(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월08일
(11) 등록번호 10-2612311
(24) 등록일자 2023년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/35 (2006.01) *B01J 23/887* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/35 (2013.01)
B01J 23/887 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7000568
(22) 출원일자(국제) 2016년05월12일
심사청구일자 2021년03월11일
(85) 번역문제출일자 2018년01월08일
(65) 공개번호 10-2018-0029031
(43) 공개일자 2018년03월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/064181
(87) 국제공개번호 WO 2017/010159
국제공개일자 2017년01월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-138375 2015년07월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2015008815 A1*
US06632965 B1
CN101842341 A
JP2001048817 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 1반 1고
(72) 발명자
스기야마 모토히코
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 아사 코우죠우나이
히라오카 료타
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 아사 코우죠우나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 서휘민

(54) 발명의 명칭 **아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법**

(57) 요 약

불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 고부하인 반응이라도 유효 수율을 향상시키면서 장기간 안정적으로 운전이 가능한 제조 방법을 제공한다. 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 촉매층을 특정의 조건에서 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전하고, 또한 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층이 특정의 조성식으로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류
B01J 35/08 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
C07C 47/22 (2013.01)
C07C 51/252 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)
B01J 2208/06 (2013.01)
(72) 발명자
가와무라 토모유키
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300
닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 아사 코우죠우 나이
야스다 쇼고
일본국 야마구치켄 산요오노다시 오아자 코리 2300
닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 아사 코우죠우 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합 금속 산화물 촉매를 충전한 다관형 반응기를 이용하여 프로필렌, 이소부틸렌 또는 터셔리부탄올을 분자상 산소에서 기상 접촉 부분 산화함으로써 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 얻는, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법으로서,

복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 촉매층을 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전하고,

하나의 촉매층에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성이, 그 외의 촉매층의 적어도 하나에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성과 상이하고,

관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비보다 크고,

서로 이웃하는 2개의 촉매층의 어느 것에 있어서도, 관 축의 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비와 동일 또는 그보다 크고,

또한 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층이 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법:

일반식 (1) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$

(식 중, X는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 구리(Cu), 아연(Zn), 세륨(Ce) 및 사마륨(Sm)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Y는 붕소(B), 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 규소(Si) 및 알루미늄(Al)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Z는 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a~h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=0.40 이상 0.80 미만, b=1.0~2.5, c=3.0~7.5, d=2.0~3.5, e=0~10, f=0~10, g=0.01~1.0, h는 다른 원소의 산화 상태를 만족시키는 수치로 표기되고, d/a가 2.5보다 크고 8.8 이하이고, 또한 d/g가 2.0 이상 350 이하이고, 또한 a/g가 0.4 이상 80 미만임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매는, 몰리브덴 성분 원료를 몰리브덴산 암모늄만으로 하고, 용해시키는 물의 중량을 몰리브덴산 암모늄 중에 포함되는 몰리브덴의 중량에 대하여 8.5배 이하로 하고, 또한 비스무트 성분 원료를 질산 비스무트만으로 하고, 용해시키는 질산 수용액의 중량을 질산 비스무트 중에 포함되는 비스무트의 중량에 대하여 2.3배 이상으로 하고, 또한 질산 비스무트를 용해시키는 질산 수용액의 질산 농도를 10중량% 이상으로 하여 조합하는 공정을 거쳐 조제되는 것인, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 복합 금속 산화물 촉매가 불활성인 담지체의 표면에 촉매 활성 성분을 담지한 구 형상의 코팅 촉매인, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중의 프로필렌, 이소부틸렌 또는 터셔리부탄올 부하가, 1시간당 단위 촉매 체적에 대하여 100배 이상(표준 상태 환산)인, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의

제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중의 프로필렌, 이소부틸렌 또는 터셔리부탄올 부하가, 1시간당 단위 촉매 체적에 대하여 150배 이상(표준 상태 환산)인, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중에 포함되는 프로필렌, 이소부틸렌 또는 터셔리부탄올 농도가 8.5 용량% 이하인, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다관형 반응기에 충전되는 모든 촉매층이, 복합 금속 산화물 촉매와 불활성 물질의 물리 혼합에 의한 희석이 되어 있지 않은, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴산, 또는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 알켄을 복합 금속 산화물 촉매의 존재하에 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 부분 산화하여 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 얻는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알켄을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 부분 산화하여, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 공업적으로 제조하는 경우, 여러 가지의 문제가 발생한다. 그 중 하나로서, 복합 금속 산화물 촉매(이하, 「촉매」라고도 표기)가 노출되는 온도가 높아짐에 따라, 과잉한 산화 반응이 촉진되는 것에 의한 목적 생성물의 수율 저하나, 촉매의 열화가 촉진되어 소망하는 촉매 수명을 달성할 수 없는 것이 문제가 되고 있다. 생산성을 높이기 위해 원료 농도나 공간 속도를 높게 한 경우, 이 문제는 보다 현저해진다. 이는, 알켄의 기상 접촉 부분 산화는 발열 반응이기 때문이며, 결과적으로 촉매층에 국소적인 고온 축열부(핫 스팟)가 발생한다. 핫 스팟 발생의 과제에 대하여, 종래 기술에서는 다양한 제안이 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 점유 용적과 소성 온도 및/또는, 알칼리 금속 원소의 종류 및/또는 양이 상이한 복수 종의 촉매를 준비하여 다관식 산화 반응기의 관 축 방향으로 원료 가스 입구측으로부터 출구측을 향하여 활성이 높아지도록 충전함으로써 핫 스팟 온도를 억제하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법은, 고농도의 원료 가스를 도입하는 입구측에 있어서 활성을 억제한 촉매를 충전함으로써 과잉한 발열을 억제하는 것을 목적으로 하고 있다. 그러나, 점유 용적에 의한 활성 조절에서는, 반응관 지름에 의해 촉매의 점유 용적의 크기가 제한되기 때문에 충분한 효과가 얻어지지 않는 경우가 있거나, 혹은 촉매가 균일하게 충전되지 않음으로써 설계한 반응장(場)이 실현되지 않아 충분한 촉매 성능이 발휘되지 않을 가능성이 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에서는, 원료 가스 입구측으로부터 출구측을 향하여 촉매의 담지량을 많게 하여 촉매 활성에 서열을 매김으로써 원료 가스 입구측에 있어서의 핫 스팟 온도를 억제하여, 고활성인 촉매가 충전되어 있는 출구측에 있어서는 프로세스상 필요시 되는 원료의 전화율까지 기상 접촉 부분 산화 반응을 도달시킨다는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 낮은 담지량인 원료 가스 입구측의 촉매는 수명이 짧고, 한편으로 원료 가스 출구측의 촉매는 활성 성분량이 많기 때문에 촉매 활성 성분의 층이 두꺼워짐으로써 반응열이 촉매 내에 축열되어 선택성

이 저하하는 과제가 있다.

[0005] 또한 특허문헌 3에 의하면, 링 형상 촉매를 사용함으로써, 핫 스팟 온도를 억제하여, 고부하의 상황하에 있어서의 반응에 대응할 수 있는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 링 형상 촉매는, 다관식 산화 반응기로 충전할 때에 형상의 특성상, 균일하게 충전하는 것이 곤란하고, 또한 성형 방법의 특성상, 기계적 강도가 낮기 때문에 촉매가 무너지거나, 분화(powdering)가 발생하거나 하여, 반응관의 폐색이 발생할 뿐만 아니라, 촉매 활성 성분의 붕괴에 의해 촉매 성능이 충분히 발휘되지 않는 것도 큰 과제이다.

[0006] 또한, 특허문헌 4에서는, 각 반응관 내의 촉매층을 관 축 방향으로 2층 이상으로 분할하여 형성한 반응대에, 비스무트 및 철을 변경한 촉매를, 원료 가스 입구측으로부터 출구측을 향하여 비스무트 및 철의 총량이 적어지도록 충전함으로써, 몰리브덴 성분의 승화를 억제하여, 장기간에 걸쳐 안정적으로 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하는 기술이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 5에서는 상이한 조성의 복합 금속 산화물 촉매를 2종류 이상 준비하여 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전할 때에, 몰리브덴에 대하여 비스무트의 성분량이 가스 입구측으로부터 가스 출구측을 향하여 작아지도록 하고, 또한 몰리브덴에 대하여 철의 성분량이 가스 입구측으로부터 가스 출구측을 향하여 커지도록 촉매를 충전함으로써 고부하인 상황하의 반응에 있어서도 반응욕 온도를 낮게 억제하는 것이 기재되어 있다.

[0008] 이와 같이 종래의 기술에는 알켄으로부터 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 제조하는 공정에 있어서, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 합계 수율(이하, 「유효 수율」이라고 표기) 그 자체를 향상시키고, 또한 고부하인 상황하의 반응에 있어서도, 반응욕 온도를 낮게 억제하면서, 향상한 유효 수율을 유지하면서 안정적으로 제조하는 검토는 발견되지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2001-226302호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평6-192144호

(특허문헌 0003) 일본공표특허공보 2007-511565호

(특허문헌 0004) 일본공개특허공보 2001-048817호

(특허문헌 0005) 국제공개공보 제2015/008815호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 알켄으로부터 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을, 고부하인 반응 조건이라도 반응욕 온도를 낮게 억제하고, 유효 수율을 향상시키고 또한 유지하면서 안정적으로 제조하는 것이 가능한 기술을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 복합 금속 산화물 촉매를 충전한 다관식 산화 반응기를 이용하여 알켄을 분자상 산소에서 기상 접촉 부분 산화함으로써 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 제조하는 방법에 있어서, 촉매의 구성 원소 중에서 중요한 비스무트의 양에 주목하여 예의 검토를 행했다. 그 결과, 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 촉매층을 특정의 조건에서 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전하고, 또한 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층이 특정의 조성식으로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 포함함으로써, 고활성 또한 고수율인 촉매의 촉매 성능이 효과적으로 발휘되어, 원료 가스 입구측의 촉매는 고선택성으로 수명이 길어지고, 원료 가스 출구측의 촉매는 현저하게 고활성이 됨으로써, 고부하인 반응이라도 반응욕 온도를 낮게 억제할 수 있고, 유효 수율을 향상시키고 또한 장기간에 걸쳐 안정적으로 얻어지는 기술을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명은,

[0013] (1) 복합 금속 산화물 촉매를 충전한 다관형 반응기를 이용하여 알켄을 분자상 산소에서 기상 접촉 부분 산화함으로써 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 얻는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법으로서,

[0014] 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 촉매층을 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전하고,

[0015] 하나의 촉매층에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성이, 그 외의 촉매층의 적어도 하나에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성과 상이하고,

[0016] 관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비보다 크고,

[0017] 서로 이웃하는 2개의 촉매층의 어느 것에 있어서도, 관 축의 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비와 동일 또는 그보다 크고,

[0018] 또한 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층이 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 포함하는, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0019] 일반식 (1) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$

[0020] (식 중, X는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 구리(Cu), 아연(Zn), 세륨(Ce) 및 사마륨(Sm)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Y는 붕소(B), 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 규소(Si) 및 알루미늄(Al)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Z는 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a~h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=0.40 이상 0.80 미만, b=1.0~2.5, c=3.0~7.5, d=2.0~3.5, e=0~10, f=0~10, g=0.01~1.0, h는 다른 원소의 산화 상태를 만족시키는 수치로 표기되고, d/a가 2.5보다 크고 8.8 이하이고, 또한 d/g가 2.0 이상 350 이하이고, 또한 a/g가 0.4 이상 80 미만임),

[0021] (2) 상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 조합(調合)하는 공정에 있어서, 몰리브덴 성분 원료를 몰리브덴산 암모늄만으로 하고, 용해시키는 물의 중량을 몰리브덴산 암모늄 중에 포함되는 몰리브덴의 중량에 대하여 8.5배 이하로 하고, 또한 비스무트 성분 원료를 질산 비스무트만으로 하고, 용해시키는 질산 수용액의 중량을 질산 비스무트 중에 포함되는 비스무트의 중량에 대하여 2.3배 이상으로 하고, 또한 질산 비스무트를 용해시키는 질산 수용액의 질산 농도를 10중량% 이상으로 하는 (1)에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0022] (3) 상기 복합 금속 산화물 촉매가 불활성인 담지체의 표면에 촉매 활성 성분을 담지한 구 형상의 코팅 촉매인, (1) 또는 (2)에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0023] (4) 상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중의 알켄 부하(load)가, 1시간당 단위 촉매 체적에 대하여 100배 이상(표준 상태 환산)인, (1)~(3) 중 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0024] (5) 상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중의 알켄 부하가, 1시간당 단위 촉매 체적에 대하여 150배 이상(표준 상태 환산)인, (1)~(4) 중 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0025] (6) 상기 다관형 반응기에 공급되는 원료 가스 중에 포함되는 알켄 농도가 8.5용량% 이하인, (1)~(5) 중 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0026] (7) 상기 다관형 반응기에 충전되는 모든 촉매층이, 복합 금속 산화물 촉매와 불활성 물질의 물리 혼합에 의한 희석이 되어 있지 않은, (1)~(6) 중 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법,

[0027] (8) (1)~(7) 중 어느 한 항에 기재된 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조 방법에 의한, 아크롤레인 및/또는 아크릴산, 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산의 제조 방법,

[0028] 에 관한 것이다.

발명의 효과

[0029] 고부하의 반응에 있어서도 반응욕 온도를 낮게 억제하면서, 유효 수율을 향상시키면서 또한 장기간에 걸쳐 안정적으로 알켄으로부터 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0031] 본 발명은, 복합 금속 산화물 촉매를 충전한 다관형 반응기를 이용하여 알켄을 분자상 산소에서 기상 접촉 부분 산화함으로써 대응하는 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산을 제조하는 방법으로서, 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 촉매층을 관 축 방향으로 2층 이상 적층하여 다층 충전하고, 하나의 촉매층에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성이, 그 외의 촉매층의 적어도 하나에 포함되는 복합 금속 산화물 촉매의 조성과 상이하고, 관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비보다 크고, 서로 이웃하는 2개의 촉매층의 어느 것에 있어서도, 관 축의 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비와 동일 또는 그보다 크고, 또한 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층이 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 포함한다.

[0032] 여기에서, 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 구성 원소비로서는, 촉매 주성분 중 하나인 비스무트와, 활성에 크게 영향을 미치는 니켈 및 알칼리 금속의 비율이 중요하고, 비스무트에 대한 니켈의 비율인 d/a가 2.5보다 크고 8.8 이하이고, 또한 알칼리 금속에 대한 니켈의 비율인 d/g가 2.0 이상 350 이하이고, 또한 알칼리 금속에 대한 비스무트의 비율인 a/g가 0.4 이상 80 미만임으로써, 목적 생성물의 선택성과 수율이 높은 우수한 촉매가 된다. 또한, 비스무트의 양을 0.40 이상 0.80 미만, 바람직하게는 0.40 이상 0.75 미만으로 함으로써 높은 수율이 얻어진다.

[0033] 관 축의 가장 가스의 출구측의 촉매층에 본 발명의 촉매를 충전하고, 예를 들면 2층 충전의 경우에는 일반식 (1)로 표기되는 화합물을 포함하는 촉매를 관 축의 가스 출구측의 촉매층에 충전하고, 가스 입구측의 촉매층에는 임의의 촉매를 충전해도 좋다. 가스 입구측의 촉매층에 포함되는 임의의 촉매는, 몰리브덴과 비스무트를 함유하는 촉매이며, 예를 들면 이하에 나타내는 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 사용할 수 있다.

[0034] 일반식 (2) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$

[0035] (식 중, X는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 구리(Cu), 아연(Zn), 세륨(Ce) 및 사마륨(Sm)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Y는 붕소(B), 인(P), 비소(As), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 규소(Si) 및 알루미늄(Al)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, Z는 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a~h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=0.8 이상 2.0 이하, b=1.0~2.5, c=3.0~7.5, d=2.0~3.5, e=0~10, f=0~10, g=0.01~1.0, h는 다른 원소의 산화 상태를 만족시키는 수치로 표기되고, d/a가 2.5보다 크고 8.8 이하이고, 또한 d/g가 2.0 이상 350 이하이고, 또한 a/g가 0.4 이상 80 미만임)

[0036] 이 경우, 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비보다 커지도록 촉매를 관 축에 충전한다.

[0037] 또한, 예를 들면 3층 충전의 경우에는 일반식 (1)로 표기되는 화합물을 포함하는 촉매를 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층에 충전하고, 관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층 및 가스 입구측으로부터 두 번째의 촉매층에는 임의의 촉매를 충전해도 좋다. 관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층 및 가스 입구측으로부터 두 번째의 촉매층에 포함되는 임의의 촉매는, 몰리브덴과 비스무트를 함유하는 촉매이며, 예를 들면 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 사용할 수 있다. 이 경우, 관 축의 가장 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비보다 커지도록, 및 서로 이웃하는 2개의 촉매층의 어느 것에 있어서도, 관 축의 가스 입구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비가, 관 축의 가스 출구측의 촉매층의 몰리브덴의 성분량에 대한 비스무트의 성분량의 비와 동일 또는 그보다 커지도록 촉매를 관 축에 충전한다.

[0038] 또한, 다층 충전의 어느 것 또는 모든 층에 있어서 필요하면 불활성 물질과 혼합 및/또는 입경(particle

diameter)을 조제함으로써 대응할 수도 있다.

[0039] 본 발명에서 사용하는 촉매(이하, 본 발명의 촉매라고 함)는 이하의 공정을 거침으로써 조제할 수 있다.

[0040] 공정 a): 조합

[0041] 일반적으로 촉매를 구성하는 각 원소의 출발 원료는 특별히 제한되는 것은 아니다. 몰리브덴 성분 원료로서는 삼산화 몰리브덴과 같은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄과 같은 몰리브덴산 또는 그의 염, 인몰리브덴산, 규몰리브덴산과 같은 몰리브덴을 포함하는 헤테로폴리산 또는 그의 염 등을 이용할 수 있지만, 보다 바람직하게는 몰리브덴산 암모늄을 사용한 경우에 고성능인 촉매가 얻어지는 경향이 있다. 특히 몰리브덴산 암모늄에는, 디몰리브덴산 암모늄, 테트라몰리브덴산 암모늄, 헵타몰리브덴산 암모늄 등, 복수 종류의 화합물이 존재하지만, 그 중에서도 헵타몰리브덴산 암모늄을 사용한 경우가 가장 바람직하다. 비스무트 성분 원료로서는 질산 비스무트, 차탄산 비스무트, 황산 비스무트, 아세트산 비스무트 등의 비스무트염, 삼산화 비스무트, 금속 비스무트 등을 이용할 수 있지만, 보다 바람직하게는 질산 비스무트를 사용한 경우에 고성능인 촉매가 얻어지는 경향이 있다. 철, 코발트, 니켈 및 그 외의 원소의 원료로서는 통상은 산화물 혹은 열에 의해 산화물이 될 수 있는 질산염, 탄산염, 유기산염, 수산화물 등 또는 그들의 혼합물을 이용할 수 있다. 예를 들면, 철 성분 원료와 코발트 성분 원료 및/또는 니켈 성분 원료를 소망하는 비율로 10~80℃의 조건하에서 물에 용해 혼합하여, 20~90℃의 조건하에서 별도 조합된 몰리브덴 성분 원료 및 Z 성분 원료 수용액 혹은 슬러리와 혼합하여, 20~90℃의 조건하에서 1시간 정도 가열 교반한 후, 비스무트 성분 원료를 용해한 수용액과, 필요에 따라서 X 성분 원료, Y 성분 원료를 첨가하여 촉매 성분을 함유하는 수용액 또는 슬러리를 얻는다. X 성분, Y 성분을 첨가하는 경우, 원료로서는 산화물 혹은 강열(ignition)함으로써 산화물이 될 수 있는 질산염, 탄산염, 유기산염, 수산화물 등 또는 그들의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하고, 첨가량으로서는 몰리브덴을 12로 했을 때의 원자비율로 0.05~10의 범위가 되도록, 조합 공정에서 첨가하는 것이 바람직하다. 이 후, 이들 수용액 또는 슬러리를 통합하여, 조합액(liquid preparation) (A)라고 칭한다. 여기에서, 조합액 (A)는 반드시 모든 촉매 구성 원소를 함유할 필요는 없고, 그의 일부의 원소 또는 일부의 양을 후의 공정에서 첨가해도 좋다. 또한, 조합액 (A)를 조합할 때에 각 성분 원료를 용해하는 물의 양이나, 용해를 위해 황산이나 질산, 염산, 타르타르산, 아세트산 등의 산을 더하는 경우에는, 원료가 용해하는 데에 충분한 수용액 중의 산 농도가 예를 들면 5중량%~99중량%의 범위 중에서 적합하지 않으면 조합액 (A)의 형태가 점토 형상의 덩어리가 되는 경우가 있으며, 이는 우수한 촉매는 되지 않는다. 조합액 (A)의 형태로서는 수용액 또는 슬러리가 우수한 촉매로서 바람직하다.

[0042] 상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 조합하는 공정에 있어서, 몰리브덴 성분 원료를 몰리브덴산 암모늄만으로 하고, 용해시키는 물의 중량을 몰리브덴산 암모늄 중에 포함되는 몰리브덴의 중량에 대하여 8.5배 이하로 하고, 또한 비스무트 성분 원료를 질산 비스무트만으로 하고, 용해시키는 질산 수용액의 중량을 질산 비스무트 중에 포함되는 비스무트의 중량에 대하여 2.3배 이상으로 하고, 또한 질산 비스무트를 용해시키는 질산 수용액의 질산 농도를 10중량% 이상으로 하여 얻어진 촉매를 관 축의 가장 가스 출구측의 촉매층에 충전하는 것이 바람직하다. 반응 효율이나 온도 분포의 균형 등을 고려하기 위해 본 발명의 촉매를 다층 충전하는 것이나, 다층에서는 다른 조성의 촉매와 조합하여 충전해도 좋다.

[0043] 공정 b): 건조

[0044] 이어서 상기에서 얻어진 조합액 (A)를 건조하여, 건조 분체로 한다. 건조 방법은, 조합액 (A)를 완전하게 건조할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 드럼 건조, 동결 건조, 분무 건조, 증발 건고 등을 들 수 있다. 이들 중 본 발명에 있어서는, 슬러리로부터 단시간에 분체 또는 과립으로 건조할 수 있는 분무 건조가 특히 바람직하다. 분무 건조의 건조 온도는 슬러리의 농도, 송액 속도(liquid sending speed) 등에 따라 상이하지만 대체로 건조기의 출구에 있어서의 온도가 70~150℃이다. 또한, 이때 얻어지는 건조 분체의 평균 입경이 10~700㎛가 되도록 건조하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 건조 분체 (B)를 얻는다.

[0045] 공정 c): 예비 소성

[0046] 얻어진 건조 분체 (B)는 공기 유통하에서 200~600℃에서, 바람직하게는 300~600℃에서 소성함으로써 촉매의 성형성, 기계적 강도, 촉매 성능이 향상하는 경향이 있다. 소성 시간은 1~12시간이 바람직하다. 이렇게 하여 예비 소성 분체 (C)를 얻는다.

[0047] 공정 d): 성형

[0048] 성형 방법에 특별히 제한은 없지만 원기둥 형상, 링 형상으로 성형할 때에는 타정 성형기, 압출 성형기 등을 이용한 방법이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 구 형상으로 성형하는 경우이고, 성형기로 예비 소성 분체 (C)를

구형으로 성형해도 좋지만, 예비 소성 분체 (C)(필요에 따라 성형 조제, 강도 향상제를 포함함)를 불활성인 세라믹 등의 담체에 담지시키는 방법이 바람직하다. 여기에서 담지 방법으로서는 전동 조립법(造粒法), 원심 유동 코팅 장치를 이용하는 방법, 워시 코팅 방법 등이 널리 알려져 있고, 예비 소성 분체 (C)를 담체에 균일하게 담지할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 촉매의 제조 효율이나 조제되는 촉매의 성능을 고려한 경우, 보다 바람직하게는 고정 원통 용기의 저부에, 평평하거나, 혹은 요철이 있는 원반(disk)을 갖는 장치로, 원반을 고속으로 회전시킴으로써, 용기 내에 차지된 담체를, 담체 자체의 자전 운동과 공전 운동의 반복에 의해 격렬하게 교반시키고, 여기에 예비 소성 분체 (C) 그리고 필요에 따라, 성형 조제 및/또는 강도 향상제를 첨가함으로써 분체 성분을 담체에 담지시키는 방법이 바람직하다. 또한, 담지시에, 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 이용할 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 보다 바람직하다. 글리세린 수용액을 적량 사용함으로써 성형성이 양호해져, 기계적 강도가 높은, 고성능인 촉매가 얻어지고, 구체적으로는 글리세린의 농도 5중량% 이상의 수용액을 사용한 경우에 특히 고성능인 촉매가 얻어지는 경향이 있다. 이들 바인더의 사용량은, 예비 소성 분체 (C) 100중량부에 대하여 통상 2~80중량부이다. 불활성 담체는, 통상 2~8㎜ 정도의 것을 사용하고, 이것에 예비 소성 분체 (C)를 담지시키지만, 그의 담지율은 촉매 사용 조건, 예를 들면 반응 원료의 공간 속도, 원료 농도 등의 반응 조건을 고려하여 결정되는 것이지만, 통상 20~80중량%이다. 여기에서 담지율은 이하의 식 (3)으로 표기된다.

[0049] 식 (3) 담지율(중량%)=100×성형에 사용한 예비 소성 분체 (C)의 중량/(성형에 사용한 예비 소성 분체 (C)의 중량+성형에 사용한 불활성 담체의 중량)

[0050] 이렇게 하여 성형체 (D)를 얻는다.

[0051] 공정 e): 본 소성

[0052] 성형체 (D)는 200~600℃의 온도에서 1~12시간 정도 소성함으로써 촉매 활성, 선택성이 향상하는 경향이 있다. 소성 온도는 400℃ 이상 600℃ 이하가 바람직하고, 500℃ 이상 600℃ 이하가 보다 바람직하다. 원자 비율이 상이한 촉매의 최적인 소성 온도는 상이하기 때문에, 촉매의 원자 비율을 변경한 경우에는, 그 원자 비율에 있어서 최적인 온도에서 소성하면 우수한 성능의 촉매가 얻어지는 경향이 있다. 유통시키는 가스로서는 공기가 간편하여 바람직하지만, 그 외에 불활성 가스로서 질소, 이산화탄소, 환원 분위기로 하기 위한 질소 산화물 함유 가스, 암모니아 함유 가스, 수소 가스 및 그들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 이렇게 하여 촉매 (E)를 얻는다. 촉매 (E)의 기계적 강도는, 촉매 조성의 원자 비율에 의해서도 크게 영향을 받고, 즉 원자 비율을 조절함으로써 생성되는 화합물의 종류나 동일한 화합물이라도 결정 구조의 상 형태가 상이한 것에 영향을 받는다. 또한 조합 공정이나 건조 공정에서 생성되는 복합 금속 산화물 입자의 직경이나 입자의 기하학적 구조, 그의 응집 형태가 변화하기 때문에, 복합 금속 산화물 중의 화합물 결정의 강도와 같은 마이크로인 물성이나 예를 들면 예비 소성 분체의 입도 분포와 같은 매크로인 물성의 변화에 의해서도 영향을 받는다. 각 공정의 조제 방법 뿐만 아니라 원자 비율의 영향도 포함하여 총괄된 물성이 최종적으로 조제되는 촉매의 기계적 강도를 결정한다.

[0053] 이 방법에 의해 얻어진 상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 촉매를 관 축의 가장 가스의 출구측의 촉매층에 충전하고, 원료 가스인 프로필렌을 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 부분 산화하여 아크롤레인 및 아크릴산을 제조하는 공정 또는 원료 가스인 이소부틸렌, 터셔리부탄올을 분자상 산소 또는 분자상 산소 함유 가스에 의해 기상 접촉 부분 산화하여 메타크롤레인 및 메타크릴산을 제조하는 공정에 사용할 수 있다. 예를 들면 원료 가스 조성으로서 1~10용량%의 알켄, 5~18용량%의 분자상 산소, 0~60용량%의 수증기 및 20~70용량%의 불활성 가스, 예를 들면 질소, 탄산 가스 등으로 이루어지는 혼합 가스를 상기와 같이 하여 조제된 촉매 상에 250~450℃의 온도 범위 및 상압~10기압의 압력하, 알켄의 공급 부하를 60~200hr^{-1}의 공간 속도로 도입함으로써 수행되지만, 본 발명 기재의 유효 수율의 향상 효과는 알켄 공급 부하가 높아질수록 현저해져, 혼합 가스 중의 알켄을 8.5용량% 이하, 알켄의 공급 부하를 100hr^{-1} 이상의 공간 속도로 하는 것이 바람직하고, 나아가서는 150hr^{-1} 이상의 공간 속도로 실행하는 것이 보다 바람직하다. 여기에서, 알켄 공간 속도(SV_0)란 원료 부하를 의미하고, 예를 들면 알켄 공간 속도(SV_0) 100hr^{-1}로 도입한다란, 1시간당 단위 촉매 체적의 100배(표준 상태 환산)의 알켄을 공급하여 기상 접촉 부분 산화 반응을 실행하는 것이다. 본 발명에 있어서, 알켄이란, 그의 분자 내 탈수 반응에 있어서 알켄을 발생시키는 알코올류, 예를 들면 터셔리부탄올도 포함하는 것으로 한다.

[0054] 실시예

[0055] 이하, 구체예를 들어 실시예를 나타냈지만, 본 발명은 그의 취지를 일탈하지 않는 한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 촉매 1

[0057] 헵타몰리브덴산 암모늄 2000중량부를 60℃로 가온한 순수 7600중량부에 완전 용해시켰다. 다음으로, 질산 칼륨 9.2중량부를 순수 104.1중량부에 용해시켜, 상기 용액에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 686.4중량부, 질산 코발트 1428.8중량부 및 질산 니켈 768.6중량부를 60℃로 가온한 순수 1528.4ml에 용해시켰다. 이들 용액을, 교반하면서 서서히 혼합했다. 이어서 순수 825.2ml에 질산(60중량%) 198.2중량부를 더하고 질산 비스무트 778.4중량부를 더하여 완전 용해시킨 용액을 상기 용액에 더하여, 교반 혼합했다. 이 슬러리를 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 최고 온도 440℃에서 6시간 예비 소성했다. 예비 소성 분체에 대하여 5중량%분(分)의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 30중량% 글리세린 용액을 이용하여, 실리카, 알루미나를 주성분으로 한 직경 4.5㎜의 불활성인 구 형상 담체에, 담지율이 50중량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 다음으로 560℃에서 4시간 소성을 행하여, 평균 입경 5.2㎜의 구 형상의 촉매 1을 얻었다. 투입 원료로부터 계산되는 촉매는, 다음의 원자 비율을 갖는 복합 금속 산화물이었다.

[0058] d/a=1.6, d/g=28, a/g=17,

[0059] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.7:1.8:5.2:2.8:0.10

[0060] 촉매 2

[0061] 헵타몰리브덴산 암모늄 2000중량부를 60℃로 가온한 순수 7600중량부(몰리브덴의 중량에 대하여 7.0배의 중량)에 완전 용해시켰다. 다음으로, 질산 칼륨 4.4중량부를 순수 50.1중량부에 용해시켜, 상기 용액에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 762.7중량부, 질산 코발트 1786.0중량부 및 질산 니켈 823.5중량부를 60℃로 가온한 순수 1787.3ml에 용해시켰다. 이들 용액을, 교반하면서 서서히 혼합했다. 이어서 순수 339.8ml에 질산(60중량%) 81.6중량부를 더하여 질산 농도를 12중량%로 한 질산 수용액(용해시키는 질산 비스무트 중의 비스무트의 중량에 대하여 2.3배 이상의 중량)에 질산 비스무트 320.5중량부를 더하여 완전 용해시킨 용액을 상기 용액에 더하여, 교반 혼합했다. 이 슬러리를 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 최고 온도 440℃에서 4시간 보존유지(保持)하도록 예비 소성했다. 예비 소성 분체에 대하여 5중량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 30중량% 글리세린 용액을 이용하여, 불활성의 구 형상 담체에, 담지율이 50중량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 다음으로 최고 온도 520℃에서 4시간 보존유지되도록 소성을 행하여, 평균 입경 5.2㎜의 구 형상의 촉매 2를 얻었다. 투입 원료로부터 계산되는 촉매는, 다음의 원자 비율을 갖는 복합 금속 산화물이었다.

[0062] d/a=4.3, d/g=60, a/g=14,

[0063] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.05

[0064] 촉매 3

[0065] 헵타몰리브덴산 암모늄 2000중량부를 60℃로 가온한 순수 7600중량부에 완전 용해시켰다. 다음으로, 질산 세슘 5.5중량부를 순수 62.2중량부에 용해시켜, 상기 용액에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 762.7중량부, 질산 코발트 1786.0중량부 및 질산 니켈 823.5중량부를 60℃로 가온한 순수 1787.3ml에 용해시켰다. 이들 용액을, 교반하면서 서서히 혼합했다. 이어서 순수 485.5ml에 질산(60중량%) 116.6중량부를 더하고 질산 비스무트 457.9중량부를 더하여 완전 용해시킨 용액을 상기 용액에 더하여, 교반 혼합했다. 이 슬러리를 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 최고 온도 440℃에서 6시간 예비 소성했다. 예비 소성 분체에 대하여 5중량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 30중량% 글리세린 용액을 이용하여, 실리카, 알루미나를 주성분으로 한 직경 4.5㎜의 불활성인 구 형상 담체에, 담지율이 50중량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 다음으로 540℃에서 4시간 소성을 행하여, 평균 입경 5.2㎜의 구 형상의 촉매 3을 얻었다. 투입 원료로부터 계산되는 촉매는, 다음의 원자 비율을 갖는 복합 금속 산화물이었다.

[0066] d/a=3.0, d/g=100, a/g=33,

[0067] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.03

[0068] 촉매 4

[0069] 촉매 2에 있어서의 성형 후의 소성 공정 온도만을 540℃에서 변경함으로써 촉매 4를 얻었다.

[0070] 촉매 5

[0071] 헵타몰리브덴산 암모늄 2000중량부를 60℃로 가온한 순수 7600중량부에 완전 용해시켰다. 다음으로, 질산 칼륨 4.4중량부를 순수 50.1중량부에 용해시켜, 상기 용액에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 762.7중량부, 질산 코발트 1786.0중량부 및 질산 니켈 823.5중량부를 60℃로 가온한 순수 1787.3ml에 용해시켰다. 이들 용액을, 교반하면서 서서히 혼합했다. 이어서 순수 485.5ml에 질산(60중량%) 116.6중량부를 더하고 질산 비스무트 457.9중량부를 더하여 완전 용해시킨 용액을 상기 용액에 더하여, 교반 혼합했다. 이 슬러리를 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 최고 온도 440℃에서 6시간 예비 소성했다. 예비 소성 분체에 대하여 5중량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 30중량% 글리세린 용액을 이용하여, 실리카, 알루미나를 주성분으로 한 직경 4.5㎜의 불활성인 구 형상 담체에, 담지율이 50중량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 다음으로 550℃에서 4시간 소성을 행하여, 평균 입경 5.2㎜의 구 형상의 촉매 5를 얻었다. 투입 원료로부터 계산되는 촉매는, 다음의 원자 비율을 갖는 복합 금속 산화물이었다.

[0072] d/a=3.0, d/g=60, a/g=20,

[0073] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.05

[0074] 촉매 6

[0075] 헵타몰리브덴산 암모늄 2000중량부를 60℃로 가온한 순수 7600중량부에 완전 용해시켰다. 다음으로, 질산 칼륨 9.2중량부를 순수 104.1중량부에 용해시켜, 상기 용액에 더했다. 다음으로, 질산 제2철 877.1중량부, 질산 코발트 1373.9중량부 및 질산 니켈 768.6중량부를 60℃로 가온한 순수 1600.4ml에 용해시켰다. 이들 용액을, 교반하면서 서서히 혼합했다. 이어서 순수 631.1ml에 질산(60중량%) 151.6중량부를 더하고 질산 비스무트 595.3중량부를 더하여 완전 용해시킨 용액을 상기 용액에 더하여, 교반 혼합했다. 이 슬러리를 스프레이 드라이법으로 건조하고, 얻어진 건조 분체를 최고 온도 440℃에서 6시간 예비 소성했다. 예비 소성 분체에 대하여 5중량%분의 결정성 셀룰로오스를 첨가하여, 충분히 혼합한 후, 전동 조립법으로 바인더로서 30중량% 글리세린 용액을 이용하여, 실리카, 알루미나를 주성분으로 한 직경 4.5㎜의 불활성인 구 형상 담체에, 담지율이 50중량%가 되도록 구 형상으로 담지 성형했다. 다음으로 530℃에서 4시간 소성을 행하여, 평균 입경 5.2㎜의 구 형상의 촉매 6을 얻었다. 투입 원료로부터 계산되는 촉매는, 다음의 원자 비율을 갖는 복합 금속 산화물이었다.

[0076] d/a=2.2, d/g=28, a/g=13,

[0077] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.3:2.3:5.0:2.8:0.10

[0078] 실시예 1

[0079] 촉매 1 및 촉매 2를 사용하여, 프로필렌의 기상 접촉 산화 반응을 실시하고, 프로필렌 전화율, 아크롤레인 수율(A), 아크릴산 수율(B), 유효 수율(A+B)로 대표되는 촉매 성능을 구했다. 외경 3.2㎜의 열전대 보호관을 설치한 직경 25.2㎜의 스테인리스제 반응관의 원료 가스 입구측에 촉매 1을 충전 길이가 1500㎜가 되도록 충전하고, 원료 가스 출구측에 상기 촉매 2를 충전 길이가 2000㎜가 되도록 충전했다. 원료 가스는 반응관 입구로부터 프로필렌 7.4용량%, 공기 63.2용량%, 수증기 7.4용량%, 질소 22.1용량%의 혼합 가스를 프로필렌 공간 속도(SV_0) 165hr^{-1}로 도입하고, 가스 출구측 압력을 95kPaG로 조절하여 프로필렌의 기상 접촉 부분 산화 반응을 실시했다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 프로필렌 전화율이 98%가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0080] 실시예 2

[0081] 촉매 3 및 촉매 4를 사용하여, 프로필렌의 기상 접촉 산화 반응을 실시하고, 프로필렌 전화율, 아크롤레인 수율(A), 아크릴산 수율(B), 유효 수율(A+B)로 대표되는 촉매 성능을 구했다. 외경 6.0㎜의 열전대 보호관을 설치한 직경 27.2㎜의 스테인리스제 반응관의 원료 가스 입구측에 촉매 3을 충전 길이가 1200㎜가 되도록 충전하고, 원료 가스 출구측에 상기 촉매 4를 충전 길이가 1700㎜가 되도록 충전했다. 원료 가스는 반응관 입구로부터 프로필렌 8.2용량%, 공기 64.0용량%, 수증기 24.4용량%, 질소 3.4용량%의 혼합 가스를 프로필렌 공간 속도(SV_0) 140hr^{-1}로 도입하고, 가스 출구측 압력을 80kPaG로 조절하여 프로필렌의 기상 접촉 부분 산화 반응을 실

시했다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 프로필렌 전화율이 98%가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0082] 실시예 3

[0083] 실시예 2에 있어서 촉매 3과 촉매 4의 희석 3층 충전으로 변경한 것 이외에는 동일하게 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 희석 3층 충전은, 가스 입구측으로부터 가스 출구측으로 상층, 중층, 하층으로 촉매 농도가 높아지도록 충전되었다. 상층은 촉매 3의 중량이 90중량%가 되도록 실리카, 알루미나를 주성분으로 한, 평균 입경 5.2㎜의 불활성 물질로 희석된 후 충전 길이 650㎜가 되도록 충전되고, 다음으로 중층은 촉매 3의 중량을 100중량%로 하고 충전 길이가 650㎜가 되도록 충전되고, 마지막으로 하층은 촉매 4의 중량을 100중량%로 하고 충전 길이는 1600㎜가 되도록 충전되었다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 프로필렌 전화율이 98%가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0084] 비교예 1

[0085] 실시예 1에 있어서 촉매 2를 촉매 5로 변경한 것 이외에는 동일하게 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 프로필렌 전화율이 98%가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0086] 비교예 2

[0087] 실시예 2에 있어서 촉매 4를 촉매 5로 변경한 것 이외에는 동일하게 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 프로필렌 전화율이 98%가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다.

[0088] 비교예 3

[0089] 실시예 2에 있어서 촉매 6의 희석 3층 충전으로 변경한 것 이외에는 동일하게 프로필렌의 산화 반응을 실시했다. 희석 3층 충전은, 가스 입구측으로부터 가스 출구측으로 상층, 중층, 하층으로 촉매 농도가 높아지도록 충전되었다. 상층은 촉매 중량이 70중량%가 되도록 실리카, 알루미나를 주성분으로 한, 평균 입경 5.2㎜의 불활성 물질로 희석된 후 충전 길이 700㎜가 되도록 충전되고, 다음으로 중층은 촉매 중량이 80중량%가 되도록 상기 불활성 물질로 희석된 후 충전 길이가 700㎜가 되도록 충전되고, 마지막으로 하층은 촉매 중량을 100중량%로 하고 충전 길이는 1500㎜가 되도록 충전되었다. 반응 개시로부터 300시간 정도 경과했을 때의 유효 수율이 최대가 될 때의 결과를 표 1에 나타냈다. 또한, 비교예 3에 있어서 프로필렌 전화율이 98%가 되도록 반응한 경우는 핫 스팟 온도가 지나치게 높아져 버려, 안정된 반응 상태의 유지가 곤란했다.

표 1

	촉매	반응욕 온도℃	최대 반응 온도℃	유효 수율(A+B)%
실시예1	촉매1, 촉매2	326	421	90.7
실시예2	촉매3, 촉매4	328	425	90.3
실시예3	촉매3, 촉매4	327	393	90.4
비교예1	촉매1, 촉매5	331	420	90.2
비교예2	촉매3, 촉매5	326	406	90.0
비교예3	촉매6	330	439	89.5

유효 수율 = 아크롤레인 수율(A)%+아크릴산 수율(B)%

[0090]

[0091] 이와 같이, 본 발명의 기술을 이용함으로써 고부하인 반응이라도, 반응욕 온도를 낮게 억제하면서, 또한 유효 수율을 향상시키면서 장기간 안정적으로 목적 생성물을 얻을 수 있다.

[0092] 본 발명을 특정의 실시 형태를 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나는 일 없이 여러 가지 변경 및 수정이 가능한 것은, 통상의 기술자에게 있어서 명백하다.

[0093] 또한, 본 발명은, 2015년 7월 10일자로 출원된 일본특허출원(2015-138375)에 기초하고 있고, 그의 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체적으로 취입된다.

산업상 이용가능성

[0094] 본 발명은, 불포화 알데히드 및/또는 불포화 카본산의 제조에 유용하다.