

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/147324 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/883 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)
C07C 45/27 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057954
- (22) 国際出願日: 2015年3月17日(17.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 釋 亮(TOKI, Toru); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 小林 智明(KOBAYASHI, Tomoaki); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 尾上 宏之(ONOUE, Hiroyuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 田村 昂一(TAMURA, Kouichi); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 加藤 久, 外(KATO, Hisashi et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目2

5番21号博多駅前ビジネスセンター411号
Fukuoka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCTION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(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製造用触媒およびその製造方法ならびに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方法

(57) Abstract: Provided are: a catalyst which is capable of producing an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, preferably acrolein and/or acrylic acid, or methacrolein and/or methacrylic acid with high yield; and a method for producing an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, which uses this catalyst. The inventors of the present invention have found that an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid can be obtained with higher yield by using, as a catalyst for producing an unsaturated aldehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, a catalyst that contains molybdenum and bismuth as essential components, while setting the turbidity of a mixture of water and ammonium molybdate, which is used as a molybdenum starting material, to 30 NTU or less.

(57) 要約: 不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸、好ましくはアクロレインおよび／またはアクリル酸、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸を高収率で製造することが可能な触媒およびその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方法を提供する。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触媒として、モリブデンおよびビスマス必須成分とし、さらに、モリブデン原料として使用するモリブデン酸アンモニウムと水の混合物の濁度が30 NTU以下であることによって、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸がより高収率で得られることを見出した。



WO 2016/147324 A1

明 細 書

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製造用触媒およびその製造方法ならびに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方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルケンをモリブデンおよびビスマスを含む触媒の存在下に分子状酸素又は分子状酸素含有ガスにより気相接触部分酸化して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際に用いる触媒およびその製造方法ならびに、その触媒を使用し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方法に関する。

背景技術

[0002] プロピレンを分子状酸素により気相接触部分酸化して、アクロレイン及びアクリル酸を工業的に製造する場合、種々の問題が生じる。その一つとして、複合金属酸化物触媒（以下、「触媒」と表記）がさらされる温度が高くなるにつれて触媒の劣化が加速することが知られている。また、過剰な酸化反応が起こり、目的生成物の収率が低下することも広く知られている。そこで、目的生成物の生産性を上げるためには、原料の濃度や空間速度を増大させ、それに伴って、反応浴温度を上昇させる必要がある。しかし、前述のとおり反応浴温度が高いと触媒寿命が短くなってしまう問題がある。さらにプロピレンなどの気相接触部分酸化は発熱反応であるため、触媒層に局所的な高温部（ホットスポット）が発生し、触媒劣化および収率低下が顕著になる。

[0003] これらの課題に対し、従来技術ではさまざまな提案がなされている。例えば、特開 2001-226302 号公報（特許文献 1）には、占有容積と焼成温度、および／またはアルカリ金属元素の種類および／または量とが異なる複数種の触媒を準備し多管式酸化反応器の管軸方向に原料ガス入口から出口に向かって活性が高くなるよう充填することでホットスポット温度を抑制

する方法が記載されている。この方法は、高濃度の原料ガスを導入する入口側において活性を抑えた触媒を充填することで過剰な発熱を抑えることを目的としている。しかし、占有容積による活性調節では、反応管径によって触媒の占有容積の大きさが制限されるため十分な効果が得られない場合がある、もしくは触媒が均一に充填されないことで設計した反応場が実現されず十分な触媒性能が発揮されない可能性がある。

[0004] また、特開平 6－192144 号公報（特許文献 2）では、原料ガス入口側から出口側へ向かって触媒の担持量を多くして触媒活性に序列をつけることによって原料ガス入口側におけるホットスポット温度を抑制し、高活性な触媒が充填されている出口側においてはプロセス上必要とされる原料の転化率まで気相接触部分酸化反応を到達させるという方法が記載されている。しかしながら、低い担持量である原料ガス入口側の触媒は寿命が短く、一方で原料ガス出口側の触媒は活性成分量が多いため触媒活性成分の層が厚くなることで反応熱が触媒内に蓄熱され選択性が低下する課題がある。

[0005] また、特表 2007－511565 号公報（特許文献 3）によれば、リング形状触媒を使用することで、ホットスポット温度を抑制し、高負荷の状況下における反応に対応できる方法が記載されている。しかし、リング形状触媒は、多管式酸化反応器へ充填するときに形状の特性上、均一に充填することが困難であり、また成型方法の特性上、機械的強度が低いために触媒が崩れ粉化が起こり、反応管が詰まるだけでなく、触媒活性成分が抜け落ちてしまうことで触媒性能が十分に発揮されないことも大きな課題である。

[0006] さらに、特開 2001－048817 号公報（特許文献 4）では、各反応管内の触媒層を管軸方向に 2 層以上に分割して設けた反応帯に、ビスマスおよび鉄の量を変更した触媒を、原料ガス入口から出口に向かってビスマスおよび鉄の総量が少なくなるように充填することで、モリブデン成分の昇華を抑制して、長期にわたり安定して、かつ高収率でアクロレインおよびアクリル酸を製造する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-226302号公報

特許文献2：特開平6-192144号公報

特許文献3：特表2007-511565号公報

特許文献4：特開2001-048817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] アルケンの気相接触部分酸化反応により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方法は既に一部工業化されているものもあるが、さらなる触媒の性能や使用方法の改良が求められている。

多管式酸化反応器を使用してアルケンから対応する不飽和アルデヒドおよび／またはカルボン酸を多く製造しようとする際には、単位触媒体積に対するアルケンの供給負荷が高くなり、反応浴温度を上げる必要が生じる。反応浴温度を上げると結果的に触媒層内の温度を上げることになり、経時的な触媒活性および／または選択性の低下をもたらす。その結果、目的生成物の収率が低下するため、長期間の使用という観点で問題となる。これに対し、触媒の活性を向上させることにより、反応浴温度の低下、ランニングコストの低下、触媒の長寿命化を可能にし、目的生成物の収率向上は製造コストを大幅に低下させることが可能となる。

[0009] また、この気相接触部分酸化反応に用いられる触媒の成型方法が打錠成型、押し出し成型、コーティング成型その他いかなる方法であっても機械的強度が結果的に低い場合には、触媒を多管式酸化反応器へ充填するときに触媒の粉化および触媒活性成分の剥離により多管式酸化反応器内が詰まり、異常な圧力上昇を招くことになる。つまり、触媒本来の優れた活性および選択性を発揮させるためには機械的強度の高い触媒が必要となる。

さらに、反応浴温度を低下させるためには高活性な触媒が必要であるが、従来技術では触媒の高活性化によって大幅な選択性の低下が伴うため、高選択性を維持した高活性触媒を製造し、それらを効果的に組み合わせ目的生成

物を製造する技術に課題がある。とりわけ、高活性な触媒は使用方法を十分に検討した上で使用しなければホットスポット温度が高くなり過ぎてしまい収率低下を引き起こし、さらには暴走反応を引き起こしかねない。

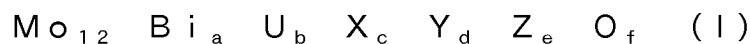
[0010] このように、アルケンの気相接触部分酸化による不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造に用いられる触媒には、触媒活性や機械的強度等の点で改良の余地が残されていた。

かかる状況下、本発明は、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸、好ましくはアクロレインおよび／またはアクリル酸、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸を高収率で製造することが可能な技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

(1) モリブデン及びビスマスを必須の触媒活性成分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製造用触媒であって、触媒活性成分の組成が下記一般式(1)で表され、モリブデン原料として使用するモリブデン酸アンモニウムと水の混合物の濁度が30NTU以下であ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製造用触媒。



(ここで、Mo、Bi、Oはそれぞれ、モリブデン、ビスマスおよび酸素を示し、Uはコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種の元素、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、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はホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、タングステン(W)、ケイ素(Si)及びアルミニウム(Al)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はナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)及びセシウム(Cs)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をそれぞれ示す。(a)から(e)は各成分の原子比率を表し、 $0 < a \leq 10$ 、 0

$\leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 6$ であり、 f は触媒成分の酸化度で決定される数値である。)

(2) 前記触媒活性成分が、不活性担体に担持されてなる(1)に記載の触媒。

(3) モリブデン酸アンモニウムと水との混合物を $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の条件下で調製し、次いで前記混合物と、ビスマス成分原料と、必要に応じて一般式(1)におけるU成分、X成分、Y成分及びZ成分の原料からなる群から選択される1種以上の成分原料及び水と、を混合し、液状原料混合物を得る原料調整工程と、

得られた液状原料混合物を乾燥して乾燥粉体を得る乾燥工程と、

得られた乾燥粉体を焼成する焼成工程と、

を含む(1)または(2)に記載の不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

(4) モリブデン酸アンモニウムと水との混合物の調製を、 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の条件下で行う(3)に記載の触媒の製造方法。

(5) 焼成工程が、前記乾燥粉体を焼成して予備焼成粉体を得る予備焼成工程と、当該予備焼成粉体を成型して成型体を得る成型工程と、当該成型体を焼成する本焼成工程と、からなる(3)または(4)に記載の触媒の製造方法。

(6) 前記予備焼成工程において、乾燥粉体を $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ で焼成する(5)に記載の触媒の製造方法。

(7) 前記成型工程において、予備焼成粉体と不活性担体とを混合して成型する(5)または(6)に記載の触媒の製造方法。

(8) 前記本焼成工程において、 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ で焼成を行う(5)から(7)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

(9) (1)または(2)に記載の触媒の存在下、アルケンを気相接触酸化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方法。

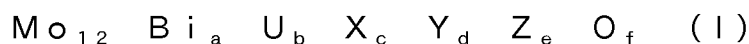
発明の効果

[0012] 本発明の触媒を使用することによって、アルケンの気相接触部分酸化によ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において、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製造することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明にかかる不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒およびその製法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。なお、本明細書において、「～」とはその前後の数値を含む表現として用いるものとする。

[0014] 本発明における不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用の触媒（以下、「本発明の触媒」と記載する場合がある。）は、必須成分としてモリブデンおよびビスマスを含む触媒であり、触媒活性成分の組成は下記一般式（I）で表すことができる。



[0015] 一般式（I）において、Mo、Bi、Oはそれぞれ、モリブデン、ビスマスおよび酸素を示す。また、Uはコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種の元素とし、Xはマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、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はホウ素（B）、リン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、タングステン（W）、ケイ素（Si）及びアルミニウム（Al）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はナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）及びセシウム（Cs）からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をそれぞれ示す。

また、一般式（I）において、（a）から（e）は各成分の原子比率を表し、 $0 < a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 6$ であり、fは触媒成分の酸化度で決定される数値である。）

[0016] さらに、本発明の触媒は、モリブデンの原料と水の混合物としての濁度が30 NTU以下のモリブデン酸アンモニウムを用いて得られた触媒である。

ここで、濁度とは水の濁りの程度を表すもので、視覚濁度、透過光濁度、散乱光濁度及び積分球濁度に区分し表示するものであり、JIS K0101（「工業用水試験方法」）に定めがある。本発明における濁度は、ホルマジン溶液を基準としたNTUを濁度の尺度として用いる。なお、NTUとは（Nephelometric Turbidity Units）比濁計濁度単位であり、ホルマジン基準液として、散乱光を測定した場合の測定単位である。

本発明に記載する濁度（NTU）は、モリブデン酸アンモニウムと水の混合物において、モリブデン酸アンモニウムの濃度を30重量%にした混合物、すなわち、モリブデン酸アンモニウム1重量部に対し、精製水2.3重量部を加え23℃において15分間攪拌した後、基準液として精製水を用いた濁度計（特に限定はしないがLaMotte社製2020eを使用するのが好ましい）にて測定した数値である。

[0017] 本発明の触媒は、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用の触媒であり、濁度が30 NTU以下であるモリブデン酸アンモニウムと水の混合物に、さらにビスマス成分原料を混合して得られる。ビスマス成分原料については、製造方法の説明として後述する。混合するビスマス成分原料は、一般式（1）における（a）に対応する原子比率で、 $0 < a \leq 10$ となるような量に調整される。

なお、濁度が30 NTUを超えるモリブデン酸アンモニウムを用いると、モリブデンおよびビスマスを含む触媒中にモリブデンが均一に配置されず、優れた性能の触媒が得られなくなると推察される。

[0018] また、本発明の触媒は、一般式（1）におけるU、X、Y及びZに対応する元素を、一般式（1）における（b）から（e）に対応する原子比率で、 $0 \leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 6$ となるように含んでいてもよい。

本発明の触媒は、前記U、X、Y及びZに対応する元素の中でも、U成分であるコバルト（C o）、ニッケル（N i）及び鉄（F e）から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物を混合して得られることが好ましい。

[0019] 本発明の触媒は、触媒活性成分のみから構成されていてもよいが、必要に応じて担体に担持させていてもよい。担体は触媒活性成分を担持することができ、目的とする触媒反応条件において不活性な不活性担体であることが好ましい。触媒活性成分の担体への担持方法や任意成分については、後述する本発明の触媒の製造方法にて説明する。

[0020] 以下、本発明の触媒の製造方法について説明する。

本発明の触媒の製造方法は、モリブデン酸アンモニウムと水との混合物を0℃～60℃の条件下で調製し、次いで前記混合物と、ビスマス成分原料と、必要に応じて一般式（I）におけるU成分、X成分、Y成分及びZ成分の原料からなる群から選択される1種以上の成分原料及び水と、を混合し、液状原料混合物を得る原料調整工程と、得られた液状原料混合物を乾燥して乾燥粉体を得る乾燥工程と、得られた乾燥粉体を焼成する焼成工程と、を含む。

以下に本発明の触媒の製造方法の好適な態様についての説明において、原料調整工程を「工程（a）」、乾燥工程を「工程（b）」と記載する。また、好適な態様において、焼成工程は、予備焼成工程、成型工程、本焼成工程からなり、それぞれ「工程（c）」、「工程（d）」、「工程（e）」と記載する。なお、以下に説明する好適な態様では、焼成工程を工程（c）～（e）で触媒を製造するが、例えば、担体を使用しない場合等には工程（c）～（d）の2工程であってもよい。

[0021] 工程（a）：原料調整工程

工程（a）は、モリブデン酸アンモニウムと水との混合物を0℃～60℃の条件下で調製し、次いで前記混合物と、ビスマス成分原料と、必要に応じて一般式（I）におけるU成分、X成分、Y成分及びZ成分の原料からなる群から選択される1種以上の成分原料及び水と、を混合し、液状原料混合物

を得る工程である。

なお、「液状原料混合物」は、溶媒を含んだ状態の混合物を意味し、溶液のみならず、スラリー状のものや、粘度状のものを含む概念である。また、本発明の触媒を構成するモリブデン以外の各元素の出発原料は特に制限されるものではない。

[0022] モリブデン成分原料としては、濁度が30NTU以下のモリブデン酸アンモニウムを用いる。濁度の規定は上述の通りである。

このモリブデン酸アンモニウムにはジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム等、複数種類の化合物が存在するが、その中でもヘプタモリブデン酸アンモニウムを使用することが好ましい。

[0023] ビスマス成分原料としては硝酸ビスマス、次炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスなどのビスマス塩、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が、好ましくは硝酸ビスマスを使用した場合に高性能な触媒が得られる傾向がある。ビスマス成分原料の使用量は一般式(1)における(a)に対応する原子比率で、 $0 < a \leq 10$ となるようにする。

[0024] 好適な調整方法は、30NTU以下であるモリブデン酸アンモニウムと水との混合物を0℃～60℃の条件下で調製し、次いで該混合物とビスマス成分原料、必要に応じて、一般式(1)におけるU、X、Y及びZに対応する元素を含む化合物を混合する。

モリブデン酸アンモニウムと水を混合する際、モリブデン酸アンモニウムを0℃～60℃、好ましくは20℃～60℃の水と混合すると高性能な触媒が得られる。なお、モリブデン酸アンモニウムを0℃～60℃の条件下にて水と混合しても良いし、いったんモリブデン酸アンモニウムと水との混合物を調製してから混合物の温度を0℃～60℃に調整しても良い。混合する水の温度が60℃を超えるとモリブデン酸アンモニウムの混合物から錯体を形成するアンモニアが脱離しやすくなり、触媒性能が低下する場合がある。逆に温度が低すぎても、モリブデン酸アンモニウムの溶解度が下がり、触媒性

能が低下する場合がある。また、モリブデン酸アンモニウムの溶解に時間を要するため触媒の製造効率が低下し、好ましくない。

[0025] なお、好適な調整方法は、上記モリブデン酸アンモニウムと水の混合物に、U成分原料を所望の比率で10℃～80℃の条件下にて水に混合させたもの、U成分原料にZ成分原料を加えたもの、又はU成分の原料に変えてZ成分原料を混合したものを、20℃～90℃の条件下にて1時間程度加熱撹拌した後、ビスマス成分原料を混合した混合物と、必要に応じX成分原料、Y成分原料とを添加して触媒成分を含有する混合物を得る方法である。

[0026] U成分(Co, Ni, Fe)、X成分(Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Ce, Sm)、Y成分(B, P, As, Sb, W, Si, Al)及びZ成分(Na, K, Rb, Cs)の原料としては通常は酸化物あるいは熱によって酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等又はそれらの混合物を用いることができる。

U成分、X成分、Y成分及びZ成分の原料の使用量は、U、X、Y及びZに対応する元素を、一般式(1)における(b)から(e)に対応する原子比率で、 $0 \leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 6$ となるようにする。

[0027] 以降、上記方法で調整した液状混合物を、調合液(A)と称する。

[0028] ここで、調合液(A)は必ずしもすべての触媒構成元素を含有する必要はなく、その一部の元素または一部の量を調合より後の工程で添加してもよい。また、調合液(A)を調合する際に各成分原料を混合する水の量や、混合のために硫酸や硝酸、塩酸、酒石酸、酢酸などの酸を加える場合には、原料が溶解するのに十分な混合物中の酸濃度が例えば5重量%～99重量%の範囲の中で適していないと調合液(A)の形態が粘土状の塊となる場合があり、これは優れた触媒にはならない。調合液(A)の形態としては混合物が優れた触媒として好ましい。

[0029] 工程(b)：乾燥工程

工程(b)は、工程(a)で得られた調合液(A)を乾燥し、乾燥粉体を得

る工程である。乾燥方法は、調合液（A）を完全に乾燥できる方法であれば特に制限はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固等が挙げられる。これらのうち本発明においては、混合物から短時間に粉体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混合物の濃度、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℃～150℃である。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が10μm～700μmとなるよう乾燥するのが好ましい。こうして乾燥粉体（B）を得る。

[0030] 工程（c）：予備焼成工程

工程（c）は、乾燥粉体（B）を（予備）焼成して予備焼成粉体（C）を得る工程である。乾燥粉体（B）は空気流通下で200℃～600℃で、好ましくは300℃～600℃で焼成することで触媒の成型性、機械的強度、触媒性能が向上する傾向がある。焼成時間は1時間～12時間が好ましい。こうして予備焼成粉体（C）を得る。

[0031] 工程（d）：成型工程

工程（d）は、予備焼成粉体（C）を成型して、成型体（D）を得る工程である。

成型方法に特に制限はないが円柱状、リング状に成型する際には打錠成型機、押し出し成型機などを用いた方法が好ましい。さらに好ましくは、球状に成型する場合であり、成型機で予備焼成粉体（C）を球形に成型しても良いが、予備焼成粉体（C）（必要により成型助剤、強度向上剤を含む）を、目的とする触媒反応に対して不活性なセラミック等の不活性担体に担持させる方法が好ましい。

[0032] ここで担持方法としては、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（C）を担体に均一に担持できる方法であれば特に限定されない。触媒の製造効率や調製される触媒の性能を考慮した場合、より好ましく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攪拌させ、ここに予備焼成紛体（C）並びに必要により、成型助剤及び／または強度向上剤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が好ましい。

[0033] なお、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。用い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。この中でも、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い。

特に、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、具体的にはグリセリンの濃度5重量%以上の水溶液を使用した場合に特に高性能な触媒が得られる傾向がある。

[0034] これらバインダーの使用量は、予備焼成紛体（C）100重量部に対して通常2～80重量部である。

[0035] 不活性担体は、通常2～8mm程度のものを使用し、これに予備焼成紛体（C）を担持させる。予備焼成紛体（C）の担持量は触媒使用条件、たとえば反応原料の空間速度、原料濃度などの反応条件を考慮して決定されるものであるが、通常、20重量%～80重量%である。ここで担持率は以下の式（i）で表記される。

式（i）

$$\text{担持率（重量％）} = \left[\frac{\text{成型に使用した予備焼成紛体（C）の重量}}{\text{成型に使用した予備焼成紛体（C）の重量} + \text{成型に使用した不活性担体の重量}} \right] \times 100$$

[0036] 工程（e）：本焼成工程

工程（e）は、工程（d）で得られた成型体（D）を焼成（本焼成）する工程である。

成型体（D）は200℃～600℃の温度で1～12時間程度焼成することで触媒活性、選択性が向上する傾向にある。焼成温度は400℃以上600℃以下が好ましく、500℃以上600℃以下がより好ましい。なお、原子比率が異なる触媒の最適な焼成温度は異なるため、触媒の原子比率を変更した場合には、その原子比率において最適な温度で焼成すると優れた性能の触媒が得られる傾向がある。

[0037] 流通させるガスとしては空気が簡便で好ましいが、その他に不活性ガスとして窒素、二酸化炭素、窒素酸化物含有ガス、アンモニア含有ガス、水素ガスおよびそれらの混合物を使用することも可能である。

[0038] 以下、工程（e）で得られる触媒活性成分が担体に担持された触媒を触媒（E）と称す。触媒（E）の機械的強度は、触媒組成の原子比率によっても大きく影響され、すなわち原子比率を調節することにより生成される化合物の種類や同じ化合物でも結晶構造の相形態が異なることに影響を受ける。

また、調合工程や乾燥工程で生成される複合金属酸化物粒子の直径や粒子の幾何学的構造、その凝集形態が変化するため、複合金属酸化物中の化合物結晶の強度のようなミクロな物性や例えば予備焼成粉体の粒度分布のようなマクロな物性の変化によっても影響を受ける。各工程の調製方法だけでなく原子比率の影響も含めて総括された物性が最終的に調製される触媒の機械的強度を決定する。

[0039] （アルケンの接触気相酸化反応）

上述した本発明の触媒の存在下、アルケンの接触気相酸化反応によって不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸、好ましくはアクロレインおよび／またはアクリル酸、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸を高収率で製造することができる。

対象となるアルケンの接触気相酸化反応は特に制限されないが、好適な態様のひとつは、プロピレンからアクロレインおよび／またはアクリル酸を製造する態様が挙げられる。

本発明の触媒を使用するアルケンの接触気相酸化反応は、不飽和アルデヒ

ドおよび／または不飽和カルボン酸が製造できる条件であればよいが、好適な反応条件としては、原料ガス組成として１容量％～１０容量％のアルケン、５容量％～１８容量％の分子状酸素、０容量％～６０容量％の水蒸気及び２０容量％～７０容量％の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを、前記のようにして調製された触媒上に２５０℃～４５０℃の温度範囲及び常圧～１０気圧の圧力下、アルケンの供給負荷を６０ｈｒ⁻¹～２００ｈｒ⁻¹の空間速度で導入する反応条件である。

[0040] また、本発明をより効果的に発揮するには１００ｈｒ⁻¹～２００ｈｒ⁻¹の空間速度とするのが好ましく、さらには１２０ｈｒ⁻¹～２００ｈｒ⁻¹の空間速度で実行するのがより好ましい。ここで、アルケン空間速度（ＳＶ₀）とは原料負荷を意味し、例えばアルケン空間速度（ＳＶ₀）１００ｈｒ⁻¹で導入するとは、１時間あたり単位触媒体積の１００倍（標準状態換算）のアルケンを供給し気相接触酸化反応を実行することである。本発明において、アルケンとは、その分子内脱水反応においてアルケンを生じるアルコール類、例えばターシャリーブタノールも含めたものとする。

実施例

[0041] 以下、具体例を挙げて実施例を示したが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。

[0042] 実施例１：触媒１の製造

濁度が６ＮＴＵであるヘプタモリブデン酸アンモニウム１０００ｇを５０℃に加温した純水３８００ｇに混合させ、混合物（溶液）とした。次に、硝酸カリウム４．５ｇを純水５１．２ｇに混合させて、上記混合物（溶液）に加えた。次に、硝酸第二鉄３３３．７ｇ、硝酸コバルト７１４．３ｇ及び硝酸ニッケル３８４．３ｇを６０℃に加温した純水７５９．１ｍｌに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水３２３．１ｍｌに硝酸（６０重量％）９７．４ｇを加えて硝酸ビスマス３８２．４ｇを加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合し、液状原料混合物を得た。

得られた液状原料混合物をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉末を最高温度 440℃で6時間予備焼成し、予備焼成粉末を得た。

予備焼成粉末に対して5重量%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重量%グリセリン溶液を用い、シリカ、アルミナを主成分とした直径4.5mmの不活性な球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型し、成型体を得た。次に510℃で4時間焼成を行って、本発明の平均粒径5.2mmの球状の触媒1を得た。

仕込み原料から計算される触媒1における触媒活性成分は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.7 : 1.8 : 5.2 : 2.8 : 0.1$$

[0043] 比較例1：触媒2の製造

触媒1におけるヘプタモリブデン酸アンモニウムと水の混合物の濁度が47NTUのものを使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の触媒2を得た。

[0044] 比較例2：触媒3の製造

触媒1におけるヘプタモリブデン酸アンモニウムと水の混合物の濁度が105NTUのものを使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の触媒3を得た。

[0045] 実施例2

熱媒体としてアルミナ粉末を空気により流動させるためのジャケットにおいて、内径22.2mmのステンレス製反応器に触媒1を68ml充填し、反応浴温度を327℃にした。ここに原料モル比がプロピレン：酸素：窒素：水=1：1.7：6.4：3.0となるようにプロピレン、空気、水の供給量を設定したガスを空間速度862h⁻¹で酸化反応器内へ導入を実施し、アクロレイン収率、アクリル酸収率を求めた結果を表1に示す。

[0046] 比較例3

実施例 2 において触媒 2 へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施し、アクロレイン収率、アクリル酸収率を求めた結果を表 1 に示す。

[0047] 比較例 4

実施例 2 において触媒 3 へ変更した以外は同様にプロピレンの酸化反応を実施し、アクロレイン収率、アクリル酸収率を求めた結果を表 1 に示す。

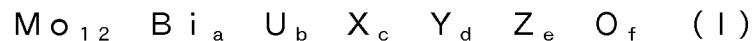
[0048] [表1]

	プロピレン	アクロレイン	アクリル酸	有効収率
	転化率%	収率 (A) %	収率 (B) %	(A+B) %
実施例 2	97.4	82.2	9.1	91.3
比較例 3	98.0	80.1	10.7	90.8
比較例 4	97.6	79.2	11.6	90.8

[0049] このように、本発明の技術を用いることによって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方法において、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製造することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] モリブデン及びビスマスを必須の触媒活性成分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製造用触媒であって、触媒活性成分の組成が下記一般式（I）で表され、モリブデン原料として使用するモリブデン酸アンモニウムと水の混合物の濁度が30NTU以下であ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製造用触媒。



（ここで、Mo、Bi、Oはそれぞれ、モリブデン、ビスマスおよび酸素を示し、Uはコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種の元素、Xはマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、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はホウ素（B）、リン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、タングステン（W）、ケイ素（Si）及びアルミニウム（Al）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はナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）及びセシウム（Cs）からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素をそれぞれ示す。（a）から（e）は各成分の原子比率を表し、 $0 < a \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 40$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 6$ であり、fは触媒成分の酸化度で決定される数値である。）

[請求項2] 前記触媒活性成分が、不活性担体に担持されてなる請求項1に記載の触媒。

[請求項3] モリブデン酸アンモニウムと水との混合物を0℃～60℃の条件下で調製し、次いで前記混合物と、ビスマス成分原料と、必要に応じて一般式（I）におけるU成分、X成分、Y成分及びZ成分の原料からなる群から選択される1種以上の成分原料及び水と、を混合し、液状原料混合物を得る原料調整工程と、

得られた液状原料混合物を乾燥して乾燥粉体を得る乾燥工程と、
得られた乾燥粉体を焼成する焼成工程と、
を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の不飽和アルデヒド
および／または不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

[請求項4] モリブデン酸アンモニウムと水との混合物の調製を、20℃～60℃の条件下で行う請求項 3 に記載の触媒の製造方法。

[請求項5] 焼成工程が、前記乾燥粉体を焼成して予備焼成粉体を得る予備焼成工程と、当該予備焼成粉体を成型して成型体を得る成型工程と、当該成型体を焼成する本焼成工程と、からなる請求項 3 に記載の触媒の製造方法。

[請求項6] 前記予備焼成工程において、乾燥粉体を200℃～600℃で焼成する請求項 5 に記載の触媒の製造方法。

[請求項7] 前記成型工程において、予備焼成粉体と不活性担体とを混合して成型する請求項 5 に記載の触媒の製造方法。

[請求項8] 前記本焼成工程において、200℃～600℃で焼成を行う請求項 5 から 7 のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 に記載の触媒の存在下、アルケンを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方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/883(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C45/27(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/883, C07B61/00, C07C45/27, C07C47/22, C07C51/25, C07C57/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/008815 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), paragraphs [0001], [0013] to [0018]; examples (Family: none)	1, 2, 9 3-8
X Y	JP 2000-169149 A (BASF AG.), 20 June 2000 (20.06.2000), claims 1, 10, 11; paragraphs [0026], [0030] to [0033], [0040] to [0047], [0049] & US 6383976 B1 & EP 1005908 A2 & DE 19855913 A & CN 1264617 A	1, 2, 9 3-8
A	JP 2013-023414 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), the entire specification (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 April 2015 (30.04.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057954

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-517761 A (Saudi Basic Industries Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), examples & US 2008/0188681 A1 & WO 2008/097516 A1 & EP 2117706 A & CN 101610841 A & KR 10-2009-0108121 A & KR 10-2015-0011391 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/883(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C45/27(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/883, C07B61/00, C07C45/27, C07C47/22, C07C51/25, C07C57/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2015/008815 A1（日本化薬株式会社）2015.01.22, 段落[0001], [0013]-[0018], 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 9 3-8
X Y	JP 2000-169149 A（ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト）2000.06.20, 請求項 1, 10, 11, 段落【0026】, 【0030】-【0033】, 【0040】-【0047】, 【0049】 & US 6383976 B1 & EP 1005908 A2 & DE 19855913 A & CN 1264617 A	1, 2, 9 3-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 隆介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 4 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-023414 A (住友金属鉱山株式会社) 2013.02.04, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-517761 A (サウディ ベーシック インダストリーズ コーポレーション) 2010.05.27, 実施例 & US 2008/0188681 A1 & WO 2008/097516 A1 & EP 2117706 A & CN 101610841 A & KR 10-2009-0108121 A & KR 10-2015-0011391 A	1-9