

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4280797号
(P4280797)

(45) 発行日 平成21年6月17日(2009.6.17)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88 Z
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 I O 2
CO7C 5/48 (2006.01)	CO7C 5/48
CO7C 11/06 (2006.01)	CO7C 11/06
CO7C 11/167 (2006.01)	CO7C 11/167

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-330930 (P2002-330930)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成14年11月14日(2002.11.14)	(74) 代理人	100074206 弁理士 鎌田 文二
(65) 公開番号	特開2003-220335 (P2003-220335A)	(74) 代理人	100112575 弁理士 田川 孝由
(43) 公開日	平成15年8月5日(2003.8.5)	(74) 代理人	100117400 弁理士 北川 政徳
審査請求日	平成17年6月7日(2005.6.7)	(72) 発明者	勅使河原 力 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-356555 (P2001-356555)	(72) 発明者	嘉糠 成康 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
(32) 優先日	平成13年11月21日(2001.11.21)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

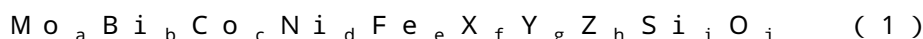
下記一般式(1)で表される複合酸化物触媒を、各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化及び加熱を含む工程を経て製造する方法において、

モリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びシリカを含む原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体を製造する前工程、該触媒前駆体、モリブデン及びビスマス化合物とを水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成する後工程を経て調製する複合酸化物触媒の製造方法であって、

前記前工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比(a)の内の一部の原子比(a₁)相当のモリブデンであり、前記後工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比(a)からa₁を差し引いた残りの原子比(a₂)相当のモリブデンであり、前記a₁が1 < a₁ / (c + d + e) < 3を満足する値であり、

前記前工程で製造された、下記式(2)により与えられる触媒前駆体の灼熱減量が、0.5 ~ 5重量%であり、

前工程の一体化における熟成温度が、60 ~ 90 であることを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。



(式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはナトリウム(Na)及びカリウム(K)であり、Zはホウ素(B)である。また、a ~ j

はそれぞれの元素の原子比を表わし、 $a = 1 \sim 2$ のとき、 $b = 0.5 \sim 7$ 、 $c = 0 \sim 10$ 、 $d = 0 \sim 10$ (但し $c + d = 1 \sim 10$)、 $e = 0.05 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.04 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 3$ 、 $i = 5 \sim 48$ の範囲にあり、また j は他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

$$\text{灼熱減量 (\%)} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100 \quad (2)$$

(W_0 : 触媒前駆体を 150°C で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量 (g)、 W_1 : 付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に 500°C で2時間熱処理した後の重量 (g))

【請求項2】

前記 a_2 が $0 < a_2 / b < 8$ を満足する値である請求項1記載の複合酸化物触媒の製造方法。 10

【請求項3】

前工程における触媒前駆体製造のための加熱温度が $200 \sim 400^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項4】

X、Y、及びZの各成分を後工程において添加することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項5】

後工程において、触媒前駆体、モリブデン及びビスマス化合物の水性溶媒中での一体化の際にアンモニア水を添加することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。 20

【請求項6】

後工程の焼成温度が $450 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項7】

ビスマスの供給源として、酸化ビスマス又は次炭酸ビスマスの少なくとも一方を用いる請求項1乃至6のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項8】

ビスマスの供給源として、所要のNaの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマスを用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。 30

【請求項9】

ビスマスの供給源として、X成分の少なくとも一部を含むBiとXとの複合炭酸塩化合物を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項10】

ビスマスの供給源として、所要のNa及びX成分のそれぞれ少なくとも一部を含むBiとNaとXとの複合炭酸塩化合物を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項11】

請求項1乃至10のいずれか1項に記載の方法により製造された複合酸化物触媒をプロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応のいずれかに用いる酸化反応。 40

【請求項12】

請求項1乃至10のいずれか1項に記載の方法により製造された複合酸化物触媒を用いることを特徴とする、プロピレンを原料とするアクロレイン及び/又はアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

この発明は、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応に用いられる複合酸化物触媒の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応において、モリブデン - ビスマス系の複合酸化物触媒が有用な触媒であることは良く知られており、工業的にも広く実用化されている。

10

【 0 0 0 3 】

これら各種反応におけるモリブデン - ビスマス系複合酸化物触媒の組成及び製造方法に関しては、特許文献 1 ~ 5 0 等が知られている。

【 0 0 0 4 】

これらのうち、製造方法についていくつか例を挙げると、例えば、特許文献 2 7 にはクエン酸ビスマス水溶液をモリブデン酸水溶液に添加する方法、特許文献 2 8、特許文献 2 9 及び特許文献 3 0 にはモリブデン酸水溶液に固体状態のビスマス化合物を添加する方法、特許文献 3 1 には pH が 6 ~ 8 の範囲のモリブデン酸水溶液にビスマス塩の水溶液とアンモニア水を同時に添加する方法、特許文献 3 2 にはモリブデン化合物の懸濁液にビスマス塩の水溶液を添加する方法、特許文献 3 3、特許文献 2 3 及び特許文献 3 4 には種々のモリブデイトを予め形成する方法、特許文献 3 5 及び特許文献 3 6 には種々のビスマス化合物を予め形成する方法、特許文献 3 7 にはビスマス源として酸化ビスマスや、次炭酸ビスマスをを用いる方法、特許文献 3 8 には鉄、ビスマス及びテルルの少なくとも一つとモリブデン化合物とを含むスラリーを pH 7 を越える範囲に調整する方法、特許文献 3 9 にはシリカを含むモリブデン化合物含有スラリーにキレート剤を添加して pH 6 以上に調整する方法、特許文献 4 0 にはモリブデンを含むスラリーを pH 6 以上とした後ビスマス化合物を混合する方法などが開示されている。

20

30

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 4 1 には、モリブデン酸鉄のゲルを添加する方法、特許文献 4 2 にはモリブデンと鉄を予め混合する方法、特許文献 4 3 にはモリブデン化合物と特定の金属化合物を特定の条件下で混合し、鉄化合物を混合して製造する方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

また、触媒の性能は、触媒を構成する成分及びその比率に強く支配されるが、とりわけ大規模な工業スケールでの触媒製造においては、触媒の構成成分やその比率だけでなく、触媒製造の生産性、安定性のみならず触媒性能の発現及び向上のために、触媒の製造方法が重要な役割を担っている。このため、上記触媒系に関しても、触媒の製造方法に関して多くの提案がなされている。例えば、特許文献 4 4 には、触媒原料を混合したスラリーを微粒化処理後、オートクレーブ中、100 ~ 200 で処理することが有効である旨が開示されている。また、特許文献 4 5 には、Mo, Bi, Fe を必須成分として含有するスラリーを噴霧乾燥する旨が開示されている。さらに、特許文献 4 6 には、噴霧乾燥前にホモジナイザー等で 10 ミクロン以下に微細化処理することが開示されている。さらにまた、特許文献 4 7、特許文献 4 8、特許文献 4 9、特許文献 5 0 には、成形助剤について開示されている。

40

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】

50

特公昭 3 6 - 3 5 6 3 号公報	
【特許文献 2】	
特公昭 3 9 - 3 6 7 0 号公報	
【特許文献 3】	
特公昭 4 4 - 6 2 4 5 号公報	
【特許文献 4】	
特公昭 4 7 - 2 7 4 9 0 号公報	
【特許文献 5】	
特公昭 4 7 - 2 7 4 9 0 号公報	
【特許文献 6】	10
特公昭 4 7 - 4 2 2 4 1 号公報	
【特許文献 7】	
特公平 7 - 8 7 3 0 0 号公報	
【特許文献 8】	
特公昭 4 8 - 1 6 4 5 号公報	
【特許文献 9】	
特公昭 4 8 - 4 7 6 3 号公報	
【特許文献 1 0】	
特公昭 4 8 - 1 7 2 5 3 号公報	
【特許文献 1 1】	20
特公昭 4 9 - 3 4 9 8 号公報	
【特許文献 1 2】	
特公昭 5 5 - 4 1 2 1 3 号公報	
【特許文献 1 3】	
特公昭 5 6 - 1 4 6 5 9 号公報	
【特許文献 1 4】	
特公昭 5 6 - 2 3 9 6 9 号公報	
【特許文献 1 5】	
特公昭 5 6 - 5 2 0 1 3 号公報	
【特許文献 1 6】	30
特公昭 5 7 - 2 6 2 4 5 号公報	
【特許文献 1 7】	
特開昭 4 8 - 5 0 3 号公報	
【特許文献 1 8】	
特開昭 4 8 - 5 1 4 号公報	
【特許文献 1 9】	
特開昭 4 8 - 5 2 7 1 3 号公報	
【特許文献 2 0】	
特開昭 4 8 - 5 4 0 2 7 号公報	
【特許文献 2 1】	40
特開昭 4 8 - 5 7 9 1 6 号公報	
【特許文献 2 2】	
特開昭 5 5 - 2 0 6 1 0 号公報	
【特許文献 2 3】	
特開昭 5 5 - 4 7 1 4 4 号公報	
【特許文献 2 4】	
特開昭 5 5 - 8 4 5 4 1 号公報	
【特許文献 2 5】	
特開昭 5 9 - 7 6 5 4 1 号公報	
【特許文献 2 6】	50

特開昭 6 0 - 1 2 2 0 4 1 号公報	
【特許文献 2 7】	
特公昭 4 3 - 2 2 7 4 6 号公報	
【特許文献 2 8】	
特開昭 5 3 - 1 0 3 8 7 号公報	
【特許文献 2 9】	
特開昭 5 3 - 1 0 3 8 8 号公報	
【特許文献 3 0】	
特公昭 5 5 - 1 2 2 9 8 号公報	
【特許文献 3 1】	10
特公昭 5 9 - 5 1 8 4 8 号公報	
【特許文献 3 2】	
特公昭 5 9 - 5 1 8 4 9 号公報	
【特許文献 3 3】	
特開昭 5 5 - 1 3 1 8 7 号公報	
【特許文献 3 4】	
特公昭 6 0 - 2 9 5 3 6 号公報	
【特許文献 3 5】	
特公昭 5 2 - 2 2 3 5 9 号公報	
【特許文献 3 6】	20
特公昭 5 2 - 4 7 4 3 5 号公報	
【特許文献 3 7】	
特開昭 6 2 - 2 3 5 4 8 号公報	
【特許文献 3 8】	
特開平 2 - 5 9 0 4 6 号公報	
【特許文献 3 9】	
特開平 2 - 2 1 4 5 4 3 号公報	
【特許文献 4 0】	
特開平 2 - 2 5 1 2 5 0 号公報	
【特許文献 4 1】	30
特開平 1 - 1 6 8 3 4 4 号公報	
【特許文献 4 2】	
特開平 9 - 1 0 5 8 8 号公報	
【特許文献 4 3】	
特開平 1 2 - 3 7 6 3 1 号公報	
【特許文献 4 4】	
特開平 7 - 2 8 9 9 0 2 号公報	
【特許文献 4 5】	
特開平 9 - 1 1 7 6 6 4 号公報	
【特許文献 4 6】	40
特開平 1 0 - 2 5 8 2 3 3 号公報	
【特許文献 4 7】	
特開平 6 - 3 8 0 号公報	
【特許文献 4 8】	
特開平 7 - 1 6 4 6 3 号公報	
【特許文献 4 9】	
特開平 7 - 1 6 4 6 4 号公報	
【特許文献 5 0】	
特開平 7 - 1 8 5 3 4 9 号公報	
【0 0 0 8】	50

【発明が解決しようとする課題】

このように触媒の性能向上を図るためにモリブデン水溶液とビスマス化合物を混合する方法を工夫したり、モリブデンと鉄との混合方法を工夫したり、種々の方法が提案されている。しかし、これらの方法を二価の金属元素ならびに三価の金属元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属元素を含むモリブデン - ビスマス含有複合酸化物触媒の製造に適用した場合、目的とする酸化生成物収率は必ずしも満足すべきものではなかった。

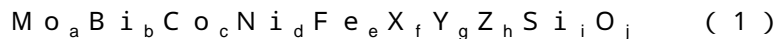
【0009】

そこで、この発明は、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応のいずれかの反応に用いられる触媒の製造方法として、より効率的かつ安定的に高性能触媒を製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明は、上記の課題を解決するために、下記一般式(1)で表される複合酸化物触媒を、各成分元素の供給源化合物の水溶性系での一体化及び加熱を含む工程を経て製造する方法において、モリブデン、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくとも一つ、及びシリカを含む原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体を製造する前工程、該触媒前駆体、モリブデン及びビスマス化合物とを水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成する後工程を経て調製することにより、高活性で、かつ目的とする酸化生成物を高い収率で与える複合酸化物触媒が得られることを見出したのである。



(式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)及びタリウム(Tl)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zはホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)及びタングステン(W)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。また、a~jはそれぞれの元素の原子比を表わし、a=12のとき、b=0.5~7、c=0~10、d=0~10(但しc+d=1~10)、e=0.05~3、f=0~2、g=0.04~2、h=0~3、i=5~48の範囲にあり、またjは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

【0011】

この発明の複合酸化物触媒の製造方法においては、前記前工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比(a)の内の一部の原子比(a₁)相当のモリブデンであり、前記後工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比(a)からa₁を差し引いた残りの原子比(a₂)相当のモリブデンであることが好ましい。

また、前記a₁が $1 < a_1 / (c + d + e) < 3$ を満足する値であることが好ましい。

さらに、前記a₂が $0 < a_2 / b < 8$ を満足する値であることが好ましい。

【0012】

この発明の複合酸化物触媒の製造方法においては、前記触媒前駆体の灼熱減量が、0.5~5重量%であることが好ましい。

但し、灼熱減量は、次式により与えられる値である。

$$\text{灼熱減量}(\%) = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

W₀: 触媒前駆体を150℃で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量(g)

W₁: 付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に500℃で2時間熱処理した後の重量(g)

【0013】

この発明の複合酸化物触媒の製造方法においては、前工程の一体化における熟成温度が、60~90℃であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、前工程における触媒前駆体製造のための加熱温度が200～400 であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

この発明の複合酸化物触媒の製造方法においては、X、Y、及びZの各成分を後工程において添加することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

さらに、後工程において、触媒前駆体、モリブデン及びビスマス化合物の水性溶媒中での一体化の際にアンモニア水を添加することができる。

【 0 0 1 7 】

また、後工程の焼成温度は、450～650 の範囲であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

ビスマスの供給源としては、酸化ビスマス又は次炭酸ビスマスの少なくとも一方を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

また、ビスマスの供給源として、所要のNaの少なくとも一部を固溶した次炭酸ビスマスを用いることができる。

【 0 0 2 0 】

また、ビスマスの供給源として、X成分の少なくとも一部を含むBiとXとの複合炭酸塩化合物を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

また、ビスマスの供給源として、所要のNa及びX成分のそれぞれ少なくとも一部を含むBiとNaとXとの複合炭酸塩化合物を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

この発明により、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応のいずれかに用いることができる、高性能な複合酸化物触媒を効率的かつ安定的に製造することができる。

【 0 0 2 3 】

プロピレンを原料とするアクロレイン及びノ又はアクリル酸の製造する場合、この発明より製造された複合酸化物触媒は、触媒組成物として少なくとも一部含有すればよい。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下、この発明を詳細に説明する。

なお、この発明において、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)、ケイ素(Si)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、タリウム(Tl)、ホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)、タングステン(W)の各元素は、適宜、括弧内の元素記号を用いて表記する。

【 0 0 2 5 】

上記成分元素の供給源化合物としては、成分元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸、アセチルアセトナート、アルコキシド等があげられる。

【 0 0 2 6 】

上記成分元素の供給源化合物の具体例としては、下記のようなものがあげられる。Moの供給源化合物としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸等があげられる。さらに、Feの供給源化合物としては、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、酢酸第二鉄等があげられ

10

20

30

40

50

る。

【0027】

また、C oの供給源化合物としては、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト等があげられる。さらに、N iの供給源化合物としては、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル等があげられる。

【0028】

また、S iの供給源化合物としては、シリカ、粒状シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等をあげることができる。

【0029】

さらに、B iの供給源化合物としては、塩化ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、次炭酸ビスマス等があげられる。また、X成分(M g, C a, Z n, C e及び/又はS m)やY成分(N a, K, R b, C s及び/又はT l)を固溶させた、B iとX成分やY成分との複合炭酸塩化合物として供給することもできる。

10

【0030】

例えば、Y成分としてN aを用いた場合、B iとN aとの複合炭酸塩化合物は、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液等に、硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物の水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。

【0031】

また、B iとX成分との複合炭酸塩化合物は、炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの水溶液等に、硝酸ビスマス及びX成分の硝酸塩等の水溶性化合物からなる水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。上記炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの代わりに、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムを用いると、B i、N a及びX成分との複合炭酸塩化合物を製造することができる。

20

【0032】

その他の成分元素の供給源化合物としては、下記のものがある。Kの供給源化合物としては、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム等をあげることができる。R bの供給源化合物としては、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、塩化ルビジウム、炭酸ルビジウム、酢酸ルビジウム等をあげることができる。C sの供給源化合物としては、硝酸セシウム、硫酸セシウム、塩化セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム等をあげることができる。T lの供給源化合物としては、硝酸第一タリウム、塩化第一タリウム、炭酸タリウム、酢酸第一タリウム等をあげることができる。

30

【0033】

さらに、Bの供給源化合物としては、ホウ砂、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸等をあげることができる。Pの供給源化合物としては、リンモリブデン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸、五酸化リン等をあげることができる。A sの供給源化合物としては、ジアルセノ十八モリブデン酸アンモニウム、ジアルセノ十八タングステン酸アンモニウム等をあげることができる。Wの供給源化合物としては、パラタングステン酸アンモニウム、三酸化タングステン、タングステン酸、リントングステン酸等をあげることができる。

【0034】

また、M gの供給源化合物としては、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等があげられる。C aの供給源化合物としては、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム等があげられる。Z nの供給源化合物としては、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛、酢酸亜鉛等があげられる。C eの供給源化合物としては、硝酸セリウム、硫酸セリウム、塩化セリウム、炭酸セリウム、酢酸セリウム等があげられる。S mの供給源化合物としては、硝酸サマリウム、硫酸サマリウム、塩化サマリウム、炭酸サマリウム、酢酸サマリウム等があげられる。

40

【0035】

この発明の製造方法における前工程において用いる原料塩水溶液は、触媒成分として少なくともモリブデン(全原子比aの内の a_1 相当)、鉄、ニッケル又はコバルトの少なくと

50

も一方、及びシリカを含む水溶液、水スラリー又はケーキである。

【0036】

この原料水溶液の調製は、供給源化合物の水溶性系での一体化により行われる。この発明において、各成分元素の供給源化合物の水溶性系での一体化とは、各成分元素の供給源化合物の水溶液あるいは水分散液を一括に、あるいは段階的に混合又は熟成処理、混合及び熟成処理を行うことをいう。即ち、(イ)上記の各供給源化合物を一括して混合する方法、(ロ)上記の各供給源化合物を一括して混合し、そして熟成処理する方法、(ハ)上記の各供給源化合物を段階的に混合する方法、(ニ)上記の各供給源化合物を段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、及び(イ)～(ニ)を組み合わせる方法のいずれもが、各成分元素の供給源化合物の水溶性系での一体化という概念に含まれる。ここで、熟成とは、工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度等の特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、上昇あるいは所定反応の進行等を図る操作をいい、この発明における一定時間とは、通常10分～24時間の範囲であり、一定温度とは通常室温～水溶液又は水分散液の沸点範囲をいう。

10

【0037】

上記の一体化の具体的な方法としては、例えば、触媒成分から選ばれた酸性塩を混合して得られた溶液と、触媒成分から選ばれた塩基性塩を混合して得られた溶液とを混合する方法等が挙げられ、具体例としてモリブデン化合物の水溶液に、鉄化合物とニッケル化合物及び/又はコバルト化合物との混合物を加温下添加し、シリカを混合する方法等が挙げられる。

20

【0038】

このようにして得られたシリカを含む原料塩水溶液(スラリー)を60～90 に加温し、熟成する。

【0039】

この熟成とは、上記触媒前駆体用スラリーを所定温度で所定時間、攪拌することをいう。この熟成により、スラリーの粘度が上昇し、スラリー中の固体成分の沈降を緩和し、とりわけ次の乾燥工程での成分の不均一化を抑制するのに有効となり、得られる最終製品である複合酸化物触媒の原料転化率や選択率等の触媒活性がより良好となる。

【0040】

上記熟成における温度は、60～90 がよく、70～85 が好ましい。熟成温度が60未満では、熟成の効果が十分ではなく、良好な活性を得られない場合がある。一方、90を超えると、熟成時間中の水の蒸発が多く、工業的な実施には不利である。更に100を超えると、溶解槽に耐圧容器が必要となり、また、ハンドリングも複雑になり、経済性及び操作性の面で著しく不利となる。

30

【0041】

上記熟成にかける時間は、2～12時間がよく、3～8時間が好ましい。熟成時間が2時間未満では、触媒の活性及び選択性が十分に発現しない場合がある。一方、12時間を超えても熟成効果が増大することはなく、工業的な実施には不利である。

【0042】

上記攪拌方法としては、任意の方法を採用することができ、例えば、攪拌翼を有する攪拌機による方法や、ポンプによる外部循環による方法等があげられる。

40

【0043】

熟成されたスラリーは、そのまま、又は乾燥した後、加熱処理を行う。乾燥する場合の乾燥方法及び得られる乾燥物の状態については特に限定はなく、例えば、通常のスプレードライヤー、スラリードライヤー、ドラムドライヤー等を用いて粉体状の乾燥物を得てもよいし、また、通常の箱型乾燥器、トンネル型焼成炉を用いてブロック状又はフレーク状の乾燥物を得てもよい。

【0044】

上記の原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た顆粒あるいはケーキ状のものは空気中で200～400、好ましくは250～350の温度域で短時間の熱処理を行う。その際の

50

炉の形式及びその方法については特に限定はなく、例えば、通常の箱型加熱炉、トンネル型加熱炉等を用いて乾燥物を固定した状態で加熱してもよいし、また、ロータリーキルン等を用いて乾燥物を流動させながら加熱してもよい。

【0045】

加熱処理後に得られた触媒前駆体の灼熱減量は、0.5～5重量%であることが好ましく、1～3重量%であるのがより好ましい。灼熱減量をこの範囲とすることで、原料転化率や選択率が高い触媒を得ることができる。なお、灼熱減量は、前記のように、次式により与えられる値である。

$$\text{灼熱減量 (\%)} = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100$$

W_0 : 触媒前駆体を150 で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量 (g)

W_1 : 付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に500 で2時間熱処理した後の重量 (g)

10

【0046】

この発明の製造方法における後工程では、上記の前工程において得られる触媒前駆体とモリブデン(全原子比aから a_1 相当を差し引いた残りの a_2 相当)とビスマス化合物の一体化を、水性溶媒下で行う。この際、アンモニア水を添加するのが好ましい。X、Y、Z成分の添加もこの後工程で行うのが好ましい。また、この発明のビスマス供給源化合物は、水に難溶性～不溶性のビスマスである。この化合物は、粉末の形態で使用することが好ましい。触媒製造原料としてのこれら化合物は粉末より大きな粒子のものであってもよいが、その熱拡散を行わせるべき加熱工程を考えれば小さい粒子である方が好ましい。従って、原料としてのこれらの化合物がこのように粒子の小さいものでなかった場合は、加熱工程前に粉砕を行うべきである。

20

【0047】

次に、得られたスラリーを十分に攪拌した後、乾燥する。このようにして得られた乾燥品を、押出し成型、打錠成型、あるいは担持成型等の方法により任意の形状に賦形する。次に、このものを、好ましくは450～650 の温度条件にて1～16時間程度の最終熱処理に付す。

以上のようにして、高活性で、かつ目的とする酸化生成物を高い収率で与える複合酸化物触媒が得られる。

【0048】

この方法で製造された複合酸化物触媒は、分子状酸素の存在下に行なわれる各種の気相接触酸化反応、具体的には、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクリロレイン又はメタクリロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応のいずれかの反応に使用することができる。

30

【0049】

【実施例】

この発明に係る複合酸化物触媒のより具体的な製造方法と、得られた複合酸化物触媒を用いてプロピレンの酸化反応を実施した結果を以下に示す。なお、使用した各薬品は、原則として、試薬特級のものを使用した。

40

【0050】

<実施例1>

(複合酸化物触媒の調製)

パラモリブデン酸アンモン54gを純水250mlに加熱して溶解させる。次に硝酸第二鉄7.18g、硝酸コバルト31.8g及び硝酸ニッケル31.8gを純水60mlに加熱して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、シリカ64gを加えて、十分に攪拌する。このスラリーを75 に加熱し、5時間熟成する。その後、スラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300 / 1時間の熱処理に付す。得られた触媒前駆体の粒状固体(灼熱減量:1.4重量%)を粉砕し、パラモリ

50

ブデン酸アンモン 40.1 g を純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え溶解した溶液に分散する。次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。

このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500 / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2.5 : 2.5 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 2.4

調製の際のモリブデンの原子比 a_1 と a_2 は、それぞれ 6.9 と 5.1 である。

10

【0051】

(プロピレンの酸化反応)

上記のようにして調製した複合酸化物触媒を使用して、プロピレンの酸化反応を実施し、プロピレン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率を計算した。

複合酸化物触媒 20 ml を内径 15 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、プロピレン濃度 10 %、スチーム濃度 17 %、及び空気濃度 73 % の原料ガスを常圧にて接触時間 1.8 秒にて通過させて、プロピレンの酸化反応を実施したところ、反応浴温 305 にて表 1 に示す結果が得られた。

【0052】

<比較例 1>

20

実施例 1 と同一組成の触媒を次のように調製した。パラモリブデン酸アンモン 94.1 g を純水 400 ml に加温して溶解させる。次に硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 31.8 g 及び硝酸ニッケル 31.8 g を純水 60 ml に加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。

次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、シリカ 64 g を加えて、十分に攪拌する。このスラリーを 75 に加温し、5 時間熟成させる。その後、スラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気 300 / 1 時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉碎し、純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え分散する。次に、Na を 0.45 % 固溶した次炭酸ビスマス 58.1 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱乾燥した後、得られた粒状固体を小型成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500 / 4 時間の焼成を行って、触媒とした。このように、モリブデン成分の供給源を分けずに X、Y、Z 成分と同時に添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして製造した複合酸化物触媒を用いて、実施例 1 と同様にプロピレンの酸化反応を実施した結果を表 1 に示した。

30

【0053】

<比較例 2>

実施例 1 において、熟成温度を室温とし、熟成時間を 2 時間として触媒を調製した。実施例 1 と同様にプロピレンの酸化反応を行い、結果を表 1 に示した。

【0054】

【表 1】

40

	プロピレン 転化率 (%)	アクロレイン 収率 (%)	アクリル酸 収率 (%)
実施例 1	99.1	90.8	4.7
比較例 1	95.4	87.8	3.6
比較例 2	96.5	88.4	3.8

【0055】

ここで、プロピレン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率の定義は、次の通りである。

50

プロピレン転化率(モル%) = (反応したプロピレンのモル数 / 供給したプロピレンのモル数) × 100

アクロレイン収率(モル数) = (生成したアクロレインのモル数 / 供給したプロピレンのモル数) × 100

アクリル酸収率(モル数) = (生成したアクリル酸のモル数 / 供給したプロピレンのモル数) × 100

【0056】

【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、プロピレン、イソブテン又はターシャリーブタノールからアクロレイン又はメタクロレインを製造する気相接触酸化反応、プロピレン又はイソブテンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する気相接触アンモ酸化反応、及びブテンからブタジエンを製造する気相接触酸化的脱水素反応等の選択的反応に用いられる触媒として、原料転化率や選択率等の触媒性能がより向上した触媒を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 45/35	(2006.01)	C 0 7 C 45/35	
C 0 7 C 45/37	(2006.01)	C 0 7 C 45/37	
C 0 7 C 47/22	(2006.01)	C 0 7 C 47/22	A
C 0 7 C 51/25	(2006.01)	C 0 7 C 47/22	J
C 0 7 C 57/05	(2006.01)	C 0 7 C 51/25	
C 0 7 C 253/26	(2006.01)	C 0 7 C 57/05	
C 0 7 C 255/08	(2006.01)	C 0 7 C 253/26	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 C 255/08	
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 岩倉 具敦
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開昭62-234549(JP,A)
特表2002-502699(JP,A)
特開昭63-054942(JP,A)
特開昭55-047144(JP,A)
特開昭57-127445(JP,A)
特開昭62-234548(JP,A)
特開昭63-054941(JP,A)
特開昭55-113730(JP,A)
特開昭55-013187(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74