

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年6月5日 (05.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/066079 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/23 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 57/055 (2006.01)

兵庫県神戸市西区岩岡町岩岡 1317-2 Hyogo  
(JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/072966

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒  
5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号  
フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(22) 国際出願日:

2007年11月28日 (28.11.2007)

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-325946 2006年12月1日 (01.12.2006) JP

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 春日 洋人 (KASUGA, Hiroto) [JP/JP]; 〒6711154 兵庫県姫路市広畠  
区吾妻町3丁目29-4-701 Hyogo (JP). 松並 越成 (MATSUNAMI, Etsuhige) [JP/JP]; 〒6711242 兵庫  
県姫路市網干区浜田931-11-G201 Hyogo (JP). 杉尾 暢文 (SUGIO, Masafumi) [JP/JP]; 〒6512401



A1

WO 2008/066079

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: アクリル酸の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an acrylic acid from glycerin having a long catalyst life. Specifically disclosed is a method for producing an acrylic acid from glycerin, wherein the molar ratio of oxygen to glycerin in the raw material gas is set at not less than 0.8 but not more than 20.

(57) 要約: 本発明は、触媒寿命が長いグリセリンからのアクリル酸製造方法を提供する。 グリセリンからアクリル酸を製造する方法において、原料ガス中のグリセリンに対する酸素のモル比を0.8以上、20以下とする。

## 明細書

### アクリル酸の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、一段階の反応でグリセリンからアクリル酸を製造する方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 植物油から製造されるバイオディーゼルは、化石燃料の代替燃料としてだけではなく、二酸化炭素の排出量が少ない点でも注目され、需要の増大が見込まれている。このバイオディーゼルを製造するとグリセリンが副生するため、その有効利用を図る必要がある。グリセリンの利用の一態様としては、グリセリンをアクロレインの原料に使用することが挙げられ、さらに、アクロレインは、アクリル酸の原料として用いられている。

[0003] 特開2005-213225号公報には、グリセリンの酸化反応によりアクリル酸を製造する2つの方法が開示されている。当該公報に開示されている第一の方法は、グリセリンの気相脱水反応によりガス状物を生成させ、このガス状物の酸化反応によりアクリル酸を製造する方法である。すなわち、この第一の方法は、グリセリンの脱水反応とアクロレインの酸化反応が別々の反応系で生じる二段反応法である。第二の方法は、脱水反応用触媒と気相酸化用触媒との混合触媒、または気相脱水用触媒機能と気相酸化用触媒機能の両方の機能を有する触媒を用いて、グリセリンからアクリル酸を製造する方法である。すなわち、第二の方法は、グリセリンの脱水反応とアクロレインの酸化反応が同一の反応系で生じる一段反応法である。上記第一の方法で使用される触媒の具体例として、 $\alpha$ -アルミナ担体にリン酸を担持した脱水用触媒と、Mo-V-W-Cu系複合酸化物である酸化用触媒とが開示されている。また、上記第二の方法で使用される触媒の具体例として、 $\alpha$ -アルミナ担体にリン酸を担持した脱水用触媒とMo-V-W-Cu系複合酸化物である酸化用触媒との混合触媒、およびリン酸を担持している $\alpha$ -アルミナ上にMo-V-W-Cuを担持させた触媒(脱水用触媒機能と酸化用触媒機能の両機能を有する触媒)が開示されている。

[0004] 先ず、本発明者らが上記二段反応法に関して研究を進めた結果、特開2005-21

3225号公報に記載されている反応条件でグリセリンからアクリル酸を製造した場合、酸化用触媒の性能が急激に低下することが判明した。また、その触媒性能の低下の一要因がグリセリンの脱水反応で副生するフェノールやヒドロキシアセトンであることが判明した。

- [0005] 二段反応法でアクリル酸を製造する場合に酸化用触媒性能の低下を抑制するためには、フェノールやヒドロキシアセトンの副生量を抑えることが望まれる。
- [0006] 二段反応法でアクリル酸を製造する場合、酸化用触媒の寿命を長くするためには、一段目のグリセリンの脱水反応で生成した副生物を含むアクロレインから、蒸留などの手段で副生物を除去する精製工程が必要になる。しかし、精製工程中のアクロレイン損失；アクロレインは重合性が高いため、精製工程中に生じた重合物が配管や蒸留塔等を閉塞する；等の懸念がある。また、アクリル酸をより安価に製造するためには、グリセリンからアクリル酸を製造するための工程は、少ない方が望まれる。
- [0007] ところで、国際公開WO2006/087084号公報には、二段反応法における一段目の反応として、グリセリンからアクロレインを製造する方法が開示されている。この開示と併せて、同公報には、フェノールやヒドロキシアセトンなどがアクロレイン製造における副生物として生成すること、および燃焼範囲以下の酸素をグリセリンの脱水反応系に共存させればその副生物の量が減少すること、が開示されている。グリセリンの脱水反応系に酸素を共存させた場合には前記副生物を削減できるが、得られたアクロレインを精製せずにアクリル酸の製造に用いるには、その副生物の削減が十分とはいえない。
- [0008] 次に、本発明者らは、特開2005-213225号公報に開示されている一段反応法について検討した。つまり、リン酸とMo—V—W—Cu系複合酸化物を組み合わせた触媒でグリセリンから直接アクリル酸を得る反応を検討した。しかし、特開2005-213225号公報に開示されている反応条件では、触媒の活性低下が著しく、工業的には不十分であった。

### 発明の開示

- [0009] 本発明は、上記事情に鑑み、グリセリンを原料とし、かつ、用いられる触媒の寿命が長いアクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、一段反応法について更に検討した結果、固体触媒とグリセリンに対して一定量以上の酸素を含む原料ガスとを用いてグリセリンからアクリル酸を製造すれば、触媒の劣化が少ない事を見出した。更に、モリブデンを必須とする固体触媒を使用すれば、特に触媒の劣化が少ないとを見出した。

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成する手段として、下記(1)、(2)に係るアクリル酸の製造方法を完成した。

(1) 固体触媒を備える反応器を用いてグリセリンからアクリル酸を製造する方法において、前記反応器の内部に導入される原料ガスが、グリセリンと酸素を含有し、かつ、グリセリンに対する酸素のモル比が0.8以上、20以下であることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

(2) 前記固体触媒として、モリブデンを必須成分とする触媒を用いる上記(1)のアクリル酸の製造方法。

(3) 前記固体触媒として、モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする触媒を用いる上記(1)記載のアクリル酸の製造方法。

[0012] 本発明によれば、グリセリンに対する酸素のモル比が0.8以上、20以下である原料ガスを用いるので、触媒が急激に劣化すること無くグリセリンからアクリル酸を製造できる。その結果として、アクリル酸をより安価に製造できることが期待される。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 本実施形態におけるアクリル酸の製造方法は、固定床反応器、移動床反応器、流動層反応器等から任意に選択した反応器の内部にグリセリンと酸素を少なくとも含有する原料ガスを導入し、原料ガスと触媒を接触させる気相反応によりアクリル酸を製造するものである。

[0014] 上記原料ガスのグリセリン源は、グリセリンの精製品、グリセリンの粗製品、およびグリセリン水溶液のいずれであっても良い。一方、酸素源は、純酸素、空気、酸素富化した空気等を選択すると良く、空気中の酸素を用いるのが経済的に好ましい。

[0015] 原料ガスの成分濃度を調整するために、本実施形態における反応に不活性なガスを含んでいるのが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、水蒸気、窒素ガス、二酸化炭素が挙げられる。経済的に好ましい不活性ガスとしては、本実施形態に係るアクリル酸の製造方法。

リル酸の製造方法で得られたガスからアクリル酸を捕集した後のガス(以下、当該ガスを「捕集後のガス」と称することがある)、または当該ガス中の残留している有機物を燃焼させた後のガス(以下、当該ガスを「燃焼後のガス」と称することがある)である。

- [0016] 水蒸気は一般的に有機物と酸素により定まる燃焼範囲を減縮させる効果が知られており、水蒸気が不活性ガスとして原料ガス中に含まれているのが好ましい。原料ガス中の水蒸気とは、別途添加した水蒸気だけではなく、原料グリセリン中に含まれる水分、酸素源として空気を用いた場合の空気中の水分、不活性ガスとして捕集後のガスを用いた場合の当該ガス中の水分、および、不活性ガスとして燃焼後のガスを用いた場合の当該ガス中の水分等も含まれる。
- [0017] 原料ガス中におけるグリセリンの濃度は、0.1～20モル%であり、好ましくは1～15モル%であり、より好ましくは2～12モル%ある。
- [0018] 原料ガス中のグリセリンに対する酸素のモル比は、0.8以上、20以下であり、好ましくは1.0以上、15以下、より好ましくは1.0以上、10以下である。酸素濃度の上限および下限は、上記モル比条件を満たす限り特に制限されない。但し、酸素源として空気を使うのが経済的であるので、酸素濃度は、20モル%以下、好ましくは18モル%以下、より好ましくは15モル%以下が適当である。
- [0019] 不活性ガスとして水蒸気、あるいは水蒸気を含むガスを用いる場合、水蒸気の濃度は特に限定されない。但し、水蒸気が多すぎると、原料ガスに添加するための水の蒸発熱や、本実施形態の方法により得られた生成ガスからアクリル酸を得るための冷却において多大なエネルギーを必要とするので経済的ではない。そのため、水蒸気の濃度は、通常30モル%以下、好ましくは25モル%以下、より好ましくは20モル%以下である。原料ガス中の残余の不活性ガスは、窒素や二酸化炭素などからなる。
- [0020] 原料ガスの流量は、単位触媒容積あたりの原料ガス流量(GHSV)で表すと100～10000hr<sup>-1</sup>であると良い。好ましくは500～5000hr<sup>-1</sup>であり、アクリル酸の製造を経済的かつ高効率で行うためには、1000～3000hr<sup>-1</sup>がより好ましい。
- [0021] 反応温度は、200～400°Cであると良く、好ましくは、200～350°C、更に好ましくは、200～300°Cである。
- [0022] 反応圧力は、グリセリンが凝縮しない範囲の圧力であれば特に限定されない。通常

、0.001～1MPaであると良く、好ましくは、0.01～0.5MPaである。

[0023] 固体触媒が本実施形態の触媒として使用される。好ましい触媒は、モリブデンを必須成分とする触媒である。より好ましい触媒は、モリブデンの単独酸化物あるいは複合酸化物、またはこれら酸化物を担体に担持させた触媒である。さらに好ましい触媒は、モリブデンとバナジウムを必須成分とするモリブデン-バナジウム系触媒、およびリンとモリブデンを必須成分とするヘテロポリ酸系触媒が例示される。

[0024] 触媒を調製するための公知の方法を使用すれば、本実施形態に係るアクリル酸の製法で使用される触媒を調製できる。例えば、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、硝酸銅、パラタンクス滕酸アンモニウムおよび酸化ジルコニアからなる溶液を蒸発乾固して得られた固体物を粉碎・成形した後、乾燥・焼成する特開平3-218334号公報の実施例1に記載の触媒の調製方法；並びに、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、三酸化バナジウム、硝酸銅、酸化第一銅、および三酸化アンチモンからなる溶液を $\alpha$ -アルミナからなる担体に付着させた後、焼成する特開平8-206504号公報の実施例1に記載の触媒の調製方法；によれば、モリブデンとバナジウムを必須成分とするモリブデン-バナジウム系触媒を調製できる。また、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、メタバナジン酸アンモニウム、ピリジン、リン酸、硝酸、硝酸銅、硝酸セシウムの混合水溶液を加熱濃縮して得られた粘土状物を成形し、乾燥・焼成する特開2001-246260号公報の実施例1に記載の触媒の調製方法によれば、リンとモリブデンを必須成分とするヘテロポリ酸系触媒を調製できる。

[0025] 触媒の形状は、限定されるものではなく、球状、柱状、リング状、または、鞍状であるとよく、その大きさは直径相当で通常、0.1mm～10mm程度であると良い。

[0026] 以上的方法により、アクリル酸を製造することが可能である。既に公知の技術を用いて、製造されたアクリル酸を1,3-プロパンジオール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩等のアクリル酸誘導体の製造用原料として使用可能である。従って、上記アクリル酸の製造方法を、アクリル酸誘導体の製造方法中に取り入れることが当然可能である。

[0027] そして、得られたアクリル酸を使用してポリアクリル酸を製造する場合、水溶液重合

法や逆相懸濁重合法を使用して、吸水性樹脂として使用することができるポリアクリル酸を製造することができる。ここで、水溶液重合法は、分散溶媒を使用せずにアクリル酸水溶液中のアクリル酸を重合する方法であり、米国特許公報第4625001号、米国特許公報第4873299号、米国特許公報第4286082号、米国特許公報第4973632号、米国特許公報第4985518号、米国特許公報第5124416号、米国特許公報第5250640号、米国特許公報第5264495号、米国特許公報第5145906号、米国特許公報第5380808号、欧州特許公報第0811636号、欧州特許公報第0955086号、欧州特許公報第0922717号等に開示されている。また、逆相懸濁重合法は、単量体であるアクリル酸の水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、米国特許公報第4093776号、米国特許公報第4367323号、米国特許公報第4446261号、米国特許公報第4683274号、および米国特許公報第5244735号に開示されている。

## 実施例

[0028] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下ことわりのない場合、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」をそれぞれ示すものとする。

[0029] 触媒調製例1：

特開平3-218334号公報の実施例1記載の方法に従い、パラモリブデン酸アンモニウムおよびメタバナジン酸アンモニウムの水溶液と、硝酸銅およびパラタンクステン酸アンモニウムの水溶液とを混合した溶液に、硝酸ジルコニルを750°Cで3時間焼成した後にジェット気流で粉碎処理して得られた酸化ジルコニウムを添加した。この混合物を加熱して、濃縮乾固後、乾燥し、得られた乾燥固形物を粉碎後、成形し、400°Cで6時間の熱処理を行い、酸素を除く金属元素の組成比が $Mo_{12}V_4W_{2.5}Cu_2Zr_2$ である触媒1を得た。

[0030] 触媒調製例2：

特開2001-246260号公報の実施例1記載の方法に従い、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、メタバナジン酸アンモニウム、ピリジン、リン酸、硝酸、硝酸セシウム、および硝酸銅の混合溶液を調製し、加熱濃縮し、得られた粘土状物

を成形後、乾燥・焼成して、酸素を除く金属元素の組成比で $P_{1.3} Mo_{12} V_1 Cu_{0.1} Cs_{1.2}$ である触媒2を得た。

[0031] 実施例1:

触媒1を粗粉碎して0.7mmから2.0mmに分級したもの15mlをステンレス製反応管(内径10mm、長さ500mm)に充填することにより、固定床反応器を準備した。この反応器を250°Cの塩浴に浸漬した。その後、反応器内に原料ガスを2000hr<sup>-1</sup>の流量で流通させた。このとき使用した原料ガスは、60質量%グリセリン水溶液の気化ガス、窒素、および空気からなるガスであり、原料ガスの組成は、グリセリン2.8モル%、酸素10.0モル%、水9.6モル%、窒素77.6モル%であり、酸素／グリセリンのモル比は、3.6である。原料ガスを流通させてから0.5～1時間と23.5～24.0時間の各30分間に、反応器から流出したガスを冷却液化して捕集した(以下、「捕集した流出ガスの冷却液化物」を「流出物」と称する)。

[0032] そして、ガスクロマトグラフィ(GC)により、流出物の定性および定量分析を行った。GCによる定性分析の結果、グリセリン、アクリル酸と共にアクロレインが検出された。また、定量分析結果から、転化率、アクリル酸収率およびアクロレイン収率を算出した。ここで、転化率は下記式(1)により算出される値であり、アクリル酸の収率は下記式(2)により算出される値である。

[0033] [数1]

$$\text{式(1): 転化率(%)} = \left( 1 - \frac{\text{捕集流出物中のグリセリンのモル数}}{\text{30分間に反応器に流入させたグリセリンのモル数}} \right) \times 100$$

[0034] [数2]

$$\text{式(2): アクリル酸の収率} = \left( \frac{\text{アクリル酸のモル数}}{\text{30分間に反応器に流入させたグリセリンのモル数}} \right) \times 100$$

[0035] 0.5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は16.5モル%、アクロレインの収率は0.8モル%であった。また、23.5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は17.1モル%、アクロレイン収率は0.5モル%であった。

[0036] 実施例2:

原料ガス組成を、グリセリン2. 8モル%、酸素4. 2モル%、水9. 6モル%、窒素83. 6モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を1. 5とした以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0. 5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は26. 0モル%、アクロレインの収率は0. 9モル%であった。また、23. 5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は27. 2モル%、アクロレイン収率は1. 2モル%であった。

[0037] 実施例3:

触媒1の代わりに触媒2を用いた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0. 5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は8. 1モル%、アクロレインの収率は25. 5モル%であった。また、23. 5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は7. 2モル%、アクロレイン収率は26. 2モル%であった。

[0038] 実施例4:

原料ガス組成を、グリセリン7. 8モル%、酸素12. 0モル%、水10. 0モル%、窒素70. 2モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を1. 54とし、反応温度を230°Cとした以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0. 5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は25. 1モル%、アクロレインの収率は0. 8モル%であった。また、23. 5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は25. 9モル%、アクロレイン収率は0. 7モル%であった。

[0039] 実施例5:

原料ガス組成を、グリセリン6. 0モル%、酸素12. 0モル%、水7. 7モル%、窒素74. 3モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を2. 0とした以外は、実施例4と同様にしてアクリル酸を製造した。0. 5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は28. 0モル%、アクロレインの収率は0. 8モル%であった。また、23. 5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は27. 9モル%、アクロレイン収率は0. 7モル%であった。

[0040] 実施例6:

触媒1の代わりに触媒2を用い、原料ガス組成をグリセリン2. 0モル%、酸素15. 0

モル%、水4.5モル%、窒素78.5モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を7.5とし、反応温度を230°Cとした以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0.5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は12.8モル%、アクロレインの収率は20.5モル%であった。また、23.5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は12.7モル%、アクロレイン収率は20.2モル%であった。

[0041] 実施例7：

触媒1の代わりに触媒2を用い、原料ガス組成をグリセリン6.0モル%、酸素12.0モル%、水7.7モル%、窒素74.3モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を2.0とし、反応温度を230°Cとした以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0.5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は16.7モル%、アクロレインの収率は14.7モル%であった。また、23.5～24時間の転化率は100モル%、アクリル酸収率は16.8モル%、アクロレイン収率は14.8モル%であった。

[0042] 比較例1：

原料ガス組成を、グリセリン2.8モル%、酸素1.7モル%、水9.6モル%、窒素86.0モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を0.6とした以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0.5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸の収率は46.7モル%、アクロレインの収率は0.4モル%であった。また、23.5～24時間の転化率は61.7モル%、アクリル酸収率は13.3モル%、アクロレイン収率は8.1モル%であった。

[0043] 比較例2：

グリセリンの脱水用触媒として知られているゼオライト(触媒3)を使用した。この触媒3のSi/Alは、100である。原料ガス組成を、グリセリン26.7モル%、酸素8.3モル%、水34.0モル%、窒素31.0モル%とし、酸素／グリセリンのモル比を0.31とし、反応温度を360°Cに変えた以外は、実施例1と同様にしてアクリル酸を製造した。0.5～1時間のグリセリンの転化率は100モル%、アクリル酸は検出されず、アクロレインの収率は58.9モル%であった。また、23.5～24時間の転化率は91.3モル%、アクリル酸は検出されず、アクロレイン収率は43.0モル%であった。

[0044] グリセリンの転化率およびアクリル酸の収率について、0.5時間～1時間の値に対

する23.5～24時間の値の比を、夫々、転化率変化、収率変化として表1にまとめた。転化率変化、収率変化は、共に、1に近いほど触媒の経時的な性能の変化が少ないことを示し、1以上であれば触媒の性能が向上していることを示し、1より小さいほど触媒の性能が急激に低下したことを示す。

[0045] [表1]

	触媒	グリセリン濃度 (モル%)	酸素濃度 (モル%)	酸素／グリセリン (モル比)	転化率変化	収率変化
実施例1	触媒1	2.8	10.0	3.6	1.00	1.04
実施例2	触媒1	2.8	4.2	1.5	1.00	1.05
実施例3	触媒2	2.8	10.0	3.6	1.00	0.89
実施例4	触媒1	7.8	12.0	1.54	1.00	1.03
実施例5	触媒1	6.0	12.0	2.0	1.00	1.00
実施例6	触媒2	2.0	15.0	7.5	1.00	0.99
実施例7	触媒2	6.0	12.0	2.0	1.00	1.01
比較例1	触媒1	2.8	1.7	0.6	0.62	0.28
比較例2	触媒3	26.7	8.3	0.31	0.91	—

$$\text{転化率変化} = (23.5 \sim 24\text{時間の転化率}) / (0.5 \sim 1\text{時間の転化率})$$

$$\text{収率変化} = (23.5 \sim 24\text{時間の収率}) / (0.5 \sim 1\text{時間の収率})$$

[0046] 表1に示すように、酸素／グリセリン比が0.6では、転化率変化が0.62、収率変化が0.28となっており、触媒性能が大幅に低下したことが分かる。一方、酸素／グリセリン比が0.8以上では、転化率変化が1.0、収率変化が0.89～1.04と安定していた事が分かる。

[0047] グリセリンからのアクリル酸の製造において、原料ガス中のグリセリンに対する酸素のモル比が0.8以上、20以下であると、触媒が急激に劣化することなくグリセリンからアクリル酸を得ることができる。

[0048] 上記実施例1と同様にして反応器に原料ガスを流通させ、反応器から流出したガスを水に吸収させて、アクリル酸水溶液を得た。このアクリル酸水溶液を原料にして吸水性樹脂を製造した。この吸水性樹脂の製造方法および物性は以下の通りである。

[0049] 吸水性樹脂の製造:

アクリル酸水溶液を溶剤分離塔に供給し、共沸蒸留によりアクリル酸水溶液から水や酢酸等の低沸点不純物を除去した。その後、アクリル酸水溶液を50段の無堰多孔板を有する高沸点不純物分離塔の塔底に供給し、還流比を2に設定して蒸留した。この高沸点不純物分離塔での蒸留では、分離塔の塔頂からp-メトキシフェノールを投入すると共に、分離塔の下から25段目の無堰多孔板上にヒドラジンヒドラートを投入することにより、アクリル酸と質量基準で20ppmのp-メトキシフェノールを含有するアクリル酸含有組成物を塔頂から得た。

[0050] 72. 07gの上記アクリル酸含有組成物、293. 06gのイオン交換水、および全単量体に対して0. 05モル%のポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数:8. 2)を混合し、アクリル酸濃度が20質量%、p-メトキシフェノールが質量基準で20ppm、中和率が0モル%の単量体水溶液を調製した。

[0051] 温度が20°Cである上記調製した単量体水溶液の全量を重合用容器(容積が1Lのポリプロピレン製円筒状容器)に投入した後に窒素ガスを吹き込み、単量体水溶液の溶存酸素を1ppm以下にした。その後、重合用容器を断熱状態にし、重合開始剤として過硫酸ナトリウムを0. 12g含有する水溶液、L-アスコルビン酸を0. 0018g含有する水溶液を添加した。その後、単量体水溶液の温度がピーク温度となってから30分間経過するまでアクリル酸の重合を進行させて、含水ゲル状重合体を得た。含水ゲル状重合体を約1mmに細分化し、これに62. 5gの48質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、含水ゲル状重合体の酸基の75モル%を中和した。この中和後に算出した含水ゲル状重合体の重合率は、98. 4%であった。次に、含水ゲル状重合体を、目開き850 μ mの金網上に広げ、160°Cの気体(露点60°C)の熱風中で60分間乾燥し、振動ミルで粉碎し、更に、目開きが850 μ mのJIS標準篩で分級した。この分級により篩を通過した粉末を、吸水性樹脂として得た。

[0052] 吸水性樹脂の物性:

吸水性樹脂の物性は、生理食塩水に対する吸収倍率が50倍、人工尿に対する吸収倍率が48倍、水可溶成分が9質量%であった。なお、吸水性樹脂の各物性の測定方法は、以下の通りとした。

[0053] 生理食塩水に対する吸収倍率:

米国特許第5164459号公報に開示されている無荷重下での吸収倍率算出方法に則して、次の通り吸収倍率を算出した。ティーバッグタイプの不織布製袋(40mm×150mm)に吸水性樹脂0.2gを投入し、次いで不織布製袋の開口部を閉口シールした。この不織布製袋を、温度が25±3°Cである100gの生理食塩水(0.9質量%塩化ナトリウム水溶液)に30分間浸漬した。この浸漬後、水切りした。この一連の作業において測定した生理食塩水に浸漬する前の吸水性樹脂と不織布製袋との質量(W2)および浸漬後に水切りを行った吸水性樹脂と不織布製袋との質量(W1)から、吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸収倍率( $(W1 - W2)g / 0.2g$ )を算出した。

[0054] 人工尿に対する吸収倍率:

米国特許第5164459号公報に開示されている無荷重下での吸収倍率算出方法に則して、次の通り吸収倍率を算出した。ティーバッグタイプの不織布製袋(60mm×60mm)に吸水性樹脂0.2gを投入し、次いで不織布製袋の開口部を閉口シールした。この不織布製袋を、温度が25±3°Cである100gの人口尿に60分間浸漬した。この浸漬後、遠心分離機を使用して250Gで3分間水切りした。この一連の作業において測定した人口尿に浸漬する前の吸水性樹脂と不織布製袋との質量(W4)および浸漬後に水切りを行った吸水性樹脂と不織布製袋との質量(W3)から、吸水性樹脂の人口尿に対する吸収倍率( $(W3 - W4)g / 0.2g$ )を算出した。なお、人口尿には、Jayco社から販売されている人口尿(塩化カリウム2.0g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸2水素アンモニウム0.85g、リン酸1水素アンモニウム0.15g、塩化カルシウム0.19g、および塩化マグネシウム0.23gを蒸留水1Lに溶解した溶液)を使用した。

[0055] 水可溶成分:

室温の脱イオン水1000mlに吸水性樹脂500mgを分散し、マグネティックスターラーで16時間攪拌した後、膨潤したゲル状の吸水性樹脂を濾紙(東洋濾紙社製No.6)を使用して濾過した。次に、濾液中の吸水性樹脂をコロイド滴定することにより、吸水性樹脂における水可溶成分を求めた。

### 産業上の利用可能性

[0056] グリセリンからのアクリル酸の製造において原料ガス中のグリセリンに対する酸素のモ

ル比が0.8以上、20以下である本発明によれば、触媒の急激な劣化が起きることなくグリセリンからアクリル酸を得ることができるので、より安価にアクリル酸を製造できる

。

## 請求の範囲

- [1] 固体触媒を備える反応器を用いてグリセリンからアクリル酸を製造する方法であつて、前記反応器の内部に導入される原料ガスが、グリセリンと酸素を含有し、かつ、グリセリンに対する酸素のモル比が0.8以上、20以下であることを特徴とするアクリル酸の製造方法。
- [2] 前記固体触媒として、モリブデンを必須成分とする触媒を用いる請求項1記載のアクリル酸の製造方法。
- [3] 前記固体触媒として、モリブデンおよびバナジウムを必須成分とする触媒を用いる請求項1に記載のアクリル酸の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/072966

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**
*C07C51/23(2006.01)i, C07C57/055(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C07C51/23, C07C57/04, C07B61/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

*CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)*
**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/114506 A1 (ARKEMA FRANCE), 02 November, 2006 (02.11.06), Claims; page 8, lines 2 to 3; examples & FR 2884817 A1 & FR 2884818 A1 & EP 1874720 A1 & KR 2007116655 A	1-3
A	JP 2005-213225 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 August, 2005 (11.08.05), Claims; examples 4, 5 & WO 2005/073160 A1 & EP 1710227 A1 & CN 1910128 A & BR 2005007117 A & US 2007/129570 A1	1-3
A	JP 2005-102533 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims & WO 2005/030972 A1 & EP 1669457 A1	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
*22 January, 2008 (22.01.08)*

 Date of mailing of the international search report  
*05 February, 2008 (05.02.08)*

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/072966

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2008/007002 A2 (ARKEMA FRANCE), 17 January, 2008 (17.01.08), Claims; examples 8 to 15 & FR 2903620 A1	1-3

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C51/23 (2006. 01)i, C07C57/055 (2006. 01)i, C07B61/00 (2006. 01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C51/23, C07C57/04, C07B61/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Cplus(STN)  
CASREACT(STN)  
REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2006/114506 A1 (ARKEMA FRANCE) 2006. 11. 02, 特許請求の範囲、8頁2~3行、実施例 & FR 2884817 A1 & FR 2884818 A1 & EP 1874720 A1 & KR 2007116655 A	1-3
A	JP 2005-213225 A (株式会社日本触媒) 2005. 08. 11, 特許請求の範囲、実施例4,5 & WO 2005/073160 A1 & EP 1710227 A1 & CN 1910128 A & BR 2005007117 A & US 2007/129570 A1	1-3

※ C欄の続きにも文献が列挙されている。

※ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22. 01. 2008

## 国際調査報告の発送日

05. 02. 2008

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 H 9045

関 美祝

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-102533 A (株式会社日本触媒) 2005. 04. 21, 特許請求の範囲 & WO 2005/030972 A1 & EP 1669457 A1	1-3
E, X	WO 2008/007002 A2 (ARKEMA FRANCE) 2008. 01. 17, 特許請求の範囲, 実施例 8-15 & FR 2903620 A1	1-3