

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の充填方法、および触媒を用いた化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒の充填方法、および触媒を用いた化合物の製造方法に関する。

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° 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、およびブテン類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。

加えて、特許文献 1～3 には X 線回折パターンの $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $28.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度に注目して検討を行った記載はない。

また、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、どのような指標により管理すべきなのか明確とは言えない状況であった。

[0005] また、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、またこれらの反応が発熱反応であるがゆえに、ホットスポットの温度低減や反応の安定性の改善を目的に、不均一系触媒反応系においては活性の異なる触媒を 2 層以上充填することが一般的であり、多くの報告がなされている（例えば特許文献 5

等)。

そのなかで特許文献5、6、7には触媒活性成分のB i の組成比を、反応管軸方向のガス入口側から出口側に進むにつれ低減する旨が記載されており、これにより使用する触媒や反応条件等の違いはあるものの、反応浴温度の低減によるエネルギーコストの低下や、目的生成物の収率増加による経済生産性の向上、またホットスポットにおける温度の反応浴温度に対する変化率の低下およびそれに伴う反応安定性の向上などが記載されている。

さらに特許文献8には、2層以上に充填された触媒の細孔容積に関するパラメーターが各層で変化するよう充填することで、長期間にわたり高収率に目的生成物を得る旨が記載されている。ただし、上記細孔容積に関するパラメーターと収率向上にどのような関係があり、また上記細孔容積に関するパラメーターをどのようにすれば制御できるのか、その因果関係は不明確であった。

また特許文献9には、触媒活性成分のB i およびF e の組成比を、反応管軸方向のガス入口側から出口側に進むにつれ低減させることにより、触媒活性成分として含まれるモリブデンの昇華および該昇華により進行する反応管内の圧力損失の増大を抑制する旨が記載されているが、収率及び圧力損失の長期安定性のみが論じられており、より高い収率を与える触媒組成と、その充填法に関しては知見がなかった。

[0006] 上記のような手段をもって改良をはかっても、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り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、選択率や収率の低下が引き起こされ、触媒寿命の低下を招くことにもなる。

さらに、上記特許文献のいずれにおいても、触媒活性成分のB i の組成比が、反応管軸方向のガス入口側から出口側に進むにつれ増加するよう充填する場合に関しては記載および知見がなく、さらにはそのような充填法における各触媒層の活性成分について、X R Dをはじめとした触媒物性に関する知見がなかったと言える。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 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
特許文献5：国際公開2015／008815号
特許文献6：国際公開2015／008814号
特許文献7：国際公開2017／010159号
特許文献8：国際公開2013／059304号
特許文献9：日本国特開2001－48817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の第一側面は、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収率が高い触媒を提案するものである。そして、本第一側面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。

本発明の第二側面は、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を提案するものであり、本第二側面の製造方法によって、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。

本発明の第三側面は、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の充填方法であって、触媒活性および目的生成物の収率が高い触媒の充填方法を提案するものである。そして、本第三側面の触媒の充填方法を使用することで、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

[0009] 本発明者らは、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いて、 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度に対する、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度比の和(S)が、特定の範囲に含まれる触媒が、高収率を実現するものであることを見出し、本発明の第一側面を完成させた。

また、従来より気相接触酸化反応時における選択率の経時的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、本発明の第二側面に至った。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。

また、本発明者は、2層以上の活性の異なる触媒の充填方法において、触媒活性成分中のBiの組成比が、反応管軸方向のガス入口側から出口側に進むにつれ、増加するよう触媒を充填すること、又は各触媒層のX線回折パターンにおいて一定のパラメーターを満たすように触媒を充填することで、高収率を実現することを見出し、本発明の第三側面を完成させた。

[0010] 即ち、本発明は、以下1)～17)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、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下記式で表現されるピーク強度比の和(S)が42以上113以下である、触媒。

$$S = \{ (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \} \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

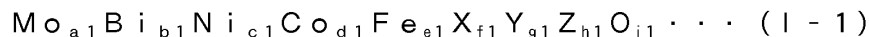
2)

下記式で表現されるピーク強度比(S4)が2以上16以下である、1)に記載の触媒。

$$S4 = (2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

3)

触媒活性成分の組成が下記式(1-1)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、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、Y、Zおよび酸素の原子数を表し、a1=12としたとき、 $0 < b1 \leq 7$ 、 $0 \leq c1 \leq 10$ 、 $0 < d1 \leq 10$ 、 $0 < c1 + d1 \leq 20$ 、 $0 \leq e1 \leq 5$ 、 $0 \leq f1 \leq 2$ 、 $0 \leq g1 \leq 3$ 、 $0 \leq h1 \leq 5$ 、およびi1=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、アルミナまたはその組み合わせである、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複合金属酸化物触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填する触媒の充填方法であって、

一つの触媒層に含まれる複合金属酸化物触媒の組成が、その他の触媒層の少なくとも一つに含まれる複合金属酸化物触媒の組成と異なり、

管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より小さく、

隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比と同じ又はそれより小さくなるように触媒を充填する、
触媒の充填方法。

1 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する複合金属酸化物触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填する触媒の充填方法であって、

一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比の和(S)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する、触媒の充填方法。

$$S = \{ (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \} \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

1 2)

一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比(S1)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する、1 0) または 1 1) に記載の触媒の充填方法。

$$S1 = (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

1 3)

一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比(S2)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する、10)から12)のいずれか一項に記載の触媒の充填方法。

$$S2 = (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

14)

一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比(S3)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する、10)から13)のいずれか一項に記載の触媒の充填方法。

$$S3 = (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

15)

充填される前記触媒が、プロピレン、イソブチレン若しくはt-ブチルアルコールを原料にして対応する不飽和アルデヒド若しくは不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応用の、又はブテン類から1,3-ブタジエンを製造する気相接触酸化反応用の触媒である、10)から14)のいずれか一項に記載の触媒の充填方法。

16)

10)から15)のいずれか一項に記載の触媒の充填方法によって触媒が充填された反応管を用いた、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。

17)

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

、 16) に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の第一側面の触媒は、気相接触酸化反応、又は気相接触酸化脱水素反応における触媒活性の向上、及び収率向上に非常に有効であり、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。

本発明の第二側面の製造方法は、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、収率向上に非常に有効である。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。

本発明の第三側面の触媒の充填方法は、気相接触酸化反応、又は気相接触酸化脱水素反応における触媒活性の向上、及び収率向上に非常に有効であり、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、これら目的生成物の収率を向上できる点で有用である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例Ⅰ-3の触媒（触媒Ⅰ-3）のX線回折パターンを示す図である。

[図2]製造例Ⅱ-1の触媒（触媒Ⅱ-1-1）のX線回折パターンを示す図である。

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

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

[図5]触媒Ⅲ-1のX線回折パターンを示す図である。

[図6]触媒Ⅲ-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

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書中、上記気相接触

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もある。

[0014] [[第一側面]]

[X線回折パターンにおけるピーク強度比の和 (S)]

本発明の第一側面の触媒は、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 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度に対する、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度比の和 (S) に関して特徴を有するものである。 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度とは、 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ の範囲内にみられるピーク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。同様に、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ はいずれも $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク高さを示す。すなわち本第一側面は、 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ にみられる $\beta\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度に対する、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ にみられる $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相のピーク強度が一定の範囲内にあることで、触媒が高収率を示すことを見出したことが本質となる。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、より詳細には個々の結晶面のピーク強度は変化するため、 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の中でも特定の結晶面のピーク強度の和が特に重要であり、パラメーターSと性能に関係を見出したことが、本第一側面の本質となる。より詳細には、ピーク強度比の和 (S) は下記式で表現される。

ピーク強度比の和 (S) = { ($2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度) + ($2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度) + ($2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度) } $\div$ ($2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度) $\times 100$

[0015] 発明者らが見出した関係として、本第一側面のパラメーターSの増加に対して、触媒反応の選択率は増加し、触媒反応の活性は低下する。すなわち、本第一側面のパラメーターSに対して収率は極大値を取ることを発明者らは見出し、本第一側面を出願するに至った。パラメーターSの範囲は、42以

上 1 1 3 以下である。また、その上限値はさらに望ましい順に、1 1 0、1 0 5、1 0 0、9 5、9 0、8 5、8 0、7 5 であり、最も望ましくは 7 0 であり、パラメーター S の下限値はさらに望ましい順に、4 4、4 6、4 8、5 0、5 2、5 3、5 4、5 6、5 8、6 0、6 2、6 4、6 5 であり、最も望ましくは 6 6 である。すなわちピーク強度比の和 (S) 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 4 4 以上 1 1 0 以下等であり、最も好ましくは 6 6 以上 7 0 以下である。

[0016] なお、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 $\text{Cu K}\alpha$ 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 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、本第一側面で計算されるピーク強度比の和 (S) は、その計算前に X線回折パターンを、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、またはピーク極大値を算出する 2θ の範囲において極小値を取る場合、本第一側面において、当該ピーク強度は 0 であるものとする。

[0017] さらに本第一側面の触媒は、以下に示す通り $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度に対する個別のピーク強度に対しても最適な範囲がある。

[0018] 本第一側面の触媒は、以下式で表現されるピーク強度比 S1 に最適な範囲を持ち、その下限は望ましい順に、5、10、14、16、18、20 であり、21 が最も望ましく、その上限は望ましい順に 42、40、36、32、30 であり、最も望ましくは 28 である。すなわち S1 として最も好ましい範囲は、21 以上 28 以下である。

$$S1 = (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0019] 本第一側面の触媒は、以下式で表現されるピーク強度比 S_2 に最適な範囲を持ち、その下限は望ましい順に、2、4、6、8、10、12、14であり、15が最も望ましく、その上限は20であり、18が最も望ましい。すなわち S_2 として最も好ましい範囲は、15以上18以下である。

$$S_2 = (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0020] 本第一側面の触媒は、以下式で表現されるピーク強度比 S_3 に最適な範囲を持ち、その下限は望ましい順に、10、15、20、22、24、26であり27が最も望ましく、その上限は望ましい順に、44、42、40、38、36、34、32であり最も望ましくは31である。すなわち S_3 として最も好ましい範囲は、27以上31以下である。

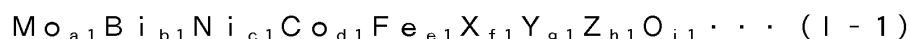
$$S_3 = (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0021] 本第一側面の触媒は、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、 $2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ$ 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 S_4 とすると、その下限は望ましい順に、2、4、6、8であり9が最も望ましく、その上限は望ましい順に、16、15、14であり、最も望ましくは13である。すなわち S_4 として最も好ましい範囲は、9以上13以下である。

$$S_4 = (2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0022] [触媒組成について]

本第一側面の触媒に含まれる触媒活性成分は、下記式(1-1)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)

[0023] 上記式(1-1)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。すなわち 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。

[0024] [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、本第一側面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。

[0025] 上記、Sの値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)～(VIII)の方法、および(I)から(VIII)を組み合わせる方法があげられる。なお方法(VI)～方法(VIII)の詳細については後述する。

[0026] 方法(I)に関しては、上記組成式(I-1)において、 $e1/b1$ 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、1.50であり、 $d1/b1$ の上限として望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0であり、 $d1/b1$ 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、 $c1/e1$ の上限として望ましい順に、4.0、3.0、2.5であり、 $c1/e1$ の下限として望ましい順に、1.5、1.7、1.9であり、 $c1/d1$ の上限として望ましい順に、2.0、1.0、0.8であり、 $c1/d1$ の下限として望ましい順に、0.4、0.5であり、 $g1/d1$ の上限として望ましい順に、0.10、0.05、0.04、0.03であり、 $g1/d1$ の下限として、0.01であり、 $g1/c1$ の上限として望ましい順に、0.041、0.039であり、 $g1/c1$ の下限として望ましい順に、0.017、0.019、0.021となる。

[0027] 方法(ⅠⅠ)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なる。

[0028] 方法(ⅠⅠⅠ)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℃/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、たとえば焼成炉から取り出した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触媒を急速に移動させる手法はすべて、本第一側面実施の範疇となる。

[0029] 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、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。

[0030] 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以下であることとなる。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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、その硝酸イオンとしての質量%での濃度が、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。

[0034] [触媒の製造方法等について]

本第一側面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。

[0035] 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。

[0036] 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用いればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。

[0037] 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。

[0038] 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、本第一側面において、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。

[0039] 本第一側面において、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。

[0040] 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。これらのうち本第一側面においては、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。

[0041] 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。

[0042] 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、本第一側面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。

[0043] 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ー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、本第一側面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。

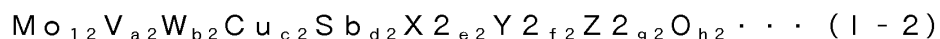
[0044] 本第一側面の触媒は、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、又は共役ジエン化合物を製造する為の触媒として使用される場合が好ましく、より好ましくは不飽和アルデヒド化合物を製造する為の触媒として用い

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。本第一側面の触媒は、反応管入り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。

[0045] [第二段目触媒について]

本第一側面の触媒を、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、本願第一側面の触媒も用いることもできるが、好ましくは下記式（1 - 2）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、Z2はニオブ、セリウム、すず、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12に対して、a2は $0 < a2 \leq 10$ 、b2は $0 \leq b2 \leq 10$ 、c2は $0 < c2 \leq 6$ 、d2は $0 < d2 \leq 10$ 、e2は $0 \leq e$

$2 \leq 0.5$ 、 f は $0 \leq f \leq 1$ 、 g は $0 \leq g < 6$ を表す。また、 h 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。) 。

[0046] 上記式 (1 - 2) 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。

[0047] 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。

[0048] 次いで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 $70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 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 $10 \sim 700 \mu\text{m}$ となるように乾燥するのが好ましい。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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、アラシタム等の直径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%の空孔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、本第一側面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。

[0053] 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。

[0054] 本第一側面の触媒を、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、本第一側面の触媒は、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。

[0055] こうして得られた本第一側面の触媒は、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。本第一側面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第一側面の触媒上に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。

[0056] 本第一側面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。

本第一側面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。

本第一側面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。

本第一側面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。

本第一側面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。本第一側面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。本第一側面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。

さらに、本発明の第一側面の触媒は、(1) ホットスポット温度の低減および(2) 反応浴温度が低温の場合でも活性が安定な点で、反応プロセスを

安定に保つことができるという利点も有している。

[0057] [[第二側面]]

[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]

本発明の第二側面の製造方法は、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(11-1)～(11-4)で表される反応時間1000時間当たりの変化率(Q1)を10.0以下に抑えることを特徴とする。

$$Q1 = \{ (U1 / F1 - 1) \times 100 \} / T \times 1000 \cdots (11-1)$$

$$F1 = (\text{酸化反応前の触媒の} 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度}) \div (\text{酸化反応前の触媒の} 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度}) \times 100 \cdots (11-2)$$

$$U1 = (\text{酸化反応後の触媒の} 2\theta = 25.3 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度}) \div (\text{酸化反応後の触媒の} 2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ \text{のピーク強度}) \times 100 \cdots (11-3)$$

$$T = \text{酸化反応を行った時間 (hr)} \cdots (11-4)$$

[0058] 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。

[0059] 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、本第二側面は、 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 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 10.0 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。

[0060] 後述するように、例えば反応管出口の酸素濃度を制御することにより $\alpha\text{-CoMoO}_4$ の結晶相の変化を調整することができる。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 10.0 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 9.5、9.0、8.5 であり、より好ましくは 8.2 であり、更に好ましくは 8.0 であり、最も好ましくは 7.9 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 8.0 以下等であり、最も好ましくは -8.0 以上 -7.9 以下である。

[0061] なお、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 $\text{CuK}\alpha$ 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 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、本第二側面のピーク強度は、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、本第二側面において、当該ピーク強度は 0 であるものとする。

[0062] [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]

本第二側面の触媒は、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(11-5)および上記式(11-2)～(11-4)で表される反応時間1000時間当たりの変化量(D1)にも特徴を有する場合が好ましい。

$$D1 = (U1 - F1) / T \times 1000 \quad \cdots (11-5)$$

[0063] $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 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4.0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、反応管出口の酸素濃度を制御する方法等により $\alpha\text{-CoMoO}_4$ 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4.0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3.8、3.5、3.0であり、より好ましくは2.8であり、更に好ましくは2.5であり、最も好ましくは2.0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-17、-15、-10、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-10以上2.5以下等であり、最も好ましくは-1.5以上2.0以下である。

[0064] [酸化反応を行った時間T(hr)について]

本第二側面における酸化反応時間T(hr)は、300時間以上3000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2800時間以下であり、更に好ましくは1000時間以上2600時間以下で

あり、最も好ましくは6600時間で判断する。

ただし、本第二側面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10.0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。

[0065] 本第二側面の製造方法に用いられる触媒は、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、 $2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ$ にピークを有する場合は好ましい。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、10.0、10.2、10.5であり11.0が最も望ましく、その上限は望ましい順に、15.0、14.5、であり、最も望ましくは13.5である。すなわちS3として好ましい範囲は12.0以上14.0以下であり、最も好ましい範囲は、11.0以上13.5以下である。

$$S3 = (2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ \text{のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{のピーク強度}) \times 100$$

[0066] 本第二側面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第二側面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の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。

[0067] [触媒組成について]

本第二側面の触媒に含まれる触媒活性成分は、下記式(II-A)で表される組成を有する場合は好ましい。

$\text{Mo}_{a3}\text{Bi}_{b3}\text{Ni}_{c3}\text{Co}_{d3}\text{Fe}_{e3}\text{X}_{f3}\text{Y}_{g3}\text{Z}_{h3}\text{O}_{i3} \cdots$ (I I - 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、X₃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、Y₃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、Z₃は周期表の第1族から第16族に属し、上記Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X₃、およびY₃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、a₃、b₃、c₃、d₃、e₃、f₃、g₃、h₃およびi₃はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、X₃、Y₃、Z₃および酸素の原子数を表し、a₃=12としたとき、0<b₃≤7、0≤c₃≤10、0<d₃≤10、0<c₃+d₃≤20、0≤e₃≤5、0≤g₃≤2、0≤f₃≤3、0≤h₃≤5、およびi₃=各元素の酸化状態によって決まる値である。)

[0068] 上記式 (I I - A) において、b₃～i₃の好ましい範囲は以下の通りである。

b₃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、b₃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b₃の最も好ましい範囲は、0.9≤b₃≤1.1である。

c₃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、c₃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c₃の最も好ましい範囲は、3.1≤c₃≤3.2である。

d₃の下限は望ましい順に、3.4、5.3、5.5、5.7であり、最も望ましくは5.8であり、d₃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d₃の

最も好ましい範囲は、 $5.8 \leq d_3 \leq 6.0$ である。

e_3 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_3 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_3 の最も好ましい範囲は、 $1.5 \leq e_3 \leq 1.7$ である。

f_3 の上限は望ましい順に、8、7、6、5である。すなわち f_3 の最も好ましい範囲は、 $0 \leq f_3 \leq 5$ である。

g_3 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_3 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_3 の最も好ましい範囲は、 $0.07 \leq g_3 \leq 0.10$ である。

h_3 の上限は望ましい順に、8、7、6、5である。すなわち h_3 の最も好ましい範囲は、 $0 \leq h_3 \leq 5$ である。

なお、 Y_3 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_3 と h_3 は0である場合が特に好ましい態様である。

[0069] [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、本第二側面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。

[0070] [Ｑ１、Ｄ１、Ｓ３を調整する手段について]

上記、Ｑ１、Ｄ１、Ｓ３を調整する手段として、後述する触媒の各製造工程での各条件を変更しても制御できるが、不飽和アルデヒド化合物、不飽和カルボン酸化合物、及び／又は共役ジエンの製造する際の条件を変更することで制御できる。例えば、（Ⅰ）触媒層のホットスポット温度を制御する方法、（Ⅱ）反応管出口の酸素濃度を制御する方法、（Ⅲ）反応管入口のスチーム濃度を制御する方法、（Ⅳ）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、（Ⅴ）触媒に与えられる機械的衝撃を抑える方法、（Ⅵ）反応中の原料の負荷が一定になるよう制御する方法、（

V I I) 反応中に適宜窒素パージ運転に切り替える方法、および方法 (I) から方法 (V I I) を組み合わせる方法があげられる。

[0071] 方法 (I) 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°C 以下で制御する方法であり、上限として望ましい順に 420°C 以下、 410°C 以下、 400°C 以下、 390°C 以下、 380°C 以下である。すなわち、最も好ましくは 380°C 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。

[0072] 方法 (I I) 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 3.0 体積%以上 4.7 体積%以下で制御する方法であり、下限として好ましくは 3.5 体積%以上、より好ましくは 3.8 体積%以上、特に好ましくは 4.0 体積%以上である。また上限として好ましくは、 4.6 体積%、より好ましくは 4.5 体積%、特に好ましくは 4.4 体積%である。すなわち反応管出口の酸素濃度として最も好ましくは 3.8 体積%以上 4.4 体積%以下である。

[0073] 方法 (I I I) 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。

[0074] 方法 (I V) に関しては、触媒自身の温度が、反応浴温度から 100°C 以下に低下するまでの低下速度（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、はすべて、本第二側面実施の範疇となる。

- [0075] 方法(V)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、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。
- [0076] 方法(VI)に関しては、反応中の原料の負荷(SV)を変動させないよう制御する方法となる。一般に商業プラントは、目的生成物の市況に応じ負荷を変動させて生産調整を行うが、触媒性能の安定性の観点からは好ましくなく、本第二側面のQ1、D1を確認したうえで一定となるよう調整すること、更に必要に応じシャットダウンさせ生産調整を行うことが好ましい。負荷を一定にする制御範囲としては、反応原料の負荷の目標値に対し±20%の範囲内に制御するべきで、より好ましくは±15%、さらに好ましくは±10%、最も好ましくは±5%となる。また、負荷の変動に伴い触媒充填層の入口と出口の圧力差(差圧)も変動しうる。差圧も、Q1、D1を確認の上で一定かつなるべく低く制御するべきであり、好ましくは50 kPa以下、より好ましくは30 kPa以下となる。
- [0077] 方法(VII)に関しては、反応中に窒素ガスのみを触媒に流通させる操作(窒素パージ)を実施する方法となる。触媒を窒素パージ運転に切り替えることは商業プラントの運転方法としては好ましくないが、触媒性能の安定性の観点からは実施すべき態様となる。すなわち、本第二側面のQ1、D1を確認したうえで、窒素パージ運転に適宜切り替え、その回数には特に制限はなく、その流量としては窒素の触媒に対するSVとして100 hr⁻¹以上、好ましくは250 hr⁻¹以上、より好ましくは500 hr⁻¹以上、最も好ましくは1000 hr⁻¹であり、窒素パージ時間は10 hr以上、好ましくは100 hr以上、より好ましくは500 hr以上となる。
- [0078] なお、本第二側面の製造方法おけるQ1、D1、S3は、触媒によっても

異なるため、触媒自体の製造方法を工夫することも有用である。例えば以下
 (V I I I) ~ (X V I I I) の方法を用いることができる。

(V I I I) 触媒組成を変更する方法、(I X) 焼成条件を変更する方法、
 (X) 焼成後の降温条件を変更する方法、(X I) 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、(X
 I I) 純度の高い原料を使用する方法、他の (X I I I) ~ (X V I I I)
 の方法、および (V I I I) から (X V I I I) を組み合わせる方法があげ
 られる。なお他の方法 (X I I I) ~ 方法 (X V I I I) の詳細については
 後述する。

[0079] 方法 (V I I I) に関しては、上記組成式 (I I - A) において、 $d_3 / (b_3 + c_3 + e_3)$ 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、 e_3 / b_3 の上限として 1.90、好ましくは 1.80、 e_3 / b_3 の下限は望ましい順に、0.10、0.50、1.00、1.40、1.50 であり、 d_3 / b_3 の上限として望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0 であり、 d_3 / b_3 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_3 / e_3 の上限として望ましい順に、4.0、3.0、2.5 であり、 c_3 / e_3 の下限として望ましい順に、1.5、1.7、1.9 であり、 c_3 / d_3 の上限として望ましい順に、2.0、1.0、0.8 であり、 c_3 / d_3 の下限として望ましい順に、0.4、0.5 であり、 g_3 / d_3 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_3 / d_3 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_3 / c_3 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

、0.029、0.025、0.023であり、 g_3/c_3 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（ $11-A$ ）において、 $c_3+d_3+e_3$ 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、 $c_3+d_3+e_3$ 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、 $b_3+c_3+d_3+e_3$ 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、 $b_3+c_3+d_3+e_3$ 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。

[0080] 方法（IX）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。

[0081] 方法（X）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℃/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、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、本第二側面実施の範疇となる。

[0082] 方法（XI）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、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。

[0083] 方法(XII)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以下であることとなる。

[0084] 方法(XIII)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。

[0085] 方法(XIV)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。

[0086] 方法(XV)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分以上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。

[0087] 方法(XV I)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。

[0088] 方法(XV I I)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。

[0089] 方法(XV I I I)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。

[0090] [触媒の製造方法等について]

本第二側面の製造方法に用いられる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。

[0091] 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。

[0092] 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用いればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。

[0093] 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。

[0094] 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、本第二側面において、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。

[0095] 本第二側面において、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。

[0096] 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。これらのうち本第二側面においては、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。

[0097] 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。

[0098] 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、本第二側面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。

[0099] 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、本第二側面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。

[0100] 本第二側面の製造方法は、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方法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方法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方法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。なお、本第二側面は単層充填でも多層充填でも実施できるが2層又は3層充填が特に好ましい態様である。

[0101] [第二段目触媒について]

本第二側面の製造方法において、例えば上記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、上記の触媒も用いることもできるが、好ましくは下記式（ⅠⅠ-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、X₄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、Y₄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、Z₄はニオブ、セリウム、すず、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a₄、b₄、c₄、d₄、e₄、f₄、g₄およびh₄は各元素の原子比を表し、モリブデン原子12に対して、a₄は0<a₄≤10、b₄は0≤b₄≤10、c₄は0<c₄≤6、d₄は0<d₄≤10、e₄は0≤e₄≤0.5、f₄は0≤f₄≤1、g₄は0≤g₄<6を表す。また、h₄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。）。

[0102] 上記式（ⅠⅠ-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。

[0103] 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。

[0104] 次いで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10～700 μmとなるように乾燥するのが好ましい。

[0105] 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。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。

[0106] 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。

[0107] 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。

- [0108] 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、アラシダム等の直径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、本第二側面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。
- [0109] 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。

[0110] 本第二側面の触媒を、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、本第二側面の触媒は、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。

[0111] こうして得られた触媒は、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。本第二側面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第二側面の触媒上に250～450℃で、常圧～10気圧の圧力下で、空間速度300～5000 h⁻¹で導入し反応を行う。

[0112] 本第二側面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。

本第二側面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。

本第二側面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。

本第二側面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。

本第二側面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。本第二側面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。本第二側面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。

さらに、本発明の第二側面の製造方法は、(1)ホットスポット温度の低減および(2)反応浴温度が低温の場合でも活性が安定な点で、反応プロセ

スを安定に保つことができる。

[0113] [[第三側面]]

本発明の第三側面は、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複合金属酸化物触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填する触媒の充填方法であって、一つの触媒層に含まれる複合金属酸化物触媒の組成が、その他の触媒層の少なくとも一つに含まれる複合金属酸化物触媒の組成と異なり、管軸の最もガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸の最もガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比より小さく、かつ隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量に対するビスマスの成分量の比と同じ又はそれより小さく充填する触媒の充填方法に関する。

[0114] 上記の通り触媒を充填することにより、気相接触酸化反応、又は気相接触酸化脱水素反応における触媒活性の向上、及び収率向上に非常に有効であり、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、これら目的生成物の収率を向上できる。

[0115] [管軸の最も入口側の触媒層と最も出口側の触媒層]

上記管軸の最も入口側の触媒層とは、例えば n 層の触媒層を設けた場合に、プロピレン、イソブチレン、*t*-ブチルアルコール、1, 3-ブテン等の原料ガスの入口側からみて第1層目の触媒層を意味する。また最も出口側の触媒層とは、第 n 層目の触媒層を意味する。

[0116] 本第三側面では、上記最も入口側（第1層目）の触媒層のモリブデンの成分量を1とした場合のビスマスの成分量の比が、上記最も出口側（第 n 層目）の触媒層のモリブデンの成分量を1とした場合のビスマスの成分量の比より小さいことを特徴とする。その差（＝ガス入口側－ガス出口側）は -2.0 以上 0.0 未満である場合が好ましい。その下限としては、更に好ま

しい順に -1.5 、 -1.2 、 -1.0 、 -0.8 、 -0.6 、 -0.4 であり、 -0.2 が特に好ましい。すなわち -0.2 以上 0.0 未満である場合が最も好ましい範囲である。さらにこれら触媒層の B_i の比（＝ガス入口側／ガス出口側）は 0.01 以上 1.00 より小さい場合が好ましい。その下限としては好ましい順に、 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 、 0.80 であり、上限としては好ましい順に、 0.99 、 0.95 、 0.90 となる。すなわち 0.80 以上 0.90 以下が最も好ましい範囲である。

[0117] また本第三側面は、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層のモリブデンの成分量を 12 とした場合のビスマスの成分量の比が、管軸のガス出口側の触媒層のモリブデンの成分量を 12 とした場合のビスマスの成分量の比と同じ又はそれより小さいという特徴も有する。上記隣り合う二つの触媒層のガス入口側のビスマスの成分量の比とガス出口側のビスマスの成分量の比の差（＝ガス入口側－ガス出口側）は、モリブデンの原子比を 12 としたときに、 -2.0 以上 0.0 以下が好ましい。下限の好ましい順として -1.5 、 -1.2 、 -1.0 、 -0.8 、 -0.6 、 -0.4 であり、 -0.2 が最も好ましい。さらにこれら触媒層の B_i の比（＝ガス入口側／ガス出口側）は 0.01 以上 1.00 以下である場合が好ましい。その下限としては好ましい順に、 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 、 0.80 であり、上限としては好ましい順に、 0.99 、 0.95 、 0.90 となる。すなわち 0.80 以上 0.90 以下が最も好ましい範囲である。

これらの特徴を通して、気相接触酸化反応の高収率化を実現することができる。

[0118] [X線回折パターンにおけるピーク強度比の和（S）]

本第三側面の触媒の充填方法は、各触媒層の触媒間の関係に特徴を有する。具体的には、 $CuK\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度に対する、 $2\theta = 14.1 \pm 0.$

1° 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度比の和（S）に関して特徴を有するものである。 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度とは、 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ の範囲内にみられるピークの極大値を意味するが、その本質は $\beta\text{-CoMo}$ の結晶相のピーク高さを示す。同様に、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ はいずれも $\alpha\text{-CoMo}$ の結晶相のピーク高さを示す。すなわち本第三側面は、 $2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ$ にみられる $\beta\text{-CoMo}$ の結晶相のピーク強度に対する、 $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ にみられる $\alpha\text{-CoMo}$ の結晶相のピーク強度が一定の範囲内にあるよう充填することで、触媒が高収率を示すことを見出したことが本質となる。後述するように、触媒の組成や製法により $\alpha\text{-CoMo}$ の結晶相、より詳細には個々の結晶面のピーク強度は変化するため、 $\alpha\text{-CoMo}$ の中でも特定の結晶面のピーク強度の和が特に重要であり、その特定の結晶面に対応するピークが上述の $2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $25.4 \pm 0.1^\circ$ 、および $28.5 \pm 0.1^\circ$ として表れており、パラメーターSにかかわる充填方法と触媒性能に関係を見出したことが、本第三側面の本質となる。より詳細には、ピーク強度比の和（S）は下記式で表現される。

$$\text{ピーク強度比の和 (S)} = \{ (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) + (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \} \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

[0119] 発明者らが見出した触媒の充填方法は、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複合金属酸化物触媒を含む触媒層の充填方法であって、触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、一つの触媒層に含まれる触媒の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上記ピーク強度比（S）に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さく、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層と比較して管軸のガス出口側の触媒層が同じ又はそれより小さくなるように触媒を充填する方法となる。

[0120] 上記隣り合う二つの触媒層のガス入口側のSとガス出口側のSの差（＝ガス入口側－ガス出口側）は、0.0以上50.0以下であると好ましい。下限の好ましい順として、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0であり、20.0が特に好ましい。上限の好ましい順として、45.0、40.0であり、37.0が特に好ましい。すなわち隣り合う二つの触媒層のガス入口側のSとガス出口側のSの差の最も好ましい範囲は、20.0以上37.0以下である。なお3層以上の充填の場合には、隣り合う二つの触媒層のガス入口側のSとガス出口側のSの差として2以上の数値が考えられるが、そのどちらもが上記範囲に入る場合が、特に好ましい充填方法である。

[0121] また本第三側面における触媒の充填方法として、触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比（S1）に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する方法である場合が好ましい。また、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層と比較して管軸のガス出口側の触媒層が同じ又はそれより小さく充填する方法である場合が好ましい。

$$S1 = (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

[0122] 上記隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS1とガス出口側のS1の差（＝ガス入口側－ガス出口側）は、1.0以上50.0以下であると好ましい。下限の好ましい順として、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0であり、12.0が特に好ましい。上限の好ましい順として、40.0、30.0、25.0、20.0であり、17.0が特に好ましい。すなわち隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS1とガス出口側のS1の差の最も好ましい範囲は、12.0以上17.0以下である。なお3層以上の充填の場合には、隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS1とガス出口側のS1の差とし

て2以上の数値が考えられるが、そのどちらもが上記範囲に入る場合が、特に好ましい充填方法である。

- [0123] また本第三側面における触媒の充填方法として、触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比(S2)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する方法である場合が好ましい。また、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口側の触媒層と比較して管軸のガス出口側の触媒層が同じ又はそれより小さく充填する方法である場合が好ましい。

$$S2 = (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{のピーク強度}) \times 100$$

- [0124] 上記隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS2とガス出口側のS2の差(=ガス入口側－ガス出口側)は、0.0以上20.0以下であると好ましい。下限の好ましい順として、0.5、1.0、2.5、3.0、3.5であり、4.0が特に好ましい。上限の好ましい順として、18.0、15.0、12.0、10.0、8.0であり、6.0が特に好ましい。すなわち隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS2とガス出口側のS2の差の最も好ましい範囲は、4.0以上6.0以下である。なお3層以上の充填の場合には、隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS2とガス出口側のS2の差として2以上の数値が考えられるが、そのどちらもが上記範囲に入る場合が、特に好ましい充填方法である。

- [0125] また本第三側面における触媒の充填方法として、触媒を管軸方向に2層以上積み重ねて多層充填し、一つの触媒層に含まれる触媒の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下記式で表現されるピーク強度比(S3)に関して、管軸の最もガス入口側の触媒層と比較して管軸の最もガス出口側の触媒層が小さくなるように触媒を充填する方法である場合が好ましい。また、隣り合う二つの触媒層のいずれにおいても、管軸のガス入口

側の触媒層と比較して管軸のガス出口側の触媒層が同じ又はそれより小さく充填する方法である場合が好ましい。

$$S3 = (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

[0126] 上記隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS3とガス出口側のS3の差（＝ガス入口側－ガス出口側）は、0.0以上20.0以下であると好ましい。下限の好ましい順として、0.5、1.0、2.5、3.0であり、3.5が特に好ましい。上限の好ましい順として、18.0、15.0、12.0、10.0、8.0であり、5.0が特に好ましい。すなわち隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS3とガス出口側のS3の差の最も好ましい範囲は、3.5以上5.0以下である。なお3層以上の充填の場合には、隣り合う二つの触媒層のガス入口側のS3とガス出口側のS3の差として2以上の数値が考えられるが、そのどちらも上記範囲に入る場合が、特に好ましい充填方法である。

[0127] なお、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40 kV、30 mA、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、本第三側面で計算されるピーク強度比の和（S）は、その計算前にX線回折パターンを、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、またはピーク極大値を算出する 2θ の範囲において極小値を取る場合、本第三側面において、当該ピーク強度は0であるものとする。

[0128] また本第三側面の充填方法に用いられる各触媒のパラメーターSの範囲は、42以上113以下が好ましい。また、その上限値はさらに望ましい順に

、110、105、100、95、90、85、80、75であり、最も望ましくは70であり、パラメーターSの下限値はさらに望ましい順に、44、46、48、50、52、53、54、60であり、最も望ましくは65である。すなわちピーク強度比の和（S）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44以上110以下等であり、最も好ましくは65以上70以下である。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が上記Sの範囲である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒が上記範囲である場合が最も好ましい態様である。

[0129] さらに本第三側面の充填方法に用いられる各触媒は、以下式で表現される上述のピーク強度比S1に最適な範囲を持つ場合が好ましい。その下限は望ましい順に、5、10、14、16、18、20であり、21が最も望ましく、その上限は望ましい順に42、40、36、32、30であり、最も望ましくは28である。すなわちS1として最も好ましい範囲は、21以上28以下である。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が上記S1の範囲である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒が上記範囲である場合が最も好ましい態様である。

$$S1 = (2\theta = 14.1 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

[0130] 本第三側面の充填方法に用いられる各触媒は、以下式で表現される上述のピーク強度比S2に最適な範囲を持つ場合が好ましい。その下限は望ましい順に、2、4、6、8、10、12、14であり、15が最も望ましく、その上限は20、であり、18が最も望ましい。すなわちS2として最も好ましい範囲は、15以上18以下である。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が上記S2の範囲である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒が上記範囲である場合が最も好ましい態様である。

$$S2 = (2\theta = 25.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

[0131] 本第三側面の充填方法に用いられる各触媒は、以下式で表現される上述の

ピーク強度比 S 3 に最適な範囲を持つ場合が好ましい。その下限は望ましい順に、10、15、20、22、24、26であり27が最も望ましく、その上限は望ましい順に、44、42、40、38、36、34、32であり最も望ましくは31である。すなわちS3として最も好ましい範囲は、27以上31以下である。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が上記S3の範囲である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒が上記範囲である場合が最も好ましい態様である。

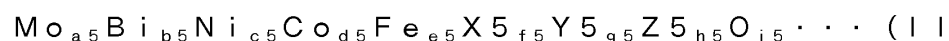
$$S3 = (2\theta = 28.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0132] 本第三側面の充填方法に用いられる各触媒は、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、 $2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ$ 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S4とすると、その下限は望ましい順に、2、4、6、8であり9が最も望ましく、その上限は望ましい順に、16、15、14であり、最も望ましくは13である。すなわちS4として好ましい範囲は2以上16以下であり、最も好ましい範囲は、9以上13以下である。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が上記S4の範囲である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒が上記範囲である場合が最も好ましい態様である。

$$S4 = (2\theta = 27.4 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \div (2\theta = 26.5 \pm 0.1^\circ \text{ のピーク強度}) \times 100$$

- [0133] [触媒組成について]

本第三側面の充填方法に用いられる各触媒に含まれる触媒活性成分は、下記式(III-1)で表される組成を有する場合が好ましい。なお本第三側面に用いられる各触媒のうち、いずれか1種が下記式(III-1)で表わされる組成である場合が好ましい態様であるが、全ての触媒下記式(III-1)で表わされる組成である場合が最も好ましい態様である。



I - 1)

(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、X5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、Y5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、Z5は周期表の第1族から第16族に属し、上記Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X5、およびY5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、a5、b5、c5、d5、e5、f5、g5、h5およびi5はそれぞれモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、X5、Y5、Z5および酸素の原子数を表し、 $a5 = 12$ としたとき、 $0 < b5 \leq 7$ 、 $0 \leq c5 \leq 10$ 、 $0 < d5 \leq 10$ 、 $0 < c5 + d5 \leq 20$ 、 $0 \leq e5 \leq 5$ 、 $0 \leq g5 \leq 2$ 、 $0 \leq f5 \leq 3$ 、 $0 \leq h5 \leq 5$ 、および $i5$ = 各元素の酸化状態によって決まる値である)

[0134] 上記式 (I I I - 1) において、b5 ~ i5の好ましい範囲は以下の通りである。

b5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、b5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b5の最も好ましい範囲は、 $0.9 \leq b5 \leq 1.1$ である。

c5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、c5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c5の最も好ましい範囲は、 $3.1 \leq c5 \leq 3.2$ である。

d5の下限は望ましい順に、3.4、5.3、5.5、5.7であり、最も望ましくは5.8であり、d5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d5の最も好ましい範囲は、 $5.8 \leq d5 \leq 6.0$ である。

e 5 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 5 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 5 の最も好ましい範囲は、 $1.5 \leq e 5 \leq 1.7$ である。

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

g 5 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 5 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 5 の最も好ましい範囲は、 $0.07 \leq g 5 \leq 0.10$ である。

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

なお、Y 5 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 5 とh 5 は0である場合が特に好ましい態様である。

[0135] なお、本第三側面において、使用される触媒組成としては、反応管入り口側の層と反応間出口側の層でアルカリ金属の種類または元素比が異なる場合が特に好ましい実施態様である。具体的には、上記(111-1)においてZ 5_{h5}においてZ 5および／またはh 5を異ならせる態様である。例えば、最も入口側の層、入口側から2番目の層ではZ 5がセシウム、またはセシウムおよびカリウムであり、出口側の層ではZ 5がカリウムである場合等である。

[0136] [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、本第三側面の充填方法に用いられる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。

[0137] 上記、Sの値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、(111)焼成後の降温条件を変更する方法、(1V)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(V1)～(V111)の方法、および(1)から(V111)を組み合わせる方法があげられる。なお方法(V1)～方法(V111)の詳細については後述する。

[0138] 方法(1)に関しては、上記組成式(111-1)において、 e_5/b_5 の上限として1.90、好ましくは1.80、 e_5/b_5 の下限は望ましい順に、0.10、0.50、1.00、1.40、1.50であり、 d_5/b_5 の上限として望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0であり、 d_5/b_5 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_5/e_5 の上限として望ましい順に、4.0、3.0、2.5であり、 c_5/e_5 の下限として望ましい順に、1.5、1.7、1.9であり、 c_5/d_5 の上限として望ましい順に、2.0、1.0、0.8であり、 c_5/d_5 の下限として望ましい順に、0.4、0.5であり、 g_5/d_5 の上限として望ましい順に、0.10、0.05、0.04、0.03であり、 g_5/d_5 の下限として、0.01であり、 g_5/c_5 の上限として望ましい順に、0.041、0.039であり、 g_5/c_5 の下限として望ましい順に、0.017、0.019、0.021となる。

[0139] 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なる。

[0140] 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、本第三側面実施の範疇となる。

[0141] 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。

[0142] 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 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以下であることとなる。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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、その硝酸イオンとしての質量%での濃度が、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。

[0146] [触媒の製造方法等について]

本第三側面の充填方法に用いられる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。

[0147] 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。

- [0148] 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用いればよいが、アンモニウム塩および硝酸塩が好適に用いられる。
- [0149] 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。
- [0150] 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、本第三側面において、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。

- [0151] 本第三側面に用いられる触媒において、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段以上で使用することができる。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。
- [0152] 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。これらのうち本第三側面においては、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。
- [0153] 上記のようにして得られた触媒前駆体は予備焼成し、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。
- [0154] 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、ここに予備焼成粉体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、本第三側面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。

[0155] 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

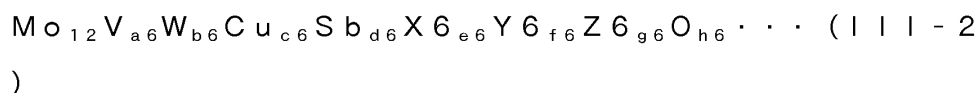
て、特に本焼成における最適な条件は異なり、本焼成工程の工程パラメータすなわち雰囲気中の酸素含有率、最高到達温度や焼成時間等の変更を行うことは当業者にとって公知であるため、本第三側面の範疇に入るものとする。また、本焼成工程は前述の予備焼成工程よりも後に実施されるものとし、本焼成工程における最高到達温度（本焼温度）は、前述の予備焼成工程における最高到達温度（予備焼成温度）よりも高いものとする。焼成の手法は流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。

[0156] 本第三側面の触媒の充填方法によって充填される反応管は、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反応管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反応管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、反応管入口側から反応管出口側に向けて活性が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。

[0157] [第二段目触媒について]

本第三側面の充填方法によって充填された反応管を、第一段目、すなわち不飽和アルデヒド化合物を製造する為に用いた場合、それとは別に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、本願第三側面の触媒も用いることもできるが、好ましくは下記式（ⅠⅠⅠ-2）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、X 6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、Y 6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 6はニオブ、セリウム、すず、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a 6、b 6、c 6、d 6、e 6、f 6、g 6およびh 6は各元素の原子比を表し、モリブデン原子12に対して、a 6は $0 < a 6 \leq 10$ 、b 6は $0 \leq b 6 \leq 10$ 、c 6は $0 < c 6 \leq 6$ 、d 6は $0 < d 6 \leq 10$ 、e 6は $0 \leq e 6 \leq 0.5$ 、f 6は $0 \leq f 6 \leq 1$ 、g 6は $0 \leq g 6 < 6$ を表す。また、h 6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。)

[0158] 上記式(111-2)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。

[0159] 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。

[0160] 次いで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

一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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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）を適宜組み合わせて全量添加す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。

[0164] 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、アラシタム等の直径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％の空孔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、本第三側面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。

[0165] 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。

[0166] 本第三側面の触媒を、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、本第三側面の触媒は、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。

[0167] こうして得られた本第三側面の触媒は、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。本第三側面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第三側面の触媒上に250～450℃で、常圧～10気圧の圧力下で、空間速度300～5000 h⁻¹で導入し反応を行う。

[0168] 本第三側面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。

本第三側面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。

本第三側面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。

本第三側面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。

本第三側面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。

本第三側面においてB iとは、特に断りがない限り、上記触媒活性成分の構成元素のうち、ピスマスを意味する。同様に、M oとはモリブデン、F eとは鉄、C oとはコバルト、N iとはニッケル、Kとはカリウム、C sとはセシウムを指す。

実施例

[0169] [[第一側面の実施例]]

以下に、実施例により本発明の第一側面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、有効収率、ブタジエンの収率、有効選択率、担持率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

有効収率(%) = (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) / (供給したプロピレン、*t*-ブチルアルコールまたはイソブチレンのモル数) × 100

ブタジエン収率(%) = (生成したブタジエンの合算モル数) / (供給したブテンのモル数) × 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、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、または生成したブタジエンの合算モル数) / (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n-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

[0170] また、X線回折(XRD)角度(2θ)の測定は、株式会社リガク製Ultima Vを使用して、X線CuKα線(λ=0.154 nm)、出力40 kV、30 mA、測定範囲10~60°、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。

[0171] [実施例 I - 1]

MoO₃として純度81%の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、純度99.0%の硝酸カリウム0.17質量部を純水1.9質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、純度99.5%の硝酸第二鉄37質量部、純度99.0%の硝酸コバルト90質量部及び純度99.9%の硝酸ニッケル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に滴下して加えた。続いて純度99.5%の硝酸ビスマス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=12:0.7:2.0:6.5:2.4:0.04)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5.3 mm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 I - 1を得た。触媒 I - 1のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

[0172] [実施例 I - 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0.37質量部を純水3.5質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄28質量部、硝酸コバルト81質量部及び硝酸ニッケル47質量部を60℃に加温した純水82質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス23質量部を60℃に加温した純水24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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{K}=12:1.0:1.5:5.9:3.4:0.08$ ）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、510℃、4時間の条件で本焼成を行い、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。

[0173] [実施例1-3]

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0.37質量部を純水3.5質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄31質量部、硝酸コバルト81質量部及び硝酸ニッケル44質量部を60℃に加温した純水82質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス23質量部を60℃に加温した純水24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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{K}=12:1.0:1.6:5.9:3.2:0.08$ ）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、510℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-3を得た。触媒I-3のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図1は、触媒I-3のX線回折パターンを示す図である。

[0174] [実施例I-4]

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0.37質量部を純水3.5質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄33質量部、硝酸コバルト70質量部及び硝酸ニッケル49質量部を60℃に加温した純水81質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス23質量部を60℃に加温した純水24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=12:1.0:1.8:5.1:3.6:0.08)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、520℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-4を得た。触媒I-4のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

[0175] [実施例I-5]

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0.56質量部を純水5.3質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄33質量部、硝酸コバルト81質量部及び硝酸ニッケル44質量部を60℃に

加温した純水 84 質量部に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 23 質量部を 60℃に加温した純水 24 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.0 : 1.8 : 5.9 : 3.2 : 0.12$ ）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 5.3 mm の球状成形品について、520℃、4 時間の条件で本焼成を行い、触媒 I - 5 を得た。触媒 I - 5 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0176] [比較例 I - 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 0.33 質量部を純水 3.4 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 31 質量部、硝酸コバルト 103 質量部及び硝酸ニッケル 23 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 18 質量部を 60℃に加温した純水 19 質量部に硝酸（60 質量%）5.0 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.8 : 1.6 : 7.5 : 1.7 : 0.07$ ）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 5.3 mm の球状成形品について、480℃、4 時間の条件で本焼成を行い、触媒 I - 6 を得た。触媒 I - 6 の X

線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0177] [比較例 I - 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 0.19 質量部を純水 1.9 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 31 質量部、硝酸コバルト 82 質量部及び硝酸ニッケル 32 質量部を 60℃ に加温した純水 77 質量部に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 14 質量部を 60℃ に加温した純水 15 質量部に硝酸（60 質量%）3.5 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.6 : 1.6 : 6.0 : 2.3 : 0.04$ ）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 5.3 mm 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 I - 7 を得た。触媒 I - 7 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0178] [比較例 I - 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 0.17 質量部を純水 1.9 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 37 質量部、硝酸コバルト 90 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.7 : 2.0 : 6.5 : 2.4 : 0.04$) 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5.3 mm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I-8を得た。触媒I-8のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

[0179] [製造例 I - 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0.45質量部を純水45質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄33質量部、硝酸コバルト72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%)9.7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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.7 : 1.8 : 5.2 : 2.8 : 0.10$) 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5.3 mm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I-9を得た。触媒I-9のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、 $S = 39.1$ 、 $S1 = 21.9$ 、 $S2 = 17.3$ 、 $S3 = 0$ 、 $S4 = 11.4$ であった。

[0180] 触媒I-1から触媒I-8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収率を求めた。内径28.4 mmステンレス鋼反応管のガス入り口側に触媒I-9、ガス出口側に触媒I-1から

触媒 I - 8 の各々を充填し、ガス体積比率がプロピレン：酸素：水蒸気：窒素 = 1.0 : 2.6 : 8.3 : 7.4 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 100 h^{-1} で導入し、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度 315°C にて反応開始から 20 時間以上のエージング反応後、反応翼温度 320°C における反応管出口ガスの分析より、表 1 に示す原料転化率および有効収率を求めた。また、表 1 に上述の S、S1、S2、S3、S4 を共に示す。

[0181] [表1]

	反応管 出口の触媒	S	S1	S2	S3	S4	転化率(%)	有効収率(%)	有効選択率(%)
実施例 I-1	触媒 I-1	65.6	19.6	13.8	32.1	14.2	97.0	91.3	94.2
実施例 I-2	触媒 I-2	55.2	14.8	12.2	28.2	9.4	97.0	91.7	94.5
実施例 I-3	触媒 I-3	69.4	22.1	17.1	30.2	12.3	96.6	91.7	94.9
実施例 I-4	触媒 I-4	73.6	26.9	18.9	27.8	11.1	96.8	91.6	94.7
実施例 I-5	触媒 I-5	91.2	28.8	22.9	39.5	10.6	96.6	91.5	94.7
比較例 I-1	触媒 I-6	41.5	17.6	14.4	9.5	23.4	97.7	90.1	92.3
比較例 I-2	触媒 I-7	160.1	65.9	21.1	73.1	15.9	79.4	76.0	95.8
比較例 I-3	触媒 I-8	113.6	42.9	23.8	46.9	12.7	96.7	91.1	94.2

[0182] 表 1 より、S が本第一側面の範囲内にある触媒 I - 1 から触媒 I - 5 は、優位に高い有効収率を示すことがわかる。さらに、S に対する有効収率の関係は上に凸な曲線であらわされ、有効収率の観点から S に望ましい範囲があることが、発明者らによって明らかにされた。

[0183] [実施例 I - 6]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 80°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、硝酸セシウム 1.38 質量部を純水 15.0 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 37 質量部、硝酸コバルト 99 質量部及び硝酸ニッケル 11 質量部を 60°C に加温した純水 78 質量部に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 34 質量部を 60°C に加温した純水 36 質量部に硝酸（60 質量%）8.7 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°C 、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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.5 : 2.0 : 7.2 : 0.8 : 0.15$ ）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4.4 mmの球状成形品について、520℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-10を得た。触媒I-10のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0184] [比較例 I - 5]

60℃に加温した純水300質量部に硝酸（60質量%）16.5質量部を加え、これに硝酸セシウム0.42質量部、硝酸ビスマス10質量部、硝酸第二鉄11質量部、硝酸コバルト28質量部、硝酸ニッケル3質量部を加えて攪拌させ完全溶解させ、自然冷却した（母液1）。次に母液1を、富士シリシア製CARiACT Q-50C（粒径4.4 mm）30質量部にインシピエントウェットネス法により担持させ、440℃、4時間の条件で予備焼成した。こうして得られた触媒前駆体に、ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃に加温した純水380質量部に完全溶解させた母液をさらにインシピエントウェットネス法により担持させ、440℃、4時間の条件で予備焼成したのちに520℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-11を得た。触媒I-11のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。なお、仕込み原料から計算される触媒I-11の原子比は $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.5 : 2.0 : 7.2 : 0.8 : 0.15$ であった。

[0185] [実施例 I - 6 A、I - 6 B、比較例 I - 5]

触媒I-10を、以下の方法により反応評価した。各触媒34 mlをステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率がイソブチレン：酸素：窒素：水蒸気＝1：2.2：12.5：1.0の混合ガスを用い、出口圧力50 kPa G下、 $\text{GHSV} 1200 \text{ h}^{-1}$ の条件で、反応浴温度350℃にてTOS 20時間以上のエージング反応後、反応浴温度を330℃に設定し、反応管出

口で、コンデンサーにより凝縮液成分とガス成分を分離し、ガスおよび凝縮液中の各成分を各々水素炎イオン化検出器と熱伝導検出器が装着されたガスクロマトグラフで定量分析した。ガスクロマトグラフにより得られた各データはファクター補正し、表2に示す原料転化率および有効収率を求めた。また、表2に上述のS、S1、S2、S3、S4を共に示す。

[0186] [表2]

	触媒	S	S1	S2	S3	S4	転化率(%)	有効収率(%)	有効選択率(%)
実施例 I-6A	触媒 I-10	94.1	29.0	21.7	43.4	27.5	98.7	81.6	82.7

[0187] 触媒 I - 10 および触媒 I - 11 を、以下の方法により反応評価した。各触媒 53 ml をステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率が 1 - ブテン : 酸素 : 窒素 : 水蒸気 = 1 : 1 : 7 : 1 の混合ガスを用い、常圧下、 $GHSV$ 1200 h^{-1} の条件で、転化率 = $98.0 \pm 1.0\%$ を保持できるように反応浴温度を変化させて TOS 20 時間以上のエージング反応後、反応浴温度を 370°C に設定し、反応管出口で、コンデンサーにより液成分とガス成分を分離し、ガス成分中の各成分を各々水素炎イオン化検出器と熱伝導検出器が装着されたガスクロマトグラフで定量分析した。ガスクロマトグラフにより得られた各データはファクター補正し、表3に示す原料転化率およびブタジエン収率を求めた。また、表3に上述のS、S1、S2、S3、S4を共に示す。

[0188] [表3]

	触媒	S	S1	S2	S3	S4	転化率(%)	有効収率(%)	有効選択率(%)
実施例 I-6B	触媒 I-10	94.1	29.0	21.7	43.4	27.5	97.2	85.9	88.4
比較例 I-5	触媒 I-11	17.2	0.0	17.2	0.0	95.4	92.0	77.1	83.8

[0189] 表2および表3より、プロピレンの部分酸化反応以外に、イソブチレンの部分酸化反応、およびブテンの酸化脱水素反応においても、収率の観点からSに望ましい範囲があることが、発明者らによって明らかにされた。

[0190] [実施例 I - 7]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 80°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 0.48 質量

部を純水48.0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88質量部及び硝酸ニッケル34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18質量部を60℃に加温した純水19質量部に硝酸（60質量%）4.7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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{K}=12:0.8:2.0:6.4:2.5:0.10$ ）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、535℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-12を得た。触媒I-12のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

[0191] [比較例I-6]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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0.48質量部を純水48.0質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸コバルト88質量部及び硝酸ニッケル34質量部を60℃に加温した純水65質量部に溶解させ、母液2とした。続いて硝酸ビスマス18質量部と硝酸第二鉄38質量部を60℃に加温した純水39質量部に硝酸（60質量%）4.7質量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液3とした。母液1に母液2を37質量部添加して30分経過（工程6a）したのち、次に母液3を20質量部添加して30分経過（工程6b）し、この後工程6aから工程6bの操作を合計4回繰り返し、調合を進めた。こうして得られた調合液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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{K}=12:0.8:2.0:6.4:2.5:0.10$ ）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、535℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I-12を得た。触媒I-12のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

4 : 2. 5 : 0. 1 0) 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. 3 mmの球状成形品について、535℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒I - 13を得た。触媒I - 13のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

[0192] 触媒I - 12と触媒I - 13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収率を求めた。内径28. 4 mmステンレス鋼反応管に各触媒を充填し、ガス体積比率がプロピレン：酸素：水蒸気：窒素＝1. 0 : 1. 7 : 1. 3 : 9. 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160 h r⁻¹で導入し、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度320℃にて反応開始から20時間以上のエージング反応後、反応翼温度325℃における反応管出口ガスの分析より、表4に示す原料転化率および有効収率を求めた。また、表4に上述のS、S1、S2、S3、S4を共に示す。

[0193] [表4]

	触媒	S	S1	S2	S3	S4	転化率(%)	有効収率(%)	有効選択率(%)
実施例 I-7	触媒 I-12	90.3	34.0	22.6	33.7	18.3	82.3	78.9	95.8
比較例 I-6	触媒 I-13	144.0	55.6	31.6	56.8	21.4	69.2	67.0	96.9

[0194] 表4よりプロピレンの部分酸化反応において、表1とは異なる反応条件および使用方法においてもSの最適範囲が同様に成り立つことが、発明者らによって明らかにされた。

[0195] [[第二側面の実施例]]

以下に、実施例により本発明の第二側面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

[0196] また、X線回折(XRD)角度(2θ)の測定は、株式会社リガク製Ultima Vを使用して、X線CuKα線(λ=0.154 nm)、出力40 kV、30 mA、測定範囲10~60°、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℃である。

[0197] [製造例 11-1]

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5.3 mm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II-1-1を得た。触媒II-1-1のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図2は、触媒II-1-1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。

[0198] [実施例II-1]

触媒II-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 hr⁻¹の条件で6600 hr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428℃、反応管出口のガスの酸素濃度の最低値は4.2体積%であった。その後反応管から取り出し触媒II-1-2を得た。触媒II-1-2のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図3は、触媒II-1-2のX線回折パターンを示す図である。

[0199] [比較例II-1]

触媒II-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 hr⁻¹の条件で1300 hr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II-1-3を得た。触媒II-1-3のX線回折角度(2θ)の測定を行った。図4は、触媒II-1-3のX線回折パターンを示す図である。

[0200] 触媒II-1-1とエージング処理後に反応管から取り出した触媒II-1-2およびII-1-3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18.4 mm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Ⅱ－１－１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５に、触媒Ⅱ－１－２及びⅡ－１－３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６に示す。

[0201] [表5]

	反応浴温度	原料転化率	有効選択率	F1
	(°C)	(%)	(%)	
触媒Ⅱ－１－１	400	49.7	96.6	25.22

[0202] [表6]

	反応浴温度	原料転化率	有効選択率	U1
	(°C)	(%)	(%)	
触媒Ⅱ－１－２	380	46.5	95.0	38.26
触媒Ⅱ－１－３	400	49.3	95.1	30.67

[0203] 上記、酸化反応を行った反応時間Ｔ（ｈｒ）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、Ｄ１、を表７に示す。

[0204] [表7]

	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	D1
			(%)		
実施例Ⅱ－１	触媒Ⅱ－１－１	触媒Ⅱ－１－２	-0.24	7.83	1.98
比較例Ⅱ－１	触媒Ⅱ－１－１	触媒Ⅱ－１－３	-1.15	16.62	4.19

[0205] [製造例Ⅱ－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に滴下して加えた。続いて硝酸

ビスマス 21 質量部を 60℃に加熱した純水 23 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.93 : 2.0 : 6.5 : 2.4 : 0.040$ ）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 5.3 mm 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 11-2-1 を得た。触媒 11-2-1 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。

[0206] [実施例 11-2]

触媒 11-2-1 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 95 h^{-1} の条件で 26000 hr 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 11-2-2 を得た。触媒 11-2-2 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った。

触媒 11-2-1 及び 11-2-2 についても、同様に内径 18.4 mm 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 400 h^{-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 100 hr から 150 hr の間に反応管出口ガスの分析を行った。触媒 11-2-1 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 8 に、触媒 11-2-2 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 9 に、上記、酸化反応を

行った反応時間 T (hr) 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、 $Q1$ 、 $D1$ 、を表 10 に示す

[0207] [表8]

	反応浴温度	原料転化率	有効選択率	F1
	(°C)	(%)	(%)	
触媒 II-2-1	420	60.9	94.1	25.88

[0208] [表9]

	反応浴温度	原料転化率	有効選択率	U1
	(°C)	(%)	(%)	
触媒 II-2-2	440	59.1	91.6	29.90

[0209] [表10]

	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	D1
			(%)		
実施例 II-2	触媒 II-2-1	触媒 II-2-2	-0.096	0.60	0.16

[0210] [製造例 I I - 3]

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 0.18 質量部を純水 1.6 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°C 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°C 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°C、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 $Mo : Bi : Fe : Co : Ni : K = 12 : 0.7 : 2.0 : 6.5 : 2.4 : 0.04$) 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 5.3 mm の球状成形品について、 540°C 、4時間の条件で本焼成を行い、触媒ⅠⅠ-3-1を得た。触媒ⅠⅠ-3-1のX線回折角度(2θ)の測定を行った。なおF1は 69.54 であった。

[0211] [参考例ⅠⅠ-1]

複数本の内径 22 mm ステンレス鋼反応管に、触媒ⅠⅠ-3-1を反応管出口側に 250 cm 、触媒ⅠⅠ-1-1を反応管入口側に 100 cm 充填し、触媒槽内の温度分布を測定するため外径 3.2 mm の温度鞘を、各々の反応管面内の中心に設置した。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 95 hr^{-1} の条件にて 12000 hr で連続運転を行った。この間の 1000 hr 、触媒層の温度の最高値は 391°C 、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。さらに、この間プロピレン空間速度は頻繁に変動しており、 140 hr^{-1} となる運転が3回、延べ 2500 hr となった。差圧は平均して 30 kPaG であった。その後反応管から触媒を取り出し反応管入口側の触媒の入口側半分を触媒ⅠⅠ-1-4、出口側半分を触媒ⅠⅠ-1-5として、反応管出口側の触媒の入口側 50 cm 分を触媒ⅠⅠ-3-2として得た。各触媒のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

触媒ⅠⅠ-1-4について、同様に内径 22 mm 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 70 hr^{-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 20 hr から 24 hr の間に反応管出口ガスの分析を行った。各触媒の、使用前後での活性及び収率とQ1、D1、を表11に示す。

[0212] [参考例ⅠⅠ-2]

参考例ⅠⅠ-1で得た触媒ⅠⅠ-1-5について、まったく同様に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 20 hr から 24 hr の間に反応管出口ガスの分析を行った。各触媒の、使用前後での活性及び

収率とQ1、D1、を表11に示す。

[0213] [参考例II-3]

参考例II-1で得た触媒II-3-2について、まったく同様に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20hrから24hrの間に反応管出口ガスの分析を行った。各触媒の、使用前後の活性及び収率とQ1、D1、を表11に示す。

[0214] [表11]

	反応前の触媒				反応後の触媒				Q1	D1
	触媒名	反応温度(°C)	プロピレン転化率(%)	有効収率(%)	触媒名	反応温度(°C)	プロピレン転化率(%)	有効収率(%)		
参考例II-1	触媒II-1-1	330	97.0	92.1	触媒II-1-4	330	82.1	72.5	23.8	6.0
参考例II-2	触媒II-1-1	330	97.0	92.1	触媒II-1-5	330	84.9	73.9	23.1	5.8
参考例II-3	触媒II-3-1	311	98.4	91.4	触媒II-3-2	311	95.2	85.0	21.1	5.3

[0215] [参考例II-4]

複数本の内径25mmステンレス鋼反応管に、触媒II-3-1を反応管出口側に190cm、触媒II-1-1を反応管入口側に170cm充填し、触媒槽内の温度分布を測定するため外径3.2mmの温度鞘を、各々の反応管面内の中心に設置した。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190hr⁻¹の条件にて13000hrで連続運転を行った。この間の600hr、触媒層の温度の最高値は429℃、反応管出口のガスの酸素濃度の最低値は5.0体積%であった。また、反応中は平均して反応管内の差圧が50kPaG、反応中にSV500hr⁻¹換算での窒素パージ約700hrを合計4回実施した。反応後、触媒を取り出し反応管入口側の触媒を触媒II-1-6として得た。各触媒のX線回折角度(2θ)の測定を行った。

触媒II-1-6について、同様に内径22mm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70hr⁻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20hrから24hrの間に反応管出口ガスの分析を行った。各触媒の使用前後での活性及び収率とQ1、D1、を表12に示す。

[0216] [表12]

	反応前の触媒				反応後の触媒				Q1	D1
	触媒名	反応温度 (°C)	プロピレン 転化率 (%)	有効収率 (%)	触媒名	反応温度 (°C)	プロピレン 転化率 (%)	有効収率 (%)		
参考例 II-4	触媒 II-1-1	330	97.0	92.1	触媒 II-1-6	330	88.1	77.6	21.5	5.4

[0217] [[第三側面の実施例]]

以下に、実施例により本発明の第三側面を更に具体的に説明する。なお、実施例において、転化率、有効収率、有効選択率、担持率は以下の式に従って算出した。

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*n*-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*n*-ブテンのモル数) × 100

有効収率(%) = (生成したアクロレインおよびアクリル酸の合算モル数、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、または生成したブタジエンの合算モル数) / (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*n*-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、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、または生成したブタジエンの合算モル数) / (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*n*-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

[0218] 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CuKα線(λ=0.154nm)、出力40kV、30mA、測定範囲10~60°、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。

[0219] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-1]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃に加温した純水380質量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸セシウム0.38質量部を純水4.2質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄37質量部、硝酸コバルト90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21質量部を60℃に加温した純水23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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Cs}=12:0.8:2.0:6.5:2.3:0.04$)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ⅠⅠⅠ-1を得た。触媒ⅠⅠⅠ-1のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、 $S=91.7$ 、 $S1=36.4$ 、 $S2=21.4$ 、 $S3=33.9$ 、 $S4=14.7$ であった。図5は、触媒ⅠⅠⅠ-1のX線回折パターンを示す図である。

[0220] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-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0.37質量部を純水3.5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81質量部及び硝酸ニッケル44質量部を60℃に加温した純水82質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス21質量部を60℃に加温した純水24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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.9 : 1.8 : 5.9 : 3.2 : 0.08$ ）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5.3 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ⅠⅠⅠ-2を得た。触媒ⅠⅠⅠ-2のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った結果、 $S = 69.4$ 、 $S1 = 22.1$ 、 $S2 = 17.1$ 、 $S3 = 30.2$ 、 $S4 = 12.3$ であった。図6は、触媒ⅠⅠⅠ-2のX線回折パターンを示す図である。

[0221] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-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0.17質量部を純水1.9質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄37質量部、硝酸コバルト90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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 0.7 : 2.0 : 6.5 : 2.4 : 0.04$ ）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5.3 mm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ⅠⅠⅠ-3を得た。触媒ⅠⅠⅠ-3のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った結果、 $S = 113.6$ 、 $S1 = 42.9$ 、 $S2 = 23.8$ 、 $S3 = 46.9$ 、 $S4 = 12.7$ であった。

[0222] [実施例 111-1]

全長 5000 mm のステンレス製反応管 1 本、および、これを覆う熱媒体を流すためのシェルからなる反応器を鉛直方向に用意した。反応ガス入口側から出口側に向かって、(1 層目) 触媒 111-1 が 80 質量% および粒径 5.3 mm の不活性担体が 20 質量% 分となるよう混合した希釈触媒層として 800 mm 分、(2 層目) 触媒 111-1 として 800 mm 分、(3 層目) 触媒 111-2 として 1900 mm となるように、反応管上部より順次落下させることによって、全層長が 3500 mm の反応帯を反応管内に充填した。触媒を充填した反応管に、プロピレン：酸素 = 1 : 1.7 (イナータガスとして窒素および水蒸気を加え、プロピレン濃度 8% に調整)、プロピレン空間速度 100 h^{-1} (標準状態) で導入し、熱媒体温度を 325°C に保ちエージングした後、反応浴温度を変更してプロピレン酸化反応を行った。結果を表 14 に示す。

[0223] [比較例 111-1]

実施例 111-1 において、3 層目を触媒 111-3 とした以外は全く同様に触媒をステンレス製反応管に充填した。その後、実施例 111-1 と全く同様にエージングし、プロピレン酸化反応を行った。結果を表 14 に示す。

[0224] [触媒製造例 111-4]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 80°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 0.18 質量部を純水 2.0 質量部に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 37 質量部、硝酸コバルト 90 質量部及び硝酸ニッケル 33 質量部を 60°C 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 21 質量部を 60°C に加温した純水 23 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°C 、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 : 0.8 : 2.0 : 6.5 : 2.3 : 0.04) 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III-4を得た。触媒III-4のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、S=95.9、S1=35.8、S2=25.9、S3=34.2、S4=11.3であった。

[0225] [実施例III-2]

内径28.4mmステンレス鋼反応管のガス入り口側に触媒III-1、ガス出口側に触媒III-2を充填し、ガス体積比率がプロピレン：酸素：水蒸気：窒素=1.00：1.65：1.27：9.53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100h⁻¹で導入し、プロピレンの酸化反応を実施した。反応浴温度315℃にて反応開始から20時間以上のエージング反応後、反応翼温度320℃における反応管出口ガスの分析より、表14に示す原料転化率および有効収率を求めた。

[0226] [比較例III-2]

実施例III-2において、ガス出口側を触媒III-4とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表14に示す。

[0227] [表13]

		触媒	Mo12に対する原子比						XRDパラメーター				
			Bi	Fe	Co	Ni	K	Cs	S	S1	S2	S3	S4
実施例 III-1	上層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	中層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒 III-2	0.9	1.8	5.9	3.2	0.08	0.00	69.4	22.1	17.1	30.2	12.3
実施例 III-2	上層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒 III-2	0.9	1.8	5.9	3.2	0.08	0.00	69.4	22.1	17.1	30.2	12.3
比較例 III-1	上層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	中層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
比較例 III-2	下層	触媒 III-3	0.7	2.0	6.5	2.4	0.04	0.00	113.6	42.9	23.8	46.9	12.7
	上層	触媒 III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒 III-4	0.8	2.0	6.5	2.3	0.04	0.00	95.9	35.8	25.9	34.2	11.3

[0228]

[表14]

	反応成績		
	反応浴温度 [°C]	転化率 [%]	有効収率 [%]
実施例 III-1	316	95.4	89.9
	320	97.8	92.0
	324	98.3	92.1
実施例 III-2	320	97.2	92.1
比較例 III-1	316	97.8	91.0
	320	98.3	91.2
	324	98.8	91.1
比較例 III-2	320	98.0	90.9

[0229] 表14より、反応管入口側に対して反応管出口側における、触媒活性成分のMoを12とした時のBiの原子比が高くなるよう充填することで、有意に高い有効収率を示すことがわかる。別の観点で、反応管入口側に対して反応管出口側においてXRDパラメーターSが低くなるよう充填することで、有意に高い有効収率を示すことがわかる。

[0230] [触媒製造例III-5]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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0.56質量部を純水5.0質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄33質量部、硝酸コバルト81質量部及び硝酸ニッケル44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23質量部を60℃に加温した純水24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=12:1.0:1.8:5.9:3.2:0.12）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、520℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒III-5を得た。触媒III-

5のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、S=91.2、S1=28.8、S2=22.9、S3=39.5、S4=10.6であった。

[0231] [実施例ⅠⅠⅠ-3]

実施例ⅠⅠⅠ-2において、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-5とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0232] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-6]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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33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%)9.7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=12:1.7:1.8:5.2:2.8:0.10)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5.2mmの球状成形品について、505℃、4時間の条件で本焼成を行い、触媒ⅠⅠⅠ-6を得た。触媒ⅠⅠⅠ-6のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、S=39.1、S1=21.9、S2=17.3、S3=0.0、S4=11.4であった。

[0233] [比較例ⅠⅠⅠ-3]

実施例ⅠⅠⅠ-2において、ガス入口側を触媒ⅠⅠⅠ-6、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-5とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0234] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-7]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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28質量部、硝酸コバルト81質量部及び硝酸ニッケル47質量部を60℃に加温した純水82質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス23質量部を60℃に加温した純水24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=12:1.0:1.5:5.9:3.4:0.08)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ⅠⅠⅠ-7を得た。触媒ⅠⅠⅠ-7のX線回折角度(2θ)の測定を行った結果、S=55.2、S1=14.8、S2=12.2、S3=28.2、S4=9.4であった。

[0235] [実施例ⅠⅠⅠ-4]

実施例ⅠⅠⅠ-2において、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-7とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0236] [比較例ⅠⅠⅠ-4]

比較例ⅠⅠⅠ-3において、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-7とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0237] [触媒製造例ⅠⅠⅠ-8]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃に加温した純水3

80質量部に完全溶解させた（母液1）。次に、硝酸カリウム0.27質量部を純水2.5質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄49質量部、硝酸コバルト78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22質量部を60℃に加温した純水23質量部に硝酸（60質量%）5.6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 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{K}=12:1.0:2.6:5.7:2.4:0.06$ ）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111-8を得た。触媒111-8のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った結果、 $S=45.7$ 、 $S1=26.5$ 、 $S2=19.2$ 、 $S3=0.0$ 、 $S4=13.0$ であった。

[0238] [実施例111-5]

実施例111-2において、ガス出口側を触媒111-8とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0239] [比較例111-5]

比較例111-3において、ガス出口側を触媒111-8とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0240] [触媒製造例111-9]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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0.65質量部を純水5.7質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄4

9 質量部、硝酸コバルト 8.7 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 90 質量部に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 2.8 質量部を 60℃ に加温した純水 30 質量部に硝酸（60 質量%）7.1 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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.2 : 2.6 : 6.3 : 2.4 : 0.14$ ）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、540℃、4 時間の条件で本焼成を行い、触媒 III-9 を得た。触媒 III-9 の X 線回折角度（ 2θ ）の測定を行った結果、 $S = 54.1$ 、 $S1 = 29.3$ 、 $S2 = 24.8$ 、 $S3 = 0.0$ 、 $S4 = 15.0$ であった。

[0241] [実施例 III-6]

実施例 III-2 において、ガス出口側を触媒 III-9 とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表 16 に示す。

[0242] [比較例 III-6]

比較例 III-3 において、ガス出口側を触媒 III-9 とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表 16 に示す。

[0243] [触媒製造例 III-10]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 100 質量部を 80℃ 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 48 質量部、硝酸コバルト 6.2 質量部及び硝酸ニッケル 3.8 質量部を 60℃ に加温した純水 7.8 質量部に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス

30質量部を60℃に加温した純水32質量部に硝酸（60質量%）7.6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 : 1.3 : 2.5 : 4.5 : 2.8 : 0.08）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III-10を得た。触媒III-10のX線回折角度（2θ）の測定を行った結果、S = 70.4、S1 = 0.0、S2 = 24.8、S3 = 45.5、S4 = 19.0であった。

[0244] [実施例III-7]

実施例III-2において、ガス出口側を触媒III-10とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0245] [比較例III-7]

比較例III-3において、ガス出口側を触媒III-10とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0246] [触媒製造例III-11]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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0.22質量部を純水2.0質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄36質量部、硝酸コバルト77質量部及び硝酸ニッケル44質量部を60℃に加温した純水83質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス30質量部を60℃に加温した純水32質量部に硝酸（60質量%）7.6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 : 1.3 : 1.9 : 5.6 : 3.2 : 0.05）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III-11を得た。触媒III-11のX線回折角度（2θ）の測定を行った結果、S = 68.8、S1 = 0.0、S2 = 16.8、S3 = 52.0、S4 = 0.0であった。

[0247] [実施例III-8]

実施例III-2において、ガス出口側を触媒III-11とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0248] [比較例III-8]

比較例III-3において、ガス出口側を触媒III-11とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0249] [触媒製造例III-12]

ヘプタモリブデン酸アンモニウム100質量部を80℃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0.22質量部を純水2.0質量部に溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄31質量部、硝酸コバルト77質量部及び硝酸ニッケル44質量部を60℃に加温した純水80質量部に溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス23質量部を60℃に加温した純水24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 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{K} = 12 : 1.0 : 1.6 : 5.6 : 3.2 : 0.05$ ）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 5.3 mm の球状成形品について、 520°C 、4時間の条件で本焼成を行い、触媒ⅠⅠⅠ-12を得た。触媒ⅠⅠⅠ-12のX線回折角度（ 2θ ）の測定を行った結果、 $S = 70.0$ 、 $S1 = 27.8$ 、 $S2 = 14.0$ 、 $S3 = 28.2$ 、 $S4 = 13.5$ であった。

[0250] [実施例ⅠⅠⅠ-9]

実施例ⅠⅠⅠ-2において、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-12とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0251] [比較例ⅠⅠⅠ-9]

比較例ⅠⅠⅠ-3において、ガス出口側を触媒ⅠⅠⅠ-12とした以外は、まったく同様に触媒を充填し、プロピレンの酸化反応を実施した。結果を表16に示す。

[0252]

[表15]

		触媒	Mo12に対する原子比						XRDパラメーター				
			Bi	Fe	Co	Ni	K	Cs	S	S1	S2	S3	S4
実施例 III-3	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-5	1.0	1.8	5.9	3.2	0.12	0.00	91.2	28.8	22.9	39.5	10.6
実施例 III-4	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-7	1.0	1.5	5.9	3.4	0.08	0.00	55.2	14.8	12.2	28.2	9.4
実施例 III-5	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-8	1.0	2.6	5.7	2.4	0.06	0.00	45.7	26.5	19.2	0.0	13.0
実施例 III-6	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-9	1.2	2.6	6.3	2.4	0.14	0.00	54.1	29.3	24.8	0.0	15.0
実施例 III-7	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-10	1.3	2.5	4.5	2.8	0.08	0.00	70.4	0.0	24.8	45.5	19.0
実施例 III-8	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-11	1.3	1.9	5.6	3.2	0.05	0.00	68.8	0.0	16.8	52.0	0.0
実施例 III-9	上層	触媒III-1	0.8	2.0	6.5	2.3	0.00	0.04	91.7	36.4	21.4	33.9	14.7
	下層	触媒III-12	1.0	1.6	5.6	3.2	0.05	0.00	70.0	27.8	14.0	28.2	13.5
比較例 III-3	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-5	1.0	1.8	5.9	3.2	0.12	0.00	91.2	28.8	22.9	39.5	10.6
比較例 III-4	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-7	1.0	1.5	5.9	3.4	0.08	0.00	55.2	14.8	12.2	28.2	9.4
比較例 III-5	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-8	1.0	2.6	5.7	2.4	0.06	0.00	45.7	26.5	19.2	0.0	13.0
比較例 III-6	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-9	1.2	2.6	6.3	2.4	0.14	0.00	54.1	29.3	24.8	0.0	15.0
比較例 III-7	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-10	1.3	2.5	4.5	2.8	0.08	0.00	70.4	0.0	24.8	45.5	19.0
比較例 III-8	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-11	1.3	1.9	5.6	3.2	0.05	0.00	68.8	0.0	16.8	52.0	0.0
比較例 III-9	上層	触媒III-6	1.7	1.8	5.2	2.8	0.10	0.00	39.1	21.9	17.3	0.0	11.4
	下層	触媒III-12	1.0	1.6	5.6	3.2	0.05	0.00	70.0	27.8	14.0	28.2	13.5

[0253]

[表16]

		触媒	反応成績		
			反応浴温度 [°C]	転化率 [%]	有効収率 [%]
実施例 III-3	上層	触媒III-1	320	97.2	92.5
	下層	触媒III-5			
実施例 III-4	上層	触媒III-1	320	97.0	92.6
	下層	触媒III-7			
実施例 III-5	上層	触媒III-1	320	97.0	88.3
	下層	触媒III-8			
実施例 III-6	上層	触媒III-1	320	93.3	88.8
	下層	触媒III-9			
実施例 III-7	上層	触媒III-1	320	90.7	86.9
	下層	触媒III-10			
実施例 III-8	上層	触媒III-1	320	94.3	90.2
	下層	触媒III-11			
実施例 III-9	上層	触媒III-1	320	95.8	91.2
	下層	触媒III-12			
比較例 III-3	上層	触媒III-6	320	96.6	91.5
	下層	触媒III-5			
比較例 III-4	上層	触媒III-6	320	97.0	91.7
	下層	触媒III-7			
比較例 III-5	上層	触媒III-6	320	97.3	87.6
	下層	触媒III-8			
比較例 III-6	上層	触媒III-6	320	94.3	88.7
	下層	触媒III-9			
比較例 III-7	上層	触媒III-6	320	89.5	85.4
	下層	触媒III-10			
比較例 III-8	上層	触媒III-6	320	94.9	89.8
	下層	触媒III-11			
比較例 III-9	上層	触媒III-6	320	94.0	89.3
	下層	触媒III-12			

[0254] 表16より、反応管入口側に対して、反応管出口側における触媒活性成分のMoを12とした時のBiの原子比が高くなるよう触媒を充填することで、有意に高い有効収率を示すことがわかる。別の観点で、反応管入口側に対して、反応管出口側における触媒のXRDパラメーターSが低くなるよう触媒を充填することで、有意に高い有効収率を示すことがわかる。

[0255] 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2020-002507および特願2020-002509）および2020年3月12日付で出願された日本国特許出願（特願2020-42592）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

[0256] 本発明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、高い収率を得ることが可能である。