(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
2020年12月10日(10.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/246476 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 37/10 (2006.01)　*C07B 61/00* (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)　*C07C 51/235* (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)　*C07C 57/055* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/021812

(22) 国際出願日：　2020年6月2日(02.06.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-105365　2019年6月5日(05.06.2019)　JP

(71) 出願人: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: 三田村 之裕(**MITAMURA, Yukihiro**); 〒6711282 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 Hyogo (JP). 内田 善規(**UCHIDA, Yoshinori**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 森田 智大(**MORITA, Tomohiro**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 橋本 高明(**HASHIMOTO, Takaaki**); 〒6711282 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 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際特許事務所 (**USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE**); 〒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).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** CATALYST FOR ACRYLIC ACID PRODUCTION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称： アクリル酸製造用触媒とその製造方法およびアクリル酸の製造方法

(57) **Abstract:** A production method for a catalyst for producing acrylic acid from acrolein, said production method having a hydrothermal synthesis step in which a raw material mixture including a molybdenum oxide, a vanadium oxide, a copper oxide, a polycarboxylic acid, and water is heated under pressure. The catalyst for producing an acrylic acid from acrolein contains, as a catalytically active component thereof, molybdenum, vanadium, and copper. The catalytically active component has diffraction peaks, in an x-ray diffraction analysis, at diffraction angles 2θ = 9.0° ± 0.3°, 22.2° ± 0.3°, and 27.3° ± 0.3°. The peak intensity ratio I (9.0°)/I(22.2°) is 0.01–0.15, the peak intensity ratio I (9.0°)/I(27.3°) is 0.01–0.37, and the peak intensity ratio I (27.3°)/I(22.2°) is 0.20–1.10.

(57) 要約：アクロレインからのアクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、銅化合物、多価カルボン酸、および水を含む原料混合物を、加圧下で加熱する水熱合成工程を有するアクリル酸製造用触媒の製造方法。アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒であって、触媒活性成分として、モリブデン、バナジウムおよび銅を含有し、触媒活性成分は、Ｘ線回折分析において、回折角２θ＝９．０°±０．３°、２２．２°±０．３°、２７．３°±０．３°に回折ピークを有し、ピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上０．１５以下であり、ピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下であり、ピーク強度比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．２０以上１．１０以下であるアクリル酸製造用触媒。

WO 2020/246476 A1

［続葉有］

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

アクリル酸製造用触媒とその製造方法およびアクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒とその製造方法、および当該触媒を用いたアクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル酸は様々な工業品の原料として広く用いられている。アクリル酸の製造方法は、現在、固定床反応器を用いて触媒の存在下でプロピレンを気相酸化する方法が一般的であり、当該製造方法によれば、前段反応でプロピレンを接触気相酸化させてアクロレイン含有ガスを得て、これをさらに後段反応で接触気相酸化させることよりアクリル酸が得られる。ここで用いられる触媒としては、モリブデンを必須とする触媒が一般的である。そのうち、上記のアクロレインからアクリル酸を製造する後段反応に用いられる触媒としては、モリブデンとバナジウムを必須に含む複合酸化物系触媒が知られており、例えば特許文献１～３および非特許文献１には、当該触媒を水熱合成法により製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－０６８２１７号公報

特許文献2：特開２００６－１３０３７３号公報

特許文献3：特表２００８－５０１５１５号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：上田ら、「斜方晶Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ－Ｏ複合酸化物を用いたアクロレインの選択的酸化反応」、第１２０回触媒討論会予稿集、１Ｐ７４、２０１７年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記に説明したようにアクロレインからアクリル酸を製造するための触媒が従来知られているが、従来の方法では、触媒の製造時における触媒の収率が比較的低いという問題があった。また、得られる触媒を用いてアクロレインの接触気相酸化反応を行った際のアクリル酸の収率も十分に満足できるものではなかった。従って、より高いアクリル酸収率を示す触媒を効率的に製造できればより好ましい。

[0006] 本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、アクロレインからアクリル酸を製造する触媒の製造方法であって、高いアクリル酸収率を示す触媒を効率的に得ることができる製造方法を提供すること、また高いアクリル酸収率を示す触媒を提供することにある。本発明はまた、本発明の製造方法により得られた触媒または本発明の触媒を用いたアクロレインからのアクリル酸の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を進めた結果、特定の化合物を含む原料混合物を用いて水熱合成法で触媒を製造することにより、高いアクリル酸収率を示す触媒が効率的に得られることを見出し、また、Ｘ線回折分析において特定の回折角に所定のピーク強度を有する触媒を用いることにより、高いアクリル酸収率を発現することを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明は、以下の発明を含むものである。

［１］アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、銅化合物、多価カルボン酸、および水を含む原料混合物を、加圧下で加熱する水熱合成工程を有することを特徴とするアクリル酸製造用触媒の製造方法。

［２］前記原料混合物中、モリブデン（Ｍｏ）と銅（Ｃｕ）のモル比Ｍｏ／Ｃｕが６以上１２０以下である［１］に記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

［３］前記バナジウム酸化物は、全バナジウム中の５価のバナジウムの割合

が９５ｍｏｌ％以上である［１］または［２］に記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

［４］前記原料混合物が、アンチモン化合物および／またはタングステン化合物をさらに含む［１］～［３］のいずれかに記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

［５］アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒であって、

触媒活性成分として、モリブデン、バナジウムおよび銅を含有し、

前記触媒活性成分は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析において、２θ＝９．０°±０．３°、２２．２°±０．３°、２７．３°±０．３°に回折ピークを有し、

２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上０．１５以下であり、

２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下であり、

２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．２０以上１．１０以下であることを特徴とするアクリル酸製造用触媒。

［６］さらにアンチモンおよび／またはタングステンを含有する［５］に記載のアクリル酸製造用触媒。

［７］［１］～［４］のいずれかに記載の製造方法により得られた触媒、または、［５］または［６］に記載の触媒の存在下、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を得る工程を有することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高いアクリル酸収率を示すアクリル酸製造用触媒を効率的に得ることができる。また、高いアクリル酸収率を示すアクリル酸製造用

触媒を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、アクリル酸製造用触媒とその製造方法に関し、詳細には、アクロレインを接触気相酸化反応させてアクリル酸を製造するための触媒と、その製造方法に関するものである。本発明に係る触媒は、触媒活性成分として、モリブデン、バナジウムおよび銅を必須に含有するものであり、詳細には、モリブデンとバナジウムと銅の各元素を含む複合酸化物を含有するものである。以下、モリブデンとバナジウムと銅の各元素を含む複合酸化物を「Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物」と称するが、当該記載は、ＭｏとＶとＣｕ以外の元素を含むことを除外するものではない。

[0011] Ｍｏ－Ｖ複合酸化物系触媒は、アクロレインを酸化してアクリル酸を生成する触媒として工業的に広く用いられており、本発明に係る触媒はＭｏ－Ｖ複合酸化物にさらにＣｕを含ませている。Ｍｏ－Ｖ複合酸化物にＣｕを含ませることにより、アクリル酸選択率を高めることができる。その上で、本発明では、Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物を含有する触媒を製造するに当たり、原料として少なくともモリブデン酸化物とバナジウム酸化物と銅化合物を用い、さらに多価カルボン酸と水を含む原料混合物を耐圧容器に入れ、水熱合成させる。このような製造方法により、所望のＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物を効率的に合成することができるとともに、これをアクロレインからのアクリル酸製造用触媒として用いることにより、高いアクリル酸収率を示すものとなる。

[0012] 原料として用いられるモリブデン酸化物としては、酸化モリブデン（ＩＶ）（MoO_2）、酸化モリブデン（ＶＩ）（MoO_3）等が挙げられる。バナジウム酸化物としては、酸化バナジウム（ＩＩ）（ＶＯ）、酸化バナジウム（ＩＩＩ）（V_2O_3）、酸化バナジウム（ＩＶ）（VO_2）、酸化バナジウム（Ｖ）（V_2O_5）等が挙げられる。

[0013] モリブデン、バナジウムの各酸化物の価数は特に限定されないが、モリブデン酸化物としては、酸化モリブデン（ＶＩ）を使用することが好ましく、

バナジウム酸化物としては、酸化バナジウム（Ｖ）を使用することが好ましい。なかでも、バナジウム酸化物は、全バナジウム中の５価のバナジウムの割合が９５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、９７ｍｏｌ％以上がより好ましく、９９ｍｏｌ％以上がさらに好ましく、これにより所望のＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物を得やすくなるとともに、得られる触媒のアクリル酸収率を高めやすくなる。

[0014] 銅化合物としては、酸化物；水酸化物；硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩等の無機塩；ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩等が挙げられる。なかでも、銅化合物としては、銅酸化物または銅の有機酸塩を使用することが好ましい。銅酸化物としては、酸化銅（Ｉ）（Cu_2O）、酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ）が挙げられる。銅の有機酸塩としては、ギ酸銅、シュウ酸銅、酢酸銅が好ましく、酢酸銅がより好ましい。

[0015] Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物は、モリブデン、バナジウム、銅以外の金属（半金属を含む）元素をさらに含んでいてもよく、例えばタングステン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、アンチモン、亜鉛、ビスマス、スズ、テルル、チタン、ニオブから選ばれる１種以上の元素を含んでいてもよい。これらの各元素が複合酸化物に含まれる場合、その原料としては、酸化物；水酸化物；硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩等の無機塩；ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩；オキソ酸塩（例えば、オキソ酸のアンモニウム塩やアルカリ金属塩）等の任意の形態の化合物を使用することができる。なかでも、Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物は、アンチモン、タングステン、テルル、ニオブから選ばれる少なくとも１種の元素をさらに含むことが好ましく、アンチモンおよび／またはタングステンを含むことがより好ましく、アンチモンおよびタングステンを含むことがさらに好ましい。これにより、本発明に係る触媒のアクリル酸収率を高めやすくなる。この場合、原料として用いられるアンチモン化合物としては、アンチモン酸化物またはアンチモンの有機酸塩を使用することが好ましく

、アンチモン酸化物を使用することがより好ましい。原料として用いられるタングステン化合物としては、タングステン酸化物またはタングステンのオキソ酸もしくはオキソ酸塩を使用することが好ましく、タングステンのオキソ酸塩を使用することがより好ましい。

[0016] 各原料の使用量は、水熱合成によって得られる複合酸化物の所望する組成に応じて適宜設定すればよい。なお、アクリル酸製造用触媒としての性能を高める観点から、原料混合物中、モリブデン（Ｍｏ）と銅（Ｃｕ）のモル比Ｍｏ／Ｃｕは、６以上が好ましく、８以上がより好ましく、１０以上がさらに好ましく、また１２０以下が好ましく、６０以下がより好ましく、４０以下がさらに好ましく、３０以下がさらにより好ましく、２０以下が特に好ましい。モル比Ｍｏ／Ｃｕをこのような範囲に調整することにより、得られる触媒のアクリル酸選択率を高めやすくなる。

[0017] 原料混合物中、モリブデン（Ｍｏ）とバナジウム（Ｖ）のモル比Ｍｏ／Ｖは、２．０以上が好ましく、２．５以上がより好ましく、また８．０以下が好ましく、６．０以下がより好ましい。Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物がアンチモンを含む場合は、モリブデン（Ｍｏ）とアンチモン（Ｓｂ）のモル比Ｍｏ／Ｓｂは、４以上が好ましく、６以上がより好ましく、８以上がさらに好ましく、また１２０以下が好ましく、６０以下がより好ましく、４０以下がさらに好ましい。Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物がタングステンを含む場合は、モリブデン（Ｍｏ）とタングステン（Ｗ）のモル比Ｍｏ／Ｗは、６以上が好ましく、８以上がより好ましく、また２４０以下が好ましく、１２０以下がより好ましい。

[0018] 原料として用いられる多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、リンゴ酸、クエン酸、アコニット酸等の脂肪族多価カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メリト酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられる。多価カルボン酸を用いることにより、水熱合成によって所望のＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物が得られやすくなり、高いアクリル酸収率を示すものとなる

。

[0019] 多価カルボン酸としては、脂肪族多価カルボン酸を使用することが好ましく、なかでも、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸またはクエン酸を使用することが好ましい。これにより、原料として用いられる金属化合物の原料混合物中での溶解性を高めやすくなる。特にシュウ酸を使用した場合は、水熱合成反応時にシュウ酸が二酸化炭素に分解するため、得られる触媒の純度を高めることができる点で好ましい。また、５価の酸化バナジウムとシュウ酸を併用することによって、酸化バナジウムの溶解性を高めることができるとともに、シュウ酸の還元作用によってバナジウムが還元され、所望のＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物が得られやすくなる。

[0020] 多価カルボン酸の使用量は、原料として用いられるバナジウム酸化物に対して、０．５モル倍以上が好ましく、０．７モル倍以上がより好ましく、０．８モル倍以上がさらに好ましく、また２．０モル倍以下が好ましく、１．８モル倍以下がより好ましく、１．４モル倍以下がさらに好ましい。これにより、所望のＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物が得られやすくなる。

[0021] 水熱合成工程では、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、銅化合物、多価カルボン酸、および水を少なくとも含む原料混合物を、加圧下で加熱する。具体的には、当該原料混合物をオートクレーブやＳＵＳ製容器などの耐熱耐圧容器に入れ、密閉状態で加熱し水熱処理することが好ましい。耐熱耐圧容器は、テフロン（登録商標）からなる内筒を備えていてもよい。原料混合物は、水熱合成により製造する複合酸化物の所望する金属組成に応じて、さらにモリブデン、バナジウム、銅以外の金属化合物を含んでいてもよい。原料混合物中、金属化合物や多価カルボン酸は水に溶解していてもよく、懸濁状態となっていてもよいが、通常は、原料混合物は金属化合物を懸濁状態で含むスラリー液となっている。加熱は撹拌しながら行うことが好ましく、これにより原料混合物をできるだけ均質な状態にすることが好ましい。原料混合物中の金属化合物の濃度は、例えば１質量％～５０質量％の範囲、好ましくは３質量％～３０質量％の範囲で適宜設定すればよい。水熱処理の前に、

原料混合物は窒素やヘリウム等の不活性ガスで脱気処理をしてもよい。

[0022] 原料混合物のｐＨは特に限定されないが、０．５以上７未満であることが好ましい。ｐＨを調整するために、原料混合物にアンモニアや硝酸、シュウ酸、酢酸などを添加してもよい。

[0023] 水熱合成の際の温度は、１１０℃以上が好ましく、１３０℃以上がより好ましく、１５０℃以上がさらに好ましく、また３５０℃以下が好ましく、３００℃以下がより好ましく、２５０℃以下がさらに好ましい。水熱合成の際の圧力（ゲージ圧）は、水熱合成時の温度によって変わり、基本的には当該温度における水の飽和蒸気圧と原料の分解により発生するガス由来の分圧によって決定されるが、例えば０．５ＭＰａ以上が好ましく、１．０ＭＰａ以上がより好ましく、また３．０ＭＰａ以下が好ましく、２．５ＭＰａ以下がより好ましく、２．０ＭＰａ以下がさらに好ましい。水熱合成の反応時間は１時間以上が好ましく、２時間以上がより好ましく、また７２時間以下が好ましく、４８時間以下がより好ましく、３６時間以下がさらに好ましい。

[0024] 上記のように水熱合成を行うことにより、Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物が生成する。このようにして得られた水熱合成生成物は、ろ過や遠心分離等により固液分離し、得られた固形物は、必要に応じて、アルコールやシュウ酸溶液等により洗浄を行ってもよい。また、その後必要に応じて、乾燥処理や焼成処理を行ってもよい。

[0025] 乾燥処理は、例えば６０℃～１８０℃の温度で行えばよい。乾燥処理の時間は、例えば１時間～２４時間の間で適宜調整すればよい。乾燥処理におけるガス雰囲気は特に限定されず、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気や空気雰囲気で行うことができる。

[0026] 焼成処理は、例えば２５０℃～７００℃、好ましくは３００℃～６５０℃、より好ましくは３５０℃～６００℃の温度で行えばよい。焼成処理の時間は、例えば０．５時間～１２時間の間で適宜調整すればよい。焼成処理における雰囲気は特に限定されず、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元ガス雰囲気、空気等の酸素含有ガス雰囲気で行うことができる。な

かでも、焼成処理は酸素含有ガス雰囲気中で行うことが好ましい。このようにして得られた触媒は、アクリル酸製造の際のアクリル酸収率に優れるものとなる。

[0027] 上記のようにして得られたＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物は、粉砕や造粒や成型等により任意の形状に形成して、触媒としてもよい。また、Ｍｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物を担体に担持させて触媒としてもよい。これにより、触媒の取り扱い性を高めたり、反応性を高めることができる。触媒の形状は特に限定されず、例えば、粒状、球状、柱状、リング状、鞍状、ハニカム状、不定形状等が挙げられる。造粒や成型、担持を行う際には、公知のバインダーを使用してもよい。また、造粒や成型、担持を行った後に、必要に応じて上記の条件で乾燥処理や焼成処理を行ってもよい。

[0028] 本発明に係る触媒は、触媒活性成分であるＭｏ－Ｖ－Ｃｕ複合酸化物が担体に担持された担持型の触媒であってもよく、触媒活性成分が担体に担持されない非担持型の触媒であってもよい。担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機酸化物や複合酸化物；ゼオライト等の結晶性メタロシリケート；ステンレス、アルミニウム等の金属や合金；活性炭、炭化ケイ素等の無機炭素化合物等が挙げられる、なかでも、担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの複合酸化物を用いることが好ましい。

[0029] 本発明に係る触媒は、触媒活性成分として、モリブデン、バナジウムおよび銅を含有し、好ましくはさらにアンチモンおよび／またはタングステンを含有する。本発明に係る触媒は、触媒活性成分として、例えば下記式（１）で表される組成を有することが好ましい。

$$Mo_aV_bCu_cSb_dW_eM_fO_g \quad \cdots (1)$$

[0030] 上記式（１）において、Ｍｏはモリブデン、Ｖはバナジウム、Ｃｕは銅、Ｓｂはアンチモン、Ｗはタングステン、Ｍは前述した任意の金属元素（ただし、ＳｂとＷを除く）、Ｏは酸素を表し、ａ～ｇはそれぞれＭｏ、Ｖ、Ｃｕ、Ｓｂ、Ｗ、ＭおよびＯの原子比を表し、ａ＝１２のとき、１．５≦ｂ≦６

、０．１≦ｃ≦２、０≦ｄ≦３、０≦ｅ≦２、０≦ｆ≦２であり、ｇは各元素の酸化状態によって定まる数値である。上記式（１）において、ｂの値は、２以上であることが好ましく、３以上がより好ましく、また５以下が好ましい。ｃの値は、０．２以上であることが好ましく、０．３以上がより好ましく、０．４以上がさらに好ましく、０．６以上が特に好ましく、また１．５以下が好ましく、０．９以下がより好ましい。ｄの値は０．１以上であることが好ましく、０．２以上がより好ましく、０．３以上がさらに好ましく、また４以下が好ましく、３以下がより好ましく、２以下がさらに好ましい。ｅの値は０．０５以上であることが好ましく、０．１以上がより好ましく、また３以下が好ましく、２以下がより好ましく、１．５以下がさらに好ましい。

[0031] 触媒活性成分の組成、すなわち触媒組成は、ＩＣＰ発光分光分析装置や原子吸光装置や蛍光Ｘ線分析装置を用いて、触媒（ただし、担持型触媒の場合は担体を除く）に含まれる金属成分を測定することにより求めることができる。あるいは、触媒調製時に原料として使用した金属成分の量および触媒に実際に取り込まれた金属成分の量から、触媒組成を求めてもよい。

[0032] 本発明に係る触媒は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析において、回折角２θ＝９．０°±０．３°、２２．２°±０．３°、２７．３°±０．３°に回折ピークを示す。本発明に係る触媒は、これらの回折角において所定のピーク強度を示す点が、アクリル酸製造用触媒として従来公知のＭｏ－Ｖ複合酸化物系触媒とは異なる。具体的には、２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上０．１５以下となり、２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下となり、２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．２０以上１．１０以下となる。前記比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）は、０．０２以上が好まし

く、０．０５以上がより好ましく、また０．１４以下が好ましい。前記比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）は、０．０３以上が好ましく、０．１０以上がより好ましく、０．１６以上がさらに好ましく、また０．３５以下が好ましい。前記比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）は、０．２５以上が好ましく、０．２８以上がより好ましく、また０．９０以下が好ましい。

[0033] 本発明に係る触媒は、本発明のアクリル酸製造用触媒の製造方法により製造することが好ましい。すなわち、上記に説明した特定の回折角に所定のピーク強度を有するアクリル酸製造用触媒は、原料として少なくともモリブデン酸化物とバナジウム酸化物と銅化合物を用い、さらに多価カルボン酸と水を含む原料混合物を、加圧下で加熱する水熱合成工程を有する製造方法により、好適に製造することができる。

[0034] 本発明に係る触媒は、または、本発明に係る製造方法により得られた触媒は、アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒として有用である。本発明のアクリル酸の製造方法は、本発明に係る触媒の存在下、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を得るものである。本発明のアクリル酸の製造方法は、本発明の製造方法により触媒を得る工程と、前記工程で得られた触媒の存在下、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を得る工程を有するものであってもよい。

[0035] 本発明のアクリル酸の製造方法の反応条件には特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている条件であれば、いずれも実施することが可能である。例えば、原料ガスとしては、１～１５容量％、好ましくは４～１２容量％のアクロレイン、０．５～２５容量％、好ましくは２～２０容量％の分子状酸素、０～３０容量％、好ましくは０～２５容量％の水蒸気、残部が窒素等の不活性ガスからなる混合ガスを用いることができる。反応温度としては、２００℃～４００℃の温度範囲で適宜設定すればよい。

[0036] 反応器は、固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器等、公知の反応器を用いることができ、これらの反応器に触媒を配置または充填して用いることができる。反応器として固定床反応器を用いる場合、固定床反応器へ導入

する原料ガスの空間速度は３００ｈｒ$^{-1}$以上が好ましく、５００ｈｒ$^{-1}$以上がより好ましく、１０００ｈｒ$^{-1}$以上がさらに好ましく、また１００００ｈｒ$^{-1}$以下が好ましく、８０００ｈｒ$^{-1}$以下がより好ましく、５０００ｈｒ$^{-1}$以下がさらに好ましい。なお、ここでいう空間速度は、触媒層を通過する原料ガスの単位時間当たりの量（０℃、１バールの標準状態（ｓｔａｎｄａｒｄ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ａｎｄ　ｐｒｅｓｓｕｒｅ：ＳＴＰ）での換算値）を意味する。

[0037] 上記の反応により、反応生成物として、アクリル酸含有ガスが得られる。このアクリル酸含有ガスを冷却凝縮や溶剤捕集することにより、粗アクリル酸含有液が得られる。粗アクリル酸含有液は、必要に応じて公知の精製手段（例えば、蒸留、晶析、放散、抽出）により精製してもよく、これにより高純度のアクリル酸を得ることができる。

[0038] 本願は、２０１９年６月５日に出願された日本国特許出願第２０１９－１０５３６５号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１９年６月５日に出願された日本国特許出願第２０１９－１０５３６５号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0039] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例により制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0040] （１） 触媒の調製

（１－１） 調製例１

三酸化モリブデン １４．００ｇ、五酸化バナジウム２．９５ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．３９ｇ、シュウ酸２．９２ｇを純水８５ｍＬに加え、８０℃で撹拌した。得られた混合液をテフロン（登録商標）製の内筒を有したＳＵＳ製耐圧容器に入れ、窒素バブリングして脱気した後、１７５℃で２４時間水熱処理した。水熱処理後の反応液をろ過して固形物を回収し、８０℃で１２時

間乾燥させた後、窒素流通下にて４００℃で２時間かけて焼成した。得られた焼成物を加圧成形および粉砕することにより、０．５ｍｍ～１．０ｍｍの大きさの触媒１を得た。触媒１の組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}$であった。また、仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合は、９０質量％であった。

[0041] （１－２） 調製例２

モリブデン酸アンモニウム１７．２０ｇ、オキソ硫酸バナジル５．９０ｇ、硫酸銅５水和物０．９４ｇを純水４５０ｍＬに加え、８０℃で撹拌した。得られた混合液をテフロン（登録商標）製の内筒を有したＳＵＳ製耐圧容器に入れ、窒素バブリングして脱気した後、１７５℃で４８時間水熱処理した。水熱処理後の反応液をろ過して固形物を回収し、８０℃で１２時間乾燥させることにより粉体を得た。得られた粉体に０．４Ｍのシュウ酸水溶液５０ｍＬを加え、６０℃で３０分間撹拌し、ろ過処理後の固形物を８０℃で１２時間乾燥させ、さらに窒素流通下にて４００℃で２時間かけて焼成した。得られた焼成物を加圧成形および粉砕することにより、０．５ｍｍ～１．０ｍｍの大きさの触媒２を得た。触媒２の組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}$であった。また、仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合は、１９質量％であった。

[0042] （１－３） 調製例３

調製例１において、原料として、三酸化モリブデン１４．００ｇ、五酸化バナジウム２．９５ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．３９ｇ、三酸化二アンチモン１．１８ｇ、シュウ酸２．９２ｇを使用した以外は、調製例１と同様の手順により触媒３を得た。触媒３の組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{1.0}$であった。また、仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合は、８９質量％であった。

[0043] （１－４） 調製例４

調製例１において、原料として、三酸化モリブデン１４．００ｇ、五酸化バナジウム２．９５ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．３９ｇ、三酸化二アンチモン０

．５９ｇ、シュウ酸２．９２ｇを使用した以外は、調製例１と同様の手順により触媒４を得た。触媒４の組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。また、仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合は、８９質量％であった。

[0044] （１－５） 調製例５

調製例２において、原料として、モリブデン酸アンモニウム１７．２０ｇ、オキソ硫酸バナジル５．９０ｇ、硫酸銅５水和物０．９４ｇ、硫酸アンチモン１．０８ｇを使用した以外は、調製例２と同様の手順により触媒５を得た。触媒５の組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。また、仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合は、１８質量％であった。

[0045] （１－６） 調製例６

三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム５．９０ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、シュウ酸５．８４ｇを純水１７０ｍＬに加え、８０℃で撹拌した。得られた混合液をテフロン（登録商標）製の内筒を有したＳＵＳ製耐圧容器に入れ、窒素バブリングして脱気した後、１７５℃で２４時間水熱処理した。水熱処理後の反応液をろ過して固形物を回収し、８０℃で１２時間乾燥させて粉体を得た。得られた粉体２２．５ｇとアルミナを主成分とする直径５ｍｍの球状の担体５０ｇを混合して造粒し、これを窒素流通下にて４００℃で２時間かけて焼成することにより触媒６を得た。触媒６の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}$であった。

[0046] （１－７） 調製例７

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム５．９０ｇ、三酸化二アンチモン１．１８ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒７を得た。触媒７の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Sb_{0.5}$であった。

[0047] （１－８） 調製例８

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化

バナジウム５．９０ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、三酸化二アンチモン１．１８ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒８を得た。触媒８の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。

[0048] （１－９） 調製例９

調製例８において、原料としてシュウ酸を使用しなかったこと以外は、調製例８と同様の手順により触媒９を得た。触媒９の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。

[0049] （１－１０） 調製例１０

調製例９において、原料として、五酸化バナジウム５．９０ｇの代わりに二酸化バナジウム５．３８ｇを使用したこと以外は、調製例９と同様の手順により触媒１０を得た。触媒１０の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。

[0050] （１－１１） 調製例１１

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１１を得た。触媒１１の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0051] （１－１２） 調製例１２

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、三酸化二アンチモン１．１８ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１２を得た。触媒１２の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{0.5}W_{0.3}$であった。

[0052] （１－１３） 調製例１３

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（Ｉ）０．７０、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１３を得た。触媒１３の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0053] （１－１４） 調製例１４

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酢酸銅１水和物１．９５ｇ、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１４を得た。触媒１４の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0054] （１－１５） 調製例１５

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム５．９０ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、酢酸アンチモン２．４２ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１５を得た。触媒１５の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.0}Cu_{0.6}Sb_{0.5}$であった。

[0055] （１－１６） 調製例１６

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、三酸化タングステン１．１３ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１６を得た。触媒１６の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0056] （１－１７） 調製例１７

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．７８ｇ、三酸化二アンチモン２

．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用し、空気流通下で焼成した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１７を得た。触媒１７の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.6}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0057] （１－１８） 調製例１８

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．５２ｇ、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１８を得た。触媒１８の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.4}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0058] （１－１９） 調製例１９

調製例６において、原料として、三酸化モリブデン２８．００ｇ、五酸化バナジウム６．０４ｇ、酸化銅（ＩＩ）０．２６ｇ、三酸化二アンチモン２．３６ｇ、メタタングステン酸アンモニウム水溶液（三酸化タングステン換算５０質量％品）２．２６ｇ、シュウ酸５．８４ｇを使用した以外は、調製例６と同様の手順により触媒１９を得た。触媒１９の担体を除いた組成は、酸素を除く原子比で$Mo_{12}V_{4.1}Cu_{0.2}Sb_{1.0}W_{0.3}$であった。

[0059] （２） 分析方法

（２－１） 触媒活性成分のＸ線回折分析

各調製例で得られた触媒を、粉砕および篩分けにより１５０μｍ以下の大きさの粉体とした。なお、触媒６～１９は、担体担持触媒を密閉容器内で振とうし、担体表面の触媒活性成分を剥離した後、粉砕および篩分けを行い１５０μｍ以下の大きさの粉体とした。得られた粉体を、Ｘ線回折装置（ＰＨＩＬＩＰＳ社製Ｘ’ｐｅｒｔＰＲＯ）を用いて、Ｃｕ－Ｋα放射線（Ｘ線出力：４０ｍＡ－４５ｋＶ、Ｋα１線波長：１．５４０６Å）により、Ｘ線回折分析を行った。

[0060] （３） アクロレインからのアクリル酸の製造

（３－１） アクリル酸製造実験１

調製例１～５で得られた触媒１～５を用いて、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を製造した。１．８ｇの触媒と３．６ｇの石英砂とを混合し、これを内径１０ｍｍの反応管に充填した。この反応管に、アクロレイン５容量％、酸素５容量％、水蒸気１０容量％、窒素８０容量％からなる原料ガスを空間速度２０００ｈｒ$^{-1}$（ＳＴＰ）で導入し、アクロレインの酸化反応を行った。アクロレイン転化率が９８％となるときの反応温度およびアクリル酸選択率を測定した。結果を表１に示す。なお、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率は、次式により求めた。

アクロレイン転化率（モル％）

＝（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

アクリル酸選択率（モル％）

＝（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

アクリル酸収率（モル％）

＝（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）×１００

[0061]

[表1]

		実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2
使用触媒		触媒1	触媒2	触媒3	触媒4	触媒5
触媒製造	使用原料	酸化物	非酸化物	酸化物	酸化物	非酸化物
	触媒製造収率	90%	19%	89%	89%	18%
触媒組成	Mo	12	12	12	12	12
	V	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Cu	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	Sb	—	—	1.0	0.5	0.5
シュウ酸添加		あり	なし	あり	あり	なし
アクリル酸製造	反応温度(℃)	244	245	278	270	282
	アクロレイン転化率	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%	98.0%
	アクリル酸選択率	97.4%	97.0%	97.8%	97.5%	96.0%
	アクリル酸収率	95.5%	95.1%	95.8%	95.6%	94.1%
XRD	I (9.0°)/I (22.2°)	0.03	0.17	0.13	0.11	0.22
	I (9.0°)/I (27.3°)	0.06	0.40	0.28	0.24	0.40
	I (27.3°)/I (22.2°)	0.58	0.42	0.46	0.47	0.54

[0062] 実施例１ではモリブデン、バナジウム、銅の各酸化物を原料として水熱合成法により得られた触媒１を用いて、アクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造した。一方、比較例１では、モリブデン酸アンモニウム塩と、バナジウムおよび銅の硫酸塩を原料として水熱合成法により得られた触媒２を用いて、アクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造した。その結果、酸化物原料から調製した触媒１の方が触媒２よりも高いアクリル酸選択率および高いアクリル酸収率を示した。また、調製例１，２の結果から明らかなように、触媒の調製時における仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合、すなわち触媒製造収率は、触媒１の方

が触媒２よりも圧倒的に高く、所望の触媒を効率良く得ることができることが分かった。

[0063] 実施例２，３ではモリブデン、バナジウム、銅、アンチモンの各酸化物を原料として水熱合成法により得られた触媒３，４を用いて、アクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造した。一方、比較例２では、モリブデン酸アンモニウム塩と、バナジウム、銅およびアンチモンの硫酸塩を原料として水熱合成法により得られた触媒５を用いて、アクロレインの接触気相酸化によりアクリル酸を製造した。その結果、酸化物原料から調製した触媒３，４の方が触媒５よりも高いアクリル酸選択率および高いアクリル酸収率を示した。また、調製例３～５の結果から明らかなように、触媒の調製時における仕込み原料（酸化物換算）に対する焼成後の粉体（焼成物）の質量割合、すなわち触媒製造収率は、触媒３，４の方が触媒５よりも圧倒的に高く、所望の触媒を効率良く得ることができることが分かった。

[0064] 実施例１～３で使用した触媒１，３，４はいずれも、Ｘ線回折分析によるピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上０．１５以下、ピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下、ピーク強度比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．２０以上１．１０以下であり、高いアクリル酸選択率と高いアクリル酸収率を示した。一方、比較例１，２で使用した触媒２，５は、Ｘ線回折分析によるピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．１５を超え、ピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．３７を超え、アクリル酸選択率とアクリル酸収率が低下した。

[0065] （３－２） アクリル酸製造実験２

調製例６～１９で得られた触媒６～１９を用いて、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を製造した。触媒と調製例で使用したアルミナを主成分とする担体とを体積比３：２で混合し、これを、全長３００ｍｍ、内径２５ｍｍのＳＵＳ製Ｕ字反応管に層長が１００ｍｍとなるように充填し、ナイター（溶融塩）浴中に設置した。ナイター浴の温度（反応温度）を２３０

℃に保ちながら、触媒と担体を充填した反応管に、アクロレイン２容量％、酸素１０容量％、水蒸気１０容量％、窒素７８容量％からなる混合ガスを空間速度２０００ｈｒ$^{-1}$（ＳＴＰ）で導入し、アクロレインの酸化反応を行った。触媒の製造条件を表２に示し、結果を表３に示す。

[0066]

[表2]

		実施例4	比較例3	実施例5	比較例4	比較例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
使用触媒		触媒6	触媒7	触媒8	触媒9	触媒10	触媒11	触媒12	触媒13	触媒14	触媒15	触媒16	触媒17	触媒18	触媒19
使用原料	MoO_3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	V_2O_5	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	VO_2					○									
	CuO	○		○	○	○	○	○			○	○	○	○	○
	Cu_2O								○						
	$Cu(CH_3COO)_2$									○					
	Sb_2O_3		○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	$Sb(CH_3COO)_3$										○				
	WO_3											○			
	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$						○	○	○	○			○	○	○
触媒組成	Mo	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	V	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1
	Cu	0.6	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.2
	Sb	—	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	W	—	—	—	—	—	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3
シュウ酸添加		あり	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
焼成雰囲気		N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	Air	N_2	N_2

[0067] [表3]

		実施例4	比較例3	実施例5	比較例4	比較例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
使用触媒		触媒6	触媒7	触媒8	触媒9	触媒10	触媒11	触媒12	触媒13	触媒14	触媒15	触媒16	触媒17	触媒18	触媒19
アクリル酸製造	反応温度(℃)	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	アクロレイン転化率	98.0%	95.0%	95.3%	59.0%	32.0%	97.3%	98.1%	97.4%	97.2%	95.1%	95.3%	97.2%	97.6%	98.0%
	アクリル酸選択率	94.6%	88.7%	95.2%	91.6%	96.0%	96.3%	95.4%	96.3%	96.3%	95.2%	96.0%	96.5%	96.0%	95.3%
	アクリル酸収率	92.7%	84.3%	90.7%	54.0%	30.7%	93.7%	93.6%	93.8%	93.6%	90.5%	91.5%	93.8%	93.7%	93.4%
XRD	I (9.0°)/I (22.2°)	0.03	0.44	0.11	—	—	0.10	0.11	0.08	0.09	0.13	0.14	0.11	0.08	0.07
	I (9.0°)/I (27.3°)	0.06	0.32	0.24	—	—	0.33	0.33	0.27	0.30	0.27	0.16	0.32	0.26	0.27
	I (27.3°)/I (22.2°)	0.58	1.38	0.47	—	—	0.32	0.32	0.30	0.31	0.48	0.87	0.34	0.31	0.26

* 触媒9, 10の θ=9.0°と27.3°のピークはN.D.であった。

[0068] 実施例４～７では、モリブデン、バナジウム、銅の各酸化物とシュウ酸を含む原料混合物を水熱合成反応させることにより得られた触媒６，８，１１，１２を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。各触媒は、水熱合成反応の後、窒素流通下にて焼成を行い調製した。なお、触媒８は触媒製造原料としてさらにアンチモン酸化物を使用し、触媒１１，１２は触媒製造原料としてさらにアンチモン酸化物とメタタングステン酸アンモニウムを使用した。実施例４～７はいずれも、高いアクリル酸選択率と高いアクリル酸収率を示した。

[0069] 実施例８～１１では、原料混合物の銅化合物、アンチモン化合物、タングステン化合物として、実施例４～７で使用した化合物とは異なる化合物を使用して得られた触媒１３～１６を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。実施例１２では、実施例６と同じ化合物を同量使用して水熱合成を行った後に空気流通下で焼成を行った触媒１７を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。実施例１３，１４では、銅化合物の使用量を実施例６よりも減らした触媒１８，１９を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。実施例８～１４も、実施例４～７と同様に、高いアクリル酸選択率と高いアクリル酸収率を示した。

[0070] 一方、比較例３では、銅化合物を使用せず、モリブデン、バナジウム、アンチモンの各酸化物とシュウ酸を含む原料混合物を水熱合成反応させることにより得られた触媒７を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。その結果、比較例３では、実施例４～１４よりもアクリル酸選択率ないしアクリル酸収率が低下した。比較例４，５では、シュウ酸を含まない原料混合物を水熱合成反応させることにより得られた触媒９，１０を用いて、アクロレインからアクリル酸を製造した。比較例５ではまた、バナジウム酸化物としてV_2O_5ではなくVO_2を使用した。その結果、比較例４，５では、実施例４～１４よりもアクロレイン転化率ないしアクリル酸収率が大きく低下した。

[0071] 実施例４～１４で使用した触媒６，８，１１～１９はいずれも、Ｘ線回折分析によるピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上

０．１５以下、ピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下、ピーク強度比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．２０以上１．１０以下であり、高いアクリル酸収率を示した。一方、比較例３で使用した触媒７は、Ｘ線回折分析によるピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．１５を超え、ピーク強度比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が１．１０を超え、比較例４，５で使用した触媒９，１０は、Ｘ線回折分析によるピーク強度比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）とピーク強度比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１未満となり、アクリル酸収率が低下した。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明により得られた触媒は、アクロレインからアクリル酸を製造することができる。得られたアクリル酸は、アクリル酸エステル、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル樹脂等の各種アクリル酸誘導体製品の原料として用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、

モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、銅化合物、多価カルボン酸、および水を含む原料混合物を、加圧下で加熱する水熱合成工程を有することを特徴とするアクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項2] 前記原料混合物中、モリブデン（Ｍｏ）と銅（Ｃｕ）のモル比Ｍｏ／Ｃｕが６以上１２０以下である請求項１に記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項3] 前記バナジウム酸化物は、全バナジウム中の５価のバナジウムの割合が９５ｍｏｌ％以上である請求項１または２に記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項4] 前記原料混合物が、アンチモン化合物および／またはタングステン化合物をさらに含む請求項１～３のいずれか一項に記載のアクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項5] アクロレインからアクリル酸を製造するための触媒であって、

触媒活性成分として、モリブデン、バナジウムおよび銅を含有し、

前記触媒活性成分は、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析において、２θ＝９．０°±０．３°、２２．２°±０．３°、２７．３°±０．３°に回折ピークを有し、

２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２２．２°）が０．０１以上０．１５以下であり、

２θ＝９．０°±０．３°のピーク強度と２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（９．０°）／Ｉ（２７．３°）が０．０１以上０．３７以下であり、

２θ＝２７．３°±０．３°のピーク強度と２θ＝２２．２°±０．３°のピーク強度の比Ｉ（２７．３°）／Ｉ（２２．２°）が０．

２０以上１．１０以下であることを特徴とするアクリル酸製造用触媒。

[請求項6] さらにアンチモンおよび／またはタングステンを含有する請求項５に記載のアクリル酸製造用触媒。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか一項に記載の製造方法により得られた触媒、または、請求項５または６に記載の触媒の存在下、アクロレインを接触気相酸化させてアクリル酸を得る工程を有することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/021812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B01J37/10(2006.01)i, B01J23/887(2006.01)i, B01J23/888(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C51/235(2006.01)i, C07C57/055(2006.01)i
FI: B01J37/10, B01J23/888Z, B01J23/887Z, C07C57/055A, C07C51/235, C07B61/00300
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)
Int.Cl. B01J21/00-38/74, C07B61/00, C07C51/235, C07C57/055

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-516378 A (SUD CHEMIE AG) 26.05.2011 (2011-05-26), examples 6-9, fig. 1, 2	5-7 1-4
X A	JP 9-194213 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29.07.1997 (1997-07-29), paragraphs [0142]-[0150], fig. 19	5-7 1-4
X A	JP 2004-534650 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 18.11.2004 (2004-11-18), claims 1, 2, 5, paragraph [0016], examples 1, 2, fig. 1	5-7 1-4
A	CN 103623848 A (SHENYANG UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12.03.2014 (2014-03-12), claims 1, 4, example 1	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29.07.2020	11.08.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/021812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-305421 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04.11.2005 (2005-11-04), claims	1-7
A	JP 2005-523817 A (LG CHEMICAL LTD.) 11.08.2005 (2005-08-11), claims 1-11	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/021812

JP 2011-516378 A	26.05.2011	US 2011/0105790 A1 examples 6-9, fig. 1, 2 WO 2009/121626 A1 EP 2260003 A1 KR 10-2010-0135882 A CN 102015541 A
JP 9-194213 A	29.07.1997	US 5807531 A column 25, line 10 to column 26, line 19, fig. 19 EP 774297 A1 CN 1153079 A KR 10-1997-0025702 A
JP 2004-534650 A	18.11.2004	US 2004/0230070 A1 claims 1, 2, 5, paragraphs [0026], [0027], examples 1, 2, fig. 1 EP 1473081 A1
CN 103623848 A	12.03.2014	(Family: none)
JP 2005-305421 A	04.11.2005	WO 2005/089943 A1 CN 1697702 A
JP 2005-523817 A	11.08.2005	WO 2004/007071 A1 claims 1-11 EP 1521633 A1 KR 10-0561530 B1 CN 1638863 A US 2005/0070736 A1

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/021812

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 37/10(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/055(2006.01)i
FI: B01J37/10; B01J23/888 Z; B01J23/887 Z; C07C57/055 A; C07C51/235; C07B61/00 300

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））

B01J21/00-38/74; C07B61/00; C07C51/235; C07C57/055

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	関連する請求項の番号
X	JP 2011-516378 A (ズードーケミー アーゲー) 26.05.2011 (2011-05-26) 実施例6-9,図1,2	5-7
A		1-4
X	JP 9-194213 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 29.07.1997 (1997-07-29) [0142]-[0150],図19	5-7
A		1-4
X	JP 2004-534650 A (コンセホ・スペリオール・デ・インベスティガシオネス・シエンティフィカス) 18.11.2004 (2004-11-18) 請求項1,2,5,[0016],実施例1,2,図1	5-7
A		1-4
A	CN 103623848 A (SHENYANG UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12.03.2014 (2014-03-12) 請求項1,4,実施例1	1-7

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
29.07.2020	11.08.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
安齋　美佐子 4G 9439
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	関連する請求項の番号
A	JP 2005-305421 A（三菱化学株式会社）04.11.2005（2005－11－04） 特許請求の範囲	1-7
A	JP 2005-523817 A（エルジ・ケム・リミテッド）11.08.2005（2005－08－11） 請求項1-11	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/021812

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-516378 A	26.05.2011	US 2011/0105790 A1 実施例6-9,図1,2 WO 2009/121626 A1 EP 2260003 A1 KR 10-2010-0135882 A CN 102015541 A	
JP 9-194213 A	29.07.1997	US 5807531 A 25欄10行-26欄19行,図19 EP 774297 A1 CN 1153079 A KR 10-1997-0025702 A	
JP 2004-534650 A	18.11.2004	US 2004/0230070 A1 請求項1,2,5,[0026]-[0027],実施例1,2,図1 EP 1473081 A1	
CN 103623848 A	12.03.2014	（ファミリーなし）	
JP 2005-305421 A	04.11.2005	WO 2005/089943 A1 CN 1697702 A	
JP 2005-523817 A	11.08.2005	WO 2004/007071 A1 請求項1-11 EP 1521633 A1 KR 10-0561530 B1 CN 1638863 A US 2005/0070736 A1	