

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4065710号
(P4065710)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 23/92	(2006.01)	BO1J 23/92	Z
BO1J 38/00	(2006.01)	BO1J 38/00	C
BO1J 38/12	(2006.01)	BO1J 38/12	B
BO1J 38/48	(2006.01)	BO1J 38/48	C
CO7B 61/00	(2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-110690 (P2002-110690)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成14年4月12日(2002.4.12)	(74) 代理人	100074206 弁理士 鎌田 文二
(65) 公開番号	特開2003-305367 (P2003-305367A)	(74) 代理人	100084858 弁理士 東尾 正博
(43) 公開日	平成15年10月28日(2003.10.28)	(74) 代理人	100087538 弁理士 鳥居 和久
審査請求日	平成16年11月12日(2004.11.12)	(72) 発明者	中村 浩也 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社社内
		(72) 発明者	田澤 和治 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 劣化触媒の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和アルデヒドの接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する工程に用いられるモリブデン、バナジウムを主成分とする複合酸化物触媒をプラント運転で使用した後、その劣化触媒にモリブデン含有溶液を添加し、次いで焼成し、その焼成条件が、5%以下の分子状酸素を含む不活性ガス雰囲気下250 ~ 450であることを特徴とする劣化触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に使用されるモリブデン - バナジウム系複合酸化物触媒を、プラント運転で使用した後、劣化した劣化触媒を再生する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

モリブデン - バナジウム系複合酸化物触媒は、アクロレインあるいはメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれ対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に有用な触媒であり、工業的に用いられている。

【0003】

このような気相接触酸化反応に用いられる触媒は、プラント運転で比較的長時間使用され

、触媒性能の劣化がある程度進行した時点で新しい触媒と交換されるが、従来、使用済みの触媒は、一部の有用金属を回収される以外は、廃棄処分されるのがほとんどである。

【0004】

ところで、これらの気相接触酸化反応に用いられるモリブデン - パナジウム系複合酸化物触媒の性能劣化は、複合酸化物触媒の表面に炭素含有化合物が蓄積されることによる活性の低下とともに、モリブデンの昇華による損失のために生じるものと考えられる。

【0005】

上記触媒の再生方法として、従来、特許第2702864号公報、特許第2610090号公報、特開平6-233938号公報等に示されたものがある。

【0006】

例えば、特開平6-233938号公報には、使用前の新鮮な形態で、基本成分としてモリブデン、タングステン、パナジウム及び銅元素の酸化物を含有する触媒の再生方法が記載されている。その方法は、酸化剤又は酸化方法の作用及び酢酸及び/又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥及びか焼により再生する方法であり、金属含有量がそれぞれ初期の値になるように補充するというものである。しかしながら、この方法では、触媒活性成分の再生に酸化処理工程やアンモニア水溶液による溶解工程が必要であり、再生処理が煩雑で工業的な実施にはあまり向いていない。

【0007】

また、特許第2702864号公報や特許第2610090号公報には、触媒活性が低下したモリブデン - パナジウム系酸化触媒をおもに触媒を反応器に充填した状態で少なくとも3容量%の分子状酸素及び少なくとも0.1容量%の水蒸気を含有する混合ガスで260 ~ 450 の温度範囲で熱処理することで活性低下の一因である蓄積された炭素含有化合物を除去する再生方法が提案されている。しかしながら、この方法は、簡便であるが性能の回復効果としては十分でないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、この発明の課題は、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に使用されるモリブデン - パナジウム系複合酸化物触媒について、プラント運転で使用した後の劣化触媒のより有効な再生方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

この発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、前記反応に用いるモリブデン - パナジウム系複合酸化物触媒について、プラント運転で使用した後の劣化触媒を再生するに際し、モリブデンを含有する溶液を添加した後、特定の条件下で加熱処理をし、該使用触媒に必要なモリブデンをより有効に補給する方法、同方法においてさらに粉碎工程を含む方法あるいは、同方法においてさらに水性スラリー状にもどしてから再生する方法で新触媒に匹敵する性能を有する触媒として再生することが可能であることを見いだしたのである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、この発明をさらに詳しく説明する。

この発明で使用する劣化触媒は、アクロレインあるいはメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれに対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に使用されるモリブデン - パナジウム系複合酸化物触媒についてプラント運転で使用して劣化した触媒である。

【0011】

再生する工程としては、該劣化触媒を粉碎する粉碎工程と、モリブデン溶液を添加するモリブデン添加工程と、成形工程及び焼成工程とを備える。ただし、モリブデン添加工程及び焼成工程以外の上記工程がすべて必須ではなく必要に応じて工程を組み合わせることで再生が実施される。また必要に応じて水性スラリー状にもどして再度該スラリーを乾燥さ

10

20

30

40

50

せてから再生する、水性スラリー化工程を含めることも可能である。

【0012】

つづいて各工程について詳細に説明する。

<粉砕工程>

再生効果を向上させるうえで、当該劣化触媒を一度粉砕する工程である。この工程の再生に及ぼす効果は明らかではないが、粒子間の組成の格差を均一にする効果と再生の際のモリブデン添加効果あるいは拡散効果を向上させより有効に再生することができると考えられる。粉砕方法としては、種々の方法をとることが可能であるが粉砕後の平均粒子径として $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ である。ただし最適粒子径はその後の工程に依存するものであり、後工程でひきつづき成形工程を採用する場合、成形の際の粒子のハンドリング、おもに流れ性をよくするためにあるいは触媒の2次構造を保持するためには平均粒子径として $20\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 程度がよく、 $10\ \mu\text{m}$ 未満の微粉が極力少ないことが好ましい。また、後工程で一度水性スラリーにもどしてから該スラリーを乾燥させてから再生する方法を採用する場合、スラリー中の固形物の沈降を抑制するために平均粒子径として $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 程度がよく、 $100\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉が極力少ないことが好ましい。

10

【0013】

<モリブデン添加工程>

再生効果を向上させるうえで、飛散により失われたモリブデンを溶液状態で添加することが望ましい。モリブデンの減量については、通常元素分析法（蛍光X線分析法、ICP発光分光分析法など）によりプラント運転前と運転後の触媒についてモリブデン元素の含有量を測定することにより計算できる。モリブデン溶液としては種々の形態をとることが可能であるが一般的には水溶性のモリブデン化合物を水に溶解させた溶液が用いられる。同工程は焼成工程の前に実施されることが必須である以外は、特に制約はなく、適宜実施することが可能であるが、粉砕工程を含む場合は粉砕後、成形前に実施されることが好ましい。

20

【0014】

<水性スラリー化工程>

この工程は必須ではないが、必要に応じて採用することが可能である。この工程は、スラリー化のために予め粉砕工程を経てから実施される。スラリー濃度についてはとくに制限はないが、高濃度すぎるとハンドリング性が悪化し、また低濃度すぎると乾燥工程でエネルギーコストがかかり経済性の悪化が考えられるため、通常はスラリー原料の粒子重量/スラリー重量として20重量%～50重量%とすることが多い。またスラリーの分散性の向上あるいはスラリーを乾燥する際の粒子形状保持のために適宜有機結合剤を添加することが好ましい。有機結合剤としては種々のものがあるが、一般的に用いられるものはポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、あるいは各種セルロースなどである。有機結合剤の添加量としては、粉砕粒子に対し0.5重量%～5重量%であり、より好ましくは1重量%～3重量%である。有機結合剤の添加量が少なすぎる場合は、その添加効果が十分でなく、多すぎる場合は焼成工程において異常発熱を起こす恐れがある。乾燥方法としては種々の方法をとることが可能であるが、一般的には乾燥時の前駆体粒子の均一性を高めるうえでスプレードライヤーなどによる噴霧乾燥法が採用される。

30

40

【0015】

<成形工程>

この工程は必須ではないが、固定床反応器で使用される触媒の場合は採用されるものである。成形方法としては種々の方法が考えられ、打錠成形あるいは押し出し成形等があげられる。押し出し成形の際には予め適量の水を添加し、また必要に応じて成形助剤として有機結合剤を添加した上で成形してもよい。打錠成形の際にも必要に応じて成形助剤として有機結合剤を添加してもよい。上記有機結合剤としては種々のものがあげられるが一般的には前述のようなポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、あるいは各種セルロースなどである。有機結合剤の添加量としては粉砕粒子に対し1重量%～10重量%であり、より

50

好ましくは2重量%～6重量%である。これは、添加量が少なすぎる場合は、その添加効果が十分でなく、多すぎる場合は焼成工程において異常発熱を起こす恐れがあるためである。

【0016】

<焼成工程>

再生効果を向上させるうえで、再生工程の最後に加熱処理する工程である。この工程の再生に及ぼす効果はあきらかではないが、反応の際蓄積された炭素含有化合物を燃焼除去する効果と添加されたモリブデン溶液中のモリブデン成分が触媒中に取り込まれ触媒性能を回復させる効果及び触媒内のモリブデン成分を十分に熱拡散させる効果があるものと考えられる。焼成条件として5%以下の分子状酸素を含有する不活性ガス雰囲気下250～450がよく、より好ましくは350～400である。これは、焼成温度が低すぎる場合は焼成による上記効果が十分でなく、高すぎる場合はモリブデン元素が昇華により失われる恐れがあるからである。また前工程で有機結合剤を添加する場合、この工程において異常発熱をおこすことが考えられるため、焼成の際は、一旦より低温状態で保持した後焼成温度まで昇温するか、あるいは昇温速度を制御することが望ましい。なお、雰囲気ガス中の酸素が5%を超えて多いと、再生された触媒の活性が不十分となることがある。酸素含有量は0%でもよいが、好ましいのは0.05%以上である。酸素含有量があまり少ないと、劣化触媒に付着した炭素含有化合物の除去が不十分となる恐れがある。より好ましい酸素含有量は、有機結合剤を用いない場合は0.1%～2%、用いる場合は0.5%～4.5%である。

10

20

【0017】

【実施例】

<未使用新触媒の調製>

塩基性炭酸ニッケル($\text{NiCO}_3 - 2\text{Ni}(\text{OH})_2 - 4\text{H}_2\text{O}$) 8.76 kgを純水9 Lに分散させる。これにシリカ(商品名カープレックス#67) 225 g及び三酸化アンチモン5.67 kgを加えて十分に攪拌する。このスラリーを加熱濃縮乾燥し、得られた固体を800で3時間焼成する。これを粉砕して60メッシュ以下とする。これを粉体Cとする。

回転攪拌翼付溶解槽中の純水9.1 Lを80に加熱し、パラモリブデン酸アンモニウム2.1 kg、メタバナジン酸アンモニウム281 g、水酸化ニオブ157 g、及び硫酸銅500 g及び上記で得た粉体Cの全量を順次攪拌しながら加える。

30

この触媒成分を含むスラリーを強く攪拌し、スラリーポンプを使用して噴霧乾燥機に送り、乾燥機入口温度450 出口温度150 の条件で乾燥した。これを粉体Dとする。

得られた粒子(粉体D)にレイモンドミル社製グラファイト(示差熱重量分析での燃焼開始温度540、47 μm以下の粒子の割合が98重量%以上)2重量%を加え、よく混合した後、回転式の打錠成形機にて径5 mm、高さ4 mmに成型した。

最後に成型品を酸素ガス1%を含有する窒素ガス雰囲気下で400 / 4時間焼成を行って、触媒とした。

【0018】

なお、この触媒をガラスビード法にて前処理した後、蛍光X線分析装置(理学電気工業製:ZSX-100e)にて元素分析したところ、その原子比は以下であった。

40

Mo : V : Cu : Nb : Sb : Ni : Si = 12 : 2.42 : 2.02 : 1.00 : 39.20 : 17.14 : 3.78

【0019】

この触媒50 mlを内径15 mmのステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、アクロレイン濃度5%、スチーム濃度50%、及び空気濃度45%の原料ガスを0基準の空間速度870 / hにて通過させて、アクロレインの接触酸化反応を実施した。なお、生成物の分析はガスクロマトグラフィー法を用いて、常法により実施した。

反応浴温260にて表1に示す結果が得られた。

【0020】

50

< 使用済触媒の作製 >

上記未使用新触媒を内径 25 mm のステンレス鋼製ナイタージャケット付反応管に充填し、アクロレイン濃度 5 %、スチーム濃度 50 %、及び空気濃度 45 % の原料ガスを 0 基準の空間速度 870 / h にて通過させて、アクロレインの接触酸化反応を 2 年間継続した。これにより反応管から触媒を抜き出し、使用済の劣化触媒とした。この触媒について未使用新触媒と同様の方法にて元素分析したところ、その原子比は以下であった。

$Mo : V : Cu : Nb : Sb : Ni : Si = 12 : 2.68 : 2.23 : 1.09 : 43.35 : 18.96 : 4.18$

この使用済の劣化触媒を未使用新触媒と同様の方法で反応を実施し、表 1 に示す結果が得られた。

10

【 0021 】

< 実施例 1 >

パラモリブデン酸アンモニウム 6.7 g を純水 40 ml に加熱して溶解させる。次にこの溶液を 40 まで冷却した後、上記の劣化触媒 300 g にハンドスプレーにて添加含浸させ、攪拌容器内にて 30 分間攪拌させた後、乾燥器にて 120 12 時間乾燥させた。最後に乾燥前駆体を酸素ガス 1 % を含有する窒素ガス雰囲気下で 400 / 4 時間焼成を行って、再生触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物である。

$Mo : V : Cu : Nb : Sb : Ni : Si = 12 : 2.42 : 2.02 : 1.00 : 39.20 : 17.14 : 3.78$

20

この再生触媒を新触媒と同様の方法で反応を実施したところ、表 1 に示す結果が得られた。

【 0022 】

< 比較例 1 >

上記劣化触媒を、酸素ガス 1 % を含有する窒素ガス雰囲気下で 400 / 4 時間の焼成を行って再生触媒を得た。この再生触媒を新触媒と同様の方法で反応を実施したところ、表 1 に示す結果が得られた。

【 0023 】

< 実施例 2 >

上記劣化触媒 1000 g をハンマーミルにて乾式粉碎し、粉碎粒子を得た。この粉碎粒子の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定器（セイシン企業（株）製、LMS-24）にて測定したところ、平均粒径は 20 μ m であった。次にパラモリブデン酸アンモニウム 6.7 g を純水 40 ml に加熱して溶解させた溶液を 40 まで冷却した後、先に得た粉碎粒子 300 g にスプレーにて添加含浸させ、攪拌容器内にて 30 分間攪拌させた後、乾燥器にて 120 、 12 時間乾燥させた。次にこの前駆体粒子に対し前記未使用新触媒の調製に用いたものと同じグラファイト 3 g を添加し十分に混合させた後、打錠成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm に成形した。最後に成形前駆体を酸素ガス 1 % を含有する窒素ガス雰囲気下で 400 / 4 時間焼成を行って、再生触媒とした。

30

仕込み原料から計算される触媒は、実施例 1 と同じ原子比を有する複合酸化物である。

この再生触媒を新触媒と同様の方法で反応を実施したところ、表 1 に示す結果が得られた。

40

【 0024 】

< 実施例 3 >

上記劣化触媒 1000 g をハンマーミルにて乾式粉碎し、粉碎粒子を得た。この粉碎粒子の粒度分布を実施例 2 と同様の方法で測定したところ、平均粒径 10 μ m であった。次にパラモリブデン酸アンモニウム 18.0 g を純水 900 ml に加熱して溶解させた溶液を 40 まで冷却した後、ポリビニルアルコール 5 % 水溶液 160 g を添加してから先に得た粉碎粒子 800 g を添加し、水性スラリーを得た。次に、この水性スラリーをスプレードライヤーにて出口温度 130 に制御して乾燥させた。この乾燥粒子の粒度分布を実施例 2 と同様の方法で測定したところ、平均粒子径は 51 μ m であった。次にこの乾燥粒子

50

300 g に対し前記未使用新触媒の調製に用いたものと同じグラファイト 3 g を添加し十分に混合した後、打錠成形機にて径 5 mm、高さ 4 mm に成形した。最後に成形前駆体を、酸素ガス 4 % を含有する窒素ガス雰囲気下で 400 / 4 時間焼成を行って、再生触媒とした。

仕込み原料から計算される触媒は、実施例 1 と同じ原子比を有する複合酸化物である。この再生触媒を新触媒と同様の方法で反応を実施したところ、表 1 に示す結果が得られた。

【0025】

表 1 は、反応浴温 260 における反応評価であり、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率の定義は次のとおりである。

アクロレイン転化率(モル%) = (反応したアクロレインのモル数 / 供給したアクロレインのモル数) × 100

アクリル酸選択率(モル%) = (生成したアクリル酸のモル数 / 反応したアクロレインのモル数) × 100

アクリル酸収率(モル%) = (生成したアクリル酸のモル数 / 供給したアクロレインのモル数) × 100

【表 1】

	アクロレイン転化率(%)	アクリル酸選択率(%)	アクリル酸収率(%)
未使用新触媒	99.4	90.2	89.7
劣化触媒	94.1	90.3	85.0
実施例1	99.1	90.1	89.3
比較例1	98.8	90.0	88.9
実施例2	99.2	90.1	89.4
実施例3	99.4	90.0	89.5

【0026】

【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に使用されるモリブデン - バナジウム系複合酸化物触媒について、プラント運転で使用した後の劣化触媒を新触媒と同等レベルの性能を有するまで、再生することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 51/235 (2006.01) C 0 7 C 51/235
C 0 7 C 57/055 (2006.01) C 0 7 C 57/055 A

(72)発明者 酒井 幸雄
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2001-286762(JP,A)
特開2001-286763(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
WPI
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)