

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の製造方法、並びにこれを用いた α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は主に、炭化水素の酸化反応によって、対応する α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒に関する。より詳しくは、プロピレン、イソブチレン、第三級ブタノール（以下、TBAとも称する。）またはメチル第三級ブチルエーテル（以下、MTBEとも称する。）等の酸化により、対応する α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する際に好適に用いられる触媒に関する。

背景技術

[0002] α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を製造する方法としては、モリブデンおよびビスマスを含む触媒の存在下で、炭化水素の酸化反応を行う方法が知られている。

[0003] モリブデンおよびビスマスを含む触媒として、例えば、特許文献1には、走査型電気顕微鏡（SEM）を用いて、加速電圧15kVの条件で得られる触媒のSEM画像において、当該SEM画像を白黒に2値化した時の白色箇所（Bi）濃度が、黒色箇所のBi濃度の標準偏差 σ 1の2.5倍の値を加えた値よりも大きい触媒が記載されている。

また特許文献2には、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し、550℃で触媒の焼成を行った場合のX線回折パターンにおけるX線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク強度に対する $2\theta = 28.4^\circ \pm 0.15^\circ$ の範囲内の最大ピーク強度の比（J）が36.0以上57.5以下である触媒が記載されている。

また特許文献3には、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、 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の位置に現れる CoMoO_4 の回折ピーク (h) の強度 P_h に対する、 $2\theta = 27.76^\circ \pm 0.3^\circ$ 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 $R_i = P_i / P_h$ が $0.4 \leq R_i \leq 2.0$ である酸化物触媒が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2020/203606号公報

特許文献2：特開2020-151612号公報

特許文献3：特開2017-24009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、工業的に求められる目的生成物の選択率の観点からは、特許文献1～3に記載されている触媒であっても、性能が必ずしも十分ではない。そこで、さらなる触媒性能の向上が求められている。

本発明は、主に α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することを目的とする。また本発明は、この触媒を用いた α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸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

[0006] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、SEMにより得られる反射電子像において特定のビスマス濃度を満たす触媒、または特定のX線回折(XRD)パターンを有する触媒を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下のものを含む。

[0007] [1] 炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または 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って、

モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、下記式（１－１）を満たす触媒。

$$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1.5 \quad (1-1)$$

式（１－１）中、 x_1 、 x_2 および σ_1 は、SEM（走査型電子顕微鏡）により加速電圧15kVの条件で得られる前記触媒の反射電子像を白黒に2値化し、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）分析を行うことで得られる値であり、 x_1 は黑色箇所ビスマス濃度〔質量％〕、 x_2 は白色箇所のビスマス濃度〔質量％〕、 σ_1 は黑色箇所のビスマス濃度の標準偏差である。

〔２〕 前記 x_1 、 x_2 および σ_1 が下記式（１－２）を満たす、〔１〕に記載の触媒。

$$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1 \quad (1-2)$$

〔３〕 前記 x_1 および x_2 が下記式（１－３）を満たす、〔１〕または〔２〕に記載の触媒。

$$x_2 - x_1 \leq 3.5 \quad (1-3)$$

〔４〕 前記 σ_1 が1.5以上である、〔１〕から〔３〕のいずれかに記載の触媒。

〔５〕 X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度を I_A 、 $2\theta = 28.0^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークB）の強度を I_B としたとき、 I_B / I_A が0.08以上である、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の触媒。

〔６〕 前記 I_B / I_A が0.08～0.5である、〔５〕に記載の触媒。

〔７〕 炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または 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って、

モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、

X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度を I_A 、 $2\theta = 28.0^\circ \pm 0.3^\circ$

° の範囲内の最大ピーク（ピークB）の強度を I_B としたとき、 I_B / I_A が 0.08～0.5 である触媒。

[8] 前記 I_B / I_A が 0.13～0.3 である、[6] または [7] に記載の触媒。

[9] X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度を I_A 、X線回折角度 $2\theta = 29.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークC）の強度を I_C としたとき、 I_C / I_A が 0.05 以上である、[1] から [8] のいずれかに記載の触媒。

[10] 下記式 (11) で表される組成を有する、[1] から [9] のいずれかに記載の触媒。



式 (11) 中、Mo、Bi、Fe、Co、Si および O は、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示し、X はニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リンおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、Y はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよ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。a、b、c、d、e、f、g および h は、各元素の原子比率を表し、 $a = 12$ 、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0.001 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、h は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

[11] [1] から [10] のいずれかに記載の触媒を製造する方法であって、下記工程 (i) ～ (iii) を含む、触媒の製造方法。

(i) モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー（A液）と、コバルトを含む溶液またはスラリー（B液）とを混合して、スラリー（C液）を調製する工程。

(ii) 前記C液を分散処理してスラリー（D液）を調製する工程。

(i i i) 前記 D 液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

[1 2] 前記工程 (i i) において、前記 C 液の分散処理の際に前記 C 液を 5 分～ 1 0 時間循環させる、[1 1] に記載の触媒の製造方法。

[1 3] 前記工程 (i i) において、循環ポンプを使用して C 液を循環させる、[1 2] に記載の触媒の製造方法。

[1 4] 前記工程 (i i) において、分散処理の後 6 0 ° C 以上で 2 0 分以上保持して D 液を調製する、[1 1] から [1 3] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[1 5] [1] から [1 0] のいずれかに記載の触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β - 不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法。

[1 6] [1 1] から [1 4] のいずれかに記載の方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β - 不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法。

[1 7] [1 5] または [1 6] に記載の方法により製造された α 、 β - 不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法。

[1 8] [1 7] に記載の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工程を含む、 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、 α 、 β - 不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β - 不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例 1 において得られる触媒の X 線回折パターンである。

[図2]実施例 1 において S E M により得られる触媒の表面の反射電子像である (図面代用写真)。

[図3]図 2 の反射電子像を白黒に 2 値化した画像である (図面代用写真)。

[図4]実施例2においてSEMにより得られる触媒の表面の反射電子像である（図面代用写真）。

[図5]図4の反射電子像を白黒に2値化した画像である（図面代用写真）。

[図6]比較例1においてSEMにより得られる触媒の表面の反射電子像である（図面代用写真）。

[図7]図6の反射電子像を白黒に2値化した画像である（図面代用写真）。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0011] [触媒]

本発明の一実施形態に係る触媒（以下、「第1の実施形態に係る触媒」とも称する。）は、炭化水素の酸化反応によって、（該炭化水素に）対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または 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って、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、下記式（1-1）を満たす。

$$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1.5 \quad (1-1)$$

式（1-1）中、 x_1 、 x_2 および σ_1 は、SEM（走査型電子顕微鏡）により加速電圧15kVの条件で得られる前記触媒の反射電子像を白黒に2値化し、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）分析を行うことで得られる値であり、 x_1 は黑色箇所（ブラックスポット）のビスマス濃度〔質量％〕、 x_2 は白色箇所（ホワイトスポット）のビスマス濃度〔質量％〕、 σ_1 は黑色箇所のビスマス濃度の標準偏差である。

また本発明の別の実施形態に係る触媒（以下、「第2の実施形態に係る触媒」とも称する。）は、炭化水素の酸化反応によって、（該炭化水素に）対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または 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って、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度を I_A 、 $2\theta = 28.0^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークB）の強度を I_B としたとき、 I_B/I_A が $0.08 \sim 0.5$ である。

上述した触媒を用いることで、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる。

なお、本明細書において、「 $26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ 」のような表現は、「 $26.5^\circ - 0.3^\circ \sim 26.5^\circ + 0.3^\circ$ 」の範囲を意味するものとする。

また、本明細書では、第1の実施形態に係る触媒と第2の実施形態に係る触媒とを区別して触媒の特徴を説明することがあるが、それらの特徴は、好適条件を含め互いに適用させることができる。例えば、第1の実施形態に係る触媒に上記の第2の実施形態に係る触媒のX線回折パターンの特徴を適用することができ、第2の実施形態に係る触媒に上記の第1の実施形態に係る触媒のビスマス濃度の特徴を適用することができる。また、第1の実施形態に係る触媒と第2の実施形態に係る触媒とで特段の区別を行っていない場合の「触媒」の文言は、いずれの触媒をも対象としているものとする。

また、「 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸」の表現は、「 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび α 、 β -不飽和カルボン酸からなる群から選択される少なくとも1つ」と換言することができる。

[0012] <反射電子像におけるビスマス濃度>

第1の実施形態に係る触媒（本項において、単に「触媒」とも称する。）は、SEM（走査型電子顕微鏡）により加速電圧15kVの条件で得られる触媒の反射電子像を、白黒に2値化し、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）分析を行った際に、前記式（1-1）を満たす。

このような触媒を用いることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／

または不飽和カルボン酸をより高選択率で製造できる。この理由について、本発明者らは以下のように推測している。

反射電子像には、試料表面における原子の原子番号および表面の凹凸形状が反映される。触媒の反射電子像において、原子番号の大きいビスマスの濃度の高い部分は、試料からの反射電子の放出が多くなるために白色で強調される。そのため、触媒の反射電子像を白黒に2値化した際に、白色部分はビスマスが偏在化した部分を、黒色部分はビスマスが少ない部分を意味すると言える。触媒の反射電子像をEDS分析した際に前記式(1-1)を満たすことは、黒色箇所のビスマス濃度と白色箇所のビスマス濃度の差が小さい、すなわち触媒表面のビスマスが均一に分散されていることを示す。このようにビスマスが触媒表面で偏在化せず、均一に分散していることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または α 、 β -不飽和カルボン酸への選択的な酸化反応が進み、これら目的生成物の逐次反応が抑制されるため、選択率がより向上すると考えられる。

[0013] また、触媒の反射電子像をEDS分析した際に、上述した x_1 、 x_2 および σ_1 は下記式(1-2)を満たすことが好ましい。

$$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1 \quad (1-2)$$

$(x_2 - x_1) / \sigma_1$ の値の下限は0より大きいことが好ましく、0.05以上がより好ましく、0.1以上がさらに好ましい。また上限は0.9以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.7以下が特に好ましい。

[0014] また、上述した x_1 および x_2 は下記式(1-3)を満たすことが好ましい。

$$x_2 - x_1 \leq 3.5 \quad (1-3)$$

式(1-3)における x_1 および x_2 は、式(1-1)における x_1 および x_2 とそれぞれ同義(同様)である。

$x_2 - x_1$ の値の下限は0より大きいことが好ましく、0.2以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましく、0.5以上が特に好ましい。また

上限は3以下がより好ましく、2.5以下がさらに好ましく、2以下が特に好ましく、1.5以下が最も好ましい。

[0015] また、上述した $\sigma 1$ の下限は、1.5以上が好ましく、1.8以上がより好ましく、2以上がさらに好ましい。また該 $\sigma 1$ の上限は、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下がさらに好ましい。

[0016] SEM装置としては、例えば日立製作所製S-3400Nを用いることができる。測定条件としては、加速電圧15kVとして反射電子像を取得する。電流値は、帯電による輝点が生じない範囲で適切なコントラストが得られるよう適宜調整する。測定範囲としては、縦方向の視野幅について観察対象の粒子が収まる程度の倍率に設定する。なお観察対象の粒子としては、少なくとも5 μ m以上の大きさを有する粒子を選択するものとする。

得られた反射電子像は、例えばMicrosoft製フォトおよびMicrosoft製ペイントを使用して白黒に2値化することができる。具体的には、ビットマップ形式で保存した反射電子像をMicrosoft製フォトで開き、ライトを-80とする編集操作を3回繰り返す。この画像をMicrosoft製ペイントにて開き、モノトーン画像として保存することで白黒に2値化することができる。なおこのとき、明暗を強調するためにコントラストおよび明るさを調節してもよい。

白黒に2値化した画像について、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による分析を行い、ビスマス濃度を測定する。EDSの測定条件は、加速電圧15kVとし、電流値は試料にダメージを与えない範囲で可能な限り上げるものとする。測定元素は、原子番号が酸素よりも大きく、かつ、触媒においてビスマス以上のモル数を有する元素（ビスマスを含む）とする。測定点1点あたりの分析時間は、全測定元素のカウント数が5000カウント以上、ビスマスのカウント数が10000カウント以上となるように設定する。白黒に2値化した画像の白色箇所を10点選択してポイント分析を行い、10点の平均値から $\times 2$ を算出する。また黒色箇所は、その直前に測定した白色箇所の近傍から任意の

一か所を選択して同様に10点でポイント分析を行い、10点の平均値および標準偏差から $\times 1$ および $\sigma 1$ を算出する。

前記式(1-1)～(1-3)を満たす触媒を得る方法としては、例えば、後述する工程(i)～(iii)を含む方法により触媒を製造する方法が挙げられる。

[0017] <触媒のX線回折パターン>

第2の実施形態に係る触媒(本項において、単に「触媒」とも称する。)のX線回折(XRD)パターンにおいて、 I_B/I_A は0.08～0.5である。また触媒が前記式(1-1)を満たす場合、触媒のX線回折パターンにおいて、 I_B/I_A の下限は0.08以上であることが好ましく、上限は0.5以下が好ましい。

I_B/I_A の下限は、0.1以上がより好ましく、0.11以上がさらに好ましく、0.12以上が特に好ましく、0.13以上が最も好ましい。また I_B/I_A の上限は、0.4以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましい。

触媒の I_B/I_A が上記の範囲を満たす場合、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる。この理由について、本発明者らは以下のように推測している。

X線回折パターンにおいて、ピークAはコバルトを含む結晶相の(002)面に由来する回折ピークであり、ピークBはビスマスを含む結晶相の(032)面に由来する回折ピークである。ここで、前記ビスマスを含む結晶相は、炭化水素の酸化反応において、活性点として機能すると考えられる。そのためピークAとピークBの強度比である I_B/I_A が0.08以上、すなわち前記ビスマスを含む結晶相を多く含有する場合、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または α 、 β -不飽和カルボン酸への選択的な酸化反応が進み、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向上すると考えられる。また I_B/I_A が0.5以下である場合、ビスマスを含む結晶相が過度に形成しておらず、適切な割合で存在している。

そのため、生成した α 、 β -不飽和カルボン酸の逐次酸化が抑制され、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率低下が抑制されると考えられる。

I_B/I_A が上記を満たす触媒を得る方法としては、例えば、後述する工程(i)～(iii)を含む方法により触媒を製造する方法が挙げられる。

[0018] またX線回折角度 $2\theta = 29.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークC）の強度を I_C としたとき、 I_C/I_A が0.05以上であることが好ましい。 I_C/I_A の下限は0.07以上がより好ましく、0.09以上がさらに好ましく、0.1以上が特に好ましい。また I_C/I_A の上限は特段の制限はないが、0.3以下が好ましく、0.25以下がより好ましい。

ピークCは、ビスマスを含む結晶相の（-104）面に由来する回折ピークである。そのため上記の I_B/I_A と同様、ピークAとピークCの強度比である I_C/I_A が0.05以上、すなわち前記ビスマスを含む結晶相を多く含有する場合、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸への選択的な酸化反応が進み、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率が向上すると考えられる。

[0019] X線回折パターンの測定は、例えばPANAlytical製X線回折装置X'PertProMPDを用いることができる。測定にはCuK α 線（ $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ）を用い、出力45kV、40mA、測定範囲 $5 \sim 60^\circ$ で測定を行う。得られたX線回折パターンは、 $2\theta = 20^\circ$ および $2\theta = 50.2^\circ$ を結ぶ直線をベースラインとして補正し、各ピークの強度を求める。

[0020] <触媒の組成>

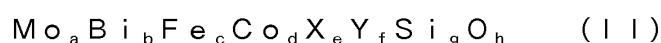
上述の通り、本実施形態に係る触媒は、モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有する。目的生成物の選択率向上の観点から、モリブデン原子数を12としたときのビスマス原子数の比率は、0.01～3であることが好ましい。ビスマス原子数の比率の下限は0.03以上であることがより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましい。また上限は2以下であるこ

とがより好ましく、1以下であることが特に好ましい。同様の観点から、モリブデン原子数を12としたときのコバルト原子数の比率は、1～12であることが好ましい。コバルト原子数の比率の下限は2以上であることが好ましく、3以上であることがさらに好ましい。また上限は11以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましい。

[0021] またその他の元素として、例えば、鉄、ケイ素、酸素、ニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リン、チタン、セシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはタリウム等を含んでいてもよい。目的生成物の選択率向上の観点から、鉄が含まれることが好ましく、また、セシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびタリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素が含まれることが好ましい。

[0022] また本実施形態に係る触媒は、上記元素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、特段の制限はなく、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、または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、本明細書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。

[0023] 本実施形態に係る触媒は、目的生成物の選択率向上の観点から、特に下記式(11)で表される組成を有することが好ましい。なお、触媒は下記式(11)に記載のない元素を少量含んでいてもよい。



[0024] 式(11)中、Mo、Bi、Fe、Co、SiおよびOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示し、Xはニッケル、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、セリウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Yはセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム

、ルビジウムおよ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。a、b、c、d、e、f、gおよびhは、各元素の原子比率を表し、 $a = 1/2$ 、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 1/2$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0.001 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、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比率である。

[0025] 前記式(11)において、目的生成物の選択率向上の観点から、b、c、d、e、f、及びgは次の条件を満たすことが好ましい。

bの下限は0.01以上であることが好ましく、0.03以上であることがより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましい。またbの上限は3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1以下であることが特に好ましい。

cの下限は0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、0.5以上であることがさらに好ましい。またcの上限は4.5以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、3.5以下であることがさらに好ましい。

dの下限は0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、1以上であることがさらに好ましく、3以上であることが特に好ましい。またdの上限は10以下であることが好ましく、9以下であることがより好ましい。

eの下限は0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.5以上であることがさらに好ましい。またeの上限は6以下であることがより好ましく、4以下であることがさらに好ましい。

fの下限は0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、0.2以上であることがさらに好ましい。またfの上限は1.8以下であることが好ましく、1.6以下であることがより好ましく、1.4以下であることがさらに好ましい。

gの上限は15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

なお本明細書における各元素の原子比率は、触媒を塩酸に溶解した成分を ICP 発光分析法で分析することによって求めた値とする。

[0026] 〔触媒の製造方法〕

上記の実施形態に係る触媒は、第 1 の実施形態に係る触媒の条件または第 2 の実施形態に係る触媒の条件を満たすものであれば、公知の触媒の製造方法に準じて製造することができる。しかし、該触媒は、本発明の別の実施形態に係る触媒の製造方法である、下記の工程 (i) ～ (iii) を含む方法により製造されることが好ましい。

[0027] (i) モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー (A 液) と、コバルトを含む溶液またはスラリー (B 液) とを混合して、スラリー (C 液) を調製する工程。

 (ii) 前記スラリー (C 液) を分散処理してスラリー (D 液) を調製する工程。

 (iii) 前記 D 液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

また本発明に係る触媒の製造方法は、後述する焼成工程および成形工程をさらに有してもよい。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0028] <工程 (i)>

工程 (i) では、モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー (A 液) と、コバルトを含む溶液またはスラリー (B 液) とを混合して、スラリー (C 液) を調製する。

[0029] A 液は、モリブデンおよびビスマスの原料化合物を、溶媒と混合して調製する。また、前記式 (I) における X 元素および Y 元素の原料化合物をさらに混合することが好ましい。原料化合物の使用量は、所望の触媒組成となるように適宜調整すればよい。また、使用する溶媒量は、特段の制限はないが、原料化合物の合計 100 質量部に対して、70～400 質量部とすることが好ましい。

[0030] B 液は、コバルトの原料化合物を溶媒と混合して調製する。また、鉄の原

料化合物をさらに混合することが好ましい。なお、原料化合物の使用量は、所望の触媒組成となるように適宜調整すればよい。また使用する溶媒量は、特段の制限はないが、原料化合物の合計 100 質量部に対して、30～230 質量部とすることが好ましい。

[0031] 各原料化合物としては特段の制限はないが、各元素の酸化物、塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩またはそれらの混合物等が用いられる。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、または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が好ましい。ビスマス原料としては、例えば硝酸ビスマス、酸化ビスマス、または次炭酸ビスマス等が挙げられ、酸化ビスマスが好ましい。コバルト原料としては、例えば硝酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、または塩化コバルト等が挙げられ、硝酸コバルトが好ましい。原料化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0032] 溶媒としては、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より好ましい。また溶媒は、アルコール、またはアセトン等の有機溶媒を含んでいてもよい。

[0033] 上記の A 液と B 液とを混合することにより、スラリー（C 液）を調製することができる。

[0034] <工程（ii）>

工程（ii）では、前記工程（i）で得られたスラリー（C 液）を分散処理してスラリー（D 液）を調製する。C 液を分散処理して C 液中の固形分を均一に分散させることにより、触媒表面においてビスマスが均一に分散し、前記式（1-1）を満たす触媒を良好に得ることができる。またビスマスを含む結晶相の形成が促進され、X 線回折パターンにおいて I_B / I_A が 0.08 以上である触媒を良好に得ることができる。

C 液を分散処理する方法としては、容器内の C 液を例えば高圧式、超音波式、攪拌式等のホモジナイザーを使用して処理する方法が挙げられ、攪拌式

ホモジナイザーを使用することが好ましい。

[0035] C液の分散処理の際には、C液を5分～10時間循環させることが好ましい。これにより、C液に含まれるビスマスがより均一に分散される。なお循環とは、C液を容器外に排出した後、再び容器内に戻す操作を意味する。分散処理を行う時間の下限は10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い。また該時間の上限は、9時間以下が好ましく、8時間以下がより好ましく、7時間以下がさらに好ましい。また分散処理は、C液の温度を20～90℃として行うことが好ましい。ビスマスを効率よく均一に分散させる観点から、C液の循環には循環ポンプを使用することが好ましい。循環ポンプとしては、遠心ポンプ、斜流ポンプ、軸流ポンプ、または容積ポンプ等を使用することができる。

[0036] またC液を分散処理した後、得られたスラリーを60℃以上で20分以上保持することでD液を調製することが好ましい。これにより、ビスマスを含む結晶相の形成がより促進される。保持温度の下限は70℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また保持温度の上限は溶媒の沸点以下であり、150℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましい。保持時間の下限は30分以上が好ましく、40分以上がより好ましい。また保持時間の上限は4時間以下が好ましく、2時間以下がより好ましい。またスラリーを保持する際に、回転翼攪拌機または磁気攪拌機を用いて攪拌することが好ましい。

[0037] <工程(iii)>

工程(iii)では、前記工程(ii)で得られたD液を乾燥し、乾燥物を得る。D液の乾燥方法は特段の制限はなく、箱形乾燥機を用いて乾燥する方法、噴霧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、または蒸発乾固して得られた塊状の固形物を粉碎する方法等が挙げられる。乾燥条件は特段の制限はなく、例えば箱形乾燥機を使用する場合は、30～150℃の温度で乾燥することが好ましい。また噴霧乾燥機を使用する場合は、入口温度を100

～500℃、出口温度を100～300℃とすることが好ましい。

工程（i i i）で得られた乾燥物は触媒性能を示し、これを触媒として用いることができるが、さらに、触媒としての性能が向上するため、後述する焼成や成形を行うことが好ましい。本実施形態では、これら焼成後、成形後のものを含めて触媒と総称する。

[0038] <焼成工程>

前記工程（i i i）で得られた乾燥物は、原料化合物等に由来する硝酸等の塩を含んでいる場合がある。そのため、このような塩を脱離するために乾燥物を焼成し、焼成物を得ることが好ましい。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が、触媒強度の観点から、成形工程の前に焼成を行うことが好ましい。また焼成は1回のみ行ってもよいし、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。まず塩を脱離する目的で乾燥物の1次焼成を行い、後述する成形工程を実施した後に、最終的な触媒活性点構造を形成するための2次焼成を行うことが好ましい。また1次焼成と2次焼成を行い、その後に成形工程を行ってもよい。

焼成は、空気等の酸素含有ガス流通下、または窒素、炭酸ガス、ヘリウム、もしくはアルゴン等の不活性ガス流通下で行うことが好ましい。各焼成温度は、得られる触媒の選択率の観点から、200～700℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は600℃以下であることがより好ましい。各焼成時間は、目的とする触媒に応じて適宜選択されるが、得られる触媒の選択率の観点から、10分～10時間が好ましく、下限は1時間以上、上限は10時間以下がより好ましい。なお焼成時間とは、所定の焼成温度に達してから焼成を持続する時間を意味する。

[0039] 乾燥物の1次焼成を行い、後述する成形工程を実施した後に2次焼成を行う場合、1次焼成の焼成温度は200～600℃であることが好ましい。また1次焼成の焼成温度の下限は250℃以上、上限は450℃以下であることがより好ましい。1次焼成の焼成時間は0.5～5時間が好ましい。1次焼成は、例えば箱型焼成炉、トンネル炉型焼成炉等を用いて、乾燥物を固定

した状態で焼成してもよく、ロータリーキルン等を用いて、乾燥物を流動させながら焼成してもよい。

[0040] 2次焼成の焼成温度は300～700℃であることが好ましい。また2次焼成の焼成温度の下限は400℃以上、上限は600℃以下であることがより好ましい。2次焼成の焼成時間は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次焼成は、例えば箱型焼成炉、またはトンネル炉型焼成炉等の焼成炉を用いて、成形物または1次焼成物を固定した状態で焼成してもよく、ロータリーキルン等を用いて、成形物を流動させながら焼成してもよい。

[0041] <成形工程>

成形工程では、焼成前または焼成後の乾燥物を成形し、成形物を得る。成形方法は特段の制限はなく、打錠成形機、押出成形機、または転動造粒機等の一般粉体用成形機を用いることができる。

成形の際には、従来公知の添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、ポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロース等の有機化合物、グラファイトおよ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および炭素繊維等の無機ファイバーが挙げられる。

成形物の形状としては、例えば球状、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等が挙げられる。成形物の外径は、焼成後において0.01～2cmであることが好ましい。該外径が0.01cm以上であることにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また、該外径が2cm以下であることにより、成形物の強度が維持できる。該外径の下限は0.05cm以上がより好ましく、0.1cm以上がさらに好ましい。また該外径の上限は1.5cm以下がより好ましく、1cm以下であることがさらに好ましい。

[0042] 成形物の外表面積は、焼成後において0.01～4cm²であることが好ましい。外表面積が0.01cm²以上であることにより、 α 、 β -不飽和アル

デヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また、外表面積が 4 cm^2 以下であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸の選択率が向上する。外表面積の下限は 0.05 cm^2 以上であることがより好ましく、 0.1 cm^2 以上であることがさらに好ましい。また外表面積の上限は 3 cm^2 以下であることがより好ましく、 2 cm^2 以下であることがさらに好ましい。

[0043] 成形物の体積は、焼成後において $0.0002\sim 5\text{ cm}^3$ であることが好ましい。体積が 0.0002 cm^3 以上であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また体積が 5 cm^3 以下であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸の選択率が向上する。体積の下限は 0.002 cm^3 以上であることがより好ましく、 0.02 cm^3 以上であることがさらに好ましい。また体積の上限は 1 cm^3 以下であることがより好ましく、 0.5 cm^3 以下であることがさらに好ましい。

[0044] 成形物の質量は、焼成後において $0.002\sim 0.5\text{ g/個}$ であることが好ましい。質量が 0.002 g/個 以上であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β 不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また質量が 0.5 g/個 以下であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸の選択率が向上する。質量の下限は 0.01 g/個 以上であることがより好ましく、 0.05 g/個 以上であることがさらに好ましい。また質量の上限は 0.3 g/個 以下であることがより好ましく、 0.2 g/個 以下であることがさらに好ましい。

[0045] 成形物の充填嵩密度は、焼成後において $0.2\sim 1\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。充填嵩密度が 0.2 g/cm^3 以上であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸を長期に渡り安定的に製造することができる。また充填嵩密度が 1 g/cm^3 以下であることにより、 α ， β －不飽和アルデヒドおよび／または α ， β －不飽和カルボン酸

の選択率が向上する。充填嵩密度の下限は 0.3 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 0.4 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。また充填嵩密度の上限は 0.9 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 0.8 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。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 ml 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。

[0046] 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、またはシリコンカーバイト等の不活性物質が挙げられる。また成形物は、これらの不活性物質で希釈して用いることもできる。

[0047] $[\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸の製造方法}]$

本発明の別の実施形態に係る $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸の製造方法は}$ 、上述した触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含み、この酸化により、対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸を製造する方法である}$ 。また、さらに別の実施形態に係る $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸の製造方法は}$ 、上述の方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含み、この酸化により、対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸を製造する方法である}$ 。この方法によれば、高い選択率で $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒドおよび/または}\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸が得られる}$ 。

炭化水素としては、具体的には、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBE等の原料有機化合物を用いることができる。なお、プロピレンに対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒド}$ はアクロレインであり、プロピレンに対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸}$ はアクリル酸である。また、イソブチレンに対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和アルデヒド}$ はメタクロレインであり、イソブチレンに対応する $\alpha, \beta\text{-不飽和カルボン酸}$ はメタクリル酸である。TBAに対

応する α 、 β -不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、T B Aに対応する α 、 β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。M T B Eに対応する α 、 β -不飽和アルデヒドはメタクロレインであり、M T B Eに対応する α 、 β -不飽和カルボン酸はメタクリル酸である。生成物の収率向上の観点から、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび α 、 β -不飽和カルボン酸は、それぞれメタクロレインおよびメタクリル酸であることが好ましい。

[0048] 本実施形態に係る α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法は、反応器内で、上述した触媒と、炭化水素および酸素を含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。反応器としては、一般的に気相酸化に用いられているものを使用することができ、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い。また工業的には、該反応管を複数備える多管式反応器を用いることが好ましい。

[0049] 原料ガス中の炭化水素濃度は、特段の制限はないが、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。

[0050] 原料ガスの酸素源としては、特段の制限はないが、空気を用いるのが工業的に有利である。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合したガスを用いることもできる。原料ガス中の酸素の割合は、特段の制限はないが、炭化水素に対して10～500容積%が好ましく、下限は50容積%以上、上限は300容積%以下がより好ましい。なお原料ガスは、経済的な観点から窒素ガス、もしくは炭酸ガス等の不活性ガス、または水蒸気等で希釈して使用することが好ましい。

原料ガスと触媒との接触時間は、特段の制限はないが、0.5～10秒が好ましく、下限は1秒以上、上限は5秒以下がより好ましい。酸化反応中の圧力は、通常、大気圧から数気圧程度である。酸化反応中の温度は、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。

[0051] [α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法]

本発明の別の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法は、上述した方法により製造された α 、 β －不飽和アルデヒドを酸化する工程を含み、この酸化により、対応する α 、 β －不飽和カルボン酸を製造する方法である。生成物の収率向上の観点から、 α 、 β －不飽和アルデヒドおよび α 、 β －不飽和カルボン酸は、それぞれメタクロレインおよびメタクリル酸であることが好ましい。

本実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸の製造方法は、反応器内で、 α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒と、 α 、 β －不飽和アルデヒドを含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。該触媒としては、ヘテロポリ酸触媒を使用することが好ましい。反応器としては、上述の α 、 β －不飽和アルデヒドの製造方法と同様の反応器を用いることができる。

原料ガス中の α 、 β －不飽和アルデヒド濃度は、特段の制限はないが、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。

原料ガスの酸素源としては、特段の制限はないが、空気を用いるのが工業的に有利である。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合したガスを用いることもできる。原料ガス中の酸素の割合は、特段の制限はないが、 α 、 β －不飽和アルデヒドに対して40～400容量%が好ましく、下限は50容量%以上、上限は300容量%以下がより好ましい。なお原料ガスは、経済的な観点から窒素ガス、もしくは炭酸ガス等の不活性ガス、または水蒸気等で希釈して使用することが好ましい。

原料ガスと α 、 β －不飽和カルボン酸製造用触媒との接触時間は、特段の制限はないが、1.5～15秒が好ましい。酸化反応中の圧力は、通常、大気圧から数気圧程度である。酸化反応中の温度は200～400℃が好ましく、下限は250℃以上がより好ましい。

[0052] [α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法]

本発明の別の実施形態に係る α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、上述した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

化する工程を含み、このエステル化により、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステルを製造する方法である。 α 、 β －不飽和カルボン酸と反応させるアルコールは特段の制限はなく、例えばメタノール、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。エステル化反応は、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。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

実施例

[0053] 以下、本発明の実施形態による触媒の製造例、およびそれを用いての反応例を、比較例と共に説明する。下記の実施例および比較例における「部」は質量部である。

[0054] （触媒の組成比）

各元素の原子比率は、触媒を塩酸に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた。

[0055] （触媒のビスマス濃度の測定）

触媒のビスマスの濃度は、以下のように測定した。

まず、SEM装置として日立製作所製S-3400Nを用い、触媒の反射電子像を得た。測定条件としては、加速電圧15kV、電流値60mAとし、各測定点、測定エリアでの貯め込み時間は、300秒とした。また、倍率は1000倍に設定した。

[0056] 得られたビットマップ形式の反射電子像をMicrosoft製フォトで開き、ライトを－80とする編集操作を3回繰り返した。この画像をMicrosoft製ペイントにて開き、モノトーン画像として保存することで白黒に2値化した。

次いで、白黒に2値化した画像について、EDSによる分析を行い、ビス

マス濃度を測定した。EDSの測定条件は、加速電圧15 kV、電流値60 mAとした。測定元素は、酸素元素を除く触媒の組成において、ビスマス以上のモル数を有する元素（ビスマスを含む）とした。また全測定元素のカウント数が5000カウント以上、ビスマスのカウント数が10000カウント以上となるように、測定点1点あたりの分析時間を300秒以上とした。白黒に2値化した画像の白色箇所を10点選択してポイント分析を行い、10点の平均値から $\times 2$ を算出した。また黒色箇所は、その直前に測定した白色箇所の近傍から任意の一か所を選択して同様に10点ポイント分析を行い、10点の平均値および標準偏差から $\times 1$ および $\sigma 1$ を算出した。

[0057] (触媒のX線回折パターンの測定)

触媒のX線回折パターンの測定は、PANalytical製X線回折装置X'Pert Pro MPDを用いた。測定にはCu K α 線($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を用い、出力45 kV、40 mA、測定範囲 $5 \sim 60^\circ$ で測定を行った。得られたX線回折パターンは、 $2\theta = 20^\circ$ および $2\theta = 50.2^\circ$ を結ぶ直線をベースラインとして補正し、 I_B/I_A および I_C/I_A を算出した。

[0058] (反応評価)

実施例及び比較例中の触媒の反応評価は、イソブチレンの酸化によるメタクロレインおよびメタクリル酸の製造を例として行った。反応評価における分析はガスクロマトグラフィー（装置：島津製作所製GC-2014、カラム：J&W社製DB-FFAP、 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ 、膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ ）にて行った。ガスクロマトグラフィーの結果から、生成したメタクロレインおよびメタクリル酸の選択率を次式により算出した。

メタクロレインおよびメタクリル酸の合計選択率(%) = (生成したメタクロレインのモル数 + 生成したメタクリル酸のモル数) / 反応したイソブチレンのモル数 $\times 100$

[0059] <実施例1>

60℃の純水2,000質量部に、パラモリブデン酸アンモニウム四水和

物500質量部、硝酸セシウム23.0質量部、酸化ビスマス49.5質量部および三酸化アンチモン24.1質量部を混合してA液を調製した。また、純水1,000質量部に、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物228.8質量部および硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物480.8質量部を混合して、B液を調製した。次いで、A液とB液を混合して、C液を調製した。

得られたC液を、循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザーを用いて90分間分散処理を行った。続いて分散処理後のスラリーを95℃に加熱し、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら1時間保持し、D液を調製した。

得られたD液を、噴霧乾燥機を用いて入口温度190℃で乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、空気流通下300℃で1時間1次焼成した。次いで、1次焼成後の乾燥物を16MPaの圧力で20秒間加圧成形した後、破碎して破碎粒子を得た。該破碎粒子を分級し、目開き2.36mmの篩を通過し、かつ目開き0.71mmの篩を通過しないものを回収し、顆粒状の成形物を得た。次いで、該成形物を空気流通下500℃で6時間2次焼成して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{7.0}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた $\text{I B} / \text{I A}$ および $\text{I C} / \text{I A}$ の値を表1に、X線回折パターンを図1に示す。また得られた x_1 、 x_2 および σ_1 の値を表1に、SEMにより得られた反射電子像および白黒に2値化した画像を、それぞれ図2および図3に示す。

[0060] 得られた触媒をステンレス製反応管内に充填し、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%から成る原料ガスを、2.7秒間の接触時間で反応管内の触媒を通過させ、温度330℃で反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0061] <実施例2>

実施例1と同様の方法によりA液を調製した。また、硝酸コバルト(Ⅱ)

）六水和物を549.5質量部としたこと以外は、実施例1と同様の方法によりB液を調製した。次いで、A液とB液を混合して、C液を調製した。

得られたC液を、循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザーを用いて60分間循環させながら分散処理を行った。続いて実施例1と同様の方法により分散処理後のスラリーを保持し、D液を調製した。

得られたD液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{8.0}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた I_B/I_A および I_C/I_A の値を表1に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表1に、SEMにより得られた反射電子像および白黒に2値化した画像を、それぞれ図4および図5に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0062] <実施例3>

三酸化アンチモンを34.4質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりA液を調製した。また、硝酸鉄（Ⅲ）九水和物を171.6質量部、硝酸コバルト（Ⅲ）六水和物を549.5質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりB液を調製した。次いで、A液とB液を混合して、C液を調製した。

得られたC液を、循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザーを用いて60分間循環させながら分散処理を行った。続いて実施例1と同様の方法により分散処理後のスラリーを保持し、D液を調製した。

得られたD液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{1.80}\text{Co}_{8.0}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターン

およびビスマス濃度を測定した。得られた I_B/I_A および I_C/I_A の値を表 1 に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0063] <実施例 4>

三酸化アンチモンを 34.4 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により A 液を調製した。また、硝酸鉄 (III) 九水和物を 286.0 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により B 液を調製した。次いで、A 液と B 液を混合して、C 液を調製した。

得られた C 液を、循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザーを用いて 120 分間循環させながら分散処理を行った。続いて分散処理後のスラリーを 95℃ に加熱し、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら 2 時間保持し、D 液を調製した。

得られた D 液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例 1 と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $Mo_{1.2}Bi_{0.90}Fe_{3.00}Co_{7.0}Sb_{0.70}Cs_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X 線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた I_B/I_A および I_C/I_A の値を表 1 に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0064] <実施例 5>

三酸化アンチモンを 44.7 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により A 液を調製した。また、硝酸鉄 (III) 九水和物を 286.0 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の方法により B 液を調製した。次いで、A 液と B 液を混合して、C 液を調製した。

得られた C 液を、循環ポンプを用いて循環させながら、攪拌式ホモジナイザーを用いて 240 分間循環させながら分散処理を行った。続いて分散処理

後のスラリーを95℃に加熱し、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら2時間保持し、D液を調製した。

得られたD液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{3.00}\text{Co}_{7.0}\text{Sb}_{1.30}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた $\text{I B} / \text{I A}$ および $\text{I C} / \text{I A}$ の値を表1に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表1に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0065] <比較例1>

酸化ビスマスを33.0質量部、三酸化アンチモンを34.4質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりA液を調製した。また、硝酸コバルト(II)六水和物を618.2質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりB液を調製した。次いで、A液とB液を混合して、C液を調製した。

得られたC液を95℃に加熱し、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら1時間保持した。すなわち、C液を分散処理せずにスラリー(D'液)を調製した。

得られたD'液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例1と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{9.0}\text{Sb}_{1.00}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた $\text{I B} / \text{I A}$ および $\text{I C} / \text{I A}$ の値を表1に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表1に、SEMにより得られた反射電子像および白黒に2値化した画像を、それぞれ図6および図7に示す。

得られた触媒を用いて、実施例1と同様の方法により反応評価を行った。

得られた結果を表 1 に示す。

[0066] <比較例 2>

実施例 1 と同様の方法により C 液を調製した。

得られた C 液を、攪拌式ホモジナイザーを用いて 90 分間分散処理を行った。なおこの際、C 液の循環は行わなかった。続いて実施例 1 と同様の方法により分散処理後のスラリーを保持し、D 液を調製した。

得られた D 液を噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を、実施例 1 と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{7.0}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた $\text{I B} / \text{I A}$ および $\text{I C} / \text{I A}$ の値を表 1 に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0067] <比較例 3>

60℃の純水 2,000 質量部に、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物 500 質量部を混合して、ビスマスを含まない A' 液を調製した。また、純水 1,000 質量部に、硝酸セシウム 23.0 質量部、酸化ビスマス 49.5 質量部および三酸化アンチモン 24.1 質量部、硝酸鉄 (III) 九水和物 228.8 質量部および硝酸コバルト (II) 六水和物 480.8 質量部を混合して、B 液を調製した。次いで、A' 液と B 液を混合して、C 液を調製した。

得られた C 液を、実施例 1 と同様の方法により分散処理および保持し、D 液を調製した。

得られた乾燥物を、実施例 1 と同様の方法により焼成および成形して、触媒を得た。該触媒の酸素を除く元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.90}\text{Fe}_{2.40}\text{Co}_{7.0}\text{Sb}_{0.70}\text{Cs}_{0.50}$ であった。また、該触媒について、X線回折パターンおよびビスマス濃度を測定した。得られた $\text{I B} / \text{I A}$ および $\text{I C} / \text{I A}$ の値

を表 1 に示す。また得られた $\times 1$ 、 $\times 2$ および $\sigma 1$ の値を表 1 に示す。

得られた触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法により反応評価を行った。

得られた結果を表 1 に示す。

[0068] [表1]

表1

	$\times 1$ [質量%]	$\times 2$ [質量%]	$\sigma 1$	$\times 2 - \times 1$	$(\times 2 - \times 1) / \sigma 1$	ピーク強度比		メタクロレイン およびメタクリル酸の 合計選択率 [%]
						IB/IA	IC/IA	
実施例1	12.5	13.1	3.40	0.60	0.18	0.186	0.115	89.2
実施例2	10.5	11.4	5.50	0.90	0.16	0.261	0.171	89.9
実施例3	11.2	12.5	2.10	1.30	0.62	0.134	0.101	89.1
実施例4	13.5	14.2	4.80	0.70	0.15	0.305	0.185	88.9
実施例5	13.5	14.4	4.90	0.90	0.18	0.352	0.192	88.5
比較例1	9.5	15.4	1.50	5.90	3.93	0.061	0.029	87.7
比較例2	9.3	14.8	2.10	5.50	2.62	0.075	0.041	86.9
比較例3	9.1	14.1	2.50	5.00	2.00	0.072	0.036	87.1

[0069] 表 1 に示されるように、SEMにより得られる反射電子像において特定の

ビスマス濃度を満たす触媒、またはX線回折パターンにおいて規定の強度比を有する触媒を用いた実施例1～5は、メタクロレインおよびメタクリル酸の合計選択率が良好であった。

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。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明によれば、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸を高選択率で製造できる触媒を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または 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って、
- モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、下記式(1-1)を満たす触媒。
- $$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1.5 \quad (1-1)$$
- 式(1-1)中、 x_1 、 x_2 および σ_1 は、SEM(走査型電子顕微鏡)により加速電圧15kVの条件で得られる前記触媒の反射電子像を白黒に2値化し、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析を行うことで得られる値であり、 x_1 は黑色箇所ビスマス濃度[質量%]、 x_2 は白色箇所のビスマス濃度[質量%]、 σ_1 は黑色箇所のビスマス濃度の標準偏差である。
- [請求項2] 前記 x_1 、 x_2 および σ_1 が下記式(1-2)を満たす、請求項1に記載の触媒。
- $$(x_2 - x_1) / \sigma_1 \leq 1 \quad (1-2)$$
- [請求項3] 前記 x_1 および x_2 が下記式(1-3)を満たす、請求項1または2に記載の触媒。
- $$x_2 - x_1 \leq 3.5 \quad (1-3)$$
- [請求項4] 前記 σ_1 が1.5以上である、請求項1から3のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項5] X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク(ピークA)の強度を I_A 、 $2\theta = 28.0^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク(ピークB)の強度を I_B としたとき、 I_B / I_A が0.08以上である、請求項1から4のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項6] 前記 I_B / I_A が0.08～0.5である、請求項5に記載の触媒

。

[請求項7] 炭化水素の酸化反応によって、対応する α 、 β -不飽和アルデヒドおよび/または 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って、

モリブデン、ビスマスおよびコバルトを含有し、

X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度をI_A、 $2\theta = 28.0^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークB）の強度をI_Bとしたとき、I_B/I_Aが0.08～0.5である触媒。

[請求項8] 前記I_B/I_Aが0.13～0.3である、請求項6または7に記載の触媒。

[請求項9] X線回折パターンにおいて、X線回折角度 $2\theta = 26.5^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークA）の強度をI_A、X線回折角度 $2\theta = 29.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲内の最大ピーク（ピークC）の強度をI_Cとしたとき、I_C/I_Aが0.05以上である、請求項1から8のいずれか1項に記載の触媒。

[請求項10] 下記式（I I）で表される組成を有する、請求項1から9のいずれか1項に記載の触媒。



式（I I）中、Mo、Bi、Fe、Co、SiおよびOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、ケイ素および酸素を示し、Xはニッケル、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、タングステン、アンチモン、リンおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Yはセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよ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。a、b、c、d、e、f、gおよびhは、各元素の原子比率を表し、 $a = 12$ 、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0.001 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、hは

前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

[請求項11] 請求項1から10のいずれか1項に記載の触媒を製造する方法であって、下記工程(i)～(iii)を含む、触媒の製造方法。

(i) モリブデンおよびビスマスを含む溶液またはスラリー(A液)と、コバルトを含む溶液またはスラリー(B液)とを混合して、スラリー(C液)を調製する工程。

(ii) 前記C液を分散処理してスラリー(D液)を調製する工程。

(iii) 前記D液を乾燥し、乾燥物を得る工程。

[請求項12] 前記工程(ii)において、前記C液の分散処理の際に前記C液を5分～10時間循環させる、請求項11に記載の触媒の製造方法。

[請求項13] 前記工程(ii)において、循環ポンプを使用してC液を循環させる、請求項12に記載の触媒の製造方法。

[請求項14] 前記工程(ii)において、分散処理の後60℃以上で20分以上保持してD液を調製する、請求項11から13のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

[請求項15] 請求項1から10のいずれか1項に記載の触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項16] 請求項11から14のいずれか1項に記載の方法により製造された触媒の存在下で、炭化水素を酸化する工程を含む、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよび／または α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項17] 請求項15または16に記載の方法により製造された α 、 β -不飽和アルデヒドを酸化する工程を含む、 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項18] 請求項17に記載の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工程を含む、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法。