

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152867号

(P5152867)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/88 (2006.01)

B O 1 J 23/88 Z

B O 1 J 37/03 (2006.01)

B O 1 J 37/03 B

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 37/08

B O 1 J 37/04 (2006.01)

B O 1 J 37/04 1 O 2

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-551352 (P2008-551352)  
 (86) (22) 出願日 平成19年1月17日(2007.1.17)  
 (65) 公表番号 特表2009-523609 (P2009-523609A)  
 (43) 公表日 平成21年6月25日(2009.6.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/001224  
 (87) 国際公開番号 W02007/084556  
 (87) 国際公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)  
 審査請求日 平成22年1月15日(2010.1.15)  
 (31) 優先権主張番号 11/333,096  
 (32) 優先日 平成18年1月17日(2006.1.17)  
 (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 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 コーフマン, ジェイムズ ダブリュ  
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 4 5 0  
 ケイティ ラットランド パーク レイ  
 ン 4 4 2 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンから不飽和アルデヒドを製造するための混合金属酸化物触媒を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィンを不飽和アルデヒドに酸化させるための触媒を調製する方法であって、

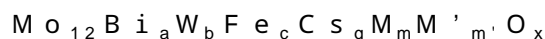
a) モリブデン、ビスマス、鉄、セシウム化合物、並びにタングステン、MおよびM'の随意的化合物を水または酸中に溶解させて反応溶液を形成する工程であって、Mは、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウムおよびニオブから選択される1種類以上であり、M'は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、タリウム、マンガン、バリウム、クロム、セリウム、スズ、鉛、カドミウムおよび銅から選択される1種類以上である工程、

b) 前記反応溶液中に固体を沈殿させて、反応スラリーを形成する工程、

c) 前記スラリーを、攪拌せずに、5から10時間に亘りエージングさせる工程、

d) 前記スラリーから液体を蒸発させて、固体触媒前駆体を形成する工程、および

e) 前記固体をか焼して前記金属の酸化物を形成して、一般化学式：



ここで、aは0.1から1.5の範囲にあり、bは0から9であり、cは0.2から5.0の範囲にあり、gは0.1から1.5の範囲にあり、mは0から9の範囲にあり、m'は0から9の範囲にあり、xは他の成分の価数により決定される、

の触媒を形成する工程、

を有してなる方法。

## 【請求項 2】

前記 M' 化合物がコバルト化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記 M' 化合物がニッケル化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

前記 M 化合物がアンチモン化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

前記 M' 化合物が亜鉛化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

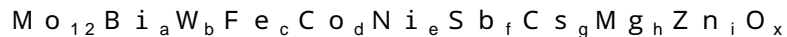
## 【請求項 6】

前記 M' 化合物がマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

## 【請求項 7】

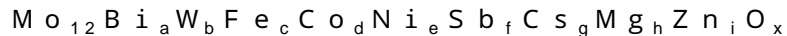
前記触媒が、化学式：



ここで、a は 0.8 から 1.2 であり、b は 0 から 2 であり、c は 2 から 4 であり、d は 0 から 4 であり、e は 3 から 6 であり、f は 0 から 2.0 であり、g は 0.2 から 0.8 であり、h は 0 から 1.5 であり、i は 0 から 2.0 である、  
のものであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記触媒が、化学式：



20

ここで、a は 0.9 から 1.1 であり、b は 0 から 1 であり、c は 2.0 から 2.5 であり、d は 1.0 から 2.0 であり、e は 3.5 から 4.5 であり、f は 0 から 1.0 であり、g は 0.4 から 0.6 であり、h は 0.25 から 0.75 であり、i は 0 から 1 である、  
のものであることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

## 【請求項 9】

前記化合物が溶解され、40 から 100 の範囲の温度で沈殿が生じることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

エージングが 5 から 6 時間に亘ることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

30

## 【請求項 11】

前記触媒前駆体を乾燥させる工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 12】

前記固体が、1 ~ 12 時間に亘り 200 ~ 600 の温度で焼されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 13】

前記固体が二段階で焼され、第一段階が 1 ~ 5 時間に亘り 150 ~ 400 の温度であり、第二段階が 4 ~ 8 時間に亘り 460 ~ 600 の温度であることを特徴とする請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 14】

40

前記反応溶液を攪拌する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、空気または酸素分子を含有する別の気体の存在下でのイソブチレンの気相触媒酸化により、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドをオレフィンから生成するための、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび他の金属の酸化物を含有する混合金属酸化物触媒を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

一般に、イソブチレンのメタクロレインへの酸化のための触媒は、溶液または懸濁液中に所望の元素を含有する化合物を混合し、得られる濃縮物を乾燥させることにより調製された混合金属酸化物である。その後、乾燥した生成物はか焼される。か焼された生成物は、使用に適したメッシュサイズに粉碎または形成されてよい。調製された触媒は、所望の比表面積を持つように調製できる。触媒は、触媒の物理的性質を改善するために、シリカ、シリカ含有材料、炭化ケイ素、アルミナなどの適切な担体上に担持されてよい。プロピレンまたはイソブチレンの触媒気相酸化によるアクロレインまたはメタクロレインの製造に使用するための触媒を製造する多くの方法が開示されてきた。

【0003】

特許文献1には、不飽和炭化水素の不飽和アルデヒドとニトリルへの転化のための触媒が開示されている。実施例18には、パラモリブデン酸アンモニウム、85質量%のリン酸および40%の $\text{SiO}_2$ を含有するコロイドシリカLUDOX ASを水に溶解させ、溶解硝酸塩の混合物を形成し、これを、攪拌され80に維持されている溶液中に注ぎ入れることにより調製された触媒が開示されている。沈殿物が形成され、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の30%水溶液を徐々に加えて、pH値を5.5にし、その後、pH値を5.5に調節しながら、4時間に亘り80での熱処理が行われる。

【0004】

特許文献2には、オレフィンを、不飽和アルデヒドに酸化するための、コバルト、モリブデン、ビスマスおよび鉄の酸化物の触媒が開示されている。実施例1において、硝酸コバルト水和物、硝酸鉄水和物および硝酸ビスマス水和物（硝酸ビスマスの溶解を促進させるために濃硝酸を用いた）を別々に水に溶解させ、3種類の硝酸塩溶液を混合し、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを水中に溶解させ、この硝酸塩溶液を、強烈に攪拌しながら、ヘプタモリブデン酸塩溶液にゆっくりと加えて、懸濁液を形成し、これを30分間に亘り室温でさらに攪拌した。水を蒸発させるために、この混合物を80に加熱した。

【0005】

特許文献3には、酸化により不飽和酸、ニトリルおよびアルデヒドを調製するための、アンチモン、錫、テルル、ヒ素、ビスマスまたはカドミウム、鉄またはコバルトおよびモリブデンまたはタングステンの酸化物の担持触媒が開示されている。実施例1, 3, 5および7において、触媒成分により形成された高粘度のスラリーの攪拌が、添加が完了するまで続けられ、温度を上昇させることにより水を除去して、高粘度のペーストが形成される。

【0006】

特許文献4には、モリブデン、ビスマスおよび鉄、ニッケルまたはコバルトの触媒が開示されている。シリカゾル内での加熱下で溶解したモリブデン酸アンモニウムおよびエチレンジアミン四酢酸、並びに硝酸-酸性化シリカゾル内での加熱下で溶解した硝酸鉄、硝酸ビスマスおよび硝酸カリウムの別個の溶液を形成し、これらの溶液を混合した。液体混合物を、攪拌しながら、加熱し濃縮して、スラリーを形成した。このスラリーを乾燥させ、加熱して、硝酸塩を分解した。

【0007】

従来技術には、メタクロレインの製造のための、モリブデン、ビスマス、鉄、セシウムおよび他の金属を含有する混合金属酸化物触媒を製造するための異なる方法が開示されている。攪拌が調節されて、ある期間に亘り反応スラリーがエージングまたは熟成される、特定の製造方法または添加順序の利点は開示されていない。

【特許文献1】米国特許第4388223号明細書

【特許文献2】米国特許第4166808号明細書

【特許文献3】米国特許第4151117号明細書

【特許文献4】米国特許第3984477号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明は、一般化学式：



ここで、Mは、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、ジルコニウムおよびニオブの内の1種類以上であり、M'は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、タリウム、マンガン、バリウム、クロム、セリウム、スズ、鉛、カドミウムおよび銅から選択される1種類以上であり、aは0.1から1.5の範囲にあり、bは0から9であり、cは0.2から5.0の範囲にあり、gは0.1から1.5の範囲にあり、mは0から9の範囲にあり、m'は0から9の範囲にあり、xは他の成分の価数により決定される、  
の触媒を製造する方法に関する。

10

#### 【0009】

触媒を製造する方法は、一般に、反応溶液中のモリブデン、ビスマス、鉄、セシウム、タングステン、MおよびM'の金属化合物を溶解させ、固体を沈殿させて、反応スラリーを形成し、液体を蒸発させて固体の触媒前駆体を形成し、これをか焼して、混合金属酸化物触媒を形成することにある。金属化合物は、塩（例えば、硝酸塩、ハロゲン化物、アンモニウム、有機酸、無機酸）、酸化物、水酸化物、炭酸塩、オキシハロゲン化物、硫酸塩および金属化合物が金属酸化物になるように高温下で酸素と交換する他の基であってよい。モリブデン化合物およびタングステン化合物はアンモニウム塩であり、ビスマス化合物、鉄化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、セシウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、タリウム化合物、マンガン化合物、バリウム化合物、クロム化合物、ホウ素化合物、硫黄化合物、ケイ素化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、セリウム化合物、テルル化合物、スズ化合物、バナジウム化合物、ジルコニウム化合物、鉛化合物、カドミウム化合物、銅化合物、およびニオブ化合物は硝酸塩、酸化物または酸であり、アンチモン化合物は酸化物であることが好ましい。

20

#### 【0010】

本発明の方法は、特定の攪拌による反応スラリーの特定の熟成またはエージング時間による触媒の合成である。

#### 【0011】

この合成により、メタクロレインへのイソブチレンの酸化の選択性および活性が改善された触媒が生成される。

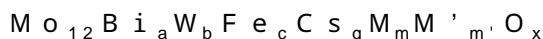
30

#### 【0012】

本発明は、プロピレンまたはイソブチレンなどのオレフィンの酸化により、アクロレインまたはメタクロレインなどの不飽和アルデヒドを生成するための触媒を製造する方法に関する。本発明の触媒の正確な化学構造は知られていない。しかしながら、この触媒は、酸化物の均質な混合物および/または全成分の複合酸化物であると考えられる。

#### 【0013】

本発明は、一般化学式：

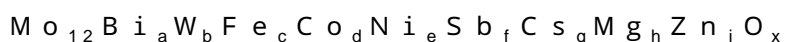


ここで、Mは、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、ケイ素、アルミニウム、チタン、テルル、バナジウム、ジルコニウムおよびニオブの内の1種類以上であり、M'は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、タリウム、マンガン、バリウム、クロム、セリウム、スズ、鉛、カドミウムおよび銅から選択される1種類以上であり、aは0.1から1.5の範囲にあり、bは0から9であり、cは0.2から5.0の範囲にあり、gは0.1から1.5の範囲にあり、mは0から9の範囲にあり、m'は0から9の範囲にあり、xは他の成分の価数により決定される、  
の混合金属酸化物触媒である。

40

#### 【0014】

この触媒のある実施の形態は、



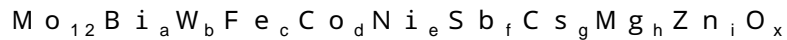
ここで、aは0.8から1.2であり、bは0から2であり、cは2から4であり、dは

50

0 から 4 であり、e は 3 から 6 であり、f は 0 から 2 . 0 であり、g は 0 . 2 から 0 . 8 であり、h は 0 から 1 . 5 であり、i は 0 から 2 . 0 である、  
のものである。

# 【 0 0 1 5 】

この触媒の別の実施の形態は、



ここで、a は 0 . 9 から 1 . 1 であり、b は 0 から 1 であり、c は 2 . 0 から 2 . 5 であり、d は 1 . 0 から 2 . 0 であり、e は 3 . 5 から 4 . 5 であり、f は 0 から 1 . 0 であり、g は 0 . 4 から 0 . 6 であり、h は 0 . 2 5 から 0 . 7 5 であり、i は 0 から 1 である、

のものである。

# 【 0 0 1 6 】

触媒を製造する方法は、一般に、前記金属化合物の溶液を形成し、40 から 100 または 60 から 95 の範囲の温度で固体を沈殿させて、スラリーを形成することにある。液体が蒸発せしめられて、触媒前駆体に残り、これをか焼して、混合金属酸化物触媒を形成する。金属化合物は、塩（例えば、硝酸塩、ハロゲン化物、アンモニウム、有機酸、無機酸）、酸化物、水酸化物、炭酸塩、オキシハロゲン化物、硫酸塩および金属化合物が金属酸化物になるように高温下で酸素と交換する他の基であってよい。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、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などの、アンモニウム塩であり、ピスマス、鉄、コバルト、ニッケル、セシウム、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、銅およびニオブの化合物は硝酸塩、酸化物または酸であり、アンチモン化合物は、酸化アンチモンまたは三酸化アンチモンなどの酸化物であることがより好ましい。ピスマス、鉄、セシウム、コバルト、ニッケル、マグネシウムおよび亜鉛の化合物について、それらは硝酸塩であることが好ましい。

# 【 0 0 1 7 】

本発明は、触媒の合成における特定のプロセス変数、特に、反応スラリーの攪拌および反応スラリーのエージングまたは熟成に依存する。反応溶液またはスラリーは、均一な色を得るために、成分の添加中または後に攪拌されるが、反応スラリーのエージングまたは熟成中に、攪拌がわずかしきまたは全く行われないことが好ましい。

# 【 0 0 1 8 】

特許請求の範囲に記載した発明の触媒を製造する例は、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などのモリブデンのアンモニウム塩、随意的に、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などのタングステンのアンモニウム塩の第 1 の溶液を形成し、酸中に溶解した硝酸ピスマスの第 2 の溶液を形成し、水中で硝酸鉄、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の第 3 の溶液を形成して、2 価金属硝酸塩溶液を形成することにある。硝酸ピスマス（第 2 の）溶液をモリブデン（第 1 の）溶液に加え、水不溶性金属成分の固体沈殿物が溶液中に形成される。金属硝酸塩の金属硝酸（第 3 の）溶液を加えて、反応スラリーを形成する。硝酸ピスマス（第 2 の）溶液および金属硝酸塩（第 3 の）溶液を組み合わせ、モリブデン（第 1 の）溶液と一緒に加えてもよい。硝酸ピスマス（第 2 の）溶液および金属硝酸塩（第 3 の）溶液を組み合わせ、モリブデン（第 1 の）溶液と一緒に加えてもよい。酸化アンチモンおよび硝酸セシウムは、固体として反応スラリーに加えてもよい。反応スラリーは、均一な色になるまで十分に攪拌される。以下の実施例に関して、磁気攪拌子を、約 500 ml の丸底フラスコ内で用い、約 350 rpm で回転させて、スラリーの底部辺りに渦を生じた。次いで、反応スラリーを、ほとんどまたは全く攪拌せずに、5 から 10 時間、好ましくは約 5 から 6 時間に亘りエージングさせた。スラリーの液体は、蒸発により除去して、固体沈殿物および水溶性成分から触媒前駆体を形成する。液体は、50 から 125 の

10

20

30

40

50

温度で蒸発させてもよい。触媒前駆体は、空気または不活性ガス中で、オープンまたは噴霧乾燥機内でさらに乾燥させてもよい。噴霧乾燥により、液体を除去させると同時に触媒前駆体を乾燥させても、または乾燥を別に行ってもよい。別々の乾燥の一例は、空気中でオープン内において2～5時間に亘り100～150の温度である。

#### 【0019】

触媒前駆体をか焼して、触媒を得る。触媒前駆体のか焼の目的の1つは、金属成分の酸化物を得ることである。触媒前駆体は、1～12時間に亘り200～600の温度でか焼してもよい。か焼は二段階で行ってもよく、第一段階は、1～5時間に亘り150～400の温度であり、第二段階は、4～8時間に亘り460～600の温度である。二段階か焼について、第一段階は、2時間に亘り290～310の温度であり、第二段階は、6時間に亘り460～500の温度であることが好ましく、第一段階から第二段階への昇温は、0.5から20/分、好ましくは5から10/分である。乾燥と脱室は第一段階で起こるであろう。あるいは、か焼は、最初の段階すなわち脱室の代わりに、周囲温度から、0.5から20/分、好ましくは5から10/分の温度上昇で、1～4時間に亘り450～500の温度で一段階で行われる。か焼は、高温オープンまたは窯内で行ってもよい。

#### 【0020】

本発明の混合金属酸化物触媒のX線回折パターンは、他のプロセスにより製造された触媒とは実質的に異なっていない。先の例の触媒組成物は、約9.6、14.2、23.0、26.7および28.0度で、CuK $\alpha$ 線を使用することにより測定された、2の回折角で回折ピークを有する特徴的なX線回折を有する。比較例の触媒のX線回折パターンは同じ回折ピークを示す。

#### 【0021】

触媒は、特定のサイズの触媒粒子を得るために、篩い分け、成形または当該技術分野に公知の他の手段により加工してもよい。所望の粒径および粒径分布は、反応器の設計（サイズ、形状、構成など）、プロセスに意図する圧力降下、およびプロセスフローに関連する。二段階か焼について、触媒は、第一段階のか焼後で、第二段階のか焼前に、篩い分けまたは成形してもよい。工業プロセスにおいて、触媒前駆体は、噴霧乾燥後であってか焼前に、篩い分けされ、成形されるであろう。

#### 【0022】

本発明の触媒は、非担持触媒または担持触媒として用いてもよい。非担持触媒の表面積は、0.1から150m<sup>2</sup>/g、好ましくは1から20m<sup>2</sup>/gである。担持されている場合、担体は、触媒の活性成分のいずれとも化学的に非反応性である不活性固体であるべきであり、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ことが好ましい。触媒は、初期湿り度、スラリー化反応および噴霧乾燥を含む、当該技術分野に公知の方法により、担体に付着される。触媒は、形状、サイズまたは粒子分布により制限されず、プロセスにおける反応容器に適するように形成してよい。例としては、粉末、顆粒、球体、円柱体、サドルなどが挙げられる。

#### 【0023】

触媒は、アクロレインやメタクロレインなどの不飽和アルデヒドを生成するための、プロピレンやイソブチレンなどのオレフィン、酸素、水および窒素などの不活性ガスを含む供給原料ガスの気相触媒酸化に用いられる。酸素は、純粋な形態で、または空気や酸素希釈ガス混合物などの酸素含有ガス中で供給されてもよい。希釈ガスは、窒素、プロセス条件下でガス状の炭化水素または二酸化炭素であってよい。反応温度は250～450が好ましく、370～410が最も好ましい。反応器は、固定床または流動床反応器であってよい。反応圧力は、ゲージ圧で0から100psi(690kPa)であってよい。空間速度は800から10,000/時であってよい。

#### 【実施例】

#### 【0024】

本発明を一般的に記載してきたが、以下の実施例は、本発明の特定の実施の形態として

、その実施と利点を実証するために与えられる。これらの実施例は、説明の目的で与えられ、明細書や特許請求の範囲をいかようにも制限することを意図するものではない。

【0025】

実施例 1

この実験において、試薬溶液の混合中に攪拌をせず、6時間の熟成期間中にも攪拌をしなかった。3つの別個の試薬溶液を調製した。第1の試薬溶液において、43.572 gのモリブデン酸アンモニウムおよび1.655 gのタングステン酸アンモニウムを87 gの水に溶解させ、攪拌して、約95 で試薬を完全に溶解させた。第2の溶液において、9.978 gの硝酸ピスマスを1.850 gの濃硝酸および9.312 gの水の溶液中に溶解させた。第3の溶液において、19.941 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、23.925 gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、12.033 gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.638 gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および3.243 gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を85.3 gの水中に溶解させた。

10

【0026】

硝酸ピスマス(第2の)溶液および混合金属硝酸塩(第3の)溶液を組み合わせ、約27分間に亘り約95 でモリブデン酸アンモニウム(第1の)溶液に加えて、スラリーを形成した。このスラリーは、硝酸ピスマス溶液および金属硝酸塩溶液の添加中に攪拌しなかった。

【0027】

金属硝酸塩の添加後、2.42 gの $\text{CsNO}_3$ および2.114 gの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を全て同時に上記スラリーに攪拌せずに加えた。

20

【0028】

スラリーを約95 で6時間に亘り熟成させた。熟成後、約60 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを100 で一晩乾燥させた。乾燥したケーキを3~5 mmの粒子にサイズ分けし、毎分約5リットルの空気流により、10 /分の昇温速度で2時間に亘り485 でか焼した。触媒を、反応器テストのために、-20+30メッシュにサイズ分けした。

【0029】

実施例 2

この実験において、試薬添加中の攪拌は最小にし、6時間の熟成期間中は攪拌をしなかった。3つの別個の試薬溶液を調製した。第1の試薬溶液において、43.587 gのモリブデン酸アンモニウムおよび1.65 gのタングステン酸アンモニウムを87 gの水に溶解させ、攪拌して、試薬を完全に溶解させた。第2の溶液において、9.972 gの硝酸ピスマスを1.859 gの濃硝酸および9.34 gの水の溶液中に溶解させた。第3の溶液において、19.94 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、23.924 gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、12.031 gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.638 gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および3.238 gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を85.3 gの水中に溶解させた。

30

【0030】

硝酸ピスマス(第2の)溶液および混合金属硝酸塩(第3の)溶液を組み合わせ、約30分間に亘り約95 でモリブデン酸アンモニウム(第1の)溶液に加えて、スラリーを形成した。このスラリーは、最初の20分間の添加中は、350 rpmまでで、500 mlのフラスコ内で磁気攪拌子を用いて攪拌し、金属硝酸塩の添加の最後の10分間は攪拌しなかった。

40

【0031】

金属硝酸塩を添加した1時間後、2.42 gの $\text{CsNO}_3$ および2.116 gの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を全て同時に上記スラリーに加え、約350 rpmまでで磁気攪拌子を用いて1分間攪拌した。

【0032】

スラリーを約95 で6時間に亘り攪拌せずに熟成させた。熟成後、約50~75 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを120 で3時間に亘り乾燥させた。乾燥したケーキを3~5 mmの粒子にサイズ分けし、毎分約5リットルの空気流によ

50

り、10 /分の昇温速度で2時間に亘り485 でか焼した。触媒を、反応器テストのために、-20+30メッシュにサイズ分けした。

【0033】

#### 実施例3

この実験において、金属硝酸塩の添加中は比較的わずかしき攪拌せず、6時間の熟成期間中は攪拌をしなかったことを除いて、実施例2と同様である。3つの別個の試薬溶液を調製した。第1の試薬溶液において、43.578gのモリブデン酸アンモニウムおよび1.65gのタングステン酸アンモニウムを約87gの水に溶解させ、攪拌して、試薬を完全に溶解させた。第2の溶液において、9.968gの硝酸ビスマス<sub>2</sub>を1.83gの濃硝酸および9.3gの水の溶液中に溶解させた。第3の溶液において、19.942gのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、23.912gのNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、12.036gのCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、2.637gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、および3.237gのZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を85.8gの水中に溶解させた。

【0034】

硝酸ビスマス<sub>2</sub>(第2の)溶液および混合金属硝酸塩(第3の)溶液を組み合わせ、約50分間に亘り約95 でモリブデン酸アンモニウム(第1の)溶液に加えて、スラリーを形成した。このスラリーは、金属硝酸塩の添加中に周期的に攪拌した。

【0035】

金属硝酸塩の添加後、2.412gのCsNO<sub>3</sub>および2.119gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を3.5分間に亘り全て同時に上記スラリーに加え、均一な色のスラリーが得られるまで、数分間に亘り手短に攪拌した。

【0036】

スラリーを約95 で6時間に亘り攪拌せずに熟成させた。熟成後、約50 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを120 で2時間に亘り乾燥させた。乾燥させたケーキを3~5mmの粒子にサイズ分けし、毎分約5リットルの空気流と10 /分の昇温速度により、2時間に亘り486 でか焼した。触媒を、反応器テストのために、-20+30メッシュにサイズ分けした。

【0037】

#### 比較例1

この実験において、試薬の添加中に激しく攪拌し、2時間の熟成期間中も激しく攪拌した。3つの別個の試薬溶液を調製した。第1の試薬溶液において、43.575gのモリブデン酸アンモニウムおよび1.658gのタングステン酸アンモニウムを87gの水に溶解させ、攪拌して、試薬を完全に溶解させた。第2の溶液において、9.975gの硝酸ビスマス<sub>2</sub>を1.835gの濃硝酸および9.350gの水の溶液中に溶解させた。第3の溶液において、19.94gのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、23.929gのNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、12.036gのCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、2.637gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、および3.238gのZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を85.3gの水中に溶解させた。

【0038】

硝酸ビスマス<sub>2</sub>(第2の)溶液および混合金属硝酸塩(第3の)溶液を組み合わせ、約30分間に亘り約95 でモリブデン酸アンモニウム(第1の)溶液に加えて、スラリーを形成した。500mlフラスコ中の磁気攪拌子で、金属硝酸塩溶液の添加中に350~450rpmで攪拌した。

【0039】

金属硝酸塩の添加後、2.42gのCsNO<sub>3</sub>および2.119gのSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を全て同時に上記スラリーに加え、350~450rpmで磁気攪拌子を用いて攪拌した。

【0040】

スラリーを約95 で2時間に亘り攪拌しながら熟成させた。熟成後、約50 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを120 で3時間に亘り乾燥させた。乾燥したケーキを3~5mmの粒子にサイズ分けし、毎分約5リットルの空気流と10 /分の昇温速度により、2時間に亘り485 でか焼した。触媒を、反応器テストのため

10

20

30

40

50



に、- 20 + 30 メッシュにサイズ分けした。

【0041】

比較例 2

この実験において、試薬の添加中に激しく攪拌し、10 時間の熟成期間中も激しく攪拌した。3 つの別個の試薬溶液を調製した。第 1 の試薬溶液において、43.575 g のモリブデン酸アンモニウムおよび 1.658 g のタングステン酸アンモニウムを 87 g の水に溶解させ、攪拌して、試薬を完全に溶解させた。第 2 の溶液において、9.975 g の硝酸ビスマス（第 2 の）溶液および 9.350 g の水の溶液中に溶解させた。第 3 の溶液において、19.94 g の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、23.929 g の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、12.036 g の  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.637 g の  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および 3.238 g の  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  を 85.3 g の水中に溶解させた。

10

【0042】

硝酸ビスマス（第 2 の）溶液および混合金属硝酸塩（第 3 の）溶液を組み合わせ、約 30 分間に亘り約 95 でモリブデン酸アンモニウム（第 1 の）溶液に加えて、スラリーを形成した。500 ml フラスコ中の磁気攪拌子で、金属硝酸塩溶液の添加中に 350 ~ 450 rpm で攪拌した。

【0043】

金属硝酸塩の添加後、2.42 g の  $\text{CsNO}_3$  および 2.119 g の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を全て同時に上記スラリーに加え、350 ~ 450 rpm で磁気攪拌子を用いて攪拌した。

【0044】

20

スラリーを約 95 で 10 時間に亘り攪拌しながら熟成させた。熟成後、約 50 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを 120 で 3 時間に亘り乾燥させた。乾燥したケーキを 3 ~ 5 mm の粒子にサイズ分けし、毎分約 5 リットルの空気流と 10 / 分の昇温速度により、2 時間に亘り 485 で焼した。触媒を、反応器テストのために、- 20 + 30 メッシュにサイズ分けした。

【0045】

比較例 3

この実験において、試薬の添加中に中程度に攪拌し、6 時間の熟成期間中も中程度に攪拌した。3 つの別個の試薬溶液を調製した。第 1 の試薬溶液において、43.572 g のモリブデン酸アンモニウムおよび 1.653 g のタングステン酸アンモニウムを約 87 g の水に溶解させ、攪拌して、試薬を完全に溶解させた。第 2 の溶液において、9.978 g の硝酸ビスマス（第 2 の）溶液および 9.304 g の水の溶液中に溶解させた。第 3 の溶液において、19.942 g の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、23.926 g の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、12.029 g の  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.639 g の  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および 3.239 g の  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  を約 85 g の水中に溶解させた。

30

【0046】

硝酸ビスマス（第 2 の）溶液および混合金属硝酸塩（第 3 の）溶液を組み合わせ、約 50 分間に亘り約 95 でモリブデン酸アンモニウム（第 1 の）溶液に加えて、スラリーを形成した。このスラリーを、500 ml フラスコ中の磁気攪拌子を用いて、金属硝酸塩の添加中に約 350 rpm で攪拌した。

40

【0047】

金属硝酸塩の添加後、2.413 g の  $\text{CsNO}_3$  および 2.118 g の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を、連続的に攪拌しながら、約 3 分間に亘り全て上記スラリーに加えた。

【0048】

スラリーを約 95 で 6 時間に亘り攪拌しながら熟成させた。熟成後、約 50 で水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを 120 で 2 時間に亘り乾燥させた。乾燥させたケーキを 3 ~ 5 mm の粒子にサイズ分けし、毎分約 5 リットルの空気流と 10 / 分の昇温速度により、2 時間に亘り 486 で焼した。触媒を、反応器テストのために、- 20 + 30 メッシュにサイズ分けした。

【0049】

50

## 比較例 4

この実験において、試薬の添加中に激しく攪拌し、5時間の熟成期間中も激しく攪拌した。3つの別個の試薬溶液を調製した。第1の試薬溶液は、43.575 gのモリブデン酸アンモニウムおよび1.658 gのタングステン酸アンモニウムの87 gの水中への溶解、試薬を完全に溶解させるための攪拌を伴った。第2の溶液において、9.975 gの硝酸ビスマス（ $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ）を1.835 gの濃硝酸および9.350 gの水の溶液中に溶解させた。19.94 gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、23.929 gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、12.036 gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.637 gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、および3.238 gの $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の第3の溶液を85.3 gの水中に溶解させた。

## 【0050】

硝酸ビスマス（第2の）溶液および混合金属硝酸塩（第3の）溶液を組み合わせ、約30分間に亘り約95 rpmでモリブデン酸アンモニウム（第1の）溶液に加えて、スラリーを形成した。500 ml フラスコ中の磁気攪拌子で、金属硝酸塩の添加中に350 ~ 450 rpmで攪拌した。

## 【0051】

金属硝酸塩の添加後、2.42 gの $\text{CsNO}_3$ および2.119 gの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を全て同時に上記スラリーに加え、磁気攪拌子を用いて350 ~ 450 rpmで攪拌した。

## 【0052】

スラリーを約95 rpmで5時間に亘り攪拌しながら熟成させた。熟成後、約50 rpmで水を蒸発させて、ペーストを生成した。このペーストを120 rpmで3時間に亘り乾燥させた。乾燥したケーキを3 ~ 5 mmの粒子にサイズ分けし、毎分約5リットルの空気流と10 / 分の昇温速度により、2時間に亘り485 rpmで焼した。触媒を、反応器テストのために、-20 + 30 メッシュにサイズ分けした。

## 【0053】

先の実施例と比較例からの触媒の各々について、1.5 ccの触媒を石英片と混合して、総体積を5 ccにし、これを0.25 インチ（約6.35 mm）の内径を持つ順流反応器中に配置した。約3.6 %のイソブチレン、8.6 %の酸素、28 %の水および残りの量の窒素からなるガスを、反応器内の触媒床に通過させた。体積流量は約50 ~ 250 sccmであった。反応器の内部温度および圧力は、380 °C およびゲージ圧で約0 psi（0 Pa）に維持した。ガス空間速度は約2500 / 時であった。イソブチレン、メタクロレインおよび他の副生成物の濃度は、ガスクロマトグラフィーによりオンライン分析から決定した。

## 【0054】

触媒活性は、250 sccmの流量で1.5 ccの触媒が、98 %の転化率およびメタクロレインに対する88 %の選択率を与える基準に対して、表に報告されている。比較例2に示されたこの基準が、1.0の相対活性およびゼロの相対選択率を有するものと定義されている。ある触媒が基準触媒よりも30 %高い活性を示した場合、この触媒は、1.3の相対選択率を有するであろう。ある触媒が同じ転化率で基準触媒よりも1.0 %高い選択率を示した場合、この触媒は1.0の相対選択率を有するであろう。

10

20

30

【表 1】

表

	相対活性	相対選択率
実施例 1	<b>0.94</b>	<b>1</b>
実施例 2	<b>1.64</b>	<b>2</b>
実施例 3	<b>1.80</b>	<b>2</b>
比較例 1	<b>0.66</b>	<b>&lt; 0</b>
比較例 2	<b>1.00</b>	<b>0</b>
比較例 3	<b>1.28</b>	<b>0</b>
比較例 4	<b>0.95</b>	<b>0</b>

10

## 【 0 0 5 5 】

先のデータから分かるように、混合金属酸化物触媒の合成中にプロセス変数を制御することにより、メタクロレインへのイソブチレン酸化の選択率および活性の触媒性能が改善される。特に、ほとんどまたはわずかしき攪拌しない反応スラリーのエージングまたは熟成の時間（実施例 1 ～ 3）は、攪拌を伴う短時間のエージングまたは熟成（比較例 1）、攪拌を伴う長時間のエージングまたは熟成（比較例 2）、または攪拌を伴うほぼ同じ時間のエージングまたは熟成（比較例 3 および 4）と比較したときに、メタクロレインのイソブチレン酸化の選択率および活性の触媒性能が改善される。その上、反応スラリーを形成しながら攪拌すると（実施例 2 および 3）、反応スラリーを形成しながら攪拌しないもの（実施例 1）と比較すると、メタクロレインへのイソブチレン酸化の選択率および活性の触媒性能が改善される。

20

## 【 0 0 5 6 】

上記の教示に鑑みて、本発明の様々な改変と変更が可能であるのが明らかである。したがって、本発明は、ここに特別に記載したもの以外に実施されるであろうことは、添付の特許請求の範囲内であるのが理解されよう。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 マクガフィー, アンジェラ アール  
アメリカ合衆国 テキサス州 77479-6058 シュガー ランド サイプレス ヴィレッ  
ジ ドライヴ 6618

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開2004-298873(JP, A)  
特開平08-309192(JP, A)  
特開2000-202294(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74