

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/054166 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 27/14, 45/34, 47/21, 51/25, 57/05 // B01J 23/88, 37/08 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013529 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)
- (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2003-405046 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003) JP (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, IT, LU, MC, 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).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嘉糠 成康 (KANUKA, Nariyasu) [JP/JP]; 〒5100848 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 勅使河原 力 (TESHIGAHARA, Isao) [JP/JP]; 〒5100848 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法

(57) Abstract: A process in which an olefin is catalytically oxidized in a vapor phase with a gas containing molecular oxygen to stably produce the corresponding unsaturated aldehyde and unsaturated carboxylic acid in high yield over long. The process, which is for producing an unsaturated aldehyde and an unsaturated carboxylic acid, comprises using a fixed-bed tubular reactor packed with a composite oxide catalyst containing molybdenum and bismuth to catalytically oxidize an olefin in a vapor phase with molecular oxygen or a gas containing molecular oxygen, and is characterized in that (A) the composite oxide catalyst comprises two or more catalysts differing in activity, the catalysts being ones obtained through burning in which the ratio of the surrounding-gas flow rate to the catalyst amount is changed or through burning in which the number of burning operations is changed, (B) the reactor has two or more reaction zones arranged therein in the tube axis direction, and (C) each reaction zone is packed with the catalysts in order of their increasing activity from the feed gas inlet toward the outlet.

(57) 要約: オレフィンを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し、長期にわたり安定して、かつ高収率で対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法を提供する。モリブデン及びビスマスを含む複合酸化物触媒を充填した固定床管型反応器を用いてオレフィンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法であって、(A) 上記複合酸化物触媒として、活性の異なる複数の触媒を使用し、該複数種の触媒は、触媒量に対する雰囲気ガス流量の量比を変えて焼成すること又は焼成回数を変えて得られたものであり、(B) 反応器内の管軸方向に複数の反応帯を設け、(C) 該反応帯毎に該複数の触媒を原料ガスの入口から出口に向かって活性が大きくなるように充填することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法。

WO 2005/054166 A1

明 細 書

不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、オレフィンを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し、長期にわたり安定して、かつ高収率で対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] プロピレン、イソブチレンなどのオレフィンを、複合酸化物触媒の存在下に分子状酸素により気相接触酸化して、それぞれ対応するアクロレイン、メタクロレインなどの不飽和アルデヒド及びアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸を製造する方法については、従来から数多くの提案がなされ、既に一部は工業的に実施されている。
- [0003] この製造反応は、固定床多管式反応器を用いて行われるが、大きな発熱を伴う反応のために、特に原料ガスの入口側にホットスポット(異常高温部)を生じ易い。このため過度の酸化反応による収率の低下や、触媒劣化が加速されることによる触媒寿命が低下するなどの問題を生じる。特に、単位触媒あたりの生産量を高めるために原料のオレフィン濃度を高くしたり、空間速度を大きくしようとすると、この問題はさらに増大する。結果的に、長期にわたり安定して、かつ高収率で対応する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は實際上困難であった。
- [0004] 従来から、上記ホットスポットを抑え、生産性と触媒寿命を改善するための製造方法が提案されている。例えば、特許文献1には、Mo-Bi系の複合酸化物触媒中のBi及びFeの量を変更した複数種の触媒を、原料ガスの入口から出口に向かってBi及びFeの量が少なくなるように充填した固定床管式反応器にて反応させる方法が開示されている。
- [0005] また、特許文献2には、含有されるアルカリ土類元素の種類及び／又は量を変更した活性の異なる複数種の触媒を調製し、これらを、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割した複数個の反応帯に原料ガスの入口から出口に向って触媒活

性が高くなるように充填した固定床管式反応器にて反応させる方法が開示されている。

[0006] 更に、特許文献3、特許文献4には、触媒組成を事実上変更せずに焼成温度の異なる複数種の触媒を調製し、これらを、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割した複数個の反応帯に、原料ガスの入口側ほど高温で焼成して調製した触媒を充填した固定床管式反応器にて反応させる方法が開示されている。

[0007] しかしながら、これら従来技術による場合、それなりに効果は得られるものの、必ずしも満足のものではなく、ホットスポットに起因する問題を十分に解決するための新たな方法が求められている。

特許文献1:特開2001-48817号公報

特許文献2:特許2809476号公報

特許文献3:特開平10-168003号公報

特許文献4:特許3139285号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような従来技術に鑑み、本発明の目的は、Mo-Bi系複合酸化物触媒の存在下にオレフィン、特にプロピレンを気相酸化する場合において、ホットスポットに起因する問題を解決する新たな手段を提供し、長期にわたり安定して、かつ高収率で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方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めたところ、Mo-Bi系複合酸化物触媒を製造する焼成過程における条件について、(雰囲気ガス流量/触媒量)の量比を変えるか又は焼成回数を変えることにより得られる触媒は、オレフィンを分子状酸素により気相接触酸化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の活性の大きさが異なることを見出した。即ち、上記焼成における条件を変えることにより触媒の有する活性を制御でき、活性の異なる複数の触媒を製造できることを見出した。

[0010] 更に、本発明者は、このようにして得られた活性の異なる複数の触媒を、固定床管式反応器を分割して形成された複数の反応帯中に原料ガスの入口から出口に向って活性が大きくなるように特定の方向に充填した反応器を使用することにより上記課題を解決できることを見出した。

[0011] 即ち、本発明は、以下の特徴を有する要旨からなるものである。

(1) モリブデン及びビスマスを含有する複合酸化物触媒を充填した固定床管型反応器を用いてオレフィンを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法であって、

(A) 上記複合酸化物触媒として、活性の異なる複数の触媒を使用し、該複数種の触媒は、触媒量に対する雰囲気ガス流量の量比を変えて焼成すること又は焼成回数を変えて得られたものであり、

(B) 反応器内の管軸方向に複数の反応帯を設け、

(C) 該反応帯毎に該複数の触媒を原料ガスの入口から出口に向かって活性が大きくなるように充填することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法。

(2) 複合酸化物触媒が、下記式(I)を有する触媒である上記(1)に記載の製造方法。



(式中、Xは、Na、K、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yは、B、P、As及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zは、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Qはハロゲンを表す。また、a〜jはそれぞれの元素の原子比を表わし、aが12のとき、 $0.5 \leq b \leq 7$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ (但し、 $1 \leq c + d \leq 10$)、 $0.05 \leq e \leq 3$ 、 $0.0005 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ 、 $0 \leq j \leq 40$ の範囲にあり、また、kは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

(3) 2種以上の複合酸化物触媒の有する活性が、原料ガスの入口側の触媒の活性を1とした場合、出口側の活性が5以下である上記(1)又は(2)に記載の製造方法。

(4) 反応帯の数が2〜4である上記(1)、(2)又は(3)に記載の製造方法。

(5)オレフィンがプロピレンであり、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸がそれぞれ、アクロレイン及びアクリル酸である上記(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の方法によれば、ホットスポットの発生に伴う暴走反応や過度の酸化反応による副生物の生成を抑制し、高選択率かつ高収率で目的とする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、さらに、触媒を長時間安定して使用することができるため、生産性も大幅に向上させることが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下に本発明について詳細に説明するが、本発明において、オレフィン転化率、目的物選択率、及び収率は、次の式で算出される。

・オレフィン転化率(モル%) = (反応したオレフィンのモル数 / 供給したオレフィンのモル数) × 100

・目的物の選択率(モル%) = (生成した不飽和アルデヒドのモル数 + 生成した不飽和カルボン酸のモル数) / 反応したオレフィンのモル数 × 100

・目的物の収率(モル%) = ((生成した不飽和アルデヒドのモル数 + 生成した不飽和カルボン酸のモル数) / 供給したオレフィンのモル数) × 100

本発明では、モリブデン-ビスマス系複合酸化物触媒の種々のものが使用され、いずれもそれなりの効果が達成されるが、なかでも、下記する式(1)で表される触媒を使用した場合に顕著な効果が達成されるので好ましい。



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Coはコバルト、Niはニッケル、Feは鉄、Siはケイ素、Oは酸素であり、Xは、Na、K、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yは、B、P、As及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zは、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Qは塩素原子などのハロゲンを表す。また、a～jはそれぞれの元素の原子比を表わし、aが12のとき、 $0.5 \leq b \leq 7$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ (但し、 $1 \leq c + d \leq 10$)、 $0.05 \leq e \leq 3$ 、 $0.0005 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ 、 $0 \leq j$

≤40の範囲にあり、また、kは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

なかでも、本発明で使用する触媒は、上記式(1)において、Qは塩素原子であるのが好ましく、また、aが12のとき、 $0.5 \leq b \leq 7$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $1 \leq c+d \leq 10$ 、 $0.05 \leq e \leq 3$ 、 $0.0005 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0 \leq i \leq 0.05$ 、 $0 \leq j \leq 40$ の範囲が特に好ましい。

[0014] 本発明における上記複合酸化物触媒は、種々の方法で製造される。例えば、通常、触媒を構成する各元素成分を含有する原料化合物の所要量を水性媒体中に適宜溶解あるいは分散し、加熱攪拌した後、蒸発乾固し、乾燥、粉碎して製造される。各成分の原料は、それぞれの元素の硝酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、酸化物、酢酸塩などが用いられる。得られた粉体状の混合物は、通常、好ましくは、押出し成型、造粒成型、打錠成型などの成型方法により球状、円柱状、リング状などの任意の形状に成型される。なお、上記混合物には、触媒の強度、粉化度を改善するために一般に知られているガラス繊維などの無機繊維、各種ウイスキーなどを添加してもよい。また、触媒物性を再現性よく制御するために、硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸など一般に結合剤として知られている添加物を使用することもできる。

[0015] また、本発明における複合酸化物触媒は、それ単独で使用するができるが、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミニウムスポンジ、シリカーチタニアなどの一般に不活性担体として知られている担体に担持して使用してもよい。この場合もまた、触媒の強度などを改善するために前記の無機繊維などを使用してもよく、また、触媒物性を再現性よく制御するために前記の硝酸アンモニウムなどの結合剤を使用することもできる。

[0016] 次いで、上記の成型体または担持体は雰囲気ガスの流通下に焼成されるが、該焼成は、通常、400〜650℃、好ましくは450〜600℃の温度で、通常、1〜20時間、好ましくは1〜10時間で行われる。本発明では、この焼成過程における焼成の雰囲気ガス流量を変えるか、又は焼成回数を変えることにより活性を変えた複数の触媒が調製される。

[0017] 本発明者の検討によると、焼成における雰囲気ガス量と触媒量の量比について、(

雰囲気ガス量／触媒量)の量比が大きい条件では、目的物に対する選択率を大きく低下させることなく活性の大きい触媒が得られる。一方、(雰囲気ガス量／触媒量)の量比が小さい条件では、目的物に対する選択率を向上させるが活性を抑制した触媒が得られることが見出された。このように、(雰囲気ガス量／触媒量)の量比を変えることにより、活性の異なる複数の触媒が製造されるが、後記する反応器の分割数とも関係し、本発明では、好ましくは2〜4の活性の異なる複数の触媒を得るのが好ましい。

[0018] (雰囲気ガス量／触媒量)の量比を変えて活性の異なる触媒を得る場合、雰囲気ガス流量の単位を(ml／分)、触媒量の単位を(ml)としたとき、(雰囲気ガス量／触媒量)の量比は、好ましくは0.05〜100、より好ましくは0.1〜50、最も好ましくは0.5〜10の範囲で変化させることが好ましい。上記の量比が0.05より小さい場合には、滞留ガスの置換効果が小さくなり、得られる触媒の活性が過度に小さくなり、また、上記の量比が100より大きい場合には、触媒に対する雰囲気ガス量が多くなり経済的に不利である。

[0019] また、本発明で、焼成過程における焼成回数を変えることによりオレフィン転化率を変えた複数の触媒を調製する場合、焼成は、上記の温度、時間にて焼成した触媒を再焼成、再々焼成する、多段焼成により行われる。各回の焼成は、得られる焼成物を好ましくは一旦冷却した後に行われる。このようにして、多段焼成を行った場合、得られる触媒は、多段になるほど触媒の有する活性は低下していくことが見出された。即ち、2段焼成触媒は、1段焼成触媒よりも活性が低下し、3段焼成触媒は、2段焼成触媒よりも活性が低下する。しかし、一方において、触媒の活性が低下するにつれて、目的物に対する選択率は向上することが見出された。

[0020] 多段焼成により活性の異なった複数の触媒を得る場合、後記する反応器の分割数とも関係し、焼成は、好ましくは2〜4段で行うのが好ましい。また、2段目以降の焼成条件は、温度、時間、雰囲気ガス流量を1段目の焼成条件と変更しても構わないし、2段目以降も同じ条件で焼成しても構わない。また、上記多段焼成によれば、活性の異なった複数の触媒を容易に調製することができる。例えば、活性の異なった2種類の触媒を、再焼成することにより、活性の異なった4種類の触媒が容易に調製できる

。

[0021] 本発明において、上記焼成は雰囲気焼成炉を用いて実施できる。雰囲気焼成炉としては、例えば、固定床反応器に触媒を充填し雰囲気ガスの流通下で外部から加熱する方法、前記固定床反応器が熱交換型である方法、マッフル炉内部に雰囲気ガスを流通する方法、トンネル炉内部に雰囲気ガスを流通する方法、キルン炉内部に雰囲気ガスを流通する方法等を用いることができる。滞留する雰囲気ガス流量を抑制することを考慮すると、好ましくは固定床反応器に触媒を充填し雰囲気ガスの流通下で外部から加熱する方法、より好ましくは熱交換型固定床反応器に触媒を充填し雰囲気ガスの流通下で外部から加熱する方法を用いることができる。雰囲気ガスは、空気のほか、空気と窒素などの不活性ガスの混合気体を用いることができる。経済的に有利なことから、好ましくは空気を用いることができる。

[0022] 一方、本発明では、固定床管型反応器の反応器の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して2以上の反応帯を設ける。反応器の分割は、分割数が多くなればそれだけホットスポットの抑制が容易になるが、通常、好ましくは2〜4の反応帯を形成するように分割される。分割された反応帯の長さは必ずしも等しくなくてもよく任意である。例えば、2つに分割する場合、前段長さを L_1 、後段長さを L_2 とした場合、 L_1/L_2 が好ましくは0.1〜10、特に好ましくは0.3〜3にせしめられる。使用する反応管の本数、反応管径、触媒の充填する長さなどは、運転条件や生産能力などによって異なり適宜決定される。

[0023] 本発明では、上記2つ以上の複数に分割された反応器の反応帯に対して、上記した活性の異なる2種以上の触媒を、原料ガスの入口から出口に向かって、触媒の有する活性が大きくなるように充填される。反応器の分割により2つの反応帯を設けた場合を例に挙げると、活性の異なる2種類の触媒を調製し、原料ガス入口側の反応帯(以下、前段反応帯という)には活性が小さい触媒を充填し、出口側の反応帯(以下、後段反応帯という)には活性が大きい触媒が充填される。

[0024] 本発明で複数の反応帯に対して活性が異なる2種以上の触媒を原料ガスの入口から出口に向かって充填される場合、原料ガスの入口側の触媒の活性を1とした場合、ガス出口側の触媒の活性が好ましくは5以下、特に好ましくは3以下になるように充填

するのが好ましい。原料ガス入口側の触媒に対して、ガス出口側の触媒の活性が5より大きい場合には出口側の反応帯の触媒層温度が高くなり好ましくはない。

[0025] なお、本発明において、活性が異なる複数の触媒を使用する場合には、個々の全ての触媒の有する活性が原料ガス入口から出口に向かって大きい必要はなく、充填される触媒全体で見て相対的に活性が原料ガス入口から出口に向かって大きければよい。また、複数の各反応帯には、必ずしも一種の触媒が充填されなくてもよく、活性が異なる複数の触媒を充填してもよい。本発明で各反応帯に充填する触媒の形状、大きさなどについて特に制限はなく、既知の形状、大きさなどから適宜選ぶことができる。

[0026] 本発明の分子状酸素含有ガスを使用した気相接触酸化反応には、反応管を通じて単流通法でもリサイクル法であってもよく、この種の反応に一般的に使用される条件下で実施できる。例えば、プロピレン1〜15容量%、分子状酸素3〜30容量%、水蒸気0〜60容量%、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガス20〜80容量%などからなる混合ガスを、内径が好ましくは15〜50mmの各反応管の各反応帯に充填した触媒層に250〜450℃、0.1〜1MPaの圧力下、空間速度(SV)300〜5000hr⁻¹で導入される。しかし、本発明では、より生産性を上げるために高負荷反応条件下、例えば、より高い原料濃度、又は高い空間速度の条件下でも運転することもできる。

実施例

[0027] 以下に本発明の実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定して解釈されるものでないことはもちろんである。なお、下記において、例1、例4は、本発明の実施例であり、例2、例3及び例5、例6は比較例である。

[0028] 例1

(触媒1調製)

パラモリブデン酸アンモン105.5gを加温した純水500mlに溶解させた。次に硝酸第二鉄10.1g、硝酸コバルト97.0gを加温した純水100mlに溶解させた。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合した。

次に、純水40mlにホウ砂0.96g及び硝酸カリウム0.51gを加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、シリカ72.9gを加えて、十分に攪拌する。

続いて、純水20mlに硝酸2.7mlを加えてさらに硝酸ビスマス24.1gを加えて、攪拌混合した。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300℃、1時間の熱処理に付す。得られた粒状固体を粉砕し、打錠成形機にて径5mm、高さ4mmの錠剤に成型した。

次に熱交換型固定床反応器に成型体1000mlを充填し、雰囲気ガスとして空気5000ml／分を流通させる。外部より加熱して500℃、8時間の焼成を行い、複合酸化物触媒を製造した。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

Mo:Bi:Co:Fe:Na:B:K:Si=12:1:6.6:0.6:0.1:0.2:0.1:24

(触媒2調製)

上記触媒1の調製において、雰囲気ガスとして空気1000ml／分を流通させた以外は全く同様にして複合酸化物触媒を調製した。

(酸化反応)

熱伝対を設置した直径25mmのステンレス製反応管の原料ガスの入口側に上記触媒2を500mlを充填し、原料ガスの出口側に触媒1を1000mlを充填した。上記反応管入口からプロピレン8容量%、空気67容量%、水蒸気25容量%の混合ガスをS_V1800hr⁻¹で導入し1,000時間にわたって反応を継続した。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表1に示した。

[0029] 例2

例1において、触媒1を1500mlのみを使用した以外は例1と同様に反応を行った。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表1示した。

[0030] 例3

例1において、触媒2を1500mlのみを使用した以外は例1と同様に反応を行った。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表1示した。

[0031] [表1]

	反応時間 (時間)	反応温度 (℃)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	触媒 1 層 温度 (℃)	触媒 2 層 温度 (℃)
例 1	初期	3 1 0	9 8 . 2	9 5 . 0	9 3 . 3	3 8 2	3 7 5
	1, 000	3 1 1	9 8 . 1	9 5 . 2	9 3 . 4	3 8 1	3 7 8
例 2	初期	3 0 0	9 8 . 2	9 3 . 8	9 2 . 1	4 2 8	—
	1, 000	3 0 5	9 7 . 9	9 3 . 9	9 1 . 9	4 3 0	—
例 3	初期	3 3 0	9 7 . 5	9 5 . 3	9 2 . 9	—	4 0 2
	1, 000	3 3 5	9 7 . 2	9 4 . 8	9 2 . 1	—	4 0 5

[0032] 例4

(触媒3調製)

パラモリブデン酸アンモン105. 5gを加温した純水500mlに溶解させた。次に硝酸第二鉄10. 1g、硝酸コバルト97. 0gを加温した純水100mlに溶解させた。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合した。

次に、純水40mlにホウ砂0. 96g及び硝酸カリウム0. 51gを加温下に溶解させて、上記スラリーに加える。次に、シリカ72. 9gを加えて、十分に攪拌した。

続いて、純水20mlに硝酸2. 7mlを加え、さらに硝酸ビスマス24. 1gを加えて、攪拌混合した。このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300℃、1時間の熱処理に付した。得られた粒状固体を粉碎し、打錠成形機にて径5mm、高さ4mmの錠剤に成型した。

次に熱交換型固定床反応器に成型体1000mlを充填し、雰囲気ガスとして空気2500ml/minを流通させた。外部より加熱して505℃、4時間の焼成を行い、複合酸化物触媒を製造した。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

Mo:Bi:Co:Fe:Na:B:K:Si = 12:1:6. 6:0. 6:0. 1:0. 2:0. 1:24

(触媒4調製)

熱交換型固定床反応器に(触媒3)1000mlを充填し、雰囲気ガスとして空気2500ml/minを流通させた。外部より加熱して505℃、4時間の焼成を行い、複合酸化物触媒を製造した。

(酸化反応)

熱伝対を設置した直径25mmのステンレス製反応管の原料ガス入口側に上記触媒4を500mlを充填し、原料ガス出口側に触媒3を1000mlを充填した。上記反応管

入口からプロピレン8容量%、空気67容量%、水蒸気25容量%の混合ガスをSV1800hr⁻¹で導入し1,000時間にわたって反応を継続した。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表2に示した。

[0033] 例5

例4において、触媒3を1500mlのみを使用した以外は例5と同様に反応を行った。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表2に示した。

[0034] 例6

例4において、触媒4を1500mlのみを使用した以外は例5と同様に反応を行った。反応初期の性能及び1,000時間経過時の性能を表2に示した。

[0035] [表2]

	反応時間 (時間)	反応温度 (℃)	転化率 (モル%)	選択率 (モル%)	収率 (モル%)	触媒3層 温度 (℃)	触媒4層 温度 (℃)
例 4	初期	311	98.1	94.8	93.0	391	378
	1,000	312	97.9	95.1	93.1	390	380
例 5	初期	305	97.8	93.5	91.4	421	---
	1,000	306	97.7	93.4	91.3	425	---
例 6	初期	322	98.1	94.2	92.4	---	408
	1,000	326	97.9	94.1	92.1	---	412

産業上の利用可能性

[0036] 本発明方法は、オレフィン、特にプロピレンを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化し、長期にわたり安定して、かつ高収率で対応する不飽和アルデヒド、特にアクロレイン及び不飽和カルボン酸、特にアクリル酸を製造するために広く使用できる。製造された不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸は、各種化学品の原料、汎用樹脂のモノマー、吸水性樹脂などの機能性樹脂のモノマー、凝集剤、増粘剤などとして広範な用途に使用される。

請求の範囲

- [1] モリブデン及びビスマスを含有する複合酸化物触媒を充填した固定床管型反応器を用いてオレフィンを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法であって、
- (A) 上記複合酸化物触媒として、活性の異なる複数の触媒を使用し、該複数種の触媒は、触媒量に対する雰囲気ガス流量の量比を変えて焼成すること又は焼成回数を変えて得られたものであり、
- (B) 反応器内の管軸方向に複数の反応帯を設け、
- (C) 該反応帯毎に該複数の触媒を原料ガスの入口から出口に向かって活性が大きくなるように充填することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造方法。
- [2] 複合酸化物触媒が、下記式(1)を有する触媒である請求項1に記載の製造方法。
- $$\text{MoaBibCocNidFeeXfYgZhQiSijOk} \quad (1)$$
- (式中、Xは、Na、K、Rb、Cs及びTlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Yは、B、P、As及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Zは、Mg、Ca、Zn、Ce及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Qはハロゲンを表す。また、a〜jはそれぞれの元素の原子比を表わし、aが12のとき、 $0.5 \leq b \leq 7$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 10$ (但し、 $1 \leq c + d \leq 10$)、 $0.05 \leq e \leq 3$ 、 $0.0005 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ 、 $0 \leq h \leq 1$ 、 $0 \leq i \leq 0.5$ 、 $0 \leq j \leq 40$ の範囲にあり、また、kは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)
- [3] 2種以上の複合酸化物触媒の有する活性が、原料ガスの入口側の触媒の活性を1とした場合、出口側の活性が5以下である請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 反応帯の数が2〜4である請求項1、2又は3に記載の製造方法。
- [5] オレフィンがプロピレンであり、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸がそれぞれ、アクロレイン及びアクリル酸である請求項1〜4のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C27/14, 45/34, 47/21, 51/25, 57/05//B01J23/88, 37/08

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.⁷ C07C27/12-27/14, 45/32-45/39, 47/21-47/22, 51/25, 57/05-57/055, B01J23/88-23/887, 37/08-37/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91/08185 A1 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 13 June, 1991 (13.06.91)	1-5
A	WO 98/24746 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 June, 1998 (11.06.98)	1-5
A	JP 8-3093 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96)	1-5
A	JP 4-4048 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 January, 1992 (08.01.92)	1-5
A	JP 2001-205090 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01)	1-5

☒ 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
15 December, 2004 (15.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013529

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 2003-38960 A (Rohm and Haas Co.), 12 February, 2003 (12.02.03)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/013529

WO 91/08185 A1	1991.06.13	DE 69028843 T2 DE 69033068 T2 EP 456837 A1 EP 608917 A1 ES 2092557 T3 ES 2130297 T3 JP 3-176440 A JP 3-200733 A JP 3-215441 A JP 3-294238 A JP 9-194409 A JP 9-202741 A JP 10-72389 A KR 9506522 B1 US 5276178 A
WO 98/24746 A1	1998.06.11	BR 9707327 A CN 1210511 A DE 69715187 T2 EP 900774 A1 JP 10-168003 A KR 99077024 A MX 9806193 A US 6028220 A
JP 8-3093 A	1996.01.09	(Family: none)
JP 4-4048 A	1992.01.08	(Family: none)
JP 2001-205090 A	2001.07.31	(Family: none)
JP 2003-38960 A	2003.02.12	BR 200201364 A CN 1383916 A EP 1254706 A2 KR 2002082766 A MX 2002003871 A US 2002/0183198 A1 US 2004/0029725 A1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C 07 C 27/14, 45/34, 47/21, 51/25, 57/05
//B 01 J 23/88, 37/08

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.⁷ C 07 C 27/12-27/14, 45/32-45/39, 47/21-47/22,
51/25, 57/05-57/055
B 01 J 23/88-23/887, 37/08-37/10

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 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004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)

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
A	WO 91/08185 A1 (日本触媒化学工業株式会社), 1991. 06. 13	1-5
A	WO 98/24746 A1 (日本化薬株式会社), 1998. 06. 11	1-5
A	J P 8-3093 A (住友化学工業株式会社), 1996. 01. 09	1-5

☒ 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

15. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

山本 昌広

4 V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 4-4048 A (三菱レイヨン株式会社), 1992. 01. 08	1-5
A	JP 2001-205090 A (三菱レイヨン株式会社), 2001. 07. 31	1-5
A	JP 2003-38960 A (ローム アンド ハース カンパニー), 2003. 02. 12	1-5

WO 91/08185 A1	1991. 06. 13	DE 69028843 T2 DE 69033068 T2 EP 456837 A1 EP 608917 A1 ES 2092557 T3 ES 2130297 T3 JP 3-176440 A JP 3-200733 A JP 3-215441 A JP 3-294238 A JP 9-194409 A JP 9-202741 A JP 10-72389 A KR 9506522 B1 US 5276178 A
WO 98/24746 A1	1998. 06. 11	BR 9707327 A CN 1210511 A DE 69715187 T2 EP 900774 A1 JP 10-168003 A KR 99077024 A MX 9806193 A US 6028220 A
JP 8-3093 A	1996. 01. 09	ファミリーなし
JP 4-4048 A	1992. 01. 08	ファミリーなし
JP 2001-205090 A	2001. 07. 31	ファミリーなし
JP 2003-38960 A	2003. 02. 12	BR 200201364 A CN 1383916 A EP 1254706 A2 KR 2002082766 A MX 2002003871 A US 2002/0183198 A1 US 2004/0029725 A1