

発明の名称

メタクロレインの製造方法

発明の背景

技術分野

本発明は、メタクロレインの製造方法に関する。更に詳細には、本発明は、イソブチレン及び tert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、酸化物触媒組成物存在下に、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化してメタクロレインを製造する方法において、該酸化物触媒組成物として、特定の比較的簡単な組成を持っていてその調製が簡単であり、そして、特にその組成に含まれる Bi、Ce、Fe、K のそれぞれの含有量及び相対量比が特定の範囲に制御されていて、従来、高い触媒性能を発揮させるために必要であった環境問題上好ましくない元素や毒性元素を含まず、更に、均一な触媒の調製上不利となる溶解度の低いタングステン酸塩、アンチモン化合物あるいはニオブ化合物を原料に用いることを必要とせず、それでいて、熱安定性及び耐還元性に優れていて触媒寿命が長く、またメタクロレイン選択率にも優れた触媒組成物を用いることを特徴とするメタクロレインの製造方法に関する。

従来技術

イソブチレン及び tert-ブチルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種を気相接触酸化反応して、メタク

ロレインを製造する際に用いられる触媒に関しては数多くの提案がなされている。これらは主として触媒を構成する成分およびその量比の選択にかかわるものである。例えば、Ceを触媒構成成分として含有させることにより、主にメタクロレインの収率を改善させる技術が知られているが、工業的实施において重要であるその他の要件、すなわち触媒の長寿命性、触媒調製時の簡便性や安全性、さらには環境問題等の面では従来の触媒は未だ充分とは言えず、その改良が望まれていた。

Ceを含む触媒に関して実施例を記載した文献としては、例えば、DE特許第2035517号公報（日本国特公昭43-13987号公報に対応）、日本国特開昭60-161932号公報、日本国特開昭60-163830号公報、日本国特開昭63-107745号公報、日本国特開昭63-122641号公報、EP特許第0 267 556号公報（日本国特開昭63-122642号公報に対応）、日本国特開平2-227140号公報、EP特許第0 420 048号公報（日本国特開平3-109943号公報に対応）、EP特許第0 523 727号公報（日本国特開平5-23596号公報に対応）、日本国特開平6-192144号公報、日本国特開昭52-111505号公報、EP特許第0 102 641号公報（日本国特公昭62-36740号公報に対応）、US特許第4, 537, 874号公報（日

本国特公平 2 - 3 2 0 1 7 号公報に対応)、E P 特許第 0 2 7 9 3 7 4 号公報(日本国特開昭 6 3 - 3 1 5 1 4 7 号公報に対応)、U S 特許第 5, 2 7 6, 1 7 8 号公報(日本国特開平 3 - 1 7 6 4 4 0 号公報、日本国特開平 3 - 2 0 0 7 3 3 号公報、日本国特開平 3 - 2 1 5 4 4 1 号公報及び日本国特開平 3 - 2 9 4 2 3 8 号公報に対応)、日本国特公昭 5 3 - 2 3 8 0 8 号公報(U S 特許第 3, 9 3 6, 5 0 5 号公報及び U S 特許第 4, 0 2 5, 5 6 5 号に対応)、日本国特公昭 5 5 - 4 4 7 3 0 号公報等があげられる。しかし、いずれの文献の実施例においても、毒性問題、環境問題あるいは触媒調製の容易性や金属成分の回収の面で問題となり得る T l、T e、Z n、C r、T h、U、W、S b、N b のいずれかが C e と同時に使用されている。そのため、これらの従来技術は、最近の厳しい環境問題、また触媒製造コスト削減の観点、あるいは触媒構成元素のリサイクル使用の容易さの観点からは、未だ工業的实施に充分とは言えない。例えば、W、S b、N b 等の化合物は溶解度が低いため、触媒組成物調製時に多量の水を使用したり、原料化合物を微粉碎して使用することが必要となる。多量の水の使用は、触媒原料液の乾燥操作時にエネルギーを多く必要とし、原料化合物を微粉碎して使用しても、触媒性能の不均一化は避けられず、触媒寿命が短くなる不利益が生じる。また、触媒原料液の噴霧乾燥に於いて、原料液の濃度が低い場合、所望の大きさの疑似

球形粒子が得られず、打錠形成時に不利となる。

また、単に反応成績の面から好ましい触媒を得たとしても、触媒の構成成分数が多ければ触媒調製工程が煩雑になる。更に、触媒製造時に生じる廃液や、使用済み触媒からの金属成分の回収操作時に発生する廃液の処理を考慮すると、構成成分数が多かったり、環境汚染問題に大いに関わってくる金属や、酸・塩基に対して難溶性の化合物を造る金属を含んだ触媒は、結局コスト高となってしまう。

また、日本国特公昭55-45256号公報、日本国特開昭60-84243号公報、日本国特公昭59-45415号公報、(上記3件の特許文献は、何れもUS特許第4,155,938公報及びUS特許第4,186,152号公報に対応)日本国特開昭52-111506号公報、US特許第4,778,930号公報(日本国特開昭51-34107号公報に対応)、英国特許第1523772号公報(日本国特公昭60-36812号公報に対応)、US特許第4,162,234号公報(日本国特開昭61-18435号公報に対応)等では、Ceを含む触媒においてFeの含有量が多すぎたり、Niを含有させているため、工業的に十分なメタクロレイン選択率が得られていない。

一方、触媒性能を高める方法として希土類元素を用いる従来の方法では、例えばUS特許第5,138,100号公報(日本国特開平4-41454号公報に対応)には、別々に

調製された２種類の特定の組成物を機械的に混合した後、焼成して得られる触媒が、活性やメタクロレイン選択性に優れることが記載されている。しかし、上記のUS特許第5, 138, 100号公報においては、２種類の組成物の別々の調製が必要であるため触媒調製工程が煩雑であり、工業的規模で触媒を調製する際には機械的混合操作に於ける不均一混合の問題が生じやすく、この不均一混合性が触媒性能の不均一性を生じさせ、触媒寿命を縮めるという問題がある。

また、メタクロレイン合成反応は多量の発熱を伴う酸化反応であるため、触媒床での蓄熱が反応成績を低下させるのみならず、熱負荷によって触媒の劣化が起こりやすいことが、工業的規模での実施に際して大きな問題となっている。触媒の熱負荷を低減させる対策として、EP特許第0 102 641号公報（日本国特公昭62-36740号公報に対応）には、触媒形状をリング状にし蓄熱現象を緩和させることが提案されている。また、US特許第5, 276, 178号公報（日本国特開平3-176440号公報及び日本国特開平3-200733号公報に対応）には、触媒床を分割して複数個の反応帯を設け、この複数個の反応帯に活性の異なる触媒を充填して蓄熱が生じにくい温度分布に調節することが提案されている。また、EP特許第0 460 932号公報（日本国特開平4-41453号公報に対応）には、触媒中にシリカを5～15重量%含ませることによって触媒の安定

性を改善することが提案されている。上記のように、触媒をリング状にした場合には、触媒の物理的強度を弱めるという問題があり、また触媒床を分割する触媒の充填方法においては、複数種の触媒の調製が必要であるという問題がある。さらに、触媒へのシリカの添加は目的メタクロレインへの選択率を低下させるなどの問題がある。そのため、触媒を構成する酸化物組成物自体の熱安定性の改良が触媒寿命の観点から望まれている。

また、上記酸化反応においては、触媒上で常に酸化反応と還元反応が繰り返されており、この酸化還元反応のバランスによって触媒機能が維持されている。しかし、原料に対する酸素量は何らかの原因で、例えば操作ミスや局部的暴走反応によって、著しく低下する場合、触媒は還元され、触媒を構成する化学種の結晶相が変化し、触媒劣化が促進されてしまう。E P 特許第 0 1 6 9 4 4 9 号公報（日本国特開昭 6 1 - 3 3 2 3 4 号公報に対応）には劣化触媒を酸化することで触媒機能を回復させる手段が提案されているが、さらなる耐還元性の強い触媒の開発が触媒寿命の観点から望まれていた。

発明の概要

本発明者らは、上記のような状況下にあつて、メタクロレイン選択率が高いのみならず耐熱性及び耐還元性にも優れていて触媒寿命が長く、触媒組成物の調製時に不均一組成の原

因となる溶解度の低いW、Sb、Nbの化合物を原料に用いることを必要とせず、できるだけ単純な触媒組成であって調製法も簡便である触媒組成物であり、しかも触媒調製時や触媒成分の回収操作時に環境問題を生じさせないため、Cu、Zn、Mn、Cr、Cd、Pb、As、Hg、Tl、Te、Se、Th、U、F、W、Sb、Nbを含まない触媒組成物を開発すべく鋭意研究を行った。即ち、イソブチレン及びtert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、酸化物触媒組成物の存在下に、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化してメタクロレインを製造する方法において、用いる酸化物触媒組成物に関し、触媒組成物を構成する元素としてMo、Bi、Ce、Fe、Co、Mg、K、Rb、Csを選定し、鋭意検討を行った。その結果、驚くべきことに、上記の触媒組成物を構成する各元素の原子比及び上記各元素のうちBi、Ce、K、Feの相対量を適切な範囲に設定することにより、従来、高い触媒性能を発揮させるために必要であった環境問題上好ましくない元素や毒性元素を含まず、更に、均一な触媒の調製上不利となる溶解度の低いタングステン酸塩、アンチモン化合物あるいはニオブ化合物を原料に用いることを必要とせず、それでいて、熱安定性及び耐還元性に優れていて触媒寿命が長く、またメタクロレイン選択率にも優れた触媒組成物が得られることを見いだした。本発明は、この知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明の目的は、イソブチレン及び tert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、酸化物触媒組成物の存在下に、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化し、メタクロレインを製造する方法において、該酸化物触媒組成物として、比較的簡単な組成を持っていてその調製が簡単であり、しかも、環境問題面はもちろんのこと、その触媒組成物を用いるメタクロレイン製造の工業的規模の実施において、耐熱性及び耐還元性に優れていて触媒寿命が長く、メタクロレイン収率に優れた触媒組成物を用いることを特徴とするメタクロレインの製造方法を提供することにある。

発明の詳細な説明

本発明によれば、イソブチレン及び tert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化してメタクロレインを製造する方法において、下記の式(I)で表される酸化物触媒組成物を用いることを特徴とするメタクロレインの製造方法が提供される。



(式中、

Aはコバルト単独、またはコバルトとマグネシウムの混合物であって、該混合物中のマグネシウムのコバルトに対する原子比率が0.7以下であり、

B はルビジウム、セシウムまたはそれらの混合物であり、
 a、b、c、d、e、f 及び g は、それぞれ、モリブデン
 12 原子に対するビスマス、セリウム、カリウム、鉄、A、
 B 及び酸素の原子比率を表し、

$$0 < a \leq 8、$$

$$0 < b \leq 8、$$

$$0 < c \leq 1.2、$$

$$0 < d \leq 2.5、$$

$$1.0 \leq e \leq 12、$$

$$0 < f \leq 2.0、$$

g は存在する他の元素の原子価条件を満足させる
 のに必要な酸素の原子数であり、

a、b、c 及び d は以下の式

$$0.05 \leq b / (a + b + c) \leq 0.7、$$

$$0 < c / (a + b + c) \leq 0.4、$$

$$0 < d / (a + b + d) \leq 0.9、$$

の条件を満足する。)

ビスマス (Bi) は、メタクロレインを合成する上で必須
 元素であり、本発明の触媒組成物に目的とする機能を発現さ
 せるためには、モリブデン (Mo) 12 原子に対する Bi の
 原子比率 (a) が、 $0 < a \leq 8$ の条件を満足する必要がある。

セリウム (Ce) は触媒に耐熱性、耐還元性を持たせる上

で必須元素であり、本発明の触媒組成物にその機能を発現させるためには、Mo 12 原子に対するCeの原子比率 (b) が、 $0 < b \leq 8$ の条件を満足する必要がある。

カリウム (K) はCeの添加効果をさらに高める上で必須であり、また、メタクロレインの選択率を改善する上でも重要な元素であり、Mo 12 原子に対するKの原子比率 (c) が、 $0 < c \leq 1.2$ の条件を満足する必要がある。K量が多く、 $c > 1.2$ になると、K以外の元素量を調節したり焼成温度を調節しても十分な所望の触媒活性を発現できなくなる。

鉄 (Fe) は、Biと同様に工業的にメタクロレインを合成する上で必須元素であるが、Fe含量が多くなるとCOやCO₂等の副生物が増加する傾向が現れ、メタクロレイン選択率が低下してしまう。Mo 12 原子に対するFeの原子比率 (d) が $0 < d \leq 2.5$ の条件を満足する必要がある。

さらに、Feについては、FeとBi、Ceとの相対量が重要であり、a、b、dが、式 $0 < d / (a + b + d) \leq 0.9$ で表わされる条件を満足することが必要であり、更に式 $0.1 \leq d / (a + b + d) \leq 0.5$ で表わされる条件を満足することが良い触媒性能を出す上で好ましい。特に、Mo 12 原子に対し、Feが $0 < d \leq 2.5$ 及び $0 < d / (a + b + d) \leq 0.9$ の2つの条件を満足することが、メタクロレインに対する高い選択率を発揮するために必要である。

さらに、Ceを添加することにより、高選択率を維持し、触媒の耐熱性、耐還元性を著しく改善するためには、Bi、Ce及びKの相対量が特定の範囲にあることが必要である。即ち、式(I)で表わされる触媒組成物において、a、b、cが、式 $0.05 \leq b / (a + b + c) \leq 0.7$ で表わされる条件を満足することが必要であり、さらに、式 $0.1 \leq b / (a + b + c) \leq 0.5$ で表わされる条件を満足することが好ましい。

また、Ceの添加効果を相乗効果的に高めるために必須であるKのBi、Ceとの相対量に関しては、a、b、cが、式 $0 < c / (a + b + c) \leq 0.4$ で表わされる条件を満足することが必要であり、さらに式 $0.02 \leq c / (a + b + c) \leq 0.2$ で表わされる条件を満足することが好ましい。

Bi、CeおよびKの量関係が上記の条件を満たすことによって、本発明で望まれる効果が得られる理由は明らかではないが、Bi、CeおよびKのモリブデン酸化合物が、特定の原子比領域において、互いに固溶化し合い、本発明において望まれる有利な特性を発揮しているものと考えられる。

式(I)で表わされる触媒組成物において、メタクロレイン選択率を低下させることなく触媒活性を高める上で、式

(I)におけるAとして、Coの存在が不可欠である。Mo 12原子に対するCoの原子比率(e)が $1.0 \leq e \leq 1.2$ の条件を満足する必要がある。

12

マグネシウム (Mg) は上記式 (I) のAにおいて、Coの一部を代替する元素として使用できる元素の一つであるが、Coを含まずMgのみでは触媒活性を十分に高めることができない。Mg原料はCo原料に比べて安価であり、触媒製造コストの面からCoの一部をMgに代替できることは、工業的に意義が大きい。式 (I) のAとして、MgとCoの混合物を使用する場合、CoとMgの混合物 (A) 中、MgのCoに対する原子比率が0.7以下であることが必要であり、Mo12原子に対するAの原子比率 (e) が、Coを単独で用いた場合と同じく、 $1.0 \leq e \leq 12$ の条件を満足する必要がある。

メタクロレインの選択率をより高めるためには、上記式 (I) におけるBとして、触媒組成物中にルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) 又はそれ等の混合物を添加することが必須である。Mo12原子に対するBの原子比率 (f) が、 $0 < f \leq 2.0$ の条件を満足する必要がある、また、 $0.1 \leq f \leq 1.0$ の条件を満足することが好ましい。f > 2.0になると、Rb、Cs以外の元素量を調節したり焼成温度を調節しても十分な触媒活性を発現できなくなる。

一方、本発明においては、Coの部分的代替元素として、Coと同族元素であるニッケル (Ni) を使用することもできるが、NiはCOやCO₂の副生物を増加させるため、Niを添加することは好ましくない。不純物としてNiを含む

13

原料を使用せざるを得ない場合は、触媒組成物中において、Mo 12 原子に対するNiの原子比が1を超えないよう注意する必要がある。

本発明の触媒組成物は、公知の方法、例えば原料スラリーを調製する第1の工程、該原料スラリーを噴霧乾燥する第2の工程、および第2の工程で得られた乾燥粒子を焼成する第3の工程を包含する方法によって得ることができる。

次に、本発明の触媒組成物の第1～第3工程よりなる製造方法の好ましい態様について説明する。

第1の工程では、触媒原料を調製して原料スラリーを得るが、モリブデン、ビスマス、セリウム、カリウム、鉄、コバルト、マグネシウム、ルビジウム及びセシウムの各元素の元素源としては、水または硝酸に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩などを挙げることができる。特にモリブデン源としてはアンモニウム塩が、ビスマス、セリウム、カリウム、鉄、コバルト、マグネシウム、ルビジウム及びセシウムの各元素の元素源としてはそれぞれの硝酸塩が好ましい。

例えば、原料スラリーはモリブデン酸アンモニウムを温水に溶解させた溶液と、他の元素を硝酸塩として水または硝酸水溶液に溶解させた溶液を混合して調製することができる。

第2の工程では、上記の第1工程で得られた該原料スラリーを噴霧乾燥して疑似球形の粒子状触媒前駆体を得る。原料

スラリーの噴霧化は、通常工業的に実施される遠心方式、二流体ノズル方式及び高圧ノズル方式等の方法によって行うことができ、乾燥熱源としては、スチームまたは電気ヒーター等によって加熱された空気を用いることが好ましい。この際、噴霧乾燥装置の乾燥機入り口の温度は150～400℃の範囲にすることが望ましい。該乾燥粒子状触媒前駆体を原料とすることによって、押出成形触媒、より好ましくはバラツキの少ない打錠成型触媒の作製が可能となる。

第3の工程では、第2の工程で得られた乾燥粒子状触媒前駆体を焼成することで所望の酸化物触媒組成物を得る。乾燥粒子状触媒前駆体の焼成は、180～400℃の温度範囲で1～24時間程度前焼成を行い、必要に応じて適切な形状に打錠成形し、その後350～600℃の温度範囲で1～24時間行う。焼成は回転炉、トンネル炉、マッフル炉等の焼成炉を用いて行うことができる。

また、本発明の酸化物触媒組成物は多孔質であり、孔径が1 μm 以下の細孔の孔容積の合計が、該酸化物触媒組成物の総細孔容積の95%以上であることが望ましい。上記のような特定の細孔径分布によって、触媒組成物自体に物理的強度を持たせると共に、触媒組成物内への分子拡散速度を細孔径によって制御し、不慮の暴走的温度上昇時に、触媒組成物内の反応を過度に促進させない様にする事ができる。

選択率を改善させる観点からは、触媒組成物中に、シリカ

15

は含ませないか、あるいはできるだけ少量含有させることが望ましい。しかし、触媒組成物の表面積を増大させ、活性を高める目的でシリカを使用する場合は、その原料としてシリカゾル、シリカゲル、または珪酸カリ、珪酸ナトリウム等の珪酸塩等を使用することができる。この場合、Mo 12原子基準に対してSi成分を3原子以下、好ましくは1原子以下、更に好ましくは0.1原子以下にすることが望ましい。

本発明の方法において、気相接触酸化反応は、イソブチレン、tert-ブチルアルコールまたは両者の混合ガス1～10容量%と、分子状酸素含有ガスと希釈ガスの混合ガス90～99容量%からなる原料ガスを固定床反応器内で上記の酸化物触媒組成物よりなる、好ましくは打錠成型触媒床に250～450℃の温度範囲および常圧～5気圧の圧力下、空間速度400～4000/hr [Normal temperature and pressure

(NTP) 条件下]で導入させることで行うことができる。

上記分子状酸素含有ガスの例としては、純酸素ガス、及び空気等の酸素を含むガスが挙げられる。また、上記希釈ガスの例としては、窒素、二酸化炭素、水蒸気及びこれらの混合ガス等が挙げられる。

上記の混合ガスにおける、分子状酸素含有ガスと希釈ガスの混合比に関しては、体積比で $0.04 < \text{分子状酸素} / (\text{分子状酸素含有ガス} + \text{希釈ガス}) < 0.3$ の条件を満足するこ

とが好ましい。さらに、原料ガスにおける分子状酸素の濃度は4～20容量%であることが好ましい。

原料ガス中の水蒸気は、触媒へのコーキングを防ぐ点では必要であるが、メタクリル酸や酢酸等のカルボン酸の副生を抑制するために、できるだけ希釈ガス中の水蒸気濃度を下げることが好ましい。原料ガス中において水蒸気は、通常0容量%を超えて30容量%以内の範囲で使用するが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、触媒組成物における酸素原子の数は、他の元素の原子価条件により決定されるものであり、実施例及び比較例においては、触媒組成物の組成を表わす式中、酸素原子は省略する。

実施例及び比較例において、反応成績を表わすために用いた転化率と収率は次式で定義される。

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したイソブチレンまたは tert-ブチルアルコールのモル数}}{\text{供給したイソブチレンまたは tert-ブチルアルコールのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{生成したメタクロレインまたはメタクリル酸のモル数}}{\text{反応したイソブチレンまたは tert-ブチルアルコールのモル数}} \times 100$$

実施例 1

組成が Mo_{0.12}Bi_{1.6}Ce_{0.4}Fe_{1.0}Co_{8.0}Cs_{0.4}K_{0.2} で表わされる触媒組成物を次のようにして調製した。

組成が Mo_{0.12}Bi_{1.6}Ce_{0.4}Fe_{1.0}Co_{8.0}Cs_{0.4}K_{0.2} で表わされる触媒組成物を次のようにして調製した。

約 50℃ の温水 1820 g にヘプタモリブデン酸アンモニウム 364 g を溶解させた (A 液)。また、硝酸ビスマス 133 g、硝酸セリウム 29.8 g、硝酸鉄 69.4 g、硝酸セシウム 13.4 g、硝酸カリウム 3.46 g および硝酸コ

バルト 400 g を 15 重量 % の硝酸水溶液 290 g に溶解させた (B 液)。A 液と B 液の両液を約 2 時間程度攪拌混合して原料スラリーを得た。この原料スラリーを噴霧乾燥し、さらに得られた噴霧乾燥触媒組成物前駆体を 200℃ で 3 時間仮焼した。かくして得られた疑似球形粒子状の仮焼触媒組成物前駆体を直径 5 mm 高さ 4 mm の円柱状に打錠成型し、460℃ で 3 時間焼成した。得られた打錠触媒組成物の細孔径分布を日本国島津製作所社製 Auto-Pore-9200 自動ポロシメーターで測定した結果、孔径が 0.01 ~ 1.0 μ m の細孔の孔容積の合計が総細孔容積の 97 % であり、孔径が 1.0 μ m を越え 10 μ m 以下の細孔の孔容積の合計が、総細孔容積の 2 % であった。

大きな細孔が少ないため、触媒強度が強く、直径 2.54 cm で長さ 3 m の管内を自然落下させたが触媒組成物の破碎は生じなかった。

触媒組成物の初期性能評価として、この打錠触媒組成物 40 g を直径 10 mm のジャケット付き SUS 304 製反応管に充填し、反応温度 350℃ でイソブチレン 6 容量 %、酸素 10.8 容量 %、水蒸気 10.0 容量 % および窒素 73.2 容量 % からなる混合ガスを 100 ml/min (NTP) の流量で通気し、メタクロレイン合成反応を行い、反応評価を行った。その結果、イソブチレン転化率は 97.3 % であり、メタクロレイン選択率は 87.1 %、メタクリル酸選択率は

2. 5%であった。

次いで反応温度を400℃に高め、上記の混合ガス流量を150 ml/min (NTP)に変更して約4000時間の連続運転を行った後、再び上記の条件（反応温度：350℃；ガス流量：100 ml/min）に戻して反応評価を行った（触媒組成物の寿命テスト）。その結果、イソブチレン転化率は97.4%、メタクロレイン選択率は87.2%、メタクリル酸選択率は2.4%であった。このように触媒活性の劣化は見られず、また触媒組成物の変色、縮みは観察されなかった。

実施例 2

実施例1と同様の方法で、実施例1で得た酸化物触媒組成物と同じ組成を持つ打錠触媒組成物を得た。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例1と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒組成物4.0gを実施例1と同様の方法で初期性能評価し、実施例1と同様の結果を得た（イソブチレン転化率：97.3%；メタクロレイン選択率：87.1%；メタクリル酸選択率：2.5%）。過酷条件テストとして、反応温度を455℃に高め、イソブチレン6容量%、酸素10.8容量%、水蒸気10.0容量%および窒素73.2容量%からなる混合ガスを180 ml/min (NTP)の流量で24時間通気し、メタクロレイン合成反応を行った。その後、反応温度を350℃、原料混合ガス通気量を100 ml/min

20

minに戻したところ、初期性能評価で得られた結果をほぼ同様の結果が得られた。すなわち、イソブチレン転化率は97.2%であり、メタクロレイン選択率は87.2%、メタクリル酸選択率は2.5%であった。

比較例 1

硝酸セリウムを用いない以外は、実施例1と同様の方法で触媒組成物、すなわち $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$ で表わされる打錠触媒組成物を調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例1と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒組成物を用いて、原料混合ガス通気量を60 ml/minとした以外は実施例1と同様な方法で初期性能評価を行ったところ、イソブチレン転化率は97.3%であり、メタクロレイン選択率は84.0%、メタクリル酸選択率は2.7%であった。

次いで反応温度を400℃に高め、混合ガス流量を90 ml/min (NTP)に変更して約4000時間の連続運転を行った後、再び上記の反応条件（反応温度：350℃；ガス流量：60 ml/min）に戻して触媒組成物の反応評価を行った（触媒組成物の寿命テスト）。その結果、イソブチレン転化率は94.6%、メタクロレイン選択率は84.0%、メタクリル酸選択率は3.4%であった。明らかに触媒活性の劣化が認められ、また触媒組成物の変色と若干の縮みが観察された。

比較例 2

比較例 1 と同様の方法で、比較例 1 で得た酸化物触媒組成物と同じ組成を持つ（Ce を含まない）打錠触媒組成物を調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例 1 と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒組成物 6.7 g を用いて、実施例 2 と同様な方法で触媒組成物の初期性能評価と過酷条件テストを行った。触媒活性の低下が著しく、イソブチレン転化率は 70 % 以下となってしまう、触媒組成物には還元劣化した時に特有な変色現象と熱劣化に特有な縮み現象が観察された。反応評価結果を表 1 に示した。

実施例 1 及び 2 と比較例 1 及び 2 の結果を比較すると、Ce の添加効果により、触媒組成物の耐熱性及び耐還元性が著しく改善され、また、触媒寿命が長くなっていることがわかった。

実施例 3 ～ 18

実施例 3 ～ 18 において、それぞれ表 1 に示した組成の打錠触媒組成物を、表 1 に示す酸化物触媒組成物が得られるように、各金属元素の元素源及びその量を調節した以外は、実施例 1 と同様な方法で調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例 1 と同様の方法で測定した。各触媒組成物について、ほぼ同等のイソブチレン転化率条件下で各々の触媒性能を比較するために、使用触媒組成物量または原料混合ガス通気速度を調節した以外は、実施例 2 と同様な方法で触媒組

22

成物の初期性能評価と過酷条件テストを行った。更に、実施例 5 においては反応器運転時間を 3000 時間に変えた以外は実施例 1 と同様な方法で、実施例 8 においては実施例 1 と同様な方法で触媒組成物の寿命テストを行った。結果を表 1 に示す。

比較例 3 ～ 10

比較例 3 ～ 10 において、それぞれ表 1 に示した組成の打錠触媒組成物を、表 1 に示す酸化物触媒組成物が得られるように、各金属元素の元素源及びその量を調節した以外は、実施例 1 と同様な方法で調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例 1 と同様な方法で測定した。上記の打錠触媒組成物を用いて、実施例 2 と同様な方法で初期性能評価と過酷条件テストを行った。なお、比較例 5 においては反応器運転時間を 3000 時間に変えた以外は実施例 1 と同様な方法で、比較例 6 においては実施例 1 と同様な方法で触媒組成物の寿命テストを行った。結果を表 1 に示す。

表 1 に示す実施例と比較例の結果から、Bi、Ce および K の原子比が式 $0.05 \leq b / (a + b + c) \leq 0.7$ で表わされる条件を満足すると得られた触媒組成物は、耐熱性・耐還元性に優れることがわかる。更に、触媒組成物の Ce 含有量が多く、 $0.7 < b / (a + b + c)$ であるとメタクロレイン選択率が低下してしまうことがわかる。実施例 5 の結果と比較例 5 の結果を、また実施例 8 の結果と比較例 6 の結

23

果を比較すると、Kの存在が触媒寿命に影響を与えていることがわかる。実施例1及び4の結果と比較例7の結果を比較するとRbまたはCsの添加がメタクロレイン選択率の向上に必要であることがわかる。さらに、比較例8及び9の結果からCoの一部をNiで代替するとメタクロレイン選択率が低下することがわかる。

比較例11

$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$ で表わされる触媒組成物を次のようにして調製した。

水1200mlを加熱攪拌しつつ、モリブデン酸アンモニウム127.2g、次いで硝酸セシウム5.0g、硝酸カリウム1.3gを溶解しA液とした。水150mlに硝酸コバルト149.8g、硝酸第二鉄26.0gを溶解しB液とした。60%硝酸26mlと水260mlとからなる硝酸水溶液に硝酸ビスマス49.9gを溶解しC液とした。A液にB液、C液を順次滴下混合し、得られたスラリー溶液を噴霧乾燥し、実施例1と同様に仮焼して、原子比 $\text{Mo}/\text{Bi}/\text{Fe}/\text{Co}/\text{Cs}/\text{K}$ が $11.2/1.6/1/8/0.4/0.2$ である組成物(I)を得た。

水300mlを加熱攪拌しつつ、モリブデン酸アンモニウム28.6gを溶解しD液とした。60%硝酸10mlと水100mlとからなる硝酸水溶液に硝酸セリウム35.2gを溶解しE液とした。D液にE液を滴下混合した後、アンモ

24

ニア水で中和し、100℃で8時間加熱攪拌し、得られた沈澱を良く水洗した後、乾燥し仮焼して、原子比Ce/Moが0.5/1なる組成物(II)を得た。

組成物(I)と組成物(II)を原子比Mo/Bi/Ce/Fe/Co/Cs/Kが12/1.6/0.4/1/8/0.4/0.2なるように混合し、更に蒸留水を加え、16時間加熱下攪拌混合した後、120℃で12時間乾燥し、ついで540℃で4時間焼成して触媒組成物を得た。この触媒組成物を粉末化した後、直径5mm高さ4mmの円柱状に打錠成型し、得られた触媒の細孔径分布を実施例1と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒を用いて実施例1と同様の方法で反応評価を行った。

US特許第5,138,100号公報(日本国特開平4-41454号公報に対応)に記載される効果を期待して本触媒組成系で本比較例を実施したが、メタクロレイン選択率は、低い値であった。即ち、イソブチレン転化率は97.1%、メタクロレイン選択率は75.3%、メタクリル酸選択率が4.1%であった。

比較例11とUS特許第5,138,100号公報(日本国特開平4-41454号公報に対応)に記載される実施例との主だった違いは、US特許第5,138,100号公報の実施例における触媒組成物ではアルカリ金属が使用されておらずMo12原子基準でFeも2.5原子より多く含まれ

ているが、比較例 1.1 で調製した触媒組成物では K と C s を含み F e は 2.5 原子以下になっていることである。

実施例 1.9 ~ 2.4

実施例 1.9 ~ 2.4 において、それぞれ表 2 に示した組成の打錠触媒組成物を、表 2 に示す酸化物触媒組成物が得られるように、各金属元素の元素源及びその量を調節した以外は、実施例 1 と同様な方法で調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例 1 と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒を用いて、tert-ブチルアルコール 6.4 容量%、酸素 11.5 容量%、水蒸気 4.3 容量%、窒素 77.8 容量%からなる原料ガスを用いた以外は、実施例 1 の初期性能評価と同様の方法でメタクロレイン合成反応を行い、メタクロレイン選択率、メタクリル酸選択率及び副生イソブチレン率を測定した。更に実施例 2 の過酷条件テストと同様の方法でメタクロレイン合成反応を行い、副生イソブチレン率を測定した。結果を表 2 に示す。

比較例 1.2

表 2 に示した組成（比較例 1 で得た C e を含まない酸化物組成物と同じ組成）の打錠触媒組成物を実施例 1 と同様な方法で調製した。得られた打錠触媒の細孔径分布を実施例 1 と同様の方法で測定した。上記の打錠触媒組成物を用いて、tert-ブチルアルコール 6.4 容量%、酸素 11.5 容量%、水蒸気 4.3 容量%、窒素 77.8 容量%からなる原料ガス

を用いた以外は、実施例1の初期性能評価と同様の方法でメタクロレイン合成反応を行い、メタクロレイン選択率、メタクリル酸選択率及び副生イソブチレン率を測定した。更に実施例2の過酷条件テストと同様の方法でメタクロレイン合成反応を行い、副生イソブチレン率を測定した。結果を表2に示す。

表2から、Ceを含まない触媒組成物では、tert-ブチルアルコールを原料に使用した場合においても、活性の低下が認められることがわかる。

表 1 (続く)

		触 媒 組 成	触媒本焼 成温度 (°C)	細孔容積 率 (%) * 1	細孔容積 率 (%) * 2
実施例	1	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	460	97	2
"	2	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	460	97	2
"	3	Mo ₁₂ Bi _{1.7} Ce _{0.3} Fe _{2.0} Co _{7.0} Rb _{0.4} K _{0.2}	500	96	2
"	4	Mo ₁₂ Bi _{1.8} Ce _{0.2} Fe _{1.5} Co _{8.0} Rb _{0.4} K _{0.2}	500	95	3
"	5	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.5} Co _{8.0} Cs _{0.3} Rb _{0.1} K _{0.2}	460	96	2
"	6	Mo ₁₂ Bi _{1.5} Ce _{0.5} Fe _{1.0} Co _{9.0} Rb _{0.2} K _{0.3}	500	96	2
"	7	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.5} Co _{8.0} Cs _{0.3} Rb _{0.1} K _{0.2}	460	98	1
"	8	Mo ₁₂ Bi _{2.0} Ce _{1.0} Fe _{1.0} Co _{6.5} Cs _{0.4} K _{0.1}	480	97	2
"	9	Mo ₁₂ Bi _{2.0} Ce _{1.0} Fe _{2.5} Co _{5.0} Cs _{0.4} K _{0.1}	490	97	2
"	10	Mo ₁₂ Bi _{1.2} Ce _{0.8} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	480	97	2
"	11	Mo ₁₂ Bi _{1.0} Ce _{1.0} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	480	98	1
"	12	Mo ₁₂ Bi _{0.6} Ce _{1.4} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	500	95	2
"	13	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.2} Co _{8.0} Cs _{0.3} Rb _{0.3} K _{0.2}	465	96	2
"	14	Mo ₁₂ Bi _{1.4} Ce _{0.6} Fe _{0.2} Co _{8.0} Cs _{0.1} K _{0.5}	430	98	1
"	15	Mo ₁₂ Bi _{1.4} Ce _{0.6} Fe _{0.5} Co _{8.0} Rb _{0.3} K _{0.04}	435	97	1
"	16	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.5} Co _{6.0} Mg _{2.0} Cs _{0.3} K _{0.3}	470	97	1
"	17	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.2} Co _{4.0} Mg _{4.0} Cs _{0.3} K _{0.2}	470	96	2
"	18	Mo ₁₂ Bi _{0.3} Ce _{0.05} Fe _{2.5} Co _{7.6} Cs _{0.5} K _{0.15}	480	96	2
比較例	1	Mo ₁₂ Bi _{2.0} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	460	96	4
"	2	Mo ₁₂ Bi _{2.0} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	460	96	4
"	3	Mo ₁₂ Bi _{1.2} Ce _{0.1} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	460	95	3
"	4	Mo ₁₂ Bi _{0.4} Ce _{1.6} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	500	96	2
"	5	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.5} Co _{8.0} Cs _{0.4} Rb _{0.2}	460	97	1
"	6	Mo ₁₂ Bi _{2.0} Ce _{1.0} Fe _{1.0} Co _{6.5} Cs _{0.5}	480	97	1
"	7	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.0} Co _{8.0} K _{0.2}	540	95	3
"	8	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.2} Co _{6.0} Ni _{2.0} Cs _{0.3} Rb _{0.2} K _{0.2}	465	95	3
"	9	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.2} Co _{4.0} Ni _{4.0} Cs _{0.3} Rb _{0.2} K _{0.2}	465	95	2
"	10	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{3.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	480	96	2
"	11	Mo ₁₂ Bi _{1.6} Ce _{0.4} Fe _{1.0} Co _{8.0} Cs _{0.4} K _{0.2}	540	—	—

表 1 (続き)

イソブチレン 転化率 (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	過酷条件テスト 後の転化率 (%)	寿命テスト 後の転化率 (%)
97.3	87.1	2.5	—	97.4 * 4
97.2	87.2	2.5	97.2	—
97.5	86.4	2.9	97.4	—
97.3	86.4	2.7	97.2	—
97.1	87.0	2.6	97.1	97.1 * 3
97.3	86.8	2.8	97.3	—
97.2	87.2	2.4	97.1	—
97.1	86.6	2.8	97.1	97.1 * 4
97.2	86.4	3.1	97.3	—
97.3	86.5	2.7	97.1	—
97.6	86.2	2.8	97.5	—
97.4	86.0	2.7	97.5	—
97.4	86.8	2.9	97.4	—
97.1	86.1	2.9	97.1	—
97.2	86.2	2.8	97.1	—
97.3	86.9	2.7	97.2	—
97.2	86.8	2.8	97.3	—
97.3	86.0	3.0	97.2	—
97.3	84.0	2.7	—	94.6 * 4
97.2	84.1	2.3	69.8	—
97.3	85.4	2.5	72.8	—
97.3	84.9	2.9	97.1	—
97.0	87.1	2.5	97.1	95.9 * 3
97.0	86.5	2.9	97.1	95.3 * 4
97.4	71.4	4.8	97.3	—
97.2	85.4	3.2	97.3	—
97.5	82.6	3.5	97.4	—
97.3	75.6	4.2	97.1	—
97.1	75.3	4.1	97.0	—

* 1 印: (孔径 0.01 ~ 1.0 μ m の細孔の孔容積の合計 / 総細孔容積) $\times$ 100* 2 印: (孔径 1.0 μ m を越え 1.0 μ m 以下の細孔の孔容積の合計 / 総細孔容積) $\times$ 100

* 3 印: 約 3000 時間の連続運転後の転化率

* 4 印: 約 4000 時間の連続運転後の転化率

表 2 (続く)

		触 媒 組 成	触媒本焼 成温度 (℃)	細孔容積 率 (%) * 1	細孔容積 率 (%) * 2
実施例	19	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$	460	97	2
"	20	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{8.0}\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.2}$	500	95	3
"	21	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$	500	96	2
"	22	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.1}\text{K}_{0.2}$	500	95	3
"	23	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{2.0}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{7.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$	460	97	1
"	24	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{6.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Cs}_{0.3}\text{K}_{0.3}$	470	97	1
比較例	12	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$	460	97	2

表 2 (続 き)

初期反応評価 副生 $i-C_4$ ” (%)	メタクロレイン 選択率 (%)	メタクリル酸 選択率 (%)	過酷条件テスト 後の副生 $i-C_4$ ” (%)
2. 8	86. 2	2. 6	2. 9
2. 8	86. 5	2. 5	2. 7
2. 9	85. 3	2. 9	2. 8
2. 7	85. 2	2. 7	2. 8
2. 9	86. 1	2. 5	2. 7
2. 8	86. 2	2. 7	2. 8
3. 0	83. 3	2. 5	18. 2

* 1 印 : (孔径 $0.01 \sim 1.0 \mu m$ の細孔の孔容積の合計 / 総細孔容積) $\times 100$

* 2 印 : (孔径 $1.0 \mu m$ を越え $10 \mu m$ 以下の細孔の孔容積の合計 / 総細孔容積) $\times 100$

$i-C_4$ ” : (副生イソブチレン量 / 仕込み 1-tert-ブチルアルコール量) $\times 100$

産業上の利用可能性

本発明によれば、イソブチレン及び tert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を、酸化物触媒組成物の存在下に、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化し、メタクロレインを製造する方法において、用いる該酸化物触媒組成物が、特定の比較的簡単な組成を持っていてその調製が簡単であり、そして、特にその組成に含まれる Bi、Ce、Fe、K のそれぞれの含有量が特定の範囲に制御されていて、従来、高い触媒性能を発揮させるために必要であった環境問題上好ましくない元素や毒性元素を含まず、更に、均一な触媒の調製上不利となる溶解度の低いタングステン酸塩、アンチモン化合物あるいはニオブ化合物を原料に用いることを必要とせず、それでいて、熱安定性及び耐還元性に優れていて触媒寿命が長く、またメタクロレイン選択率にも優れているので、メタクロレインの高収率な製造を有利に行うことができる。

請求の範囲

1. イソブチレン及び tert-ブチルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化してメタクロレインを製造する方法において、下記の式(I)で表される酸化物触媒組成物を用いることを特徴とするメタクロレインの製造方法。



(式中、

Aはコバルト単独、またはコバルトとマグネシウムの混合物であって、該混合物中のマグネシウムのコバルトに対する原子比率が0.7以下であり、

Bはルビジウム、セシウムまたはそれらの混合物であり、

a、b、c、d、e、f及びgは、それぞれ、モリブデン12原子に対するビスマス、セリウム、カリウム、鉄、A、B及び酸素の原子比率を表し、

$$0 < a \leq 8、$$

$$0 < b \leq 8、$$

$$0 < c \leq 1.2、$$

$$0 < d \leq 2.5、$$

$$1. 0 \leq e \leq 12、$$

$$0 < f \leq 2.0、$$

gは存在する他の元素の原子価条件を満足させる

のに必要な酸素の原子数であり、



a、b、c 及び d は以下の式

$$0.05 \leq b / (a + b + c) \leq 0.7、$$

$$0 < c / (a + b + c) \leq 0.4、$$

$$0 < d / (a + b + d) \leq 0.9、$$

の条件を満足する。)

2. 該 A が、コバルト単独である請求項 1 に記載の方法。

3. 該酸化物触媒組成物が多孔質であり、孔径が $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔の孔容積の合計が、該酸化物触媒組成物の総細孔容積の 95% 以上である請求項 1 に記載の方法。

4. 式 (I) における a、b、c が式 $0.1 \leq b / (a + b + c) \leq 0.5$ の条件を満足する請求項 1 に記載方法。

5. 式 (I) における a、b、c が式 $0.02 \leq c / (a + b + c) \leq 0.2$ の条件を満足する請求項 1 に記載の方法。

6. 式 (I) における a、b、d が式 $0.1 \leq d / (a + b + d) \leq 0.5$ の条件を満足する請求項 1 に記載の方法。

