

明 細 書

発明の名称：

多穴型押出ダイス、金属化合物押出成形体の製造方法、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法、ならびに不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多穴型押出ダイス、金属化合物押出成形体の製造方法、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法、ならびに不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 原料を気相接触酸化して、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒の製造方法については、数多くの提案がなされている。例えば、触媒成分を混練りする際にアルコール等の有機化合物を添加する方法（特許文献1および2）、触媒を押出成形した後、凍結する方法（特許文献3）、触媒の押出成形を二段で行う方法（特許文献4）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平5－309273号公報
特許文献2：特開平6－15178号公報
特許文献3：特開平5－309274号公報
特許文献4：特開2003－093882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、前記方法で得られる触媒は、触媒活性、目的生成物選択性

などの触媒性能の点で工業用触媒として不十分である。更に、触媒製造における歩留まりという点においても不十分である。したがって、工業的見地から、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法および該方法に用いられる押出ダイスにおける更なる改良が望まれている。

- [0005] 本発明は、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる多穴型押出ダイス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] 本発明は以下の〔１〕から〔１５〕である。
- [0007] 〔１〕ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、
- ３００ＭＰａ以上の耐力を有する材料を含み、径が a （mm）の貫通穴を複数有し、厚さが b （mm）であるブレーカープレートと、
- を備える多穴型押出ダイスであって、
- b/a が０．５以上、３．０未満であり、
- 前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する、多穴型押出ダイス。
- [0008] 〔２〕〔１〕に記載の多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む金属化合物押出成形体の製造方法。
- [0009] 〔３〕前記金属化合物が金属化合物触媒である〔２〕に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。
- [0010] 〔４〕前記金属化合物触媒がモリブデンを含む〔３〕に記載の金属化合物押出成形体の製造方法。
- [0011] 〔５〕前記多穴型押出ダイスが、前記混練物を還元しない材料を含む〔２〕から〔４〕のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。
- [0012] 〔６〕前記ブレーカープレートが、マルテンサイト系、二相系および析出

硬化系からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む〔2〕から〔5〕のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0013] 〔7〕前記多穴型押出ダイスの前記ブレーカープレート以外の部材が、オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、二相系、析出硬化系および超合金からなる群から選択される少なくとも一種のステンレス鋼材を含む〔2〕から〔6〕のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0014] 〔8〕前記多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する際の前記混練物の押出圧力が、0.1～30MPaである〔2〕から〔7〕のいずれかに記載の金属化合物押出成形体の製造方法。

[0015] 〔9〕〔1〕に記載の多穴型押出ダイスを用いてアクロレインおよびアクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体が、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0016] 〔10〕〔1〕に記載の多穴型押出ダイスを用いてメタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体が、イソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0017] 〔11〕〔1〕に記載の多穴型押出ダイスを用いて不飽和カルボン酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、

前記不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が、不飽和アルデヒドを分子

状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられ、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0018] [12] 前記不飽和アルデヒドが（メタ）アクロレインであり、前記不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸である[11]に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0019] [13] [9]に記載の方法により、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してプロピレンを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含むアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

[0020] [14] [10]に記載の方法により、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してイソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含むメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

[0021] [15] [11]または[12]に記載の方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、

前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用して不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、

を含む不飽和カルボン酸の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明に係る多穴型押出ダイスによれば、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係る多穴型押出ダイスの一例を示す断面図である。

[図2]比較例 1 にて用いられた多穴型押出ダイスを示す断面図である。

[図3]比較例 2 および 6 にて用いられた多穴型押出ダイスを示す断面図である。

。

[図4]本発明に係るブレーカープレートの貫通穴の配置の一例を示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0024] [多穴型押出ダイス]

本発明に係る多穴型押出ダイスは、ダイス穴と、該ダイス穴に成形される材料を均一に流入させるための整流部とを有するダイス本体と、 300MPa 以上の耐力を有する材料を含み、径が $a\text{ (mm)}$ の貫通穴を複数有し、厚さが $b\text{ (mm)}$ であるブレーカープレートと、を備える。ここで、 b/a は 0.5 以上、 3.0 未満である。また、前記多穴型押出ダイスは、前記ブレーカープレートの中央部が、前記ダイス本体の前記整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する。該多穴型押出ダイスを用いて後述する方法により不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することで、装置の変形や破損等を生じさせずに、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を高い歩留まりで製造することができる。すなわち、該多穴型押出ダイスは、不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体製造用の多穴型押出ダイスであることが好ましい。

[0025] 本発明に係る多穴型押出ダイスの一例を図 1 に示す。図 1 に示される多穴型押出ダイスは、ダイス穴 6 と、ダイス穴 6 に成形される材料を均一に流入させるための整流部 3 とを有するダイス本体 1 と、ブレーカープレート 4 とから構成されている。ダイス本体 1 の整流部 3 のブレーカープレート 4 に対向する先端部は平面であり、該先端部の平面部によってブレーカープレート 4 はその中央部が支えられている。シリンダー 2 内に配置された押出成形される材料は、ピストンヘッド 5 によって押し出され、ブレーカープレート 4 の貫通穴 7 を通じてダイス本体 1 のダイス穴 6 から押し出され、成形される。

。

[0026] ダイス本体のダイス穴の配置は、同心円状（一重・多重）、格子状、千鳥状等から自由に選択できるが、ダイス穴における差圧の均一化の面から、同心円状（一重）が好ましい。ダイス本体のダイス穴の数は特に限定されないが、2～50が好ましく、5～30がより好ましく、10～25がさらに好ましい。ダイス穴の数が2以上であることにより、成形品の生産性を高めることができる。また、ダイス穴の数が50以下であることにより、取り回しのよいダイスサイズを維持しつつ、各ダイス穴での差圧の均一化を図ることができる。ダイス穴の径は、2～10 mmであることが好ましく、3～7 mmであることがより好ましい。ダイス穴の径を2 mm以上とすることにより、反応時の差圧を小さくすることができる。また、ダイス穴の径を10 mm以下とすることにより、触媒内部の細孔における拡散や、伝熱性能の低下による触媒性能の低下を抑制することができる。なお、本発明において、「径」とは差し渡しの最大長さを意味し、例えば穴が円形であれば直径、穴が長方形であれば対角線の長さを示す。

[0027] 本発明に係る多穴型押出ダイスには、ブレーカープレートが設置される。ブレーカープレートとは押出成形に用いられる多孔板である。本発明に係るブレーカープレートは複数の貫通穴を有している。単一の穴を有するオリフィスプレートでは、各ダイス穴での差圧の均一化を図ることができない。ブレーカープレートにおける貫通穴の配置は、放射状、同心円状、格子状、千鳥状等から自由に選択できるが、開口率を高くできる点から、図4に示されるような放射状であることが好ましい。

[0028] ブレーカープレートの貫通穴の径を a （mm）、ブレーカープレートの厚さを b （mm）としたとき、 b/a は0.5以上、3.0未満であり、0.7以上、2.7以下が好ましく、1.0以上、2.5以下がより好ましく、1.3以上、2.0以下がさらに好ましい。 b/a が0.5未満である場合、ブレーカープレートが押出し圧に耐えられず変形する。また、異物がブレーカープレートを通過し、ダイス穴の閉塞が生じる。さらに、各ダイス穴で

の差圧が不均一となり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が大きくなるだけでなく、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも大きくなり、触媒性能が低下する。また、 b/a が3.0以上である場合、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りが生じる。また、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することにより、触媒性能が低下する。

[0029] ブレーカープレートの貫通穴の径 a は、2～10 mmであることが好ましく、3～8 mmであることがより好ましく、4～6 mmであることがさらに好ましく、ダイス穴の径と同じ径であることが特に好ましい。貫通穴の径 a が2 mm以上であることにより、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りを抑制できる。更に、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。また、貫通穴の径 a が10 mm以下であることにより、各ダイス穴での差圧が均一となり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が小さくなるだけでなく、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも小さくなり、触媒性能が向上する。なお、貫通穴の径 a をダイス穴の径よりも小さくすることで、異物がブレーカープレートを通過し、ダイス穴を閉塞させることを防止できる。また、貫通穴の径 a は単一でもよく、2種以上の径を組み合わせ使用してもよい。2種以上の径を組み合わせ使用する場合、貫通穴の径 a はその平均値を示す。

[0030] ブレーカープレートの厚さ b は、3～20 mmが好ましく、4～15 mmがより好ましく、5～10 mmがさらに好ましく、6～9 mmが特に好ましい。ブレーカープレートの厚さ b が3 mm以上であることにより、ブレーカープレートの変形を抑制できる。また、ブレーカープレートの厚さ b が20 mm以下であることにより、ブレーカープレートにおいて強いせん断が生じ、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。

[0031] ブレーカープレートの開口率（押出機シリンダー径より算出される押出機シリンダーの断面積に対する貫通穴の開口部分の総面積の比率）は10～50%が好ましく、20～45%がより好ましく、30～40%がさらに好ましい。該開口率が10%以上であることにより、大きな差圧によるブレーカープレートの変形やブレーカープレートの目詰りを抑制できる。更に、成形する材料に強いせん断が生じることで、触媒押出成形体を構成する粒子が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。また、該開口率が50%以下であることにより、ブレーカープレートの強度が保たれ、変形や破断を抑制できる。

[0032] ブレーカープレートは、300MPa以上の耐力を有する材料を含む。ここで、耐力とは、材料が塑性変形を起こさない限界の応力値を示す。耐力はJIS Z 2241：2011に記載の方法により測定される。該材料の耐力は500MPa以上であることが好ましく、700MPa以上であることがより好ましく、1000MPa以上であることがさらに好ましい。該材料の耐力の範囲の上限は特に限定されないが、例えば2000MPa以下であることができる。該材料の耐力が300MPa以上であることにより、ブレーカープレートの塑性変形や破断が防止されるだけでなく、塑性変形や破断によりダイス内の流動状態が均一でなくなり、各ダイス穴での押出成形物の長さ斑が大きくなる現象を抑制できる。これにより、触媒押出成形体内部の細孔分布のばらつきも小さくなり、触媒の性能が向上する。また、例えばメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒には還元されやすい金属化合物が含まれる。そのため、還元されやすい金属化合物を含む混練物を用いて押出成形体を製造する際は、ブレーカープレートは、金属化合物を含む後述する混練物を還元しない材料を含むことが、混練物の還元を防ぐ観点から好ましい。

[0033] 耐力が300MPa以上の材料としては、例えば、マルテンサイト系（SUS403、SUS410、SUS410J1、SUS416、SUS420J1、SUS420J2、SUS431、SUS440C）、二相系（S

US329J1、SUS329J3L、SUS329J4L、S32750、S32750)、析出硬化系(SUS630S、SUS630H900、SUS630H1025、SUS630H1075、SUS630H1150、SUS631S、SUS631TH1050、SUS631RH950)等のステンレス鋼材が挙げられる。これらのステンレス鋼材は、前述した混練物を還元しない材料にも該当する。これらのステンレス鋼材は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、押出成形体の還元を抑制することを目的として、ブレーカープレートの表面に無電解メッキ処理や電解メッキ処理を行ってもよい。また、これに加えて更に耐力向上を目的として、熱処理を施したハイス鋼、ダイス鋼をブレーカープレートの表面に用いてもよい。しかしながら、ブレーカープレート表面の材料の摩耗等を考慮すると、前記ステンレス鋼材を用いることが好ましい。

[0034] ブレーカープレートの、耐力が300MPa以上の材料の含有率は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、100質量%以上、すなわちブレーカープレートが、耐力が300MPa以上の材料からなることが特に好ましい。

[0035] 本発明に係る多穴型押出ダイスでは、ブレーカープレートの中央部が、ダイス本体の整流部に設けられた平面部で支えられた構造を有する。具体的には、ブレーカープレートの中央部が、先端部が平面で構成される整流部の、該先端部の平面部の面によって支えられている。本発明では、ダイス本体の整流部のブレーカープレートと対向する先端部を平面とすることで、ブレーカープレートを該平面部の面により安定に支え、その変形を抑制することができる。特に、本発明に係るダイス本体の整流部は円錐台型であることが好ましい。また、ブレーカープレートの、整流部の平面部と接する部分には、貫通穴を設けないことが好ましい。こうすることによって、ブレーカープレートの強度が増し、ブレーカープレートの変形をより抑制することができる。

[0036] ブレーカープレートの、整流部の平面部と接する部分の面積は、ブレーカ

ープレート（平面部面積（押出機シリンダー径より算出される押出機シリンダーの断面積）の0.5～10%であることが好ましく、1～5%であることがより好ましく、2～4%であることがさらに好ましい。前記面積の割合が0.5%以上であることにより、整流部との接触部における応力が小さくなり、ブレーカープレートの変形を抑制できる。また、前記面積の割合が10%以下であることにより、ブレーカープレートの有効面積が大きくなり、処理効率が向上する。

[0037] ダイス本体の整流部とブレーカープレートとは接しているのみで一体化されていなくても良く、整流部の平面部と、ブレーカープレートとをボルトにより留めて一体化させても良い。整流部が円錐台型である場合、該円錐台を円錐と仮定した場合の円錐の角度は、30～150度であることが好ましく、70～130度であることがより好ましく、100～120度であることがさらに好ましい。円錐の角度が前記範囲内であることにより、整流の効果が向上し、ダイス穴ごとの押出成形物の長さ斑が小さくなる。

[0038] 本発明に係る多穴型押出ダイスは、後述するように、金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む金属化合物押出成形体の製造方法において、金属化合物の混練物を押出成形する際に用いられる。ここで、該多穴型押出ダイスが、該混練物を還元しない材料を含むことが、触媒性能の向上、並びに多穴型押出ダイスの酸化腐食及び割れの防止の観点から好ましい。なお、前記混練物とは、例えば後述する不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法では、触媒成分を含む粒子を含む混練物及び1次成形体を示す。

[0039] ブレーカープレートに用いられる前記混練物を還元しない材料としては、前述したステンレス鋼材等が挙げられる。また、ブレーカープレート以外の多穴型押出ダイスの部材に用いられる、前記混練物を還元しない材料としては、例えば、オーステナイト系（SUS201、SUS202、SUS301、SUS302、SUS303、SUS303Se、SUS304、SUS304N1、SUS304N2、SUS304LN、SUS305、SU

S309S、SUS310S、SUS316、SUS316H、SUS316L、SUS316N、SUS316LN、SUS316J1、SUS316J1L、SUS317、SUS317L、SUS317J1、SUS321、SUS321H、SUS347、SUS347H、SUSXM7、SUSXM15J1、QS2025MT、QS2025MC、QSX5)、マルテンサイト系(SUS403、SUS410、SUS410J1、SUS416、SUS420J1、SUS420J2、SUS431、SUS440C)、フェライト系(SUS405、SUS410L、SUS430、SUS430F、SUS434、QS192、QS261、SIC9、SIC10、SIC12)、二相系(SUS329J1、SUS329J3L、SUS329J4L、S32750)、析出硬化系(SUS630S、SUS630H900、SUS630H1025、SUS630H1075、SUS630H1150、SUS631S、SUS631TH1050、SUS631RH950)、超合金(NCF600、NCF601、NCF800、NCF800H、NCF825、QA400、Ni200、Ni201)等のステンレス鋼材が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、部材表面による前記混練物の還元抑制を目的として、無電解メッキ処理や電解メッキ処理を施したSS材、ハイス鋼、ダイス鋼等を部材表面に用いても良いが、部材表面の摩耗等を考慮すると、前記ステンレス鋼材を用いることが好ましい。

[0040] 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて押出成形を行う場合、押出圧力は、ブレーカープレート的一次側において、0.1～30MPaGであることが好ましく、0.5～20MPaGであることがより好ましく、1.0～15MPaGであることがさらに好ましく、2.0～13MPaGであることが特に好ましい。該押出圧力が0.1MPaG以上であることにより、ダイス穴に十分な差圧が生じ、各ダイス穴における押出成形物の長さ斑が小さくなる。また、該押出圧力が30MPaG以下であることにより、ブレーカープレートやダイス穴にて強いせん断が生じ、触媒押出成形体を構成する粒子

が破壊され、触媒内部の細孔が減少することによる、触媒性能の低下を抑制することができる。

[0041] 多穴型押出ダイスから押し出された成形体は任意の長さで切断されるが、切断後の成形体の長さは2～10mmが好ましく、3～7mmがより好ましい。該長さが2mm以上であることにより、反応器への充填時の圧力損失を小さくすることができる。また、該長さが10mm以下であることにより、触媒内部の細孔における拡散や伝熱性能の低下に伴う、触媒性能の低下を抑制することができる。切断方法は、任意の手法から選択でき、例えば、ダイス面中央部を軸に回転する切断刃を用いる方法、ダイス面と並行に往復移動する切断刃を用いる方法等が挙げられる。

[0042] [金属化合物押出成形体の製造方法]

本発明に係る金属化合物押出成形体の製造方法は、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形し、金属化合物押出成形体を製造する工程を含む。金属化合物としては金属化合物触媒が挙げられ、例えばモリブデン、ビスマス、リン、バナジウム、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、カリウム、バリウム、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ、ガリウム、セリウム、ランタン、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含むことができる。本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて金属化合物の混練物を押出成形することで、該金属化合物が金属化合物触媒である場合、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。該金属化合物触媒はモリブデンを含むことが、高い触媒性能が得られる観点から好ましい。

[0043] [不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法]

本発明に係る多穴型押出ダイスは、不飽和アルデヒドおよび／または不飽

和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法に好ましく用いることができる。例えば、以下の(i)～(iii)に示される方法において、好ましく用いることができる。

(i) 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いてアクロレインおよびアクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体が、プロピレンを分子状酸素により気相接触酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

(ii) 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いてメタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体が、イソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に用いられ、少なくともモリブデンおよびビスマスを含む、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

(iii) 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて不飽和カルボン酸製造用触媒の混練物を押出成形する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、前記不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられ、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法。

[0044] 前記(i)～(iii)に示される方法によれば、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することができる。前記(iii)に示される方法では、前記不飽和アルデヒドが(メタ)アクロレインであり、前記不飽和カ

ルボン酸が（メタ）アクリル酸であることが、より安定して高品質かつ高い触媒性能を有する（メタ）アクロレインおよび／または（メタ）アクリル酸製造用触媒押出成形体を製造できる観点から好ましい。以下、一例として、前記（i i i）に示される不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法について具体的に説明するが、他の方法についても同様に実施することができる。

[0045] <不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法>

前記（i i i）に示される方法は、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化し、該不飽和アルデヒドに対応する不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、モリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを触媒成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体の製造方法であって、以下の工程（１）から工程（４）を含むことができる。（１）前記触媒成分を含む粒子を製造する工程、（２）前記粒子を含む組成物を混練りして混練物を得る工程、（３）前記混練物を押出成形して触媒押出成形体を得る工程、（４）前記触媒押出成形体を乾燥する工程。前記工程（３）において、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する。前記方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造することで、安定して高品質かつ高い触媒性能を有する不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を得ることができる。

[0046] （工程（１））

工程（１）では、触媒成分を含む粒子を製造する。不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体は、触媒成分として少なくともモリブデンを含み、かつ、リンおよび／またはバナジウムを含む。該触媒押出成形体は、モリブデン、リンおよび／またはバナジウム以外にも、触媒成分として、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、カリウム、バリウム、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ、ビスマス、ガリウム

、セリウム、ランタン、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含むことができる。該触媒押出成形体は、これらを一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0047] 触媒成分を含む粒子の製造方法は、特に限定されず、例えば、触媒成分を含有する水性スラリーを乾燥し、必要に応じて更に粉碎して粒子状にする方法が挙げられる。水性スラリーに含まれる触媒成分の原料としては、前記触媒成分としての元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。モリブデン原料としては、例えばパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。バナジウム原料としては、例えばメタバナジン酸アンモニウムが挙げられる。これらの触媒成分の原料は、各元素に対して1種類を用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。触媒成分を含有する水性スラリーを調製する方法としては、特に限定されず、成分の偏在を伴わない限り、沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

[0048] 触媒成分を含有する水性スラリーを乾燥して粒子状にする方法としては、特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラリードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固して塊状の乾燥物を粉碎する方法等が適用される。これらの中でも、乾燥と同時に粒子が得られること、得られる粒子の形状が整った球形であることから、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法が好ましい。スプレー乾燥機を用いて乾燥する場合、スプレー乾燥機の入口温度は100～500℃であることが好ましい。また、スプレー乾燥機の出口温度は100℃以上であることが好ましく、105～200℃であることがより好ましい。得られた乾燥粒子は、必要に応じて、200～500℃で熱処理（焼成）してもよい。熱処理条件は、特に限定されないが、酸素、空気または窒素流通下で熱処理を行うことができる。また、熱処理時間は目的とする触媒によって適宜設定される。

[0049] (工程(2))

工程（２）では、前記工程（１）で得られた前記粒子を含む組成物を混練りして、混練物を得る。有効な触媒の細孔形成の観点から、前記工程（１）で得られた前記粒子と、液体とを混合した組成物を混練りし、混練物を得ることが好ましい。該液体としては、水、アルコールが好ましい。該アルコールとしては、エタノール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。該液体は１種を用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよいが、少なくともアルコールを含むことが好ましい。該液体の使用量は、前記粒子の種類や大きさ、該液体の種類等により適宜選択される。

[0050] また、前記粒子と前記液体に加えて、更に有機バインダー等の成形助剤を加えることが、触媒の強度が向上する観点から好ましい。該成形助剤としては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの他に、前記組成物に、ケイソウ土などの無機化合物、グラファイト、ガラス繊維、セラミックファイバーなどの無機ファイバー、炭素繊維等を添加してもよい。

[0051] 前記組成物を混練りする装置としては、特に限定されず、双腕型の攪拌羽根を備えるバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフクリーニング型等の連続式の混練り機等を使用できる。しかしながら、混練物の状態を確認しながら混練りを行うことができる点で、バッチ式の混練り機が好ましい。

[0052] （工程（３））

工程（３）では、前記工程（２）で得られた前記混練物を押出成形して触媒押出成形体を得る。工程（３）では、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いて前記混練物を押出成形する工程を少なくとも含めば、前記混練物を押出

成形する方法は特に限定されない。例えば、前記混練物をスクリー押出機やピストン押出機によって、直接最終形状に成形してもよい。また、前記混練物を1次成形して1次成形品を得た後に、ピストン成形機で該1次成形品を最終形状に成形する2次成形を行ってもよい。これらの中でも、1次成形を行った後に2次成形を行う方法が好ましい。2段階で成形を行うことにより、押出時における最終形状品の曲がり等の発生が少なくなり、製品の歩留まりが向上する。また、均一な力で成形を行うことができ、余分な空気が混入することも少ないため、均一な触媒押出成形体が得られ、触媒押出成形体を反応管に充填する際の粉化率が低下し、不飽和カルボン酸選択率が向上する。また、前記混練物をスクリー押出機等で直接最終形状に押出成形する方法と比べて、よりスムーズに押出成形ができるため、成形中に触媒粒子に余分な負荷を与えず、触媒粒子を破壊しないソフトな成形ができ、得られる触媒中に好ましい細孔が発現することから、触媒活性、不飽和カルボン酸の選択性に優れる触媒が得られる。

[0053] 1次成形を行った後に2次成形を行う方法について、以下に説明する。単独または複数のスクリー押出機を用い、工程(2)と工程(3)の一次成形工程を連続的に行うこともできるが、混練りの状態を確認しながら混練りができ、生産性が高い観点から、バッチ式の混練機で混練りを行い、スクリー押出機やピストン型押出機で1次成形を行うことが好ましい。前記混練物を1次成形する際の形状は、特に限定されないが、2次成形にてピストン成形機を用いる場合、1次成形品の形状が、2次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の0.5倍以上1倍未満の径を有する円柱状であることが好ましく、ピストン成形機のシリンダー径の0.8倍以上1倍未満の径を有する円柱状であることがより好ましい。前記径が2次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の0.5倍以上であることにより、2次成形時に余分な空気が入りにくく、1次成形の回数を低減でき、触媒粒子への負荷が小さくなる。また、前記径が2次成形を行うピストン成形機のシリンダー径の1倍未満であることにより、ピストン成形機に1次成形品を容易に充填することが

できる。

[0054] 1次成形品の比重は、大きいほど触媒の強度が高くなり、小さいほど触媒の不飽和カルボン酸選択性が向上する。したがって、触媒の強度および不飽和カルボン酸選択性を考慮すると、1次成形品の比重は、1.5～3.5 kg/Lが好ましく、2.0～2.9 kg/Lがより好ましく、2.2～2.7 kg/Lがさらに好ましい。なお、比重とは、水分を含む1次成形品の質量を1次成形品の体積で除して算出した値である。

[0055] 次に、1次成形によって得られた1次成形品を最終形状に2次成形する際には、ピストン成形機、スクリー成形機などを用いることができるが、ピストン成形機を用いることが好ましい。2次成形において本発明に係る多穴型押出ダイスを用いることが好ましく、ピストン成形機を用いて2次成形を行う際に、本発明に係る多穴型押出ダイスを用いることがより好ましい。本発明に係る多穴型押出ダイスを用いる場合、押出成形の条件は前述した条件を用いることができる。特に、混練物が液体として少なくともアルコールを含む場合、混練物や1次成形品の乾燥が進みやすいが、本発明に係るブレーカープレートにより、部分的に乾燥が進み、流動性が低下した1次成形品を解砕し、再分散させることができる。加えて、ブレーカープレートの効果により、各ダイス穴での差圧を均一化することができるため、形状、比重、細孔分布等の触媒の品質が均一化され、触媒性能が向上する。

[0056] 2次成形品の形状としては、特に限定されず、反応管への充填の容易性、空隙率、充填斑、反応時の圧損、反応性、目的成分への選択性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、リング状、円柱状、星形状などの任意の形状に成形することができる。なお、ピストン成形機による1次成形品を成形する際には、触媒の細孔容積を減じないように真空脱気を行わない方が好ましい。

[0057] (工程(4))

工程(4)では、前記工程(3)で得られた前記触媒押出成形体を乾燥する。乾燥方法としては、特に限定されず、熱風乾燥、遠赤外線乾燥、マイク

口波乾燥などの方法が任意に用いられる。乾燥条件は、目的とする含液率に応じて適宜選択される。乾燥した触媒押出成形体は、必要に応じて焼成することができる。しかし、前記工程（１）で粒子を焼成しており、かつ有機バインダー等を使用していない場合には、焼成を省略することができる。一方、有機バインダー等を使用する場合には、工程の簡便さから、前記工程（１）で焼成を行わず、前記工程（４）で焼成することが好ましい。焼成条件については、特に限定はなく、例えば空気または窒素ガスの雰囲気下、 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼成が行われる。これにより、不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体が得られる。

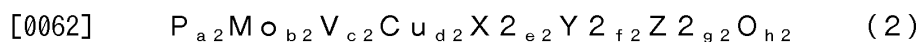
[0058] 本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体は、例えばアクロレインの酸化によるアクリル酸の製造や、メタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造に用いることができる。

[0059] 本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒をアクロレインの酸化によるアクリル酸の製造に用いる場合、該触媒は以下の式（１）で表される組成を有することが好ましい。

[0060]
$$\text{Mo}_{a1}\text{V}_{b1}\text{A}_{c1}\text{X}_{d1}\text{Y}_{e1}\text{O}_{f1} \quad (1)$$

前記式（１）において、Mo、V及びOは、それぞれモリブデン、バナジウム及び酸素を示す。Aは、鉄、コバルト、クロム、アルミニウム及びストロンチウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を示す。X₁は、ゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、リン、カリウム及びバ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。Y₁は、マグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、タンタル、カルシウム、スズ及びビスマス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。a₁、b₁、c₁、d₁、e₁は各元素の原子比率を表し、a₁=12のとき、b₁=0、0₁～6、c₁=0～5、d₁=0～10、e₁=0～5であり、f₁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。

[0061] また、本発明に係る方法により製造される不飽和カルボン酸製造用触媒をメタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造に用いる場合、該触媒は以下の式（２）で表される組成を有することが好ましい。



前記式（２）において、P、Mo、V、Cu及びOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示す。X₂は、アンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素及び銀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。Y₂は、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、マンガン、コバルト、バリウム、ガリウム、セリウム及びランタン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。Z₂は、カリウム、ルビジウム、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は各元素の原子比率を表し、b₂＝１２のとき、a₂＝０．５～３、c₂＝０．０１～３、d₂＝０～２、e₂＝０～３、f₂＝０～３、g₂＝０．０１～３であり、h₂は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。なお、これらの触媒組成は触媒製造時の原料仕込み量から算出される値である。

[0063] [不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明に係るアクロレインおよびアクリル酸の製造方法は、前記（ｉ）に示される方法により、アクロレインおよびアクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してプロピレンを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0064] 本発明に係るメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法は、前記（ｉ）に示される方法により、メタクロレインおよびメタクリル酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用してイソブチレンおよび／または第三級ブチルアルコールを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0065] 本発明に係る不飽和カルボン酸の製造方法は、前記（ｉｉｉ）に示される

方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造する工程と、前記押出成形体を反応器に充填し、該押出成形体を使用して不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化する工程と、を含む。

[0066] これらの方法によれば、高い反応率および選択率で目的生成物を製造することができる。以下、一例として、前記不飽和カルボン酸の製造方法について具体的に説明するが、他の方法についても同様に実施することができる。

[0067] <不飽和カルボン酸の製造方法>

本発明に係る不飽和カルボン酸の製造方法は、本発明に係る方法により不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を製造し、該不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を反応器に充填し、該不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を使用して、不飽和アルデヒドを、分子状酸素を用いて気相接触酸化する。該方法によれば、高い反応率および選択率で不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を製造することができる。

[0068] 本発明に係る方法では、例えばステンレス製などの反応管に本発明に係る触媒押出成形体を充填し、触媒層を形成する。そして、該触媒層に、反応原料である不飽和アルデヒドと分子状酸素を含む原料ガスを流通し、該不飽和アルデヒドを気相接触酸化することで、該不飽和アルデヒドに対応する不飽和カルボン酸を製造することができる。該不飽和アルデヒドとしては、例えばアクロレイン、メタクロレイン等が挙げられる。これらは1種類を用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 原料ガス中の不飽和アルデヒドの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20体積%が好ましく、3～10体積%がより好ましい。原料の不飽和アルデヒドは、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでも良く、これらの不純物は反応に実質的な影響を与えない。分子状酸素源としては、空気を用いることが経済的であるが、必要であれば純酸素で富化した空気を用いることもできる。原料ガス中の酸素濃度は、不飽和アルデヒドに対するモル比で0.3～4であることが好ましく、0.4～2.5であることがより好ましい。原料ガスは不飽和アルデヒドと分子状酸素以外に水を含む

ことが好ましい。また、原料ガスは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。反応圧力は常圧から数100kPaGが好ましい。反応温度は200～430℃が好ましく、220～400℃がより好ましい。また、反応管内において、触媒押出成形体はシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、マグネシア、セラミックボール、ステンレス鋼等の不活性担体で希釈されていてもよい。

実施例

[0070] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の「部」は質量部である。混練りにはバッチ式的双腕型の攪拌羽根を備えた混練り機を使用した。また、原料ガスおよび反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーによって行った。実施例及び比較例では不飽和アルデヒドを原料として評価した。実施例及び比較例中の不飽和アルデヒドの反応率（以下、反応率という）と、生成する不飽和カルボン酸の選択率は次式により算出した。

[0071] 反応率（％）＝ $A/B \times 100$

不飽和カルボン酸の選択率（％）＝ $C/A \times 100$

ここで、Aは反応した不飽和アルデヒドのモル数、Bは供給した不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した不飽和カルボン酸のモル数である。

[0072] 触媒成分を含む粒子の嵩比重は、JIS K 6721記載の方法で測定した。1次成形品の比重は、水分を含んだ1次成形品の質量を1次成形品の体積で除して算出した。粒子圧壊強度は、微小圧縮試験機（商品名：MCTM-200、島津製作所社製）で測定した。なお、平均粒子圧壊強度は30個の粒子を測定した平均値である。触媒押出成形体長さの標準偏差は100個の触媒押出成形体を測定した結果から算出した。篩上下品の割合（以下、篩上下という）は次式により算出した。

[0073] 篩上下（％）＝ $(B+C)/A$

ここでAは乾燥後の成形体の総質量、Bは目開き3mm×6mm、線径1.2mmのSUS304製金網を用いて篩別された小粒径品の質量、Cは個

別に測定を行うことによって取り除かれた長さ7 mm以上のものの質量である。

[0074] (実施例1)

純水4000部に三酸化モリブデン1000部、メタバナジン酸アンモニウム34部、85質量%リン酸水溶液80部及び硝酸銅14部を溶解し、これを攪拌しながら95℃に昇温し、液温を95℃に保ちつつ3時間攪拌した。40℃まで冷却後回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら、重炭酸セシウム135部を純水200部に溶解した溶液を添加して15分間攪拌した。次いで炭酸アンモニウム107部を純水200部に溶解した溶液を添加し、更に20分間攪拌した。そして、得られた触媒成分を含む水性スラリーを、スプレー乾燥機を用いて乾燥し、平均粒径38 μm の触媒成分を含む乾燥球状粒子を得た。ここで、該乾燥球状粒子の平均粒子圧壊強度は $3.9 \times 10^{-3} \text{ N}$ 、嵩比重は0.87 kg/L であった。

[0075] 前記乾燥球状粒子500部に対してヒドロキシプロピルセルロース25部を加え、乾式混合した。ここに純水20部、エタノール80部を混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混練し、混練物を得た。

[0076] その後、不定形の前記混練物をピストン成形機を用いて押出成形し、直径100 mm、長さ350 mmの円柱状の1次成形品を得た。ここで、該1次成形品の比重は2.30 kg/L であった。次いで、該1次成形品をシリンダー径120 mm (図1におけるD1)、長さ400 mmのシリンダーを有するピストン式押出成形機、及び直径5.5 mmのダイス穴20個を同心円状に配置した多穴型押出ダイスを用いて押出成形を行い、外径5.5 mm、長さ5 mmの円柱状の触媒押出成形体を得た。

[0077] 前記多穴型押出ダイスには、図1に示されるように、径aが5 mmの貫通穴7が放射状に複数個設けられ、開口率が36.5%である、厚さbが8 mmのブレーカープレート4 ($b/a = 1.6$)、及び、先端部に直径D3が20 mmの円形平面が設けられ、ブレーカープレート4の中央部を支える構造とした、角度 α が 118° の円錐台型の整流部3とダイス穴6を有するダ

イス本体 1 を設置した。なお、ブレーカープレート 4 の、整流部 3 の平面部と接する部分（ブレーカープレート 4 の中央部）については、貫通穴 7 を設けなかった。この貫通穴 7 を設けなかった部分の直径 D_2 は、25 mm とした。また、ブレーカープレート 4 と整流部 3 の平面部とは接しているのみで、ボルト留め等の固定は行わなかった。ブレーカープレート 4 は、耐力が 1175 MPa 以上である SUS 630H900 からなり、ブレーカープレート 4 以外の構造部材は SUS 304 からなった。触媒押出成形体の切断には、ダイス面中央部を軸に回転する切断刃を用いた。なお、成形の際には真空脱気を行わなかった。また、押出圧力は、ブレーカープレート 4 の一次側のシリンダー 2 の壁面にノズルを設置し、測定した。

[0078] 前記触媒押出成形体を 130℃ で 6 時間乾燥し、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下品の割合の測定を実施した後、空気流通下に 380℃ で 5 時間熱処理して不飽和カルボン酸製造用触媒押出成形体を得た。得られた触媒押出成形体の酸素以外の元素の組成は、 $P_{1.2}Mo_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.1}Cs_{1.2}$ であった。

[0079] 前記触媒押出成形体をステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン 5 容量%、酸素 10 容量%、水蒸気 10 容量% 及び窒素 75 容量% からなる原料ガスを接触時間 4.3 秒にて触媒層を通過させ、300℃ で反応させた。結果を表 1 に示す。

[0080] (比較例 1)

図 2 に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、ブレーカープレート 4 を設置せず、整流部 3 の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した以外は、実施例 1 と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0081] (比較例 2)

図 3 に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部 3 の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート 4 の厚さ b を 2 mm に変更し、ブレーカ

ープレート4の、整流部3の先端部と接する部分（ブレーカープレート4の中央部）についても、貫通穴7を設けるように変更した。これら以外は実施例1と同様に触媒押出成形体を製造した。しかしながら、押出成形開始後、異音が発生したため、直ちに運転を停止した。装置内部を確認した所、ブレーカープレート4全体、特にブレーカープレート4の中央部が変形し、破損が認められた。

[0082] （比較例3）

ブレーカープレート4の厚さbを30mmに変更した以外は、実施例1と同様に触媒押出成形体を製造した。しかしながら、押出成形開始後、押出圧力が装置の上限である35MPaに達したため、直ちに運転を中止した。

[0083] （比較例4）

ブレーカープレート4の貫通穴7の直径aを1.5mmに変更した以外は、実施例1と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表1に示す。しかしながら、押出成形開始後、押出圧力が30MPaを超え、成形終盤に押出圧力が装置の上限である35MPaに達したため、運転を中止した。その後、装置内部を開放し、ブレーカープレート4の状態を確認した所、ほぼすべての貫通穴7が閉塞していた。

[0084] （比較例5）

図3に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部3の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート4の材料をSS400（耐力：300MPa未満）に変更し、ブレーカープレート4の、整流部3の先端部と接する部分（ブレーカープレート4の中央部）についても、貫通穴7を設けるように変更した。これら以外は実施例1と同様に触媒押出成形体を製造した。結果を表1に示す。しかしながら、ブレーカープレート4の表面に無電解ニッケルめっき処理等を施さなかったため、押出成形1回目において、得られた触媒押出成形体が黒色に変色した状態となり、直ちに運転を中止した。その後、装置内部を開放し、ブレーカープレート4の状態を確認した所、全面に

腐食が確認されたと共に、ブレーカープレート4全体、特にブレーカープレート4の中央部分に変形が確認された。

[0085] (比較例6)

図3に示されるように、前記多穴型押出ダイスにおいて、整流部3の形状を、先端部に平面を有する円錐台型から、先端部に頂点を有する円錐型へ変更した。また、ブレーカープレート4の材料をSUS304(耐力:300MPa未満)に変更し、ブレーカープレート4の、整流部3の先端部と接する部分(ブレーカープレート4の中央部)についても、貫通穴7を設けるように変更した。これら以外は実施例1と同様に触媒押出成形体を製造し、反応を行った。結果を表1に示す。触媒押出成形体の製造終了後、装置内部を開放し、ブレーカープレート4の状態を確認したところ、ブレーカープレート4全体、特にブレーカープレート4の中央部分に変形が確認された。

[0086] 本発明に係る多穴型押出ダイスを用いた実施例1では、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下の値が小さく、高い反応率およびメタクリル酸選択率を示す触媒が得られた。

[0087] 一方、比較例1では、ブレーカープレートを設置しなかったため、各ダイス穴での差圧が均一とならず、触媒押出成形体長さの標準偏差および篩上下の値が増加しただけでなく、反応率及びメタクリル酸選択率が低下した。

[0088] 比較例2では、ブレーカープレートの厚さ b を2mmとしたため、 b/a の値が0.5未満となり、ブレーカープレートの強度が低く、押出圧に耐えられなかったと考えられる。

[0089] 比較例3では、ブレーカープレートの厚さ b を30mmとしたため、 b/a の値が3.0以上となり、圧力損失が高くなったと考えられる。

[0090] 比較例4では、ブレーカープレートの貫通穴の直径 a を1.5mmとしたため、 b/a の値が3.0以上となり、ブレーカープレートでの差圧が大きくなり、目詰りが発生したと考えられる。更に、1次成形体に強いせん断が生じることで触媒性能が低下し、反応率及びメタクリル酸選択率が低下したと考えられる。

[0091] 比較例5では、ブレーカープレートの材料をSS400に変更したため、触媒押出成形体が還元されたと考えられる。

[0092] 比較例6では、ブレーカープレートの材料をSUS304に変更し、加えて、ブレーカープレートの中央部にも貫通穴を設けるように変更したため、ブレーカープレートの強度が低くなったと考えられる。また、整流部を先端部に平面を有する円錐台型とせず、頂点を有する円錐型としたため、ブレーカープレートを安定に支えることができなかつたと考えられる。

[0093] [表1]

整流部の先端部の形状			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
			平面	頂点有	頂点有	平面	平面	平面	頂点有
ブレーカープレート	材料の耐力	MPa	≥1175	—	≥1175	≥1175	≥1175	<300	<300
	貫通穴の直径(a)	mm	5	—	5	5	1.5	5	5
	厚さ(b)	mm	8	—	2	30	8	8	8
	b/a	—	1.6	—	0.4	6	5.3	1.6	1.6
押出圧力		MPaG	9.7	7.9	—	—	>30	12.1	11.2
触媒押出成形体長さの標準偏差		mm	0.46	1.23	—	—	0.42	—	0.51
篩上下		%	1.0	5.3	—	—	2.0	—	2.4
反応率		%	53.5	51.8	—	—	50.2	—	50.8
メタクリル酸選択率		%	94.0	92.7	—	—	91.5	—	91.8

[0094] この出願は、2016年2月24日に出願された日本出願特願2016-33044を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0095] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコップ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

符号の説明

- [0096] 1 ダイス本体
 2 シリンダー
 3 整流部
 4 ブレーカープレート
 5 ピストンヘッド

6 ダイス穴

7 貫通穴