

(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
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190899 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/887 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) C07C 51/235 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 57/055 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010214

(22) 国際出願日: 2024年3月15日(15.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-041837 2023年3月16日(16.03.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社
(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)

(72) 発明者: 菅野 充 (KANNO Mitsuru); 〒1008251
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱
ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 拓朗
(WATANABE Takuro); 〒1008251 東京都千代
田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式
会社内 Tokyo (JP). 伊藤 貢悦 (ITO Mitsunobu);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1
号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

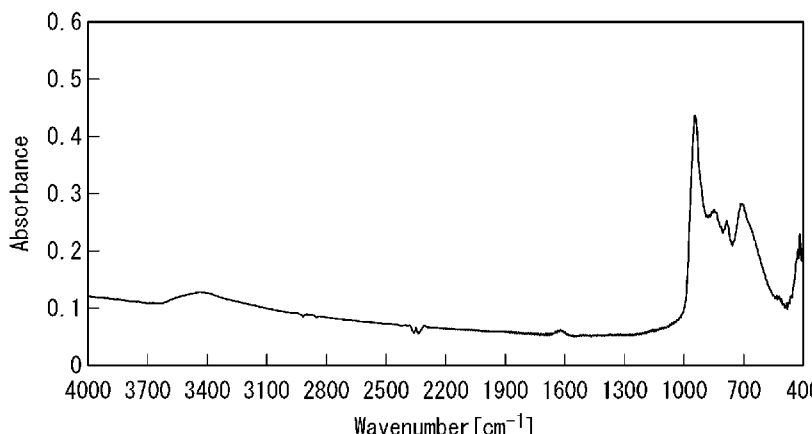
(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et
al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: CATALYST, METHOD FOR PRODUCING CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING
 α,β -UNSATURATED ALDEHYDE, α,β -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID AND α,β -UNSATURATED CAR-
BOXYLIC ACID ESTER USING SAME

(54) 発明の名称: 触媒、触媒の製造方法、並びにこれを用いた α 、 β -不飽和アルデヒド、 α 、 β -
不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法

[図1]



(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide a catalyst that makes it possible to produce an α,β -unsaturated aldehyde and/or an α,β -unsaturated carboxylic acid with high selectivity. The above is achieved by a catalyst which is used for the production of a relevant α,β -unsaturated aldehyde and/or a relevant α,β -unsaturated carboxylic acid by an oxidation reaction of a hydrocarbon, the catalyst containing molybdenum, bismuth and cobalt, wherein, with respect to the infrared absorption spectrum of the catalyst, if baseline processing is performed with the minimum absorbance in the wavenumber range of 1,000 to 1,300 cm^{-1} as a background, and if A1 is the maximum absorbance in the wavenumber range of 935 to 950 cm^{-1} and A2 is the maximum absorbance in the wavenumber range of 830 to 880 cm^{-1} , A2/A1 is less than 0.85.

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 主に α , β -不飽和アルデヒドおよび/または α , β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することを目的とする。炭化水素の酸化反応によって、対応する α , β -不飽和アルデヒドおよび/または α , β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒であって、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、前記触媒の赤外吸収スペクトルにおいて、波数 $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最小吸光度をバックグラウンドとしてベースライン処理を行い、波数 $935\sim950\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度をA1、波数 $830\sim880\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度をA2としたとき、 $A2/A1$ が0.85未満である触媒によって課題を解決する。

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の製造方法、並びにこれを用いた α ， β －不飽和アルデヒド、 α ， β －不飽和カルボン酸、 α ， β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は主に、炭化水素の酸化反応によって、対応する α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒に関する。より詳しくは、プロピレン、イソブチレン、第三級ブタノール（以下、「TBA」とも称する。）またはメチル第三級ブチルエーテル（以下、「MTBE」とも称する。）等の酸化により、対応する α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する際に好適に用いられる触媒に関する。

本願は、2023年3月16日に、日本に出願された特願2023-041837号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する方法としては、モリブデンおよびビスマスを含む触媒の存在下で、炭化水素の酸化反応を行う方法が知られている。

モリブデンおよびビスマスを含む触媒として、例えば、特許文献1には、ラマン分光法を用いて、 $R1 = (886 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1} \text{におけるピークの極大値}) \div (354 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1} \text{におけるピークの極大値})$ が0.45以上5.00以下である触媒が記載されている。

また特許文献2には、モリブデン、ビスマス、およびコバルトを必須成分として含有し、550℃で触媒の焼成を行った場合のX線回折パターンにおける、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク強度に対する $2\theta = 28.4^\circ \pm 0.15^\circ$ の範囲内の最大ピーク強度の比（J

）が36.0以上57.5以下である触媒が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/186032号

特許文献2：特開2020-151612号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、工業的に求められる目的生成物の選択率の観点からは、特許文献1および2に記載されている触媒であっても、性能が必ずしも十分ではない。そこで、さらなる触媒性能の向上が求められている。

[0005] 本発明は、主に α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することを目的とする。また本発明は、この触媒を用いた α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法、および、それを利用した α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法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

[0006] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、赤外吸収スペクトル（以下、「IRスペクトル」とも称する。）の吸光度が特定の条件を満たす触媒を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は以下のものを含む。

[1]：炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒であって、

モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、

前記触媒の赤外吸収スペクトルにおいて、波数1000～1300 cm^{-1} の範囲における最小吸光度をバックグラウンドとしてベースライン処理を行

い、波数 $935 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度を $A1$ 、波数 $830 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度を $A2$ としたとき、 $A2/A1$ が 0.85 未満である、触媒。

[2] : 前記 $A2/A1$ が $0.10 \sim 0.70$ である、[1] に記載の触媒。

[3] : 下記式 (1) で表される組成を有する、[1] または [2] に記載の触媒。



(式 (1) 中、 Mo 、 Bi 、 Fe 、 Co 、 Si および O は、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示し、 X はニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リンおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、 Y はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を示す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、各元素の原子比率を表し、 $a=12$ 、 $b=0.01 \sim 3.00$ 、 $c=0 \sim 5.00$ 、 $d=1.00 \sim 12.00$ 、 $e=0 \sim 8.00$ 、 $f=0.001 \sim 2.00$ 、 $g=0 \sim 20.00$ であり、 h は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

[4] : 前記式 (1) において $(c+d)/(b+e)=5.00$ 以上である、[3] に記載の触媒。

[5] : 前記式 (1) において $(c+d)/(b+e)=5.40 \sim 10.00$ である、[3] または [4] に記載の触媒。

[6] : 前記式 (1) において X 元素がアンチモンである、[3] ～ [5] のいずれかに記載の触媒。

[7] 前記 α 、 β -不飽和アルデヒドがメタクロレインであり、 α 、 β -不飽和カルボン酸がメタクリル酸である、[1] ～ [6] のいずれかに記載の触媒。

[8] : [1] ～ [7] のいずれかに記載の触媒を製造する方法であって

、下記工程（i）～（iii）を含む、触媒の製造方法。

（i）モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー（A液）と、コバルトを含む溶液またはスラリー（B液）とを混合して、スラリー（C液）を調製する工程。

（ii）前記C液を分散処理してスラリー（D液）を調製する工程。

（iii）前記D液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

〔9〕：前記工程（ii）において、前記C液の分散処理の際に前記C液を5分～10時間循環させる、〔8〕に記載の触媒の製造方法。

〔10〕：前記工程（ii）において、循環ポンプを使用してC液を循環させる、〔9〕に記載の触媒の製造方法。

〔11〕：前記工程（ii）において、分散処理の後、60℃以上で20分以上攪拌しながら保持してD液を調製する、〔8〕～〔10〕のいずれかに記載の触媒の製造方法。

〔12〕：〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β －不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法。

〔13〕：〔8〕～〔11〕のいずれかに記載の方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β －不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法。

〔14〕：〔12〕に記載の方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法。

〔15〕：〔13〕に記載の方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法。

〔16〕：〔14〕に記載の製造方法により製造された α 、 β －不飽和カルボン酸をエステル化する工程を含む、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

〔17〕：〔15〕に記載の製造方法により製造された α 、 β －不飽和カルボン酸をエステル化する工程を含む、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

の製造方法。

[18] : [12] に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化エステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[19] : [13] に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化エステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、 α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することができる。また、本発明によれば、この触媒を用いた α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸の製造方法、および、それを利用した α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1において得られる触媒のIRスペクトルである。

[図2]実施例2において得られる触媒のIRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値および上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0011] [触媒]

本発明の実施形態に係る触媒は、炭化水素の酸化反応によって、前記炭化水素に対応する α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒であって、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有する。

また本発明の実施形態に係る触媒は、IRスペクトルにおいて、波数93

5～950 cm^{-1} の範囲（吸収バンド1）における最大吸光度をA1、波数830～880 cm^{-1} の範囲（吸収バンド2）における最大吸光度をA2としたとき、 $A2/A1$ が0.85未満である。ここで前記IRスペクトルは、波数1000～1300 cm^{-1} の範囲における最小吸光度をバックグラウンドとしてベースライン処理を行ったものとする。

[0012] 上述した触媒を用いることで、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる。本発明の実施形態に係る触媒は、メタクロレインおよび／またはメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒として特に有用である。

なお、本明細書において、「 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸」の表現は、「 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび α 、 β -不飽和カルボン酸からなる群から選択される少なくとも1つ」と換言することができる。

[0013] <触媒のIRスペクトル>

本発明の実施形態に係る触媒は、IRスペクトルにおいて、波数935～950 cm^{-1} の範囲（吸収バンド1）における最大吸光度をA1、波数830～880 cm^{-1} の範囲（吸収バンド2）における最大吸光度をA2としたとき、 $A2/A1$ が0.85未満である。

このような触媒を用いることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる。この理由について、本発明者らは以下のように推測している。

[0014] IRスペクトルにおいて、波数935～950 cm^{-1} の範囲には、コバルトおよびモリブデンを含む酸化物相（以下、「Co-Mo酸化物相」とも称する。）のMo-O伸縮振動に由来する吸収が出現する。また波数830～880 cm^{-1} の範囲には、ビスマスおよびモリブデンを含む酸化物相（以下、「Bi-Mo酸化物相」とも称する。）のMo-O伸縮振動に由来する吸収が出現する。ここでBi-Mo酸化物相は、炭化水素の酸化反応において活性点として機能していると考えられる。一方Co-Mo酸化物相は、Bi

ーM○酸化物相の担体として酸素種の移動を円滑化し、活性点の再酸化を促していると考えられる。A 2 / A 1 が規定値以下である、すなわちB iーM○酸化物相に対してC○ーM○酸化物相が規定の割合以上存在すると、B iーM○酸化物相の酸化状態が α 、 β ー不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β ー不飽和カルボン酸への選択的な酸化反応に好ましい状態に保たれ、選択率が向上すると考えられる。

[0015] A 2 / A 1 の上限は0. 7 0以下が好ましく、0. 6 5以下がより好ましい。また下限は0. 1 0以上が好ましく、0. 2 0以上がより好ましい。

本発明において、I Rスペクトルは透過法により測定されたものとする。測定には、例えばN I C O L E T 6 7 0 0 F TーI R (T h e r m o e l e c t r o n社製) 等を用いることができる。測定範囲は波数8 0 0 ~ 1 3 0 0 c m⁻¹が含まれるように設定し、スキャン回数6 4回、データ間隔0. 4 8 2 c m⁻¹で測定を行う。測定する触媒はK B r粉末で希釈し、プレス機で押し固めてディスク状にしたものとする。プレスには、M Pー1型ミニプレスやM Tー1型マイクロ錠剤成形器(日本分光製) 等を用いることができる。ここで、吸光度が大きくなるとS / N (検出信号とノイズの比) が小さくなり測定精度が悪化する。そのため、最大吸光度が1以下になるように触媒量を調整してK B r粉末で希釈するものとする。得られたI Rスペクトルについて、波数1 0 0 0 ~ 1 3 0 0 c m⁻¹の範囲における最小吸光度をバックグラウンドとしてベースライン処理を行い、A 1およびA 2を求める。

[0016] A 2 / A 1 が上記を満たす触媒を得る方法としては、例えば、後述する式(I) で表される組成を有する触媒を、後述する工程(i) ~ (i i i) を含む方法により製造する方法が挙げられる。

[0017] <触媒の組成>

上述の通り、本発明の実施形態に係る触媒は、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有する。目的生成物の選択率向上の観点から、モリブデン原子数を1 2としたときのビスマス原子数の比率は、0. 0 1 ~ 3. 0 0であることが好ましい。ビスマス原子数の比率の下限は0. 0 3以上であること

がより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましい。また上限は2.00以下であることがより好ましく、1.00以下であることが特に好ましい。

同様の観点から、モリブデン原子数を12としたときのコバルト原子数の比率は、1.00～12.00であることが好ましい。コバルト原子数の比率の下限は2.00以上であることが好ましく、3.00以上であることがさらに好ましい。また上限は11.00以下であることが好ましく、10.00以下であることがさらに好ましい。

[0018] またその他の元素として、例えば、鉄、ケイ素、酸素、ニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リン、チタン、セシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはタリウム等を含んでいてもよい。目的生成物の選択率向上の観点から、鉄およびアンチモンが含まれることが好ましく、また、セシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびタリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素が含まれることが好ましい。

[0019] また本発明の実施形態に係る触媒は、上記元素を担持するための担体を有していてもよい。担体としては、特段の制限はなく、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、またはシリコンカーバイト等が挙げられる。これらのなかでも、担体自体の反応を防ぐためにシリカが好ましい。なお、本明細書において触媒に担体が使用されている場合、担体も含めて触媒とみなす。

[0020] 本発明の実施形態に係る触媒は、目的生成物の選択率向上の観点から、特に下記式(1)で表される組成を有することが好ましい。なお、触媒は下記式(1)に記載のない元素を少量含んでいてもよい。



式(1)中、Mo、Bi、Fe、Co、SiおよびOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示す。Xはニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リンお

よびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、アンチモンであることが好ましい。Yはセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは、各元素の原子比率を表し、 $a = 12$ 、 $b = 0.01 \sim 3.00$ 、 $c = 0 \sim 5.00$ 、 $d = 1.00 \sim 12.00$ 、 $e = 0 \sim 8.00$ 、 $f = 0.001 \sim 2.00$ 、 $g = 0 \sim 20.00$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比率である。

[0021] 前記式(1)において、目的生成物の選択率向上の観点から、b、c、d、e、f、およびgは次の条件を満たすことが好ましい。

bの下限は0.03以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。またbの上限は2.00以下であることが好ましく、1.00以下であることがより好ましい。

cの下限は0.01以上であることが好ましく、0.10以上であることがより好ましく、0.50以上であることがさらに好ましい。またcの上限は4.50以下であることが好ましく、4.00以下であることがより好ましく、3.50以下であることがさらに好ましい。

dの下限は2.00以上であることが好ましく、3.00以上であることがより好ましい。またdの上限は11.00以下であることが好ましく、10.00以下であることがより好ましい。

eの下限は0.10以上であることが好ましく、0.20以上であることがより好ましく、0.50以上であることがさらに好ましい。またeの上限は6.00以下であることがより好ましく、4.00以下であることがさらに好ましい。

[0022] 前記式(1)においては、 $(c + d) / (b + e)$ の下限は5.00以上が好ましく、5.40以上がより好ましく、5.50以上がさらに好ましく、5.60以上が特に好ましい。また、 $(c + d) / (b + e)$ の上限は10以下が好ましく、9.00以下がより好ましく、8.00以下がさらに好

ましく、7.50以下が特に好ましい。ここで(c+d)、すなわち鉄及びコバルトの組成比は、Co-Mo酸化物相の形成に寄与していると考えられる。また(b+e)、すなわちビスマスおよびX元素の組成比は、Bi-Mo酸化物相の形成に寄与していると考えられる。そして(c+d)/(b+e)を上記の範囲に制御することにより、これらの酸化物相が好適な割合で形成され、IRスペクトルにおいて特定の条件を満たす触媒を容易に得ることができる。

[0023] fの下限は0.05以上であることが好ましく、0.10以上であることがより好ましく、0.20以上であることがさらに好ましい。またfの上限は1.80以下であることが好ましく、1.60以下であることがより好ましく、1.40以下であることがさらに好ましい。

gの上限は15.00以下であることが好ましく、10.00以下であることがより好ましい。

なお本明細書における各元素の原子比率は、触媒を塩酸に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた値とする。

[0024] [触媒の製造方法]

上記の実施形態に係る触媒は、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、IRスペクトルにおいて、前記A2/A1が0.85未満であれば、公知の触媒の製造方法に準じて製造することができる。しかし前記触媒は、本発明の別の実施形態に係る触媒の製造方法である、下記の工程(i)～(iii)を含む方法により製造されることが好ましい。

(i) モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー(A液)と、コバルトを含む溶液またはスラリー(B液)とを混合して、スラリー(C液)を調製する工程。

(ii) 前記スラリー(C液)を分散処理してスラリー(D液)を調製する工程。

(iii) 前記D液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

また本発明に係る触媒の製造方法は、後述する焼成工程および成形工程を

さらに有してもよい。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0025] <工程 (i) >

工程 (i) では、モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー (A液) と、コバルトを含む溶液またはスラリー (B液) とを混合して、スラリー (C液) を調製する。

A液は、モリブデンおよびビスマスの原料化合物を、溶媒と混合して調製する。また、前記式 (I) における X 元素および Y 元素の原料化合物をさらに混合することが好ましい。

[0026] A液における原料化合物の使用量は、所望の触媒組成となるように適宜調整すればよい。

A液に使用する溶媒量は、特段の制限はないが、原料化合物の合計 100 質量部に対して、70～400 質量部とすることが好ましい。

[0027] B液は、コバルトの原料化合物を溶媒と混合して調製する。また、鉄の原料化合物をさらに混合することが好ましい。

B液における原料化合物の使用量は、所望の触媒組成となるように適宜調整すればよい。

B液に使用する溶媒量は、特段の制限はないが、原料化合物の合計 100 質量部に対して、30～230 質量部とすることが好ましい。

[0028] 各原料化合物としては特段の制限はないが、各元素の酸化物、塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩またはそれらの混合物等が用いられる。

モリブデン原料としては、例えばパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、または塩化モリブデン等が挙げられ、パラモリブデン酸アンモニウムが好ましい。ビスマス原料としては、例えば硝酸ビスマス、酸化ビスマス、または次炭酸ビスマス等が挙げられ、酸化ビスマスが好ましい。コバルト原料としては、例えば硝酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、または塩化コバルト等が挙げられ、硝酸コバルトが好ましい。原料化合物は

、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0029] 溶媒としては、水を含むことが好ましく、溶媒全体の５０質量％以上が水であることがより好ましい。また溶媒は、アルコール、またはアセトン等の有機溶媒を含んでいてもよい。

上記のＡ液とＢ液とを混合することにより、スラリー（Ｃ液）を調製することができる。

[0030] <工程（ｉｉ）>

工程（ｉｉ）では、前記工程（ｉ）で得られたスラリー（Ｃ液）を分散処理してスラリー（Ｄ液）を調製する。Ｃ液を分散処理してＣ液中の固形分を均一に分散させることにより、原料化合物に含まれるコバルトおよびビスマスが効率良くＣｏ－Ｍｏ酸化物相およびＢｉ－Ｍｏ酸化物相を形成するため、ＩＲスペクトルにおいて特定の条件を満たす触媒を容易に得ることができる。

[0031] Ｃ液を分散処理する方法としては、容器内のＣ液を例えば高压式、超音波式、攪拌式等のホモジナイザーを使用して処理する方法が挙げられ、攪拌式ホモジナイザーを使用することが好ましい。

[0032] Ｃ液の分散処理の際には、Ｃ液を５分～１０時間循環させることが好ましい。これにより、Ｃ液中の固形分がより均一に分散される。なお「循環」とは、Ｃ液を容器外に排出した後、再び容器内に戻す操作を意味する。

[0033] 分散処理を行う時間の下限は１０分以上が好ましく、３０分以上がより好ましく、６０分以上がさらに好ましい。また前記時間の上限は、９時間以下が好ましく、８時間以下がより好ましく、７時間以下がさらに好ましい。

[0034] 分散処理は、Ｃ液の温度を２０～９０℃として行うことが好ましい。Ｃ液中の固形分を効率良く均一に分散させる観点から、Ｃ液の循環には循環ポンプを使用することが好ましい。循環ポンプとしては、遠心ポンプ、斜流ポンプ、軸流ポンプ、または容積ポンプ等を使用することができる。

[0035] Ｃ液を分散処理した後、得られたスラリーを６０℃以上で２０分以上攪拌しながら保持することでＤ液を調製することが好ましい。これにより、生成

したC o - M o 酸化物相およびB i - M o 酸化物相を含む粒子の形成がより促進される。

保持温度の下限は70℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また保持温度の上限は溶媒の沸点以下であり、150℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましい。

保持時間の下限は30分以上が好ましく、40分以上がより好ましい。また保持時間の上限は4時間以下が好ましく、2時間以下がより好ましい。

またスラリーを攪拌する方法としては、回転翼攪拌機または磁気攪拌機を用いて方法が好ましい。

[0036] <工程 (i i i) >

工程 (i i i) では、前記工程 (i i) で得られたD液を乾燥し、乾燥物を得る。

D液の乾燥方法は特段の制限はなく、箱形乾燥機を用いて乾燥する方法、噴霧乾燥機を用いて乾燥する方法、スラードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、または蒸発乾固して得られた塊状の固形物を粉砕する方法等が挙げられる。乾燥条件は特段の制限はなく、例えば箱形乾燥機を使用する場合は、30～150℃の温度で乾燥することが好ましい。噴霧乾燥機を使用する場合は、入口温度を100～500℃、出口温度を100～300℃とすることが好ましい。

[0037] 工程 (i i i) で得られた乾燥物は触媒性能を示し、これを触媒として用いることができるが、触媒としての性能が向上するため、さらに後述する焼成や成形を行うことが好ましい。本発明の実施形態では、これら焼成後、成形後のものを含めて触媒と総称する。

[0038] <焼成工程>

前記工程 (i i i) で得られた乾燥物は、原料化合物等に由来する硝酸等の塩を含んでいる場合がある。そのため、このような塩を脱離させるために乾燥物を焼成し、焼成物を得ることが好ましい。

[0039] 焼成は、後述する成形工程を実施して成形物を得た後に行うこともできる

が、触媒強度の観点から、成形工程の前に焼成を行うことが好ましい。焼成は1回のみ行ってもよいし、後述する成形工程と合わせて複数回に分けて行ってもよい。まず塩を脱離する目的で乾燥物の1次焼成を行い、後述する成形工程を実施した後に、最終的な触媒活性点構造を形成するための2次焼成を行うことが好ましい。また1次焼成と2次焼成を行い、その後に成形工程を行ってもよい。

[0040] 焼成は、空気等の酸素含有ガス流通下、または窒素、炭酸ガス、ヘリウム、もしくはアルゴン等の不活性ガス流通下で行うことが好ましい。

焼成温度は、得られる触媒の選択率の観点から、200～700℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は600℃以下であることがより好ましい。

焼成時間は、目的とする触媒に応じて適宜選択されるが、得られる触媒の選択率の観点から、10分～10時間が好ましく、下限は1時間以上がより好ましく、上限は7時間以下がより好ましく、6時間以下がさらに好ましい。なお焼成時間とは、所定の焼成温度に達してから焼成を持続する時間を意味する。

[0041] 乾燥物の1次焼成を行い、後述する成形工程を実施した後に2次焼成を行う場合、1次焼成の焼成温度は200～600℃であることが好ましい。1次焼成の焼成温度の下限は250℃以上、上限は450℃以下であることがより好ましい。

1次焼成の焼成時間は0.5～5時間が好ましい。

[0042] 1次焼成は、例えば箱型焼成炉、トンネル炉型焼成炉等を用いて、乾燥物を固定した状態で焼成してもよく、ロータリーキルン等を用いて、乾燥物を流動させながら焼成してもよい。

[0043] 2次焼成の焼成温度は300～700℃であることが好ましい。2次焼成の焼成温度の下限は400℃以上、上限は600℃以下であることがより好ましい。

2次焼成の焼成時間は10分～10時間が好ましく、下限は1時間以上が

より好ましく、上限は7時間以下がより好ましく、6時間以下がさらに好ましい。

[0044] 2次焼成は、例えば箱型焼成炉、またはトンネル炉型焼成炉等の焼成炉を用いて、成形物または1次焼成物を固定した状態で焼成してもよく、ロータリーキルン等を用いて、成形物を流動させながら焼成してもよい。

[0045] <成形工程>

成形工程では、焼成前または焼成後の乾燥物を成形し、成形物を得る。成形方法は特段の制限はなく、打錠成形機、押出成形機、または転動造粒機等の一般粉体用成形機を用いることができる。

[0046] 成形の際には、焼成前または焼成後の乾燥物に従来公知の添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、ポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロース等の有機化合物、グラファイトおよびケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーおよび炭素繊維等の無機ファイバーが挙げられる。

[0047] 成形物の形状としては、例えば球状、円筒状、リング状、星形状、成形後に粉碎分級した顆粒状等の任意の形状等が挙げられる。

成形物の外径は、焼成後において0.01~2cmであることが好ましい。前記外径が0.01cm以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また、該外径が2cm以下であることにより、成形物の強度が維持できる。前記外径の下限は0.05cm以上がより好ましく、0.1cm以上がさらに好ましい。また前記外径の上限は1.5cm以下がより好ましく、1cm以下であることがさらに好ましい。

[0048] 成形物の外表面積は、焼成後において0.01~4cm²であることが好ましい。外表面積が0.01cm²以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また、外表面積が4cm²以下であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向

上する。外表面積の下限は 0.05 cm^2 以上であることがより好ましく、 0.1 cm^2 以上であることがさらに好ましい。また外表面積の上限は 3 cm^2 以下であることがより好ましく、 2 cm^2 以下であることがさらに好ましい。

[0049] 成形物の体積は、焼成後において $0.0002\sim 5\text{ cm}^3$ であることが好ましい。体積が 0.0002 cm^3 以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また体積が 5 cm^3 以下であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向上する。体積の下限は 0.002 cm^3 以上であることがより好ましく、 0.02 cm^3 以上であることがさらに好ましい。また体積の上限は 1 cm^3 以下であることがより好ましく、 0.5 cm^3 以下であることがさらに好ましい。

[0050] 成形物の質量は、焼成後において $0.002\sim 0.5\text{ g}$ ／個であることが好ましい。質量が 0.002 g ／個以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また質量が 0.5 g ／個以下であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向上する。質量の下限は 0.01 g ／個以上であることがより好ましく、 0.05 g ／個以上であることがさらに好ましい。また質量の上限は 0.3 g ／個以下であることがより好ましく、 0.2 g ／個以下であることがさらに好ましい。

[0051] 成形物の充填嵩密度は、焼成後において $0.2\sim 1\text{ g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。充填嵩密度が $0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また充填嵩密度が $1\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向上する。充填嵩密度の下限は $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $0.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。また充填嵩密度の上限は $0.9\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $0.8\text{ g}/$

cm^3 以下であることがさらに好ましい。

なお、成形物の充填嵩密度とは、JIS-K 7365に準拠する方法により、成形物を100mLメスシリンダーに充填した際の成形物の総質量から算出した値を意味するものとする。

[0052] 得られた成形物は、担体に担持させてもよい。担持を行う際に使用する担体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、またはシリコンカーバイト等の不活性物質が挙げられる。また成形物は、これらの不活性物質で希釈して用いることもできる。

[0053] $[\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明の別の実施形態に係る α, β -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸の製造方法は、上述した触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含み、この酸化により、対応する α, β -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸を製造する方法である。また、さらに別の実施形態に係る α, β -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸の製造方法は、上述の方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含み、この酸化により、対応する α, β -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸を製造する方法である。この方法によれば、高い選択率で α, β -不飽和アルデヒドおよび／または α, β -不飽和カルボン酸が得られる。

[0054] 炭化水素としては、具体的には、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBE等の原料有機化合物を用いることができる。なお、プロピレンに対応する α, β -不飽和アルデヒドはアクロレインであり、プロピレンに対応する α, β -不飽和カルボン酸はアクリル酸である。イソブチレンに対応する α, β -不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、イソブチレンに対応する α, β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。TBAに対応する α, β -不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、TBAに対応する α, β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。MTBEに対応する α, β -

不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、MTBEに対応する α 、 β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。

生成物の選択率向上の観点から、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび α 、 β -不飽和カルボン酸は、それぞれメタクロレインおよびメタクリル酸であることが好ましい。

[0055] 本発明の実施形態に係る α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法は、反応器内で、上述した触媒と、炭化水素および酸素を含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。

反応器としては、一般的に気相酸化に用いられているものを使用することができ、触媒が充填される反応管を備える管式反応器を使用することが好ましい。また工業的には、前記反応管を複数備える多管式反応器を用いることが好ましい。

[0056] 原料ガス中の炭化水素濃度は、特段の制限はないが、1～20容量%が好ましく、下限は3容量%以上、上限は10容量%以下がより好ましい。

原料ガスの酸素源としては、特段の制限はないが、空気を用いるのが工業的に有利である。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合したガスを用いることもできる。原料ガス中の酸素の割合は、特段の制限はないが、炭化水素に対して10～500容積%が好ましく、下限は50容積%以上、上限は300容積%以下がより好ましい。

原料ガスは、経済的な観点から窒素ガス、もしくは炭酸ガス等の不活性ガス、または水蒸気等で希釈して使用することが好ましい。

[0057] 原料ガスと触媒との接触時間は、特段の制限はないが、0.5～10秒が好ましく、下限は1秒以上、上限は5秒以下がより好ましい。

酸化反応中の圧力は、通常、大気圧から数気圧程度である。

酸化反応中の温度は、200～450℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は400℃以下がより好ましい。

[0058] [α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明の別の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法は、上述した方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化する工程を含み、この酸化により、対応する α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する方法である。生成物の選択率向上の観点から、 α 、 β －不飽和アルデヒドおよび α 、 β －不飽和カルボン酸は、それぞれメタクロレインおよびメタクリル酸であることが好ましい。

[0059] 本発明の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法は、反応器内で、 α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒と、 α 、 β －不飽和アルデヒドを含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。前記触媒としては、ヘテロポリ酸触媒を使用することが好ましい。反応器としては、上述の α 、 β －不飽和アルデヒドの製造方法と同様の反応器を用いることができる。

[0060] 原料ガス中の α 、 β －不飽和アルデヒド濃度は、特段の制限はないが、1～20容量%が好ましく、下限は3容量%以上、上限は10容量%以下がより好ましい。

原料ガスの酸素源としては、特段の制限はないが、空気を用いるのが工業的に有利である。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合したガスを用いることもできる。原料ガス中の酸素の割合は、特段の制限はないが、 α 、 β －不飽和アルデヒドに対して40～400容量%が好ましく、下限は50容量%以上、上限は300容量%以下がより好ましい。

原料ガスは、経済的な観点から窒素ガス、もしくは炭酸ガス等の不活性ガス、または水蒸気等で希釈して使用することが好ましい。

[0061] 原料ガスと α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒との接触時間は、特段の制限はないが、1.5～15秒が好ましい。

酸化反応中の圧力は、通常、大気圧から数気圧程度である。

酸化反応中の温度は200～400℃が好ましく、下限は250℃以上がより好ましい。

[0062] [α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法]

本発明の別の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、上述した方法により製造された α 、 β －不飽和カルボン酸をエステル化する工程を含み、このエステル化により、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルを製造する方法である。

[0063] α 、 β －不飽和カルボン酸と反応させるアルコールは特段の制限はなく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られる α 、 β －不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル等が挙げられる。

[0064] エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。

エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

[0065] 本発明のさらに別の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、上述した方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化エステル化する工程を含み、この酸化エステル化により、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルを製造する方法である。ただし、「酸化エステル化」とは、酸化してさらにエステル化することを意味する。

なお、 α 、 β －不飽和アルデヒドの酸化エステル化、すなわち、 α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化し、さらに酸化により生じた α 、 β －不飽和カルボン酸をエステル化する方法については、上述した〔 α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法〕および〔 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法〕に記載した方法を採用できる。

実施例

[0066] 以下、本発明の実施形態による触媒の製造例、およびそれを用いての反応例を、比較例と共に説明する。

[0067] （触媒の組成比）

各元素の組成は、触媒を塩酸に溶解した成分を ICP 発光分析法で分析することによって求めた。

[0068] (触媒の IR スペクトルの測定)

触媒の IR スペクトルは、N I C O L E T 6700 (Thermo electron 社製) を用いて透過法により測定した。DTGS 検出器を用い、測定範囲は波数 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、スキャン回数は 64 回、データ間隔は 0.482 cm^{-1} とした。測定サンプルとして、触媒 0.5 mg を K B r 粉末 100 mg と混合して希釈し、得られた希釈物 15 mg をプレス機で押し固めて $\phi = 5 \text{ mm}$ のディスク状に成形したものをを用いた。

[0069] (反応評価)

実施例および比較例中の触媒の反応評価は、イソブチレンの酸化によるメタクロレインおよびメタクリル酸の製造を例として行った。反応評価における分析はガスクロマトグラフィー (装置: 島津製作所製 GC-2014、カラム: J & W 社製 DB-FFAP、 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ 、膜厚 $0.25 \mu\text{m}$) にて行った。ガスクロマトグラフィーの結果から、生成したメタクロレインおよびメタクリル酸の選択率を次式により算出した。

メタクロレインおよびメタクリル酸の合計選択率 (%) = ((生成したメタクロレインのモル数 + 生成したメタクリル酸のモル数) / 反応したイソブチレンのモル数) $\times 100$

[0070] <実施例 1>

室温の純水 200 質量部に、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物 50.4 質量部、酸化ビスマス 3.3 質量部および三酸化アンチモン 3.5 質量部を混合し、加熱して 60°C とした後、硝酸セシウム 2.3 質量部を純水 20.7 質量部と混合した溶液を加え、A 液を得た。また、室温の純水 100 質量部に、硝酸鉄 (III) 九水和物 23.1 質量部および硝酸コバルト (II) 六水和物 55.4 質量部を混合して、B 液を調製した。次いで、A 液と B 液を混合して、C 液を調製した。

得られた C 液を循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザ

ーを用いて90分間分散処理を行った。続いて分散処理後のスラリーを95℃に加熱し、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら1時間保持し、D液を調製した。

得られたD液を130℃で蒸発乾固し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、空気雰囲気下300℃で1時間1次焼成した。次いで、1次焼成後の乾燥物を空気雰囲気下500℃で6時間2次焼成して、触媒を得た。前記触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に、IRスペクトルを図1に示す。

得られた触媒をステンレス製反応管内に充填し、イソブチレン5容積%、酸素12容積%、水蒸気10容積%、及び窒素73容積%から成る原料ガスを、0.18秒間の接触時間で反応管内の触媒を通過させ、温度330℃で反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0071] <実施例2>

酸化ビスマス5.0質量部、三酸化アンチモン2.4質量部、硝酸コバルト(Ⅰ)六水和物を62.3質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。前記触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{9.00}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に、IRスペクトルを図2に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0072] <実施例3>

酸化ビスマス5.0質量部、三酸化アンチモン2.4質量部、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を17.3質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{1.80}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。
得られた結果を表 1 に示す。

[0073] <実施例 4>

酸化ビスマス を 1.7 質量部、硝酸鉄 (Ⅲ) 九水和物を 17.3 質量部、硝酸コバルト (Ⅲ) 六水和物を 48.5 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.30}\text{Fe}_{1.80}\text{Co}_{7.00}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IR スペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。
得られた結果を表 1 に示す。

[0074] <実施例 5>

酸化ビスマス を 1.7 質量部、三酸化アンチモンを 4.5 質量部、硝酸鉄 (Ⅲ) 九水和物を 28.8 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.30}\text{Fe}_{3.00}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{1.30}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IR スペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。
得られた結果を表 1 に示す。

[0075] <実施例 6>

三酸化アンチモンを 4.5 質量部、硝酸鉄 (Ⅲ) 九水和物を 28.8 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{3.00}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{1.30}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IR スペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。
得られた結果を表 1 に示す。

[0076] <実施例 7>

酸化ビスマスを5.0質量部、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を17.3質量部、硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物を62.3質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{1.80}\text{Co}_{9.00}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0077] <実施例8>

酸化ビスマスを5.0質量部、三酸化アンチモンを2.4質量部、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を17.3質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{1.80}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法によりIRスペクトルの測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[0078] <比較例1>

酸化ビスマスを5.0質量部、三酸化アンチモンを4.5質量部、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を28.8質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{3.00}\text{Co}_{8.00}\text{Sb}_{1.30}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法によりIRスペクトルの測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[0079] <比較例2>

三酸化アンチモンを4.5質量部、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を28.8質量部、硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物を48.5質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は

、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{3.00}\text{Co}_{7.00}\text{Sb}_{1.30}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法によりIRスペクトルの測定と反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0080] <比較例3>

酸化ビスマス5.0質量部、硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物を48.5質量部とした以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{7.00}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、前記触媒について、IRスペクトルを測定した。得られた A_2/A_1 の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法によりIRスペクトルの測定を行った。得られた結果を表1に示す。

[0081] [表1]

	触媒の組成						A2/A1	メタクロレイン および メタクリル酸 合計選択率 [%]
	b	c	d	e	f	(c+d)/ (b+e)		
実施例1	0.60	2.40	8.00	1.00	0.50	6.50	0.57	93.3
実施例2	0.90	2.40	9.00	0.70	0.50	7.13	0.25	94.3
実施例3	0.90	1.80	8.00	0.70	0.50	6.13	0.48	93.6
実施例4	0.30	1.80	7.00	1.00	0.50	6.77	0.45	94.3
実施例5	0.30	3.00	8.00	1.30	0.50	6.88	0.58	93.5
実施例6	0.60	3.00	8.00	1.30	0.50	5.79	0.43	93.6
実施例7	0.90	1.80	9.00	1.00	0.50	5.68	0.34	93.5
実施例8	0.90	1.80	8.00	0.70	0.50	6.13	0.63	93.8
比較例1	0.90	3.00	8.00	1.30	0.50	5.00	0.94	89.8
比較例2	0.60	3.00	7.00	1.30	0.50	5.26	0.85	90.5
比較例3	0.90	2.40	7.00	1.00	0.50	4.95	1.01	89.9

[0082] 表1に示されるように、IRスペクトルの吸光度が規定の条件を満たす触媒を用いた実施例1～8は、条件を満たさない比較例1～3に比べ、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計選択率が良好であった。

なお、本実施例で得られたメタクロレインを酸化することでメタクリル酸が得られ、メタクリル酸をエステル化することでメタクリル酸エステルを得ることができる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、 α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒であって、
- モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、
- 前記触媒の赤外吸収スペクトルにおいて、波数 $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最小吸光度をバックグラウンドとしてベースライン処理を行い、波数 $935\sim950\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度を $A1$ 、波数 $830\sim880\text{ cm}^{-1}$ の範囲における最大吸光度を $A2$ としたとき、 $A2/A1$ が 0.85 未満である、触媒。
- [請求項2] 前記 $A2/A1$ が $0.10\sim0.70$ である、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 下記式(1)で表される組成を有する、請求項1に記載の触媒。
- $$\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Fe}_c\text{Co}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Si}_g\text{O}_h \cdots (1)$$
- (式(1)中、 Mo 、 Bi 、 Fe 、 Co 、 Si および O は、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示し、 X はニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リンおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 Y はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、各元素の原子比率を表し、 $a=12$ 、 $b=0.01\sim3.00$ 、 $c=0\sim5.00$ 、 $d=1.00\sim12.00$ 、 $e=0\sim8.00$ 、 $f=0.001\sim2.00$ 、 $g=0\sim20.00$ であり、 h は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)
- [請求項4] 前記式(1)において $(c+d)/(b+e)=5.00$ 以上である、請求項3に記載の触媒。
- [請求項5] 前記式(1)において $(c+d)/(b+e)=5.40\sim10.$

00である、請求項4に記載の触媒。

[請求項6] 前記式(1)においてX元素がアンチモンである、請求項3に記載の触媒。

[請求項7] 前記 α , β -不飽和アルデヒドがメタクロレインであり、 α , β -不飽和カルボン酸がメタクリル酸である、請求項1に記載の触媒。

[請求項8] 請求項1に記載の触媒を製造する方法であって、下記工程(i)～(iii)を含む、触媒の製造方法。

(i) モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー(A液)と、コバルトを含む溶液またはスラリー(B液)とを混合して、スラリー(C液)を調製する工程。

(ii) 前記C液を分散処理してスラリー(D液)を調製する工程。

(iii) 前記D液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

[請求項9] 前記工程(ii)において、前記C液の分散処理の際に前記C液を5分～10時間循環させる、請求項8に記載の触媒の製造方法。

[請求項10] 前記工程(ii)において、循環ポンプを使用してC液を循環させる、請求項9に記載の触媒の製造方法。

[請求項11] 前記工程(ii)において、分散処理の後、60℃以上で20分以上攪拌しながら保持して前記D液を調製する、請求項8に記載の触媒の製造方法。

[請求項12] 請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項13] 請求項8～11のいずれか一項に記載の製造方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α , β -不飽和アルデヒドおよび／または α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項14] 請求項12に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法

。

[請求項15] 請求項 1 3 に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法

。

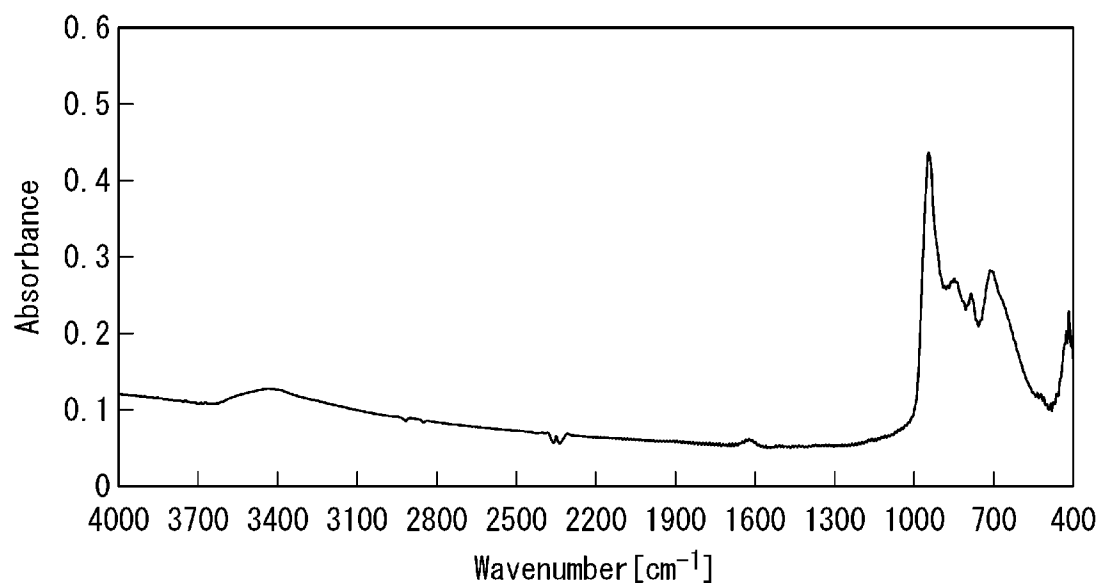
[請求項16] 請求項 1 4 に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和カルボン酸をエステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[請求項17] 請求項 1 5 に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和カルボン酸をエステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

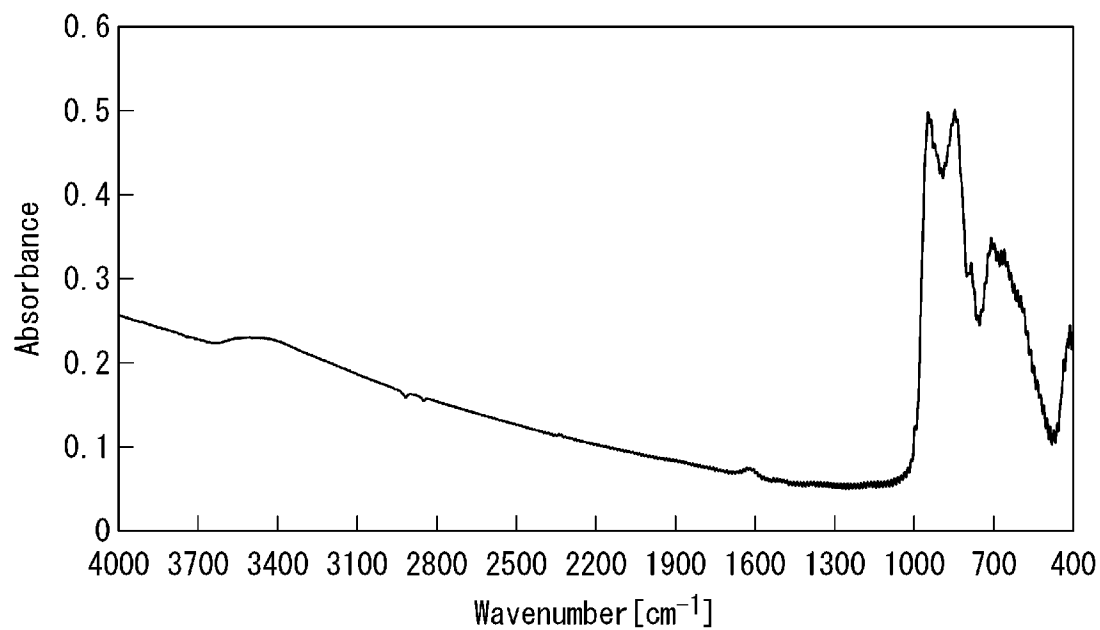
[請求項18] 請求項 1 2 に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化エステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[請求項19] 請求項 1 3 に記載の製造方法により製造された α , β -不飽和アルデヒドを酸化エステル化する工程を含む、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 23/887</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/04</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 45/35</i> (2006.01)i; <i>C07C 47/22</i> (2006.01)i; <i>C07C 51/235</i> (2006.01)i; <i>C07C 57/055</i> (2006.01)i FI: B01J23/887 Z; B01J37/04 102; C07B61/00 300; C07C45/35; C07C47/22 A; C07C51/235; C07C57/055 B 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) B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/235; C07C57/055 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-523809 A (BASF SE) 18 September 2014 (2014-09-18) claims, paragraphs [0001]-[0016], [0124], [0267]-[0290], fig. 4	1-7, 12, 14, 16, 18
A	JP 2018-153773 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-19
A	JP 2014-094353 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 22 May 2014 (2014-05-22) entire text, all drawings	1-19
P, X	WO 2023/145605 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 03 August 2023 (2023-08-03) examples, claims, paragraphs [0005]-[0008], [0020]-[0052]	1-19
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 09 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/010214

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-523809	A	18 September 2014	US 2013/0023699 A1 claims, paragraphs [0001]- [0036], [0143], [0343]-[0380], fig. 4 WO 2013/007736 A1 EP 2731715 A1 DE 102011084040 A1 TW 201311567 A CN 103796752 A KR 10-2014-0057541 A RU 2014104672 A ZA 201400975 B CN 109225246 A BR 112014000343 A	
JP	2018-153773	A	04 October 2018	(Family: none)	
JP	2014-094353	A	22 May 2014	(Family: none)	
WO	2023/145605	A1	03 August 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 23/887(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 45/35(2006.01)i; C07C 47/22(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/055(2006.01)i
FI: B01J23/887 Z; B01J37/04 102; C07B61/00 300; C07C45/35; C07C47/22 A; C07C51/235; C07C57/055 B

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（IPC））

B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/235; C07C57/055

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 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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）

CAlplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2014-523809 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）18.09.2014 (2014 - 09 - 18) 特許請求の範囲，段落0001-0016, 0124, 0267-0290, 図4	1-7, 12, 14, 16, 18
A	JP 2018-153773 A（三菱ケミカル株式会社）04.10.2018（2018 - 10 - 04） 全文	1-19
A	JP 2014-094353 A（旭化成ケミカルズ株式会社）22.05.2014（2014 - 05 - 22） 全文，全図	1-19
P, X	WO 2023/145605 A1（三菱ケミカル株式会社）03.08.2023（2023 - 08 - 03） 実施例，請求の範囲，段落0005-0008, 0020-0052	1-19

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 09.05.2024

国際調査報告の発送日 28.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

佐藤 慶明 4Q 1189

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010214

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-523809	A	18.09.2014	US 2013/0023699 A1 請求の範囲, 段落 0001-0036, 0143, 0343-0380, 図4 WO 2013/007736 A1 EP 2731715 A1 DE 102011084040 A1 TW 201311567 A CN 103796752 A KR 10-2014-0057541 A RU 2014104672 A ZA 201400975 B CN 109225246 A BR 112014000343 A	
JP	2018-153773	A	04.10.2018	(ファミリーなし)	
JP	2014-094353	A	22.05.2014	(ファミリーなし)	
WO	2023/145605	A1	03.08.2023	(ファミリーなし)	