

明 細 書

発明の名称：触媒及びアクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する触媒に関しては、特許文献1、特許文献2等に記載されているように古くから多くの複合酸化物触媒が知られている。これら触媒の中には、既に工業化されアクリル酸の製造に使用されているものもあるがそれらの生産性は必ずしも満足できるものではなく、最近のアクリル酸の需要の伸びに従い更に生産性の高い触媒が望まれている。

[0003] また、これらの触媒を用いて工業的にアクリル酸を生産する際、触媒単位体積あたりのアクリル酸の生産性および触媒寿命をさらに向上させる要求があるが、アクリル酸の生産性を高めるために原料アクロレイン流量を増大させると反応熱が大きくなり触媒層での蓄熱によるホットスポット温度が高くなり、過剰酸化による収率低下と熱負荷による触媒の劣化を加速するだけでなく、暴走反応を引き起こす可能性もある。

[0004] ホットスポット部の温度を低く抑えるための手段についてはいくつかの提案がなされている。例えば、ガス入口側の触媒層を不活性物質で希釈する方法（特許文献3）、ガス入口側からガス出口側に向けて触媒活性物質の担持率（触媒当たりの活性物質の重量割合）を順次大きくする方法（特許文献4）、ガス入口側からガス出口側に向けて触媒の大きさを順次小さくする方法（特許文献5）、アルカリ金属の添加によってガス入口側の触媒活性を下げる方法（特許文献6）、触媒の成分及び／または量を変更し活性が異なる触媒をガス入口側からガス出口側に向けて活性が大きくなるように充填する方法（特許文献7）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特公昭41-1775号公報
特許文献2：日本国特公昭44-12129号公報
特許文献3：日本国特公昭53-30688号公報
特許文献4：日本国特開平7-10802号公報
特許文献5：日本国特開平9-241209号公報
特許文献6：日本国特開2000-336060号公報
特許文献7：日本国特開2003-89671号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記のホットスポット部温度を低く抑えるための従来方法のうち、特許文献1～5の方法では、ガス入口側における触媒活性物質の量がガス出口側における触媒活性物質の量よりも少なくなるため、ガス入口側の触媒の方がガス出口側の触媒よりも速く劣化してしまう。その結果、ホットスポット部の温度を低く抑える点において、ある程度の改善が達成されたものの、高い収率を維持しながら長期にわたって反応を継続することができなくなるという問題が生じる。特に、高濃度の原料アクロレインを用いるなど、高負荷条件下での反応を行った場合、この問題は顕著となる。
- [0007] また、特許文献7の方法では、ガス入口側における触媒活性物質の絶対量とガス出口側における触媒活性物質の絶対量は実質的に同じである。しかしながら、アルカリ金属の添加によって触媒活性点を減殺していることになり、使用する触媒活性物質の量に見合うだけの触媒機能が十分に発揮できていない。従って、他の方法よりは改善されているものの、高い収率を維持しながら長期にわたって反応を継続することができなくなるという問題は、未だ十分には解決できていない。また、特許文献7の方法では、組成が異なれば触媒性能の経時変化も異なり反応の制御が困難であることから、活性制御に

より寿命が極端に異なる充填の組み合わせになったときに、触媒層の反応バランスが崩れ長期連続運転が不可能となる場合がある。

[0008] 本発明は、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、高収率を維持したまま従来技術に比べ触媒層の過剰な蓄熱を防止し、さらにガス入口側の触媒の方がガス出口側の触媒よりも速く劣化するといった問題を解決し、触媒を長期間にわたって安定的に使用できるようにした、アクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、触媒成分組成は一定であっても原料源を変えることにより触媒活性を調節できることを見出した。さらに異なる担持率として触媒活性を調節した2以上の触媒層を用意し、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて活性の高い触媒を順次充填して反応することにより、従来よりもホットスポット温度が低く、上層の触媒活性成分濃度が高濃度となるよう運転が可能である方法を見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち本発明は、

(1) アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、反応管を2以上の触媒層に分割し、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて活性の大きい触媒を順次充填して反応するアクリル酸の製造方法であって、触媒の活性調整方法が下記の方法であることを特徴とするアクリル酸の製造方法

モリブデン含有化合物、バナジウム含有化合物、銅含有化合物及びアンチモン含有化合物を水と混合し、これを乾燥、焼成する工程において、触媒活性元素組成を同一として原料化合物の種類を変更し、活性の異なる複合金属酸化物を得る

(2) 触媒として上記(1)記載の複合金属酸化物を担体に担持した被覆触媒を使用し、該被覆触媒の担持率を調整して、触媒活性を調整した上記(1)記載のアクリル酸の製造方法

(3) アンチモン含有化合物の種類を変更する上記(1)又は(2)記載の
アクリル酸の製造方法

(4) アンチモン含有化合物が三酸化アンチモンと酢酸アンチモンの組み合
わせである上記(3)記載のアクリル酸の製造方法

(5) モリブデン含有化合物、バナジウム含有化合物、銅含有化合物及びア
ンチモン含有化合物以外の他の金属含有化合物を使用する上記(1)～(4)
)のいずれか1項に記載のアクリル酸の製造方法
に関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する
方法において、高収率を維持したまま触媒層の過剰な蓄熱を防止し、さらに
ガス入口側の触媒の方がガス出口側の触媒よりも速く劣化するといった従来
からの問題を解決し、触媒を長期間にわたって安定的に使用できるようにし
たアクリル酸の製造が可能となる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明で触媒として使用する複合金属酸化物は、モリブデン、バナジウム
、銅及びアンチモンを触媒活性元素として含有すれば、他の金属に特に制限
はない。好ましい複合金属酸化物の組成を一般式で表すと例えば次の通りで
ある。

[0013] $(\text{Mo})_{12}(\text{V})_a(\text{W})_b(\text{Cu})_c(\text{Sb})_d(\text{X})_e(\text{Y})_f(\text{Z})_g(\text{O})_h$
(1)

[0014] (式中、Mo、V、W、Cu、Sb、およびOはそれぞれ、モリブデン、バ
ナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ
金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Y
はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からな
る群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、
クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよ
び砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。また

a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子12に対して、aは $0 < a \leq 10$ 、bは $0 \leq b \leq 10$ 、cは $0 < c \leq 6$ 、dは $0 < d \leq 10$ 、eは $0 \leq e \leq 0.5$ 、fは $0 \leq f \leq 1$ 、gは $0 \leq g < 6$ を表す。また、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。）

[0015] 本発明において使用する触媒（以下、本発明の触媒という）は、触媒活性元素を含有する化合物と水との混合物を乾燥して得られた粉体を焼成したのち、必要により成型して得ることができる。触媒活性成分の原料については、特に限定するものではないが、一般に使用されるアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、塩化物等が用いられる。これらの化合物の具体例としては、モリブデン含有化合物として、三酸化モリブデン、モリブデン酸またはその塩等が、バナジウム含有化合物として、五酸化バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸またはその塩等が、銅含有化合物として、酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、モリブデン酸銅等が、アンチモン含有化合物として、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、三塩化アンチモン等が挙げられる。また、タングステン含有化合物として、タングステン酸またはその塩等が挙げられる。

[0016] 本発明においては、触媒活性元素組成を同一とし前記原料化合物の種類を変更し、触媒の活性を調整する。本発明において、原料化合物の種類の変更は元素ごとに行い、同一元素を含有する化合物の種類が異なるようにする。どの原料化合物の種類を変更するかは、得られる複合金属酸化物の所望の活性により適宜変更可能であるが、アンチモン含有化合物の種類を変更するのが好ましい。この場合、特に好ましい組み合わせとしては、三酸化アンチモンと酢酸アンチモンが挙げられ、酢酸アンチモンを用いて触媒を調製した方がより高活性となる。なお、本発明の触媒の調製時において使用する、タングステンははじめとする任意成分を含む化合物の種類の変更はしなくてよい。

[0017] 本発明の触媒を調製する際には、まず上記した触媒活性元素含有化合物と

水を混合して水溶液または水分散体を調製する。以下特に断りのないかぎりこれらの水溶液または水分散体を併せて単にスラリー溶液という。本発明においては、スラリー溶液が水溶液であるのが好ましい。スラリー溶液における各触媒活性元素の化合物の含有割合は、特に制限はなく、上記式（１）の原子比の範囲となるのが好ましい。水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できる（または均一に混合できる）量であれば特に制限はないが、下記する乾燥工程や温度等を勘案して適宜決定され、通常化合物の合計重量１００重量部に対して２００～２０００重量部である。水の量が少な過ぎると化合物を完全に溶解（または均一に混合）できない。また、水の量が多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストの問題や乾燥が不十分になるという問題が生じる。

[0018] 次いで上記で得られた均一なスラリー溶液を乾燥する。乾燥方法は、スラリー溶液が乾燥でき、粉体得られる方法であれば特に制限はなく、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー溶液状態から短時間に粉末状態に乾燥することができるという理由で噴霧乾燥が好ましい。この場合の乾燥温度はスラリー溶液の濃度、送液速度等によって異なるが概ね乾燥機の出口における温度が８５～１３０℃である。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が２０～６０μmとなるよう乾燥するのが好ましい。

[0019] 次いで上記で得られた乾燥粉体を２００～６００℃で、１～１５時間焼成し、必要により粉碎して本発明の触媒を得ることができるが、通常は下記で述べる成型方法により成型するのが好ましい。また、成型を行う場合の焼成は、成型工程前に行う予備焼成と成型後に行う後焼成の２回に分けて行うのが好ましい。また、焼成方法は公知の方法にて実施可能であり特に制限はない。成型方法による触媒の製法は例えば次のように行われる。この場合、予備焼成の温度は通常２５０～５００℃、好ましくは３００～４５０℃、予備焼成の時間は通常１～１５時間、好ましくは３～６時間である。このような予備焼成工程は、出来上がった成型触媒を反応管に充填する際、触媒活性成

分の粉化や剥離を防ぎ、摩損度の小さい成型触媒が得られるという効果がある。

[0020] 前記のような予備焼成顆粒だけでも十分に触媒能のある触媒が得られるが、予備焼成顆粒を成型し用いるのが好ましい。成型の方法としては、必要によりバインダーと混合した予備焼成顆粒を（Ａ）打錠成型、（Ｂ）シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤と混合し球状やリング状に押し出し成型する方法、（Ｃ）炭化珪素、アルミナ、ムライト、アランダム等の直径 2.5 ～ 10 mm の球形担体に転動造粒法等により被覆担持する方法等が挙げられる。

[0021] 前記においてバインダーとしては、水、エタノール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エチレングリコールやグリセリン等のジオール類やトリオール類等のアルコール類が好ましく、グリセリンが特に好ましい。アルコール類はそのまま用いてもよいが、濃度 10 重量%以上の水溶液として用いることが高性能触媒を得るのに有効である。これらバインダーの使用量は、予備焼成顆粒 100 重量部に対して通常 10 ～ 50 重量部である。

[0022] また、更に必要によりシリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤を用いてもよい。成型助剤の使用量は、予備焼成顆粒 100 重量部に対して通常 5 ～ 60 重量部である。また、更に必要によりセラミックス繊維、ウイスキー等の無機繊維等の強度向上材を用いる事は、触媒の機械的強度の向上に有用である。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様な触媒成分と反応する繊維は好ましくない。これら繊維の使用量は、予備焼成顆粒 100 重量部に対して通常 1 ～ 30 重量部である。

[0023] 前記成型助剤及び強度向上材は、通常予備焼成顆粒と混合して用いられる。また、バインダーは予備焼成顆粒等と混合して用いてもよいし、後述するように成型器に予備焼成顆粒等を添加すると同時に、または前後に添加してもよい。

[0024] これら成型方法のうち前記したように（Ｃ）の転動造粒法が好ましい。こ

の方法は、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく攪拌させ、ここにバインダーと予備焼成顆粒と必要により、成型助剤並びに強度向上材の混合物を添加することにより該混合物を担体に被覆する方法である。バインダーは、前記混合物に予め混合しておく、混合物を固定容器内に添加するのと同時に添加、混合物を添加した後に添加、混合物を添加する前に添加、混合物とバインダーをそれぞれ分割し、以上を適宜組み合わせる等の方法が任意に採用する。このうち混合物とバインダーをそれぞれ分割する方法においては、例えば混合物の固定容器壁への付着、混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。

[0025] 上記（C）の方法において用いる担体の具体例としては、炭化珪素、アルミナ、ムライト、アランダム等の直径2.5～10mmの球形担体等が挙げられる。これら担体のうち気孔率が30～50%、吸水率が10～30%の担体を用いるのが好ましい。担体は通常、予備焼成顆粒／（予備焼成顆粒＋担体）＝10～75重量%、好ましくは15～50重量%となる量使用する。

[0026] 前記（A）～（C）の方法により得られた予備焼成顆粒の成型品は、それが例えば円柱状である場合、直径2mm～10mm、高さ3～20mm、球形である場合、直径が3～15mm程度であることが好ましい。

[0027] このようにして得られた予備焼成顆粒の成型品を後焼成して触媒を得ることができる。この場合の焼成温度は通常250～500℃、好ましくは300～450℃、焼成時間は1～50時間である。

[0028] 本発明の触媒のうち、複合金属酸化物を上記のように担体に担持した態様は、触媒寿命点で好ましい。すなわち、担持触媒において複合金属酸化物の担持量のみで触媒の活性を制御した従来技術の場合、担持率が小さく活性が低い触媒は複合金属酸化物の絶対量が少ないため、複合金属酸化物の仕事量

が多くなり寿命が短くなる。一方、本発明によれば原料化合物の種類によって活性を低下させることが可能であるので担持率を比較的大きくでき、上層に複合金属酸化物量が多い触媒を使用することもできるため、長寿命となる。

[0029] 本発明においては、上記複数の活性の異なる触媒を使用する。すなわち、触媒層に複数の反応帯を設け、これらの反応帯にそれぞれ活性の異なる触媒を、反応管管軸方向の原料ガス入口部から出口部に向かって、活性はより高くなるように配置する。

[0030] 本発明では、反応器として通常、固定床多管型反応器を用いるが、その際の反応管の本数、触媒充填長および触媒層の分割数等は運転条件によって異なるので、その都度最適な運転結果が得られるように適宜決定すれば良い。触媒層の分割は、分割数が多くなればなるほどホットスポットの抑制は容易であるが、現実的には2～3分割することで目的を達成することが可能となる。反応管内径は一般的には15～50mm程度である。

[0031] 本発明の製造方法は、通常の単流通法でも、あるいはリサイクル法であってもよく、一般に用いられている条件下で実施することができる。例えば、出発原料としてのアクロレイン2～10容量%、好ましくは、3～9容量%、分子状酸素2～12容量%、好ましくは、3～10容量%、水蒸気0～40容量%、好ましくは5～35容量%、不活性ガス（窒素、炭酸ガス等）28～93容量%、好ましくは35～86容量%等からなる混合ガスを、前記触媒上に200～400℃で、ゲージ圧0～200kPaGの圧力下で、空間速度（＝原料ガス流量／充填した触媒のみかけの容量）500～3000／hrで導入することにより反応を行う。なお、上記混合ガスは、プロピレンを公知の方法で酸化して得られたガスを使用してよく、この場合、未反応のプロピレンや他の副生物が少量混在していてもよい。

実施例

[0032] 以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明する。尚、本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。また、実

施例、比較例中の部は重量部を意味し、また、アクロレイン転化率、アクリル酸収率は下式（１）～（２）のように定義する。

[0033] アクロレイン転化率（モル％）＝１００×（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） （１）

アクリル酸収率＝１００×（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） （２）

[0034] 式（２）における生成したアクリル酸のモル数とは、本発明の触媒によって生成したアクリル酸のモル数である。

[0035] 実施例１

攪拌モーターを備えた調合槽（Ａ）に９５℃の脱イオン水６００部とタングステン酸アンモニウム１６．２６部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム１８．２２部、モリブデン酸アンモニウム１１０部を溶解する。次に、三酸化アンチモン３．７８部を加える。脱イオン水９６部の入った調合槽（Ｂ）に硫酸銅１５．５６部を溶解し、その溶液を調合槽（Ａ）に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約１００℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥した。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約６０℃で昇温させ、３９０℃で約５時間焼成（予備焼成）した。

[0036] 次に予備焼成顆粒をボールミルで粉砕し、粉体（以下これを予備焼成粉体という）を得た。転動造粒機を用いて、気孔率４０％、吸水率１９．８％、直径４．５ｍｍのアランダム担体３６部にグリセリンの２０重量％水溶液２．４部を振りかけながら、上記で得られた１２部の予備焼成粉体を担持率が２５重量％となるよう担持させた。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約７０℃で昇温させ、３９０℃で５時間焼成し、本発明の触媒を得た。このようにして得られた本発明の触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

[0037] $\text{Mo} 12 \text{V} 3 \text{W} 1.2 \text{Cu} 1.2 \text{Sb} 0.5$ （Ａ）

[0038] 得られたものを触媒Ａとする。

[0039] 三酸化アンチモンから酢酸アンチモンに変更し、活性成分元素組成比を式 (A) と同一となるように調整した以外は前記同様にして触媒 B を得た。

[0040] 触媒 B において担持率を 33 重量%に変えた以外は同様にして触媒 C を得た。

[0041] このようにして得られた触媒を内径 27.2 mm の反応管に充填し、モリブデンービスマス系触媒を用いてプロピレンを気相接触酸化して得られたガスに酸素と窒素を追加した下記の組成ガスを導入し、SV (空間速度; 単位時間当りの原料ガスの流量/充填した触媒の見かけ容積) を 1800/h r で反応を行った。

[0042] アクロレイン 5.5 容量%

未反応プロピレン+アクリル酸+その他有機化合物 1.9 容量%

酸素 7.4 容量%

スチーム 27.0 容量%

窒素含有不活性ガス 58.2 容量%

[0043] 上層に触媒 A を充填長が 1000 mm となるように、下層に触媒 C を充填長が 2600 mm となるように充填し反応した結果、反応管加熱用熱媒の温度は 276℃、触媒層のホットスポットは触媒 A の層にあり、310℃であった。この時の反応成績はアクロレイン転化率 99.6%、アクリル酸収率 97.4%であった。

[0044] 比較例 1

上層に触媒 B を充填長が 1000 mm となるように、下層に触媒 C を充填長が 2600 mm となるように充填し反応した結果、反応管加熱用熱媒の温度は 276℃、触媒層のホットスポットは触媒 B の層にあり、320℃であった。この時の反応成績はアクロレイン転化率 99.7%、アクリル酸収率 97.3%であった。

[0045] 比較例 2

上層に触媒 C を不活性物質で 80 重量%に希釈したものを充填長が 1000 mm となるように、下層に触媒 C を充填長が 2600 mm となるように充

填し反応した結果、反応管加熱用熱媒の温度は274℃、触媒層のホットスポットは不活性物質で希釈した触媒C層にあり、325℃であった。この時の反応成績はアクロレイン転化率99.8%、アクリル酸収率97.5%であった。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のアクリル酸の製造方法によれば、高収率を維持したまま触媒層の過剰な蓄熱を防止し、さらにガス入口側の触媒の方がガス出口側の触媒よりも速く劣化するといった従来からの問題を解決し、触媒を長期間にわたって安定的な使用が可能となる。

[0047] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2010年11月1日付で出願された日本特許出願（特願2010-244966）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、反応管を2以上の触媒層に分割し、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて活性の大きい触媒を順次充填して反応するアクリル酸の製造方法であって、触媒の活性調整方法が下記の方法であることを特徴とするアクリル酸の製造方法。
- モリブデン含有化合物、バナジウム含有化合物、銅含有化合物及びアンチモン含有化合物を水と混合し、これを乾燥、焼成する工程において、触媒活性元素組成を同一として原料化合物の種類を変更し、活性の異なる複合金属酸化物を得る
- [請求項2] 触媒として請求項1記載の複合金属酸化物を担体に担持した被覆触媒を使用し、該被覆触媒の担持率を調整して、触媒活性を調整した請求項1記載のアクリル酸の製造方法。
- [請求項3] アンチモン含有化合物の種類を変更する請求項1又は2記載のアクリル酸の製造方法。
- [請求項4] アンチモン含有化合物が三酸化アンチモンと酢酸アンチモンの組み合わせである請求項3記載のアクリル酸の製造方法。
- [請求項5] モリブデン含有化合物、バナジウム含有化合物、銅含有化合物及びアンチモン含有化合物以外の他の金属含有化合物を使用する請求項1～4のいずれか1項に記載のアクリル酸の製造方法。