクリーンか焼炉でか焼	96	83	2.1	1.00
非結合 MMO-2 触媒					
5	遅い傾斜、長い脱硝サイクル	96	84	3.6	1.07
非結合 MMO-1 触媒					
6	遅い傾斜、長い脱硝サイクル	96	81	1.4	0.95
結合 MMO-2 触媒					
7	LUDOX*-40 シリカバインダー+PEG 細孔形成剤 急勾配、短い脱硝サイクル	96	77	5.2	1.07
8	LUDOX*-40 シリカバインダー+PEG 細孔形成剤 遅い傾斜、長い脱硝サイクル	96	82	5.3	1.07
9	LUDOX*-40 シリカバインダー、+ゼロ PEG、遅い傾斜、長い脱硝サイクル	96	83	5.2	1.07

[†]%変換は上記で規定される通りであり、%選択性は上記で規定される。

【 0 0 8 8 】

[結合 MMO - 1 触媒性能 - ACM 比 = 1 . 0]

商業的に製造された、シリカ結合および押出成形触媒を大きな 4 " か焼炉（実施例 3）およびスクリーンか焼炉（実施例 4）でか焼させ、2 つのか焼炉間で著しい差があるかどうかを決定した。これはスケールアップ検討事項を示し得る。商業的に製造された触媒は 1 / 16 "（1 . 6 mm）の直径を有する押出物であり、管状反応器のために要求される圧潰強度を提供するように結合されている。商業的に製造された触媒は、研究室参照触媒に匹敵する相対触媒活性を示した。商業的に製造された触媒は、4 " か焼炉では選択性において 2 - 3 % のわずかな減少を示し、触媒の結合による選択性のわずかな低下があることを示し得る。しかしながら、相対触媒選択性および活性は依然として良好である。スクリーンか焼押出物（実施例 4）は研究室参照触媒に匹敵する良好な相対触媒活性および選択性を提供した。

【 0 0 8 9 】

[MMO - 1 触媒性能 - ACM 比 > 2 . 0]

実施例 2 の触媒は、2 . 27 の ACM 比を有する触媒の性能を示し、高い比は、0 . 12 の非常に低い相対触媒活性を与えることが示される。

【 0 0 9 0 】

[M M O - 2 触媒性能 - A C M 比 = 1 . 1]

M M O 触媒調合物を金属カチオン類よりも過剰のモリブデン酸化物アニオン類を提供するように調整し、P E G 細孔形成剤およびシリカバインダと混合した場合、実施例 5、実施例 7、実施例 8 および実施例 9 触媒、これらの触媒の相対触媒活性は 5 . 3 まで劇的に増加し、これは約 1 . 0 の A C M 比を有する M M O - 1 触媒の相対触媒活性の 2 から 2 . 5 倍である。

【 0 0 9 1 】

[相対触媒活性に関するバインダおよび細孔形成剤の効果]

実施例 5 および実施例 9 の触媒は、触媒性能に関するシリカバインダおよび細孔形成剤の使用の効果を示した。実施例 5 の触媒は、シリカバインダおよび P E G 細孔形成剤なしで、触媒の A C M 比のみを 1 . 0 から 1 . 1 まで上昇させた場合の、相対触媒活性の増加を示した。実施例 5 触媒の相対触媒活性は、1 . 7 倍だけ増加した。実施例 8 触媒の相対触媒活性は、相対触媒活性に関するシリカバインダ使用の効果を示し、非結合 M M O - 2 実施例 5 触媒を超える改善された結果を示した。実施例 9 触媒では、シリカバインダのみを P E G 細孔形成剤なしで触媒調製物と共に使用した。実施例 9 触媒は非常に良好な相対触媒活性を示し、細孔形成剤が相対触媒活性および選択性に寄与することが示される。データにより、増加した A C M 比およびシリカバインダを有する触媒は、実施例 3 および実施例 4 の結合した市販の M M O - 1 触媒に比べ、著しく高い相対触媒活性を有することが示唆される。データによりさらに、増加した A C M 比およびシリカバインダは相乗的に作用し、相対触媒活性を改善することができる一方、良好な選択性を維持することが示唆される。M M O - 1 のシリカとの結合、実施例 3 および実施例 4 の触媒は、実施例 1 の非結合 M M O - 1 触媒と比べて相対触媒活性を改善しなかった。しかしながら、実施例 7 および 8 の触媒の M M O - 2 調合物へのシリカの結合および添加は、実施例 5 の触媒に比べ著しく改善された相対触媒活性を示し、これにより、M M O - 1 触媒を超える改善された相対触媒活性が示される。

【 0 0 9 2 】

M M O - 1 および M M O - 2 触媒の両方に対する化学量論を使用して、A C M 比を計算する。1 1 w t % の L U D O X ^{*} - 4 0 シリカバインダおよび 2 w t % の P E G (存在する場合) を用いて調製された場合のこの発明の M M O - 2 触媒。

【 0 0 9 3 】

[より遅いか焼温度勾配の効果]

実施例 7 の触媒は、速い温度勾配および短い浸漬時間を有する脱硝プロファイルの使用は、著しく低下した選択性を与えることを示し、よって、か焼条件が重要である。

【 0 0 9 4 】

実施例 8 および 9 の触媒は、5 / m i n の十分遅い傾斜速度および 4 . 5 時間の長い浸漬時間を用いると、良好な触媒が生成されることを示す。P E G およびシリカバインダと共に使用すると、か焼された M M O - 2 は実施例 8 触媒において約 5 . 3 の非常に高い相対触媒活性を良好な選択性と共に与える。実施例 9 触媒は、P E G 細孔形成剤が使用されず、L U D O X ^{*} - 4 0 シリカのみであることを除き同様の M M O - 2 であり、P E G 細孔形成剤は明らかに相対触媒活性に小さな効果を有することが示される。

【 0 0 9 5 】

[M M O - 1 対 M M O - 2 触媒性能 - A C M 比 = 0 . 9 5 対 A C M 比 = 1 . 1]

実施例 6 の触媒は A C M 比が 1 未満であると相対触媒活性が低下することを示し、この場合、1 . 4 の相対触媒活性が提供される。よって、実施例 5 の非結合触媒を実施例 6 の非結合触媒と比較すると、触媒間の唯一の違いは前者では 1 . 1 の A C M 比および後者では 0 . 9 5 の A C M 比である場合、実施例 5 の触媒は実施例 6 の触媒の相対触媒活性よりも約 2 . 6 倍高い相対触媒活性を有する。

【 0 0 9 6 】

[N i M o (相 1) / C o M o 酸化物結晶相の X R D データおよび触媒活性]

XRDデータにより、相対触媒活性増加は触媒調製、乾燥および焼中に触媒中に形成するNiMo（相1）/CoMo酸化物相（図1-3において示されるNiMo1/CoMo）結晶相の形成の増加と関連し得ることが示唆される。この結晶相はモリブデートアニオンとニッケルおよびコバルトカチオン類の反応から形成される。この結晶相の増加は、触媒調合物に添加された追加のモリブデートアニオン（ MoO_4^{2-} ）の未反応ニッケルおよびコバルトカチオン類との反応によると信じられている。明らかに、従来の触媒調合物では、たとえ1または化学量論比のアニオン対カチオンモル比が存在しても、全てのニッケルおよびコバルトカチオン類と反応するには不十分なモリブデートアニオン（ MoO_4^{2-} ）である可能性がある。あるいは、追加のモリブデートアニオン（ MoO_4^{2-} ）は、優先的にニッケルおよびコバルトカチオン類と反応する可能性があり、NiMo（相1）/CoMo混合金属酸化物相の量が増加する。

10

【0097】

我々は相対触媒活性とXRD分析により得られる結晶相NiMo1/CoMoの間に直接的な関係を見出した。相対回折ピーク強度をそれぞれ、図1-3および表2-4で示す。

【0098】

【表2】

表2: $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$ 触媒、 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$ 触媒および $\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$ 触媒の金属酸化物相相対ピーク強度および相対触媒活性および選択性			
触媒組成	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.3}$	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.0}$	$\text{Mo}_{12.3}\text{W}_{0.0}$
MoO_x	2.3	2.2	2.6
NiMo_2	8.3	10.7	6.1
FeMo	8.6	7.6	7.9
$\text{NiMo}^{\text{a}}/\text{CoMo}$	44.7	45.1	52.0
BiMo	36.1	34.4	31.4
相対活性	1.0	1.0	1.5
相対選択性	0.0	0.0	1.0

20

^aNiMo相酸化物

30

【0099】

XRD分析により、触媒中のこの結晶相の濃度に対し、NiMo1/CoMo混合酸化物相のピーク強度が増加するにつれ、相対触媒活性が増加したことが示された。図1では、NiMo1/CoMoピークは、 $\text{Mo}_{12.3}$ 触媒において、 $\text{Mo}_{12.0}$ 触媒よりも高い。それに応じて、 $\text{Mo}_{12.3}$ 触媒の相対触媒活性は、 $\text{Mo}_{12.0}$ 化学量論触媒よりも高い。相対触媒選択性は両方の場合において良好である。

【0100】

40

【表 3】

表 3:MMO-1 触媒に対する金属酸化物相相対ピーク強度および相対触媒活性および選択性 対熟成時間				
触媒組成	1	2	3	4
熟成時間	10 時間	5 時間	2 時間	0 時間
MoO _x	1.7	2.7	2.2	1.1
NiMo ₂	4.2	6.6	10.1	11.4
FeMo	6.7	5.6	10.8	10.6
NiMo ^{1*} /CoMo	59.6	58.1	42.9	41.5
BiMo	27.8	27.0	34.0	35.4
相対活性	1.1	1.1	0.7	0.3
相対選択性	0.0	0.0	--	--

*NiMo相1酸化物

【0101】

図 2 では、実験の結果が示されており、ここでは、調製中、湿式化学合成中、熟成期間が開始された後 0 hr、2 hr、5 hr、および 10 hr にサンプルをとった。熟成期間は湿式化学合成中、全ての化学試薬が添加された直後に起こる。結果は、NiMo¹/CoMo 結晶相は時間と共に発達し、相濃度が高いほど、相対触媒活性が高くなることを示す。表 3 のデータを見ると、相対触媒活性は、0 時間の熟成時間では 0.3 であるが、相対触媒活性は 5 および 10 時間の熟成時間では 1.1 になる。

【0102】

【表 4】

表 4:MMO-2 触媒と比べた、MMO-1 触媒の金属酸化物相相対ピーク強度および相対触媒活性および選択性		
触媒型	MMO-1	MMO-2
MoO _x	3.7	--
NiMo ₂	9.6	--
FeMo	7.7	7.7
NiMo ^{1*} /CoMo	47.1	53.5
BiMo	31.9	28.1
相対活性	1.1	2.0-2.5
相対選択性	0.0	0.0

*NiMo相酸化物

【0103】

図 3 は存在する NiMo¹/CoMo 結晶相が多いほど、相対触媒活性が高くなる一貫した傾向を示す。1.1、2.0 未満の ACM 比を有する MMO-2 触媒は、1.0 の ACM 比を有する MMO-1 触媒の 2 から 2.5 倍の相対触媒活性を有した。MMO-1 ピークの強度は図 1 および 2 で示されるのと同じ強度である。

【0104】

相対触媒活性と NiMo¹/CoMo 結晶相の関係に対する追加的支援を表 5 で示す。この実験では、スラリーの一部を 10 hr 熟成工程後に引き抜き、母液を濾過して除去

し濾過ケーキを残す。母液は水溶性二価金属Ni、Co、Mg、およびZnを含み、これらの金属を有さない濾過ケーキが残ることが知られている。

【0105】

濾過ケーキを普通に乾燥、形成、および焼を含んで、典型的なMMO-1調製を使用して処理する。触媒中に二価金属が存在しないために、NiMo1/CoMo結晶相がほとんど、または全く存在しない。対応する相対触媒活性は標準のMMO-1触媒に対して1.0相対触媒活性であるのに比べ0.12であり、ACM比は2.27である。

【0106】

【表5】

表 5:2.27 の ACM 比を有する触媒の相対触媒活性										
サンプル	相対活性	ACM 比	%金属							
			Mo	W	Bi	Fe	Co	Mg	Zn	Cs
参照	1.1	1	38	1.96	7	4.2	3.7	0.44	1.22	2.6
濾過	0.12	2.27	46	2.3	8.4	4.8	0.027	0.0005	0.005	2.5

【0107】

[より高いNiMo1/CoMo結晶相を説明するためのモデル]

ACM比を増加させることにより達成される相対触媒活性増加に対するいかなる説明にも縛られることを意味しないが、我々は、少量のモリブデートを触媒調合物に添加すると、か焼時に、全ての二価金属類を反応させ、混合酸化物類、例えばNiMoO₄、CoMoO₄、MgMoO₄、およびZnMoO₄を形成させるよりよい機会が得られると信じている。二価金属類が触媒調製中に、他の金属モリブデート類の上面に蓄積すると考えられる。多すぎるモリブデートは、過剰の三酸化モリブデン(MoO₃)となり、これはこのオレフィン酸化反応に有害であることが知られている。同様に、十分なモリブデンが存在しない場合、そうすると、過剰の二価金属が存在し、混合酸化物類、例えばNiMoO₄、CoMoO₄、MgMoO₄、およびZnMoO₄が減少し、これもまた、触媒性能に有害であることが知られている。本発明のMo混合金属酸化物類では、MoO₃のレベルは、Moの連続添加で、十分高くなり、よって、好ましい結晶相の形成により実現された触媒活性増強はMoO₃による触媒活性への負の効果により弱められることが信じられている。これは2.00以上のACM値で起こると信じられている。

【0108】

この発明の触媒は、この発明の触媒の化学量論の観点を規定するアニオン対カチオンモル(ACM)比に関して、先行技術触媒と比較して、一意的に規定され、識別される。最も広くは、この発明の触媒は、Moの添加により、1.00を超え、2.00未満(好ましくは1.06を超え、2.00未満)のACM比を有し、よって、Moモル比は触媒中に存在する三価、二価および一価金属カチオンの比より高くなる。よって、この発明の触媒は、12.0の代わりに12.9のMo量を用い、触媒中の他の金属構成成分を同様のモル濃度で維持して調製し、相対触媒活性が驚くほど増加した触媒が得られた。我々は、触媒中の化学量論量を超える追加のモリブデンはニッケルおよびコバルトモリブデート類の形成を増加させ、これはひいては相対触媒活性を劇的に増加させると信じている。しかしながら、モリブデンが過剰に増加した場合、そうすると、他の結晶相が形成する可能性があり、これは実際には相対触媒活性を低下させる。

【0109】

化学量論量(すなわち、1.0のACM比を有する触媒を生成させるためのモリブデンまたはモリブデンとタングステンの量)を超える追加の量のモリブデンを添加することにより、ACM比を1.00を超え、2.00未満の値に調整する一方、M'対Mモル比を1.95と2.15の間で維持することにより得られる相対触媒活性の特に劇的な増加は予想外であった。先行技術は、1.0未満のACM比を有する触媒組成物は、1.0のA

10

20

30

40

50

ＣＭ比を有する触媒組成物に比べ減少した相対触媒活性を有したことを示したが、本明細書で実施した実験は、２．０以上のＡＣＭ比を有する触媒組成物もまた減少した相対触媒活性を有したことを示した。他方、我々は特に高活性の触媒組成物のレジームを発見し、ここで、触媒組成物は、ＡＣＭ比 １．０６かつ＜２．０および１．９５と２．１５の間のＭ'対Ｍモル比を有することにより特徴付けられる。所望のＡＣＭ比は、比較的少ない追加の量のモリブデンを触媒組成物に添加する一方、Ｍ'対Ｍモル比を維持することによりもたらされる。この比較的少ない増加された量のモリブデンにより、二価金属混合モリブデート類、例えばニッケルおよびコバルト混合モリブデート類の形成の測定可能な増加が得られると信じられている。理論に縛られることを意図しないが、発明者らは、Ｍ'対Ｍモル比をその特定の範囲に維持しながらの、触媒組成物中のこの比較的少ない増加された量のモリブデン、ならびに二価金属混合モリブデート類の対応する増加は、これらの特定の値、すなわち、（１）１．００＜ＡＣＭ比＜２．００および（２）１．９５と２．１５の間のＭ'対Ｍモル比の外側のＡＣＭ比およびＭ'対Ｍモル比を有する触媒組成物に比べ、２．５倍までの相対触媒活性における著しい増加の一因となり得ると信じている。発明者らは、比較的少ない追加の量のモリブデンの添加は、モリブデートの二価金属Ｍ'、例えばニッケルおよびコバルトとのより完全な反応を可能にし、対応する混合ニッケルコバルトモリブデート類が生成され、一方、過剰のモリブデンの添加は、他の触媒的に活性でない結晶相の形成により相対触媒活性を低減させると信じている。

【０１１０】

図４は２６．７°で観察される相対ＸＲＤピーク強度カウントにより表される NiMoO_4 （相１）／ CoMoO_4 の濃度と相対触媒活性の増加の間の関係を示す。 NiMoO_4 （相１）／ CoMoO_4 の濃度が増加するにつれ、触媒活性が増加する。我々は、相対触媒活性は、より多くの触媒的に活性な混合金属モリブデート類が形成するモリブデンと酸化ニッケルおよびコバルトの間のより良好な全体反応のために増加し、これは、少し多くのモリブデンが周りにあり、酸化ニッケルおよびコバルトと反応することに起因すると信じている。

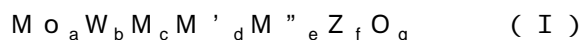
【０１１１】

図５は、触媒中のモリブデン濃度の増加だけでは、必ずしもより高い活性触媒は得られないことを示す。図５はモリブデンが触媒中で増加するにつれ（触媒処方中の $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ のグラムにより表される）、結晶相 NiMoO_4 （相１）／ CoMoO_4 （時として、本明細書では NiMo ／ CoMo と呼ばれる）は $\text{Mo}_{12.9}$ で極大まで増加するが、その後、触媒中のモリブデン濃度が増加するにつれ減少することを示す。これがなぜ起こるのかは確実にはわかっていないが、最もありそうな原因は、モリブデン濃度が触媒処方中約４９ｇの $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ を超えて増加するにつれ、別の結晶相の形成が優先されるからであり、それは触媒的により活性ではない。２．５の触媒活性を有する図５の $\text{MMO}-2$ 触媒（一番右寄り上のデータ点）は表１では現れておらず、この特定の触媒は１．１２のＡＣＭ値を有する。

【０１１２】

発明はまた、下記を含む、オレフィンのアルデヒドへの気相接触酸化のためのプロセスを含む：

オレフィンおよび分子酸素含有ガスを接触させ、式（Ⅰ）の混合金属酸化物を含む触媒の存在下、不飽和アルデヒドを形成させる工程であって：



式中：

Ｍは三価遷移金属類、三価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される三価金属であり、

Ｍ'はアルカリ土類金属類、二価遷移金属類、二価非遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される二価金属であり、

Ｍ''はアルカリ金属類、一価遷移金属類、およびそれらの混合物からなる群より選択される一価金属であり、

10

20

30

40

50

Zはブレ触媒調製に添加される場合、酸化物の形態の元素であり、セリウム、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、およびそれらの混合物からなる群より選択され、

aは、1.2と3.4の間の数であり、bは、0.0と0.4の間の数であり、cは、2.0と4.0の間の数であり、dは、5.0と8.0の間の数であり、eは、0.5と1.5の間の数であり、fは、0.5と1.5の間の数であり、ならびにgは、式の原子価を完成させる数であり、

ここで、混合金属酸化物は下記を有し：1.00を超え、2.00未満のアニオン対カチオンモル（ACM）比、およびM'対Mモル比は1.95と2.15の間であり、ならびに

ここで、ACM比は、 $(2 \times [Mo] + 2 \times [W])$ 対 $(3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $(2 \times [Mo] + 2 \times [W]) / (3 \times [M] + 2 \times [M'] + [M''])$ または $2(a + b) / (3c + 2d + e)$ として規定される、工程と、

アルデヒドを含む生成物ストリームを回収する工程。

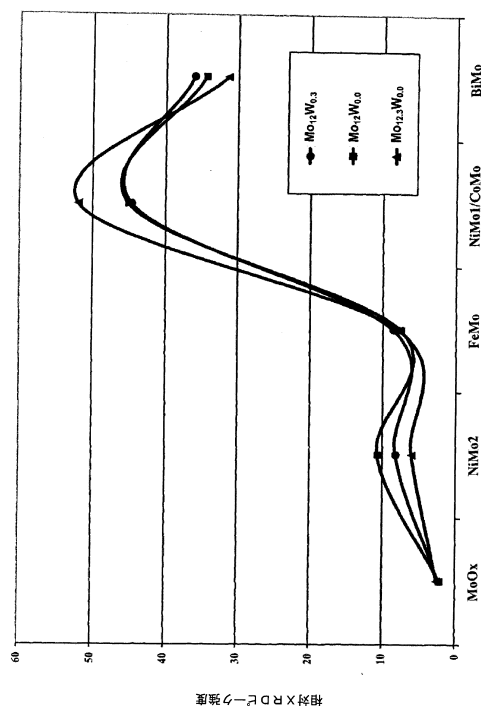
【0113】

プロセスの様々な実施形態は、式（II）-（VI）のいずれかおよび全て、ならびにこの開示を通して記載されるACM比およびM'対Mモル比の範囲のいずれかおよび全ての混合金属酸化物類を含む触媒を包含する。混合金属酸化物を使用するアルデヒド類へのオレフィン酸化の当技術分野で知られている様々な他の工程もまた、特定の実施形態において有用であり得るので、当業者に認識されるように、含められ得る。

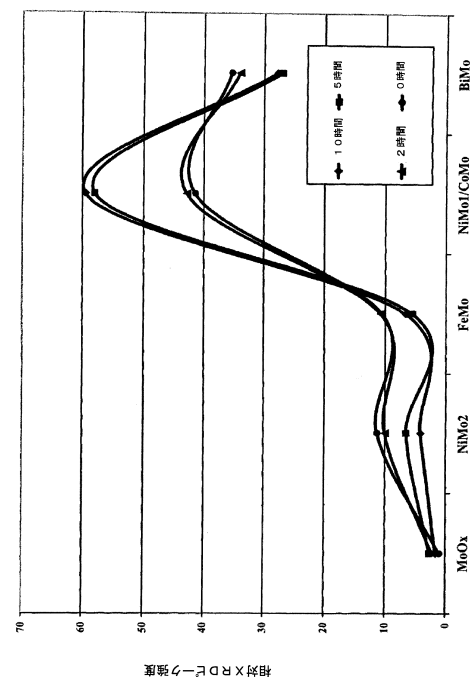
【0114】

本明細書で引用される参考文献は全て参照により組み込まれる。発明をその好ましい実施形態を参照して開示してきたが、この記載を読めば、当業者であれば、以上で記載され、以下で特許請求される発明の範囲および精神から逸脱せずに、変更および改変が可能であることを認識するであろう。

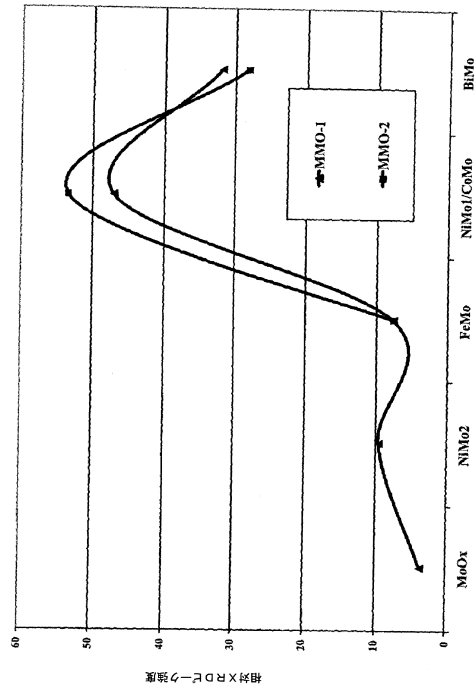
【図1】



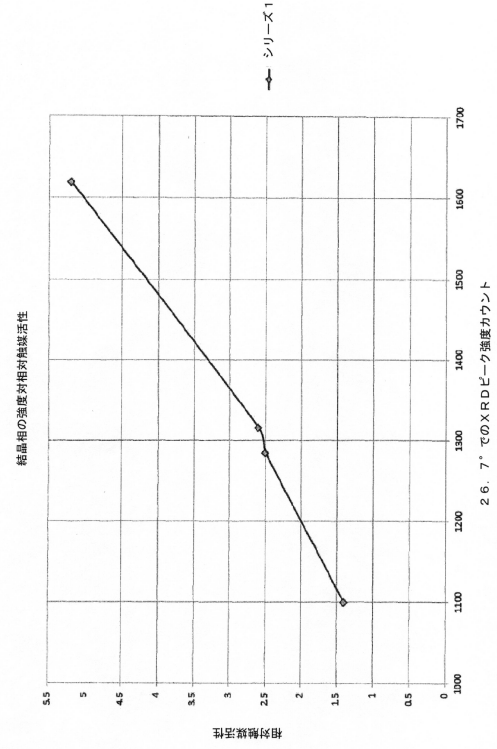
【図2】



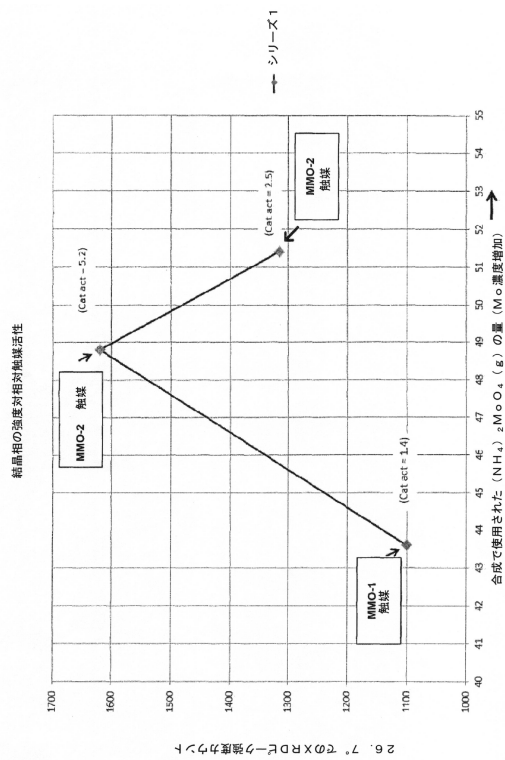
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ドスタル ジョー ディー
アメリカ合衆国 テキサス ヒューストン パインモント 7 2 0

審査官 延平 修一

(56)参考文献 特開2012-206107(JP,A)
特開2004-298873(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0237753(US,A1)
特開2000-325795(JP,A)
特開2000-351744(JP,A)
特開2001-025664(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 G 5 3 / 0 0
C 0 7 C 4 5 / 3 5
C 0 7 C 4 7 / 2 2
C 0 7 B 6 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)