

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-176932

(P2017-176932A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/887 (2006.01)	BO1J 23/887 Z	4G169
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1G	4H006
CO7C 57/055 (2006.01)	CO7C 57/055 A	4H039
CO7C 51/235 (2006.01)	CO7C 51/235	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 3OO	

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-64283 (P2016-64283)
 (22) 出願日 平成28年3月28日 (2016. 3. 28)

(71) 出願人 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (72) 発明者 阿部 佳宗
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
 Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA08A BA08B BC09A
 BC10A BC12A BC13A BC25A BC26A
 BC26B BC31A BC31B BC35A BC54A
 BC54B BC55A BC55B BC59A BC59B
 BC60A BC66A BC67A BC68A BC68B
 BD04A BD04B BD05A BD05B CB17
 CB74 EB18Y EC02Y EC06X EC06Y
 EC07X EC16X EC17X EC17Y EC21Y
 FB05 FB30 FB63 FB66
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒

(57) 【要約】

【課題】 不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒として転化率に優れ且つ不飽和カルボン酸の選択率が高く、収率の向上が可能となる触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒であって、

該触媒が下記組成式(1)で表される触媒であり、

該触媒の細孔容積が0.1cc/g以上0.9cc/g以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の15%以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm以上1μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の15%未満であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が1μm以上10μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の65%以上である触媒。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒であって、

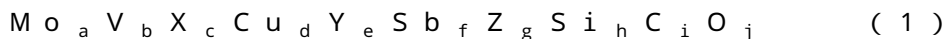
該触媒が下記組成式(1)で表される触媒であり、

該触媒の細孔容積が0.1cc/g以上0.9cc/g以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の15%以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm以上1μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の15%未満であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が1μm以上10μm未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の65%以上である触媒。



(式中、XはNb及び/又はWであり、YはMg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、ZはFe、Co、Ni及びBiからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素である。但し、Mo、V、Nb、W、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sb、Fe、Co、Ni、Bi、Si、C及びOは元素記号である。また、a~jはそれぞれの元素の原子比を表わし、a=12のとき、0<b<12、0<c<12、0<d<12、0<e<8、0<f<500、0<g<500、0<h<500、0<i<500であり、またjは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

【請求項 2】

請求項1に記載の触媒を用いて、アクロレインと酸素含有ガスとを気相で接触酸化するアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒に関する。詳しくは不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アクロレインやメタクロレイン等の不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒として、モリブデン及びバナジウムを含む触媒が知られている。

【0003】

例えば、特許文献1には、不飽和アルデヒドを原料とし、不飽和カルボン酸を製造するための触媒として、少なくともモリブデン、バナジウムおよび銅を含有成分とし、表面積、細孔容積、細孔径分布に特徴がある触媒が開示されている。特許文献2には、不飽和アルデヒドを原料とし、不飽和カルボン酸を製造するための触媒として、少なくともモリブデン、バナジウム、ニオブ、銅、ケイ素及び炭素を含有成分とし、表面積、細孔容積、細孔径分布に特徴がある触媒が開示されている。特許文献3には、アクロレインからアクリル酸を製造するに適した主要成分としてモリブデン及びバナジウムを含有成分とし、表面積、細孔容積、細孔径分布に特徴がある触媒が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-202564号公報

【特許文献2】特開2013-202564号公報

【特許文献3】特開昭64-85139号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これら従前知られた触媒による不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとの気相接触酸化では、反応が十分ではなく、不飽和カルボン酸を高収率で得るために、高温で気相接触酸化を行う、又は、酸化時間を延長するために触媒層の体積を大きくする等の方策がとられていた。しかしながら、該方策では生成物が所望の不飽和カルボン酸以外の化合物となる副反応が生じる場合があり、転化率の低下や、選択率の低下を引き起こし、結果として収率が低下するという問題があった。

【 0 0 0 6 】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒として転化率に優れ、且つ不飽和カルボン酸の選択率が高く、収率の向上が可能となる触媒を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒であって、該触媒が特定組成からなり、細孔容積が特定範囲であり、細孔径直径が特定範囲にある細孔により占められる細孔容積が全細孔容積に対し特定範囲であることにより、該触媒をアクロレインと酸素含有ガスとを気相で接触酸化するアクリル酸の製造に使用した場合、転化率に優れ、生成するアクリル酸の選択率を高くすることができ、収率の向上が可能となることを見だし、本発明に至った。

20

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は以下である。

[1] 不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造する際に用いる触媒であって、

該触媒が下記組成式 (1) で表される触媒であり、

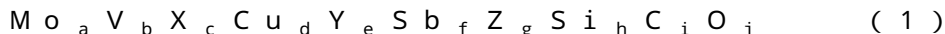
該触媒の細孔容積が 0.1 cc/g 以上 0.9 cc/g 以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の 15% 以下であり、

該触媒の細孔のうち、細孔直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の 15% 未満であり、

30

該触媒の細孔のうち、細孔直径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満の細孔により占められる細孔容積が、全細孔容積の 65% 以上である触媒。



(式中、X は Nb 及び / 又は W であり、Y は Mg、Ca、Sr、Ba 及び Zn からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、Z は Fe、Co、Ni 及び Bi からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素である。但し、Mo、V、Nb、W、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sb、Fe、Co、Ni、Bi、Si、C 及び O は元素記号である。また、a ~ j はそれぞれの元素の原子比を表わし、 $a = 1 \sim 2$ のとき、 $0 < b \leq 12$ 、 $0 < c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 12$ 、 $0 < e \leq 8$ 、 $0 < f \leq 500$ 、 $0 < g \leq 500$ 、 $0 < h \leq 500$ 、 $0 < i \leq 500$ であり、また j は他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

40

【 0 0 0 9 】

[2] [1] に記載の触媒を用いて、アクロレインと酸素含有ガスとを気相で接触酸化するアクリル酸の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の触媒を用いて、アクロレインと酸素含有ガスとを気相で接触酸化を行うと、比較的低温で、アクロレインの転化率に優れ、高選択率でアクリル酸を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

50

【0011】

以下において、本発明について詳細に説明する。

[触媒]

【0012】

本発明の触媒の細孔容積は0.1cc/g以上0.9cc/ml/gであり、0.12cc/g以上0.8cc/g以下であることが好ましく、0.15cc/g以上0.7cc/g以下であることがより好ましい。触媒の細孔容積を前記範囲とすることにより選択性が高い触媒とすることが可能となる。なお、細孔容積は水銀圧入法によるポロシメーターで測定される。

【0013】

本発明の触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm未満の細孔により占められる細孔容積は全細孔容積の15%以下であり好ましくは10%以下である。0.1μm未満の細孔により占められる細孔容積の割合が前記上限を超えると不飽和カルボン酸の選択性が低下する場合がある。

加えて、該触媒の細孔のうち、細孔直径が0.1μm以上1.0μm未満の細孔により占められる細孔容積は全細孔容積の15%未満であり、14%以下が好ましい。0.1μm以上1.0μm未満の細孔により占められる細孔容積の割合が前記上限を超えると不飽和カルボン酸の選択性が低下する場合がある。

【0014】

更に加えて、該触媒の細孔のうち、細孔直径が1μm以上10μm未満の細孔により占められる細孔容積は全細孔容積の65%以上であり、好ましくは70%以上90%以下であり、より好ましくは70%以上80%以下である。1μm以上10μm未満の細孔により占められる細孔容積の割合が小さすぎると選択性が低下する場合があり、大きすぎると触媒活性が低下する可能性がある。

本発明において、以上の条件を満たすことが必要とされるが、通常、細孔直径が10μm以上の細孔も存在することがある。この細孔により占められる全細孔容積に対する比率は特に限定されるものではないが、通常10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは5%以下である。一方、下限は、0%でもよい。

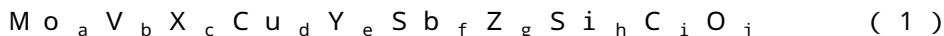
なお、全細孔容積に対する特定の細孔直径の細孔により占められる細孔容積の割合は、ポロシメーターで水銀圧入法により、触媒単位重量あたりの全細孔容積、細孔直径とその細孔直径における細孔容積を測定し、全細孔容積に対する特定の細孔直径の細孔により占められる細孔容積の割合を計算した。

【0015】

更に本発明の触媒の比表面積は0.5m²/g以上10m²/gであることが好ましく、1m²/g以上8m²/gであることがより好ましく、2m²/g以上6m²/gであることが更に好ましい。触媒の比表面積を前記範囲とすることにより触媒活性の高い触媒とすることができる。なお、ここでいう比表面積は触媒単位重量あたりの表面積であり、窒素吸着によるBET法により測定される。

【0016】

本発明の触媒は下記組成式(1)で表される。



(式中、XはNb及び/又はWであり、YはMg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素であり、ZはFe、Co、Ni及びBiからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素である。但し、Mo、V、Nb、W、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sb、Fe、Co、Ni、Bi、Si、C及びOは元素記号である。また、a~jはそれぞれの元素の原子比を表わし、a=12のとき、0<b<12、0<c<12、0<d<12、0<e<8、0<f<500、0<g<500、0<h<500、0<i<500であり、またjは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

上記組成式(1)の触媒とすることで、触媒活性および選択性の高い触媒とすることができる。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の触媒は、前記組成式(1)で表された触媒組成を構成する成分である、Mo、V、X、Cu、Y、Sb、Z、Si及びCの供給源化合物を水性媒体系にて一体化させ、得られる一体化物の水溶液又は分散液を乾燥して粉末を調製し、該粉末を焼成することにより製造される。ここでいう一体化は、好ましくは水溶液又は水分散液からなる水性系において各成分元素を含んだ供給源化合物を混合し、必要に応じて熟成処理することによって各元素を均一に含むようになることをいう。

【0018】

ここで、「供給源化合物」とは、前記触媒を構成する元素を供給するための化合物である。また、「供給源化合物を一体化する」とは、前記触媒を構成する各成分元素を含む供給源化合物を、好ましくは水溶液又は水分散液からなる水性系媒体系において混合し、必要に応じて熟成処理することにより、各元素を均一に含むようにすることをいう。

10

【0019】

すなわち、供給源化合物を一体化する方法としては、(イ)供給源化合物を一括して混合する方法、(ロ)供給源化合物を一括して混合し、さらに熟成処理する方法、(ハ)供給源化合物を段階的に混合する方法、(ニ)供給源化合物を段階的に混合し、さらに熟成処理する方法を繰り返す方法、及び(イ)~(ニ)を組み合わせた方法が含まれる。

【0020】

なお、「熟成」とは、化学大辞典(共立出版)にも記載があるように、「工業原料もしくは半製品を、一定時間、一定温度などの特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、上昇或は所定反応の進行などをはかる操作」をいう。本発明においては、上記一定時間は1分~24時間の範囲であり、上記の一定温度は室温~200の範囲である。

20

【0021】

前記供給源化合物は、少なくとも前記触媒を構成する元素の酸化物、又は炭化ケイ素化合物を除き、少なくとも酸素の存在で加熱により酸化物に転化可能である化合物であればよい。

例えば、Mo及びVの供給源化合物としては、これらの元素の酸化物、ハロゲン化物、アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、硫酸塩、亜硫酸塩、水酸化物、水素酸を用いることができる。また、これらの元素の有機酸塩を使用することもできる。有機酸塩としては、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、アセチルアセトナート、アルコキシド等が挙げられる。

30

【0022】

Moの供給源化合物の具体例としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、ケイモリブデン酸アンモニウム等が挙げられる。

Vの供給源化合物の具体例としては、バナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、シウ酸バナジウム、硫酸バナジウム等が挙げられ、Vの添加量は、前記組成式(1)において、 $a = 12$ のとき、 $0 < b \leq 12$ となるように添加し、好ましくは $0.1 \leq b \leq 6$ 、より好ましくは $1 \leq b \leq 5$ となるように添加する。bが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

40

【0023】

Cuの供給源化合物としては、硫酸銅、硝酸銅、塩化第一銅等が挙げられ、Cuの添加量は $a = 12$ のときに、 $0 < d \leq 12$ となるように添加し、好ましくは $0.1 \leq d \leq 6$ 、より好ましくは $0.5 \leq d \leq 4$ となるように添加する。dが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

【0024】

Sbの供給源化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等の酸化アンチモン等が挙げられ、Sbの添加量は $a = 12$ のときに、 $0 \leq f \leq 500$ となるように添加し、好ましくは $0.1 \leq f \leq 100$ 、より好ましくは $0.2 \leq f \leq 50$ となるように添加する。fが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

50

【0025】

S iの供給源化合物としては、シリカ、粒状シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられる。S iの添加量は $a = 12$ のときに、 $0 < h < 500$ となるように添加し、好ましくは $0 < h < 400$ 、より好ましくは $1 < h < 300$ となるように添加する。hが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

【0026】

Cの供給源化合物としては、S iと一体化した緑色炭化珪素、黒色炭化珪素などが挙げられ、炭化珪素は微粉末のものが好ましい。Cの添加量は、前記組成式(1)において、 $a = 12$ のときに、 $0 < i < 500$ となるように添加し、好ましくは $0 < i < 400$ 、より好ましくは $1 < i < 300$ となるように添加する。iが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

10

【0027】

XはNb及び/又はWであり、Nbであることが好ましい。

Xの添加量は、前記組成式(1)において、 $a = 12$ のときに、 $0 < c < 12$ となるように添加し、好ましくは $0 < c < 6$ 、より好ましくは $0 < c < 4$ となるように添加する。cが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

【0028】

YはMg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であれば特に限定されない。

Yの添加量は、前記組成式(1)において、 $a = 12$ のときに、 $0 < e < 8$ となるように添加し、好ましくは $0 < e < 6$ 、より好ましくは $0 < e < 4$ となるように添加する。eが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

20

【0029】

ZはFe、Co、Ni及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であれば特に限定されないが、Fe、Co及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、Niであることが更に好ましい。

Zの添加量は、前記組成式(1)において、 $a = 12$ のときに、 $0 < g < 500$ となるように添加し、好ましくは $0 < g < 400$ 、より好ましくは $1 < g < 300$ となるように添加する。gが前記範囲内であることにより選択性の高い触媒とすることができる。

前記X、前記Y、前記Zそれぞれの成分元素の供給源化合物としては、成分元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸、アセチルアセテート、アルコキシド等が挙げられる。

30

【0030】

また、本件触媒の製造においては、触媒を構成する元素の一部を含む複合酸化物を前形成しておき、これを供給源化合物として使用することもできる。例えば本件触媒がS bおよびNiを含む場合には、S b - Ni - Oで示される複合酸化物を、S b、NiおよびS iを含む場合にはS b - Ni - S i - Oで示される複合酸化物を、それぞれ供給源化合物として使用することが好ましい。

【0031】

また、供給源化合物を一体化する際には、アルミナ、ムライト、耐火酸化物等の担体材料も供給源化合物と一緒に混合して一体化することができる。

40

【0032】

供給源化合物を一体化させる方法について、好ましい具体的態様を以下に挙げる。まず、供給源化合物の水溶液又は水分散液(以下、「スラリー溶液」と称することがある。)を調製する。このスラリー溶液は、供給源化合物を水と均一に混合して得ることができる。スラリー溶液における供給源化合物の使用割合は、製造する触媒の構成元素の原子比に応じて決定すればよい。

【0033】

上記スラリー溶液における水の量は、各供給源化合物を完全に溶解又は均一に分散でき

50

る量であれば特に限定されないが、例えば、後述する乾燥の条件を勘案して適宜に決定することができる。水の量は、通常、各供給源化合物の合計100重量部に対して100重量部～2000重量部である。水の量が上記所定量未満の少量では化合物を完全に溶解できず、又は均一に混合できないことがある。また、水の量が多量であれば、熟処理時のエネルギーコストがかさむおそれがある。スラリー溶液の調製過程における混合や攪拌を通じて、供給源化合物の一体化は進行するが、一体化をさらに促進するために、好ましくは室温～200、特に好ましくは70～100で、好ましくは1分～24時間、特に好ましくは30分～6時間、熟成処理するのが好ましい。

【0034】

そして、このスラリー溶液を乾燥する。この乾燥は、通常の方法により行うことができ、スラリー溶液を十分に乾燥でき、粉体を得られる方法であれば特に制限されない。例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等が好ましい方法として挙げられる。噴霧乾燥は、スラリー溶液から短時間に均質な粉体状態に乾燥することができるので、本発明に好ましく適用できる方法である。

【0035】

上記乾燥の温度は、スラリー溶液における供給源化合物の濃度等によっても異なるが、通常90～200、好ましくは130～170にて行われる。かかる乾燥により得られる粉体の粒径は、好ましくは10 μ m～200 μ mとなるようにするのが好ましい。このため、乾燥後、粉体を粉砕することもできる。

【0036】

得られた上記粉体（以下「触媒前駆体」と称する場合がある。）は、成形工程により成形体としてから焼成することが好ましい。この成形工程は、通常の方法、例えば、（A）打錠成形、（B）押出成形、（C）担持成形等の方法により行われる。成形体の形状は、好ましくは球状、円柱状、リング状等の適宜の形状である。

【0037】

全細孔容積に対する、各細孔直径の細孔により占められる細孔容積の割合を満たす触媒を得るため、成形をする際には、バインダー（成形助剤）を使用することができる。例えば、打錠成形する場合には、シリカ、グラファイト、結晶性セルロース等のバインダーを上記粉体100重量部に対して約0.01重量部～50重量部程度使用することが好ましい。また、押出成形する場合には、シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等のバインダーを上記粉体100重量部に対して、約0.01重量部～50重量部程度使用することが好ましい。また、必要によりセラミックス繊維、ウイスキー等の無機繊維を触媒粒子の機械的強度向上材として用いることもできる。しかし、チタン酸カリウムウイスキーや塩基性炭酸マグネシウムウイスキーのような触媒成分と反応する繊維は好ましくない。強度向上のためには、セラミックス繊維が特に好ましい。機械的強度向上材の使用量は、粉体100重量部に対して好ましくは1～30重量部である。上記バインダー及び機械的向上剤は、通常、予め上記粉体と混合して用いられる。

【0038】

また、上記バインダーとして、セルロースやポリビニルアルコール等の高分子化合物を用いることができる。これらの高分子化合物は、供給源化合物を混合し、必要に応じて乾燥等をして得た上記粉体を成形する際に添加することが好ましい。また、この場合、高分子化合物の添加量は、焼成前の乾燥状態の粉体に対し、0.01質量%～10質量%であることが好ましい。

【0039】

上記成形体は、焼成工程を行うことにより、本件触媒とすることができる。この焼成工程は、焼成温度が300～450が好ましい。又、保持時間が0.5時間～10時間であることが好ましい。焼成温度が300未満の場合は、触媒の活性相が十分に形成されないおそれがある。一方、焼成温度が450を超える場合は、触媒の活性相が分解するおそれがある。また、保持時間が0.5時間未満の場合には、活性相が十分に形成されないおそれがある。一方、保持時間が10時間を超える場合には不経済である。以上に列

10

20

30

40

50

挙された化合物、装置等は、市販のもの、本技術分野において通常用いられるものを使用することができる。

【0040】

全細孔容積に対する、各細孔直径の細孔により占められる細孔容積の割合を満たす触媒を得るため、触媒に対するMo、V及びCuの含有割合を調整すること、及びSb-Ni-Si-OやSiCに対する他の触媒成分の含有割合を調整することが好ましい。

【0041】

全細孔容積に対する、各細孔直径の細孔により占められる細孔容積の割合を満たす触媒を得るため、前記成形体の密度と前記粉体の嵩密度の比（成形体密度 / 嵩密度）は1以上5以下であることが好ましく、1以上3であることがより好ましく、1.2以上1.5であることが更に好ましい。前記範囲の上限を超えると触媒の活性が低下する可能性があり、下限を下回ると選択率が低下し、触媒の強度も弱まる場合がある。

10

【0042】

以上の方法で製造される本件触媒は、不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造するための触媒として、好ましくはアクロレインと酸素含有ガスを気相で接触酸化して、アクリル酸を製造するための触媒として使用することができる。

【0043】

不飽和アルデヒドと酸素含有ガスとを気相で接触酸化し、不飽和カルボン酸を製造するためには、既存の方法を使用することができる。例えば、反応器としては、固定床管型反応器を用いることができる。この場合、反応は、反応器を通じて単流通法を用いてもリサイクル法を用いても行うことができ、この種の反応に一般的に使用される条件下で実施できる。

20

【0044】

例えば、アクロレイン1体積%～15体積%、分子状酸素0.5体積%～25体積%、水蒸気0～40体積%、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス20体積%～80体積%等からなる混合ガスを、内径が好ましくは15mm～50mmの各反応管の各反応帯に充填した触媒層に250～450、0.1MPa～1MPaの加圧下、空間速度(SV)300hr⁻¹～15000hr⁻¹で導入することにより、アクリル酸を製造することができる。本発明では、より生産性を上げるために高負荷反応条件下、例えば、より高い原料ガス度、又は高い空間速度の条件下で運転することもできる。かくして、本発明で製造された上記本件触媒により、高選択率及び高収率でアクリル酸を製造することができる。

30

【0045】

尚、空間速度とは次式で示される値である。

・空間速度SV(h⁻¹) = 反応器に供給するアクロレインガスの体積流量(0、1気圧条件) / 反応器に充填された触媒の体積(反応性の無い固形物は含まない)

【実施例】

【0046】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

40

(1) 比表面積の測定

触媒の比表面積は、窒素吸着によるBET1点法により触媒単位重量あたりの表面積を測定した。触媒を250で15分間、窒素ガス送風状態で処理したサンプルを、測定装置：マックスープHM Model-1201(株式会社マウンテック製)を用いて、BET1点法(吸着ガス：窒素)にて比表面積を測定した。

【0047】

(2) 細孔容積の測定及び細孔容積の割合の算出

触媒の細孔容積は、ポロシメーター(水銀圧入法)により触媒単位重量あたりの細孔直径と細孔容積及びその分布を測定した。触媒をオートポアIV 9520型(マイクロメトリックス社製)を用いて、減圧下(50µmHg以下)で10分間処理をした後、水銀圧入退

50

出曲線を測定し、細孔分布を求めた。

(3) 成形体密度の測定

成形体密度については、焼成前の成形体1粒の寸法をノギスで測定して成形体1粒の体積を算出し、成形体1粒の重量と体積の比より成形体1粒の密度を算出し、成形体20粒の密度の平均値を成形体密度とした。

(4) 嵩密度の測定

触媒前駆体の嵩密度は、200mlメスシリンダー(内径35mm、高さ210.9mm、アクリル樹脂製)に触媒前駆体200mlを入れて、タッピングストローク10mm、120回/分で600回タップした後の触媒前駆体の体積と、この時用いた触媒前駆体の重量から嵩密度(触媒前駆体重量/タップ後の触媒前駆体体積)を算出した。

10

【0048】

[実施例1、比較例1]

酸素を除く構成成分の実験式が表1に示す組成である触媒を以下のようにして製造した。なお、使用した各供給源化合物の量は、表1に示す量である。

塩基性炭酸ニッケルを純水200mlに分散させ、これにシリカ及び三酸化アンチモンを加えて十分に攪拌し、スラリー液Aとした。

このスラリー液Aを加熱して濃縮し、乾燥し、乾燥固体Aとした。得られた乾燥固体Aをマッフル炉にて800で3時間焼成し、生成固体を粉碎して60メッシュ篩を通過する粉体A(Sb-Ni-Si-O粉末)を得た。

一方、純水を80に加熱し、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムを順次攪拌しながら溶解した。これに硫酸銅を純水57mlに溶解させた硫酸銅水溶液を加え、さらに水酸化ニオブを加えて攪拌し、スラリー液Bを得た。

20

このスラリー液Bに、上記粉体Aを攪拌しながら徐々に加えて十分に攪拌混合し、スラリー液Cとした。このスラリー液Cを150で噴霧乾燥し触媒前駆体を得た。これに1.5重量%のグラファイトを添加混合し、小型打錠成形機にて外径5mm、高さ3mmに成形した。成形の際には表1の成形体密度/嵩密度になるように成形強度を調整した。

得られた成形体を1%酸素気流中、380で焼成し、触媒を製造した。

【0049】

[アクロレインの気相接触酸化]

得られた触媒を33mlをナイターを入れたジャケット付き反応管(内径21mm)に充填して加熱し、組成ガス(アクロレイン6体積%、酸素8体積%、スチーム22体積%、窒素ガス64体積%)を導入し、SV(空間速度;単位時間当たりの原料ガスの流量/充填した触媒の見かけ容積)を1550/hrとして反応させた。結果は表1にまとめた。

30

【0050】

因みに、ナイター浴は、アルカリ金属の硝酸塩からなる熱媒体に反応管を入れて反応させる塩浴をいい、この熱媒体は200以上で溶融し、400まで使用可能で除熱効率がよいので、発熱量の大きな酸化反応に適した反応浴である。

【0051】

アクロレイン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率は、下記の式(1)~(3)のように定義する。

40

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

(2) アクリル酸選択率(モル%) = $100 \times (\text{生成したアクリル酸モル数}) / (\text{転化したアクロレインモル数})$

(3) アクリル酸収率(モル%) = $100 \times (\text{生成したアクリル酸モル数}) / (\text{供給したアクロレインモル数})$

【0052】

【表 1】

表 1

		実施例 1	比較例 1	
触媒	Mo	供給源化合物量(*1) (重量部)	172	172
		原子比(*2)	12	12
	V	供給源化合物量(*1) (重量部)	23.0	23.0
		原子比(*2)	2.4	2.4
	Nb	供給源化合物量(*1) (重量部)	12.9	12.9
		原子比(*2)	1	1
	Cu	供給源化合物量(*1) (重量部)	24.3	24.3
		原子比(*2)	1.2	1.2
	Ni	供給源化合物量(*1) (重量部)	79	79
		原子比(*2)	8.5	8.5
	Sb	供給源化合物量(*1) (重量部)	237	237
		原子比(*2)	20	20
	Si	供給源化合物量(*1) (重量部)	10	10
		原子比(*2)	2	2
純水 (ml)		689	689	
評価	比表面積 (m ² /g)		2.968	3.027
	細孔容積 (cc/g)		0.185	0.137
	成形体密度/嵩密度 (—)		1.41	1.57
	細孔の容割合	0.1 μm未満 (%)	8.3	11.5
		0.1 μm以上1 μm未満 (%)	13.2	24.4
		1 μm以上10 μm未満 (%)	75.1	60.7
		10 μm以上 (%)	3.4	3.4
	熱媒温度 (°C)		235.0	236.0
	アクリレン転化率 (モル%)		99.0	99.0
	アクリル酸選択率 (モル%)		95.1	94.3
アクリル酸収率 (モル%)		94.1	93.3	

注) *1: 目的の金属を含む供給源化合物の使用量を示す。

*2: Mo原子の数を12としたときの、金属元素の数を示す。

【0053】

本発明の触媒は実施例において示されているように、アクリレンと酸素含有ガスとを気相で接触酸化した場合、熱媒温度が低くても、アクリレンの転化率に優れ、且つアクリル酸の選択率が高く、収率の向上が可能となっている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA05 BA12 BA13 BA14 BA81 BA85 BC13 BE30
BS10
4H039 CA65 CC30