

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3892244号  
(P3892244)

(45) 発行日 平成19年3月14日(2007.3.14)

(24) 登録日 平成18年12月15日(2006.12.15)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 23/88 (2006.01)</b>	BO1J 23/88 Z
<b>BO1J 35/02 (2006.01)</b>	BO1J 35/02 A
<b>CO7C 27/14 (2006.01)</b>	BO1J 35/02 K
<b>CO7C 45/35 (2006.01)</b>	CO7C 27/14 A
<b>CO7C 45/37 (2006.01)</b>	CO7C 27/14 Z

請求項の数 6 (全 11 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願2001-80081 (P2001-80081)</p> <p>(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)</p> <p>(65) 公開番号 特開2002-273229 (P2002-273229A)</p> <p>(43) 公開日 平成14年9月24日 (2002.9.24)</p> <p>審査請求日 平成15年5月26日 (2003.5.26)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号</p> <p>(72) 発明者 春日 洋人 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内</p> <p>(72) 発明者 白石 英市 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内</p> <p>審査官 西山 義之</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法

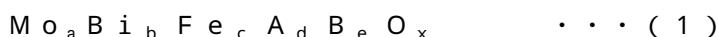
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒成分として少なくともモリブデンおよびビスマスと、50 μm ~ 3 mmの平均繊維長、2 μm ~ 20 μmの平均直径を有する無機質繊維とを含有し、リング状に成型してなる、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を製造する方法において、触媒出発原料含有液と無機質繊維の少なくとも一部とをスラリー状態で混合し、乾燥した後、残余の無機質繊維とともに、リング状に成型することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

【請求項2】

触媒が下記一般式(1)で表されるものである請求項1記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。 10



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、タリウム、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、亜鉛、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、eおよびxは、それぞれ、Mo、Bi、Fe、A、BおよびOの原子数を表し、a = 1 ~ 2としたとき、b = 0.1 ~ 10、c = 0.1 ~ 20、d = 2 ~ 20、e = 0 ~ 30、x = 各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。)

## 【請求項3】

触媒成分としてケイ素を含むときは、触媒出発原料含有液に無機質繊維とシリカゾルとを添加して、スラリー状態で混合する請求項2記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

## 【請求項4】

無機質繊維の含有量が、触媒の質量基準で、0.01～30質量%である請求項1ないし3のいずれかに記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

## 【請求項5】

リング形状が、外径は3～10mmであり、長さは外径の0.5～2倍であり、かつその縦軸方向に外径の0.1～0.7倍の内径からなる貫通孔を有するものである請求項1ないし4のいずれかに記載の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

10

## 【請求項6】

イソブチレン、ターシャリーブタノールまたはプロピレンを分子状酸素を用いて接触気相酸化してそれぞれ対応するメタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸を製造するにあたり、請求項1ないし5のいずれかに記載の方法によって得られる触媒を用いることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒、詳しくは、イソブチレン、ターシャリーブタノール（以下、t-ブタノールと表記することもある。）またはプロピレンを接触気相酸化して、メタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸を製造するに好適な触媒の製造方法、およびこの触媒を用いてこれら不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

イソブチレン、t-ブタノールまたはプロピレンを接触気相酸化してそれぞれ対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒に関しては数多くの提案がなされている。

30

## 【0003】

触媒の形状をペレット状からリング状にすることにより収率が向上することは既に知られている。例えば、特開昭59-46132号公報には、特定のリング状にすることにより、（1）幾何学表面の増大により転化率が向上する、（2）触媒層の厚みが薄くなることにより、除熱効果が増加して収率が向上する、（3）圧力損失が低下する、（4）熱負荷の低減により触媒寿命が延びる、ことが開示されている。これらの効果をより高めるためにはリングの肉厚を薄くすることが好ましい。しかし、肉厚を薄くすることは機械的強度の低下を招き、完成した触媒をドラム缶などに保存しておく間にドラム缶底部の触媒が割れたり、反応管への充填時に割れて反応管毎の圧力損失にばらつきが大きくなるなどの問題が生じる。

40

## 【0004】

触媒の強度を向上させる方法として、繊維物質を添加する方法は既に知られている。例えば、特公昭51-20357号公報には、五酸化バナジウム触媒、銅-クロム酸触媒、ニッケル-ケイソウ土触媒、マンガン-クロム酸触媒について、乾燥あるいは焼成し、粉砕して得られた触媒粉体に、青石綿などの繊維物質などを添加する方法が開示されている。しかし、モリブデンおよびビスマスを必須成分とする触媒系での効果は知られておらず、またリング形状の触媒では、触媒の機械的強度は向上するものの、触媒粒個々のばらつきが大きいなどの問題がある。

50

## 【0005】

また、特開昭59-183832号公報には、ヘテロポリ酸ベースの触媒に平均直径5  $\mu$ m以下のウスカを成型補助材として用いる方法が開示されている。しかし、モリブデンおよびビスマスを必須成分とする触媒系では、ウスカの添加により強度は向上するものの収率が低下するとの問題がある。

## 【0006】

また、特開平6-381号公報には、モリブデンおよびビスマスを必須成分とする担持触媒を調製するにあたり、平均直径が2~200  $\mu$ mの無機質繊維を担持補助剤として用いる方法が開示されている。この方法は、触媒担持量の多い担持触媒の製造を目的とするものであり、そのためには、触媒活性成分と無機質繊維とを液状物に分散したスラリーを担体に付着させつつ、同時に液状物を気化蒸発させるという調製方法を用いなければならない。しかし、この調製方法は、操作が必ずしも容易ではなく、また調製条件の変動によって、得られる触媒の活性が変動するため、均一な触媒性能を有する触媒を調製するのは容易ではないという問題がある。

10

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、イソブチレン、t-ブタノールまたはプロピレンを接触気相酸化して、それぞれ対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するに好適な触媒、具体的には機械的強度に優れ、しかも目的生成物収率が高く、経時的な触媒性能の低下が少ない、などの特徴を有する触媒の製造方法を提供することにある。

20

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、少なくともモリブデンおよびビスマスと、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維などの無機質繊維とを含有する、リング状の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を製造するにあたり、触媒組成物と無機質繊維とをスラリー状態で混合した後、リング状に成型することにより上記目的が達成できることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

## 【0009】

すなわち、本発明は、触媒成分として少なくともモリブデンおよびビスマスと、50  $\mu$ m~3mmの平均繊維長、2  $\mu$ m~20  $\mu$ mの平均直径を有する無機質繊維とを含有し、リング状に成型してなる、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒を製造する方法において、触媒出発原料含有液と無機質繊維の少なくとも一部とをスラリー状態で混合し、乾燥した後、残余の無機質繊維とともにリング状に成型することを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法である。

30

## 【0010】

また、本発明は、イソブチレン、ターシャリーブタノールまたはプロピレンを分子状酸素を用いて接触気相酸化してそれぞれ対応するメタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸を製造するにあたり、上記触媒を用いることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸の製造方法である。

40

## 【0011】

無機質繊維を加えることにより、触媒の機械的強度が向上するほかに、触媒性能が向上し、また触媒の経時劣化が抑制される理由は定かではないが、無機質繊維により触媒組成物が希釈されるので、反応時の発熱が分散され、逐次反応が抑制されるとともに、触媒の熱劣化が抑制されるものと推定される。また、加える無機質繊維が特定のサイズであると、触媒の機械的強度が向上することから、無機質繊維は、触媒中に適度に分散され、触媒組成物と適度な混合・接触を保っているものと推定される。

## 【0012】

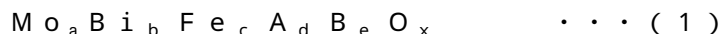
## 【発明の実施の形態】

50

本発明の触媒は、モリブデンおよびビスマスを必須成分として含有する触媒組成物に無機質繊維を加えてリング状に成型してなる成型触媒であり、触媒組成物を不活性担体に担持してなる、いわゆる担持触媒と相違するものである。

【0013】

上記触媒組成物の代表例としては、下記一般式(1)で表されるものを挙げるができる。



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、タリウム、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、亜鉛、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、eおよびxは、それぞれ、Mo、Bi、Fe、A、BおよびOの原子数を表し、 $a = 1 \sim 2$ としたとき、 $b = 0.1 \sim 1.0$ 、 $c = 0.1 \sim 2.0$ 、 $d = 2 \sim 20$ 、 $e = 0 \sim 30$ 、 $x =$  各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。)

一般式(1)で表される触媒組成物は、この種の触媒の調製に一般に用いられている方法にしたがって調製することができる。各成分の原料としては、各成分の酸化物、あるいは加熱によって酸化物を形成する、各成分の硝酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、炭酸塩、アルカリ金属塩などを適宜選択して使用することができる。

【0014】

上記無機質繊維としては、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維などを使用することができる。なかでも、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維が適しており、特にガラス繊維が好適に用いられる。無機質繊維は2種類以上を適宜組み合わせ使用しても、あるいは平均繊維長や平均繊維径の異なるものや、ガラス繊維の場合には、ガラス組成の異なるガラス繊維を適宜組み合わせ使用することもできる。

【0015】

無機質繊維としては、平均繊維長が $50 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ 、好ましくは $50 \mu\text{m} \sim 1.2 \text{mm}$ であり、また平均繊維径が $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。平均繊維長は、完成された成型触媒中において上記の範囲に入っていればよく、予め $50 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ の平均繊維長を有する無機質繊維を用いても、あるいは $1.5 \text{mm}$ を超える平均繊維長を有する無機質繊維を触媒組成物の一部または全部と混合した後、強く攪拌して、繊維を切断し、結果的に平均繊維長が $50 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ の範囲に入るようにしてもよい。しかし、後者の場合、無機質繊維の分散性が悪くなるので、予め $50 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ の平均繊維長を有する無機質繊維を用いるのがよい。なお、平均繊維長および平均繊維径がそれぞれ $50 \mu\text{m} \sim 1.5 \text{mm}$ および $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲以外の無機質繊維は、均一な性能を有する触媒が得られないなどの問題が生じるので、好ましくない。

無機質繊維の含有量は、触媒の質量基準で、 $0.01 \sim 30$ 質量%、好ましくは $0.05 \sim 20$ 質量%、より好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%である。含有量が少なすぎると機械的強度向上効果が十分でなく、また多すぎると触媒中に含有される触媒組成物が少なくなり、触媒性能が低下して好ましくない。

【0016】

本発明の触媒は、無機質繊維を添加し、スラリー状態で混合した後、リング状に成型する点を除けば、公知の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の調製に一般に用いられている方法に準じて製造することができる。

【0017】

具体的には、例えば、前記一般式(1)で表される触媒組成物に無機質繊維を添加し、スラリー状態で混合した後、押出成型、打錠成型など一般に用いられている成型方法によりリング状に成型すればよい。このようにすることにより、機械的強度や収率・寿命が向上された触媒が再現性よく得られる。無機質繊維は一括して添加しても、あるいは分割し

10

20

30

40

50

て添加してもよく、例えば、その一部を出発原料を含むスラリーに添加し、残りを乾燥、焼成した後の粉体に添加してもよい。なお、焼成処理は、通常、400～800の温度で行われる。

【0018】

リング形状としては、外径が3～10mm、長さが外径の0.5～2倍、かつ縦軸方向に外径の0.1～0.7倍の内径からなる貫通孔を有するものが好ましい。

【0019】

本発明の接触気相酸化反応は、触媒として上記成型触媒を用いる点を除けば、イソブチレン、t-ブタノールまたはプロピレンを分子状酸素を用いて接触気相酸化してそれぞれ対応するメタクロレインおよびメタクリル酸、またはアクロレインおよびアクリル酸を製造するの一般に用いられている方法にしたがって行うことができる。例えば、イソブチレン、t-ブタノールまたはプロピレン1～10容量%、分子状酸素3～20容量%、水蒸気0～60容量%、窒素、二酸化炭素などの不活性ガス20～80容量%などからなる混合ガスを上記成型触媒上に250～450の温度、常圧ないし1MPaの圧力下、空間速度300～5000h<sup>-1</sup>(STP)で導入すればよい。

【0020】

なお、ホットスポット部における蓄熱を抑制するために、組成や焼成条件あるいは触媒のサイズや触媒形状などにより活性を変えた2種類以上の触媒を調製し、これらを混合ガスを導入する反応管の入口部から出口部に向かって順次活性が高くなるように充填するなど、一般に知られている種々の態様にしたがって本発明の接触気相酸化反応を行ってよいこととはいうまでもない。

【0021】

【発明の効果】

本発明の方法によって得られる、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒の主たる効果を列挙すると次のとおりである。

- (1) 機械的強度に優れている。
- (2) 目的生成物である不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の収率が高い。
- (3) 経時的な触媒活性の低下、ひいては目的生成物収率の低下が少ない。
- (4) 均一な触媒性能を有する触媒を簡便に調製することができる。

【0022】

また、本発明の接触気相酸化方法によれば、アクロレインおよびアクリル酸、またはメタクロレインおよびメタクリル酸を長期にわたり高収率で製造することができる。

【0023】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例および比較例における転化率および収率は下記のとおり定義される。

転化率(モル%) = (反応した出発原料のモル数 / 供給した出発原料のモル数) × 100

収率(モル%) = (生成した不飽和アルデヒドおよび生成した不飽和カルボン酸の合計モル数 / 供給した出発原料のモル数) × 100

触媒の性能試験および落下強度試験は次に示す方法にしたがって行った。

< 触媒性能試験 - 1 >

触媒100mlを内径25mmの鋼鉄製反応管に充填し、イソブチレン6容量%、酸素13容量%、水蒸気15容量%および窒素66容量%からなる混合ガスを導入し、空間速度1600h<sup>-1</sup>、反応温度340で反応を行った。30時間後の反応ガスを分析した。

< 触媒性能試験 - 2 >

触媒1500mlを内径25mmの鋼鉄製反応管に充填し、イソブチレン6容量%、酸素13容量%、水蒸気15容量%および窒素66容量%からなる混合ガスを導入し、空間速度1600h<sup>-1</sup>、反応温度340で反応を行った。8000時間後の反応ガスを分析した。

< 触媒性能試験 - 3 >

触媒 100 ml を内径 25 mm の鋼鉄製反応管に充填し、プロピレン 7 容量%、酸素 14 容量%、水蒸気 25 容量% および窒素 54 容量% からなる混合ガスを導入し、空間速度  $1800 \text{ h}^{-1}$ 、反応温度 310 で反応を行った。

< 落下強度試験 >

垂直に立てた内径 25 mm、長さ 5 m のステンレス鋼製パイプの上部から触媒 30 g を落下させ 4 メッシュの篩で受け止め、篩上に残った触媒の質量を測り、以下の式により落下強度を求めた。

落下強度 (%) = ( 篩上に残った触媒質量 / 落下させた触媒質量 ) × 100

【0024】

実施例 1

水 6000 ml を 40 に加熱、攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム 2118 g およびパラタングステン酸アンモニウム 530 g を溶解した (A 液)。別に、硝酸ピスマス 486 g を硝酸 (65 質量%) 60 ml と水 240 ml との硝酸水溶液に溶解した (B 液)。別に、水 2000 ml に硝酸コバルト 2912 g および硝酸第二鉄 404 g を溶解した (C 液)。また別に、水 400 ml に硝酸セシウム 78.0 g を溶解した (D 液)。次に、加熱攪拌している A 液に B 液、C 液および D 液を順次滴下、混合し、さらに 20 質量% のシリカゾル 406 g と平均繊維径  $10 \mu\text{m}$ 、平均繊維長  $500 \mu\text{m}$  の無アルカリガラス繊維 68.9 g とを加えて、十分攪拌した。

【0025】

このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌し、蒸発乾固した後、外径 6.0 mm、内径 1.0 mm、長さ 6.6 mm のリング状に成型し、空気流通下に 500 で 6 時間焼成して触媒を調製した。

この触媒のガラス繊維と酸素とを除いた組成は、

$\text{Mo}_{1.2} \text{W}_2 \text{Bi}_1 \text{Fe}_1 \text{Co}_{1.0} \text{Cs}_{0.4} \text{Si}_{1.35}$

であり、ガラス繊維の含有量は 2.0 質量% であった。

【0026】

この触媒を用いて、触媒性能試験 - 1 および落下強度試験を行った。触媒性能、反応時の圧力損失、および落下強度を表 1 に示した。

【0027】

実施例 2 ~ 9、比較例 1 ~ 4

実施例 1 において、使用したガラス繊維あるいは触媒の形状を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして各種触媒を調製した。

【0028】

これら触媒を用いて、触媒性能試験 - 1 および落下強度試験を行った。触媒性能、反応時の圧力損失、および落下強度を表 1 に示した。

【0029】

【表 1】

10

20

30

	無機質繊維	添加量 (質量%)	触媒形状 外径×内径×長さ (mm)	イソブチレン 転化率 (モル%)	メタクロレイン +メタクリル酸 合計収率 (モル%)	落下 強度 (%)	反応時 圧力損失 (kPa)
実施例1	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	99.1	89.1	98.5	16.4
実施例2	ガラス繊維 径7 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	89.0	98.1	16.2
実施例3	ガラス繊維 径13 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	99.0	89.2	97.9	16.7
実施例4	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長150 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	98.8	89.1	98.8	16.5
実施例5	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長3mm	2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	88.8	94.9	17.2
実施例6	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	0.5	6.0×1.0×6.6	99.0	88.7	95.5	17.3
実施例7	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	7.0	6.0×1.0×6.6	99.2	89.0	99.1	16.4
実施例8	ガラス繊維混合 径10 $\mu$ m、長500 $\mu$ m 径10 $\mu$ m、長3mm	2.0 2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	89.6	99.0	16.8
実施例9	ガラス繊維 径10 $\mu$ m、長500 $\mu$ m	2.0	5.0×3.0×5.5	99.2	90.2	95.4	13.1
比較例1	なし	—	6.0×1.0×6.6	99.0	88.2	90.4	18.1
比較例2	ガラスパウダー 直径40 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	99.1	88.4	89.7	18.0
比較例3	シリコンカーバイド 径0.4 $\mu$ m、長40 $\mu$ m	2.0	6.0×1.0×6.6	99.0	88.3	99.1	15.4
比較例4	なし	—	5.0×3.0×5.5	98.9	89.0	75.0	18.2

径＝平均繊維径、長＝平均繊維長

### 【0030】

#### 実施例10

実施例1の触媒を用いて触媒性能試験-2を行ったところ、イソブチレン転化率90.2モル%、メタクロレイン+メタクリル酸合計収率82.3モル%であった。

### 【0031】

#### 比較例5

比較例1の触媒を用いて触媒性能試験-2を行ったところ、イソブチレン転化率85.1モル%、メタクロレイン+メタクリル酸合計収率76.6モル%であった。

### 【0032】

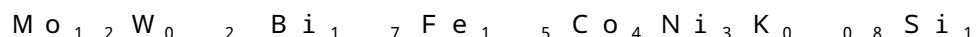
#### 実施例11

水6000mlを40℃に加熱、攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム2000gおよびパラタングステン酸アンモニウム50gを溶解した(A液)。別に、硝酸ピスマス778gを硝酸(61質量%)100mlと水400mlとの硝酸水溶液に溶解した(B液)。別に、水2000mlに硝酸コバルト1100gおよび硝酸第二鉄572gを溶解した(C液)。また別に、水100mlに硝酸カリウム7.6gを溶解した(D液)。次に、加熱攪拌しているA液にB液、C液およびD液を順次添加、混合し、さらに20質量%のシリカゾル242gと平均繊維径10μm、平均繊維長500μmの無アルカリガラス繊維151gを加えて十分攪拌した。

このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌し、蒸発乾固した後、外径6.0mm、内径1.0mm、長さ6.6mmのリング状に成型し、空気流通下に480℃で8時間焼成して触媒を調製した。

#### 【0033】

この触媒のガラス繊維と酸素とを除いた組成は、



であり、ガラス繊維の含有量は5質量%であった。

#### 【0034】

この触媒を用いて、触媒性能試験-3および落下強度試験を行ったところ、プロピレン転化率98.3モル%、アクロレイン+アクリル酸合計収率91.8モル%であり、反応時の圧力損失は18.9kPa、落下強度は98.9%であった。

#### 【0035】

比較例6

実施例11において、ガラス繊維を用いなかった以外は、実施例11と同様にして触媒を調製した。

#### 【0036】

この触媒を用いて、触媒性能試験-3および落下強度試験を行ったところ、プロピレン転化率98.5モル%、アクロレイン+アクリル酸合計収率90.9モル%であり、反応時の圧力損失は21.6kPa、落下強度は94.1%であった。

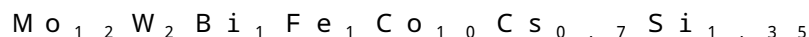
#### 【0037】

実施例12

(積層用触媒の調製)

実施例1において、硝酸セシウムの量を136.4gに変更し、外径5.0mm、内径3.0mm、長さ5.5mmに成型した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

この触媒のガラス繊維と酸素とを除いた組成は、



であり、ガラス繊維の含有量は2.0質量%であった。

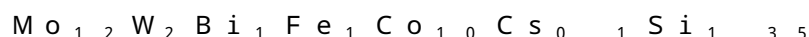
この触媒を用いて、触媒性能試験-1および落下強度試験を行った結果を表2に示す。

#### 【0038】

(積層用触媒2の調製)

積層用触媒1の調製において、硝酸セシウムの量を19.5gに変更した以外は同様にして触媒を調製した。

この触媒のガラス繊維と酸素とを除いた組成は、



であり、ガラス繊維の含有量は2.0質量%であった。

この触媒を用いて、触媒性能試験-1および落下強度試験を行った結果を表2に示す。

#### 【0039】

(積層反応)

積層用触媒1をガス入口側に750ml、積層用触媒2をガス出口側に750ml充填して触媒性能試験-2と同様の条件で反応を行った。30時間後の触媒性能を表2に示す。

#### 【0040】

比較例7

10

20

30

40

50



(積層用触媒3の調製)

実施例12の積層用触媒1の調製において、ガラス繊維を加えない以外は積層用触媒1と同様にして触媒を調製した。

この触媒を用いて、触媒性能試験-1および落下強度試験を行った結果を表2に示す。

【0041】

(積層用触媒4の調製)

実施例12の積層用触媒2の調製において、ガラス繊維を加えない以外は積層用触媒2と同様にして触媒を調製した。

この触媒を用いて、触媒性能試験-1および落下強度試験を行った結果を表2に示す。

【0042】

(積層反応)

積層用触媒3をガス入口側に750ml、積層用触媒4をガス出口側に750ml充填して触媒性能試験-2と同様の条件で反応を行った。30時間後の触媒性能を表2に示す。

【0043】

【表2】

	触媒粗製	無機質繊維	添加量 (質量%)	触媒形状 外径×内径×長さ (mm)	イソブチレン 転化率 (モル%)	メタクロレイン +メタクリル酸 合計収率 (モル%)	落下 強度 (%)	反応時 圧力損失 (kPa)
実施例12								
積層用1	$\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.7}\text{Si}_{1.35}$	ガラス繊維 径10 $\mu\text{m}$ 、長500 $\mu\text{m}$	2.0	5.0×3.0×5.5	96.0	88.3	98.4	13.2
積層用2	$\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.1}\text{Si}_{1.35}$	ガラス繊維 径10 $\mu\text{m}$ 、長500 $\mu\text{m}$	2.0	5.0×3.0×5.5	99.5	88.1	98.0	13.0
積層反応	積層用1 750ml 積層用2 750ml				99.5	91.8	—	12.9
比較例7								
積層用3	$\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.7}\text{Si}_{1.35}$	なし	—	5.0×3.0×5.5	97.1	86.9	76.4	17.9
積層用4	$\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.1}\text{Si}_{1.35}$	なし	—	5.0×3.0×5.5	99.8	86.4	74.3	18.4
積層反応	積層用3 750ml 積層用4 750ml				99.7	90.2	—	18.5

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 0 7 C 47/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	45/35
<b>C 0 7 C 51/23</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	45/37
<b>C 0 7 C 51/25</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	47/22 A
<b>C 0 7 C 57/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	47/22 J
<b>C 0 7 B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 7 C	51/23
		C 0 7 C	51/25
		C 0 7 C	57/05
		C 0 7 B	61/00 3 0 0

- (56) 参考文献 特開平 0 9 - 0 5 2 0 5 3 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 1 8 5 3 4 9 ( J P , A )  
 特開平 0 7 - 1 6 5 6 6 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 4 - 0 5 6 6 3 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 3 2 5 7 9 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 0 4 8 8 1 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 2 0 5 0 9 0 ( J P , A )  
 国際公開第 0 0 / 0 5 3 5 5 7 ( W O , A 1 )  
 国際公開第 0 0 / 0 5 3 5 5 6 ( W O , A 1 )

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
 B01J 21/00-38/74