(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6月27日(27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/135497 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/51 (2024.01) *C07C 45/35* (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 47/22* (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/044647

(22) 国際出願日： 2023年12月13日(13.12.2023)

(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 2022-202843 2022年12月20日(20.12.2022) JP

(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: 保田 将吾(**YASUDA Shogo**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 香川 主(**KAGAWA Tsukasa**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP). 奥村 成喜(**OKUMURA Shigeki**); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡２３００ 日本化薬株式会社内 Yamaguchi (JP).

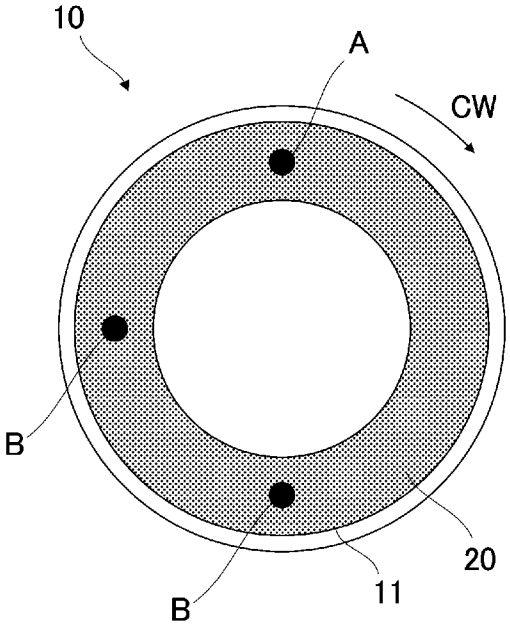
(74) 代理人: 弁理士法人信栄事務所(**SHIN-EI, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング８階 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** CATALYST, AND COMPOUND PRODUCTION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称： 触媒及びそれを用いた化合物の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention pertains to a catalyst in which the value of a spheroidicity parameter SPHT3 determined by a particle shape measurement using a dynamic image analysis method is 0.9822 or more. Here, the spheroidicity parameter SPHT3 is a value obtained from formula (I). (I): $SPHT3=4\pi A/P^2$ In formula (I), A represents the area of particles imaged by the dynamic image analysis method, and P represents the outer circumference length of the particles.

WO 2024/135497 A1

[続葉有]

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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:本発明は、動的画像解析法による粒子形状測定によって得られる球形度パラメータＳＰＨＴ３の値が０．９８２２以上である触媒に関する。ただし前記球形度パラメータＳＰＨＴ３は下記式（Ｉ）により得られる値である:ＳＰＨＴ３＝４πＡ÷Ｐ^2・・・（Ｉ）上記式（Ｉ）において、Ａは動的画像解析法で撮影された粒子の面積であり、Ｐは前記粒子の外周長さである。

明　細　書

発明の名称 ： 触媒及びそれを用いた化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本願発明は、高選択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、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いる。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、その選択率を向上する手段として多くの報告がなされている。

[0003] 特にアクリル酸について言えば、吸水性樹脂、接着剤等の原料としてその重要性がますます高まっている。そのため、近年ではアクロレインを原料とし気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造するための触媒の性能向上が求められている。そこで、各社はアクリル酸を高収率かつ長期安定的に製造することができる触媒に関して様々な改良を行っており、例えば、以下のような提案がされている。

[0004] 特許文献１～３では、触媒活性成分のＸ線回折ピークに着目した、触媒組成等の改良について開示されている。これらの触媒は、高活性、高収率を実現する触媒として提案がなされている。また特許文献４、５では機械的強度向上を目的とした改良指針が示されており、充填時の粉化防止を通して、触媒性能向上が図られている。特許文献６においては触媒の粒径の標準偏差を特定の範囲にすることにより、触媒反応の長期的な安定性の向上が図られている。特許文献７には転動造粒機を用いて成型する際の相対遠心加速度を制御することによって高い触媒性能と機械的強度を兼ね備えた触媒を作製する

ことが提案されている。

[0005] しかし、特に不飽和カルボン酸製造においては、選択率の向上が重要な課題である。選択率の向上は単に収率の向上に寄与するのみでなく、例えば副生成物による反応阻害や反応暴走を防止でき、長期にわたって安定した運転を実現する上でも重要である。また、カーボンニュートラルの観点からも副生成物を少なくし、高い割合で目的生成物を得られ方が良く、選択率を向上させる技術は重要といえる。

上記特許文献１～７も含め、十分な選択率を実現する技術は、今のところ存在しない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平８－２９９７９７号公報

特許文献2：日本国特開２００３－２５１１８４号公報

特許文献3：日本国特開２０１５－１２０１３３号公報

特許文献4：日本国特開２００１－７９４０８号公報

特許文献5：国際公開第２０１２／０７３５８４号

特許文献6：日本国特開２００９－２１４１０５号公報

特許文献7：日本国特開２０１５－９６４９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記の状況に鑑み、本願発明はプロピレン、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における選択率を向上することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本願の発明者らは、これら上記の現状と課題に対して鋭意検討の結果、特定の触媒形状パラメータが、選択率向上に寄与することを見出し、本願発明

をなしたものである。

[0009] 即ち、本発明は、以下１）～９）に関する。

１）

動的画像解析法による粒子形状測定によって得られる球形度パラメータＳＰＨＴ３の値が０．９８２２以上である触媒。

ただし前記球形度パラメータＳＰＨＴ３は下記式（Ｉ）により得られる値である：

$$SPHT3 = 4\pi A \div P^2 \quad \cdots (I)$$

上記式（Ｉ）において、Ａは動的画像解析法で撮影された粒子の面積であり、Ｐは前記粒子の外周長さである。

２）

触媒活性成分が下記式（１）で表される上記１）に記載の触媒。

$$(Mo)_{12}(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h \quad (1)$$

（式（１）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、Ｘ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、Ｙ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、Ｚ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ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは各元素の原子比を示し、モリブデン原子１２に対して、ａは０＜ａ≦１０．０、ｂは０≦ｂ≦１０．０、ｃは０＜ｃ≦６．０、ｄは０≦ｄ≦１０．０、ｅは０≦ｅ≦０．５０、ｆは０≦ｆ≦１．０、ｇは０≦ｇ＜６．０を表す。また、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数である。）

３）

前記式（１）において、１．０≦ａ≦５．０、０．５０≦ｂ≦３．０、０

．５０≦ｃ≦３．０、０＜ｄ≦２．０である上記２）に記載の触媒。

４）

触媒活性成分が下記式（２）で表される上記１）に記載の触媒。

$Mo_{12}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（２）

（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、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、０＜ｂ１≦７．０、０≦ｃ１≦１０．０、０＜ｄ１≦１０．０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０．０、０＜ｅ１≦５．０、０≦ｆ１≦２．０、０≦ｇ１≦３．０、０≦ｈ１≦５．０を満たし、ｉ１は各元素の酸化状態によって決まる値である。）

５）

前記式（２）において、０．５０≦ｂ１≦１．７、１．０≦ｃ１≦３．３、５．０≦ｄ１≦６．８、１．０≦ｅ１≦３．０である上記４）に記載の触媒。

６）

不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、上記１）～５）のいずれか一項に記載の触媒。

７）

前記不活性担体がシリカ、アルミナまたはその組み合わせである上記６）に記載の触媒。

８）

不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸、又は共役ジエン化合物製造用である上記１）～７）のいずれか一項に記載の触媒。

９）

上記１）～８）のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸、又は共役ジエン化合物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、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において、選択率を高く維持できるものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、実施例１におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

[図2]図２は、実施例２におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

[図3]図３は、実施例３におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

[図4]図４は、比較例１におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

[図5]図５は、比較例２におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

[図6]図６は、実施例４におけるバインダーの添加方法を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] ［動的画像解析法による粒子形状］

本発明の触媒は、動的画像解析法による粒子形状測定によって得られるＳＰＨＴ３（球形度）の値が０．９８２２以上である。

動的画像解析法とは、流体（溶媒等）に分散させた粒子を連続撮影し、計測・二値化・解析を行うことで、粒度分布や形状分布（アスペクト比、球形度等）を求める方法である。動的画像解析法を実施するための実用化されている装置としては、例えばＣＡＭＳＩＺＥＲ　Ｘ２（マイクロトラック・ベル社製）等を挙げることができる。

本明細書では球形度と球形度パラメータ（ＳＰＨＴ３）は同義とする。

球形度ＳＰＨＴ３は連続撮像した粒子画像から解析される、各粒子につい

て撮影された画像の外周長さＰと各粒子の面積Ａを下記式（Ｉ）にあてはめ計算することができる。完全な球体ならＳＰＨＴ３が１となり、他のすべての形状の粒子はＳＰＨＴ３が１未満０より大きい値となる。

$$SPHT3 = 4\pi A \div P^2 \quad \cdots (I)$$

なお、本発明において触媒のＳＰＨＴ３の値がある範囲内であるというときは、１００個～２００個程度の当該触媒の粒子について測定したＳＰＨＴ３の平均値が当該範囲内であることを意味する。上記ＳＰＨＴ３の下限として、さらに好ましくは、順に０．９８３０、０．９８３５、０．９８４０、０．９８４５、０．９８５０、０．９８５５、０．９８６０、０．９８６５であり、特に好ましくは０．９８７０である。また上限としては１．０００であって良いが、さらに好ましくは、順に０．９９５０、０．９９００、０．９８９０であり、特に好ましくは０．９８８０である。従って、ＳＰＨＴ３の範囲としては、０．９８３０以上１．０００以下が好ましく、０．９８３５以上１．０００以下がより好ましく、０．９８４０以上１．０００以下がより好ましく、０．９８４５以上１．０００以下がより好ましく、０．９８５０以上１．０００以下がより好ましく、０．９８５５以上０．９９５０以下がより好ましく、０．９８６０以上０．９９００以下がより好ましく、０．０．９８６５以上０．９８９０以下がより好ましく、最も好ましくは、０．９８７０以上０．９８８０以下である。

[0013] 本発明の発明者らは、触媒の形状が完全な球形状に近づく（すなわち、ＳＰＨＴ３が大きい値になる）ほど高い選択率を示すものであることを見出した。これは触媒が充填された反応管にガスを流し触媒反応を行った際、触媒の形状が完全な球形状に近いほどガスの流れが整い触媒層内で滞留することなく流れることで触媒との接触時間が減り、結果として選択率の向上がみられたものと考えている。別の要因として、触媒の形状が完全な球形状に近づくということは、球状触媒の細孔分布および／または活性成分の厚みが均一であり、局所的な反応熱の蓄熱がなく反応が進行するものとも考えられる。

[0014] ［Ｓｙｍｍ３（対称性）］

本発明におけるＳｙｍｍ３とは動的画像解析法にて連続撮像した画像から解析される、幾何学的対称性を示すパラメータであり、その算出方法は次の通りである。

まず、各粒子について撮影された画像の重心を通り、粒子の外周と交差する直線を任意の方向に引く。重心から粒子の外周までの距離をｒ１、ｒ２とする。当該直線の方向を変化させたとき、ｒ１／ｒ２として最も小さいものをｍｉｎ（ｒ１／ｒ２）とし、下記式（ＩＩ）にあてはめて計算したものをＳｙｍｍ３（対称性）と定義する。　本発明の触媒は、Ｓｙｍｍ３（対称性）が０．９７５０以上０．９８６５以下である場合が選択率の点で、さらに好ましい。Ｓｙｍｍ３の下限として、さらに好ましくは、順に０．９７６０、０．９７７０、０．９７８０、０．９７９０、０．９８００、０．９８１０、０．９８２０であり、特に好ましくは０．９８２５である。また上限として、さらに好ましくは、順に０．９８６１、０．９８５５、０．９８４５であり、特に好ましくは０．９８３５である。従って、Ｓｙｍｍ３の範囲としては、０．９７６０以上０．９８６５以下がより好ましく、０．９７７０以上０．９８６５以下がより好ましく、０．９７８０以上０．９８６５０以下がより好ましく、０．９７９０以上０．９８６５以下がより好ましく、０．９８００以上０．９８６１以下がより好ましく、０．９８１０以上０．９８５５以下がより好ましく、０．９８２０以上０．９８４５以下がより好ましく、最も好ましくは、０．９８２５以上０．９８３５以下である。

Ｓｙｍｍ３＝｛１＋ｍｉｎ（ｒ１／ｒ２）｝／２　・・・（ＩＩ）

[0015] ［アスペクト比］

本発明におけるアスペクト比ｂ／ｌ３は、動的画像解析法にて連続撮像した各粒子の形状を示すパラメータであり、その算出方法は次の通りである。撮影された粒子の外周上の任意の点をＰとしたとき、点Ｐから該粒子の内部を通り点Ｐとは異なる外周上の点Ｑと交わるように直線を引き、点Ｑを外周に沿って移動させたときの長さの最大値をコード径$Ｘ_{c}$とする。点Ｐを外周に沿って移動させたとき計測されるコード径$Ｘ_{c}$の最小値を最小コード径$Ｘ_{cmin}$

とする。次に、各粒子をはさむ平行な２つの接線を引いたとき、その接線間の距離をフェレー径X_{Fe}とする。接線の方向を変化させたときのフェレー径X_{Fe}の最大値を最大フェレー径X_{FeMAX}とする。アスペクト比ｂ／ｌ３は下記式（ＩＩＩ）にて計算される。　本発明の触媒は、アスペクト比ｂ／ｌ３が０．９２７５以上０．９５８０以下である場合が選択率の点で、さらに好ましい。アスペクト比の下限として、さらに好ましくは、順に０．９２８０、０．９３００、０、９３５０、０．９４００、０．９４１０、０．９４２０、０．９４３０であり、特に好ましくは０．９４４０である。また上限として、さらに好ましくは、順に０．９５４２、０．９５４０、０．９５３０、０．９５２５、０．９５２０、０．９５００、０．９４７５であり、特に好ましくは０．９４５０である。従って、アスペクト比の範囲としては、０．９２８０以上０．９５４２以下がより好ましく、０．９３００以上０．９５４０以下がより好ましく、０．９３５０以上０．９５３０以下がより好ましく、０．９４００以上０．９５２５以下がより好ましく、０．９４１０以上０．９５２０以下がより好ましく、０．９４２０以上０．９５００以下がより好ましく、０．９４３０以上０．９４７５以下がより好ましく、最も好ましくは、０．９４４０以上０．９４５０以下である。

$$b/l3 = X_{cmin}/X_{FeMAX} \quad \cdots (III)$$

[0016] [不飽和カルボン酸製造用触媒の触媒組成]

本発明の触媒を不飽和カルボン酸製造用触媒として用いる場合、触媒活性成分が以下式（１）で表される組成を有することが好ましい。

$$(Mo)_{12}(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h \quad (1)$$

（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、Ｘ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、Ｙ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、Ｚはビスマス、テルル、銀、セ

レン、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、サマリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、チタン、タンタル、鉛、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、ランタン、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ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは各元素の原子比を示し、モリブデン原子１２に対して、ａは０＜ａ≦１０．０、ｂは０≦ｂ≦１０．０、ｃは０＜ｃ≦６．０、ｄは０≦ｄ≦１０．０、ｅは０≦ｅ≦０．５０、ｆは０≦ｆ≦１．０、ｇは０≦ｇ＜６．０を表す。また、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数である。）

[0017] 上記式（１）において、ａ～ｇの好ましい範囲は以下の通りである。

ａの下限は望ましい順に、０．２０、０．５０、０．８０、１．０、１．５、２．０、２．２、２．５であり、最も望ましくは２．８であり、ａの上限は望ましい順に、９．０、８．０、７．０、６．０、５．０、４．５、４．０、３．５であり、最も望ましくは３．２である。すなわちａの範囲としては、０．２０≦ａ≦９．０が好ましく、０．５０≦ａ≦８．０がより好ましく、０．８０≦ａ≦７．０がより好ましく、１．０≦ａ≦６．０がより好ましく、１．５≦ａ≦５．０がより好ましく、２．０≦ａ≦４．５がより好ましく、２．２≦ａ≦４．０がより好ましく、２．５≦ａ≦３．５がより好ましく、最も好ましくは、２．８≦ａ≦３．２である。

ｂの下限は望ましい順に、０．１０、０．２０、０．３０、０．４０、０．５０、０．６０、０．７０、０．８０、０．９０であり、最も望ましくは１．０であり、ｂの上限は望ましい順に、９．０、８．０、７．０、６．０、５．０、４．０、３．０、２．５、２．０、１．５であり、最も望ましくは１．４である。すなわちｂの範囲としては、０．１０≦ｂ≦９．０が好ましく、０．１０≦ｂ≦８．０がより好ましく、０．２０≦ｂ≦７．０がより好ましく、０．３０≦ｂ≦６．０がより好ましく、０．４０≦ｂ≦５．０がより好ましく、０．５０≦ｂ≦４．０がより好ましく、０．６０≦ｂ≦３．０がより好ましく、０．７０≦ｂ≦２．５がより好ましく、０．８０≦ｂ≦

２．０がより好ましく、０．９０≦ｂ≦１．５がより好ましく、最も好ましくは、１．０≦ｂ≦１．４である。

ｃの下限は望ましい順に、０．１０、０．２０、０．３０、０．４０、０．５０、０．６０、０．７０、０．８０、０．９０であり、最も望ましくは１．０であり、ｃの上限は望ましい順に、５．０、４．０、３．０、２．５、２．０、１．５であり、最も望ましくは１．４である。すなわちｃの範囲としては、０．１０≦ｃ≦５．０が好ましく、０．２０≦ｃ≦５．０がより好ましく、０．３０≦ｃ≦５．０がより好ましく、０．４０≦ｃ≦５．０がより好ましく、０．５０≦ｃ≦４．０がより好ましく、０．６０≦ｃ≦３．０がより好ましく、０．７０≦ｃ≦２．５がより好ましく、０．８０≦ｃ≦２．０がより好ましく、０．９０≦ｃ≦１．５がより好ましく、最も好ましくは、１．０≦ｃ≦１．４である。

ｄの下限は望ましい順に、０．１１、０．１５、０．１８、０．２０、０．２５、０．３０、０．３５であり、最も望ましくは０．４０であり、ｄの上限は望ましい順に、９．０、８．０、７．０、６．０、５．０、４．０、３．０、２．５、２．０、１．５、１．０であり、最も望ましくは０．７０である。すなわちｄの範囲としては、０．１１≦ｄ≦９．０が好ましく、０．１１≦ｄ≦８．０がより好ましく、０．１１≦ｄ≦７．０がより好ましく、０．１１≦ｄ≦６．０がより好ましく、０．１１≦ｄ≦５．０がより好ましく、０．１５≦ｄ≦４．０がより好ましく、０．１８≦ｄ≦３．０がより好ましく、０．２０≦ｄ≦２．５がより好ましく、０．２５≦ｄ≦２．０がより好ましく、０．３０≦ｄ≦１．５がより好ましく、０．３５≦ｄ≦１．０がより好ましく、最も好ましくは、０．４０≦ｄ≦０．７０である。

ｅの上限は望ましい順に、０．４０、０．３０、０．２０、０．１０である。すなわちｅの最も好ましい範囲は、０≦ｅ≦０．１０である。

ｆの上限は望ましい順に、０．８０、０．５０、０．２０、０．１５であり、最も望ましくは０．１０である。すなわちｆの最も好ましい範囲は、０≦ｇ１≦０．１０である。

ｇの上限は望ましい順に、５．０、４．０、３．０、２．０、１．０、０．０５０、０．０２５、０．０１５である。すなわちｇの最も好ましい範囲は、０≦ｇ≦０．０１５である。

[0018] ［担持について］

触媒活性成分の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、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る。不活性担体の粒径、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、成型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、一般的には下記式より担持率として算出される。なお、成型助剤、強度向上剤等の添加剤が本焼成後も触媒中に残存することが明らかな場合には、総量（分母）に算入する。担持率（質量％）＝（成型に使用した予備焼成粉体の質量）／｛（成型に使用した予備焼成粉体の質量）＋（成型に使用した担体の質量）｝×１００

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。すなわち担持率は２０質量％以上８０質量％以下が好ましく、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、予備焼成粉末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末は成型機に交互に供給しても、同時に供給してもよい。

[0019] 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℃、特に好ましくは３５０～３９０℃、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。

[0020] 本発明の触媒を、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和アルデヒドを原料にして対応する不飽和カルボン酸を製造する反応、特にアクロレイ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、および差圧の低下を実現することができ、公知の方法と比較して非常に有効である。また、発熱を伴う部分酸化反応のプロセスにおいても、ホットスポット温度の低減などによる安定性の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を及ぼす副生成物、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る。

[0021] 本発明の不飽和カルボン酸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不飽和アルデヒドが常温で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２４０～４５０℃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。

[0022] ［無機繊維について］

本発明の触媒は、機械強度向上等の目的のために無機繊維を含有する場合が好ましい。無機繊維はその材質は特に限定されず、例えば、ガラス繊維（ガラスファイバー）、セラミック繊維、金属繊維、鉱物繊維、炭素繊維、各種ウィスカなどが使用可能である。このうち、シラン系の化学品によって処理されたガラス繊維が特に好ましい。

またその繊維長も、本発明の効果を阻害しない限り特に制限はないが、平均繊維長として１～１０００μｍ程度、より好ましくは１０～５００μｍ程度が好ましい。

さらにこの無機繊維は２種以上を併用することも可能であり、材質の異なる２種以上でも、同一の材質で平均繊維長の異なる２種であっても良い。

[0023] ［不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法等］

本発明の不飽和カルボン酸製造用触媒を得る具体的工程について以下に例を示す。

工程ａ）調合

一般に触媒を構成する各元素の原料は、モリブデン成分原料としてはモリブデン酸アンモニウムを使用した場合に高性能触媒が得られる。

タングステン、バナジウム、アンチモン、銅及びその他の元素の原料としては通常は酸化物あるいは強熱することにより酸化物になり得るアンモニウム塩、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。例えば、バナジウム成分原料とモリブデン成分原料及びアンチモン成分原料を所望の比率で、２０～９５℃の条件下にて別途調合されたタングステン成分原料およびＺ成分原料水溶液もしくはスラリーと混合し、２０～９０℃の条件下にて１時間程度加熱撹拌した後、銅成分原料を溶解した水溶液と、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水溶液またはスラリーを得る。以降、このようにして得た水溶液またはスラリーをまとめて調合液（Ａ）と称する。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無く、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。また、調合液（Ａ）を調合する際に各成分原料を溶解する水の量や、溶解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水溶液中の酸濃度が例えば５質量％～９９質量％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。よって得られる調合液（Ａ）の形態としては水溶液またはスラリーであることが、優れた触媒が得られる点で好ましい。

[0024] 工程ｂ）乾燥

次いで上記で得られた調合液（Ａ）を乾燥し、乾燥粉体とする。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、スラリー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スラリーの濃度、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２０～７００μｍとなるよう乾燥することが好ましい。こうして乾燥粉体（Ｂ）を得る。

[0025] 工程ｃ）予備焼成

得られた乾燥粉体（Ｂ）は空気流通下で２００℃から５００℃で、好ましくは３００℃から４００℃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時間から１２時間が好ましい。

こうして予備焼成体（Ｃ）を得る。

[0026] 工程ｄ）粉砕

得られた予備焼成体（Ｃ）は予備焼成により乾燥粉体（Ｂ）が凝集した固形物(Ｄ)として得られる。次の成型工程で必要となる予備焼成粉体（Ｅ）を得るため、固形物（Ｄ）を粉砕する。粉砕方法は、特に制限はないが、例えば、ローラーミル、ジェットミル、ハンマーミル、回転ミル、振動ミル等が挙げられる。この際得られる予備焼成粉体（Ｅ）の平均粒子径（予焼メジアン径）が１０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以上８０μｍ以下がより好ましく、３０μｍ以上５０μｍ以下であることが更に好ましく、３５μｍ以上４５μｍ以下であることが特に好ましい。

なお、本願明細書においては、粉砕後の予備焼成粉体（Ｅ）を触媒前駆体として記載するが、予備焼成体（Ｃ）の段階において、凝集がなく、粉砕工程を経なくても使用可能である場合には、予備焼成体（Ｃ）を触媒前駆体として用いてもよい。

[0027] 工程ｅ）成型

成型方法に特に制限はないが予備焼成粉体（Ｅ）を球状に成型する場合が好ましい。成型機で予備焼成粉体（Ｅ）を球形に成型しても良いが、予備焼成粉体（Ｅ）（必要により成型助剤、強度向上剤を含む）を不活性なセラミック等の担体に担持させる方法が好ましい。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（Ｅ）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により激しく撹拌させ、ここに予備焼成粉体（Ｅ）並びに必要により、成型助剤および／または強度向上剤、細孔形成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。尚、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。用い

う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、高性能触媒が得られ、具体的にはグリセリンの濃度５質量％以上の水溶液を使用した場合に特に高性能触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体（Ｅ）１００質量部に対して通常２～８０質量部である。不活性担体は、通常２～８ｍｍ程度のものを使用し、これに予備焼成粉体（Ｅ）を担持させる。担持率は触媒使用条件、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、通常２０質量％から８０質量％である。ここで担持率は、成型に使用した成型助剤や強度向上剤等がある場合、以下の式（４）のように表記される。こうして成型体（Ｆ）を得る。

また、本発明者らによって見出されたことであるが、本件発明は機械的強度の維持が難しい。そこで担持成型時に不活性な無機繊維を強度向上剤として添加することが好ましく、ガラスファイバーを用いることが特に好ましい。強度向上剤として繊維を用いる場合には、これら繊維の使用量は、触媒活性成分固体１００質量部に対して通常１～３０質量部であり、好ましくは２～１０質量部、より好ましくは３～５質量部である。

なお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る。不活性担体の粒径、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が選択されるべきである。

[0028] ［式（４）］

担持率（質量％）

＝１００×〔成型に使用した予備焼成粉体（Ｅ）の質量／（成型に使用した

予備焼成粉体（Ｅ）の質量＋成型に使用した不活性担体の質量）〕

なお、使用する成型助剤、強度向上剤等の添加剤が本焼成後も触媒中に残存することが明らかな場合には、総量（分母）に算入する。

[0029] 工程ｆ）本焼成

成型体（Ｆ）は１００～４５０℃の温度で１～１２時間程度焼成することで触媒活性、有効収率が向上する傾向にある。焼成温度は２７０℃以上４２０℃以下が好ましく、３５０℃以上４００℃以下がより好ましい。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、還元雰囲気にするための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。こうして触媒（Ｇ）を得る。

[0030] ［ＳＰＨＴ３の調整方法］

上記ＳＰＨＴ３の値は、上記ａ）工程における使用原料、ｂ）工程における噴霧乾燥条件、ｃ）工程における焼成温度と時間、ｄ）工程における粉砕方法と粉砕後のメジアン径、ｅ）工程における相対遠心加速度、担持率、バインダーの種類、バインダーの添加位置等を変更することで調整することができるが、単独の条件変更では大きく変化させることが難しく、２以上の条件を最適化することで実現できる。以下幾つか例示する。

[0031] ＜ｃ）工程における焼成温度と時間＞

焼成温度は上記の通り２００℃～５００℃が好ましいが、高くするとＳＰＨＴ３は高くなる傾向にある。従って、ＳＰＨＴ３の調整上、好ましくは３８０℃以上である。また、焼成時間を長くするとＳＰＨＴ３が高くなりうる為、３時間以上とする方が好ましい。

＜ｄ）工程における粉砕方法とメジアン径＞

ｄ）工程の方法によってもＳＰＨＴ３を制御することができる。ボールミルを使用した場合ＳＰＨＴ３を調整し易く、予備焼成体（ｃ）のメジアン径を一定の範囲にすることでもＳＰＨＴ３を調整できる。

＜ｅ）工程における相対遠心加速度と担持率＞

ｅ）工程における相対遠心加速度を変化させることでもＳＰＨＴ３の値を調整することができる。相対遠心加速度としては、２．０Ｇ以上３０Ｇ以下程度で良いが、高くするとＳＰＨＴ３が高くなり易く、８．０以上１２．０以下程度が最適である。ただし担体とそれに担持される予備焼成粉体の量関係（担持率）によっても異なる。

＜ｄ）工程におけるとメジアン径とｅ）工程におけるバインダーの添加位置＞

ｄ）工程の方法によって予備焼成粉体のメジアン径を一定の範囲にすることでもＳＰＨＴ３を制御することができるが、ｅ）工程におけるバインダーの添加位置を変更することによってもＳＰＨＴ３を調整できる。バインダーは顆粒の添加位置から離れた位置に添加すると良い。複数の添加口を設けても良いが、添加口が多いほどＳＰＨＴ３は低くなりやすいので、添加口は２箇所以下にすることが好ましい。

[0032] 上記ＳＰＨＴ３の調整方法は、Ｓｙｍｍ３やアスペクト比の調整においても同様のことが言える。すなわち、Ｓｙｍｍ３やアスペクト比は、ａ）～ｆ）の条件のうち、２つ以上を変更して調整することができる。

[0033] [不飽和アルデヒド又は共役ジエン化合物製造用触媒の触媒組成]

本発明の触媒を不飽和アルデヒド又は共役ジエン化合物製造用触媒として用いる場合、触媒活性成分が下記式（２）で表される組成を有することが好ましい。

$Mo_{12}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（２）

（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、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、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を満たし、ｉ１は各元素の酸化状態によって決まる値である。）

[0034] 上記式（２）において、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、０．６、０．７であり、上限としては好ましい順に、６．０、５．０、４．０、３．０、２．０、１．８、１．５、１．２、１．０である。すなわちｂ１の範囲としては、０．１以上６．０以下が好ましく、０．１以上５．０以下がより好ましく、０．１以上４．０以下がより好ましく、０．２以上３．０以下がより好ましく、０．３以上２．０以下がより好ましく、０．４以上１．８以下がより好ましく、０．５以上１．５以下がより好ましく、０．６以上１．２以下がより好ましく、最も好ましくは、０．７以上１．０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、１．７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、３．３、３．０である。すなわちｃ１の範囲としては、０．２以上８．０以下が好ましく、０．２以上７．０以下がより好ましく、０．２以上６．０以下がより好ましく、０．２以上５．０以下がより好ましく、０．２以上４．０以下がより好ましく、０．５以上３．５以下がより好ましく、０．８以上３．３以下がより好ましく、１．０以上３．０以下がより好ましく、１．５以上２．７以下がより好ましく、最も好ましくは、１．７以上３．０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、５．５、５．８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、６．８、６．６である。すなわちｄ１

の範囲としては１．０以上９．５以下が好ましく、１．０以上９．０以下がより好ましく、２．０以上８．５以下がより好ましく、４．０以上８．０以下がより好ましく、５．０以上７．０以下がより好ましく、５．５以上６．８以下がより好ましく、最も好ましくは、５．８以上６．６以下である。

ｃ１＋ｄ１の下限としては好ましい順に、１．２、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の範囲としては、１．２以上２０．０以下が好ましく、２．０以上１５．０以下がより好ましく、４．０以上１２．５以下がより好ましく、６．０以上１１．０以下がより好ましく、８．０以上１０．０以下がより好ましく、最も好ましくは、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、１．６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、２．３である。すなわちｅ１の範囲としては、０．１以上４．５以下が好ましく、０．２以上４．５以下がより好ましく、０．５以上３．５以下がより好ましく、０．８以上３．０以下がより好ましく、１．０以上２．５以下がより好ましく、１．５以上２．５以下がより好ましく、最も好ましくは、１．６以上２．３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の範囲としては好ましい順に０以上１．８以下、０以上１．５以下、０以上１．０以下、０以上０．８以下、０以上０．５以下であり、最も好ましくはｆ１が０である。

ｇ１の下限としては好ましい順に、０．０１０、０．０２０、０．０３０、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、０．１５、０．１０である。すなわちｇ１の範囲としては０．０１０以上２以下が好ましく、０．０１０以上１以下がより好ましく、０．０１０以上０．５以下がより好ましく、０．０１０以上０．４以下がより好ましく、０．０１０以上０．３以下がより好ましく、０．０１０以上０．２以下

がより好ましく、０．０２０以上０．１５以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、０．０３０以上０．１０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の範囲としては好ましい順に０以上４．０以下、０以上３．０以下、０以上２．０以下、０以上１．８以下、０以上１．５以下、０以上１．０以下、０以上０．８以下、０以上０．５以下であり、最も好ましくはｈ１が０である。

[0035] 式（２）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、セリウムが好ましい。

式（２）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い。

式（２）におけるＺとしては、バナジウム、銅、ニオブ、ジルコニウム、カルシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、リンが好ましい。

[0036] ［不飽和アルデヒド及び共役ジエン化合物製造用触媒の製造方法等］

上記式（２）で表される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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[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。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、水の使用量は、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が生ずるおそれがある。

[0040] 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、（ｉ）一括して混合する方法、（ｉｉ）一括して混合後、熟成処理する方法、（ｉｉｉ）段階的に混合する方法、（ｉｖ）段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、および（ｉ）～（ｉｖ）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図る操作」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かつ水溶液または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（ｉｉｉ）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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 成形は、シリカ等の不活性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、造粒成形が挙げられる。成形品の形状としては、例えば、球状担体、、楕円体状担体等を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、平均粒径３．０ｍｍ以上１０．０ｍｍ以下、好ましくは平均粒径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。

[0045] 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に選択されるべきである。

[0046] 不飽和アルデヒド又は共役ジエン化合物製造用触媒についてのＳＰＨＴ３、Ｓｙｍｍ３、アスペクト比の調整方法も、上記不飽和カルボン酸製造用触媒と同様に、調合、乾燥、予備焼成、粉砕、成形、本焼成の各条件を２つ以上適宜調整することで実現できる。

[0047] 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、上記のとおりその組成によって、使い分けることが好ましい。具体的には、上記式（１）の組成を有する触媒は、不飽和アルデヒドを出発原料とする不飽和カルボン酸製造用触媒として特に有用である。上記式（２）の組成を有する触媒はプロピレン、イソブチレン、ｔ－ブチルアルコール等を出発原料とした不飽和アルデヒドや、モノオレフィン原料を出発原料とする共役ジオレフィン製造用触媒として特に有用である。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してもよい。

[0048] [触媒の用途等]

本発明の触媒を用いたアクロレインまたはアクリル酸の製造方法においては、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２４０～４５０℃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。

また前記アクロレインまたはアクリル酸の製造方法においては、種類の異なる触媒を用いて多層充填する場合が好ましい。すなわち反応管の原料ガス流れ方向に複数個にｎ分割して形成された触媒層を設け、上記複数種の触媒を原料ガス流れ方向の原料入口部から出口部に向かって活性がより高くなるよう配置する方法である。分割数ｎに特に制限はないが、通常２～５、好ましくは２～３である。上記種類の異なる触媒とは触媒の組成が異なる場合のみを意味するのではなく、不活性担体への担持率が異なる場合や、希釈率が異なる場合も含む。

実施例

[0049] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、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無い。なお、実施例において、原料転化率、収率、選択率は以下の式に従って算出した。

原料転化率（％）＝（反応したアクロレインのモル数）／（供給したアクロレインのモル数）×１００

収率（％）＝（生成したアクリル酸のモル数）／（供給したアクロレインのモル数）×１００

選択率（％）＝（生成したアクリル酸のモル数）／（反応したアクロレインのモル数）×１００

[0050] 本実施例に示す予備焼成粉体のメジアン径はマイクロトラック・ベル社製ＣＡＭＳＩＺＥＲ　Ｘ２を用いて空気に分散させた粉体の円相当径Ｘａｒｅａを測定したときの体積基準での中央値である。円相当径X_{area}は測定され

た粒子面積をＡとしたとき下記式（ＩＶ）より算出できる。

$$X_{area}=(4A/\pi)^{(1/2)} \cdots (IV)$$

[0051] [実施例１]

＜触媒１の製造＞

パラタングステン酸アンモニウム１４８質量部を９５℃に加温した純水５２４１質量部に完全溶解させた。この溶液を撹拌しながら、次に、メタバナジン酸アンモニウム１６６質量部、モリブデン酸アンモニウム１０００質量部を加え溶解を確認した後、酢酸アンチモン７０．５質量部を徐々に加え、十分に撹拌した。次に、８０℃に加温した純水４２７質量部に硫酸銅１４３質量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、撹拌混合した。この調合液（Ａ）をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体（Ｂ）を３５０℃、４時間の条件で予備焼成し、予備焼成体（Ｃ）を得た。得られた予備焼成体（Ｃ）をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体（Ｅ）を得た。得られた予備焼成粉体（Ｅ）のメジアン径は３７．５μｍであった。予備焼成粉体（Ｅ）に対して５質量％の結晶性セルロース及び、５質量％のセントラル硝子社製ミルドファイバーＥＦＨ１５０－３１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２０質量％グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が３３質量％となるように球状に担持成型した。バインダーの添加には流路が２つある送液ポンプを用いた。図１は実施例１におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、転動造粒機１０を上から見た図を示している。転動造粒機１０には球状担体がチャージされ、底盤１１が図１における矢印ＣＷで表されるように時計回りに回転することで担体が撹拌される。図１に示すように、球状担体がチャージされた転動造粒機１０の底盤１１上の位置Ａに予備焼成粉体（Ｅ）を含む顆粒を投入した。転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから１８０度と２７０度進んだ位置にそれぞれバインダーの単一の添加口Ｂを設け、底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０の中央にそれぞれ滴下した。また、その時の遠心加速度は１０Ｇであった。

次に３９０℃、４時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒１を得た。

なお触媒１の組成は、$Mo_{12}V_{3.0}W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.50}$である。

[0052] [実施例２]

＜触媒２製造＞

パラタングステン酸アンモニウム１４８質量部を９５℃に加温した純水５２４１質量部に完全溶解させた。この溶液を撹拌しながら、次に、メタバナジン酸アンモニウム１６６質量部、モリブデン酸アンモニウム１０００質量部を加え溶解を確認した後、酢酸アンチモン７０．５質量部を徐々に加え、十分に撹拌した。次に、８０℃に加温した純水４２７質量部に硫酸銅１４３質量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、さらに純水５０質量部に溶解させた１２タングスト（ＩＶ）ケイ酸２６水１６質量部を加え、撹拌混合した。この調合液（Ａ）をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体（Ｂ）を３５０℃、４時間の条件で予備焼成し、予備焼成体（Ｃ）を得た。得られた予備焼成体（Ｃ）をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体（Ｅ）を得た。得られた予備焼成粉体（Ｅ）のメジアン径は２８．６μｍであった。予備焼成粉体（Ｅ）に対して５質量％の結晶性セルロース及び、５質量％のセントラル硝子社製ミルドファイバーＥＦＨ１５０－３１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２０質量％グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が３３質量％となるように球状に担持成型した。バインダーの添加には単一流路の送液ポンプを用い、転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから１８０度進んだ位置にバインダーの添加口を設け、転動造粒機１０の底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０の動径方向の中央に滴下した。また、その時の遠心加速度は２６Ｇであった。図２は実施例２におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、バインダーの添加位置Ｂが異なること以外は図１と同様である。

次に３９０℃、４時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒２を

得た。

なお触媒２の組成は、$Mo_{12}V_{3.0}W_{1.3}Cu_{1.2}Sb_{0.50}Si_{0.010}$である。

[0053] [実施例３]

＜触媒３製造＞

パラタングステン酸アンモニウム１４８質量部を９５℃に加温した純水５２４１質量部に完全溶解させた。この溶液を撹拌しながら、次に、メタバナジン酸アンモニウム１６６質量部、モリブデン酸アンモニウム１０００質量部を加え溶解を確認した後、酢酸アンチモン７０．５質量部を徐々に加え、十分に撹拌した。次に、８０℃に加温した純水４２７質量部に硫酸銅１４３質量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、撹拌混合した。この調合液（Ａ）をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体（Ｂ）を３５０℃、４時間の条件で予備焼成し、予備焼成体（Ｃ）を得た。得られた予備焼成体（Ｃ）をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体（Ｅ）を得た。得られた予備焼成粉体（Ｅ）のメジアン径は２８．２μｍであった。予備焼成粉体（Ｅ）に対して５質量％の結晶性セルロース及び、５質量％のセントラル硝子社製ミルドファイバーＥＦＨ１５０－３１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２０質量％グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が２５質量％となるように球状に担持成型した。バインダーの添加には単一流路の送液ポンプを用い、転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから１８０度進んだ位置にバインダーの添加口を設け、転動造粒機１０の底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０に対して転動造粒機１０の壁側（動径方向において触媒の帯２０の外周縁）に滴下した。また、その時の遠心加速度は２６Ｇであった。図３は実施例３におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、バインダーの添加位置Ｂが異なること以外は図１と同様である。

次に３９０℃、４時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒３を

得た。

なお触媒３の組成は、$Mo_{12}V_{3.0}W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.50}$である。

[0054] [比較例１]

＜触媒４の製造＞

パラタングステン酸アンモニウム１４８質量部を９５℃に加温した純水５２４１質量部に完全溶解させた。この溶液を撹拌しながら、次に、メタバナジン酸アンモニウム１６６質量部、モリブデン酸アンモニウム１０００質量部を加え溶解を確認した後、酢酸アンチモン７０．５質量部を徐々に加え、十分に撹拌した。次に、８０℃に加温した純水４２７質量部に硫酸銅１４３質量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、撹拌混合した。この調合液（Ａ）をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体（Ｂ）を３５０℃、４時間の条件で予備焼成し、予備焼成体（Ｃ）を得た。得られた予備焼成体（Ｃ）をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体（Ｅ）を得た。得られた予備焼成粉体（Ｅ）のメジアン径は２９．８μｍであった。予備焼成粉体（Ｅ）に対して５質量％の結晶性セルロース及び、５質量％のセントラル硝子社製ミルドファイバーＥＦＨ１５０－３１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２０質量％グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が３３質量％となるように球状に担持成型した。バインダーの添加には単一流路の送液ポンプを用い、転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから１８０度進んだ位置にバインダーの添加口を設け、転動造粒機１０の底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０に対して回転の中心側（動径方向において触媒の帯２０の内周縁）の位置に滴下した。また、その時の遠心加速度は２６Ｇであった。図４は比較例１におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、バインダーの添加位置Ｂが異なること以外は図１と同様である。

次に３９０℃、４時間の条件で本焼成を行って、球状の触媒４を得た。

なお触媒４の組成は、$Mo_{12}V_{3.0}W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.50}$である。

[0055] [比較例２]

＜触媒５の製造＞

パラタングステン酸アンモニウム１４８質量部を９５℃に加温した純水５２４１質量部に完全溶解させた。この溶液を撹拌しながら、次に、メタバナジン酸アンモニウム１６６質量部、モリブデン酸アンモニウム１０００質量部、酢酸アンチモン７０．５質量部を徐々に加え、十分に撹拌した。次に、８０℃に加温した純水４２７質量部に硫酸銅１４３質量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、撹拌混合した。この調合液（Ａ）をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体（Ｂ）を３５０℃、４時間の条件で予備焼成し、予備焼成体（Ｃ）を得た。得られた予備焼成体（Ｃ）を振動ミルで粉砕し、予備焼成粉体（Ｅ）を得た。得られた予備焼成粉体（Ｅ）のメジアン径は２２．７μｍであった。予備焼成粉体（Ｅ）に対して５質量％の結晶性セルロース及び、５質量％のセントラル硝子社製ミルドファイバーＥＦＨ１５０－３１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２０質量％グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が３３質量％となるように球状に担持成型した。バインダーの添加には送液ポンプを用い、転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから２４０度進んだ位置にバインダーの添加箇所を設け、転動造粒機１０の底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０の動径方向にバインダーの添加口を６箇所分割させそれぞれから均一な流量で滴下した。また、その時の遠心加速度は４．２Ｇであった。図５は比較例２におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、バインダーの添加位置Ｂが異なること以外は図１と同様である。

次に３７５℃、４時間の条件で本焼成を行って、球状の触媒５を得た。

なお触媒５の組成は、$Mo_{12}V_{3.0}W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.50}$である。

[0056] 得られた触媒１～５をもちいてそれぞれ酸化反応を行った。触媒６７．６ｍｌを内径２８．４ｍｍの反応管に充填し、モリブデン－ビスマス系触媒を用いてプロピレンを気相接触酸化して得られた下記組成のガスを導入し、Ｓ

Ｖ（空間速度；単位時間当たりの原料ガスの流量／充填した触媒の見かけ容量）を１０２０／ｈｒ、反応浴温度２６０℃で反応を行った。

アクロレイン	５．９ｖｏｌ％
未反応プロピレン＋その他有機化合物	１．７ｖｏｌ％
酸素	４．７ｖｏｌ％
スチーム	１７．２ｖｏｌ％
窒素含有不活性ガス	７０．５ｖｏｌ％

[0057] 酸化反応によって得られた反応結果と、マイクロトラック・ベル社製ＣＡＭＳＩＺＥＲ　Ｘ２を用いて動的画像解析を行って得られた各触媒の粒子形状パラメータを表１に示す。

[表1]

触媒名	原料転化率(%)	選択率(%)	ＳＰＨＴ３	Ｓｙｍｍ３	ｂ／Ｉ３
触媒１	９８．８	９８．０	０．９８７４	０．９８２９	０．９４４４
触媒２	９６．９	９７．７	０．９８６４	０．９８６３	０．９５２２
触媒３	９５．１	９７．９	０．９８２６	０．９８５４	０．９５７１
触媒４	９６．６	９７．１	０．９８２１	０．９８６２	０．９５４３
触媒５	９９．４	９６．７	０．９７５８	０．９７４９	０．９２７１

[0058] ［実施例４］（触媒６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３．２質量部に溶解させて、母液１に加えた。次に、硝酸（６０質量％）を母液１に加えｐＨ＝４になるようにした。次に、硝酸第二鉄３６質量部、硝酸コバルト８１質量部及び硝酸ニッケル４１質量部を６０℃に加温した純水８４質量部に溶解させ、母液１に加えた。続いて硝酸ビスマス１６質量部を６０℃に加温した純水１７質量部に硝酸（６０質量％）４．１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のメジアン径は４９．４μｍであり、粉砕せず次の工程に進んだ。予備焼成粉体に対して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、シリカとアルミナの混合物からなる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した。バインダーの添加には送液ポンプを用い、転動造粒機１０の底盤１１の回転方向に顆粒の落下地点Ａから２４０度進んだ位置にバインダーの添加箇所を設け、転動造粒機１０の底盤１１が回転したときに生じるドーナツ状の触媒の帯２０の動径方向にバインダーの添加口を２箇所分割させそれぞれから均一な流量で滴下した。また、その時の遠心加速度は２．４Ｇであった。図６は実施例４におけるバインダーの添加方法を示す模式図であり、バインダーの添加位置Ｂが異なること以外は図１と同様である。

次に５２０℃、４時間の条件で本焼成を行い、触媒６を得た。なお触媒６の組成は、Ｍｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．７０：１．９：５．９：３．０：０．０８０であった。

[0059] 得られた触媒６をもちいて酸化反応を行った。触媒６７．６ｍｌを内径２２．２ｍｍの反応管に充填し、下記組成のガスをＳＶ（空間速度；単位時間当たりの原料ガスの流量／充填した触媒の見かけ容量）８６２／ｈｒとなるよう流通させ、反応浴温度３０５℃で反応を行った。

プロピレン	８．３ｖｏｌ％
酸素	１４．１ｖｏｌ％
スチーム	２４．８ｖｏｌ％
窒素	５２．８ｖｏｌ％

[0060] 酸化反応によって得られた反応結果と、マイクロトラック・ベル社製ＣＡＭＳＩＺＥＲ　Ｘ２を用いて動的画像解析を行って得られた各触媒の粒子形状パラメータを表２に示す。なお反応結果は下記式より算出された値である。

プロピレン転化率（％）＝（反応したプロピレンのモル数）／（供給したプロピレンのモル数）×１００

有効選択率（％）＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸の合算モル数

）／（反応したプロピレンのモル数）×１００

[表2]

触媒名	プロピレン転化率（%）	有効選択率（%）	ＳＰＨＴ３	Ｓｙｍｍ３	ｂ／Ｉ３
触媒６	９６．６	９４．６	０．９８５９	０．９８８６	０．９５６６

[0061] 本出願は、２０２２年１２月２０日出願の日本特許出願２０２２－２０２８４３に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明によれば、特にアクロレインを原料とし気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造する際に、選択率を高く維持できるものである。従って、アクリル酸製造用のプラントを長期間、安定的に稼働することができ、非常に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 動的画像解析法による粒子形状測定によって得られる球形度パラメータＳＰＨＴ３の値が０．９８２２以上である触媒。

ただし前記球形度パラメータＳＰＨＴ３は下記式（Ｉ）により得られる値である：

$$SPHT3 = 4\pi A \div P^2 \quad \cdots (I)$$

上記式（Ｉ）において、Ａは動的画像解析法で撮影された粒子の面積であり、Ｐは前記粒子の外周長さである。

[請求項2] 触媒活性成分が下記式（１）で表される請求項１に記載の触媒。

$$(Mo)_{12}(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h \quad (1)$$

（式（１）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、Ｘ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、Ｙ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、Ｚはビスマス、テルル、銀、セレン、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、サマリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、チタン、タンタル、鉛、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、ランタン、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ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは各元素の原子比を示し、モリブデン原子１２に対して、ａは０＜ａ≦１０．０、ｂは０≦ｂ≦１０．０、ｃは０＜ｃ≦６．０、ｄは０≦ｄ≦１０．０、ｅは０≦ｅ≦０．５０、ｆは０≦ｆ≦１．０、ｇは０≦ｇ＜６．０を表す。また、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数である。）

[請求項3] 前記式（１）において、１．０≦ａ≦５．０、０．５０≦ｂ≦３．

０、０．５０≦ｃ≦３．０、０＜ｄ≦２．０である請求項２に記載の触媒。

[請求項4] 触媒活性成分が下記式（２）で表される請求項１に記載の触媒。

$Mo_{12}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$・・・（２）

（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、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、０＜ｂ１≦７．０、０≦ｃ１≦１０．０、０＜ｄ１≦１０．０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０．０、０＜ｅ１≦５．０、０≦ｆ１≦２．０、０≦ｇ１≦３．０、０≦ｈ１≦５．０を満たし、ｉ１は各元素の酸化状態によって決まる値である。）

[請求項5] 前記式（２）において、０．５０≦ｂ１≦１．７、１．０≦ｃ１≦３．３、５．０≦ｄ１≦６．８、１．０≦ｅ１≦３．０である請求項４に記載の触媒。

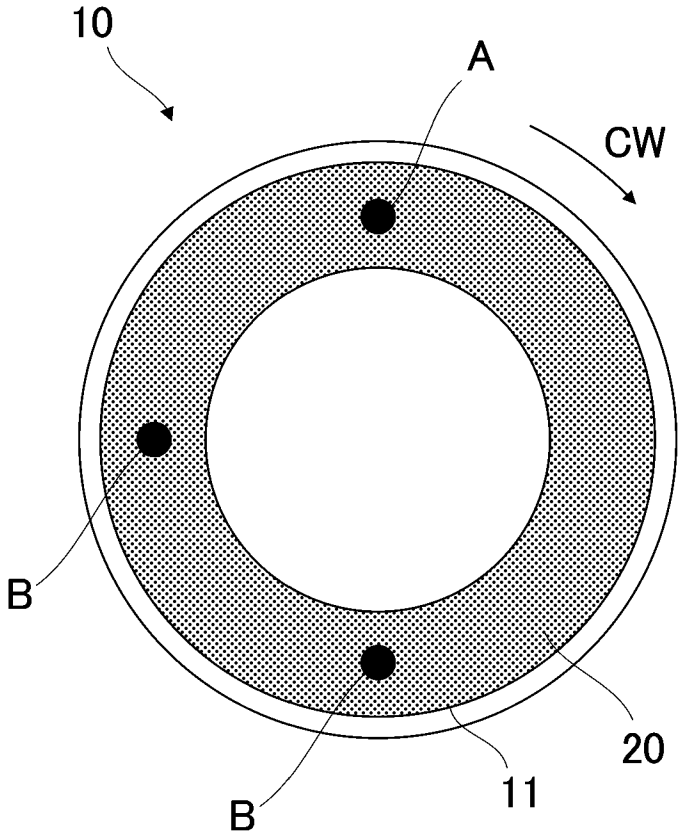
[請求項6] 不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、請求項１～５のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項7] 前記不活性担体がシリカ、アルミナまたはその組み合わせである請求項６に記載の触媒。

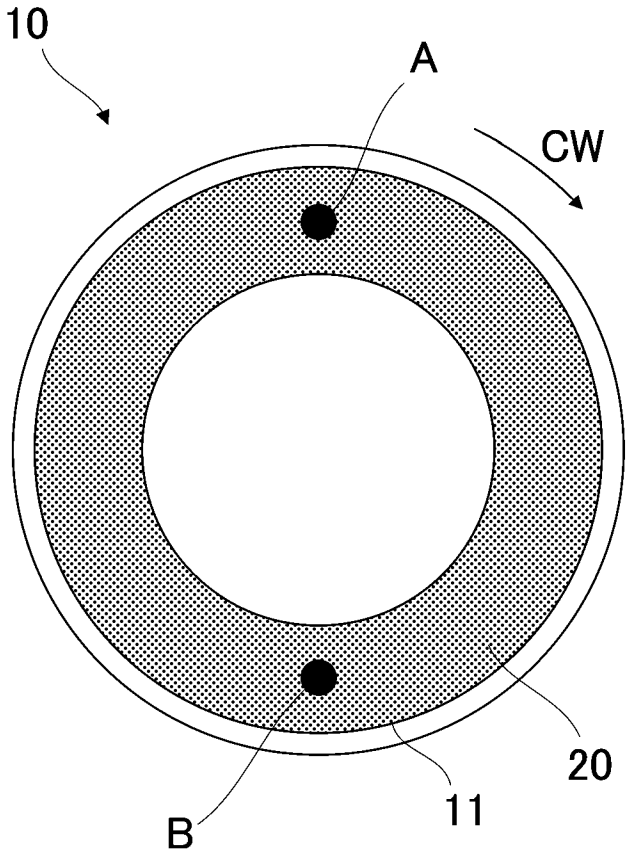
[請求項8] 不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸、又は共役ジエン化合物製造用である請求項１～５のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項9] 請求項１～５のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸、又は共役ジエン化合物の製造方法。

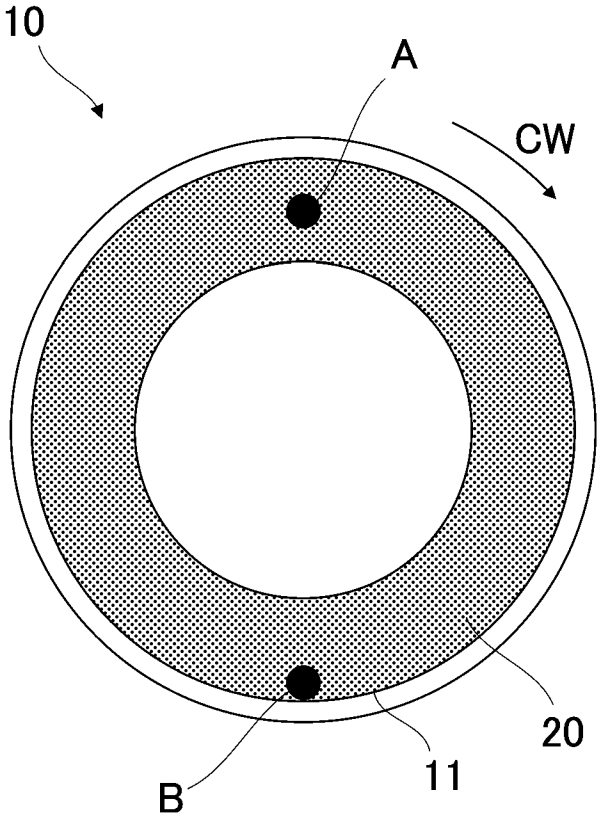
[図1]



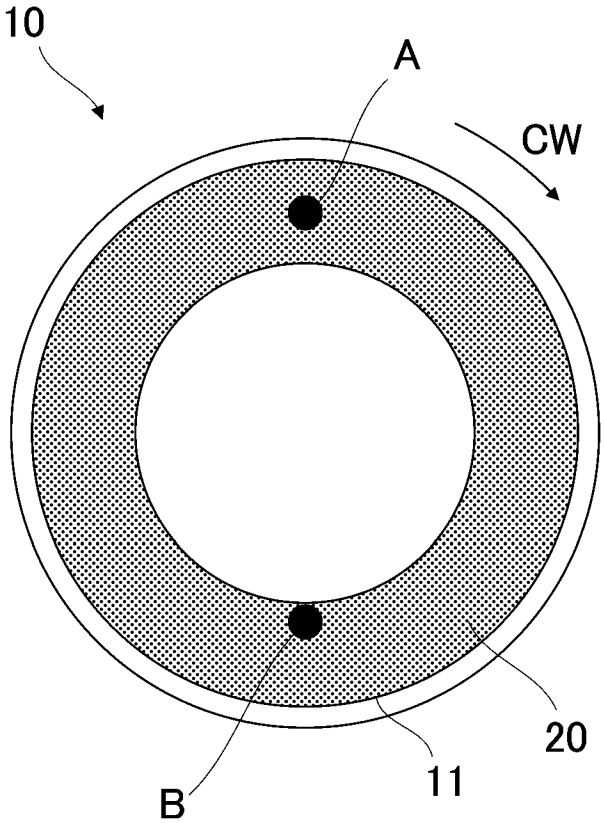
[図2]



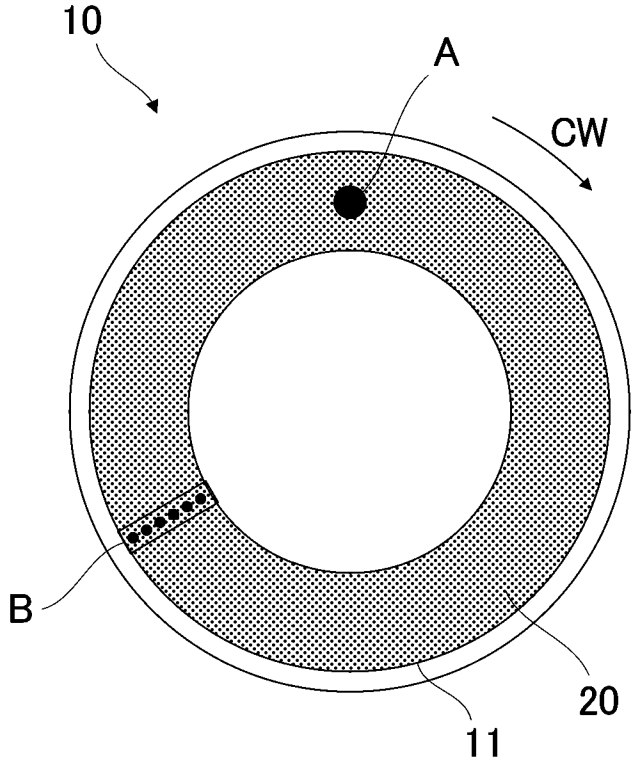
[図3]



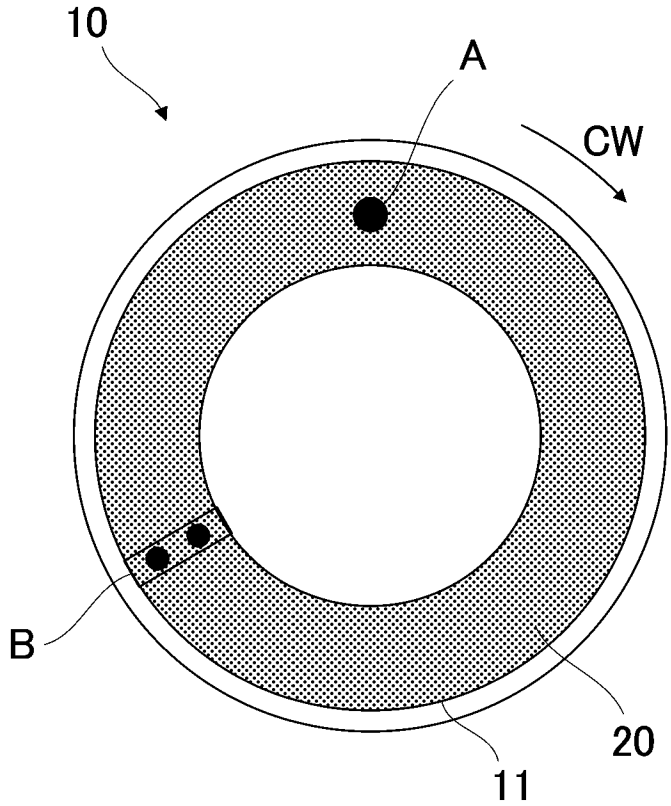
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/044647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/51(2024.01)i; ***B01J 23/887***(2006.01)i; ***B01J 23/888***(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 45/35***(2006.01)i; ***C07C 47/22***(2006.01)i; ***C07C 51/25***(2006.01)i; ***C07C 57/05***(2006.01)i
FI: B01J35/51; B01J23/887 Z; B01J23/888 Z; C07B61/00 300; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/25; C07C57/05

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)

B01J35/51; B01J23/887; B01J23/888; C07B61/00; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/25; C07C57/05

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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 4052788 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 07 September 2022 (2022-09-07) claims	1, 6-7
A	JP 2009-131776 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 18 June 2009 (2009-06-18) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2009-285581 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 10 December 2009 (2009-12-10) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2018-111720 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 19 July 2018 (2018-07-19) entire text, all drawings	1-9
A	WO 2018/051933 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 22 March 2018 (2018-03-22) entire text	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
"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	Date of mailing of the international search report
02 February 2024	**27 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/044647

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 4052788 A1	07 September 2022	US 2022/0387984 A1 claims CN 112742401 A	
JP 2009-131776 A	18 June 2009	(Family: none)	
JP 2009-285581 A	10 December 2009	(Family: none)	
JP 2018-111720 A	19 July 2018	US 2016/0244393 A1 entire text, all drawings EP 3056482 A1 CN 105612141 A KR 10-2016-0068763 A	
WO 2018/051933 A1	22 March 2018	US 2019/0262806 A1 entire text EP 3513874 A1 CN 109715290 A KR 10-2019-0046853 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/044647

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 35/51(2024.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 45/35(2006.01)i; C07C 47/22(2006.01)i; C07C 51/25(2006.01)i; C07C 57/05(2006.01)i
FI: B01J35/51; B01J23/887 Z; B01J23/888 Z; C07B61/00 300; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/25; C07C57/05

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））

B01J35/51; B01J23/887; B01J23/888; C07B61/00; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/25; C07C57/05

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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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	EP 4052788 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 07.09.2022 (2022-09-07) [特許請求の範囲]	1,6-7
A	JP 2009-131776 A (株式会社日本触媒) 18.06.2009 (2009-06-18) 全文、全図	1-9
A	JP 2009-285581 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 10.12.2009 (2009-12-10) 全文、全図	1-9
A	JP 2018-111720 A (日本化薬株式会社) 19.07.2018 (2018-07-19) 全文、全図	1-9
A	WO 2018/051933 A1 (日本化薬株式会社) 22.03.2018 (2018-03-22) 全文	1-9

☐ 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	国際調査報告の発送日
02.02.2024	27.02.2024

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）
森坂　英昭 4G 2662
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/JP2023/044647

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
EP 4052788 A1	07.09.2022	US 2022/0387984 A1 [特許請求の範囲] CN 112742401 A	
JP 2009-131776 A	18.06.2009	（ファミリーなし）	
JP 2009-285581 A	10.12.2009	（ファミリーなし）	
JP 2018-111720 A	19.07.2018	US 2016/0244393 A1 全文、全図 EP 3056482 A1 CN 105612141 A KR 10-2016-0068763 A	
WO 2018/051933 A1	22.03.2018	US 2019/0262806 A1 全文 EP 3513874 A1 CN 109715290 A KR 10-2019-0046853 A	