(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
2018年1月25日(25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/016155 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 37/08 (2006.01)　*C07C 51/215* (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)　*C07C 57/05* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)　*C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/017430

(22) 国際出願日：　2017年5月8日(08.05.2017)

(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 2016-142134　2016年7月20日(20.07.2016)　JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社 (**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋１丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 横幕 正治 (**YOKOMAKU, Masaharu**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 若山 敏之 (**WAKAYAMA, Toshiyuki**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

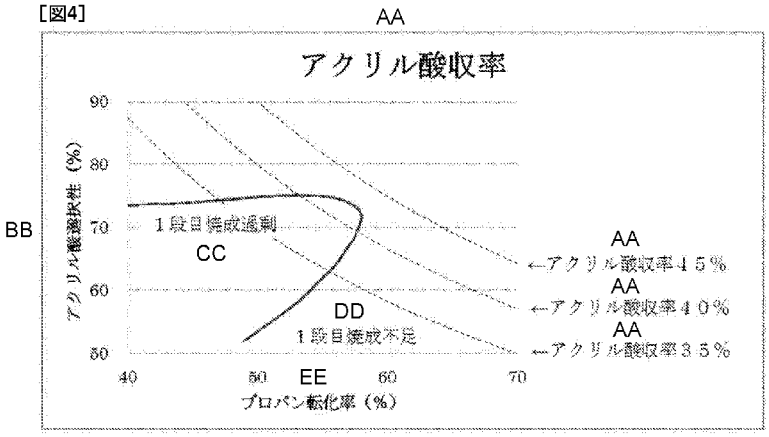
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING METAL OXIDE CATALYST

(54) 発明の名称： 金属酸化物触媒の製造方法

[図4]



AA... YIELD OF ACRYLIC ACID
BB... SELECTIVITY TO ACRYLIC ACID (%)
CC... EXCESSIVE FIRST-STAGE BURNING
DD... INSUFFICIENT FIRST-STAGE BURNING
EE... CONVERSION OF PROPANE (%)

(57) **Abstract:** The problem to be solved by the present invention is to produce, with satisfactory reproducibility, a metal oxide catalyst having excellent catalyst performance. The process for producing a metal oxide catalyst according to the present invention includes performing burning in two stages, a substance obtained in the first-stage burning satisfying analysis value A and/or analysis value B. Empirical formula: $MoV_iTe_jA_kO_y$ Analysis value A: The value of mass change defined by equation 1 is 1.2-4.0%. Mass change (%) = {[(mass before heating)-(mass after heating)]/(mass before heating)} × 100 (equation 1) Analysis value B: The nitrogen content, as determined by elemental analysis for carbon, hydrogen, and nitrogen by a combustion method, is 0.8-1.5 mass%.

WO 2018/016155 A1

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, 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:本発明が解決しようとする課題は、優れた触媒性能を有する金属酸化物触媒を、再現性良く製造することである。 本発明の金属酸化物触媒の製造方法は、焼成を２段階で行い、１段目の焼成で得られる物質が下記分析値Ａおよび下記分析値Ｂのうち少なくとも１つの分析値に含まれる。 組成式:$MoV_iTe_jA_kO_y$ 分析値Ａ:下記式１で定義される質量変化率の値が１．２～４．０％である。 質量変化率(％)＝[(加熱前の質量－加熱後の質量)／加熱前の質量]×１００(式１) 分析値Ｂ:燃焼法による炭素、水素および窒素の元素分析における窒素含有量が０．８～１．５質量％である。

明　細　書

発明の名称 ： 金属酸化物触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造およびプロパンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造に好適に使用される金属酸化物触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル酸は、触媒の存在下でプロピレンと酸素とを接触反応させてアクロレインを製造し、得られたアクロレインを、さらに酸素と接触反応させる二段階の酸化反応により製造されている。

一方、プロパンとプロピレンとの価格差、および二段階の酸化に伴う工程の複雑さ等の問題を解消する目的で、プロパンを出発原料として一段階でアクリル酸を製造する方法が検討されており、その際に使用される触媒に関する提案も多数なされている。その代表例として〔Ｖ、Ｐ、Ｔｅ〕系、〔Ｍｏ、Ｔｅ、Ｖ、Ｎｂ〕系および〔Ｍｏ、Ｓｂ、Ｖ、Ｎｂ〕系等の複合金属酸化物からなる触媒が挙げられる。

[0003] さらに、上記の金属酸化物触媒の改良に関する発明が数多く特許出願されていて、例えば、金属テルルを原料に用いるスラリー法による金属酸化物触媒の製造方法（特許文献１）、水熱合成法において超音波処理を施す金属酸化物触媒の製造方法（特許文献２）などが提案されている。

スラリー法や水熱合成法で得られる金属酸化物混合物は、乾燥および焼成を経て触媒性能を有する結晶構造に変換される。該焼成は、一般的に２工程以上に分割され、例えば、１段目は酸素存在下で２５０℃～３８０℃の温度範囲で２～２０時間処理され、２段目は酸素不存在下で５００℃～６６０℃の温度範囲で０．５～６時間処理される方法などが挙げられる。

また、焼成方法に関して、２段目の焼成工程に還元率という指標を導入して、１段目の酸素存在下での焼成工程を調整する方法が提案されている（特

許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－３１３９５６号公報

特許文献2：特開２００７－０４４６６８号公報

特許文献3：特開２００３－１７００４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、再現性良く優れた性能を有する金属酸化物触媒を製造するためには、上記焼成工程における１段目、２段目およびそれ以降の焼成において、バラツキを抑えて安定した製造を行うことが重要であるが、途中の焼成状態を把握する簡易な手段がなく、また、特許文献３のようにリアルタイムで焼成状態を監視するという方法では、１時間以上の作業が必要であり、生産効率が悪いという問題がある。

本発明が解決しようとする課題は、特定な組成式で表される金属酸化物触媒の焼成工程において、簡易な方法で、触媒性能のバラツキを抑制する焼成条件を把握することにより、優れた触媒性能を有する金属酸化物触媒を、再現性良く製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討した結果、特定な組成式の金属酸化物触媒を製造する方法において、焼成を２段階で行い、１段目の焼成で得られる物質が特定な分析値の範囲に含まれていると、触媒性能のバラツキが抑制された金属酸化物触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明の第１発明は、還元剤と水または有機溶剤との存在下で、Te^{4+}化合物またはTe^{6+}化合物を還元して金属テルルを含む還元物を得る工程、前記還元物から未反応の還元剤を除去する工程、Ｍｏ、Ｖ、Ａ元素

および水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させ反応物を得る工程、ならびに、得られた反応物を乾燥および焼成し下記組成式で表される金属酸化物触媒を得る工程を含み、前記焼成を２段階で行い、１段目の焼成で得られる物質が下記分析値Ａおよび下記分析値Ｂのうち少なくとも１つの分析値に含まれる金属酸化物触媒の製造方法である。

組成式：$MoV_iTe_jA_kO_y$

式中、Ａは、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｔｌ、Ｃｕ、希土類元素およびアルカリ金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、ｉおよびｊは、各々０．０１～１．５で、かつｊ／ｉ＝０．３～１．０であり、ｋは０．００１～３．０であり、ｙは他の元素の酸化状態によって決定される数である。

分析値Ａ：下記式１で定義される質量変化率の値が１．２～４．０％である。

質量変化率（％）＝［（加熱前の質量－加熱後の質量）／加熱前の質量］×１００（式１）

分析値Ｂ：燃焼法による炭素、水素および窒素の元素分析における窒素含有量が０．８～１．５質量％である。

[0008] 本発明の第２発明は、前記反応物を得る工程が、Ｍｏ、Ｖおよび水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させ、その後、Ａ元素を含有する化合物と混合して反応させ反応物を得る工程である第１発明に記載の金属酸化物触媒の製造方法である。

[0009] また、本発明の第３発明は、さらに１段目の焼成で得られる物質が下記分析値Ｃに含まれる第１発明または第２発明に記載の金属酸化物触媒の製造方法である。

分析値Ｃ：試料を硫酸水溶液に分散した溶液を、加熱下で、酸化剤を用いて酸化還元滴定して得られる試料１ｇ当たりの消費される酸素モル数が３．４～５．５ｍｍｏｌである。

[0010] 本発明の第４発明は、２段目の焼成を、酸素不存在下で、５００℃～６６０℃の温度範囲で行う第１発明～第３発明のいずれか１つに記載の金属酸化物触媒の製造方法である。

[0011] 本発明の第５発明は、第１発明～第４発明のいずれか１つの方法で得られた金属酸化物触媒を用いて、プロパンを気相接触反応により酸化するアクリル酸の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明における金属酸化物触媒の製造方法によれば、熱質量分析または元素分析の検査方法により短時間で１段目の焼成状態を把握することができるため、触媒活性のバラツキが少ない高活性な金属酸化物触媒が製造できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]１段目の焼成における加熱時間と質量変化率の関係を示すグラフである。

[図2]１段目の焼成における加熱時間と窒素含有量の関係を示すグラフである。

[図3]１段目の焼成における加熱時間と酸化還元滴定の関係を示すグラフである。

[図4]１段目の焼成条件による触媒性能の相違を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における金属酸化物触媒は、下記の組成式で表される金属酸化物である。

組成式：$MoV_iTe_jA_kO_y$

（式中、Ａは、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｔｌ、Ｃｕ、希土類元素およびアルカリ金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、ｉおよびｊは、各々０．０１～１．５で、かつｊ／ｉ＝０．３～１．０であり、ｋは０．００１～３．０であり、ｙは他の元素の酸化状態によって決定される数である。）

[0015] また、上記金属酸化物は、Ｔｅ$^{4+}$化合物またはＴｅ$^{6+}$化合物（テルルの原子価が４または６である化合物）を水または有機溶剤の存在下に還元剤で還元することにより金属テルルを含む還元物を得た後、この還元物から未反応の還元剤を除去し、次いで、Ｍｏ、Ｖ、Ａ元素および水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させた後、乾燥および焼成して製造する。

さらに、上記焼成を２段階で行い、１段目の焼成で得られる物質が前記分析値Ａおよび前記分析値Ｂのうち少なくとも１つの分析値に含まれることが必要である。

[0016] 以下、具体的な製造方法について、工程（１）～（５）に分けて説明する。なお、製造方法に関して、触媒技術分野における公知な技術である加熱処理、共沈、乾燥および焼成を経由する方法や水熱合成を利用する結晶形成などの方法が制限なく使用できる。

[0017] 工程（１）

本発明の金属酸化物触媒の製造方法は、還元剤と水または有機溶剤との存在下で、Ｔｅ$^{4+}$化合物またはＴｅ$^{6+}$化合物を還元して金属テルルを含む還元物を得る工程（工程（１））を含む。

この工程では、還元剤と水または有機溶剤の存在下で、Ｔｅ$^{4+}$化合物またはＴｅ$^{6+}$化合物を還元し、触媒の原料成分である金属テルルを含む還元物を得る。

原料に使用するＴｅ$^{4+}$化合物およびＴｅ$^{6+}$化合物は特に限定がなく使用可能であり、具体的には、二酸化テルル、三酸化テルル、四塩化テルル、オルトテルル酸、メタテルル酸、ポリメタテルル酸、テルル酸アンモニウム、テルル酸アルカリ金属、テルル酸亜鉛、テルル酸カルシウム、テルル酸銀、テルル酸タリウム、テルル酸銅およびテルル酸マグネシウムなどが挙げられ、これらの中でも二酸化テルルまたはオルトテルル酸が好ましい。

[0018] 還元剤としては、標準電極に対する酸化還元電位が０．５３Ｖ以下（二酸化テルルの電位は０．５３Ｖ付近）の還元性物質（他の分子に電子を与えや

すい性質をもつ原子、分子、イオンである）が使用でき、還元反応の円滑性や水と作用しないことから、ヒドラジン、ヒドラジニウム塩、ヒドロキシルアミン等が好ましい。

具体的には、ヒドラジン酢酸塩、ヒドラジン二臭化水素酸塩、ヒドラジン二酸化塩、ヒドラジン一塩酸塩、ヒドラジン一水和物、硫酸ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、塩化ヒドロキシルアンモニウムおよび硫酸ヒドロキシルアンモニウムなどが挙げられる。

[0019] 還元剤の使用量は、還元剤の種類や反応条件により異なるが、例えば、ヒドラジンを用いる場合、ヒドラジンとテルルのモル比で０．５～４．０が好ましく、１．０～３．０がより好ましい。ヒドラジンの使用量が０．５以上であると、二酸化テルルの残存量が少なく、使用量が４．０以下であると、使用量を増やす利点が十分得られ、未反応ヒドラジンの除去に余分な手間や洗浄液が不要または必要になる量が少なくすむ。ヒドラジン以外の還元剤の場合も同様である。

[0020] 還元反応は、水や有機溶剤などの液体中で行い、有機溶剤としてはアルコール類、炭化水素類などが好ましい。液体の存在によりテルル化合物が分散され、還元反応が進行しやすくなるため、得られる金属テルルの粒子が均一になる。

[0021] テルル化合物の還元条件は、使用するテルル化合物の水または有機溶剤に対する溶解性や還元剤の反応性を考慮して適宜選択できる。例えば、水溶性のテルル酸を原料とし、ヒドラジンを還元剤として用いる場合、テルル酸の水溶液にヒドラジンを添加するだけで還元反応が進行し、金属テルルの粒子が水中に形成される。

有機溶剤に対する溶解性が乏しいテルル化合物である二酸化テルルを原料にして、ヒドラジンを還元剤に用いる場合は、還元反応の進行速度は遅い。この場合は、時間をかけて撹拌し、加熱することにより反応を促進させる必要がある。具体的には、４０℃～１００℃の温度、１００～５００回／分の撹拌速度で１～２０時間反応させるのが好ましい。

[0022] また、還元反応を促進させる方法として、加熱、撹拌の代わりに、テルル化合物、還元剤、水または有機溶剤の共存下で湿式粉砕する方法がある。湿式粉砕をすることにより、還元反応と粉砕とが同時に進行し、さらに粒子の金属テルルが得られ、その結果、得られる触媒性能に好ましい影響を与える。

粉砕する際に使用する有機溶剤としては特に制限はないが、常温で液体であり、且つ後工程で容易に除去できる有機溶剤が好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素が好ましい。粉砕時において、水や有機溶剤を共存させることにより、粉砕に伴う表面エネルギーの増大が緩和され、粉砕効率が高まる。

[0023] 粉砕時のテルル化合物と水または有機溶剤との混合割合は、テルル化合物１００質量部当たり、水または有機溶剤が１０～１，０００質量部であることが好ましく、３０～３００質量部がより好ましい。水または有機溶剤が１０質量部以上であると、粉砕物が粉砕容器に付着することが少なく、粉砕が容易であり、１，０００質量部以下であると、水または有機溶剤が粉砕の際の衝撃を吸収することを抑制し、粉砕効率に優れる。

[0024] 粉砕機としては、被粉砕物を収容した容器自体を駆動させて粉砕する形式のものが好ましい。具体的にはボールミル、振動ミルおよび遊星ボールミル等が挙げられる。粉砕時間は０．５～２４時間が好ましい。

[0025] 上記の還元反応により得られる金属テルルを含む還元物を乾燥して得られる粉末を粉末Ｘ線回折分析すると、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な六方晶系金属テルルの結晶相に帰属される。

[0026] また、上記還元物の乾燥粉末を電子顕微鏡で観察すると、一次粒子の外観は還元方法の違いに応じて球状と針状のものが観察されるが、いずれの一次粒子も粒径分布は非常に狭い。また、観察試料によっては、一次粒子の凝集が見られるものもあるが、これは試料の乾燥時に生じる現象であり、触媒の製造および得られる触媒の性能には影響がない。

[0027] 上記還元反応により得られる金属テルルの一次粒子の大きさは、少なくとも一方向で好ましくは４．０μｍ以下、より好ましくは２．０μｍ以下の範囲である。一次粒子の大きさの下限は特にないが、操作のしやすさの観点から１０ｎｍ以上が好ましい。一次粒子の大きさが４．０μｍ以下であると、水または有機溶剤中の金属テルル粒子の分散性に優れる。

[0028] 工程（２）

本発明の金属酸化物触媒の製造方法は、前記還元物から未反応の還元剤を除去する工程（工程（２））を含む。

工程（２）は、工程（１）で得られる金属テルルを含む還元物に残存する未反応の還元剤を除去し、さらに還元反応の媒体に有機溶剤を用いている場合は、その溶剤を水で置き換えて還元物の水性分散液を得る工程であることが好ましい。未反応の還元剤および有機溶剤を除去し、あるいは還元剤および有機溶剤を還元物分散液から減圧下で留去する方法や、遠心分離やろ過操作により還元剤および有機溶剤を分離除去した後、還元物を水に再分散させる方法が例示できる。

[0029] 上記の操作により、未反応の還元剤および有機溶剤を除去した金属テルルを含む還元物の水性分散液を得る。置き換えに必要な水量は、還元物分散液に対して体積比で１．０～８．０倍が好ましく、２．０～４．０倍がより好ましい。

水量が１．０倍以上であると、未反応の還元剤が残存し難く、次の工程で残存する還元剤が還元作用を引き起こすことを抑制できる。

[0030] 工程（３）

本発明の金属酸化物触媒の製造方法は、Ｍｏ、Ｖ、Ａ元素および水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させ反応物を得る工程（工程（３）および工程（４））を含む。

工程（３）は、上記工程（２）で得られる金属テルルを含む還元物の水性分散液と、Mo^{6+}化合物およびV^{5+}化合物とを混合し、４０℃以上の温度で１時間以上反応させる工程である。水性分散液には、操作性を改良するため

に更に水を加えて希釈しても良い。

反応温度は４０℃～１００℃であることが好ましく、反応時間は１～１０時間が好ましく、２～５時間であることがより好ましい。

[0031] Mo^{6+}化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンおよびモリブデン酸等を例示できる。これらの中でも水溶性である点でモリブデン酸アンモニウムが好ましい。

また、V^{5+}化合物としては、メタバナジン酸アンモニウムおよび五酸化バナジウムなどが好ましい。

[0032] Mo^{6+}化合物およびV^{5+}化合物の添加量は、Ｍｏを基準にしてこれに対するＶおよびＴｅの原子比（ｉおよびｊ）が各々０．０１～１．５であり、かつＶに対するＴｅの原子比（ｊ／ｉ）が０．３～１．０である。

[0033] Mo^{6+}化合物およびV^{5+}化合物と金属Ｔｅの粒子とを水に分散させた状態で加熱することにより、粒径が１００ｎｍ以下のＴｅ粒子が安定に水に分散した濃青色の反応液が得られる。

加熱温度または加熱時間が上記範囲であると、金属Ｔｅの粒子が過剰反応することを抑制できる。過剰反応の例としては、不溶性の二酸化テルルが生成し、その結果、得られる金属酸化物触媒の性能に影響を与える場合がある。

[0034] 工程（４）

工程（４）では、上記工程（３）で得られた反応液と金属元素Ａを含有する化合物（以下、Ａ含有化合物という）とを混合する。Ａ含有化合物は水溶液または水分散液の状態で混合することが好ましい。この混合操作により、反応液中に微細な沈殿が生成する。反応温度に特に制限はないが、室温（１０℃～３５℃）で混合することが好ましい。

なお、工程（４）は前記工程（３）と同時に行うことが出来る。すなわち、工程（３）において、Ａ含有化合物も同時に存在させることが可能である。

[0035] 金属元素Ａは、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、

Ｓｎ、ＴＩ、Ｃｕ、希土類元素およびアルカリ金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、Ａ含有化合物としては、これらの酸化物、硝酸塩、カルボン酸塩、オキソ酸塩およびシュウ酸塩などが挙げられる。

Ａ含有化合物が不溶性である場合は水に分散させて混合しても良いが、シュウ酸等を併用することにより水に溶解させることができる。

[0036] Ａ含有化合物の混合量は、得られる金属酸化物触媒中における金属の原子比で、Ｍｏを１としたとき、金属元素Ａが０．００１～３．０である。金属元素Ａの割合が０．００１未満の場合は、得られる触媒の劣化が起こる恐れがあり、３．０を超える場合は触媒の活性が低くなる恐れがある。

[0037] 工程（４）において、上記工程（３）で得られた反応液とＡ含有化合物とを混合して沈殿を生成した混合液に、硝酸または硝酸アンモニウムを添加しても良く、得られる金属酸化物触媒の性能向上や物理的強度の向上が期待できる。

硝酸または硝酸アンモニウムの好ましい添加量は、金属Ｔｅに対してモル比で０．７～２．１であることが好ましく、さらに好ましくは０．５～１．７である。

また、工程（４）において、上記工程（３）で得られた反応液と金属元素Ａを含有する化合物との混合は、１５分以下で行うことが好ましく、１０分以下で行うことがより好ましく、５分以下で行うことが更に好ましく、１分以下で行うことが特に好ましい。上記範囲であると、得られる金属酸化物触媒を用いてプロパンの酸化によりアクリル酸を製造した場合におけるアクリル酸選択性およびアクリル酸収率に優れる。

[0038] 工程（５）

本発明の金属酸化物触媒の製造方法は、得られた反応物を乾燥および焼成し上記組成式で表される金属酸化物触媒を得る工程（工程（５））を含む。

工程（５）では、上記工程（４）を経由して得られる混合液（スラリー）を蒸発乾固させ、得られた乾固物を乾燥した後、焼成を行うことが好ましい。上記混合液は多量に水を含むが、この水を除去する方法としては、公知の

蒸発乾固、噴霧乾燥などが利用できる。

蒸発乾固させる場合、混合液を単に加熱して水分を蒸発させても良いが、蒸発乾固中に窒素や空気などの不活性ガスを吹き付けることにより効率的に乾固できる。蒸発乾固の温度は、５０℃～１３０℃であることが好ましい。

[0039] 次に、上記操作によって得られる乾固物を２段階で焼成を行う。１段目の焼成は、回転炉、具体的には、好ましくはバッチ式または連続式のロータリキルンを用いて、酸素存在下で温度２５０℃～３８０℃で行うことが好ましく、さらに好ましくは２８０℃～３３０℃である。焼成時間は５分～２０時間が好ましく、さらに好ましくは１０分～３時間である。

上記１段目の焼成で得られる物質が、下記分析値Ａおよび下記分析値Ｂのうち少なくとも１つの分析値の範囲に含まれていることが必要である。

次いで、２段目の焼成条件として、焼成温度が酸素不存在の状態で５００℃～６６０℃であることが好ましく、さらに好ましくは５７０℃～６４０℃である。焼成時間は０．５～６時間であることが好ましく、さらに好ましくは１～３時間である。

また、２段目の焼成は、マッフル炉により行われることが好ましい。

[0040] 分析値Ａ（質量変化率）

下記式１で定義される質量変化率の値が１．２～４．０％である。

質量変化率（％）＝［（加熱前の質量－加熱後の質量）／加熱前の質量］×１００（式１）

質量変化率の測定方法は、１段目の焼成を終えた試料をサンプリングし、加熱前の質量を測定した後、マッフル炉にて大気下５００℃～６５０℃で１０分～９０分加熱処理を行い、加熱後の質量を測定する。なお、マッフル炉内を窒素置換してからデータを取得できるが、置換時間のロス、炉内置換状態のバラツキが不安材料となるので、必要不可欠ではない。

[0041] 質量変化率の測定方法の条件について、具体的に説明する。上記工程（１）～工程（５）により得られた混合液の蒸発乾固品について、卓上ロータリーキルン(高砂工業株式会社製)を用いて、３１０℃で３０分の条件で焼成した

試料について、加熱温度および加熱時間と、質量変化率の関係を下記表１に示した。

表１によれば、４２０℃および７００℃の加熱温度では、加熱時間１０分から９０分の間で重量変化率のバラツキがあるが、５００℃から６５０℃の範囲ではほとんどバラツキがなく、加熱時間１０分から９０分の範囲ではほぼ一定であり、大気下５００℃～６５０℃で１０分～９０分加熱処理する条件で質量変化率を測定することが好ましい。

[0042] [表1]

		加熱温度(℃)					
		420	500	550	600	650	700
加熱時間(分)	10	3.3	3.4	3.4	3.5	3.6	4.0
	20	3.2	3.4	3.5	3.5	3.5	3.9
	30	3.2	3.4	3.5	3.5	3.5	4.0
	60	3.1	3.4	3.5	3.4	3.6	4.2
	90	3.3	3.5	3.5	3.4	3.6	4.2
平均値(%)		3.2	3.4	3.5	3.5	3.6	4.1
標準偏差		0.08	0.04	0.04	0.05	0.05	0.13

[0043] 次に、質量変化率により、１段目の焼成状態を把握できることについて、１例を挙げて説明する。上記１段目の焼成を、３１０℃で２分～２４０分加熱して得られた物質について、焼成時間と質量変化率との関係を図１に示す。

図１によれば、焼成時間が長くなるほど焼成状態は進行して、質量変化率は焼成時間に相関して変化することがわかる。

[0044] 分析値Ｂ（元素分析）

燃焼法による炭素、水素および窒素の元素分析における窒素含有量が０．８～１．５質量％である。

元素分析としては、一般的な方法である燃焼法により、炭素、水素および窒素の元素分析を行う。上記分析値Ａと同様な試料を用いて、卓上ロータリーキルン(高砂工業株式会社製)により、３１０℃で焼成した場合の焼成時間(２分～２４０分)と元素分析による窒素含有量との関係を図２に示す。

図２によれば、焼成時間が長くなるほど焼成状態は進行して、窒素含有量

は焼成時間に相関して変化することがわかる。

[0045] さらに、１段目の焼成で得られる物質が、下記分析値Ｃの範囲に含まれることが好ましい。

分析値Ｃ

試料を硫酸水溶液に分散した溶液を加熱下で、酸化剤を用いて酸化還元滴定して得られる試料１ｇ当たりの消費される酸素モル数が３．４～５．５ｍｍｏｌである。

[0046] 酸化還元滴定は、硫酸水溶液に１段目の焼成を終えた試料を加えた分散液を４０～９０℃、好ましくは５０～７０℃で分析する。還元剤は特に限定しないが市販のＮ／４０の過マンガン酸カリウム水溶液が好ましい。

上記分析値Ａと同様な試料を用いて、卓上ロータリーキルン(高砂工業株式会社製)を用いて３１０℃で焼成した場合の焼成時間(２分～９０分)と１段目焼成品の酸化還元滴定量との関係を図３に示す。

図３によれば、各試料の酸化還元滴定量は、焼成時間に相関して変化することがわかる。

[0047] また、図４に、各種の条件で行った１段目の焼成物を、同一の条件で２段目の焼成を行い製造した金属酸化物触媒の性能を調べた結果を示す。横軸にプロパン転化率、縦軸にアクリル酸選択性を示し、アクリル酸収率を破線で示す。

図４に示すように、触媒性能のカーブはアクリル酸収率の極大点を持っており、１段目の焼成状態が大きく影響する。そのため、触媒性能のバラツキが少なくするためには、１段目の焼成状態を把握することが重要である。

[0048] 前記のとおり、質量変化率、窒素含有量および酸化還元滴定の分析値は、１段目の焼成状態と相関して変化するため、１段目の焼成物を上記分析方法で分析することで１段目の焼成状態を判別することが可能である。

[0049] さらに、１段目焼成で得られた試料を用いて、酸素不存在下で２段目の焼成を行う。焼成装置としてはマッフル炉やロータリーキルン等が挙げられるがこれらに限定するものではない。

２段目の焼成温度は５００℃～６６０℃が好ましく、さらに好ましくは５７０℃～６４０℃であり、焼成時間は、０．５～６時間であることが好ましく、１～３時間であることがより好ましい。

[0050] 上記工程（１）～（５）により得られる金属酸化物触媒は、そのままの形態で使用できるが、適当な粒度に粉砕して触媒の表面積を増大させて使用することが好ましい。粉砕方法としては、公知の乾式粉砕法および湿式粉砕法などが利用できる。

粉砕装置の具体例としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。湿式粉砕の場合に、粉砕の助剤として使用する溶媒としては、水、アルコール類などが挙げられる。本触媒を粉砕する場合、その粒度は、２０μｍ以下とすることが好ましく、５μｍ以下がより好ましい。

金属酸化物触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリコンカーバイド等の公知の担体に担持させて使用することもできる。担持量も特に制限が無く、従来の担持量に準じる。

[0051] 上記方法により製造した金属酸化物触媒を用いて、アクリル酸を製造するプロパンの気相接触酸化の方法について説明する。

金属酸化物触媒を充填した反応器に、原料であるプロパンおよび酸素ガスを導入することで、プロパンは金属酸化物触媒により気相接触酸化されてアクリル酸が生成する。

プロパンおよび酸素ガスは、別々に反応器に導入して反応器内で両者を混合してもよく、また、予め両者を混合した状態で反応器に導入してもよい。

[0052] 酸素ガスとしては、純酸素ガスおよび空気、これらを窒素、スチームおよび炭酸ガス等で希釈したガスが例示できる。

原料としてプロパンおよび空気を使用する場合、空気のプロパンに対する使用割合は、容積比率で３０倍以下が好ましく、０．２～２０倍がより好ましい。

[0053] 反応温度は３００℃～６００℃であることが好ましく、３５０℃～５００

℃がより好ましい。

原料ガスの空間速度（以下ＳＶという）は１，０００～８，０００ｈｒ$^{-1}$が適当である。空間速度が１，０００ｈｒ$^{-1}$以上であると、目的化合物であるアクリル酸の収率が向上し、８，０００ｈｒ$^{-1}$以下であると、反応率が向上する。

[0054] 反応器出口から排出される反応ガス中に存在する未反応の原料プロパンや、中間生成物のプロピレンはそのまま燃料とすることもできるが、反応ガス中の他の成分と分離してから反応器へ返送して再利用することもできる。

なお、本発明により製造される金属酸化物触媒は、プロパンのアンモ酸化にも適用でき、高収率でアクリロニトリルを製造することができる。アンモ酸化条件は、上記プロパンの気相接触酸化の条件に準じる。

実施例

[0055] 以下、実施例、試験例および参考例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例、試験例および参考例において、得られる金属酸化物触媒を構成する各金属の割合が以下の値となるように、各原料を配合した。

Ｍｏ／Ｖ／Ｔｅ／Ｎｂ＝１．０／０．２５／０．１３／０．１２（モル比）

[0056] 各例におけるアクリル酸の製造試験は以下のとおりに実施した。

各例で得られた金属酸化物触媒１．１ｍｌ（１．０ｇ）を１０ｍｍφの石英製の反応管に充填し、反応管を４００℃に加熱し、反応管内にプロパン６．４容積％、酸素９．６容積％、窒素３６．１容積％および水蒸気４７．７容積％の混合ガスを３，９２４／ｈｒ$^{-1}$の空間速度で供給することにより、アクリル酸を製造した。

反応生成物中の各生成成分の組成分析を行い、組成分析結果により、下式に示すプロパン転化率、アクリル酸選択性およびアクリル酸収率をモル基準で算出し、金属酸化物触媒の性能評価を表２～表５に記載した。

プロパン転化率（％）＝［（供給プロパン－未反応プロパン）／供給プロパン］×１００（式２）

アクリル酸選択性（％）＝［生成アクリル酸／（供給プロパン－未反応プロパン）］×１００（式３）

アクリル酸収率（％）＝（プロパン転化率×アクリル酸選択性）／１００（式４）

[0057] ＜試験例１＞

５００ｍｌのガラス製フラスコに、二酸化テルル３．６４ｇおよび蒸留水６０ｍｌ を加え、８０℃で３００回転／分の速度で撹拌しながら、ヒドラジン一水和物（ヒドラジンとして８０質量％）２．８ｇを添加し、この条件で１２時間維持した。時間経過に伴い最初の白色粉末は灰色を経て、最終的に黒色の懸濁物に変化し、その分散液が得られた。

濾紙を用いて、得られた分散液を黒色の固形物と透明無色の濾液とに濾別した。濾紙の上の固形物を２００ｍｌの蒸留水で洗浄した。蒸留水が濾紙を通過した後、濾紙に残っている固形物を蒸留水で薄めながら、サンプル瓶に集め、テルルの水性分散液を得た。

５００ｍｌのガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム５．１２ｇ、モリブデン酸アンモニウム３０．９ｇ、および蒸留水１００ｍｌを加え、水の沸点温度下、撹拌しながら溶解させた。

[0058] 得られた溶液に前記の金属テルルの水性分散液を加え、１時間加熱処理した後、氷水で３０℃に冷却した。

一方、蓚酸８．８２ｇおよびニオブ酸３．４８ｇを１４０ｍｌの蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製した。この水溶液を前記反応液に１０秒かけて添加した。

得られた混合液を１０分間激しく撹拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム５．０ｇを混合した。その後、加熱濃縮し、さらに１２０℃で蒸発乾固させた。

得られた蒸留乾固品を、バッチ式ロータリーキルン（装置名：デスクトップ型ロータリーキルン、高砂工業株式会社製）を用いて、大気下で、３１０℃で１５分間焼成を行った。

得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、工程検査用の小型マッフル炉（装置名：ガス置換マッフル炉、アズワン株式会社製）にて、大気下、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却して、再度秤量した。重量変化率は前記式１で計算して４．６％であった。

[0059] ２段目の焼成は、マッフル炉において窒素ガスを流通させた不活性雰囲気中６００℃で２時間行い、金属酸化物触媒を得た。

この触媒の成分の原子比は、蛍光Ｘ線分析による組成分析により、Ｍｏ／Ｖ／Ｔｅ／Ｎｂ＝１．０／０．２５／０．１３／０．１２（モル比）であった。

得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用し、結果は表２に示したとおり、プロパン転化率６９％、アクリル酸選択性６４％、アクリル酸収率４４％であり、図４に示すように、もう少し長く１段目の焼成を行うとアクリル酸選択性が向上すると予想される。

[0060] ＜実施例１＞

試験例１で取得した蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下で、３１０℃で９０分間焼成し、得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、試験例１と同じ工程検査用の小型マッフル炉にて、大気下、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却し再度秤量した結果、重量変化率は２．１％であった。

２段目の焼成を試験例１と同様に行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率６０％、アクリル酸選択性７３％、アクリル酸収率４４％であった。

１段目の焼成が適正な範囲であり、試験例１に比べてアクリル酸選択性が向上していることを確認できた。

[0061] ＜試験例２＞

試験例１で取得した蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、

大気下で、３３０℃で９０分間焼成し、得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、試験例１と同じ工程検査用の小型マッフル炉にて、大気下、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却して、再度秤量した結果、重量変化率は１．１％であった。

２段目の焼成を試験例１と同様に行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率４０％、アクリル酸選択性７４％、アクリル酸収率３０％であった。

図４に示すとおり、１段目の焼成が適正な範囲を外れ過剰焼成の領域に入ったので、プロパン転化率が低下した。この影響でアクリル酸収率が下がった。

[0062] ＜実施例２＞

試験例１で取得した蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下、３３０℃で６０分間焼成し、得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、試験例１と同じ工程検査用の小型マッフル炉にて、大気下で、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却して、再度秤量した結果、重量変化率は１．９％であった。

２段目の焼成を試験例１と同様に行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率６１％、アクリル酸選択性７３％、アクリル酸収率４４％であった。

試験例２と比較して、１段目の焼成が適正な範囲に入るように加熱時間を短くしたので、プロパン転化率は６０％に上昇した。

[0063] ＜試験例３＞

試験例１で取得した蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下、３５０℃で６０分間焼成し、得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、試験例１と同じ工程検査用の小型マッフル炉にて、大気下、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却して、再度秤量し

た結果、重量変化率は０．７％であった。

２段目の焼成を試験例１と同様に行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率１３％、アクリル酸選択性６２％、アクリル酸収率８％であった。

図４に示すように、１段目の焼成が適正な範囲を外れ、焼成過剰の領域に入ったので、これがプロパン転化率に影響してアクリル酸収率が下がった。

[0064] ＜実施例３＞

試験例１で取得した蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下、３５０℃で３０分間焼成し、得られた試料１．０ｇをルツボに秤量し、試験例１と同じ工程検査用の小型マッフル炉にて、大気下、６００℃で１０分間加熱した後、デシケータ内で１００℃以下に冷却して、再度秤量した結果、重量変化率は１．４％であった。

２段目の焼成を試験例１と同様に行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用したところ、プロパン転化率６１％、アクリル酸選択性７０％、アクリル酸収率４２％であった。

試験例３の結果より、１段目の焼成が適正な範囲に入るように時間を短くしたので、プロパン転化率は６１％まで回復した。

[0065] [表2]

		試験例1	実施例1	実施例2	実施例3	試験例2	試験例3
1段目焼成							
	焼成装置	バッチ式ロータリーキルン					
	焼成温度(℃)	310	310	330	350	330	350
	焼成時間(分)	15	90	60	30	90	60
	質量変化率(%)	4.6	2.1	1.9	1.4	1.1	0.7
2段目焼成							
	焼成装置	マッフル炉					
	焼成条件	600℃, 90分					
性能評価							
	プロパン転化率(%)	69	60	61	61	40	13
	アクリル酸選択性(%)	64	73	73	70	74	62
	アクリル酸収率(%)	44	44	44	42	30	8

[0066] ＜試験例４＞

試験例１と同様な蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下、３１０℃で１５分間焼成した。得られた試料を元素分析装置にて、窒素含有量を測定した結果、１．６質量％であった。

次に、試験例１と同じ条件で２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０ メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率６９％、アクリル酸選択性６４％、アクリル酸収率４４％であった。

[0067] ＜実施例４～６、試験例５＞

試験例４に比較して、１段目の焼成時間を表３に記載の時間に変更した。

焼成時間を３０分間とした実施例４は、窒素含有量は１．２質量％であり、試験例１と同じ条件で２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率６６％、アクリル酸選択性７１％、アクリル酸収率４７％であり、触媒性能を改善できた。

実施例５は焼成時間を６０分間に、実施例６は焼成時間を１２０分間にした以外は実施例４と同様に焼成を行った結果、窒素含有量はそれぞれ０．９質量％、０．８質量％であり、実施例４と同様にアクリル酸の製造反応に使用したところ、表３に記載のとおり高いアクリル酸選択性を示した。

一方、１段目の焼成時間を２４０分間にした試験例５は、窒素含有量が０．７質量％であり、アクリル酸の製造反応に使用したところ、アクリル酸収率が４０％より低かった。

[0068]

[表3]

		試験例4	実施例4	実施例5	実施例6	試験例5
1段目焼成						
	焼成装置	バッチ式ロータリーキルン				
	焼成温度(℃)	310				
	焼成時間(分)	15	30	60	120	240
	窒素含有量(質量%)	1.6	1.2	0.9	0.8	0.7
2段目焼成						
	焼成装置	マッフル炉				
	焼成条件	600℃, 90分				
性能評価						
	プロパン転化率(%)	69	66	62	56	51
	アクリル酸選択性(%)	64	71	75	75	75
	アクリル酸収率(%)	44	47	46	42	38

[0069] ＜比較参考例１＞

試験例１と同じ蒸発乾固品を、バッチ式ロータリーキルンを用いて、大気下、３１０℃で５分間焼成し、得られた試料０．４ｇをスパーテルで粗粉砕した後、６０℃に加熱した７８％硫酸水／純水＝１０／５０の入ったビーカーに加え、マグネティックスターラーで均一に分散した。加熱を継続しながら、酸化還元滴定装置（装置名：電位差自動滴定装置ＡＴ－５１０、京都電子工業株式会社製）で、還元剤として１／４０規定の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて、当量点に達するまでの滴定量を求めたところ、３９ｍｌ（酸素モル数換算：６．１ｍｍｏｌ／試料１ｇ）であった。

試験例１と同様に２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、表４に示すように、プロパン転化率４５％、アクリル酸選択性４５％、アクリル酸収率２０％であった。

[0070] ＜参考例１＞

比較参考例１に対して、１段目の焼成時間を９０分間にした結果、酸化還元滴定量は２２ｍｌ（酸素モル数換算：３．４ｍｍｏｌ／試料１ｇ）であった。試験例１と同様に２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、表４に示すとおり、プロパン転化率６０％、アクリル酸選択性７３％、

アクリル酸収率４４％であった。

[0071] ＜参考例２、３、比較参考例２、３＞

比較参考例１に対して、参考例２は１段目の焼成を３３０℃で６０分間行い、参考例３は３５０℃で３０分間行った結果、酸化還元滴定量はそれぞれ２３ｍｌ（酸素モル数換算：３．６ｍｍｏｌ／試料１ｇ）、３１ｍｌ（酸素モル数換算：４．８ｍｍｏｌ／試料１ｇ）であった。

試験例１と同様に２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、表４に示すとおりであった。

[0072] また、比較参考例１に対して、１段目の焼成を３３０℃で９０分間（比較参考例３）および３５０℃で６０分間（比較参考例４）行った結果、酸化還元滴定量はそれぞれ２１ｍｌ（酸素モル数換算：３．３ｍｍｏｌ／試料１ｇ）、１８ｍｌ（酸素モル数換算：２．８ｍｍｏｌ／試料１ｇ）であった。

試験例１と同様に２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、表４に示すとおりであった。

[0073] [表4]

		比較参考例1	参考例1	参考例2	参考例3	比較参考例2	比較参考例3
1段目焼成							
	焼成装置	バッチ式ロータリーキルン					
	焼成温度(℃)	310	310	330	350	330	350
	焼成時間(分)	5	90	60	30	90	60
	酸化還元滴定量(ml)	39	22	23	31	21	18
	酸素モル数(mmol/試料1g)	6.1	3.4	3.6	4.8	3.3	2.8
2段目焼成							
	焼成装置	マッフル炉					
	焼成条件	600℃, 90分					
性能評価							
	プロパン転化率(%)	45	60	61	61	40	13
	アクリル酸選択性(%)	45	73	73	70	74	62
	アクリル酸収率(%)	20	44	44	42	30	8

[0074] 上記の各例では、１段目の焼成状態の調整について、焼成温度と焼成時間を変更したが、次に、焼成装置内の通気量を変更した実施例を記載する。

[0075] ＜比較例５＞

試験例１と同じ蒸発乾固品を、卓上ロータリーキルンを用いて、大気下、

３１０℃で９０分間焼成する条件において、炉内にＳＶ＝６９２の大気を吹き込んだ。得られた試料の質量変化率と酸化還元滴定を行ったところ、重量変化率は１．２％、酸化還元滴定量は２０ｍｌ（酸素モル数換算：３．１ｍｍｏｌ／試料１ｇ）であった。

試験例１と同様に２段目の焼成を行い、得られた触媒を打錠成形し、成型物を１６～３０メッシュに粉砕して、アクリル酸の製造反応に使用した結果、プロパン転化率３３％、アクリル酸選択性７６％、アクリル酸収率２５％であった。

[0076] ＜実施例７、８＞

比較例５の重量変化率と酸化還元滴定量より、１段目の焼成が過剰に行われていたので、焼成温度と焼成時間は変えないで、実施例７は通気量をＳＶ＝３０に、実施例８は通気量をＳＶ＝３１４に変更した結果、重量変化率と酸化還元滴定量は適正な範囲となり、触媒性能は、アクリル酸収率が４０％台に回復しており、通気量による焼成状態の改善を確認できた。

[0077] [表5]

		実施例7	実施例8	比較例5
1段目焼成				
	焼成装置	バッチ式ロータリーキルン		
	焼成条件	310℃, 90分		
	通気量(SV, hr^{-1})	30	314	692
	重量変化率(%)	2.1	1.8	1.2
	酸化還元滴定量(ml)	25	22	20
	酸素モル数(mmol/試料1g)	3.9	3.4	3.1
2段目焼成				
	焼成装置	マッフル炉		
	焼成条件	600℃, 90分		
性能評価				
	プロパン転化率(%)	60	53	33
	アクリル酸選択性(%)	72	75	76
	アクリル酸収率(%)	43	40	25

[0078] ＜実施例９＞

試験例１において、蓚酸ニオブの添加時間を１０秒から３分に変え、スラリーを作製し、実施例１と同じ方法にて得られた乾固品を、焼成し、アクリ

ル酸の製造反応に使用した。

[0079] ＜実施例１０＞

試験例１において、蓚酸ニオブの添加時間を１０秒から６分に変え、スラリーを作製し、実施例１と同じ方法にて得られた乾固品を、焼成し、アクリル酸の製造反応に使用した。

[0080] ＜実施例１１＞

試験例１において、蓚酸ニオブと反応液を、工業用連続混合装置スタチックミキサーであるスタティックミキサーＴ４－２１Ｒ（商品名、（株）ノリタケカンパニーリミテド製）を用いて混合し、スラリーを作製し、実施例１と同じ方法にて得られた乾固品を、焼成し、アクリル酸の製造反応に使用した。

[0081] ＜参考例４＞

試験例１において、蓚酸ニオブの添加時間を１０秒から２０分に変え、スラリーを作製し、実施例１と同じ方法にて得られた乾固品を、焼成し、アクリル酸の製造反応に使用した。

[0082] [表6]

		実施例9	実施例10	実施例11	参考例4	実施例1
蓚酸ニオブ液の添加時間		3分	6分	連続法	20分	10秒
性能評価	プロパン転化率(%)	58	55	60	60	60
	アクリル酸選択性(%)	72	69	75	60	73
	アクリル酸収率(%)	42	39	45	36	44

産業上の利用可能性

[0083] 本発明における金属酸化物触媒の製造方法によれば、熱質量分析または元素分析の検査方法により短時間で１段目の焼成状態を把握することができるため、触媒活性のバラツキが少ない高活性な金属酸化物触媒が製造できる。

製造された金属酸化物触媒は、プロパン転化率、アクリル酸選択率およびアクリル酸収率に優れた触媒活性を発現するため、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造用の触媒として用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 還元剤と水または有機溶剤との存在下で、Ｔｅ$^{4+}$化合物またはＴｅ$^{6+}$化合物を還元して金属テルルを含む還元物を得る工程、

前記還元物から未反応の還元剤を除去する工程、

Ｍｏ、Ｖ、Ａ元素および水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させ反応物を得る工程、ならびに、

得られた反応物を乾燥および焼成し下記組成式で表される金属酸化物触媒を得る工程を含み、

前記焼成を２段階で行い、

１段目の焼成で得られる物質が下記分析値Ａおよび下記分析値Ｂのうち少なくとも１つの分析値に含まれる

金属酸化物触媒の製造方法。

組成式：$MoV_iTe_jA_kO_y$

式中、Ａは、Ｎｂ、Ｔａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｔｌ、Ｃｕ、希土類元素およびアルカリ金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、ｉおよびｊは、各々０．０１～１．５で、かつｊ／ｉ＝０．３～１．０であり、ｋは０．００１～３．０であり、ｙは他の元素の酸化状態によって決定される数である。

分析値Ａ：下記式１で定義される質量変化率の値が１．２～４．０％である。

質量変化率（％）＝［（加熱前の質量－加熱後の質量）／加熱前の質量］×１００（式１）

分析値Ｂ：燃焼法による炭素、水素および窒素の元素分析における窒素含有量が０．８～１．５質量％である。

[請求項2] 前記反応物を得る工程が、Ｍｏ、Ｖおよび水の存在下で、前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を反応させ、その後、

Ａ元素を含有する化合物と混合して反応させ反応物を得る工程である請求項１に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

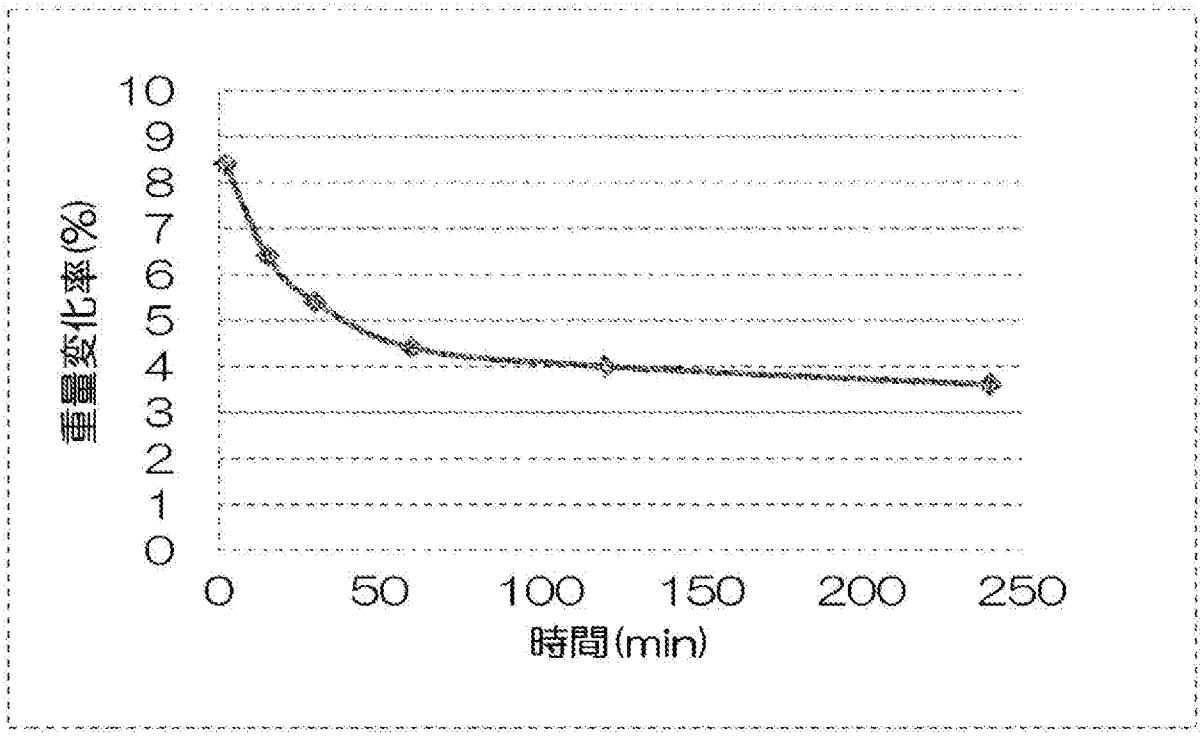
[請求項3] さらに１段目の焼成で得られる物質が下記分析値Ｃに含まれる請求項１または請求項２に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

分析値Ｃ：試料を硫酸水溶液に分散した溶液を、加熱下で、酸化剤を用いて酸化還元滴定して得られる試料１ｇ当たりの消費される酸素モル数が３．４～５．５ｍｍｏｌである。

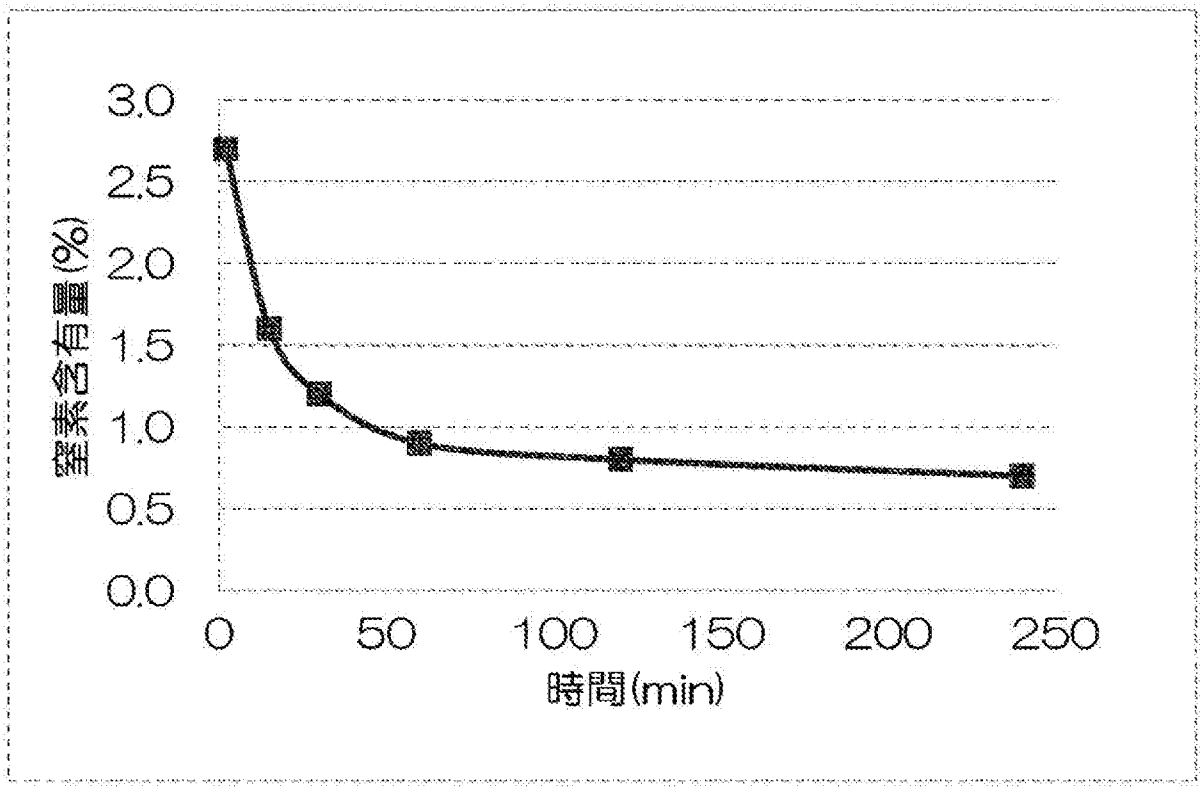
[請求項4] ２段目の焼成を、酸素不存在下で、５００℃～６６０℃の温度範囲で行う請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の方法で得られた金属酸化物触媒を用いて、プロパンを気相接触反応により酸化するアクリル酸の製造方法。

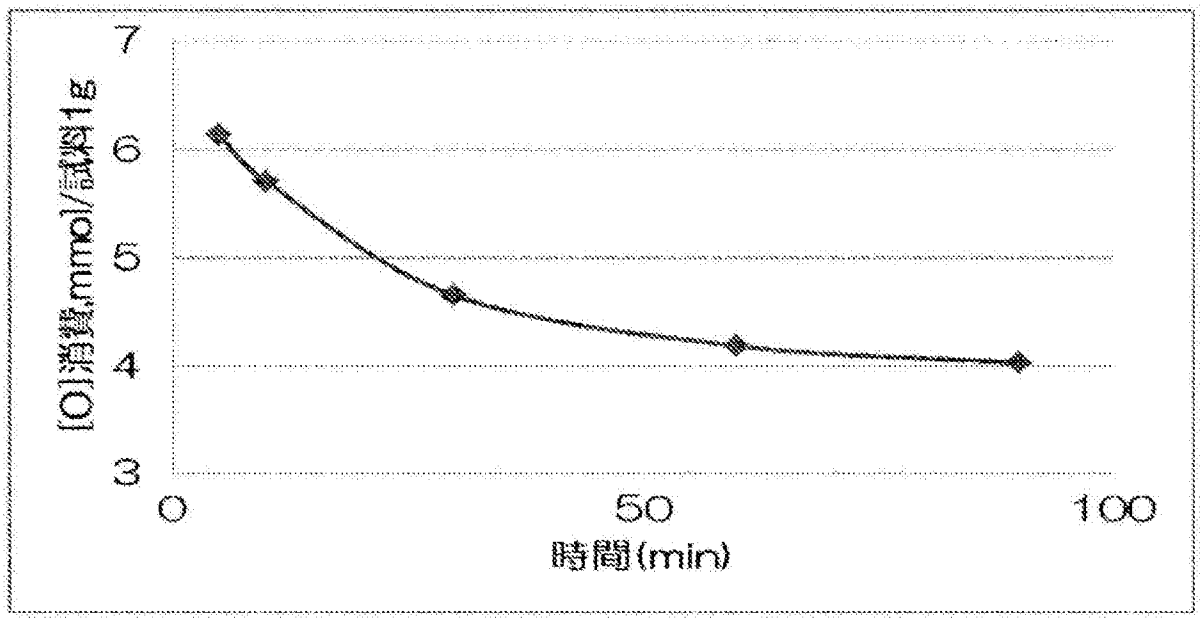
[図1]


重量変化率(%)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
50
100
150
200
250
時間(min)

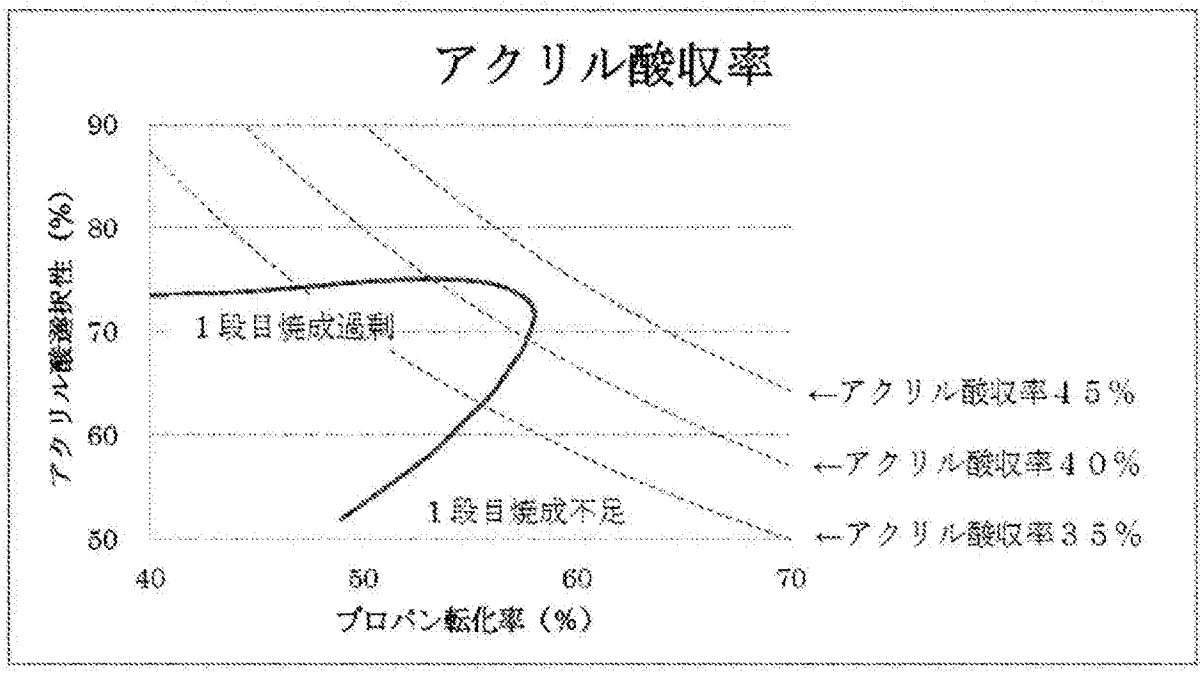
[図2]


窒素含有量(%)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
時間(min)

[図3]


[O]消費mmol/触媒1g
7
6
5
4
3
0
50
100
時間(min)

[図4]


アクリル酸収率
アクリル酸選択性（%）
90
80
70
60
50
40
50
60
70
プロパン転化率（%）
1段目焼成過剰
1段目焼成不足
←アクリル酸収率４５％
←アクリル酸収率４０％
←アクリル酸収率３５％

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/017430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J37/08(2006.01)i, *B01J27/057*(2006.01)i, *B01J37/16*(2006.01)i, *C07C51/215*(2006.01)i, *C07C57/05*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J21/00-38/74, C07B31/00-61/00, C07B63/00-63/04, C07C1/00-409/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	JP 2005-074377 A (Toagosei Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), claim 1; paragraphs [0001], [0006] to [0017], [0021] to [0028]; table 1 (Family: none)	1-2,4-5 3
A	JP 2004-313956 A (Toagosei Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text & US 2007/0161767 A1 entire text & US 7375052 B2 & WO 2004/091779 A1 & EP 1618952 A1 & CN 1774295 A	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	Date of mailing of the international search report
29 May 2017 (29.05.17)	06 June 2017 (06.06.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/017430

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 2007-044668 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-361085 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 December 2002 (17.12.2002), entire text & US 2004/0054221 A1 entire text & US 2007/0004584 A1 & WO 2002/051542 A1 & EP 1346766 A1 & CN 1481277 A & KR 10-0809463 B1	1-5
A	JP 2010-535628 A (LG Chem, Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text & JP 5180303 B2 & WO 2009/022780 A1 entire text & KR 10-2009-0016919 A & CN 101778669 A	1-5
A	JP 2004-034024 A (Rohm and Haas Co.), 05 February 2004 (05.02.2004), entire text & US 2003/0208085 A1 entire text & US 2005/0228196 A1 & EP 1358932 A1 & CN 1454711 A & KR 10-1038424 B1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１７４３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J37/08(2006.01)i, B01J27/057(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C51/215(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, C07B31/00-61/00, C07B63/00-63/04, C07C1/00-409/44

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　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７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	関連する請求項の番号
X A	JP 2005-074377 A（東亜合成株式会社）2005.03.24, 請求項1, ［0001］, ［0006］－［0017］, ［0021］－［0028］, 表１（ファミリーなし）	1-2,4-5 3
A	JP 2004-313956 A（東亜合成株式会社）2004.11.11, 全文 & US 2007/0161767 A1, 全文 & US 7375052 B2 & WO 2004/091779 A1 & EP 1618952 A1 & CN 1774295 A	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	国際調査報告の発送日
２９．０５．２０１７	０６．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　４０３８
長谷川　真一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	関連する請求項の番号
A	JP 2007-044668 A (日本化薬株式会社) 2007.02.22, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2002-361085 A (日本化薬株式会社) 2002.12.17, 全文 & US 2004/0054221 A1, 全文 & US 2007/0004584 A1 & WO 2002/051542 A1 & EP 1346766 A1 & CN 1481277 A & KR 10-0809463 B1	1-5
A	JP 2010-535628 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.11.25, 全文 & JP 5180303 B2 & WO 2009/022780 A1, 全文 & KR 10-2009-0016919 A & CN 101778669 A	1-5
A	JP 2004-034024 A (ローム　アンド　ハース　カンパニー) 2004.02.05, 全文 & US 2003/0208085 A1, 全文 & US 2005/0228196 A1 & EP 1358932 A1 & CN 1454711 A & KR 10-1038424 B1	1-5