

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] プロピレン、イソブチレン、*t*－ブチルアルコール、メチル－*t*－ブチルエーテル等の有機化合物を用いて、金属酸化物触媒の存在下において気相酸化反応を行うことにより、 α 、 β －不飽和アルデヒドや α 、 β －不飽和カルボン酸等を製造する方法が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、オレフィンから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使用される触媒の製造方法として、モリブデン、ビスマス、コバルト及び／又はニッケル、及び鉄を少なくとも含む複合酸化物触媒の製造方法が記載されている。

また、特許文献2には、少なくともモリブデン、鉄及びコバルトを含む複合酸化物の粒子からなり、該粒子のバルク組成及び表面組成における原子比が特定の条件を満足することで、触媒活性及び選択性に優れた不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒を提供できる例が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005－169311号公報
特許文献2：特開2011－115681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、本発明者等の検討によると、特許文献1及び2に記載されている触媒は、性能が必ずしも十分ではなく、多くの副生成物が生じる場合があることが判明した。これらの問題は、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び α 、 β -不飽和カルボン酸等の選択率に影響するため、更なる触媒の性能の向上が望まれているのが実状である。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 -不飽和アルデヒド及び α 、 β -不飽和カルボン酸等の目的生成物の選択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、少なくともモリブデン及びビスマスを含む触媒において、触媒全体に対する触媒表面のビスマス組成を調整することにより、高い選択率で目的生成物を製造することができることを見出した。

すなわち、本発明は以下のものを含む。

[0007] [1]：少なくともモリブデン及びビスマスを含む触媒であって、

ICP（誘導結合高周波プラズマ）発光分光法から算出したモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比をAとし、X線光電子分光分析法によって測定されるモリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比をBとしたとき、 B/A が1.3～5である触媒。

[2]：前記 B/A の値が1.5～4である、[1]に記載の触媒。

[3]：前記 B/A の値が1.7～3である、[1]又は[2]に記載の触媒。

[4]：前記Aの値が0.02～0.1である、[1]～[3]のいずれかに記載の触媒。

[5]：前記Bの値が0.04～0.2である、[1]～[4]のいずれかに記載の触媒。

〔6〕：前記Bの値が0.07～0.16である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の触媒。

〔7〕：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〕～〔6〕のいずれかに記載の触媒。

〔8〕：触媒組成が下記式（1）で表される、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の触媒。



（前記式（1）中、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。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はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジ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。a、b、c、d、e、f、g及びhは、各元素の原子比率を示し、 $a=12$ のとき、 $b=0.01\sim3$ 、 $c=0\sim8$ 、 $d=0\sim12$ 、 $e=0\sim8$ 、 $f=0.001\sim2$ 、 $g=0\sim20$ 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。）

〔9〕：少なくともモリブデン及びビスマスを含む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及びビスマス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。

[10] : 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、[9]に記載の触媒の製造方法。

[11] : 前記工程(i i i)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、[9]又は[10]に記載の触媒の製造方法。

[12] : 前記工程(i i i)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、[9]~[11]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[13] : 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、[9]~[12]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[14] : 下記式(1)で表される組成を有する触媒を製造する、[9]~[13]のいずれかに記載の触媒の製造方法。



(前記式(1)中、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示し、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種の元素を示し、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。a、b、c、d、e、f、g及びhは、各元素の原子比率を示し、 $a=12$ のとき、 $b=0$ 、 $0.1\sim3$ 、 $c=0\sim8$ 、 $d=0\sim12$ 、 $e=0\sim8$ 、 $f=0.001\sim2$ 、 $g=0\sim20$ 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。)

[15] : [1]~[8]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。

[16] : [9] ~ [14] のいずれかに記載の触媒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。

[17] : [15] 又は [16] 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。

[18] : [15] ~ [17] 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、目的生成物の選択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「 $XX \sim YY$ 」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]

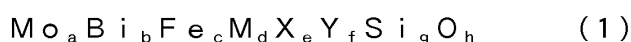
本発明に係る触媒は、少なくともモリブデン及びビスマスを含む触媒であって、ICP（誘導結合高周波プラズマ）発光分光法から算出したモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比を A とし、X線光電子分光分析法によって測定されるモリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比を B としたとき、 B/A が1.3～5である。このような触媒を用いることにより、原料から高い選択率で目的生成物を製造するこ

とができる。

本発明に係る触媒は、目的生成物の選択率の観点から、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際に用いられる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及びビスマスを含み、下記式(1)で表される組成を有することが好ましい。なお、触媒成分は下記式(1)に記載のない元素を少量含んでもよい。



式(1)中、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。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、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はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジ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。a、b、c、d、e、f、g及びhは、各元素の原子比率を示し、 $a=12$ のとき、 $b=0.01\sim3$ 、 $c=0\sim8$ 、 $d=0\sim12$ 、 $e=0\sim8$ 、 $f=0.001\sim2$ 、 $g=0\sim20$ 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。

[0012] 前記式(1)において、目的生成物の選択率向上の観点から、 $a=12$ のとき、bの下限は0.03以上であることが好ましく、0.05以上である

ことがより好ましい。またbの上限は2以下であることが好ましく、1以下であることがより好ましい。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、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cの上限は6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い。

[0013] 触媒は、モリブデンと、ビスマスと、必要に応じて鉄と、を含有するが、これらの元素以外のその他の元素として、前記式(1)におけるM元素、X元素及びY元素を含有していてもよい。その他の元素のなかでも、M元素を含有していることが好ましく、さらにY元素も含有していることがより好ましい。

[0014] 前記式(1)において、目的生成物の選択率向上の観点から、 $a = 12$ のとき、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以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。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。

[0015] また触媒は、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、担体を使用する場合、担体としては、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。

[0016] 前記式(1)において、目的生成物の選択率向上の観点から、 $a = 12$ の

とき、 g の上限は20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。

[0017] なお触媒の組成は、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。分析装置としては、例えばICP Optima 8300 (Perkin Elmer社製)を用いることができる。分析条件は、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とする。ICP発光分光法は、試料にプラズマのエネルギーを外部から与えると含有する原子が励起され、励起された原子が低いエネルギー準位に戻るときに放出されるスペクトル線を測定する方法である。

[0018] (触媒全体に対する触媒表面のビスマス組成)

本発明に係る触媒は、ICP発光分光法から算出したモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比を A とし、X線光電子分光分析法によって測定されるモリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比を B としたとき、 B/A が1.3～5である。ここで、 A は触媒全体におけるモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比を表し、 B は触媒表面におけるモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比を表す。すなわち、 B/A は、触媒全体におけるビスマス原子の量に対する、触媒表面に存在するビスマス原子の量を表している。

触媒の B/A が上述の範囲を満たすことにより、原料から高い選択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、下記の理由が考えられる。ビスマスは触媒表面で反応の活性点としての役割を担っており、 B/A が1.3以上、すなわち触媒表面に存在するビスマス原子の量が十分であることで、目的生成物への選択的な酸化反応が進み、目的生成物の選択率が向上する。また B/A が5以下、すなわち触媒表面にビスマス原子が過剰に存在しないことで、目的生成物からの逐次反応が抑制され、目的生成物の選択率低下が抑制されることが考えられる。

なお、上述のなかでも、 B/A の値の下限は1.5以上であることが好ましく、1.7以上であることがより好ましく、1.9以上であることがさらに好ましい。また、 B/A の値の上限は4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。

Aの値の下限は0.02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い。また、Aの値の上限は0.1以下であることが好ましく、0.09以下であることがより好ましい。

Bの値の下限は0.04以上であることが好ましく、0.06以上であることがより好ましく、0.07以上であることがさらに好ましい。また、Bの値の上限は0.2以下であることが好ましく、0.18以下であることがより好ましく、0.16以下であることがさらに好ましい。

[0019] 上記Aの値、Bの値、及び B/A の値を制御する方法としては、触媒の製造方法において、モリブデン原料の種類及び使用量、ビスマス原料の種類及び使用量、攪拌時間、加熱時間、加熱温度などを調整する方法が挙げられる。これらのなかでも、特に後述する工程(i i)において、溶媒の沸点より1〜30℃低い温度で20〜90分攪拌し、工程(i i i)において、溶媒の沸点より2℃以上高い温度で10分〜10時間攪拌することにより、Aの値、Bの値、及び B/A の値を所望の範囲に制御することができる。

[0020] なお本発明において、Aの値は上述の通り触媒のICP発光分析を行い、モリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比を算出することで求められる。またBの値は、触媒のX線光電子分光分析を行い、モリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比を算出することで求められる。分析装置としては、例えばQuantera II（アルバック・ファイ社製）を用いることができる。分析条件は、X線：HPモード単色化Al線源、出力：300W、取り込み角度：45°とし、X線ビーム径100μmφで1400μmの範囲を直線状に走査するものとする。X線光電子分光分析法は、試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成及び化学

状態を測定する手法である。一般に試料表面の数 nm 以下に存在する元素の情報が得られるため、触媒の表面の組成及び化学状態の情報を得ることができる。

[0021] (触媒の密度)

触媒の密度は、特に限定されないが、触媒の耐久性向上の観点から、下限は 0.2 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.5 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 1 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。一方、目的生成物の選択率向上の観点から、上限は 50 g/cm^3 以下であることが好ましく、 30 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 20 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。

[0022] [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及びビスマスを含む触媒の製造方法であって、下記の工程 (i) ~ (v) を含む。得られる触媒は上述の B/A が $1.3 \sim 5$ であることが好ましい。

(i) 少なくともモリブデン原料及びビスマス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 $1 \sim 30^\circ\text{C}$ 低い温度で $20 \sim 90$ 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) の温度よりも 2°C 以上高い温度で $10 \text{ 分} \sim 10 \text{ 時間}$ 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。

また本発明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。

[0023] (工程 (i))

工程 (i) では、少なくともモリブデン原料及びビスマス原料を溶媒と混合し、スラリー (A 液) を得る。A 液は、モリブデン及びビスマスの原料を

、溶媒と混合して調製する。また、前記式（１）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。

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、塩化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキソ酸、オキソ酸塩等を単独で、又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0024] 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、三酸化鉄等が挙げられ、硝酸鉄を用いることが好ましい。

[0025] 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より好ましく、溶媒全体の８０質量％以上が水であることがさらに好ましく、水単独を用いてもよい。また溶媒は、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。

[0026] 工程（ｉ）は下記工程（ｉ－１）及び（ｉ－２）を含むことが好ましい。

[0027] （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、各工程について詳細に説明する。

[0028] ＜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（A 1 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（A 2 液）を調製する。なお、A 1 液及びA 2 液を調製する順序は限定されず、A 1 液とA 2 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、特に制限されないが、A 1 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A 2 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。

[0029] <工程（i-2）>

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

[0030] （工程（i i））

工程（i i）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（i i）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、触媒原料を溶媒へ溶解させる際に、温度及び攪拌時間を上述の条件としてビスマス原料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）においてビスマスモリブデート複合酸化物層が形成される際に、活性点となるビスマスが好適に表面に析出し、B/Aが1.5～5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、ビスマス原料の溶解度が低くなり、得られる触媒のB/Aは1.5未満となる傾向がある。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、モリブデン原料及びビスマス原料の溶解度が高くなり、得られる触媒のB/Aは5よりも大きくなる傾向がある。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] (工程(iii))

工程(iii)では、前記工程(ii)で得られたB液を、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(iii)では、ビスマスモリブデート複合酸化物層が形成される。このとき、前記工程(ii)においてビスマス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、ビスマスモリブデート複合酸化物層を形成する際に、活性点となるビスマスが好適に表面に析出し、B/Aが1.5～5である触媒を得ることができると考えられる。工程(iii)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、ビスマスの表面への析出が促進されず、得られる触媒のB/Aは1.5未満となる傾向がある。一方、工程(iii)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、ビスマスの表面への析出が過剰となり、得られる触媒のB/Aは5よりも大きくなる傾向がある。

[0034] B液を攪拌する際の温度の下限は、工程(ii)の温度より3℃以上高いことが好ましく、5℃以上高いことがより好ましく、6℃以上高いことがさらに好ましく、8℃以上高いことが特に好ましい。また上限は、工程(ii)の温度より20℃以下高いことが好ましく、10℃以下高いことがより好ましい。

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(iii)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。

[0035] 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。

[0036] (工程(iv))

工程(iv)では、前記工程(iii)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。

[0037] (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。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。

焼成は、空気等の酸素含有ガス流通下、又は不活性ガス流通下で行うことが好ましい。「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。

[0038] 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。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。

[0039] 上述のなかでも、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、目的生成物の選択率向上の観点から、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は特に限定されず、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。

[0040] 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、目的生成物の選択率向上の観点から、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されず、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。

[0041] (成形工程)

成形工程では、前記工程 (i v) 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。

[0042] 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、成形後に粉砕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、円筒状、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、目的生成物の選択率及び触媒寿命が向上する。

[0043] 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 cm

2 以上がより好ましく、 0.1 cm^2 以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の選択率向上の観点から、上限は 4 cm^2 以下が好ましく、 3 cm^2 以下がより好ましく、 2 cm^2 以下がさらに好ましい。

[0044] 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 0.0002 cm^3 以上が好ましく、 0.002 cm^3 以上がより好ましく、 0.02 cm^3 以上がさらに好ましい。一方、目的生成物の選択率向上の観点から、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。

[0045] 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、目的生成物の選択率向上の観点から、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。

[0046] 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、目的生成物の選択率向上の観点から、上限は 1 g/cm^3 以下が好ましく、 0.9 g/cm^3 以下がより好ましく、 0.8 g/cm^3 以下がさらに好ましい。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。

[0047] 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。

[0048] $[\alpha, \beta]$ -不飽和アルデヒド及び／又は $[\alpha, \beta]$ -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。

[0049] 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。目的生成物の選択率の観点から、 α 、 β -不飽和アルデヒド及び α 、 β -不飽和カルボン酸は、それぞれメタクロレイン及びメタクリル酸であることが好ましい。

[0050] 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。

[0051] 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より好ましい。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。

[0052] 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。

[0053] 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ガスを用いてもよい。

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選択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。

[0054] 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。

[0055] 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、高い選択率で得ることができる。

[0056] [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、本発明に係る製造方法により製造された α 、 β -不飽和アルデヒドから、対応する α 、 β -

不飽和カルボン酸等を製造する。

[0057] 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。目的生成物の選択率の観点から、 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。

[0058] 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。該触媒としては、ヘテロポリ酸触媒等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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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選択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。

[0062] 反応圧力は、0～1 MPa (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。

[0063] [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

[0064] 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。

[0065] (触媒の組成)

触媒全体の組成は、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、得られた触媒全体の組成における、モリブデン原子の量に対するビスマス原子の量の比から、A の値を算出した。

[0066] (触媒の X 線光電子分光分析)

B の値は、触媒の X 線光電子分光分析を行い、モリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比を算出することで求めた。分析装置としては、Quantera II (アルバック・ファイ社製) を用い、X 線: HP モード単色化 Al 線源、出力: 300W、取り込み角度: 45° とし、X 線ビーム径 100 μm ϕ で 1400 μm の範囲を直線状に走査した。

[0067] (反応評価)

実施例及び比較例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、下記のガスクロマトグラフィーを用いて行った。

メタクロレインの分析: 島津製作所製 GC-2014、カラム: QUADREX 007-CW 20m $\times$ 0.32mm、膜厚: 3 μm

メタクリル酸の分析: 島津製作所製 GC-2014、カラム: J & W 社製 DB-FFAP、30m $\times$ 0.32mm、膜厚 1.00 μm

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及びメタクリル酸の合計選択率を下記式にて求めた。

$$\text{メタクロレイン及びメタクリル酸の合計選択率 (\%)} = (P1 + P2) / M1 \times 100$$

上記式中、M1は単位時間に反応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。

[0068] <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。

[0069] 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101℃まで加熱し、液温を101℃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、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。

得られた乾燥物を空気雰囲気下300℃で1時間1次焼成した後、粉碎した。次いで、粉碎された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の篩を通過しない粉碎粒子を回収した。次いで、回収した破碎粒子を空気雰囲気下500℃で3時間2次焼成して、触媒を得た。

得られた触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}$ であった。また、該触媒についてICP発光分析及びX線光

電子分光分析を行った。算出されたA、B及びB/Aの値を表1に示す。

[0070] 次いで、得られた触媒をステンレス製反応管内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：2.7秒

[0071] <実施例2>

三酸化アンチモンを24.8質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりA1液を調製した。またA1液とは別に、実施例1と同様の方法によりA2液を調製した。次いで、A1液とA2液を混合し、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1時間攪拌して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5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、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。

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、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.72}\text{Cs}_{0.6}$ であった。また、該触媒についてICP発光分析及びX線光電子分光分析を行った。算出されたA、B及びB/Aの値を表1に示す。

次いで、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。結果を表1に示す。

[0072] <実施例3>

三酸化アンチモンを15.5質量部とした以外は、実施例1と同様の方法によりA1液を調製した。また、A1液とは別に、実施例1と同様の方法によりA2液を調製した。次いで、A1液にA2液を混合し、A液を得た。

得られた液を 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 101℃まで加熱し、液温を 101℃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、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。

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。

得られた触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.45}\text{Cs}_{0.6}$ であった。また、該触媒について ICP 発光分析及び X 線光電子分光分析を行った。算出された A、B 及び B/A の値を表 1 に示す。

次いで、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。結果を表 1 に示す。

[0073] <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。

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。

得られた触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}$ であった。また、該触媒について ICP 発光分析及び X 線光電子分光分析を行った。算出された A、B 及び B/A の値を表 1 に示す。

次いで、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。結果を表 1 に示す。

[0074] <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

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液を噴霧乾燥機にて乾燥し、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。

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、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.1}\text{Co}_{7.5}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}\text{Cs}_{0.6}$ であった。また、該触媒についてICP発光分析及びX線光電子分光分析を行った。算出されたA、B及びB/Aの値を表1に示す。

次いで、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。結果を表1に示す。

[0075] [表1]

	工程(ii)		工程(iii)		A	B	B/A	メタクロレイン及びメタクリル酸の合計選択率 (%)
	温度 (℃)	時間 (hr)	温度 (℃)	時間 (hr)				
実施例1	95	1	103	3	0.05	0.10	2.0	91.2
実施例2	95	1	103	5	0.05	0.11	2.3	91.2
実施例3	95	1	103	7	0.05	0.08	1.6	91.0
比較例1	95	1	—	—	0.05	0.06	1.2	89.1
比較例2	95	2	100	1	0.06	0.06	1.1	89.5

[0076] 表1に示されるように、B/Aが規定範囲内である触媒を用いた実施例1～3は、メタクロレイン及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

[0077] 本発明によれば、 α ， β －不飽和アルデヒド及び／又は α ， β －不飽和カルボン酸等の目的生成物を高選択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及びビスマスを含む触媒であって、
 ICP（誘導結合高周波プラズマ）発光分光法から算出したモリブデン原子の量に対するビスマスの原子の量の比をAとし、X線光電子分光分析法によって測定されるモリブデン原子のピーク面積に対するビスマス原子のピーク面積の比をBとしたとき、 B/A が1.3～5である触媒。
- [請求項2] 前記 B/A の値が1.5～4である、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 前記 B/A の値が1.7～3である、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項4] 前記Aの値が0.02～0.1である、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項5] 前記Bの値が0.04～0.2である、請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項6] 前記Bの値が0.07～0.16である、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項7] 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1～6のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項8] 触媒組成が下記式（1）で表される、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。



（前記式（1）中、 M_o 、 B_i 、 F_e 、 S_i 及び O は、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。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はセシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジ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。a、b、c、d、e、f、g及びhは、各元素の原子比率を示し、 $a = 1/2$ のとき、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0 \sim 8$ 、 $d = 0 \sim 1/2$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0.001 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 20$ 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。)

[請求項9] 少なくともモリブデン及びビスマスを含む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及びビスマス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 $1 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 低い温度で $20 \sim 90$ 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°C 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10] 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9に記載の触媒の製造方法。

[請求項11] 前記工程(iii)における温度が、前記溶媒の沸点より $1 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 高い温度である、請求項9又は10に記載の触媒の製造方法。

[請求項12] 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9～11のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

[請求項13] 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9～12のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

- [請求項14] 下記式(1)で表される組成を有する触媒を製造する、請求項9～13のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。



(前記式(1)中、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示し、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種の元素を示し、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。a、b、c、d、e、f、g及びhは、各元素の原子比率を示し、a=12のとき、b=0.01～3、c=0～8、d=0～12、e=0～8、f=0.001～2、g=0～20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。)

- [請求項15] 請求項1～8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16] 請求項9～14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17] 請求項15又は16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18] 請求項15～17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。