

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号  
特許第7667381号  
(P7667381)

(45)発行日 令和7年4月22日(2025.4.22)

(24)登録日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 23/888 (2006.01)	B 0 1 J 23/888 Z
C 0 7 C 51/235 (2006.01)	C 0 7 C 51/235
C 0 7 C 57/055 (2006.01)	C 0 7 C 57/055 A
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全17頁)

(21)出願番号 特願2024-566613(P2024-566613)	(73)特許権者 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
(86)(22)出願日 令和6年8月21日(2024.8.21)	(72)発明者 保田 将吾 日本国山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社内
(86)国際出願番号 PCT/JP2024/029661 審査請求日 令和6年11月14日(2024.11.14)	(72)発明者 森澤 風仁 日本国山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社内
(31)優先権主張番号 特願2023-150163(P2023-150163)	(72)発明者 奥村 成喜 日本国山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社内
(32)優先日 令和5年9月15日(2023.9.15)	審査官 安齋 美佐子
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) 早期審査対象出願	

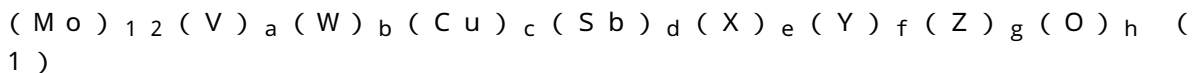
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 不飽和カルボン酸製造用触媒および不飽和カルボン酸の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒活性成分が下記式(1)で表される組成を有し、CuK線をX線源として得られるX線回折パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅が0.65°以上1.35°以下である不飽和カルボン酸製造用触媒。



(式(1)中、Mo、V、W、Cu、Sb、およびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より

選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子12に対して、 $\frac{1.0}{0} < a < \frac{5.0}{0}$ 、 $\frac{0.5}{0} < b < \frac{3.0}{0}$ 、 $\frac{0.5}{0} < c < \frac{3.0}{0}$ 、 $0 < d < \frac{2.0}{0}$ 、 $0 < e < \frac{0.5}{0}$ 、 $0 < f < \frac{1.0}{0}$ 、 $0 < g < \frac{6.0}{0}$ である。また、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数である。)

【請求項2】

不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、請求項1に記載の不飽和カルボン

酸製造用触媒。

【請求項 3】

前記不活性担体がシリカ、アルミナまたはその組み合わせである請求項 2 に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒を用いた不飽和カルボン酸の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒 2 種以上を、多層に充填した反応管を用いた不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は不飽和アルデヒドを分子状酸素または分子状酸素含有ガスの存在下で気相接触酸化して不飽和カルボン酸を高収率で製造する触媒およびその製造方法並びに該触媒を用いた不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル酸は、吸水性樹脂、接着剤等の原料としてその重要性がますます高まっている。そのため、近年ではアクロレインを原料とし気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造するための触媒の性能向上が求められている。そこで、各社はアクリル酸を高収率かつ長期安定的に製造することができる触媒に関して様々な改良を行っており、例えば、以下のような提案がされている。

20

【0003】

特許文献 1 ~ 4 は、触媒活性成分の X 線回折ピークに着目した、触媒組成等の改良について開示している。これらの触媒は、高活性、高収率を実現する触媒として提案がなされている。また特許文献 5、6 では機械的強度向上を目的とした改良指針が示されており、充填時の粉化防止を通して、触媒性能向上が図られている。特許文献 7 においては、触媒の粒径の標準偏差を特定の範囲にすることにより、触媒反応の長期的な安定性の向上が図られている。特許文献 8 では、転動造粒機を用いて成形する際の相対遠心加速度を制御することによって高い触媒性能と機械的強度を兼ね備えた触媒の作製方法が提案されている。特許文献 9 では、触媒成形体の密度と触媒表面の粗さを制御することで、高収率な触媒を作製する方法が提案されている。特許文献 10 では、ナノ結晶モリブデン混合酸化物において結晶サイズを特定の範囲に制御することで、高い活性と選択性を得られる製造方法が提案されている。

30

【0004】

しかし、特に不飽和カルボン酸製造においては、触媒活性の向上が重要な課題である。これは単に収率の向上に寄与するのみでなく、触媒寿命の観点でも重要である。例えば触媒を使用するプラントにおいて触媒活性の向上により反応初期の反応浴温度が下がれば、加温するためのエネルギーコストが下がるだけでなく、触媒にとっても熱的な劣化が軽減されることから長期的な視点で見て性能の低下が少なく、長期にわたって安定した運転と高い収率を実現することができる。

40

以上の理由から、高活性な触媒や、その製造方法が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】日本国特開平 8 - 299797 号公報

【文献】日本国特開 2003 - 251184 号公報

【文献】日本国特開 2015 - 120133 号公報

【文献】日本国特開 2018 - 43197 号公報

【文献】日本国特開 2001 - 79408 号公報

50

【文献】国際公開第2012/073584号

【文献】日本国特開2009-214105号公報

【文献】日本国特開2015-96497号公報

【文献】国際公開第2020/196150号

【文献】日本国特表2011-516378号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の状況に鑑み、本願発明は不飽和アルデヒドを原料とし不飽和カルボン酸を気相接触酸化反応により製造する触媒において触媒活性を向上することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願の発明者らは、これら上記の現状と課題に対して鋭意検討の結果、X線回折パターンにおける特定のパラメーターが、活性向上に寄与することを見出し、本願発明をなしたものである。

【0008】

即ち、本発明は、以下1)～6)に関する。

1)

触媒活性成分が下記式(1)で表される組成を有し、CuK $\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $2\theta = 20.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅が $0.65^\circ$ 以上 $1.60^\circ$ 以下である不飽和カルボン酸製造用触媒。

20

$(Mo)_12(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h$  (1)

(式(1)中、Mo、V、W、Cu、Sb、およびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子12に対して、 $0 < a \leq 10.0$ 、 $0 \leq b \leq 10.0$ 、 $0 < c \leq 6.0$ 、 $0 \leq d \leq 10.0$ 、 $0 \leq e \leq 0.50$ 、 $0 \leq f \leq 1.0$ 、 $0 \leq g \leq 6.0$ である。また、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数である。)

30

2)

上記式(1)において、 $1.0 \leq a \leq 5.0$ 、 $0.50 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.50 \leq c \leq 3.0$ 、 $0 < d \leq 2.0$ である上記1)に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒。

3)

不活性担体に触媒活性成分が担持された触媒である、上記1)又は2)に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒。

4)

上記不活性担体がシリカ、アルミナまたはその組み合わせである上記3)に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒。

40

5)

上記1)から4)のいずれか一項に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒を用いた不飽和カルボン酸の製造方法。

6)

上記1)から4)のいずれか一項に記載の不飽和カルボン酸製造用触媒2種以上を、多層に充填した反応管を用いた不飽和カルボン酸の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明によれば、不飽和アルデヒド、好ましくは(メタ)アクリレンを原料とし気相接触酸化反応させて不飽和カルボン酸、すなわち(メタ)アクリル酸を製造する際に、触媒活性を高く維持できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1で製造した触媒1の触媒活性成分のXRDチャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

[22.2°±0.3°のピークの半値幅]

本発明の触媒は、CuK $\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折(XRD)パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅が0.65°以上1.60°以下である。 10

本明細書において半値幅は、半値全幅(full width at half maximum)を意味し、すなわち後述するフィッティング後の2次関数としてのピーク値の1/2の強度となる部分での幅である。X線回折パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅がどのように活性に影響するか詳細は不明であるが、22.2°±0.3°のピークの半値幅と触媒活性に明確に関連性があることから特定の結晶構造が(メタ)アクリレンの酸化反応を引き起こしているものと思われる。

本発明の(メタ)アクリル酸製造用触媒の活性成分の大半は非晶質な構造であるが、一部存在する結晶が高い触媒活性を示していると考えられる。X線回折パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅は22.2°±0.3°に回折面を持つ結晶が成長した時に値が小さくなる。(メタ)アクリレンの酸化反応は結晶構造の内部で進行するものと考えられ、結晶が成長するほど結晶構造の内部に反応点が増加するため触媒の活性が向上すると考えられる。しかし、結晶があまり大きくなりすぎると物理的な抵抗が生じて原料となる(メタ)アクリレンが結晶構造の内部を通過し辛くなるため活性が下がるものと思われる。 20

また、22.2°±0.3°のピークの半値幅は結晶の数によっても増減する値である。活性成分中の非晶質部分の割合が減り、結晶の数が増加すると回折面が増えるため半値幅は小さくなり、活性の高い成分が増えるため活性は向上する。

加えて、22.2°±0.3°のピークの半値幅は結晶構造の歪みによっても増減する値である。一般に触媒反応は構造の欠損がある部分において進行しやすいとされており、(メタ)アクリル酸製造用触媒においても、ある程度の構造の欠損があった方が活性の高い触媒になると思われる。構造の欠損があると、結晶構造に歪みが生じ、X線回折パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅は大きな値となる。 30

総じて、本発明の発明者らは、結晶の成長度や構造の歪みがある程度の範囲にあり、その結晶の数が多し触媒が(メタ)アクリル酸製造用触媒としては好ましい姿であると考えており、X線回折パターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅を0.65°以上1.60°以下にすることで達成できることを見出したものである。

【0012】

本発明における前記半値幅は、0.65°以上1.60°以下であるが、下限として更に好ましい値は、順に0.70°、0.75°、0.80°、0.85°、0.88°、0.90°、0.92°、0.94°、0.96°であり、0.98°が特に好ましい。また同様に上限として好ましい値は、順に1.55°、1.50°、1.47°、1.45°、1.40°、1.35°、1.33°であり特に好ましくは1.31°である。したがって22.2°±0.3°のピークの半値幅は、0.70°以上1.60°以下が好ましく、0.75°以上1.60°以下がより好ましく、0.80°以上1.60°以下がより好ましく、0.85°以上1.55°以下がより好ましく、0.88°以上1.50°以下がより好ましく、0.90°以上1.47°以下がより好ましく、0.92°以上1.45°以下がより好ましく、0.94°以上1.40°以下がより好ましく、0.96°以上1.35°以下がより好ましく、最も好ましくは0.98°以上1.31°以下である。22.2°±0.3°のピークの半値幅は、0.65°以上1.47°以下で 40 50

あってもよく、 $0.65^\circ$ 以上 $1.45^\circ$ 以下であってもよく、 $0.65^\circ$ 以上 $1.40^\circ$ 以下であってもよく、 $0.85^\circ$ 以上 $1.60^\circ$ 以下であってもよく、 $0.88^\circ$ 以上 $1.60^\circ$ 以下であってもよく、 $0.90^\circ$ 以上 $1.60^\circ$ 以下であってもよい。

【0013】

なお、X線回折角度(2 $\theta$ )の測定方法として例えば株式会社リガク製Ultima IVを使用して、X線CuK $\alpha$ 線( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ )、出力40kV、30mA、測定範囲 $5 \sim 60^\circ$ 、測定速度毎分 $3^\circ$ の条件でX線回折角度(2 $\theta$ )の測定を行うことが挙げられるが、測定原理を逸脱しない限りこれに限定されるものではない。

【0014】

[22.2 $\pm$ 0.3 $^\circ$ のピークの半値幅の算出方法]

半値幅の算出にあたっては、ベースラインのスムージングなどの加工を行っていないデータを用い、Light Stone社製Origin Proを解析ソフトとして用いると良い。解析方法としてはX線回折パターンにおける $2\theta = 16.0^\circ \sim 18.0^\circ$ の最小値と $2\theta = 39.0^\circ \sim 42.0^\circ$ の最小値を通る直線をベースラインとし、ベースラインより上にあるピークに対して二次関数をフィッティングさせ、 $2\theta = 22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲に頂点を持つフィッティング後の二次関数の半値全幅をX線回折パターンにおける $2\theta = 22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅として読み取る。

【0015】

[8.3 $\pm$ 0.5 $^\circ$ のピークの半値幅]

本発明の触媒は $8.3^\circ \pm 0.5^\circ$ のピークの半値幅が、0より大きく $2.82^\circ$ 以下である場合が触媒活性の観点でさらに好ましい。 $8.3^\circ \pm 0.5^\circ$ のピークの半値幅の上限としてさらに好ましくは、順に $2.75^\circ$ 、 $2.70^\circ$ 、 $2.65^\circ$ 、 $2.60^\circ$ 、 $2.55^\circ$ 、 $2.50^\circ$ 、 $2.45^\circ$ 、 $2.40^\circ$ であり、特に好ましくは $2.37^\circ$ である。また同様に下限としてさらに好ましくは、順に $1.00^\circ$ 、 $1.50^\circ$ 、 $2.00^\circ$ 、 $2.10^\circ$ 、 $2.20^\circ$ であり、特に好ましくは $2.30^\circ$ である。したがって $8.3^\circ \pm 0.5^\circ$ のピークの半値幅は、0より大きく $2.75^\circ$ 以下がより好ましく、0より大きく $2.70^\circ$ 以下がより好ましく、0より大きく $2.65^\circ$ 以下がより好ましく、 $1.00^\circ$ 以上 $2.60^\circ$ 以下がより好ましく、 $1.50^\circ$ 以上 $2.55^\circ$ 以下がより好ましく、 $2.00^\circ$ 以上 $2.50^\circ$ 以下がより好ましく、 $2.10^\circ$ 以上 $2.45^\circ$ 以下がより好ましく、 $2.20^\circ$ 以上 $2.40^\circ$ 以下がより好ましく、最も好ましくは $2.30^\circ$ 以上 $2.37^\circ$ 以下である。

【0016】

[8.3 $\pm$ 0.5 $^\circ$ のピークの半値幅の算出方法]

フィッティング後の二次関数のうち、 $2\theta = 8.3^\circ \pm 0.5^\circ$ の範囲に頂点を持つ二次関数の半値幅をピークの半値幅として読み取る以外は $22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅の算出方法と同様である。

【0017】

[26.7 $\pm$ 0.3 $^\circ$ のピークの半値幅]

本発明の触媒は $26.7^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅が、 $4.66^\circ$ 以上 $7.40^\circ$ 以下である場合が触媒活性の観点でさらに好ましい。 $26.7^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅の上限としてさらに好ましくは、順に $7.30^\circ$ 、 $7.25^\circ$ 、 $7.20^\circ$ 、 $7.00^\circ$ 、 $6.90^\circ$ 、 $6.80^\circ$ 、 $6.70^\circ$ 、 $6.60^\circ$ 、 $6.50^\circ$ 、 $6.40^\circ$ 、 $6.30^\circ$ 、 $6.20^\circ$ 、 $6.15^\circ$ 、 $6.10^\circ$ であり、特に好ましくは $6.05^\circ$ である。また同様に下限としてさらに好ましくは、順に $4.80^\circ$ 、 $5.00^\circ$ 、 $5.05^\circ$ 、 $5.10^\circ$ 、 $5.20^\circ$ 、 $5.30^\circ$ 、 $5.40^\circ$ 、 $5.45^\circ$ 、 $5.50^\circ$ 、 $5.60^\circ$ 、 $5.70^\circ$ 、 $5.80^\circ$ 、 $5.90^\circ$ であり、特に好ましくは $5.95^\circ$ である。したがって $26.7^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅は、 $4.66^\circ$ 以上 $7.30^\circ$ 以下がより好ましく、 $4.66^\circ$ 以上 $7.25^\circ$ 以下がより好ましく、 $4.80^\circ$ 以上 $7.20^\circ$ 以下がより好ましく、 $5.00^\circ$ 以上 $7.00^\circ$ 以下がより好ましく、 $5.10^\circ$ 以上 $6.90^\circ$ 以下がより好ましく、 $5.20^\circ$ 以上 $6.80^\circ$ 以下がより好ましく、 $5.3$

10

20

30

40

50

0°以上6.70°以下がより好ましく、5.40°以上6.60°以下がより好ましく、5.45°以上6.50°以下がより好ましく、5.50°以上6.40°以下がより好ましく、5.60°以上6.30°以下がより好ましく、5.70°以上6.20°以下がより好ましく、5.80°以上6.15°以下がより好ましく、5.90°以上6.10°以下がより好ましく、最も好ましくは5.95°以上6.05°以下である。

【0018】

[26.7°±0.3°のピークの半値幅の算出方法]

フィッティング後の二次関数のうち、 $2\theta = 26.7^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲に頂点を持つ二次関数の半値幅をピークの半値幅として読み取る以外は $22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅の算出方法と同様である。

10

【0019】

[45.4°±0.3°のピークの半値幅]

本発明の触媒は45.4°±0.3°のピークの半値幅が、0.64°以上1.03°以下である場合が触媒活性の観点でさらに好ましい。45.4°±0.3°のピークの半値幅の上限としてさらに好ましくは、順に1.00°、0.99°、0.98°であり、特に好ましくは0.97°である。また同様に下限としてさらに好ましくは、順に0.65°、0.67°、0.70°、0.75°、0.80°、0.85°、0.90°であり、特に好ましくは0.95°である。したがって45.4°±0.3°のピークの半値幅は、0.65°以上1.03°以下がより好ましく、0.67°以上1.03°以下がより好ましく、0.70°以上1.03°以下がより好ましく、0.75°以上1.03°以下がより好ましく、0.80°以上1.00°以下がより好ましく、0.85°以上0.99°以下がより好ましく、0.90°以上0.98°以下がより好ましく、最も好ましくは0.95°以上0.97°以下である。

20

【0020】

[45.4°±0.3°のピークの半値幅の算出方法]

フィッティング後の二次関数のうち、 $2\theta = 45.4^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲に頂点を持つ二次関数の半値幅をピークの半値幅として読み取る以外は $22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅の算出方法と同様である。

【0021】

[触媒組成]

本発明の触媒は、以下式(1)で表される組成を有する。

[式(1)]

$$(Mo)_{1.2}(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h \quad (1)$$

(式中、Mo、V、W、Cu、Sb、およびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはビスマス、テルル、銀、セレン、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、サマリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、チタン、クロム、タンタル、鉛、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、ランタン、および砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子1.2に対して、 $0 < a < 10.0$ 、 $0 < b < 10.0$ 、 $0 < c < 6.0$ 、 $0 < d < 10.0$ 、 $0 < e < 0.50$ 、 $0 < f < 1.0$ 、 $0 < g < 6.0$ である。また、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数である。)

40

【0022】

上記式(1)において、a～gの好ましい範囲は以下の通りである。

aの下限は望ましい順に、0.20、0.50、0.80、1.0、1.5、2.0、2.2、2.4であり、最も望ましくは2.6であり、aの上限は望ましい順に、9.0

50

、8.0、7.0、6.0、5.0、4.5、4.0、3.5、3.3、3.1であり、最も望ましくは2.9である。すなわちaの範囲としては、0.20 a 9.0が好ましく、0.20 a 8.0がより好ましく、0.20 a 7.0がより好ましく、0.50 a 6.0がより好ましく、0.80 a 5.0がより好ましく、1.0 a 4.5がより好ましく、1.5 a 4.0がより好ましく、2.0 a 3.5がより好ましく、2.2 a 3.3がより好ましく、2.4 a 3.1がより好ましく、最も好ましくは、2.6 a 2.9である。

bの下限は望ましい順に、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60であり、最も望ましくは0.70であり、bの上限は望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.5、2.0、1.5、1.3であり、最も望ましくは1.1である。すなわちbの範囲としては、0.10 b 9.0が好ましく、0.10 b 8.0がより好ましく、0.10 b 7.0がより好ましく、0.10 b 6.0がより好ましく、0.10 b 5.0がより好ましく、0.10 b 4.0がより好ましく、0.20 b 3.0がより好ましく、0.30 b 2.5がより好ましく、0.40 b 2.0がより好ましく、0.50 b 1.5がより好ましく、0.60 b 1.3がより好ましく、最も好ましくは、0.70 b 1.1である。

cの下限は望ましい順に、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.0であり、最も望ましくは1.3であり、cの上限は望ましい順に、5.0、4.0、3.0、2.5、2.0、1.8であり、最も望ましくは1.6である。すなわちcの範囲としては、0.10 c 5.0が好ましく、0.20 c 5.0がより好ましく、0.30 c 5.0がより好ましく、0.40 c 5.0がより好ましく、0.50 c 5.0がより好ましく、0.60 c 4.0がより好ましく、0.70 c 3.0がより好ましく、0.80 c 2.5がより好ましく、0.90 c 2.0がより好ましく、1.0 c 1.8がより好ましく、最も好ましくは、1.3 c 1.6である。

dの下限は望ましい順に、0.11、0.15、0.18、0.20、0.25、0.30、0.35であり、最も望ましくは0.40であり、dの上限は望ましい順に、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.5、2.0、1.5、1.0であり、最も望ましくは0.70である。すなわちdの範囲としては、0.11 d 9.0が好ましく、0.11 d 8.0がより好ましく、0.11 d 7.0がより好ましく、0.11 d 6.0がより好ましく、0.11 d 5.0がより好ましく、0.15 d 4.0がより好ましく、0.18 d 3.0がより好ましく、0.20 d 2.5がより好ましく、0.25 d 2.0がより好ましく、0.30 d 1.5がより好ましく、0.35 d 1.0がより好ましく、最も好ましくは、0.40 d 0.70である。

eの上限は望ましい順に、0.40、0.30、0.20、0.10である。すなわちeの範囲としては好ましい順に0 e 0.40、0 e 0.30、0 e 0.20であり、最も好ましい範囲は、0 e 0.10である。

fの上限は望ましい順に、0.80、0.50、0.20、0.15であり、最も望ましくは0.10である。すなわちfの範囲としては好ましい順に0 f 0.80、0 f 0.50、0 f 0.20、0 f 0.15であり、最も好ましい範囲は、0 f 0.10である。

gの上限は望ましい順に、5.0、4.0、3.0、2.0、1.0である。すなわちgの範囲としては好ましい順に0 g 5.0、0 g 4.0、0 g 3.0、0 g 2.0であり、最も好ましい範囲は、0 g 1.0である。

なお、e、f、gは0である場合が特に好ましい態様である。

#### 【0023】

本発明の触媒を、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和アルデヒドを原料にして対応する不飽和カルボン酸を製造する反応、特にアクロレインを分子状酸素又は分子状酸素

10

20

30

40

50

含有ガスにより気相接触酸化してアクリル酸を製造する反応に使用する場合、公知の方法と比較して触媒活性の向上、および差圧の低下を実現することができ、非常に有効である。また、発熱を伴う部分酸化反応のプロセスにおいても、ホットスポット温度の低減などによる安定性の向上効果が期待できる。更に、本発明の触媒は、環境や最終製品の品質に悪影響を及ぼす副生成物、たとえば一酸化炭素(CO)や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、アセトアルデヒドや酢酸、ホルムアルデヒドの低減にも有効である。

#### 【0024】

##### [触媒の製造方法等]

本発明の触媒を得る具体的工程について以下に例を示す。

##### 工程 a) 調合

触媒を構成する各元素の原料としては、以下に示すものが例示できる。

モリブデン成分原料としてはモリブデン酸アンモニウムを使用した場合に高性能触媒が得られる。

タングステン、バナジウム、アンチモン、銅及びその他の元素の原料としては通常は酸化物あるいは強熱することにより酸化物になり得るアンモニウム塩、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩、水酸化物、金属粉末等又はそれらの混合物を用いることができる。元素の種類によって好ましい原料は異なり、さらにはそれによってXRDパターンにおける $2\theta \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅も調整可能である。例えば、タングステン、バナジウムの場合アンモニウム塩が好ましく、銅の場合硫酸塩が好ましい。アンチモン原料の場合、アンチモンの価数が3価である化合物が好ましく、酢酸、炭酸、酒石酸、シュウ酸、そのほかカルボン酸の塩が特に好ましい。バナジウム原料とモリブデン原料とタングステン原料及びアンチモン原料を所望の比率で、20~95の水溶液媒中にて混合し、1時間程度加熱攪拌した後、必要に応じX成分原料、Y成分原料、Z成分原料とを添加して最後に銅原料を溶解した水溶液を添加する。触媒成分を含有する水溶液またはスラリーを得られ、以降これを調合液(A)と称する。原料として金属粉末を用いる場合、アンチモン原料と同じタイミングで添加することが好ましく、銅原料として銅の価数が2価の銅原料を用いる場合はアンチモン原料や金属粉末を添加した後に加えることが好ましい。価数が2価の銅原料をアンチモン原料や金属粉末より前に添加すると、活性の低い結晶が生成してしまい触媒性能の低下を招く。

ここで、調合液(A)は必ずしもすべての触媒構成元素を含有する必要は無く、その一部の元素または一部の量を以降の工程で添加してもよい。また、調合液(A)を調合する際に各成分原料を溶解する水の量や、溶解のために硫酸や硝酸、塩酸、酒石酸、酢酸などの酸を加える場合には、原料が溶解するのに十分な水溶液中の酸濃度が例えば5質量%~99質量%の範囲の中で適していないと調合液(A)の形態が粘土状の塊となる場合があり、これは優れた触媒にはならない。よって得られる調合液(A)の形態としては水溶液またはスラリーであることが、優れた触媒が得られる点で好ましい。

#### 【0025】

##### 工程 b) 乾燥

次いで上記で得られた調合液(A)を乾燥し、乾燥粉体とする。乾燥方法は、調合液(A)を完全に乾燥できる方法であれば特に制限はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリーから短時間に粉体又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。噴霧乾燥の乾燥温度はスラリーの濃度、送液速度等によって異なるが概ね乾燥機の出口における温度が70~150である。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が20~700 $\mu\text{m}$ となるよう乾燥することが好ましい。こうして乾燥粉体(B)を得る。

#### 【0026】

##### 工程 c) 予備焼成

得られた乾燥粉体(B)は空気流通下で200 から500 で、好ましくは300 から400 で焼成することで触媒の成形性、機械的強度、触媒性能が向上する傾向がある。焼成時間は1時間から12時間が好ましい。こうして予備焼成体(C)を得る。

## 【 0 0 2 7 】

## 工程 d ) 粉碎

得られた予備焼成体 ( C ) は予備焼成により乾燥粉体 ( B ) が凝集した固形物 ( D ) として得られる。次の成形工程で必要となる予備焼成粉体 ( E ) を得るため、固形物 ( D ) を粉碎する。粉碎方法は、特に制限はないが、例えば、ローラーミル、ジェットミル、ハンマーミル、ボールミル、振動ミル等が挙げられる。この際得られる予備焼成粉体 ( E ) の平均粒子径 ( 予焼メジアン径 ) が  $50 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $40 \mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$  以下であることが更に好ましく、 $25 \mu\text{m}$  以下であることが特に好ましい。

なお、本願明細書においては、粉碎後の予備焼成粉体 ( E ) を触媒前駆体として記載するが、予備焼成体 ( C ) の段階において、凝集がなく、粉碎工程を経なくても使用可能である場合には、予備焼成体 ( C ) を触媒前駆体として用いてもよい。

10

## 【 0 0 2 8 】

## 工程 e ) 成形

成形方法に特に制限はないが円柱状、リング状に成形する際には打錠成形機、押し出し成形機などを用いた方法が好ましい。さらに好ましくは、球状に成形する場合であり、成形機で予備焼成粉体 ( E ) を球形に成形しても良いが、予備焼成粉体 ( E ) ( 必要により成形助剤、強度向上剤を含む ) を不活性なセラミック等の担体に担持させる方法が好ましい。ここで担持方法としては転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート方法等が広く知られており、予備焼成粉体 ( E ) が担体に均一に担持できる方法で有れば特に限定されないが、触媒の製造効率や調製される触媒の性能を考慮した場合、より好ましくは固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内にチャージされた担体を、担体自体の自転運動と公転運動により激しく攪拌させ、ここに予備焼成粉体 ( E ) 並びに必要により、成形助剤および / または強度向上剤、細孔形成剤を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法が好ましく、転動造粒法が最も好ましい。尚、担持に際して、バインダーを使用するのが好ましい。用いるバインダーの具体例としては、水やエタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコール、高分子系バインダーのポリビニルアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エタノール、メタノール、プロパノール、多価アルコールが好ましく、エチレングリコール等のジオールやグリセリン等のトリオール等がより好ましい。グリセリン水溶液を適量使用することにより成形性が良好となり、機械的強度の高い、高性能触媒が得られ、具体的にはグリセリンの濃度 5 質量 % 以上の水溶液を使用した場合に特に高性能触媒が得られる。これらバインダーの使用量は、予備焼成粉体 ( E ) 100 質量部に対して通常 2 ~ 80 質量部である。不活性担体は、通常 2 ~ 8 mm 程度のものを使用し、これに予備焼成粉体 ( E ) を担持させる。担持率は触媒使用条件、たとえば反応原料の空間速度、原料濃度などの反応条件を考慮して決定され、通常 20 質量 % から 80 質量 % である。ここで担持率は、成形に使用した成形助剤や強度向上剤等がある場合、以下の式 ( 4 ) のように表記される。こうして成形体 ( F ) を得る。

20

30

また、本発明者らによって見出されたことであるが、本発明の触媒は機械的強度に劣る場合がある。そこで担持成形時に不活性な無機繊維を強度向上剤として添加することが好ましい。これら繊維の使用量は、予備焼成粉体 ( E ) 100 質量部に対して通常 1 ~ 30 質量部である。

40

## 【 0 0 2 9 】

## [ 担持について ]

触媒活性成分の調製後に予備焼成を行った予備焼成体 ( C )、もしくは予備焼成体 ( C ) をさらに粉碎工程にかけた粉碎後の予備焼成粉体 ( E ) を不活性担体に担持させた触媒は、特に効果の優れたものである。

不活性担体の材質としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ニオブ、シリカアルミナ、炭化ケイ素、炭化物、およびこれらの混合物など公知の物を使用できる。不

50

活性担体の粒径、吸水率、機械的強度、各結晶相の結晶化度や混合割合なども特に制限はなく、最終的な触媒の性能、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。不活性担体の形状としては球状が好ましいが、特に制限されるものではなくペレット状やリング状のものなどが使用される。担体と予備焼成粉体の混合の割合は、各原料の仕込み質量により、一般的には下記式(4)より担持率として算出される。なお、使用する成形助剤、強度向上剤等の添加剤が本焼成後も触媒中に残存することが明らかな場合には、総量(分母)に算入する。

[式(4)]

担持率(質量%) = (成形に使用した予備焼成粉体の質量) / { (成形に使用した予備焼成粉体の質量) + (成形に使用した担体の質量) } × 100 (4)

10

上記担持率としての好ましい上限は、80質量%であり、さらに好ましい順として70、60、55、50、45、40質量%である。

また好ましい下限は、10質量%であり、さらに好ましい順として15、18、20質量%である。すなわち担持率は10質量%以上80質量%以下が好ましく、10質量%以上70質量%以下がより好ましく、10質量%以上60質量%以下がより好ましく、10質量%以上55質量%以下がより好ましく、15質量%以上50質量%以下がより好ましく、18質量%以上45質量%以下がより好ましく、最も好ましい範囲は、20質量%以上40質量%以下である。

【0030】

[無機繊維について]

20

本発明の触媒は、機械強度向上等の目的のために無機繊維を含有する場合は好ましい。無機繊維はその材質は特に限定されず、例えば、ガラス繊維(ガラスファイバー)、セラミック繊維、金属繊維、鈹物繊維、炭素繊維、各種ウイスカなどが使用可能である。このうち、シラン系の化学品によって処理されたガラス繊維が特に好ましい。

またその繊維長も、本発明の効果を阻害しない限り特に制限はないが、平均繊維長として1~1000μm程度、より好ましくは10~500μm程度が好ましい。

さらにこの無機繊維は2種以上を併用することも可能であり、材質の異なる2種以上でも、同一の材質で平均繊維長の異なる2種であっても良い。

【0031】

工程f)本焼成

30

成形体(F)は100~450の温度で1~12時間程度焼成することで触媒活性、有効収率が向上する傾向にある。焼成温度は270以上420以下が好ましく、350以上400以下がより好ましい。流通させるガスとしては空気が簡便で好ましいが、その他に不活性ガスとして窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、還元雰囲気にするための窒素酸化物含有ガス、アンモニア含有ガス、水素ガスおよびそれらの混合物を使用することも可能である。こうして触媒(G)を得る。

【0032】

[22.2°±0.3°のピークの半値幅の調整方法]

上記半値幅の値は、上記a)工程における使用原料の種類と比、b)工程における噴霧乾燥条件、c)工程における焼成温度と時間と雰囲気、d)工程における粉碎方法と粉碎後のメジアン径、e)工程における相対遠心加速度、担持率、バインダーの種類、バインダーの添加位置等を変更することで調整することができるが、単独の条件変更では大きく変化させることが難しく、2以上の条件を最適化することで実現できる。以下幾つか例示する。

40

【0033】

<a)工程における使用原料の種類と比>

XRDパターンにおける22.2°±0.3°のピークの半値幅は使用する原料の種類を変更することで調整できる。特に還元剤として働くことができる化合物を変更すると良く、3価のアンチモン化合物を用いると半値幅は大きくなり、酸化数が0価のモリブデンや銅などの金属粉末やシュウ酸やクエン酸などの有機物を使用すると半値幅は小さくなる

50

。また、金属元素の組成比を調整することでも半値幅の制御は可能である。本発明の触媒はモリブデンとバナジウムを基本骨格としており、それ以外の元素が増えるほど結晶構造に歪みが生じるので半値幅が大きくなる傾向にある。特にタングステンやアンチモン原子は結晶構造に強く歪みを与えるためこれら原料を多く使用するほど半値幅は大きくなりやすく、逆に、銅原料を多く使用すると半値幅は小さくなりやすい。この観点から、例えば式(1)におけるモリブデン原子12に対するアンチモンの原子比dは、 $0 < d < 1.0$ であってもよく、 $0.25 \leq d \leq 0.75$ であってもよく、 $0.25 \leq d \leq 0.50$ であってもよい。

#### 【0034】

< c ) 工程における焼成温度と時間と雰囲気 >

焼成温度は上記の通り200 ~ 500 が好ましいが、高くすると結晶の成長が促されるため半値幅は小さくなる傾向にあるが、温度が高すぎたり、時間が長すぎたりすると結晶が熱分解して数が減少するため半値幅は大きくなる。従って、半値幅の調整の観点から、好ましくは400 未満、6時間未満である。

焼成時のガス雰囲気は大気であっても良いが、酸素分子があると結晶成長が阻害されるため、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下や水素やアンモニアなどの還元ガス雰囲気下で焼成すると半値幅を小さくすることができる。

< d ) 工程における粉碎方法とメジアン径と遠心加速度 >

d ) 工程の方法によっても半値幅を制御することができるが、ボールミルを使用した場合半値幅を調整し易く、予備焼成粉体のメジアン径を一定以下にすることで調整可能である。予備焼成粉体のメジアン径は50 μm以下が好ましい。また、予備焼成粉体のメジアン径に応じてe ) 工程が転動造粒の場合の相対遠心加速度を変更することでも半値幅を調整でき、メジアン径が30 μmより小さい場合は相対遠心加速度を10 G以上にすると良い。

#### 【0035】

[触媒の用途]

本発明の触媒を用いたアクリル酸などの不飽和カルボン酸の製造方法においては、原料ガスの流通方法は、通常の単流通法でもあるいはリサイクル法でもよく、一般に用いられている条件下で実施することができ特に限定されない。たとえば出発原料物質が理想気体として1 ~ 10容量%、好ましくは4 ~ 9容量%、分子状酸素が3 ~ 20容量%、好ましくは4 ~ 18容量%、水蒸気が0 ~ 60容量%、好ましくは4 ~ 50容量%、二酸化炭素、窒素等の不活性ガスが20 ~ 80容量%、好ましくは30 ~ 75容量%からなる混合ガスを反応管中に充填した本発明の触媒上に200 ~ 450 で、常圧 ~ 10気圧の圧力下で、空間速度300 ~ 5000 h<sup>-1</sup>で導入し反応を行う。

また前記不飽和カルボン酸の製造方法においては、一種類の触媒を単独で使用しても良いし、使用する条件によっては種類の異なる触媒を用いて多層充填することも出来る。すなわち反応管の原料ガス流れ方向に複数個にn分割して形成された触媒層を設け、上記複数種の触媒を原料ガス流れ方向の原料入口部から出口部に向かって活性がより高くなるよう配置する方法を採用できる。分割数nに特に制限はないが、通常2 ~ 5、好ましくは2 ~ 3である。上記種類の異なる触媒とは触媒の組成が異なる場合のみを意味するのではなく、不活性担体への担持率が異なる場合や、希釈率が異なる場合も含む。また、本発明の半値幅を調節して高活性化した触媒を原料ガス出口側に配置し、それに対して相対的に活性の低い触媒を原料ガス入り口側に配置する手法も採用できる。

【実施例】

#### 【0036】

以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例において、原料転化率、収率、選択率は以下の式に従って算出した。

原料転化率(%) = (反応したアクロレインのモル数) / (供給したアクロレインのモル数) × 100

収率(%) = (生成したアクリル酸のモル数) / (供給したアクロレインのモル数) × 1

00

選択率 (%) = (生成したアクリル酸のモル数) / (反応したアクロレインのモル数) × 100

## 【0037】

以下、具体例を挙げて実施例を示すが、本発明はその趣旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。なお、本実施例に示す  $2\theta = 22.2^\circ$  の半値幅は株式会社リガク製Ultima IVを使用して、X線CuK $\alpha$ 線 ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ )、出力40kV、30mA、測定範囲  $5 \sim 60^\circ$ 、測定速度毎分  $3^\circ$  の条件でX線回折角度 ( $2\theta$ ) の測定を行ったデータをLight Stone社製Origin Pro 2022bを用いて解析したものである。解析方法としては前項に記載の通り、X線回折パターンにおける  $2\theta = 16.0^\circ \sim 18.0^\circ$  の最小値と  $2\theta = 39.0^\circ \sim 42.0^\circ$  の最小値を通る直線をベースラインとし、ベースラインより上にあるピークに対して二次関数をフィッティングさせ、 $2\theta = 22.2^\circ \pm 0.3^\circ$  の範囲に頂点を持つフィッティング後の二次関数の半値幅をX線回折パターンにおける  $2\theta = 22.2^\circ \pm 0.3^\circ$  のピークの半値幅として読み取ったものである。

10

## 【0038】

## [実施例1]

## &lt;触媒1の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>2.7</sub>W<sub>0.8</sub>Cu<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.50</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、酢酸アンチモンを計量し、95に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 $\mu\text{m}$ のガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒1を得た。

20

30

## 【0039】

## [実施例2]

## &lt;触媒2の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.50</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、酢酸アンチモンを計量し95に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 $\mu\text{m}$ のガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒2を得た。

40

## 【0040】

## [実施例3]

## &lt;触媒3の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.2</sub>Sb<sub>0.25</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、金属

50

銅の粉末、酢酸アンチモンを計量し、95 に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。金属銅の粉末は関東化学株式会社製の銅(粉末)(規格:鹿一級、粒径:75 $\mu$ m~150 $\mu$ m)を使用し、その使用量はMo<sub>12</sub>に対するCuのモル比が0.25となる量とし、残りの0.95にあたる量は硫酸銅を使用した。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉碎し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 $\mu$ mのガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒3を得た。

10

【0041】

[実施例4]

&lt;触媒4の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.2</sub>Sb<sub>0.50</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、酢酸アンチモンを計量し、95 に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉碎し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 $\mu$ mのガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒4を得た。

20

【0042】

[比較例1]

&lt;触媒5の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.2</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、金属銅の粉末を計量し、95 に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。金属銅の粉末は関東化学株式会社製の銅(粉末)(規格:鹿一級、粒径:75 $\mu$ m~150 $\mu$ m)を使用し、その使用量はMo<sub>12</sub>に対するCuのモル比が0.50となる量とし、残りの0.70にあたる量は硫酸銅を使用した。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉碎し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 $\mu$ mのガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒5を得た。

30

40

【0043】

[比較例2]

&lt;触媒6の製造&gt;

Mo<sub>12</sub>に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.2</sub>となるよう、モリブデン酸アンモニウ

50

ム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、金属モリブデンの粉末を計量し、95 に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。金属モリブデンの粉末はSIGMA-ALDRICH社製のモリブデン(powder, 1-5 μm, 99.9% trace metals basis)を使用し、その使用量はモル比でMo 12のうちの0.50にあたる量が金属モリブデンであり、残りの11.5にあたる量がモリブデン酸アンモニウムであるようにした。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 μmのガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5 mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0 Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒6を得た。

【0044】

[比較例3]

<触媒7の製造>

Mo 12に対する組成がV<sub>3.0</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.0</sub>Sb<sub>1.0</sub>となるようモリブデン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、酢酸アンチモンを計量し、95 に加温したモリブデン酸アンモニウムの質量に対して5.2倍の水溶媒中で混合し、そのあと硫酸銅を添加して調合液(A)を得た。この調合液(A)をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体(B)を350、4時間の条件で予備焼成し、予備焼成体(C)を得た。得られた予備焼成体(C)をボールミルで粉砕し、予備焼成粉体(E)を得た。予備焼成粉体(E)に対して5質量%の結晶性セルロース及び、5質量%の平均繊維長150 μmのガラス繊維を添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして20質量%グリセリン溶液を用い、シリカとアルミナの混合物から成る不活性の球状担体に、担持率が33質量%、粒径の平均値が5 mmとなるように球状に担持成形した。成形には転動造粒機を用い、遠心加速度は26.0 Gであった。次に390、4時間の条件で本焼成を行って、本発明の球状の触媒7を得た。

【0045】

得られた触媒1~7をもちいてそれぞれ酸化反応を行った。触媒6 7.6 mlを内径28.4 mmの反応管に充填し、モリブデン-ピスマス系触媒を用いてプロピレンを気相接触酸化して得られたガスに酸素と窒素を追加した下記組成のガスを導入し、SV(空間速度; 単位時間当たりの原料ガスの流量/充填した触媒の見かけ容量)を1020/hr、反応浴温度260 で反応を行った。

アクロレイン	5.9 vol %
未反応プロピレン+その他有機化合物	1.7 vol %
酸素	4.7 vol %
スチーム	17.2 vol %
窒素含有不活性ガス	70.5 vol %

【0046】

酸化反応によって得られた反応結果を表1に、X線回折パターンにおけるそれぞれのピークの半値幅を表2、表3に示す。なお表3は参考データである。

10

20

30

40

50

【表 1】

触媒名	原料転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
触媒 1	98.9	97.6	96.6
触媒 2	98.6	97.8	96.4
触媒 3	96.1	97.8	94.0
触媒 4	95.4	96.9	92.4
触媒 5	78.9	98.3	77.6
触媒 6	87.4	97.9	85.6
触媒 7	95.2	98.2	93.5

10

【表 2】

触媒名	22.2° ± 0.3° の半値幅 (°)
触媒 1	1.02
触媒 2	1.00
触媒 3	1.32
触媒 4	1.48
触媒 5	0.63
触媒 6	0.64
触媒 7	1.62

20

【表 3】

触媒名	8.3° ± 0.5° の 半値幅 (°)	26.7° ± 0.3° の 半値幅 (°)	45.4° ± 0.3° の 半値幅 (°)
触媒 1	2.32	6.00	0.97
触媒 2	2.52	6.18	0.94
触媒 3	2.38	5.42	1.02
触媒 4	2.83	5.02	0.98
触媒 5	2.61	7.41	0.63
触媒 6	2.45	7.24	0.66
触媒 7	2.35	4.65	1.04

30

## 【0047】

表 1 及び表 2 の結果より、本発明の触媒は原料転化率が高く、すなわち触媒活性が高いものであることが確認された。

## 【0048】

## [参考例 3]

特許文献 1 の実施例 1 に記載の触媒を、特許文献 1 の実施例の記載に従って調製した。すなわち、原料としてタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、三酸化アンチモン粉末、硫酸銅を用いて、Mo<sub>12</sub>に対する組成が V<sub>3</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.2</sub>Sb<sub>0.5</sub>である触媒活性成分を有する触媒を得た。得られた触媒を本発明記載の方法で半値幅を測定したところ X 線回折パターンにおける 22.2° ± 0.3° の半値幅は 0.52 であった。また本発明記載の方法で酸化反応を行ったところ結果は、反応温度 260、原料転化率 19.6%、選択率 96.3%、収率 18.9% であった。

40

## 【0049】

本出願は 2023 年 9 月 15 日出願の日本国特許出願第 2023 - 150163 号に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0050】

本発明によれば、不飽和アルデヒドを原料とし気相接触酸化反応させて不飽和カルボン

50

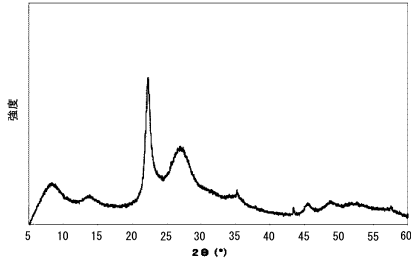
酸を製造する際に、触媒活性を高く維持できるものである。従って、アクリル酸製造用触媒の熱的な劣化を防ぎ、プラントを長期間、安定的に稼働することができるため、非常に有用である。

【要約】

本開示は、触媒活性成分が下記式(1)で表される組成を有し、CuK線をX線源として得られるX線回折パターンにおける $22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のピークの半値幅が $0.65^\circ$ 以上 $1.60^\circ$ 以下である不飽和カルボン酸製造用触媒に関する。 $(Mo)_1_2(V)_a(W)_b(Cu)_c(Sb)_d(X)_e(Y)_f(Z)_g(O)_h$  (1)

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2018-043197(JP,A)  
特開2023-080395(JP,A)  
特開平08-299797(JP,A)  
国際公開第2022/050110(WO,A1)  
国際公開第2010/038676(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74  
C07C 51/235  
C07C 57/04  
C07C 57/055  
C07B 61/00  
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)