

(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

2014 年 11 月 13 日 (2014.11.13)



W O I P C T



(10) 国際公開番号

WO 2014/181839 A1

(51) 国際特許分類：

B01J 23/88 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
 B01J 35/08 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)
 B01J 37/04 (2006.01) C07C 57/05 (2006.01)
 B01J37/08 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
 C07C 45/35 (2006.01)

(21) 国際出願番号：

PCT/JP2014/062390

(22) 国際出願日：

2014 年 5 月 8 日 (08.05.2014)

(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 2013-099647 2013 年 5 月 9 日 (09.05.2013) JP

(71) 出願人：日本化薬株式会社 (MPPONKAYAKU KA-
 BUSHIKIKAIISHA) [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：中澤 佑太 (NAKAZAWA Yuuta); 〒
 7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300
 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).
 勝谷 芳子 (SHOYA Yoshiko); 〒7578686 山口県山
 陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社
 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 中原 正樹 (NAKAHA-
 RA Masaki); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字
 郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内
 Yamaguchi (JP). 西村 英二 (NISHIMURA Eiji); 〒
 7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300
 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).
 白石 一男 (HIRAISHI Kazuo); 〒3701208 群馬県
 高崎市岩鼻町239 日本化薬株式会社内
 Guimma (JP). 倉上 竜彦 (KURAKAMI Tatsuhiko); 〒
 7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300

日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).
 平岡 良太 (HIRAOKA Ryota); 〒7578686 山口県山
 陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社
 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人：特許業務法人 信栄特許事務所 (SHIN-EI
 PATENT FIRM, 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
 イング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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
 FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
 IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
 LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
 MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
 PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
 SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
 UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
 護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
 MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
 ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
 GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
 NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST FOR MANUFACTURING UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED CARBOXYLIC ACID, METH-
 OD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING UNSATURATED ALDEHYDE AND/OR UNSATURATED
 CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称：不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒、その製造方法及び不飽和アルデヒドお
 び/または不飽和カルボン酸の製造方法

(57) Abstract: Provided is a catalyst having a high activity and target product yield with regard to manufacturing an unsaturated al-
 dehyde and/or an unsaturated carboxylic acid, and a high mechanical strength. A catalyst in which the catalyst composition satisfies
 a specific atomic ratio and in which, when preparing the catalyst, ammonium molybdate is used as a molybdenum component raw
 material, water is used as a solvent for dissolving the ammonium molybdate, bismuth nitrate is used as a bismuth component raw
 material, and nitric acid aqueous solution is used as a solvent for dissolving the bismuth nitrate, the catalyst being prepared using a
 method in which the weight of the water for dissolving the ammonium molybdate, the weight of the nitric acid aqueous solution for
 dissolving the bismuth nitrate, and the acid concentration of the nitric acid aqueous solution respectively satisfy a specific range.

(57) 要約：不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用の活性及び目的生成物の収率が高
 く、高い機械的強度を有する触媒を提供する。触媒組成が特定の原子比率を満たし、その調合においてモ
 リブデン成分原料がモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウムを溶解する溶媒が水、ビスマ
 ス成分原料が硝酸ビスマス、硝酸ビスマスを溶解する溶媒が硝酸水溶液であり、モリブデン酸アンモニウ
 ムを溶解する水の重量と、硝酸ビスマスを溶解する硝酸水溶液の重量と、硝酸水溶液の酸濃度とが、それ
 ぞれ特定の範囲を満たす方法で調製した触媒。

A1
2014/181

明 細 書

発明の名称：

不飽和アルデヒドおよびノまたは不飽和カルボン酸製造用触媒、その製造方法及び不飽和アルデヒドおよびノまたは不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、アルケンを酸化触媒の存在下に分子状酸素又は分子状酸素含有ガスにより気相酸化して対応する不飽和アルデヒドおよびノまたは不飽和カルボン酸を製造する際に使用する複合金属酸化物触媒、その製造方法及び不飽和アルデヒドおよびノまたは不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化して、アクロレイン及びアクリル酸を合成する触媒に関し、従来から数多くの提案がなされており、その触媒系は一般に同一系として取り扱われることが多い。そのなかで、鉄およびコバルト、ニッケルの原子比率に関する技術が特許文献 1 に記載されており、コバルトおよびノまたはニッケルに対する鉄の原子比率を特定の範囲とすることで活性および選択性を向上させることが出来ることが記載されている。特許文献 2 には、コバルトおよびノまたはニッケルに対する鉄の原子比率を一定にしつつ、コバルトおよびニッケルの原子比率に対するコバルトの原子比率を変化させた触媒を複数調製し、反応器内の 2 層以上の反応帯に充填して使用する技術が開示されている。特許文献 3 にはモリブデンの原子比率に対するコバルトの原子比率、鉄の原子比率に対するコバルトの原子比率を特定の値にする非担持リング触媒に関する技術が開示されている。特許文献 4 に鉄原料に関する技術が開示されておりモリブデン酸鉄を原料に使用することで収率の高い触媒が調製できる事が開示されている。特許文献 5 にはビスマス原料の一部を他の触媒構成元素を含有する乾燥紛体に添加する触媒が開示されている。特許文献 6 にはビスマス原料として三酸化ビスマスを使用する触媒が開示されている。特許文献 7 にはビスマスのモリブデンに対す

る原子比率、コバルトおよび/ またはニッケルのモリブデンに対する原子比率、鉄のモリブデンに対する原子比率、アルカリ金属のモリブデンに対する原子比率に関する技術が開示されており、特定の結晶を含有し、かつ三酸化モリブデンを含有しない触媒が開示されている。特許文献8にはモリブデンの原子比率からコバルトの原子比率および鉄の原子比率を1.5倍したものとを差し引いた値Aの範囲を定め、さらにAに対するビスマス原子比率および鉄に対するコバルト原子比率を限定した触媒が開示されているが、ニッケルの原子比率に関する検討はなされていない。このように、従来の技術範囲では、モリブデンに対するそれぞれの元素の原子比率を最適化すべく鋭意検討されている場合が多いが、ビスマスの原子比率に対するニッケルの原子比率や、アルカリ金属成分の原子比率に対するニッケルの原子比率、アルカリ金属成分の原子比率に対するビスマスの原子比率を詳細に検討し、その効果（活性、有効収率および機械的強度）を明確にした発明は見当たらない。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：日本国特開2003-164763号公報
特許文献2：日本国特開2003-146920号公報
特許文献3：日本国特表2007-511565号公報
特許文献4：日本国特開平1_168344号公報
特許文献5：日本国特表2004-516132号公報
特許文献6：日本国特開2007-175600号公報
特許文献7：日本国特開2000-169149号公報
特許文献8：米国特許出願公開第2013/0023699号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] アルゲンの部分酸化反応により対応する不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸を製造する方法は既に一部工業化されているものもあるが

、さらなる触媒性能の改良が求められている。例えば、同一酸化反応器を使用してアルゲンから対応する不飽和アルデヒドおよび/またはカルボン酸を多く製造しようとする際には、単位触媒体積に対する原料アルゲンの供給負荷が高くなり、反応浴温度を上げる必要が生じる。これは結果的に触媒層内の温度を上げることになり、経時的な触媒活性および/または選択性の低下をもたらすことから長期間の使用という観点で問題となる場合がある。触媒の活性向上は反応浴温度の低下、ランニングコストの低下、触媒の長寿命化を可能にし、目的生成物の収率向上は製造コストを大幅に低下させることが可能になる。また、この反応に用いられる触媒の成型方法が打錠成型、押し出し成型、コーティング成型その他いかなる方法であつても機械的強度が結果的に低い場合には、触媒を酸化反応器へ充填するときに触媒の粉化および触媒活性成分の剥離が発生することにより酸化反応器内を詰まらせ、反応管の異常な圧力上昇を発生させる。触媒本来の優れた活性および有効収率を発揮させるためには機械的強度の高い触媒が必要となる。そのような優れた触媒を製造するには、最適な原子比率の探索と、その結果見出した特定の原子比率を有する触媒の調合工程において、原料を溶解させ、目的とする複合金属酸化物を形成させるために使用する原料重量に対する溶媒の重量、また溶解のため溶媒に酸を加える場合には酸濃度も重要な要素となり、十分な検討が必要である。

本発明は、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造を有利に製造するための活性及び目的生成物の収率が高く、さらに高い機械的強度をも有する優れた触媒（高性能触媒とも表記する場合がある）を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

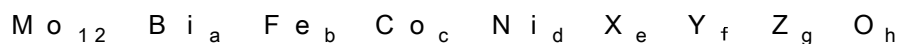
[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、触媒組成が特定の原子比率を満たすものであり、かつその触媒の調合においてモリブデン成分原料がモリブデン酸アンモニウムであり、モリブデン酸アンモニウムを溶解する溶媒が水であり、その水の重量と、またビスマス成分原料が硝酸

ビスマスであり、硝酸ビスマスを溶解する溶媒が硝酸水溶液であり、その硝酸水溶液の重量と、硝酸水溶液の酸濃度とが、それぞれ特定の範囲を満たす方法で調製された複合金属酸化物触媒は、機械的強度が優れ高活性および/または目的生成物を高い収率で与えるという知見を見いだし、この発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明は、

(1) 下記一般式 (1) 表される化合物を含有し、下記一般式 (1) で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量がモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して 8.5 倍以下であり、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量が硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して 2.3 倍以上であり、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度が 10 重量 % 以上である方法によって調製された、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒。

一般式 (1)



(式中、X はマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、セリウム (Ce) 及びサマリウム (Sm) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、Y はホウ素 (B)、リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb) 及びタングステン (W) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、Z はナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、(a) ~ (g) は各成分の原子比率を表し、h は触媒成分の酸化度で決定される数値であり、 $a = 0.80 \sim 2.0$ 、 $b = 1 \sim 2.5$ 、 $c = 3 \sim 7$ 、 $d = 2 \sim 3.5$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 0.10$ であり、h は他の元素の酸化状態を満足させる数値で表記され、 d/a が 1.9 以上 3.2 以下であり、かつ d/a

g が 2 9 以上 6 9 以下であり、かつ a / g が 1 8 以上 3 5 以下である触媒。

)、

(2) 前記一般式 (1) の e 及び f が 0 である (1) に記載の不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸製造用触媒、

(3) 前記一般式 (1) の成分を含有するスラリーを乾燥して得られる乾燥粉体を 2 0 0 ℃ 以上 6 0 0 ℃ 以下の温度で焼成して得られた予備焼成粉体を成型し、再度 2 0 0 ℃ 以上 6 0 0 ℃ 以下の温度で焼成した (1) または (2) に記載の不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸製造用触媒、

(4) 触媒の成型方法が球状担体に触媒活性成分をコーティングする方法であり、得られた触媒の平均粒径が 3 . 0 mm ~ 1 0 . 0 mm であり、触媒活性成分の重量が触媒全体に占める割合が 2 0 ~ 8 0 重量 % である (1) ~ (3) のいずれかに記載の不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸製造用触媒、

(5) (1) に記載の不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法であって、前記一般式 (1) で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量をモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して 8 . 5 倍以下とし、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量を硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して 2 . 3 倍以上とし、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度を 1 0 重量 % 以上とする触媒の製造方法。

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載の触媒を使用する不飽和アルデヒドおよび/ または不飽和カルボン酸の製造方法、

に関する。

発明の効果

[0007] この発明によれば、アルゲンから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ための活性および/ または目的生成物の収率が高く、さらに高い機械的強度をも有する優れた触媒を得ることができる。

活性がより高い場合には反応温度を下げる事が可能であり、熱劣化を抑制することができる。それによつて安定して長期運転が可能となる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の触媒は以下の工程を経ることで調製することが出来る。

工程 a) 調合

一般に触媒を構成する各元素の出発原料は、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。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。ビスマス成分原料としては硝酸ビスマスを使用した場合に高性能な触媒が得られる。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。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重量%〜99重量%の範囲の中で適していないと調合液(A)の形態が粘土状の塊となる場合があり、これは優れた触媒にはならない。特にモリブデン成分原料を溶解させるにあたっては、モリブデン成分原料をモリブデン

酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量がモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して8.5倍以下であり、かつビスマス成分原料を溶解させるにあたっては、ビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量が硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して2.3倍以上であり、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度が10重量%以上であることが好ましい。それによつて得られる調合液(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。ここで、構成元素比としては、触媒主成分の一つであるビスマスと、活性に大きく影響を及ぼすニッケルおよびアルカリ金属の比率が重要であり、ビスマスに対するニッケルの比率である d/a が1.9以上3.2以下であり、かつアルカリ金属に対するニッケルの比率である d/g が2.9以上6.9以下であり、かつアルカリ金属に対するビスマスの比率である a/g が1.8以上3.5以下であることが好ましく、活性および/または目的生成物の収率が高く、さらに高い機械的強度をも有する優れた触媒となる。

[0009] 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10～700 μm 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。

[0010] 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。

こうして予備焼成紛体 (C) を得る。

[0011] 工程 d) 成型

成型方法に特に制限はないが円柱状、リング状に成型する際には打錠成型機、押し出し成型機などを用いた方法が好ましい。さらに好ましくは、球状に成型する場合であり、成型機で予備焼成紛体 (C) を球形に成型しても良いが、予備焼成紛体 (C) (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、予備焼成紛体 (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により激しく攪拌させ、ここに予備焼成紛体 (C) 並びに必要により、成型助剤および/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、機械的強度の高し、高性能触媒が得られ、具体的にはグリセリンの濃度5重量%以上の水溶液を使用した場合に特に高性能触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成紛体 (C) 100重量部に対して通常2〜80重量部である。不活性担体は、通常2〜8mm程度のものを使用し、これに予備焼成紛体 (C) を担持させるが、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2

0 重量 % から 8 0 重量 % である。ここで担持率は以下の式 (3) で表記される。こうして成型体 (D) を得る。

[001 2] 式 (3)

$$\begin{aligned} & \text{担持率 (重量 \%)} \\ & = 100 \times \frac{\text{成型に使用した予備焼成紛体 (C) の重量}}{\text{予備焼成紛体 (C) の重量} + \text{成型に使用した不活性担体の重量} + \text{成型に使用した成型助剤と強度向上剤の重量}} \end{aligned}$$

[001 3] 工程 e) 本焼成

成型体 (D) は 200 ～ 600℃ の温度で 1 ～ 12 時間程度焼成することで触媒活性、有効収率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。焼成温度を高くすることで適宜活性を抑制することができる。そのような触媒は、例えばホットスポットが発生するような原料ガス入口側で使用するすることができる。

[0014] 触媒 (E) の機械的強度は、触媒組成の原子比率によっても大きく影響され、すなわち原子比率を調節することにより生成される化合物の種類や同じ化合物でも結晶構造の相形態が異なることに影響を受ける。また調合工程や乾燥工程で生成される複合金属酸化物粒子の直径や粒子の幾何学的構造、その凝集形態が変化するため、複合金属酸化物中の化合物結晶の強度のようなミクロな物性や例えば予備焼成紛体の粒度分布のようなマクロな物性の変化によっても影響を受ける。各工程の調製方法だけでなく原子比率の影響も含めて総括された物性が最終的に調製される触媒の機械的強度を決定する。機械的強度を表す指標である磨損度は、株式会社林理化学製錠剤磨損度試験器で測定したデータを用い算出した。その測定は、触媒を 25 rpm で、10 分間回転させた後、ふるいの目開きが 1.70 mm の標準ふるいでふるい、

同ふるい上の触媒重量を測定し、式 (4) で求めた。磨損度の値は小さいほど機械的強度が優れていると言える。おいては、磨損度が3重量%以下であることが好ましく、より好ましくは1.5重量%以下であり、さらに好ましくは0.5重量%以下である。

[001 5] (4)

磨損度 (重量%)

$$= 100 \times \left[(\text{触媒重量} - \text{ふるい上に残った触媒重量}) / \text{触媒重量} \right]$$

[001 6] この発明によって得られる複合酸化物触媒を使用するアルゲンの接触気相酸化反応は、原料ガス組成として1〜10容量%のアルケン、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、0.5〜10秒の接触時間で導入することによって遂行される。本発明において、アルゲンとは、その分子内脱水反応においてアルケンを生じるアルコール類、例えばターシャリーブタノールも含めたものとする。

[001 7] 本発明の触媒は、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造に使用することができる。具体的には、プロピレ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アクロレインおよびアクリル酸を製造する方法や、イソブチレンおよび/またはターシャリーブチルアルコール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てメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に使用することができる。その中でも、アクロレインおよびアクリル酸の製造に使用することが好ましい。

実施例

[001 8] 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。

[001 9] 実施例 1

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3040重量部 (モリブデンの重量に対し7.0倍の重量) に完全溶解させた

。次に、硝酸カリウム 1.9 重量部を純水 20 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 305.1 重量部、硝酸コバルト 714.4 重量部及び硝酸ニッケル 329.4 重量部を 60℃ に加温した純水 715 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 194 ml に硝酸 (60 重量%) 46.6 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量%とした硝酸水溶液 (溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し 3.0 倍の重量) に硝酸ビスマス 183.2 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 12 時間後の温度が 440℃ となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 30 重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が 50 重量%となるように球状に担持成型した。次に 12 時間後の温度が 520℃ となるよう焼成を行って、本発明の平均粒径 5.2 mm の球状触媒 1 を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 3.0, d/g = 60, a/g = 20,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.050$$

触媒 1 の磨損度は 0.36 重量%であった。

[0020] 実施例 2

焼成温度を 540℃ とした以外は実施例 1 と同様にし、球状触媒 2 を得た。

触媒 2 の磨損度は 0.30 重量%であった。

[0021] 実施例 3

焼成温度を 560℃ とした以外は実施例 1 と同様にし、球状触媒 3 を得た。

触媒 3 の磨損度は 0.28 重量%であった。

[0022] 実施例 4

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃ に加温した純水 3040 重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 1.9 重量部を純水 20 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 350.8 重量部、硝酸コバルト 703.4 重量部及び硝酸ニッケル 219.6 重量部を 60℃ に加温した純水 675 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 194 ml に硝酸 (60 重量%) 46.6 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量% とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス 183.2 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 12 時間後の温度が 440℃ となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して 5 重量% 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 30 重量% ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が 50 重量% となるように球状に担持成型した。次に 12 時間後の温度が 520℃ となるよう焼成を行って、本発明の平均粒径 5.2 mm の球状触媒 4 を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 2.0, \quad d/g = 4.0, \quad a/g = 2.0,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.3 : 6.4 : 2.0 : 0.050$$

触媒 4 の磨損度は 0.12 重量% であった。

[0023] 実施例 5

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃ に加温した純水 3040 重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 1.1 重量部を純水 11 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 259.3 重量部、硝酸コバルト 769.3 重量部及び硝酸ニッケル 219.6 重量部を 60℃ に加温した純水 662 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 194 ml に硝酸 (60 重量%) 46.6 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量% とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス 183

． 2 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉末を 12 時間後の温度が 440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉末に対して 5 重量%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 30 重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が 50 重量%となるように球状に担持成型した。次に 12 時間後の温度が 540℃となるよう焼成を行って、本発明の平均粒径 5.2 mm の球状触媒 5 を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 2.0$ 、 $d/g = 6.7$ 、 $a/g = 3.3$ 、

$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 1.7 : 7.0 : 2.0 : 0.030$

触媒 5 の磨損度は 0.26 重量%であった。

[0024] 実施例 6

焼成温度を 560℃とした以外は実施例 5 と同様にし、球状触媒 6 を得た。

触媒 6 の磨損度は 0.24 重量%であった。

[0025] 比較例 1

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃に加温した純水 3040 重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 3.8 重量部を純水 40 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 266.9 重量部、硝酸コバルト 571.5 重量部及び硝酸ニッケル 307.4 重量部を 60℃に加温した純水 607 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 324 ml に硝酸 (60 重量%) 77.9 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量%とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス 305.9 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉末を 12 時間後の温度が 440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉末に対して 5 重量%

分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒7を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 1.7, d/g = 2.8, a/g = 1.7,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 1.2 : 1.7 : 1.7 : 5.2 : 2.8 : 0.10$$

触媒7の磨損度は0.13重量%であった。

[0026] 比較例2

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3040重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム1.9重量部を純水20mlに溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄167.8重量部、硝酸コバルト439.6重量部及び硝酸ニッケル384.3重量部を60℃に加温した純水526mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水388mlに硝酸(60重量%)93.3重量部を加えて硝酸濃度を12重量%とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス366.3重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒8を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 1.8, d/g = 7.0, a/g = 4.0,$$

Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 2.0 : 1.1 : 4.0 : 3.5 : 0.050

触媒8の磨損度は4.14重量%であった。

[0027] 比較例3

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3040重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム1.9重量部を純水20mlに溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄274.6重量部、硝酸コバルト538.5重量部及び硝酸ニッケル373.3重量部を60℃に加温した純水629mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水350mlに硝酸(60重量%)84.0重量部を加えて硝酸濃度を12重量%とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス329.7重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%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30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒9を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 1.9$ 、 $d/g = 68$ 、 $a/g = 36$ 、

Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.8 : 1.8 : 4.9 : 3.4 : 0.050

触媒9の磨損度は1.83重量%であった。

[0028] 比較例4

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3040重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム3.0重量部を純水33mlに溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄457.6重量

音ん 硝酸コバルト615.5重量部及び硝酸ニッケル285.5重量部を60℃に加温した純水720mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水272mlに硝酸(60重量%)65.3重量部を加えて硝酸濃度を12重量%とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス256.4重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%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30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒10を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 1.9$ 、 $d/g = 33$ 、 $aZg = 18$ 、

$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.4 : 3.0 : 5.6 : 2.6 : 0.080$

触媒10の磨損度は0.52重量%であった。

[0029] 比較例5

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3040重量部に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム2.3重量部を純水24mlに溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄305.1重量音ん 硝酸コバルト494.6重量部及び硝酸ニッケル439.2重量部を60℃に加温した純水657mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水252mlに硝酸(60重量%)60.6重量部を加えて硝酸濃度を12重量%とした硝酸水溶液に硝酸ビスマス238.1重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%

分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒11を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 3.1, d/g = 6.7, a/g = 2.2,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 1.2 : 1.3 : 2.0 : 4.5 : 4.0 : 0.060$$

触媒11の磨損度は0.45重量%であった。

[0030] 比較例6

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を60℃に加温した純水3740重量部（モリブデンの重量に対し8.6倍の重量）に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム1.9重量部を純水20mlに溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄305.1重量部、硝酸コバルト714.4重量部及び硝酸ニッケル329.4重量部を60℃に加温した純水715mlに溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水204mlに硝酸（60重量%）36.0重量部を加えて硝酸濃度を9.0重量%とした硝酸水溶液（溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し3.0倍の重量）に硝酸ビスマス183.2重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒12を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 3.0$ 、 $d/g = 60$ 、 $a/g = 20$ 、

$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.$

$0 : 0.050$

触媒 12 の磨損度は 3.89 重量%であった。

[0031] 比較例 7

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃ に加温した純水 3740 重量部（モリブデンの重量に対し 8.6 倍の重量）に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 1.9 重量部を純水 20 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 305.1 重量部、硝酸コバルト 714.4 重量部及び硝酸ニッケル 329.4 重量部を 60℃ に加温した純水 715 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 194 ml に硝酸（60 重量%）46.6 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量%とした硝酸水溶液（溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し 3.0 倍の重量）に硝酸ビスマス 183.2 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 12 時間後の温度が 440℃ となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 30 重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が 50 重量%となるように球状に担持成型した。次に 12 時間後の温度が 520℃ となるよう焼成を行って、平均粒径 5.2 mm の球状触媒 13 を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$d/a = 3.0$ 、 $d/g = 60$ 、 $a/g = 20$ 、

$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.$

$0 : 0.050$

触媒 13 の磨損度は 0.33 重量%であった。

[0032] 比較例 8

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃ に加温した純水 3

0.40 重量部 (モリブデンの重量に対し7.0 倍の重量) に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 1.9 重量部を純水 20 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 305.1 重量部、硝酸コバルト 714.4 重量部及び硝酸ニッケル 329.4 重量部を 60℃ に加温した純水 715 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 140 ml に硝酸 (60 重量%) 33.5 重量部を加えて硝酸濃度を 12 重量% とした硝酸水溶液 (溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し 2.2 倍の重量) に硝酸ビスマス 183.2 重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 12 時間後の温度が 440℃ となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して 5 重量% 分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 30 重量% ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が 50 重量% となるように球状に担持成型した。次に 12 時間後の温度が 520℃ となるよう焼成を行って、平均粒径 5.2 mm の球状触媒 14 を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 3.0, d/g = 60, a/g = 20,$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.050$$

触媒 14 の磨損度は 0.33 重量% であった。

[0033] 比較例 9

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 60℃ に加温した純水 30.40 重量部 (モリブデンの重量に対し7.0 倍の重量) に完全溶解させた。次に、硝酸カリウム 1.9 重量部を純水 20 ml に溶解させて、上記溶液に加えた。次に、硝酸第二鉄 305.1 重量部、硝酸コバルト 714.4 重量部及び硝酸ニッケル 329.4 重量部を 60℃ に加温した純水 715 ml に溶解させた。これらの溶液を、攪拌しながら徐々に混合した。続いて純水 204 ml に硝酸 (60 重量%) 36.0 重量部を加えて硝酸濃度を 9.0

重量%とした硝酸水溶液（溶解させる硝酸ビスマス中のビスマスの重量に対し3.0倍の重量）に硝酸ビスマス183.2重量部を加え完全溶解させた溶液を上記溶液に加え、攪拌混合した。このスラリーをスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を12時間後の温度が440℃となるよう予備焼成した。予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして30重量%ダリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持量が50重量%となるように球状に担持成型した。次に12時間後の温度が520℃となるよう焼成を行って、平均粒径5.2mmの球状触媒15を得た。仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比率を有する複合金属酸化物であった。

$$d/a = 3.0、d/g = 6.0、a/g = 2.0、$$

$$Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.0 : 2.0 : 6.5 : 3.0 : 0.050$$

触媒15の磨損度は2.41重量%であった。

[0034] 比較例10

焼成温度を540℃とした以外は比較例7と同様にし、球状触媒16を得た。

触媒16の磨損度は0.29重量%であった。

[0035] これより、プロピレンの酸化反応の結果を示すが、ここでプロピレン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率、有効収率の定義とは、次の通りである。

[0036] プロピレン転化率（モル%）

$$= (\text{反応したプロピレンのモル数} / \text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

アクロレイン収率（モル%）

$$= (\text{生成したアクロレインのモル数} / \text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

アクリル酸収率（モル%）

$$= (\text{生成したアクリル酸のモル数} / \text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

有効収率 (モル%)

= アクロレイン収率 + アクリル酸収率

[0037] 上記のようにして調製した触媒 1 を使用して、プロピレンの酸化反応を実施し、プロピレン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率、有効収率を求めた。触媒 68 ml を内径 28.4 mm のステンレス鋼製反応管に充填し、プロピレン 8 容量%、空気 67 容量%、水蒸気 25 容量% の混合ガスを 4 秒の接触時間で導入し、プロピレンの酸化反応を実施してプロピレン転化率を 97.5% となるときの反応浴温度および有効収率を求め、表 1 に示した。

[0038]

[表1]

表1 プロピレン転化率 97.5% のときの反応成績

	d/a	d/g	a/g	水/Mo	硝酸濃度	硝酸/B i	焼成温度 (°C)	反応浴温度 (°C)	有効収率 (%)	磨損度(%)
実施例 1	3.0	60	20	7.0	12	3.0	520	293	88.3	0.36
実施例 2	3.0	60	20	7.0	12	3.0	540	300	89.2	0.30
実施例 3	3.0	60	20	7.0	12	3.0	560	332	88.7	0.28
実施例 4	2.0	40	20	7.0	12	3.0	520	295	89.3	0.12
実施例 5	2.0	67	33	7.0	12	3.0	540	305	89.2	0.26
実施例 6	2.0	67	33	7.0	12	3.0	560	330	89.7	0.24
比較例 1	1.7	28	17	7.0	12	3.0	520	325	88.4	0.13
比較例 2	1.8	70	40	7.0	12	3.0	520	310	87.5	4.14
比較例 3	1.9	68	36	7.0	12	3.1	520	301	85.4	1.82
比較例 4	1.9	33	18	7.0	12	3.1	520	305	76.2	0.52
比較例 5	3.1	67	22	7.0	12	3.0	520	302	84.2	0.45
比較例 6	3.0	60	20	8.6	9	3.0	520	284	80.7	3.89
比較例 7	3.0	60	20	8.6	12	3.0	520	284	84.1	0.33
比較例 8	3.0	60	20	7.0	12	2.2	520	283	81.8	0.33
比較例 9	3.0	60	20	7.0	9	3.0	520	284	81.0	2.41
比較例 10	3.0	60	20	8.6	12	3.0	540	291	85.1	0.29

[0039] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2013年5月9日付で出願された日本国特許出願（特願2013—099647）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

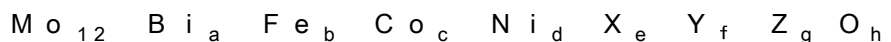
[0040] 本発明の触媒は、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造に有用である。

請求の範囲

[請求項 1]

下記一般式 (1) 表される化合物を含有し、下記一般式 (1) で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量がモリブデン酸アンモニウム中に含まれるモリブデンの重量に対して 8.5 倍以下であり、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量が硝酸ビスマス中に含まれるビスマスの重量に対して 2.3 倍以上であり、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度が 10 重量 % 以上である方法によって調製された、不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒。

一般式 (1)



(式中、X はマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、セリウム (Ce) 及びサマリウム (Sm) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、Y はホウ素 (B)、リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb) 及びタングステン (W) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、Z はナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、(a) ~ (g) は各成分の原子比率を表し、h は触媒成分の酸化度で決定される数値であり、 $a = 0.80 \sim 2.0$ 、 $b = 1 \sim 2.5$ 、 $c = 3 \sim 7$ 、 $d = 2 \sim 3.5$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 0.10$ であり、h は他の元素の酸化状態を満足させる数値で表記され、 d/a が 1.9 以上 3.2 以下であり、かつ d/g が 2.9 以上 6.9 以下であり、かつ a/g が 1.8 以上 3.5 以下である。)

[請求項 2]

前記一般式 (1) の e 及び f が 0 である請求項 1 に記載の不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒。

[請求項3] 前記一般式 (1) の成分を含有するスラリーを乾燥して得られる乾燥粉末を 200℃以上600℃以下の温度で焼成して得られた予備焼成粉末を成型し、再度200℃以上600℃以下の温度で焼成した請求項1または2に記載の不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒。

[請求項4] 触媒の成型方法が球状担体に触媒活性成分をコーティングする方法であり、得られた触媒の平均粒径が3.0mm〜10.0mmであり、触媒活性成分の重量が触媒全体に占める割合が20〜80重量%である請求項1〜3のいずれか1項に記載の不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒。

[請求項5] 請求項1に記載の不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法であって、前記一般式 (1) で表される化合物を調合する工程において、モリブデン成分原料をモリブデン酸アンモニウムのみとし、溶解させる水の重量をモリブデン酸アンモニウムに含まれるモリブデンの重量に対して8.5倍以下とし、かつビスマス成分原料を硝酸ビスマスのみとし、溶解させる硝酸水溶液の重量を硝酸ビスマスに含まれるビスマスの重量に対して2.3倍以上とし、かつ硝酸ビスマスを溶解させる硝酸水溶液の硝酸濃度を10重量%以上とする触媒の製造方法。

[請求項6] 請求項1〜4のいずれか1項に記載の触媒を使用する不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B 01 J 23/8 (2006.01) i, B 01 J 35 / 08 (2006.01) i, B 01 J 37/04 (2006.01) i, B 01 J 37/08 (2006.01) i, C 07 C 45/35 (2006.01) i, C 07 C 47/22 (2006.01) i, C 07 C 51/25 (2006.01) i, C 07 C 57/05 (2006.01) i, C 07 B 61/00 (2006.01) n

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)

B 01 J 23/88, B 01 J 35/08, B 01 J 37/04, B 01 J 37/08, C 07 C 45/35, C 07 C 47/22, C 07 C 51/25, C 07 C 57/05, C 07 B 61/00

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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

CAplus / REGI STRY (STN), JST Plus (JDreaml I I), JST 7580 (JDreaml I I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 2012-176938 A (Nippon Kaya ku Co., Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), entire text & WO 2012/105304 A	1-6
A	J P 2012-115825 A (Nippon Kaya ku Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text & WO 2012/063771 A	1-6
A	WO 2009/057463 A1 (Nippon Kaya ku Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 July, 2014 (01.07.14)

Date of mailing of the international search report

15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-028877 A (Nippon Kaya ku Co., Ltd.), 03 February 1998 (03.02.1998), entire text & US 5929275 A & EP 807465 A I	1-6
A	JP 10-168003 A (Nippon Kaya ku Co., Ltd.), 23 June 1998 (23.06.1998), entire text & US 6028220 A & EP 900774 A I & WO 1998/024746 A I	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/88 (2006. 01) i, B01J35/08 (2006. 01) i, B01J37/04 (2006. 01) i, B01J37/08 (2006. 01) i,
C07C45/35 (2006. 01) i, C07C47/22 (2006. 01) i, C07C51/25 (2006. 01) i, C07C57/05 (2006. 01) i,
C07B61/00 (2006. 01) n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/88, B01J35/08, B01J37/04, B01J37/08, C07C45/35, C07C47/22, C07C51/25, C07C57/05, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamHI), JST7580 (JDreamHI)

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
A	JP 2012-176938 A (日本化薬株式会社) 2012. 09. 13, 全文 & W0 2012/105304 A	1 - 6
A	JP 2012-115825 A (日本化薬株式会社) 2012. 06. 21, 全文 & W0 2012/063771 A	1 - 6
A	W0 2009/057463 A1 (日本化薬株式会社) 2009. 05. 07, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6

☒ 。欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

- 「J」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の「Y」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
「Z」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 G

3 6 3 7

機部 香

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-028877 A (日本化薬株式会社) 1998. 02. 03, 全文 & US 5929275 A & EP 807465 AI	1 - 6
A	JP 10-168003 A (日本化薬株式会社) 1998. 06. 23, 全文 & US 6028220 A & EP 900774 AI & WO 1998/024746 AI	1 - 6