

(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
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018752 A2

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/188 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069305
- (22) 国際出願日: 2012年7月30日(30.07.2012)
- (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 2011-167366 2011年7月29日(29.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士
見1-1-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 奥村 公人
(OKUMURA, Kimito) [JP/JP]; 〒7578686 山口県山陽
小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社
厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 小林 康志(KOBAY-
ASHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒7578686 山口県山陽小野
田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭
工場内 Yamaguchi (JP). 平岡 良太(HIRAOKA,
Ryota) [JP/JP]; 〒1028172 山口県山陽小野田市大字
郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内
Yamaguchi (JP). デュブワ ジャンールク(DUBOIS,
Jean-Luc) [FR/FR]; 69390 ミレリー リュ ドウ
クトー 190 Millery (FR).
- (74) 代理人: 越場 隆, 外(KOSHIBA, Takashi et al.); 〒
1020094 東京都千代田区紀尾井町3-32 紀
尾井町ヒルズ3階 Tokyo (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, 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, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次
第公開される。(規則 48.2(g))

(54) Title: CATALYST FOR MANUFACTURE OF ACROLEIN AND ACRYLIC ACID BY MEANS OF DEHYDRATION OF GLYCERIN, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: グリセリンの脱水反応によるアクロレイン及びアクリル酸の製造用触媒と、その製造法

(57) Abstract: The present invention provides a glycerin dehydration catalyst which enables the high-yield production of unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acid by dehydrating glycerin, and exhibits little reduction over time in glycerin conversion ratio, or in the yield of unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acid. The present invention provides, in particular, a glycerin dehydration catalyst which has a long life and can produce acrolein and acrylic acid at high yields by dehydrating glycerin. Furthermore, the present invention is for the purpose of providing a manufacturing method for such a catalyst. A catalyst for glycerin dehydration used to produce acrolein and acrylic acid by contact-dehydrating glycerin, the catalyst having a W-containing metal oxide supported on a support which contains at least one kind of metal oxide selected from TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 , and which has bimodal pores wherein the ratio of the pore volume of micropores of 50nm or more relative to the pore volume of mesopores, which are bigger than 2nm but smaller than 50nm, is at least 0.5; in addition to the W-containing metal oxide, at least one kind of element-containing metal oxide selected from P, Si, Mo and V can also be supported.

(57) 要約: 本発明は、グリセリンを脱水反応させて高収率で不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造することができ、かつグリセリン転化率、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の収率の経時低下の少ないグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。本発明は、特に、グリセリンを脱水反応させて高収率かつ高寿命でアクロレイン及びアクリル酸を製造することができるグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。更に、本発明は、そのような触媒の製造法を提供することを目的とする。 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2nmより大きく50nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である二元細孔を有する担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも一種の元素含有金属酸化物を担持した、グリセリンを接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いるグリセリン脱水用の触媒。

WO 2013/018752 A2

明 細 書

発明の名称：

グリセリンの脱水反応によるアクロレイン及びアクリル酸の製造用触媒と、その製造法

技術分野

[0001] 本発明は新規な脱水触媒に関するものである。

本発明は特に、気相または液相中でグリセリンを接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するための新規な触媒と、その製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] アクロレインはメチオニンの製造、飼料の代替品として利用されている動物補足飼料として使用されるアミノ酸の製造の誘導体となる。アクロレインはまたアクリル酸やアクリロニトリルの合成中間体となる。アクロレインは、メチルビニルエーテルとの反応および加水分解経由で、なめし革に使用されるグルタルアルデヒドやその他ピリジンの原料にもなる。

[0003] アクリル酸は非常に広範囲にわたる工業最終製品の原料に使用されており、単量体、共単量体の重合用に工業的に利用されている化合物である。最終製品は、ポリアクリレートやポリアクリルアミドが挙げられ、アクリル酸の重合、アクリル酸誘導体の重合によって製造されている。アクリル酸の重要な用途の一つにアクリル酸とアクリル酸ナトリウムまたはその他カチオンとの混合による部分中和によって製造される高吸水性樹脂が挙げられる。このとき、アクリル酸は重合され、得られたアクリル酸重合体は部分中和される。これらポリマーまたはコポリマーは、衛生、洗剤、塗料、ワニス、接着剤、紙、織物、革など様々な分野で利用されている。

[0004] 現在、アクロレインやアクリル酸の製造は、酸素共存下、触媒を用いてプロピレンを酸化する方法が一般的な工業的製造法として採用されている。この反応は一般的に気相で行われ、またアクリル酸を得るには一般的には２段

反応で行われている。１段目でプロピレンのアクロレインリッチの生成物が得られるが、この段階ではアクリル酸は殆ど生成せず、２段目でさらにアクロレインを選択酸化することによりアクリル酸が得られる。

[0005] これら２段反応の反応条件は２機が多管式反応器で行われ、各反応器に適した条件および触媒が採用される。２段目での反応前に１段目で得られたアクロレインを精製する必要はない。他の多くの選択酸化プロセスとは異なり、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸への酸化反応は、現在、固定床反応器で行われている。

[0006] アクロレインおよびアクリル酸製造で使用する出発原料は石油や天然ガス由来のものであり、再生不可能な化石資源から製造されている。地球温暖化ガスを削減するためにも、工業主要国の責任の背景から、再生可能資源から製造することは非常に重要であり、環境負荷の緩和、地球温暖化ガスの削減に貢献できる。

[0007] 一方、バイオディーゼル燃料製造時に副生するグリセリンはプロピレン代替原料として挙げられているものの一つである。アクロレインはグリセリンの接触脱水反応により製造することもできる。このプロセスは環境保護の背景にあるグリーンケミストリー概念に於て応用することができる。再生可能なグリセリンは、糖の発酵や水素化分解など多くのプロセスで製造することができる。

[0008] このプロセスは１段目で得られるアクロレインがプロピレン酸化プロセスと同じであり、２段目が１段目と同じ反応条件下で行うことができるので非常に類似したものである。しかし、実際の一段目の脱水反応は通常のプロピレン酸化プロセスとは異なり、気相脱水反応にプロピレン酸化とは異なった固体触媒が使用される。１段目で得られたアクロレインリッチガスはアクリル酸製造用の２段目に供給されるが、このプロセスでは同時に多量の水も２段目に供給されることになる。さらに反応メカニズムからしても、得られる副生成物は全く異なる。

[0009] グリセリン脱水反応によるアクロレインの製造に関する研究は既に数多く

の触媒が報告されている。

- [0010] 特許文献1 (US 5, 387, 720) にはハメット指数で示された種々固体酸上で、液相および気相で、グリセリン脱水によるアクロレインの製造プロセスが述べられている。ハメット指数としては+2以下、好ましくは-3以下で指定している。例えば、モルデナイト、モンモリロナイト、ゼオライトなどの天然または合成ケイ素化合物、一塩基酸、二塩基酸、三塩基酸担持アルミナおよび酸化チタン、また繻-アルミナ、 ZnO/Al_2O_3 またはヘテロポリ酸などが該当する。これらの触媒を用いることによりFR 695, 931に記載されているリン酸鉄系触媒で生成する副生成物の問題を解決することができるものと推察される。
- [0011] 特許文献2 (国際特許第WO 2006/087084号公報) には、ハメット指数-9から-18の強固体酸が、グリセリン脱水によるアクロレイン製造に高活性を示し、触媒劣化を抑制することができることが示されている。
- [0012] 特許文献3 (国際特許第WO 2009/044081号公報) には、酸素、鉄、燐およびアルカリ金属と、またアルカリ土類金属Al, Si, B, Co, Cr, Ni, V, Zn, Zr, Sn, Sb, Ag, Cu, Nb, Mo, Y, Mn, Pt, Rhと希土類La, Ce, Smから選択される1種以上の元素を含有する触媒の存在下、グリセリン脱水反応を行うことが報告されている。
- [0013] 特許文献4 (国際特許第WO 2009/128555号公報) には、ヘテロポリ酸中のプロトン周期表の第1~16族に属する元素の中から選択される1種以上のカチオンで交換した化合物を主成分とする触媒の存在下、グリセリンを接触脱水反応してアクロレインを製造するプロセスが記載されている。
- [0014] 特許文献5 (国際特許第WO 2010/046227号公報) には、酸素、燐およびバナジウムとホウ素とアルミニウムの中から選択される少なくとも1種の元素を含有する触媒の存在下、グリセリン脱水反応を行うことが報

告されている。

- [0015] しかし、グリセリンからアクロレインの製造に上記特許で推奨されている触媒では、コークの生成、またそれによる触媒劣化、さらにヒドロキシアセトン、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、グリセリンへのアクロレインの付加反応、グリセリンの重縮合、環状グリセリンエーテル、フェノール、ポリ芳香族化合物のような副生成物の生成も促す問題がある。
- [0016] このようなコークの生成による触媒劣化の緩和や、副生成物の生成を抑制するために、有望な触媒活性種の指定に加え、さらにその触媒の物性範囲を指定した技術が提案されている。
- [0017] 特許文献6、7（WO2007-058221、特開2008-88149）には、6族元素（タングステン、クロム、モリブデン）、またはヘテロポリ酸を、珪素、アルミニウム、チタニウム、及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素を有する無機質担体に担持することが記載されている。この無機質担体が、二元細孔を持つことも請求項に示されている。二元細孔を有する酸化珪素担体にヘテロポリ酸を担持することで、一元細孔の酸化珪素と比べ、アクロレイン収率が向上し80%以上の収率が得られている。しかし、グリセリン水溶液の濃度が低く、グリセリンの末端脱水で生成すると考えられているヒドロキシアセトンの生成量が多い。ここで、ヘテロポリ酸を担持する担体の物性について、好適な実施形態として、 $30 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有すること、また二元細孔を有し、そのマクロ孔が $0.5 \sim 200 \cdot \text{m}$ 、ナノ細孔が $1 \sim 50 \text{ nm}$ であること、また $0.3 \sim 4 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有することが挙げられている。
- [0018] 特許文献8（特開2010-253374）には、リン酸ホウ素を、二元細孔を有する酸化珪素担体に担持することで、一元細孔の酸化珪素と比べ、アクロレイン収率の経時低下が改善されていることが報告されている。ここで、担持される活性種は、Al、ZrおよびBから選ばれる少なくとも一種の元素、および／または希土類元素から選ばれる少なくとも一種の元素とリ

ンの結晶塩である。また、物性として、担体はシリカを90質量%含み、かつ0.1~30・mのマクロ細孔および1~50nmのナノ細孔を有する非晶質であることを特徴としている。しかし、この二元細孔の各容積や体積基準モード径と触媒挙動との相関性について詳細な範囲指定はされていない。

[0019] 特許文献9（特開2007-301506）には、グリセリン脱水用触媒に、Si/T（Al, B, Ti, Cu, In, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Ga）が3000以下の結晶性メタロシリケート成形体を使用し、水銀圧入法で測定されるその成形体の体積基準モード径を0.8・m以下にすることで、グリセリン転化率やアクロレイン収率が向上することが報告されている。ここでは、メタロシリケートの一次細孔や二次細孔については説明されているが、水銀圧入法で測定可能な範囲である二元細孔の各容積やそれらの容積比等に関しては詳細に示されていない。

[0020] 以上、前記特許のように物性パラメーターを範囲指定した触媒活性種としては、6族元素担持触媒やヘテロポリ酸担持触媒、Al、Zr、Bおよびリンの結晶塩担持触媒、またメタロシリケートである。さらに、物性パラメーターとしては、比表面積や二元細孔の細孔径範囲、また累積細孔容積に関するものであり、二元細孔の各細孔容積や、そのメソ細孔とマクロ細孔の細孔容積の比について詳細に範囲指定した報告例はない。

先行技術文献

特許文献

[0021] 特許文献1：US 5, 387, 720号公報

特許文献2：国際特許第WO 2006/087084号公報

特許文献3：国際特許第WO 2009/044081号公報

特許文献4：国際特許第WO 2009/128555号公報

特許文献5：国際特許第WO 2010/046227号公報

特許文献6：国際特許第WO 2007/058221号公報

特許文献7：特開2008-88149号公報

特許文献8：特開2010-253374号公報

特許文献9：特開2007-301506号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0022] 本発明は、グリセリンを脱水反応させて高収率で不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造することができ、かつグリセリン転化率、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の収率の経時低下の少ないグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。

[0023] 本発明は、特に、グリセリンを脱水反応させて高収率かつ高寿命でアクロレイン及びアクリル酸を製造することができるグリセリン脱水反応触媒を提供することにある。

[0024] 更に、本発明は、そのような触媒の製造法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0025] 本発明の目的は石油に由来しないグリセリンを原料に用い、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸、特にアクロレイン及びアクリル酸を製造するために高収率であり、またその収率の経時低下を抑えた触媒を提供すること、更に、本発明は、そのような触媒の製造法を提供することを目的とする。

[0026] 本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ水銀圧入法において2nmより大きく50nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である多孔性担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持した触媒を用いることにより、グリセリンを脱水反応させて不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸が、より長時間高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は以下の(1)から(9)の特徴を単独または組み合わせて有するものである。

[0027] (1) グリセリンを接触脱水反応して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン

酸を製造する際に用いる触媒であって、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ 2 nm より大きく 50 nm 未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する 50 nm 以上のマクロ孔の細孔容積の比が 0.5 以上である多孔性担体に、 W 含有金属酸化物を担持した、または W 含有金属酸化物に加え、 P 、 Si 、 Mo および V の中から選択される少なくとも一種の元素含有金属酸化物を担持したグリセリン脱水用触媒。

[0028] (2) 水銀圧入法により測定される前記担体の細孔容積が 0.30 cc/g 以上である。

(3) 水銀圧入法により測定される前記担体の平均細孔径が 20 nm 以上、好ましくは 30 nm 以上である。

(4) 水銀圧入法により測定される前記担体の体積基準モード径が 19 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上である。

(5) 前記担体が、 TiO_2 である。

(6) 前記担体が、 TiO_2 にさらに SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を混合させた化合物である。

(7) 上記化合物の他に、周期表の第 1 ～ 16 族に属する元素の中から選択される少なくとも一種の元素の塩を添加して使用する。

[0029] (8) 担体を除いた上記化合物が下記式 (1) で表される：



(式中の A は周期表の第 1 族から第 16 族に属する元素から選ばれる 1 種以上のカチオンを表し、 X は P または Si 、 Y は W 、 Z は Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Sn 、 Bi 、 Sb 、 Ce 、 Mg 、 Cs および K からなる群から選ばれた 1 種以上の元素を表し、式中の a は $0 \leq a < 9$ 、 b は $0 \leq b \leq 1$ 、 c は $0 < c \leq 20$ 、 d は $0 \leq d \leq 20$ 、 e は各元素の酸化数によって定まる値である。)

[0030] (9) 400°C から 900°C の温度で焼成することによって得られる上記触媒の製造法。

発明の効果

[0031] グリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に、本発明の触媒を使用することにより、グリセリン転化率や不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の経時低下を抑制することができる。このような寿命の改善によって、当反応で必要とされる触媒反応と触媒再生のサイクルの効率化が図られ複雑な運転操作が緩和されるように、工業規模での運転の簡略化の観点から工業的意義は大きい。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明のグリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するのに用いる触媒は、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2 nmより大きく50 nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50 nm以上のマクロ孔の細孔容積比が0.5以上である多孔性担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持したものである。

[0033] 本発明の前記多孔性担体の細孔直径や細孔容積等、細孔に関する物性は、水銀ポロシメーター（Pore Master 60-GT (Quantachrome Co.)）を用いて、水銀表面張力を480 dyn/cm、水銀接触角を140°のもと、水銀圧入法で測定した値である。以後のメソ細孔やマクロ細孔のnmオーダーでの位置指定は、水銀圧入法で試料1 g、対数・mあたり、水銀が何cc浸入したのかを表す $-dV/d(\log d)$ [cc/g]を縦軸に、Pore diameterを横軸においた相関グラフから得られる各細孔の極大細孔直径の値とする。

[0034] 即ち、前記多孔性担体のメソ細孔およびマクロ細孔において、指定した細孔直径2 nmより大きく50 nm未満や50 nm以上というのは、各細孔のピーク極大値が位置する細孔直径の値をいう。メソ細孔は2 nmより大きく50 nm未満の範囲内であると好ましく、10～30 nmであると、更に好

ましい。マクロ細孔は50 nm以上であると好ましく、50～300 nmであると、更に好ましい。

[0035] 本発明に係る前記多孔性担体が2 nmより大きく50 nm未満の範囲内にあるメソ孔の細孔容積に対する50 nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上であることに関して、これはメソ孔とマクロ孔の間にある下に凸のピークの極小値を境界点に、その点以下の細孔容積（メソ孔の細孔容積）とその点以上の細孔容積（マクロ孔の細孔容積）に分割し、マクロ孔の細孔容積をメソ孔の細孔容積で割った値を意味する。メソ孔に対するマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上、好ましくは、1.0以上であることにより、高収率でアクロレインを製造できるだけでなく、グリセリン転化率やアクロレイン収率の経時低下が抑制された長寿命のグリセリン脱水用触媒となる。

[0036] また、上記水銀圧入法により測定した細孔容積が0.30 cc/g以上であることも、本発明において重要な実施形態の一つである。0.30 cc/g以上の細孔容積を有する上記多孔性担体を使用することにより、さらに、グリセリン転化率やアクロレイン収率の低下が抑えられ、長寿命のグリセリン脱水触媒となる。

[0037] また、上記水銀圧入法により測定した平均細孔径が20 nm以上、好ましくは30 nm以上であることも、本発明において重要な実施形態の一つである。同じ累積細孔容積を有し、平均細孔径が20 nm未満というように小さい場合、マクロ孔の細孔容積が下がり、メソ孔の細孔容積が増大することとなる。高比表面積を有するメソ孔が増大すると比表面積が増大することによってグリセリン転化率が上がり、優位なように考えられるが、マクロ孔の細孔容積が下がることにより、メソ孔で生成した生成物の物質輸送効率が下がり、コーク生成が促進されるため、活性劣化が早くなる。ゆえに、当反応においては、主な反応場となるメソ孔内へのコーク生成による活性劣化を抑制することを考えた上で、物質輸送の効率を上げるために、マクロ孔の細孔容積も寿命に対しては重要なファクターとなる。しかし、平均細孔径、特にマクロ孔の細孔径が増大するに従い、機械的強度が低下するというリスクもあ

るために、平均細孔 $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ が好適である。

[0038] さらに、上記水銀圧入法により測定される前記担体の体積基準モード径が、 19 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上であることも、本発明において重要な実施形態の一つである。ここで、体積基準モード径とは、細孔の中でも水銀の浸入量が最も多い細孔の極大細孔直径を意味する。即ち、二元細孔のような多孔性担体で、最も細孔容積の高い細孔の極大値となる細孔直径が 19 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上であることを意味する。例えば担体が二元細孔から成り、メソ孔とマクロ孔を有する場合、メソ孔よりマクロ孔の細孔容積が大きいときは、マクロ孔のピークの極大が 19 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上の細孔直径に位置し、マクロ孔よりメソ孔の細孔容積が大きい場合、メソ孔のピークの極大が 19 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上の位置にあることを意味する。本発明の多孔性担体としては、前者の方が好ましい。即ち、メソ孔に対するマクロ孔の細孔容積の比が 1.0 以上であり、体積基準モード径が 19 nm 以上、特に好ましくは 50 nm 以上であることが好適である。

[0039] 本発明の多孔性担体の比表面積は、窒素吸着で BET 法によって測定した場合、 $10 \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ であることもまた、本発明の好適な実施形態の一つである。より好ましくは $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは、 $30 \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が増大するに従い、担持物を高分散担持でき、高活性化できる利点はある。しかし、グリセリン脱水反応に限っては、グリセリンの反応性が高いため、担体自体が活性を有するものが多く、担体によって逐次反応や並行反応が起こる。それを抑制するために、担持物の担持量を大きく増大させる必要がでてくる。ゆえに、比表面積として、特に好ましくは、 $30 \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0040] 本発明のグリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するのに用いる触媒は、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含むことを特徴とする。即ち、この中から 1 種の担体に担持してもよい。また 2 種以上の混合物からな

る担体に担持してもよい。この中でも、必須担体としては TiO_2 が好ましく、2 種以上の混合物からなる場合は、 TiO_2 に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を混合することが好適である。担持量としては、W 含有金属酸化物と担体との合計重量に対して、重量%で 1 重量%～90 重量%、好ましくは 3 重量%～60 重量%である。

[0041] 触媒および担体の形状としては、特に制限はなく不定形な顆粒、粉末、ペレット、リング、三葉体 (trilobes)、四葉体 (quadrilobes) 等にすることができる。気相反応に限っては、必要により成形助剤を併用して球体、ペレット、円柱体、中空円筒体、三葉体または中空三葉体、四葉体または中空四葉体、棒などに成型したり、触媒を担体その他の補助成分と共に、必要により成形助剤を併用して、これらの形状に成形したりして使用することもできる。三葉体、四葉体を使用寸法の大きな触媒成形体にする事ができ、反応実行中の圧力降下を少なくすることができる。成形した触媒の大きさは、球状を例にとると、粒径 1～10 mm ものは固定床触媒として、粒径 1 mm 未満のものは流動床触媒として使用するのに適している。

[0042] 本発明のグリセリン脱水触媒は、グリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いられるグリセリン脱水触媒であって、多孔性担体に担持する成分として、W 含有金属酸化物、または W 含有金属酸化物に加え P、Si、Mo および V の中から選択される少なくとも 1 種の元素含有金属酸化物を含む。

[0043] 本発明のグリセリン脱水触媒は、グリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するのに用いる触媒であり、触媒中の多孔性担体を除いた W 含有金属酸化物が下記式 (1) で表される組成を有する、Mo 含有金属酸化物にすることができる：



(式中の A は周期表の第 1 族から第 16 族に属する元素から選ばれる 1 種以上のカチオンを表し、X は P または Si、Y は W、Z は Mo および V から選

ばれた1種以上の元素を表し、式中の a は $0 \leq a < 9$ 、 b は $0 \leq b \leq 1$ 、 c は $0 < c \leq 20$ 、 d は $0 \leq d \leq 20$ 、 e は各元素の酸化数によって定まる値である。)

[0044] 多孔性担体に担持する成分元素として、W含有金属酸化物のWの原料は、特に限定しない。パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン酸、酸化タングステン、塩化タングステン、またタングステンエトキシドやヘキサカルボニルタングステンのような有機タングステン化合物等、いずれの原料を用いてもよい。

[0045] 本発明のグリセリン脱水触媒は、グリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いられるグリセリン脱水触媒であって、多孔性担体に担持する成分として、W含有金属酸化物に加えP, Si, MoおよびVの中から選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持したものの場合、金属酸化物の原料として、これらの元素から成るヘテロポリ酸を用いることが好ましい。

[0046] ここで、ヘテロポリ酸について説明すると、タングステンやモリブデンイオンは水中ではオキソ酸となり、これらオキソ酸は重合し、高分子のポリオキソ酸となる。このとき、同種のオキソ酸だけが重合するのではなく、このオキソ酸の周りに別種のオキソ酸が重合することがあり、このような2種以上のオキソ酸が縮合した多核構造のポリ酸をヘテロポリ酸という。中心のオキソ酸を形成する原子をヘテロ原子、その周りで重合するオキソ酸を形成する原子をポリ原子という。ヘテロ原子としては、ケイ素、リン、砒素、硫黄、鉄、コバルト、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、クロムなどが挙げられるが、この中でもリン又はケイ素が好ましい。また、ポリ原子としては、タングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタルなどが挙げられるが、本発明ではこの中でも少なくともタングステンを含むことを特徴とする。ゆえに、本発明のグリセリン脱水触媒においては、ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸やケイタングステン酸が好ましい。他に、ヘテロ原子がリン又はケイ素で、ポリ原子

が前記タングステンとモリブデンとの混合配位または前記タングステンとバナジウムとの混合配位からなるものなど、数種の混合配位からなるものでもよい。また、ヘテロポリ酸は、ケギン構造、ドーソン構造、アンダーソン構造など幾つかの構造を有するものとして知られている。通常は700から8500の高分子量を有し、その二量体錯体も存在するが、それも含むものとする。

[0047] 本発明のグリセリン脱水触媒は、グリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に用いられるグリセリン脱水触媒であって、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含む多孔性担体に、W含有金属酸化物またはWに加えP、Si、MoおよびVから選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持したものに、さらに、周期表の第1族から第16族に属するカチオンからなる群より選ばれた1種以上のカチオンを添加したものも含む。

[0048] 周期表の第1族から第16族に属するカチオンとしては、その酸性塩や酸性オニウム塩が挙げられる。酸性塩としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタニド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、ガリウム、タリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、テルル等の塩を挙げることができる。また、酸性オニウム塩としては、アミン塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩などを挙げることができる。また酸性塩またはオニウム塩の原料としては、金属またはオニウムの硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、ハロゲン化物などが挙げられるがこれに限定されるものではない。このとき添加量は、担持するW含有金属酸化物、またはWに加えP、Si、MoおよびVから選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物に対する酸性塩またはオニウム塩の重量%で、0.01重量%～60重量%、好ましくは0.01重量%～30重量%である。

[0049] 本発明の TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも1種の金属酸化物を含む担体に、W含有金属酸化物またはWに加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持した触媒は通常含浸担持法等、それ自体公知の方法で調製され、その際の原料は触媒活性成分を構成する各金属元素の硝酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、酸化物、酸等を用いることができ、特に制限されない。W含有金属酸化物担持触媒の調製方法も特に制限はない。まず、WまたはWに加えP、Si、MoおよびVから選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物の水溶液を作製する。ヘテロポリ酸の場合も、まずその水溶液を作製する。または、これらの化合物の吸着水、結晶水などの水成分を減圧や加熱乾燥して部分的にまたは完全に除去した後、これらの水溶液を作製してもよい。 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含む担体に、得られた前記W含有化合物の水溶液を加え、場合により周期表の第1族から第16族に属する元素の金属またはオニウムのハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、水酸化物などの水溶液も加え、蒸発乾固またはろ過または減圧乾燥などの操作を経て得られた固形物を焼成する。ここで、上記工程以外に、周期表の第1族から第16族の元素の金属またはオニウムの塩の添加工程は、WまたはWに加えP、Si、MoおよびVから選択される少なくとも1種の元素を含有する化合物の水溶液を多孔性担体に加えた後、または加える前、または同時添加、いずれの工程でもよい。乾燥および焼成は多孔性担体への触媒成分添加ごとに行ってもよく、すべての触媒成分を添加した後に行ってもよい。

[0050] 本発明の一つの実施例の触媒の製造方法では、担体を触媒活性成分の溶液と接触させ、得られた固体を乾燥し、焼成するサイクルを一回以上行う。上記の接触は気孔容積含浸法 (pore volume impregnation) または過剰溶液含浸法 (excess solution impregnation) で行うことができる。

ここで、グリセリン脱水反応の前処理として焼成は、空気、または窒素、

ヘリウムおよびアルゴンなどの不活性ガス、またはこれらの不活性ガスと空気などの混合ガス雰囲気下に行う。この中でも、操作が容易な空気雰囲気下で焼成することが好ましい。焼成炉としては、マッフル炉、ロータリーキルン、流動床焼成炉などの装置が挙げられるが、何れの装置でもよく特に限定しない。また、グリセリン脱水反応時に使用する反応管内で焼成してもよい。

[0051] 焼成温度を400～900℃とすることも、本発明において重要な実施形態の一つである。本発明に係るグリセリンを脱水して不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造するグリセリン脱水反応は、プロピレン酸化やプロパン酸化と比べて単位時間当たりの触媒へのコーク析出が極めて多く、寿命が短いため、頻繁に触媒の再生工程が必要となる。この再生時に、通常は酸素含有ガスを流通させるが、コークの燃焼除去時、多量の発熱が起こることが考えられる。また、低温の場合、コークを十分に燃焼除去することができない。即ち、触媒を低温で焼成したとしても、結局、反応特に再生時に高温雰囲気下におかれることになる。すなわち、低温焼成した触媒では、反応開始したときと、再生後反応を再開したときとの成績が異なることが懸念される。このことから充填前に高温で焼成しておく方が複数回反応と再生を繰り返しても初回の成績と変わらず、反応再生の運転が容易となる。ここで、リントングステン酸やケイタングステン酸等のヘテロポリ酸は通常、350℃近傍で構造の破壊が始まり、これ以上の温度で焼成すると、もうヘテロポリ酸の構造を示さない。リントングステン酸の場合、リンとタングステンの各酸化物またはヘテロポリ酸以外の複合酸化物となる。ゆえに、本発明の特徴の一つである焼成温度を400～900℃とすることにより、Wの原料としてリントングステン酸等のヘテロポリ酸を使用することが好適であるが、製造された触媒はもうヘテロポリ酸構造を示さない。焼成温度は、さらに好ましくは450℃～800℃であり、焼成時間は0.5～10時間が好ましい。

[0052] 本発明のグリセリンの脱水反応は、気相または液相どちらでもよいが、好

ましくは気相の方である。気相反応を行うときは、固定床、流動床、循環流動床、移動床など様々な型の反応器が存在する。この中でも特に固定床が好ましい。触媒を再生するときは反応器から分離させてもよい。系外で再生するときは、触媒を取り出し、空気または酸素含有ガス中で燃焼する。液相反応を行うときは、固体触媒用の一般的な液相反応器で行うことができる。グリセリン（290℃）と不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の沸点差が大きいので、生成したアクロレインを連続的に蒸留する上では、比較的低い温度で運転することが好ましい。

[0053] 本発明のグリセリン気相脱水反応により不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法において、反応温度は200℃から450℃であることが好ましい。グリセリンの沸点が高いため、200℃未満ではグリセリンや反応生成物による重合や炭化により触媒寿命が短くなるおそれがあり、450℃を超えると並行反応や逐次反応が増加し、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸選択率が低下するおそれがある。より好ましくは250℃から350℃である。

[0054] 圧力は特に限定しないが、絶対圧力で10気圧以下が好ましく、より好ましくは5気圧以下である。高圧では気化したグリセリンが再液化するおそれがある。さらに、高圧では炭素析出が促進され、触媒の寿命が短くなる可能性がある。

[0055] 触媒に対する原料ガスの供給量としては、空間速度GHSVとして500～10000 h⁻¹が好ましく、500 h⁻¹以下では逐次反応により選択率が低下するおそれがあり、10000 h⁻¹以上では転化率が低下するおそれがある。

[0056] 液相反応では150℃から350℃が好ましい。低温では転化率が低下するが逆に選択率が向上する。圧力は特に制限しないが、場合により3気圧から70気圧で加圧することがある。

[0057] 原料となるグリセリンはグリセリン水溶液として容易に入手できる。グリセリン水溶液は5重量%から90重量%の濃度範囲となることが好ましい。

より好ましくは10重量%から60重量%である。グリセリン濃度が高すぎると、グリセリンエーテルが生成したり、生成した不飽和アルデヒドや不飽和カルボン酸とグリセリンとが反応するため、あまり好ましくない。さらにグリセリンを気化するために膨大なエネルギーを要することとなる。

[0058] 本発明の触媒に流通させる混合ガス中のグリセリンの濃度は、1～30mol%、好ましくは1～12mol%、より好ましくは3～10mol%である。

[0059] 本発明によるグリセリン脱水反応は酸素または空気のような酸素含有ガス存在下で行う。酸素濃度は1～10mol%、好ましくは2～7mol%である。

実施例

[0060] 以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、%はモル%を意味する。

[0061] 実施例1

グリセリン脱水反应用PW/TiO₂触媒は次のように調製した。まず、リンタングステン酸（日本無機化学工業（株）製）13.2gを純水100mlに溶解した。別に、磁製皿にアナターゼTiO₂ pellet（Saint-Gobain製ST31119：径3.2mm・長さ5mm、48.2m²/g、0.36cc/g、細孔容積比=1.4）を100g入れ、その磁製皿に前記リンタングステン酸の水溶液を添加し、2hrs放置した。次に、120℃で10時間、蒸発乾固した後、空気雰囲気下、500℃、で3時間焼成した。

[0062] つづいて、得られた上記触媒は常圧固定床流通式反応装置を用い、反応評価を行った。触媒を30cc分、SUS反応管（直径20mm）に充填し、50重量%のグリセリン水溶液をポンプを介して、23.4g/hの流量で300℃に加熱した気化器に搬送し、ガス化した後、気体状のグリセリンを空気と共に直接触媒に流通させた。このとき触媒を有する反応器は290℃

に加熱した。供給ガスの各成分組成は、グリセリン：酸素：窒素：水＝4.7 mol%：2.8 mol%：68.5 mol%：24.0 mol%、GHSVは2020 h⁻¹である。生成物はコンデンサーで凝縮液として回収しガスクロマトグラフ（Agilent製7890A、DB-WAXカラム）により定量分析を行った。このガスクロマトグラフにより各生成物をファクター補正し、グリセリン供給量とグリセリン残量および各生成物の絶対量を求め、次の式により原料の転化率（グリセリン転化率）、目的物の選択率（アクロレイン選択率）および目的物の収率（アクロレイン収率）を算出した。

$$[0063] \text{原料の転化率 (\%)} = (\text{反応した原料のモル数} / \text{供給した原料のモル数}) \cdot 100$$

$$\text{目的物の選択率 (\%)} = (\text{生成した目的物のモル数} / \text{反応した原料のモル数}) \cdot 100$$

$$\text{目的物の収率 (\%)} = (\text{生成した目的物のモル数} / \text{供給した原料のモル数}) \cdot 100$$

この定量分析を数時間ごとに行い、各触媒で、反応時間19 hrと43 hrでのグリセリン転化率およびアクロレイン収率を比較した。

[0064] 実施例2

実施例1において、TiO₂として、アナターゼTiO₂ pellet (Saint-Gobain製ST31119：径3.2 mm・長さ5 mm、29.2 m²/g、0.30 cc/g、細孔容積比＝1.5)を用いたこと以外は実施例1と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表1]に示す。

[0065] 実施例3

実施例1において、TiO₂として、アナターゼTiO₂ pellet (Saint-Gobain製ST31119：径3.2 mm・長さ5 mm、35.6 m²/g、0.33 cc/g、細孔容積比＝1.1)を用いたこと以外は実施例1と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表1]に示す。

[0066] 実施例2や3は累積細孔容積や細孔容積の比や平均細孔径が当該発明の範囲内に有るが、比較的到低い比表面積を有するにも関わらず、高いグリセリン転化率およびアクロレイン収率を示し、比較例と比較するとグリセリン転化率やアクロレイン収率の低下が抑制されている。

[0067] 実施例4

実施例1において、 TiO_2 として、アナターゼ TiO_2 pellet (Saint-Gobain製ST31119:径3.2mm・長さ5mm、 $39.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.36 cc/g 、細孔容積比=1.3)を用いたこと以外は実施例1と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表1]に示す。

[0068] 実施例5

実施例1において、 TiO_2 として、アナターゼ TiO_2 pellet (Saint-Gobain製ST31119:径3.2mm・長さ5mm、 $45.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.36 cc/g 、細孔容積比=1.4)を用いたこと以外は実施例1と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表1]に示す。

[0069] 実施例6

グリセリン脱水反応用 W/TiO_2 触媒は次のように調製した。まず、メタタングステン酸アンモニウム(日本無機化学工業(株)製)12.2gを純水100mlに溶解した。別に、磁製皿に実施例1と同じアナターゼ TiO_2 pellet (Saint-Gobain製ST31119:径3.2mm・長さ5mm、 $48.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.36 cc/g 、細孔容積比=1.4)を100g入れ、その磁製皿に前記メタタングステン酸アンモニウムの水溶液を添加し、2hrs放置した。次に、 120°C で10時間、蒸発乾固した後、空気雰囲気下、 500°C で3時間焼成した。

[0070] 実施例7

実施例1の操作を繰り返したが、 TiO_2 としてアナターゼ TiO_2 リング (Saint-Gobain製ST31119:径4.5mm・長さ5mm

、 $54 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.32 \text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比 $=0.5$)を用いた。

[0071] 実施例 8

実施例 1 の操作を繰り返したが、 TiO_2 としてアナターゼ TiO_2 三葉体 (Saint-Gobain製ST31119:径 4.5 mm ・長さ 5 mm 、 $53 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.40 \text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比 $=0.9$)を用いた。

[0072] 実施例 9

実施例 1 の操作を繰り返したが、 TiO_2 としてアナターゼ TiO_2 四葉体 (Saint-Gobain製ST31119:径 4.5 mm ・長さ 5 mm 、 $54 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.38 \text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比 $=0.9$)を用いた。

反応評価は実施例 1 と同じ条件で行った。結果を〔表 1〕に示す。

[0073] 比較例 1

本特許の請求項範囲外となる物性を有する TiO_2 を用いて調製、評価した。調製法は以下のとおりである。

[0074] 実施例 1 において、 TiO_2 として、アナターゼ球状 TiO_2 (堺化学製CS-300S:径 3.0 mm 、 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.40 \text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比 $=0.4$)を用いたこと以外は実施例 1 と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を〔表 1〕に示す。

[0075] 比較例 2

実施例 1 において、 TiO_2 として、アナターゼ球状 TiO_2 (堺化学製CS-300S:径 3.5 mm 、 $52 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.32 \text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比 $=0.3$)を用いたこと以外は実施例 1 と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を〔表 1〕に示す。

[0076] 比較例 1 および 2 の触媒は、実施例 1、4、5 の当該発明の触媒と同等または、より高い細孔容積かつ比表面積を有しているにも関わらず、 19 hr と 43 hr でのグリセリン転化率やアクロレイン収率の経時変化を比較すると、比較例 1 の触媒は低下が大きい。比較例 1 の触媒は、メソ孔に対するマクロ孔の細孔容積の比が 0.4 と当該発明の 0.5 以上とは範囲外となる。このことから、細孔容積の比が寿命に影響を及ぼしていることがわかる。

[0077] 比較例 3

実施例 1 において、 TiO_2 として、アナターゼ TiO_2 pellet (Saint-Gobain製ST31119:径3.2mm・長さ5mm、 $42.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.26\text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比=1.6)を用いたこと以外は実施例 1 と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表 1]に示す。

[0078] 比較例 3 の触媒は、実施例 1、5 と比較すると、同等の比表面積、平均細孔径および細孔容積の比を有し、当該発明として指定した物性範囲内に入っているが、細孔容積のみ $0.26\text{ cc}/\text{g}$ と、当該発明の $0.30\text{ cc}/\text{g}$ 以上とは範囲外となっている。このことから、比表面積、平均細孔径や細孔容積の比以外に、累積細孔容積もグリセリン転化率やアクロレイン収率の経時変化に影響を及ぼしていることがわかる。

[0079] 比較例 4

実施例 6 において、 TiO_2 として、アナターゼ TiO_2 pellet (Saint-Gobain製ST31119:径3.2mm・長さ5mm、 $42.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.26\text{ cc}/\text{g}$ 、細孔容積比=1.6)を用いたこと以外は実施例 1 と同じ調製法で調製し、反応評価も同じ条件で行った。結果を[表 1]に示す。

[0080] 比較例 4 と実施例 6 は、二元細孔 TiO_2 担体にW含有金属酸化物の中でもW酸化物のみを担持したときの TiO_2 の物性の影響を比較している。比較例 4 の担体は実施例 6 の担体と比表面積、平均細孔径および細孔容積の比は同等であり、当該発明の物性範囲内にあるが、比較例 3 のPW/ TiO_2 のときと同様に、細孔容積のみ $0.30\text{ cc}/\text{g}$ 未満と、当該発明の範囲外となっている。比較例 3 の挙動と同様に、多孔性担体にW含有金属酸化物のみを担持したときも、当該発明の物性の範囲がグリセリン転化率やアクロレイン収率の経時変化に影響を及ぼしていることがわかる。

[0081]

[表1]

触媒	細孔容積 (cc/g)	マクロ細孔容積 /ミクロ細孔容積 細孔容積比 (-)	平均 細孔径 (nm)	マクロの 極大細孔 直径 (nm)	マクロの 極大細孔 直径 (nm)	体積基準 モード径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	反応 時間 (h)	グリセリン 転化率 (%)	アクロレイン 収率 (%)
実施例 1	0.36	1.4	37.5	18.5	130	130	48.2	19	99.6	77.0
								43	95.6	73.6
実施例 2	0.30	1.5	47.9	22.2	149	149	29.2	19	97.9	76.7
								43	88.4	67.8
実施例 3	0.33	1.1	36.6	20.7	136	136	35.6	19	98.2	75.0
								43	89.4	67.0
実施例 4	0.36	1.3	39.7	19.9	160	160	39.9	19	99.5	77.4
								43	93.2	70.9
実施例 5	0.36	1.4	37.6	18.4	159	159	45.6	19	99.7	76.9
								43	94.8	72.1
実施例 6	0.36	1.4	37.5	18.5	130	130	48.2	19	99.6	74.3
								43	93.6	68.3
実施例 7	0.32	0.5	22.6	19.9	83	20	54	19	99.6	74.2
								43	93.6	71.6
実施例 8	0.40	0.9	44.1	20.5	134	20	53	19	99.4	74.5
								43	94.7	69.4
実施例 9	0.38	0.9	34.1	19.9	127	20	54	19	98.8	72.8
								43	91.4	65.2
比較例 1	0.40	0.4	23.2	16.6	452	16.6	75.0	19	99.3	73.5
								43	88.2	64.8
比較例 2	0.32	0.3	23.9	18.9	140	18.9	52.0	19	96.8	70.4
								43	78.0	56.2
比較例 3	0.26	1.6	33.9	14.8	155	155	42.4	19	96.3	76.0
								43	83.1	64.8
比較例 4	0.26	1.6	33.9	14.8	155	155	42.4	19	95.4	73.4
								43	78.9	58.9

[0082] 実施例 7 の触媒を下記条件でも反応評価した。

供給ガスの各成分組成は、グリセリン：酸素：窒素：水＝6.0モル％：2.0モル％：61.3モル％：30.7モル％であり、GHSVは2,020 h⁻¹である。

19時間後のアクロレイン収率は73.5％であった。

[0083] 上記の実施例と比較例により、以下の諸点を得られる。

(1) TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂およびNb₂O₅から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2 nmより大きく50 nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50 nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である二元細孔を有する担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも一種の元素含有金属酸化物を担持した触媒を用いた結果

、グリセリン転化率やアクロレイン収率は、反応時間43hrにおいても、19hrと大きな差なく、良好な触媒寿命を示した。

[0084] (2) 公知技術のように、担体が二元細孔のような多孔性担体であり、0.3cc/g以上の高い細孔容積を有しているだけでは、グリセリン転化率やアクロレイン収率の経時低下が早く、寿命の改善は見られない。また、細孔容積を増大させるに従い、機械的強度が低下するというリスクもある。本発明の指定した物性範囲であるメソ孔に対するマクロ孔の細孔容積の比をはじめ、これに伴う、平均細孔径や体積基準モード径を満たすことにより、特に好ましい高細孔容積の効果が現れ、寿命が改善されることがわかった。

[0085] (3) 即ち、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2nmより大きく50nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である二元細孔を有する担体、特に細孔容積の比が1.0以上、平均細孔径が20nm以上、好ましくは30nm以上かつ体積基準モード径が19nm以上、好ましくは50nm以上である二元細孔を有する TiO_2 担体に、W含有金属酸化物を担持した、またはW含有金属酸化物に加え、P含有金属酸化物を担持した触媒を用いた結果、本発明の物性範囲外となる TiO_2 と比べて、グリセリン転化率やアクロレイン収率共に、経時変化が少なく、寿命を改善することができた。

請求の範囲

- [請求項1] TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含み、かつ2 nmより大きく50 nm未満の範囲内にあるメソ細孔の細孔容積に対する50 nm以上のマクロ孔の細孔容積の比が0.5以上である二元細孔を有する担体に、W含有金属酸化物を担持したグリセリンを接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いるグリセリン脱水用の触媒。
- [請求項2] 二元細孔を有する前記担体に、W含有金属酸化物を必須成分とし、さらにP、Si、MoおよびVの中から選択される少なくとも1種の元素含有金属酸化物を担持した請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 二元細孔を有する前記担体の、水銀圧入法により測定される細孔容積が、0.30 cc/g以上である請求項1または2に記載の触媒。
- [請求項4] 二元細孔を有する前記担体の、水銀圧入法により測定される平均細孔径が20 nm以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項5] 二元細孔を有する前記担体の、水銀圧入法により測定される平均細孔径が30 nm以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項6] 二元細孔を有する前記担体の、水銀圧入法により測定される体積基準モード径が19 nm以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項7] 二元細孔を有する前記担体の、水銀圧入法により測定される体積基準モード径が50 nm以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項8] TiO_2 担体中に、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 から選択される少なくとも一種の金属酸化物を混合させた請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項9] 前記触媒に、周期表の第1～16族に属する元素の中から選択され

る少なくとも１種の元素の塩が添加された、請求項１～８のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項10] 上記触媒中の担体を除いた金属酸化物が下記式（１）で表される組成を有する化合物から成る請求項１～９のいずれか一項に記載の触媒：



（式中のAは周期表の第１族から第１６族に属する元素から選ばれる１種以上のカチオンを表し、XはPまたはSi、YはW、ZはMoおよびVから選ばれた１種以上の元素を表し、式中のaは $0 \leq a < 9$ 、bは $0 \leq b \leq 1$ 、cは $0 < c \leq 20$ 、dは $0 \leq d \leq 20$ 、eは各元素の酸化数によって定まる値である。）

[請求項11] 上記式（１）で表される金属酸化物の、担体への担持量が１～９０重量％である請求項１～１０のいずれか一項に記載の触媒。

[請求項12] 上記式（１）で表される酸化物の塩または酸化物を含有する溶液に、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および Nb_2O_5 の中から選択される少なくとも一種の金属酸化物を含む担体を加え、乾燥後、得られた固形物を焼成することを特徴とする、グリセリンを接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いる触媒の製造方法。

[請求項13] 焼成を空気、または不活性ガス、または酸素と不活性ガスとの混合ガス、または水素と不活性ガスとの還元ガス雰囲気下に行う請求項１２に記載の方法。

[請求項14] 焼成を $400 \sim 900^\circ C$ の温度で $0.5 \sim 10$ 時間行う請求項１２または１３に記載の方法。

[請求項15] 請求項１～１１いずれか一項に記載の担持触媒の、グリセリンの接触脱水反応によるアクロレイン及びアクリル酸製造での使用。