

明 細 書

発明の名称：触媒、それを用いた化合物の製造方法及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、それを用いた化合物の製造方法及び化合物に関する。

背景技術

[0002] プロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法や、ブテン類から1, 3-ブタジエンを製造する気相接触酸化方法は工業的に広く実施されている。

特に、プロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法に関しては、その収率の向上や触媒活性を改善する手段として多くの報告がなされている（例えば特許文献1等）。

[0003] そのなかで特許文献2には、触媒活性成分のCu-K α 線を用いたX線回折パターンにおいて $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ に現れる CoMoO_4 の回折ピーク(h)の強度 P_h に対する、 $2\theta = 27.76 \pm 0.1^\circ$ に現れる $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ の回折ピーク(i)の強度 P_i の比 $R_i = P_i / P_h$ を0.4以上2.0以下の範囲に制御することにより、高収率および高選択率を示す触媒が得られるとの記載がある。

特許文献3には、触媒活性成分のCu-K α 線を用いたX線回折分析によって測定される $2\theta = 5^\circ$ 以上 90° 以下の範囲の結晶化度 T を4%以上18%以下の範囲に制御することにより、触媒活性、選択率等の触媒性能を向上させることが出来ると記載されている。

さらに特許文献4には、 $2\theta = 26.4^\circ \pm 0.2^\circ$ の位置に現れる CoMoO_4 相の回折ピーク(c)の強度 P_c に対する、 $2\theta = 27.4^\circ \pm 0.2^\circ$ に現れる $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_3\text{O}_{24}$ 相の回折ピーク(a)の強度 P_a の比 $R_i = P_a / P_c$ が $0.2 \leq R_i \leq 1.0$ である、酸化物触媒において、反応におけ

る経時的な活性上昇が少なく、且つ不飽和アルデヒドを高収率で生成できると記載されている。

- [0004] 一方で、プロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール等の部分酸化反応による対応する不飽和アルデヒド及び／又は不飽和カルボン酸の製造や、ブテン類の酸化脱水素反応による共役ジエンの製造において、さらなる収率向上や触媒活性の改善が求められている。例えば、目的生成物の収率は、製造に要するプロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール、およびブテン類等の使用量を左右し製造コストに多大な影響を与える。また、触媒活性は目的生成物を製造する際の反応浴温度を左右し、活性の低い触媒を使用した場合には目的生成物の収量を保つために反応浴温度を上げざるを得ない。すると、触媒が熱的ストレスを受けることとなり、選択率や収率が低下し、触媒寿命の低下を招くおそれがある。

特に触媒寿命に関しては、触媒の物性またはその経時的な変化と触媒の寿命との関係が不明確であった。触媒を使用し不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸又は共役ジエンを高収率及び／または高選択率を維持して製造する際、どのような特性を有する触媒を用い、またどのような指標により管理すべきなのか明確であるとは言えない状況であった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開2016／136882号
特許文献2：日本国特開2017－024009号公報
特許文献3：国際公開2010／038677号
特許文献4：日本国特開2018－140326号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、プロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する方法や、ブテ

ン類から1, 3-ブタジエンを製造する気相接触酸化方法に使用される触媒であって、触媒活性および目的生成物の選択率が高い触媒を提案するものである。そして、本発明の触媒を使用することで、安全に、安定して、低コストで気相接触酸化方法の長期運転が可能となるものである。

課題を解決するための手段

[0007] 従来より触媒の種類によって反応時の選択率の低下が課題となることがあり、その理由が不明であったが、反応後の触媒を抜き出して評価することで、本発明に至った。すなわち、反応後の $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の変化率が小さいという特徴が選択率低下の抑制につながる点は、本発明者らによって初めて見出されたものである。

[0008] 即ち、本発明は、以下1)～11)に関する。

1)

モリブデン、ビスマス、およびコバルトを必須成分として含有し、CuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式(1)～(4)で表される反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)が16以下である、触媒。

$$Q1 = \{ (U1 / F1 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \cdots (1)$$

$$F1 = (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \cdots (2)$$

$$U1 = (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \cdots (3)$$

$$T = \text{酸化反応を行った時間 (hr)} \cdots (4)$$

2)

CuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25$

、 $3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式 (5) および前記式 (2) ~ (4) で表される反応時間 1000 時間当たりの変化量 (D_1) が 4.1 以下である、1) に記載の触媒。

$$D_1 = (U_1 - F_1) / T \times 1000 \quad \dots (5)$$

3)

触媒活性成分の組成が下記式 (A) で表される、1) 又は 2) に記載の触媒。



(式中、Mo、Bi、Ni、Co および Fe はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、X はタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、シリカ、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し、 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 、および i_1 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、 $a_1 = 12$ としたとき、 $0 < b_1 \leq 7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10$ 、 $0 < d_1 \leq 10$ 、 $0 < c_1 + d_1 \leq 20$ 、 $0 \leq e_1 \leq 5$ 、 $0 \leq f_1 \leq 2$ 、 $0 \leq g_1 \leq 3$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5$ 、および i_1 = 各元素の酸化状態によって決まる値である。)

4)

不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、1) から 3) のいずれか一項に記載の触媒。

5)

前記不活性担体がシリカ、アルミナまたはそれらの混合物である、4) に

記載の触媒。

6)

不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造用の触媒である、1) から5) のいずれか一項に記載の触媒。

7)

1) から6) のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造方法。

8)

前記不飽和アルデヒド化合物がアクロレインであり、前記不飽和カルボン酸化合物がアクリル酸であり、前記共役ジエンが1, 3-ブタジエンである、7) に記載の製造方法。

9)

1) から6) のいずれか一項に記載の触媒を用いて製造された不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン。

10)

モリブデン、ビスマス、およびコバルトを必須成分として含有する触媒を用い、当該触媒のCuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式(14) ~ (17) で表される反応時間1000時間当たりの変化率(Q4)が、16以下である不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造方法。

$$Q4 = \{ (U4 / F4 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \dots (14)$$

$$U4 = (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (15)$$

$$F4 = (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (16)$$

$$T = \text{酸化反応を行った時間 (hr)} \dots (17)$$

11)

下記式(18)で表される反応時間1000時間当たりの変化量(D4)が4.1以下である10)に記載の不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造方法。

$$D4 = (U4 - F4) / T \times 1000 \dots (18)$$

発明の効果

[0009] 本発明の触媒は、気相接触酸化反応、又は気相接触酸化脱水素反応において、高選択率を維持し、収率向上に有効である。特にプロピレン、イソブチレン、t-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する場合に有用である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例3の触媒(触媒3-1)のX線回折パターンを示す図である。
 [図2]実施例3の触媒(触媒3-2)のX線回折パターンを示す図である。
 [図3]比較例1の触媒(触媒4-1)のX線回折パターンを示す図である。
 [図4]比較例1の触媒(触媒4-2)のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本明細書中、気相接触酸化反応、及び気相接触酸化脱水素反応を併せて、単に酸化反応と表現する場合がある。

[0012] [X線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)について]

本実施形態の触媒は、CuK α 線をX線源として得られるX線回折パター

ンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式 (1) ~ (4) で表される反応時間 1000 時間当たりの変化率 (Q1) に特徴を有する。

$$Q1 = \{ (U1 / F1 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \dots (1)$$

$$F1 = (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (2)$$

$$U1 = (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (3)$$

$$T = \text{酸化反応を行った時間 (hr)} \dots (4)$$

[0013] なお、ピーク強度 (F1) およびピーク強度 (U1) は、 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ にみられるピーク強度によって規格化して求めているが、変化率 (Q1) では U1 を F1 で割るため、実質的に (酸化反応後の触媒の $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) $\div$ (酸化反応前の触媒の $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) にて求まる値に基づいて算出される。

[0014] ここで、ピーク強度について説明する。 $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度とは、 $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるシグナルの極大値を意味するが、その本質は $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク高さを示す。また、 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度とは、 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるシグナルの極大値を意味するが、その本質は $\beta\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク高さを示す。すなわち、本発明は、 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ にみられる $\beta\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度に対する、 $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ にみられる $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度の、酸化反応による反応時間 1000 時間当たりの変化率 (Q1) が、一定以下である場合、具体的には 16 以下である場合に、選択率が高い状態で安定することを見出したことによるものである。

[0015] 後述するように、触媒の組成や製法により α -CoMoO₄ の結晶相は変化し、またその安定性も変化する。このことは特に $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)に着目することで確認することができる。Q1の範囲は、上記の通り16以下であるが、その上限値としてさらに好ましい値は、順に15、10、7.0、5.0、2.2、2.0、1.5、1.2、1.0、0.70、0.50であり、より好ましくは0.0であり、更に好ましくは-5.0であり、最も好ましくは-7.0である。また下限値は設定しなくても良いが、好ましい値は順に-100、-80、-60、-40、-20であり、より好ましくは-15であり、更に好ましくは-10であり、最も好ましくは-8.0である。すなわち、ピーク強度の反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば-40以上15以下等であり、最も好ましくは-8.0以上-7.0以下である。

[0016] なお、触媒のX線回折角度(2θ)の測定方法として例えば株式会社リガク製Ultima IVを使用して、X線CuK α 線($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)、出力40kV、30mA、測定範囲 $10 \sim 60^\circ$ 、測定速度毎分 10° の条件でX線回折角度(2θ)の測定を行うことが挙げられるが、測定原理を逸脱しない限りこれに限定されるものではない。また、本実施形態のピーク強度は、その計算前にX線回折パターンにおいて特許文献3に記載のバックグラウンドおよびハローパターン除去を行った後に実施することとする。また上述の各々のピークが、対応する 2θ の範囲内に明確な極大値を持たない、またはピーク形状を有さない場合、またはノイズがあまりにも多く明瞭なピークと判断されない場合、本実施形態において、当該ピーク強度は0であるものとする。

[0017] [X線回折パターンにおけるその他のピークの変化率について]

α -CoMoO₄に帰属されるX線回折ピークは他にも存在する。触媒のCuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度について、下記式(6)～(8)

および前述の式（４）で表される反応時間１０００時間当たりの変化率（Ｑ２）が、４．８以下であると好ましい。なお、変化率（Ｑ２）ではＵ２をＦ２で割るため、実質的に（酸化反応後の触媒の $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値）÷（酸化反応前の触媒の $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値）にて求まる値に基づいて算出される。

$$Q2 = \{ (U2 / F2 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \dots (6)$$

$$F2 = (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (7)$$

$$U2 = (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (8)$$

[0018] $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度の反応時間１０００時間当たりの変化率（Ｑ２）の上限値として好ましい値は、順に４．０、３．０、２．７、２．５、２．０、１．８、１．６であり、より好ましくは１．０であり、更に好ましくは０．０であり、最も好ましくは－１０である。また下限値は設定しなくても良いが、好ましい値は順に－１００、－８０、－６０、－４０であり、より好ましくは－２０であり、更に好ましくは－１５であり、最も好ましくは－１４である。すなわち、ピーク強度の変化率（Ｑ２）としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば－４０以上４．０以下等であり、最も好ましくは－１４以上－１０以下である。

[0019] 上記、 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ に帰属されるＸ線回折ピークに加え、触媒のCuK α 線をＸ線源として得られるＸ線回折パターンにおける $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度について、下記式（９）～（１１）および前述の式（４）で表される反応時間１０００時間当たりの変化率（Ｑ３）が、８．７以下であると好ましい。なお、変化率（Ｑ３）ではＵ３をＦ３

で割るため、実質的に（酸化反応後の触媒の $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値） $\div$ （酸化反応前の触媒の $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値）にて求まる値に基づいて算出される。

$$Q3 = \{ (U3 / F3 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \dots (9)$$

$$F3 = (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応前の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (10)$$

$$U3 = (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \div (\text{酸化反応後の触媒の } 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{ のピーク強度値}) \times 100 \dots (11)$$

[0020] $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度の反応時間 1000 時間当たりの変化率（Q3）の上限値として好ましい値は、順に 8.0、3.0、2.2、2.0、1.7、1.5 であり、より好ましくは 1.0 であり、更に好ましくは 0.5 であり、最も好ましくは 0.3 である。また下限値は設定しなくても良いが、好ましい値は順に -100、-80、-60、-40、-20、-10 あり、より好ましくは -5.0 であり、更に好ましくは -1.0 であり、最も好ましくは 0.0 である。すなわち、ピーク強度の変化率（Q3）としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば -40 以上 8.0 以下等であり、最も好ましくは 0.0 以上 0.3 以下である。

[0021] [X線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の反応時間 1000 時間当たりの変化量（D1）について]

本実施形態の触媒は、CuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式（5）および上記式（2）～（4）で表される反応時間 1000 時間当たりの変化量（D1）が 4.1 以下であると好ましい。

$$D1 = (U1 - F1) / T \times 1000 \dots (5)$$

[0022] $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度に対する、 $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の酸化反応による反応時間 1000 時間当たりの変化量 (D1) が、一定以下である場合、具体的には 4.1 以下と小さい場合に、選択率が高い状態で安定することを見出したことによるものである。

後述するように、触媒の組成や製法により $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相は変化し、またその安定性も変化する。このことは特に $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の反応時間 1000 時間当たりの変化量 (D1) に着目することで確認することができる。D1 の範囲は、上記の通り 4.1 以下であると好ましいが、その上限値としてさらに好ましい値は、順に 3.0、2.0、1.9、1.5、1.0、0.50、0.30、0.20、0.10 であり、より好ましくは 0.0 であり、更に好ましくは -1.0 であり、最も好ましくは -1.3 である。また下限値は設定しなくても良いが、好ましい値は順に -1.7 、 -1.5 、 -1.0 、であり、より好ましくは -5.0 であり、更に好ましくは -2.0 であり、最も好ましくは -1.5 である。すなわち、ピーク強度の反応時間 1000 時間当たりの変化量 (D1) としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば -1.0 以上 3.0 以下等であり、最も好ましくは -1.5 以上 -1.3 以下である。

[0023] [X線回折パターンにおけるその他のピークの変化量について]

$\alpha\text{-CoMoO}_4$ に帰属される X 線回折ピークは他にもあるが、触媒の $\text{CuK}\alpha$ 線を X 線源として得られる X 線回折パターンにおける $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度について、下記式 (12) ならびに前述の式 (4)、(7) および (8) で表される反応時間 1000 時間当たりのピーク強度の変化量 (D2) が 0.80 以下であると好ましい。

$$D2 = (U2 - F2) / T \times 1000 \cdots (12)$$

[0024] $2\theta = 32.7 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度の反応時間 1000 時間当たりの変化量 (D2) の上限値として好ましい値は、順に 0.50、0.30、0.20 であり、より好ましくは 0.10 であり、更に好ましくは 0.0 であり、最も好ましくは -1.0 である。また下限値は設定し

なくても良いが、好ましい値は順に -8.7 、 -8.0 、 -5.0 であり、より好ましくは -3.0 であり、更に好ましくは -2.0 であり、最も好ましくは -1.2 である。すなわち、ピーク強度の変化量(D2)としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば -5.0 以上 0.50 以下等であり、最も好ましくは -1.2 以上 -1.0 以下である。

[0025] 上記、 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ に帰属されるX線回折ピークに加え、触媒のCuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度について、下記式(13)ならびに前述の式(4)、(10)および(11)で表される反応時間1000時間当たりの変化量(D3)が1.2以下であると好ましい。

$$D3 = (U3 - F3) / T \times 1000 \cdots (13)$$

[0026] $2\theta = 47.4 \pm 0.2^\circ$ の範囲内にみられるピーク強度の反応時間1000時間当たりの変化量(D3)の上限値として好ましい値は、順に1.0、0.50、0.30、0.20であり、より好ましくは0.10であり、更に好ましくは0.050であり、最も好ましくは0.030である。また下限値は設定しなくても良いが、好ましい値は順に -9.6 、 -9.0 、 -7.0 、 -5.0 、 -3.0 、 -2.0 あり、より好ましくは -1.0 であり、更に好ましくは0.0であり、最も好ましくは0.010である。すなわち、ピーク強度の変化量(D3)としてより好ましい範囲は、上記上下限によって設定され、例えば -2.0 以上 1.0 以下等であり、最も好ましくは0.010以上0.050以下である。

[0027] [酸化反応を行った時間T(hr)について]

本実施形態における酸化反応時間T(hr)は、300時間以上30000時間以下の特定の時間で判断するが、好ましくは800時間以上3000時間以下であり、更に好ましくは1000時間以上1500時間以下であり、最も好ましくは1300時間で判断する。

ただし、本実施形態の触媒の特性として、上記300時間以上30000時間以内の任意の時間においてQ1が16以下である場合が特に好ましい態

様である。なお上記計算式に代入する際は有効数字2桁で計算すると良い。

[0028] 本実施形態の触媒は、CuK α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおいて上記ピーク以外に、 $2\theta = 27.4 \pm 0.2^\circ$ にピークを有する場合が好ましい。またそのピーク強度が特定の範囲である場合には、更に好ましい触媒である。当該ピーク強度を下記で表されるS3とすると、その下限は望ましい順に、11.0、11.5、12.0であり12.2が最も望ましく、その上限は望ましい順に、14.0、13.0、12.5であり、最も望ましくは12.4である。すなわちS3として好ましい範囲は11.0以上14.0以下であり、最も好ましい範囲は、12.2以上12.4以下である。

$$S3 = (2\theta = 27.4 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度値}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度値}) \times 100$$

[0029] 本実施形態は酸化反応前の触媒と酸化反応後の触媒を同じ評価条件で評価し比較することで触媒の効果を明確にできる。評価条件については任意の条件で良いが、プロピレン空間速度が300 h r⁻¹以上と大きい条件で評価する方が酸化反応前後での差を見出しやすく好ましい。

プロピレン空間速度300 h r⁻¹以上の条件で評価する際はスケールの小さい反応器を使用すると容易に評価でき好ましい。反応器を変更するにあたり、酸化反応後の触媒を得るために反応管から触媒を抜き出す際は、反応管を長さ方向に3つ以上の区画に等分し、それぞれの位置から等量サンプリングし、混合してから評価を行うと良い。

[0030] [触媒活性成分の組成について]

本実施形態の触媒に含まれる触媒活性成分は、下記式(A)で表される組成を有する場合が好ましい。



(式中、Mo、Bi、Ni、CoおよびFeはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Xはタングステン、アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、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し、 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 および i_1 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、 $a_1 = 12$ としたとき、 $0 < b_1 \leq 7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10$ 、 $0 < d_1 \leq 10$ 、 $0 < c_1 + d_1 \leq 20$ 、 $0 \leq e_1 \leq 5$ 、 $0 \leq g_1 \leq 2$ 、 $0 \leq f_1 \leq 3$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5$ 、および i_1 = 各元素の酸化状態によって決まる値である。)

[0031] 上記式(1)において、 $b_1 \sim i_1$ の好ましい範囲は以下の通りである。

b_1 の下限は望ましい順に、0.2、0.5、0.7、0.8であり、最も望ましくは0.9であり、 b_1 の上限は望ましい順に、5、3、2、1.6、1.4、1.2であり、最も望ましくは1.1である。すなわち b_1 の最も好ましい範囲は、 $0.9 \leq b_1 \leq 1.1$ である。

c_1 の下限は望ましい順に、1、2、2.5、2.8、3.0であり、最も望ましくは3.1であり、 c_1 の上限は望ましい順に、5、4、3.8、3.6、3.4であり、最も望ましくは3.2である。すなわち c_1 の最も好ましい範囲は、 $3.1 \leq c_1 \leq 3.2$ である。

d_1 の下限は望ましい順に、3、4、5、5.3、5.5、5.7であり、最も望ましくは5.8であり、 d_1 の上限は望ましい順に、8、7、6.5、6.3、6.1であり、最も望ましくは6.0である。すなわち d_1 の最も好ましい範囲は、 $5.8 \leq d_1 \leq 6.0$ である。

e_1 の下限は望ましい順に、0.5、1、1.2、1.4であり、最も望ましくは1.5であり、 e_1 の上限は望ましい順に、4、3、2.5、2、1.8であり、最も望ましくは1.7である。すなわち e_1 の最も好ましい範囲は、 $1.5 \leq e_1 \leq 1.7$ である。

f_1 の上限は望ましい順に、8、7、6、5である。 f_1 の最も好ましい

範囲は、 $0 \leq f_1 \leq 5$ である。

g_1 の下限は望ましい順に、0、0.02、0.04、0.06であり、最も望ましくは0.07であり、 g_1 の上限は望ましい順に、1.5、1、0.5、0.2、0.15であり、最も望ましくは0.10である。すなわち g_1 の最も好ましい範囲は、 $0.07 \leq g_1 \leq 0.10$ である。

h_1 の上限は望ましい順に、8、7、6、5である。すなわち h_1 の最も好ましい範囲は、 $0 \leq h_1 \leq 5$ である。

なお、Yは2種以下含有される場合が好ましく、1種類である場合が特に好ましい態様である。また、 f_1 と h_1 は0である場合が特に好ましい態様である。

[0032] [担持について]

触媒活性成分の調製後に予備焼成を行った予備焼成粉体を不活性担体に担持させた触媒は、本実施形態の触媒として特に効果の優れたものである。

不活性担体の材質としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ニオブ、シリカアルミナ、炭化ケイ素、炭化物、およびこれらの混合物など公知の物を使用でき、さらにその粒径、吸水率、機械的強度、各結晶相の結晶化度や混合割合なども特に制限はなく、最終的な触媒の性能、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。担体と予備焼成粉体の混合の割合は、各原料の仕込み質量により、下記式より担持率として算出される。

担持率（質量％）＝（成形に使用した予備焼成粉体の質量）／{（成形に使用した予備焼成粉体の質量）＋（成形に使用した担体の質量）} × 100

上記担持率としての好ましい上限は、80質量％であり、さらに好ましくは60質量％である。

また好ましい下限は、20質量％であり、さらに好ましくは30質量％である。すなわち担持率として最も好ましい範囲は、30質量％以上60質量％以下である。

なお不活性担体としては、シリカ及び／又はアルミナが好ましく、シリカ

とアルミナの混合物が特に好ましい。

なお、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。使用できるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、グリセリンの濃度5質量%以上の水溶液が好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成形性が良好となり、機械的強度の高い、高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉末100質量部に対して通常2～60質量部であるが、グリセリン水溶液の場合は10～30質量部が好ましい。担持に際してバインダーと予備焼成粉末は成形機に交互に供給しても、同時に供給してもよい。

[0033] 上記、Q1、Q2、Q3、D1、D2、D3および／またはS3を調整する手段として、後述する各製造工程での各条件を変更しても制御できるが、例えば、(I)触媒組成を変更する方法、(II)焼成条件を変更する方法、(III)焼成後の降温条件を変更する方法、(IV)触媒製造の全工程において、触媒およびその前駆体に機械的強度を加えないよう制御する方法、(V)純度の高い原料を使用する方法、他の(VI)～(XI)の方法、および(I)から(XI)を組み合わせる方法があげられる。なお他の方法(VI)～方法(XI)の詳細については後述する。

[0034] 方法(I)に関しては、上記組成式(A)において、 $d1 / (b1 + c1 + e1)$ を特定の範囲に調整する方法であり、上限としては1.25、好ましくは1.20、さらに好ましくは1.10であり、下限は望ましい順に0.10、0.30、0.50、0.70、0.80、0.90、1.00である。すなわち最も好ましい範囲は1.00以上1.10以下である。

また、 $e1 / b1$ の上限として1.90、好ましくは1.80、 $e1 / b1$ の下限は望ましい順に、0.10、0.50、1.00、1.40、1.

5.0であり、 d_1/b_1 の上限として望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0であり、 d_1/b_1 の下限として望ましい順に、2.0、3.0、4.0、5.0、5.5であり、 c_1/e_1 の上限として望ましい順に、4.0、3.0、2.5であり、 c_1/e_1 の下限として望ましい順に、1.5、1.7、1.9であり、 c_1/d_1 の上限として望ましい順に、2.0、1.0、0.8であり、 c_1/d_1 の下限として望ましい順に、0.4、0.5であり、 g_1/d_1 の上限として望ましい順に、0.20、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15、0.14、0.10であり、 g_1/d_1 の下限として望ましい順に、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05であり、 g_1/c_1 の上限として望ましい順に、0.041、0.039、0.037、0.035、0.033、0.031、0.029、0.025、0.023であり、 g_1/c_1 の下限として望ましい順に、0.017、0.019、0.021である。さらに上記組成式(A)において、 $c_1+d_1+e_1$ の下限は望ましい順に7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5であり、 $c_1+d_1+e_1$ の上限は望ましい順に、13.0、12.5、12.0、11.5、11.0、10.5であり、 $b_1+c_1+d_1+e_1$ の下限は望ましい順に8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0であり、 $b_1+c_1+d_1+e_1$ の上限は望ましい順に14.0、13.5、13.0、12.5、12.0、11.5である。

[0035] 方法(11)に関しては、後述する予備焼成および本焼成、およびそれらの両方において、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℃以下で、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時間以下となり、その雰囲気としては酸素濃度が0容量%以上40容量%以下、好ましくは5容量%以上30容量%以下、より好ましくは10%～25%、最も好ましくは空気雰囲気となる。

[0036] 方法(111)に関しては、後述する予備焼成および本焼成、およびそれ

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）が、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、好ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $120^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、最も好ましくは $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、となる。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。

[0037] 方法（ⅠⅤ）に関しては、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り、この機械的な衝撃およびせん断応力等の好ましい範囲としては、 100 kg f 以下、好ましくは 50 kg f 以下、より好ましくは 20 kg f 以下、さらに好ましくは 10 kg f 以下、最も好ましくは 5 kg f 以下に制御することとなる。

[0038] 方法（Ⅴ）に関しては、試薬級の高純度な原料を使用する方法であればその詳細を問わないが、たとえば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 質量ppm以下、好ましくは 1000 質量ppm以下、より好ましくは 100 質量ppm、最も好ましくは 10 質量ppm以下であることとなる。

[0039] 方法（ⅤⅠ）に関しては、後述するように触媒前駆体をいったん顆粒として得て、これを成形する方法が挙げられる。触媒前駆体を顆粒として得ることで、触媒の各成分をより均一に製造することができる。

[0040] 方法（ⅤⅠⅠ）に関しては、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混合、反応、スラリー化、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り、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時間が好ましく、1時間がさらに好ましく、30分がさらに好ましく、10分が最も好ましい。上記pHの範囲としては1以上14以下、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。

[0041] 方法(VIII)に関しては、後述する触媒の調合工程において、各原料を投入する際に一度に必要量を投入せず、2回以上に分割して投入する方法である。分割した原料を一回投入した後、次に原料を投入するまでに一定の間隔をあけると良く、その時間として好ましくは5秒以上1時間以下、より好ましくは30秒以上45分以下、さらに好ましくは1分以下30分以下、最も好ましくは3分以上15分以下である。一つの原料の分割数として好ましくは2回以上であり、より好ましくは3回以上、さらに好ましくは4回以上最も好ましくは5回以上である。一連の調合工程のなかで分割する原料は複数あってもよく、各原料を個別に分割してもよく、下記に混合した後にまとめて分割してもよく、個別に分割したものを交互に投入しても良い。

[0042] 方法(IX)に関しては、後述する触媒の調合工程において、各原料の水溶液を混合、攪拌し懸濁したスラリーに調製する際、混合に使用される2以上の水溶液の添加時間を、好ましくは1秒以上30分以内、より好ましくは10秒以上20分以内、さらに好ましくは30秒以上5分以内、最も好ましくは1分以上5分以内で実施することとなる。

[0043] 方法(X)に関しては、後述する触媒の調合工程において、懸濁した最終状態のスラリーを調製したのちに次工程の乾燥工程に移るまでの移送時間が、好ましくは10秒以上1時間以内、より好ましくは30秒以上10分以内、最も好ましくは1分以上5分以内、となる。

[0044] 方法(XI)に関しては、後述する触媒の調合工程において、各原料を添加する前後のいずれかで有機物を添加する方法であり、そのモリブデン原料

に対する添加量の下限として好ましくは0.001モル%以上、より好ましくは0.01モル%以上、さらに好ましくは0.1モル%以上、最も好ましくは1モル%以上であり、添加量の上限として好ましくは100モル%以下、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下、最も好ましくは60モル%以下である。また添加する有機物としてはカルボン酸やアルコールが良く、例としては酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エチレンジアミン四酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等があげられる。

[0045] また上記のとおり、本発明の本質は $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度の酸化反応による反応時間1000時間当たりの変化率が一定以下である点にある。その上で、前記の通り触媒組成を検討すると共に、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物の製造条件を工夫することも、反応プロセスを安定に保つのに有用である。すなわち、 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度の酸化反応による反応時間1000時間当たりの変化率が一定以下となるように、製造条件を制御してもよい。具体的には、(XII)触媒層のホットスポット温度を制御する方法、(XIII)反応管出口の酸素濃度を制御する方法、(XIV)反応管入口のスチーム濃度を制御する方法、(XV)反応中に何らかの降温処理を行う際にその降温速度を制御する方法、(XVI)触媒に与えられる機械的衝撃を抑える方法、および方法(XII)から方法(XVI)を組み合わせる方法があげられる。

[0046] 方法(XII)に関しては、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び／又は共役ジエンを製造する際の触媒層のホットスポット温度を427℃以下で制御する方法であり、上限として望ましい順に420℃以下、410℃以下、400℃以下、390℃以下、380℃以下である。すなわち、最も好ましくは380℃以下である。また、上記ホットスポット温度を制御する時間に関しては、500時間以下、好ましくは300時間以下、より好ましくは200時間以下、さらに好ましくは100時間以下であり

、最も好ましくは50時間以下である。

[0047] 方法(XIII)に関しては、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び／又は共役ジエンを製造する際の反応管出口の酸素濃度を4.0体積%以上で制御する方法であり、下限として好ましくは4.3体積%以上、より好ましくは4.5体積%以上、最も好ましくは4.7体積%以上である。

[0048] 方法(XIV)に関しては、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び／又は共役ジエンを製造する際の反応管入口のスチーム濃度を30体積%以下で管理する方法であり、上限として望ましい順に25体積%以下、20体積%以下、15体積%以下、10体積%以下、9体積%以下である。すなわち、最も好ましくは9体積%以下である。

[0049] 方法(XV)に関しては、触媒自身の温度が、反応浴温度から100℃以下に低下するまでの低下速度（降温速度）が、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、となる。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はすべて、本発明実施の範疇となる。

[0050] 方法(XVI)に関しては、触媒の充填から反応中までの任意の工程において、触媒そのものに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り、この機械的な衝撃およびせん断応力等の好ましい範囲としては、100kgf以下、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以下に制御することとなる。

[0051] [触媒の製造方法等について]

本実施形態の触媒やその予備焼成粉体を構成する各元素の出発原料としては特に制限されるものではないが、例えばモリブデン成分の原料としては三酸化モリブデンのようなモリブデン酸化物、モリブデン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸また

はその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩などを用いることができる。

[0052] ビスマス成分の原料としては硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスのようなビスマス塩、三酸化ビスマス、金属ビスマスなどを用いることができる。これらの原料は固体のままあるいは水溶液や硝酸溶液、それらの水溶液から生じるビスマス化合物のスラリーとして用いることができるが、硝酸塩、あるいはその溶液、またはその溶液から生じるスラリーを用いることが好ましい。

[0053] その他の成分元素の出発原料としては、一般にこの種の触媒に使用される金属元素のアンモニウム塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、次炭酸塩、酢酸塩、塩化物、無機酸、無機酸の塩、ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸の塩、硫酸塩、水酸化物、有機酸塩、酸化物またはこれらの混合物を組み合わせる用いられればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。

[0054] これら活性成分を含む化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。スラリー液は、各活性成分含有化合物と水とを均一に混合して得ることができる。スラリー液における水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できるか、または均一に混合できる量であれば特に制限はない。乾燥方法や乾燥条件を勘案して、水の使用量を適宜決定すれば良い。通常水の使用量は、スラリー調製用化合物の合計質量100質量部に対して、100質量部以上2000質量部以下である。水の量は多くてもよいが、多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストが高くなり、又完全に乾燥できない場合も生ずるなどデメリットが多い。

[0055] 上記各成分元素の供給源化合物のスラリー液は上記の各供給源化合物を、
(イ) 一括して混合する方法、(ロ) 一括して混合後、熟成処理する方法、
(ハ) 段階的に混合する方法、(ニ) 段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、および(イ)～(ニ)を組み合わせた方法により調製することが好ましい。ここで、上記熟成とは、「工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度などの特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、

上昇あるいは所定反応の進行などをはかる操作」のことをいう。なお、本実施形態において、上記の一定時間とは、5分以上24時間以下の範囲をいい、上記の一定温度とは室温以上の水溶液ないし水分散液の沸点以下の範囲をいう。このうち最終的に得られる触媒の活性及び収率の面で好ましいのは（ハ）段階的に混合する方法であり、更に好ましいのは段階的に母液に混合する各原料は全溶した溶液とする方法であり、最も好ましいのはモリブデン原料を調合液またはスラリーとした母液に、アルカリ金属溶液、硝酸塩の各種混合液を混合する方法である。ただし、この工程で必ずしもすべての触媒構成元素を混合する必要はなく、その一部の元素または一部の量を以降の工程で添加してもよい。

[0056] 本実施形態において、必須活性成分を混合する際に用いられる攪拌機の攪拌翼の形状は特に制約はなく、プロペラ翼、タービン翼、パドル翼、傾斜パドル翼、スクリーウ翼、アンカー翼、リボン翼、大型格子翼などの任意の攪拌翼を1段あるいは上下方向に同一翼または異種翼を2段以上で使うことができる。また、反応槽内には必要に応じてバッフル（邪魔板）を設置しても良い。

[0057] 次いで、このようにして得られたスラリー液を乾燥する。乾燥方法は、スラリー液が完全に乾燥できる方法であれば特に制約はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固などが挙げられる。これらのうち本実施形態においては、スラリー液を短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリー液の濃度、送液速度等によって異なるが、概ね乾燥機の出口における温度が70℃以上150℃以下である。

[0058] 上記のようにして得られた触媒前駆体を予備焼成し、成形を経て、本焼成することで、成形形状を制御、保持することが可能となり、工業用途として特に機械的強度が優れた触媒が得られ、安定した触媒性能を発現できる。

[0059] 成形は、シリカ等の担体に担持する担持成形と、担体を使用しない非担持成形のいずれの成形方法も採用できる。具体的な成形方法としては、例えば

、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状としては、例えば、円柱状、リング状、球状等が運転条件を考慮して適宜選択可能であるが、球状担体、特にシリカやアルミナ等の不活性担体に触媒活性成分を担持した、平均粒径3.0mm以上10.0mm以下、好ましくは平均粒径3.0mm以上8.0mm以下の担持触媒であるとよい。担持方法としては転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート方法等が広く知られており、予備焼成粉末が担体に均一に担持できる方法で有れば特に限定されないが、触媒の製造効率等を考慮した場合、転動造粒法が好ましい。具体的には、固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内にチャージされた担体を、担体自体の自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく攪拌させ、ここに予備焼成粉末を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法である。なお、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。使用できるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等がより好ましく、グリセリンの濃度5質量%以上の水溶液がさらに好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成形性が良好となり、機械的強度の高い、高性能な触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉末100質量部に対して通常2～60質量部であるが、グリセリン水溶液の場合は15～50質量部が好ましい。担持に際してバインダーと予備焼成粉末は成形機に交互に供給しても、同時に供給してもよい。また、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。なお、成形において添加される成形助剤、細孔形成剤、担体はいずれも、原料を何らかの別の生成物に転換する意味での活性の有無にかかわらず、本実施形態における活性成分の構成元素として考慮しないものとする。

[0060] 予備焼成方法や予備焼成条件または本焼成方法や本焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。予備焼成や本焼成は、通常、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、200℃以上600℃以下、好ましくは300℃以上550℃以下で、0.5時間以上、好ましくは1時間以上40時間以下で行う。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させない気体のことをいい、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。尚、触媒を使用して不飽和アルデヒド、及び／又は不飽和カルボン酸を製造する際の反応条件等に応じて、特に本焼成における最適な条件は異なり、本焼成工程の工程パラメータすなわち雰囲気中の酸素含有率、最高到達温度や焼成時間等の変更を行うことは当業者にとって公知であるため、本発明の範疇に入るものとする。また、本焼成工程は前述の予備焼成工程よりも後に実施されるものとし、本焼成工程における最高到達温度（本焼温度）は、前述の予備焼成工程における最高到達温度（予備焼成温度）よりも高いものとする。焼成の手法は流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。

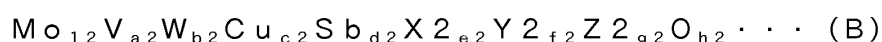
[0061] 本実施形態の触媒は、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を製造する為の触媒として使用される場合が好ましく、より好ましくは不飽和アルデヒド化合物を製造する為の触媒として用いることが更に好ましく、プロピレンからアクロレインを製造する為の触媒として用いることが特に好ましい。不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を製造するような発熱反応のプロセスでは、実プラントにおいては反応により生じる発熱で触媒自身が劣化するのを防ぐ目的で、反応管入口側から反応管出口側に向けて活性が高くなるよう異なる触媒種を多層で充填することが当業者にとっては公知である。本実施形態の触媒は、反応管入口側および反応管出口側、およびその中間の触媒層のいずれでも使用できるが、たとえば反応管の最も出口側、すなわち反応管内の

全触媒層の中で最も高活性な触媒に用いることが最も好ましい。なお、多層充填においては、２層又は３層充填が特に好ましい態様である。

[0062] [第二段目触媒について]

本実施形態の触媒を、第一段目の触媒、すなわち不飽和アルデヒド化合物を製造する為の触媒として用いた場合、第二段目の酸化反応を行い、不飽和カルボン酸化合物を得ることができる。

この場合、第二段目の触媒としては、本願実施形態の触媒も用いることもできるが、好ましくは下記式（Ｂ）で表される触媒活性成分を含む触媒である。



（式中、Mo、V、W、Cu、SbおよびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、X₂はアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Y₂はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、ズ、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂およびh₂は各元素の原子比を表し、モリブデン原子１／２に対して、a₂は0＜a₂≤10、b₂は0≤b₂≤10、c₂は0＜c₂≤6、d₂は0＜d₂≤10、e₂は0≤e₂≤0.5、f₂は0≤f₂≤1、g₂は0≤g₂<6を表す。また、h₂は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。）。

[0063] 上記式（Ｂ）で表される触媒活性成分を含む触媒の製造にあたっては、この種の触媒、例えば酸化物触媒、ヘテロポリ酸又はその塩構造を有する触媒を調製する方法として一般に知られている方法が採用できる。触媒を製造する際に使用できる原料は特に限定されず、種々のものが使用できる。例えば、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。アンチモン成分原料としては特に制限はないが、三酸化アンチモンもしくは酢酸アンチモンが好ましい。バナジウム、タングステン、銅等、その他の元素の原料としてはそれぞれの硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物、金属等が使用できる。

[0064] これら活性成分を含む化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0065] 次に前記で得られたスラリー液を乾燥し、触媒活性成分固体とする。乾燥方法は、スラリー液が完全に乾燥できる方法であれば特に制約はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固などが挙げられ、スラリー液を短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリー液の濃度、送液速度等によって異なるが、概ね乾燥機の出口における温度が70～150℃である。また、この際得られるスラリー液乾燥体の平均粒径が10～700μmとなるように乾燥するのが好ましい。

[0066] 前記のようにして得られた第二段目の触媒活性成分固体は、そのまま被覆用混合物に供することができるが、焼成すると成形性が向上する場合があります。好ましい。焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、使用する触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、焼成温度は通常100～350℃、好ましくは150～300℃、焼成時間は1～20時間である。なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。このようにして得られた焼成後の固体は成形前に粉砕されることが好ましい。粉砕方法として特に制限はないが、ボールミルを用いると良い。

[0067] また、前記第二段目のスラリーを調製する際の活性成分を含有する化合物

は、必ずしも全ての活性成分を含んでいる必要はなく、一部の成分を下記成形工程前に使用してもよい。

[0068] 前記第二段目の触媒の形状は特に制約はなく、酸化反応において反応ガスの圧力損失を小さくするために、柱状物、錠剤、リング状、球状等に成形し使用する。このうち選択性の向上や反応熱の除去が期待できることから、不活性担体に触媒活性成分固体を担持し、担持触媒とするのが特に好ましい。この担持は以下に述べる転動造粒法が好ましい。この方法は、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰返しにより激しく攪拌させ、ここにバインダーと触媒活性成分固体並びに、必要により、これらに他の添加剤例えば成形助剤、強度向上剤を添加した担持用混合物を担体に担持する方法である。バインダーの添加方法は、1) 前記担持用混合物に予め混合しておく、2) 担持用混合物を固定容器内に添加すると同時に添加、3) 担持用混合物を固定容器内に添加した後に添加、4) 担持用混合物を固定容器内に添加する前に添加、5) 担持用混合物とバインダーをそれぞれ分割し、2)～4)を適宜組み合わせる等の方法が任意に採用しうる。このうち5)においては、例えば担持用混合物の固定容器壁への付着、担持用混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。バインダーは、水やエタノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、結晶性セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース類、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、セルロース類及びエチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等が好ましく、特にグリセリンの濃度5質量%以上の水溶液が好ましい。これらバインダーの使用量は、担持用混合物100質量部に対して通常2～60質量部、好ましくは10～50質量部である。

[0069] 上記担持における担体の具体例としては、炭化珪素、アルミナ、シリカアルミナ、ムライト、アラシウム等の直径1～15mm、好ましくは2.5～

10mmの球形担体等が挙げられる。これら担体は通常は10～70%の空隙率を有するものが用いられる。担体と担持用混合物の割合は通常、担持用混合物／（担持用混合物＋担体）＝10～75質量%、好ましくは15～60質量%となる量を使用する。担持用混合物の割合が大きい場合、担持触媒の反応活性は大きくなるが、機械的強度が小さくなる傾向にある。逆に、担持用混合物の割合が小さい場合、機械的強度は大きい、反応活性は小さくなる傾向がある。なお、前記において、必要により使用する成形助剤としては、シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等が挙げられる。成形助剤の使用量は、触媒活性成分固体100質量部に対して通常1～60質量部である。また、更に必要により触媒活性成分固体及び反応ガスに対して不活性な無機繊維（例えば、セラミックス繊維又はウイスキー等）を強度向上剤として用いることは、触媒の機械的強度の向上に有用であり、ガラス繊維が好ましい。これら繊維の使用量は、触媒活性成分固体100質量部に対して通常1～30質量部である。なお、第一段目の触媒の成形においては、添加される成形助剤、細孔形成剤、担体はいずれも、原料を何らかの別の生成物に転換する意味での活性の有無にかかわらず、本実施形態における活性成分の構成元素として考慮しないものとする。

[0070] 前記のようにして得られた担持触媒はそのまま触媒として気相接触酸化反応に供することができるが、焼成すると触媒活性が向上する場合があります。焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、使用する触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、焼成温度は通常100～450℃、好ましくは270～420℃、焼成時間は1～20時間である。なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。

[0071] 本実施形態の触媒を、プロピレン、イソブチレン、t-ブチルアルコール等を原料にして対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する反

応、特にプロピレンを分子状酸素又は分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクロレイン、アクリル酸を製造する反応に使用する場合において、触媒活性の向上、および収率の向上をすることができ、公知の方法と比較して製品の価格競争力の向上に非常に有効である。また、ホットスポット温度の低減のような発熱を伴う部分酸化反応のプロセス安定性にも向上効果が期待できる。更に、本実施形態の触媒は、環境や最終製品の品質に悪影響の生じる副生成物、たとえば一酸化炭素（CO）や二酸化炭素（CO₂）、アセトアルデヒドや酢酸、ホルムアルデヒドの低減にも有効である。

[0072] こうして得られた本実施形態の触媒は、例えばプロピレンを、分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化して、アクロレインおよび／またはアクリル酸を製造する際に使用できる。本実施形態の製造方法において原料ガスの流通方法は、通常の単流通法でもあるいはリサイクル法でもよく、一般に用いられている条件下で実施することができ特に限定されない。たとえば出発原料物質としてのプロピレンが常温で1～10容量%、好ましくは4～9容量%、分子状酸素が3～20容量%、好ましくは4～18容量%、水蒸気が0～60容量%、好ましくは4～50容量%、二酸化炭素、窒素等の不活性ガスが20～80容量%、好ましくは30～60容量%からなる混合ガスを反応管中に充填した本実施形態の触媒上に250～450℃で、常圧～10気圧の圧力で、空間速度300～5000 h⁻¹で導入し反応を行う。

[0073] 本発明において触媒活性の向上とは、特に断りがない限り同じ反応浴温度で触媒反応を行って比較をしたときに原料転化率が高いことを指す。

本発明において収率が高いとは、特に断りがない限り、プロピレン、イソブチレン、t-ブチルアルコール等を原料にして酸化反応を行った場合には、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の合計収率が高いことを指す。また、特に断りがない限り、収率とは後述する有効収率を指す。

本発明において触媒活性成分の構成元素とは、特に断りがない限り、上記触媒製造工程において使用するすべての元素を指すが、本焼成工程の最高温

度以下にて消失、昇華、揮発、燃焼する原料およびその構成元素は、触媒の活性成分の構成元素に含めないものとする。また、成形工程における成形助剤や担体に含まれるケイ素およびその他の無機材料を構成する元素も、触媒の活性成分の構成元素として含まれないものとする。

本発明においてホットスポット温度とは、多管式反応管内の長軸方向に熱電対を設置し、測定される触媒充填層内の温度分布の最高温度であり、反応浴温度とは反応管の発熱を冷却する目的で使用される熱媒の設定温度である。上記温度分布の測定の点数には特に制限はないが、例えば触媒充填長を均等に10から1000に分割する。またホットスポット温度の測定には、上記熱電対による測定を安定にする目的で、反応管長軸方向に温度鞘を設置し、この中に熱電対を設置することも当業者にとって公知である。この温度鞘の外径に制限はないが、たとえば7 mm以下が好ましく、より好ましくは6 mm以下、さらに好ましくは3.5 mm以下であり、上記熱電対の外径にも制限はないが、たとえば6 mm以下が好ましく、より好ましくは4 mm以下、さらに好ましくは3 mm以下である。

本発明において不飽和アルデヒドおよび不飽和アルデヒド化合物とは、分子内に少なくとも一つの二重結合と少なくとも一つのアルデヒドを有する有機化合物であり、たとえばアクロレイン、メタクロレインである。本発明において不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸化合物とは、分子内に少なくとも一つの二重結合と少なくとも一つのカルボキシ基、またはそのエステル基を有する有機化合物であり、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチルである。本発明において共役ジエンとは、1つの単結合によって二重結合が隔てられ化学的に共役したジエンであり、たとえば1,3-ブタジエンである。

本発明の触媒は、(i) ホットスポット温度の低減および(ii) 反応浴温度が低温の場合でも活性が安定するという利点も有する。

実施例

[0074] 以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例にお

いて、原料転化率、有効選択率、ブタジエン選択率、担持率、および出口酸素濃度は以下の式に従って算出した。

原料転化率 (%) = (反応したプロピレン、*t*-ブチルアルコール、イソブチレンまたはブテンのモル数) / (供給したプロピレン、*t*-ブチルアルコール、イソブチレンまたはブテンのモル数) × 100

有効選択率 (%) = (生成したアクロレインおよびアクリル酸の合算モル数、または生成したメタクロレインおよびメタクリル酸の合算モル数) / (反応したプロピレン、*t*-ブチルアルコールまたはイソブチレンのモル数) × 100

ブタジエン選択率 (%) = (生成したブタジエンの合算モル数) / (反応したブテンのモル数) × 100

担持率 (質量%) = (成形に使用した予備焼成粉体の質量) / { (成形に使用した予備焼成粉体の質量) + (成形に使用した担体の質量) } × 100

出口酸素濃度 (体積%) = (反応管出口の酸素モル数) / (水蒸気を含む反応管出口の全ガスのモル数) × 100

[0075] また、X線回折 (XRD) 角度 (2θ) の測定は、株式会社リガク製 *Ultima IV* を使用して、X線 $\text{Cu K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)、出力 40 kV 、 30 mA 、測定範囲 $10 \sim 60^\circ$ 、測定速度毎分 10° の条件で実施した。また、以下各実施例において記載する焼成時間は、昇温時間および降温時間は不算入の各焼成温度到達時からの保持時間を意味する。

加えて、後述するエージング処理とは指定の太さの反応管に触媒を充填し、指定の流量でプロピレンを流し、指定の期間酸化反応を行う事を意味する。この時の反応浴の温度は任意の温度であるが下限が 300°C であり、上限は反応管内の触媒層の温度が 450°C 以下となる温度である。

[0076] [実施例 1]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 60°C に加温した純水 380 質量部に完全溶解させた (母液 1)。次に、硝酸カリウム 0.37 質量部を純水 3.3 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 3

1 質量部、硝酸コバルト 8.1 質量部及び硝酸ニッケル 4.4 質量部を 60℃に
加温した純水 8.3 質量部に溶解させ、母液 1 に滴下して加えた。続いて硝酸
ビスマス 2.3 質量部を 60℃に加温した純水 2.4 質量部に硝酸（60 質量％
）5.8 質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液 1 に滴下して加
えた。この母液 1 をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 440℃、4 時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比は $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 1.2 : 1.0 : 1.6 : 5.9 : 3.2 : 0.080$ ）に対して 5 質量％分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 3.3 質量％グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が 50 質量％となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒径 5.3 mm の球状成形品について、510℃、4 時間の条件で本焼成を行い、触媒 1-1 を得た。触媒 1-1 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。なお S3 は 12.3 であった。

[0077] 触媒 1-1 を内径 25 mm ステンレス鋼反応管に充填し、プロピレン濃度 8 体積％、反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度 160 h r^{-1} の条件で 1300 h エージング処理を行った。エージング処理を行っている間の反応管内の触媒層の温度の最高値は 444℃、反応管出口のガスの酸素濃度の最低値は 4.8 体積％であった。その後反応管から取り出し、触媒 1-2 を得た。触媒 1-2 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0078] [実施例 2]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 60℃に加温した純水 380 質量部に完全溶解させた（母液 1）。次に、硝酸カリウム 0.17 質量部を純水 1.5 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 38 質量部、硝酸コバルト 8.9 質量部及び硝酸ニッケル 3.3 質量部を 60℃に加温した純水 8.5 質量部に溶解させ、母液 1 に滴下して加えた。続いて硝酸ビスマス 2.1 質量部を 60℃に加温した純水 2.3 質量部に硝酸（60 質量％）5.4 質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液 1 に滴下して加

えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、4時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比はMo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 0.93 : 2.0 : 6.5 : 2.4 : 0.040）に対して5質量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33質量%グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が50質量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒径5.3mmの球状成形品について、550℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒2-1を得た。触媒2-1のX線回折角度（2θ）の測定を行った。なおS3は11.3であった。

[0079] 触媒2-1を内径25mmステンレス鋼反応管に充填し、プロピレン濃度8体積%、反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度95hr⁻¹の条件で26000hrエージング処理を行った。エージング処理を行っている間の反応管内の触媒層の温度の最高値は384℃、反応管出口のガスの酸素濃度の最低値は3.9体積%であった。その後反応管から取り出し触媒2-2を得た。触媒2-2のX線回折角度（2θ）の測定を行った。

[0080] [実施例3]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を60℃に加温した純水380質量部に完全溶解させた（母液1）。次に、硝酸カリウム0.44質量部を純水4.0質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄34質量部、硝酸コバルト71質量部及び硝酸ニッケル38質量部を60℃に加温した純水76質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス38質量部を60℃に加温した純水41質量部に硝酸（60質量%）9.9質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液1に加えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、4時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体（仕込み原料から計算される原子比はMo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 1.7 : 1.8 : 5.2 : 2.8 : 0.095）に対して5質量%分の結晶性セルロースを添

加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33質量%グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が50質量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒径5.3mmの球状成形品について、530℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒3-1を得た。触媒3-1のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図1は、触媒3-1のX線回折パターンを示す図である。なおS3は12.0であった。

[0081] 触媒3-1を内径27mmステンレス鋼反応管に充填し、プロピレン濃度8体積%、反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度100hr⁻¹の条件で24000hrエージング処理を行った。その後反応管から取り出し触媒3-2を得た。触媒3-2のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図2は、触媒3-2のX線回折パターンを示す図である。

[0082] [比較例1]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を60℃に加温した純水380質量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸カリウム0.46質量部を純水4.1質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄38質量部、硝酸コバルト89質量部及び硝酸ニッケル33質量部を60℃に加温した純水85質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス16質量部を60℃に加温した純水17質量部に硝酸(60質量%)4.1質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ母液1に加えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、4時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体(仕込み原料から計算される原子比はMo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:2.4:0.10)に対して5質量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33質量%グリセリン溶液を用いて、不活性の担体に担持率が50質量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた粒径5.3mmの球状成形品について、540℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒4-1を得た。触媒4-1のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図3は、比較例1の触媒(触媒4-1)

のX線回折パターンを示す図である。なおS3は13.5であった。

[0083] 触媒4-1を内径25mmステンレス鋼反応管に充填し、プロピレン濃度8体積%、反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度160hr⁻¹の条件で1300hrエージング処理を行った。エージング処理を行っている間の反応管内の触媒層の温度の最高値は444℃、反応管出口のガスの酸素濃度の最低値は4.8体積%であった。その後反応管から取り出し触媒4-2を得た。触媒4-2のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図4は、触媒4-2のX線回折パターンを示す図である。

[0084] 触媒1-1、触媒2-1、触媒3-1および触媒4-1とエージング処理後に反応管から取り出した触媒1-2、触媒2-2、触媒3-2および4-2を用いて、以下の方法によりプロピレンの酸化反応を実施し、原料転化率および有効選択率を求めた。内径18.4mmステンレス鋼反応管にそれぞれの触媒を充填し、ガス体積比率がプロピレン：酸素：水蒸気=1：1.7：3.0の混合ガスを反応管内の全触媒に対するプロピレン空間速度400hr⁻¹で導入しプロピレンの酸化反応を実施した。プロピレンの導入開始から100hrから150hrの間に反応管出口ガスの分析を行った。触媒1-1、触媒2-1、触媒3-1および触媒1-4までの反応浴温度、原料転化率、有効選択率およびXRD測定の結果を表1に、触媒1-2、触媒2-2、触媒3-2および4-2までの反応浴温度、原料転化率、有効選択率およびXRD測定の結果を表2に示す。

[0085] [表1]

	反応浴温度	原料転化率	有効選択率	F1	F2	F3
	(℃)	(%)	(%)			
触媒1-1	400	53.9	95.5	17.10	8.75	9.70
触媒2-1	420	60.9	94.1	25.88	11.67	10.27
触媒3-1	400	51.8	96.1	18.70	9.03	12.40
触媒4-1	400	49.7	96.6	25.22	16.32	14.98

[0086]

[表2]

	反応浴温度 (°C)	原料転化率 (%)	有効選択率 (%)	U1	U2	U3
触媒1-2	400	53.8	95.4	15.34	7.30	9.73
触媒2-2	440	59.1	91.6	29.90	16.67	14.55
触媒3-2	440	52.8	90.4	24.73	14.67	18.76
触媒4-2	400	49.3	95.1	30.67	17.36	16.70

[0087] 上記、酸化反応を行った反応時間T (h r) を考慮した反応時間1000時間当たりの有効選択率の低下量、Q1、Q2、Q3、D1、D2、およびD3を表3に示す。

[0088] [表3]

	エージング 処理前の触媒	エージング 処理後の触媒	有効選択率 の低下量 (%)	Q1	Q2	Q3	D1	D2	D3
実施例1	触媒1-1	触媒1-2	-0.077	-7.92	-12.75	0.24	-1.35	-1.12	0.02
実施例2	触媒2-1	触媒2-2	-0.096	0.60	1.65	1.60	0.15	0.19	0.16
実施例3	触媒3-1	触媒3-2	-0.24	1.34	2.60	2.14	0.25	0.24	0.27
比較例1	触媒4-1	触媒4-2	-1.15	16.62	4.90	8.83	4.19	0.80	1.32

[0089] 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、本願は、2020年1月10日付で出願された日本国特許出願（特願2020-002508）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

[0090] 本発明の触媒を使用することにより、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物又は共役ジエン化合物を、部分酸化反応により製造する場合に、高い選択率の実現され、その結果高い収率を得ることが期待される。

請求の範囲

【請求項1】 モリブデン、ビスマス、およびコバルトを必須成分として含有し、
Cu K α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式(1)～(4)で表される反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)が16以下である、触媒。

$$Q1 = \{ (U1 / F1 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \cdots (1)$$

F1 = (酸化反応前の触媒の $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) $\div$ (酸化反応前の触媒の $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) $\times 100 \cdots (2)$

U1 = (酸化反応後の触媒の $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) $\div$ (酸化反応後の触媒の $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度値) $\times 100 \cdots (3)$

T = 酸化反応を行った時間(hr) $\cdots (4)$

【請求項2】 Cu K α 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度について、下記式(5)および前記式(2)～(4)で表される反応時間1000時間当たりの変化量(D1)が4.1以下である、請求項1に記載の触媒。

$$D1 = (U1 - F1) / T \times 1000 \cdots (5)$$

【請求項3】 触媒活性成分の組成が下記式(A)で表される、請求項1又は2に記載の触媒。

$$Mo_{a1} Bi_{b1} Ni_{c1} Co_{d1} Fe_{e1} X_{f1} Y_{g1} Z_{h1} O_{i1} \cdots (A)$$

(式中、Mo、Bi、Ni、CoおよびFeはそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトおよび鉄を表し、Xはタングステン、

アンチモン、錫、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、シリカ、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し、 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 、および i_1 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、 $a_1 = 12$ としたとき、 $0 < b_1 \leq 7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10$ 、 $0 < d_1 \leq 10$ 、 $0 < c_1 + d_1 \leq 20$ 、 $0 \leq e_1 \leq 5$ 、 $0 \leq f_1 \leq 2$ 、 $0 \leq g_1 \leq 3$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5$ 、および i_1 = 各元素の酸化状態によって決まる値である。)

- [請求項4] 不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、請求項1から3のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項5] 前記不活性担体がシリカ、アルミナまたはそれらの混合物である、請求項4に記載の触媒。
- [請求項6] 不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造用の触媒である、請求項1から5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の触媒を用いた不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び共役ジエンの少なくとも1種の製造方法。
- [請求項8] 前記不飽和アルデヒド化合物がアクロレインであり、前記不飽和カルボン酸化合物がアクリル酸であり、前記共役ジエンが1, 3-ブタジエンである、請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 請求項1から6のいずれか一項に記載の触媒を用いて製造された不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン。