(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
2025年5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100265 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 45/35 (2006.01) *C07C 51/215* (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 51/235* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/038105

(22) 国際出願日： 2024年10月25日(25.10.2024)

(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 2023-191217 2023年11月9日(09.11.2023) 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 (JP).

(72) 発明者: 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 (JP). 河村 智志 (**KAWAMURA Tomoyuki**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 日本化薬株式会社内 (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 (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, 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)）

WO 2025/100265 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING UNSATURATED ALDEHYDE OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称： 不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a method for producing an unsaturated aldehyde or an unsaturated carboxylic acid, said method for producing an unsaturated aldehyde or unsaturated carboxylic acid by partially oxidizing an alkene using a multi-tubular fixed-bed reactor, wherein the production parameter T satisfies formula (I). (I) $T \leq 20.5$

(57) 要約：本開示の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法は、固定床多管型反応器を用いて、アルケンを部分酸化して対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法であって、製造パラメーターＴが以下式（Ｉ）を満たすことを特徴とする。Ｔ≦２０．５ （Ｉ）

明　細　書

発明の名称 ：

不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、アルケンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002]　プロピレン、イソブチレン、ターシャリー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および／または不飽和カルボン酸を製造する方法は工業的に広く実施されている（たとえば特許文献１）。特許文献１は目的生成物である不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の収率を向上するための触媒に関するものであるが、触媒そのものだけではなく触媒の充填方法に関する技術も下記するように複数開示されている。

[0003]　例えば、特許文献２において触媒成形体の占有容積、触媒の焼成温度を変えることで活性を調節した触媒を使用する技術が開示されている。これは、触媒層における局所的な高温部分（ホットスポット）の発生を抑制するため、特定の不活性担体を含む触媒を反応ガス入口側から出口側に向かって活性がより高くなるよう充填する方法である。また特許文献３では、反応ガス入口側から出口側に向かって、触媒の活性成分の組成比が変化するよう充填することで、高収率かつ高活性に目的生成物を得る技術が開示されている。さらに特許文献４では、２層で充填された触媒各層の充填長比率を規定することでホットスポットを抑制し、不飽和アルデヒドを高収率に得る技術が開示されている。特許文献５では、反応浴温度あたりのホットスポットの温度変化を制御するよう反応条件および触媒を規定することで、ホットスポット温度を抑制し高収率を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許第７２０９９０１号公報

特許文献2：日本国特開２００１－３２８９５１号公報

特許文献3：日本国特許第６６９４８８４号公報

特許文献4：日本国特許第６９１２１５３号公報

特許文献5：日本国特許第６１９９９７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、プラントでの安定な運転のためには、上記で開示された充填方法に関する技術では不十分であると言える。というのも、プラント運転中の制御因子である反応浴温度の変化に対し、目的生成物の収率が鋭敏に変化するような充填方法の場合、次の（１）から（３）に挙げる３つの理由によりプラントの安定運転が困難になるためである。すなわち、（１）上記した不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する方法は発熱反応であるため、実プラントでは多管式流通反応器を使用することが知られている。しかし、各々の反応管における反応浴温度は空間的に必ずしも均一にならず、反応管毎の温度ブレが生じる課題がある。この場合、反応管毎の発熱量が異なるためにホットスポット温度（ピーク温度）も異なり、原料の転化率も異なり、結果として目的生成物の収率も反応管毎に異なることになり安定に目的生成物を得ることができなくなる。（２）反応浴温度は熱電対で反応器の熱媒を温度測定し、熱媒をヒーターで加温することで制御されるが、ヒーターの温度制御のフィードバックは常時完璧に行われるわけではない。たとえば、フィードバックがうまくいかないことによるハンチングや、意図しない外乱や部品不良によるフィードバック不良等が生じ、反応浴温度は常時一定とならず、変動が生じうる。この結果、目的生成物の収率も鋭敏に変化し、経時的に安定に目的生成物を得ることができなくなってしまう。（３）実プラントにおける運転の指針として、プラントにおける目的生成物の収率や原料の転化率をガスクロマトグラフィー等の分析機器により直接測定する

方法が挙げられる。目的生成物の収率や原料の転化率が望ましい範囲にない場合、プラント運転者は反応浴温度を微調整することとなる。ここで、反応浴温度の変化に対して目的生成物の収率が鋭敏に変化する場合、プラント運転者は反応浴温度の微調整に慎重にならざるを得ず、上記分析の再現確認や意思決定などに不必要に負荷がかかることとなる。

[0006] 上記（１）から（３）のような課題を克服するためには、従来よりも、より広い反応浴温度領域において、より高い目的生成物の収率を示す触媒の充填方法が求められていたが、そのような方法はこれまで開示されていなかった。特に、アルケンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法において目的生成物を不飽和カルボン酸とした場合に、従来よりも、より広い反応浴温度領域において、より高い目的生成物の収率を示す触媒の充填方法は開示されていなかったと言える。そこで本発明者らが鋭意検討を行ったところ、触媒の温度敏感性パラメーター、希釈率、充填長比率、および原料の空間速度を統合したパラメーターＴが特定の数値範囲を満たすよう充填方法を設計することで、従来よりも、より広い反応浴温度領域において、より長期間にわたり安定に目的生成物の収率を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、これら上記の現状と課題に対して鋭意検討した結果、固定床多管型反応器を用いて、アルケンを部分酸化して対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法において、二層以上に分割した触媒層を有する充填にて反応を行う際、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合算した収率、特にアクロレインおよびアクリル酸の合算した収率（有効収率）が安定である反応浴温度領域（以下、オペレーションウィンドウと記載する）を広げるように触媒を充填することに着目した。ここで、反応条件である原料の負荷にあわせて、各層の触媒の反応浴温度に対する原料転化率の傾き（以下、温度敏感性と記載する）、充填長比率、および希釈率を

最適に設定することで、オペレーションウィンドウを広くでき（すなわちより広い反応浴温度領域で高い有効収率を安定に達成することができ）、さらには有効収率自体も高くなり、より高収率で安定的なプラント運転が可能であることを見出した。

[0008] 即ち、本発明は、以下１）～８）に関する。

１）

固定床多管型反応器を用いて、アルケンを部分酸化して対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法であって、製造パラメーターＴに関し以下式（ｌ）を満たすことを特徴とする不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

Ｔ≦２０．５　　（ｌ）

ただし、

Ｔは式（ＩＶ）に従い平均充填パラメーターＳａｖｇと原料の空間速度ＳＶｏから算出され、

Ｔ（％・ｈｒ／℃）＝Ｓａｖｇ（％／℃）÷ＳＶｏ（／ｈｒ）×１０００　　（ＩＶ）

Ｓａｖｇは式（ＩＩＩ）に従い全触媒充填層の充填パラメーターＳｉの算術平均から算出され、

Ｓａｖｇ（％／℃）＝（Ｓ１（％／℃）＋・・・＋Ｓｎ（％／℃））÷ｎ　　（ＩＩＩ）

Ｓｉは式（ＩＩ）に従いｉ層目の触媒の温度敏感性パラメーターＣＢｉ、希釈率ｄｉ、充填長比率Ｌｉから算出され、

Ｓｉ（％／℃）＝ＣＢｉ（％／℃）×ｄｉ（％）÷１００×Ｌｉ　　（ＩＩ）

ＣＢｉはｉ層目の触媒の温度敏感性に関するパラメーターであり、反応浴温度に対する原料転化率の変化の割合である。また、ｎは反応管における全触媒層数である。添え字ｉは、１からｎまでの自然数である。触媒層には意図して不活性物質のみを充填したイナート層を含まない。

２）

上記製造パラメーターＴが、下記式（Ｖ）を満たすことを特徴とする上記１）に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

９．５≦Ｔ≦１６．５　　（Ｖ）

３）

上記平均充填パラメーターＳａｖｇが、下記式（ＶＩ）を満たすことを特徴とする上記１）または２）に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

０．０９０　≦　Ｓａｖｇ　≦　０．３０　　（ＶＩ）

４）

反応用原料ガスの最も入口側の触媒層に含まれる触媒活性成分が、下記式（１－１）で表される組成を有することを特徴とする上記１）乃至３）のいずれか一項に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

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

式（１－１）中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＣｓはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびセシウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｃｓ、およびＸ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｃｓ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、０＜ｂ１≦７．０、０≦ｃ１≦１０、０＜ｄ１≦１０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０、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）

反応用原料ガスの最も出口側の触媒層に含まれる触媒活性成分が、下記式

（１－２）で表される組成を有することを特徴とする上記１）乃至４）のいずれか一項に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

$Mo_{a2}Bi_{b2}Ni_{c2}Co_{d2}Fe_{e2}X_{f2}K_{g2}Z_{h2}O_{i2}$　（１－２）

式（１－２）中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＫはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびカリウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｋ、およびＸ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、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２、ｅ２、ｆ２、ｇ２、ｈ２、およびｉ２はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｋ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ２＝１２としたとき、０＜ｂ２≦７．０、０≦ｃ２≦１０、０＜ｄ２≦１０、０＜ｃ２＋ｄ２≦２０、０＜ｅ２≦５．０、０≦ｆ２≦２．０、０≦ｇ２≦３．０、０≦ｈ２≦５．０を満たし、ｉ２は各元素の酸化状態によって決まる値である。

６）

反応浴温度を３１０℃以上３９０℃以下としてプラントを運転する上記１）乃至５）のいずれか一項に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

７）

反応用原料ガスについて、アルケンと酸素の体積比率（酸素／アルケン）が１．０以上１．９以下である上記１）乃至６）のいずれか一項に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

８）

反応管のガス流れ方向に対しｎ層（ｎは２以上）の触媒層を設け、

反応ガス入口側から数えて１層目からｎ－１層目までの触媒層の充填長の和をＬ、反応ガス入口側から数えてｎ層目の触媒層の充填長をＬｎとした場合、Ｌ／Ｌｎが、０．１以上１．０以下である上記１）乃至７）のいずれか一

項に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、アルケンまたはその分子内脱水反応によりアルケン類を生じうるアルコールを原料にして対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する場合において、工業プラントにおいても広い反応浴温度領域において高収率で目的生成物を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の不飽和カルボン酸の製造方法は、製造パラメーターＴに関し以下式（Ｉ）を満たすことを特徴とする。

［式１］

Ｔ≦２０．５　　（Ｉ）

製造パラメーターＴの下限は０であってもよく、好ましい順に０．５、１．０、１．５、２．０、２．５、３．０、３．５、４．０、４．５、５．０、５．５、６．０、６．５、７．０、７．５、８．０、８．５、９．０、９．５、１０．０、１０．５、１１．０である。製造パラメーターＴの上限は、より好ましい順に１９．０、１８．５、１８．０、１７．５、１７．０、１６．５、１６．０、１５．５、１５．０、１４．５、１４．３である。すなわち製造パラメーターＴは、０以上２０．５以下が好ましく、０．５以上２０．５以下がより好ましく、１．０以上２０．５以下がより好ましく、１．５以上２０．５以下がより好ましく、２．０以上２０．５以下がより好ましく、２．５以上２０．５以下がより好ましく、３．０以上２０．５以下がより好ましく、３．５以上２０．５以下がより好ましく、４．０以上２０．５以下がより好ましく、４．５以上２０．５以下がより好ましく、５．０以上２０．５以下がより好ましく、５．５以上２０．５以下がより好ましく、６．０以上１９．０以下がより好ましく、６．５以上１８．５以下がより好ましく、７．０以上１８．０以下がより好ましく、７．５以上１７．５以下がより好ましく、８．０以上１７．０以下がより好ましく、８．５以上１６．５以下がより好ましく、９．０以上１６．０以下がより好ましく、９．５

以上１５．５以下がより好ましく、１０．０以上１５．０以下がより好ましく、１０．５以上１４．５以下がより好ましく、最も好ましい範囲は１１．０以上１４．３以下である。

これまで、収率向上及びプラントの安全運転の観点から反応浴温度に対するホットスポット温度の変化率を規定した知見はあった（特許文献５など）が、広い反応温度領域において安定して高い有効収率を達成するような触媒設計および充填設計に関しては知見がなく、本発明によって初めて明らかにされたと言える。本発明の条件を満たすように触媒を充填すると、オペレーションウィンドウを広くでき、より高収率で安全かつ安定的なプラント運転を実現する。また暴走反応を抑制することで、触媒の熱的ストレスも予防し、寿命の長期化も期待される。より詳細に記載すると、わずかな反応浴温度の変化や複数の反応管間の反応浴温度の違いにより、最も活性の高い出口側の触媒上でホットスポットが鋭敏に変化することにより、熱暴走やそれに伴う反応管の破損や爆発を予防できる。オペレーションウィンドウが広い場合、単純にはより低い反応浴温度で安定に有効収率を高く保持でき、上述の課題を解決できる点が強みとなる。他方で、プラントの条件や設備の制約によっては、ある程度は反応浴温度を高くした方がアクロレインに対するアクリル酸の相対比率を上げることができ、後段反応であるアクロレインからアクリル酸の部分酸化反応において後段触媒へ負荷を低減できる点で好ましくなる場合もありうる。すなわち本発明の技術の利点の別の側面として、広い反応浴温度の範囲において、後段触媒への負荷も考慮に入れて安定的に高いアクリル酸収率を達成する充填方法を提供できる。

[0011] 以下では、本発明のパラメーターＴを算出するための方法を記載する。

［ＣＢｉの算出］

本発明の触媒の温度敏感性パラメーターＣＢｉは、ｉ層目の触媒の反応浴温度３４０℃から３６０℃の温度領域における、反応浴温度（ＢＴ）に対する原料転化率（ｘ）の変化の割合と定義する。ここで便宜上、全触媒充填層（ただし、意図的に不活性担体のみを充填するイナート層は、本発明の触媒

層からは除くものとする）のうち最も入口側の触媒層から１層目、２層目・・・と番号付けし、対応するＣＢｉをＣＢ１、ＣＢ２・・・と命名することにする（本発明において、他のパラメーターも同様に定義する）。また、触媒の全層数をｎと定義する。ＣＢｉについて、より詳細には以下の通り定義する。ｉ層目の触媒を微分系反応器に充填し、反応浴温度（以降ＢＴと表記することがある）３４０℃で得られた原料ガス転化率ｘ（３４０℃）（単位：％）と、ＢＴ３６０℃で得られた原料転化率ｘ（３６０℃）（単位：％）をプロットし、これらの点を結ぶ直線の傾きをＣＢｉとする。すなわちＣＢｉは下記の式で表される。

ＣＢｉ（％／℃）＝（ｘ（３６０℃）（％）－ｘ（３４０℃））（％）／２０（℃）

なお、充填される層番号が決まっていない段階で算出された触媒の温度敏感性パラメーターは、本発明では便宜上、単にその触媒のＣＢと表記する。また、上述の原料ガス転化率ｘは本発明においては以下の方法により算出する。内径２８．４ｍｍの反応管に触媒４ｇ分を、ホットスポットが発生しないよう不活性物質で希釈した状態で充填し、プロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．７：６．４：３．０のモル比率で、プロピレンの空間速度（ＧＨＳＶ）＝４００ｈｒ$^{-1}$と設定し、反応浴温度３４０℃および３６０℃にて反応させる。校正されたガスクロマトグラフィーを用いて以下式により原料ガス転化率ｘを算出する。

以下原料ガスをプロピレンとした場合の計算式を示す。反応したプロピレンのモル数は、供給したプロピレンのモル数から反応後に残存していたプロピレンのモル数を差し引いた値である。

プロピレン転化率ｘ（モル％）

＝（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

[0012] ［Ｓａｖｇの算出］

次に、本発明の平均充填パラメーターＳａｖｇの算出法を以下に示す。まず、各層で触媒が不活性担体で希釈される場合、以下の通り希釈率ｄｉを設

定する。すなわちｄｉはｉ層目の触媒層中の、触媒成形体の質量百分率（単位：質量％）であり、無希釈の触媒層ではｄｉは１００となる。次に、充填長比率Ｌｉを設定する。充填長比率Ｌｉは、全触媒充填層（イナート層を除く）の充填長に対する、ｉ層目の触媒層の充填長の割合である。たとえば、２層充填の触媒において入口側の充填長が２０ｃｍ、出口側の充填長が８０ｃｍの場合、Ｌ１（入り口側）は０．２０となる。なお、１層充填の場合Ｌｉは１．００となる。前記ＣＢｉ、ｄｉ、およびＬｉから、ｉ層目の触媒層における本発明のパラメーターＳｉを以下式（ＩＩ）に従い算出する。

［式ＩＩ］

Ｓｉ（％／℃）＝ＣＢｉ（％／℃）×ｄｉ（％）÷１００×Ｌｉ　式（ＩＩ）

こうして算出した各層のパラメーターＳｉ（１層目：Ｓ１、２層目：Ｓ２・・・）を、算術平均を取ることにより以下式（ＩＩＩ）に従い、Ｓａｖｇを算出する。Ｓａｖｇは触媒種と充填パッケージによって決まる充填パラメーターであり、単一の触媒層を充填する場合ＳａｖｇはＳ１となる。

［式ＩＩＩ］

Ｓａｖｇ（％／℃）＝（Ｓ１（％／℃）＋・・・＋Ｓｎ（％／℃））÷ｎ　（ＩＩＩ）

なお、触媒層数ｎについては、好ましくは２～５層であり、さらに好ましくは２～４層であり、特に好ましくは２～３層であり、最も好ましくは３層である。

［Ｔの算出］

最後に、以下式（ＩＶ）に従いＳａｖｇと原料の空間速度ＳＶｏから製造パラメーターＴを算出する。

［式ＩＶ］

Ｔ（％・ｈｒ／℃）＝Ｓａｖｇ（％／℃）÷ＳＶｏ（／ｈｒ）×１０００　（ＩＶ）

[0013] なお、Ｓａｖｇの下限として好ましくは、順に０．０９０、０．１００、

０．１５０、０．１７０、０．１９０、０．２００、０．２２０であり、特に好ましくは０．２４０である。またＳａｖｇの上限として好ましくは、順に０．３００、０．２９０、０．２８０、０．２７５であり、特に好ましくは０．２７０である。すなわちＳａｖｇは、０．０９０以上０．３００以下が好ましく、０．１００以上０．３００以下がより好ましく、０．１５０以上０．３００以下がより好ましく、０．１７０以上０．３００以下がより好ましく、０．１９０以上０．２９０以下がより好ましく、０．２００以上０．２８０以下がより好ましく、０．２２０以上０．２７５以下がより好ましく、最も好ましくは、０．２４０以上０．２７０以下である。

[0014] ［Ａ、Ａ１、Ａ２の算出］

以下では、本発明のオペレーションウィンドウをより具体的に定義する。不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の合算収率（以下、有効収率と記載する）が最高となる反応浴温度をＡ（℃）、前記収率が最高値より１．０％低くなる反応浴温度をＡ１（℃）及びＡ２（℃）とする。そして、Ａ１よりＡが高温であり、ＡよりＡ２が高温であり、（Ａ２－Ａ１）を本発明の狭義のオペレーションウィンドウと定義する。（Ａ２－Ａ１）は好ましくは２３℃以上である。ここで（Ａ２－Ａ１）は、有効収率が安定である反応浴温度領域（本発明のオペレーションウィンドウ）であり、（Ａ２－Ａ１）が大きいほど広い反応浴温度で不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を得ることができ、望ましい。なお、Ａ１およびＡ２は実測の有効収率とＢＴの関係から算出する必要はなく、ＢＴを変えて不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸収率を測定した一連のデータの内挿または外挿から算出する方法でもよい（その場合、最低でも３点の実測データから最小二乗法による線形近似にて外挿値を算出する）。また、ＢＴを変えて実測したデータにおいて、収率が最高になる測定点が２つ以上ある場合、本発明ではより選択率が高い測定点をＡと設定する。Ａ１周辺で有効収率が低下する原因は、原料の反応率が低くなることに起因し、Ａ２周辺で有効収率が低下する原因は、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の逐次酸化反応に代表される二酸化炭素

やアセトアルデヒドなどの分解生成物等の生成に起因する。

[0015] ［触媒について］

本発明に用いられる触媒は、下記式（１）で表される組成を有する触媒であることが好ましい。

［式１］

$Mo_aBi_bNi_cCo_dFe_eX_fY_gZ_hO_i$ （１）

上記式（１）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、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、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、およびｉ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、ａ＝１２としたとき、０＜ｂ≦７．０、０≦ｃ≦１０、０＜ｄ≦１０、０＜ｃ＋ｄ≦２０、０＜ｅ≦５．０、０≦ｆ≦２．０、０≦ｇ≦３．０、０≦ｈ≦５．０を満たし、ｉは各元素の酸化状態によって決まる値である。

[0016] 上記式（１）において、ａ＝１２としたときのｂ～ｈの好ましい範囲は以下である。

ｂの下限としては好ましい順に、０．１０、０．２０、０．３０、０．４０、０．５０、０．６０、０．７０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ｂは０．１０以上６．０以下が好ましく、０．１０以上５．０以下がより好ましく、０．１０以上４．０以下がより好ましく、０．２０以上３．０以下がより好ましく、０．３０以上２．０以下がより好ましく、０．４０以上１．８以下がより好ましく、０．５０以上１．５以下がより

好ましく、０．６０以上１．２以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、０．７０以上１．０以下である。

ｃの下限としては好ましい順に、０．２０、０．５０、０．８０、１．０、１．２、１．５、１．６、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、３．４、３．３である。すなわちｃは０．２０以上８．０以下が好ましく、０．５０以上７．０以下がより好ましく、０．８０以上６．０以下がより好ましく、１．０以上５．０以下がより好ましく、１．２以上４．０以下がより好ましく、１．５以上３．５以下がより好ましく、１．６以上３．４以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、１．７以上３．３以下である。

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

ｃ＋ｄの下限としては好ましい順に、１．２、２．０、４．０、６．０、６．５、６．６、６．７であり、上限としては好ましい順に、２０．０、１５．０、１２．５、１１．０、１０．２、１０．１、１０．０、９．９である。すなわち、ｃ＋ｄは１．２以上２０．０以下が好ましく、１．２以上１５．０以下がより好ましく、２．０以上１２．５以下がより好ましく、４．０以上１１．０以下がより好ましく、６．０以上１０．２以下がより好ましく、６．５以上１０．１以下がより好ましく、６．６以上１０．０以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、６．７以上９．９以下である。

ｅの下限としては好ましい順に、０．１０、０．２０、０．５０、０．８０、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、２．４、２．３、２．２である。すなわちｅは０．１０以上４．５以下が好ましく、０．１０以上４．０以下がより好ましく、０．２０以上３．５以下がより好ましく、０．５０以上３．０以下がより好ましく、０．８０以上２．５以下がより好ましく、１．０以上２．４以下がより好ましく、１．５以上２．３以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、１．６以上２．２以下である。

ｆの上限としては好ましい順に、１．８、１．５、１．０、０．８０、０．５０であり、下限としては、０が好ましい。すなわちｆとしてより好ましい範囲は、０以上０．５０以下であり、０が最も好ましい。

ｇ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、２．０、１．０、０．５０、０．４０、０．３０、０．２０、０．１５、０．０９０である。すなわちｇは０．０１０以上２．０以下が好ましく、０．０１０以上１．０以下がより好ましく、０．０１０以上０．５０以下がより好ましく、０．０１０以上０．４０以下がより好ましく、０．０１０以上０．３０以下がより好ましく、０．０１０以上０．２０以下がより好ましく、０．０２０以上０．１０以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、０．０３０以上０．０９０以下である。

ｈ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、０．８０、０．５０であり、下限としては、０が好ましい。すなわちｈとしてより好ましい範囲は、０以上０．５０以下であり、０が最も好ましい。

[0017] 式（１）におけるＸとしては、タングステン、アンチモン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、セリウムが好ましく、アンチモン、亜鉛が特に好ましい。

式（１）におけるＹとしては、ナトリウム、カリウム、セシウムが好ましく、カリウム、セシウムが更に好ましい。

式（１）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

。

[0018] ［第１層目の触媒］

本発明において、第１層目（反応用原料ガスの最も入口側の触媒層）に含まれる触媒の活性成分の組成は、下記式（１－１）で表される触媒であることが好ましい。なお３層以上の充填の場合、最も出口側を除いては式（１－１）で表される組成を有する触媒である場合が好ましい。

［式１－１］

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

式（１－１）中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＣｓはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびセシウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｃｓ、およびＸ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ1、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｃｓ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、０＜ｂ１≦７．０、０≦ｃ１≦１０、０＜ｄ１≦１０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０、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。

式（１－１）におけるａ１＝１２としたときの好ましいｂ１～ｆ１およびｈ１及びＸ、Ｚは、式（１）のｂ～ｈ、及びＸ、Ｚと好ましい態様を含め同じである。

ｇ１の下限としては好ましい順に、０．００１０、０．００５０、０．０１０、０．０１５、０．０２０、０．０３０であり、上限としては好ましい順に、２．０、１．０、０．５０、０．４０、０．３０、０．２０、０．１５、０．０９０、０．０６０である。すなわちｇ１は０．００１０以上２．０以下が好ましく、０．００１０以上１．０以下がより好ましく、０．００

１０以上０．５０以下がより好ましく、０．００１０以上０．４０以下がより好ましく、０．００５０以上０．３０以下がより好ましく、０．０１０以上０．２０以下がより好ましく、０．０１５以上０．１５以下がより好ましく、０．０２０以上０．０９０以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、０．０３０以上０．０６０以下である。

[0019] ［最も出口側の触媒］

本発明において、最も出口側（反応用原料ガスの最も出口側の触媒層）に含まれる触媒の活性成分の組成は、下記式（１－２）で表される触媒であることが好ましい。たとえば３層充填の場合、３層目も式（１－２）で表される触媒である場合が好ましく、更なる多層充填の場合も、最も出口側は本触媒である場合が好ましい。

［式１－２］

$Mo_{a2}Bi_{b2}Ni_{c2}Co_{d2}Fe_{e2}X_{f2}K_{g2}Z_{h2}O_{i2}$ （１－２）

式中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＫはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびカリウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｋ、およびＸ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、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２、ｅ２、ｆ２、ｇ２、ｈ２、およびｉ２はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｋ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ２＝１２としたとき、０＜ｂ２≦７．０、０≦ｃ２≦１０、０＜ｄ２≦１０、０＜ｃ２＋ｄ２≦２０、０＜ｅ２≦５．０、０≦ｆ２≦２．０、０≦ｇ２≦３．０、０≦ｈ２≦５．０、およびｉ２＝各元素の酸化状態によって決まる値である

式（１－２）におけるａ２＝１２としたときの好ましいｂ２～ｆ１およびｈ２及びＸ、Ｚは、式（１）のｂ～ｈ、及びＸ、Ｚと好ましい態様を含め同じである。

ｇ２の下限としては好ましい順に、０．００１０、０．００５０、０．０１０、０．０１５、０．０２０、０．０３０、０．０４０、０．０５０であり、上限としては好ましい順に、２．０、１．０、０．５０、０．４０、０．３０、０．２０、０．１５、０．１０である。すなわちｇ２は０．００１０以上２．０以下が好ましく、０．００１０以上１．０以下がより好ましく、０．００５０以上０．５０以下がより好ましく、０．０１０以上０．４０以下がより好ましく、０．０２０以上０．３０以下がより好ましく、０．０３０以上０．２０以下がより好ましく、０．０４０以上０．１５以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、０．０５０以上０．１０以下である。

[0020] 本願発明に用いる触媒層に含まれる触媒の形状は、特に制限されるものではなく、球状、円柱状、リング状、粉末状等を用いることができるが、特に好ましくは球状である。

[0021] なお、２層充填の場合には、上記上層に含まれる触媒、下層に含まれる触媒共に不活性物質を用いて希釈したものであっても良いが、上層、下層ともに希釈しない方法がより好ましい。

[0022] 不活性物質による希釈率ｄｉとして、好ましい範囲を以下に記載する。ここでいう希釈率とは、触媒と不活性物質とにより構成される触媒層のうち触媒が占有する質量比率を示す数値であり、例えば触媒層が８０質量％希釈とは触媒が８０質量％、不活性物質が２０質量％であることを意味する。なお、後述する触媒の製造方法において説明するように、触媒活性成分を不活性担体に担持して触媒とした場合は、不活性担体を含めた触媒の質量を基に希釈率を算出する。以下、ｎ＝２および３の場合を例に、好ましい形態を記載するが、本願発明の本質は反応管をガス流れ方向にｎ分割した触媒の、ｎ番目の触媒層の充填長に対するその他の触媒層の充填長を一定の範囲内に収める事であるので、これに限定されるものでは無い。

[0023] なお本願発明における好ましい態様は、下記１）～２）である。

１）ｎ＝２であり、上層が式（１－１）で表される触媒活性成分を含む触媒であり、希釈率が１００質量％であり、下層が式（１－２）で表される触

媒活性成分を含む触媒であり、希釈率が１００質量％である。

２）ｎ＝３であり、中層が式(１－１)で表される触媒活性成分を含む触媒であり、希釈率が１００質量％であり、上層が中層触媒を不活性物質で希釈した触媒であり、下層が式（１－２）で表される触媒活性成分を含む触媒であり、希釈率が１００質量％である。

[0024] また、反応管の触媒層よりも入口側に不活性物質層を設ける充填方法もある。本発明の効果を阻害しない限り、当該充填方法を採用しても良いが、好ましくは当該不活性物質層を有さない方法である。

[0025] 上記不活性物質とは、シリカ、アルミナ、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、マグネシア、およびこれらの混合物など公知の物質が挙げられる。このうち、好ましくはシリカ、アルミナ、またはこれらの混合物であり、特に好ましくはシリカ、アルミナであり、最も好ましくはシリカとアルミナの混合物である。

また、不活性物質の形状は、特に制限はないが球状であるものが好ましくは、その平均粒子径は３ｍｍ～１０ｍｍであるものが好ましく、さらに好ましくは３．５ｍｍ～９ｍｍである。特に好ましくは、４ｍｍ～８ｍｍである。

[0026] ［触媒の製造方法について］

本願発明に用いる触媒は、例えば下記工程ａ）～ｅ）によって製造することができる。

＜工程ａ） 調合＞

一般に触媒活性成分を構成する各元素の出発原料は特に制限されるものではない。モリブデン成分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、モリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸又はその塩などを用いることができる。好ましくはモリブデン酸アンモニウムを使用した場合で、高性能な触媒を得ることができる。特にモリブデン酸アンモニウムには、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリ

ブデン酸アンモニウム、ヘプタモリブデン酸アンモニウム等、複数種類の化合物が存在するが、その中でもヘプタモリブデン酸アンモニウムを使用した場合が最も好ましい。

[0027] ビスマス成分原料としては硝酸ビスマス、次炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスなどのビスマス塩、三酸化ビスマス、金属ビスマスなどを用いることができるが、より好ましくは硝酸ビスマスであり、これを使用した場合に高性能な触媒が得られる。鉄、コバルト、ニッケル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硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等又はそれらの混合物を用いることができる。例えば、鉄成分原料とコバルト成分原料及び／又はニッケル成分原料を所望の比率で１０～８０℃の条件下にて水に溶解混合し、２０～９０℃の条件下にて別途調合されたモリブデン成分原料および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、ビスマス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、両者をまとめて調合液（Ａ）と称する。

[0028] ここで、調合液（Ａ）は必ずしもすべての触媒活性成分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％の範囲で調合に適していないと、調合液（Ａ）の形態が粘土状の塊となる場合がある。この場合では、優れた触媒が得られない。調合液（Ａ）の形態としては水溶液またはスラリーが、優れた触媒が得られるため、好ましい。

[0029] ＜工程ｂ） 乾燥＞

次いで上記で得られた調合液（Ａ）を乾燥し、乾燥紛体とする。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１０～７００μｍとなるよう乾燥するのが好ましい。こうして乾燥粉体（Ｂ）を得る。

[0030] ＜工程ｃ）　予備焼成＞

得られた乾燥粉体（Ｂ）は空気流通下で２００℃から６００℃で、好ましくは３００℃から６００℃で焼成することで触媒の成形性、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。こうして予備焼成粉体（Ｃ）を得る。

[0031] ＜工程ｄ）　成形＞

成形方法に特に制限はないが円柱状、リング状に成形する際には打錠成形機、押し出し成形機などを用いた方法が好ましい。さらに好ましくは、球状に成形する場合であり、成形機で予備焼成粉体（Ｃ）を球形に成形しても良いが、予備焼成粉体（Ｃ）（必要により成形助剤、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いる。予備焼成粉体（Ｃ）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の繰り返しにより激しく撹拌させ、ここに予備焼成粉体（Ｃ）並びに必要により、成形助剤及び／または強度向上剤を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法が好ましい。

[0032] 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形性が良好となり、機械的強度の高い、高性能な触媒が得られ、具体的にはグリセリンの濃度５質量％以上の水溶液を使用した場合に特に高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体（Ｃ）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、直径２～８ｍｍ程度のものを使用し、これに予備焼成粉体（Ｃ）を担持させる。その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るものであるが、通常２０質量％から８０質量％である。ここで担持率は以下の式で表される。

[0033] 担持率（質量％）＝

１００×〔成形に使用した予備焼成粉体（Ｃ）の質量／（成形に使用した予備焼成粉体（Ｃ）の質量＋成形に使用した不活性担体の質量）〕

（２）

[0034] ＜工程ｅ）　本焼成＞

工程ｄ）により得られた成形体（Ｄ）は２００～６００℃の温度で１～１２時間程度焼成することで触媒活性、選択性が向上する傾向にある。焼成温度は４００℃以上６００℃以下が好ましく、５００℃以上６００℃以下がより好ましい。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（Ｅ）を得る。

[0035] ［好ましいＣＢを与える触媒の製造方法］

式（Ｉ）を満たす製造パラメーターＴを有する触媒を得るためには、一般にはＣＢが低いことが好ましい。低いＣＢを有する触媒を製造するための方法として、以下の製法を例示できる。これらを単独または組み合わせて使用することも可能である。

（１）第一の方法は、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含む各供給源化合物を溶媒または溶液に添加し一体化および加熱することにより調合液とする調合工程において、鉄原料の投入前に調合液のｐＨを１．０～７．５の範囲、より好ましくは３．０～６．０の範囲に調整する方法である。ｐＨの調整方法としては、詳細は後述するが硝酸などの添加によりｐＨを下げる方法、またはアンモニア水などの添加によりｐＨを上げる方法が挙げられる。

[0036] ｐＨ調整剤に関しては、ｐＨを下げる方法においては硝酸、硫酸、塩酸、シュウ酸など当業者であれば触媒原料として使用する一般的なｐＨ調整のための酸を使用できる。この他、後述する触媒活性成分の元素組成を変えない範囲内であればリン酸やホウ酸、モリブデン酸、硝酸鉄など焼成後に元素が残留するｐＨ調整剤も使用できるが、最も好ましくは硝酸である。ｐＨを上げる方法においてはアンモニア水、ピリジン、炭酸アンモニウム水溶液など当業者であれば触媒原料として使用する一般的なｐＨ調整のための塩基を使用できる。この他、後述する触媒活性成分の元素組成を変えない範囲内であれば水酸化カリウムや水酸化セシウムなど焼成後に元素が残留するｐＨ調整剤も使用できるが、最も好ましくはアンモニア水である。

[0037] またこの方法を実施する場合、鉄原料を投入し攪拌後にビスマス原料を調合液に投入するという順でスラリーを調製する方法が最も好ましい実施態様である。

ｐＨ調整剤の滴下に際しては、例えば攪拌動力として０．０１～５．００ｋｗ／ｍ^{3}で攪拌しながら投入する。攪拌動力の下限として好ましくは０．０５ｋｗ／ｍ^3、０．１０ｋｗ／ｍ^3、０．５０ｋｗ／ｍ^3、１．００ｋｗ／ｍ^{3}であり、攪拌動力の上限として好ましくは４．５０ｋｗ／ｍ^3、４．００ｋｗ／ｍ^3、３．５０ｋｗ／ｍ^3、３．００ｋｗ／ｍ^{3}である。すなわち最も好ましい攪拌動力の範囲としては、１．００～３．００ｋｗ／ｍ^{3}となる。

ｐＨ調整剤の滴下時間に関しては、１秒から５分の間であるが、滴下時間の下限として好ましくは５秒、１０秒、１５秒であり、滴下時間の上限として好ましくは４分、３分、２分３０秒、２分、１分３０秒、１分、４５秒、

３０秒である。すなわち最も好ましい滴下時間の範囲としては、１５～３０秒となる。

ｐＨ調整剤の滴下時の調合液の液温としては、５～８０℃であるが、液温の下限として好ましくは１０℃、２０℃、３０℃であり、液温の上限として好ましくは７０℃、６０℃、５０℃、４０℃である。すなわち液温として最も好ましい範囲としては、３０～４０℃となる。

[0038] （２）第二の方法は噴霧乾燥による場合の噴霧器（アトマイザー）の回転数の最適化である。最適なアトマイザーの回転数は、アトマイザーや噴霧乾燥器の構造、乾燥させる液体の温度やｐＨ、粘度、および触媒構成成分の配合比率などに影響されるため一概には言えないが、好ましくは１０，０００ｒｐｍ以上１８，０００ｒｐｍ以下である。更に好ましいアトマイザー回転数の上限は、１７，０００ｒｐｍであり、特に好ましくは１６，０００ｒｐｍであり、最も好ましくは１５，０００ｒｐｍである。また更に好ましい下限は、１１，０００ｒｐｍであり、特に好ましい下限は１２，０００ｒｐｍであり、最も好ましい下限は１３，０００ｒｐｍである。すなわち最も好ましいアトマイザー回転数の範囲は１３，０００ｒｐｍ以上１５，０００ｒｐｍ以下である。

また、アトマイザーの回転数は相対遠心加速度によっても表され、６０００Ｇ以上２００００Ｇ以下であることが好ましい。より好ましい下限としては、順に７５００Ｇ、８５００Ｇ、１００００Ｇであり、より好ましい上限としては、順に１８０００Ｇ、１６０００Ｇ、１４０００Ｇである。すなわち最も好ましいアトマイザーの回転数の範囲は１００００Ｇ以上１４０００Ｇ以下である。

[0039] 更に噴霧乾燥の噴霧器に供給する熱風温度（以降入口温度と記載することがある）、噴霧乾燥機出口温度（以降出口温度と記載することがある）も上記パラメーター（ＣＢ、製造パラメータＴ）に影響を与える。入口温度としては、１８０℃以上３２０℃以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に２００℃、２２０℃、２３０℃であり、より好ましい上限は順に３００

℃、２８０℃、２７０℃である。すなわち入口温度として最も好ましくは２３０℃以上２７０℃以下である。

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

[0040] 入口温度と出口温度の差としては、３０℃以上２２０℃以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に５０℃、８０℃、１００℃、１２０℃であり、より好ましい上限は順に２００℃、１８０℃、１６５℃、１５０℃である。すなわち入口温度と出口温度の差として最も好ましくは１２０℃以上１５０℃以下である。

さらに、本発明の触媒前駆体の製法として以下式で与えられるパラメーターＳＤの範囲は、２２以上５１以下が好ましい。より好ましい下限としては、順に２６、２８、３０、３２、３４、３５であり、より好ましい上限は順に４８、４４、４２、４０である。すなわちＳＤとして最も好ましくは３５以上４０以下である。

ＳＤ＝５１．３＋０．０７６６×｛（噴霧乾燥器の入口温度、単位：℃）－（噴霧乾燥器噴霧乾燥器の出口温度、単位：℃）｝－０．００１７３×（アトマイザー回転数、単位：ｒｐｍ）

（３）第三の方法は、触媒の活性成分の組成に関し、より詳細に制御する方法であり、具体的には、以下の組成比の規定の一つ又は組み合わせで制御するものである。すなわち、前述の組成式（１）において、ｅ／ｂの上限は好ましくは２．９０、より好ましくは２．８０、ｅ／ｂの下限は望ましい順に、０．１０、０．５０、１．００、１．４０、１．５０、１．９０である。したがってｅ／ｂは０．１０以上２．９０以下が好ましく、０．５０以上２．９０以下がより好ましく、１．００以上２．９０以下がより好ましく、１．４０以上２．９０以下がより好ましく、１．５０以上２．９０以下がよ

り好ましく、１．９０以上２．８０以下が特に好ましい。

ｄ／ｂの上限は望ましい順に、９．０、８．０、７．０であり、ｄ／ｂの下限は望ましい順に、２．０、３．０、４．０、５．０、５．５、６．５である。したがってｄ／ｂは２．０以上９．０以下が好ましく、３．０以上９．０以下がより好ましく、４．０以上９．０以下がより好ましく、５．０以上９．０以下がより好ましく、５．５以上８．０以下がより好ましく、６．５以上７．０以下が特に好ましい。

ｃ／ｅの上限は望ましい順に、４．０、３．０、２．５、２．０であり、ｃ／ｅの下限は望ましい順に、１．０、１．５、１．７、１．９である。したがってｃ／ｅは１．０以上４．０以下が好ましく、１．５以上３．０以下がより好ましく、１．７以上２．５以下がより好ましく、１．９以上２．０以下が特に好ましい。

ｃ／ｄの上限は望ましい順に、２．０、１．０、０．８であり、ｃ／ｄの下限として望ましい順に、０．１、０．３である。したがってｃ／ｄは０．１以上２．０以下が好ましく、０．１以上１．０以下がより好ましく、０．３以上０．８以下が特に好ましい。

ｇ／ｄの上限は望ましい順に、０．１００、０．０５０、０．０４０、０．０３０、０．０２０、０．０１５であり、ｇ／ｄの下限は好ましい順に、０．００７、０．００８、０．００９、０．０１０、０．０１１である。したがってｇ／ｄは０．００７以上０．１００以下が好ましく、０．００７以上０．０５０以下がより好ましく、０．００８以上０．０４０以下がより好ましく、０．００９以上０．０３０以下がより好ましく、０．０１０以上０．０２０以下がより好ましく、０．０１１以上０．０１５以下が特に好ましい。

ｇ／ｃの上限は望ましい順に、０．０４０、０．０３５、０．０３０であり、ｇ／ｃの下限は望ましい順に、０．０１５、０．０２０、０．０２５である。したがってｇ／ｃは０．０１５以上０．０４０以下が好ましく、０．０２０以上０．０３５以下がより好ましく、０．０２５以上０．０３０以下

が特に好ましい。

[0041] （４）第四の方法は、後述する予備焼成もしくは本焼成、またはそれらの両方における焼成温度、焼成時間または焼成雰囲気の制御である。焼成温度を２００℃以上６００℃以下、好ましくは３００℃以上５５０℃以下、より好ましくは４６０℃以上５５０℃以下とする。焼成時間を、０．５時間以上、好ましくは１時間以上４０時間以下、より好ましくは２時間以上１５時間以下、最も好ましくは２時間以上９時間以下とする。焼成雰囲気としては酸素濃度が１０容量％以上４０容量％以下、好ましくは１５容量％以上３０容量％以下、最も好ましくは空気雰囲気とする。

[0042] （５）第五の方法は、後述する予備焼成もしくは本焼成、またはそれらの両方において、焼成工程中の最高到達温度（予備焼成温度もしくは本焼温度）から、室温に低下するまでの触媒表面の温度の低下速度（降温速度）を制御する。すなわち、降温速度を、１℃／分以上２００℃／分以下、好ましくは５℃／分以上１５０℃／分以下、より好ましくは１０℃／分以上１２０℃／分以下、最も好ましくは５０℃／分以上１００℃／分以下、とする。上述した降温速度範囲を達成するために一般に工業的に取られる降温手法、たとえば焼成炉から取り出した焼成後の触媒を不活性雰囲気や不活性な溶媒によるミストに暴露する手法や、あらかじめ十分に冷却された室内に焼成後の触媒を急速に移動させる手法はすべて、本発明実施の範疇となる。

[0043] （６）第六の方法は、後述する触媒前駆体および／または各工程で形成された顆粒に対して、機械的な衝撃およびせん断応力等を加えないよう制御する手法である。この機械的な衝撃およびせん断応力等は、好ましくは１００ｋｇｆ以下、より好ましくは５０ｋｇｆ以下、より好ましくは２０ｋｇｆ以下、さらに好ましくは１０ｋｇｆ以下、最も好ましくは５ｋｇｆ以下に制御する。

[0044] （７）第七の方法は、試薬級の高純度な原料を使用する方法である。その詳細は問わないが、たとえば原料として、硫黄およびその化合物、リチウム、ハロゲンおよびその化合物、鉛の含有量が１００００重量ｐｐｍ以下、好

ましくは１０００重量ｐｐｍ以下、より好ましくは１００重量ｐｐｍ、最も好ましくは１０重量ｐｐｍ以下である原料を用いる。

[0045] （８）第八の方法は、後述する触媒の調合工程において、コバルト原料とニッケル原料が調合釜の中で、他の原料と混合する時間、および／または反応する時間、および／またはスラリー化する時間、および／または滞留する時間をなるべく短くなるよう制御する方法である。より具体的にはモリブデンやアルカリ金属を除いた金属塩原料が調合釜中になく、コバルト原料とニッケル原料が存在する状況での上記滞留時間を短くする方法、あるいは調合釜中のｐＨが特定の範囲を取る際に、コバルト原料とニッケル原料が存在する状況での上記滞留時間を短くする方法である。上記滞留時間としては、２４時間以下が好ましく、１時間以下がさらに好ましく、３０分以下がさらに好ましく、１０分以下が最も好ましい。上記調合釜内の溶液のｐＨの範囲としては好ましくは２以上１０以下、より好ましくは２以上８以下、最も好ましくは３以上７以下となる。鉄原料とビスマス原料、モリブデン原料とビスマス原料に関しても同様となる。

[0046] （９）第九の方法として、後述する触媒の調合工程において、各原料を調合工程の中で分割せず一括で投入する方法、あるいは調合液中の硝酸濃度を下げる方法が挙げられる。上記の一括で投入する方法とは、各原料の必要量を全て投入したのちに次の原料を投入することを意味する。また上記の調合液中の硝酸濃度に関しては、調合完了し次工程に進む際の調合液において、その硝酸イオンの濃度が、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは３５質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下、最も好ましくは２５質量％以下、となるように調整する。

[0047] ［原料中のアルケンの濃度］

本発明におけるアルケンの接触気相酸化反応は、原料ガス組成として６～１２容量％のアルケン（より好ましくは６～１０容量％）、５～１８容量％の分子状酸素、０～６０容量％の水蒸気及び２０～７０容量％の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のようにして調製され

た触媒上に２５０～４５０℃の温度範囲及び常圧～１０気圧の圧力下、好ましくは常圧～５気圧下、より好ましくは常圧から３気圧下で、０．５～１０秒の接触時間で導入することによって行われる。

また、アルケンと酸素の体積比率（酸素／アルケン）が１．０以上１．９以下である場合が特に好ましい。酸素／アルケンのより好ましい上限は順に、１．８、１．７、１．６でありより好ましくは１．５である。またより好ましい下限は順に１．１、１．２、１．３である。以上から酸素／アルケンの最も好ましい範囲は１．３以上１．５以下である。

[0048] なお、本発明において、アルケンとは、その分子内脱水反応においてアルケンを生じるアルコール類、例えばターシャリーブチルアルコールも含めるものとする。アルケンなどの反応基質（原料）の触媒体積に対する空間速度（ＳＶｏ＝反応基質供給速度（ＮＬ／ｈｒ）／触媒充填空間容積（Ｌ））は高い方が生産効率の点から好ましいが、あまり高くなると目的生成物の収率が低下する場合があること、触媒の寿命が短縮することなどから実際上は、４０～２００hr^{-1}が好ましく、より好ましくは６０～１８０hr^{-1}の範囲である。ここでＮＬは反応基質の標準状態（１ａｔｍ、０℃）における容積を表す。また、アルケンの転化率としては、高い不飽和アルデヒド収率が得られる転化率付近が好ましく、通常は９０～９９．９％、好ましくは９５～９９．５％、より好ましくは９６～９９％である。

[0049] 本発明の効果を得ようとして、あまりにも反応ガス出口側の触媒層を短くすると、触媒層全体の活性が低下することによって常用の原料転化率を得て目的生成物を得るために必要な反応浴温度が上昇し過ぎてしまい、ホットスポットが高温になり触媒の劣化や性能低下を生じる。また場合によってはガス入口側触媒の早期劣化によって、ガス出口側の高活性な触媒層に高いホットスポットを生じさせ、目的生成物の選択率および収率の急激な低下を引き起こす可能性もある。そのためガス入口側とガス出口側の触媒のバランスを考慮し、出口側の触媒層を短くし過ぎて触媒層全体の活性が低下し、反応浴温度が過度に上昇しないようにすることも必要である。反応浴温度は触媒の

特性や、使用条件、必要とする触媒寿命などにより適宜設定されるため一概には言えないが、反応初期の反応浴温度としては３９０℃以下が好ましく、上限の好ましい順に３８０、３７０、３６０、３５０となり、３４０℃以下が最も好ましい。また下限としては３００℃以上であり、より好ましくは３１０℃以上である。なお反応浴温度とは、昇温過程の温度ではなく、適切な原料転化率を実現する為の設定温度を意味する。

本発明の充填長の制御に関して、反応ガス入口側から数えて１層目からｎ－１層目までの触媒層の充填長の和をＬ、反応ガス入口側から数えてｎ層目の触媒層の充填長をＬｎとした場合、Ｌ／Ｌｎが、０．１以上１．０以下が好ましい。Ｌ／Ｌｎの好ましい下限としては好ましい順に、０．２，０．３，０．４であり、好ましい上限としては０．９となる。したがってＬ／Ｌｎは０．２以上１．０以下がより好ましく、０．３以上１．０以下がより好ましく、０．４以上０．９以下が特に好ましい。

[0050] 工業プラントにおいて、上記のような製造方法を実施することにより不飽和アルデヒドの収率を改善し、かつ高活性なガス出口側の暴走を抑制することができ、長期にわたり工業プラントで安定した収率と運転が可能となる。この効果は、比較的選択率の高い触媒層の占有率が比較的活性の高い触媒層の占有率を上回ることで、高選択率の触媒の寄与が高まることに起因すると考えられる。

実施例

[0051] 以下、具体例を挙げて実施例を示したが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。

[0052] なお以下において、有効収率の定義は、次の通りである。

プロピレン転化率（モル％）

＝（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

有効収率（モル％）

＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸のモル数／供給したプロピレンのモル数）×１００

有効選択率（モル％）

＝（生成したアクロレインおよびアクリル酸のモル数／反応したプロピレンのモル数）×１００

[0053] ［製造例　（触媒の調製）］

（触媒１）

触媒活性成分の酸素を除いた組成比が、原子比でＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｃｓ＝１２：０．７：２．０：６．２：２．０：０．０４となるように、以降に示す方法で触媒１を作製した。蒸留水を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウムと硝酸セシウムを溶解して水溶液（調合液１）を得た。ここで、蒸留水はモリブデン酸アンモニウムの３．５倍の質量分を使用し、モリブデン酸アンモニウムの投入時の水温は８５℃であった。別に、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸第二鉄を蒸留水に溶解して水溶液（調合液２）を、また、濃硝酸を加えて酸性にした蒸留水に硝酸ビスマスを溶解して水溶液（調合液３）をそれぞれ調製した。上記調合液１に濃硝酸を添加した後、調合液２、調合液３を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液を、噴霧乾燥器を用いて乾燥し、得られた顆粒を４４０℃で６時間焼成し予備焼成粉末を得た。その後、予備焼成粉末に結晶セルロースを混合した粉末を不活性担体（アルミナ、シリカを主成分とする直径４．０ｍｍの球状物質）に、上記式で定義される担持率が６０質量％になるように、成形に使用する担体質量および予備焼成粉末質量を調整した。３３質量％グリセリン水溶液をバインダーとして使用し、直径５．１ｍｍの球状に担持成形して担持触媒を得た。この担持触媒を、焼成温度５２０℃で、４時間空気雰囲気下で焼成することで触媒１を得た。

内径２８．４ｍｍの反応管に触媒１を４ｇ分、ホットスポットが発生しないよう不活性物質で希釈した状態で充填し、プロピレン：酸素：窒素：水＝１：１．７：６．４：３．０のモル比率で、プロピレンの空間速度（ＳＶｏ）＝４００ｈｒ$^{-1}$と設定し、反応浴温度３４０℃から３６０℃にてＢＴを変更させて反応させ、プロピレン転化率を求めた。結果および算出されたＣＢ

を表１－１に示す。

[0054] [表1-1]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	20.2
360	26.3
CB	0.305

[0055] （触媒２）

触媒１の製造において原料を硝酸セシウムから硝酸カリウムとし、組成比がＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．８：１．６：６．１：２．９：０．０７であり、不活性担体の直径を４．５ｍｍ、担持率を５０質量％にしたこと以外は触媒１と全く同様に製造して、直径５．３ｍｍの触媒２を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－２に示す。

[0056] [表1-2]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	30.4
360	42.2
CB	0.590

[0057] （触媒３）

触媒１の製造において調合工程にて調合液１に濃硝酸を加えず、組成比がＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｃｓ＝１２：０．９：２．０：６．５：３．０：０．０３であり、不活性担体の直径を４．５ｍｍ、担持率を５０質量％にし、焼成温度を５４０℃としたこと以外は触媒１と全く同様に製造して、直径５．２ｍｍの触媒３を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－３に示す。

[0058] [表1-3]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	24.2
360	29.5
CB	0.265

[0059] （触媒４）

触媒１の製造において調合工程にて調合液１に濃硝酸を加えず、原料を硝酸セシウムから硝酸カリウムとし、組成比がＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．９：１．７：６．０：３．３：０．０６であり、担持率を６０質量％にしたこと以外は触媒１と全く同様に製造して、直径５．０ｍｍの触媒４を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－４に示す。

[0060] [表1-4]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	32.7
360	40.1
CB	**0.370**

[0061] （触媒５）

触媒２の製造において調合工程にて調合液１に濃硝酸を加えず、組成比がＭｏ：Ｂｉ：Ｆｅ：Ｃｏ：Ｎｉ：Ｋ＝１２：０．９：２．０：６．５：３．０：０．０５であり、不活性担体の直径を４．５ｍｍ、担持率を５０質量％にし、焼成温度を５５０℃としたこと以外は触媒２と全く同様に製造して、直径５．２ｍｍの触媒５を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－５に示す。

[0062] [表1-5]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	18.9
360	46.9
CB	**1.40**

[0063] （触媒６）

触媒１の製造において、焼成温度を５１０℃としたこと以外は触媒１と全く同様に製造して、触媒６を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－６に示す。

[0064]

[表1-6]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	22.2
360	29.1
CB	0.345

[0065] （触媒７）

触媒２の製造において、焼成温度を５３０℃としたこと以外は触媒２と全く同様に製造して、触媒７を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－７に示す。

[0066] [表1-7]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	32.4
360	44.2
CB	0.590

[0067] ［実施例１］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２５ｍｍのステンレス製反応器に外径３ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１に示すように１層目から３層目の順に触媒１希釈層、触媒１、触媒２を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）＝１：１．７：１．０：２．４となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が９０ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が５０ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１に示す。なお、表３－１中のＡ１およびＡ２において各層のピーク温度や反応成績がない行は、有効収率が最大となるＢＴ（Ａ℃）とそれよりも低い温度のデータから線形近似をしてＡ１を、Ａとそれよりも高い温度のデータから線形近似をしてＡ２をそれぞれ算出

したことを意味する（以降も同様）。

[0068] [表2-1]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒1	75	65	0.305	0.0425	0.149
触媒1	100	95	0.305	0.0828	
触媒2	100	190	0.590	0.320	

[0069] [表3-1]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	318	97.8	92.2	94.3
	322	98.4	92.5	94.0
	324	98.7	92.6	93.8
A	326	99.0	92.7	93.7
	333	99.3	92.5	93.1
	339	99.5	92.1	92.5
	342	99.6	91.9	92.3
A1	310		91.7	
A2	346		91.7	

[0070] ［実施例２］

表２－２に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒４を充填し、実施例１と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－２に示す。

[0071] [表2-2]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 3	75	70	0.265	0.0398	0.103
触媒 3	100	90	0.265	0.0681	
触媒 4	100	190	0.370	0.201	

[表3-2]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	315	96.8	91.3	94.3
	318	97.7	91.9	94.1
	321	98.2	92.2	93.9
A	324	98.5	92.3	93.7
	327	98.7	92.2	93.4
	333	99.1	92.1	92.9
A1	315		91.3	
A2	370		91.3	

[0072] ［実施例３］

表２－３に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒４を充填し、プロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１２０ｈｒ$^{-1}$となるよう原料を流通させた以外は、実施例１と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－３に示す。

[表2-3]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 3	75	70	0.265	0.0398	0.103
触媒 3	100	90	0.265	0.0681	
触媒 4	100	190	0.370	0.201	

[表3-3]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	320	97.1	90.9	93.6
	323	97.7	91.0	93.1
A	326	98.1	91.4	93.2
	329	98.4	91.2	92.7
	332	98.6	91.3	92.6
A1	316		90.4	
A2	343		90.4	

[0073] ［比較例１］

表２－４に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒５を充填し、実施例１と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－４に示す。

[表2-4]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒３	85	80	0.265	0.0515	0.291
触媒３	100	80	0.265	0.0606	
触媒５	100	190	1.40	0.760	

[表3-4]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	315	93.6	88.2	94.2
	318	97.2	91.1	93.7
A	321	98.5	91.7	93.1
	323	98.8	91.7	92.8
	327	99.1	91.3	92.1
	331	99.4	91.4	92.0
A1	**319**		**90.7**	
A2	**340**		**90.7**	

[0074] ［実施例４］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２５ｍｍのステンレス製反応器に外径３ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－５に示すように１層目、２層目の順に触媒１、触媒２を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）＝１：１．７：０．７：２．５となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１４０ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が９０

ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－５に示す。

[表2-5]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒１	100	90	0.305	0.0915	0.252
触媒２	100	210	0.590	0.413	

[表3-5]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	315	95.9	90.5	94.4
	326	98.2	92.2	93.9
A	329	98.5	92.4	93.8
	332	98.8	92.3	93.4
	336	98.8	92.1	93.2
A1	320		91.3	
A2	355		91.3	

[0075] ［実施例５］

表２－６に示すように１層目、２層目の順に触媒３、触媒４を充填し、実施例４と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－６に示す。

[表2-6]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒３	100	90	0.265	0.0795	0.169
触媒４	100	210	0.370	0.259	

[表3-6]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	316	96.6	91.0	94.2
	319	97.1	91.5	94.2
	322	97.6	91.5	93.7
A	325	97.9	91.8	93.7
	328	98.1	91.8	93.6
	331	98.5	91.7	93.1
A1	**313**		**90.8**	
A2	**372**		**90.8**	

[0076] ［比較例２］

表２－７に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒５を充填し、実施例４と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－７に示す。

[表2-7]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 3	85	70	0.265	0.0509	0.293
触媒 3	100	70	0.265	0.0598	
触媒 5	100	170	1.40	0.768	

[表3-7]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	318	96.7	90.3	93.4
	324	98.1	91.0	92.8
A	326	98.4	91.2	92.7
	328	98.5	91.0	92.4
	330	98.6	90.9	92.2
A1	**317**		**90.2**	
A2	**339**		**90.2**	

[0077] ［実施例６］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２７ｍｍのステンレス製反応器に外径３ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－８に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒４を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）=１：１．６：０．８：３．３となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が８４ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が３５ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－８に示す。

[表2-8]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 3	75	65	0.265	0.0391	0.103
触媒 3	100	85	0.265	0.0683	
触媒 4	100	180	0.370	0.202	

[表3-8]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	310	87.2	82.4	94.5
	314	97.3	91.7	94.3
A	318	98.3	92.4	94.0
	320	98.6	92.4	93.7
	326	99.1	92.3	93.2
A1	**316**		**91.4**	
A2	**390**		**91.4**	

[0078] ［比較例３］

表２－９に示すように１層目から３層目の順に触媒３希釈層、触媒３、触媒５を充填し、実施例６と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプ

ロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－９に示す。

[表2-9]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒３	85	80	0.265	0.0515	0.291
触媒３	100	80	0.265	0.0606	
触媒５	100	190	1.40	0.760	

[表3-9]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	315	93.7	88.2	94.1
	317	97.4	91.2	93.6
A	318	98.6	91.5	92.8
	321	99.1	91.2	92.0
	324	99.3	91.0	91.7
A1	**317**		**90.5**	
A2	**330**		**90.5**	

[0079] ［実施例７］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２８ｍｍのステンレス製反応器に外径７ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１０に示すように１層目、２層目の順に触媒１、触媒７を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）＝１：１．７：１．２：３．０となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１８０ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が８０ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１０に示す。

[表2-10]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 1	100	90	0.305	0.0780	0.259
触媒 7	100	262	0.590	0.439	

[表3-10]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	346	97.1	91.9	94.6
	350	97.6	92.0	94.3
A	353	98.0	92.2	94.1
	357	98.3	92.2	93.8
	359	98.5	92.2	93.6
	361	98.7	92.0	93.2
A1	331		91.2	
A2	373		91.2	

[0080] ［実施例８］

表２－１１に示すように１層目、２層目の順に触媒６、触媒２を充填し、実施例７と全く同じ反応条件およびエージング方法によりプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１１に示す。

[表2-11]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 6	100	110	0.345	0.108	0.257
触媒 2	100	242	0.590	0.406	

[表3-11]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	335	96.9	91.2	94.1
	342	97.7	91.8	94.0
A	345	98.0	91.9	93.8
	348	98.3	91.9	93.5
	351	98.5	91.8	93.2
	353	98.6	91.8	93.1
A1	**331**		**90.9**	
A2	**387**		**90.9**	

[0081] これまでの結果をまとめると表４の通りとなる。本発明のＴを適切な範囲に設定するよう、反応条件のＳＶｏからＳａｖｇを適切に算出し、充填方法を制御することにより、（Ａ２－Ａ１）を広く、かつ高い有効収率を得ることができる。

[0082] [表4]

	Savg[%/℃]	SVo[/hr]	T[%･hr/℃]	A2-A1[℃]
実施例1	0.149	90	16.6	36
実施例2	0.103	90	11.4	55
実施例3	0.103	120	8.6	28
比較例1	0.291	90	32.3	22
実施例4	0.252	140	18.0	34
実施例5	0.169	140	12.1	58
比較例2	0.293	140	20.9	22
実施例6	0.103	84	12.3	74
比較例3	0.291	84	34.6	13
実施例7	0.259	180	14.4	42
実施例8	0.257	180	14.3	57

[0083] ［製造例　（触媒の調製）］

（触媒８）

触媒１の製造において、予備焼成粉末に結晶セルロースを混合した粉末を不活性担体（アルミナ、シリカを主成分とする直径４．５ｍｍの球状物質）

に、上記式で定義される担持率が５０質量％になるように、成形に使用する担体質量および予備焼成粉末質量を調整した。３０質量％グリセリン水溶液をバインダーとして使用し、直径５．３ｍｍの球状に担持成形して担持触媒を得た。この担持触媒を、焼成温度５１０℃で、５時間空気雰囲気下で焼成することで触媒８を得た。触媒１と同様に評価した結果と算出されたＣＢを表１－８に示す。

[0084] [表1-8]

BT[℃]	プロピレン転化率[%]
340	20.0
360	25.1
CB	0.255

[0085] ［実施例９］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２５．４ｍｍのステンレス製反応器に外径３．２ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１２に示すように１層目、２層目の順に触媒８、触媒７を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）=１：１．７８：１．２３：２．５５となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１２５ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が５７ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１２に示す。

[表2-12]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 8	100	110	0.255	0.0935	0.231
触媒 7	100	190	0.581	0.368	

[表3-12]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	318	96.2	91.3	94.9
	322	97.0	92.0	94.8
	326	97.8	92.5	94.6
A	334	98.4	92.7	94.2
	336	98.6	92.6	93.9
A1	321		91.7	
A2	361		91.7	

[0086] ［実施例１０］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２４．９ｍｍのステンレス製反応器に外径７ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１３に示すように１層目、２層目、３層目の順に触媒８希釈層、触媒８、触媒７を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）＝１：１．６８：１．０５：２．４３となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１００ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が５７ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１３に示す。

[表2-13]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 8	75	65	0.255	0.0355	0.140
触媒 8	100	95	0.255	0.0692	
触媒 7	100	190	0.581	0.315	

[表3-13]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	318	96.5	91.1	94.4
	321	98.0	92.3	94.2
	324	98.5	92.7	94.2
	327	98.8	92.7	93.9
A	330	99.0	92.8	93.8
	333	99.1	92.7	93.5
A1	**321**		**91.8**	
A2	**355**		**91.8**	

[0087] ［実施例１１］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２５．２ｍｍのステンレス製反応器に外径３．２ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１４に示すように１層目、２層目、３層目の順に触媒８希釈層、触媒８、触媒７を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）=１：１．７５：１．１５：２．２０となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が１１５ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が５２ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１４に示す。

[表2-14]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 8	75	65	0.255	0.0355	0.140
触媒 8	100	95	0.255	0.0692	
触媒 7	100	190	0.581	0.315	

[表3-14]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	315	93.2	88.3	94.7
	320	97.4	92.1	94.6
	325	98.1	92.5	94.3
A	330	98.7	92.8	94.0
	335	99.0	92.7	93.6
A1	323		91.8	
A2	370		91.8	

[0088] ［実施例１２］

熱媒体として溶融塩を循環させるジャケット及び触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、内径２７．８ｍｍのステンレス製反応器に外径３．２ｍｍの熱電対用温度鞘を設置し、表２－１５に示すように１層目、２層目、３層目の順に触媒８希釈層、触媒８、触媒７を充填した。原料モル比率が、プロピレン:酸素（供給される空気中に含まれる酸素）:水:窒素（空気とは別に供給される窒素）=１：１．６３：０．６３：３．３６となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定した。当該供給原料をプロピレンの空間速度（ＳＶｏ）が７６ｈｒ$^{-1}$となるよう流通させ、その全ガス流通時における反応管出口側の圧力が４３ｋＰａＧとして反応開始後３００時間経過したとき、反応浴温度を変化させて、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度を変化させて反応成績を調べた結果を表３－１５に示す。

[表2-15]

触媒種	希釈率d[%]	充填長[cm]	CB[%/℃]	S[%/℃]	Savg[%/℃]
触媒 8	75	65	0.255	0.0377	0.140
触媒 8	100	95	0.255	0.0657	
触媒 7	100	180	0.581	0.317	

[表3-15]

BT[℃]		プロピレン転化率[%]	有効収率[%]	有効選択率[%]
	309	92.9	87.7	94.4
	312	97.8	92.2	94.2
	315	98.5	92.7	94.1
	318	98.9	92.8	93.8
A	321	99.1	92.9	93.7
	325	99.3	92.7	93.3
A1	**315**		**91.9**	
A2	**346**		**91.9**	

[0089] 実施例９から実施例１２までの結果をまとめると表５の通りとなる。本発明の製造パラメーターＴを適切な範囲に設定するよう、反応条件のＳＶｏからＳａｖｇを適切に算出し、充填方法を制御することにより、（Ａ２－Ａ１）を広く、かつ高い有効収率を得ることが、改めて確認できる。

[0090] [表5]

	Savg[%/℃]	SVo[/hr]	T[%·hr/℃]	A2-A1[℃]
実施例 9	0.231	125	18.5	40
実施例 10	0.140	100	14.0	34
実施例 11	0.140	115	12.2	47
実施例 12	0.140	76	18.4	31

[0091] 本出願は、２０２３年１１月９日出願の日本特許出願２０２３－１９１２１７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

[0092] 本願発明によって、アルケンまたはその分子内脱水反応によりアルケン類を生じうるアルコールを原料にして対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する場合において、工業プラントにおいても広い反応浴温度領域において高い収率を達成することが可能となり、（Ａ２－Ａ１）が広いということはより広い反応浴温度領域で高収率を維持できる。すなわち、長期間のプラント運転により触媒活性が低下し反応浴温度が経時的に上がる

場合でも、本発明によれば長期間にわたって高い収率を維持することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 固定床多管型反応器を用いて、アルケンを部分酸化して対応する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を製造する方法であって、製造パラメーターＴが以下式（Ｉ）を満たすことを特徴とする不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

Ｔ≦２０．５　　（Ｉ）

ただし、

Ｔは式（ＩＶ）に従い平均充填パラメーターＳａｖｇと原料の空間速度ＳＶｏから算出され、

Ｔ（％・ｈｒ／℃）＝Ｓａｖｇ（％／℃）÷ＳＶｏ（／ｈｒ）×１００００　　（ＩＶ）

Ｓａｖｇは式（ＩＩＩ）に従い全触媒充填層の充填パラメーターＳｉの算術平均から算出され、

Ｓａｖｇ（％／℃）＝（Ｓ１（％／℃）＋・・・＋Ｓｎ（％／℃））÷ｎ　　（ＩＩＩ）

Ｓｉは式（ＩＩ）に従いｉ層目の触媒の温度敏感性パラメーターＣＢｉ、希釈率ｄｉ、充填長比率Ｌｉから算出され、

Ｓｉ（％／℃）＝ＣＢｉ（％／℃）×ｄｉ（％）÷１００×Ｌｉ　　（ＩＩ）

ＣＢｉはｉ層目の触媒の温度敏感性に関するパラメーターであり、反応浴温度に対する原料転化率の変化の割合である。また、ｎは反応管における全触媒層数である。添え字ｉは、１からｎまでの自然数である。触媒層には意図して不活性物質のみを充填したイナート層を含まない。

[請求項2] 前記製造パラメーターＴが下記式（Ｖ）を満たすことを特徴とする請求項１に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

９．５≦Ｔ≦１６．５　　（Ｖ）

[請求項3] 前記平均充填パラメーターＳａｖｇが下記式（ＶＩ）を満たすことを特徴とする請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

０．０９０ ≦ Ｓａｖｇ ≦ ０．３０ （ＶＩ）

[請求項4] 反応用原料ガスの最も入口側の触媒層に含まれる触媒活性成分が、下記式（１－１）で表される組成を有することを特徴とする請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

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

式（１－１）中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＣｓはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびセシウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｃｓ、およびＸ以外の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を意味するものであり、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１、ｅ１、ｆ１、ｇ１、ｈ１、およびｉ１はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｃｓ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ１＝１２としたとき、０＜ｂ１≦７．０、０≦ｃ１≦１０、０＜ｄ１≦１０、０＜ｃ１＋ｄ１≦２０、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] 反応用原料ガスの最も出口側の触媒層に含まれる触媒活性成分が、下記式（１－２）で表される組成を有することを特徴とする請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

$Mo_{a2}Bi_{b2}Ni_{c2}Co_{d2}Fe_{e2}X_{f2}K_{g2}Z_{h2}O_{i2}$ （１－２）

式（１－２）中、Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、ＦｅおよびＫはそれぞ

れモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄およびカリウムを表し、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、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、Ｚは周期表の第１族から第１６族に属し、上記Ｍｏ、Ｂｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｋ、およびＸ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、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２、ｅ２、ｆ２、ｇ２、ｈ２、およびｉ２はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Ｘ、Ｋ、Ｚおよび酸素の原子数を表し、ａ２＝１２としたとき、０＜ｂ２≦７．０、０≦ｃ２≦１０、０＜ｄ２≦１０、０＜ｃ２＋ｄ２≦２０、０＜ｅ２≦５．０、０≦ｆ２≦２．０、０≦ｇ２≦３．０、０≦ｈ２≦５．０を満たし、ｉ２は各元素の酸化状態によって決まる値である。

[請求項6] 反応浴温度を３１０℃以上３９０℃以下としてプラントを運転する請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項7] 反応用原料ガスに含まれるアルケンと酸素の体積比率（酸素／アルケン）が１．０以上１．９以下である請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項8] 反応管のガス流れ方向に対しｎ層（ｎは２以上）の触媒層を設け、反応ガス入口側から数えて１層目からｎ－１層目までの触媒層の充填長の和をＬ、反応ガス入口側から数えてｎ層目の触媒層の充填長をＬｎとした場合、Ｌ／Ｌｎが、０．１以上１．０以下である請求項１または２に記載の不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/038105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 45/35(2006.01)i; ***B01J 23/887***(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 47/22***(2006.01)i; ***C07C 51/215***(2006.01)i; ***C07C 51/235***(2006.01)i; ***C07C 57/05***(2006.01)i
FI: C07C45/35; C07C47/22 A; C07C57/05; B01J23/887 Z; C07C51/215; C07C51/235; C07B61/00 300

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)

C07C45/35; B01J23/887; C07B61/00; C07C47/22; C07C51/215; C07C51/235; 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-140993 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, examples, paragraphs [0006], [0015]	1-8
Y		1-8
X	WO 2015/008814 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 22 January 2015 (2015-01-22) claims, examples, paragraph [0027]	1-8
Y		1-8
Y	JP 2023-81301 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 09 June 2023 (2023-06-09) claims, examples	1-8

☐ 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
29 November 2024	**17 December 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/JP2024/038105

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-140993 A	13 September 2018	US 2013/0310604 A1 claims, examples, paragraph [0024] EP 2671862 A1 CN 102627537 A CN 103347845 A	
WO 2015/008814 A1	22 January 2015	US 2016/0145180 A1 claims, examples, paragraph [0040] EP 3023405 A1 KR 10-2016-0014666 A CN 105392761 A	
JP 2023-81301 A	09 June 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/038105

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 45/35(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 47/22(2006.01)i; C07C 51/215(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/05(2006.01)i
FI: C07C45/35; C07C47/22 A; C07C57/05; B01J23/887 Z; C07C51/215; C07C51/235; C07B61/00 300

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））

C07C45/35; B01J23/887; C07B61/00; C07C47/22; C07C51/215; C07C51/235; 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）

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 2018-140993 A (日本化薬株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 特許請求の範囲、実施例、段落0006, 0015	1-8
Y		1-8
X	WO 2015/008814 A1 (日本化薬株式会社) 22.01.2015 (2015-01-22) 請求の範囲、実施例、段落００２７	1-8
Y		1-8
Y	JP 2023-81301 A (日本化薬株式会社) 09.06.2023 (2023-06-09) 特許請求の範囲、実施例	1-8

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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
29.11.2024	17.12.2024

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）
奥谷　暢子 4H 6118
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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/JP2024/038105

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-140993 A	13.09.2018	US 2013/0310604 A1 特許請求の範囲、実施例、［００２４］ EP 2671862 A1 CN 102627537 A CN 103347845 A	
WO 2015/008814 A1	22.01.2015	US 2016/0145180 A1 Claims, Examples, [0040] EP 3023405 A1 KR 10-2016-0014666 A CN 105392761 A	
JP 2023-81301 A	09.06.2023	（ファミリーなし）	