(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7105395号
(P7105395)

(45)発行日　令和4年7月22日(2022.7.22)

(24)登録日　令和4年7月13日(2022.7.13)

(51)国際特許分類

		FI		
B01J 23/887 (2006.01)		B01J	23/887	Z
B01J 35/10 (2006.01)		B01J	35/10	301G
C07C 45/35 (2006.01)		C07C	45/35	
C07C 47/22 (2006.01)		C07C	47/22	A
C07C 51/25 (2006.01)		C07C	51/25	

請求項の数　8　（全20頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-502523(P2022-502523)
(86)(22)出願日　令和3年9月13日(2021.9.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/033592
審査請求日　令和4年1月14日(2022.1.14)
(31)優先権主張番号　特願2020-159209(P2020-159209)
(32)優先日　令和2年9月24日(2020.9.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目１番１号
(72)発明者　奥村 成喜
日本国山口県山陽小野田市大字郡２３０
０ 日本化薬株式会社内
(72)発明者　保田 将吾
日本国山口県山陽小野田市大字郡２３０
０ 日本化薬株式会社内
審査官　安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　触媒前駆体、それを用いた触媒、化合物の製造方法及び触媒の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

顆粒状の予備焼成粉体からなる触媒前駆体について、

累積の体積分率が５０％となる粒子径である平均粒子径（Ｄ５０）が１０μｍ以上４０μｍ以下であり、中空粒子率が０．０％以上４．３％以下である下記式（１）で表される不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒前駆体。

$Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（１）

（式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、ＣｏおよびＦｅはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Ｘはタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ケイ素、アルミニウム、セリウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｙはナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、ＸおよびＹ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｙ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、０＜ｂ１≦７、０≦ｃ１≦１０、０＜ｄ１≦１０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０、０≦ｅ１≦５、０≦ｆ１≦２、０≦ｇ１≦３、０≦ｈ１≦５、およびｉ１＝各元素の酸化状態によって決まる値である。）

【請求項２】

比表面積が５．０ｍ^2／ｇ以上１０．４ｍ^2／ｇ以下である請求項１に記載の不飽和アル

デヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒前駆体。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の触媒前駆体を成型して得られる不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒。
【請求項４】
請求項１又は２に記載の触媒前駆体が不活性担体に担持された不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒。
【請求項５】
前記不活性担体がシリカ及び／又はアルミナである請求項４に記載の不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載の触媒前駆体または触媒を用いた不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物の製造方法。
【請求項７】
不飽和アルデヒド化合物がアクロレインであり、不飽和カルボン酸化合物がアクリル酸である請求項６に記載の製造方法。
【請求項８】
請求項１又は２に記載の触媒前駆体を使用する不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用触媒の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高活性であり、高収率で目的物を得られる新規触媒に関するものであり、特に不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸、又は共役ジエンを酸化的に製造する際に、触媒活性が高い領域においても安定して高収率な製造を可能とする触媒に関する。
【背景技術】
【０００２】
プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法や、ブテン類から１，３－ブタジエンを製造する気相接触酸化方法は工業的に広く実施されており、ビスマスおよびモリブデンを主成分とした複合金属酸化物触媒の使用が当業者にとって公知である。
特に、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法に関しては、その収率を向上する手段として多くの報告がなされている（例えば特許文献１、２等）。上記のような手段をもって改良をはかっても、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等の部分酸化反応により対応する不飽和アルデヒド及び／又は不飽和カルボン酸の製造において、さらなる収率の改善が求められている。例えば、目的生成物の収率は、製造に要するプロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等の使用量を左右し製造コストに多大な影響を与える。
【０００３】
また、触媒そのものの生産性を向上させ触媒のコストを低減させる目的で、調合工程において触媒原料を種々混合させてできる母液を乾燥させる際、スプレードライヤーを用いることが当業者にとって公知である。前記複合金属酸化物触媒を得る場合、スプレードライヤーによる乾燥以外の方法として母液を蒸発乾固またはゲル化させるものも挙げられるが、工程後の半製品が増粘した、または固化した状態であり、工業スケールでの製法としてはハンドリングが難しく、触媒のコストも高くなる傾向にある。
【０００４】
前記スプレードライヤーによる乾燥工程においては、プロセス制御因子を最適化することにより触媒の改良が可能であり、例えば特許文献３には流動床用途としての顆粒状の複合金属酸化物触媒の中空粒子率が２３％以下であることで、機械的強度が向上する旨が記載されている。また特許文献４では調合液の粘度および仮焼体の嵩密度を規定することで機

械的強度が高い成型触媒を得る旨が記載されている。しかしながら、これらの方法ではシリカゾルを添加することやホモジナイザーを使用することにより、調合工程の母液が増粘しスプレードライヤーへ送液すること自体が困難になりがちで、結果的に生産性が低くなる傾向にある。すなわち、調合工程において母液を増粘させず、得られた母液を安定にスプレードライヤーにて乾燥でき、そうして得られた触媒前駆体としてどのような物性が、最終的な触媒の高収率化のために重要なのか、は不明確な状況であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】国際公開第２０１６／１３６８８２号

日本国特開２０１７－０２４００９号公報

日本国特許第６６２１５６９号公報

日本国特許第６２０４８６２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、選択性および目的生成物の収率が高い触媒を得ることができる触媒前駆体、当該触媒前駆体を用いた触媒を提案するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らの研究によれば、触媒活性成分原料の混合溶液またはスラリーを乾燥した触媒前駆体の平均粒子径が特定の範囲にある場合に、最終的な触媒の性能、特に触媒活性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【０００８】

即ち、本発明は、以下１）～１０）に関する。

１）

累積の体積分率が５０％となる粒子径である平均粒子径（Ｄ５０）が１０μｍ以上４０μｍ以下である下記式（１）で表される触媒前駆体。

$Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（１）

（式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、ＣｏおよびＦｅはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Ｘはタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ケイ素、アルミニウム、セリウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｙはナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｘ、およびＹ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｙ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、$0<b1\leqq 7$、$0\leqq c1\leqq 10$、$0<d1\leqq 10$、$0<c1+d1\leqq 20$、$0\leqq e1\leqq 5$、$0\leqq f1\leqq 2$、$0\leqq g1\leqq 3$、$0\leqq h1\leqq 5$、およびｉ１＝各元素の酸化状態によって決まる値である）

２）

中空粒子率が０．０％以上４．３％以下である上記１）に記載の触媒前駆体。

３）

比表面積が５．０m^2／ｇ以上１０．４m^2／ｇ以下である上記１）又は２）に記載の触媒前駆体。

４）

上記１）～３）のいずれか一項に記載の触媒前駆体を成型して得られる触媒。

５）

上記１）～３）のいずれか一項に記載の触媒前駆体が不活性担体に担持された触媒。

６）

前記不活性担体がシリカ及び／又はアルミナである上記５）に記載の触媒。
７）
不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物製造用である、上記１）～６）のいずれか一項に記載の触媒前駆体または触媒。
８）
上記１）～７）のいずれか一項に記載の触媒前駆体または触媒を用いた不飽和アルデヒド化合物、及び／又は不飽和カルボン酸化合物の製造方法。
９）
不飽和アルデヒド化合物がアクロレインであり、不飽和カルボン酸化合物がアクリル酸である上記８）に記載の製造方法。
１０）
上記１）～３）のいずれか一項に記載の触媒前駆体を使用する触媒の製造方法。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の触媒前駆体は、気相接触酸化反応における触媒活性の向上、及び収率向上に非常に有効である。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】触媒前駆体（中空粒子）の顕微鏡写真である。
【図２】触媒前駆体（非中空粒子）の顕微鏡写真である。
【図３】図１に示す顕微鏡写真を二値化した画像である。
【図４】図３に示す二値化した画像において、触媒前駆体（中空粒子）の外形を破線で示し、くぼみの部分をドット領域で示した図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
本発明は、特に触媒活性の高い触媒及びその製造方法等に関するが、前記触媒は前記触媒前駆体を経由して製造され、または当該触媒前駆体はそのまま酸化触媒として使用することもできる為、触媒前駆体そのものも本発明として記載する。
［平均粒子径（Ｄ５０）が１０μｍ以上４０μｍ以下］
本発明の触媒前駆体は、平均粒子径が１０μｍ以上４０μｍ以下である。
平均粒子径は、公知の方法で測定でき、例えば以下の機器を用いて測定することができる。たとえば、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（セイシン企業社製、商品名「ＬＭＳ－２０００ｅ」）より粒子径分布を測定し、その体積平均（メジアン径）として求める。すなわち、体積分率における中央値である。測定条件として、当業者にとって公知な一般的な条件であれば問題ないが、例えば散乱範囲を１０～２０％にし、測定時間を３秒、スナップ数を３０００、サンプル材をＦｒａｕｎｈｏｆｅｒとし、分散媒を水、スターラーポンプを２５００ｒｐｍとして超音波をかけずに測定する。すなわち、平均粒子径は累積の体積分率が５０％となる粒子径を意味し、本明細書においてＤ５０と表現する場合もある。また同様に、累積の体積分率が１０％となる粒子径をＤ１０と、累積の体積分率が９０％となる粒子径をＤ９０と表現する。測定方式は湿式または乾式いずれでも良いが、本願実施例では湿式を用いる。
平均粒子径（Ｄ５０）が、１０μｍ以上４０μｍ以下の範囲外である場合、触媒とした際の性能が安定せず、結果として触媒活性の低下を引き起こす可能性がある。
この平均粒子径（Ｄ５０）の好ましい範囲の下限は１５μｍであり、さらに好ましくは２０μｍであり、特に好ましくは２３μｍである。また好ましい上限は３８μｍであり、さらに好ましくは３５μｍであり、特に好ましくは３２μｍである。すなわち、平均粒子径として最も好ましい範囲は、２３μｍ以上３２μｍ以下である。
【００１２】
［触媒前駆体の中空粒子率が０．０％以上４．３％以下］
本発明の触媒前駆体は、以下で定義される触媒前駆体の中空粒子率が０．０％以上４．３

％以下である場合が好ましい。すなわち、マイクロスコープで触媒前駆体サンプルを重ならないように分散させるよう注意して１ｇ分、倍率２０倍で撮影し、得られた触媒前駆体サンプルの１粒ずつを中空または非中空と判定する。触媒前駆体サンプルは２００粒以上測定し、中空であった触媒前駆体の数を測定した触媒前駆体の数で割って１００をかけることで、触媒前駆体の中空粒子率とする。中空または非中空の判定は、粒子の全体面積（顕微鏡写真に表れている部分における全体面積）のうち５％を超える大きさのくぼみや凹凸による陰影がついたものを中空とみなすが、その判定例を図１および図２に示す。図１の左から順に示される触媒前駆体の、くぼみや凹凸部分の触媒粒子に対する面積比はそれぞれ１１％、１２％、６％である。図２に示される触媒前駆体は、いずれもくぼみがないものと判定した。中空粒子の判定のため、マイクロスコープ像のコントラストを上げる又は二値化したり、図１左のように測定対象の触媒粒子が他の触媒粒子と重なっている部分を補間したり、くぼみや凹凸部分の面積を定量的に算出することは、公知な画像処理ソフトを用いて実施可能であり、その詳細を問わない。

図３は、図１に示す顕微鏡写真を二値化した画像である。図４は、図３に示す二値化した画像において、触媒前駆体（中空粒子）の外形を破線で示し、くぼみの部分をドット領域で示した図である。以下、図４を参照して中空粒子の判定の手順の一例を説明する。図４に示すように、顕微鏡写真において粒子の外形を楕円（図４において破線で示した楕円）と擬制し、外周の５点より描かれる楕円の面積を粒子の全体面積とする。またくぼみ部分（図４においてドット領域で示した部分）については、市販の画像処理ソフトで、くぼみ部分の外縁を囲んでその面積を当該ソフトにより計算する。本件においては、アドビ インコーポレイテッド製フォトショップ（登録商標）を用いて、くぼみ部分（ドット部分）の面積を求めた。

触媒前駆体の中空粒子率の下限として好ましい順に０．１％、０．３％、０．５％、１．０％、１．５％であり、触媒前駆体の中空粒子率の上限として好ましい順に４．０％、３．８％、３．５％、３．０％、２．８％、２．５％、２．２％である。すなわち、触媒前駆体の中空粒子率として最も好ましい範囲は、１．５％以上２．２％以下である。

【００１３】

［触媒前駆体水分量が０．０質量％以上１５．０質量％以下］

本発明の触媒前駆体は、以下で定義される触媒前駆体水分量が０．０質量％以上１５．０質量％以下である場合が好ましい。すなわち、触媒前駆体水分量は、触媒前駆体を１０ｍｇ程度ＴＧ分析にかけ、空気雰囲気下１．５℃／ｍｉｎの昇温速度で昇温した際の１２０℃時点での質量減少率（＝１００－（１２０℃時点でのサンプル重量）÷（仕込みサンプル重量）×１００［質量％］）とする。触媒前駆体水分量の下限として好ましい順に０．１質量％、０．３質量％、０．５質量％、１．０質量％、１．５質量％、２．０質量％、２．５質量％、３．０質量％、４．０質量％、５．０質量％、６．０質量％、７．０質量％、８．０質量％、９．０質量％、１０．０質量％であり、顆粒水分量の上限として好ましい順に１４．５質量％、１４．０質量％、１３．０質量％、１２．０質量％、１１．０質量％である。すなわち、触媒前駆体水分量として最も好ましい範囲は、１０．０％質量以上１１．０質量％以下である。

なお、本発明の触媒前駆体とは、触媒を成型する工程前の顆粒であり、本発明において予備焼成粉体とも記載され、触媒を構成する各元素を含有する原料を混合して得られるスラリーを、例えばドラム乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固等を用いて顆粒状にし、さらに予備焼成を行ったものである。乾燥方法としては、スラリーから短時間に顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。

【００１４】

また、本発明の触媒前駆体は、Ｄ１０が１０μｍ以上２５μｍ以下である場合が好ましい。Ｄ１０の下限として更に好ましい順に１２μｍ、１３μｍ、１４μｍ、１５μｍである。また上限として更に好ましい順に２４μｍ、２３μｍ、２２μｍ、２１μｍ、２０μｍ、１９μｍ、１８μｍである。すなわちＤ１０として最も好ましくは、１５μｍ以上１８μｍ以下である。

また、本発明の触媒前駆体は、Ｄ９０が４０μｍ以上６５μｍ以下である場合が好ましい。Ｄ９０の下限として更に好ましい順に４２μｍ、４５μｍ、４８μｍ、５０μｍである。また上限として更に好ましい順に６４μｍ、６３μｍ、６２μｍ、６１μｍ、６０μｍである。すなわちＤ９０として最も好ましくは、５０μｍ以上６０μｍ以下である。

【００１５】

一般に、上記触媒前駆体に関する上記パラメーター（触媒前駆体の平均粒子径、触媒前駆体の中空粒子率、触媒前駆体水分量）を変化させるためには、調合工程におけるｐＨの調製や、乾燥工程における温度等の設定によって実現可能であるが、特に有効な方法は噴霧乾燥による場合の噴霧器（アトマイザー）の回転数の最適化である。最適なアトマイザーの回転数は、アトマイザーや噴霧乾燥器の構造、乾燥させる液体の温度やｐＨ、粘度、および触媒構成成分の配合比率などに影響されるため一概には言えないが、好ましくは９,０００ｒｐｍ以上２２，０００ｒｐｍ以下である。更に好ましいアトマイザー回転数の上限は、２０，０００ｐｍであり、特に好ましくは１９，０００ｒｐｍであり、最も好ましくは１８，５００ｒｐｍである。また更に好ましい下限は順に、１０，０００ｒｐｍ、１２，０００ｒｐｍ、１４，０００ｒｐｍであり、特に好ましい下限は１５，０００ｒｐｍであり、最も好ましい下限は１６，０００ｒｐｍである。すなわち最も好ましいアトマイザー回転数の範囲は１６，０００ｒｐｍ以上１８，５００ｒｐｍ以下である。

また、アトマイザーの回転数は相対遠心加速度によっても表され、１２５００Ｇ以上５００００Ｇ以下であることが好ましい。より好ましい下限としては、順に１５０００Ｇ、１７５００Ｇ、１８５００Ｇ、１９０００Ｇであり、より好ましい上限としては、順に４５０００Ｇ、４００００Ｇ、３７５００Ｇ、３５０００Ｇ、３２５００Ｇである。すなわち最も好ましいアトマイザーの回転数の範囲は１９０００Ｇ以上３２５００Ｇ以下である。

【００１６】

更に噴霧乾燥の噴霧器の入口温度、出口温度も上記パラメーター（触媒前駆体の平均粒子径、触媒前駆体の中空粒子率、触媒前駆体水分量）に影響を与える。入口温度としては、２００℃以上３５０℃以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に２１０℃、２２０℃、２３０℃、２５０℃、２７０℃、２８０℃であり、より好ましい上限は順に３４０℃、３３０℃、３２０℃、３１０℃である。すなわち入口温度として最も好ましくは２８０℃以上３１０℃以下である。

また、出口温度としては、１００℃以上１５０℃以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に１０１℃、１０２℃、１０３℃、１０４℃、１０５℃であり、より好ましい上限は順に１４０℃、１３０℃、１２０℃である。すなわち出口温度として最も好ましくは１０５℃以上１２０℃以下である。

さらに、入口温度と出口温度の差としては、５０℃以上１４０℃以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に７０℃、８０℃、９０℃、１００℃、１０５℃であり、より好ましい上限は順に１３５℃、１３０℃、１２５℃、１２０℃である。すなわち入口温度と出口温度の差として最も好ましくは１０５℃以上１２０℃以下である。

【００１７】

さらに、本発明の触媒前駆体の製法として以下式で与えられるパラメーターＳＤの範囲は、５以上４１以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に１０、１５、１８、２０、２１であり、より好ましい上限は順に４０、３８、３６、３５である。すなわちＳＤとして最も好ましくは２１以上３５以下である。

ＳＤ＝５１．３＋０．０７６６×｛（スプレードライヤーの入口温度、単位：℃）－（スプレードライヤーの出口温度、単位：℃）｝－０．００１７３×（アトマイザー回転数、単位：ｒｐｍ）

【００１８】

［比表面積］

本発明の触媒前駆体は、比表面積が５．０ｍ^2／ｇ以上１０．４ｍ^2／ｇ以下である場合が好ましい。

ここで、触媒前駆体の比表面積とは、前駆体１グラム当たりの表面積を意味し、当業者に

とって公知な方法で測定することができ、その詳細を問わないが、例えば次のような方法で測定できる。すなわち、試料容量０．０５ｍＬ～３．０ｍＬを内径７mmのサンプル管に入れ、３００℃、２時間以上の条件にて前処理をした後に、ガス吸着量測定装置（Ｂｅｌｓｏｒｐ－ｍｉｎｉ（マイクロトラックベル社製））を用いて、窒素分子直径を０．３６４ｎｍと設定し、相対圧比０．４、吸着温度－１９６℃、測定細孔直径範囲０．７ｎｍ～４００ｎｍ、吸着ガス種窒素の条件のもと測定し、測定結果をＢＥＴ法で解析を行い、比表面積値を得る方法となる。

比表面積の好ましい範囲の下限としては、好ましい順に７．５、８．０、８．５、９．０であり、上限としては好ましい順に１０．３、１０．２、１０．１、９．８、９．５である。すなわち比表面積として最も好ましくは９．０m^2／ｇ以上９．５m^2／ｇ以下である。

また、本願によって得られた最終的な製品である触媒そのものの比表面積は、１．００m^2／ｇ以上２．８０m^2／ｇ以下である場合が好ましい。より好ましい下限としては、順に１．２０m^2／ｇ、１．４０m^2／ｇ、１．６０m^2／ｇ、１．８０m^2／ｇ、２．００m^2／ｇ、２．２０m^2／ｇであり、より好ましい上限としては、順に２．７０m^2／ｇ、２．６０m^2／ｇ、２．５０m^2／ｇ、２．４０m^2／ｇである。すなわち触媒の比表面積として最も好ましくは２．２０m^2／ｇ以上２．４０以下m^2／ｇである。

【００１９】

［嵩密度］

本発明の触媒前駆体の嵩密度は、０．８ｇ／ｍＬ以上１．３ｇ／ｍＬ以下である場合が好ましい。また、より好ましい下限は、０．９ｇ／ｍＬ、１．０ｇ／ｍＬであり、より好ましい上限は１．２ｇ／ｍＬ、１．１ｇ／ｍＬである。従って、最も好ましい範囲は１．０ｇ／ｍＬ以上１．１ｇ／ｍＬ以下である。

【００２０】

［組成］

本発明の触媒前駆体は、下記式（１）で表される組成を有する。

$Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（１）

（式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、ＣｏおよびＦｅはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Ｘはタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ケイ素、アルミニウム、セリウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｙはナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｘ、およびＹ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｙ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、０＜ｂ１≦７、０≦ｃ１≦１０、０＜ｄ１≦１０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０、０≦ｅ１≦５、０≦ｆ１≦２、０≦ｇ１≦３、０≦ｈ１≦５、およびｉ１＝各元素の酸化状態によって決まる値である）

【００２１】

上記式（１）において、ａ１＝１２としたときのｂ１～ｈ１の好ましい範囲は以下である。

ｂ１の下限としては好ましい順に、０．１、０．２、０．３、０．４、０．５であり、上限としては好ましい順に、６、５、４、３、２、１である。すなわちｂ１として最も好ましい範囲は、０．５以上１以下である。

ｃ１の下限としては好ましい順に、０．２、０．５、０．８、１．０、１．５、１．８、２．０、２．５であり、上限としては好ましい順に、８．０、７．０、６．０、５．０、４．０、３．５である。すなわちｃ１として最も好ましい範囲は、２．５以上３．５以下である。

ｄ１の下限としては好ましい順に、１．０、２．０、３．０、４．０、５．０であり、上限としては好ましい順に、９．５、９．０、８．５、８．０、７．５、７．０、６．５、６．０である。すなわちｄ１として最も好ましい範囲は、５．０以上６．０以下である。

ｃ１＋ｄ１の下限としては好ましい順に、０．０、２．０、４．０、６．０、８．０、８．３であり、上限としては好ましい順に、２０．０、１５．０、１２．５、１１．０、１０．０、９．０である。すなわち、ｃ１＋ｄ１として最も好ましい範囲は、８．３以上９．０以下である。
ｅ１の下限としては好ましい順に、０．１、０．２、０．５、０．８、１．０、１．５であり、上限としては好ましい順に、４．５、４．０、３．５、３．０、２．５、２．０、１．９、１．８である。すなわちｅ１として最も好ましい範囲は、１．５以上１．８以下である。
ｆ１の上限としては好ましい順に、１．８、１．５、１．０、０．８、０．５であり、下限としては、０が好ましい。すなわちｆ１としてより好ましい範囲は、０以上０．５以下であり、０が最も好ましい。
ｇ１の下限としては好ましい順に、０．０１、０．０２、０．０３、０．０４、０．０５、０．０６、０．０７であり、上限としては好ましい順に、２、１、０．５、０．４、０．３、０．２、０．１である。すなわちｇ１として最も好ましい範囲は、０．０７以上０．１以下である。
ｈ１の上限としては好ましい順に、４．０、３．０、２．０、１．８、１．５、１．０、０．８、０．５であり、下限としては、０が好ましい。すなわちｈ１としてより好ましい範囲は、０以上０．５以下であり、０が最も好ましい。

【００２２】

式（１）におけるＸとしては、タングステン、アンチモン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、セリウムが好ましく、アンチモン、亜鉛が特に好ましい。
式（１）におけるＹとしては、ナトリウム、カリウム、セシウムが好ましく、カリウム、セシウムが更に好ましく、カリウムが特に好ましい。
式（１）におけるＺとしては、リンが好ましい。

【００２３】

乾燥温度としては、水分を除去できるものであれば特に制限はなく、圧力や時間を調整する場合には、常温（２５℃）であっても良い、しかし、より確実に、短時間で水分を除去する為には、８０℃以上が好ましく、更に好ましくは９０℃以上である。また圧力を調整しない場合には１００℃以上が好ましく、更に好ましくは１５０℃以上である。
予備焼成としては、２００℃～６００℃程度の温度で１～１２時間程度の焼成を行う。焼成時の雰囲気や昇温速度は当業者の知る範囲であれば特に制限はないが、例えば空気雰囲気、窒素などの不活性雰囲気、メタノールやエタノールなどの有機化合物を０％より多く含んだ含有機化合物雰囲気であり、昇温速度は０．０１℃／分以上１０℃／分以下となる。

【００２４】

［担持について］
触媒調製後に予備焼成を行った予備焼成粉体を不活性担体に担持させた触媒は、本発明の触媒として特に効果の優れたものである。
不活性担体の材質としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ニオビア、シリカアルミナ、炭化ケイ素、炭化物、およびこれらの混合物など公知の物を使用でき、さらにその粒子径、吸水率、機械的強度、各結晶相の結晶化度や混合割合なども特に制限はなく、最終的な触媒の性能、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。担体と予備焼成粉体の混合の割合は、各原料の仕込み質量により、下記式より担持率として算出される。
担持率（質量％）＝（成形に使用した予備焼成粉体の質量）／｛（成形に使用した予備焼成粉体の質量）＋（成形に使用した担体の質量）｝×１００

【００２５】

上記担持率としての好ましい上限は、８０質量％であり、さらに好ましくは６０質量％である。
また好ましい下限は、２０質量％であり、さらに好ましくは３０質量％である。すなわち担持率として最も好ましい範囲は、３０質量％以上６０質量％以下である。

なお不活性担体としては、シリカ及び／又はアルミナが好ましく、シリカとアルミナの混合物が特に好ましい。
なお、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。使用できるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、グリセリンの濃度５質量％以上の水溶液が好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成型性が良好となり、機械的強度の高い、高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体１００質量部に対して通常２～６０質量部であるが、グリセリン水溶液の場合は１０～３０質量部が好ましい。担持に際してバインダーと予備焼成粉体は成型機に交互に供給しても、同時に供給してもよい。
【００２６】
［触媒の製造方法等について］
本発明の触媒前駆体や触媒を構成する各元素の出発原料としては特に制限されるものではないが、例えばモリブデン成分の原料としては三酸化モリブデンのようなモリブデン酸化物、モリブデン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸またはその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩などを用いることができる。
【００２７】
ビスマス成分の原料としては硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスのようなビスマス塩、三酸化ビスマス、金属ビスマスなどを用いることができる。これらの原料は固体のままあるいは水溶液や硝酸溶液、それらの水溶液から生じるビスマス化合物のスラリーとして用いることができるが、硝酸塩、あるいはその溶液、またはその溶液から生じるスラリーを用いることが好ましい。
【００２８】
その他の成分元素の出発原料としては、一般にこの種の触媒に使用される金属元素のアンモニウム塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、次炭酸塩、酢酸塩、塩化物、無機酸、無機酸の塩、ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸の塩、硫酸塩、水酸化物、有機酸塩、酸化物またはこれらの混合物を組み合わせて用いればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。
【００２９】
これら活性成分を含む化合物は単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。スラリー液は、各活性成分含有化合物と水とを均一に混合して得ることができる。スラリー液における水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できるか、または均一に混合できる量であれば特に制限はない。乾燥方法や乾燥条件を勘案して、水の使用量を適宜決定すれば良い。通常、スラリー調製用化合物の合計質量１００質量部に対して、１００質量部以上２０００質量部以下である。水の量は多くてもよいが、多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストが高くなり、又完全に乾燥できない場合も生ずるなどデメリットが多い。
【００３０】
上記各成分元素の供給源化合物のスラリー液は上記の各供給源化合物を、（イ）一括して混合する方法、（ロ）一括して混合後、熟成処理する方法、（ハ）段階的に混合する方法、（ニ）段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、および（イ）～（ニ）を組み合わせた方法により調製することが好ましい。ここで、上記熟成とは、「工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度など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などをはかる操作」のことをいう。なお、本発明において、上記の一定時間とは、５分以上２４時間以下の範囲をいい、上記の一定温度とは室温以上の水溶液ないし水分散液の沸点以下の範囲をいう。このうち最終的に得られる触媒の活性及び収率の面で好ましいのは（ハ）段階的に混合する方法であり、更に好ましいの

は段階的に母液に混合する各原料は全溶した溶液とする方法であり、最も好ましいのはモリブデン原料を調合液またはスラリーとした母液に、アルカリ金属溶液、硝酸塩の各種混合液を混合する方法である。ただし、この工程で必ずしもすべての触媒構成元素を混合する必要はなく、その一部の元素または一部の量を以降の工程で添加してもよい。

【００３１】

本発明において、必須活性成分を混合する際に用いられる攪拌機の攪拌翼の形状は特に制約はなく、プロペラ翼、タービン翼、パドル翼、傾斜パドル翼、スクリュー翼、アンカー翼、リボン翼、大型格子翼などの任意の攪拌翼を１段あるいは上下方向に同一翼または異種翼を２段以上で使用することができる。また、反応槽内には必要に応じてバッフル（邪魔板）を設置しても良い。

【００３２】

次いで、このようにして得られたスラリー液を乾燥する。乾燥方法は、スラリー液が完全に乾燥できる方法であれば特に制約はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固などが挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー液を短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリー液の濃度、送液速度等によって異なるが、概ね乾燥機の出口における温度が７０℃以上１５０℃以下である。

【００３３】

上記のようにして得られた触媒前駆体は予備焼成し、成形を経て、本焼成することで、成形形状を制御、保持することが可能となり、工業用途として特に機械的強度が優れた触媒が得られ、安定した触媒性能を発現できる。

【００３４】

成形は、シリカ等の担体に担持する担持成形と、担体を使用しない非担持成形のいずれの成形方法も採用できる。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状としては、例えば、円柱状、リング状、球状等が運転条件を考慮して適宜選択可能であるが、球状担体、特にシリカやアルミナ等の不活性担体に触媒前駆体を担持した、平均粒子径３．０ｍｍ以上１０．０ｍｍ以下、好ましくは平均粒子径３．０ｍｍ以上８．０ｍｍ以下の担持触媒であるとよい。担持方法としては転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート方法等が広く知られており、予備焼成粉体が担体に均一に担持できる方法で有れば特に限定されないが、触媒の製造効率等を考慮した場合、転動造粒法が好ましい。具体的には、固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内にチャージされた担体を、担体自体の自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく撹拌させ、ここに予備焼成粉体を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法である。なお、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。使用できるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等がより好ましく、グリセリンの濃度５質量％以上の水溶液がさらに好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成型性が良好となり、機械的強度の高い、高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体１００質量部に対して通常２～６０質量部であるが、グリセリン水溶液の場合は１５～５０質量部が好ましい。担持に際してバインダーと予備焼成粉体は成型機に交互に供給しても、同時に供給してもよい。また、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。なお、成形において添加される成形助剤、細孔形成剤、担体はいずれも、原料を何らかの別の生成物に転換する意味での活性の有無にかかわらず、本発明における活性成分の構成元素として考慮しないものとする。

【００３５】

予備焼成方法や予備焼成条件または本焼成方法や本焼成条件は特に限定されず、公知の処

理方法および条件を適用することができる。予備焼成や本焼成は、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、２００℃以上６００℃以下、好ましくは３００℃以上５５０℃以下で、０．５時間以上、好ましくは１時間以上４０時間以下で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させない気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。尚、触媒を使用して不飽和アルデヒド、及び／又は不飽和カルボン酸を製造する際の反応条件等に応じて、特に本焼成における最適な条件は異なり、本焼成工程の工程パラメーターすなわち雰囲気中の酸素含有率、最高到達温度や焼成時間等の変更を行うことは当業者にとって公知であるため、本発明の範疇に入るものとする。また、本焼成工程は前述の予備焼成工程よりも後に実施されるものとし、本焼成工程における最高到達温度（本焼温度）は、前述の予備焼成工程における最高到達温度（予備焼成温度）よりも高いものとする。焼成の手法は流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。

【００３６】

本発明の触媒は、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を製造する為の触媒として使用される場合が好ましく、より好ましくは不飽和アルデヒド化合物を製造する為の触媒として用いることが更に好ましく、プロピレンからアクロレインを製造する為の触媒として用いることが特に好ましい。不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を製造するような発熱反応のプロセスでは、実プラントにおいては反応により生じる発熱で触媒自身が劣化するのを防ぐ目的で、反応管入口側から反応管出口側に向けて活性が高くなるよう異なる触媒種を多層で充填することが当業者にとっては公知である。本発明の触媒は、反応管入口側および反応管出口側、およびその中間の触媒層のいずれでも使用できるが、たとえば反応管の最も出口側、すなわち反応管内の全触媒層の中で最も高活性な触媒に用いることが最も好ましい。なお、多層充填においては、２層又は３層充填が特に好ましい態様である。

【００３７】

［第二段目触媒について］

本発明の触媒を、第一段目の触媒、すなわち不飽和アルデヒド化合物を製造する為の触媒として用いた場合、第二段目の酸化反応を行い、不飽和カルボン酸化合物を得ることができる。

この場合、第二段目の触媒としては、本願発明の触媒を用いることもできるが、下記式（２）で表される触媒を用いることが好ましい。

$Mo_{12}V_{a2}W_{b2}Cu_{c2}Sb_{d2}X2_{e2}Y2_{f2}Z2_{g2}O_{h2}$・・・（２）

（式中、Ｍｏ、Ｖ、Ｗ、Ｃｕ、ＳｂおよびＯはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Ｘ２はアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Ｙ２はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Ｚ２はニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２、ｅ２、ｆ２、ｇ２およびｈ２は各元素の原子比を表し、モリブデン原子１２に対して、ａ２は０＜ａ２≦１０、ｂ２は０≦ｂ２≦１０、ｃ２は０＜ｃ２≦６、ｄ２は０＜ｄ２≦１０、ｅ２は０≦ｅ２≦０．５、ｆ２は０≦ｆ２≦１、ｇ２は０≦ｇ２＜６を表す。また、ｈ２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。）。

【００３８】

上記式（２）で表される触媒の製造にあたっては、この種の触媒、例えば酸化物触媒、ヘテロポリ酸又はその塩構造を有する触媒を調製する方法として一般に知られている方法が採用できる。触媒を製造する際に使用できる原料は特に限定されず、種々のものが使用できる。例えば、三酸化モリブデンのようなモリブデン酸化物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸

のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸又はその塩などを用いることができる、アンチモン成分原料としては特に制限はないが、三酸化アンチモンもしくは酢酸アンチモンが好ましい。バナジウム、タングステン、銅等、その他の元素の原料としてはそれぞれの硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物、金属等が使用できる。

【００３９】

これら活性成分を含む化合物は単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

【００４０】

次いで前記で得られたスラリー液を乾燥し、触媒前駆体固体とする。乾燥方法は、スラリー液が完全に乾燥できる方法であれば特に制約はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固などが挙げられ、スラリー液を短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリー液の濃度、送液速度等によって異なるが、概ね乾燥機の入口のおける温度が１４０～４００℃、出口における温度が７０～１５０℃であり、入口温度が出口温度より高くなる。また、この際得られるスラリー液乾燥体の平均粒子径が１０～７００μｍとなるように乾燥するのが好ましい。

【００４１】

前記のようにして得られた第二段目の触媒前駆体固体は、そのまま被覆用混合物に供することができるが、焼成すると成形性が向上する場合があり好ましい。焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、使用する触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、焼成温度は通常１００～３５０℃、好ましくは１５０～３００℃、焼成時間は１～２０時間である。なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。このようにして得られた焼成後の固体は成形前に粉砕されることが好ましい。粉砕方法として特に制限はないが、ボールミルを用いると良い。

【００４２】

また、前記第二段目のスラリーを調製する際の活性成分を含有する化合物は、必ずしも全ての活性成分を含んでいる必要はなく、一部の成分を下記成形工程前に使用してもよい。

【００４３】

前記第二段目の触媒の形状は特に制約はなく、酸化反応において反応ガスの圧力損失を小さくするために、柱状物、錠剤、リング状、球状等に成型し使用する。このうち選択性の向上や反応熱の除去が期待できることから、不活性担体に触媒前駆体固体を担持し、担持触媒とするのが特に好ましい。この担持は以下に述べる転動造粒法が好ましい。この方法は、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰返しにより激しく攪拌させ、ここにバインダーと触媒前駆体固体並びに、必要により、これらに他の添加剤例えば成型助剤、強度向上剤を添加した担持用混合物を担体に担持する方法である。バインダーの添加方法は、１）前記担持用混合物に予め混合しておく、２）担持用混合物を固定容器内に添加するのと同時に添加、３）担持用混合物を固定容器内に添加した後に添加、４）担持用混合物を固定容器内に添加する前に添加、５）担持用混合物とバインダーをそれぞれ分割し、２）～４）を適宜組み合わせて全量添加する等の方法が任意に採用しうる。このうち５）においては、例えば担持用混合物の固定容器壁への付着、担持用混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。バインダーは、水やエタノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、結晶性セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース類、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、セルロース類及びエチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、特にグリセリンの濃度５質量％以上の水溶液が好ましい。これらバインダーの使用量は、担持用混合物１００質量部に対して通常２～６０質量部、好ましくは１０～５０質

量部である。
【００４４】
上記担持における担体の具体例としては、炭化珪素、アルミナ、シリカアルミナ、ムライト、アランダム等の直径１～１５ｍｍ、好ましくは２．５～１０ｍｍの球形担体等が挙げられる。これら担体は通常は１０～７０％の空孔率を有するものが用いられる。担体と担持用混合物の割合は通常、担持用混合物／（担持用混合物＋担体）＝１０～７５質量％、好ましくは１５～６０質量％となる量を使用する。担持用混合物の割合が大きい場合、担持触媒の反応活性は大きくなるが、機械的強度が小さくなる傾向にある。逆に、担持用混合物の割合が小さい場合、機械的強度は大きいが、反応活性は小さくなる傾向がある。なお、前記において、必要により使用する成型助剤としては、シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等が挙げられる。成型助剤の使用量は、触媒前駆体固体１００質量部に対して通常１～６０質量部である。また、更に必要により触媒前駆体固体及び反応ガスに対して不活性な無機繊維（例えば、セラミックス繊維又はウィスカー等）を強度向上剤として用いることは、触媒の機械的強度の向上に有用であり、ガラス繊維が好ましい。これら繊維の使用量は、触媒前駆体固体１００質量部に対して通常１～３０質量部である。なお、第一段目の触媒の成形においては、添加される成形助剤、細孔形成剤、担体はいずれも、原料を何らかの別の生成物に転換する意味での活性の有無にかかわらず、本発明における活性成分の構成元素として考慮しないものとする。
【００４５】
前記のようにして得られた担持触媒はそのまま触媒として気相接触酸化反応に供することができるが、焼成すると触媒活性が向上する場合があり好ましい。焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、使用する触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、焼成温度は通常１００～４５０℃、好ましくは２７０～４２０℃、焼成時間は１～２０時間である。なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。
【００４６】
［触媒の用途等］
本発明の触媒を、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する反応、特にプロピレンを分子状酸素又は分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレイン、アクリル酸を製造する反応に使用する場合において、触媒活性の向上、および収率の向上をすることができ、公知の方法と比較して製品の価格競争力の向上に非常に有効である。また、炭素原子数４以上のモノオレフィン（ブテン類等）と分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素反応により共役ジオレフィン（１，３－ブタジエン等）を製造する場合の酸化触媒、酸化脱水素触媒としても、当該触媒は有用である。
【００４７】
また、本発明の触媒を使用することで、安全に、安定して、低コストで気相接触酸化方法の長期運転を実現しうる。また、本発明の触媒は特に触媒活性が高い領域、または触媒活性が高くない領域においても収率向上に有効でありうるほか、ΔＴ（ホットスポット温度と反応浴温度の差）の低減のような発熱を伴う部分酸化反応のプロセス安定性にも向上効果が期待できる。更に、本発明の触媒は、環境や最終製品の品質に悪影響の生じる副生成物、たとえば一酸化炭素（ＣＯ）や二酸化炭素（CO_2）、アセトアルデヒドや酢酸、ホルムアルデヒドの低減にも有効でありうる。
【００４８】
こうして得られた本発明の触媒は、例えばプロピレンを、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化して、アクロレインおよび／またはアクリル酸を製造する際に使用できる。本発明の製造方法において原料ガスの流通方法は、通常の単流通法でもあるいはリサイクル法でもよく、一般に用いられている条件下で実施することができ特に限定されない。たと

えば出発原料物質としてのプロピレンが常温で１～１０容量％、好ましくは４～９容量％、分子状酸素が３～２０容量％、好ましくは４～１８容量％、水蒸気が０～６０容量％、好ましくは４～５０容量％、二酸化炭素、窒素等の不活性ガスが２０～８０容量％、好ましくは３０～６０容量％からなる混合ガスを反応管中に充填した本発明の触媒上に２５０～４５０℃で、常圧～１０気圧の圧力下で、空間速度３００～５０００h^{-1}で導入し反応を行う。

【００４９】

本明細書において触媒活性の向上とは、特に断りがない限り同じ反応浴温度で触媒反応を行って比較をしたときに原料転化率が高いことを指す。

本発明において収率が高いとは、特に断りがない限り、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等を原料にして酸化反応を行った場合には、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の合計収率が高いことを指す。また、特に断りがない限り、収率とは後述する有効収率を指す。

本明細書において触媒前駆体の構成元素とは、特に断りがない限り、上記触媒製造工程において使用するすべての元素を指すが、本焼工程の最高温度以下にて消失、昇華、揮発、燃焼する原料およびその構成元素は、触媒の活性成分の構成元素に含めないものとする。また、成形工程における成形助剤や担体に含まれるケイ素およびその他の無機材料を構成する元素も、触媒の活性成分の構成元素として含まれないものとする。

本発明においてホットスポット温度とは、多管式反応管内の長軸方向に熱電対を設置し、測定される触媒充填層内の温度分布の最高温度であり、反応浴温度とは反応管の発熱を冷却する目的で使用される熱媒の設定温度である。上記温度分布の測定の点数には特に制限はないが、例えば触媒充填長を均等に１０から１０００に分割する。

本明細書において不飽和アルデヒドおよび不飽和アルデヒド化合物とは、分子内に少なくとも一つの二重結合と少なくとも一つのアルデヒドを有する有機化合物であり、たとえばアクロレイン、メタクロレインである。本発明において不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸化合物とは、分子内に少なくとも一つの二重結合と少なくとも一つのカルボキシ基、またはそのエステル基を有する有機化合物であり、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチルである。本明細書において共役ジエンとは、1つの単結合によって二重結合が隔てられ化学的に共役したジエンであり、たとえば１，３－ブタジエンである。

【実施例】

【００５０】

以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例において、転化率、有効収率、有効選択率、担持率は以下の式に従って算出した。

転化率（％）＝（反応したプロピレンまたはｔ－ブチルアルコールまたはイソブチレンまたはｎ－ブテンのモル数）／（供給したプロピレンまたはｔ－ブチルアルコールまたはイソブチレンまたはｎ－ブテンのモル数）×１００

有効収率（％）＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸またはメタクロレインおよびメタクリル酸またはブタジエンの合算モル数）／（供給したプロピレンまたはｔ－ブチルアルコールまたはイソブチレンまたはｎ－ブテンのモル数）×１００

有効選択率（％）＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸またはメタクロレインおよびメタクリル酸またはブタジエンの合算モル数）／（反応したプロピレンまたはｔ－ブチルアルコールまたはイソブチレンまたはｎ－ブテンのモル数）×１００

担持率（質量％）＝（成形に使用した予備焼成粉体の質量）／｛（成形に使用した予備焼成粉体の質量）＋（成形に使用した担体の質量）｝×１００

【００５１】

［実施例１］（触媒１の調製）

ヘプタモリブデン酸アンモニウム１００質量部を６０℃に加温した純水３８０質量部に完全溶解させた（母液１）。次に、硝酸カリウム０．２７質量部を純水２．４質量部に溶解させて、母液１に加えた。次に、硝酸第二鉄４０質量部、硝酸コバルト８６質量部及び硝

酸ニッケル３０質量部を６０℃に加温した純水８３質量部に溶解させ、母液１に加えた。続いて硝酸ビスマス１８質量部を６０℃に加温した純水１９質量部に硝酸（６０質量％）４．７質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液１に加えた。この母液１（固形分濃度２７質量％）をスプレードライ法にて入口温度２４０℃、出口温度１２０℃、アトマイザー回転数１４０００ｒｐｍで乾燥し、得られた乾燥粉体を４４０℃、４時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比はＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．８：２．１：６．３：２．２：０．０６、嵩密度は０．８８ｇ／ｍＬ）に対して５質量％分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして３３質量％グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が５０質量％となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒子径５．３ｍｍの球状成形品について、５４０℃、４時間の条件で本焼成を行い、触媒１を得た。触媒１の触媒前駆体のＤ１０は１９μｍ、Ｄ５０は３５μｍ、Ｄ９０は５９μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は１．０％であった。

【００５２】

［実施例２］（触媒２の調製）

実施例１において、スプレードライ工程にて入口温度２４０℃、出口温度１３０℃、アトマイザー回転数１８０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒２を得た。触媒２の触媒前駆体のＤ１０は１３μｍ、Ｄ５０は２５μｍ、Ｄ９０は４３μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は０．０％であった。

【００５３】

［実施例３］（触媒３の調製）

実施例１において、母液１の固形分濃度を１４質量％とし、スプレードライ工程にて入口温度２４０℃、出口温度１３０℃、アトマイザー回転数１８０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒３を得た。触媒３の触媒前駆体のＤ１０は１６μｍ、Ｄ５０は３０μｍ、Ｄ９０は５０μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は０．８％であった。

【００５４】

［実施例４］（触媒４の調製）

実施例１において、母液１の固形分濃度を１４質量％とし、スプレードライ工程にて入口温度２４０℃、出口温度１３０℃、アトマイザー回転数２２０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒４を得た。触媒４の触媒前駆体のＤ１０は１４μｍ、Ｄ５０は２４μｍ、Ｄ９０は４０μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は０．０％であった。

【００５５】

［実施例５］（触媒５の調製）

ヘプタモリブデン酸アンモニウム１００質量部を６０℃に加温した純水３８０質量部に完全溶解させた（母液１）。次に、硝酸カリウム０．３７質量部を純水３．５質量部に溶解させて、母液１に加えた。次に、硝酸第二鉄３４質量部、硝酸コバルト８１質量部及び硝酸ニッケル４４質量部を６０℃に加温した純水８２質量部に溶解させ、母液１に加えた。続いて硝酸ビスマス２１質量部を６０℃に加温した純水２４質量部に硝酸（６０質量％）５．８質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液１に加えた。この母液１（固形分濃度２７質量％）をスプレードライ法にて入口温度３００℃、出口温度１１０℃、アトマイザー回転数１８０００ｒｐｍで乾燥し、得られた乾燥粉体を４４０℃、４時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比はＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．９：１．８：５．９：３．２：０．０８、嵩密度は１．０６ｇ／ｍＬ）に対して５質量％分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして３３質量％グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が５０質量％となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒子径５．３ｍｍの球状成形品について、５１０℃、４時間の条件で本焼成を行い、触媒５を得た。触媒５の触媒前駆体のＤ１０は１６μｍ、Ｄ５０は３１μｍ、Ｄ９０は５５μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は２．２％であった。

【００５６】

［実施例６］（触媒６の調製）
実施例５において、スプレードライ工程にて入口温度２４０℃、出口温度１１０℃、アトマイザー回転数１４０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒６を得た。触媒６の触媒前駆体のＤ１０は１９μｍ、Ｄ５０は３７μｍ、Ｄ９０は６４μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は２．３％であった。
【００５７】
［比較例１］（触媒７の調製）
実施例１において、スプレードライ工程にて入口温度３００℃、出口温度９５℃、アトマイザー回転数１４０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒７を得た。触媒７の触媒前駆体のＤ１０は２６μｍ、Ｄ５０は４２μｍ、Ｄ９０は６６μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は４．８％であった。
【００５８】
［比較例２］（触媒８の調製）
実施例１において、母液１の固形分濃度を５５質量％とし、スプレードライ工程にて入口温度３００℃、出口温度９５℃、アトマイザー回転数１４０００ｒｐｍで乾燥させた以外は、触媒１と全く同様にして触媒８を得た。触媒８の触媒前駆体のＤ１０は２５μｍ、Ｄ５０は４３μｍ、Ｄ９０は７２μｍ、触媒前駆体の中空粒子率は４．５％であった。
【００５９】
［比較例３］（触媒９の調製）
ヘプタモリブデン酸アンモニウム１００質量部を６０℃に加温した純水３８０質量部に完全溶解させた（母液１）。次に、硝酸カリウム０．４５質量部を純水４５質量部に溶解させて、母液１に加えた。次に、硝酸第二鉄３８質量部、硝酸コバルト７１質量部及び硝酸ニッケル３８質量部を６０℃に加温した純水７６質量部に溶解させ、母液１に加えた。続いて硝酸ビスマス３６質量部を６０℃に加温した純水４１質量部に硝酸（６０質量％）９．７質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液１に加えた。この母液１をスプレードライ法にて入口温度２４０℃、出口温度１１０℃、アトマイザー回転数１４０００ｒｐｍで乾燥し、得られた乾燥粉体を４４０℃、４時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比はＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：１．６：２．０：５．２：２．８：０．１０）に対して５質量％分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして３３質量％グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が５０質量％となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒子径５．３ｍｍの球状成形品について、５３０℃、４時間の条件で本焼成を行い、触媒９を得た。
【００６０】
触媒１から触媒８を用いて、以下の方法によりプロピレンの酸化反応を実施し、有効収率を求めた。内径２８．４ｍｍステンレス鋼反応管のガス入口側に触媒９を２５mL、ガス出口側に触媒１から触媒８の各々を４５mL充填し、ガス体積比率がプロピレン：酸素：水蒸気：窒素＝１．０：１．７：１．３：９．５の混合ガスを反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度１００ｈｒ$^{-1}$で導入し、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度３１５℃にて反応開始から２０時間以上のエージング反応後、反応浴温度３２０℃周辺における反応管出口ガスの分析より、表１に示す原料転化率９７．５％内挿における有効収率（ＵＹ）を求めた。結果を表１に示す。また、表１には各触媒の触媒前駆体の製造時のスプレードライ工程における、入口温度、出口温度、アトマイザー回転数、相対遠心加速度、母液１の固形分濃度、およびパラメーターＳＤが示されている。また、表１には、各触媒の触媒前駆体のＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０、比表面積、および中空粒子率が示されている。なお、表１に示すＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０、比表面積、および比表面積は、実施形態において例示した方法によって評価した。
【００６１】

【表１】

触媒	入口温度 /℃	出口温度 /℃	アトマイザー回転数 /rpm	相対遠心加速度 /G	固形分濃度 /質量%	SD	D10 /μm	D50 /μm	D90 /μm	触媒前駆体の比表面積 /m^2/g	触媒前駆体の中空率 /%	UY /%
触媒１	240	120	14000	12052	27	36	19	35	59	7.6	1.0	91.6
触媒２	240	130	18000	19923	27	29	13	25	43	10.0	0.0	92.1
触媒３	240	130	18000	19923	14	29	16	30	50	9.9	0.8	91.8
触媒４	240	130	22000	29761	14	22	14	24	40	9.7	0.0	92.0
触媒５	300	110	18000	19923	27	35	16	31	55	9.2	2.2	92.3
触媒６	240	110	14000	12052	27	37	19	37	64	10.1	2.3	92.0
触媒７	300	95	14000	12052	27	43	26	42	66	10.5	4.8	91.5
触媒８	300	95	14000	12052	55	43	25	43	72	10.9	4.5	91.3

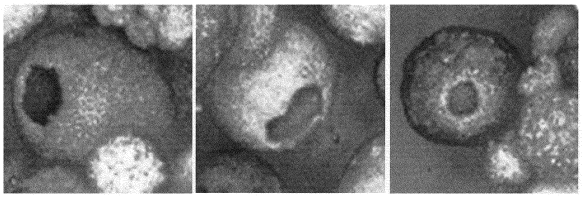
【００６２】
以上の結果より本発明の触媒前駆体により調製された触媒は、特に従来の触媒より高収率で目的化合物であるアクロレインおよびアクリル酸を得ることができることが確認された。
【００６３】
本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。
なお、本願は、２０２０年９月２４日付で出願された日本国特許出願（特願２０２０－１５９２０９）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】
【００６４】
本発明の触媒を使用することにより、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を酸化的に製造する場合に、目的化合物を高収率で得ることが可能である。

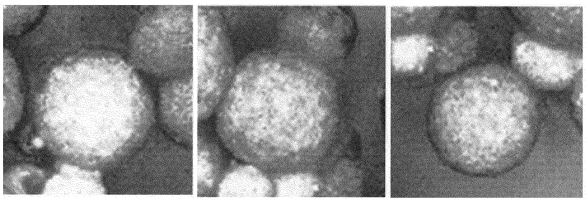
【要約】
累積の体積分率が５０％となる粒子径である平均粒子径（Ｄ５０）が１０μｍ以上４０μｍ以下である下記式（１）で表される触媒前駆体。
$Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（１）
（式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、ＣｏおよびＦｅはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Ｘはタングステン等、Ｙはカリウム等、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、ＸおよびＹ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものである。）

【図面】

【図１】



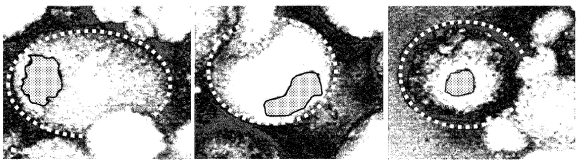
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　FI

C07C	*57/05*	*(2006.01)*	C07C	57/05	
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(56)参考文献　特表2018-521851（JP，A）
特開平11-239724（JP，A）
特表2010-515564（JP，A）
特開2003-093882（JP，A）
特開2020-157294（JP，A）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，DB名)

B01J　21/00-38/74
C07C　1/00-409/44
C07B　61/00