

(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
2014年2月13日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/024782 A2

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/30 (2006.01) *C07C 51/235* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) *C07C 57/05* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070946
- (22) 国際出願日: 2013年8月1日(01.08.2013)
- (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 2012-178048 2012年8月10日(10.08.2012) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo Tokyo (JP). 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 上田 渉(UEDA, Wataru); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 小俣 香織(OMATA, Kaori); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 小林 康志(KOBAYASHI, Yasushi); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 平岡 良太(HIRAOKA, Ryota); 〒7578686 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 奥村 公人(OKUMURA, Kimito); 〒1028172 東京都千代田区富士見1-1-2 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人川口国際特許事務所, 外(KAWAGUTI & PARTNERS et al.); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町7番1号 上智紀尾井坂ビル Tokyo (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, BN, 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, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次第公開される。(規則 48.2(g))

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCTION OF ACRYLIC ACID FROM GLYCERIN, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: グリセリンからアクリル酸を製造するための触媒とその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a composite metal oxide catalyst which can produce high yields of acrylic acid from glycerin in a one-step reaction, the catalyst comprising at least tungsten, vanadium, niobium and oxygen, and a method for producing same. Also to provide a method for producing acrylic acid from glycerin using the catalyst. [Solution] A composite metal oxide catalyst which is used to produce acrylic acid from glycerin, and which comprises at least tungsten, vanadium, niobium and oxygen. Also provided are: a method for producing the composite metal oxide catalyst, wherein a mixed liquid obtained by mixing a compound comprising at least tungsten, niobium and vanadium with water is subjected to hydrothermal synthesis, thus forming a solid, and the solid is then fired; and a method for producing acrylic acid from glycerin using the catalyst.

(57) 要約: 【課題】 グリセリンからアクリル酸を一段反応により高収率で製造することができる、少なくともタングステン、バナジウム、ニオブおよび酸素で構成される複合金属酸化物触媒と、その製造方法を提供する。また当該発明の触媒を用いたグリセリンからアクリル酸の製造方法を提供する。【解決手段】 グリセリンからアクリル酸を製造するために使用する、少なくともタングステン、バナジウム、ニオブおよび酸素で構成される複合金属酸化物触媒。少なくともタングステン、ニオブ及びバナジウムを有する化合物を水と混合して得られた混合液を、水熱合成によって固形分を得て、該固形分を焼成することを特徴とする当該発明の複合金属酸化物触媒の製造方法と、その触媒を用いたグリセリンからアクリル酸の製造方法の提供。



WO 2014/024782 A2

明 細 書

発明の名称：

グリセリンからアクリル酸を製造するための触媒とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はグリセリンからアクリル酸を製造するための新規な触媒とその製造方法に関するものである。本発明は特に、気相でグリセリンからアクリル酸を製造するのに使用される新規なグリセリン脱水酸化用触媒と、その製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸、特にアクロレインやアクリル酸の製造はプロピレンを出発原料とし、触媒を用いて気相酸化する方法が一般的な工業的製造方法として採用されている。しかし、近年、地球温暖化や石油枯渇の観点から、化石資源に依存せず、バイオ資源から燃料や有機製品を製造する方法が求められている。その一例が、バイオエタノールから油脂の転換によるバイオディーゼルであり、その生産量は年間2000万トンを超えるといわれている。これは植物油から製造されるため、化石燃料の代替燃料となるうえに、二酸化炭素の排出量が少ない点でも注目され、需要の増大が見込まれている。このバイオディーゼルの製造時に副生成物としてその生産量の1/10の量となるグリセリンが生成する。このグリセリンは医薬品、化粧品、食料品などの添加物として利用されているが、最近需給バランスが崩れ、大量のグリセリンが廃棄物として処分されている。よって、近年、グリセリンの新規用途の開発や需要拡大につながる合成反応の研究が活発化している。

[0003] グリセリンを脱水してアクロレイン、更にはアクリル酸を製造する工業的プロセスの開発では種々の触媒が開発されており、本出願人も多くの特許を出願している。例えば特許文献1にはリンとバナジウムを必須の構成元素とするリン-バナジウム系複合金属酸化物又はその前駆体を主成分とする、グ

リセリン接触脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いるグリセリン脱水用触媒が開示されている。

[0004] また、特許文献2にはタングステンとバナジウムを必須の構成元素とするタングステン-バナジウム系複合金属酸化物を主成分とするグリセリン脱水反応してアクロレイン及びアクリル酸を製造するのに用いるグリセリン脱水用触媒が開示されている。

[0005] 特許文献3ではグリセリンの脱水からアクリル酸を製造する方法であるが触媒として金属の形または酸化物、硫酸塩または燐酸塩の形で単一もしくは混合物の形で行うことが開示されている。

[0006] 非特許文献1ではタングステンとバナジウムを成分とする複合金属酸化物触媒を用いたグリセリンからアクリル酸を一段で行うことが開示されているが、空間速度が遅くかつ、原料濃度が薄く、得られるアクリル酸選択率が26%と低い。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-99596号公報

特許文献2：国際特許WO2012/005348公報

特許文献3：国際特許WO2006/114506公報

非特許文献1：Green Chem. , 2011, 13, 2954

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1及び2ではアクリル酸として使用するためには得られたアクロレインをMo、V、W、Cu系触媒を用いて更に酸化する必要がある、工業生産する場合には設備投資が高価となる課題がある。一方、特許文献2ではアクリル酸収率は一段反応では数%と収率が低いことから、工業的に有利とは言い難い。また、非特許文献1では生産性が低いことから工業的に有利とは言い難い。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、水熱合成及び焼成によって調製されたタングステン-バナジウム-ニオブ系触媒を用いることによりグリセリンから一段反応でアクリル酸を高収率で得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 即ち、本発明は

(1) 少なくともタングステン、ニオブ及びバナジウムを有する化合物を水と混合して得られた混合液を、水熱合成によって固形分を得て、該固形分を焼成することによって得られることを特徴とする下記の式(1)で表される、グリセリンからアクリル酸を製造するために使用する複合金属酸化物触媒、



ここで成分Aは周期表の第1族から第16族に属する元素及びアンモニウムの中から選ばれる少なくとも一種を表し、Wはタングステン、Vはバナジウム、Nbはニオブを表す。aは $0 \leq a$ 、bは $0 < b$ 、cは $0 < c$ であり、xは各元素の酸化数によって定まる値である。

(2) 複合金属酸化物のXRD(Cu-K α 線)パターンにおいて $2\theta = 22.6^\circ \pm 0.3^\circ$ と $2\theta = 46.1^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有することを特徴とする(1)記載の複合金属酸化物触媒、

(3) グリセリンからアクリル酸を製造するために使用する(1)または(2)記載の複合金属酸化物触媒の製造方法、

(4) (1)または(2)記載の複合金属酸化物触媒を用いた、グリセリンからアクリル酸の製造方法、に関する。

発明の効果

[0011] 本発明で得られる触媒を用いるグリセリンからアクリル酸を高収率で得ることができる。更に一段で反応を行うことができることから設備投資を抑えることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の好ましい触媒は一般式(1)



で表される。(式中、Aは周期表の第1族から第16族に属する元素及びアンモニウムの中から選ばれる少なくとも一種を表し、Wはタングステン、Vはバナジウム、Nbはニオブを表す。aは $0 \leq a$ 、bは $0 < b$ 、cは $0 < c$ であり、xは各元素の酸化数によって定まる値である)本発明の製造方法は少なくともタングステンを有する化合物、ニオブを有する化合物及びバナジウムを有する化合物を水と混合して得られた混合液を、水熱合成によって固形分を得て、該固形分を焼成するものである。

本発明の製造方法における出発原料化合物としては特に制限はない。タングステン化合物としてはパラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン酸等が挙げられる。バナジウム化合物としてはメタバナジン酸アンモニウム、硫酸バナジル、酸化バナジウム等が挙げられる。ニオブ化合物としては酸化ニオブ、ニオブ酸、水酸化ニオブ、シュウ酸水素ニオブ、シュウ酸水素ニオブアンモニウム、塩化ニオブ、ニオブフェノキシド等が挙げられる。

[0013] これらの原料を使用して混合液を調製するが、水の使用量はこれら原材料を溶解できるか、溶解できなくても均一なスラリー状にできる程度であれば特に制限はない。

[0014] 次に水熱合成であるが、得られた混合液もしくはスラリー液をオートクレーブに仕込んで行う。反応は空気中で行うこともできるが、反応開始前に空気の代わりにその一部あるいは全量を窒素、ヘリウム等の不活性ガスで置換して行っても構わない。水熱合成の反応温度は通常 $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応時間は $1 \sim 300$ 時間である。オートクレーブ内の圧力は飽和蒸気圧であり、水熱合成中攪拌を行っても良い。水熱合成終了後、反応液は冷却した後、固形分をろ過、水洗、乾燥する。

[0015] 次に焼成であるが、回収した乾燥粉末を空気もしくは窒素、ヘリウム等の不活性ガス中で 300°C 以上、 $0.5 \sim 10$ 時間かけて行い、目的とする複合金属酸化物触媒を得る。焼成工程は、触媒の比表面積値に関与するので、

触媒の活性制御も焼成温度を適宜決定することで可能である。

[0016] 式中、成分Aを水熱合成後および／または乾燥後および／または焼成後に添加することができる。即ち、添加方法としてはA成分を含む水溶液もしくは有機溶液を得られた複合金属酸化物触媒に噴霧混合、乾式及び湿式含浸担持など特に制限はない。担持して得られた複合金属酸化物を乾燥、焼成処理を行い本発明の触媒として使用することができる。

[0017] このとき用いられる成分Aは周期表の第1族から第16族に属する元素及びアンモニウムの中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物として金属塩とオニウム塩等が挙げられる。金属塩としてはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の塩、オニウム塩としてはアミン塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等を挙げられるが特に制限はない。

[0018] 本発明によって得られた少なくともタングステン、ニオブ及びバナジウムを有する複合金属酸化物のXRD測定データは、XRD (Cu-K α 線) パターンにおいて $2\theta = 22.6^\circ \pm 0.3^\circ$ と $2\theta = 46.1^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に含まれるタングステン、ニオブ及びバナジウムを有する複合金属酸化物に係るXRD (Cu-K α 線) パターン

[0020] 本発明の複合金属酸化物触媒はグリセリンからアクリル酸を製造する際に用いられる触媒であり、複合金属酸化物触媒が担持されていても良い。用いられる担体としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ゼオライト、炭化珪素、炭化物などが挙げられる。この中から1種の担体に担持しても良いし、2種以上からなる複合体や混合物からなる担体に担持しても良い。担持することにより、活性物質を有効に利用することができる。担持量として特に制限はない。

[0021] 触媒の形状としては、特に制限はなく、不定形な顆粒や粉末、成形体でも

よい。成形体としては球状、ペレット、円筒体、中空円筒体等が挙げられるが、特に制限はない。触媒の大きさとしては1～10mmが固定床での気相反応、1mm以下が流動床での気相反応もしくは液相反応に適している。

[0022] 本発明のグリセリンからアクリル酸を製造する反応は気相反応を行う。気相反応を行うときは固定床、流動床、循環流動床、移動床など様々な型の反応器が存在するが、好ましくは固定床である。

[0023] 本発明の複合金属酸化物触媒を用いたグリセリンからアクリル酸の製造方法において、反応温度は200℃～450℃であることが好ましい。グリセリンの沸点が高いため、200℃未満ではグリセリンや反応生成物による重合や炭化により触媒寿命が短くなるおそれがあり、450℃を超えると並行反応や逐次反応が増加し、目的とするアクリル酸の収率が低下するおそれがある。圧力は特に限定はしないが、相対圧力で5気圧以下が好ましく、より好ましくは2気圧以下である。高圧では気化したグリセリンが再液化するおそれがあることと炭素析出が促進され、触媒寿命が短くなるおそれがある。

[0024] 触媒に対する原料ガスの供給量としては、空間速度500～10000 hr⁻¹がこのましく、500 hr⁻¹以下では逐次反応によりアクリル酸収率が低下するおそれがあり、10000 hr⁻¹以上だとグリセリン転化率が低下するおそれがある。

[0025] 原料となるグリセリン水溶液は5～90重量%の濃度範囲となることが望ましい。より好ましくは10～60重量%である。グリセリン濃度が高すぎるとグリセリンエーテルが生成したり、生成したアクリル酸がグリセリンと反応したりするため、あまり好ましくない。さらにグリセリンを気化するために膨大なエネルギーを要することになる。

[0026] 原料ガスのガス組成としては、グリセリンが2～10容量%、分子状酸素が2～20容量%であり、その他、窒素やヘリウム等の不活性ガスおよびスチームは、前記空間速度やグリセリン水溶液濃度の指定範囲内となるように供給することで行なわれる。

実施例

[0027] 以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、その主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例におけるグリセリン転化率、アクロレイン収率、アクリル酸収率はそれぞれ次の通り定義される。

グリセリン転化率（モル％）＝ $100 \times (\text{供給したグリセリンモル数} - \text{未反応グリセリンモル数}) / (\text{供給したグリセリンモル数})$

アクロレイン収率（モル％）＝ $100 \times (\text{生成したアクロレインモル数}) / (\text{供給したグリセリンモル数})$

アクリル酸収率（モル％）＝ $100 \times (\text{生成したアクリル酸モル数}) / (\text{供給したグリセリンモル数})$

[0028] 実施例 1

蒸留水 25 ml に酸化ニオブ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.375 g を分散させた。蒸留水 20 ml にパラタングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.690 g と硫酸バナジウム 0.158 g ($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を溶解した。これらの溶液を酸化ニオブ溶液に加えて、室温で約 5 分攪拌しスラリー液を調製した。得られたスラリー液を残渣がないようにオートクレーブ（内容量 50 ml）へ移し、175℃で 72 時間水熱合成を行った。得られた生成物を、ろ過・水洗し 80℃で一昼夜乾燥し、空気雰囲気下に 400℃で 4 時間焼成を行い $\text{W}_{1.35}\text{V}_{0.3}\text{Nb}$ （酸素除く）である本発明の触媒を得た。

このようにして得られた複合金属酸化物の測定データは、XRD（Cu-K α 線）パターンにおいて $2\theta = 22.6^\circ \pm 0.3^\circ$ と $2\theta = 46.1^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有する。

（評価試験）

得られた触媒 0.2 g を用いて触媒評価試験に使用した。触媒評価試験には固定床流通反応装置を使用し、内径 12 mm のパイレックス（登録商標）管に上記触媒を 0.2 g 充填し、グリセリン／酸素／窒素／水＝4／11.2／44.8／20（ml/min.）からなる原料混合ガスを流しながら

、反応温度 285℃で反応試験を行った。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。反応結果はグリセリン転化率 100%、アクロレイン収率 13.9%、アクリル酸収率 31.4%であった。

[0029] 実施例 2

実施例 1 において硫酸バナジウムを 0.184 g とした以外は実施例 1 と同様にして、 $W_{1.35}V_{0.35}Nb$ (酸素除く) である本発明の触媒を得た。実施例 2 の触媒評価試験は実施例 1 と同様に行なったところグリセリン転化率 100%、アクロレイン収率 2.2%、アクリル酸収率 32.2%であった。

[0030] 比較例 1

実施例 1 において硫酸バナジウムを使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の触媒を得た。この比較例 1 の触媒評価試験は実施例 1 と同様に行ったところグリセリン転化率 98.9%、アクロレイン収率 74.5%、アクリル酸収率 0.1%であった。

[0031] 比較例 2

実施例 1 において蒸留水 45 ml にパラタングステン酸アンモニウム ($(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$) 0.690 g と硫酸バナジウム 0.527 g ($VO_2SO_4 \cdot nH_2O$) を溶解した以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 の触媒 $W_{1.35}V$ (酸素除く) を得た。この比較用触媒の評価試験を実施例 1 と同様に行ったところグリセリン転化率 100%、アクロレイン収率 3.3%、アクリル酸収率 18.2%であった。

請求の範囲

[請求項1] 少なくともタングステン、ニオブ及びバナジウムを有する化合物を水と混合して得られた混合液を、水熱合成によって固形分を得て、該固形分を焼成することによって得られることを特徴とする下記の式(1)で表される、グリセリンからアクリル酸を製造するために使用する複合金属酸化物触媒、



ここで成分Aは周期表の第1族から第16族に属する元素及びアンモニウムの中から選ばれる少なくとも一種を表し、Wはタングステン、Vはバナジウム、Nbはニオブを表す。aは $0 \leq a$ 、bは $0 < b$ 、cは $0 < c$ であり、xは各元素の酸化数によって定まる値である。

[請求項2] 複合金属酸化物のXRD(Cu-K α 線)パターンにおいて $2\theta = 22.6^\circ \pm 0.3^\circ$ と $2\theta = 46.1^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有することを特徴とする請求項1記載の複合金属酸化物触媒。

[請求項3] グリセリンからアクリル酸を製造するために使用する請求項1または2に記載の複合金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項4] 請求項1または2に記載の複合金属酸化物触媒を用いた、グリセリンからアクリル酸の製造方法。

[圖1]

