



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0140472
(43) 공개일자 2023년10월06일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/35 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) B01J 23/88 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 8/00 (2018.01)
C07C 47/22 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 45/35 (2013.01)
B01J 23/78 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0033376
(22) 출원일자 2023년03월14일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2022-047929 2022년03월24일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
시게모리 케이스케
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 나이
히라오카 료타
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
이철</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법

(57) 요약

(과제) 본 발명은, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 기상 접촉 산화 방법으로서, 원료 전환율이 높은 영역에 있어서도 목적 생성물의 수율이 높은 제조 방법을 제안하는 것이다.

(해결 수단) 고정상(床) 다관형 반응기를 이용하여, 반응관의 가스 흐름 방향에 대하여 n분할(n은 2 이상)하여 형성되는 복수의 촉매층을 형성하는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법으로서,

원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A2)의 비 (A1/A2)가 1.10~2.0인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

B01J 23/80 (2013.01)

B01J 23/88 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 8/001 (2013.01)

C07C 47/22 (2013.01)

C07C 51/252 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고정상(床) 다관형 반응기를 이용하여, 반응관의 가스 흐름 방향에 대하여 n분할(n은 2 이상)하여 형성되는 복수의 촉매층을 형성하는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법으로서,

원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A2)의 비 (A1/A2)가 1.10~2.0인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 2

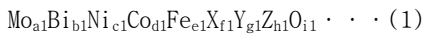
제1항에 있어서,

원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 평균 촉매 입경 (R1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 평균 촉매 입경 (R2)의 비 (R1/R2)가 0.45~0.95인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

하기식 (1)로 나타나는 조성을 갖는 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.



(식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하고, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, $0 < b1 \leq 7.0$, $0 \leq c1 \leq 10.0$, $0 \leq d1 \leq 10.0$, $0 < e1 < 5.0$, $0 \leq f1 \leq 2.0$, $0 \leq g1 \leq 3.0$, $0 \leq h1 \leq 5.0$ 및 i1=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값임)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 평균 입경이 2.0mm 이상 4.0mm 이하인 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기식 (1)에 있어서, $0 < e1 \leq 1.7$ 인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기식 (1)에 있어서, $1.7 < b1 \leq 7.0$ 인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기식 (1)에 있어서, $1.0 \leq c1 \leq 10.0$ 인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기식 (1)에 있어서, Y가 세슘이고, 또한 $0.16 \leq g1 \leq 3.0$ 인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 A1이 $0.30g/cm^3$ 이상 $1.0g/cm^3$ 이하인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

불활성 담체에 담지되고, 담지율이 40%를 초과하는 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

원료 전환율이 99.0% 이상인, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 12

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 R1이 2.0mm 이상 4.49mm 이하인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

전체 충전 길이에 대한 제1층째의 촉매의 충전 길이 비율(x_1)이 10% 이상 90% 이하인 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 불포화 알데히드, 또는 불포화 카본산을 산화적으로 제조할 때에, 원료 전환율이 높은 영역에 있어서도 안정적으로 고수율인 제조를 가능하게 하는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 방법은 산업적으로 널리 실시되고 있다. 그리고, 당해 제조 방법에 관하여, 그의 수율을 향상하는 수단에 대해서 많은 보고가 이루어지고 있다(예를 들면 특허문헌 1, 2 등).

[0003] 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 대대한 영향을 준다. 또한, 낮은 수율로 운전을 계속함으로써 부생성물을 대량으로 생성하기 때문에 정제 공정에 큰 부하를 주고, 정제 공정에 걸리는 시간 및 운전 비용이 올라가는 문제가 발생한다. 나아가서는 부생성물의 종류에 따라서는, 그들은 촉매 표면이나 촉매 부근의 가스 유로에 퇴적하는 경우도 있다. 이들은 촉매 표면의 필요한 반응 활성점을 피복해 버림으로써 촉매의 활성을 저하시키기 때문에, 강제적으로 활성

을 올릴 필요가 생겨 반응속 온도를 올릴 수밖에 없다. 그러면, 촉매가 열적 스트레스를 받게 되어, 수명의 저하나 더 한층의 선택물의 저하를 일으키고, 수율의 저하를 초래하게도 된다. 또한, 계(系) 내에 퇴적한 부생성물에 의해 계 내 압력의 상승을 일으키는 것으로도 선택물이 저하하여, 수율 저하로 연결되는 경우도 고려되고, 최악의 경우는 내부 압력의 급상승에 의해 온도 이상(異常)을 초래하여 반응이 폭주하는 경우도 고려된다. 그렇게 되면 장기에 걸쳐 운전을 정지하여, 계 내 청소나 촉매 교환이 필요해지는 경우도 상정된다.

[0004] 또한, 특허문헌 3에는 담지 촉매로 성형할 때에 사용하는 담체의 조성 및 성형 후의 촉매 입자 지름을 제어함으로써 수율을 향상하는 수단이 보고되어 있고, 이러한 촉매 형상에 특징을 갖는 촉매는, 그들을 사용하는 방법도 중요한 것을 알 수 있다. 특히, 일반적으로 보아 촉매 입경이 작은 촉매를 사용하는 경우, 공간 속도가 크면 계 내 압력의 상승을 일으켜 선택물이 저하하여, 수율 저하로 연결된다. 그 때문에, 촉매의 성능을 최대한 발휘할 수 있는 촉매의 충전 방법의 더 한층의 개발이 필요한 것을 알 수 있다.

[0005] 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등의 부분 산화 반응에 의해 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조에 있어서, 촉매층에 있어서의 국부적인 이상 고온부(핫 스팟)도 큰 문제 중 하나라고 생각되고 있고, 핫 스팟에서의 축열을 억제하여, 수율의 향상이나 촉매 수명의 연장을 도모하는 제조 방법에 있어서는 많은 보고가 이루어지고 있다. 이러한 핫 스팟의 발생 혹은 핫 스팟부에 있어서의 축열을 회피하기 위해서는, 낮은 생산성을 감수하거나, 반응관 지름을 작게 하는 등의 대책이 취해지지만, 이들은 경제적으로 불리한 방법이라고 말할 수 밖에 없다. 그래서 상기 핫 스팟에 기인하는 반응 조작 상의 위험을 회피하고 또한 상기 공업적 제조에 있어서의 경제성을 확보하기 위해, 여러 가지 검토가 행해져 보고되어 있다. 예를 들면 핫 스팟부의 촉매를 불활성인 물질로 희석하는 방법(특허문헌 4)이나, 핫 스팟부에 해당하는 촉매의 활성 성분 담지량을 적게 하는 방법(특허문헌 5) 등이 제안되어 있다. 이들은 공통적으로 핫 스팟이 발생하기 쉬운 반응관 입구측의 촉매 활성 성분량을 줄임으로써, 핫 스팟의 발생을 회피하고 있다. 그러나, 이들 방법은 반응 전환율이 높은 반응관 입구측의 촉매 활성 성분량이 적어지기 때문에 촉매의 부하가 증대하여, 사용하는 촉매의 형태나 반응 조건에 따라서는 수율의 향상 효과나 촉매 수명의 연장 효과가 얻어지지 않는 경우도 있다. 그 때문에, 반응관 입구측의 촉매 활성 성분량을 줄임으로써, 핫 스팟의 생성을 억제하는 수단은 수율의 향상이나 촉매 수명의 연장에 충분한 방법이라고는 말하기 어렵고, 촉매 활성 성분량을 줄이는 일 없이, 가능하면 늘리면서 수율의 향상 효과나 촉매 수명의 연장을 실현할 수 있는 촉매 및 제조 방법의 개발이 요망되고 있다.

[0006] 다른 한편, 특히 이소부틸렌이나 t-부틸알코올을 원료로 하여 기상 접촉 산화 반응하는 경우에 관해서는, 주생성물인 메타크롤레인 외에, 말레인산이나 테레프탈산 등의 비교적 고비점의 화합물이 부생하고, 동시에 중합물이나 타르상(狀) 물질이 반응 생성 가스 중에 포함되어 간다는 특유의 과제를 내포하고 있다. 이러한 물질을 포함하는 반응 생성 가스를 그대로 후단 반응에 제공하면, 이들 물질은 배관 안이나 후단 촉매 충전층에서의 폐색을 일으키고, 압력 손실의 증대나, 촉매 활성의 저하, 메타크릴산으로의 선택물의 저하 등의 원인이 된다. 또한, 폐색을 제거하기 위해 공업 생산을 정지하지 않으면 안 되게 되어, 다대한 생산 저하를 일으켜 버린다. 이러한 트러블은, 메타크릴산의 생산성을 높이기 위해 이소부틸렌 및/또는 t-부틸알코올의 공급량을 늘리거나, 이소부틸렌 및/또는 t-부틸알코올 농도를 올리거나 하면 많이 발생한다.

[0007] 이러한 트러블을 방지하기 위해 일반적으로 채용되는 대처 방법으로서, 정기적으로 반응을 정지하고, 후단 촉매의 가스 입구측에 촉매층에서의 폐색이나 촉매의 활성 저하를 방지하기 위해 충전한 불활성 물질을 빼내어 교체하거나, 혹은 전단 반응 생성 가스로부터 메타크롤레인을 일단 분리하고, 다시 이 분리 메타크롤레인을 후단 반응에 공급함으로써 산화 반응의 최적화 프로세스를 채용하거나, 나아가서는 원료 가스 농도를 필요 이상으로 희석하여, 부생성물 농도를 내리고 반응을 행하는 방법이 제안되어 있다. 특허문헌 6에는 전단 및 후단의 반응의 중간부에서의 배관 등의 폐색 방지를 위해, 그 부분을 무수 말레인산의 비점 이상의 온도로 보온하는 방법, 가스선(線) 속도를 매우 크게 취하도록 공리하는 방법, 특허문헌 7에는, 후단 반응에 이용되는 촉매의 형상을 특정하여 촉매 간의 공극률을 올려 전단 반응기로부터의 고형물의 폐색을 누르는 방법 등이 제안되어 있다. 그러나, 이들 방법도 또한, 공업적 방법으로서 충분히 만족할 수 있는 것이 아니고, 원인이 되는 부생성물의 생성량을 줄이기 위해서도 더 한층의 수율의 향상을 실현할 수 있는 촉매 및 제조 방법의 개발이 요망되고 있다.

[0008] 이소부틸렌이나 t-부틸알코올을 원료로 한 2단계의 기상 접촉 산화 반응에 의해 메타크롤레인, 메타크릴산을 순서대로 제조하고, 또한 메타크릴산으로부터 에스테르화 반응에 의해 메타크릴산 메틸을 제조하는 프로세스는 직산법(直酸法)이라고 불리우고 있고, 다른 메타크릴산 메틸 제조 프로세스와 비교하여 안전하고 또한 환경 부하가 적고, 반응열을 유효하게 활용할 수 있고 촉매 가격도 억제되는 점에서, 경쟁력이 높은 프로세스라고 기대된다. 이 직산법의 1단계 반응, 즉 이소부틸렌이나 t-부틸알코올로부터 메타크롤레인을 제조하는 반응에 있어서는, 미반응의 이소부틸렌이 계속되는 후단의 2단계 반응에 있어서 피독 물질이 되기 때문에, 원료 전화율을 올

려 가능한 한 미반응 이소부틸렌을 적게 할 필요가 있다. 원료 전화율을 올리려면 반응속 온도를 상승시켜 이소부틸렌 전화율을 상승시키지만, 비특허문헌 1에 거론되는 바와 같이 일반적으로 높은 이소부틸렌 전화율 영역에서는 급격하게 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산 수율 또는 선택률이 저하하는 것을 알고 있다. 즉, 높은 이소부틸렌 전화율 영역에 있어서도 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산의 수율이 높은 제조 방법의 개발이 요망되고 있다.

- [0009] 이상 정리하면,
- [0010] i) 핫 스팟의 발생을 회피하여, 수율의 향상을 도모하는 것
- [0011] ii) 촉매 활성 성분량을 늘려, 촉매 수명을 연장시키는 것
- [0012] iii) 이소부틸렌이나 t-부틸알코올을 원료로 하여 기상 접촉 산화 반응하는 경우에 관해서는, 높은 이소부틸렌 전화율 영역에 있어서도 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산의 수율을 높게 유지할 수 있는 것
- [0013] 을 달성할 필요가 있어, 다대한 기술 혁신이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 국제공개 2016/136882호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2017-024009호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2020-171906호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 소47-010614호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 평10-168003호
- (특허문헌 0006) 일본공개특허공보 소50-126605호
- (특허문헌 0007) 일본공개특허공보 소61-221149호

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) Journal of Catalysis 236호 282-291 (2005)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 기상 접촉 산화 방법으로서, 원료 전화율이 높은 영역에 있어서도 목적 생성물의 수율이 높은 제조 방법을 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자는, 이러한 실상하 예의 연구한 결과, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0018] 즉, 본 발명은, 이하 1)~13)에 관한 것이다.
- [0019] 1)
- [0020] 고정상(床) 다관형 반응기를 이용하여, 반응관의 가스 흐름 방향에 대하여 n분할(n은 2 이상)하여 형성되는 복수의 촉매층을 형성하는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법으로서,
- [0021] 원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반(半分)까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 촉매 활성 성분 밀도 (A2)의 비 (A1/A2)가 1.10~2.0인 불포화 알데히드 및/또는

불포화 카본산의 제조 방법.

- [0022] 2)
- [0023] 원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 평균 촉매 입경 (R1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 평균 촉매 입경 (R2)의 비 (R1/R2)가 0.45~0.95인 상기 1)에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0024] 3)
- [0025] 하기식 (1)로 나타나는 조성을 갖는 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 상기 1) 또는 2)에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0026] $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1} \cdots (1)$
- [0027] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하고, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, $0 < b1 \leq 7.0$, $0 \leq c1 \leq 10.0$, $0 \leq d1 \leq 10.0$, $0 < e1 < 5.0$, $0 \leq f1 \leq 2.0$, $0 \leq g1 \leq 3.0$, $0 \leq h1 \leq 5.0$ 및 i1=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다)
- [0028] 4)
- [0029] 촉매 평균 입경이 2.0mm 이상 4.0mm 이하인 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 상기 1) 내지 3)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0030] 5)
- [0031] 상기식 (1)에 있어서, $0 < e1 \leq 1.7$ 인 상기 3) 또는 4)에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0032] 6)
- [0033] 상기식 (1)에 있어서, $1.7 < b1 \leq 7.0$ 인 상기 3) 내지 5)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0034] 7)
- [0035] 상기식 (1)에 있어서, $1.0 \leq c1 \leq 10.0$ 인 상기 3) 내지 6)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0036] 8)
- [0037] 상기식 (1)에 있어서, Y가 세슘이고, 또한 $0.16 \leq g1 \leq 3.0$ 인 상기 3) 내지 7)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0038] 9)
- [0039] 상기 A1이 $0.30g/cm^3$ 이상 $1.0g/cm^3$ 이하인 상기 1) 내지 8)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0040] 10)
- [0041] 불활성 담체에 담지되고, 담지율이 40%를 초과하는 촉매를 반응관의 제1층째의 촉매로서 사용하는 상기 1) 내지 9)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0042] 11)
- [0043] 원료 전화율이 99.0% 이상인, 상기 1) 내지 10)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.
- [0044] 12)

[0045] 상기 R1이 2.0mm 이상 4.49mm 이하인 상기 2) 내지 11)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

[0046] 13)

[0047] 전체 충전 길이에 대한 제1층째의 촉매의 충전 길이 비율(x_1)이 10% 이상 90% 이하인 상기 1) 내지 12)의 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 제조 방법은 기상 접촉 산화 반응에 있어서의 수율 향상에 매우 유효하고, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 경우에 유용하다.

[0049] 특히 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드를 제조하는 경우, 그 중에서도 이소부틸렌의 기상 접촉 산화에 의해 메타크롤레인을 얻는 반응에 유효하게 이용된다. 이소부틸렌의 기상 접촉 산화 반응에 본 발명의 제조 방법을 사용하면, 원료 전화율이 높은 영역에 있어서의 수율 향상에도 기여한다. 이는, 후단 반응에 있어서 이소부틸렌이 피독 물질이 되는 직산법에 있어서는 특히 유효한 특징이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0051] [촉매층]

[0052] 본 발명의 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법(이하 간단히 제조 방법이라고도 함)은, 고정상 다관형 반응기 중의 반응관에, 복수의 촉매층을 형성하는 형태로 충전하는 제조 방법이다. 본 명세서에서는, 이 상태를, 촉매층을 n분할한다고 표현하고, n은 2 이상을 나타낸다. 즉 n층의 촉매층을 반응관 중에 구성하는 것을 의미한다.

[0053] n으로서는, 2 이상의 층이면 특별히 제한은 없고, 설비의 상황이나 촉매의 선택을 고려하여 10층 정도를 기준으로 하여, 적절히 설정할 수 있지만, 2층 또는 3층으로 하는 경우가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2층으로 하는 경우이다. 또한 각 층에 있어서의 촉매는, 이하 설명하는 촉매 활성 성분의 종류, 촉매 활성 성분 밀도, 평균 촉매 입경, 불활성 담체에 의한 회석물의 어느 하나 이상의 점에 있어서, 상호 상이한 것이지만, 3층 이상의 경우에 있어서는, 인접하지 않는 층에서 동일한 촉매가 이용되는 태양을 제외한 것은 아니다.

[0054] 또한 본 명세서에 있어서, 촉매층은 원료 가스 입구부로부터 1층으로 하고, 원료 가스 출구부측을 n층으로서 정의한다.

[0055] [촉매 활성 성분 밀도 비율 ($A1/A2$)]

[0056] 본 발명의 제조 방법은, 원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 촉매 활성 성분 밀도 ($A1$)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 촉매 활성 성분 밀도 ($A2$)의 비 ($A1/A2$)가 1.1~2.0이 되도록 충전하는 방법이다.

[0057] 또한 본 명세서에 있어서 「~」은 전후의 수치를 포함하는 것으로 한다.

[0058] 또한, 본 발명에 있어서, 반응관 장척(長尺) 방향으로 촉매의 입구부에서 촉매의 출구부까지의 전체 충전 길이를 이분(二分)했을 때, 촉매층수에 상관없이, 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 충전 길이 영역을 입구측, 또한 전체 충전 길이의 절반에서 출구부까지의 충전 길이 영역을 출구측, 이라고 호칭한다. 또한, 전체 충전 길이란 충전된 촉매의 최상단에서 최하단까지의 길이이고, 반응관 입구측에 충전하는 여열(余熱) 등을 목적으로 한 입구 이너트(불활성 담체)층이나, 반응관 출구측에 충전하는 방열 등을 목적으로 한 출구 이너트층은 포함시키지 않는 것으로 한다.

[0059] <충전 길이 비율 x_m, y_m, z_m >

[0060] $A1$ 및 $A2$ 를 정의하기 위해, 우선 전체 충전 길이에 있어서의 m층째의 촉매층의 충전 길이 비율을 x_m , 입구측의 충전 길이에 있어서의 m층째의 촉매층의 충전 길이 비율을 y_m , 출구측의 충전 길이에 있어서의 m층째의 촉매층의 충전 길이 비율을 z_m 이라고 정의한다. 여기에서 충전 길이 비율이란 대응하는 충전 부분에 대하여, 각 촉매층이

차지하는 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 예를 들면, 전체 충전 길이가 200cm인 2층 충전에 있어서, 1층째의 길이가 100cm, 2층째의 길이가 100cm이면, x_1 은 50%이고, x_2 는 50%이고, y_1 은 100%이고, y_2 는 0%이고, z_1 은 0%이고, z_2 는 100%이다. 또한 전체 충전 길이가 200cm인 2층 충전에 있어서, 1층째가 50cm, 2층째가 150cm이면, x_1 은 25%이고, x_2 는 75%이고, y_1 은 50%, y_2 는 50%, z_1 은 0%, z_2 는 100%이다.

[0061] 이를 일반화하여 정의하면, y_m, z_m 은 다음과 같이 표현된다.

$$(i) \sum_{i=1}^m 2x_i \geq 100 \text{ 일 때}$$

$$y_m = 100 - \sum_{i=1}^{m-1} 2x_i \cdots (I)$$

단, $y_m < 0$ 일 때, $y_m = 0$ 으로 한다.

$$(ii) \sum_{i=1}^m 2x_i < 100 \text{ 일 때}$$

$$y_m = 2x_m \cdots (II)$$

$$(iii) \sum_{i=1}^{m-1} 2x_i < 100 \text{ 일 때}$$

$$z_m = -100 + \sum_{i=1}^m 2x_i \cdots (III)$$

단, $z_m < 0$ 일 때, $z_m = 0$ 으로 한다.

$$(iv) \sum_{i=1}^{m-1} 2x_i \geq 100 \text{ 일 때}$$

$$z_m = 2x_m \cdots (IV)$$

[0062]

[0063] x_1 의 범위로서, 더욱 바람직한 범위의 상한은, 순서대로 90, 80, 70, 60, 50, 40, 37, 35, 34, 33.5, 33.3이고, 하한은, 순서대로 10, 20, 25, 30, 31, 32, 32.5, 32.9이다. 즉 x_1 의 가장 바람직한 범위는, 32.9~33.3이고, 특히 바람직하게는 32.9보다 크고 33.3 미만인 경우이다.

[0064] <촉매 활성 성분 밀도 A1, A2>

[0065] 입구측 촉매의 촉매 활성 성분 밀도 (A1)과 출구측 촉매 활성 성분 밀도 (A2)는 이하와 같이 도출된다.

[0066] 또한, 원료 입구측으로부터 i 층째에 충전된 촉매에 대해서, 촉매 담지율 b_i , 촉매 충전 부피 밀도 d_{ci} , 회석에 사용한 불활성 물질의 충전 부피 밀도 d_{ui} 는 후술하는 방법에 의해 산출되는 값을 의미하는 것으로 한다. 또한 c_i 는 i 층째에 충전된 촉매이고, e_i 는 후기하는 식 (XII)로 나타나는 촉매 중량 회석률을 의미한다.

[0067] 원료 입구측으로부터 i 층째에 충전된 촉매 활성 성분 밀도 a_{ci} 를 도출한다.

[0068] 우선 촉매 체적 회석물 f_i 를 계산한다.

$$f_i = \frac{d_{ci} \times e_i}{d_{ci} \times e_i + d_{ui} \times (100 - e_i)} \dots (V)$$

얻은 f_i 를 이용하여 촉매 활성 성분 밀도 a_{ci} 는 다음식에 의해 도출된다.

$$a_{ci} = d_{ci} \times b_i \times f_i / 100 \dots (VI)$$

식 (I)을 이용하여 y_i 를 계산하고, 얻어진 y_i 를 이용하여 A1은 하기식에 의해 도출된다.

$$A1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \times a_{ci}}{100} \dots (VII)$$

마찬가지로 식 (III)을 이용하여 z_i 를 계산하고, 얻어진 z_i 를 이용하여 A2는 하기식에 의해 도출된다.

$$A2 = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \times a_{ci}}{100} \dots (VIII)$$

[0069]

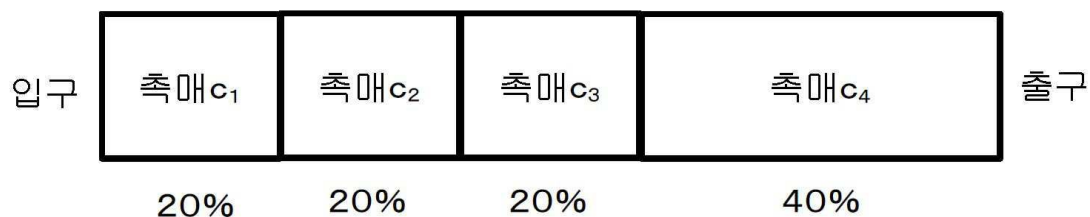
[0070] (VII), (VIII)로 구한 A1, A2에 의해 (A1/A2)를 구한다.

[0071] (A1/A2)의 범위로서, 더욱 바람직한 범위의 상한은, 순서대로 1.8, 1.7, 1.6, 1.5, 1.4, 1.35, 1.3, 1.27, 1.25, 1.22이고, 하한은, 순서대로 1.15, 1.18, 1.19, 1.20이다. 즉 (A1/A2)의 가장 바람직한 범위는, 1.20~1.22이고, 특히 바람직하게는 1.20보다 크고 1.22 미만인 경우이다.

[0072] 또한, A1의 범위로서, 더욱 바람직한 범위의 상한은, 순서대로 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.65, 0.6, 0.59이고, 하한은 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55이다. 즉 A1의 가장 바람직한 범위는, 0.55~0.59이고, 특히 바람직하게는 0.55보다 크고 0.59 미만인 경우이다.

[0073] 일 예로서 도 1에 나타내는 바와 같은 원료 가스 입구부측으로부터 전체 충전 길이의 20%인 길이에 촉매 담지율 60%, 촉매 충전 부피 밀도 1.2g/ml의 촉매 c_1 을, 충전 부피 밀도 0.8g/ml의 불활성 물질 u_1 을 이용하여 90%의 촉매 중량 회석물로 충전하고, 충전된 c_1 촉매의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 20%의 길이에 촉매 담지율 60%, 촉매 충전 부피 밀도 1.2g/ml의 촉매 c_2 를 무회석으로 충전하고, 충전된 c_2 촉매의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 20%의 길이에 촉매 담지율 50%, 촉매 충전 부피 밀도 1.1g/ml의 촉매 c_3 을 무회석으로 충전하고, 충전된 촉매 c_3 의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 40%의 길이에 촉매 담지율 40%, 촉매 충전 부피 밀도 1.0g/ml의 촉매 c_4 를, 충전 부피 밀도 0.8g/ml의 불활성 물질 u_4 를 이용하여 70%의 촉매 중량 회석물로 충전한 경우의 A1/A2는 하기와 같이 도출된다.

[0074] [도 1]



[0075]

[0076] 식 (I)로부터, $y_1=40\%$, $y_2=40\%$, $y_3=20\%$, $y_4=0\%$

[0077] 식 (V)로부터, $f_1=0.93$, $f_2=1$, $f_3=1$, $f_4=0.74$
 [0078] 식 (VI)으로부터, $a_{c1}=0.67$, $a_{c2}=0.72$, $a_{c3}=0.55$, $a_{c4}=0.30$

[0079] 식 (VII)로부터, $A1=0.67$

[0080] 식 (III)으로부터, $z_1=0\%$, $z_2=0\%$, $z_3=20\%$, $z_4=80\%$

[0081] 식 (VIII)로부터, $A2=0.35$

[0082] 따라서 $A1/A2=1.91$

[0083] [평균 촉매 입경 비율 (R1/R2)]

[0084] 본 발명의 제조 방법은, 원료 가스 입구부에서 전체 충전 길이의 절반까지의 평균 촉매 입경 (R1)과 전체 충전 길이의 절반에서 원료 가스 출구부까지의 평균 촉매 입경 (R2)의 비 (R1/R2)가 0.45~0.95가 되도록 충전하는 방법이다.

[0085] <평균 촉매 입경 R1, R2>

[0086] 평균 촉매 입경 R1 및 R2의 도출에 대해서, 설명한다. 또한, i , c_i , y_m , z_m 은 A1, A2에 있어서 설명한 것과 동일한 의미이다. 또한, i 층째에 충전된 촉매의 평균 입자 지름을 r_{ci} 로 하고, r_{ci} 는 후술하는 방법에 의해 산출되는 값을 의미하는 것으로 한다.

[0087] 식 (I)을 이용하여 각 층의 y_i 를 계산하고, 얻어진 y_i 를 이용하여 R1은 하기식에 의해 도출된다.

$$R1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \times r_{ci}}{100} \quad \dots \quad (IX)$$

식 (III)을 이용하여 각 층의 z_i 를 계산하고, 얻어진 z_i 를 이용하여 R2는 하기식에 의해 도출된다.

$$R2 = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \times r_{ci}}{100} \quad \dots \quad (X)$$

[0088] 일 예로서 상기 도 1에 나타내는 바와 같은 원료 가스 입구부측으로부터 전체 충전 길이의 20%에 평균 입경 2.0mm의 촉매 c_1 을 충전하고, 충전된 c_1 촉매의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 20%의 길이에 평균 입경 3.0mm의 촉매 c_2 를 충전하고, 충전된 촉매 c_2 의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 20%의 길이에 평균 입경 4.0mm의 촉매 c_3 을 충전하고, 충전된 촉매 c_3 의 하부측으로부터 전체 충전 길이의 40%의 길이에 평균 입경 5.0mm의 촉매 c_4 를 충전한 반응관의 R1/R2는 하기와 같이 도출된다.

[0090] 식 (I)로부터, $y_1=40\%$, $y_2=40\%$, $y_3=20\%$, $y_4=0\%$

[0091] 식 (IX)으로부터, $R1=0.8+1.2+0.8+0=2.8$

[0092] 식 (III)으로부터, $z_1=0\%$, $z_2=0\%$, $z_3=20\%$, $z_4=80\%$

[0093] 식 (X)으로부터, $R2=0+0+0.8+4.0=4.8$

[0094] 따라서 $R1/R2=0.58$

[0095] (R1/R2)의 범위로서, 더욱 바람직한 범위의 상한은, 순서대로 0.94, 0.93, 0.92, 0.91, 0.90, 0.89, 0.88이고, 하한은, 순서대로 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.84, 0.86이다. 즉 (R1/R2)의 가장 바람직한 범위는, 0.86~0.88이다.

[0096] 또한, R1의 범위로서, 더욱 바람직한 범위의 상한은, 순서대로 4.49, 4.4, 4.3, 4.2, 4.1, 4.0, 3.9이고, 하한은 2.0, 2.5, 3.0, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7이다. 즉 R1의 가장 바람직한 범위는, 3.7~3.9이고, 특히 바람직하게는 3.7보다 크고 3.9 미만인 경우이다.

[0097] [축매 평균 입경 (r_{ci})]

[0098] 본 발명의 제조 방법에서는, 입구측, 더욱 바람직하게는 제1층체에 사용되는 축매의 축매 입경이 2.0mm 이상 4.5mm 이하인 경우가 바람직하다.

[0099] 축매 입경이란, 축매의 길이(L), 폭(B), 두께(T)의 평균으로부터 구한 3축 평균 지름의 개수 평균이다. 또한, 3축 평균 지름이란 하기식 (X I)에 의해 도출된다.

[0100]
$$3\text{축 평균(mm)} = (L+B+T)/3 \quad (X I)$$

[0101] 구(球) 형상 축매의 경우, 3축 평균 지름의 계산에 이용하는 축매의 길이(L), 폭(B), 두께(T)는, 측정하는 샘플의 중심을 통과하고 또한 각각 직행하는 3개의 축의 지름을 측정할 값의 큰 것으로부터 순서대로 길이(L), 폭(B), 두께(T)로 한다. 그 측정은 무작위로 샘플링한 일부의 축매에 대해서 측정한 것이면 그의 상세를 따지지 않지만, 예를 들면 300입자 이상의 축매를 측정하고, 그의 평균값을 의미한다. 이 축매 입경의 바람직한 범위의 하한은 2.0mm이고, 더욱 바람직한 하한으로서는, 순서대로 2.3mm, 2.5mm, 2.7mm, 2.9mm, 3.1mm이고, 특히 바람직하게는 3.3mm이다. 또한 바람직한 상한은 4.0mm이고, 더욱 바람직한 상한으로서는, 순서대로 3.9mm, 3.8mm이고, 특히 바람직하게는 3.7mm이다. 즉, 축매 입경으로서 가장 바람직한 범위는, 3.3mm 이상 3.7mm 이하이다.

[0102] 본 발명의 특징의 하나로서, 특히 입구측에서 사용되는 축매는, 출구측에서 사용되는 축매와 비교하여 축매 입경이 작은 점을 들 수 있다. 즉 입구측에서 사용되는 축매 입경이 상기 범위이고, 또한 출구측에서 사용되는 축매와 비교하여 축매 입경이 작은 것에 따라, 최고 수율의 향상 및 고(高)전화율 영역에서의 수율의 향상을 실현할 수 있다.

[0103] 또한, 본 발명에 이용되는 축매를 담지 축매로 하는 경우의 축매 입경은 담체의 입자 지름을 적절히 선택하거나, 담지율을 조정하거나 함으로써 실현될 수 있다.

[0104] 추가로 본 발명의 축매는 반드시 구 형상일 필요는 없고, 예를 들면 링 형상이나 원기둥 형상이어도 좋다. 또한 링 형상이나 원기둥 형상으로 하는 경우, 3축 평균 지름의 계산에 이용하는 축매의 길이(L), 폭(B), 두께(T)는, 원형 부분 아래로 해 두었을 때, 연직 방향의 높이를 길이(L), 샘플을 옆에서 보았을 때의 폭을 폭(B), 안길이를 두께(T)로 한다. 또한, 성형 시에 압출 성형법을 이용하는 경우에는 사용하는 금형의 크기나 밀린 전구체를 임의의 길이로 절단함으로써 당업자에게 용이하게 조정할 수 있고, 타정 성형법을 이용하는 경우에는 사용하는 금형의 크기나 성형 압력을 변경함으로써 당업자에게 용이하게 조정할 수 있다.

[0105] 또한 그 외 형상을 갖는 경우라도 형상에 적절한 3축 평균 지름을 이용하여 축매 입경을 산출한다.

[0106] [축매층의 회석]

[0107] 축매 성형체에 불활성 담체 등의 불활성 물질을 혼합하여 충전하는 축매층을 회석할 수도 있다. 이 경우, 평균 입자 지름 r_{ci} 및 축매 활성 성분 밀도 a_{ci} 의 계산은, 평균 입자 지름 r_{ci} 에 대해서는 불활성 성분은 축매의 입경에 영향을 주는 것은 아니기 때문에 계산에 포함시키지 않는다. 축매 활성 성분 밀도 a_{ci} 에 대해서는 불활성 물질이 차지하는 체적에 의해 변화하는 값이기 때문에, 식 (V)에 따라 회석률을 가미하여 a_{ci} 를 도출한다.

[0108] [축매층의 축매 중량 회석률]

[0109] 축매층에 불활성 물질을 혼합하여 회석 충전하는 경우, i 층체에 충전된 축매 c_i 의 축매 중량 회석률 e_i 는, i 층체에 충전된 축매 c_i 의 중량을 g_{ci} , 축매 c_i 의 회석에 사용한 불활성 물질의 중량을 g_{ui} 로 하면 다음 식에 의해 구해진다.

$$e_i = \frac{g_{c_i}}{g_{c_i} + g_{u_i}} \quad \dots \quad (X I I)$$

[0110]

- [0111] 본 발명에 있어서, 촉매 중량 희석물에 특별히 제한은 없지만 촉매 수명을 길게 하는 점에서 그의 촉매 중량 희석물의 바람직한 범위의 하한은 40%이고, 더욱 바람직한 하한으로서는, 순서대로 50%, 60%, 70%, 80%, 90%이고, 특히 바람직하게는 100%(희석 없음)이다.
- [0112] 또한, 혼합하는 불활성 물질로서는, 반응에 대하여 실질적으로 불활성인 것이면 특별히 제한은 없지만, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 탄화규소, 탄화물, 스테아타이트 및 그들의 복합체 등을 들 수 있다.
- [0113] [촉매 및 불활성 성분의 충전 부피 밀도]
- [0114] 촉매 및 불활성 성분의 충전 부피 밀도는, 예를 들면 JIS K 7365에 기재된 방법으로 측정된 값이다. 즉, 측정 대상물을 100mL의 메스 실린더에 측량하여 취하고, 체적 100mL의 질량으로부터 다음 식에 의해 산출할 수 있다.
- [0115] 충전 부피 밀도=100mL의 메스 실린더에 충전된 질량(g)/100
- [0116] 본 발명에 있어서, 촉매의 충전 부피 밀도는 A1/A2를 충족하는 한에 있어서 특별히 제한은 없지만, 원료 화합물의 반응률 향상 및 목적 화합물의 선택률 향상의 관점에서 입구측, 더욱 바람직하게는 제1층재에 사용되는 촉매의 충전 부피 밀도의 하한은 0.60g/cm³이고, 더욱 바람직한 하한으로서는, 순서대로 0.70g/cm³, 0.80g/cm³, 0.90g/cm³, 1.00g/cm³, 1.10g/cm³이고, 특히 바람직하게는 1.20g/cm³이다. 또한 바람직한 상한은 1.80g/cm³이고, 더욱 바람직한 상한으로서는, 순서대로 1.60g/cm³, 1.50g/cm³이고, 특히 바람직하게는 1.40g/cm³이다. 즉, 촉매의 충전 부피 밀도로서 가장 바람직한 범위는, 1.20g/cm³ 이상 1.40g/cm³ 이하이다.
- [0117] 촉매층의 희석에 사용하는 불활성 물질의 충전 부피 밀도는 촉매와 균일하게 혼합하는 관점에서 그의 바람직한 범위는 희석하는 촉매의 충전 부피 밀도에 대하여 0.5배~1.5배이고, 더욱 바람직하게는 0.7배~1.3배이다.
- [0118] [촉매 조성]
- [0119] 본 발명에 이용되는 촉매는, 활성 성분으로서, 하기식 (1)로 나타나는 조성을 갖는 경우가 바람직하다.
- [0120] $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1} \cdot \cdot \cdot (1)$
- [0121] (식 중, Mo, Bi, Ni, Co 및 Fe는 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트 및 철을 나타내고, X는 텅스텐, 안티몬, 주석, 아연, 크롬, 망간, 마그네슘, 규소, 알루미늄, 세륨 및 티탄으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Y는 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐 및 탈륨으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, Z는 주기표의 제1족 내지 제16족에 속하고, 상기 Mo, Bi, Ni, Co, Fe, X 및 Y 이외의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 의미하는 것이고, a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각각 몰리브덴, 비스무트, 니켈, 코발트, 철, X, Y, Z 및 산소의 원자수를 나타내고, a1=12로 했을 때, 0<b1≤7.0, 0≤c1≤10.0, 0≤d1≤10.0, 0<e1≤5.0, 0≤f1≤2.0, 0≤g1≤3.0, 0≤h1≤5.0 및 i1=각 원소의 산화 상태에 따라 결정되는 값이다)
- [0122] 상기식 (1)에 있어서, a1=12로 했을 때의 b1~h1의 바람직한 범위는 이하이다.
- [0123] b1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6이고, 특히 바람직하게는 1.7이다. 또한, 상한으로서는 바람직한 순서로, 6, 5, 4, 3이고, 특히 바람직하게는 2.5이다. 즉 b1로서 가장 바람직한 범위는, 1.7 이상 2.5 이하이다.
- [0124] c1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2이고, 특히 바람직하게는 1.4이다. 또한, 상한으로서는 바람직한 순서로, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.8이고, 특히 바람직하게는 1.6이다. 즉 c1로서 가장 바람직한 범위는, 1.4 이상 1.6 이하이다.
- [0125] d1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0이고, 특히 바람직하게는 7.5이다. 즉 d1로서 가장 바람직한 범위는, 5.0 이상 7.5 이하이다.
- [0126] 또한 c1+d1로 해도 바람직한 범위가 있고, 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 8.3이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 20.0, 15.0, 12.5, 11.0, 10.0, 9.0이다. 즉, c1+d1로서 가장 바람직한 범위는, 8.3 이상 9.0 이하이다.
- [0127] e1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.10, 0.20, 0.50, 0.60, 0.80, 1.00이고, 특히 바람직하게는 1.10이다. 상한으로서는 바람직한 순서로, 1.65, 1.60, 1.55, 1.50, 1.45, 1.40, 1.35, 1.30, 1.25이고, 특히 바람직하게는 1.20이다. 즉 e1로서 가장 바람직한 범위는, 1.10 이상 1.20 이하이다.

- [0128] f1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 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.
- [0129] g1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16이고, 특히 바람직하게는 0.18이다. 상한으로서는 바람직한 순서로, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3이고, 특히 바람직하게는 0.25이다. 즉 g1로서 가장 바람직한 범위는, 0.18 이상 0.25 이하이다.
- [0130] 또한 Y로서는, 칼륨, 세슘, 루비듐이 바람직하고, 세슘이 가장 바람직하다.
- [0131] h1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 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.
- [0132] 또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 어떠한 촉매층에 있어서 상기식 (1)로 나타나는 촉매가 사용되고 있으면 다른 촉매층의 촉매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 모든 층에서 식 (1)로 나타나는 촉매가 사용되는 경우가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 제1층째에 사용되는 촉매가, b1~h1에 대해서 상기 바람직한 범위로서 기재된 조성을 갖는 경우이다.
- [0133] 또한 2층째 이후에 사용하는 촉매로서는, 식 (1)로 나타나는 조성을 갖는 촉매로서, a1=12로 했을 때에, 이하 b1~h1을 갖는 촉매인 것이 바람직하다.
- [0134] 즉,
- [0135] b1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4이고, 특히 바람직하게는 1.6이다. 또한, 상한으로서는 바람직한 순서로, 6, 5, 4, 3, 2.5, 2이고, 특히 바람직하게는 1.8이다. 즉 b1로서 가장 바람직한 범위는, 1.6 이상 1.8 이하이다.
- [0136] c1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6이고, 특히 바람직하게는 0.7이다. 또한, 상한으로서는 바람직한 순서로, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.8, 1.6, 1.4, 1.2, 1.0이고, 특히 바람직하게는 0.9이다. 즉 c1로서 가장 바람직한 범위는, 0.7 이상 0.9 이하이다.
- [0137] d1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0이고, 특히 바람직하게는 7.5이다. 즉 d1로서 가장 바람직한 범위는, 5.0 이상 7.5 이하이다.
- [0138] 또한 c1+d1로 해도 바람직한 범위가 있고, 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0이고, 상한으로서는 바람직한 순서로, 20.0, 15.0, 12.5, 11.0, 10.0, 9.0이다. 즉, c1+d1로서 가장 바람직한 범위는, 8.0 이상 9.0 이하이다.
- [0139] e1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.10, 0.20, 0.50, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20, 1.30, 1.40, 1.50, 1.60이고, 특히 바람직하게는 1.70이다. 상한으로서는 바람직한 순서로, 3.00, 2.50, 2.00, 1.90이고, 특히 바람직하게는 1.85이다. 즉 e1로서 가장 바람직한 범위는, 1.70 이상 1.85 이하이다.
- [0140] f1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 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.
- [0141] g1의 하한으로서는 바람직한 순서로, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.13이고, 특히 바람직하게는 0.14이다. 상한으로서는 바람직한 순서로, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2이고, 특히 바람직하게는 0.16이다. 즉 g1로서 가장 바람직한 범위는, 0.14 이상 0.16 이하이다.
- [0142] 또한 Y로서는, 칼륨, 세슘, 루비듐이 바람직하고, 세슘이 가장 바람직하다.
- [0143] h1의 상한으로서는 바람직한 순서로, 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.
- [0144] [답지율]
- [0145] 본 발명에 있어서 담지율이란, 촉매 성형체 중에 함유하는 촉매 활성 성분의 중량 백분율을 의미한다. 성형 이전에 불활성 물질을 혼합한 경우나 불활성 성분 담체를 사용하여 담지 촉매로 하는 경우는 하기의 방법에서 촉매 담지율을 산출한다. 본 발명의 촉매는, 촉매 입경과 촉매 조성이 상기 내용을 충족하는 것이면, 형상에 있어서 특별히 제한은 없고, 기둥 형상물, 정제, 링 형상, 구 형상 등으로 성형한 것을 이용할 수 있다. 또한, 담지 촉매, 비담지 촉매의 어느 것이라도 좋다. 또한, 본 발명의 효과를 보다 현저한 것으로 하기 위해서는,

불활성 담체에 담지된 구 형상의 촉매인 것이 바람직하다.

- [0146] 우선, 촉매를 원통 형상이나 링 형상, 별모양 형상 등의 비담지 촉매로 하는 경우의 담지율에 대해서, 불활성 물질을 더하는 방법으로서, 조제 시에 더하는 방법과 건조 과립에 더하는 방법의 두 개의 방법이 있다. 조제 시에 더하는 경우, 촉매 담지율의 계산은 조제액을 건조하여 얻은 과립의 원소 분석을 행하고, 그의 비율로부터 과립 중량 중의 활성 성분의 중량 백분율 h를 산출하면 좋다. 건조 과립에 더하는 경우에는, 건조 과립과 불활성 물질의 합계 중량에 대한 건조 과립의 중량 백분율 j를 산출하면 좋다. 또한 이들 조제 시에 더하는 방법과 건조 과립에 더하는 방법을 조합하는 경우, 그의 촉매 담지율은 $h \times j / 100$ 에 의해 도출된다.
- [0147] 담지 촉매로 하는 경우에는 그의 촉매 담지율은, 담체에 담지하는 분말의 중량을 k, 담체의 중량을 l로 해 두면, 하기식에 의해 도출된다.
- [0148] $\text{담지율} = (k \times h \times j) / (k + l) / 100$
- [0149] 본 발명에 있어서, 촉매 담지율은 A1/A2를 충족하는 한에 있어서 특별히 제한은 없지만 원료 화합물의 반응물 향상의 관점에서 입구측, 더욱 바람직하게는 제1층체에 사용되는 촉매의 촉매 담지율의 하한으로서 보다 바람직한 것은, 순서대로 30%, 35%, 40%, 41%, 42%, 43%, 44%, 45%, 46%, 47%이고, 특히 바람직하게는 48%이다. 또한 상한으로서, 바람직한 순서대로 70%, 65%, 60%, 55%, 54%, 53%이고, 특히 바람직하게는 52%이다. 따라서 가장 바람직하게는 48% 이상 52% 이하이다.
- [0150] 불활성 담체의 재질로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카알루미나, 탄화규소, 탄화물, 스테아타이트 및 이들의 혼합물 등 공지의 것을 사용할 수 있지만, 실리카 및/또는 알루미늄이 바람직하고, 실리카와 알루미늄의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0151] 또한, 담지 시에 있어서, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 바인더의 구체예로서는, 물이나 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올, 고분자계 바인더의 폴리비닐알코올, 무기계 바인더의 실리카졸 수용액 등을 들 수 있지만, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 다가 알코올이 바람직하고, 에틸렌글리콜 등의 디올이나 글리세린 등의 트리올 등이 바람직하고, 글리세린의 농도 5질량% 이상의 수용액이 바람직하다. 글리세린 수용액을 적당량 사용함으로써 성형성이 양호해져, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어진다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부이지만, 글리세린 수용액의 경우는 20~50질량부가 바람직하다. 담지 시에 있어서 바인더와 예비 소성 분체는 성형기에 교대로 공급해도, 동시에 공급해도 좋다.
- [0152] [촉매의 제조 방법 등에 대해서]
- [0153] 본 발명의 촉매 전구체나 촉매를 구성하는 각 원소의 출발 원료로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 몰리브덴 성분의 원료로서는 삼산화 몰리브덴과 같은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산, 파라몰리브덴산 암모늄, 메타몰리브덴산 암모늄과 같은 몰리브덴산 또는 그의 염, 인 몰리브덴산, 규소 몰리브덴산과 같은 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있다.
- [0154] 비스무트 성분의 원료로서는 질산 비스무트, 탄산 비스무트, 황산 비스무트, 아세트산 비스무트와 같은 비스무트염, 삼산화 비스무트, 금속 비스무트 등을 이용할 수 있다. 이들 원료는 고체인 채 혹은 수용액이나 질산 용액, 그들의 수용액으로부터 생기는 비스무트 화합물의 슬러리로서 이용할 수 있지만, 질산염, 혹은 그의 용액, 또는 그의 용액으로부터 생기는 슬러리를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0155] 상기 일반식 (1)로 나타나는 Y 성분인 알칼리 금속의 원료로서는, 이들에 한정되지 않지만, 성분 원소(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘)의 수산화물, 염화물, 탄산염, 황산염, 질산염, 산화물 또는 아세트산염 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 세슘을 함유하는 화합물이고, 예를 들면, 수산화 세슘, 염화 세슘, 탄산 세슘, 황산 세슘, 산화 세슘 등을 들 수 있지만, 특히 질산 세슘을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0156] 그 외의 성분 원소의 출발 원료로서는, 일반적으로 이런 종류의 촉매에 사용되는 금속 원소의 암모늄염, 질산염, 아질산염, 탄산염, 차탄산염, 아세트산염, 염화물, 무기산, 무기산의 염, 헤테로폴리산, 헤테로폴리산의 염, 황산염, 수산화물, 유기산염, 산화물 또는 이들의 혼합물을 조합하여 이용하면 좋지만, 암모늄염 및 질산염이 매우 적합하게 이용된다.
- [0157] 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 화합

물의 합계 질량 100질량부에 대하여, 200질량부 이상 2000질량부 이하이다. 물의 양은 많아도 좋지만, 너무 많으면 건조 공정의 에너지 비용이 비싸지고, 또한 완전하게 건조할 수 없는 경우도 발생하는 등 디메리트가 많다. 또한, 최종적으로 건조를 행하기 직전의 슬러리액에 있어서의 질산 이온 농도로서, 8.0질량% 이상 50질량% 이하, 바람직하게는 9.0질량% 이상 45질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10.0질량% 이상 40질량% 이하, 가장 바람직하게는 11.0질량% 이상 30질량% 이하가 되고, 마찬가지로 건조를 행하기 직전의 슬러리액에 있어서의 암모늄 이온 농도로서는, 1.0질량% 이상 10질량% 이하, 바람직하게는 1.2질량% 이상 8질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5질량% 이상 6질량% 이하, 가장 바람직하게는 1.7질량% 이상 4질량% 이하가 된다.

[0158] 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 반(半)제품을, 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 온도는 실온 이상의 수용액 내지 수분산액의 비점 이하의 범위를 말한다. 이 중 최종적으로 얻어지는 촉매의 활성 및 수율의 면에서 바람직한 것은 (다) 단계적으로 혼합하는 방법으로서, 더욱 바람직한 것은 단계적으로 모액에 혼합하는 각 원료는 전용(全溶)한 용액으로 하는 방법으로서, 가장 바람직한 것은 폴리브덴 원료를 조제액 또는 슬러리로 한 모액에, 알칼리 금속 용액, 질산염의 각종 혼합액을 혼합하는 방법이다.

[0159] 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 이종(異種) 날개를 2단 이상으로 사용할 수 있다. 또한, 반응조 내에는 필요에 따라서 배플(방해판)을 설치해도 좋다.

[0160] 이어서, 이와 같이 하여 얻어진 슬러리액을 건조한다. 건조 방법은, 슬러리액이 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제약은 없지만, 예를 들면 드림 건조, 동결 건조, 분무 건조, 증발 건조 등을 들 수 있다. 이들 중 본 발명에 있어서는, 슬러리액을 단시간에 분말 또는 파립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 특히 바람직하다. 분무 건조의 건조 온도는 슬러리액의 농도, 송액 속도 등에 따라 상이하지만, 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0161] 상기와 같이 하여 얻어진 촉매 전구체는 성형을 거쳐, 본 소성함으로써, 성형 형상을 제어, 보존유지(保持)하는 것이 가능해져, 공업 용도로서 특히 기계적 강도가 우수한 촉매가 얻어져, 안정적인 촉매 성능을 발휘할 수 있다. 또한, 필요에 따라 성형 전에 예비 소성 공정을 형성해도 좋다.

[0162] 예비 소성(성형 전의 촉매 전구체의 소성) 방법이나 예비 소성 조건 또는 본 소성(성형 후의 소성) 방법이나 본 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 예비 소성이나 본 소성의 최적 조건은, 이용하는 촉매 원료, 촉매 조성, 조제법 등에 따라 상이하지만, 통상, 공기 등의 산소 함유 가스 유통하 또는 불활성 가스 유통하에서, 200℃ 이상 600℃ 이하, 바람직하게는 300℃ 이상 550℃ 이하에서, 0.5시간 이상, 바람직하게는 1시간 이상 40시간 이하에서 행한다. 여기에서, 불활성 가스란, 촉매의 반응 활성을 저하시키지 않는 기체를 말하고, 구체적으로는, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 특히 본 소성은 본 발명에 있어서 촉매의 활성을 결정하는 데에 중요한 공정이지만, 촉매의 활성이 낮은 혹은 높은 경우에, 본 소성 공정의 공정 파라미터 즉 분위기 중의 산소 함유율, 최고 도달 온도나 소성 시간 등의 변경에 의해 활성을 조정하고, 당해 조성이 갖는 가장 높은 수율을 이끌어내는 것은 당업자에게 있어서 공지이고, 본 발명의 범주에 들어가는 것으로 한다. 또한, 본 소성 공정은 전술한 예비 소성 공정보다도 후에 실시되는 것으로 하고, 본 소성 공정에 있어서의 최고 도달 온도(본소 온도)는, 전술한 예비 소성 공정에 있어서의 최고 도달 온도(예비 소성 온도)보다도 높은 것으로 한다.

[0163] 또한 본 발명의 촉매의 제조 방법에 있어서의 본 소성 온도의 상한으로서는 바람직한 순서로, 600℃, 540℃, 530℃, 520℃이고, 특히 바람직하게는 515℃이다. 하한으로서는 바람직한 순서로, 450℃, 480℃, 490℃, 500℃, 505℃이고, 특히 바람직하게는 510℃이다. 즉 본 소성 온도로서 가장 바람직한 범위는, 510℃ 이상 515℃ 이하이다.

[0164] 본 발명의 촉매는, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 사용되는 경우가 바람직하고, 제1단계 즉, 불포화 알데히드 화합물을 제조하기 위한 촉매로서 이용하는 것이 더욱 바람직하고, 이소부틸렌으로부터 메타크롤레인을 제조하기 위한 촉매로서 이용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0165] [제2단계 촉매에 대해서]
- [0166] 본 발명의 제조 방법에 의해 불포화 알데히드 화합물을 제조한 경우, 제2단계의 산화 반응을 행하여, 불포화 카본산 화합물을 얻을 수 있다.
- [0167] 이 경우, 제2단계의 촉매로서는, 바람직하게는 하기식 (2)로 나타나는 촉매이다.
- [0168] $Mo_{10}V_{A2}P_{b2}Cu_{c2}Cs_{d2}(NH_4)_{e2}X_{f2}O_{g2}$ (2)
- [0169] (식 중 Mo는 몰리브덴, V는 바나듐, P는 인, Cu는 구리, Cs는 세슘, (NH₄)는 암모늄기를, X는 Sb, As, Ag, Mg, Zn, Al, B, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Cr, Re, Bi, W, Fe, Co, Ni, Ce, Th, K 및 Rb로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 각각 나타내고, A2~g2는, 각각의 원소의 원자비를 나타내고, A2는 0.1≤A2≤6.0의 정수, b2는 0.5≤b2≤6.0의 정수, c2는 0≤c2≤3.0의 정수, d2는 0≤d2≤3.0의 정수, e2는 0≤e2≤3.0의 정수, f2는 0≤f2≤3.0의 정수를 각각 나타낸다. g2는 각 원소의 가수에 의해 정해지는 값이다.)
- [0170] 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, 몰리브덴 화합물로서는, 몰리브덴산 암모늄, 몰리브덴산, 산화 몰리브덴 등을 사용할 수 있고, 바나듐 화합물로서는, 메타바나딘산 암모늄, 5산화 바나듐 등을 사용할 수 있고, 인 화합물로서는, 인산 혹은 그의 염, 중합 인산 혹은 그의 염을 사용할 수 있고, 구리 화합물로서는, 산화 구리, 인산 구리, 황산 구리, 질산 구리, 몰리브덴산 구리, 구리 금속 등을 사용할 수 있고, 안티몬, 비소, 은, 마그네슘, 아연, 알루미늄, 붕소, 게르마늄, 주석, 납, 티탄, 지르코늄, 크롬, 레늄, 비스무트, 텅스텐, 철, 코발트, 니켈, 세륨, 토륨, 칼륨 및 루비듐 화합물로서는, 각각의 질산염, 황산염, 탄산염, 인산염, 유기산염, 할로겐화물, 수산화물, 산화물, 금속 등을 사용할 수 있다.
- [0171] 이들 활성 성분을 포함하는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0172] 이어서 상기에서 얻어진 슬러리액을 건조하고, 촉매 활성 성분 고체로 한다. 건조 방법은, 슬러리액이 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제약은 없지만, 예를 들면 드립 건조, 동결 건조, 분무 건조, 증발 건조 등을 들 수 있지만, 슬러리액을 단시간에 분말 또는 과립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 바람직하다. 분무 건조의 건조 온도는 슬러리액의 농도, 송액 속도 등에 따라 상이하지만, 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70~150℃이다. 또한, 이 때 얻어지는 슬러리액 건조체의 평균 입경이 1~700μm가 되도록 건조하는 것이 바람직하고, 5~500μm가 되도록 건조하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 제2단계의 촉매 활성 성분 고체 중 특히 바람직한 것은, 헤테로폴리산 구조를 갖는 촉매이다. 이 헤테로폴리산 구조를 갖는 촉매는, 인 바나듐 몰리브덴산을 기본 골격으로 하고, 다른 구성 원소는 이 헤테로폴리산 구조 중에 조입되어, 촉매 활성 및 선택성의 향상에 기여함과 함께, 구조의 열적 안정성의 향상에도 기여하고 있다고 생각된다. 이 헤테로폴리산 구조를 갖는 촉매는, 특히 수명이 긴 촉매이다. 헤테로폴리산 구조를 갖는 촉매는 통상의 헤테로폴리산의 일반적인 조제법에 따라 용이하게 조제할 수 있다.
- [0174] 상기와 같이 하여 얻어진 제2단계의 촉매 활성 성분 고체는, 그대로 피복용 혼합물에 제공할 수 있지만, 소성하면 성형성이 향상하는 경우가 있어 바람직하다. 소성 방법이나 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 소성의 최적 조건은, 사용하는 촉매 원료, 촉매 조성, 조제법 등에 따라 상이하지만, 소성 온도는 통상 100~350℃, 바람직하게는 150~300℃, 소성 시간은 1~20시간이다. 또한, 소성은, 통상 공기 분위기하에 행해지지만, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해도 좋고, 불활성 가스 분위기하에서의 소성 후에 필요에 따라서 추가로 공기 분위기하에서 소성을 행해도 좋다.
- [0175] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 제2단계의 슬러리를 조제할 때의 활성 성분을 함유하는 화합물은, 반드시 모든 활성 성분을 포함하고 있을 필요는 없고, 일부의 성분을 하기 피복 공정 전에 사용해도 좋다.
- [0176] 본 발명의 제2단계의 촉매의 형상은 특별히 제약은 없고, 산화 반응에 있어서 반응 가스의 압력 손실을 작게 하기 위해, 기둥 형상물, 정제, 링 형상, 구 형상 등으로 성형하여 사용한다. 이 중 선택성의 향상이나 반응열의 제거를 기대할 수 있는 점에서, 불활성 담체에 촉매 활성 성분 고체를 피복하고, 피복 촉매로 하는 것이 특히 바람직하다. 이 피복 공정은 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 담체

를 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시키고, 여기에 바인더와 촉매 활성 성분 고체, 그리고 필요에 따라, 이들에 다른 첨가제 예를 들면 성형 조제, 강도 향상제를 첨가한 피복용 혼합물을 담체에 피복하는 방법이다. 바인더의 첨가 방법은, 1) 상기 피복용 혼합물에 미리 혼합해 둬, 2) 피복용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가하는 것과 동시에 첨가, 3) 피복용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가한 후에 첨가, 4) 피복용 혼합물을 고정 용기 내에 첨가하기 전에 첨가, 5) 피복용 혼합물과 바인더를 각각 분할하고, 2)~4)를 적절히 조합하여 전체량 첨가하는 등의 방법을 임의로 채용할 수 있다. 이 중 5)에 있어서는, 예를 들면 피복용 혼합물의 고정 용기벽으로의 부착, 피복용 혼합물끼리의 응집이 없고 담체 상에 소정량이 담지되도록 오토 피더 등을 이용하여 첨가 속도를 조절하여 행하는 것이 바람직하다. 바인더는 물 및 1기압 이하에서의 비점이 150℃ 이하인 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이면 특별히 제약은 없다. 물 이외의 바인더의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올류, 부탄올류 등의 알코올, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알코올, 에틸에테르, 부틸에테르 또는 디옥산 등의 에테르, 아세트산 에틸 또는 아세트산 부틸 등의 에스테르, 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 케톤 등 그리고 그들의 수용액을 들 수 있고, 특히 에탄올이 바람직하다. 바인더로서 에탄올을 사용하는 경우, 에탄올/물=10/0~0/10(질량비), 바람직하게는 물과 혼합하여 9/1~1/9(질량비)로 하는 것이 바람직하다. 이들 바인더의 사용량은, 피복용 혼합물 100질량부에 대하여 통상 2~60질량부, 바람직하게는 10~50질량부이다.

[0177] 상기 피복에 있어서의 담체의 구체예로서는, 탄화 규소, 알루미늄, 실리카알루미늄, 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 피복용 혼합물의 비율은 통상, 피복용 혼합물/(피복용 혼합물+담체)=10~75질량%, 바람직하게는 15~60질량%가 되는 양을 사용한다. 피복용 혼합물의 비율이 큰 경우, 피복 촉매의 반응 활성은 커지지만, 기계적 강도가 작아지는 경향이 있다. 반대로, 피복용 혼합물의 비율이 작은 경우, 기계적 강도는 크지만, 반응 활성은 작아지는 경향이 있다. 또한, 상기에 있어서, 필요에 따라 사용하는 성형 조제로서는, 실리카 겔, 규조토, 알루미늄 분말 등을 들 수 있다. 성형 조제의 사용량은, 촉매 활성 성분 고체 100질량부에 대하여 통상 1~60질량부이다. 또한, 추가로 필요에 따라 촉매 활성 성분 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 활성 성분 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 관계없이, 본 발명에 있어서의 활성 성분의 구성 원소로서 고려하지 않는 것으로 한다.

[0178] 상기와 같이 하여 얻어진 피복 촉매는 그대로 촉매로서 기상 접촉 산화 반응에 제공할 수 있지만, 소성하면 촉매 활성이 향상하는 경우가 있어 바람직하다. 소성 방법이나 소성 조건은 특별히 한정되지 않고, 공지의 처리 방법 및 조건을 적용할 수 있다. 소성의 최적 조건은, 사용하는 촉매 원료, 촉매 조성, 조제법 등에 따라 상이하지만, 소성 온도는 통상 100~450℃, 바람직하게는 270~420℃, 소성 시간은 1~20시간이다. 또한, 소성은, 통상 공기 분위기하에 행해지지만, 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 행해도 좋고, 불활성 가스 분위기하에서의 소성 후에 필요에 따라서 추가로 공기 분위기하에서 소성을 행해도 좋다. 본 발명에 이용되는 촉매는 담체에 담지시킴으로써, 내열성, 수명의 향상, 반응 수율의 증대 등 바람직한 효과를 기대할 수 있다. 담체의 재질로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카알루미늄, 탄화 규소, 탄화물 및 이들의 혼합물 등 공지의 것을 사용할 수 있고, 또한 그의 입경, 흡수율, 기계적 강도, 각 결정상의 결정화도나 혼합 비율 등도 특별히 제한은 없고, 최종적인 촉매의 성능, 성형성이나 생산 효율 등을 고려하여 적절한 범위를 선택되어야 한다.

[0179] 본 발명의 제조 방법은, 프로필렌, 이소부틸렌, t-부틸알코올 등을 원료로 하여 대응하는 불포화 알데히드, 불포화 카본산을 제조하는 반응, 특히 이소부틸렌, t-부틸알코올을 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크롤레인, 메타아크릴산을 제조하는 반응에 있어서, 공지의 방법과 비교하여, 원료 전환율이 높은 영역에 있어서 고수율을 실현하고, 제품의 가격 경쟁력의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법은 원료 전환율이 높지 않은 영역에 있어서도 수율 향상에 유효하다. 또한, 본 발명의 제조 방법은, 환경이나 최종 제품의 메타크릴산 메틸의 품질에 악영향이 생기는 부생성물, 예를 들면 일산화탄소(CO)나 이산화탄소(CO₂), 아세트알데히드나 아세트산, 아크롤레인, 포름알데히드의 저감에도 유효하다.

[0180] 본 발명의 제조 방법에 있어서 원료 가스의 유통 방법은, 통상의 단(單)유통법이라도 혹은 리사이클법이라도 좋고, 일반적으로 이용되고 있는 조건하에서 실시할 수 있어 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 출발 원료 물질로서의 이소부틸렌이 상온에서 1~10용량%, 바람직하게는 4~9용량%, 더욱 바람직하게는 4~7.5용량%, 가장

바람직하게는 5~7용량%, 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.

[0181] 본 발명에 있어서 원료 전화율이 높은 영역이란, 원료 전화율이 99.0% 이상인 영역을 가리킨다. 통상 원료 전화율이 높은 영역에 있어서 고수율을 유지하는 것은 곤란하지만, 본 발명의 제조 방법에서는 고수율을 유지할 수 있다. 또한, 이 원료 전화율로서 바람직하게는 99.1% 이상이고, 보다 바람직하게는 99.2% 이상이고, 더욱 바람직하게는 99.3% 이상이고, 특히 바람직하게는 99.4% 이상이고, 가장 바람직하게는 99.5% 이상이다. 따라서, 본 발명의 제조 방법을 이용한 불포화 알데히드의 제조에 있어서는, 원료 전화율을 99.5%까지 올린 경우에도 종래 제조 방법보다도 고수율로 목적 생성물을 얻는 것이 가능하다. 또한, 실시예에 기재한 대로, 본 제조 방법은 원료 전화율이 높지 않은 영역에 있어서도 고수율로 목적 생성물을 얻는 것이 가능하다.

[0182] 본 발명에 있어서 수율이 높다란, 특별히 언급이 없는 한, 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산 수율의 합계 수율이, 원료 전화율이 높은 영역에 있어서 높은 것을 가리킨다.

[0183] 본 발명에 있어서 촉매 활성 성분의 구성 원소란, 특별히 언급이 없는 한, 상기 촉매 제조 공정에 있어서 건조 공정 이전에 폴리브덴을 주성분으로 하는 촉매 원료 용액 및 촉매 원료 슬러리액에 포함되는 모든 원소를 가리킨다. 단, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 니오비아, 실리카알루미나, 탄화 규소, 탄화물, 스테아레이트 등의 불활성 물질이나, 200℃ 이하에서 소실, 승화, 휘발, 연소하는 원료 및 그의 구성 원소는, 촉매의 활성 성분의 구성 원소에 포함시키지 않는 것으로 한다.

[0184] 본 발명에 있어서 불포화 알데히드 및 불포화 알데히드 화합물이란, 분자 내에 적어도 하나의 이중 결합과 적어도 하나의 알데히드를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 아크롤레인, 메타크롤레인이다. 본 발명에 있어서 불포화 카본산 및 불포화 카본산 화합물이란, 분자 내에 적어도 하나의 이중 결합과 적어도 하나의 카복실기, 또는 그의 에스테르기를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 메타크릴산 메틸이다.

[0185] (실시예)

[0186] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예에 있어서, 전화율, 수율, 담지율은 이하의 식에 따라 산출했다.

[0187] 원료 전화율(%)=(반응한 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌의 몰수)/(공급한 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌의 몰수)×100

[0188] 유효 수율(%)=(생성한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 합산 몰수)/(공급한 t-부틸알코올 또는 이소부틸렌의 몰수)×100

[0189] 담지율(질량%)=(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)/{(성형에 사용한 예비 소성 분체의 질량)+(성형에 사용한 담체의 질량)}×100

[0190] (촉매 1의 조제)

[0191] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 1.8질량부를 순수 16질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 23질량부, 질산 코발트 100질량부 및 질산 니켈 21질량부를 60℃로 가온한 순수 76중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 50질량부를 60℃로 가온한 순수 53중량부에 질산(60질량%) 13질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:2.2:1.2:7.3:1.5:0.2)에 대하여 5질량%분(分)의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 510℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.5mm, 충전 부피 비중 1.25g/mL의 촉매 1을 얻었다.

[0192] (촉매 2의 조제)

[0193] 촉매 1의 조제에 의해 얻어진 예비 소성 분체를 이용하여, 예비 소성 분체에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로

오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 2.8mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 520℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.2mm, 충전 부피 밀도 1.32g/mL의 촉매 2를 얻었다.

[0194] (촉매 3의 조제)

[0195] 촉매 1의 조제에 의해 얻어진 예비 소성 분체를 이용하여, 예비 소성 분체에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 60질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 530℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.8mm, 충전 부피 밀도 1.24g/mL의 촉매 3을 얻었다.

[0196] (촉매 4의 조제)

[0197] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 1.4질량부를 순수 16질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 19질량부, 질산 코발트 99질량부 및 질산 니켈 11질량부를 60℃로 가온한 순수 68중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 38질량부를 60℃로 가온한 순수 41중량부에 질산(60질량%) 10질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.0:7.2:0.8:0.15)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 510℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.5mm, 충전 부피 밀도 1.21g/mL의 촉매 4를 얻었다.

[0198] (촉매 5의 조제)

[0199] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 1.4질량부를 순수 16질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 23질량부, 질산 코발트 99질량부 및 질산 니켈 11질량부를 60℃로 가온한 순수 70중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 38질량부를 60℃로 가온한 순수 41중량부에 질산(60질량%) 10질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.2:7.2:0.8:0.15)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 510℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.5mm, 충전 부피 밀도 1.21g/mL의 촉매 5를 얻었다.

[0200] (촉매 6의 조제)

[0201] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 1.4질량부를 순수 16질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 25질량부, 질산 코발트 99질량부 및 질산 니켈 11질량부를 60℃로 가온한 순수 71중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 38질량부를 60℃로 가온한 순수 41중량부에 질산(60질량%) 10질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.3:7.2:0.8:0.15)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 520℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.5mm, 충전 부피 밀도 1.23g/mL의 촉매 6을 얻었다.

[0202] (촉매 7의 조제)

- [0203] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 1.4질량부를 순수 16질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 34질량부, 질산 코발트 99질량부 및 질산 니켈 11질량부를 60℃로 가온한 순수 76중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 38질량부를 60℃로 가온한 순수 41중량부에 질산(60질량%) 10질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.8:7.2:0.8:0.15)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 520℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 3.5mm, 충전 부피 밀도 1.26g/mL의 촉매 7을 얻었다.
- [0204] (촉매 8의 조제)
- [0205] 촉매 7의 조제에 의해 얻어진 예비 소성 분체를 이용하여, 예비 소성 분체에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.8mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 50질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 520℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 4.4mm, 충전 부피 밀도 1.19g/mL의 촉매 8을 얻었다.
- [0206] (촉매 9의 조제)
- [0207] 촉매 7의 조제에 의해 얻어진 예비 소성 분체를 이용하여, 예비 소성 분체에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 4.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 40질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 520℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 4.4mm, 충전 부피 밀도 1.18g/mL의 촉매 9를 얻었다.
- [0208] (촉매 10의 조제)
- [0209] 헵타몰리브덴산 암모늄 100질량부를 80℃로 가온한 순수 380질량부에 완전 용해시켰다(모액 1). 다음으로, 질산 세슘 3.7질량부를 순수 42질량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 34질량부, 질산 코발트 99질량부 및 질산 니켈 11질량부를 60℃로 가온한 순수 76중량부에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 계속해서, 질산 비스무트 38질량부를 60℃로 가온한 순수 41중량부에 질산(60질량%) 10질량부를 더하여 조제한 질산 수용액에 용해시켜, 모액 1에 더했다. 이 모액 1을 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 440℃, 5시간의 조건으로 예비 소성했다. 이렇게 하여 얻어진 예비 소성 분체(투입 원료로부터 계산되는 원자비는 Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.8:7.2:0.8:0.40)에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 4.0mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 40질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 505℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 4.4mm, 충전 부피 밀도 1.20g/mL의 촉매 10을 얻었다.
- [0210] (촉매 11의 조제)
- [0211] 촉매 7의 조제에 의해 얻어진 예비 소성 분체를 이용하여, 예비 소성 분체에 대하여 5질량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하고, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 25질량% 글리세린 용액을 예비 소성 분체에 대하여 40질량% 이용하여, 3.8mm의 실리카알루미나 담체에 담지율이 70질량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 이렇게 하여 얻어진 구 형상 성형품을, 510℃, 5시간의 조건으로 소성하여, 촉매 입경 5.3mm, 충전 부피 밀도 1.14g/mL의 촉매 11을 얻었다.
- [0212] (메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조)
- [0213] 상기 조제 방법에서 얻어진 촉매를, 이하의 방법에 의해 반응 평가했다.
- [0214] 스테인리스강 반응관에 희석용의 불활성 물질을 포함하는 합계 40.6mL의 촉매를 충전하고, 가스 체적 비율이 이소부틸렌:산소:질소:수증기=1:2.2:11.6:1.9의 혼합 가스를 이용하여, 출구 압력 50kPa하, GHSV1000hr⁻¹의 조건으로, 반응용 온도 350℃에서 TOS 200시간 이상의 에이징 반응 후, 반응관 출구에서, 콘덴서에 의해 응축액 성

분과 가스 성분을 분리하고, 가스 및 응축액 중의 각 성분을 각각 수소염 이온화 검출기와 열 전도 검출기가 장착된 가스 크로마토그래프로 정량 분석했다. 가스 크로마토그래프에 의해 얻어진 각 데이터는 팩터 보정하여 원료 전화율, 유효 수율을 산출했다.

- [0215] [실시예 1]
- [0216] 반응관의 원료 가스 입구측으로부터 순차적으로 원료 가스 출구를 향하여, 이하와 같이 하여 촉매층을 형성했다. 촉매 제1층(원료 가스 입구측)으로서 촉매 1을 전체 충전 길이의 33%, 촉매 제2층으로서 촉매 9를 전체 충전 길이의 67% 충전하여 촉매층을 2층 구성으로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0217] [실시예 2]
- [0218] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 2를 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0219] [실시예 3]
- [0220] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 3을 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0221] [실시예 4]
- [0222] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 4를 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0223] [실시예 5]
- [0224] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 5를 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0225] [실시예 6]
- [0226] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 6을 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0227] [실시예 7]
- [0228] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 7을 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0229] [실시예 8]
- [0230] 실시예 1에 있어서 촉매 1 대신에 촉매 8을 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0231] [비교예 1]
- [0232] 촉매 9를 전체 충전 길이의 100% 충전하여 촉매층을 1층 구성으로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0233] [비교예 2]
- [0234] 실시예 1에 있어서 촉매 9 대신에 촉매 8을 이용한 이외에는 마찬가지로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0235] [비교예 3]
- [0236] 촉매 제1층(원료 가스 입구측)으로서 촉매 10을 전체 충전 길이의 50%, 촉매 제2층으로서 촉매 8을 전체 충전 길이의 50% 충전하여 촉매층을 2층 구성으로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.
- [0237] [비교예 4]
- [0238] 촉매 제1층(원료 가스 입구측)으로서 촉매 9를 전체 충전 길이의 50%, 촉매 제2층으로서 촉매 11을 전체 충전

길이의 50% 충전하여 촉매층을 2층 구성으로 했다. 이렇게 하여 형성된 촉매층의 A1/A2, R1/R2 및 평가 결과를 표 1에 기재했다.

표 1

실시에	제1층재 촉매	제2층재 촉매	제1층재 충전 길이 비율 (x 1)	제2층재 충전 길이 비율 (x 2)	A1 g/cm ³	A2 g/cm ³	A 1 / A 2	R1 mm	R2 mm	R 1 / R 2	반응속 온도 (°C)	원료 전화율 (%)	유효 수율 (%)
실시에 1	촉매 1	촉매 9	33	67	0.573	0.473	1.21	3.8	4.4	0.87	350	99.5	83.1
실시에 2	촉매 2	촉매 9	33	67	0.598	0.473	1.26	3.6	4.4	0.82	348	99.5	83.0
실시에 3	촉매 3	촉매 9	33	67	0.651	0.473	1.38	4.0	4.4	0.91	350	99.5	82.9
실시에 4	촉매 4	촉매 9	33	67	0.560	0.473	1.18	3.8	4.4	0.87	347	99.5	82.8
실시에 5	촉매 5	촉매 9	33	67	0.559	0.473	1.18	3.8	4.4	0.87	345	99.5	82.6
실시에 6	촉매 6	촉매 9	33	67	0.567	0.473	1.20	3.8	4.4	0.87	340	99.4	82.3
실시에 7	촉매 7	촉매 9	33	67	0.576	0.473	1.22	3.8	4.4	0.87	353	99.5	82.0
실시에 8	촉매 8	촉매 9	33	67	0.554	0.473	1.17	4.4	4.4	1.00	350	99.5	81.9
비교예 1	촉매 9	-	100	-	0.473	0.473	1.00	4.4	4.4	1.00	355	99.5	81.8
비교예 2	촉매 1	촉매 8	33	67	0.618	0.596	1.04	3.8	4.4	0.87	340	99.5	81.5
비교예 3	촉매 10	촉매 8	50	50	0.480	0.596	0.81	4.4	4.4	1.00	355	99.5	81.5
비교예 4	촉매 9	촉매 11	50	50	0.473	0.798	0.59	4.4	5.3	0.83	345	99.5	78.6

[0239]

[0240]

표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 의해 원료 전화율이 높은 영역에 있어서도 유효 수율을 손실하는 일 없이, 특히 직산법에 있어서 경쟁력이 높은 제조 방법인 것을 알 수 있다.

[0241]

표 2에 실시예, 비교예의 촉매가 최고 수율을 나타낸 원료 전화율 98.7%에 있어서의 반응속 온도, 유효 수율의 결과를 나타낸다. 표 2로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법은, 원료 전화율이 높지 않은 영역에 있

어서도 유효 수율이 높다. 또한, 표 1의 실시예 1, 2, 3, 4, 5는 원료 전화율 99.4% 이상에 있어서도, 표 2에 기재하는 비교예 1의 유효 수율 이상을 나타내고 있어, 특히 경쟁력이 높은 촉매인 것이 확인되었다.

표 2

	반응온도 (°C)	원료 전화율 (%)	유효 수율 (%)
실시예 1	338	98.7	83.6
실시예 5	337	98.7	83.1
실시예 7	340	98.7	82.9
실시예 8	336	98.7	82.8
비교예 1	340	98.7	82.3

[0242]

산업상 이용가능성

[0244]

본 발명의 제조 방법을 사용함으로써, 불포화 알데히드 화합물, 불포화 카본산 화합물을 산화적으로 제조하는 경우에, 원료 전화율이 높은 영역에 있어서도 고수율로 얻는 것이 가능하다. 그리고, 본 발명의 제조 방법을 이용함으로써, 수율의 향상에 수반하여 반응기의 폐색 원인이 되는 부생성물의 감소가 예상되기 때문에 안정적이고, 저비용으로 기상 접촉 산화 방법의 운전이 가능해지는 것이다. 또한, 반응관 입구측의 촉매 활성 성분량이 많아짐으로써 장기 운전이 가능해지는 것이다.