

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/147032 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 51/235 (2006.01) C07C 57/055 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059279
- (22) 国際出願日: 2013年3月28日(28.03.2013)
- (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 2012-077490 2012年3月29日(29.03.2012) 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四丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西口 俊哉(NISHIGUCHI, Toshiya); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人小田島特許事務所(PATENT PROFESSION CORPORATION ODAJIMA PATENT OFFICE); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目9番15号 日本自転車会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC ACID USING FIXED-BED MULTITUBULAR REACTOR

(54) 発明の名称: 固定床多管式反応器を用いてのアクリル酸の製造方法

(57) Abstract: Provided is a process for producing acrylic acid through catalytic vapor-phase oxidation, the process enabling a long-term stable continuous operation while maintaining a high yield. The process is characterized in that at least two catalysts each containing oxides of molybdenum and of vanadium and/or a composite oxide of these elements as an essential active ingredient are packed into the reaction tubes of the fixed-bed multitubular reactor so as to form at least two reaction zones arranged in the axial direction of each tube, the at least two catalysts differing in D1/D2 ratio, wherein D1 is the ratio of the pore volume of pores having a diameter of 0.03-0.4 μm, excluding 0.4 μm, to the total pore volume and D2 is the ratio of the pore volume of pores having a diameter of 0.4-5 μm to the total pore volume.

(57) 要約: 接触気相酸化によってアクリル酸を製造するにあたり、高い収率を維持しながら、長期間にわたる安定的な連続操作が可能な方法を提供する。該方法は、モリブデンおよびバナジウムの各酸化物および/またはこれらの複合酸化物を必須の触媒活性成分として含む少なくとも2種の触媒——該少なくとも2種の触媒は、細孔直径が0.03~0.4 μm未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D1)と、細孔直径が0.4~5 μmの範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D2)との比(D1/D2)を異にする——を、固定床多管式反応器の各反応管に管軸方向に少なくとも2つの反応帯を形成するように充填することを特徴とする。



WO 2013/147032 A1

明 細 書

発明の名称：

固定床多管式反応器を用いてのアクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固定床多管式反応器を用いてのアクロレインの接触気相酸化反応によるアクリル酸の製造方法に関する。より詳しくいえば、本発明は、反応管内に複数の触媒層を有する固定床多管式反応器を用いて、アクロレインの接触気相酸化反応によりアクリル酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 工業的規模での接触気相酸化反応には、触媒を充填した反応管に原料化合物を含むガスを流通させて反応を行う固定床反応器が広く用いられている。中でも、プロピレン、プロパン、イソブチレン等を原料化合物とした接触気相酸化反応による（メタ）アクロレインおよび（メタ）アクリル酸の製造においては、触媒として固体粒子形状の不均一系触媒が充填された固定床多管式反応器を用いた接触気相酸化反応が広く使用されている。そこで使用される固体粒子形状の不均一系触媒としては、活性成分を一定の幾何学的形状に成形した成形触媒（非担持型触媒）あるいは成形触媒と同じような幾何学的形状を有する担体材料に活性成分を被覆した担持触媒が一般的である（特許文献1）。

[0003] このような固体粒子形状の不均一系触媒を充填した固定床多管式反応器を用いたアクリル酸の製法としては、プロピレンの接触気相酸化により主としてアクロレインを得て、続いて、得られたアクロレインの接触気相酸化によってアクリル酸を製造する2工程の接触気相酸化による方法が最も一般的である。第2工程のアクロレインの酸化によりアクリル酸を製造する反応についても、アクリル酸を高収率で製造するための種々の方法が提案されている。そのような提案の大部分は、該反応で使用されるモリブデンおよびバナジウムを主成分とするモリブデン-バナジウム系触媒に関するものであって、

その組成、形状、物性ならびに製造方法に関するものが多い（特許文献2および3等）。また、固定床多管式反応器の各反応管への触媒の充填仕様に関するものもいくつか提案されている（特許文献4、5および6）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2003-1094号公報
特許文献2：特開2006-7205号公報
特許文献3：特開平8-206504号公報
特許文献4：特開2004-244383号公報
特許文献5：特開平7-10802号公報
特許文献6：特表2008-535784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、このような従来公知の方法はいずれも、工業的な規模での実施の場合、目的とするアクリル酸の収率や触媒寿命等の面においてなお改善の余地を残すものである。
- [0006] 本発明が解決すべき課題は、アクロレインの接触気相酸化を行うにあたり、高い収率を維持しながら、長期間にわたる安定的な連続操業が可能なアクリル酸の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、かかる課題を解決するべく、接触気相酸化に使用する触媒ならびに固定床多管式反応器の各反応管への触媒の充填仕様について詳細に検討を行った結果、モリブデンおよびバナジウムを必須成分とした触媒であって、細孔径分布が異なる少なくとも2種の触媒を、固定床多管式反応器の各反応管に充填した場合に、目的生成物の収率や触媒寿命などの性能に好影響が生ずることを見出した。斯くして、本発明によれば、モリブデンおよびバナジウムの各酸化物および／またはこれらの複合酸化物を必須の触媒活性

成分として含む少なくとも2種の触媒——該少なくとも2種の触媒は、細孔直径が0.03~0.4 μm 未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D1)と、細孔直径が0.4~5 μm の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D2)との比(D1/D2)を異にする——を、固定床多管式反応器の各反応管に管軸方向に少なくとも2つの反応帯が形成されるように充填することから成ることを特徴とする、高い収率を維持しながら、長期間にわたる安定的なアクリル酸の製造が可能な方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本発明に従い、固定床多管式反応器の各反応管に上記のような仕様で触媒を充填することによって、以下の効果が得られる。

(1) 高収率でアクリル酸が得られる。

(2) 触媒を長期間安定して使用することができる。

(3) 高原料濃度、高空間速度などのような高負荷条件下での反応においてもアクリル酸を安定して高収率で得られる。

発明を実施するための形態

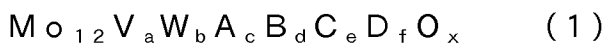
[0009] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明の範囲は以下の説明内容には制限されず、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し実施することができる。

[0010] 本発明は、固定床多管式反応器を用いてアクロレインを分子状酸素により接触気相酸化することによってアクリル酸を製造する方法であって、触媒として、モリブデンおよびバナジウムの各酸化物および／またはこれらの複合酸化物を必須の触媒活性成分として含む少なくとも2種の触媒を使用する。これら少なくとも2種の触媒は、細孔直径が0.03~0.4 μm 未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D1)と、細孔直径が0.4~5 μm の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D2)との比(D1/D2)を異にしている。これら少なくとも2種の触媒は、固定床多管式反応器の各反応管に管軸方向

に少なくとも2つの反応帯が形成されるように充填される。

[0011] 本発明に使用できる固定床多管式反応器としては、触媒が前記仕様で充填されていること以外は、一般的な接触気相酸化用の固定床多管式反応器を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、シングルリアクター、タンデムリアクターなど、従来公知のものを適宜利用することができる。

[0012] 本願発明に使用できる気相酸化触媒としては、モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含有する触媒であって、下記一般式(1)



(ここで、M_oはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Aはクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびビスマスから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはアンチモン、ニオブ、スズ、テルルおよびリンから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはシリコン、アルミニウム、チタン、セリウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれM_o、V、W、A、B、C、D及びOの原子数を表し、0 < a ≤ 14、0 ≤ b ≤ 12、0 ≤ c ≤ 30、0 ≤ d ≤ 6、0 ≤ e ≤ 50そして0 ≤ f ≤ 6であり、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である。)

で表される触媒活性成分を含む触媒が好適である。上記一般式(1)において、Aが鉄、コバルト、ニッケルおよび銅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ニオブから選ばれる少なくとも1種の元素であり、2 ≤ a ≤ 10、0.2 ≤ b ≤ 6、0.1 ≤ c ≤ 10そして0.1 ≤ d ≤ 4であるものが好ましい。

[0013] 本発明の触媒としては、上記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した担持触媒が好ましい。

[0014] 不活性担体としては、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、チタニア、マグネシア、ステアタイト、コーゼライト、シリカーマグネシア、炭化ケ

イ素、窒化ケイ素、ゼオライト等が使用でき、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ステアタイトおよびコージェライトが好ましい。その形状についても特に制限はなく、球状、円柱状、リング状など公知の形状のものが使用できる。不活性担体に対する触媒活性成分の担持量については、特に限定されないが、10～300質量%の範囲が好ましく、20～200質量%の範囲がより好ましい。

[0015] 本発明の触媒は、この種の触媒の調製に一般的に用いられる方法、例えば下記するような方法、を用いて製造することができる。

[0016] 本発明で使用できる触媒活性成分の出発原料については特段の制限はない。例えば、各成分元素を含む酸化物、水酸化物または塩類（アンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩など）、それらの水溶液またはゾル、複数の成分元素を含む化合物、あるいは、これらの組み合わせ、などを用いることができる。

[0017] 先ず、これら触媒活性成分の出発原料を、例えば、水に溶解あるいは懸濁させて、水溶液あるいは水性スラリー（以下、「出発原料混合液」と記すこともある。）を調製する。

[0018] これら出発原料混合液は、この種の触媒に一般に用いられている方法により調製することができ、例えば、上記触媒活性成分の出発原料の各々を含む水溶液あるいは水性スラリーをつくり、これらを順次混合すればよい。また、一つの触媒活性成分の出発原料について複数の水溶液あるいは水性スラリーをつくり、これらを分割して混合することもできる。触媒活性成分の出発原料の混合条件（混合順序、温度、圧力、pH等）については特に制限はない。

[0019] こうして得られた出発原料混合液は、加熱処理した液状のまま従来慣用の担持工程で使用される。あるいは、該出発原料混合液から加熱や減圧など各種方法による乾燥工程（1次乾燥工程）を経て固体状の触媒前駆体をつくり、これを後述の担持工程で使用することができる。

[0020] 1次乾燥工程における加熱乾燥によって触媒前駆体を得る方法としては、

例えば、出発原料混合液を蒸発乾固してケーキ状の触媒前駆体を得る方法、スプレードライヤー、ドラムドライヤー等を用いて粉末状の触媒前駆体を得る方法、箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて気流中で加熱してブロック状またはフレーク状の触媒前駆体を得る方法などがある。また、一旦、出発原料混合液を蒸発乾固して得られたケーキ状の固形物をさらに箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて気流中で加熱処理することによってブロック状またはフレーク状の触媒前駆体を得る方法も採用できる。

[0021] 1次乾燥工程において、減圧により乾燥させて固体状の触媒前駆体を得る方法としては、例えば、真空乾燥機を用いて、ブロック状または粉末状の触媒前駆体を得る方法などを挙げることができる。

[0022] また、前記1次乾燥工程により得られた固体状の触媒前駆体を、引き続き焼成してこれを触媒前駆体とすることもできる。

[0023] このようにして得られた触媒前駆体は、必要に応じて粉砕や分級を行い適度な粒度の粉体状の触媒前駆体とすることもできる。この場合、触媒前駆体の粉体の粒度は、特に限定されないが、後述の担持工程における担持性に優れる点で、500 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。

[0024] 触媒活性成分を不活性担体に担持する方法には、特に制限はない。例えば、特公昭49-11371号公報に記載のように、前記出発原料混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固して一定の形状を有する不活性担体に付着させる方法や、特開昭64-85139号公報、特開平8-299797号公報あるいは特開2004-136267号公報などに記載のように、前記粉体状の触媒前駆体を一定の形状を有する不活性担体に担持させる方法、などを採用することができる。

[0025] 前記触媒活性成分を不活性担体に担持する担持工程においては、担持性を向上させるための補助剤やバインダーを用いることができる。具体例としては、エチレングリコール、グリセリン、プロピオン酸、マレイン酸、ベンジルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールまたはフェノール類などのような有機化合物のほか、水、硝酸、硝酸アンモニウム、炭酸アンモ

ニウム、尿素などが挙げられる。

[0026] また、本発明の触媒には機械的強度を向上させる目的で、補強材として一般に知られているガラス繊維、セラミック繊維など、あるいは、シリカ、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素などのような無機質材料から成る繊維を添加してもよい。これらの無機質繊維の添加方法については、特に制限はなく、触媒中に無機質繊維が均一に分散した状態で含有されるようにし得るものであれば、いずれの方法も用いることができる。例えば、出発原料混合液に無機質繊維を添加しても、あるいは担持工程で固体状の触媒前駆体と無機質繊維とを混合してもよい。

[0027] 上記担持工程で得られた担持体は、必要により2次乾燥工程を経たのち、焼成工程に送られる。

[0028] 2次乾燥工程では、担持体を、一般的に使用される箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて分子状酸素含有ガスや分子状窒素、二酸化炭素などのような不活性ガスあるいはこれらの混合物などの雰囲気下で加熱することによって乾燥する。具体的には、100～350℃、好ましくは130～300℃、さらに好ましくは150～250℃の乾燥温度で、1～24時間、好ましくは2～20時間、さらに好ましくは3～16時間乾燥する。

[0029] 焼成工程において用いる焼成炉には特に制限はなく、一般的に使用される箱型焼成炉あるいはトンネル型焼成炉等を用いればよい。焼成温度は250～600℃、好ましくは300～550℃、更に好ましくは350～450℃であり、焼成時間は1～20時間、好ましくは2～10時間である。焼成は、空気雰囲気下、空気流通下、不活性ガス（例えば、分子状窒素、二酸化炭素など）雰囲気下、あるいは不活性ガス流通下などで行う。

[0030] また、焼成は前記2次乾燥工程後に、あるいは2次乾燥工程を経ずに、行ってもよい。なお、予め焼成した触媒活性成分を触媒前駆体として用いた担持体の場合は、必ずしも焼成工程は必要なく、担持工程で補助剤やバインダー等を使用した場合に、これらが除去できれば前記した2次乾燥工程のみでもよい。

[0031] 本発明において使用される触媒活性成分中の細孔径分布を異にする触媒は、例えば、(1) 出発原料混合液に含まれる硝酸根とアンモニウム根との割合を調整する方法、(2) 上記1次乾燥工程における乾燥条件(箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いての気流中での加熱処理)を調整する方法、あるいは、(3) 前記粉砕工程における粉体状の触媒前駆体の粒径を調整する方法などによって得ることができる。

[0032] 出発原料混合液に含まれる硝酸根とアンモニウム根との割合を調整する上記方法(1)は、例えば、出発原料を変更すること、あるいは、出発原料混合液に硝酸、アンモニア、硝酸アンモニウムなどのような硝酸根あるいはアンモニウム根を含む物質を添加することから成る。アンモニウム根のモル数/硝酸根のモル数の比を4以上にすれば、 $D1/D2$ は比較的小さくなり、該比を3未満にすれば、 $D1/D2$ 比は比較的大きくなる。

[0033] 1次乾燥工程における乾燥条件を調整する上記方法(2)は、具体的には、乾燥機に導入される分子状酸素濃度5~25%の雰囲気ガスの量 V [L (標準状態)/分]と、前記出発原料混合液の質量 W (kg)あるいは出発原料混合液を蒸発乾固して得たケーキ状の固形物等のような前記触媒前駆体の質量 W (kg)との比(V/W)を調整することから成る。例えば、1次乾燥工程における雰囲気ガスとしての分子状酸素含有ガス量と、出発原料混合液の質量あるいは出発原料混合液を蒸発乾固して得たケーキ状の固形物の質量との比(V/W)を50以上、好ましくは75以上の範囲になるように調節すれば、細孔直径が0.03~0.4 μm 未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合($D1$)と、細孔直径が0.4~5 μm の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合($D2$)との比($D1/D2$)が比較的小さい触媒を得ることができ、該比(V/W)を20未満、好ましくは10未満の範囲とすれば、 $D1/D2$ 比が比較的大きい触媒を得ることができる。

[0034] また、粉砕工程における触媒前駆体の粉体の粒径を調整する上記方法(3)では、粉体の粒径を50 μm 未満、好ましくは20 μm 未満とすることに

よって、 $D1/D2$ 比を比較的大きくすることができ、該粒径を $100\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上とすることによって、 $D1/D2$ 比を比較的小さくすることができる。

[0035] 触媒活性成分中の細孔径分布を調整するための上記(1)、(2)および(3)の方法は、いずれかひとつによって実施してもよいし、2つまたは3つを組み合わせて実施することもできる。

[0036] 本発明においては、細孔直径が $0.03\sim 0.4\mu\text{m}$ 未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合($D1$)と、細孔直径が $0.4\sim 5\mu\text{m}$ の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合($D2$)との比($D1/D2$)を異にする少なくとも2種の触媒を、固定床多管式反応器の各反応管に、管軸方向に層(反応帯)を形成するように充填すること以外は、触媒の充填および配置について特に制限されるものではない。

[0037] 本発明において、固定床多管式反応器の各反応管のガス入口側に $D1/D2$ 比の小さい触媒を充填し、ガス出口側に $D1/D2$ 比の大きい触媒を充填した場合には、 $D1/D2$ 比が一定の場合に比べて、目的生成物であるアクリル酸の収率が向上するという効果が得られる。また、固定床多管式反応器の各反応管のガス入口側に $D1/D2$ 比の大きい触媒を充填し、ガス出口側に $D1/D2$ 比の小さい触媒を充填した場合には、 $D1/D2$ 比が一定の場合に比べて、触媒寿命が向上するという効果が得られる。本発明によれば、このように $D1/D2$ 比の異なる複数個の触媒を反応管中に配列することによって、目的生成物であるアクリル酸の収率を向上させ、あるいは、触媒寿命を向上させることができる。

[0038] 本発明によれば、触媒寿命の延長効果もさることながら、アクリル酸収率の非常に大きな向上効果が得られることからみて、固定床多管式反応器の各反応管のガス入口側に $D1/D2$ 比の小さい触媒が充填され、ガス出口側に $D1/D2$ 比の大きい触媒が充填された配置が好ましい。

[0039] 本発明においては、 $D1/D2$ 比は $0.1\sim 5$ であればよく、好ましくは

0. 2~4であり、より好ましくは0. 3~3である。

[0040] また、反応帯の数も、特に限定されないが、工業的には2または3程度にすることで十分目的とする効果を得ることができる。触媒層の分割比については、酸化反応条件や各層に充填された触媒の組成、形状、サイズなどによって最適値が左右されるため一概に特定できないので、全体としての最適な活性および選択率が得られるように適宜選択すればよい。

[0041] 尚、固定床多管式反応器の各反応管に3つ以上の反応帯を形成するように触媒を充填する場合には、必ずしも、 D_1 / D_2 比がガス入口側からガス出口に向かって順次大きくなるように配置したり、 D_1 / D_2 比がガス入口側からガス出口に向かって順次小さくなるように配置する必要はない。その反応帯の少なくとも2つにおいて、充填された触媒の細孔径分布が上記の関係になるように配置されていればよい。一旦小さくなった後に大きくなるように充填する配置や、ガス入口側からガス出口側に向かって D_1 / D_2 比が一旦大きくなった後に小さくなるように充填する配置でも、本発明の目的は達成される。

[0042] 本発明においては、アクロレインを、分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して、アクリル酸を製造するに際して、気相酸化触媒が各反応管に上記の仕様で充填された固定床多管式反応器が使用される。反応原料のアクロレインとしては、精製したアクロレインに限らず、例えば、プロパンおよび／またはプロピレンの接触気相酸化反応や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ガスなども、用いることができる。

[0043] 本発明の方法は、例えばプロピレンを出発原料とする2工程の接触気相酸化によるアクリル酸の製造における第2工程として、好適に適用できる。その場合、第1工程のプロピレンの接触気相酸化反応で得られたアクロレイン含有ガスをそのまま用いることができるが、アクロレインを分離し精製して、必要に応じて、これに酸素、水蒸気あるいはその他のガスを添加して、用いることもできる。ここで、第1工程の反応原料であるプロピレンについては特に制限はなく、例えば、ポリマーグレードやケミカルグレードのプロピ

レンや、プロパンの脱水素反応や酸化脱水素反応によって得られるプロピレン含有の混合ガスも使用可能であり、この混合ガスに必要な応じ、空気または酸素などを添加して使用することもできる。

[0044] 本発明の方法では、反応条件には特に制限は無く、この種の反応に一般に用いられている条件であればいずれも実施することが可能である。例えば、通常の反応原料ガス（例えば、1～15容量%、好ましくは4～12容量%のアクロレイン、0.5～25容量%、好ましくは2～20容量%の分子状酸素、0～30容量%、好ましくは0～25容量%の水蒸気、そして残部が窒素などの不活性ガスからなる混合ガス）を、200～400℃の温度範囲で、0.1～1.0MPaの圧力下、300～5,000h⁻¹（標準状態）の空間速度で、酸化触媒に接触させればよい。

[0045] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」、と記すことがある。なお、転化率および収率は以下の式により算定した。

転化率 [モル%]

$$= (\text{反応したアクロレインのモル数}) / (\text{供給したアクロレインのモル数}) \times 100$$

選択率 [モル%]

$$= (\text{生成したアクリル酸のモル数}) / (\text{反応したアクロレインのモル数}) \times 100$$

収率 [モル%]

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

細孔容積及び細孔径分布の測定

なお、本発明における触媒の細孔容積及び細孔径分布は、水銀圧入式ポロシメーター（商品名：「AutoPore IV 9500」、micro

meritics社製)を用い、平均昇圧速度0.005~0.3MPa/秒で昇圧し、細孔径0.003~200 μ mの範囲について、触媒単位質量あたりの細孔容積及び細孔径分布として測定した。

触媒製造例1：触媒(1)の調製

イオン交換水2000部を加熱攪拌しながら、これにパラモリブデン酸アンモニウム300部、メタバナジン酸アンモニウム91.1部およびパラタングステン酸アンモニウム26.8部を添加し、溶解させて薬液(A)を得た。別にイオン交換水200部を加熱攪拌しながら、これに硝酸銅61.6部、硝酸コバルト49.5部および三酸化アンチモン10.3部を添加し、薬液(B)を得た。得られた2つの薬液を混合し、懸濁液を得た。この懸濁液をスプレードライヤーで乾燥した後、得られた固体を200 μ m以下に粉碎し、触媒前駆体粉体を得た。皿型転動造粒機の回転皿にまず平均径4.5mmの α -アルミナ粒子を入れ、次いでバインダーとしてイオン交換水を噴霧しながら前述の触媒前駆体粉体を投入し、球状に造粒した。得られた担持体を空気雰囲気下400 $^{\circ}$ Cで6時間焼成して触媒(1)を得た。触媒(1)の担体および酸素を除く金属元素の組成比は原子比で次の通りであった。

[0046] $Mo_{1.2}V_{5.5}W_{0.7}Cu_{1.8}Co_{1.2}Sb_{0.5}$

また、下記式で求めた、担持量は37質量%であった。

[0047] 担持量(質量%) = 担持された触媒活性成分の質量 / 不活性担体の質量 \times 100

触媒製造例2：触媒(2)の調製

触媒製造例1において、乾燥で得られた固体を70 μ m以下に粉碎し、触媒前駆体を得たこと以外は触媒製造例1と同様に調製し、触媒(2)を得た。

触媒製造例3：触媒(3)の調製

触媒製造例1において、触媒前駆体粉体を10 μ m以下に粉碎したこと以外は触媒製造例1と同様に調製し、触媒(3)を得た。

触媒製造例4：触媒(4)の調製

触媒製造例 2 において、薬液 (A) に 25 質量%のアンモニア水 145 部を加えたこと以外は触媒製造例 2 と同様に調製し、触媒 (4) を得た。

触媒製造例 5 : 触媒 (5) の調製

触媒製造例 2 において、薬液 (A) と薬液 (B) を混合して得られた懸濁液を、蒸発乾固したこと以外は触媒製造例 2 と同様に調製し、触媒 (5) を得た。

触媒製造例 6 : 触媒 (6) の調製

触媒製造例 2 において、触媒前駆体粉体を 180℃で 2 時間乾燥した以外は触媒製造例 2 と同様に調製し、触媒 (6) を得た。

[0048] 触媒 (1) ~ (6) の調製法および細孔容積を表 1 に示した。

[0049] [表1]

触媒	触媒前駆体粉体の粉砕粒度	乾燥法	備考	担持量 (質量%)	細孔容積 (cc/g)	D1 (*1)	D2 (*2)	D1/D2
(1)	200 μm以下	スプレードライ		37	0.165	30	52	0.59
(2)	70 μm以下	スプレードライ		37	0.145	41	48	0.86
(3)	10 μm以下	スプレードライ		38	0.141	46	43	1.08
(4)	70 μm以下	スプレードライ	アンモニア添加	37	0.180	33	56	0.59
(5)	70 μm以下	蒸発乾固		38	0.160	25	63	0.40
(6)	70 μm以下	スプレードライ	乾燥180℃×2Hr	36	0.155	52	39	1.33

*1 細孔径0.03~0.4 μm未満の細孔が占める細孔容積が全細孔容積に対して占める割合(%)

*2 細孔径0.4~5.0 μmの細孔が占める細孔容積が全細孔容積に対して占める割合(%)

[0050] 実施例 1

24 本の内径 25 mm の鋼鉄製反応管、および、これを覆う熱媒体を流すためのシェルからなる反応器に、反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒 (1) を層長 1500 mm となるように充填し、次いで触媒 (2) を層長 1500 mm となるように、順次充填した。アクロレイン 4.5 容量%、酸素 5.5 容量%、水蒸気 18 容量%および窒素 72 容量%から成る混合ガスを空間速度 2000 h⁻¹ (標準状態) で導入し、260℃から出発してアクロレインの転化率が 98.5%前後となるように適宜反応温度を変更しつつ、反応時間 4000 時間までアクロレインの酸化反応を継続した。結果を表 2 に示した。

比較例 1 および 2

実施例1において、触媒(1)のみを層長3000mmとなるように充填(比較例1)したこと、または触媒(2)のみを層長3000mmとなるように充填(比較例2)したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。実施例1と比較して、酸化反応の初期100時間および4,000時間経過時における収率が共に低く、経時的な反応温度上昇速度が速かった。

比較例3

実施例1において、反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒(1)を層長1500mmとなるように充填し、次いで触媒(4)を層長1500mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。触媒(1)および触媒(4)のD1/D2比の値は同じであった。表2に示したように、実施例1と比較して、酸化反応の初期100時間および4,000時間経過時における収率が共に低く、経時的な反応温度上昇速度が速かった。

実施例2

実施例1において反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒(1)を層長1200mmとなるように、次いで触媒(2)を層長1000mmとなるように、さらに触媒(3)を層長800mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。

実施例3

実施例1において反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒(5)を層長1500mmとなるように充填し、次いで触媒(6)を層長1500mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。

比較例4および5

実施例3において、触媒(5)のみを層長3000mmとなるように充填(比較例4)したこと、または触媒(6)のみを層長3000mmとなるよ

うに充填（比較例5）したこと以外は実施例3と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。実施例3と比較して、酸化反応の初期100時間および4,000時間経過時における収率が共に低かった。

実施例4

実施例1において反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒（3）を層長1000mmとなるように充填し、次いで触媒（1）を層長2000mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。

実施例5

実施例1において反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒（7）を層長1500mmとなるように、次いで触媒（2）を層長1000mmとなるように、さらに触媒（3）を層長500mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。

実施例6

実施例1において反応ガス入口側から出口側に向かって、先ず触媒（3）を層長800mmとなるように、次いで触媒（1）を層長1000mmとなるように、さらに触媒（2）を層長1200mmとなるように、順次充填したこと以外は実施例1と同様にアクロレインの酸化反応を実施した。結果を表2に示した。

[0051]

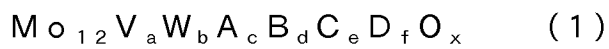
[表2]

	充填触媒 ガス入口側→ガス出口側 (D1/D2)	反応時間 (Hr)	反応温度 (°C)	アクロレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 選択率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
実施例1	触媒(1)／触媒(2) 1500mm／1500mm (0.59/0.86)	100	261	98.5	95.5	94.1
		4000	265	98.6	95.6	94.3
比較例1	触媒(1) 3000mm (0.59)	100	263	98.4	95.2	93.7
		4000	269	98.5	95.1	93.7
比較例2	触媒(2) 3000mm (0.86)	100	261	98.5	95.1	93.7
		4000	267	98.5	95.1	93.7
比較例3	触媒(1)／触媒(4) 1500mm／1500mm (0.59/0.59)	100	264	98.4	95.0	93.5
		4000	271	98.5	95.0	93.6
実施例2	触媒(1)／触媒(2)／触媒(3) 1200mm／1000mm／800mm (0.59／0.86／1.08)	100	260	98.6	95.6	94.3
		4000	264	98.6	95.7	94.4
実施例3	触媒(5)／触媒(6) 1500mm／1500mm (0.40/1.33)	100	260	98.5	95.6	94.2
		4000	264	98.5	95.6	94.2
比較例4	触媒(5) 3000mm (0.40)	100	262	98.5	95.2	93.8
		4000	271	98.5	95.1	93.7
比較例5	触媒(6) 3000mm (1.33)	100	260	98.5	95.0	93.6
		4000	266	98.6	95.0	93.7
実施例4	触媒(3)／触媒(1) 1000mm／2000mm (1.08/0.59)	100	263	98.5	95.3	93.9
		4000	265	98.4	95.4	93.9
実施例5	触媒(4)／触媒(2)／触媒(1) 1500mm／1000mm／500mm (0.59／0.86／0.59)	100	263	98.5	95.4	94.0
		4000	268	98.5	95.3	93.9
実施例6	触媒(3)／触媒(1)／触媒(2) 800mm／1000mm／1200mm (1.08／0.59／0.86)	100	263	98.5	95.4	94.0
		4000	266	98.6	95.4	94.1

請求の範囲

[請求項1] 触媒を充填した固定床多管式反応器を用いて、アクロレインを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化することによりアクリル酸を製造する方法であって、モリブデンおよびバナジウムの各酸化物および／またはこれらの複合酸化物を必須の触媒活性成分として含む少なくとも2種の触媒—該少なくとも2種の触媒は、細孔直径が0.03～0.4 μm未満の範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D1)と、細孔直径が0.4～5 μmの範囲にある細孔により占められる細孔容積の全細孔容積に対する割合(D2)との比(D1/D2)を異にする—を、前記固定床多管式反応器の各反応管に管軸方向に少なくとも2つの反応帯が形成されるように充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

[請求項2] 前記触媒が、下記一般式(1)



(ここで、M_oはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Aはクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびビスマスから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはアンチモン、ニオブ、スズ、テルルおよびリンから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはシリコン、アルミニウム、チタン、セリウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、そしてOは酸素であり、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれM_o、V、W、A、B、C、D及びOの原子数を表し、0 < a ≤ 14、0 ≤ b ≤ 12、0 ≤ c ≤ 30、0 ≤ d ≤ 6、0 ≤ e ≤ 50そして0 ≤ f ≤ 6であり、xは各元素の酸化状態によって定まる数値である。)

で表される触媒活性成分を含む触媒である請求項1に記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項3] 前記触媒が、前記触媒活性成分を一定形状の不活性担体に担持させ

た担持触媒である請求項 1 または 2 に記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項4]

固定床多管式反応器の各反応管のガス入口側に D_1 / D_2 比の小さい触媒を、ガス出口側に D_1 / D_2 比の大きい触媒を充填する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項5]

D_1 / D_2 比が 0.1 ~ 5 であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/235(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i,
C07C57/055(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)

C07C51/00, B01J23/00, B01J35/00, C07C57/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

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 2005-120079 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), (Family: none)	1-5
A	JP 2004-244383 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-171340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-89671 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 March 2003 (28.03.2003), & US 2003/0125580 A1 & EP 1295636 A2	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
20 June, 2013 (20.06.13)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C51/235(2006.01)i, B01J23/88(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C57/055(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. C07C51/00, B01J23/00, B01J35/00, C07C57/00

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

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 2005-120079 A (株式会社日本触媒) 2005.05.12, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-244383 A (株式会社日本触媒) 2004.09.02, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-171340 A (三菱化学株式会社) 2003.06.20, (ファミリーなし)	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

20.06.2013

国際調査報告の発送日

02.07.2013

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)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 2003-89671 A (株式会社日本触媒) 2003. 03. 28, & US 2003/0125580 A1 & EP 1295636 A2	1-5