



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0073177
(43) 공개일자 2023년05월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/887 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C07C 27/14* (2006.01)
C07C 45/34 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/887 (2013.01)
B01J 35/0066 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7005503
- (22) 출원일자(국제) 2021년09월13일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년02월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/033592
- (87) 국제공개번호 WO 2022/065116
 국제공개일자 2022년03월31일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2020-159209 2020년09월24일 일본(JP)

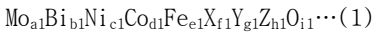
- (71) 출원인
닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
- (72) 발명자
오쿠무라 시게키
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
- 야스다 쇼고**
 일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 전구체, 그것을 이용한 촉매, 화합물의 제조 방법 및 촉매의 제조 방법**

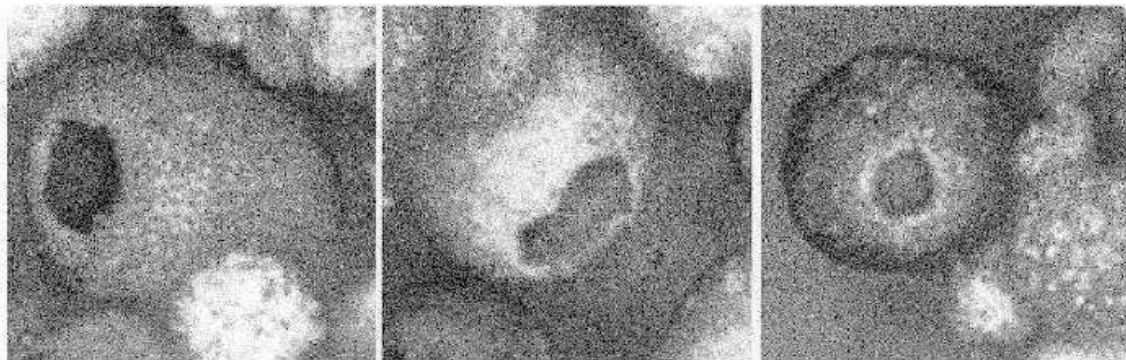
(57) 요약

누적의 체적 분율이 50%가 되는 입자경인 평균 입자경(D50)이 10 μ m 이상 40 μ m 이하인 하기식 (1)로 나타나는 촉매 전구체.



(식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐 등, Y는 칼륨 등, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하고, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

C07C 27/14 (2013.01)

C07C 45/34 (2013.01)

C07C 47/22 (2013.01)

C07C 51/25 (2013.01)

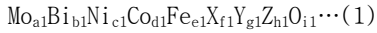
C07C 57/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

누적의 체적 분율이 50%가 되는 입자경인 평균 입자경(D50)이 10 μ m 이상 40 μ m 이하인 하기식 (1)로 나타나는 촉매 전구체.



(식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 칼슘, 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 \leq e1 \leq 5, 0 \leq f1 \leq 2, 0 \leq g1 \leq 3, 0 \leq h1 \leq 5 및 i1=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값임)

청구항 2

제1항에 있어서,

중공(中空) 입자율이 0.0% 이상 4.3% 이하인 촉매 전구체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

비표면적이 5.0m²/g 이상 10.4m²/g 이하인 촉매 전구체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체를 성형하여 얻어지는 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체가 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 및/또는 불포화 카본산 화합물 제조용인, 촉매 전구체 또는 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체 또는 촉매를 이용한 불포화 알데히드 화합물 및/또는 불포화 카본산 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

불포화 알데히드 화합물이 아크롤레인이고, 불포화 카본산 화합물이 아크릴산인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체를 사용하는 촉매의 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 안정되게 고수율의 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 이루어지고 있다(예를 들면 특허문헌 1, 2 등). 상기와 같은 수단으로 개량을 도모해도, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등의 부분 산화 반응에 의해 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조에 있어서, 더 한층의 수율의 개선이 요구되고 있다. 예를 들면, 목적 생성물의 수율은, 제조에 필요로 하는 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등의 사용량을 좌우하여 제조 비용에 다대한 영향을 준다.

[0004] 또한, 촉매 그 자체의 생산성을 향상시켜 촉매의 비용을 저감시키는 목적으로, 조합(調合) 공정에 있어서 촉매 원료를 여러 가지 혼합시켜 생기는 모액(母液)을 건조시킬 때, 스프레이 드라이어를 이용하는 것이 당업자에게 있어서 공지이다. 상기 복합 금속 산화물 촉매를 얻는 경우, 스프레이 드라이어에 의한 건조 이외의 방법으로서는 모액을 증발 건조(乾固) 또는 겔화시키는 것도 들 수 있지만, 공정 후의 반(半)제품이 증점(增粘)한, 또는 고화한 상태이고, 공정 스케일에서의 제법으로서의 핸들링이 어렵고, 촉매의 비용도 높아지는 경향이 있다.

[0005] 상기 스프레이 드라이어에 의한 건조 공정에 있어서는, 프로세스 제어 인자를 최적화함으로써 촉매의 개량이 가능하고, 예를 들면 특허문헌 3에는 유동상(流動床) 용도로서의 과립 형상의 복합 금속 산화물 촉매의 중공(中空) 입자율이 23% 이하임으로써, 기계적 강도가 향상하는 취지가 기재되어 있다. 또한 특허문헌 4에서는 조합액(調合液)의 점도 및 가소체의 부피 밀도를 규정함으로써 기계적 강도가 높은 성형 촉매를 얻는 취지가 기재되어 있다. 그러나, 이들 방법에서는 실리카졸을 첨가하는 것이나 호모지나이저를 사용함으로써, 조합 공정의 모액이 증점되어 스프레이 드라이어로 송액하는 것 자체가 곤란해지기 쉬워지고, 결과적으로 생산성이 낮아지는 경향이 있다. 즉, 조합 공정에 있어서 모액을 증점시키지 않고, 얻어진 모액을 안정적으로 스프레이 드라이어로 건조할 수 있고, 그렇게 하여 얻어진 촉매 전구체로서 어떠한 물성이, 최종적인 촉매의 고수율화를 위해 중요한지는 불명확한 상황이었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제공개 제2016/136882호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 2017-024009호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허 제6621569호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허 제6204862호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 선택성 및 목적 생성물의 수율이 높은 촉매를 얻을 수 있는 촉매 전구체, 당해 촉매 전구체를 이용한 촉매를 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들의 연구에 의하면, 촉매 활성 성분 원료의 혼합 용액 또는 슬러리를 건조한 촉매 전구체의 평균 입자경이 특정의 범위에 있는 경우에, 최종적인 촉매의 성능, 특히 촉매 활성이 대폭으로 향상하는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다.

[0009] 즉, 본 발명은, 이하 1)~10)에 관한 것이다.

[0010] 1)

[0011] 누적의 체적 분율이 50%가 되는 입자경인 평균 입자경(D50)이 10 μ m 이상 40 μ m 이하인 하기식 (1)로 나타나는 촉매 전구체.

[0012] $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}\cdots(1)$

[0013] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 칼슘, 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 \leq e1 \leq 5, 0 \leq f1 \leq 2, 0 \leq g1 \leq 3, 0 \leq h1 \leq 5 및 i1=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다)

[0014] 2)

[0015] 중공 입자율이 0.0% 이상 4.3% 이하인 상기 1)에 기재된 촉매 전구체.

[0016] 3)

[0017] 비표면적이 5.0m²/g 이상 10.4m²/g 이하인 상기 1) 또는 2)에 기재된 촉매 전구체.

[0018] 4)

[0019] 상기 1)~3) 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체를 성형하여 얻어지는 촉매.

[0020] 5)

[0021] 상기 1)~3) 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체가 불활성 담체에 담지된 촉매.

[0022] 6)

[0023] 상기 불활성 담체가 실리카 및/또는 알루미늄인 상기 5)에 기재된 촉매.

[0024] 7)

[0025] 불포화 알데히드 화합물 및/또는 불포화 카본산 화합물 제조용인, 상기 1)~6) 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체 또는 촉매.

[0026] 8)

[0027] 상기 1)~7) 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체 또는 촉매를 이용한 불포화 알데히드 화합물 및/또는 불포화 카본산 화합물의 제조 방법.

[0028] 9)

[0029] 불포화 알데히드 화합물이 아크롤레인이고, 불포화 카본산 화합물이 아크릴산인 상기 8)에 기재된 제조 방법.

[0030] 10)

[0031] 상기 1)~3) 중 어느 한 항에 기재된 촉매 전구체를 사용하는 촉매의 제조 방법.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 촉매 전구체는, 기상 접촉 산화 반응에 있어서의 촉매 활성의 향상 및 수율 향상에 매우 유효하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 촉매 전구체(중공 입자)의 현미경 사진이다.

도 2는 촉매 전구체(비중공 입자)의 현미경 사진이다.

도 3은 도 1에 나타내는 현미경 사진을 2치화한 화상이다.

도 4는 도 3에 나타내는 2치화한 화상에 있어서, 촉매 전구체(중공 입자)의 외형을 파선으로 나타내고, 패인 부분을 도트 영역으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0035] 본 발명은, 특히 촉매 활성이 높은 촉매 및 그의 제조 방법 등에 관한 것이지만, 상기 촉매는 상기 촉매 전구체를 경유하여 제조되고, 또는 당해 촉매 전구체는 그대로 산화 촉매로서 사용할 수도 있기 때문에, 촉매 전구체 그 자체도 본 발명으로서 기재한다.

[0036] [평균 입자경(D50)이 10 μ m 이상 40 μ m 이하]

[0037] 본 발명의 촉매 전구체는, 평균 입자경이 10 μ m 이상 40 μ m 이하이다.

[0038] 평균 입자경은, 공지의 방법으로 측정할 수 있고, 예를 들면 이하의 기기를 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치(세이신키교사 제조, 상품명 「LMS-2000e」)로부터 입자경 분포를 측정하고, 그의 체적 평균(메디안 지름)으로서 구한다. 즉, 체적 분율에 있어서의 중앙값이다. 측정 조건으로서, 당업자에게 있어서 공지인 일반적인 조건이면 문제 없지만, 예를 들면 산란 범위를 10~20%로 하고, 측정 시간을 3초, 스냅수를 3000, 샘플재를 Fraunhofer로 하고, 분산매를 물, 스테러 펌프를 2500rpm으로 하여 초음파를 쏘지 않고 측정한다. 즉, 평균 입자경은 누적의 체적 분율이 50%가 되는 입자경을 의미하고, 본 명세서에 있어서 D50이라고 표현하는 경우도 있다. 또한 마찬가지로, 누적의 체적 분율이 10%가 되는 입자경을 D10이라고, 누적의 체적 분율이 90%가 되는 입자경을 D90이라고 표현한다. 측정 방식은 습식 또는 건식 어느 것이라도 좋지만, 본원 실시예에서는 습식을 이용한다.

[0039] 평균 입자경(D50)이, 10 μ m 이상 40 μ m 이하의 범위 외인 경우, 촉매로 했을 때의 성능이 안정되지 않아, 결과적으로 촉매 활성의 저하를 일으킬 가능성이 있다.

[0040] 이 평균 입자경(D50)의 바람직한 범위의 하한은 15 μ m이고, 더욱 바람직하게는 20 μ m이고, 특히 바람직하게는 23 μ m이다. 또한 바람직한 상한은 38 μ m이고, 더욱 바람직하게는 35 μ m이고, 특히 바람직하게는 32 μ m이다. 즉, 평균 입자경으로서 가장 바람직한 범위는, 23 μ m 이상 32 μ m 이하이다.

[0041] [촉매 전구체의 중공 입자율이 0.0% 이상 4.3% 이하]

[0042] 본 발명의 촉매 전구체는, 이하로 정의되는 촉매 전구체의 중공 입자율이 0.0% 이상 4.3% 이하인 경우가 바람직하다. 즉, 현미경으로 촉매 전구체 샘플을 겹치지 않게 분산시키도록 주의하여 1g(分), 배율 20배로 촬영하고, 얻어진 촉매 전구체 샘플의 1입자씩을 중공 또는 비중공으로 판정한다. 촉매 전구체 샘플은 200입자 이상 측정하고, 중공이었던 촉매 전구체의 수를 측정한 촉매 전구체의 수로 나누어 100을 곱함으로써, 촉매 전구체의 중공 입자율로 한다. 중공 또는 비중공의 판정은, 입자의 전체 면적(현미경 사진에 나타나 있는 부분에 있어서의 전체 면적) 중 5%를 초과하는 크기의 패임이나 요철에 의한 음영이 진 것을 중공으로 간주하지만, 그의 판정예를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 도 1의 좌측으로부터 순서대로 나타나는 촉매 전구체의, 패임이나 요철 부분의 촉매 입자에 대한 면적비는 각각 11%, 12%, 6%이다. 도 2에 나타나는 촉매 전구체는, 모두 패임이 없는 것으로 판정했다. 중공 입자의 판정을 위해, 현미경상(像)의 콘트라스트를 올리거나 또는 2치화하거나, 도 1 좌측과 같이 측정 대상의 촉매 입자가 다른 촉매 입자와 겹쳐져 있는 부분을 보간하거나, 패임이나 요철 부분의 면적을 정량적으로 산출하는 것은, 공지인 화상 처리 소프트웨어를 이용하여 실시 가능하고, 그의 상세

를 불문한다.

- [0043] 도 3은, 도 1에 나타내는 현미경 사진을 2치화한 화상이다. 도 4는, 도 3에 나타내는 2치화한 화상에 있어서, 촉매 전구체(중공 입자)의 외형을 파선으로 나타내고, 패인 부분을 도트 영역으로 나타낸 도면이다. 이하, 도 4를 참조하여 중공 입자의 판정의 순서의 일 예를 설명한다. 도 4에 나타내는 바와 같이, 현미경 사진에 있어서 입자의 외형을 타원(도 4에 있어서 파선으로 나타낸 타원)으로 의제하고, 외주의 5점으로부터 그려지는 타원의 면적을 입자의 전체 면적으로 한다. 또한 패인 부분(도 4에 있어서 도트 영역으로 나타낸 부분)에 대해서는, 시판의 화상 처리 소프트웨어로, 패인 부분의 외연을 둘러싸고 그의 면적을 당해 소프트웨어에 의해 계산한다. 본건에 있어서는, 어도비 인코퍼레이티드 제조 포토샵(등록상표)을 이용하여, 패인 부분(도트 부분)의 면적을 구했다.
- [0044] 촉매 전구체의 중공 입자율의 하한으로서 바람직한 순서대로 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%이고, 촉매 전구체의 중공 입자율의 상한으로서 바람직한 순서대로 4.0%, 3.8%, 3.5%, 3.0%, 2.8%, 2.5%, 2.2%이다. 즉, 촉매 전구체의 중공 입자율로서 가장 바람직한 범위는, 1.5% 이상 2.2% 이하이다.
- [0045] [촉매 전구체 수분량이 0.0질량% 이상 15.0질량% 이하]
- [0046] 본 발명의 촉매 전구체는, 이하로 정의되는 촉매 전구체 수분량이 0.0질량% 이상 15.0질량% 이하인 경우가 바람직하다. 즉, 촉매 전구체 수분량은, 촉매 전구체를 10mg 정도 TG 분석에 곱하여, 공기 분위기하 1.5℃/min의 승온 속도로 승온했을 때의 120℃ 시점에서의 질량 감소율(=100-(120℃ 시점에서의 샘플 중량)÷(투입 샘플 중량)×100[질량%])로 한다. 촉매 전구체 수분량의 하한으로서 바람직한 순서대로 0.1질량%, 0.3질량%, 0.5질량%, 1.0질량%, 1.5질량%, 2.0질량%, 2.5질량%, 3.0질량%, 4.0질량%, 5.0질량%, 6.0질량%, 7.0질량%, 8.0질량%, 9.0질량%, 10.0질량%이고, 과립 수분량의 상한으로서 바람직한 순서대로 14.5질량%, 14.0질량%, 13.0질량%, 12.0질량%, 11.0질량%이다. 즉, 촉매 전구체 수분량으로서 가장 바람직한 범위는, 10.0% 질량 이상 11.0질량% 이하이다.
- [0047] 또한, 본 발명의 촉매 전구체란, 촉매를 성형하는 공정 전의 과립으로서, 본 발명에 있어서 예비 소성 분체라고도 기재되고, 촉매를 구성하는 각 원소를 함유하는 원료를 혼합하여 얻어지는 슬러리를, 예를 들면 드럼 건조, 분무 건조, 증발 건조 등을 이용하여 과립 형상으로 하고, 추가로 예비 소성을 행한 것이다. 건조 방법으로서, 슬러리로부터 단시간에 과립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 특히 바람직하다.
- [0048] 또한, 본 발명의 촉매 전구체는, D10이 10 μ m 이상 25 μ m 이하인 경우가 바람직하다. D10의 하한으로서 더욱 바람직한 순서대로 12 μ m, 13 μ m, 14 μ m, 15 μ m이다. 또한 상한으로서 더욱 바람직한 순서대로 24 μ m, 23 μ m, 22 μ m, 21 μ m, 20 μ m, 19 μ m, 18 μ m이다. 즉 D10으로서 가장 바람직하게는, 15 μ m 이상 18 μ m 이하이다.
- [0049] 또한, 본 발명의 촉매 전구체는, D90이 40 μ m 이상 65 μ m 이하인 경우가 바람직하다. D90의 하한으로서 더욱 바람직한 순서대로 42 μ m, 45 μ m, 48 μ m, 50 μ m이다. 또한 상한으로서 더욱 바람직한 순서대로 64 μ m, 63 μ m, 62 μ m, 61 μ m, 60 μ m이다. 즉 D90으로서 가장 바람직하게는, 50 μ m 이상 60 μ m 이하이다.
- [0050] 일반적으로, 상기 촉매 전구체에 관한 상기 파라미터(촉매 전구체의 평균 입자경, 촉매 전구체의 중공 입자율, 촉매 전구체 수분량)를 변화시키기 위해서는, 조합 공정에 있어서의 pH의 조제나, 건조 공정에 있어서의 온도 등의 설정에 의해 실현 가능하지만, 특히 유효한 방법은 분무 건조에 의한 경우의 분무기(에토마이저)의 회전수의 최적화이다. 최적인 에토마이저의 회전수는, 에토마이저나 분무 건조기의 구조, 건조시키는 액체의 온도나 pH, 점도 및 촉매 구성 성분의 배합 비율 등에 영향을 주기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 9,000rpm 이상 22,000rpm 이하이다. 더욱 바람직한 에토마이저 회전수의 상한은, 20,000rpm이고, 특히 바람직하게는 19,000rpm이고, 가장 바람직하게는 18,500rpm이다. 또한 더욱 바람직한 하한은 순서대로, 10,000rpm, 12,000rpm, 14,000rpm이고, 특히 바람직한 하한은 15,000rpm이고, 가장 바람직한 하한은 16,000rpm이다. 즉 가장 바람직한 에토마이저 회전수의 범위는 16,000rpm 이상 18,500rpm 이하이다.
- [0051] 또한, 에토마이저의 회전수는 상대 원심 가속도에 의해서도 나타나고, 12500G 이상 50000G 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 15000G, 17500G, 18500G, 19000G이고, 보다 바람직한 상한으로서, 순서대로 45000G, 40000G, 37500G, 35000G, 32500G이다. 즉 가장 바람직한 에토마이저의 회전수의 범위는 19000G 이상 32500G 이하이다.
- [0052] 추가로 분무 건조의 분무기의 입구 온도, 출구 온도도 상기 파라미터(촉매 전구체의 평균 입자경, 촉매 전구체의 중공 입자율, 촉매 전구체 수분량)에 영향을 준다. 입구 온도로서는, 200℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서, 순서대로 210℃, 220℃, 230℃, 250℃, 270℃, 280℃이고, 보다 바람직한 상한은

순서대로 340℃, 330℃, 320℃, 310℃이다. 즉 입구 온도로서 가장 바람직하게는 280℃ 이상 310℃ 이하이다.

[0053] 또한, 출구 온도로서는, 100℃ 이상 150℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서는, 순서대로 101℃, 102℃, 103℃, 104℃, 105℃이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 140℃, 130℃, 120℃이다. 즉 출구 온도로서 가장 바람직하게는 105℃ 이상 120℃ 이하이다.

[0054] 또한, 입구 온도와 출구 온도의 차로서는, 50℃ 이상 140℃ 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서는, 순서대로 70℃, 80℃, 90℃, 100℃, 105℃이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 135℃, 130℃, 125℃, 120℃이다. 즉 입구 온도와 출구 온도의 차로서 가장 바람직하게는 105℃ 이상 120℃ 이하이다.

[0055] 또한, 본 발명의 촉매 전구체의 제법으로서 이하 식에서 부여되는 파라미터 SD의 범위는, 5 이상 41 이하가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서는, 순서대로 10, 15, 18, 20, 21이고, 보다 바람직한 상한은 순서대로 40, 38, 36, 35이다. 즉 SD로서 가장 바람직하게는 21 이상 35 이하이다.

[0056] $SD = 51.3 + 0.0766 \times \{(\text{스프레이 드라이어의 입구 온도, 단위: } ^\circ\text{C}) - (\text{스프레이 드라이어의 출구 온도, 단위: } ^\circ\text{C})\} - 0.00173 \times (\text{에토마이저 회전수, 단위: rpm})$

[0057] [비표면적]

[0058] 본 발명의 촉매 전구체는, 비표면적이 5.0m²/g 이상 10.4m²/g 이하인 경우가 바람직하다.

[0059] 여기에서, 촉매 전구체의 비표면적이란, 전구체 1그램당의 표면적을 의미하고, 당업자에게 있어서 공지인 방법으로 측정할 수 있고, 그의 상세를 불문하지만, 예를 들면 다음과 같은 방법으로 측정할 수 있다. 즉, 시료 용량 0.05mL~3.0mL를 내경 7mm의 샘플관에 넣고, 300℃, 2시간 이상의 조건에서 전(前)처리를 한 후에, 가스 흡착량 측정 장치(Belsorp-mini(마이크로트랙벨사 제조))를 이용하여, 질소 분자 직경을 0.364nm로 설정하고, 상대압비 0.4, 흡착 온도 -196℃, 측정 세공 직경 범위 0.7nm~400nm, 흡착 가스중 질소의 조건하 측정하고, 측정 결과를 BET법으로 해석을 행하여, 비표면적값을 얻는 방법이 된다.

[0060] 비표면적의 바람직한 범위의 하한으로서는, 바람직한 순서대로 7.5m²/g, 8.0m²/g, 8.5m²/g, 9.0m²/g이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로 10.3m²/g, 10.2m²/g, 10.1m²/g, 9.8m²/g, 9.5m²/g이다. 즉 비표면적으로서 가장 바람직하게는 9.0m²/g 이상 9.5m²/g 이하이다.

[0061] 또한, 본원에 의해 얻어진 최종적인 제품인 촉매 그 자체의 비표면적은, 1.00m²/g 이상 2.80m²/g 이하인 경우가 바람직하다. 보다 바람직한 하한으로서는, 순서대로 1.20m²/g, 1.40m²/g, 1.60m²/g, 1.80m²/g, 2.00m²/g, 2.20m²/g이고, 보다 바람직한 상한으로서는, 순서대로 2.70m²/g, 2.60m²/g, 2.50m²/g, 2.40m²/g이다. 즉 촉매의 비표면적으로서 가장 바람직하게는 2.20m²/g 이상 2.40 m²/g 이하이다.

[0062] [부피 밀도]

[0063] 본 발명의 촉매 전구체의 부피 밀도는, 0.8g/mL 이상 1.3g/mL 이하인 경우가 바람직하다. 또한, 보다 바람직한 하한은, 0.9g/mL, 1.0g/mL이고, 보다 바람직한 상한은 1.2g/mL, 1.1g/mL이다. 따라서, 가장 바람직한 범위는 1.0g/mL 이상 1.1g/mL 이하이다.

[0064] [조성]

[0065] 본 발명의 촉매 전구체는, 하기식 (1)로 나타나는 조성을 갖는다.

[0066] $Mo_{a_1}Bi_{b_1}Ni_{c_1}Co_{d_1}Fe_{e_1}X_{f_1}Y_{g_1}Z_{h_1}O_{i_1} \cdots (1)$

[0067] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 칼슘, 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 i₁는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a₁=12로 했을 때, 0<b₁≤7, 0<c₁≤10, 0<d₁≤10, 0<c₁+d₁≤20, 0≤e₁≤5, 0≤f₁≤2, 0≤g₁≤3, 0≤h₁≤5 및 i₁=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다)

[0068] 상기식 (1)에 있어서, a₁=12로 했을 때의 b₁~h₁의 바람직한 범위는 이하이다.

[0069] b₁의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 6, 5,

4, 3, 2, 1이다. 즉 b1로서 가장 바람직한 범위는, 0.5 이상 1 이하이다.

- [0070] c1의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.5이다. 즉 c1로서 가장 바람직한 범위는, 2.5 이상 3.5 이하이다.
- [0071] d1의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0, 7.5, 7.0, 6.5, 6.0이다. 즉 d1로서 가장 바람직한 범위는, 5.0 이상 6.0 이하이다.
- [0072] c1+d1의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 8.3이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 20.0, 15.0, 12.5, 11.0, 10.0, 9.0이다. 즉, c1+d1로서 가장 바람직한 범위는, 8.3 이상 9.0 이하이다.
- [0073] e1의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 4.5, 4.0, 3.5, 3.0, 2.5, 2.0, 1.9, 1.8이다. 즉 e1로서 가장 바람직한 범위는, 1.5 이상 1.8 이하이다.
- [0074] f1의 상한으로서는 바람직한 순서대로, 1.8, 1.5, 1.0, 0.8, 0.5이고, 하한으로서는, 0이 바람직하다. 즉 f1로서 보다 바람직한 범위는, 0 이상 0.5 이하이고, 0이 가장 바람직하다.
- [0075] g1의 하한으로서는 바람직한 순서대로, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07이고, 상한으로서는 바람직한 순서대로, 2, 1, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1이다. 즉 g1로서 가장 바람직한 범위는, 0.07 이상 0.1 이하이다.
- [0076] h1의 상한으로서는 바람직한 순서대로, 4.0, 3.0, 2.0, 1.8, 1.5, 1.0, 0.8, 0.5이고, 하한으로서는, 0이 바람직하다. 즉 h1로서 보다 바람직한 범위는, 0 이상 0.5 이하이고, 0이 가장 바람직하다.
- [0077] 식 (1)에 있어서의 X로서는, 텅스텐, 안티몬, 아연, 마그네슘, 칼슘, 세륨이 바람직하고, 안티몬, 아연이 특히 바람직하다.
- [0078] 식 (1)에 있어서의 Y로서는, 나트륨, 칼륨, 세슘이 바람직하고, 칼륨, 세슘이 더욱 바람직하고, 칼륨이 특히 바람직하다.
- [0079] 식 (1)에 있어서의 Z로서는, 인이 바람직하다.
- [0080] 건조 온도로서는, 수분을 제거할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 압력이나 시간을 조정하는 경우에는, 상온(25℃)이어도 좋고, 그러나, 보다 확실히, 단시간에 수분을 제거하기 위해서는, 80℃ 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90℃ 이상이다. 또한 압력을 조정하지 않는 경우에는 100℃ 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이다.
- [0081] 예비 소성으로서는, 200℃~600℃ 정도의 온도에서 1~12시간 정도의 소성을 행한다. 소성 시의 분위기나 승온 속도는 당업자가 알고 있는 범위이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 공기 분위기, 질소 등의 불활성 분위기, 메탄올이나 에탄올 등의 유기 화합물을 0%보다 많이 포함한 함(습)유기 화합물 분위기이고, 승온 속도는 0.01℃/분 이상 10℃/분 이하가 된다.
- [0082] [담지에 대해서]
- [0083] 촉매 조제 후에 예비 소성을 행한 예비 소성 분체를 불활성 담체에 담지시킨 촉매는, 본 발명의 촉매로서 특히 효과가 우수한 것이다.
- [0084] 불활성 담체의 재질로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카 알루미늄, 탄화 규소, 탄화물 및 이들의 혼합물 등 공지의 것을 사용할 수 있고, 또한 그의 입자경, 흡수율, 기계적 강도, 각 결정상의 결정화도나 혼합 비율 등도 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위를 선택해야 한다. 담체와 예비 소성 분체의 혼합의 비율은, 각 원료의 투입 질량에 의해, 하기 식으로부터 담지율로서 산출된다.
- [0085] $\text{담지율(질량\%)} = \frac{\text{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)}}{\text{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)} + \text{(성형에 사용한 담체의 질량)}} \times 100$
- [0086] 상기 담지율로서의 바람직한 상한은, 80질량%이고, 더욱 바람직하게는 60질량%이다.
- [0087] 또한 바람직한 하한은, 20질량%이고, 더욱 바람직하게는 30질량%이다. 즉 담지율로서 가장 바람직한 범위는, 30질량% 이상 60질량% 이하이다.
- [0088] 또한 불활성 담체로서는, 실리카 및/또는 알루미늄이 바람직하고, 실리카와 알루미늄의 혼합물이 특히 바람직하

다.

- [0089] 또한, 담지에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐 알코올, 무기계 바인더의 실리카졸 수용액 등을 들 수 있지만, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올이 바람직하고, 에틸렌글리콜 등의 디올이나 글리세린 등의 트리올 등이 바람직하고, 글리세린의 농도 5질량% 이상의 수용액이 바람직하다. 글리세린 수용액을 적량 사용함으로써 성형성이 양호해져, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어진다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부이지만, 글리세린 수용액의 경우는 10~30질량부가 바람직하다. 담지에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 번갈아 공급해도, 동시에 공급해도 좋다.
- [0090] [촉매의 제조 방법 등에 대해서]
- [0091] 본 발명의 촉매 전구체나 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 헥테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있다.
- [0092] 비스무트 성분의 원료로서는 질산 비스무트, 탄산 비스무트, 황산 비스무트, 아세트산 비스무트와 같은 비스무트염, 3산화 비스무트, 금속 비스무트 등을 이용할 수 있다. 이들 원료는 고체인 채 혹은 수용액이나 질산 용액, 그들 수용액으로부터 발생하는 비스무트 화합물의 슬러리로서 이용할 수 있지만, 질산염, 혹은 그의 용액, 또는 그의 용액으로부터 발생하는 슬러리를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 그 외의 성분 원소의 출발 원료로서는, 일반적으로 이런 종류의 촉매에 사용되는 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 아질산염, 탄산염, 차탄산염, 아세트산염, 염화물, 무기산, 무기산의 염, 헥테로폴리산, 헥테로폴리산의 염, 황산염, 수산화물, 유기산염, 산화물 또는 이들의 혼합물을 조합하여 이용하면 좋지만, 암모늄염 및 질산염이 적합하게 이용된다.
- [0094] 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 슬러리액은, 각 활성 성분 함유 화합물과 물을 균일하게 혼합하여 얻을 수 있다. 슬러리액에 있어서의 물의 사용량은, 이용하는 화합물의 전체량을 완전하게 용해할 수 있거나, 또는 균일하게 혼합할 수 있는 양이면 특별히 제한은 없다. 건조 방법이나 건조 조건을 감안하여, 물의 사용량을 적절히 결정하면 좋다. 통상, 슬러리 조제용 화합물의 합계 질량 100질량부에 대하여, 100질량부 이상 2000질량부 이하이다. 물의 양은 많아도 좋지만, 지나치게 많으면 건조 공정의 에너지 비용이 높아지고, 또한 완전하게 건조할 수 없는 경우도 발생하는 등 단점이 많다.
- [0095] 상기 각 성분 원소의 공급원 화합물의 슬러리액은 상기의 각 공급원 화합물을, (가) 일괄적으로 혼합하는 방법, (나) 일괄적으로 혼합 후, 숙성 처리하는 방법, (다) 단계적으로 혼합하는 방법, (라) 단계적으로 혼합·숙성 처리를 반복하는 방법 및 (가)~(라)를 조합한 방법에 의해 조제하는 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 숙성이란, 「공업 원료 혹은 반제품을, 일정 시간, 일정 온도 등의 특정 조건하에서 처리하고, 필요로 하는 물리성, 화학성의 취득, 상승 혹은 소정 반응의 진행 등을 도모하는 조작」을 말한다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기의 일정 시간이란, 5분 이상 24시간 이하의 범위를 말하고, 상기의 일정 온도란 실온 이상의 수용액 내지 수분산액의 비점 이하의 범위를 말한다. 이 중 최종적으로 얻어지는 촉매의 활성 및 수율의 면에서 바람직한 것은 (다) 단계적으로 혼합하는 방법이고, 더욱 바람직한 것은 단계적으로 모액에 혼합하는 각 원료는 전용(全溶)한 용액으로 하는 방법이고, 가장 바람직한 것은 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.
- [0096] 본 발명에 있어서, 필수 활성 성분을 혼합할 때에 이용되는 교반기의 교반 날개의 형상은 특별히 제약은 없고, 프로펠러 날개, 터빈 날개, 패들 날개, 경사 패들 날개, 스크류 날개, 앵커 날개, 리본 날개, 대형 격자 날개 등의 임의의 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.
- [0097] 이어서, 이와 같이 하여 얻어진 슬러리액을 건조한다. 건조 방법은, 슬러리액이 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 출

구에 있어서의 온도가 70℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0098] 상기와 같이 하여 얻어진 촉매 전구체는 예비 소성하고, 성형을 거치고, 본 소성함으로써, 성형 형상을 제어, 보존유지(保持)하는 것이 가능해지고, 공업 용도로서 특히 기계적 강도가 우수한 촉매가 얻어져, 안정된 촉매 성능을 발현할 수 있다.

[0099] 성형은, 실리카 등의 담체에 담지하는 담지 성형과, 담체를 사용하지 않는 비담지 성형의 어느 성형 방법도 채용할 수 있다. 구체적인 성형 방법으로서, 예를 들면, 타정(打錠) 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 조립 성형 등을 들 수 있다. 성형품의 형상으로서, 예를 들면, 원기둥 형상, 링 형상, 구(球) 형상 등이 운전 조건을 고려하여 적절히 선택 가능하지만, 구 형상 담체, 특히 실리카나 알루미나 등의 불활성 담체에 촉매 전구체를 담지한, 평균 입자경 3.0mm 이상 10.0mm 이하, 바람직하게는 평균 입자경 3.0mm 이상 8.0mm 이하의 담지 촉매이면 좋다. 담지 방법으로서, 전동 조립법, 원심 유동 코팅 장치를 이용하는 방법, 워시 코팅 방법 등이 널리 알려져 있고, 예비 소성 분체가 담체에 균일하게 담지할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않지만, 촉매의 제조 효율 등을 고려한 경우, 전동 조립법이 바람직하다. 구체적으로는, 고정 원통 용기의 저부(底部)에, 평평한, 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치로, 원반을 고속으로 회전시킴으로써, 용기 내에 차지된 담체를, 담체 자체의 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시키고, 여기에 예비 소성 분체를 첨가함으로써 분체 성분을 담체에 담지시키는 방법이다. 또한, 담지에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐 알코올, 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. 담지에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 번갈아 공급해도, 동시에 공급해도 좋다. 또한, 성형에 있어서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 그라파이트, 텔크 등을 소량 첨가해도 좋다. 또한, 성형에 있어서 첨가되는 성형 조제, 세공 형성제, 담체는 모두, 원료를 어떠한 다른 생성물로 전환하는 의미에서의 활성의 유무에 상관 없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0100] 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 기체인 것을 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 최적인 조건은 상이하고, 본 소성 공정의 공정 파라미터 즉 분위기 중의 산소 함유율, 최고 도달 온도나 소성 시간 등의 변경을 행하는 것은 당업자에게 있어서 공지가기 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, 로터리 킬른, 머플로(爐), 터널 소성로 등 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 기계적 강도, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위가 선택되어야 한다.

[0101] 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 발생하는 발열로 촉매 자신이 열화하는 것을 방지하는 목적으로, 반응관 입구측으로부터 반응관 출구측을 향하여 활성이 높아지도록 상이한 촉매종을 다층으로 충전하는 것이 당업자에게 있어서는 공지이다. 본 발명의 촉매는, 반응관 입구측 및 반응관 출구측 및, 그의 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.

[0102] [제2단계 촉매에 대해서]

- [0103] 본 발명의 촉매를, 제1단계의 촉매, 즉 불포화 알데히드 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 이용한 경우, 제2단계의 산화 반응을 행하여, 불포화 카본산 화합물을 얻을 수 있다.
- [0104] 이 경우, 제2단계의 촉매로서는, 본원 발명의 촉매를 이용할 수도 있지만, 하기식 (2)로 나타나는 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0105] $Mo_{12}V_{a2}W_{b2}Cu_{c2}Sb_{d2}X_{2e2}Y_{2f2}Z_{2g2}O_{h2}\cdots(2)$
- [0106] (식 중, Mo, V, W, Cu, Sb 및 O는 각각, 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 구리, 안티몬 및 산소를 나타내고, X2는 알칼리 금속 및 알칼리토금속으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를, Y2는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를, Z2는 니오브, 세륨, 주석, 크롬, 망간, 철, 코발트, 사마륨, 게르마늄, 티탄 및 비소로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 각각 나타낸다. 또한 a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 및 h2는 각 원소의 원자비를 나타내고, 몰리브덴 원자 12에 대하여, a2는 $0 < a2 \leq 10$, b2는 $0 \leq b2 \leq 10$, c2는 $0 < c2 \leq 6$, d2는 $0 < d2 \leq 10$, e2는 $0 \leq e2 \leq 0.5$, f2는 $0 \leq f2 \leq 1$, g2는 $0 \leq g2 < 6$ 을 나타낸다. 또한, h2는 상기 각 성분의 원자가(價)를 만족하는 데에 필요한 산소 원자수이다.)
- [0107] 상기식 (2)로 나타나는 촉매의 제조에 있어서는, 이런 종류의 촉매, 예를 들면 산화물 촉매, 헤테로폴리산 또는 그의 염 구조를 갖는 촉매를 조제하는 방법으로서 일반적으로 알려져 있는 방법을 채용할 수 있다. 촉매를 제조할 때에 사용할 수 있는 원료는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 3산화 몰리브덴과 같은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄과 같은 몰리브덴산 또는 그의 염, 인몰리브덴산, 규몰리브덴산과 같은 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있고, 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.
- [0108] 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0109] 이어서 상기에서 얻어진 슬러리액을 건조하여, 촉매 전구체 고체로 한다. 건조 방법은, 슬러리액이 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, 용액 속도 등에 따라 상이하지만, 대체로 건조기의 입구에 있어서의 온도가 140~400℃, 출구에 있어서의 온도가 70~150℃이고, 입구 온도가 출구 온도보다 높아진다. 또한, 이 때 얻어지는 슬러리액 건조체의 평균 입자경이 10~700 μ m가 되도록 건조하는 것이 바람직하다.
- [0110] 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 분위기하에서 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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 반응 열의 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, 평평한 혹은 요철이 있는 원반을 갖는 장치 중에서, 원반을 고속으로 회전함으로써, 용기 내의 담체를 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시켜, 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 혼합하여 두고, 2) 담지용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가함과 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 등

의 방법이 임의로 채용될 수 있다. 이 중 5)에 있어서는, 예를 들면 담지용 혼합물의 고정 용기벽으로의 부착, 담지용 혼합물끼리의 응집이 없고 담체 상에 소정량이 담지되도록 오토 피더 등을 이용하여 침가 속도를 조절하여 행하는 것이 바람직하다. 바인더는, 물이나 에탄올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐 알코올, 결정성 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 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.

[0113] 상기 담지에 있어서의 담체의 구체예로서는, 탄화 규소, 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%가 되는 양을 사용한다. 담지용 혼합물의 비율이 클 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 의해 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 의해 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 섬유가 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 상관 없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0114] 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 분위기하에서 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.

[0115] [촉매의 용도 등]

[0116] 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 활성의 향상 및, 수율의 향상을 할 수 있고, 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 촉매로 해도, 당해 촉매는 유용하다.

[0117] 또한, 본 발명의 촉매를 사용함으로써, 안전하게, 안정되게, 저비용으로 기상 접촉 산화 방법의 장기 운전을 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 외에, ΔT(핫스팟 온도와 반응용 온도의 차)의 저감과 같은 발열을 수반하는 부분 산화 반응의 프로세스 안정성에도 향상 효과를 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매는, 환경이나 최종 제품의 품질에 악영향이 발생하는 부생성물, 예를 들면 일산화탄소(CO)나 이산화탄소(CO₂), 아세트알데히드나 아세트산, 포름알데히드의 저감에도 유효할 수 있다.

[0118] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 촉매는, 예를 들면 프로필렌을, 분자상 산소 함유 가스를 이용하여 기상 접촉 산화하고, 아크롤레인 및/또는 아크릴산을 제조할 때에 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 있어서 원료 가스의 유통 방법은, 통상의 단유통법(單流通法)이라도 혹은 리사이클법이라도 좋고, 일반적으로 이용되고 있는 조건하에서 실시할 수 있어 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 출발 원료 물질로서의 프로필렌이 상온에서 1~10용량%, 바람직하게는 4~9용량%, 분자상 산소가 3~20용량%, 바람직하게는 4~18용량%, 수증기가 0~60용량%, 바람직하게는 4~50용량%, 이산화탄소, 질소 등의 불활성 가스가 20~80용량%, 바람직하게는 30~60용량%로 이루어지는 혼합 가스를 반응관 중에 충전한 본 발명의 촉매 상에 250~450℃에서, 상압~10기압의 압력하에서, 공간 속도 300~5000h⁻¹로 도입하여 반응을 행한다.

- [0119] 본 명세서에 있어서 촉매 활성의 향상이란, 특별히 언급이 없는 한 동일한 반응속 온도에서 촉매 반응을 행하여 비교를 했을 때에 원료 전화율이 높은 것을 가리킨다.
- [0120] 본 발명에 있어서 수율이 높다는 것은, 특별히 언급이 없는 한, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 산화 반응을 행한 경우에는, 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 합계 수율이 높은 것을 가리킨다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 수율이란 후술하는 유효 수율을 가리킨다.
- [0121] 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 포함시키지 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.
- [0122] 본 발명에 있어서 핫스팟 온도란, 다관식 반응관 내의 장축 방향으로 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 충전 길이를 균등하게 10 내지 1000으로 분할한다.
- [0123] 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 떼어진 화학적으로 공액한 디엔이고, 예를 들면 1,3-부타디엔이다.
- [0124] 실시예
- [0125] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예에 있어서, 전화율, 유효 수율, 유효 선택률, 담지율은 이하의 식에 따라 산출했다.
- [0126]
$$\text{전화율}(\%) = (\text{반응한 프로필렌 또는 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌 또는 n-부텐의 몰수}) / (\text{공급한 프로필렌 또는 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌 또는 n-부텐의 몰수}) \times 100$$
- [0127]
$$\text{유효 수율}(\%) = (\text{생성한 아크롤레인 및 아크릴산 또는 메타크롤레인 및 메타크릴산 또는 부타디엔의 합산 몰수}) / (\text{공급한 프로필렌 또는 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌 또는 n-부텐의 몰수}) \times 100$$
- [0128]
$$\text{유효 선택률}(\%) = (\text{생성한 아크롤레인 및 아크릴산 또는 메타크롤레인 및 메타크릴산 또는 부타디엔의 합산 몰수}) / (\text{반응한 프로필렌 또는 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌 또는 n-부텐의 몰수}) \times 100$$
- [0129]
$$\text{담지율}(\text{질량}\%) = (\text{성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량}) / \{(\text{성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량}) + (\text{성형에 사용한 담체의 질량})\} \times 100$$
- [0130] [실시예 1](촉매 1의 조제)
- [0131] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.27질량부를 순수 2.4질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 40질량부, 질산 코발트 86질량부 및 질산 니켈 30질량부를 60℃로 가온한 순수 83질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 이어서 질산 비스무트 18질량부를 60℃로 가온한 순수 19질량부에 질산(60질량%) 4.7질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1(고형분 농도 27질량%)을 스프레이 드라이법으로 입구 온도 240℃, 출구 온도 120℃, 애토마이저 회전수 14000rpm으로 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=12:0.8:2.1:6.3:2.2:0.06, 부피 밀도는 0.88g/mL)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 입자경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 540℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하고, 촉매 1을 얻었다. 촉매 1의 촉매 전구체의 D10은 19 μ m, D50은 35 μ m, D90은 59 μ m, 촉매 전구체의 중공 입자율은 1.0%였다.
- [0132] [실시예 2](촉매 2의 조제)

- [0133] 실시예 1에 있어서, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 240℃, 출구 온도 130℃, 애토마이저 회전수 18000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 1과 완전히 동일하게 하여 촉매 2를 얻었다. 촉매 2의 촉매 전구체의 D10은 13 μm, D50은 25 μm, D90은 43 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 0.0%였다.
- [0134] [실시예 3](촉매 3의 조제)
- [0135] 실시예 1에 있어서, 모액 1의 고형분 농도를 14질량%로 하고, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 240℃, 출구 온도 130℃, 애토마이저 회전수 18000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 1과 완전히 동일하게 하여 촉매 3을 얻었다. 촉매 3의 촉매 전구체의 D10은 16 μm, D50은 30 μm, D90은 50 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 0.8%였다.
- [0136] [실시예 4](촉매 4의 조제)
- [0137] 실시예 1에 있어서, 모액 1의 고형분 농도를 14질량%로 하고, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 240℃, 출구 온도 130℃, 애토마이저 회전수 22000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 1과 완전히 동일하게 하여 촉매 4를 얻었다. 촉매 4의 촉매 전구체의 D10은 14 μm, D50은 24 μm, D90은 40 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 0.0%였다.
- [0138] [실시예 5](촉매 5의 조제)
- [0139] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.37질량부를 순수 3.5질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 34질량부, 질산 코발트 81질량부 및 질산 니켈 44질량부를 60℃로 가온한 순수 82질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 이어서 질산 비스무트 21질량부를 60℃로 가온한 순수 24질량부에 질산(60질량%) 5.8질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜 모액 1에 더했다. 이 모액 1(고형분 농도 27질량%)을 스프레이 드라이법으로 입구 온도 300℃, 출구 온도 110℃, 애토마이저 회전수 18000rpm으로 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=12:0.9:1.8:5.9:3.2:0.08, 부피 밀도는 1.06g/mL)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 입자경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 510℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하고, 촉매 5를 얻었다. 촉매 5의 촉매 전구체의 D10은 16 μm, D50은 31 μm, D90은 55 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 2.2%였다.
- [0140] [실시예 6](촉매 6의 조제)
- [0141] 실시예 5에 있어서, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 240℃, 출구 온도 110℃, 애토마이저 회전수 14000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 5와 완전히 동일하게 하여 촉매 6을 얻었다. 촉매 6의 촉매 전구체의 D10은 19 μm, D50은 37 μm, D90은 64 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 2.3%였다.
- [0142] [비교예 1](촉매 7의 조제)
- [0143] 실시예 1에 있어서, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 300℃, 출구 온도 95℃, 애토마이저 회전수 14000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 1과 완전히 동일하게 하여 촉매 7을 얻었다. 촉매 7의 촉매 전구체의 D10은 26 μm, D50은 42 μm, D90은 66 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 4.8%였다.
- [0144] [비교예 2](촉매 8의 조제)
- [0145] 실시예 1에 있어서, 모액 1의 고형분 농도를 55질량%로 하고, 스프레이 드라이 공정에서 입구 온도 300℃, 출구 온도 95℃, 애토마이저 회전수 14000rpm으로 건조시킨 이외에는, 촉매 1과 완전히 동일하게 하여 촉매 8을 얻었다. 촉매 8의 촉매 전구체의 D10은 25 μm, D50은 43 μm, D90은 72 μm, 촉매 전구체의 중공 입자율은 4.5%였다.
- [0146] [비교예 3](촉매 9의 조제)
- [0147] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 60℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 칼륨 0.45질량부를 순수 45질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 38질량부, 질산 코발트 71질량부 및 질산 니켈 38질량부를 60℃로 가온한 순수 76질량부에 용해시키고, 모액 1에 더했다. 이어서 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 입구 온도 240℃, 출구 온도 110℃,

에토마이저 회전수 14000rpm으로 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 조립 방법으로 바인더로서 33질량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 입자경 5.3mm의 구 형상 성형품에 대해서, 530℃, 4시간의 조건으로 본 소성을 행하고, 촉매 9를 얻었다.

[0148] 촉매 1 내지 촉매 8을 이용하여, 이하의 방법에 의해 프로필렌의 산화 반응을 행하여, 유효 수율을 구했다. 내경 28.4mm 스테인리스강 반응관의 가스 입구측에 촉매 9를 25mL, 가스 출구측에 촉매 1 내지 촉매 8의 각각을 45mL 충전하고, 가스 체적 비율이 프로필렌:산소:수증기:질소=1.0:1.7:1.3:9.5의 혼합 가스를 반응관 내의 전체 촉매에 대한 프로필렌 공간 속도 100hr^{-1} 로 도입하고, 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 반응욕 온도 315℃에서 반응 개시로부터 20시간 이상의 에이징 반응 후, 반응욕 온도 320℃ 주변에 있어서의 반응관 출구 가스의 분석으로부터, 표 1에 나타내는 원료 전화율 97.5% 내삽에 있어서의 유효 수율(UY)을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에는 각 촉매의 촉매 전구체의 제조 시의 스프레이 드라이 공정에 있어서의, 입구 온도, 출구 온도, 에토마이저 회전수, 상대 원심 가속도, 모액 1의 고형분 농도 및, 파라미터 SD가 나타나 있다. 또한, 표 1에는, 각 촉매의 촉매 전구체의 D10, D50, D90, 비표면적 및, 증공 입자율이 나타나 있다. 또한, 표 1에 나타내는 D10, D50, D90, 비표면적 및, 비표면적은, 실시 형태에 있어서 예시한 방법에 따라 평가했다.

표 1

축매	입구 온도 / °C	출구 온도 / °C	에터마이저 회전수 / rpm	상대 원심 가속도 / G	고형분 농도 / 질량%	SD	D10 / μm	D50 / μm	D90 / μm	축매 진구체의 비표면적 / m ² /g	축매 진구체의 중공률 / %	UY / %
축매 1	240	120	14000	12052	27	36	19	35	59	7.6	1.0	91.6
축매 2	240	130	18000	19923	27	29	13	25	43	10.0	0.0	92.1
축매 3	240	130	18000	19923	14	29	16	30	50	9.9	0.8	91.8
축매 4	240	130	22000	29761	14	22	14	24	40	9.7	0.0	92.0
축매 5	300	110	18000	19923	27	35	16	31	55	9.2	2.2	92.3
축매 6	240	110	14000	12052	27	37	19	37	64	10.1	2.3	92.0
축매 7	300	95	14000	12052	27	43	26	42	66	10.5	4.8	91.5
축매 8	300	95	14000	12052	55	43	25	43	72	10.9	4.5	91.3

[0149]

[0150] 이상의 결과로부터 본 발명의 축매 진구체에 의해 조제된 축매는, 특히 종래의 축매보다 고수율로 목적 화합물인 아크롤레인 및 아크릴산을 얻을 수 있는 것이 확인되었다.

[0151] 본 발명을 특정의 태양을 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위가 이탈하는 일 없이 여러 가지 변경 및 수정이 가능하다는 것은, 당업자에게 있어서 명백하다.

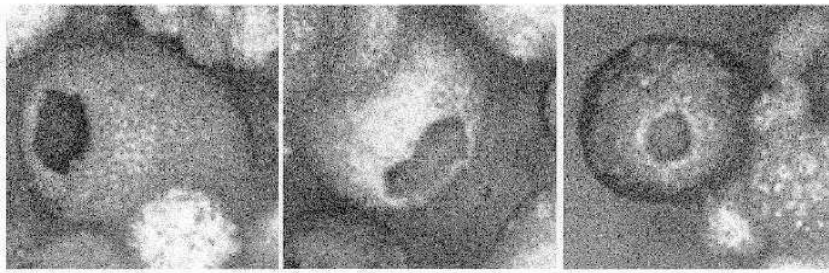
[0152] 또한, 본원은, 2020년 9월 24일자로 출원된 일본국 특허출원(특원 2020-159209)에 기초하고 있고, 그의 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에서 인용되는 모든 참조는 전체적으로 취입된다.

산업상 이용가능성

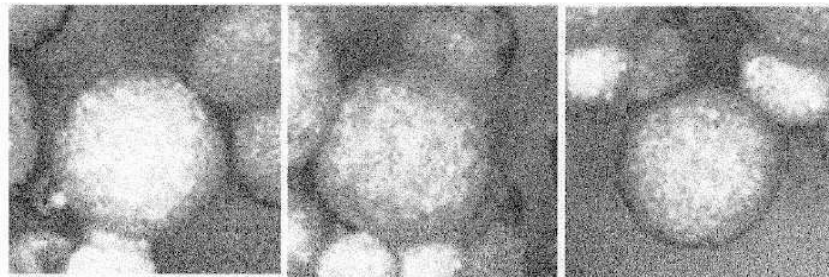
[0154] 본 발명의 축매를 사용함으로써, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물, 또는 공액 디엔 화합물을 산화적으로 제조하는 경우에, 목적 화합물을 고수율로 얻는 것이 가능하다.

도면

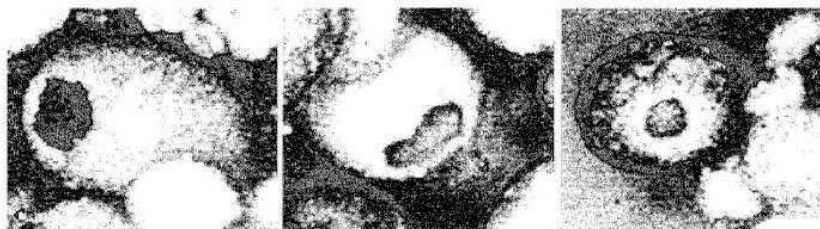
도면1



도면2



도면3



도면4

