

明 細 書

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および／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] 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、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が、触媒層における局所的な高温部分（ホットスポット）の発生が大きな問題となっている。ホットスポットの発生は触媒寿命の短縮、過度の酸化反応による収率の低下、最悪の場合は暴走反応につながるため、ホットスポット温度を抑制するためにホットスポットが発生する部分に充填する触媒の活性を制御する技術がいくつか提案されている。例えば特許文献1には担持量を変えて活性を調節した触媒を使用すること、触媒の焼成温度を変えて活性を調節した触媒を使用することでホットスポット温度を低下させる技術が開示されている。特許文献2には触媒の見かけ密度の比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。特許文献3には触媒成型体の不活性成分の含有量を変えるとともに、触媒成型体の占有容積、アルカリ金属の種類および／または量、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。特許文献4には触媒成型体の占有容積を変えた反応帯を設け、すくなくとも一つの反応帯に不活性物質を混合する技術が開示されている。特許文献5には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。特許文献6には触媒の占有容積と、焼成温度および／またはアルカリ金属の種類、量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。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開平8－336298号公報

特許文献2：日本国特開2004－002209号公報

特許文献3：日本国特開2001－328951号公報

特許文献4：日本国特開2005－320315号公報

特許文献5：日本国特開平8－3093号公報

特許文献6：日本国特開2001－226302号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記手段をもってホットスポット温度の抑制をはかっても、未だ十分ではなく、さらには工業プラントにおいて期待した触媒性能、触媒寿命が必ずしも得られないことがあるという問題点があり改善が望まれていた。たとえば、工業プラントでは、反応器構造由来の除熱能力のばらつき、水平方向、垂直方向での熱媒温度分布、反応管ごとのガス流速分布が生じてしまうことがあり、全ての反応管内で同一の状態で触媒が使用されるということはほぼありえない。このため反応浴温度が上昇した場合のホットスポット温度の上昇率を抑える技術が求められている。本発明者らが、工業プラントで使用された触媒を分析したところ、原料ガス入口部分の触媒が集中して劣化している反応管や、全体にわたって触媒が緩やかに劣化している反応管、さらに驚くべきことに原料ガス出口部分の触媒が入口部分の触媒よりも劣化している反応管が見受けられた。これは、原料ガス出口側の触媒層のホットスポット温度が異常に高かった可能性を示唆しており、最悪の場合、暴走反応を引き起こす危険がある。これは、前述した工業プラントにおける反応管径のばらつき、反応器の構造由来の除熱能力のばらつき、水平方向、垂直方向での熱媒温度分布、反応管ごとのガス流速分布により、原料炭化水素

の転化率が異なり、温度分布の形状が異なったことが原因と予想され、即ち、工業プラントにおいても反応浴温度の変動があった場合でも、より安全に安定して長期にわたって高い収率を維持できる技術の開発が課題として挙げられた。

[0005] 本願出願人は上記課題に対して日本国特開 2014-19675 等の提案を行い、改善を図ってきているが、更に鋭意検討した結果、反応浴温度の変化に対するホットスポット温度の変化 S_n を特定の値以下にすることで上述したような工業プラント特有とも言える課題を解決でき、安全に安定して長期にわたって高い収率を維持できる本発明を完成させるに至った。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち本発明は、

A) 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および／または不飽和カルボン酸を製造する方法であって、

反応管のガス流れ方向に対し N 分割 (N は $N \geq 2$) して形成される複数の触媒層を設け、触媒層における反応浴温度変化 1°C 当たりのホットスポット温度の変化 ($^\circ\text{C}$) を S_n としたとき、複数の触媒層の少なくともいずれかにおいて $S_n \leq 6$ と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、

B) 複数の触媒層の少なくともいずれかにおいて $S_n \leq 3$ とする A) 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の製造方法、

C) $N = 2$ または 3 である A) または B) 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の製造方法、

D) 原料中のアルケンの濃度が $7 \sim 12$ 容量% 以下である A) から C) のいずれか 1 項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の製造方法、

E) 全触媒層が、下記一般式 (1) で表される組成を有する複合金属酸化物を含む A) から D) 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の製造方法、

一般式 (1)



(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)及びタンタム(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た少なくとも1種の元素であり、(a)から(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を表し、a=0.80~2.0、b=1~3、c=3~7、d=2~4、e=0~10、f=0~10、g=0.01~0.10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3.9以下である)、

に関する。

発明の効果

[0007] 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、不飽和カルボン酸の製造において、工業プラントにおいても安全に安定して長期にわたって高い収率を維持することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、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および／または不飽和カルボン酸を製造するに当たり、反応管のガス流れ方向に対しN分割(NはN≧2)して形成される複数の触媒層を設け、触媒層における反応浴温度1℃当たりのホットスポット温度の変化(℃)をSnとしたとき、複数の触媒層の少なくともいずれかにおいて $Sn \leq 6$ となるように、触媒を充填する。本発明において使用する触媒は、前記条件が達成できる限り、その形状や種類に特に制限はないが、例えば以下の工程を経ることで調製することが出来る。

[0009] 工程 a) 調合

一般に触媒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が、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。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 時間程度加熱攪拌した後、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。

[0010] 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のが好ましい。こうして乾燥粉体（Ｂ）を得る。

[0011] 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。こうして予備焼成粉体（Ｃ）を得る。

[0012] 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、成型機で予備焼成粉体（Ｃ）を球形に成型しても良いが、予備焼成粉体（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。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重量%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、直径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。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重量%から80重量%である。ここで担持率は以下の式で表記される。

[0013] 担持率（重量%）＝

$$100 \times \left[\frac{\text{成型に使用した予備焼成紛体（C）の重量}}{\text{成型に使用した予備焼成紛体（C）の重量} + \text{成型に使用した不活性担体の重量}} \right]$$

式（2）

[0014] こうして成型体（D）を得る。成型体（D）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。

[0015] 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、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。

[0016] 本発明の方法で使用する固定床多管型反応器の全触媒層に含有される触媒としては、特に制限はないが、下記一般式 (1) で表される組成を有する複合金属酸化物を含むものであることが好ましい。



[0018] (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) から (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を表し、 $a = 0.80 \sim 2.0$ 、 $b = 1 \sim 3$ 、 $c = 3 \sim 7$ 、 $d = 2 \sim 4$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0.01 \sim 0.10$ 、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 3.9 以下である)

[0019] 上記一般式 (1) で表される組成を有する複合金属酸化物において、より

好ましくは、 $b = 1 \sim 2.5$ 、 $d = 2 \sim 3.5$ 、かつ a/g が 1.8 以上 3.5 以下である。

[0020] 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 7～12 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、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。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の触媒体積に対する空間速度（反応基質供給速度（NL/h r）／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（アクロレイン+アクリル酸）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、40～200 h r⁻¹が好ましく、より好ましくは60～180 h r⁻¹の範囲である。ここでNLは反応基質の標準状態における容積を表す。また、アルケンの転化率としては、有効収率（アクロレイン収率+アクリル酸収率）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96～99.5%、より好ましくは97.5～99%である。

[0021] 本発明においては、反応管の原料ガス流れ方向に複数個にN分割して形成された触媒層を設け、上記複数種の触媒を原料ガス流れ方向の原料入口部から出口部に向かって活性がより高くなるよう配置するのが好ましい。分割数Nに特に制限はないが、通常2～5、好ましくは2～3である。

S_n が大きくなる場合は、反応浴温度の変化に対してホットスポット温度が大きく変動することになるため、多くのデメリットが生じる。まずは触媒層のホットスポットの温度が過度に高くなることは触媒の局所的な劣化を引き起こす。また、ホットスポットの温度が高くなることによって過度な酸化

反応が進行することにより原料および目的生成物等が分解され収率が低下する。さらには、温度分布が大きく変動し、暴走反応さえ起こしかねない。

また、工業プラントにおいては反応浴温度を意図的に変化させていない場合でも、外部因子の影響で反応浴温度がわずかに変動する場合がある。このような場合、 S_n が大きい触媒はホットスポット温度が変化しやすく、運転に細心の注意を要する。外部因子とは、例えば反応器の反応浴ジャケット内に供給される熱媒体の流速の変化や外気温の変化による原料ガス流量の変動などが挙げられる。

[0022] 本発明は、触媒層のホットスポットの温度変化の割合を特定の範囲で制御することを特徴とする。すなわち、触媒層における反応浴温度の変化 1°C 当たりのホットスポットの温度の変化 ($^\circ\text{C}$) を S_n としたとき、 $S_n \leq 6$ 、好ましくは $S_n \leq 3$ とする。なお、 S_n は $0 \leq S_n$ である。

なお、本発明でいうホットスポットとは触媒層内温度の極大値のことを意味し、通常は最も原料ガス入口側に配置された触媒層内のホットスポットを指す。たとえば最も原料ガス入口側に配置された触媒層に温度の極大値が存在しない場合、次層以降の最も原料ガス入口側に配置された触媒層内の温度の極大値をホットスポットとして、 S_n を定義する。

[0023] アルケン濃度は、 $7 \sim 12$ 容量%が好ましいが、アルケン濃度が大きいほうが S_n が大きくなる傾向がある。そのため、アルケン濃度が8容量%以上の場合において、本発明の効果はより著しく発揮される。

[0024] 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温度敏感性を低減することができ、長期にわたり工業プラントの安定した運転を可能とし、かつ安定した収率が得られる。この効果は、温度敏感性を低減することによって、反応浴温度の変化に対するホットスポット変化量が小さく抑えられるため触媒が受ける熱劣化による負荷が軽減されることに起因する。

実施例

[0025] 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。

[0026] なお以下において、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。

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

[0027] 本発明における S_n とは、反応浴に対する触媒層のホットスポット温度の変化率のことをいい、特に本件における定義としては反応浴温度 1°C の変化に対する触媒のホットスポット温度の変化 ($^\circ\text{C}$) を指す。この指標は、反応浴温度の変化に対するホットスポット温度の敏感性とも捉えることが出来るため、発明者らは温度感性と呼び、この触媒を用いた工業プラントの運転上の触媒の安定性の指標として使用することができる。

S_n は上記のように任意の反応浴温度から選ばれる2点以上の反応浴温度におけるホットスポット温度から求めることが出来る。 S_n を求めるための反応浴温度は、一般的には 250°C 以上 400°C 以下であり、 270°C 以上 380°C 以下であることが好ましく、 290°C 以上 360°C 以下である事が更に好ましい。当然のことながら、これらの反応浴温度は、不飽和アルデヒドおよびまた不飽和カルボン酸を製造するにあたって好適な原料アルケンの転化率となる反応浴温度であるべきである。原料がプロピレンである場合、 S_n を求めるための反応浴温度はプロピレン転化率が 90% から 99.9% の範囲で設定される。

S_n を求める際に必要な反応浴温度は設定値ではなく実測温度を用いるのが好ましい。同様にホットスポット温度も実測値を使用する。ホットスポット温度測定は、反応管内にガス流れ方向に熱電対を設置し、 5 cm ないし 10 cm 間隔程度で温度測定を行い、得られた触媒層内の最高温度をホットス

ポット温度とする。温度測定の間隔は小さいほど好ましく、10cmより大きいと正確なデータが得られない場合があり好ましくない。

[0028] 製造例 1

(触媒の調製)

蒸留水3000重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム423.7重量部と硝酸カリウム0.73重量部を溶解して水溶液(A1)を得た。別に、硝酸コバルト378.4重量部、硝酸ニッケル139.6重量部、硝酸第二鉄161.6重量部を蒸留水1000重量部に溶解して水溶液(B1)を、また、濃硝酸81重量部を加えて酸性にした蒸留水200重量部に硝酸ビスマス97.1重量部を溶解して水溶液(C1)をそれぞれ調製した。上記水溶液(A1)に(B1)、(C1)を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液を、スプレードライヤーを用いて乾燥し440℃で6時間焼成し予備焼成粉末(D2)を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比でMo=12、Bi=1.0、Ni=3.0、Fe=2.0、Co=6.5、K=0.05であった。

その後、予備焼成粉末100重量部に結晶セルロース5重量部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(2)で定義される担持率が、50重量%を占める割合になるように、成型に使用する担体重量および予備焼成粉末重量を調整した。20重量%グリセリン水溶液をバインダーとして使用し、直径5.2mmの球状に担持成型して担持触媒(E2)を得た。この担持触媒(E2)を、焼成温度530℃で、4時間空気雰囲気下で焼成することで触媒(F2)を得た。同様にして担持触媒(E2)を焼成温度520℃で4時間焼成することで触媒(F3)を得た。

同様にして硝酸カリウムの代わりに硝酸セシウムを用いて予備焼成粉末(D1)を得た。得られた予備焼成粉末(D1)の触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比でMo=12、Bi=1.0、Ni=3.0、Fe=2.0、Co=6.5、Cs=0.03であった。この予備焼成粉末(D1)を

上記と同様に担持成型して担持触媒（E 1）を得た。この担持触媒（E 1）を、焼成温度 530℃で4時間、空気雰囲気下で焼成することで触媒（F 1）を得た。

[0029] 比較製造例 1

蒸留水 3000 重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム 423.7 重量部と硝酸カリウム 1.64 重量部を溶解して水溶液（A 2）を得た。別に、硝酸コバルト 302.7 重量部、硝酸ニッケル 162.9 重量部、硝酸第二鉄 145.5 重量部を蒸留水 1000 重量部に溶解して水溶液（B 2）を、また、濃硝酸 42 重量部を加えて酸性にした蒸留水 200 重量部に硝酸ビスマス 164.9 重量部を溶解して水溶液（C 2）をそれぞれ調製した。上記水溶液（A 2）に（B 2）、（C 2）を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し 440℃で6時間焼成し予備焼成粉末（D 3）を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比で $Mo = 1.2$ 、 $Bi = 1.7$ 、 $Ni = 2.8$ 、 $Fe = 1.8$ 、 $Co = 5.2$ 、 $K = 0.15$ であった。

[0030] その後、予備焼成粉末（D 3）を、製造例 1 の予備焼成粉末（D 2）と同様に担持成型して担持触媒（E 3）を得た。

担持触媒（E 3）を、焼成温度 530℃で4時間、空気雰囲気下で焼成することで触媒（F 4）を得た。

また、比較製造例 1 で得られた担持触媒（E 3）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（F 5）を得た。

[0031] 実施例 1

上記のようにして調製した触媒（F 1）から触媒（F 5）を使用して、プロピレンの酸化反応を実施した。なお、実施例にて使用する、反応管原料ガス入口側の触媒（F 1）と反応管原料ガス出口側触媒（F 2）または（F 3）では組成が異なるが、ともに一般式（1）に記載の組成範囲に含まれる。

熱媒体として熔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 mm のステンレス製反応器の原料ガ

ス入口側より直径5、2mmのシリカアルミナ球を20cm充填し、順次原料ガス出口へ向かって、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として、触媒（F1）とシリカアルミナ混合物不活性球状担体を重量比85：15で混合した希釈触媒を80cm、酸化触媒第二層として触媒（F1）を80cm、酸化触媒第三層として触媒（F2）を190cmそれぞれ充填することにより触媒層を3層構成とし、反応浴温度を330℃にした。ここに原料モル比率が、プロピレン：酸素：水：窒素＝1：1、7：8、8：1となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定し、プロピレンの空間速度が100h⁻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50kPa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318℃と328℃における値として、酸化触媒第一層のホットスポット温度、同触媒層のS_n、有効収率を得た。結果を表1に示す。なお、表1におけるS_nについては、線形近似により算出した値を用いた。また、表1におけるホットスポットの温度は、各触媒層のホットスポットのうち、最高温度を示すホットスポットにつき記載した。

[0032] 実施例2

実施例1の酸化反応条件において、酸化触媒第三層（ガス出口側）として酸化触媒（F3）を190cm充填したこと以外は、実施例1と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度316℃と328℃における値として、原料ガス入口側の触媒層のホットスポット温度、同触媒層のS_n、有効収率を得た。結果を表1に示す。

[0033] 実施例3

実施例1の酸化反応条件において、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として触媒（F1）を120cm充填し、順次原料ガス出口へ向かって触媒第二層（ガス出口側）として触媒（F2）を230cm充填することにより触媒層を2層構成したこと以外は、実施例1と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度314℃と324℃における値として、原料

ガス入口側の触媒層のホットスポット温度、同触媒層の S_n 、有効収率を得た。結果を表 1 に示す。

[0034] 実施例 4

実施例 1 の酸化反応条件において、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として触媒（F 1）を 135 cm 充填し、順次原料ガス出口へ向かって触媒第二層（ガス出口側）として酸化触媒（F 2）を 165 cm 充填することにより触媒層を 2 層構成とし、原料モル比率が、プロピレン：酸素：水：窒素＝1：1.7：2：7.6 となるようにプロピレン、空気、水、窒素の供給量を設定し、プロピレンの空間速度が 110 h^{-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 50 kPaG とすること以外は、実施例 1 と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度 310°C と 321°C における値として、原料ガス入口側の触媒層のホットスポット温度、同触媒層の S_n 、有効収率を得た。結果を表 1 に示す。

[0035] 実施例 5

実施例 4 の酸化反応条件において、プロピレンの空間速度が 150 h^{-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 80 kPaG とすること以外は、実施例 4 と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度 314°C と 326°C における値として、原料ガス入口側の触媒層のホットスポット温度、同触媒層の S_n 、有効収率を得た。結果を表 1 に示す。

[0036] 比較例 1

実施例 1 の酸化反応条件において、酸化触媒第一層（原料ガス入口側）として触媒（F 4）とシリカアルミナ混合物不活性球状担体を重量比 70：30 で混合した希釈触媒を 120 cm 充填し、順次原料ガス出口へ向かって酸化触媒第二層（原料ガス入口側）として触媒（F 5）を 230 cm 充填することにより触媒層を 2 層構成とし、プロピレンの空間速度が 100 h^{-1} となるよう流通させたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でプロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度 322°C と 330°C における値として、原料ガス

入口側の触媒層のホットスポット温度、同触媒層の S_n 、有効収率を得た。
結果を表1に示す。

[0037] 以上の実施例、および比較例の結果をまとめる。特に、実施例4および実施例5のようにプロピレンの空間速度を 110 h^{-1} から 150 h^{-1} など大きく変動させた場合においても本発明のような方法によれば S_n は低く保たれることがわかった。

[0038] 表1に示すように、実施例1、2、3と比較例1を比べてみると本発明の効果は S_n （温度敏感性）の低減のみならず、使用する触媒種の効果もあり反応浴温度に対するホットスポット温度そのものも低減できることが示された。また、ホットスポットの低減により同時に収率の改善効果も得ることができた。

[0039] [表1]

表1

	プロピレン空間速度 (h^{-1})	反応浴温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ホットスポットの温度 ($^{\circ}\text{C}$)	S_n	最高有効収率 (%)
実施例1	100	328	401	2.05	91.8
		318	380		
実施例2	100	328	397	2.21	91.3
		316	370		
実施例3	100	324	407	1.20	91.5
		314	395		
実施例4	110	321	394	1.86	91.1
		310	376		
実施例5	150	326	406	2.02	90.1
		314	383		
比較例1	100	330	419	7.73	91.1
		322	353		

[0040] 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7月18日付で出願された日本国特許出願（

特願 2013-149333) 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

[0041] 本発明は、不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造する工業プラントにおいて有用である。

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および／または不飽和カルボン酸を製造する方法であって、

反応管のガス流れ方向に対しN分割（Nは $N \geq 2$ ）して形成される複数の触媒層を設け、触媒層における反応浴温度変化 1°C 当たりのホットスポット温度の変化（ $^\circ\text{C}$ ）を S_n としたとき、複数の触媒層の少なくともいずれかにおいて $S_n \leq 6$ と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。

[請求項2] 複数の触媒層の少なくともいずれかにおいて $S_n \leq 3$ とする請求項1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の製造方法。

[請求項3] $N = 2$ または 3 である請求項1または2に記載の不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項4] 原料中のアルケンの濃度が $7 \sim 12$ 容量%以下である請求項1から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の製造方法。

[請求項5] 全触媒層が、下記一般式（1）で表される組成を有する複合金属酸化物を含む請求項1から4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の製造方法。

一般式（1）



（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、少なくとも 1 種の元素で
 あり、(a) から (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を表し、 $a = 0$ 、 $80 \sim 200$ 、 $b = 1 \sim 3$ 、
 $c = 3 \sim 7$ 、 $d = 2 \sim 4$ 、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0$ 、
 $0.1 \sim 0.10$ 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 3.9 以下である。)