

明 細 書

発明の名称： 押出成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、押出成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、触媒、触媒担体、吸着材、乾燥材、調湿材等は、直径2～10mm、長さ2～20mm程度の円柱形または円筒形の成形体に成形され、これをカラムや反応器に充填して種々の吸収操作や化学反応といった単位操作を用いた化学プロセスに利用される。このような充填剤や触媒等の成形体を製造するために、従来から押出成形法が採用されている。

[0003] 特許文献1には、混練り品を1次成形する1次成形工程と、1次成形品をピストン成形機で最終形状に成形する2次成形工程とを含み、2次成形圧力 P_2 が1次成形圧力 P_1 に対して、 $(P_1 - 0.2) \text{ MPa} \sim (P_1 - 8) \text{ MPa}$ の範囲であることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-224482号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現在、工業的に従来法より更に簡便な操作で成形体の品質を低減することができ押出成形体の製造方法が求められている。

[0006] 例えば、容積やサイズが決まっているカラムへ充填剤を充填する場合や、容積やサイズが決まっている反応管へ触媒を充填する際に、所定量の充填剤や触媒等を充填する必要がある。特に多管式熱交換器型の反応器の場合、複数の反応管へ同じ触媒量を充填する必要があり、その観点から充填剤や触媒などの充填密度の安定性が重要なファクターとなる。

[0007] 本発明は、簡便な操作で品質斑が少ない押出成形体を製造することができる押出成形体の製造方法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

[0008] 本発明の一態様に係る押出成形体の製造方法は、

(1) 原料粉末と液体とバインダーとを混練りして混練り物を製造する工程と、

(2) 前記混練り物を解砕し解砕物を製造する工程と、

(3) 前記解砕物を押出機を用いて成形する工程と、

を含み、かつ、

工程(3)の押出機のシリンダー内径を D mmとした際、工程(2)の解砕物を、呼び寸法 $(D/2)$ mmのふるいを80質量%以上通過する粒径まで解砕することを特徴とする。

[0009] 本発明の別の態様に係る押出成形体の製造方法は、

(1) 原料粉末と液体とバインダーとを混練りして混練り物を製造する工程と、

(2) 前記混練り物を解砕し解砕物を製造する工程と、

(3) 前記解砕物を押出機を用いて成形する工程と、

を含み、かつ

工程(2)において解砕機を使用して解砕することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、簡便な操作で品質斑が少ない押出成形体を製造することができる押出成形体の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の製造方法に用いられる原料粉末としては、例えばメタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒粉末やその前駆体粉末〔特許文献1（特開2011-224482号公報）に記載されている〕などが挙げられる。

[0012] 本発明によれば、押出成形体は、(1) 原料粉末と液体とバインダーとを

混練りして混練り物を製造する工程と、（２）前記混練り物を解砕し解砕物を製造する工程と、（３）前記解砕物を押出機を用いて成形する工程、および、通常はさらに（４）工程（３）で得られた成形体を乾燥させる工程を経て製造される。

[0013] （工程（１））

工程（１）では、原料粉末と液体とバインダーとを混練りする。混練りに使用される装置は特に限定されず、例えば、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が使用できる。しかしながら、混練り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。また、混練りの終点は、通常目視または手触りによって判断することができる。

[0014] 工程（１）で用いられる液体は、原料粉末を濡らす機能を有するものであれば特に限定されず、例えば水や、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の炭素数が１～４のアルコールが挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。この中でも取り扱い性の観点からは、水やエチルアルコールが好ましい。また、本発明において液体とは常温、常圧（２５℃、０．１０１ＭＰａ）の条件で液状の化合物を示す。

[0015] 工程（１）で用いられる液体の使用量は、原料粉末の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、混練りする原料粉末１００質量部に対して１０～８０質量部であることが好ましい。

[0016] 液体の使用量が１０質量部以上であることにより、よりスムーズに押出成形することができるため、成形体の形状が安定する。一方、液体の使用量が８０質量部以下であることにより、成形時の付着性が低減して取り扱い性が向上する。液体の使用量は混練りする原料粉末１００質量部に対して５～５０質量部であることがより好ましく、１０～４５質量部であることがさらに好ましく、１５～４０質量部であることが特に好ましい。

[0017] 工程（１）で用いられるバインダーは、原料粉末を接着する機能を有する

ものであれば特に限定されず、例えば、有機系バインダーとしては、ポリビニルアルコール等の高分子化合物、 α グルカン誘導体、 β グルカン誘導体等を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0018] 本発明において α グルカン誘導体とは、グルコースから構成される多糖類のうちグルコースが α 型の構造で結合したものを示し、 α 1-4 グルカン、 α 1-6 グルカン、 α 1-4 / 1-6 グルカン等の誘導体が例示できる。このような α グルカン誘導体としては、アミロース、グリコーゲン、アミロペクチン、プルラン、デキストリン、シクロデキストリン等を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0019] 本発明において β グルカン誘導体とは、グルコースから構成される多糖類のうちグルコースが β 型の構造で結合したものを示し、 β 1-4 グルカン、 β 1-3 グルカン、 β 1-6 グルカン、 β 1-3 / 1-6 グルカン等の誘導体が例示できる。このような β グルカン誘導体としては、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のセルロース誘導体、カードラン、ラミナラン、パラミロン、カロース、パキマン、スクレログルカン等の β 1-3 グルカン等を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0020] 有機系バインダーは未精製のまま用いてもよく、精製して用いてもよいが、不純物としての金属や強熱残分に起因して触媒性能が低下することを抑制するために、金属不純物や強熱残分の含有量はより少ない方が好ましい。

[0021] また、無機系バインダーとしては、従来公知のシリカ、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、グラファイトやケイソウ土等の無機化合物、セラミックボールやステンレス鋼、ガラス繊維

、セラミックファイバーや炭素繊維等の無機ファイバー等の不活性担体を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。もちろん有機系バインダーと無機系バインダーを混合して使用することも可能である。

[0022] 前記原料粉末、液体及びバインダーの混合方法は特に限定されない。具体的には、原料粉末とバインダーとを乾式混合したものと液体とを混合する方法、液体にバインダーを溶解又は分散させたものと原料粉末とを混合する方法等が例示できる。中でも原料粉末とバインダーとを乾式混合したものと液体とを混合する方法が好ましい。液体に溶解、または分散させた状態で入手できるバインダーの場合は、この中に含まれる液体の量に応じて、原料粉末と混合するために新たに添加する液体の量を調節すればよい。

[0023] 工程（１）で用いられるバインダーの使用量は、原料粉末の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、通常は原料粉末１００質量部に対して０．０５～１５質量部であり、好ましくは０．１～１０質量部である。

[0024] 工程（１）で混練りを行う機器、すなわち混練り機の処理能力は特に限定されないが、混練りを行う機器の最大処理可能能力の合計が工程（３）で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きいことが好ましい。混練り機の最大処理可能能力の合計が押出機の最大処理可能能力よりも大きいと、工程（３）で用いる押出機において、原料供給の待機時間が発生することを容易に防止できる。したがって、待機時間が発生した場合に押出機内に残存している原料の流動性が変化して新たに供給する原料との間に斑が生じることを、容易に防止できる。そのためには、連続押出機であれば連続的に原料を供給することが好ましく、バッチ式の押出機であれば原料投入待ちの待機時間を発生さないよう原料を供給することが好ましいため、工程（１）で用いる機器の最大処理可能能力は工程（３）で用いる機器の最大処理可能能力よりも大きいことが好ましい。

[0025] ここで或る機器の最大処理可能能力とは、その機器で対象物を処理し、得られたものがその工程における品質スペックを満足するときの単位時間〔h

〕あたりの処理量〔k g〕の最大値である。

[0026] (工程(2))

工程(2)では、工程(1)で得られた混練り物を解砕する。

[0027] 本発明において解砕とは、塊状物を、その状態よりも小さい粒径に解きほぐすことである。

[0028] 解砕の方法は特に限定されず、手で解砕する方法や、解砕機、ほぐし機などを使用して解砕する方法が挙げられる。この中でも短時間で目的の粒径まで解砕できる点から解砕機を使用して解砕する方法が好ましい。

[0029] 解砕機としては、剪断式、衝撃式、切断式など各種方式を採用することができる。例えば、回転ミルタイプ、スクリータイプ、オーガー式などが好ましい。また、具体例として、株式会社大原鉄工所製の掻き取り型ベール解砕機、2軸回転型解砕機、1軸式解砕機もしくはスクリーオーガー型解砕機、コベルコ建機株式会社製スクリーオーガー型解砕機、アイシン産業株式会社製1軸式解砕機、株式会社徳寿工作所製ランデルミル解砕機などを用いることができる。

[0030] 本発明において、解砕物は、工程(3)の押出機のシリンダー内径をD mmとした際、工程(2)の解砕物が、呼び寸法 $(D/2)$ mmのふるいを80質量%以上通過するように解砕することができる。解砕物の呼び寸法 $(D/2)$ mmのふるいを通過する割合が80質量%以上の場合、押出成形した際に成形品へのエアの噛み込みを抑制し、押出成形体の品質斑が大きくなることを抑制することが容易である。解砕物の呼び寸法 $(D/2)$ mmのふるいを通過する割合は85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。なお、本発明において、呼び寸法とはふるいの網の目の一辺の長さ(目開きともいう。)を指す。

[0031] 工程(2)で解砕機を用いる場合、処理能力は特に限定されないが、用いる解砕機の最大処理可能能力の合計が工程(3)で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きいことが好ましい。用いる解砕機の最大処理可能能力の合計が工程(3)で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きいと、工程

(3) で用いる押出機において、原料供給の待機時間が発生することを容易に防止できる。したがって、待機時間が発生した場合に押出機内に残存している原料の流動性が変化して新たに供給する原料との間に斑が生じることを、容易に防止できる。そのため、工程(2) で用いる解砕機の最大処理可能能力の合計が工程(3) で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きいことが好ましい。また、連続押出機であれば連続的に、バッチ式の押出機であれば原料投入待ちの待機時間を発生さないよう原料を供給することが好ましい。

[0032] 工程(2) において解砕機を用いる場合、解砕機の動力は特に限定されないが、解砕機の容積に対する動力が $10\text{ kW}/\text{m}^3 \sim 500\text{ kW}/\text{m}^3$ が好ましく、 $50\text{ kW}/\text{m}^3 \sim 400\text{ kW}/\text{m}^3$ がより好ましい。解砕機の容積に対する動力を $10\text{ kW}/\text{m}^3$ 以上とすると、工程(1) で得られた混練り物を良好に解砕することが容易である。なお、本発明において解砕機の容積とは、原料を供給、排出する部分の配管の容積は含まず、原料の解砕を実施している解砕機本体の容積であり、解砕機の動力とは、解砕に用いるモーターの動力である。

[0033] (工程(3))

工程(3) では、工程(2) で得られた解砕物を押出成形して押出成形体を製造する。押出成形には、例えばオーガー式押出成形機、プランジャー式押出成形機等を用いることができるが、混練り物に好適な練りを加えることが容易で成形した触媒の性能変化が少ないことから、プランジャー式押出成形機を使用することが好ましい。押出成形体の形状としては特に限定はなく、例えばリング状、円柱状、星形状等の任意の形状とすることができる。押出機のシリンダー内径 D は 10 mm 以上 600 mm 以下がよく、好ましくは 20 mm 以上 400 mm 以下であり、さらに好ましくは 30 mm 以上 300 mm 以下である。また、シリンダー長さを $L\text{ mm}$ とした際の L/D は、 1 以上 20 以下が好ましく、 1.1 以上 10 以下がより好ましい。

[0034] 工程(2) と工程(3) にそれぞれ用いる解砕機と押出し成形機をつない

で、連続的に解砕操作から成形操作まで行ってもよい。

[0035] (工程(4))

工程(4)では、工程(3)で得られた押出成形体を乾燥する。乾燥方法は特に限定されず、例えば一般的に知られている熱風乾燥、湿度乾燥、遠赤外線乾燥及びマイクロ波乾燥等の方法を任意に用いることができる。乾燥条件は、目的とする含水率とすることができれば適宜選択することができる。

[0036] (触媒について)

前記原料粉末が、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る、少なくともモリブデン及びリンを触媒成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒粉末またはその前駆体粉末であってよい。

[0037] この場合、例えば、本発明の方法により触媒の押出成形体を製造し、この押出成形体を加熱処理して、不飽和カルボン酸製造用触媒を製造することができる。特に、不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル酸である場合、(メタ)アクリル酸製造用触媒を製造することができ、この触媒を使用して、(メタ)アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して(メタ)アクリル酸を製造することができる。

[0038] また、前記原料粉末が、プロピレン、イソブチレン、第一級ブチルアルコール、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化して、それぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン及びビスマス触媒成分として含む不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒粉末またはその前駆体粉末であってよい。

[0039] この場合、例えば、本発明の方法により触媒の押出成形体を製造し、この押出成形体を加熱処理して、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒を製造することができる。特に、不飽和アルデヒドが(メタ)アクロレインであり、かつ不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル酸である場合、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸製造用触媒を製造することができ

、この触媒を使用して、プロピレン、イソブチレン、第一級ブチルアルコール、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化して、（メタ）アクロレインおよび（メタ）アクリル酸を製造することができる。

[0040] 触媒を製造する場合、押出成形品を焼成することが好ましいが、押出し成形前に焼成している場合は焼成を省略してもよい。焼成を省略した場合は触媒成形体の乾燥品が触媒であり、熱処理した場合はその熱処理品が触媒である。焼成方法は特に限定されず、焼成方法及び条件を適宜選択することができる。焼成条件は、用いる原料化合物、触媒成分の組成、調製法等によって異なるが、空気等の酸素含有ガス流通下又は不活性ガス流通下で、200～600℃、0.5時間以上が好ましい。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示し、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。焼成は加熱装置を用いて行ってもよいが、触媒成形品を反応器に充填してその中で行ってもよい。

[0041] 本発明に関して、「加熱処理」は、乾燥のための加熱処理と焼成のための加熱処理のいずれか一方もしくは両方を含み得る。加熱処理によって押出成形体を乾燥させて（焼成はしない）触媒を得ることもできるし、加熱処理によって押出成形体を乾燥させるとともに焼成して触媒を得ることもできる。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0043] 実施例および比較例中の手作業での解砕においては、混練り物をポリ袋に回収し、粘土状に固まっている箇所を手で小さく解きほぐした。

[0044] 実施例および比較例中の混練り物のふるい分けは、呼び寸法（D/2）mmのふるいを手で左右に振動させ、そこに混練り物をふるい上で重なり合わない速度で投入し実施した。

[0045] 押出成形体の品質斑は、同一成形条件で10回成形し各成形体の充填密度の標準偏差より判断した。充填密度は内径27mmのメスシリンダーに成形

体を100mlの目盛りまで充填し、その質量Xより以下のように算出した。

[0046] 充填密度 (g/L) = $X \times 10$

また、実施例および比較例に記載の「部」は「質量部」を意味する。

[0047] 後述の反応評価において、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。なお、メタクロレイン反応率、メタクリル酸選択率及びメタクリル酸収率は、以下のように定義される。

[0048] メタクロレイン反応率 (%) = $(B/A) \times 100$

 メタクリル酸選択率 (%) = $(C/B) \times 100$

 メタクリル酸収率 (%) = $(C/A) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

[0049] [実施例1～4、比較例1]

実施例1～4および比較例1の各例において、以下の操作を行った。

[0050] 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7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。90℃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124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92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。以上のようにして得られた触媒成分の原料化合物を含有する混合スラリーを、並流式スプレー乾燥機を用いて乾燥機入口温度300℃、スラリー噴霧用回転円盤18,000rpmの条件で乾燥した。

[0051] このようにして得られた原料粉末100部に対してヒドロキシプロピルセルロース3部とエチルアルコール18部とを混合し、双腕型のシグマブレードを備えたバッチ式の混練り機で粘土状になるまで混練りした。

[0052] 得られた混練物50部を1軸式解砕機または手作業にて解砕し、呼び寸法(D/2)mmのふるいを使用しふるい分けした。解砕方法、解砕時間、使

用したふるいの呼び寸法 ($D/2$)、及び解砕物の呼び寸法 $D/2$ のふるいを通した割合を表 1 に示す。

[0053] 次いで、ふるいを通した解砕品とふるいを通しなかった解砕品を合わせて得られた解砕物をプランジャー式押出機を用いて押出成形し、熱風乾燥機で 90°C で 12 時間乾燥させ、外径 5.5 mm、長さ 5.5 mm の円柱状の触媒成形体を得た。成形体のサイズは充填密度に与える影響をなくするため、外形、長さは全て 5.5 mm に合わせた。同じ解砕物を 10 回押出成形し、成形体の充填密度の標準偏差を測定した。プランジャー押出機のシリンダー内径及びシリンダー内径 D に対するシリンダー長さ L の比 L/D 、及び成形品の充填密度の標準偏差を表 1 に示す。

[0054] なお、使用した混練り機の最大処理可能能力は、使用した押出機の最大処理可能能力を 1 としたとき 5.7 であった。また、使用した解砕機の最大処理可能能力は、使用した押出機の最大処理可能能力を 1 としたとき、8.3 であった。

[0055] また、使用した解砕機の容積に対する動力の比は、 $92\text{ kW}/\text{m}^3$ であった。

[0056] 得られた成形品を全て混合し下記条件で反応評価を実施した。

[0057] この触媒（押出成形体）を、外部に熱媒浴を有する外径 27.5 mm、高さ 6 m のステンレス製反応管に触媒充填長が 5 m になるように充填した。次いで、反応管外部に設けられた熱媒浴の温度を 370°C に設定し、空気を流通させながら 10 時間熱処理した。続いて、熱媒浴の温度を 290°C とし、メタクロレイン 6 容量%、酸素 12 容量%、水蒸気 10 容量% 及び窒素 72 容量% からなる反応ガスをガス空間速度 1200 h r^{-1} で触媒層に通過させる条件下で、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。反応開始より 24 時間後の生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析することでメタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率及びメタクリル酸の収率を求めた。結果を表 2 に示す。

[0058] [比較例 2、3]

混練物を解砕せず、混練物をそのままプランジャー式押出機に供給したと以外は、実施例 1 ～ 4 および比較例 1 について述べた手順と同様にして、触媒成形体を製造し、成形品の充填密度の標準偏差を測定し、また、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。条件及び結果を表 1 および 2 に示す。

[0059]

[表1]

表1

実施例 及び比較 例	解 碎 方 法	解 碎 時 間	押出機シリン ダー内径D	シリンダー内径 Dに対するシリ ンダー長さLの 比L/D	ふるいの 呼び寸法径D/2	ふるいを通過した 解碎物の割合	充填密度 標準偏差
		[min]	[mm]	[mm]	[mm]	[質量%]	[g/L]
実施例1	1軸式解碎機	5	50	6.0	25	98.2	5.5
実施例2	手作業	30	50	6.0	25	85.6	6.0
比較例1	手作業	20	50	6.0	25	70.2	12.7
比較例2	なし	—	50	6.0	25	10.1	13.7
実施例3	1軸式解碎機	5	100	3.5	50	100	4.6
実施例4	手作業	20	100	3.5	50	95.3	5.4
比較例3	なし	—	100	3.5	50	15.0	12.6

[表2]

表2

実施例 及び 比較例	メタクロレイン の 反応率(%)	メタクリル酸の 選択率(%)	メタクリル酸の 収率(%)
実施例1	84.5	77.1	65.1
実施例2	84.0	77.0	64.7
比較例1	83.0	76.8	63.7
比較例2	83.1	77.0	64.0
実施例3	84.6	77.1	65.2
実施例4	84.3	77.2	65.1
比較例3	83.2	77.1	64.1

請求の範囲

- [請求項1] (1) 原料粉末と液体とバインダーとを混練りして混練り物を製造する工程と、
- (2) 前記混練り物を解砕し解砕物を製造する工程と、
- (3) 前記解砕物を押出機を用いて成形する工程と、
- を含み、かつ、
- 工程(3)の押出機のシリンダー内径を D mmとした際、工程(2)の解砕物を、呼び寸法 $(D/2)$ mmのふるいを80質量%以上通過する粒径まで解砕することを特徴とする押出成形体の製造方法。
- [請求項2] (1) 原料粉末と液体とバインダーとを混練りして混練り物を製造する工程と、
- (2) 前記混練り物を解砕し解砕物を製造する工程と、
- (3) 前記解砕物を押出機を用いて成形する工程と、
- を含み、かつ、
- 工程(2)において解砕機を使用して解砕することを特徴とする押出成形体の製造方法。
- [請求項3] 前記工程(1)で混練りを行う機器の合計の最大処理可能能力が、工程(3)で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きく、かつ、工程(2)で用いる解砕機の合計の最大処理可能能力が、工程(3)で用いる押出機の最大処理可能能力よりも大きい請求項2に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項4] 前記工程(2)において解砕機の容積に対する動力の比が $10\text{ kW}/\text{m}^3 \sim 500\text{ kW}/\text{m}^3$ である請求項2または3に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項5] 前記工程(2)において、掻き取り型ベール解砕機、2軸回転型解砕機、1軸式解砕機、スクリーオーガー型解砕機または回転ミル式解砕機のいずれかの解砕機を使用して解砕する、請求項2から4の何れか1項に記載の押出成形体の製造方法。

- [請求項6] 前記工程（３）において、プランジャー式押出機を使用して成形する、請求項１から５のいずれか１項に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項7] 前記工程（３）の押出機のシリンダー内径 D が $10\text{ mm} \sim 600\text{ mm}$ である、請求項１から６のいずれか１項に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（３）の押出機のシリンダー内径 D に対するシリンダー長さ L の比 L/D が $1 \sim 20$ である、請求項６または７に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項9] 前記原料粉末が、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る、少なくともモリブデン及びリンを触媒成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒粉末またはその前駆体粉末である、請求項１から８のいずれか１項に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項10] 請求項９に記載の方法により押出成形体を製造し、この押出成形体を加熱処理する工程を含む、不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。
- [請求項11] 不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸である請求項１０に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。
- [請求項12] 前記原料粉末が、プロピレン、イソブチレン、第一級ブチルアルコール、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化して、それぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン及びビスマス触媒成分として含む不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒粉末またはその前駆体粉末である、請求項１から８のいずれか１項に記載の押出成形体の製造方法。
- [請求項13] 請求項１２に記載の方法により押出成形体を製造し、この押出成形体を加熱処理する工程を含む、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

- [請求項14] 不飽和アルデヒドが（メタ）アクロレインであり、かつ不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸である請求項13に記載の不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。
- [請求項15] 請求項11に記載の方法により（メタ）アクリル酸製造用触媒を製造し、この触媒を使用して（メタ）アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して（メタ）アクリル酸を製造する（メタ）アクリル酸の製造方法。
- [請求項16] 請求項14に記載の方法により（メタ）アクロレインおよび（メタ）アクリル酸製造用触媒を製造し、この触媒を使用してプロピレン、イソブチレン、第一級ブチルアルコール、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化して、（メタ）アクロレインおよび（メタ）アクリル酸を製造する（メタ）アクロレインおよび（メタ）アクリル酸の製造方法。