

(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
2021年7月22日(22.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/145233 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/235 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) *B01J 23/887* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *B01J 23/888* (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01) *B01J 27/057* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/000088

(22) 国際出願日: 2021年1月5日(05.01.2021)

(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 2020-003870 2020年1月14日(14.01.2020) 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: 井形 直央(IGATA, Nao); 〒6711292 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). 奥野 政昭(OKUNO, Masaaki); 〒6711292 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). 中西 竜

哉(NAKANISHI, Tatsuya); 〒6711292 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).

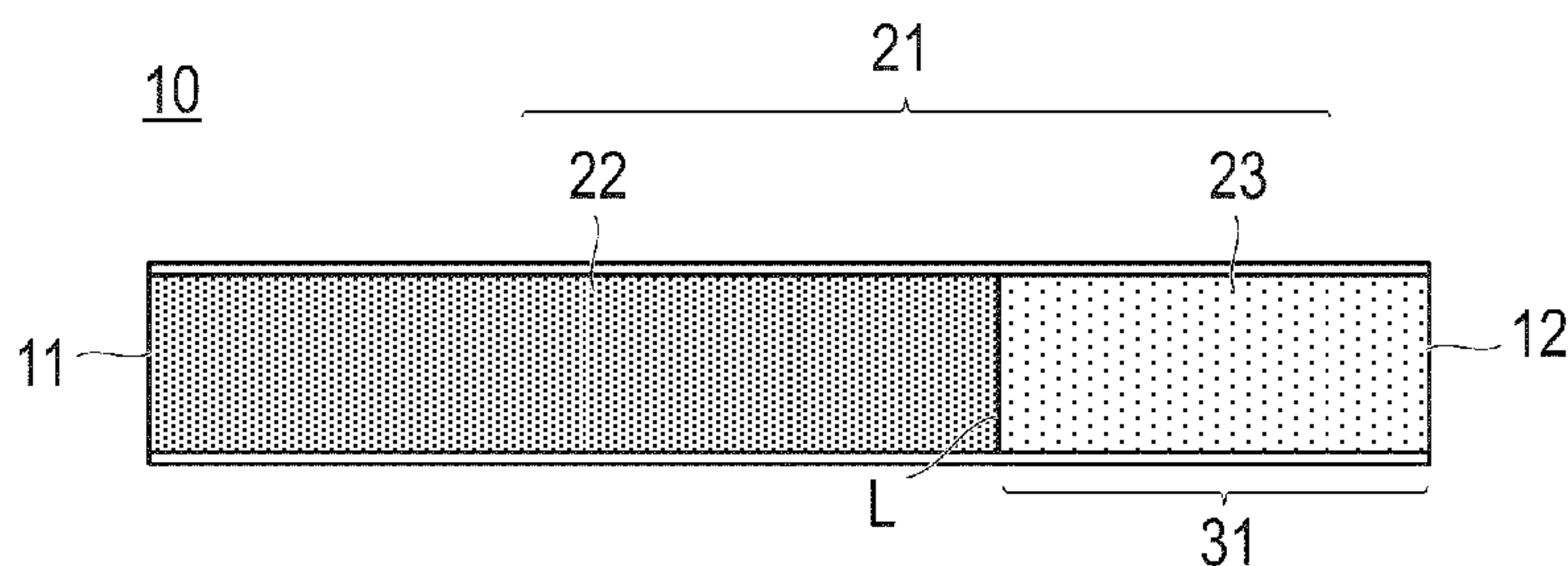
(74) 代理人: 八田 国際 特許 業務 法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(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: [Problem] To provide a method for producing acrylic acid capable of improving the yield of acrylic acid and lengthening the service life of a catalyst in a method in which acrylic acid is produced by gas-phase catalytic oxidation of acrolein. [Solution] A production method in which a gas that contains acrolein is supplied to a fixed-bed reactor filled with catalysts of different activities such that two or more catalyst layers are formed in the axial direction of a reaction tube, and the acrolein is subjected to gas-phase catalytic oxidation to produce acrylic acid, wherein: the catalyst X having the highest activity among the catalysts packed in all of the catalyst layers is disposed in some or all of a region up to 30% of the length of all of the catalyst layers from the gas-outlet-side rearmost portion toward the gas-inlet side of all of the catalyst layers; the catalytic activity component x in the catalyst X has Mo and V and, optionally, Cu; when Cu is included, the Cu content is 0.8 mol or less per 12 mol of Mo; and the specific surface area of the catalytic activity component x is 15 m²/g-40 m²/g.

[続葉有]

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, 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)）

(57) 要約：【課題】アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、アクリル酸の収率向上と、触媒の長寿命化とが可能なアクリル酸の製造方法を提供する。【解決手段】反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように活性の異なる触媒を充填した固定床反応器にアクロレインを含有するガスを供給し、前記アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する製造方法であって、全触媒層のガス出口側最後部からガス入口側に向かって、前記全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に、前記全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xを配置し、前記触媒X中の触媒活性成分xが、MoとVと任意にCuとを有し、Cuを含む場合、Mo12モルに対して0.8モル以下であり、前記触媒活性成分xの比表面積が、15m²/g～40m²/gである、アクリル酸の製造方法。

明 細 書

発明の名称： アクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクロレイン含有ガスを気相接触酸化してアクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関しては数多くの提案がなされている。例えば、特許文献 1 および 2 には、モリブデンとバナジウムとを含有する触媒活性物質を不活性な担体に担持した触媒を反応管に充填した固定床多管式反応器を用いるアクリル酸の製造方法が開示されている。具体的には、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて触媒活性がより高い触媒を順次充填させてなる反応器を用いたアクリル酸の製造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：特開平 7－1 0 8 0 2 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 3－8 9 6 7 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記文献 1 および 2 の方法のように、反応ガス中のアクロレイン濃度が低い条件では、高いアクリル酸収率を保持しながら長時間反応を行うことが可能である。しかしながら、近年、アクリル酸の生産量を増加させるために、反応ガス中のアクロレイン濃度を高くしたり、空間速度を大きくしたりするなど、負荷の高い条件で反応が行われる場合があるが、一般的に負荷が高いほど反応温度が高くなるため、このような高負荷の条件においては、上記文献 1 および 2 の方法では、アクリル酸の収率と、触媒寿命との点において改良すべき余地がある。特にアクロレイン濃度が高い条件では触媒層前半部に局所的な異常高温部が生成しやすくなるため、アクリル酸の収率や触媒寿命

を保持することが困難となる。

[0005] したがって、本発明は、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、アクリル酸の収率向上と、触媒の長寿命化とが可能なアクリル酸の製造方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

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討を積み重ねた。その結果、反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように活性の異なる触媒を充填した固定床反応器にアクロレインを含有するガスを供給し、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する製造方法であって、全触媒層のガス出口側最後部からガス入口側に向かって、前記全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に、前記全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xを配置し、前記触媒X中の触媒活性成分xが、Mo（モリブデン）とV（バナジウム）と任意にCu（銅）とを有し、Cuを含む場合、Mo12モルに対して0.8モル以下であり、前記触媒活性成分xの比表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ である、アクリル酸の製造方法により、上記課題が解決することを見出した。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、負荷の高い条件であっても低い反応温度で高いアクロレイン転化率を得ることができる。また、本発明によれば、負荷の高い条件であっても触媒の長寿命化が図られるとともに、高いアクリル酸収率を発現することが可能なアクリル酸の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、固定床反応器の反応管に充填された触媒層の一実施形態を示す模式図である。

[図2]図2は、固定床反応器の反応管に充填された触媒層の他の実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。なお、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、「X以上Y以下」を意味する。
- [0010] 本発明のアクリル酸の製造方法は、反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように活性の異なる触媒を充填した固定床反応器にアクロレインを含有するガスを供給し、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する製造方法であって、全触媒層のガス出口側最後部からガス入口側に向かって、前記全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に、前記全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xを配置し、前記触媒X中の触媒活性成分xが、MoとVと任意にCuとを有し、Cuを含む場合、Mo12モルに対して0.8モル以下であり、前記触媒活性成分xの比表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ である。
- [0011] 本発明において、アクリル酸は、1以上の反応管を備える固定床反応器を用いてアクロレインを分子状酸素の存在下で気相接触酸化して製造される。なお、本発明でいう「分子状酸素の存在下」とは、少なくとも分子状酸素が存在する状態であればよく、分子状酸素の存在下での気相接触酸化は、分子状酸素のみによるものであってもよいし、分子状酸素含有ガスによるものであってもよいものとする。
- [0012] 固定床反応器内の反応管には、該反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように活性の異なる触媒が充填されている。本明細書中、この固定床反応器の反応管に充填された、本発明のアクリル酸の製造方法に係る2層以上の触媒層をまとめて、「全触媒層」と称する。本発明のアクリル酸の製造方法においては、原料であるアクロレインを含有するガス（以下、「アクロレイン含有ガス」とも称する）が全触媒層のガス入口側から供給されて、気相接触酸化反応後の反応ガスがガス出口側から排出される。すなわち、アクロレイン含有ガスが全触媒層を通過することにより、気相接触酸化が行われる。

[0013] 本発明では、上記全触媒層におけるガス出口側最後部からガス入口側に向かって、全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に、全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xが配置される。すなわち、本発明では、2層以上の触媒層（全触媒層）に充填される触媒の中で最も活性が高い触媒Xが、全触媒層のうちガス出口側（後部側）の特定の領域の全てまたは一部に存在することを特徴とする。なお、本発明における「活性」とは、出発原料（すなわち、アクロレイン）の転化率を意味する。具体的には、1種の触媒を充填してなる触媒層（すなわち、単層）に一定条件下でアクロレイン含有ガスを供給したときのアクロレインの転化率を測定することにより、その触媒の活性を評価することができる。したがって、充填する触媒の種類を変更して同一の条件下でのアクロレイン転化率を求めることにより、異なる触媒の活性の違いを比較評価することができる。

[0014] 触媒の活性を評価する方法、すなわち、アクロレインの転化率を測定して触媒の活性を評価する方法については特に限定されず、通常公知の触媒活性試験方法の条件を適用することができる。本発明では、後述の実施例で具体的なひとつの条件において活性の評価を行っているが、活性評価の条件としては、例えば次のような範囲内で適宜設定することができる。

[0015] ・反応管の長さ：200mm～500mm
・反応管の内径：10mm～30mm
・触媒の層長：50mm～150mm
・ガス組成：アクロレイン：2～5体積%、酸素：5～10体積%、水蒸気：20～50体積%
・空間速度（SV）：1500h⁻¹～2500h⁻¹
・反応温度：210℃～240℃
・反応圧力：0.10MPa～0.15MPa
・分析方法：ガス流通開始から2～5時間後に反応管のガス出口側から排出されたガス中のアクロレインおよび窒素の濃度をガスクロマトグラフィーで分析。

[0016] 触媒Xは、触媒活性成分xを含む。触媒活性成分xは、MoとVと任意にCuとを有し、Cuを含む場合、Mo 12モルに対して0.8モル以下である。すなわち、触媒X中の触媒活性成分xは、Cuを含まないか、Cuを含む場合であってもMo 12モルに対して0.8モル以下である（以下、当該形態を「Cuを非含有または少量含有」とも称する）。また、触媒活性成分xは、 $15\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積（以下、「特定の比表面積」とも称する）を有しており、当該触媒活性成分xを含む触媒Xは、全触媒層中に存在する触媒のうち最も活性が高い。本発明者らは、Cuを非含有または少量含有で、かつ特定の比表面積を有する触媒活性成分xを含む、全触媒層のうちで最も活性の高い触媒Xを全触媒層のうちガス出口側の特定の領域の全てまたはその一部に配置させることにより、アクリル酸の収率向上と、触媒の長寿命化とが可能なことを見出した。本発明の構成により、上記効果を奏する理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

[0017] アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する際（以下、「アクロレインからのアクリル酸の製造」と称する場合もある）には、主目的であるアクロレインからアクリル酸が生成する反応の他に、（1）アクロレインが燃焼するなどして二酸化炭素、一酸化炭素、酢酸等が生成する副反応（以下、「副反応1（アクロレインの燃焼反応）」と称する）と、（2）アクリル酸が燃焼するなどして二酸化炭素、一酸化炭素、酢酸等が生成する副反応（以下、「副反応2（アクリル酸の燃焼反応）」と称する）との2つの副反応が起こる。よって、これら2つの副反応を抑制すればアクリル酸選択率が増加し、収率を向上させることができると考えられる。

[0018] 本発明者らは、アクロレインからのアクリル酸の製造において、触媒活性成分としてCuを含む触媒（以下、「Cuを含む触媒」と称する場合もある）を用いた場合に、上記副反応1および副反応2の量がどのように変化するかについて、触媒中のCuの含有量に着目して精査した結果、触媒中のCu量が多いほど副反応1（アクロレインの燃焼反応）が減少する反面、副反応2（アクリル酸の燃焼反応）が増加することを見出した。このことから、本

発明者らは、Cuは副反応1（アクロレインの燃焼反応）を抑制する一方で、副反応2（アクリル酸の燃焼反応）を促進するのではないかと推測し、この推測に基づいて鋭意検討を行った。

[0019] ここで、触媒層の後半部では、アクロレインはほとんどアクリル酸に変化しているためガス中の濃度が低くなっている反面、ガス中のアクリル酸濃度は高くなっている。つまり、触媒層後半部では副反応1（アクロレインの燃焼反応）を抑制するよりも、副反応2（アクリル酸の燃焼反応）を抑制するほうがアクリル酸収率を向上させる上で重要となる。よって、本発明のアクリル酸の製造方法においては、触媒層後半部にCu含有量が少ない触媒（すなわち、触媒活性成分xとしてCuを非含有または少量含有する触媒X）を配置することにより、触媒層後半部におけるアクリル酸の燃焼が抑制され、アクリル酸収率が向上したものと推測する。

[0020] また、本発明のアクリル酸の製造方法において、触媒Xに含まれる触媒活性成分xは特定の比表面積を有する。触媒活性成分xの比表面積は触媒活性や副反応の起こりやすさと密接に関係しており、一般的には比表面積が大きいほど触媒活性が高くなるが、比表面積が過剰に大きい場合は副反応が増加する。よって、触媒層後半部に配置される触媒Xの触媒活性成分xが特定の比表面積を有することにより、その触媒層後半部におけるアクリル酸の生成反応を促進しつつ、それに伴う副反応が抑制でき、本発明の効果がさらに向上する構成となっている。

[0021] アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法においては、アクロレイン濃度が高い触媒層前半部に局所的な異常高温部が発生し、触媒の熱劣化を加速する場合がある。そのような場合、例えば、反応温度を下げることにより、触媒層内の温度上昇が抑制でき、異常高温部の発生を抑制できるが、一方でアクロレインの転化率が低下するため、結果的にアクリル酸収率が低下する。本発明のアクリル酸の製造方法では、反応温度を下げつつ、触媒層後半部に活性の高い、Cu非含有または少量含有で、特定の比表面積を有する触媒Xを配置する。これにより、触媒層前半部の温度上昇を抑制

しつつ、温度上昇が起こりにくい触媒層後半部において高活性な触媒により未反応のアクロレインをアクリル酸に多く転化することができる。その結果、高いアクリル酸収率を維持しつつ、触媒層前半部の異常な温度上昇が抑制されて触媒寿命が改善したものと推測する。ただし、かかるメカニズムは推測に過ぎず、本発明の技術的範囲を制限しないことはいうまでもない。

[0022] まず、触媒Xが存在する全触媒層のうちガス出口側の特定の領域、すなわち、ガス出口側最後部からガス入口側に向かって、全触媒層の長さの30%までの領域について、図1、図2に基づき説明する。図1、図2は、固定床反応器の反応管10に充填された触媒層の一実施形態を示す模式図である。図1に示すように、本発明のアクリル酸を製造する際に、固定床反応器の反応管10には複数種の触媒が充填されて全触媒層21を形成している。固定床反応器の反応管10には、触媒層最前端部11からアクロレイン含有ガスが供給され、供給されたアクロレイン含有ガスは全触媒層21を通過し、反応後のガスが触媒層最後端部12から排出される。以下、触媒層最前端部11側をガス入口側、および、触媒層最前端部11を全触媒層のガス入口側最前部とも称し、触媒層最後端部12側をガス出口側、および、触媒層最後端部12を全触媒層のガス出口側最後部とも称する。

[0023] 図1に示す形態においては、固定床反応器の反応管10内の全触媒層21は、触媒Xとは異なる種類の触媒を含む触媒層22と、触媒Xを含む触媒層23とから構成されている。ここで、図1では、触媒Xを含む触媒層23は、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触媒層21の長さの30%までの領域31（以下、単に「領域31」とも称する）に配置されている。図1の形態は、触媒Xを含む触媒層23が、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触媒層の長さの30%までの領域31の全てに配置されている形態である。すなわち、図1の形態は、領域31の端部Lから触媒層最後端部12まで触媒Xを含む触媒層23で構成されている。

[0024] 本発明において、触媒Xを含む触媒層23は、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触媒層21の長さの30%までの領域31の一部に

配置されていてもよい。この場合、触媒Xを含む触媒層23が配置される形態について、図2に基づき説明する。図2(a)では、触媒Xを含む触媒層23が、領域31のうち、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触媒層21の長さの10%までの領域に配置されている。図2(b)では、触媒Xを含む触媒層23が、領域31のうち、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触媒層21の長さの3%までの領域に配置されている。図2(c)では、触媒Xを含む触媒層23が、領域31のうち、ガス入口側からガス出口側に向かって、全触媒層21の長さの10%までの領域に配置されている。図2(d)では、触媒Xを含む触媒層23が、領域31のうちの中間部に位置する、全触媒層21の長さの3%である領域に配置されている。なお、図2(c)、図2(d)において、触媒Xを含む触媒層23よりも出口側には、触媒Xを含む触媒層23に隣接して、触媒Xとは異なる種類の触媒を含む触媒層24が配置されている。

[0025] 図2(a)および図2(b)が、触媒Xを含む触媒層23が領域31のうち最も後部（すなわち、全触媒層21の最も後部）に配置された形態であり、図2(c)が、触媒Xを含む触媒層23が領域31の最前部に配置された形態であり、図2(d)が、触媒Xを含む触媒層23が領域31の中間部に配置された形態である。本発明においては、図2(a)～図2(d)で示すように、触媒Xを含む触媒層23は、領域31のいずれかに配置されていればよい。

[0026] 全触媒層21の長さとは、管軸に対して平行な方向における触媒層最前端部11から触媒層最後端部12までの距離を意味し、この際、全触媒層21において、最も両端に位置する触媒間の距離を算出することにより求められる。なお、「触媒層の長さ」を「層長」または「層高」とも称する場合がある。

[0027] ここで、反応管に充填された触媒層の層長を測定する方法としては、例えば、メジャーで行う方法等が挙げられる。具体的には、(1)触媒を充填する前の空の状態、管軸が鉛直方向と平行になるように配置した反応管にお

いて、管軸方向と垂直となるように目皿等のストッパーを反応管の所定の位置（例えば、図1の触媒層最前端部11に相当する位置）に配置する；（2）反応管の上開口部（例えば、図1の触媒層最後端部12に相当する位置）から底となる目皿の上面までの距離（空間長）D1を測る；（3）その後、触媒を充填してから反応管の上開口部から触媒の頂部までの距離（空間長）D2を測る；（4）D1からD2を差し引くことにより、充填した触媒により構成される触媒層の層長を算出する。順次、他の触媒を充填する場合は、（2）において「目皿の上面」が、すでに充填された触媒層の頂部となるだけで、（2）～（4）の操作を各触媒の充填時において行えばよい。これにより、各触媒層の層長および全触媒層の層長が算出できる。なお、距離D1および距離D2は、反応管の管軸方向と平行に測定する。その際、数箇所（例えば、3箇所）測定して平均値を距離D1および距離D2としてもよい。測定箇所の数は統計学的に信頼のある数以上でもよい。

[0028] 本発明の好ましい形態としては、触媒Xを含む触媒層23の層長は、全触媒層21の長さの3～30%である。また、より好ましい形態としては、触媒Xを含む触媒層23は、全触媒層21の最も後部に配置される（図1、図2（a）および図2（b）の形態）。よって、触媒Xを含む触媒層23が全触媒層21の最も後部に配置され、触媒Xを含む触媒層23の層長が全触媒層21の長さの3～30%であるのが好適である。また、触媒Xを含む触媒層23が全触媒層21の最も後部に配置され、触媒Xを含む触媒層23の層長が全触媒層21の長さの5～25%、5～20%、5～15%、あるいは、6～10%であるのがより好ましい。上記構成とすることにより、本発明の効果をより発揮させることができる。

[0029] 触媒Xを含む触媒層23は、領域31のいずれかに配置されていれば、領域31以外の領域にも存在していてもよい。よって、例えば、本発明の触媒の配置形態としては、触媒Xを含む触媒層23が、領域31のいずれかと、領域31の端部Lから入口側の領域のいずれかとに配置される形態；触媒Xを含む触媒層23が、触媒層最後端部12からガス入口側に向かって、全触

媒層 2 1 の長さの 4 0 % までの領域に配置される形態等も含まれる。

[0030] 触媒 X は Cu を非含有または少量含有であるため、アクロレインの燃焼反応が増加する場合がある。そのため、触媒 X を含む触媒層 2 3 が、ガス入口側に向かって領域 3 1 を超えて配置される場合は、触媒層最後端部 1 2 からガス入口側に向かって、全触媒層の長さの 3 5 % までの領域に配置されるのが好ましく、全触媒層の長さの 3 3 % までの領域に配置されるのがより好ましい。この場合、本発明の効果を十分に発揮することができる。

[0031] 次に、触媒 X の構成について説明する。

[0032] 触媒 X は、触媒活性成分 x を含む。触媒活性成分 x は、Mo と V と任意に Cu とを有し、Cu を含む場合、Mo 1 2 モルに対して 0. 8 モル以下であり、触媒活性成分 x の比表面積は、 $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である。触媒活性成分 x が当該構成であり、触媒活性成分 x を含む触媒 X が特定の領域の全てまたは一部に存在すれば、長期間にわたってアクリル酸を高収率で製造することができる。

[0033] ここで、好ましい実施形態において、触媒活性成分 x の組成（ただし、酸化状態を表す酸素を除く）は、下記一般式（1）：



（式中、Mo はモリブデンであり、Cu は銅であり、V はバナジウムであり、A はニオブ、タングステンおよびタンタルから選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、B はアンチモンおよびテルルから選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、C はクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ビスマス、スズ、タリウムおよび希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、D はアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、E はケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、およびセリウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a、b、c、d、e、f および g は Cu、V、A、B、C、D および E の原子数を表し、 $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 12$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $0 \leq g \leq 50$ である）

で表される。なお、 c 、 d 、 e 、 f および g は、それぞれ、 A 、 B 、 C および D で表される各元素の原子数を合計したものである。

[0034] 式 (1) において、 a は、 $0 \leq a \leq 0.8$ であり、 $0 \leq a < 0.8$ であるのが好ましく、 $0 \leq a \leq 0.6$ であるのがより好ましい。すなわち、触媒活性成分 x 中の Cu 量は、 Mo 12 モルに対して 0.8 モル未満であるのが好ましく、0.6 モル以下であるのがより好ましく、0.5 モル以下、0.4 モル以下、0.3 モル以下、0.2 モル以下、あるいは、0.1 モル以下であってもよい。 Cu 量が Mo 12 モルに対して 0.8 モルを超えると、前述したように、生成したアクリル酸をさらに燃焼させてしまうため好ましくない。

[0035] また、式 (1) において、 c は、好ましくは $0 \leq c \leq 3.0$ であり、より好ましくは $0 \leq c \leq 2.5$ であり、さらに好ましくは $0 \leq c \leq 2.0$ であり、さらにより好ましくは $0 \leq c \leq 1.5$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中の A 量は、 Mo 12 モルに対して、0 モル以上 3.0 モル以下であるのが好ましく、より好ましくは 0 モル以上 2.5 モル以下であり、さらに好ましくは 0 モル以上 2.0 モル以下であり、さらにより好ましくは 0 モル以上 1.5 モル以下である。

[0036] 本発明の一実施形態において、式 (1) において、触媒活性成分 x は、タングステン (W) を含んでいても、含んでいなくてもよい。この場合、式 (1) において、 A は、ニオブ、タングステンおよびタンタルから選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 A における c (A_c) が $0 \leq c \leq 1.2$ かつ W における c (ここでは、便宜上、「 c' 」とする) ($W_{c'}$) が $0 \leq c' \leq 3.0$ である。 c' は、より好ましくは $0 \leq c' \leq 2.5$ であり、さらに好ましくは $0 \leq c' \leq 2.0$ であり、さらにより好ましくは $0 \leq c' \leq 1.5$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中の W 量は、 Mo 12 モルに対して、0 モル以上 3.0 モル以下であるのが好ましく、より好ましくは 0 モル以上 2.5 モル以下であり、さらに好ましくは 0 モル以上 2.0 モル以下であり、さらにより好ましくは 0 モル以上 1.5 モル以下である。

[0037] 本発明の一実施形態において、触媒活性成分 x は、Cu を含む形態、W を含む形態、または Cu および W を含む形態であってもよい。

[0038] 例えば、触媒活性成分 x が Cu を含む形態の場合、式 (1) において、 a の下限値としては、 $0 < a$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq a$ であり、さらに好ましくは $0.2 \leq a$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中の Cu 量は、Mo 12 モルに対して、0 モルを超えるのが好ましく、0.1 モル以上であるのがより好ましく、0.2 モル以上であるのがさらに好ましい。この場合、触媒活性成分 x 中の Cu 量は、Mo 12 モルに対して 0.8 モル未満であるのが好ましく、0.6 モル以下であるのがより好ましく、0.5 モル以下、0.4 モル以下、0.3 モル以下であってもよい。本発明によれば、触媒活性成分 x が Cu を含む形態においても、Cu がアクロレインの燃焼反応を抑制することから、アクリル酸の収率向上および触媒の長寿命化が達成できる。

[0039] 触媒活性成分 x が W を含む形態の場合、式 (1) において、 A は、タングステン (W) を含み、この場合、 A における c (A_c) が $0 < c \leq 12$ かつ W における c' ($W_{c'}$) が $0 < c' \leq 3.0$ である。すなわち、触媒活性成分 x が W を含む形態の場合、触媒活性成分 x 中の W 量は、Mo 12 モルに対して、0 を超えて 3.0 モル以下である。タングステンを含有することにより比表面積が増大し、触媒活性が向上する傾向があるが、3.0 モルを超えてタングステンを含有すると、アクリル酸選択率が低下してアクリル酸収率が低下する場合がある。

[0040] また、触媒活性成分 x が W を含む形態の場合、式 (1) において、W における c' ($W_{c'}$) が、好ましくは $0.1 \leq c' \leq 2.5$ であり、より好ましくは $0.3 \leq c' \leq 2.0$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq c' \leq 1.5$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中の W 量は、Mo 12 モルに対して、好ましくは 0.1 モル以上 2.5 モル以下であり、より好ましくは 0.3 モル以上 2.0 モル以下であり、さらに好ましくは 0.5 モル以上 1.5 モル以下である。

[0041] 触媒活性成分 x は、高活性を維持する観点から、上記式 (1) において f および g は 0 であるのが好ましい。また、上記式 (1) の組成のうち C 成分は場合によってはアクリル酸収率を低下させる可能性があるので、 e は 0 であるのが好ましい。すなわち、 e 、 f および g が 0 の場合の触媒活性成分 x の組成（ただし、酸化状態を表す酸素を除く）は、下記式 (2) で表される。



式 (2) において、 Mo 、 Cu 、 V 、 A および B の定義は、式 (1) と同じであり、 a 、 b 、 c 、 d の定義は、式 (1) と同じである。式 (2) において A がニオブおよびタングステンから選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 B がアンチモンおよびテルルから選ばれる少なくとも 1 種の元素であるのが好ましい。式 (2) において、 b は、 $2 \leq b \leq 8$ であるのが好ましく、 $2 \leq b \leq 6$ であるのがより好ましく、 $3 \leq b \leq 5$ であるのがさらに好ましく； c は、 $0.1 \leq c \leq 5$ であるのが好ましく、 $0.3 \leq c \leq 2$ であるのがより好ましく； d は、 $0.1 \leq d \leq 5$ であるのが好ましく、 $0.3 \leq d \leq 3$ であるのが好ましい。

[0043] 例えば、触媒活性成分 x が Cu を含む形態の場合、式 (2) において、 a の下限値としては、 $0 < a$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq a$ であり、さらに好ましくは $0.2 \leq a$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中の Cu 量は、 Mo_{12} モルに対して、0 モルを超えるのが好ましく、0.1 モル以上であるのがより好ましく、0.2 モル以上であるのがさらに好ましい。この場合、触媒活性成分 x 中の Cu 量は、 Mo_{12} モルに対して 0.8 モル未満であるのが好ましく、0.6 モル以下であるのがより好ましく、0.5 モル以下、0.4 モル以下、0.3 モル以下であってもよい。

[0044] 触媒活性成分 x が W を含む形態の場合、式 (2) において、 A は、タングステン (W) を含み、この場合、 A における c (A_c) が $0 < c \leq 12$ かつ W における c' ($W_{c'}$) が $0 < c' \leq 3.0$ である。すなわち、触媒活性成分 x が W を含む形態の場合、触媒活性成分 x 中の W 量は、 Mo_{12} モルに対し

て、0を超えて3.0モル以下である。タングステンを含有することにより比表面積が増大し、触媒活性が向上する傾向があるが、3.0モルを超えてタングステンを含有すると、アクリル酸選択率が低下してアクリル酸収率が低下する場合がある。

[0045] また、触媒活性成分xがWを含む形態の場合、式(2)において、Wにおける c' ($W_{c'}$) が、好ましくは $0.1 \leq c' \leq 2.5$ であり、より好ましくは $0.3 \leq c' \leq 2.0$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq c' \leq 1.5$ である。すなわち、触媒活性成分x中のW量は、Mo12モルに対して、好ましくは0.1モル以上2.5モル以下であり、より好ましくは0.3モル以上2.0モル以下であり、さらに好ましくは0.5モル以上1.5モル以下である。

[0046] 触媒活性成分xは、アクリル酸の燃焼反応を抑制し、結果的にアクリル酸収率を向上させる観点から、Cuを含まない形態、すなわち、aが0である形態としてもよい。この場合、Cuを含まない形態の式(2)の組成として、例えば、下記式(2-1)で表されるものが好ましい。

[0047] $Mo_{12}V_bA_cB_d$ (2-1)

式(2-1)において、Mo、Vの定義は、式(1)と同じであり、Aはニオブおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bはアンチモンおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素であり、b、c、dの定義は、式(1)および式(2)と同じである。

[0048] 触媒活性成分xは、アクロレインの燃焼反応を抑制する観点から、Cuを含む形態としてもよく、Cuを含む場合、式(2)の化合物として、例えば、下記式(2-2)で表されるものが好ましい。

[0049] $Mo_{12}Cu_aV_bA_cB_d$ (2-2)

式(2-2)において、Mo、Cu、Vの定義は、式(1)と同じであり、Aはニオブおよびタングステンから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bはアンチモンおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 < a \leq 0.8$ であり、b、c、dの定義は、式(1)および式(2)と同

じである。

[0050] 式(2-2)において、 a の下限値としては、好ましくは $0.1 \leq a$ であり、より好ましくは $0.2 \leq a$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中のCu量は、Mo12モルに対して、0.1モル以上であるのが好ましく、0.2モル以上であるのがより好ましい。この場合、触媒活性成分 x 中のCu量は、Mo12モルに対して0.8モル未満であるのが好ましく、0.6モル以下であるのがより好ましく、0.5モル以下、0.4モル以下、0.3モル以下であってもよい。

[0051] 触媒活性成分 x がWを含む形態の場合、式(2-2)において、 A は、タングステン(W)を含み、この場合、 A における $c(A_c)$ が $0 < c \leq 1.2$ かつWにおける $c'(W_c')$ が $0 < c' \leq 3.0$ である。すなわち、触媒活性成分 x がWを含む形態の場合、触媒活性成分 x 中のW量は、Mo12モルに対して、0を超えて3.0モル以下である。タングステンを含有することにより比表面積が増大し、触媒活性が向上する傾向があるが、3.0モルを超えてタングステンを含有すると、アクリル酸選択率が低下してアクリル酸収率が低下する場合がある。

[0052] また、触媒活性成分 x がWを含む形態の場合、式(2-2)において、Wにおける $c'(W_c')$ が、好ましくは $0.1 \leq c' \leq 2.5$ であり、より好ましくは $0.3 \leq c' \leq 2.0$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq c' \leq 1.5$ である。すなわち、触媒活性成分 x 中のW量は、Mo12モルに対して、好ましくは0.1モル以上2.5モル以下であり、より好ましくは0.3モル以上2.0モル以下であり、さらに好ましくは0.5モル以上1.5モル以下である。

[0053] 触媒活性成分 x の比表面積は、 $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である。触媒活性成分 x の比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、触媒活性が十分でなく、アクリル酸の収率が低下してしまう。触媒活性成分 x の比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えた場合、触媒の活性が高すぎて、生成したアクリル酸を燃焼してしまい、結果としてアクリル酸の収率が低下する。触媒活性成分 x の比表面積は

、好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、よりさらに好ましくは $16 \text{ m}^2/\text{g} \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、よりさらに好ましくは $17 \text{ m}^2/\text{g} \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、よりさらに好ましくは $18 \text{ m}^2/\text{g} \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。触媒活性成分 x の比表面積が上記範囲であることにより、十分な触媒活性を有しつつ、アクリル酸を燃焼することが抑制でき、アクリル酸を高収率で長期間にわたって製造できる。なお、触媒活性成分 x の比表面積は実施例記載の方法で算出されるものとする。

[0054] 触媒活性成分 x の平均粒径は、特に限定されないが、担持性に優れるという観点から、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である。触媒活性成分 x の平均粒径は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置などの粒度分布計を用いて粒度分布を測定した際のメディアン径（体積基準分布）として算出できる。

[0055] ここで、触媒 X は、触媒活性成分 x を単独で成形したものでもよく、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ステアタイト、コージェライト、シリカーマグネシア、シリカーマグネシアーアルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ゼオライト、ステンレスなどの担体に担持して担持物としたものでもよい。触媒活性成分 x を単独で成形した触媒の場合は、触媒 X は触媒活性成分 x からなる。触媒活性成分 x を担体に担持させた場合は、その触媒活性成分 x と担体とからなる（触媒活性成分 x を担体に担持した）担持物が触媒 X となる。

[0056] 触媒 X および担体の形状としては、例えば、ペレット状、粒状、球状、リング状、ハニカム状など、目的に応じた形状を適宜選択すればよく特に限定されない。

[0057] 本発明で用いられる触媒 X の寸法としては、特に制限されないが、触媒 X の粒径が、 $1 \text{ mm} \sim 12 \text{ mm}$ であるのが好ましく、 $3 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ であるのがより好ましい。なお、触媒 X が触媒活性成分 x を成形して得られる場合は、上記の平均粒径を有する触媒活性成分 x を成形した触媒 X が上記触媒 X

の粒径となるようにすればよい。また、触媒Xが触媒活性成分xを担体に担持させて得られる場合は、目標とする粒径（すなわち、上記触媒Xの粒径）よりも粒径が0.5～1.0mm小さい担体を用いて、担持時間を調節することにより、目標とする粒径を有する触媒X（詳しくは、触媒活性成分xを担持した触媒X）を得ることができる。ここで、触媒Xの粒径とは、球状の触媒の場合はその直径を、その他の形状の場合は、触媒の外接球の直径を指すものとする。触媒Xの平均粒径が上記範囲であることにより、触媒Xの反応管への充填が容易になり、かつ触媒層の圧力損失を低下させることができるため、送風機の電力費の低下など省エネルギー化を達成できる。なお、触媒Xの平均粒径は、任意にサンプリングした100個の触媒Xの粒径をノギスで測定し、平均値を計算することで測定できる。

[0058] 触媒活性成分xが担体に担持される場合、触媒X中の触媒活性成分xの担持率、すなわち、触媒Xの質量（触媒活性成分xと担体との合計質量）に対する触媒活性成分xの質量の割合は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～40質量%、さらに好ましくは15～30質量%である。

[0059] 触媒Xを含む触媒層において、触媒層に充填する触媒Xの形状は同一でも、あるいは異なっても良いが、同一形状の触媒Xを充填するのが好ましい。

[0060] 触媒Xの製造方法は、この種の触媒の調製に一般に用いられている方法によって調製することができる。

[0061] 触媒活性成分xを成形してなる触媒Xは、例えば、まず触媒活性成分xを構成する各金属元素を含む各出発原料を水等に混合して溶解または分散させて溶液または分散液とし、当該溶液または分散液を混合してスラリーとし、後述する温度、圧力の条件下で反応させる工程と；該スラリーを乾燥させ、必要に応じて粉碎することにより、粉末状の触媒活性成分xの前駆体を得る工程と；この触媒活性成分xの前駆体を焼成することにより、触媒活性成分xを得る工程と；この触媒活性成分xを成形する工程と；を含む製造方法により得ることができる。また、粉末状の触媒活性成分xの前駆体を得た後、

粉末状の触媒活性成分×の前駆体を成形する工程と；この成形した前駆体を焼成する工程と；を含む製造方法により得ることもできる。

[0062] 触媒活性成分×が担体に担持されてなる触媒Xは、例えば、触媒活性成分×を構成する各金属元素を含む各出発原料を水等に混合して溶解または分散させて溶液または分散液とし、当該溶液または分散液を混合してスラリーとし、後述する温度、圧力の条件下で反応させる工程と；該スラリーを乾燥させ、必要に応じて粉砕することにより、粉末状の触媒活性成分×の前駆体を得る工程と；この触媒活性成分×の前駆体を担体と接触させ、触媒活性成分×の前駆体を担持した担持物とし、当該担持物を焼成することにより、触媒活性成分×を担持した担持物（触媒X）を得る工程と；を含む製造方法により得ることができる。また、粉末状の触媒活性成分×の前駆体を焼成することにより、粉末状の触媒活性成分×を得る工程と；この触媒活性成分×を担体と接触させることにより、触媒活性成分×を担持した担持物（触媒X）を得る工程と；必要に応じて当該担持物を再度焼成する工程と；を含む製造方法により得ることもできる。

[0063] 触媒活性成分×の調製に用いる出発原料は、特に制限されず、一般に使用される各金属元素のアンモニウム塩、有機アンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、有機カルボン酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物、金属種などが用いられるが、複数の金属元素を含む化合物を用いてもよい。

[0064] 本発明の触媒活性成分は、焼成温度や焼成時間、焼成雰囲気、スラリーの調製および反応方法等を調整することにより、所望の比表面積を有する触媒活性成分を得ることができる。ニオブまたはタンタルを含有する触媒の焼成温度は250℃～750℃、好ましくは280℃～700℃、さらに好ましくは300℃～660℃、焼成時間は1時間～20時間が好ましく、1時間～12時間がより好ましく、1時間～8時間がさらに好ましい。ニオブおよびタンタルを含有しない触媒の焼成温度は250℃～600℃、好ましくは300℃～550℃、さらに好ましくは350℃～450℃、焼成時間は1時間～20時間が好ましく、1時間～10時間がより好ましく、1時間～5

時間がさらに好ましい。上記の範囲内において焼成温度が高いほど、また、焼成時間が長いほど、触媒活性成分の比表面積は小さくなる。焼成雰囲気としては、空気雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、水蒸気雰囲気下、アンモニアや水素等の還元性ガスを含む雰囲気下、あるいはこれらの混合ガスの雰囲気下など適宜選択できる。焼成雰囲気と比表面積の関係は触媒活性成分の組成により変化するため、触媒活性成分の組成に応じて焼成雰囲気を適宜選択すればよい。

[0065] スラリーの調製および反応方法としては、大気圧下で行ってもよいが、クロレイン酸化用触媒においては一般的にオートクレーブを用いて高温高压条件下で行った方が触媒活性成分の比表面積が高くなるため好ましい。大気圧下でスラリーの調製および反応を行う場合の温度は60℃～120℃、好ましくは70℃～100℃である。この際、温度が高いほどスラリー中における原料の溶解度が上昇するが、温度が高すぎると水の蒸発によりスラリー濃度が高くなり原料の溶解度が低下する。スラリー調製時におけるスラリー濃度の増加を抑制するために還流を行ってもよい。オートクレーブ中でスラリーの調製および反応を行う場合の温度は120℃～300℃、好ましくは150℃～250℃であり、圧力は0.5 MPa～10 MPa、好ましくは1 MPa～5 MPaである。温度、圧力が高いと反応が速やかに起こり、調製時間を短縮できるが、一方で高価な高压設備が必要となる。

[0066] 本発明の触媒X（触媒活性成分x）の検出方法としては、特に制限されないが、例えば下記の方法が挙げられる。触媒活性成分xが担体に担持されている場合、20 gの触媒Xを内径70 mm、高さ140 mmのステンレス製円筒容器に入れ、触媒X表面の触媒活性成分xを振るい落とすために、容器ごと振とう器にセットし触媒Xを振とう数100回～200回／分の速度でステンレス製円筒容器の長辺方向に振幅80 mm～300 mmで5分間振とうする。振るい落とされた粉体のうち100 μm以下の粉体を篩い分け、XRF分析を行い、元素の特定と、その含有量を算出する。また、上記100 μm以下の粉体についてBET比表面積測定装置を用いて比表面積を測定す

る。粉体に含有される元素と、その含有量と、粉体の比表面積とが本発明の触媒活性成分×と同じであれば、その触媒活性成分は触媒活性成分×とみなす。

[0067] 次に、触媒Xを含む触媒層以外の触媒層（以下、他の触媒層）について説明する。

[0068] 本発明のアクリル酸の製造方法において、触媒Xを含む触媒層以外の触媒層（以下、他の触媒層）の数は、触媒層の温度上昇を抑制するという観点から多いほうが好ましいが、触媒Xを含む触媒層と他の触媒層とが存在すれば本発明の目的とする効果を十分得ることができる。よって、全触媒層の数（触媒Xを含む触媒層と他の触媒層との合計層数）は、2層以上であればよく、3～5層であることが好ましい。また、触媒Xを含む触媒層の長さとの他の触媒層の長さとの比（層長比）、および他の触媒層における各触媒層の層長比については、目的とする反応条件や、触媒Xを含む触媒層および他の触媒層をいかなる組成、形状、サイズにするかによって左右されるため一概に特定できず、全体としての最適な活性、選択率が得られるように適宜選択すればよい。

[0069] 触媒Xを含む触媒層以外の各触媒層に充填する触媒（以下、触媒X以外の触媒）はアクロレインをアクリル酸に変換するものであれば特に制限はないが、一般に当該気相接触酸化反応に用いられる公知の触媒を使用することができる。

[0070] 触媒X以外の触媒は、触媒活性成分を一定の形状にした成形触媒であっても、触媒活性成分を一定の形状を有する任意の不活性担体上に担持させた担持触媒でも、あるいはこれら成形触媒と担持触媒との組み合わせであっても良い。また、他の触媒層において、各触媒層に充填する触媒の形状は同一でも、あるいは異なっても良いが、通常、同一触媒層には同一形状の触媒および／または担持触媒を充填するのが好ましい。

[0071] 触媒X以外の触媒の形状としては、ペレット状、粒状、球状、リング状、ハニカム状など、目的に応じた形状を適宜選択すればよく特に限定されない

。

[0072] 触媒X以外の触媒が担持触媒の場合、各触媒層に充填される触媒の担持率は、同一でも、あるいは異なっても良い。また、担体としては、特に制限されず、通常、気相接触酸化用の触媒を製造する際に用いることができる担体を使用することができる。使用可能な担体の具体例としては、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ステアタイト、コージェライト、シリカーマグネシア、シリカーマグネシアーアルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ゼオライト、ステンレスなどが挙げられる。触媒の担持率については特に限定されないが、10～100質量%が好ましい。

[0073] 触媒Xは、固定床反応器を用いたアクロレインの気相接触酸化反応を開始する前に、すなわち、固定床反応器にアクロレイン含有ガスを供給する前に固定床反応器の反応管に充填することもできるし、気相接触酸化反応を一定期間継続した後に反応を一旦停止し、固定床反応器の反応管出口部の触媒を一部触媒Xに交換した後にアクロレイン含有ガスを供給して反応を再開することもできる。また、反応を一旦停止し、固定床反応器の反応管の触媒層の最後段に触媒Xを追加充填した後反応を再開することもできる。

[0074] すなわち、本発明によれば、固定床反応器の反応管に触媒を充填する方法も提供される。具体的には、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造するために用いられる固定床反応器の反応管に触媒を充填する方法であって、2種以上の活性の異なる触媒を反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように充填し、かつ、全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xを、全触媒層のガス出口側最後部からガス入口側に向かって、全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に配置するように充填し、触媒X中の触媒活性成分xが、MoとVと任意にCuとを有し、Cuを含む場合、Mo12モルに対して0.8モル以下であり、触媒活性成分xの比表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ である、アクリル酸の製造に用いられる触媒の充填方法が提供される。なお、触媒Xは、本明細書に記載の

方法により調製することができ、また、触媒の比表面積および活性は、本明細書に記載の方法および後述の実施例に記載の方法により測定できる。

[0075] 本発明においては、アクロレインを含有するガスを原料として用いる。アクロレイン含有ガスとしては、アクロレイン単体のガス、アクロレインと、分子状酸素および不活性ガスの少なくとも一方を含む混合ガス、プロピレンを気相接触酸化して得られるアクロレイン含有の混合ガス、グリセリンの脱水反応によって得られるアクロレイン含有の混合ガス、などが挙げられる。また、これらのアクロレイン含有ガスに、必要に応じて空気または酸素、さらには水蒸気、窒素などの不活性ガスやその他のガスを添加して使用することもできる。

[0076] 本発明のアクリル酸の製造における反応条件には特に制限はなく、この種の反応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、アクロレイン含有ガスとして、7～13体積%のアクロレインと、2～20体積%の分子状酸素と、2～40体積%の水蒸気と、残部が窒素などの不活性ガスとからなる混合ガスを、反応温度200～400℃の範囲で0.1～1.0MPaの圧力下、1000～10000h⁻¹（STP）の空間速度で、固定床反応器の反応管のガス入り口側から供給し、反応管内の全触媒層と接触させて反応させればよい。

[0077] 本発明のアクリル酸の製造方法において、反応温度は、好ましくは220～300℃、より好ましくは250～285℃である。このような反応温度において、反応管後半部にCuを非含有または少量含有の触媒を配置する本発明のアクリル酸の製造方法によれば、触媒の長寿命化が図ることができ、かつ高いアクリル酸収率を発現することが可能である。また、本発明のアクリル酸の製造方法においては、後述の実施例で示すように、反応開始（アクロレイン含有ガスの流通開始）から8000時間経過後においても、反応温度は、好ましくは220～300℃、より好ましくは250～285℃である。すなわち、本発明によれば、触媒層において異常な温度上昇の発生が抑制され、触媒の長寿命化が図られる。

[0078] なお、本発明において、反応温度とは、熱媒の温度を意味し、具体的には、後述の実施例のように、反応中の全触媒層の層長の間部付近における熱媒の温度を測定することにより把握することができる。

[0079] 本発明のアクリル酸の製造方法によれば、上述したように、負荷の高い条件であっても触媒の長寿命化を図ることができ、高いアクリル酸収率を発現することができる。具体的には、例えば、空時収量（S T Y [S t a n d a r d T i m e Y i e l d]：単位時間において単位体積の触媒が製造するアクリル酸量）が $400 \text{ kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ （S T P）以上である場合においても、触媒の長寿命化と、アクリル酸の高収率化とが可能である。あるいは、本発明のアクリル酸の製造方法では、L o a d（単位時間において単位体積の触媒に作用するアクロレイン量）が、 $450 \text{ kg} / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ （S T P）以上である場合においても、触媒の長寿命化と、アクリル酸の高収率化とが可能である。

[0080] 本発明における気相接触酸化反応は、通常の単流通法でも、あるいはリサイクル法であっても良く、また、この種の反応に一般に用いられている条件下に実施することができる。

実施例

[0081] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（20～25℃）の条件下で行われた。

[0082] [触媒調製法]

1. 触媒（1）の調製

純水10000gを加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物1000g、メタバナジン酸アンモニウム303g、パラタングステン酸アンモニウム四水和物153gを溶解させた。別に純水400gを加熱混合しながら硝酸銅三水和物171gを溶解させた。得られた2つの水溶液を

混合し、さらに三酸化アンチモン 35 g と酸化アルミニウム 424 g を添加し、出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をスプレードライヤーで乾燥した後、得られた乾燥物を粉砕して 100 μ m 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 8 mm の球状シリカアルミナ担体 3960 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90℃ の熱風で乾燥して触媒活性成分の前駆体を担持した担持物を得た。得られた担持物を空気雰囲気下に 400℃ で 6 時間焼成して触媒 (1) を得た。担持率は 30 質量% であり、触媒活性成分の比表面積は 7.7 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。

触媒 (1) : $\text{Mo}_{1.2}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}\text{Al}_{17.6}$

[0083] 2. 触媒 (2)、(3) の調製

触媒 (1) の調製法において、酸化アルミニウムを使用しなかった以外は同様にして、触媒 (2) および触媒 (3) における触媒活性成分の前駆体を得た。次に、触媒 (1) の調製法において、担体として平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体を用いて、皿型転動造粒器機に投入する触媒活性成分の前駆体の量を調整した以外は同様にして、担持率が 30 質量% の触媒 (2) における担持物と、担持率が 40 質量% の触媒 (3) における担持物を得て、これらをさらに同様の条件下で焼成して触媒 (2) (担持率 30%) および触媒 (3) (担持率 40%) を得た。触媒活性成分の比表面積は 9.9 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。

触媒 (2)、触媒 (3) : $\text{Mo}_{1.2}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}$

[0084] 3. 触媒 (4) の調製

純水 3500 g を加熱攪拌しながら酸化モリブデン (VI) 576 g、酸化バナジウム (V) 109 g、三酸化アンチモン 58 g、シュウ酸ニオブアンモニウム (Nb_2O_5 として 24.8 質量% 含有) 260 g を添加し、密閉

したオートクレーブ内で24時間175℃で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて80℃で15時間乾燥した。乾燥物を粉砕して100μm以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が5mmの球状シリカアルミナ担体2700gを投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約90℃の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を窒素雰囲気下に600℃で6時間焼成して触媒(4)を得た。担持率は23質量%であり、触媒活性成分の比表面積は23.7m²/gであった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。

触媒(4) : Mo_{1.2}V_{3.6}Nb_{1.5}Sb_{1.2}

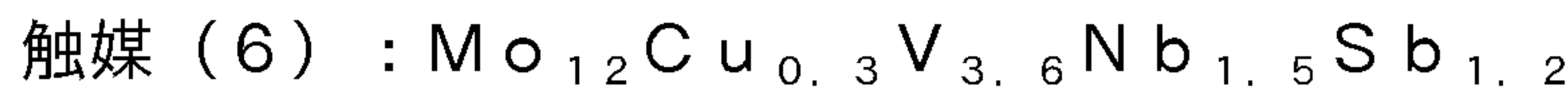
[0085] 4. 触媒(5)の調製

触媒(4)の調製法において、640℃で焼成した以外は同様に行い触媒(5)を得た。触媒活性成分の比表面積は11.3m²/gであった。触媒(5)の触媒活性成分の金属元素組成は触媒(4)と同じである。

[0086] 5. 触媒(6)の調製

純水3500gを加熱攪拌しながら酸化モリブデン(VI)576g、酸化バナジウム(V)109g、三酸化アンチモン58g、酸化銅(II)8.0g、シュウ酸ニオブアンモニウム(Nb₂O₅として24.8質量%含有)260gを添加し、密閉したオートクレーブ内で24時間175℃で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて80℃で15時間乾燥した。乾燥物を粉砕して100μm以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が5mmの球状シリカアルミナ担体2700gを投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約90℃の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を窒素雰囲気下に590℃で6時間焼成して触媒(6)を得た。担持率は23質量%であり、触媒活性成分

の比表面積は $27.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0087] 6. 触媒 (7) の調製

純水 10000 g を加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物 2180 g 、メタバナジン酸アンモニウム 344 g 、三酸化アンチモン 466 g 、 30 質量%過酸化水素水 114 g を添加しモリブデン含有混合液 (混合液 A) を得た。別に純水 4000 g を加熱攪拌しながら無水シュウ酸 493 g 、ニオブ酸 (Nb_2O_5 として 37.8 質量%含有) 478 g を添加しニオブ含有混合液 (混合液 B) を得た。混合液 A と混合液 B を混合し出発原料混合液を得た。出発原料混合液をスプレードライヤーで乾燥した後、得られた乾燥物を粉砕して $100 \mu\text{m}$ 以下に篩い分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 9000 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90°C の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を窒素雰囲気下に 600°C で 6 時間焼成して触媒 (7) を得た。担持率は 23 質量%であり、比表面積は $18.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0088] 7. 触媒 (8) の調製

純水 3500 g を加熱攪拌しながら酸化モリブデン (VI) 576 g 、酸化バナジウム (V) 109 g 、二酸化テルル 106 g 、シュウ酸ニオブアンモニウム (Nb_2O_5 として 24.8 質量%含有) 260 g を添加し、密閉したオートクレーブ内で 24 時間 175°C で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて 80°C で 15 時間乾燥した。乾燥物を粉砕して $100 \mu\text{m}$ 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状

シリカアルミナ担体 2850 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90℃ の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を窒素雰囲気下に 600℃ で 6 時間焼成して触媒 (8) を得た。担持率は 23 質量% であり、触媒活性成分の比表面積は 19.5 m²/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0089] 8. 触媒 (9) の調製

純水 10000 g を 80℃ で加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物 412 g、メタバナジン酸アンモニウム 73 g を溶解させた。この溶液を 50℃ に冷却した後、二酸化テルルをヒドラジンで還元して得た金属テルル粒子 42 g を含む水性分散液 307 g を加え、さらに 10% のアンモニア水 128 g を滴下し混合液 C を得た。別に純水 1910 g を加熱攪拌しながらシュウ酸 186 g、ニオブ酸 (Nb₂O₅ として 37.8 質量% 含有) 130 g、30 質量% 過酸化水素水 31 g を加えて混合液 D を得た。混合液 C に混合液 D を加え、10 分間攪拌した後、硝酸アンモニウム 107 g を加えて 15 時間攪拌した。得られた出発原料混合液をスプレードライヤーで乾燥した後、乾燥物 (触媒活性成分の前駆体) を空気雰囲気下にて、320℃ で 1.5 時間焼成した。これにより得られた固体粒子を、さらに窒素流通下にて、600℃ で 2.0 時間焼成した。得られた焼成物を粉碎して 100 μm 以下に篩分けし、触媒活性成分を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 1650 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90℃ の熱風で乾燥して触媒 (9) を得た。担持率は 23 質量% であり、触媒活性成分の比表面積は 15.1 m²/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0090] 9. 触媒 (10) の調製

純水 3500 g を加熱攪拌しながら酸化モリブデン (VI) 576 g、酸化バナジウム (V) 127 g、メタタングステン酸アンモニウム (WO_3 として 90.8 質量%含有) 43 g、三酸化アンチモン 49 g、酸化銅 (II) 13 g、シュウ酸二水和物 176 g を添加し、密閉したオートクレーブ内で 24 時間 180°C で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて 80°C で 15 時間乾燥した。乾燥物を粉砕して 100 μm 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 2700 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90°C の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を空気雰囲気下に 400°C で 2 時間焼成して触媒 (10) を得た。担持率は 23 質量%であり、触媒活性成分の比表面積は 17.6 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0091] 10. 触媒 (11) の調製

触媒 (10) の調製法において、酸化銅 (II) を 16 g 使用した以外は同様に行い触媒 (11) を得た。触媒活性成分の比表面積は 17.5 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0092] 11. 触媒 (12) の調製

触媒 (10) の調製法において、酸化銅 (II) を 21 g 使用した以外は同様に行い触媒 (12) を得た。触媒活性成分の比表面積は 17.3 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0093] 12. 触媒 (13) の調製

触媒 (10) の調製法において、酸化銅 (II) を 26 g 使用した以外は

同様に行い触媒（１３）を得た。触媒活性成分の比表面積は $17.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0094] １３．触媒（１４）の調製

触媒（１０）の調製法において、 420°C で焼成した以外は同様に行い触媒（１４）を得た。触媒活性成分の比表面積は $12.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。触媒（１４）の触媒活性成分の金属元素組成は触媒（１０）と同じである。

[0095] １４．触媒（１５）の調製

純水 6000 g を加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物 210 g 、酸化硫酸バナジウム（Ⅴ） 80 g 、メタタングステン酸アンモニウム（ WO_3 として 90.8 質量％含有） 20 g を添加し密閉したオートクレーブ内で 50 時間 185°C で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて 120°C で 15 時間乾燥した。乾燥物を粉碎して $100 \mu\text{m}$ 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 165 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体 50 g を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90°C の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を窒素雰囲気下に 430°C で 2 時間焼成して触媒（１５）を得た。担持率は 23 質量％であり、触媒活性成分の比表面積は $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。なお、触媒（１５）の調製においては、出発原料混合液から得られる沈殿物の収率が低いため、加えた原料の組成と異なる金属元素組成の触媒（１５）となる。



[0096] １５．触媒（１６）の調製

純水 6000 g を加熱攪拌しながら酸化モリブデン（Ⅴ） 175 g 、モノメチルアミン水溶液（ 40 質量％） 16 g 、酸化硫酸バナジウム（Ⅴ）

80 g、メタタングステン酸アンモニウム (WO_3 として 90.8 質量%含有) 21 g、硫酸銅五水和物 4.8 g を添加し、密閉したオートクレーブ内で 50 時間 185 °C で加熱攪拌し出発原料混合液を得た。得られた出発原料混合液をろ過して沈殿を分取し、ボックス型乾燥機内にて 120 °C で 15 時間乾燥した。乾燥物を粉砕して 100 μm 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 165 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体 50 g を徐々に投入して担体に担持させた後、約 90 °C の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を空気雰囲気下に 400 °C で 2 時間焼成して触媒 (16) を得た。担持率は 23 質量%であり、触媒活性成分の比表面積は 44.8 m^2/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。なお、触媒 (16) の調製においては、出発原料混合液から得られる沈殿物の収率が低いため、加えた原料の組成と異なる金属元素組成の触媒 (16) となる。

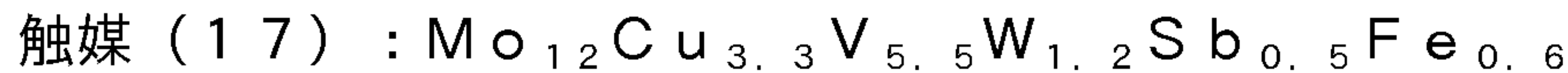
触媒 (16) : $\text{Mo}_{1.2}\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{4.5}\text{W}_{0.6}$

[0097] 16. 触媒 (17) の調製

触媒 (17) は、特開 2003-89671 号公報の製造例 12 (触媒 (12) の製造) に準拠し調製した。

[0098] 純水 10000 g を加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物 1350 g、メタバナジン酸アンモニウム 410 g、パラタングステン酸アンモニウム四水和物 207 g を溶解させた。別に純水 500 g を加熱攪拌しながら硝酸銅三水和物 506 g、硝酸鉄 (III) 九水和物 154 g を溶解させた。得られた 2 つの水溶液を混合し、さらに三酸化アンチモン 46 g を添加し、出発原料混合液を得た。この混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した後、乾燥機にて 120 °C で 5 時間乾燥した。乾燥物を粉砕して 100 μm 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体 5500 g を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性

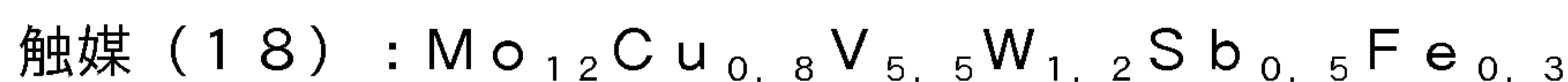
成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約90℃の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を空気雰囲気下に400℃で6時間焼成して触媒(17)を得た。担持率は25質量%であり、触媒活性成分の比表面積は9.6 m²/gであった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0099] 17. 触媒(18)の調製

触媒(18)は、特開2003-89671号公報の製造例13(触媒(13)の製造)に準拠し調製した。

[0100] 純水10000gを加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物1350g、メタバナジン酸アンモニウム410g、パラタングステン酸アンモニウム四水和物207gを溶解させた。別に純水500gを加熱攪拌しながら硝酸銅三水和物123g、硝酸鉄(III)九水和物77gを溶解させた。得られた2つの水溶液を混合し、さらに三酸化アンチモン46gを添加し、出発原料混合液を得た。この混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した後、乾燥機にて120℃で5時間乾燥した。乾燥物を粉砕して100μm以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が5mmの球状シリカアルミナ担体5100gを投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約90℃の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を空気雰囲気下に400℃で6時間焼成して触媒(18)を得た。担持率は25質量%であり、触媒活性成分の比表面積は10.2 m²/gであった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。



[0101] 18. 触媒(19)、(20)の調製

触媒(19)および(20)は、特開平7-10802号公報の実施例1に準拠して調製した。

[0102] 純水 1 0 0 0 0 g を加熱攪拌しながらパラモリブデン酸アンモニウム四水和物 1 4 0 0 g、メタバナジン酸アンモニウム 2 3 2 g、モノエタノールアミン 5 4 g を溶解させた。別に純水 5 0 0 g を加熱攪拌しながら硫酸銅五水和物 4 9 5 g、硫酸コバルト七水和物 1 8 6 g を溶解させた。得られた 2 つの水溶液を混合し、さらに 2 0 質量%シリカゾル 1 9 9 g を添加し、出発原料混合液を得た。この混合液を加熱攪拌しながら濃縮した後、スラリー状で取り出して乾燥機にて空気流通下 2 0 0 °C で 1 4 時間乾燥し、引き続いて 2 5 0 °C で 3 時間熱処理を行った。得られ固形物を粉砕して 1 0 0 μ m 以下に篩分けし、触媒活性成分の前駆体を得た。皿型転動造粒機に平均直径が 5 mm の球状シリカアルミナ担体を投入し、次いで回転皿を回転させた状態で、バインダーとしての純水を噴霧しながら上記触媒活性成分の前駆体を徐々に投入して担体に担持させた後、約 9 0 °C の熱風で乾燥して担持物を得た。得られた担持物を容器 (2 5 0 mm $\times$ 1 7 0 mm $\times$ 5 0 mm の蓋付き直方体に 3 mm ϕ の穴を明けたもの) 1 個あたりに 1 . 3 k g の割合で充填した。これを焼成炉に入れ、3 8 0 °C に昇温し 3 時間保持して焼成した。焼成物を一旦容器から取り出した後、開放型の容器に移し、さらに空気流通下 3 0 0 °C で 6 時間焼成して触媒とした。ここで、皿型転動造粒機を用いて担持する際に投入する触媒活性成分の前駆体の量を調整することで、担持率が 2 3 質量%の触媒 (1 9)、および、担持率が 3 1 質量%の触媒 (2 0) を得た。触媒活性成分の比表面積は 8 . 1 m²/g であった。酸素を除く触媒活性成分の金属元素組成は次の通りであった。

触媒 (1 9)、触媒 (2 0) : Mo_{1.2}Cu_{3.0}V_{3.0}Co_{1.0}Si_{1.0}

[0103] 得られた触媒 (1) ~ (2 0) について、触媒活性成分の金属元素組成、Cu 含有量および比表面積、用いた担体の平均直径と触媒活性成分の担持率、ならびに触媒活性を表 1 に示す。なお、表 1 において、「Cu 量 [v s. 1 2 Mo] 」とは、Mo 1 2 モルに対する Cu 量を意味する。

[0104] ここで、触媒活性成分の担持率、触媒活性成分の比表面積、および触媒活性は、下記の定義および方法に従って測定して算出した。また、レーザー回

折／散乱式粒子径分布測定装置（製品名：L A－9 2 0、株式会社堀場製作所製）により測定した結果、触媒活性成分（１）～（２０）の平均粒径（体積基準分布のメディアン径）は、１～５０μmであった。

[0105] [担持率]

触媒の担持率は次の式によって定義される：

$$\text{担持率（\%）} = (\text{触媒重量} - \text{担体重量}) / \text{触媒重量} \times 100$$

[0106] [比表面積]

比表面積とは単位重量当りの表面積であり（ m^2/g ）、触媒活性成分の比表面積は、BET比表面積測定装置を用い、粉体１gに－１９８℃で窒素を吸着平衡圧／飽和蒸気圧が０．３になるまで吸着させ、窒素の吸着量からBET１点法を用いて測定した。

[0107] [触媒活性の評価]

得られた触媒（１）～（２０）の活性は、下記の方法に従って、各触媒（１）～（２０）を単独で使用して（単層で）アクロレインの気相接触酸化反応を行い、そのときのアクロレイン転化率を算出することにより評価した。

[0108] <単層におけるアクロレインの気相接触酸化反応>

触媒（１）を、高さ４００mm、内径２５mmのステンレス製U字反応管の一方に触媒層長１００mmとなるように充填した。なお、室温で触媒を反応管に充填し、加熱した熔融硝酸塩のバスに反応管を浸漬させた。触媒を充填後、下記の反応ガス組成（A）に示す組成の反応ガスを空間速度２０００ h^{-1} （STP）でステンレス製反応管に導入してアクロレインの気相接触酸化反応を行った。反応温度は２３０℃で行った。

[0109] 反応ガス組成（A）

アクロレイン	５体積％
酸素	５体積％
水蒸気	４０体積％
窒素	５０体積％

[0110] 同様にして、各触媒（２）～（２０）について、単層でのアクロレインの

気相接触酸化反応を行い、各触媒（１）～（２０）のアクロレイン転化率を算出した。すなわち、表１における触媒活性とは、上記の条件で各触媒単層でのアクロレインの気相接触酸化反応を行ったときのアクロレイン転化率を意味している。なお、アクロレイン転化率（ＡＣＲ転化率）は、次の式によって算出される：

$$\text{アクロレイン転化率（モル％）} = \left(\frac{\text{反応したアクロレインのモル数}}{\text{供給したアクロレインのモル数}} \right) \times 100$$

[0111] [表1]

触媒	触媒活性成分の金属元素組成	Cu量 [vs. 12Mo]	比表面積 [m ² /g]	担体 平均直径 [mm]	担持率 [質量％]	触媒活性： ACR転化率 [mol％]
1	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Al _{17.8}	1.5	7.7	8	30	78.8
2	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	5	30	92.5
3	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	5	40	96.8
4	Mo ₁₂ V _{2.5} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	5	23	99.8
5	Mo ₁₂ V _{2.5} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	11.3	5	23	95.8
6	Mo ₁₂ Cu _{0.3} V _{3.5} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.3	27.7	5	23	99.5
7	Mo ₁₂ V _{2.5} Nb _{1.5} Sb _{3.2}	0.0	18.9	5	23	98.9
8	Mo ₁₂ V _{2.5} Nb _{1.5} Te _{2.0}	0.0	19.5	5	23	99.7
9	Mo ₁₂ V _{2.2} Nb _{1.9} Te _{1.7}	0.0	15.1	5	23	98.6
10	Mo ₁₂ Cu _{0.5} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	17.6	5	23	98.3
11	Mo ₁₂ Cu _{0.6} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.6	17.5	5	23	98.1
12	Mo ₁₂ Cu _{0.8} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.8	17.3	5	23	97.9
13	Mo ₁₂ Cu _{1.0} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	1.0	17.2	5	23	97.6
14	Mo ₁₂ Cu _{0.5} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	12.9	5	23	94.8
15	Mo ₁₂ V _{4.5} W _{0.6}	0.0	37.5	5	23	99.6
16	Mo ₁₂ Cu _{0.3} V _{4.5} W _{0.6}	0.3	44.8	5	23	99.8
17	Mo ₁₂ Cu _{3.3} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Fe _{0.6}	3.3	9.6	5	25	83.7
18	Mo ₁₂ Cu _{0.8} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Fe _{0.3}	0.8	10.2	5	25	86.0
19	Mo ₁₂ Cu _{3.0} V _{3.0} Co _{1.0} Si _{1.0}	3.0	8.1	5	23	75.4
20	Mo ₁₂ Cu _{3.0} V _{3.0} Co _{1.0} Si _{1.0}	3.0	8.1	5	31	85.4

[0112] （実施例１～１５、比較例１～８）

<複層におけるアクロレインの気相接触酸化反応>

上記で得られた触媒を、表２、表３に示す層高比を有する触媒層を形成するように、管軸方向が鉛直となるように設置した長さ４０００mm、内径２

5 mmのステンレス製反応管に充填した。なお、ステンレス製反応管を熔融硝酸塩にて加熱した状態で充填を行った。充填後、下記の反応ガス組成（B）に示す組成の反応ガスを空間速度 1800 h^{-1} （STP）でステンレス製反応管に導入してアクロレインの気相接触酸化反応を行った。なお、各触媒層の層高および全触媒層の層高は、各触媒を充填するたびに、反応管の上端から充填した触媒までの空間長をメジャーにより測定して求めた。具体的には、長尺なメジャーを反応管の上端から差し込んでいき、触媒にメジャーの先端が当接した際の目盛から空間長を測定した。

[0113] 反応ガス組成（B）

アクロレイン	8体積%
酸素	10体積%
水蒸気	35体積%
窒素	47体積%

[0114] [評価]

実施例1～15、比較例1～8で行ったアクロレインの気相接触酸化反応において、反応開始後にアクロレイン転化率（ACR転化率）が99.3～99.7%となってから24時間後の反応温度（初期反応温度）と、その後アクロレイン転化率を99.3～99.7%で維持するように反応を継続し8000時間が経過した時点での反応温度、および、それぞれの時点でのアクリル酸収率（AA収率）を下記の方法にしたがって評価した。評価結果を表2、表3に示す。

[0115] ここで、反応温度とは、熱媒である熔融塩の温度、具体的には全触媒層の層長の間中部付近における熱媒の温度を意味し、K熱電対を用いて測定した。

[0116] アクリル酸収率（AA収率）は、次の式によって定義される：

$$\text{アクリル酸収率（モル\%）} = \left(\text{生成したアクリル酸のモル数} / \text{供給したアクロレインのモル数} \right) \times 100$$

[0117] なお、初期のアクリル酸収率は、アクロレイン含有ガスを供給し、アクロ

レイン転化率が99.3%~99.7%の範囲内になるように熱媒温度を調節してから24時間後に、ガス出口側から排出されたガスの組成をガスクロマトグラフィーにより定量分析を行い、得られたガスの組成に基づき、上記アクリル酸収率の式により算出したものである。8000時間後のアクリル酸収率は、アクロレイン転化率が99.3%~99.7%の範囲内になるように適宜熱媒温度を調節しながら反応を行い、アクロレイン含有ガスを供給してから8000時間後にガス出口側から排出されたガスの組成を上記と同様に分析して算出したものである。

[0118] 表2、表3において、「層高比」の欄には、左から右へ、ガス入口側からガス出口側に配置された順に、触媒の種類と、その触媒による触媒層長とが、「／」により区切られて記載されている。また、表2、3において、「全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒」の欄には、全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒の構成を記載する。また、「全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒」が本発明に係る触媒Xに該当する場合（すなわち、触媒活性成分のCu含有量がM o 1 2モルに対して0.8モル以下で、かつ触媒活性成分の比表面積が15 m²/g ~ 40 m²/gの場合）は、「触媒X」の欄に「○」と表記し、「最も活性の高い触媒」が本発明に係る触媒Xに該当しない場合は、「触媒X」の欄に「×」と表記する。

[0119]

[表2]

	層高比 [mm] (ガス入口側/ガス出口側)	全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒						反応結果				
		触媒番号	触媒活性成分の 金属元素組成	Cu量 (vs. 12Mo)	比表面積 [m ² /g]	触媒 X	層高 [%]	担持率 [%]	経時 [h]	反応温度 [℃]	ACR 転化率 [%]	AA 収率 [%]
比較例1	(1)900/(2)1900	2	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{0.5}	1.5	9.9	X	57.9	30	初期 8000	265 295	99.7 99.3	93.5 92.5
実施例1	(1)900/(2)1700/(4)200	4	Mo _{0.3} V _{1.5} Nb _{1.5} Sb _{0.2}	0.0	23.7	O	7.1	23	初期 8000	257 271	99.6 98.5	94.4 94.3
比較例2	(1)900/(2)1700/(5)200	3	Mo _{0.3} V _{1.5} Nb _{1.5} Sb _{1.5}	0.0	11.3	X	7.1	23	初期 8000	264 294	99.5 99.5	93.1 92.1
実施例2	(1)1000/(2)1600/(6)200	5	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} Nb _{1.5} Sb _{0.5}	0.3	27.7	O	7.1	23	初期 8000	258 274	99.3 99.6	94.0 94.0
実施例3	(1)1000/(2)1600/(7)200	7	Mo _{0.3} V _{1.5} Nb _{1.5} Sb _{0.5}	0.0	18.9	O	7.1	23	初期 8000	261 293	99.3 99.3	94.2 95.4
実施例4	(1)900/(2)1700/(8)200	8	Mo _{0.3} V _{1.5} Nb _{1.5} Te _{0.5}	0.0	19.5	O	7.1	23	初期 8000	258 273	99.7 99.3	94.7 94.6
実施例5	(1)900/(2)1700/(9)200	9	Mo _{0.3} V _{1.5} Nb _{1.5} Te _{0.7}	0.0	15.1	O	7.1	23	初期 8000	262 286	99.3 98.5	94.4 93.4
実施例6	(1)900/(2)1700/(10)200	10	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{0.5}	0.5	17.6	O	7.1	23	初期 8000	262 283	99.7 99.3	93.7 92.8
実施例7	(1)900/(2)1700/(11)200	11	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{0.5}	0.6	17.5	O	7.1	23	初期 8000	262 285	99.6 99.3	93.8 92.6
実施例8	(1)900/(2)1700/(12)200	12	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.8	17.3	O	7.1	23	初期 8000	262 284	99.5 99.6	93.5 92.5
比較例3	(1)900/(2)1700/(13)200	13	Mo _{0.3} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{0.5}	1.0	17.2	X	7.1	23	初期 8000	262 289	99.6 99.6	93.2 92.2

[0120]

[表3]

	層高比 [mm]	全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒							反応結果			
		触媒番号	触媒活性成分の金属元素組成	Cu量 [vs. 12No]	比表面積 [m ² /g]	触媒×	層高 [%]	担持率 [%]	経時 [h]	反応温度 [°C]	転化率 [%]	SA 収率 [%]
比較例4	(1) 900 / (2) 1700 / (14) 200	14	Mo _{0.2} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.2} Sb _{0.2}	0.5	12.9	×	7.1	23	初期 8000	264 296	99.7 99.3	93.4 92.3
実施例9	(1) 1100 / (2) 1500 / (15) 200	15	Mo _{0.2} V _{0.3} W _{0.3}	0.0	37.5	○	7.1	23	初期 8000	259 280	99.4 99.7	93.2 92.0
比較例5	(1) 1100 / (2) 1500 / (16) 200	16	Mo _{0.3} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.3}	0.3	44.8	×	7.1	23	初期 8000	258 293	99.5 99.3	92.6 91.9
比較例6	(1) 900 / (2) 1700 / (3) 200	3	Mo _{0.2} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.3} Sb _{0.2}	1.5	9.9	×	7.1	40	初期 8000	263 288	99.6 99.6	93.0 92.1
実施例10	(1) 1100 / (2) 800 / (10) 900	10	Mo _{0.3} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.3} Sb _{0.2}	0.5	17.6	○	32.1	23	初期 8000	250 277	99.6 99.3	93.5 92.5
実施例11	(1) 1100 / (2) 1000 / (10) 700	10	Mo _{0.3} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.3} Sb _{0.2}	0.5	17.6	○	25.0	23	初期 8000	252 278	99.5 99.5	93.7 92.6
実施例12	(1) 900 / (2) 1330 / (15) 70	15	Mo _{0.2} V _{0.3} W _{0.3}	0.0	37.5	○	2.5	23	初期 8000	264 293	99.3 99.3	93.5 92.6
実施例13	(1) 900 / (2) 1300 / (4) 100	4	Mo _{0.2} V _{0.3} Nb _{0.3} Sb _{0.2}	0.0	29.7	○	3.6	23	初期 8000	263 286	99.7 99.6	93.6 92.8
実施例14	(1) 900 / (2) 1700 / (4) 200 / (2) 100	4	Mo _{0.2} V _{0.3} Nb _{0.3} Sb _{0.2}	0.0	23.7	○	6.9	23	初期 8000	257 271	99.7 99.7	94.2 93.8
実施例15	(1) 900 / (2) 1600 / (4) 200 / (2) 100	4	Mo _{0.3} V _{0.3} Nb _{0.3} Sb _{0.2}	0.0	23.7	○	7.1	23	初期 8000	259 273	99.6 99.4	94.2 93.7
比較例7	(17) 800 / (18) 2200	18	Mo _{0.3} Cu _{0.3} V _{0.3} W _{0.3} Sb _{0.2} Fe _{0.3}	0.8	10.2	×	73.3	25	初期 8000	262 290	99.3 99.4	92.9 92.4
比較例8	(19) 1400 / (20) 1400	20	Mo _{0.3} Cu _{0.3} V _{0.3} Co _{0.3} Si _{0.3}	3.0	8.1	×	50.0	31	初期 8000	273 306	99.6 99.3	93.3 92.0

[0121] 表2、3からわかるように、実施例1～15によれば、反応温度が初期と

8000時間経過後とにおいて反応温度の差が小さく、これにより触媒の経時劣化が抑制されており、このことから触媒層の温度上昇が抑制されていることが推察できる。また、実施例1～15では、初期のアクリル酸の収率を93.5%以上とし、初期と8000時間経過後とのアクリル酸の収率の低下を抑制できていることがわかる。

[0122] よって、Cuを非含有または少量含有の特定の比表面積を有する触媒活性成分xを含む触媒を全触媒層のうちガス出口側の特定の領域の全てまたは一部に設けた場合、アクリル酸の収率向上と、触媒の長寿命化とを達成できることがわかった。

[0123] 本出願は、2020年1月14日に出願された日本特許出願番号第2020-003870号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照により本明細書に組みこまれる。

符号の説明

[0124] 10 固定床反応器の反応管、
11 触媒層最前端部、
12 触媒層最後端部、
21 全触媒層、
22 触媒Xとは異なる種類の触媒を含む触媒層、
23 触媒Xを含む触媒層、
24 触媒Xとは異なる種類の触媒を含む触媒層、
31 触媒層最後端部からガス入口側に向かって全触媒層の長さの30%までの領域、L 領域31の端部。

請求の範囲

〔請求項1〕 反応管の管軸方向に2層以上の触媒層が形成されるように活性の異なる触媒を充填した固定床反応器にアクロレインを含有するガスを供給し、前記アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する製造方法であって、

全触媒層のガス出口側最後部からガス入口側に向かって、前記全触媒層の長さの30%までの領域の全てまたは一部に、前記全触媒層中に充填される触媒の中で最も活性の高い触媒Xを配置し、

前記触媒X中の触媒活性成分xが、MoとVと任意にCuとを有し、Cuを含む場合、Mo12モルに対して0.8モル以下であり、

前記触媒活性成分xの比表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g} \sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ である、アクリル酸の製造方法。

〔請求項2〕 前記触媒活性成分xの組成（ただし、酸化状態を表す酸素を除く）が、下記一般式（1）：



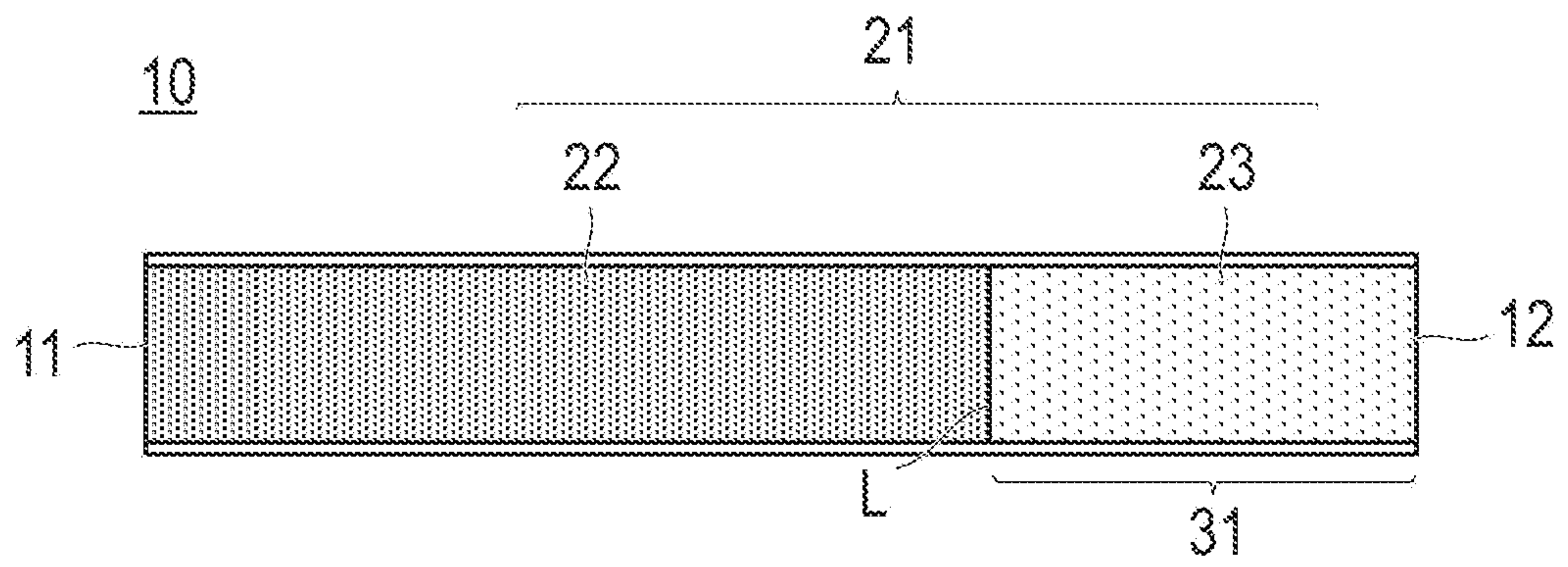
（式中、Moはモリブデンであり、Cuは銅であり、Vはバナジウムであり、Aはニオブ、タングステンおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bはアンチモンおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Cはクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ビスマス、スズ、タリウムおよび希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Dはアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Eはケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、およびセリウムから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、c、d、e、fおよびgはCu、V、A、B、C、DおよびEの原子数を表し、 $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 12$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $0 \leq g \leq 50$ である）

で表される、請求項1に記載のアクリル酸の製造方法。

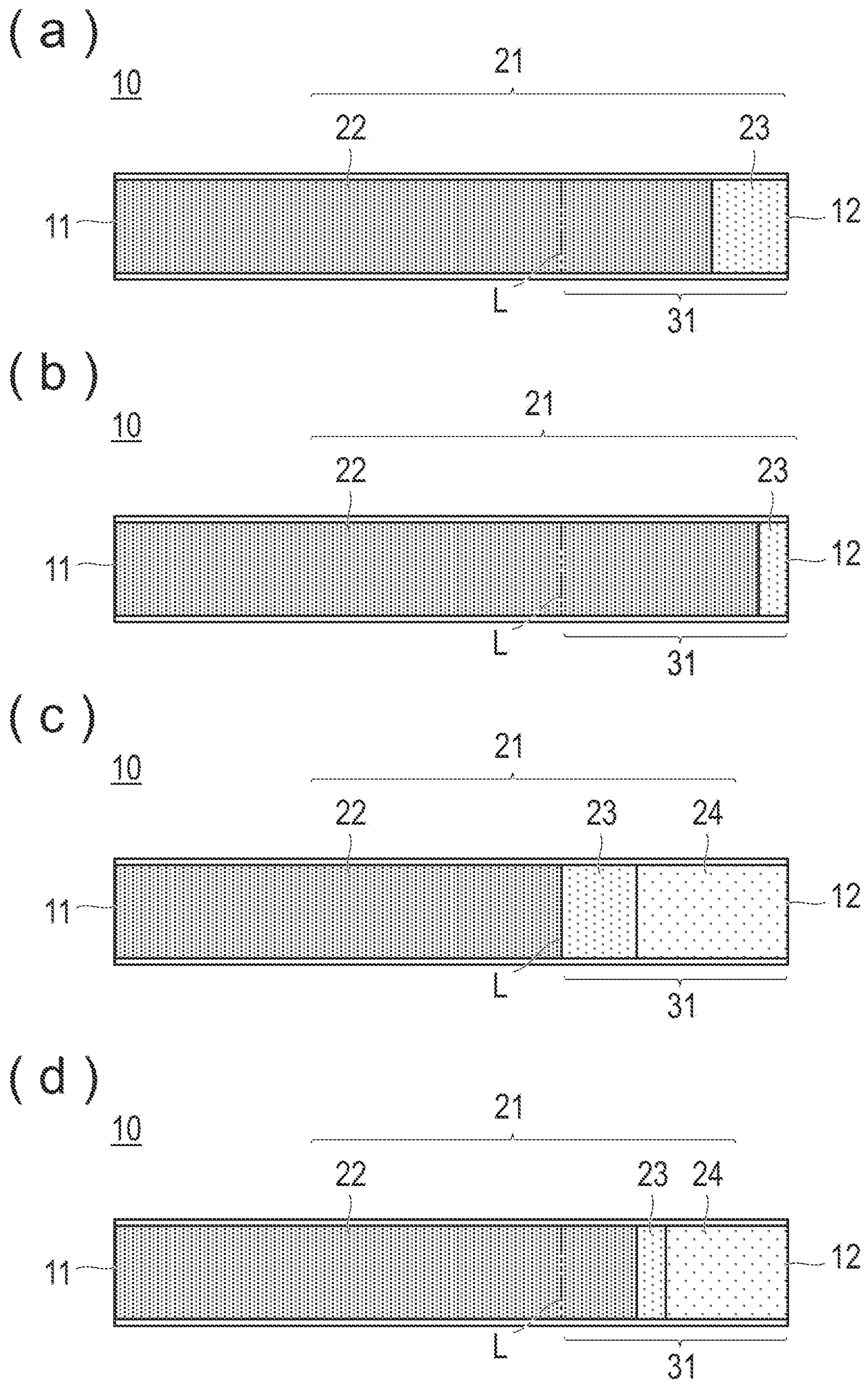
[請求項3] 前記触媒活性成分 x 中の Cu 量が、Mo 12 モルに対して 0.6 モル以下である、請求項 1 または 2 記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項4] 前記触媒 X を含む触媒層の層長が、前記全触媒層の長さの 3 ～ 30 % である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/000088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/04(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; B01J 23/28(2006.01)i; B01J 23/30(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 27/057(2006.01)i

FI: C07C51/235; C07C57/04; B01J23/888 Z; B01J23/28 Z; B01J23/887 Z; B01J23/30 Z; B01J27/057 Z; C07B61/00 300

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)

C07C51/235; C07C57/04; C07B61/00; B01J23/28; B01J23/30; B01J23/887; B01J23/888; B01J27/057

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-010802 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 13 January 1995 (1995-01-13) claims	1-4
A	JP 2005-224660 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25 August 2005 (2005-08-25) claims	1-4
A	JP 05-213813 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24 August 1993 (1993-08-24) claims	1-4



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

05 March 2021 (05.03.2021)

Date of mailing of the international search report

16 March 2021 (16.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/000088

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 07-010802 A	13 Jan. 1995	(Family: none)	
JP 2005-224660 A	25 Aug. 2005	US 2005/0176995 A1 claims EP 1571137 A2 KR 10-2006-0041623 A CN 1672790 A	
JP 05-213813 A	24 Aug. 1993	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2021/000088
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 51/235(2006.01)i; C07C 57/04(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; B01J 23/28(2006.01)i; B01J 23/30(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 27/057(2006.01)i FI: C07C51/235; C07C57/04; B01J23/888 Z; B01J23/28 Z; B01J23/887 Z; B01J23/30 Z; B01J27/057 Z; 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）） C07C51/235; C07C57/04; C07B61/00; B01J23/28; B01J23/30; B01J23/887; B01J23/888; B01J27/057		
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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/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 請求項の番号
A	JP 07-010802 A（住友化学工業株式会社）13.01.1995（1995 - 01 - 13） 特許請求の範囲	1-4
A	JP 2005-224660 A（株式会社日本触媒）25.08.2005（2005 - 08 - 25） 特許請求の範囲	1-4
A	JP 05-213813 A（株式会社日本触媒）24.08.1993（1993 - 08 - 24） 特許請求の範囲	1-4
☐ 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 05.03.2021		国際調査報告の発送日 16.03.2021
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） 佐溝 茂良 4H 5275 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-010802	A	13.01.1995	(ファミリーなし)	
JP	2005-224660	A	25.08.2005	US 2005/0176995 A1	
				特許請求の範囲	
				EP 1571137 A2	
				KR 10-2006-0041623 A	
				CN 1672790 A	
JP	05-213813	A	24.08.1993	(ファミリーなし)	