

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の製造方法、並びに α 、 β －不飽和アルデヒド、 α 、 β －不飽和カルボン酸、及び α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、触媒の製造方法、並びに α 、 β －不飽和アルデヒド、 α 、 β －不飽和カルボン酸、及び α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] α 、 β －不飽和アルデヒドや α 、 β －不飽和カルボン酸等の有機化合物の製造プロセスでは、モリブデンを含有する触媒が多く用いられる。該触媒はその物性によって触媒性能が変化することが知られており、物性を制御する検討が多くなされている。

特許文献1には、オレフィン及び／又はアルコールを原料とする不飽和アルデヒドの製造において、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト及びランタノイド元素を含有し、 Fe^{2+} ／ $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ の比を制御した触媒を用いることが記載されている。

[0003] 特許文献2には、モリブデン、ビスマス及び鉄を含有する複合酸化物からなる不飽和アルデヒド及び／又は不飽和カルボン酸製造用触媒について、還元性物質の存在下に焼成してその際の質量減少率を制御することで、機械的強度に優れた触媒が得られることが記載されている。

特許文献3には、水溶性ヘテロポリ酸及び水難溶性ヘテロポリ酸塩を含むメタクリル酸製造用のヘテロポリ酸系触媒について、触媒の水溶性ヘテロポリ酸及び水難溶性ヘテロポリ酸塩の還元度を制御することで、メタクリル酸の生産性の高い触媒が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-161775号公報

特許文献2：特開2009-274034号公報

特許文献3：特開2008-284439号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら特許文献1～3に記載された触媒では、 α 、 β -不飽和アルデヒドの収率や α 、 β -不飽和カルボン酸の収率は、必ずしも十分ではなかった。そこでさらなる触媒性能の向上の観点から、触媒物性を制御することが求められている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、 α 、 β -不飽和アルデヒドや α 、 β -不飽和カルボン酸等の目的生成物の収率が高い触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を進めた。その結果、モリブデン含有触媒において、触媒の酸化還元状態を示すCOD（化学的酸素要求量）という指標が触媒性能に大きな影響を与え、CODを一定範囲に制御することで目的生成物の収率が高い触媒が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち本発明は、以下のものを含む。

[1]：少なくともモリブデンを含有する触媒であって、前記触媒のCOD（化学的酸素要求量）が300ppmを超え、11000ppm未満である触媒。

[2]：前記COD（ppm）の値を、前記触媒の比表面積S（ m^2/g ）の値で割った値（ COD/S ）が、 $43\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超え、 $3600\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下である、[1]に記載の触媒。

[3]：アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、[1]又は[2]に記載の触媒。

〔４〕：下記式（１）で表される組成を有する、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の触媒。



（前記式（１）中、Mo、Bi、Fe、Si、NH₄及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素、アンモニウム根及び酸素を示す。Mはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。Xは亜鉛、クロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、タングステン、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。Yはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。a₁、b₁、c₁、d₁、e₁、f₁、g₁、h₁及びi₁は、各成分のモル比率を示し、a₁=12のとき、b₁=0、0₁～3、c₁=0～8、d₁=0～12、e₁=0～8、f₁=0、0₀₁～2、g₁=0～20、h₁=0～30であり、i₁は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。）

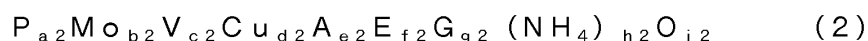
〔５〕：前記CODが300ppmを超え、2000ppm以下である、〔３〕又は〔４〕に記載の触媒。

〔６〕：前記CODが400～1500ppmである、〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の触媒。

〔７〕：前記COD／Sが50～500μg／m²以下である、〔３〕～〔６〕のいずれかに記載の触媒。

〔８〕：α、β－不飽和アルデヒドからα、β－不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、〔１〕又は〔２〕に記載の触媒。

〔９〕：下記式（２）で表される組成を有する、〔１〕、〔２〕及び〔８〕のいずれかに記載の触媒。



(前記式(2)中、P、Mo、V、Cu、NH₄及びOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステン及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Eは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、バリウム、チタン、スズ、鉛、ニオブ、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を示す。Gはリチウム、ナトリウム、ルビジウム、カリウム、セシウム及びタリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂、h₂及びi₂は各成分のモル比率を示し、b₂=1₂のとき、a₂=0.5~3、c₂=0.01~3、d₂=0.01~2、e₂=0~3、f₂=0~3、g₂=0~5、h₂=0~30、i₂は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。)

[10] : 前記CODが2500ppm以上、11000ppm未満である、[8]又は[9]に記載の触媒。

[11] : 前記CODが2600~10000ppmである、[8]~[10]のいずれかに記載の触媒。

[12] : 前記COD/Sが100~3000μg/m²である、[8]~[11]のいずれかに記載の触媒。

[13] : 少なくともモリブデンを含有する触媒の製造方法であって、下記の工程(i)~(v)を含む、触媒の製造方法。

(i) 少なくともモリブデン原料を溶媒と混合し、スラリー(A液)を得る工程と、

(ii) 前記A液を、前記溶媒の沸点より1~30℃低い温度で20~90分攪拌して、スラリー(B液)を得る工程と、

(iii) 前記B液を、前記工程(ii)の温度より2℃以上高い温度で10分~10時間攪拌して、スラリー(C液)を得る工程と、

(i v) 前記C液を乾燥して乾燥物を得る工程と、

(v) 前記乾燥物を焼成して触媒を得る工程。

[14] : 前記工程(i)において、前記溶媒全体の50質量%以上が水である、[13]に記載の触媒の製造方法。

[15] : 前記工程(iii)における温度が、前記溶媒の沸点より1～20℃高い温度である、[13]又は[14]に記載の触媒の製造方法。

[16] : 前記工程(iii)において、前記B液を90分～10時間攪拌して前記C液を得る、[13]～[15]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[17] : 前記工程(v)において、前記乾燥物を酸素含有ガス流通下で焼成する、[13]～[16]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[18] : アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒を製造する、[13]～[17]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[19] : α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒を製造する、[13]～[17]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[20] : [1]～[7]のいずれかに記載の触媒を用いて、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[21] : [13]～[18]のいずれかに記載の製造方法により製造された触媒を用いて、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[22] : [1]、[2]及び[8]～[12]のいずれかに記載の触媒を用いて、 α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[23] : [13] ~ [17] 及び [19] のいずれかに記載の製造方法により製造された触媒を用いて、 α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[24] : [20] 又は [21] に記載の製造方法で製造した α 、 β -不飽和アルデヒドから、 α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[25] : [20] ~ [24] のいずれかに記載の製造方法で製造した α 、 β -不飽和カルボン酸から、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルを製造する、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、目的生成物の収率が高い触媒を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明に係る実施形態について以下に説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。また、数値範囲を表す「XX以上YY以下」や「XX~YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

[0010] [触媒]

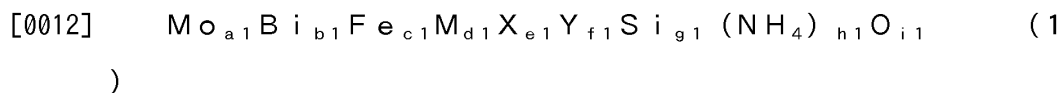
本発明に係る触媒は、少なくともモリブデンを含有し、該触媒のCOD（化学的酸素要求量）が300ppmを超え、11000ppm未満である。このような触媒を用いることにより、原料から高い収率で目的生成物を製造することができる。

本発明に係る触媒は、目的生成物の収率の観点から、酸化触媒であることが好ましく、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であることがより好ましい。具体的には、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒、又は α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造するための触媒であることが好まし

い。なお「 α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸を製造」とは、 α 、 β －不飽和アルデヒドと α 、 β －不飽和カルボン酸のうち、一方を製造してもよく、両方を製造してもよいことを表す。

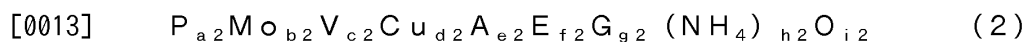
[0011] (触媒の組成)

本発明に係る触媒は、少なくともモリブデンを含有し、目的生成物の収率の観点から下記式(1)又は(2)で表される組成を有することが好ましい。本発明に係る触媒が、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、下記式(1)で表される組成を有することで、 α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸を高い収率で得られる。また本発明に係る触媒が、 α 、 β －不飽和アルデヒドから α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、下記式(2)で表される組成を有することで、 α 、 β －不飽和カルボン酸を高い収率で得られる。なお、触媒成分は下記式(1)又は(2)に記載のない元素を少量含んでいてもよい。



式(1)中、Mo、Bi、Fe、Si、 NH_4 及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素、アンモニウム根及び酸素を示す。Mはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Xは亜鉛、クロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、タングステン、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Yはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 、 $d1$ 、 $e1$ 、 $f1$ 、 $g1$ 、 $h1$ 及び $i1$ は、各成分のモル比率を示し、 $a1=12$ のとき、 $b1=0$ 、 $01\sim3$ 、 $c1=0\sim8$ 、 $d1=0\sim12$ 、 $e1=0\sim8$ 、 $f1=0$ 、 $001\sim2$ 、 $g1=0\sim20$ 、 h

1 = 0 ~ 30であり、i 1は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。



式(2)中、P、Mo、V、Cu、NH₄及びOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステン及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Eは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、バリウム、チタン、スズ、鉛、ニオブ、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を示す。Gはリチウム、ナトリウム、ルビジウム、カリウム、セシウム及びタリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。a 2、b 2、c 2、d 2、e 2、f 2、g 2、h 2及びi 2は各成分のモル比率を示し、b 2 = 12のとき、a 2 = 0. 5 ~ 3、c 2 = 0. 01 ~ 3、d 2 = 0. 01 ~ 2、e 2 = 0 ~ 3、f 2 = 0 ~ 3、g 2 = 0 ~ 5、h 2 = 0 ~ 30、i 2は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。

[0014] なお、各成分のモル比率は、触媒をアンモニア水に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた値とする。また、アンモニウム根のモル比率は、触媒をケルダール法で分析することによって求めた値とする。

[0015] 本発明に係る触媒が前記式(1)で表される元素組成を有する場合、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸の収率の観点から、a 1 = 12のとき、b 1の下限は0. 03以上が好ましく、0. 05以上がより好ましい。またb 1の上限は2以下が好ましく、1以下がより好ましい。c 1の下限は0. 01以上が好ましく、0. 1以上がより好ましく、1以上がさらに好ましい。またc 1の上限は5以下が好ましく、3以下がより好ましい。d 1の下限は0. 01以上が好ましく、0. 1以上がより好ま

しく、1以上がさらに好ましく、3以上が特に好ましい。またd 1の上限は10以下が好ましく、9以下がより好ましい。e 1の下限は0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。またe 1の上限は6以下が好ましく、4以下がより好ましい。f 1の下限は0.01以上が好ましく、0.1以上がより好ましい。またf 1の上限は1.5以下が好ましく、1以下がより好ましい。g 1の下限は1以上であってよく、5以上であってもよい。またg 1の上限は15以下が好ましく、10以下がより好ましい。h 1の上限は20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

[0016] また、本発明に係る触媒が前記式(2)で表される元素組成を有する場合、 α 、 β -不飽和カルボン酸の収率の観点から、 $b\ 2 = 1\ 2$ のとき、a 2の下限は0.8以上が好ましく、1以上がより好ましい。またa 2の上限は2.5以下が好ましく、2以下がより好ましい。c 2の下限は0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましい。またc 2の上限は2.5以下が好ましく、2以下がより好ましい。d 2の下限は0.05以上が好ましく、0.1以上がより好ましい。またd 2の上限は1以下が好ましく、0.5以下がより好ましい。e 2の下限は0.01以上であってよく、0.1以上であってもよい。またe 2の上限は2.5以下が好ましく、2以下がより好ましい。f 2の下限は0.01以上であってよく、0.03以上であってもよい。またf 2の上限は2.5以下が好ましく、2以下がより好ましい。g 2の下限は0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。またg 2の上限は4以下が好ましく、3以下がより好ましい。h 2の上限は20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

[0017] 本発明に係る触媒は、触媒活性成分を担持するための担体を有していてもよい。担体としては、特に限定されず、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等が挙げられる。これらのなかでも担体自体の反応を防ぐためにシリカが好ましい。なお、本発明において触媒に担体が使用されている場合、担体も含めて触媒とみなす。

[0018] (触媒のCOD)

触媒のCODは、単位重量の触媒を完全に酸化するために必要な酸素分子の重量を表す。触媒1gを完全に酸化するために必要な酸素分子が1 μ gであるとき、CODの値は1ppmである。ここで、ppmという単位は μ g/gを表す。

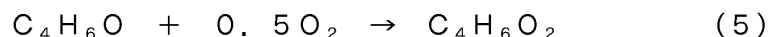
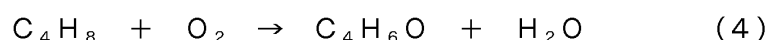
[0019] 本発明に係る触媒のCODは300ppmを超え、11000ppm未満である。これにより、高い収率で目的生成物を製造することができる。この理由は明らかではないが、以下のように推定される。 α 、 β -不飽和アルデヒドや α 、 β -不飽和カルボン酸等の有機化合物の製造に用いる触媒の活性点は、酸化状態と還元状態の2種類の状態を取り得る。そして、活性点が酸化状態と還元状態の間で変化する酸化還元サイクルを通じて、目的生成物は生成する。よって、このような酸化還元サイクルが回るためには、酸化状態と還元状態の両方の活性点が安定である必要がある。ここで触媒のCODは、特定の元素に限らず、触媒全体としての酸化状態と還元状態の存在比を表す指標となる。触媒のCODが小さい場合、酸化状態の存在比が大きく、相対的に酸化状態が安定であることを示す。一方、触媒のCODが大きい場合、還元状態の存在比が大きく、相対的に還元状態が安定であることを示す。触媒のCODが300ppmを超え、11000ppm未満であるときは、酸化状態と還元状態の両者が安定であると言える。よって触媒の酸化還元サイクルが回りがやすく、目的生成物の収率が向上すると考えられる。

[0020] 触媒のCODの下限は400ppm以上が好ましく、450ppm以上がより好ましく、500ppm以上がさらに好ましく、550ppm以上が特に好ましい。また触媒のCODの上限は10000ppm以下が好ましく、9000ppm以下がより好ましく、8000ppm以下がさらに好ましく、7400ppm以下が特に好ましい。

[0021] また触媒のCODの好ましい範囲は、該触媒の元素組成や用途によって異なる。該触媒を、1モルの原料基質を反応させるために必要な酸素のモル数が多い反応に用いる場合、還元状態の活性点が反応中に多く生成するため、

生成した還元状態が酸化状態に戻りやすいよう、酸化状態がより安定であることが好ましい。すなわち、本願発明に係る触媒のCODの範囲（300 ppmを超え、11000 ppm未満）の中でも、CODが比較的小さい範囲が好ましい。一方、該触媒を1モルの原料基質を反応させるために必要な酸素のモル数が少ない反応に用いる場合、還元状態の活性点が反応中に生成しにくいいため、還元状態がより安定であることが好ましい。すなわち、本願発明に係る触媒のCODの範囲（300 ppmを超え、11000 ppm未満）の中でも、CODが比較的大きい範囲が好ましい。

[0022] ここで、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する反応の例として、イソブチレンを酸化してメタクロレインを製造する反応を下記式（4）に示す。また、 α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する反応の例として、メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する反応を下記式（5）に示す。



[0023] 前記式（4）に示す反応は、1モルの原料基質を酸化するために1モルの酸素分子が必要である。これに対し、前記式（5）に示す反応は、1モルの原料基質を酸化するために必要な酸素分子は0.5モルであり、前記式（4）に示す反応と比較して、必要な酸素分子のモル数が少ない。

そのため、本発明に係る触媒が、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、CODは比較的小さい範囲が好ましい。すなわち、触媒のCODは300 ppmを超え、2000 ppm以下であることが好ましい。触媒のCODの下限は400 ppm以上がより好ましく、450 ppm以上がさらに好ましく、500 ppm以上が特に好ましく550 ppm以上が最も好ましい。また触媒のCODの上限は1500 ppm以下がより好ましく、1400 ppm以下がさらに好ましく、1300 ppm

以下が特に好ましく、1200 ppm以下が最も好ましい。

[0024] また、本発明に係る触媒が、 α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、CODは比較的大きい範囲が好ましい。すなわち、触媒のCODは2500 ppm以上、11000 ppm未満であることが好ましい。触媒のCODの下限は2600 ppm以上がより好ましく、2700 ppm以上がさらに好ましい。CODの上限は10000 ppm以下がより好ましく、9000 ppm以下がさらに好ましく、8000 ppm以下が特に好ましく、7500 ppm以下が最も好ましい。

[0025] なお本発明における触媒のCODは、下記手順(1)～(9)で測定する。

(1) : 三角フラスコに0.2±0.05 gの触媒を入れ、精秤する。このときの精秤値をm(g)とする。

(2) : (1)の三角フラスコに純水100 mLを入れる。

(3) : (2)の三角フラスコに、濃硫酸と純水を濃硫酸：純水＝1：2（体積比率）で混合した硫酸水溶液を10 mL、5 mmol/L過マンガン酸カリウム水溶液を10 mL入れる。

(4) : (3)の三角フラスコを、沸騰水に30分間浸漬する。

(5) : (4)で得られた三角フラスコ中の液を、目開き0.45 μ mのフィルターを用いてろ過を行う。

(6) : (5)で得られたろ液を、沸騰水に5分間浸漬する。

(7) : (6)で得られた浸漬後のろ液を三角フラスコに入れ、さらに12.5 mmol/Lシュウ酸ナトリウム水溶液を10 mL入れる。

(8) : (7)で得られた液に対し、5 mmol/L過マンガン酸カリウム水溶液を用い、薄い紅色を呈するまで滴定を行う。このときの5 mmol/L過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量をa(mL)とする。

(9) : 触媒の精秤値mと、5 mmol/L過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量aから、下記式(3)により触媒のCODを算出する。

[数1]

$$COD(ppm) = 5 \times 10^{-3} \times \frac{a}{1000} \times \frac{10^6}{m} \times 32 \times \frac{5}{4} \quad (3)$$

式(3)中、 5.0×10^{-3} は過マンガン酸カリウム水溶液の濃度(mol/L)であり、32は酸素分子の分子量であり、 $5/4$ は(過マンガン酸カリウム1分子が酸化可能な電子数)/(酸素1分子が酸化可能な電子数)である。

[0026] 触媒のCODを上記範囲に制御するためには、例えば、前述の触媒の組成を調整する方法や、後述する触媒の製造方法において原料の種類、攪拌時間、加熱時間、加熱温度、焼成条件などを調整する方法が挙げられる。触媒の組成を調製する場合、Fe、Cu等の遷移金属元素のモル比率を増加させることで、CODが増加する。また、後述する触媒の製造方法において、工程(i i)及び工程(i i i)を含む方法を用いることにより、規定のCODを有する触媒を容易に製造することができる。

[0027] (触媒のCOD/S)

触媒のCOD/Sは、単位表面積あたり触媒を完全に酸化するために必要な酸素分子の重量を表し、触媒表面における還元状態の存在比の指標であると考えられる。

本発明に係る触媒は、触媒のCODを触媒の比表面積S(m²/g)で除したCOD/S(μg/m²)が43μg/m²を超え、3600μg/m²以下であることが好ましい。これにより、より高い収率で目的生成物を製造することができる。この理由としては、触媒反応が主として起こる触媒表面においても酸化状態と還元状態の両者が安定に存在し、触媒の酸化還元サイクルが回りやすくなるためと考えられる。

[0028] 本発明に係る触媒が、アルケン、アルコール又はエーテルから、α, β-不飽和アルデヒド及び/又はα, β-不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、触媒のCOD/Sは45~500μg/m²であることが好ましい。触媒のCOD/Sの下限は50μg/m²以上がより好ましい。

。また触媒のCOD/Sの上限は $400\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $300\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下がさらに好ましく、 $200\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下が特に好ましく、 $150\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

また本発明に係る触媒が、 α 、 β -不飽和アルデヒドから α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒である場合、触媒のCOD/Sは $100\sim 3000\mu\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。触媒のCOD/Sの下限は $200\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上がより好ましく、 $300\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上がさらに好ましく、 $400\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上が特に好ましく、 $500\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上が最も好ましい。また触媒のCOD/Sの上限は $2500\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $2000\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下がさらに好ましく、 $1500\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下が特に好ましい。

なお本発明における触媒の比表面積Sは、窒素吸着法（BET1点法、平衡相対圧＝0.30）を用い、触媒1.0gについて、窒素30容量%及びヘリウム70容量%の混合ガスを測定ガスとして測定した値とする。比表面積測定は、例えば全自動比表面積計Macsoorb HM model-1200（製品名、MOUNTECH社製）を用いて行うことができる。

触媒の比表面積Sは、例えば後述する工程（v）における焼成温度及び焼成時間により調整することができる。焼成温度を高く、焼成時間を長くした場合に比表面積Sは小さくなる傾向がある。また、式（2）で表される組成を有する触媒を製造する場合は、後述する工程（i-4）でA3液の温度を高くすることで、比表面積Sは小さくなる傾向がある。

[0029] （触媒の構造）

本発明に係る触媒が前記式（2）で表される元素組成を有する場合、目的生成物の収率の観点から、該触媒はケギン型ヘテロポリ酸塩を含有することが好ましい。なお、ケギン型ヘテロポリ酸塩を含有するか否かは、赤外吸収分析により確認することができる。赤外吸収分析は、例えばNICOLET 6700FT-IR（製品名、Thermo electron社製）を用いて行うことができる。ケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含む場合、

得られる赤外吸収スペクトルは、 1060 、 960 、 870 、 780 cm^{-1} 付近に特徴的なピークを有する。

ケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含有する触媒を得るには、例えば後述する工程(i-3)及び(i-4)を含む方法により触媒を製造し、工程(i-4)においてA液のpHを4以下とする方法、又は後述する工程(v)において、 200°C 以上で焼成する方法が挙げられる。

[0030] [触媒の製造方法]

本発明の別の実施形態は触媒の製造方法であり、少なくともモリブデンを含有する触媒の製造方法であって、下記の工程(i)～(v)を含む。得られる触媒はCODが 300 ppm を超え、 11000 ppm 未満であることが好ましい。

(i) 少なくともモリブデン原料を溶媒と混合し、スラリー(A液)を得る工程。

(ii) 前記A液を、前記溶媒の沸点より $1\sim30^{\circ}\text{C}$ 低い温度で $20\sim90$ 分攪拌して、スラリー(B液)を得る工程。

(iii) 前記B液を、前記工程(ii)の温度より 2°C 以上高い温度で $10\text{分}\sim10\text{時間}$ 攪拌して、スラリー(C液)を得る工程。

(iv) 前記C液を乾燥して乾燥物を得る工程。

(v) 前記乾燥物を焼成して触媒を得る工程。

また本実施形態に係る触媒の製造方法は、後述する成形工程をさらに有していてもよい。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0031] (工程(i))

工程(i)では、少なくともモリブデン原料を溶媒と混合し、スラリー(A液)を調製する。A液は、少なくともモリブデン原料を、溶媒と混合して調製する。また、前記式(1)又は(2)に含まれる各元素の原料(以下、触媒原料とも称する。)をさらに混合してもよい。触媒原料の使用量は、所望の触媒組成となるように適宜調整すればよい。

[0032] 触媒原料としては特に限定されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、アンモニウム塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキシ酸、オキシ酸塩等を単独で、又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。酸化剤として作用する化合物を触媒原料に用いることで、COD及びCOD/Sは小さくなる傾向があり、還元剤として作用する化合物を触媒原料に用いることで、COD及びCOD/Sは大きくなる傾向がある。

[0033] モリブデン原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等が挙げられ、パラモリブデン酸アンモニウム又は三酸化モリブデンを用いることが好ましい。ビスマス原料としては、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、次炭酸ビスマス等が挙げられ、酸化ビスマスを用いることが好ましい。鉄原料としては、硝酸鉄、水酸化鉄、酸化鉄等が挙げられ、硝酸鉄を用いることが好ましい。リン原料としては、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム、リン酸セシウム等が挙げられ、リン酸を用いることが好ましい。バナジウム原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、塩化バナジウム等が挙げられ、メタバナジン酸アンモニウム又は五酸化バナジウムを用いることが好ましい。銅原料としては、硫酸銅、硝酸銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、塩化銅等が挙げられ、硝酸銅を用いることが好ましい。アンモニウム根原料としては、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、アンモニア水等が挙げられる。

[0034] また、モリブデン、リン、バナジウムの原料としては、モリブデン、リン、バナジウムのうちの少なくとも一つの元素を含むヘテロポリ酸を用いてもよい。ヘテロポリ酸としては、例えばリンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイモリブデン酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

溶媒としては、触媒原料を溶解又は分散できる限りにおいて特に限定されないが、少なくとも水を含むことが好ましく、溶媒全体の50質量%以上が水であることが好ましく、溶媒全体の80質量%以上が水であることがより

好ましく、水単独を用いてもよい。溶媒は、水以外に、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、特に限定されず、アルコール、アセトン等が挙げられる。用いる溶媒量は、特に限定されないが、触媒原料の合計 100 質量部に対して 30～400 質量部とすることが好ましい。

[0035] <式(1)で表される組成を有する触媒を製造する場合>

前記式(1)で表される組成を有する触媒を製造する場合、工程(i)は、下記工程(i-1)及び(i-2)を含むことが好ましい。

[0036] (i-1) モリブデンと、ビスマスと、前記式(1)中のX及びY元素を含有する溶液又はスラリー(A1液)、並びに鉄及び前記式(1)中のM元素を含有する溶液又はスラリー(A2液)を調製する工程。

(i-2) 前記A1液及び前記A2液を混合して、A液を調製する工程。

以下、各工程について説明する。

[0037] <<工程(i-1)>>

工程(i-1)では、モリブデンと、ビスマスと、前記式(1)中のX及びY元素を含有する溶液又はスラリー(A1液)、並びに鉄及び前記式(1)のM元素を含有する溶液又はスラリー(A2液)を調製する。なお、A1液及びA2液を調製する順序は限定されず、A1液とA2液を同時に調製してもよい。

各触媒原料の使用量は、得られる触媒が前記式(1)で表される組成を有するように調整することが好ましい。

用いる溶媒量は、特に限定されないが、A1液は、触媒原料の合計 100 質量部に対して 70～400 質量部とすることが好ましい。またA2液は、触媒原料の合計 100 質量部に対して 30～230 質量部とすることが好ましい。

[0038] <<工程(i-2)>>

工程(i-2)では、前記工程(i-1)で得られたA1液とA2液を混合して、A液を調製する。

[0039] <式(2)で表される組成を有する触媒を製造する場合>

前記式（２）で表される組成を有する触媒を製造する場合、工程（ i ）は、下記工程（ $i-3$ ）及び（ $i-4$ ）を含むことが好ましい。

[0040] （ $i-3$ ）少なくともモリブデン及びリンを含有する溶液又はスラリー（A 3 液）を調製する工程。

（ $i-4$ ）前記 A 3 液と、前記式（２）中の G 元素の原料を混合して、A 液を調製する工程。

以下、各工程について説明する。

[0041] <<工程（ $i-3$ ）>>

工程（ $i-3$ ）では、少なくともモリブデン及びリンを含有する溶液又はスラリー（A 3 液）を調製する。A 3 液は、前記式（２）中の G 元素以外の元素を含有することが好ましい。

A 3 液はアンモニウム根を含有してもよいが、製造される触媒におけるモリブデンのモル比率を 1 2 としたとき、A 3 液に含まれるアンモニウム根のモル比率は 3 以下であることが好ましい。これにより、後述する工程（ $i-4$ ）において、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造に好適なヘテロポリ酸構造が安定して形成される。A 3 液に含まれるアンモニウム根のモル比率は、1 . 5 以下がより好ましく、1 以下がさらに好ましく、0 . 6 以下が特に好ましい。

各触媒原料の使用量は、得られる触媒が前記式（２）で表される組成を有するように調整することが好ましい。

用いる溶媒量は、特に限定されないが、触媒原料の合計 1 0 0 質量部に対して 3 0 ~ 4 0 0 質量部とすることが好ましい。

A 3 液は、8 0 ~ 1 3 0 °C に加熱して調製することが好ましい。A 3 液の加熱温度を 8 0 °C 以上とすることで、触媒原料の溶解速度を十分速めることができる。また、A 3 液の加熱温度を 1 3 0 °C 以下とすることで、溶媒の蒸発を抑制することができる。A 3 液の加熱温度の下限は、9 0 °C 以上がより好ましい。

[0042] <<工程（ $i-4$ ）>>

工程 (i-4) では、前記工程 (i-3) で得られた A 3 液と、前記式 (2) 中の G 元素の原料を混合して、A 液を調製する。また、G 元素の原料に加えて、アンモニウム根の原料を混合することが好ましい。これにより、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造に好適なヘテロポリ酸構造が安定して形成される。

G 元素の原料及びアンモニウム根の原料は、溶媒に溶解又は懸濁させて A 3 液と混合することが好ましく、溶媒に溶解させて A 3 液と混合することがより好ましい。

[0043] A 3 液と G 元素の原料の混合において、A 3 液の温度は 30～99℃とすることが好ましい。これにより、得られた触媒を用いて目的生成物を製造する際に、該触媒の局所的な発熱を抑制することができる。A 3 液の温度の下限は 40℃以上、上限は 95℃以下がより好ましい。

[0044] 工程 (i-4) において得られる A 液は、 α 、 β -不飽和カルボン酸の収率の観点から、ケギン型ヘテロポリ酸塩を含有することが好ましい。ケギン型ヘテロポリ酸塩は、A 液の pH を 4 以下、好ましくは 2 以下とすることで安定に形成することができる。A 液の pH を 4 以下とする方法としては、例えば前記工程 (i-3) において触媒原料の種類や量を適宜選択し、硝酸、シュウ酸等を適宜添加することにより、A 液の pH を調整する方法が挙げられる。pH の測定は、pH メーターにより行うことができる。pH メーターとしては、例えば D-21 (製品名、堀場製作所社製) を用いることができる。

[0045] (工程 (ii))

工程 (ii) では、前記工程 (i) で得られた A 液を、前記溶媒の沸点より 1～30℃低い温度で 20～90 分攪拌して、スラリー (B 液) を得る。例えば、前記工程 (i) において溶媒として水を用いた場合、水の沸点は 100℃であるため、工程 (ii) では A 液を 70～99℃で攪拌する。なお前記工程 (i) において、沸点の異なる複数の溶媒を用いた場合、最も質量割合の大きい溶媒の沸点より 1～30℃低い温度で攪拌する。

工程 (i i) では、温度及び攪拌時間を上述の条件とすることで、触媒原料の溶媒への溶解度を一定に調整する。これにより、後述する工程 (i i i) において触媒の活性点が形成される際に、酸化状態と還元状態の両者が安定化された活性点が形成され、CODが300ppmを超え、11000ppm未満である触媒を得ることができると考えられる。工程 (i i) における温度が規定よりも低い、又は攪拌時間が規定よりも短い場合、触媒原料の溶解度が低くなり、得られる触媒のCODは11000ppm以上となる傾向がある。一方、工程 (i i) における温度が規定よりも高い、又は攪拌時間が規定よりも長い場合、触媒原料の溶解度が高くなり、得られる触媒のCODは300ppm以下となる傾向がある。

[0046] A液を攪拌する際の温度の上限は、溶媒の沸点より3℃以上低いことが好ましく、5℃以上低いことがより好ましい。また下限は、溶媒の沸点より25℃以下低いことが好ましく、20℃以下低いことがより好ましく、10℃以下低いことがさらに好ましい。

上述の温度範囲で攪拌する時間の下限は、30分以上であることが好ましく、40分以上であることがより好ましい。また上限は、80分以下であることが好ましく、70分以下であることがより好ましい。

[0047] (工程 (i i i))

工程 (i i i) では、前記工程 (i i) で得られたB液を、工程 (i i) の温度より2℃以上高い温度で、10分～10時間攪拌してスラリー (C液) を得る。

工程 (i i i) では、触媒の活性点が形成される。このとき、工程 (i i) において触媒原料の溶解度を調整したB液を、上述の温度で上述の時間攪拌することで、酸化状態と還元状態の両者が安定化された活性点が形成され、CODが300ppmを超え、11000ppm未満である触媒を得ることができると考えられる。工程 (i i i) における温度が規定よりも低い、又は攪拌時間が規定よりも短い場合、還元状態がより安定となり、得られる触媒のCODは11000ppm以上となる傾向がある。一方、工程 (i i

i) における温度が規定よりも高い、又は攪拌時間が規定よりも長い場合、酸化状態がより安定となり、得られる触媒のCODは300ppm以下となる傾向がある。

[0048] B液を攪拌する際の温度の下限は、工程(i i)の温度より5℃以上高いことが好ましく、6℃以上高いことがより好ましく、8℃以上高いことがさらに好ましい。また上限は、工程(i i)の温度より40℃以下高いことが好ましく、20℃以下高いことがより好ましく、10℃以下高いことがさらに好ましい。

また、B液を攪拌する際の温度は、前記溶媒の沸点より1～20℃高い温度であることが好ましい。例えば前記工程(i)において溶媒として水を用いた場合、水の沸点は100℃であるため、工程(i i i)ではB液を101～120℃で攪拌することが好ましい。B液を攪拌する際の温度の下限は、溶媒の沸点より2℃以上高いことがより好ましく、3℃以上高いことがさらに好ましい。また上限は、溶媒の沸点より10℃以下高いことがより好ましく、5℃以下高いことがさらに好ましい。

[0049] 上述の温度範囲で攪拌する時間の下限は、20分以上が好ましく、30分以上がより好ましく、60分以上がさらに好ましく、90分以上が特に好ましく、2時間以上が最も好ましい。また上限は、9時間以下が好ましく、8時間以下がより好ましい。

[0050] (工程(i v))

工程(i v)では、前記工程(i i i)で得られたC液を乾燥して乾燥物を得る。

C液の乾燥は、ドラム乾燥法、気流乾燥法、蒸発乾固法、噴霧乾燥法等、公知の方法を用いることができる。乾燥温度は120～500℃が好ましく、下限は140℃以上、上限は350℃以下がより好ましい。乾燥は、得られる乾燥物の水分含有率が、0.1～4.5質量%となるように行うことが好ましい。なおこれらの条件は、所望する触媒の形状や大きさにより適宜選択することができる。C液の乾燥を実施することで、乾燥物の付着を抑え、

歩留まりを改善することができる。

[0051] 工程（iv）で得られた乾燥物をそのまま用いて、工程（v）の焼成を実施してもよいが、成形を行うことで触媒としての性能が向上するため好ましい。なお成形は後述する工程（v）の後に実施してもよい。

[0052] （工程（v））

工程（v）では、前記工程（iv）で得られた乾燥物を焼成して触媒を得る。焼成は、後述する成形工程を実施して成形物を得た後に行うこともできる。本発明では、これら焼成後、成形後のものを含めて触媒と総称する。

焼成は1回のみ行ってもよく、後述する成形工程と合わせて複数回に分けて行ってもよい。例えば、まず1次焼成を行い、得られた1次焼成物に対して後述する成形工程を実施し、得られた成形物に対して2次焼成を行ってもよい。また1次焼成及び2次焼成を行い、得られた触媒に対して成形工程を実施してもよい。また最初に後述する成形工程を実施し、得られた成形物に対して焼成を行ってもよい。

焼成は、空気等の酸素含有ガス、不活性ガス又は還元性ガスの流通下で行うことができる。「不活性ガス」とは触媒活性を低下させない気体のことを示し、例えば窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。還元性ガスとしては、水素、プロピレンガス、イソブチレンガス、アクロレインガス、メタクロレインガス等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。空気等の酸素含有ガスの流通下で焼成を行うことで、触媒のCODやCOD/Sは減少する傾向があり、不活性ガス又は還元性ガス流通下で焼成を行うことで、触媒のCODやCOD/Sは増加する傾向がある。

[0053] 焼成温度は200～700℃が好ましい。焼成温度の下限は300℃以上がより好ましく、一方、上限は500℃以下がより好ましく、450℃以下がさらに好ましい。

焼成時間は0.5～40時間が好ましく、下限は1時間以上がより好ましい。焼成温度を高くする、及び焼成時間を長くすることにより、COD/S

は増加する傾向があり、焼成温度を低くする、及び焼成時間を短くすることにより、COD/Sは減少する傾向がある。なお焼成時間とは、所定の焼成温度に達してから該温度を持続する時間を意味する。

- [0054] 上述のなかでも、触媒がアルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒、又は前記式（１）で表される組成を有する触媒である場合、乾燥物に対して１次焼成を行った後に成形を行い、得られた成形物に対して２次焼成を行うことが好ましい。

この場合、１次焼成の焼成温度は２００～６００℃が好ましく、下限は２５０℃以上、上限は４５０℃以下がより好ましい。１次焼成の焼成時間は、目的生成物の収率向上の観点から、０．５～５時間が好ましい。１次焼成の際の焼成炉の形式及びその方法についても特に限定はなく、例えば箱型焼成炉、トンネル型焼成炉等を用いて、乾燥物又は成形物を固定した状態で焼成してもよい。また、ロータリーキルン等を用いて、乾燥物又は成形物を流動させながら焼成してもよい。

- [0055] ２次焼成の焼成温度は３００～７００℃が好ましく、下限は４００℃以上、上限は６００℃以下がより好ましい。２次焼成の焼成時間は、目的生成物の収率向上の観点から、１０分～１０時間が好ましく、下限は１時間以上がより好ましい。２次焼成の際の焼成装置の形式及びその方法については特に限定はなく、例えば箱型焼成炉、トンネル炉型焼成炉等を用いて、成形物又は１次焼成物を固定した状態で焼成してもよい。また、ロータリーキルン等を用いて、成形物又は１次焼成物を流動させながら焼成してもよい。

また、触媒が α 、 β －不飽和アルデヒドから α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒、又は前記式（２）で表される組成を有する触媒である場合、乾燥物に対して成形を行い、得られた成形物に対して焼成を行うことが好ましい。

- [0056] （成形工程）

成形工程では、前記工程（iv）で得られた乾燥物又は前記工程（v）で

得られた焼成物を成形し、成形物を得る。成形方法は特に限定されず、公知の乾式又は湿式の成形方法が適用できる。例えば、打錠成形、押出成形、加圧成形、転動造粒等が挙げられる。

成形の際には、従来公知の添加剤、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の有機化合物を添加してもよい。更に、グラファイト、タルク及びケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバー及び炭素繊維等の無機ファイバーを添加してもよい。

[0057] 成形物の形状は特に限定されず、球状、円筒状、リング状、星形状、成形後に粉碎分級した顆粒状等の任意の形状が挙げられる。これらの中でも、機械的強度の観点から、球状、円柱状、リング状が好ましい。成形物の大きさとしては特に限定されないが、例えば球状の場合は球の直径が0.1～10 mmであることが好ましい。球の直径の下限は0.5 mm以上がより好ましく、1 mm以上がさらに好ましく、3 mm以上が特に好ましい。また球の直径の上限は8 mm以下がより好ましく、6 mm以下がさらに好ましい。リング状又は円柱状の場合は、リング又は円柱の底面の円の直径及び高さが共に0.1～10 mmであることが好ましい。直径及び高さの下限は0.5 mm以上がより好ましく、1 mm以上がさらに好ましく、3 mm以上が特に好ましい。また直径及び高さの上限は8 mm以下がより好ましく、6 mm以下がさらに好ましい。それ以外の形状の場合は、触媒の立体内の最も離れた2点間の長さが0.1～10 mmであることが好ましい。2点間の長さの下限は0.5 mm以上がより好ましく、1 mm以上がさらに好ましく、3 mm以上が特に好ましい。また2点間の長さの上限は8 mm以下がより好ましく、6 mm以下がさらに好ましい。これにより、目的生成物の収率及び触媒寿命が向上する。

[0058] 成形物の外表面積は、特に限定されないが、目的生成物を長期に渡り安定的に製造する観点から、下限は0.01 cm²以上が好ましく、0.05 cm²以上がより好ましく、0.1 cm²以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の収率向上の観点から、上限は4 cm²以下が好ましく、3 cm²以下がよ

り好ましく、 2 cm^2 以下がさらに好ましい。

[0059] 成形物の体積は、特に限定されないが、目的生成物を長期に渡り安定的に製造する観点から、下限は 0.0001 cm^3 以上が好ましく、 0.001 cm^3 以上がより好ましく、 0.01 cm^3 以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の収率向上の観点から、上限は 5 cm^3 以下が好ましく、 1 cm^3 以下より好ましく、 0.5 cm^3 以下がさらに好ましい。

[0060] 成形物の質量は、特に限定されないが、目的生成物を長期に渡り安定的に製造する観点から、下限は 0.002 g/個 以上が好ましく、 0.01 g/個 以上がより好ましく、 0.05 g/個 以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の収率向上の観点から、上限は 0.5 g/個 以下が好ましく、 0.3 g/個 以下がより好ましく、 0.2 g/個 以下がさらに好ましい。

[0061] 成形物の充填嵩密度は、特に限定されないが、目的生成物を長期に渡り安定的に製造する観点から、下限は 0.2 g/cm^3 以上が好ましく、 0.3 g/cm^3 以上がより好ましく、 0.4 g/cm^3 以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の収率向上の観点から、上限は 2 g/cm^3 以下が好ましく、 1.5 g/cm^3 以下がより好ましく、 1.3 g/cm^3 以下がさらに好ましく、 0.8 g/cm^3 以下が特に好ましい。なお、成形物の充填嵩密度とは、JIS-K 7365に準拠する方法により、成形物を 100 mm メスシリンダーに充填した際の成形物の総質量から算出した値を意味するものとする。

[0062] 得られた成形物は、担体に担持させてもよい。担持を行う際に使用する担体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイト等が挙げられる。また、成形物は、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイト等の不活性物質で希釈して用いることもできる。

以上のようにして、触媒を製造することができる。

[0063] $[\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒド及び／又は α, β -不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明に係る α, β -不飽和アルデヒド及び／又は α, β -不飽和カルボ

ン酸の製造方法では、本発明に係る触媒、又は本発明に係る製造方法により製造された触媒を用いて、アルケン、アルコール又はエーテルから、対応する α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する。

本発明に係る α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法では、前記式（１）で表される組成を有する触媒を用いることが好ましく、また、CODが300ppmを超え、2000ppm以下である触媒を用いることが好ましい。

[0064] 前記アルケンとしては、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。また前記アルコールとしては、*t*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等が挙げられる。また前記エーテルとしては、メチル-*t*-ブチルエーテル等が挙げられる。これら原料有機化合物を酸化することにより、対応する α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造することができる。例えば前記原料有機化合物がプロピレンである場合、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドはアクロレインであり、対応する α 、 β -不飽和カルボン酸はアクリル酸である。また、原料有機化合物がイソブチレン、*t*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、メチル-*t*-ブチルエーテルである場合、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、対応する α 、 β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。目的生成物の収率の観点から、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び α 、 β -不飽和カルボン酸は、それぞれ（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸であることが好ましく、メタクロレイン及びメタクリル酸であることがより好ましい。なお、「（メタ）アクロレイン」はアクロレイン及びメタクロレインを示し、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸を示す。

[0065] 本発明に係る α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法は、本発明に係る触媒又は本発明に係る製造方法により製造された触媒と、前記原料有機化合物及び酸素を含む原料ガスと、を反応器内で接触させることで実施できる。

反応器としては、特に限定されないが、触媒が充填される反応管を備える管式反応器を使用することが好ましく、工業的には該反応管を複数備える多管式反応器を用いることが特に好ましい。反応器内の触媒層は1層でもよく、活性の異なる複数の触媒をそれぞれ複数の層に分けて充填してもよい。また、活性を制御するために触媒を不活性担体により希釈し充填してもよい。

[0066] 原料ガス中の原料有機化合物の濃度は、1～20容量%が好ましく、下限は3容量%以上、上限は10容量%以下がより好ましい。なお原料有機化合物は、低級飽和アルカン等の本反応に実質的な影響を与えない不純物を少量含んでいてもよい。

[0067] 原料ガス中の酸素の濃度は、原料有機化合物1モルに対して0.1～5モルが好ましく、下限は0.5モル以上、上限は3モル以下がより好ましい。原料ガスの酸素源としては、経済性の観点から空気を用いることが好ましい。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合して酸素を富化した気体を用いてもよい。

[0068] 原料ガスは、経済性の観点から、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。さらに、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。水蒸気の存在下で反応を行うことにより、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸をより高い収率で得ることができる。原料ガス中の水蒸気の濃度は0.1～50容量%が好ましく、下限は1容量%以上、上限は40容量%以下がより好ましい。

[0069] 反応圧力は0～1MPa（G）が好ましい。ここで「（G）」はゲージ圧であり、0MPa（G）は反応圧力が大気圧であることを意味する。また反応温度は、200～450℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は400℃以下がより好ましい。

原料ガスと触媒との接触時間は、0.5～15秒が好ましい。接触時間の下限は1秒以上がより好ましく、一方、上限は10秒以下がより好ましく、5秒以下がさらに好ましい。

以上のようにして製造することにより、用いた原料有機化合物に対応する

α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸を、高い収率で得ることができる。

[0070] [α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法では、本発明に係る触媒、又は本発明に係る製造方法により製造された触媒を用いて、 α 、 β －不飽和アルデヒドから、対応する α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する。なお α 、 β －不飽和アルデヒドは、本発明に係る α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法により製造されたものであってもよい。

[0071] 本発明に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法では、前記式(2)で表される組成を有する触媒を用いることが好ましく、また、CODが2500ppm以上、11000ppm未満である触媒を用いることが好ましい。

[0072] 本発明に係る製造方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドから、 α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する場合、本発明に係る触媒、又は本発明に係る製造方法により製造された触媒を用いてもよく、その他の公知の触媒を用いてもよい。

前記 α 、 β －不飽和アルデヒドとしては、(メタ)アクロレイン、クロトンアルデヒド(β －メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド(β －フェニルアクロレイン)等が挙げられる。製造される α 、 β －不飽和カルボン酸は、前記 α 、 β －不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した α 、 β －不飽和カルボン酸である。具体的には、 α 、 β －不飽和アルデヒドが(メタ)アクロレインの場合、(メタ)アクリル酸が得られる。目的生成物の収率の観点から、 α 、 β －不飽和アルデヒド及び α 、 β －不飽和カルボン酸は、それぞれ(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸であることが好ましく、メタクロレイン及びメタクリル酸であることがより好ましい。

[0073] 本発明に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法は、本発明に係る触媒又は本発明に係る製造方法により製造された触媒と、 α 、 β －不飽和アルデ

ヒド及び酸素を含む原料ガスと、を反応器内で接触させることにより実施できる。反応器としては、上述の α 、 β －不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法と同様の反応器を用いることができる。反応器内の触媒層は1層でもよく、活性の異なる複数の触媒をそれぞれ複数の層に分けて充填してもよい。また、活性を制御するために触媒を不活性担体により希釈し充填してもよい。

[0074] 原料ガス中の α 、 β －不飽和アルデヒドの濃度は、1～20容量%が好ましく、下限は3容量%以上、上限は10容量%以下がより好ましい。なお α 、 β －不飽和アルデヒドは、低級飽和アルデヒド等の本反応に実質的な影響を与えない不純物を少量含んでいてもよい。

[0075] 原料ガス中の酸素の濃度は、 α 、 β －不飽和アルデヒド1モルに対して0.4～4モルが好ましく、下限は0.5モル以上、上限は3モル以下がより好ましい。原料ガスの酸素源としては、経済性の観点から空気を用いることが好ましい。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合して酸素を富化した気体を用いてもよい。

[0076] 原料ガスは、経済性の観点から、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。さらに、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。水蒸気の下で反応を行うことにより、 α 、 β －不飽和カルボン酸をより高い収率で得ることができる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、0.1～50容量%が好ましく、下限は1容量%以上、上限は40容量%以下がより好ましい。

[0077] 反応圧力は、0～1MPa（G）が好ましい。また反応温度は、200～450℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は400℃以下がより好ましい。

原料ガスと触媒との接触時間は、0.5～15秒が好ましい。接触時間の下限は1秒以上がより好ましく、一方、上限は10秒以下がより好ましく、5秒以下がさらに好ましい。

[0078] [α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法]

本発明に係る α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法では、本発明

に係る製造方法により製造された α 、 β -不飽和カルボン酸をエステル化する。 α 、 β -不飽和カルボン酸と反応させるアルコールとしては特に限定されず、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られる α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル等が挙げられる。反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。反応温度は50～200℃が好ましい。

実施例

[0079] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の「部」は質量部を意味する。

[0080] （触媒の組成）

触媒における各元素のモル比率は、触媒をアンモニア水に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた。分析装置としては、ICP Optima 8300（Perkin Elmer社製）を用い、出力：1300W、プラズマガス流量：10L/min、補助ガス流量：0.2L/min、ネブライザーガス流量：0.55L/min、検出器：分割アレイ型CCDとした。

また、アンモニウム根のモル比率は、触媒をケルダール法で分析することによって求めた。

[0081] （触媒のCOD）

触媒のCODは、下記手順（1）～（9）で測定した。

（1）：三角フラスコに0.2±0.05gの触媒を入れ、精秤する。このときの精秤値をm（g）とする。

（2）：（1）の三角フラスコに純水100mLを入れる。

（3）：（2）の三角フラスコに、濃硫酸と純水を濃硫酸：純水＝1：2（

体積比率)で混合した硫酸水溶液を10 mL、5 mmol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を10 mL 入れる。

(4) : (3) の三角フラスコを、沸騰水に30分間浸漬する。

(5) : (4) で得られた三角フラスコ中の液を、目開き0.45 μmのフィルターを用いてろ過を行う。

(6) : (5) で得られたろ液を、沸騰水に5分間浸漬する。

(7) : (6) で得られた浸漬後のろ液を三角フラスコに入れ、さらに12.5 mmol/L シュウ酸ナトリウム水溶液を10 mL 入れる。

(8) : (7) で得られた液に対し、5 mmol/L 過マンガン酸カリウム水溶液を用い、薄い紅色を呈するまで滴定を行う。このときの5 mmol/L 過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量を a (mL) とする。

(9) : 触媒の精秤値 m と、5 mmol/L 過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量 a から、前記式 (3) により触媒の COD を算出する。

[0082] (触媒の比表面積)

触媒の比表面積 S は、窒素吸着法 (BET 1 点法、平衡相対圧 = 0.30) を用い、触媒 1.0 g について、窒素 30 容量% 及びヘリウム 70 容量% の混合ガスを測定ガスとして測定した。測定には、全自動比表面積計 Mac sorb HM model-1200 (製品名、MOUNTECH 社製) を用いた。

[0083] (反応評価)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2 における触媒の反応評価は、イソブチレンの酸化によるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造を例として行った。反応評価における原料ガス及び生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。使用した装置及びカラムを以下に示す。

装置 : 島津製作所製 GC-2014

カラム (メタクロレイン) : QUADREX 社製 007-CW-60W-3.0F (長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 3.0 μm)

カラム (メタクリル酸) : J & W 社製 DB-FFAP (長さ 30 m、内径

0.32 mm、膜厚 1.0 μm)

ガスクロマトグラフィーの結果から、メタクロレイン及びメタクリル酸の合計収率を下記式にて求めた。

$$\text{メタクロレイン及びメタクリル酸の合計収率 (\%)} = (P1 + P2) / F1 \times 100$$

上記式中、F1は単位時間に供給したイソブチレンのモル数、P1は単位時間に生成したメタクロレインのモル数、P2は単位時間に生成したメタクリル酸のモル数である。

[0084] また実施例4～6及び比較例3～6における触媒の反応評価は、メタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造を例として行った。反応評価における原料ガス及び生成物の分析は、上記と同様のガスクロマトグラフィーを用いて行った。ガスクロマトグラフィーの結果から、メタクリル酸の収率を下記式にて求めた。

$$\text{メタクリル酸の収率 (\%)} = P2 / F2 \times 100$$

上記式中、F2は単位時間に供給したメタクロレインのモル数、P2は単位時間に生成したメタクリル酸のモル数である。

[0085] <実施例1>

60℃の純水2,000質量部を溶媒として、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物500質量部、パラタングステン酸アンモニウム12.3質量部、硝酸セシウム27.6質量部、酸化ビスマス(III)38.5質量部、及び三酸化アンチモン20.6質量部を混合することによりA1液を得た。またA1液とは別に、純水1,000質量部に、硝酸鉄(III)九水和物200.2質量部、及び硝酸コバルト(II)六水和物515.1質量部を混合することによりA2液を得た。次いで、A1液とA2液を混合し、A液を得た。

[0086] 得られたA液を95℃まで加熱し、液温を95℃に保ちつつ1時間攪拌してB液を得た。

得られたB液を103℃まで加熱し、液温を103℃に保ちつつ7時間攪

拌してC液を得た。

得られたC液を噴霧乾燥機にて乾燥し、乾燥物を得た。該乾燥物は、乾燥機内壁面への付着が無く良好な乾燥状態であった。また、該乾燥物の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}(\text{NH}_4)_{10.5}$ であった。

得られた乾燥物を空気雰囲気下300℃で1時間1次焼成した。次いで、焼成後の乾燥物を加圧成形した後破碎し、破碎粒子を得た。次いで、該破碎粒子を空気雰囲気下500℃で6時間2次焼成して、触媒を得た。

得られた触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表1に示す。

[0087] 次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、下記条件でイソブチレンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

原料ガス組成：イソブチレン5容積%、酸素12容積%、水蒸気10容積%、及び窒素73容積%

反応温度：340℃

原料ガスと触媒の接触時間：3秒

[0088] <実施例2>

実施例1と同様の方法により、乾燥物を得た。該乾燥物は、乾燥機内壁面への付着が無く良好な乾燥状態であった。また、該乾燥物の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}(\text{NH}_4)_{10.5}$ であった。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により1次焼成した。次いで、焼成後の乾燥物を押出成形し、外径5mm、内径2mm、長さ5.5mmのリング状の成形物を得た。次いで、該成形物を空気雰囲気下500℃で6時間2次焼成して、触媒を得た。

得られた触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表1に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例1と同

様の方法によりイソブチレンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0089] <実施例3>

実施例1と同様の方法により、B液を得た。

得られたB液を103℃まで加熱し、液温を103℃に保ちつつ3時間攪拌してC液を得た。

得られたC液を噴霧乾燥機にて乾燥し、乾燥物を得た。該乾燥物は、乾燥機内壁面への付着が無く良好な乾燥状態であった。また、該乾燥物の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}(\text{NH}_4)_{10.5}$ であった。

[0090] 得られた乾燥物を、実施例2と同様の方法により1次焼成、成形及び2次焼成し、触媒を得た。

得られた触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表1に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例1と同様の方法によりイソブチレンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0091] <比較例1>

実施例1と同様の方法により、B液を得た。

得られたB液を噴霧乾燥機にて乾燥し、乾燥物を得た。すなわち工程(i i)を実施せず、B液を乾燥することで乾燥物を得た。該乾燥物は、噴霧乾燥機内壁面への付着が無く良好な乾燥状態であった。また、該乾燥物の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}(\text{NH}_4)_{10.5}$ であった。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により1次焼成、成形及び2次焼成し、触媒を得た。

得られた触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表1に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例1と同様の方法によりイソブチレンの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

<比較例 2>

実施例 1 と同様の方法により、A 液を得た。

得られた A 液を 95℃まで加熱し、液温を 95℃に保ちつつ 2 時間攪拌して B' 液を得た。すなわち、工程 (i i) において 90 分よりも長い時間攪拌し、B' 液を得た。

得られた B' 液を 100℃まで加熱し、液温を 100℃に保ちつつ 1 時間攪拌して C 液を得た。

得られた C 液を蒸発乾固して、乾燥物を得た。該乾燥物の酸素以外の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}(\text{NH}_4)_{10.5}$ であった。

得られた乾燥物を、1 次焼成、成形及び 2 次焼成し、触媒を得た。

得られた触媒について COD 及び比表面積 S を測定した。算出された COD 及び COD/S の値を表 1 に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例 1 と同様の方法によりイソブチレンの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0092] [表1]

	工程(ii)		工程(iii)		COD [ppm]	COD/S [μg/m ²]	メタクロレイン及びメタクリル酸 の合計収率 [%]
	温度 [℃]	時間 [hr]	温度 [℃]	時間 [hr]			
実施例1	95	1	103	7	1000	91	86.1
実施例2	95	1	103	7	590	54	85.5
実施例3	95	1	103	3	1100	100	85.6
比較例1	95	1	—	—	300	43	73.8
比較例2	95	2	100	1	300	27	80.1

[0093] <実施例 4>

25℃の純水 2,000 質量部を溶媒として、三酸化モリブデン 500 質量部、メタバナジン酸アンモニウム 17 質量部、85 質量%リン酸水溶液 47 質量部を純水 30 質量部で希釈した溶液、及び硝酸銅 (I I) 三水和物 10.5 質量部を純水 22.5 質量部に溶解した溶液を添加した。得られたスラリーを攪拌しながら 95℃まで加熱し、液温を 95℃に保ちつつ 2 時間攪拌して A3 液を得た。次いで、該 A3 液を 95℃に保って攪拌しながら、炭酸水素セシウム 56 質量部を純水 100 質量部に溶解した溶液と、炭酸アン

モニウム 46 質量部を純水 132 質量部に溶解した溶液を混合し、A 液を得た。

得られた A 液を 95℃ に保ちつつ、20 分攪拌して B 液を得た。

得られた B 液を 98℃ まで加熱し、液温を 98℃ に保ちつつ 15 分攪拌して C 液を得た。

得られた C 液を噴霧乾燥機にて乾燥し、乾燥物を得た。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_1(NH_4)_{3.3}$ であった。

[0094] 得られた乾燥物を押出成形することで直径 5.5 mm、高さ 5.5 mm の円柱状に成形し、空気雰囲気下 380℃ で 10 時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸塩を含有していた。また該触媒について COD 及び比表面積 S を測定した。算出された COD 及び COD/S の値を表 2 に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、下記条件でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 2 に示す。

原料ガス組成：メタクロレイン 5 容量%、酸素 10 容量%、水蒸気 30 容量%、及び窒素 55 容量%

反応温度：300℃

原料ガスと触媒との接触時間：2 秒

[0095] <実施例 5>

25℃ の純水 1,000 質量部を溶媒として、三酸化モリブデン 500 質量部、メタバナジン酸アンモニウム 20.5 質量部、85 質量%リン酸水溶液 36.5 質量部、硝酸銅 (I) 三水和物 7 質量部を純水 61 質量部に溶解した溶液、及び硝酸鉄 (I) 九水和物 6 質量部を純水 25 質量部に溶解した溶液を添加した。得られたスラリーを攪拌しながら 95℃ まで加熱し、液温を 95℃ に保ちつつ 2 時間攪拌して A3 液を得た。次いで、該 A3 液を 95℃ から 50℃ に降温し、液温を 50℃ に保って攪拌しながら、硝酸セシウム 73 質量部を純水 125 質量部に溶解した溶液と、25 質量%アンモニア水 199 質量部を混合し、A 液を得た。

得られたA液を70℃まで加熱し、液温を70℃に保ちつつ20分攪拌してB液を得た。

得られたB液を101℃まで加熱し、液温を101℃に保ちつつ2時間攪拌してC液を得た。

得られたC液をドラムドライヤーにて乾燥し、乾燥物を得た。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}(NH_4)_{10.7}$ であった。

[0096] 得られた乾燥物を打錠成形することで直径5.5mm、高さ5.5mmの円柱状に成形し、空気雰囲気下380℃で10時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸塩を含有していた。また該触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表2に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例4と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表2に示す。

[0097] <実施例6>

実施例5と同様の方法により、乾燥物を得た。該乾燥物は、乾燥機内壁面への付着が無く良好な乾燥状態であった。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}(NH_4)_{10.7}$ であった。

[0098] 得られた乾燥物を打錠成形することで直径5.5mm、高さ5.5mmの円柱状に成形し、空気雰囲気下380℃で10時間1次焼成し、次いでメタクロレインガス雰囲気下、305℃で2時間2次焼成して触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸塩を含有していた。また該触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表2に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例4と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表2に示す。

[0099] <比較例3>

実施例4と同様の方法により、B液を得た。

得られたB液を噴霧乾燥機にて乾燥し、乾燥物を得た。すなわち工程（i i）を実施せず、B液を乾燥することで乾燥物を得た。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_1(NH_4)_{3.3}$ であった。

[0100] 得られた乾燥物を押出成形することで直径5.5 mm、高さ5.5 mmの円柱状に成形し、空気雰囲気下380℃で10時間1次焼成し、次いでメタクロレインガス雰囲気下、301℃で16時間2次焼成して触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸塩を含有していた。また該触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表2に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例4と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表2に示す。

[0101] <比較例4>

試薬のリンモリブデン酸（日本無機化学工業株式会社製）を乾燥物として用いた。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_1Mo_{1.2}$ であった。

該乾燥物について加圧成形を行い、得られた成形物を破砕したものを空気雰囲気下300℃で5時間焼成し、触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸を含有していた。また該触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値を表2に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例4と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表2に示す。

[0102] <比較例5>

試薬のリンバナドモリブデン酸（日本無機化学工業株式会社製）を乾燥物として用いた。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.1}Mo_{1.2}V_{1.1}$ であった。

該乾燥物について比較例3と同様の方法により成形及び焼成し、触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸を含有していた。また該触媒についてCOD及び比表面積Sを測定した。算出されたCOD及びCOD/Sの値

を表 2 に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例 4 と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 2 に示す。

[0103] <比較例 6>

25℃の純水 800 質量部を溶媒として、三酸化モリブデン 16.9 質量部、五酸化バナジウム 1.0 質量部、85 質量％リン酸水溶液 1.2 質量部を添加した。得られたスラリーを攪拌しながら 85℃まで加熱し、液温を 85℃に保ちつつ 3 時間攪拌して A 液を得た。

得られた A 液を 90℃まで加熱し、液温を 90℃に保ちつつ 1 時間攪拌して B 液を得た。

得られた B 液を蒸発乾固して、乾燥物を得た。すなわち工程 (iii) を実施せず、B 液を乾燥することで乾燥物を得た。該乾燥物の酸素を除く組成は $P_{1.1}Mo_{1.2}V_{1.1}$ であった。

[0104] 得られた乾燥物を、比較例 4 と同様の方法により成形及び焼成し、触媒を得た。

得られた触媒はケギン型ヘテロポリ酸を含有していた。また該触媒について COD 及び比表面積 S を測定した。算出された COD 及び COD/S の値を表 2 に示す。

次いで、得られた触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、実施例 4 と同様の方法によりメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 2 に示す。

[0105] [表 2]

表 2

	工程(ii)		工程(iii)		COD [ppm]	COD/S [μg/m ²]	メタクリル酸の 収率 [%]
	温度 [℃]	時間 [min]	温度 [℃]	時間 [min]			
実施例 4	70	20	98	15	7309	2436	45.9
実施例 5	70	20	101	120	2700	540	35.9
実施例 6	70	20	101	120	6000	1200	38.3
比較例 3	70	20	—	—	11000	3667	26.9
比較例 4	試薬リンモリブデン酸を使用				73	24	18.8
比較例 5	試薬リンバナドモリブデン酸を使用				45	6	11.4
比較例 6	90	60	—	—	170	24	18.0

[0106] 表 1 に示されるように、COD が規定範囲内である実施例 1～3 は、メタクロレイン及びメタクリル酸の合計収率が良好であった。

なお、本実施例で得られたメタクロレインを酸化することでメタクリル酸が得られ、メタクリル酸をエステル化することでメタクリル酸エステルを得ることができる。

[0107] また表2に示されるように、CODが規定範囲内である実施例4～6は、メタクリル酸の収率が良好であった。

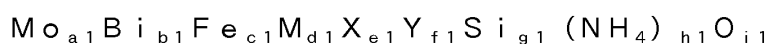
なお、本実施例で得られたメタクリル酸をエステル化することでメタクリル酸エステルを得ることができる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明によれば、 α 、 β -不飽和アルデヒドや α 、 β -不飽和カルボン酸等の目的生成物を高収率で製造できる触媒を提供することができ、工業的に有用である。

請求の範囲

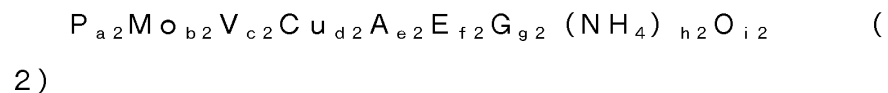
- [請求項1] 少なくともモリブデンを含有する触媒であって、前記触媒のCOD（化学的酸素要求量）が300ppmを超え、11000ppm未満である触媒。
- [請求項2] 前記COD（ppm）の値を、前記触媒の比表面積S（m²/g）の値で割った値（COD/S）が、43μg/m²を超え、3600μg/m²以下である、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] アルケン、アルコール又はエーテルから、α、β-不飽和アルデヒド及び／又はα、β-不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項4] 下記式（1）で表される組成を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。



（1）

（前記式（1）中、Mo、Bi、Fe、Si、NH₄及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素、アンモニウム根及び酸素を示す。Mはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Xは亜鉛、クロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、タングステン、アンチモン、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Yはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1及びi1は、各成分のモル比率を示し、a1=12のとき、b1=0、01～3、c1=0～8、d1=0～12、e1=0～8、f1=0、001～2、g1=0～20、h1=0～30であり、i1は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。）

- [請求項5] 前記CODが300ppmを超え、2000ppm以下である、請求項3又は4に記載の触媒。
- [請求項6] 前記CODが400～1500ppmである、請求項3～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項7] 前記COD/Sが45～500μg/m²以下である、請求項3～6のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項8] α、β-不飽和アルデヒドからα、β-不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項9] 下記式(2)で表される組成を有する、請求項1、2及び8のいずれか一項に記載の触媒。



(前記式(2)中、P、Mo、V、Cu、NH₄及びOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステン及びホウ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Eは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、バリウム、チタン、スズ、鉛、ニオブ、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を示す。Gはリチウム、ナトリウム、ルビジウム、カリウム、セシウム及びタリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂、h₂及びi₂は各成分のモル比率を示し、b₂=1₂のとき、a₂=0.5～3、c₂=0.01～3、d₂=0.01～2、e₂=0～3、f₂=0～3、g₂=0～5、h₂=0～30、i₂は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。)

- [請求項10] 前記CODが2500ppm以上、11000ppm未満である、請求項8又は9に記載の触媒。
- [請求項11] 前記CODが2600～10000ppmである、請求項8～10のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項12] 前記COD/Sが100～3000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である、請求項8～11のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項13] 少なくともモリブデンを含有する触媒の製造方法であって、下記の工程(i)～(v)を含む、触媒の製造方法。
- (i) 少なくともモリブデン原料を溶媒と混合し、スラリー(A液)を得る工程と、
- (ii) 前記A液を、前記溶媒の沸点より1～30℃低い温度で20～90分攪拌して、スラリー(B液)を得る工程と、
- (iii) 前記B液を、前記工程(ii)の温度より2℃以上高い温度で10分～10時間攪拌して、スラリー(C液)を得る工程と、
- (iv) 前記C液を乾燥して乾燥物を得る工程と、
- (v) 前記乾燥物を焼成して触媒を得る工程。
- [請求項14] 前記工程(i)において、前記溶媒全体の50質量%以上が水である、請求項13に記載の触媒の製造方法。
- [請求項15] 前記工程(iii)における温度が、前記溶媒の沸点より1～20℃高い温度である、請求項13又は14に記載の触媒の製造方法。
- [請求項16] 前記工程(iii)において、前記B液を90分～10時間攪拌して前記C液を得る、請求項13～15のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項17] 前記工程(v)において、前記乾燥物を酸素含有ガス流通下で焼成する、請求項13～16のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項18] アルケン、アルコール又はエーテルから、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び／又は α 、 β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒を製造する、請求項13～17のいずれか一項に記載の触媒の製造

方法。

- [請求項19] α , β -不飽和アルデヒドから α , β -不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒を製造する、請求項13～17のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項20] 請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒を用いて、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α , β -不飽和アルデヒド及び／又は α , β -不飽和カルボン酸を製造する、 α , β -不飽和アルデヒド及び／又は α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。
- [請求項21] 請求項13～18のいずれか一項に記載の製造方法により製造された触媒を用いて、アルケン、アルコール又はエーテルから、 α , β -不飽和アルデヒド及び／又は α , β -不飽和カルボン酸を製造する、 α , β -不飽和アルデヒド及び／又は α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。
- [請求項22] 請求項1、2及び8～12のいずれか一項に記載の触媒を用いて、 α , β -不飽和アルデヒドから α , β -不飽和カルボン酸を製造する、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。
- [請求項23] 請求項13～17及び19のいずれか一項に記載の製造方法により製造された触媒を用いて、 α , β -不飽和アルデヒドから、 α , β -不飽和カルボン酸を製造する、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。
- [請求項24] 請求項20又は21に記載の製造方法で製造した α , β -不飽和アルデヒドから α , β -不飽和カルボン酸を製造する、 α , β -不飽和カルボン酸の製造方法。
- [請求項25] 請求項20～24のいずれか一項に記載の製造方法で製造した α , β -不飽和カルボン酸から、 α , β -不飽和カルボン酸エステルを製造する、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。