(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3729704号
(P3729704)
(45)発行日　平成17年12月21日(2005.12.21)　(24)登録日　平成17年10月14日(2005.10.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B01J 23/88	B01J	23/88	Z
C07C 27/14	C07C	27/14	A
C07C 45/35	C07C	45/35	
C07C 47/22	C07C	47/22	A
C07C 51/21	C07C	47/22	J

請求項の数 7　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-142071(P2000-142071)
(22)出願日　平成12年5月15日(2000.5.15)
(65)公開番号　特開2001-25664(P2001-25664A)
(43)公開日　平成13年1月30日(2001.1.30)
審査請求日　平成13年8月7日(2001.8.7)
(31)優先権主張番号　特願平11-132462
(32)優先日　平成11年5月13日(1999.5.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(74)代理人　100063141
弁理士　深浦　秀夫
(72)発明者　小野寺　秀夫
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内
(72)発明者　谷本　道雄
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内

審査官　廣野　知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒およびこの触媒を用いた不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相にて酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、

（Ａ）　該気相接触酸化反応のための触媒としての、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする複合酸化物、および

（Ｂ）　セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物、

から成る複合酸化物組成物であることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項２】

成分（Ａ）が下記一般式（１）：

$Mo_aW_bBi_cFe_dA_eB_fC_gD_hE_iO_x$

（ここで、Ｍｏはモリブデン、Ｗはタングステン、Ｂｉはビスマス、Ｆｅは鉄、Ａはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｂはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｃはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｄはリン、テルル、アンチモン、スズ、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｅはケイ素、アルミニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、およびＯは酸素、をそれぞれを表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉおよびｘはそれぞれＭｏ、Ｗ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、ＥおよびＯ

の原子比を表し、ａが１２であるとき、ｂは０～１０、ｃは０．１～１０、ｄは０．１～２０、ｅは２～２０、ｆは０．００１～１０、ｇは０～１０、ｈは０～４、ｉは０～３０であり、ｘはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）
で表される複合酸化物である請求項１に記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項３】

成分（Ｂ）が下記一般式（２）：

$Ce_pZr_qF_rO_y$

（ここで、Ｃｅはセリウム、Ｚｒはジルコニウム、Ｆはセリウム以外のランタノイド元素、イットリウム、コバルト、ニッケル、銅、インジウム、スズ、クロムおよびゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、およびＯは酸素、をそれぞれを表し、ｐ、ｑ、ｒおよびｙはそれぞれＣｅ、Ｚｒ、ＦおよびＯの原子比を表し、ｐおよびｑは０を含まない任意の数であり、ｒは０≦ｒ／（ｐ＋ｑ）＜０．１を満たす数であり、ｙはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）
で表される複合酸化物である請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項４】

プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相にて酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、下記一般式（３）：

$Mo_aW_bBi_cFe_dCe_eZr_fA_gB_hC_iD_jE_kG_lO_x$

（ここで、Ｍｏはモリブデン、Ｗはタングステン、Ｂｉはビスマス、Ｆｅは鉄、Ｃｅはセリウム、Ｚｒはジルコニウム、Ａはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｂはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｃはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｄはリン、テルル、アンチモン、スズ、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｅはケイ素、アルミニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｇはセリウム以外のランタノイド元素、イットリウム、銅、インジウム、クロムおよびゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、およびＯは酸素、をそれぞれを表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉおよびｘはそれぞれＭｏ、Ｗ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、ＧおよびＯの原子比を表し、ａが１２であるとき、ｂは０～１０、ｃは０．１～１０、ｄは０．１～２０、ｅは０．０１～３０、ｆは０．０１～４２、ｇは２～２０、ｈは０．００１～１０、ｉは０～１０、ｊは０～４、ｋは０～３０、ｌは０～７であり、ｘはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）
で表される組成を有し、かつセリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項５】

プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相にて酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するに当たり、触媒として、請求項１または４の触媒を用いることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法。

【請求項６】

成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の酸化物換算での割合が０．５～３０重量％である、請求項１に記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項７】

セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とが少なくとも部分的に固溶している複合酸化物である、請求項３に記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒および不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を気相酸化して高収率かつ長期安定して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するための改良された触媒、およびこの改良された触媒を用いて不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルの気相接触酸化反応によって不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を効率よく製造するために種々の改良触媒が提案されている。提案されている触媒は大部分がモリブデン、ビスマスおよび鉄を主成分とするものである。
【０００３】
しかし、これら触媒は、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の収率および寿命の点で依然として改良されるべき問題を含んでいる。触媒中のモリブデンは飛散しやすく、そのことが不可逆的な触媒活性劣化を引き起こす。上記酸化反応は非常な発熱反応であり、触媒層、特にホットスポットと呼ばれる局所的異常高温帯、ではモリブデンが著しく飛散する。特に、高生産性を目的とした高負荷運転においては、ホットスポット部での蓄熱が当然より大きくなるので、触媒を高温で使用する期間が長くなる。これらのことを考え合わせると、高活性で長期にわたって安定な性能を示す触媒が要望される。
【０００４】
一方、セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物についても種々の提案がなされている。これらの複合酸化物の大部分は、排ガス浄化作用触媒の添加成分として知られている。しかしながら、このようなセリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物がモリブデン－ビスマス－鉄系触媒と組み合わせて使用された場合に、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルの気相接触酸化による不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の生成反応において触媒として有効に作用することは、まったく知られていない。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の一つの目的は、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を高収率で製造するための不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を提供することである。
【０００６】
本発明の他の目的は、触媒寿命が長く、長期にわたって安定した運転を可能ならしめる不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を提供することである。
【０００７】
本発明のさらに他の目的は、高生産性を目的とした高負荷運転においても、長期にわたって安定した運転を可能ならしめる不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を提供することである。
【０００８】
本発明のさらに他の目的は、上記触媒を用いて高収率かつ長期にわたり安定して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法を提供することである。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒として従来公知のモリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする複合酸化物とセリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物とを組み合わせた組成物が上記の反応において高い活性を示しかつ安定性に優れていて、これを上記の反応における触媒として使用したならば、上記

目的が達成できることを見い出した。
【００１０】
斯くして、本発明によれば、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相にて酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するための触媒として、
（Ａ）　該気相接触酸化反応のための触媒として公知の、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする複合酸化物、および
（Ｂ）　セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物、
から成ることを特徴とする複合酸化物組成物が提供される。
【００１１】
本発明によれば　プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相にて酸化して、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するための触媒として、下記一般式（３）：
$Mo_aW_bBi_cFe_dCe_eZr_fA_gB_hC_iD_jE_kG_lO_x$
（ここで、Ｍｏはモリブデン、Ｗはタングステン、Ｂｉはビスマス、Ｆｅは鉄、Ｃｅはセリウム、Ｚｒはジルコニウム、Ａはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｂはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｃはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｄはリン、テルル、アンチモン、スズ、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｅはケイ素、アルミニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｇはセリウム以外のランタノイド元素、イットリウム、銅、インジウム、クロムおよびゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、そしてＯは酸素、をそれぞれを表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｌおよびｘはそれぞれＭｏ、Ｗ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、ＧおよびＯの原子比を表し、ａが１２であるとき、ｂは０～１０、ｃは０．１～１０、ｄは０．１～２０、ｅは０．０１～３０、ｆは０．０１～４２、ｇは２～２０、ｈは０．００１～１０、ｉは０～１０、ｊは０～４、ｋは０～３０、ｌは０～７であり、ｘはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）で表される組成を有し、かつセリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることを特徴とする複合酸化物組成物が提供される。
【００１２】
本発明によれば、さらに、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物を触媒の存在下に分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するに当たり、触媒として上記複合酸化物組成物を用いる、ことを特徴とする方法が提供される。
【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒（Ｉ）は、
（Ａ）　プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルの気相接触酸化反応によって不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法における触媒として公知の、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする複合酸化物、および
（Ｂ）　セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物、
から成ることを特徴とする複合酸化物組成物である。
【００１４】
また、本発明の他の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒（ＩＩ）は、上記一般式（３）で表される組成を有し、かつセリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることを特徴とする複合酸化物組成物である。

【００１５】
最初に、触媒（Ｉ）について説明するに、成分（Ａ）は、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルの気相接触酸化による不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒として従来公知の、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする触媒に相当する。従来公知の、モリブデン、ビスマスおよび鉄を必須成分とする触媒であれば、いずれも成分（Ａ）として使用することができる。これらのうち、下記一般式（１）：
$Mo_aW_bBi_cFe_dA_eB_fC_gD_hE_iO_x$
（ここで、Ｍｏはモリブデン、Ｗはタングステン、Ｂｉはビスマス、Ｆｅは鉄、Ａはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｂはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Ｃはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｄはリン、テルル、アンチモン、スズ、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Ｅはケイ素、アルミニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、およびＯは酸素、をそれぞれを表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉ、およびｘはそれぞれＭｏ、Ｗ、Ｂｉ、Ｆｅ、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、ＥおよびＯの原子比を表し、ａが１２であるとき、ｂは０～１０、ｃは０．１～１０、ｄは０．１～２０、ｅは２～２０、ｆは０．００１～１０、ｇは０～１０、ｈは０～４、ｉは０～３０であり、ｘはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）
で表される触媒が好適に用いられる。
【００１６】
これら触媒は、その調製方法には特に制限はなく、従来公知の方法によって調製することができる。出発原料としての各元素成分を含有する化合物の種類には特に制限はなく、各元素成分を含有する酸化物または焼成によって酸化物を生成する化合物であればいずれも使用することができる。焼成によって酸化物を生成する化合物としては、水酸化物、金属酸、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ギ酸塩などを挙げることができる。上記元素成分を２以上含有する化合物も使用することができる。例えば、モリブデン含有化合物の具体例としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、リンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸などを挙げることができる。
【００１７】
通常、これら出発原料としての各元素成分を含有する化合物の所要量を、例えば水性媒体中に適宜溶解し、加熱攪拌した後、蒸発乾固し、更に必要により粉砕することにより目的とする成分（Ａ）が得られる。
【００１８】
上記成分（Ｂ）としては、セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物であればいずれも使用することができる。なかでも、下記一般式（２）：
$Ce_pZr_qF_rO_y$
（ここで、Ｃｅはセリウム、Ｚｒはジルコニウム、Ｆはセリウム以外のランタノイド元素、イットリウム、コバルト、ニッケル、銅、インジウム、スズ、クロムおよびゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、およびＯは酸素、をそれぞれ表し、ｐ、ｑ、ｒおよびｙはそれぞれＣｅ、Ｚｒ、ＦおよびＯの原子比を表し、ｐおよびｑはＯを含まない任意の数であり、ｒは$0 \leqq r/(p+q) < 0.1$を満たす数であり、ｙはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である）
で表される複合酸化物が好適に用いられる。より具体的には、ｐ＝１のとき、$0.01 \leqq q \leqq 99$、$0 \leqq r < 10$、好ましくは$0.05 \leqq q \leqq 19$、$0 \leqq r < 2$である。
【００１９】
セリウムおよびジルコニウムを必須成分とする複合酸化物の調製方法には特に制限はなく、従来公知の方法によって調製することができる。出発原料としての各元素成分を含有する化合物の種類には特に制限はなく、各元素成分を含有する酸化物または焼成によって酸化物を生成する化合物であればいずれも使用することができる。焼成によって酸化物を生成する化合物としては、水酸化物、金属酸、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、

ギ酸塩などを挙げることができる。例えば、セリウム含有化合物の具体例としては、硝酸セリウムなどを挙げることができる。

【００２０】

一般式（２）で表させれる複合酸化物のなかでも、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とが、少なくとも部分的に、固溶しているものが好適に用いられる。特に、CeO_2／ZrO_2のモル比が１／９９～９９／１、好ましくは５／９５～９５／５であるものが好適に用いられる。なお、本発明においては、セリウムとジルコニウムとは複合酸化物を形成していることが必須であり、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物との単なる混合物を用いても本発明の目的を達成することはできない。

【００２１】

成分（Ｂ）はセリウムとジルコニウムとの複合酸化物のみに限定されるものではなく、一般式（２）の記号Ｆによって表される元素成分も複合酸化物の形態で含ませることもできる。成分（Ｂ）を調製するための代表的な方法としては、▲１▼水溶性セリウム塩の水溶液と水溶性ジルコニウム塩の水溶液とを混合し、乾燥し、焼成する方法、▲２▼セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを固相反応させる方法、▲３▼セリウム酸化物に水溶性ジルコニウム塩の水溶液を浸し、乾燥し、焼成する方法、などを挙げることができる。なお、焼成温度は、通常、２００～８００℃であり、好ましくは３００～７００℃である。この焼成によって、セリウムとジルコニウムを含む複合酸化物が形成される。

【００２２】

成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の割合（酸化物換算）は、通常、０.５～３０重量％であり、好ましくは１～２０重量％である。成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の割合が少なすぎると成分（Ｂ）の添加効果が得られず、また多すぎると収率の低下が認められ、目的生成物の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の生成量が減少し、CO_2およびCOの生成量が増加する。

【００２３】

本発明の触媒はそれ自体単独で使用することができるが、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリコンカーバイド、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミニウムスポンジなどのような不活性担体に担持して使用することもできる。この際、触媒の強度および粉化度を改善する効果があるとして一般によく知られているガラス繊維などのような無機繊維および各種ウィスカーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現性よく制御するために、硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸などのような、一般に粉体結合材として知られた添加物を使用することもできる。

【００２４】

触媒の形状には特に制限はなく、ペレット状、球状、円柱状、リング状、タブレット状などのような任意の形状とすることができる。その平均直径は１～１５ｍｍ、好ましくは３～１０ｍｍである。

【００２５】

成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを含有する触媒の調製方法については特に制限はなく、任意の方法で調製することができる。例えば、予め調製しておいた各成分の粉体を混合する方法、その際にボールミルなどを用いて均密に混合する方法、成分（Ａ）の調製時の任意の段階で予め調製しておいた成分（Ｂ）を分散する方法、などを採用することができる。

【００２６】

なお、触媒（Ｉ）は一般には、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを十分混合した後、必要に応じて成型助剤として水などを添加して上記の所望形状に賦型し、これを空気流通下に３００～６００℃、好ましくは３５０～５５０℃の温度で１～１０時間、好ましくは２～８時間程度焼成して得られる成型触媒として使用するのが好ましい。

【００２７】

次に、本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒（ＩＩ）は、上記一般式（３）で表される組成を有し、かつセリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成しているものである。すなわち、本発明の触媒（ＩＩ）においては、セリウムとジルコニウ

ムとが、セリウムとジルコニウムを含む複合酸化物の形態で包含されている。この触媒（ＩＩ）を調製する代表的な方法としては、触媒（Ｉ）におけると同様に、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを予め調製しておいて配合する方法を挙げることができる。なお、成分（Ａ）および成分（Ｂ）の調製方法は前記と同じである。

【００２８】

本発明による不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造は、触媒として本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を用いる点を除けば、プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルもしくはこれらの混合物から気相酸化反応により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従来法において一般的に用いられている条件下で行うことができる。

【００２９】

例えば、１～１０容量％、好ましくは２～８容量％のプロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の原料化合物、容量比でこの原料化合物の１～１０倍、好ましくは１～８倍の範囲の分子状酸素、および希釈剤としての不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガス、水蒸気（特に、水蒸気の使用は副生物の生成を抑えるので目的生成物の収率向上のために有利である）などからなる混合ガスを、２５０～４５０℃、好ましくは２８０～４２０℃の温度範囲で、常圧～１０気圧、好ましくは常圧～８気圧の圧力下に、３００～５,０００hr^{-1}（ＳＴＰ）、好ましくは５００～４,０００hr^{-1}（ＳＴＰ）の空間速度で、本発明の触媒と接触させて反応させればよい。

【００３０】

本発明の方法によれば、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸が、イソブチレンからメタクロレインおよびメタクリル酸が、ｔ－ブタノールからメタクロレインおよびメタクリル酸が、そしてメチル－ｔ－ブチルエーテルからメタクロレインおよびメタクリル酸が、それぞれ得られる。もちろん、反応条件を適当に変更することにより、不飽和アルデヒドと不飽和カルボン酸との生成割合を種々に変更することが可能であり、例えばプロピレンが原料化合物である場合であれば、アクロレインを優勢成分としアクリル酸を劣勢成分としてなる混合物を生成物として得ることができる。

【００３１】

本発明の触媒における成分（Ｂ）の作用については、次のように考えられる：高分散性のジルコニウム酸化物によってセリウム酸化物の凝集が抑制されて反応中に良好に酸素を吸収放出するセリウム酸化物の助触媒的な機能が維持されるのでプロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールまたはメチル－ｔ－ブチルエーテルの酸化反応が促進され、結果として、触媒活性を高めることができ、しかも、成分（Ａ）の複合酸化物の経時的な過還元等による活性種の不可逆的な劣化が抑制される（すなわち複合酸化物の安定性が高まる）ので触媒寿命を延長することができる。そして、このように触媒活性が高められ且つ触媒寿命が延長されることにより、経時的な反応温度上昇が抑えられてホットスポット部でのモリブデンの飛散を低減することができる。ただし、勿論のことながら、本発明はこのような理論的考察によって制約されるものではない。

【００３２】

【発明の効果】

プロピレン、イソブチレン、ｔ－ブタノールおよびメチル－ｔ－ブチルエーテルから選ばれる少なくとも一種の化合物の気相における酸化反応に本発明の触媒を用いることにより、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。また、本発明の触媒は、触媒寿命が長いので、長期にわたって安定した運転が可能となる。さらに、本発明の触媒は、高生産性を目的とした高負荷運転においても、長期にわたって安定した運転を可能とする。

【００３３】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により

限定されるものではない。なお、転化率、選択率および単流収率は以下のとおり定義される。
転化率（％）＝｛（反応した原料化合物のモル数）／（供給した原料化合物のモル数）｝（×１００）
選択率（％）＝｛（生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計モル数）／（反応した原料化合物のモル数）｝（×１００）
単流収率（％）＝｛（生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合計モル数）／（供給した原料化合物のモル数）｝（×１００）

実施例１

（触媒の調製）

加熱したイオン交換水２リットルに、パラモリブデン酸アンモニウム１５００ｇおよびパラタングステン酸アンモニウム３８２.４ｇを添加し、攪拌しながら溶解した。別に、イオン交換水１リットルに、硝酸コバルト１６４８.５ｇ、硝酸第２鉄４２９.１ｇおよび硝酸セシウム６９.０ｇを溶解した。また、イオン交換水３００ｍｌおよび濃硝酸５０ｍｌからなる硝酸水溶液に、硝酸ビスマス５１５.２ｇを溶解した。これら２つの水溶液を、上記別途調製した水溶液に摘下、混合し、次いで、２０重量％濃度のシリカゾル２１２.７ｇを添加し、混合した。このようにして得られたスラリーを加熱攪拌し、蒸発乾固した後、粉砕して粉体を得た（粉体Ａ）。これとは別に、オキシ硝酸ジルコニウム３７.８ｇをイオン交換水１リットルに全量溶解させた後、攪拌しながらアンモニア水を徐々に添加して水和ジルコニアゾルを沈殿させた。次いで、硝酸セリウム２４５.９ｇを１リットルのイオン交換水に溶解させた水溶液を添加した後、混合溶液を攪拌しながらｐＨが１０になるまでさらにアンモニア水をゆっくり滴下した。得られた沈殿物をろ過、水洗および乾燥した後、４００℃で２時間焼成して粉体を得た（粉体Ｂ）。得られた粉体Ｂを粉体Ａに加え、十分混合した後、成型助剤として水を添加し、外径６ｍｍおよび長さ６.６ｍｍのペレットに成型し、乾燥し、次いで空気流通下５００℃で６時間焼成して触媒（１）を得た。この触媒（１）の元素組成は原子比で（酸素を除く、以下同じ）つぎのとおりであった。

【００３４】

$Mo_{12}W_2Bi_{1.5}Fe_{1.5}Ce_{0.8}Zr_{0.2}Co_8Cs_{0.5}Si_1$

なお、粉体Ｂにおいて、セリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることはＸ線回折により確認した。

（酸化反応）

触媒（１）１２００ｍｌを直径２５ｍｍの鋼鉄製反応器に充填した。この反応器に、イソブチレン６容量％、酸素１３容量％、水蒸気８容量％および窒素７３容量％からなる組成の混合ガスを導入し、反応温度３４０℃、空間速度１５００hr^{-1}（ＳＴＰ）で酸化反応を行った。結果を表１に示す。

【００３５】

比較例１

（触媒の調製）

実施例１において粉体Ｂを添加しなかったこと以外は、実施例１と同様にして、触媒（２）を調製した。

（酸化反応）

実施例１において触媒（１）のかわりに触媒（２）を用いたこと以外は、実施例１と同様の反応条件で、酸化反応を行った。結果を表１に示す。

【００３６】

実施例１と比較例１との比較により、本発明の触媒（１）は比較用の触媒（２）より触媒活性に優れていることがわかる。

【００３７】

実施例２

実施例１において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表

１に示す。

【００３８】

表１に示すように、４０００時間の酸化反応の後において、転化率の低下は小さく、また収率の低下もほとんどない。このことから、触媒（１）を使用することにより長期にわたり安定した酸化反応を継続できることがわかる。

【００３９】

比較例２

比較例１において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表１に示す。

【００４０】

実施例２と比較例２との比較から、比較用の触媒（２）は触媒寿命に問題があって、これを長時間の反応に使用した場合には転化率および収率の低下が大きいことがわかる。

【００４１】

【表１】

	触媒番号	反応温度（℃）	イソブチレン転化率（モル%）	合計選択率（モル%）	合計単流収率（モル%）	備考
実施例1	(1)	340	99.1	87.6	86.8	
比較例1	(2)	340	96.8	87.5	84.7	
実施例2	(1)	340	98.2	87.9	86.3	4,000時間後
比較例2	(2)	340	94.5	87.5	82.7	4,000時間後

【００４２】

実施例３

（触媒の調製）

加熱したイオン交換水２リットルに、パラモリブデン酸アンモニウム１５００ｇおよびパラタングステン酸アンモニウム１９１．２ｇを添加し、攪拌しながら溶解した。別に、イオン交換水１リットルに、硝酸コバルト１２３６．４ｇ、硝酸ニッケル２０５．９ｇ、硝酸第２鉄４２９．１ｇおよび硝酸セシウム８２．８ｇを溶解した。またイオン交換水３００ｍｌおよび濃硝酸５０ｍｌからなる硝酸水溶液に硝酸ビスマス６１８．２ｇを溶解した。これら２つの水溶液を、上記別途調製した水溶液に摘下、混合し、次いで２０重量％濃度のシリカゾル２１２．７ｇを添加し、混合してスラリーを得た（スラリーＡ）。

【００４３】

これとは別に、オキシ硝酸ジルコニウム１５１．３ｇをイオン交換水１リットルに全量溶解させた後、攪拌しながらアンモニア水を徐々に添加して水和ジルコニアゾルを沈殿させた。次いで、硝酸セリウム６１．５ｇを１リットルのイオン交換水に溶解させた水溶液を添加した後、混合溶液を攪拌しながらｐＨが１０になるまでさらにアンモニア水をゆっくり滴下した。得られた沈殿物をろ過、水洗および乾燥した後、５００℃で２時間焼成して粉体を得た（粉体Ｂ）。得られた粉体Ｂをスラリーに添加し、混合した後蒸発乾固し、粉砕した。これに成型助剤として水を添加し、外径６ｍｍおよび長さ６．６ｍｍのペレットに成型し、乾燥した後、空気流通下５００℃で６時間焼成して触媒（３）を得た。この触媒（３）の元素組成は原子比で（酸素を除く、以下同じ）次のとおりであった。

【００４４】

$Mo_{12}W_1Bi_{1.8}Fe_{1.5}Ce_{0.2}Zr_{0.8}Co_6Ni_1Cs_{0.6}Si_1$

なお、粉体Ｂにおいて、セリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることはＸ

線回折により確認した。
（酸化反応）
実施例１において触媒（１）のかわりに触媒（３）を使用したこと以外は、実施例１と同様の反応条件で、酸化反応を行った。結果を表２に示す。
【００４５】
比較例３
（触媒調製）
実施例３においてオキシ硝酸ジルコニウムから得られた水和ジルコニアゾルの沈殿を５００℃で２時間焼成し、得られた粉体６９．８ｇを市販のセリウム酸化物粉体（CeO_2、比表面積１００m^2）２４．４ｇと混合して粉体Ｂを得た以外は実施例３と同様にして触媒（４）を調製した。
（酸化反応）
実施例３において触媒（３）のかわりに触媒（４）を使用したこと以外は、実施例３と同様の反応条件で、酸化反応を行った。結果を表２に示す。
【００４６】
実施例３と比較例３との比較により、本発明の触媒（３）は比較用の触媒（４）より触媒活性に優れていることがわかる。
【００４７】
実施例４
実施例３において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表２に示す。
【００４８】
表２に示すように、４０００時間の酸化反応の後において、転化率の低下は小さく、また収率の低下もほとんどない。このことから、触媒（３）を使用することにより、長期にわたり安定した酸化反応を継続できることがわかる。
【００４９】
比較例４
比較例３において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表２に示す。
【００５０】
実施例４と比較例４との比較から、比較用の触媒（４）は触媒寿命に問題があって、これを長時間の反応に使用した場合には転化率および収率の低下が大きいことがわかる。
【００５１】
【表２】

	触媒番号	反応温度（℃）	ｲｿﾌﾞﾁﾚﾝ転化率（ﾓﾙ%）	合計選択率（ﾓﾙ%）	合計単流収率（ﾓﾙ%）	備考
実施例3	(3)	340	99.0	87.4	86.5	
比較例3	(4)	340	98.7	87.4	84.5	
実施例4	(3)	340	98.2	87.6	86.0	4,000時間後
比較例4	(4)	340	94.1	87.5	82.3	4,000時間後

【００５２】
実施例５
実施例３において反応温度を３６０℃に変更し且つ空間速度を２５００hr^{-1}（ＳＴＰ）

に変更したこと以外は、実施例３と同様に、酸化反応をおこなった。結果を表３に示す。

【００５３】

比較例５

実施例５において触媒（３）に代えて触媒（４）を用いたこと以外は、実施例５と同様に、酸化反応をおこなった。結果を表３に示す。

【００５４】

実施例５と比較例５との比較から、本発明の触媒（３）は高空間速度条件下でも、比較用の触媒（４）に比べて活性および収率に優れていることがわかる。

【００５５】

実施例６

実施例３において原料ガス中のイソブチレンおよび窒素の含量をそれぞれ７．５容量％および７１．５容量％に変更したこと以外は、実施例３と同様に、酸化反応をおこなった。結果を表３に示す。

【００５６】

比較例６

実施例６において触媒（３）に代えて触媒（４）を用いたこと以外は、実施例６と同様の反応条件で、酸化反応をおこなった。結果を表３に示す。

【００５７】

実施例６と比較例６との比較から、本発明の触媒（３）は高イソブチレンガス濃度条件下でも、比較用の触媒（４）に比べて活性および収率に優れていることがわかる。

【００５８】

【表３】

	触媒番号	反応温度（℃）	ｲｿﾌﾞﾁﾚﾝ転化率（ﾓﾙ%）	合計選択率（ﾓﾙ%）	合計単流収率（ﾓﾙ%）
実施例5	（3）	360	98.9	88.2	87.2
比較例5	（4）	360	96.4	88.1	84.9
実施例6	（3）	340	98.8	87.6	86.5
比較例6	（4）	340	96.4	87.5	84.4

【００５９】

実施例７

（触媒調製）

粉体Ｂを調製する際にオキシ硝酸ジルコニウムおよび硝酸セリウムの添加量を変更したこと、酸化イットリウムを添加したことおよび６５０℃で１時間焼成したこと以外は、実施例３と同様にして、触媒（５）を得た。この触媒（５）の元素組成は原子比で（酸素を除く、以下同じ）つぎのとおりであった。

【００６０】

$Mo_{12}W_{1}Bi_{1.8}Fe_{1.5}Ce_{0.1}Zr_{0.4}Y_{0.01}Co_{6}Ni_{1}Cs_{0.6}Si_{1}$

なお、粉体Ｂにおいて、セリウムとジルコニウムおよびイットリウムとが複合酸化物を形成していることはＸ線回折により確認した。

（酸化反応）

実施例３において触媒（３）の代わりに触媒（５）を用いたこと以外は、実施例３と同様

の反応条件で、酸化反応を行った。結果を表４に示す。

【００６１】

実施例８～１５

（触媒調製）

粉体Ｂを調製する際にオキシ硝酸ジルコニウムおよび硝酸セリウムの添加量を変更したことおよび酸化イットリウムに替えて表４に示す各元素を含む酸化物を添加したこと以外は、実施例７と同様にして、対応する触媒（６）～（１３）を得た。

（酸化反応）

実施例７において触媒（５）の代わりに触媒（６）～（１３）を用いたこと以外は、実施例７と同様の反応条件で、酸化反応を行った。結果を表４に示す。

【００６２】

【表４】

	触媒組成(酸素を除く原子比) $Mo_{12}W_1Bi_{1.8}Fe_{1.5}Co_6Ni_1Cs_{0.8}Si_1$			触媒番号	反応温度 (℃)	イソブチレン転化率 (モル%)	合計選択率 (モル%)	合計単流収率 (モル%)
	Ce	Zr	F					
実施例7	0.1	0.4	Y=0.01	(5)	340	99.0	87.5	86.6
実施例8	0.2	0.8	La=0.02	(6)	340	99.1	87.2	86.4
実施例9	0.6	0.4	Pr=0.02	(7)	340	99.1	87.1	86.3
実施例10	0.4	0.6	Sm=0.02	(8)	340	99.0	87.3	86.4
実施例11	0.3	0.7	Nd=0.01	(9)	340	98.9	87.4	86.4
実施例12	0.2	0.8	In=0.01	(10)	340	98.9	87.2	86.2
実施例13	0.3	0.7	Ni=0.01	(11)	340	99.2	87.1	86.4
実施例14	0.5	0.5	Co=0.01	(12)	340	99.1	87.1	86.3
実施例15	0.3	0.7	Cu=0.01	(13)	340	99.1	87.0	86.2

【００６３】

実施例１６

実施例３において酸化反応に用いる原料ガスとしてｔ－ブタノールを用いたこと以外は、実施例３と同様の反応条件で、酸化反応をおこなった。結果を表５に示す。

【００６４】

比較例７

実施例１６において触媒（３）に代えて触媒（４）を用いたこと以外は、実施例１６と同様に、酸化反応をおこなった。結果を表５に示す。

【００６５】

【表５】

	触媒番号	反応温度（℃）	t-ブタノール転化率（モル%）	合計選択率（モル%）	合計単流収率（モル%）
実施例16	（3）	340	100	86.6	86.6
比較例7	（4）	340	100	84.9	84.9

【００６６】
実施例１７
実施例３において、酸化反応に用いる原料ガスとしてメチル－ｔ－ブチルエーテル（ＭＴＢＥ）５容量%、酸素１３容量%、水蒸気８容量%および窒素７４容量%からなる混合ガスを使用し、且つ反応温度を３６０℃に変更し、空間速度を１１００ｈｒ$^{-1}$（ＳＴＰ）に変更したこと以外は、実施例３と同様反応条件で、酸化反応を行った。結果を表６に示す。
【００６７】
比較例８
実施例１７において触媒（３）に代えて触媒（４）を用いたこと以外は、実施例１７と同様の反応条件で、酸化反応をおこなった。結果を表６に示す。
【００６８】
【表６】

	触媒番号	反応温度（℃）	MTBE転化率（モル%）	合計選択率（モル%）	合計単流収率（モル%）
実施例17	（3）	360	99.0	86.5	85.6
比較例8	（4）	360	97.8	86.4	84.5

MTBE: メチル－t－ブチルエーテル

【００６９】
実施例１８
（触媒調製）
加熱したイオン交換水２リットルにパラモリブデン酸アンモニウム１５００ｇおよびパラタングステン酸アンモニウム２８６.８ｇを添加し、攪拌しながら溶解した。別に、イオン交換水１リットルに、硝酸コバルト１０３０.３ｇ、硝酸第２鉄３４３.３ｇおよび硝酸カリウム４.３ｇを溶解した。またイオン交換水３００ｍｌおよび濃硝酸５０ｍｌからなる硝酸水溶液に、硝酸ビスマス４１２.１ｇを溶解した。これら２つの水溶液を上記別途調製した水溶液に摘下、混合し、次いで２０重量%濃度のシリカゾル２７６.５ｇを添加し、混合してスラリーを得た（スラリーＡ）。これとは別に、オキシ硝酸ジルコニウム７５.７ｇをイオン交換水１リットルに全量溶解させた後、攪拌しながらアンモニア水を徐々に添加して水和ジルコニアゾルを沈殿させた。次いで、硝酸セリウム３０.７ｇを１リ

ットルのイオン交換水に溶解させた水溶液を添加した後、混合溶液を攪拌しながらｐＨが１０になるまでさらにアンモニア水をゆっくり滴下した。得られた沈殿物をろ過、水洗および乾燥した後、５５０℃で２時間焼成して粉体を得た（粉体Ｂ）。得られた粉体Ｂをスラリーに添加し、混合した後蒸発乾固し、粉砕した。これに成型助剤として水を添加し、外径６ｍｍ、長さ６．６ｍｍのペレットに成型し、乾燥した後、空気流通下４５０℃で６時間焼成して触媒（１４）を得た。この触媒（１４）の元素組成は原子比でつぎのとおりであった。

【００７０】

$Mo_{12}W_{1.5}Bi_{1.2}Fe_{1.2}Ce_{0.1}Zr_{0.4}Co_{5}K_{0.06}Si_{1.3}$

なお、粉体Ｂにおいて、セリウムとジルコニウムとが複合酸化物を形成していることはＸ線回折により確認した。

（酸化反応）

触媒（１４）１２００ｍｌを直径２５ｍｍの鋼鉄製反応器に充填した。この反応器にプロピレン６容量％、酸素１２容量％、水蒸気１０容量％および窒素７２容量％からなる組成の混合ガスを導入し、反応温度３１０℃および空間速度２０００hr^{-1}（ＳＴＰ）で酸化反応を行った。結果を表７に示す。

【００７１】

比較例９

（触媒の調製）

実施例１８において粉体Ｂを添加しなかったこと以外は、実施例１８と同様にして、触媒（１５）を調製した。

（酸化反応）

実施例１８において触媒（１４）のかわりに触媒（１５）を用いたこと以外は、実施例１８と同様の反応条件で酸化反応を行った。結果を表７に示す。

【００７２】

実施例１８と比較例９との比較により、本発明の触媒（１４）は比較用の触媒（１５）より触媒活性に優れていることがわかる。

【００７３】

実施例１９

実施例１８において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表７に示す。

【００７４】

表７に示すように、４０００時間の酸化反応の後において、転化率の低下は小さく、また収率の低下もほとんどない。このことから、触媒（１４）を使用することにより、長期にわたり安定した酸化反応を継続できることがわかる。

【００７５】

比較例１０

比較例９において、酸化反応を４０００時間にわたり行った。４０００時間後の結果を表７に示す。

【００７６】

実施例１９と比較例１０との比較から、比較用の触媒（１５）は触媒寿命に問題があって、これを長時間の反応に使用した場合には転化率および収率の低下が大きいことがわかる。

【００７７】

【表７】

	触媒番号	反応温度（℃）	プロピレン転化率（モル%）	合計選択率（モル%）	合計単流収率（モル%）	備考
実施例18	(14)	310	98.6	94.2	92.9	
比較例9	(15)	310	96.1	94.0	90.3	
実施例19	(14)	310	98.0	94.3	92.4	4,000時間後
比較例10	(15)	310	93.9	93.7	88.0	4,000時間後

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
Ｃ０７Ｃ 51/23	Ｃ０７Ｃ 51/21	
Ｃ０７Ｃ 57/05	Ｃ０７Ｃ 51/23	
// Ｃ０７Ｂ 61/00	Ｃ０７Ｃ 57/05	
	Ｃ０７Ｂ 61/00	３００

(56)参考文献 特開平０８－０４７６４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１８３３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２３２７２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 21/00-38/74
C01G 23/00-57/00
C07C 51/05、57/055、51/235、51/377