

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5097128号

(P5097128)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 C 51/21 (2006.01)** C O 7 C 51/21  
**C O 7 C 57/05 (2006.01)** C O 7 C 57/05  
**C O 7 B 61/00 (2006.01)** C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-551845 (P2008-551845)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成19年2月6日(2007.2.6)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2009-524630 (P2009-524630A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成21年7月2日(2009.7.2)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/050758		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02007/090991	(74) 代理人	100155446
(87) 国際公開日	平成19年8月16日(2007.8.16)		弁理士 越場 洋
審査請求日	平成20年7月29日(2008.7.29)	(72) 発明者	デュブワ ジャンールク
(31) 優先権主張番号	0601061		フランス国 69390 ミレリー リュ デュ コトー 190
(32) 優先日	平成18年2月7日(2006.2.7)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	審査官	杉江 渉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製法方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1段階のプロピレンのアクロレインへの酸化反応と、第2段階のアクロレインのアク  
 リル酸への酸化反応とを有するプロピレンからアクリル酸を製造する方法において、

触媒の存在下で1～5バールの圧力で150～500の温度で気相で行うグリセリンのアク  
 ロレインへの脱水段階を含み、このグリセリンの脱水段階を下記(a)、(b)：

(a) プロピレンの供給気体の存在下でプロピレンをアクロレインへ触媒酸化する反応の  
 上流で行なうか、

(b) プロピレンをアクロレインへの触媒酸化する反応の直ぐ下流で、このプロピレンの  
 触媒酸化反応で生じる未反応のプロピレンを含む気相の混合物の存在下で行なう、

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

グリセリンの脱水段階に分子状酸素を添加する請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

グリセリンを液体または気体の形で注入する請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

純粋なグリセリンを使用するか、グリセリン濃度が10～100重量%であるグリセリ  
 ンの水溶液を使用する請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

プロピレンの酸化反応を熱バラストの存在下で行う請求項1～4のいずれか一項に記載

10

20

の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第1段階のプロピレンのアクロレインへの酸化反応と、第2段階のアクロレインのアクリル酸への酸化反応とを含むプロピレンからアクリル酸を製造する方法に関するものである。

本発明方法では、グリセリンの脱水段階をプロピレンを含む気体の存在下、特にプロピレンのアクロレインへの酸化段階で生じ反応ガスの存在下で行う。

【背景技術】

10

【0002】

従来のアクリル酸の製造方法では、酸素を含む混合物を用いたプロピレンの媒酸反応を用いている。この反応は一般に気相で実行され、大抵の場合、下記の2段階で実行される：

(1) プロピレンをほぼ定量的にアクロレインがリッチな混合物へ酸化する第1段階（この段階ではアクリル酸はマイナー成分である）

(2) アクロレインをアクリル酸へ選択酸化する第2段階。

【0003】

これらの2つの段階は直列に接続された2つの反応装置で、互いに異なった反応条件で実施され、反応に適した触媒が必要とされる。この2段階プロセスの間でアクロレインを単離する必要はなく、単一の反応装置中で反応を行うこともできる。しかし、この場合には多量のアクロレインを分離し、酸化段階へ再循環する必要がある。

20

【0004】

既存設備のアクリル酸の生産能力を増やせることが有利な場合がある。すなわち、アクリル酸の生産は出発材料のプロピレンに大きく依存する。このプロピレンは石油留分の水蒸気分解または接触分解で得られるが、化石燃料を用いるため地球温室化現象を増加させるという欠点がある。さらに、プロピレン資源には限りがある。従って、化石資源に対する依存を減らし、しかも、アクロレインの生産力を増やすことが可能であれば有利である。

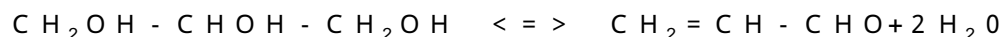
【0005】

グリセリンをアクロレインの生産に使うことは古くから知られている。このグリセリンは植物油のメタノール分解でメチルエステルと一緒に得られ、これらは特にディーゼルエンジンオイル、燃料および家庭用加熱オイルとして使用されている。グリセリンは「グリーン」な天然物であり、多量に利用、保存でき、輸送にも問題がない。多くの研究はその純度を上げてグリセリンの経済的価値を高くすることと、グリセリンを脱水してアクロレインにすることに集中している。

30

【0006】

グリセリンからアクロレインを製造する反応は下記のものである：



一般に、水和反応は低温で促進され、脱水反応は高温で促進される。従って、アクロレインを得るためには温度を上げ、および/または、部分的に減圧して反応を進めることが必要である。この反応は液相または気相で実行できる。このタイプの反応が酸によって触媒されるということは知られている。グリセリンからのアクロレインを合成する方法は種々知られており、公知文献としては特に下記文献を挙げることができる。

40

【特許文献1】フランス特許第FR 695931号公報

【特許文献2】米国特許第2 558 520号明細書

【特許文献3】国際特許出願公開第 99/05085号公報

【特許文献4】米国特許第5 387 720号明細書

【0007】

下記文献にはグリセリンから2段階でアクリル酸を製造する方法が記載されている。

【特許文献5】国際特許第WO 2005/073160号公報

50

## 【 0 0 0 8 】

この特許では最初の段階でグリセリンに気相で脱水反応を行い、第2段階では得られた気体反応生成物に気相で酸化反応をする。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明者は、グリセリンのアクロレインへの脱水反応がプロピレンを含むガスの存在下、特にプロピレンのアクロレインへの酸化反応段階で生じる反応ガスの存在下で実行できる、ということを発見した。

2段階でプロピレンを気相接触酸化してアクリル酸を製造する従来方法にグリセリンを導入できる、という利点がある。それによってアクリル酸の生産量を増加させ、出発材料を再使用できるという利点がある。このプロセスは持続可能な地球環境というより一般的な範疇に属する新しい「緑の化学分野」の概念に対応するものである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の対象は、第1段階のプロピレンのアクロレインへの酸化反応と、第2段階のアクロレインのアクリル酸への酸化反応とを有するプロピレンからアクリル酸を製造する方法において、グリセリンの脱水をプロピレンを含む気体の存在下で行うことを特徴とする方法にある。

上記のプロピレンを含む気体はプロピレンのアクロレインへの酸化反応段階で生じる反応ガスであるのが好ましい。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 1 】

特定の説明に拘束されるものではないが、アクロレインのアクリル酸への酸化反応の第2段階を実行する前に、プロピレンのアクロレインへの酸化反応の第1の段階で生じた反応ガスをグリセリンの脱水段階が冷却するのではないかと考えられる。

事実、プロピレンの酸化反応は発熱反応であるので、プロピレンのアクロレインへの酸化反応では反応領域から出た反応ガスは高温である。2段階でプロピレンからアクリル酸を製造する方法では、アクロレインのアクリル酸への酸化反応の第2段階に導入する前に、プロピレンのアクロレインへの酸化反応の第1段階で生じる反応ガスを冷却して、アクロレインのアクリル酸への酸化反応がプロピレンのアクロレインへの酸化反応より低い温度で実行されるようにする必要がある。さらに、アクロレインは高温では自己発火し、収率が低下する原因になる。

## 【 0 0 1 2 】

一般に、この冷却は触媒領域の下流に配置した熱交換器で行う。また、吸熱反応、例えばグリセリンの脱水反応を用いてこれと同じ効果の全部または一部を得ることもできる。本発明のグリセリンの脱水反応ではプロピレンの酸化反応と同じ主反応生成物（アクロレイン）が得られるので、アクロレインの生産量が増加し、従って、アクリル酸の生産量が増加し、しかも、酸化反応の熱を効率的に回収することができる。

本発明の上記以外の特徴および効果は添付の図面を参照した以下の説明から、より明らかになるであろう。

## 【 0 0 1 3 】

本発明では、グリセリンの脱水段階を触媒の存在下で1～5バールの圧力で150～500、好ましくは250～350の温度で気相で実行する。このグリセリンの脱水段階はプロピレンの供給気体の存在下でプロピレンのアクロレインへの触媒酸化反応の上流域で行なうか、この反応から出る気体混合液の存在下でプロピレンのアクロレインへの触媒酸化反応の下流域で行なうことができる。本発明方法は、酸化反応反応装置中に直接一体化することができ、また、プロピレンのアクロレインへの酸化反応用の反応装置の直ぐ上流または下流に配置した反応装置で実行できる。脱水反応はわずかに吸熱であるので、この反応のために多重管式（multitubular）ベッドを有する必要はなく、従来の固定床のモジュール

10

20

30

40

50

(プレートまたは皿)の配置を合わせればよい。モジュールは触媒が不活性化した時に簡単に充填/取出しができるという利点がある。

【0014】

反応に適した触媒は反応媒体に不溶な均一材料または多相材料で、 $H_0$ で表されるハメット酸度が+2以下のものである。このハメット(Harrimett)酸度は指示薬を使用したアミン滴定によって求めることができ、また、気相での塩基の吸着によっても止めることができる。これについては下記文献を参照されたい。

【特許文献6】米国特許第US 5 387 720号明細書

【非特許文献1】K. Tariabe et al. in "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, 1989, chap. 1 and 2

10

【0015】

$H_0$ 酸度が+2以下という判定基準に対応する触媒は自然または合成の珪素含有材料または酸性ゼオライト、無機モノ-、ジ-、トリ-またはポリアシッドで被覆され無機担体、例えば酸化物、酸化物または混合酸化物またはヘテロポリ酸の中から選択できる。

触媒はゼオライト、複合材のナフィオン(Nafion、登録商標、フルオロポリマーのスルホン酸がベース)、塩素化アルミナ、ホスホタングステン酸および酸性塩および/またはシリコタングステン酸および金属酸化物タイプの各種固体、例えば酸官能基、例えばボレート $BO_3$ 、スルフェート $SO_4$ 、タングステート $WO_3$ 、ホスフェート $PO_4$ 、シリケート $SiO_2$ またはモリブデネート $MoO_3$ の酸官能基が含浸された酸化タンタル物 $Ta_2O_5$ 、酸化ニオブ $Nb_2O_5$ 、アルミナ $Al_2O_3$ 、酸化チタン $TiO_2$ 、ジルコニア $ZrO_2$ 、酸化錫 $SnO_2$ 、シリカ $SiO_2$ またはシリコ-アルミネート: $SiO_2/Al_2O_3$ の中から選択できる。これらの触媒のハメット酸度 $H_0$ は文献のデータで全て+2以下である。

20

【0016】

好ましい触媒は硫酸処理したジルコニア、燐酸処理したジルコニア、タングステン酸処理したジルコニア、シリカ処理したジルコニア、酸化チタンまたは硫酸酸処理した錫または燐酸処理したアルミナまたはシリカである。これらの触媒のハメット酸度 $H_0$ は全て+2以下である。ハメット酸度 $H_0$ はハメット指示薬を用いた参照スケールで-20の値まで大きな範囲で変化する。この酸度範囲の固体触媒の例は酸/塩基触媒に関するC. Marcillyの下記文献に記載されている。

【非特許文献2】Editions Technip (ISBN No. 2-710870841-2), Vol. 1, p 71

30

【0017】

グリセリンは純粋な形で使うか、濃縮または希釈水溶液の形で使用する。濃度が10~100重量%のグリセリンの水溶液を使用するのが好ましく、プロピレンの触媒酸化反応の下流域で使用する場合には、プロピレンのアクロレインへの酸化反応段階で生じる反応ガス中に存在する水蒸気がグリセリン溶液を薄めるのと、グリセロールエーテルのような副反応を防止し、アクロレインとグリセリンとの間の反応を防止できるので、50~100重量%にするのが好ましい。グリセリンの脱水段階をプロピレンの接触酸化反応の上流域で行う本発明の実施例では、グリセリン水溶液、好ましくは10~50重量%、特に15~30重量%のグリセリン水溶液を使用することができる。

【0018】

40

グリセリンは液体または気体の形で注入できる。また、グリセリンを加圧した液体の形で噴射することでグリセリンの蒸発潜熱を利用でき、上流域のプロピレンの酸化反応段階から来る気体を冷却することができる。この場合には、グリセリンが蒸発させる不活性材料のベッドより前に脱水触媒を置くことができる。また、酸化反応領域から出た気体の温度より低い温度の気体の形で注入することができ、それによって気体の冷却効果を上げることができる。さらに、グリセリンを加圧下に注入して、気体圧力の低下によって熱を更に消費させることができる。

【0019】

プロピレンのアクロレインへの酸化反応の第1段階のための反応装置に供給される気体混合物は一般にプロピレン、水蒸気、不活性ガス(例えば窒素またはアルゴン)および分

50

子状酸素または分子状酸素を含む気体から成る。

【 0 0 2 0 】

プロピレンのアクロレインへの酸化反応段階で生じる反応ガスは一般に未反応の気体（未変換のプロピレン、プロピレン中に初めから存在するプロパン、不活性ガス、水蒸気、酸素、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ）、生成したアクロレインおよび各種副生成物（例えば、アクリル酸、酢酸、その他のマイナー化合物）の混合物から成る。

【 0 0 2 1 】

従って、本発明方法でのグリセリンの脱水反応は分子状酸素の存在下で行われる。この分子状酸素はプロピレンのアクロレインへの酸化反応の第 1 段階のための反応装置に供給される気体混合物中か、プロピレンのアクロレインへの酸化反応段階で生じる気体混合物中に存在する。分子状酸素は空気の形か、分子状酸素を含む気体混合物の形にすることができる。本発明の一つの実施例では、追加量の分子状酸素または分子状酸素を含む気体をグリセリンの脱水段階に加えることができる。酸素の量はプラントの全ての場所が引火範囲外となるように選択しなければならない。酸素が存在するのでコーキングに起因する脱水触媒の失活を減らすことができる。さらに、酸素を添加することで多くの触媒系に対して反応収率を改善することができる。

【 0 0 2 2 】

プロピレンのアクリル酸への触媒酸化反応は当業者に公知の条件下で実行される。すなわち、プロピレン、水蒸気、不活性ガス（例えば窒素またはアルゴン）および分子状酸素または分子状酸素を含む気体から成る気体混合物をプロピレンの酸化反応触媒上に送って、アクロレインリッチな混合ガスを得る。次に、アクロレインのアクリル酸への選択酸化反応をアクロレインの酸化反応に適した触媒上で実行する。本発明方法は単一の反応装置または直列につながった 2 つの反応装置で行うことができる。酸化反応装置は一般に固定床の多重管状（multitubular）反応装置である。また、酸化反応装置を下記文献に記載の触媒モジュールを有するプレート式交換体にすることもできる。

【特許文献 7】欧州特許第 EP 995491 号公報

【特許文献 8】欧州特許第 EP 1 147 807 号公報

【特許文献 9】米国特許公開第 US 2005/0020851 号明細書

【 0 0 2 3 】

プロピレンの触媒酸化を例えば下記文献に記載の熱バラスト（ballast thermique）の存在下で実行する場合にはプロピレンをより高い比率で使用でき、反応で生じる気体混合物はより高い比熱  $C_p$  を有する。この場合には反応ガスによって輸送された過剰な熱を放熱するため、本発明プロセスは特に有利になる。

【特許文献 10】欧州特許第 EP 293 224 号公報

【 0 0 2 4 】

本発明の好ましい実施例では空気の窒素の全部または一部を置換して、プロパンを不活性ガスとして使用する。プロパンは比熱が高く、より多くの熱を反応装置へ運び、それによってグリセリンの脱水反応をより簡単に実行することができる。脱水段階で生じる気体は主成分として水蒸気、プロパン、アクロレインおよび残留酸素を含む。この気体をアクロレインのアクリル酸への酸化反応の段階へ直接供給する。この場合、プロパンは強い発熱反応である酸化反応から熱を運び去るのに有用である。アクリル酸を吸収した後、プロパンリッチな気体は脱水段階へ再循環できる。脱水 / 酸化反応に有害な不純物、例えば  $\text{CO}$  および / または  $\text{CO}_2$  を除去するためと、これらの不純物が再循環路中に濃縮するのを制限するために上記気体を精製するのが好ましい。この場合、アルゴンは比熱が極めて小さいので、気体の再循環路中のアルゴン濃度を制御するのが特に有利である。単独または組み合わせで使用可能な分離方法としては、 $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  に選択酸化する方法、アミン洗浄する方法、水酸化カリウムによる洗浄、吸着法、膜分離法または深冷分離法を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

[ 図 1 ] と [ 図 2 ] は単一の反応装置中で 2 段階でプロピレンをアクリル酸へ酸化する

10

20

30

40

50

反応を行う従来法の装置を示し、プロピレンの酸化反应用の触媒 2 を充填した多重管式 (multitubular) 反応装置の底部から上方へ向かって、プロピレン、水蒸気、窒素および分子状酸素を含む気体混合物 1 を供給する。この反応で生じる混合物は生成したアクロレインと、未反応気体と、副生成物とから成る。次に、この混合物をアクロレインのアクリル酸への酸化反応のための触媒 4 上へ送る。その結果得られる混合物 10 は生成したアクリル酸と、残留アクロレインと、未反応気体と、水と、副生成物とから成る。冷却液を 6、7 に循環して反応温度をプロピレンのアクロレインへの酸化反応では 300 ~ 380 の温度、アクロレインのアクリル酸への酸化反応では 260 ~ 320 の温度に維持する。[図 1] に示すように、反応ガスを冷却するための熱交換器 8 を 2 つの酸化段階の顆粒に配置することができる。[図 1] の熱交換器 8 は反応装置中ではなく、反応装置の下流に配置するのが好ましい。そうすることによって反応装置への触媒の充填、取り出しが容易になる。[図 2] に示すように、2 つの触媒ベッドの間に第 2 の熱交換器 8 を配置して中間の気体混合物を冷却することもできる。

10

#### 【0026】

[図 3] は連続した 2 つの反応装置で 2 段階でプロピレンのアクリル酸への酸化反応を行う従来法を示し、プロピレン、水蒸気、窒素および分子状酸素を含む気体混合物 1 を多重管式の第 1 の反応装置中のプロピレン酸化反应用触媒 2 に上部から下方へ向かって供給する。この反応で生じた混合物 3 は未反応の気体、生成したアクロレインおよび副生成物から成る。この混合物 3 をアクロレインのアクリル酸への酸化反应用触媒 4 から成る第 2 の反応装置へ供給する。第 2 の反応装置には必要に応じて酸素または空気 9 から供給する。この反応で得られる混合物 10 は生成したアクリル酸と、残留アクロレインと、未反応気体と、水と、副生成物とから成る。冷却液を 6 と 7 の間に循環させて反応温度を、プロピレンのアクロレインへの酸化反応では 300 ~ 380 の温度に、また、アクロレインのアクリル酸への酸化反応では 260 ~ 320 の温度に維持する。第 1 段階で生じる反応ガスを冷却するための熱交換器 8 は第 1 の反応装置の底に配置する。第 2 の熱交換器 8 は 2 つの酸化段階の下流に配置する。これらの熱交換器 8 を反応装置の外側に配置することもできる。

20

#### 【0027】

[図 4] は本発明方法の第 1 の実施例の概念図である。この [図 4] では、[図 2] の従来配置でプロピレンのアクロレインへの酸化反応で生じた気体混合物を冷却するために 2 つの触媒ベッドの間に配置された熱交換器 8 の代わりに、グリセリンの脱水段階が配置されている。この脱水段階では、蒸発させた水溶液の形のグリセリンと必要に応じて用いる酸素との混合物 11 が、プロピレンのアクロレインへの酸化反応の触媒 2 を有する酸化反応領域から出た気体混合物と一緒に、グリセリンの脱水用触媒 5 へ同時に送られる。触媒 5 を有する領域の出口で得られる生成物は、プロピレンの酸化反応とグリセリンの脱水反応との 2 つの反応で生じたアクロレインとこれら 2 つの反応の副生成物との混合物である。この混合物は次いでアクロレインをアクリル酸に酸化させる触媒 4 上に供給される。その結果得られた生成物 10 は生成したアクリル酸と、残留アクロレインと、未反応気体と、水と、副生成物との混合物である。

30

#### 【0028】

[図 5] は本発明方法の第 2 の実施例の概念図である。この場合には [図 3] に示した連続した 2 つの反応装置で 2 段階でプロピレンをアクリル酸に酸化する従来法の反応方法で第 1 の反応装置の下流に配置されていた熱交換器 8 の代わりにグリセリンの脱水段階が配置されている。この脱水段階では、蒸発させた水溶液の形のグリセリンと必要に応じて用いる酸素とから成る混合物 11 を、プロピレンのアクロレインへの酸化反応のための触媒 2 を含む酸化反応領域から出てくる気体混合物と一緒に、グリセリンの脱水用触媒 5 上へ同時に供給する。触媒 5 から成る領域の出口で得られる生成物は、プロピレンの酸化反応とグリセリンの脱水反応の両方で生じたアクロレインと、これらの 2 つの反応で生じる副生成物との混合物 3 である。この混合物 3 はアクロレインをアクリル酸へ酸化する触媒 4 を有する第 2 の反応装置へ供給される。最後に得られる混合物 10 は生成したアクリル酸と、残留アクロレインと、未反応気体と、水と、副生成物とから成る。

40

50

## 【0029】

本発明方法を用いることでアクリル酸の生産量を従来方法と比較して50～200%に増加させることができる。

## 【0030】

酸化反応の熱を効率的に回収するために、グリセリンの脱水以外の別の吸熱反応を使用することもできる。特に、プロパン - 1、3 - ジオールのオキシデハイドレーション反応、プロパノール - 1またはプロパノール - 2の脱水反応はある種の観点から重要であり、特に、プロピレンのアクロレインへの酸化反応装置の上流域に脱水触媒のベッドを存在させた場合には有利である。すなわち、プロパン - 1、3 - ジオールの脱水で得られるアリルアルコールはプロピレンのアクロレインへの酸化触媒で酸化されることがある。プロパノール - 1またはプロパノール - 2はプロピレンに脱水された後に酸化触媒上でアクロレインへ酸化させることができる。

10

## 【実施例】

## 【0031】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

以下の実施例では生成した生成物、アクロレインおよびアクリル酸はFID検出器を備えたHP6980クロマトグラフでEC 1000キャピラリーカラムのクロマトグラフィで分析した。定量分析は外標準を用いて行った。

## 【0032】

## 実施例 1

20

3つの触媒ベッドを有する反応装置へその上部から下部へ向かってプロピレンを含む気体混合物と一緒にグリセリンを同時に供給した。反応装置は触媒を保持するための焼結ガラスを備えたパイレックス（登録商標）で作られている。

先ず最初に、アクロレインのアクリル酸への酸化触媒5gを入れた。この酸化触媒は100～160ミクロンの粉末に粉碎した日本触媒の品番ACF4で、粒度が0.125mmの炭化珪素5mlを用いて希釈した。次に、0.5mmの粒度を有する炭化珪素の9mlを充填した。その後、プロピレンのアクロレインへの酸化反応のための触媒（日本触媒の品番ACF4）の6.498gを0.125mmの粒度を有する炭化珪素7mlに希釈したものを充填した。その後、プロピレンの酸化反応触媒を脱水触媒から分離するための炭化珪素の各ベッドを充填した。温度は独立して制御した。構成は0.125mmの粒度が2ml、次に0.5mmの粒度が7ml、再度、0.125mmの粒度が2ml、最後に0.062mmの粒度を1ml。その後、脱水触媒を1.537g充填した。この脱水触媒は第1希元素株式会社（Dailchi Kigenso KK）の品番Z1044のタングステン酸ジルコニアを粒度が0.062mmの炭化珪素4mlで希釈したものである。最後に、粒度が0.125mm（2ml）、0.5mm、1.19mmの炭化珪素を反応装置の高さまで充填した。

30

## 【0033】

上記反応装置を試験プラントに接続した。上記3つの触媒層の温度を独立して制御し、グリセリンの脱水用およびプロピレンの酸化反应用の上側の2つの層は305℃に、アクロレインのアクリル酸への酸化反应用の下層層は280℃の温度にした。次に、反応装置にプロピレン/酸素/ヘリウム - クリプトン/水 - グリセリンの気体混合物を供給した。上記混合物の各成分の1時間ごとのモル流量（1時間当たりのマイクロモルで表示）は以下のとおり：30089 / 55584 / 288393 / 水：53489 - グリセリン：4509。ヘリウム - クリプトン気体混合物は4.92%のクリプトンから成る。これを内部標準として使用した。水 - グリセリン混合物中のグリセリンの重量は30重量%である。この条件下でC3化合物（プロピレン + グリセリン）の全モル流量は34598マイクロモル/時である。

40

## 【0034】

反応装置の出口かち出た排出物を氷で冷却したコールドトラップで回収し、生成したアクロレインとアクリル酸をクロマトグラフで定量分析した。排出物はコールドトラップ中に80分間蓄積させた。アセスメント時間全体で非凝縮ガスを分析した。

生成したアクロレインの量は503マイクロモル/時であり、アクリル酸の量は26103マイクロモル/時であった。

50

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例 2 ( 比較例 )

実施例 1 の操作を繰り返したが、グリセリンの水溶液を純粋な水に代えた。反応物のモル流量は以下のとおり：プロピレン / 酸素 / ヘリウム - クリプトン / 水 - グリセリン：30 089 / 55584 / 288393 / 水：76666 - グリセリン：0 ( マイクロモル / 時 )。排出物は78分間、コールドトラップに蓄積した。非凝縮ガスはアセスメント時間全体で分析した。

生成したアクロレインの量は457マイクロモル / 時で、アクリル酸の量は23257マイクロモル / 時であった。

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例 3 ( 比較例 )

実施例 2 を繰り返したが、脱水触媒を炭化珪素に代えた。供給条件は同じにした。排出物は75分間、コールドトラップに蓄積し、非凝縮ガスはアセスメント時間全体にわたって分析した。

生成したアクロレインの量は521マイクロモル / 時で、アクリル酸の量は23363のマイクロモル / 時であった。

## 【 0 0 3 7 】

## 実施例 4

3つの触媒ベッドを有する反応装置を使用して、上部から下方へプロピレンを含む気体混合物を供給し、グリセリン水溶液を中間からフィードした。反応装置は触媒を保持するための焼結ガラスを備えたパイレックス ( 登録商標 ) 製である。まず最初に、アクロレインのアクリル酸への酸化反应用触媒 ( 日本触媒の A C S 4 ) を 5 g 充填した。この酸化反应用触媒は100 ~ 160ミクロンの粒度の粉末にしたものを粒度が0.125 mmの炭化珪素の5mlで希釈したものである。その後、0.5mmの粒度を有する炭化珪素9mlを充填した。次に、グリセリンの脱水触媒 ( 第 1 希元素株式会社 ( Dailchi Kigenso KK ) の品番Z1044のタンゲステン酸ジルコニア ) 1.578gを充填した。この脱水触媒は粒度が0.062mmの炭化珪素の4mlで希釈したものである。

次に、プロピレンの酸化反应用触媒から脱水触媒を分離するために複数の炭化珪素のベッドを充填した。各触媒の温度は独立して制御した。2つの触媒ベッドの間にグリセリンの水溶液または水とグリセリンを噴射した。層構成は以下の通り：粒度0.125mmの層4ml、次に粒度0.5mmの層7ml、そして再度粒度0.125mmの層2ml。その後、プロピレンのアクロレインへの酸化反应用触媒 ( 日本触媒の A C S 4 ) 6.578gを充填した。これは0.125mmの粒度を有する炭化珪素7mlで希釈したものである。最後に、粒度が0.125mm ( 2ml )、0.5mmおよび1.19mmの炭化珪素を反応装置の高さまで充填した。

## 【 0 0 3 8 】

その後、反応装置を試験プラントに接続した。各触媒層の温度を独立して制御し、下側のグリセリンの脱水用層とアクロレインのアクリル酸への酸化反应用層は260、上側のプロピレンのアクロレインへの酸化反応層は305 にした。反応装置には上部からプロピレン / 酸素 / ヘリウム - クリプトン / 水の気体混合物を 1 時間当りのモル流量 ( ミクロモル / 時で表示 ) を 30089 / 55584 / 28893 / 76666 にして供給した。ヘリウム - クリプトン気体混合物中のクリプトン比率は4.92%で、これを内部標準として使用した。2つの触媒ベッドの間に、グリセリン / 水の混合物を4530 / 5794 マイクロモル / 時の流量で供給した。この混合物中のグリセリンの比率は80重量%である。この条件で C 3 化合物 ( プロピレン + グリセリン ) の全モル流量は34619マイクロモル / 時であった。

反応装置の出口から出た排出物を氷で冷却したコールドトラップで回収した。生成したアクロレインとアクリル酸はクロマトグラフで定量分析した。排出物は84分間、コールドトラップ中に蓄積させた。非凝縮ガスはアセスメント時間全体にわたって分析した。生成したアクロレインの量は389マイクロモル / 時であり、アクリル酸の量は26360マイクロモル / 時であった。残留プロピレンは2613マイクロモル / 時であった。

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 5



実施例 4 の操作を繰り返したが、グリセリンの95重量%溶液（水和グリセリン）を使用した。混合物中の各成分の1時間当たりのモル流量（マイクロモル/時で表示）は以下のとおり：最上部からの供給はプロピレン/酸素/ヘリウム-クリプトン/水：30089/55584/288393/76666で、中間からの供給はグリセリン/水：8220/2205（マイクロモル/時）である。この条件でのC3化合物（プロピレン+グリセリン）の全モル流量は38309マイクロモル/時であった。排出物は81分間、コールドトラップに蓄積した。非凝縮ガスはアセスメント時間全体にわたって分析した。生成したアクロレインの量は633マイクロモル/時であり、アクリル酸の量は29898マイクロモル/時であった。残留プロピレンは2803マイクロモル/時であった。

【0040】

10

#### 実施例 6

実施例 4 の操作を繰り返したが、70重量%のグリセリン水溶液を使用した。混合物の各成分の1時間当たりのモル流量（1時間当たりのマイクロモル）は以下の通り：プロピレン/酸素/ヘリウム-クリプトン/水を30089/55584/288393/75666で上部から供給し、グリセリン/水は6350/13923。この条件でのC3化合物（プロピレン+グリセリン）の全モル流量は36439マイクロモル/時であった。排出物は78分間、コールドトラップに蓄積した。非凝縮ガスはアセスメント時間全体にわたって分析した。生成したアクロレインの量は612マイクロモル/時であり、アクリル酸の量は28212マイクロモル/時であった。残留プロピレンは2702マイクロモル/時であった。

【図面の簡単な説明】

20

【0041】

【図1】2段階でプロピレンをアクリル酸に酸化する反応を行う従来法の概念図。

【図2】2段階でプロピレンをアクリル酸に酸化する反応を行う別の従来法の概念図。

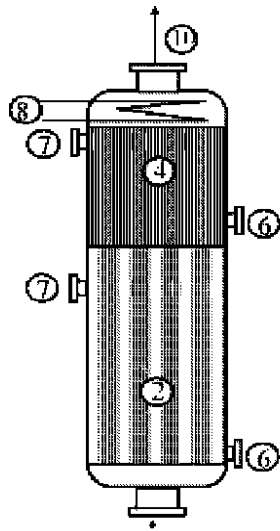
【図3】2段階でプロピレンをアクリル酸に酸化する反応を行うさらに別の従来法の概念図。

【図4】本発明方法の実施例に対応する装置の図。

【図5】本発明方法の実施例に対応する別の装置の図。

【図6】本発明方法の実施例に対応するさらに別の装置の図。

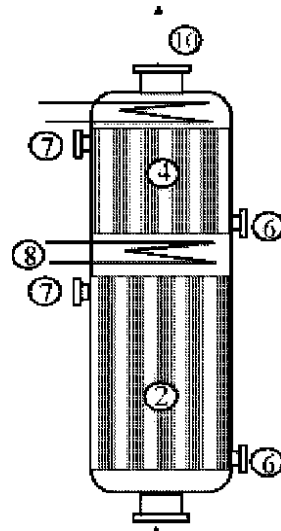
【図 1】



①

Figure 1/5

【図 2】



①

Figure 2/5

【図 3】

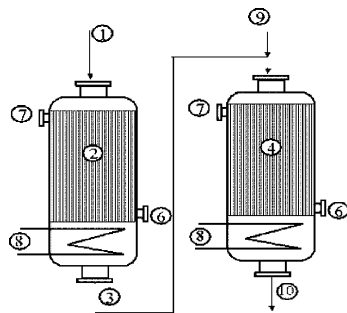
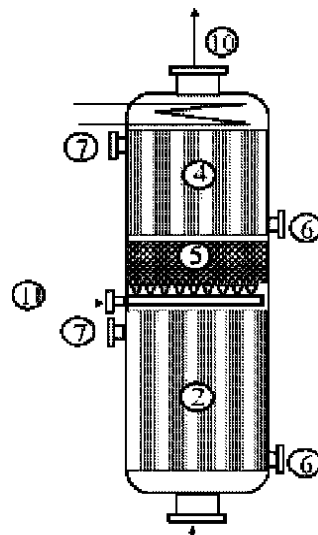


Figure 3/5

【図 4】



①

Figure 4/5

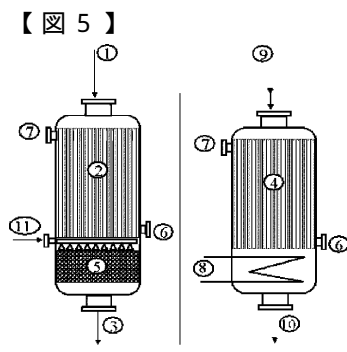


Figure 5/5

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 1 - 0 6 3 5 4 3 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 1 0 2 5 3 6 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 1 4 6 8 4 1 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 0 9 3 7 4 7 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 0 5 1 3 5 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 1 3 2 2 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 3 1 6 0 ( W O , A 1 )  
特開平 0 6 - 2 1 1 7 2 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 51/21  
C07C 57/05  
C07B 61/00