(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
2010 年 4 月 8 日(08.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/038676 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/88 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01) *C07C 57/055* (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066655

(22) 国際出願日: 2009 年 9 月 25 日(25.09.2009)

(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 2008-252081 2008 年 9 月 30 日(30.09.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷本　道雄(TANIMOTO, Michio) [JP/JP]; 〒6711214 兵庫県姫路市勝原区山戸８６－４ Hyogo (JP). 箱崎　伸幸(HAKOZAKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒6711143 兵庫県姫路市大津区天満８０１－２１ Hyogo (JP).

(74) 代理人: 植木　久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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**: CATALYST FOR ACRYLIC ACID PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING ACRYLIC ACID USING THE CATALYST

(54) 発明の名称 : アクリル酸製造用の触媒および該触媒を用いたアクリル酸の製造方法

(57) **Abstract**: A catalyst for producing acrylic acid by catalytically oxidizing propane and/or acrolein in a vapor phase with a gas comprising molecular oxygen. The catalyst is characterized by containing an active catalyst ingredient comprising molybdenum and vanadium as essential components, the active catalyst ingredient, in X-ray diffraction analysis with a Cu-Kα line, having a crystallinity (T) of 5-20% in the 2θ range of 5° to 90°. Also provided is a process for producing acrylic acid which comprises catalytically oxidizing propane and/or acrolein in a vapor phase with a gas comprising molecular oxygen. The process is characterized by including a step in which the vapor-phase catalytic oxidation is conducted in the presence of the catalyst. With the catalyst and the process for acrylic acid production, acrylic acid can be stably produced in a high yield over long.

(57) 要約: 本発明の触媒は、プロパンおよび／またはアクロレインを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ための触媒であって、前記触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒活性成分を含有し、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔが５％以上２０％以下の範囲であるところに特徴を有する。また、本発明のアクリル酸の製造方法は、プロパンおよび／またはアクロレインを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方法であって、前記触媒の存在下に接触気相酸化を行う工程を有するところに特徴を有する。本発明の触媒およびアクリル酸の製造方法によれば、長期間にわたり安定して高収率でアクリル酸を製造できる。

WO 2010/038676 A1

明　細　書

発明の名称 ：

アクリル酸製造用の触媒および該触媒を用いたアクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はプロパンおよび／またはアクロレインを分子状酸素により接触気相酸化してアクリル酸を製造するのに好適な触媒およびその触媒を用いたアクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル酸は、各種合成樹脂、塗料、可塑剤の原料として工業的に重要であり、近年では、吸水性樹脂の原料としてその重要性が高まっている。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アクロレインとし、さらに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とする２段酸化方法が最も一般的である。

[0003] 一方、プロパンとプロピレンの価格差から、プロパンを１段で酸化してアクリル酸とする方法についても、近年、開発が進み、種々の提案がなされている。このような、プロパンおよび／またはアクロレインを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ための触媒としては、モリブデン－バナジウム系を中心に検討され、触媒性能の改善を目的として各社から様々な提案がされている。

[0004] アクロレインの気相酸化によるアクリル酸の製造に関して、高活性でアクリル酸収率が高く、かつ高負荷条件下でも使用できる触媒が種々提案されている。例えば、特許文献１には、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析により測定したVMo_3O_{11}に起因するピークとV_2O_5に起因するピークとのピーク強度比が特定の範囲の触媒が開示されている。特許文献２には、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析において特定のピークが最大となる触媒が開示されている。特許文献３には、Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析において、２θが５°～５０°の範囲に特定のピークを有する触媒が開示されている。また

、プロパンの気相酸化によってアクリル酸を得るための触媒として、特許文献４には、Ｘ線回折分析において特定の反射角に最大強度を示すピークが存在する触媒、あるいは特定の反射角にピークが存在しない触媒が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－２３３７５７号公報

特許文献2：特開平８－２９９７９７号公報

特許文献3：特開平９－１９４２１３号公報

特許文献4：特表２００４－５０４２８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] アクリル酸は全世界で現在数百万トン／年の規模で生産されており、吸水性樹脂の原料としてその需要はさらに伸びている。近年の原料価格の高騰を考慮すれば、工業的規模でアクリル酸収率が０．１％でも向上すれば経済的に非常に大きな意味を持つことになる。特許文献１～４に開示された触媒は、いずれも目的とするアクリル酸収率や寿命等の触媒性能において幾分改善は見られているものの、工業的な規模から見てなお改善の余地を残すものである。

[0007] 特許文献１に記載の触媒では、反応初期のアクリル酸収率は比較的高いものの、原料アクロレイン濃度が４．５％と低い条件下でも、反応当初９４．４モル％であったアクリル酸収率が８０００時間反応後継続すると９２．９モル％と低下しており、触媒の寿命の点でまだ十分とはいえない。特許文献２には、確かに高いアクリル酸収率が開示されているが、高々触媒量３０ｍＬでの実験室レベルの評価である。また、その触媒の寿命に関する評価はされていない。特許文献３では、反応初期のアクリル酸選択率としては比較的高いものの、前記特許文献１と同様に、原料アクロレイン濃度が５．０％と

低い条件下での評価であるとともに、あくまで反応初期の性能であり、触媒寿命に関する評価はされていない。長期間反応を継続してアクリル酸を製造した場合の触媒性能には疑問が残る。特許文献４では、プロパンの気相酸化による方法としては比較的高いアクリル酸収率が示されているものの、あくまで反応初期の性能であり、触媒寿命に関する評価はされていない。長期間反応を継続した場合の触媒性能には疑問が残る。さらに、特許文献１～４には、触媒活性成分の結晶化度を適切な範囲内に制御して、アクリル酸収率を長期にわたり高めることの技術的思想は、何ら開示されていない。

[0008] 本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、プロパンおよび／またはアクロレインからアクリル酸を製造するに際し、触媒活性、選択性等の触媒性能および触媒寿命に優れ、長期にわたって安定した性能を示す触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決することができた本発明の触媒とは、プロパンおよび／またはアクロレインを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ための触媒であって、モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒活性成分を含有し、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔが５％以上２０％以下の範囲であるところに特徴を有する。本発明の触媒は、前記範囲の結晶化度Ｔを有することにより、触媒活性、選択性等の触媒性能および触媒寿命に優れ、長期にわたって安定した性能を有するものとなる。

[0010] 本発明の触媒は、さらに、下記式（１）に示されるように、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝２２．２±０．５°におけるピークの結晶化度Ｍの前記結晶化度Ｔに対する比として算出される結晶化度割合Ｒが、０．０６以上０．３０以下の範囲であることが好ましい。結晶化度Ｔに加え、結晶化度割合Ｒを前記範囲に調整することで、より触媒性能と触媒寿命に優れ、長期にわたり安定した性能を発揮するア

クリル酸製造用触媒が得やすくなる。

Ｒ＝Ｍ／Ｔ　　（１）

[0011] また、本発明のアクリル酸の製造方法は、プロパンおよび／またはアクロレインを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方法であって、本発明の触媒の存在下に接触気相酸化を行う工程を有するところに特徴を有する。本発明のアクリル酸の製造方法によれば、長期間にわたり安定して高収率でアクリル酸を製造できる。

発明の効果

[0012] 本発明のアクリル酸製造用触媒およびアクリル酸の製造方法によれば、プロパンおよび／またはアクロレインを分子状酸素により接触気相酸化してアクリル酸を製造する際に、長期間にわたり安定して高収率でアクリル酸を製造できる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明にかかるアクリル酸製造用触媒および該触媒を用いたアクリル酸の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても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。

[0014] 本発明のアクリル酸製造用触媒は、プロパンおよび／またはアクロレインを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ための触媒である。アクリル酸を製造するための原料ガスとしては、分子状酸素含有ガスとともに、プロパンおよび／またはプロピレンを少なくとも含有していればよい。分子状酸素含有ガスとしては、分子状酸素を含む限り特に限定されず、例えば、分子状酸素のみからなるガスを用いてもよく、空気を用いてもよい。

[0015] 本発明の触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒活性成分を含有し、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔが５％以上２０％以下の範囲にある。前記結晶化度Ｔは、好ましくは、７％以上であり、

１５％以下である。本発明の触媒は、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔを５％以上２０％以下の範囲とすることで、触媒活性、選択性等の触媒性能および触媒寿命に優れ、長期にわたって安定した性能を有するようになる。その理由は明らかではないが、結晶化度Ｔが５％未満であれば、触媒は反応当初からアクリル酸の選択率が低く、結晶化度Ｔが２０％超であれば、触媒は反応当初からアクリル酸の選択率が低い上に、触媒の寿命が短く、経時的な性能低下を早期に引き起こすようになる。

[0016] 本発明における結晶化度とは、Ｘ線回折装置を用い、ＪＩＳ・Ｋ－０１３１に記載の方法（絶対法）に準じて求めることができる。すなわち、結晶化度Ｔとは、下記式（２）に示されるように、２θ＝５°以上９０°以下の範囲の全結晶性部分からの回折Ｘ線強度と、２θ＝５°以上９０°以下の範囲の全体の回折Ｘ線強度とを求め、全体の回折Ｘ線強度に対する全結晶性部分のＸ線回折強度の比から算出される。なお、全体の回折Ｘ線強度とは、２θ＝５°以上９０°以下の範囲における回折Ｘ線の積分強度を意味し、全結晶性部分からの回折Ｘ線強度とは、２θ＝５°以上９０°以下の範囲における結晶性部分の回折Ｘ線の積分強度を意味する。

Ｔ＝（全結晶性部分からの回折Ｘ線強度）／（全体の回折Ｘ線強度）×１００　（２）

[0017] 結晶化度Ｔの具体的な求め方は次の通りである。Ｘ線回折分析により得られる回折プロファイルから、バックグラウンドを除いた後、非晶質部分によるハローパターンを分離し、その結果得られる結晶性部分の回折線をピーク毎に分離する。非晶質部分によるハローパターンの積分強度（S_n）と、結晶性部分の各ピークの積分強度（S_{c1}，S_{c2}，S_{c3}・・・）とを算出し、結晶性部分の各ピークの積分強度の総和（$S_{c1}+S_{c2}+S_{c3}+\cdots$）から全結晶性部分の回折Ｘ線強度$S_c$を算出する。結晶化度Ｔは、$T=S_c/(S_n+S_c)\times 100$から求める。

[0018] 本発明の触媒は、また、下記式（１）で表されるように、触媒活性成分の

Ｃｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝２２．２±０．５°におけるピークの結晶化度Ｍの前記結晶化度Ｔに対する比として算出される結晶化度割合Ｒが、０．０６以上０．３０以下の範囲であることが好ましい。結晶化度割合Ｒは、より好適には、０．０７以上０．２５以下の範囲である。

Ｒ＝Ｍ／Ｔ　　（１）

[0019] 上記式（１）において、Ｍは、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝２２．２±０．５°におけるピークの結晶化度を表す。Ｍは、Ｘ線回折装置を用い、ＪＩＳ・Ｋ－０１３１に記載の方法（絶対法）に準じて求めることができる。すなわち、Ｍは、下記式（３）に示されるように、２θ＝２２．２±０．５°にピークを有する結晶性部分の回折Ｘ線強度と、２θ＝５°以上９０°以下の範囲の全体の回折Ｘ線強度とを求め、全体の回折Ｘ線強度に対する２θ＝２２．２±０．５°の回折Ｘ線強度の比から算出される。なお、２θ＝２２．２±０．５°にピークを有する結晶性部分の回折Ｘ線強度とは、２θ＝２２．２±０．５°にピークを有する回折Ｘ線の積分強度を意味する。

Ｍ＝（ピークの結晶性部分からの回折Ｘ線強度）／（全体の回折Ｘ線強度）×１００　　（３）

[0020] ２θ＝２２．２±０．５°にピークを有する結晶性部分は、プロパンおよび／またはアクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する反応に有効なモリブデンとバナジウムの活性化合物に起因すると考えられる。結晶化度割合Ｒは、２θ＝５°以上９０°以下の範囲の全結晶性部分の回折Ｘ線強度に対する、２θ＝２２．２±０．５°にピークを有する結晶性部分の回折Ｘ線強度の比に相当する。すなわち、結晶化度割合Ｒを規定することにより、全結晶性部分に占める特定の結晶性部分の割合が規定され、触媒性能と触媒寿命により優れ、長期にわたり安定した性能を発揮するアクリル酸製造用触媒が得やすくなる。

[0021] 本発明のアクリル酸製造用触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成

分として含む触媒活性成分を含有する。本発明のアクリル酸製造用触媒は、その結晶化度Ｔが前記範囲を満たすことが重要であり、本発明は、触媒活性成分としてモリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒に適用される。モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒については、触媒活性成分の組成や調製法について各社から種々提案されているが、本発明においては、触媒活性成分の組成として下記一般式（４）で表される触媒が好ましい。下記式（４）で表される組成を有する触媒活性成分を含有する触媒であれば、結晶化度Ｔを適正範囲に調整することで、活性、アクリル酸収率および触媒寿命等の触媒性能に優れた触媒が得やすくなる。

$Mo_aV_bA_cB_dC_eD_fO_z$　　（４）

（ここで、Ｍｏはモリブデン、Ｖはバナジウム、Ａはニオブおよび／またはタングステン、Ｂ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なる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Ｃはスズ、アンチモン、テルルからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素、Ｄはチタン、アルミニウム、ケイ素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、Ｏは酸素を表し、またａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆおよびｚはそれぞれＭｏ、Ｖ、Ａ、Ｂ、Ｃ、ＤおよびＯの原子比を表し、ａ＝１２のとき、１≦ｂ≦１４、０≦ｃ≦１２、０≦ｄ≦１０、０≦ｅ≦６、０≦ｆ≦４０であり、ｚは各元素の酸化状態によって定まる数値である。）

[0022] 本発明の触媒は、モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒活性成分に加え、触媒活性成分を担持するための不活性担体を有していてもよい。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、コージェライト、シリカーマグネシア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ゼオライト等を用いることができる。担体の形状は特に制限はなく、球状、円柱状、リング状等の形状のものが使用できる。

[0023] 次に、本発明の触媒の調製方法について説明する。触媒調製方法については種々提案されているが、例えば、以下の方法を採用すればよい。

[0024] 触媒活性成分の原料として、触媒活性成分を構成する各元素の酸化物、水

酸化物、アンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、または有機酸塩等の塩類や、それらの水溶液、それらのゾル、あるいは、複数の元素を含む化合物等を、例えば、水に混合して水溶液あるいは水性スラリー（以下、「出発原料混合液」と称する）を得る。

[0025] 得られた出発原料混合液を、必要に応じて、加熱や減圧等の方法により乾燥させて触媒前駆体を得る。加熱による乾燥方法としては、例えば、スプレードライヤー、ドラムドライヤー等を用いればよく、その結果、粉末状の触媒前駆体が得られる。また、箱型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて、出発原料混合液を気流中で加熱して、ブロック状またはフレーク状の触媒前駆体を得ることもできる。さらに、一旦、出発原料混合液を濃縮および蒸発乾固してケーキ状の固形物を得て、この固形物をさらに上記加熱処理する方法も採用できる。減圧による乾燥方法としては、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てもよい。

[0026] 得られた触媒前駆体は、必要に応じて、適当な粒度の粉体を得るための粉砕工程や分級工程を経て、続く成形工程に送られる。場合によっては、触媒前駆体を一旦焼成した後に、成形工程に送ってもよい。成形工程に送られる前の触媒前駆体の粒度は、特に限定されないが、成型性に優れる点で、目開き５００μｍの篩の通過粒分が９０質量%以上となる粒度が好ましい。

[0027] 成形工程では、触媒前駆体を押し出し成形法や打錠成形法等により一定の形状に成形して成形体を得てもよい。あるいは、触媒活性成分である出発原料混合液または触媒前駆体を、一定の形状を有する任意の不活性担体上に担持して、担持体を得てもよい（担持法）。

[0028] 押し出し成形法や打錠成形法等により得られる成形体の形状に特に制限はなく、球状、円柱状、リング状、不定形等のいずれの形状でもよい。もちろん球状の場合、真球である必要はなく実質的に球状であればよく、円柱状およびリング状についても同様である。

[0029] 担持法としては、例えば、一定の形状を有する不活性担体に、出発原料混合液を乾燥させずに水溶液あるいは水性スラリーのまま、加熱しながら塗布

あるいは付着させて、乾燥して、担持させる蒸発乾固法や、不活性担体に触媒前駆体を粉体状で担持させる造粒法等を採用できる。中でも、特に特開昭６３－２００８３９号公報に記載の遠心流動コーティング法や特開２００４－１３６２６７号公報に記載のロッキングミキサー法を用いた造粒法が好ましい。担持法で使用できる不活性担体の材料や形状は、前記説明したとおりである。

[0030] 成形工程においては、成形性を向上させるための成形補助剤やバインダー、触媒に適度な細孔を形成させるための気孔形成剤等を用いてもよい。これらの具体例としては、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、およびフェノール類等の有機化合物；水；硝酸、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の無機塩類等が挙げられる。

[0031] また、触媒の機械強度を向上させる目的で、シリカ、アルミナ、ガラス繊維、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の補強剤を用いることもできる。補強剤は、出発原料混合液に添加してもよいし、触媒前駆体に配合してもよい。

[0032] 成形工程で得られた成形体あるいは担持体は、続く焼成工程に送られ、焼成される。焼成温度としては、３５０℃～４５０℃の範囲が好ましく、より好ましくは３８０℃～４２０℃の範囲である。焼成時間としては好ましくは１時間～１０時間である。焼成工程で使用される焼成炉としては特に制限はなく、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。

[0033] 本発明の触媒は特定の結晶化度Ｔを有し、さらに好ましくは特定の結晶化度割合Ｒを有するが、そのような触媒を得るためには、次の方法を採用することが好ましい。すなわち、上記の触媒調製方法において、出発原料混合液を調製する際に、原料を分割投入したり、原料の投入時間および原料を混合する際の混合液の温度を調節する；あるいは、焼成後の触媒を特定条件下で水熱処理すればよい。具体的には、出発原料混合液を調製する際に、モリブデン等の原料を２回以上に分割して投入する、あるいはモリブデンおよびバ

ナジウムを含む水溶液（Ａ液）に上記式（４）中のＢ成分を含む水溶液（Ｂ液）を加える際、Ｂ液を３０秒～１０分、好ましくは１分～５分の時間をかけて加えればよい。原料を混合する際の混合液の温度は、その投入する原料によって適宜設定すればよい。特定条件下で水熱処理する場合は、オートクレーブ内に飽和水蒸気となる水分とともに焼成後の触媒を仕込み、加圧下、温度１５０℃～２５０℃、より好ましくは１９０℃～２４０℃の範囲で２時間～４８時間処理すればよい。また、前記方法において、触媒活性成分におけるモリブデンとバナジウムの組成比率を適宜調整することにより、結晶化度割合Ｒを変えることもできる。

[0034] 次に、本発明のアクリル酸の製造方法について説明する。本発明のアクリル酸の製造方法は、プロパンおよび／またはアクロレインを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方法であって、本発明の触媒の存在下に接触気相酸化を行う工程を有することを特徴とする。本発明のアクリル酸の製造方法によれば、長期間にわたり安定して高収率でアクリル酸を製造できる。

[0035] 本発明のアクリル酸の製造方法は、本発明の触媒を用いて接触気相酸化反応を行う限り、使用される反応器は特に限定されない。反応器としては、固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器のいずれも用いることができる。好ましくは、反応器としては、固定床反応器が用いられる。

[0036] 固定床反応器としては、管式のものが好ましく、多管式のものがより好ましい。この場合、固定床反応器は、１本または２本以上の反応管を有し、触媒が反応管内に充填される。反応管は、一般に、固定床反応器内で、鉛直方向に配置される。反応管の内径は触媒を充填できる限り特に限定されないが、通常１５～５０ｍｍであり、より好ましくは２０～４０ｍｍ、さらに好ましくは２２～３８ｍｍである。

[0037] 反応管内に充填される触媒は、単一な触媒であってもよく、２種類以上であってもよいが、反応管内に充填される触媒は、反応管内の触媒層を管軸方向に２層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、各反応帯に充填される触

媒の結晶化度割合Ｒがそれぞれ異なるように充填する方が好ましい。つまり、反応管は、管軸方向に分割された複数個の反応帯を有し、各反応帯は、結晶化度割合Ｒが互いに異なる触媒が充填されていることが好ましい。より好ましくは、プロパンおよび／またはアクロレインと分子状酸素含有ガスとを含む原料ガスの入口側から出口側に向かって、複数個の反応帯の結晶化度割合Ｒが順次小さくなるように、反応管に触媒を充填する。この場合、いずれの反応帯に充填される触媒も、結晶化度割合Ｒが０．０６～０．３０の範囲であることが好ましい。さらに、前記触媒の充填方法に、触媒の占有容積が原料ガスの入口側から出口側に向かって小さくなるように充填する方法や、触媒の一部を不活性担体などで希釈する方法等を組み合わせてもよい。

[0038] 反応帯の数は、反応条件や反応器の規模により適宜決定される。しかし、反応帯の数が多すぎると触媒の充填作業が煩雑になる等の問題が発生するため、反応帯の数は工業的には２～６程度が好ましい。

[0039] 本発明のアクリル酸の製造方法の反応条件には特に制限はなく、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、原料ガスとしては、１～１５容量％（好ましくは４～１２容量％）のプロパンおよび／またはアクロレイン、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、残部が窒素等の不活性ガスからなる混合ガスを用いればよい。そして、前記原料ガスを、２００～４００℃の温度範囲で、０．１～１．０ＭＰａの圧力下、３００～５，０００h^{-1}（ＳＴＰ）の空間速度で、触媒に接触させればよい。反応ガスとしては、プロパンおよび／またはアクロレイン、分子状酸素および不活性ガスからなる混合ガスはもちろんのこと、グリセリンの脱水反応や、プロピレンの酸化反応によって得られるアクロレインを含有する混合ガスも使用可能である。また、この混合ガスに、必要に応じ、空気または酸素等を添加してもよい。

実施例

[0040] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施

例により何ら制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。なお、以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と記すことがある。

[0041] アクロレイン転化率、およびアクリル酸収率は次式によって求めた。

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

[0042] Ｘ線回折測定は、スペクトリス株式会社製Ｘ’ＰｅｒｔＰｒｏを用いて行った。Ｘ線回折測定用試料は、触媒活性成分を篩い分け、目開き１５０μｍの通過分の粉体約０．５ｇを、直径１６ｍｍ、厚み２ｍｍのタブレット状に圧縮成型して作製した。Ｘ線回折測定用試料を、Ｃｕ－Ｋα線を用いて、Ｘ線出力４０ｍＡ，４５ｋＶ、Ｘ線照射幅１５ｍｍ、測定温度２５℃の条件下、２θ＝５°以上９０°以下の範囲でＸ線回折強度を測定した。得られたＸ線回折プロファイルから、ＪＩＳ・Ｋ０１３１に記載の方法（絶対法）に準じて、結晶化度Ｔおよび結晶化度割合Ｒを算出した。

[0043] （１）実験例１

（１－１）触媒の調製

蒸留水３５００部を８０℃に維持しながら攪拌し、そこにパラモリブデン酸アンモニウム４００部、メタバナジン酸アンモニウム１１６部、およびパラタングステン酸アンモニウム７６．５部を添加した（Ａ液）。別に蒸留水４００部を８０℃に維持しながら攪拌し、そこに硝酸銅１４３部を溶解した（Ｂ液）。Ａ液を撹拌しながら、Ａ液にＢ液を２分間かけて添加して、混合液を得た。得られた混合液に、さらに三酸化アンチモン２４．１部を添加し、１時間攪拌し懸濁液を得た。得られた懸濁液に再度パラモリブデン酸アンモニウム１００部を添加し、さらに１時間攪拌し出発原料混合液を得た。この出発原料混合液をドラムドライヤーにて乾燥を行い、顆粒状粉体を得た。

得られた顆粒状粉体を、空気雰囲気下２１０℃で約２時間乾燥を行った。乾燥後の顆粒状粉体を２５０μｍ以下に粉砕し、粉体の触媒前駆体を得た。遠心流動コーティング装置に平均粒径４．５ｍｍのシリカ－アルミナ球形担体１５００部を投入し、次いで、結合剤として１５質量%の硝酸アンモニウム水溶液と共に触媒前駆体を、９０℃の熱風を通しながら投入して、担体に担持させた。それを引き続き、空気雰囲気下３９０℃で６時間焼成して、触媒１を得た。触媒１の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

触媒１：$Mo_{12}V_{4.2}Cu_{2.5}W_{1.2}Sb_{0.7}$

[0044] 担持率は、下記式により求めた。

担持率（質量%）＝（触媒の質量（ｇ）－用いた担体の質量（ｇ））／用いた担体の質量（ｇ）×１００

触媒１の触媒活性成分のＸ線回折測定による2θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔは７．７%であり、触媒１の結晶化度割合Ｒは０．１４であった。

[0045] （１－２）反応

全長３０００ｍｍ、内径２５ｍｍのＳＵＳ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を鉛直方向に用意した。反応管上部より触媒１を落下させて、層長が２９００ｍｍとなるように充填した。熱媒体温度（反応温度）を２６３℃に保ち、触媒を充填した反応管下部より、アクロレイン７容量%、酸素８．５容量%、水蒸気１０容量%、残部が窒素等の不活性ガスからなる混合ガスを、空間速度１６５０hr^{-1}（ＳＴＰ）で導入し、アクロレイン酸化反応を行った。アクロレイン転化率およびアクリル酸収率の結果を表１に示す。また、反応温度を適宜変更しながら８０００時間反応を継続した結果も表１に示す。実験例１では、初期のアクリル酸収率が９５．０ｍｏｌ%以上と高い値を示し、８０００時間経過後もアクリル酸収率はわずか０．３ｍｏｌ%の低下に抑えられた。実験例１では、長期間にわたり安定して高収率でアクリル酸を製造できた。

[0046] （２）実験例２

実験例１において、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ５００部、０部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を１分に変更したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒２を得た。この触媒２の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒１と同様であった。触媒２の結晶化度Ｔは１０．５%であり、結晶化度割合Ｒは０．１０であった。

[0047] 得られた触媒２を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例２においても、初期のアクリル酸収率が９５．０ｍｏｌ%以上と高い値を示した。

[0048] （３）実験例３

実験例２において、Ａ液およびＢ液の保持温度を９０℃に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を１０秒以内に添加したこと以外は、実験例２と同様に触媒を調製し、触媒３を得た。この触媒３の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒２と同様であった。触媒３の結晶化度Ｔは２０．８%であり、結晶化度割合Ｒは０．０４であった。

[0049] 得られた触媒３を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。また、反応温度を適宜変更しながら８０００時間反応を継続した結果も表１に示す。実験例３では、触媒３の結晶化度Ｔが２０%を超えており、初期のアクリル酸収率は９２．８ｍｏｌ%と低い結果となった。８０００時間経過後はさらにアクリル酸収率は低下し、初期に比べ２．４ｍｏｌ%もアクリル酸収率が低下した。

[0050] （４）実験例４

実験例１において、Ａ液およびＢ液の保持温度を７０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ１００部、４００部に、メタバナジン酸アンモニウムの量を１３８部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を１２分に変更したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒４を得た。この触媒４の担持率は、約

３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

触媒４：$Mo_{12}V_5Cu_{2.5}W_{1.2}Sb_{0.7}$

触媒４の結晶化度Ｔは５．５%であり、結晶化度割合Ｒは０．３１であった。

[0051] 得られた触媒４を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。また、反応温度を適宜変更しながら８０００時間反応を継続した結果も表１に示す。実験例４では、触媒４の結晶化度Ｔが５．５%とやや低く、結晶化度割合Ｒも０．３１と高い値であったため、アクリル酸収率は実験例１，２よりも低下し、初期で９４．２ｍｏｌ%、８０００時間後で９３．７ｍｏｌ%であった。

[0052] （５）実験例５

実験例４において、Ａ液およびＢ液の保持温度を８０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ０部、５００部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を２０分に変更したこと以外は、実験例４と同様に触媒を調製し、触媒５を得た。この触媒５の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒４と同様であった。触媒５の結晶化度Ｔは４．７%であり、結晶化度割合Ｒは０．３５であった。

[0053] 得られた触媒５を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。また、反応温度を適宜変更しながら８０００時間反応を継続した結果も表１に示す。実験例５では、触媒５の結晶化度Ｔが５．０%未満であり、初期のアクリル酸収率は９２．５ｍｏｌ%と低い結果となった。８０００時間経過後はさらにアクリル酸収率は低下し、初期に比べ１．６ｍｏｌ%もアクリル酸収率が低下した。

[0054] （６）実験例６

実験例１において、Ａ液およびＢ液の保持温度を９０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ４５０部、５０部に、メタバナジン酸アンモニウムの量を８２．８部に、硝

酸銅の量を２２８部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際一気に添加したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒６を得た。この触媒６の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

触媒６：$Mo_{12}V_3Cu_4W_{1.2}Sb_{0.7}$

触媒６の結晶化度Ｔは１９．１%であり、結晶化度割合Ｒは０．０５であった。

[0055] 得られた触媒６を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例６では、触媒６の結晶化度Ｔが１９．１%とやや高く、結晶化度割合Ｒも０．０５と低い値であったため、初期のアクリル酸収率は実験例１，２よりも低下して９４．２ｍｏｌ%であった。

[0056] （７）実験例７

実験例６において、Ａ液およびＢ液の保持温度を８０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ０部、５００部に変更したこと以外は、実験例６と同様に触媒を調製し、触媒７を得た。この触媒７の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒６と同様であった。触媒７の結晶化度Ｔは４．６%であり、結晶化度割合Ｒは０．０５であった。

[0057] 得られた触媒７を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例７では、触媒７の結晶化度Ｔが５．０%未満であり、初期のアクリル酸収率は９２．６ｍｏｌ%と低い結果となった。

[0058] （８）実験例８

実験例１において、メタバナジン酸アンモニウムの量を１１０部に、硝酸銅の量を２００部に、三酸化アンチモンの量を３４．４部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を３０秒に変更したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒８を得た。この触媒８の担持率は、約３２質量%

であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

触媒８：$Mo_{12}V_4Cu_{3.5}W_{1.2}Sb_1$

触媒８の結晶化度Ｔは１３．２％であり、結晶化度割合Ｒは０．０８であった。

[0059] 得られた触媒８を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例８では、初期のアクリル酸収率が９５．０ｍｏｌ％以上と高い値を示した。

[0060] （９）実験例９

実験例１において、Ａ液およびＢ液の保持温度を７０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ３００部、２００部に変更したこと、メタバナジン酸アンモニウムの量を１３８部に、硝酸銅の量を１７１部に、三酸化アンチモンの量を３４．４部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を５分に変更したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒９を得た。この触媒９の担持率は、約３２質量％であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

触媒９：$Mo_{12}V_5Cu_3W_{1.2}Sb_1$

触媒９の結晶化度Ｔは７．２％であり、結晶化度割合Ｒは０．２４であった。

[0061] 得られた触媒９を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例９では、初期のアクリル酸収率が９５．０ｍｏｌ％以上と高い値を示した。

[0062] （１０）実験例１０

実験例９において、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ１５０部、３５０部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を８分に変更したこと以外は、実験例９と同様に触媒を調製し、触媒１０を得た。この触媒１０の担持率は、約３２質量％であり、酸素を除く金属元素組成は触媒９と同様であった。触媒１０の結晶化度Ｔは６．４％であり、結晶化度割合Ｒは０．２９であった。

[0063] 得られた触媒１０を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例１０では、初期のアクリル酸収率が９４．４ｍｏｌ％と比較的高い値を示した。

[0064] （１１）実験例１１

実験例１において、Ａ液およびＢ液の保持温度を９０℃に変更したこと、Ａ液および懸濁液に添加するパラモリブデン酸アンモニウムの量をそれぞれ３５０部、１５０部に変更したこと、メタバナジン酸アンモニウムの量を８２．８部に、硝酸銅の量を２２８部に、三酸化アンチモンの量を３４．４部に変更したこと、Ａ液にＢ液を添加する際の時間を３０秒に変更したこと以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒１１を得た。この触媒１１の担持率は、約３１質量%であり、酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。触媒１１：$Mo_{12}V_3Cu_4W_{1.2}Sb_1$

触媒１１の結晶化度Ｔは１５．９%であり、結晶化度割合Ｒは０．０７であった。

[0065] 得られた触媒１１を実験例１と同様に充填し、同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。その結果を表１に示す。実験例１１では、初期のアクリル酸収率が９４．８ｍｏｌ％と比較的高い値を示した。

[0066]

[表1]

	触媒番号	結晶化度T(%)	結晶化度割合R	経過時間(時間)	反応温度(℃)	アクロレイン転化率(mol%)	アクリル酸収率(mol%)
実験例1	1	7.7	0.14	初期	263	99.6	95.8
				8000	268	99.5	95.5
実験例2	2	10.5	0.10	初期	263	99.5	95.6
実験例3	3	20.8	0.04	初期	263	98.8	92.8
				8000	279	97.3	90.4
実験例4	4	5.5	0.31	初期	263	98.9	94.2
				8000	271	98.6	93.7
実験例5	5	4.7	0.35	初期	263	98.7	92.5
				8000	276	97.6	90.9
実験例6	6	19.1	0.05	初期	263	99.1	94.2
実験例7	7	4.6	0.05	初期	263	98.7	92.6
実験例8	8	13.2	0.08	初期	263	99.4	95.2
実験例9	9	7.2	0.24	初期	263	99.5	95.6
実験例10	10	6.4	0.29	初期	263	99.0	94.4
実験例11	11	15.9	0.07	初期	263	99.3	94.8

[0067] （１２）実験例１２

（１２－１）触媒の調製

実験例１において用いたシリカ－アルミナ球状担体の平均粒径を７．５ｍｍのものに変更した以外は、実験例１と同様に触媒を調製し、触媒１２を得た。この触媒１２の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒１と同様であった。結晶化度Ｔおよび結晶化度割合Ｒは触媒１と同様であった。

[0068] （１２－２）反応

全長３０００ｍｍ、内径２５ｍｍのＳＵＳ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を鉛直方向に用意した。反応管上部より触媒１２、触媒２を順次落下させて、それぞれ触媒１２の層長が９００

ｍｍ、触媒２の層長が２０００ｍｍとなるように充填した。

[0069] 熱媒体温度（反応温度）を２６３℃に保ち、触媒を充填した反応管下部より、アクロレイン８．５容量%、酸素１０．２容量%、水蒸気８容量%、残部が窒素等の不活性ガスからなる混合ガスを、空間速度１７００ｈｒ$^{-1}$（ＳＴＰ）で導入し、アクロレイン酸化反応を行った。実験例１２では、混合ガスの流れに対し、触媒１２が反応管の入口側に配置され、触媒２が反応管の出口側に配置されていた。反応温度を適宜変更しながら８０００時間反応を継続した。その結果を表２に示す。実験例１２では、結晶化度割合Ｒが０．０６～０．３０の範囲の２種類の触媒２と触媒１２とを反応管に充填し、入口側に結晶化度割合Ｒが高い触媒１２を配し、出口側に結晶化度割合Ｒが低い触媒２を配した。その結果、初期および８０００時間経過後のいずれにおいても、９５．０ｍｏｌ%以上の高いアクリル酸収率となった。

[0070] （１３）実験例１３

実験例２において用いたシリカ－アルミナ球状担体の平均粒径を７．５ｍｍのものに変更した以外は、実験例２と同様に触媒を調製し、触媒１３を得た。この触媒１３の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒２と同様であった。結晶化度Ｔおよび結晶化度割合Ｒは触媒２と同様であった。

[0071] 実験例１２と同様の反応管に、反応管上部より触媒１３、触媒１を順次落下させて、それぞれ触媒１３の層長が９００ｍｍ、触媒１の層長が２０００ｍｍとなるように充填し、実験例１２と同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。実験例１３では、混合ガスの流れに対し、触媒１３が反応管の入口側に配置され、触媒１が反応管の出口側に配置されていた。結果を表２に示す。実験例１３では、結晶化度割合Ｒが０．０６～０．３０の範囲の２種類の触媒１と触媒１３とを反応管に充填し、入口側に結晶化度割合Ｒが低い触媒１３を配し、出口側に結晶化度割合Ｒが高い触媒１を配した。実験例１３でも、初期および８０００時間経過後のいずれにおいても高いアクリル酸収率を維持したが、実験例１２よりは性能が落ちた。

[0072] （１４）実験例１４

実験例３において用いたシリカーアルミナ球状担体の平均粒径を７．５ｍｍのものに変更した以外は、実験例３と同様に触媒を調製し、触媒１４を得た。この触媒１４の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒３と同様であった。結晶化度Ｔおよび結晶化度割合Ｒも触媒３と同様であった。

[0073] 実験例１２と同様の反応管に、反応管上部より触媒１４、触媒３を順次落下させて、それぞれ触媒１４の層長が９００ｍｍ、触媒３の層長が２０００ｍｍとなるように充填し、実験例１２と同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。実験例１４では、混合ガスの流れに対し、触媒１４が反応管の入口側に配置され、触媒３が反応管の出口側に配置されていた。結果を表２に示す。実験例１４では、結晶化度割合Ｒが０．０６～０．３０の範囲外で同じ結晶化度割合Ｒを有する触媒３と触媒１４とを、反応管に充填した。実験例１４では、実験例１２，１３よりも、アクリル酸収率が落ちた。

[0074] （１５）実験例１５

実験例５において用いたシリカーアルミナ球状担体の平均粒径を７．５ｍｍのものに変更した以外は、実験例５と同様に触媒を調製し、触媒１５を得た。この触媒１５の担持率は、約３０質量%であり、酸素を除く金属元素組成は触媒５と同様であった。結晶化度Ｔおよび結晶化度割合Ｒも触媒５と同様であった。

[0075] 実験例１２と同様の反応管に、反応管上部より触媒１５、触媒３を順次落下させて、それぞれ触媒１５の層長が９００ｍｍ、触媒３の層長が２０００ｍｍとなるように充填し、実験例１２と同様の条件でアクロレイン酸化反応を行った。実験例１５では、混合ガスの流れに対し、触媒１５が反応管の入口側に配置され、触媒３が反応管の出口側に配置されていた。結果を表２に示す。実験例１５では、結晶化度割合Ｒが０．０６～０．３０の範囲外の２種類の触媒３と触媒１５とを反応管に充填し、入口側に結晶化度割合Ｒが高い触媒１５を配し、出口側に結晶化度割合Ｒが低い触媒３を配した。実験例

１５では、実験例１２，１３よりも、アクリル酸収率が落ちた。

[0076] [表2]

		経過時間（時間）	反応温度（℃）	アクロレイン転化率（mol%）	アクリル酸収率（mol%）
実験例 12	入口側：触媒 12（R＝0.14）	初期	263	99.2	95.3
	出口側：触媒 2（R＝0.10）	8000	268	99.2	95.1
実験例 13	入口側：触媒 13（R＝0.10）	初期	263	99.1	95.0
	出口側：触媒 1（R＝0.14）	8000	271	99.0	94.7
実験例 14	入口側：触媒 14（R＝0.04）	初期	263	98.5	92.2
	出口側：触媒 3（R＝0.04）	8000	278	97.5	90.8
実験例 15	入口側：触媒 15（R＝0.35）	初期	263	98.6	92.3
	出口側：触媒 3（R＝0.04）	8000	276	97.6	91.0

請求の範囲

[請求項1] プロパンおよび／またはアクロレインを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ための触媒であって、

モリブデンおよびバナジウムを必須成分として含む触媒活性成分を含有し、

触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝５°以上９０°以下の範囲の結晶化度Ｔが５％以上２０％以下の範囲であることを特徴とするアクリル酸製造用の触媒。

[請求項2] 下記式（１）で表される結晶化度割合Ｒが０．０６以上０．３０以下の範囲である請求項１に記載のアクリル酸製造用の触媒。

Ｒ＝Ｍ／Ｔ （１）

（Ｍは、触媒活性成分のＣｕ－Ｋα線を用いたＸ線回折分析によって測定される２θ＝２２．２±０．５°におけるピークの結晶化度を表す。）

[請求項3] 前記触媒は、さらに、前記触媒活性成分を担持するための不活性担体を有する請求項１または２に記載のアクリル酸製造用の触媒。

[請求項4] プロパンおよび／またはアクロレインを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方法であって、

請求項１～３のいずれか１項に記載の触媒の存在下に接触気相酸化を行う工程を有することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

[請求項5] 前記触媒が充填された反応管を有する固定床反応器を用いる請求項４に記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項6] 前記反応管は、管軸方向に分割された複数個の反応帯を有し、

各反応帯は、前記結晶化度割合Ｒが互いに異なる触媒が充填されている請求項５に記載のアクリル酸の製造方法。

[請求項7] 前記複数個の反応帯の結晶化度割合Ｒは、プロパンおよび／またはアクロレインと分子状酸素含有ガスとを含む原料ガスの入口側から出口側に向かって順次小さくなる請求項６に記載のアクリル酸の製造方

法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/066655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/88(2006.01)i, *C07C51/215*(2006.01)i, *C07C51/235*(2006.01)i, *C07C57/05*(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)
B01J23/88, C07C51/215, C07C51/235, C07C57/05, C07C57/055, C07B61/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2001-162173 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001), claims; paragraphs [0018], [0023], [0025]; table 1 & US 2001/0003727 A1 & US 2003/0153786 A1 & EP 1106248 A1 & KR 10-2001-0062187 A & CN 1298861 A	1-5 6,7
X Y	JP 03-218334 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 25 September 1991 (25.09.1991), claims; examples 1 to 3; table 1 & US 5177260 A & EP 427508 A1 & KR 10-1995-0003119 B & CN 1054972 A & CN 1121504 A	1-5 6,7

☒ 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
01 December, 2009 (01.12.09)	22 December, 2009 (22.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/066655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-171340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), claim 1 (Family: none)	6,7 1-5
Y A	JP 2001-354612 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 December 2001 (25.12.2001), claim 1 & US 2003/0060659 A1 & EP 1164120 A2 & CN 1328988 A	6,7 1-5
Y A	JP 2003-089671 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 March 2003 (28.03.2003), claim 1 & US 2003/0125580 A1 & EP 1295636 A2 & KR 10-2003-0025184 A & CN 1408700 A	6,7 1-5
Y A	JP 09-241209 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 September 1997 (16.09.1997), claim 1 & US 5719318 A & EP 792866 A1 & CN 1168367 A	6,7 1-5
A	JP 07-010802 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), claims; paragraph [0029] (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/066655

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The catalyst specified in claim 1 is described in the following documents 1 and 2, which are cited in this international search report. The invention in claim 1 is not considered to be novel in relation to the inventions described in documents 1 and 2. Claim 1 hence has no special technical feature.

The claims depending on claim 1 are examined for a special technical feature. As a result, it is considered that the inventions in claims 1-5 are classified in the main invention and the inventions in the other claims are classified in another invention.

Document 1: JP 2001-162173 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001) & US 2001/0003727 A1 & US 2003/0153786 A1 & EP 1106248 A1 & KR 10-2001-0062187 A & CN 1298861 A

Document 2: JP 03-218334 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 September 1991 (25.09.1991) & US 5177260 A & EP 427508 A1 & KR 10-1995-0003119 B & CN 1054972 A & CN 1121504 A

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６６６５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/88(2006.01)i, C07C51/215(2006.01)i, C07C51/235(2006.01)i, C07C57/05(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.　B01J23/88, C07C51/215, C07C51/235, C07C57/05, C07C57/055, C07B61/00

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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 Y	JP 2001-162173 A (株式会社日本触媒) 2001.06.19 特許請求の範囲、【0018】、【0023】、【0025】、【表 1】 & US 2001/0003727 A1 & US 2003/0153786 A1 & EP 1106248 A1 & KR 10-2001-0062187 A & CN 1298861 A	1-5 6, 7
X Y	JP 03-218334 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991.09.25 特許請求の範囲、実施例 1～3、表 1 & US 5177260 A & EP 427508 A1 & KR 10-1995-0003119 B & CN 1054972 A & CN 1121504 A	1-5 6, 7

☑　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 ０１．１２．２００９	国際調査報告の発送日 ２２．１２．２００９
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　３７７３ 壺内　信吾 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
Y	JP 2003-171340 A (三菱化学株式会社) 2003.06.20	6, 7
A	請求項 1　　(ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2001-354612 A (株式会社日本触媒) 2001.12.25	6, 7
A	請求項 1 & US 2003/0060659 A1 & EP 1164120 A2 & CN 1328988 A	1-5
Y	JP 2003-089671 A (株式会社日本触媒) 2003.03.28	6, 7
A	請求項 1 & US 2003/0125580 A1 & EP 1295636 A2 & KR 10-2003-0025184 A & CN 1408700 A	1-5
Y	JP 09-241209 A (株式会社日本触媒) 1997.09.16	6, 7
A	請求項 1 & US 5719318 A & EP 792866 A1 & CN 1168367 A	1-5
A	JP 07-010802 A (住友化学工業株式会社) 1995.01.13 特許請求の範囲、【0029】　　(ファミリーなし)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６６６５５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

下記の国際調査報告で引用した文献1, 2には、請求項1に規定される触媒が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1, 2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。
そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1-5に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1：JP 2001-162173 A (株式会社日本触媒) 2001.06.19
& US 2001/0003727 A1 & US 2003/0153786 A1 & EP 1106248 A1
& KR 10-2001-0062187 A & CN 1298861 A
文献2：JP 03-218334 A (株式会社日本触媒) 1991.09.25
& US 5177260 A & EP 427508 A1 & KR 10-1995-0003119 B & CN 1054972 A
& CN 1121504 A