

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3936055号
(P3936055)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88	Z
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00	F
CO7B 33/00 (2006.01)	BO1J 37/00	D
CO7C 27/00 (2006.01)	CO7B 33/00	
CO7C 45/35 (2006.01)	CO7C 27/00	340
請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-44045	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成10年2月25日(1998.2.25)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開平11-239724		東京都港区港南一丁目6番41号
(43) 公開日	平成11年9月7日(1999.9.7)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成14年3月22日(2002.3.22)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106493
			弁理士 松富 豊
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法および不飽和アルデヒド
および／または不飽和カルボン酸の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む触媒成分の水性スラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥球状粒子とし、この乾燥球状粒子を焼成して触媒焼成物とし、この触媒焼成物に、水および／またはアルコールを添加し、成形圧力1500～8000kPaでテーパダイスを用いて押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法。

【請求項2】

プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール、メチル第三級ブチルエーテルから選ばれる1種以上を原料とし、この原料を、分子状酸素を用いて、請求項1に記載の製造法で製造した不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸合成用触媒存在下で、気相接触酸化することを特徴とする、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール(以下、TBAと略記する)、メチル第三級ブチルエーテル(以下、MTBEと略記する)から選ばれる1種以上を原料とし、この原料を、分子状酸素を用いて気相接触酸化することにより、前記原料に対応する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を合成する際に使用する不

飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸合成用触媒(以下、触媒と略記することがある)の製造法、およびこの製造法で製造した触媒を用いる不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プロピレンを気相接触酸化してアクロレイン(不飽和アルデヒド)および/またはアクリル酸(不飽和カルボン酸)を製造する際に用いられる触媒や、イソブチレン、TBA、MTBEを気相接触酸化してメタクロレイン(不飽和アルデヒド)および/またはメタクリル酸(不飽和カルボン酸)を製造する際に用いられる触媒については、数多くの提案がなされている。また、これらの触媒の製造法についても数多くの提案がなされている。

10

【0003】

例えば、特開昭58-98143号公報、特開平3-109946号公報などには、触媒細孔の制御を目的として、触媒調製時にアニリン、メチルアミン、ペンタエリトリットなどの種々の有機化合物を添加する方法が報告されている。また、特開昭63-315147号公報、特開平4-4048号公報などには、澱粉を添加する方法が報告されている。

【0004】

これらの提案は、触媒を熱処理することによって、添加した有機化合物が除去されるため、使用する有機化合物の大きさを変えることにより触媒細孔径を制御し、高性能な触媒を製造するというものである。しかし、これらは熱処理の段階で有機化合物の燃焼による触媒の焼結や、有機化合物による触媒の還元が起こるため、触媒活性化処理としての熱処理が煩雑であるという欠点を有している。これらの例が示すように、触媒性能を向上させるための細孔を発現させることができる触媒の製造法の開発が望まれているのが現状である。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、プロピレン、イソブチレン、TBA、MTBEから選ばれる1種以上を原料とし、この原料を分子状酸素を用いて気相接触酸化して、前記原料に対応する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を高収率で合成することができる触媒の製造法を提供し、この製造法で製造した触媒を用いた不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造法を提供することを課題とする。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明においては、少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む触媒成分の水性スラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥球状粒子とし、この乾燥球状粒子を焼成して触媒焼成物とし、この触媒焼成物に、水および/またはアルコールを添加し、成形圧力1500~8000kPaでテーパダイスを用いて押出成形することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法を提案する。

40

またプロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール、メチル第三級ブチルエーテルから選ばれる1種以上を原料とし、この原料を、分子状酸素を用いて、前記製造法で製造した不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸合成用触媒の存在下において、気相接触酸化することを特徴とする、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造法を提案する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、触媒性能を最大限に発揮させるために、触媒細孔分布の制御法について鋭意研究を重ねた結果、スプレー乾燥機を用いて得られる乾燥球状粒子を用い、かつ、触媒の成形において、テーパダイスを用いることにより、乾燥球状粒子をほとんど潰すこ

50

となく成形し、乾燥球状粒子間の空隙を利用して、酸化反応に有効な細孔を発現させる技術を見い出した。

【0008】

本発明の触媒は、プロピレン、イソブチレン、TBA、MTBEから選ばれる1種以上を原料とし、この原料を、分子状酸素を用い、触媒存在下で気相接触酸化し、この原料に対応する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる。

【0009】

本発明において、少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む触媒成分の水性スラリーを製造する方法としては、特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来から良く知られている沈殿法、酸化物混合法などの種々の方法を用いることができる。触媒成分原料としては、モリブデン、ビスマス、鉄の、それぞれの酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物などを組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデンなどを好適に使用することができる。

10

【0010】

本発明においては、前記触媒成分を含む水性スラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥球状粒子とすることが必要である。乾燥球状粒子の平均粒子径は、10~150 μ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは20~100 μ mである。乾燥球状粒子の平均粒子径が小さすぎると、球状粒子間の空隙により得られる細孔が小さく、本発明による効果が少ない。また乾燥球状粒子の平均粒子径が大きすぎると、単位体積当たりの接触点が少ないため、触媒成形体の機械的強度が弱くなる。

20

【0011】

ついで、この乾燥球状粒子を焼成して触媒焼成物とする。焼成条件としては特に限定はなく、公知の焼成条件を適用することができる。焼成は通常200~600の温度範囲で行われる。焼成時間は目的とする触媒によって適宜選択する。

【0012】

ついで、この触媒焼成物に水および/またはアルコールを添加して、湿式成形し、触媒成形体とする。湿式成形方法としては押出成形法を用いる。押出成形を行う際に、ダイス面にかかる成形圧力を1500~8000kPa_gの範囲にすることが重要であり、さらには、1700~6500kPa_gにすることが好ましい。ダイス面にかかる成形圧力が1500kPa_g未満の場合、触媒成形体の機械的強度が弱く、工業用触媒として実用的でないことがある。またダイス面にかかる成形圧力が8000kPa_gをこえる場合、触媒成形体内に、目的とする酸化反応に有効な細孔が発現しにくい。

30

【0013】

なお、本発明において成形圧力とは、押出成形時に、前記ダイスのシリンダー側の面にかかる圧力の平均値のことである。成形圧力は、例えば押出機のシリンダー部とダイスとの接続部に圧力センサーを差し込み測定することができる。例えば成形圧力が1500kPa_gという表記は、圧力センサーなどにより測定した成形圧力のゲージ圧が1500kPaであることを示す。この成形圧力は、触媒焼成物に添加する水および/またはアルコールの量、押出の速度、ダイスの開口率(シリンダー部の断面積に対するダイスの開口部の面積の比)などにより調節できる。すなわち成形圧力は、触媒焼成物に添加する水および/またはアルコールの量が少ないほど、押出の吐出速度が大きいくほど、また、ダイスの開口率が小さいほど大きくなり、逆に、触媒焼成物に添加する水および/またはアルコールの量が多いほど、押出の吐出速度が小さいほど、また、ダイスの開口率が大きいほど小さくなる。水および/またはアルコールの添加量は特に限定するものではないが、通常触媒焼成物100重量部に対して10~50重量部添加される。また、アルコールは通常炭素数が1~4のものが用いられ、例えばメチルアルコール、エチルアルコールなどが好適である。

40

【0014】

押出成形を行う際には、オーガー式押出成形機、ピストン式押出成形機などを用いるこ

50

とができる。押出成形による成形体の形状としては特に限定はなく、リング状、円柱状、星形状などの任意の形状に成形することができる。また、従来公知の添加剤、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの有機化合物などを少量添加することができる。あるいは、グラファイトやケイソウ土などの無機化合物；ガラス繊維、セラミックファイバーや炭素繊維などの無機ファイバー；などを添加することもできる。

【0015】

押出成形の際には、平ダイスではなく、ダイスのシリンダ側の端部からダイスの開口部までのしぼりの形状が、連続的、かつ滑らかなテーパダイスを用いる。これは後者の方が、成形時に触媒焼成物（球状粒子）にかかるせん断応力が小さいため、球状粒子が潰れにくく、結果として触媒成形体がポラスになるためである。また、ダイスから押し出される触媒成形体の直進性が平ダイスに比べて良いため、触媒成形体の取り扱いが簡便になるという利点もある。

10

【0016】

ついで、このようにして得られた触媒成形体を乾燥して触媒（製品）を得る。乾燥方法は特に限定はなく、一般的に知られている熱風乾燥、湿度乾燥、遠赤外線乾燥またはマイクロ波乾燥などの方法を任意に用いることができる。乾燥条件は、目的とする含水率とすることができる。また、乾燥を行った触媒成形体を再度焼成して触媒（製品）とすることもできる。この際の焼成は通常200～600の温度範囲で行われる。

【0017】

本発明の製造方法で得られる、少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む触媒は、以下の一般式で表される組成を有することが好ましい。すなわち触媒成分を含む水性スラリーを調製する際に、以下の組成が得られるように調製すると好ましい。

20

【0018】

$M_o_a B i_b F e_c M_d X_e Y_f Z_g S i_h O_i$
 （式中、M o、B i、F e、S i、Oはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素、酸素を示し、Mは、コバルト、あるいはニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Xはクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン、チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比を表し、a=12のとき、b=0.01～3、c=0.01～5、d=1～12、e=0～8、f=0～5、g=0.001～2、h=0～20であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。）

30

【0019】

不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造においては、プロピレン、イソブチレン、TBA、MTBEから選ばれる1種以上を原料とし、この原料を、分子状酸素を用いて、本発明の製造法で製造した触媒の存在下に気相接触酸化を行う。前記原料の化合物は、1種であってもよいし、2種以上混合して用いてもよい。原料対分子状酸素のモル比は、1：0.5～3の範囲が好ましい。

40

【0020】

具体的には、例えば前記触媒からなる触媒層に、前記原料、分子状酸素を含む原料ガスを供給して接触させて目的生成物を得る。この原料ガスは、不活性ガスで希釈して用いると好ましい。分子状酸素の酸素源としては、空気を用いると経済的であるが、純酸素で富化した空気を用いることもできる。反応圧力は常圧から数気圧までが好ましい。反応温度は200～450の範囲で選ぶことができるが、特に250～400の範囲が好ましい。また、前記触媒を、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリコンカーバイド、セラミックボールやステンレス鋼などの不活性担体で希釈して用いることもできる。

50

【 0 0 2 1 】

このように、本発明においては、スプレー乾燥機を用いることによって得られる乾燥球状粒子を用い、かつ押出成形時の成形圧力を制御して、球状粒子をほとんど潰すことなく成形することにより、乾燥球状粒子間の空隙を利用して、触媒成形体に、酸化反応に有効な細孔を発現させることができるものである。そしてこのようにして得られる触媒を、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール、メチル第三級ブチルエーテルから選ばれる1種以上を原料とする気相接触酸化に用いることによって、前記原料に対応する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を高収率で得ることができる。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

以下、本発明による触媒の製造例およびその製造例によって得られた触媒を用いての反応例を具体的に説明する。実施例および比較例中の原料の反応率、生成する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の選択率、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計収率は以下のように定義されたものである。

【 0 0 2 3 】

原料の反応率(%) = (反応した原料のモル数) / (供給した原料のモル数) × 100

【 0 0 2 4 】

不飽和アルデヒドの選択率(%) = (生成した不飽和アルデヒドのモル数) / (反応した原料のモル数) × 100

【 0 0 2 5 】

不飽和カルボン酸の選択率(%) = (生成した不飽和カルボン酸のモル数) / (反応した原料のモル数) × 100

【 0 0 2 6 】

不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計収率(%) = (生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計モル数) / (供給した原料のモル数) × 100

【 0 0 2 7 】

以下実施例、比較例中の部は重量部であり、分析はガスクロマトグラフィーによるものである。また、特に断らない限りは押出機のダイスはテーパードイスを用いた。

【 0 0 2 8 】

(実施例1)

純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸カリウム1.4部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス66.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。これとは別に、純水1000部に硝酸第二鉄114.4部、硝酸コバルト295.3部および硝酸亜鉛35.1部を順次加え、溶解した(B液)。前記A液に前記B液を加え、水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60 μ mの乾燥球状粒子とした。この乾燥球状粒子を300で1時間焼成を行い、触媒焼成物とした。この触媒焼成物の酸素以外の元素の組成は、 $Mo_{12}W_{0.1}Bi_{1.2}Fe_{1.2}Sb_{0.8}Co_{4.3}Zn_{0.5}K_{0.06}$ (式中、Wはタングステン、Sbはアンチモン、Coはコバルト、Znは亜鉛、Kはカリウムを示す。)であった。

【 0 0 2 9 】

このようにして得られた触媒焼成物500部に対して純水160部を混合し、ニーダーにて粘土状物質になるまで混合した後、オーガー式押出成形機を用いて、押出の吐出速度8cm/sec.で押出成形し、外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmの触媒成形体を得た。この際、ダイス面にかかる成形圧力は2870kPaであった。また、使用したダイスの開口率は1%であった。得られた触媒成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて6分間乾燥を行い、触媒成形体の乾燥品を得た。ついで、この触媒成形体を510で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品(触媒)を得た。

【 0 0 3 0 】

この触媒成形体の最終焼成品を、ステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素

10

20

30

40

50

12%、水蒸気10%および窒素73%（容量%）の原料ガスを接触時間3.6秒にて触媒層を通過させ、310で反応させた。この結果、プロピレンの反応率99.0%、アクロレインの選択率91.1%、アクリル酸の選択率6.5%、アクロレインおよびアクリル酸の合計収率96.6%であった。

【0031】

（比較例1）

実施例1において、押出の吐出速度を20cm/secとし、成形圧力を8950kPaとした点以外は、実施例1と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、プロピレンの反応率98.4%、アクロレインの選択率90.1%、アクリル酸の選択率5.9%、アクロレインおよびアクリル酸の合計収率94.5%であった。

10

【0032】

（比較例2）

実施例1において、スプレー乾燥機の代わりにドラムドライヤーを使用してスラリーを乾燥した後、粉碎を行って得た平均粒径81μmの片状粒子を用い、成形圧力を5140kPaとした点以外は、実施例1と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、プロピレンの反応率98.4%、アクロレインの選択率89.9%、アクリル酸の選択率5.8%、アクロレインおよびアクリル酸の合計収率94.2%であった。

【0033】

（実施例2）

純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸カリウム1.4部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス66.0部を加え、加熱攪拌した（A液）。これとは別に、純水1000部に硝酸第二鉄104.9部、硝酸コバルト274.7部および硝酸亜鉛35.1部を順次加え、溶解した（B液）。前記A液に前記B液を加え、水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径40μmの乾燥球状粒子とした。この乾燥球状粒子を300で1時間焼成を行い、触媒焼成物とした。この触媒焼成物の酸素以外の元素の組成は、 $Mo_{12}W_{0.1}Bi_{1.2}Fe_{1.1}Sb_{0.8}Co_{4.0}Zn_{0.5}K_{0.06}$ であった。

20

【0034】

このようにして得られた触媒焼成物500部に対して純水160部を混合し、ニーダーにて粘土状物質になるまで混合した後、オーガー式押出成形機を用いて、押出の吐出速度11cm/secで押出成形し、外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmの触媒成形体を得た。この際、ダイス面にかかる成形圧力は平均で4560kPaであった。また、使用したダイスの開口率は1%であった。得られた触媒成形体をついでマイクロ波乾燥機を用いて6分間乾燥した後、510で3時間再度焼成を行い触媒成形体の最終焼成品を得た。この触媒成形体の最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%（容量%）の原料ガスを接触時間3.6秒にて触媒層を通過させ、310で反応させた。この結果、プロピレンの反応率99.0%、アクロレインの選択率90.7%、アクリル酸の選択率6.3%、アクロレインおよびアクリル酸の合計収率96.0%であった。

30

【0035】

（実施例3）

実施例2において、触媒焼成物500部に対して加える純水の量を150部とし、成形圧力を6160kPaとした点以外は、実施例2と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、プロピレンの反応率98.3%、アクロレインの選択率90.5%、アクリル酸の選択率6.1%、アクロレインおよびアクリル酸の合計収率95.0%であった。

40

【0036】

（比較例3）

実施例2において、触媒焼成物500部に対して加える純水の量を130部とし、成形圧力を10270kPaとした点以外は、実施例2と同様に触媒を製造し、反応を行

50

った。この結果、プロピレンの反応率98.3%、アクリレンの選択率90.1%、アクリル酸の選択率5.8%、アクリレンとアクリル酸の合計収率94.3%であった。

【0037】

(比較例4)

実施例2において、触媒焼成物500部に対して加える純水の量を250部とし、成形圧力を990kPaとした点以外は、実施例2と同様に触媒成形体を製造したが、触媒成形体の強度が非常に弱く、反応評価が不可能であった。

【0038】

(実施例4)

純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸セシウム23.0部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス33.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。これとは別に純水1000部に硝酸第二鉄190.7部、硝酸ニッケル68.6部、硝酸コバルト446.4部、硝酸鉛23.5部および85%リン酸1.4部を順次加え、溶解した(B液)。前記A液に前記B液を加え、水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60μmの乾燥球状粒子とした。この乾燥球状粒子を300で1時間焼成を行い、触媒焼成物とした。この触媒焼成物の酸素以外の元素の組成は、 $Mo_{12}W_{0.1}Bi_{0.6}Fe_2Sb_{0.2}Ni_1Co_{6.5}Pb_{0.3}P_{0.05}Cs_{0.5}$ (式中、Pbは鉛、Pはリン、Csはセシウムを示す。)であった。

【0039】

このようにして得られた触媒焼成物500部に対して純水160部を混合した後、ニーダーにて粘土状物質になるまで混合した後、オーガー式押出成形機を用いて押出の吐出速度8cm/sec.で外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmに押出成形を行った。この際、ダイス面にかかる成形圧力は2910kPaであった。また、使用したダイスの開口率は1%であった。得られた触媒成形体をマイクロ波乾燥機を用いて6分間乾燥した後、510で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

【0040】

この触媒成形体の最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%および窒素73%(容量%)の原料ガスを接触時間3.6秒にて触媒層を通過させ、340で反応させた。この結果、イソブチレンの反応率97.9%、メタアクリレンの選択率89.9%、メタアクリル酸の選択率4.1%、メタアクリレンおよびメタアクリル酸の合計収率92.0%であった。

【0041】

(実施例5)

実施例4において、使用するダイスの開口率を0.5%とし、成形圧力を5920kPaとした点以外は、実施例4と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、イソブチレンの反応率97.7%、メタアクリレンの選択率89.8%、メタアクリル酸の選択率3.8%、メタアクリレンおよびメタアクリル酸の合計収率91.4%であった。

【0042】

(比較例5)

実施例4において、使用するダイスの開口率を0.25%とし、成形圧力を8820kPaとした点以外は、実施例4と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、イソブチレンの反応率97.4%、メタアクリレンの選択率89.5%、メタアクリル酸の選択率3.6%、メタアクリレンおよびメタアクリル酸の合計収率90.7%であった。

【0043】

(比較例6)

実施例4において、スプレー乾燥機の代わりにスラリードライヤーを使用して平均粒径24μmの片状粒子を得、成形圧力を5620kPaとした点以外は、実施例4と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、イソブチレンの反応率97.5%、メタアクリレンの選択率89.4%、メタアクリル酸の選択率3.6%、メタアクリレンおよびメタ

10

20

30

40

50

クリル酸の合計収率 90.7%であった。

【0044】

(実施例 6)

純水 1000 部にパラモリブデン酸アンモニウム 500 部、パラタングステン酸アンモニウム 6.2 部、硝酸セシウム 23.0 部、三酸化アンチモン 27.5 部および三酸化ビスマス 33.0 部を加え、加熱攪拌した (A 液)。これとは別に純水 1000 部に硝酸第二鉄 200.2 部、硝酸ニッケル 68.6 部、硝酸コバルト 446.4 部、および 85%リン酸 1.4 部を順次加え、溶解した (B 液)。前記 A 液に前記 B 液を加え、水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径 40 μm の乾燥球状粒子とした。この乾燥球状粒子を 300 で 1 時間焼成を行い、触媒焼成物とした。この触媒焼成物の元素の組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.1}\text{Sb}_{0.2}\text{Ni}_1\text{Co}_{6.5}\text{P}_{0.05}\text{Cs}_{0.5}$ であった。

10

【0045】

得られた触媒焼成物 500 部に対して純水 160 部を混合した後、ニーダーにて粘土状物質になるまで混合した後、オーガー式押出成形機を用いて押出の吐出速度 8 cm/sec で外径 5 mm、内径 2 mm、平均長さ 5 mm に押出成形を行った。この際、ダイス面にかかる成形圧力は 4140 kPa g であった。また、使用したダイスの開口率は 1% であった。得られた触媒成形体をマイクロ波乾燥機を用いて 6 分間乾燥した後、510 で 3 時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

【0046】

20

この触媒成形体の最終焼成品をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン 5%、酸素 12%、水蒸気 10% および窒素 73% (容量%) の原料ガスを接触時間 3.6 秒にて触媒層を通過させ、340 で反応させた。この結果、イソブチレンの反応率 97.9%、メタクロレインの選択率 89.8%、メタクリル酸の選択率 4.1%、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計収率 91.9% であった。

【0047】

(実施例 7)

実施例 6 において、押出の吐出速度を 20 cm/sec とし、成形圧力を 5310 kPa g とした点以外は、実施例 6 と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、イソブチレンの反応率 97.7%、メタクロレインの選択率 89.6%、メタクリル酸の選択率 4.0%、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計収率は 91.4% であった。

30

【0048】

(比較例 7)

実施例 6 において、押出の吐出速度を 38 cm/sec とし、成形圧力を 8760 kPa g とした点以外は、実施例 6 と同様に触媒を製造し、反応を行った。この結果、イソブチレンの反応率 97.5%、メタクロレインの選択率 89.4%、メタクリル酸の選択率 3.7%、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計収率は 90.8% であった。

【0049】

(実施例 8)

実施例 4 の触媒を用い、原料を TBA に変え、その他は実施例 4 と同様にして反応を行った。この結果、TBA の反応率 100%、メタクロレインの選択率 88.8%、メタクリル酸の選択率 3.2%、メタクロレインとメタクリル酸の合計収率は 92.0% であった。

40

【0050】

(実施例 9)

実施例 4 において、触媒焼成物 500 部に対して、純水 160 部と 1.6 部のメチルセルロースを加え、押出の際の成形圧力を 2230 kPa g にした以外は、実施例 4 と同様にして調製した触媒を用い、また原料を TBA に変えた他は実施例 4 と同様にして反応を行った。この結果、TBA の反応率 100%、メタクロレインの選択率 88.9%、メタクリル酸の選択率 3.3%、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計収率 92.2%

50

であった。

【0051】

(比較例8)

実施例4において、ダイスとして開口率1%の平ダイスを使用し、成形圧力を3990 kPa gとした以外は実施例4と同様にして調製した触媒を用い、また原料をTBAに変えた以外は、実施例4と同様にして反応を行った。この結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率88.5%、メタクリル酸の選択率3.0%、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計収率91.5%であった。

【0052】

これらの実施例、比較例の結果として、原料の反応率と、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計収率を、表1にまとめて示す。 10

【0053】

【表1】

	触媒焼成物の組成	成型圧力 (kPa g)	反応率 (%)	合計収率 (%)	乾燥法
実施例 1	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.2} Sb _{0.8} Co _{4.3} Zn _{0.5} K _{0.06}	2870	99.0	96.6	スプレー乾燥機
比較例 1	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.2} Sb _{0.8} Co _{4.3} Zn _{0.5} K _{0.06}	8950	98.4	94.5	スプレー乾燥機
比較例 2	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.2} Sb _{0.8} Co _{4.3} Zn _{0.5} K _{0.06}	5140	98.4	94.2	トランプ・フライヤー →粉砕
実施例 2	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.1} Sb _{0.8} Co _{4.0} Zn _{0.5} K _{0.06}	4560	99.0	96.0	スプレー乾燥機
実施例 3	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.1} Sb _{0.8} Co _{4.0} Zn _{0.5} K _{0.06}	6160	98.3	95.0	スプレー乾燥機
比較例 3	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.1} Sb _{0.8} Co _{4.0} Zn _{0.5} K _{0.06}	10270	98.3	94.3	スプレー乾燥機
比較例 4	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{1.2} Fe _{1.1} Sb _{0.8} Co _{4.0} Zn _{0.5} K _{0.06}	990	—	—	スプレー乾燥機
実施例 4	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	2910	97.9	92.0	スプレー乾燥機
実施例 5	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	5920	97.7	91.4	スプレー乾燥機
比較例 5	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	8820	97.4	90.7	スプレー乾燥機
比較例 6	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	5620	97.5	90.7	スプリート・フライヤー
実施例 6	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe _{2.1} Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.05} Co _{0.5}	4140	97.9	91.9	スプレー乾燥機
実施例 7	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe _{2.1} Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.05} Co _{0.5}	5310	97.7	91.4	スプレー乾燥機
比較例 7	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe _{2.1} Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.05} Co _{0.5}	8760	97.5	90.8	スプレー乾燥機
実施例 8	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	2910	100.0	92.0	スプレー乾燥機
実施例 9	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	2230	100.0	92.2	スプレー乾燥機
比較例 8	Mo ₁₂ W _{0.1} Bi _{0.6} Fe ₂ Sb _{0.2} Ni ₁ Co _{6.5} Pb _{0.3} Po _{0.05} Co _{0.5}	3990	100.0	91.5	スプレー乾燥機

【0054】

触媒組成が同じ実施例と比較例とを比べると、成形圧力が1500～8000kPa gの範囲である実施例は、全て、成形圧力が1500～8000kPa gの範囲外である比較例よりも不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計収率が良好である。また、比較例2、6のように、前記成形圧力が1500～8000kPa gの範囲内であっても、スプレー乾燥機以外の乾燥法を用いたものは、前記合計選択率が低下している。したがって、スプレー乾燥機を用いた乾燥と、成形圧力を適切に設定することが必要であることが明らかである。また、実施例9においてはメチルセルロースを添加しているが、添加していない実施例8と同様の良好な結果が得られている。

【0055】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明は、プロピレン、イソブチレン、TBA、MTBEから選ばれる1種以上を原料とし、この原料に対応する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を製造するにおいて、触媒成分を含む水性スラリーを乾燥し、その後焼成し、得られた触媒焼成物に水および/またはアルコールを添加し、押出成形するに際し、前記水性スラリーの乾燥をスプレー乾燥機を用いて行い、かつ前記押出成形においてテーパードイスを用いることにより、目的とする不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を、良好な収率で製造することができる優れた効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 47/22 (2006.01)		C 0 7 C 45/35	
C 0 7 C 51/235 (2006.01)		C 0 7 C 47/22	G
C 0 7 C 51/25 (2006.01)		C 0 7 C 51/235	
C 0 7 C 57/05 (2006.01)		C 0 7 C 51/25	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 C 57/05	
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108394

弁理士 今村 健一

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100100077

弁理士 大場 充

(72)発明者 近藤 正英

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 塩谷 徹

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 黒田 徹

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 1 7 6 6 4 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 2 2 4 9 1 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 0 9 9 4 6 (J P , A)

特開昭 5 7 - 0 7 5 8 1 6 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 9 8 9 1 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B01J 21/00~38/74