

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 6 日 (06.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/039760 A1

(51) 国際特許分類:
37/04, C07C 51/235, 57/055, C07B 61/00

B01J 27/199,

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015893

(22) 国際出願日: 2004 年 10 月 27 日 (27.10.2004)

(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 2003-365984

2003 年 10 月 27 日 (27.10.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤 啓幸 (NAITOU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 烏田 隆志 (KARASUDA, Takashi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 福井 友基 (FUKUI, Tomoki) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CATALYST FOR METHACRYLIC ACID PRODUCTION, CATALYST FOR METHACRYLIC ACID PRODUCTION, AND PROCESS FOR PRODUCING METHACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: メタクリル酸製造用触媒の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、メタクリル酸の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a catalyst which is for use in producing methacrylic acid by catalytically oxidizing methacrolein in a vapor phase with molecular oxygen and which contains given atoms in a given atomic proportion, characterized by comprising: (i) a step in which a solution or slurry (liquid (I)) containing at least molybdenum (Mo), phosphorus (P), and vanadium (V) is prepared; (ii) a step in which a solution or slurry (liquid (II)) containing ammonium radicals is prepared; (iii) a step in which one (liquid (PR)) of the liquids (I) and (II) is introduced into a tank (tank (A)) and the other liquid (liquid (LA)) is poured on a continuous region in the surface of the liquid (PR) introduced into the tank (A), the continuous region accounting for 0.01 to 10% of the whole area of the surface of the liquid (PR), to thereby prepare a mixture of the liquids (I) and (II); and (iv) a step in which the resultant solution or slurry, which contains a catalyst precursor comprising all the catalyst ingredients, is dried/burned.

(57) 要約: メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、(i) 少なくともモリブデン (Mo)、リン (P) およびバナジウム (V) を含む溶液またはスラリー (I 液) を調製する工程と、(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー (II 液) を調製する工程と、(iii) 前記 I 液または II 液のいずれか一方の液 (PR 液) を槽 (A 槽) に装入し、該 A 槽に装入された該 PR 液の液面の全面積に対し 0.01 ~ 10% の面積を有する連続する液面域に他方の前記液 (LA 液) を投入して I 液 II 液混合液を調製する工程と、(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程を含むことを特徴とする、所定原子を所定の原子比率で含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

WO 2005/039760 A1

明 細 書

メタクリル酸製造用触媒の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、メタクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用する触媒(以下、メタクリル酸製造用触媒と表すことがある。)の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、および、メタクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、モリブデン、バナジウム、リン、およびアンチモン、銅などから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、タングステン、ベリリウム、マグネシウムなどから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって触媒を調製する方法が開示されている。

[0003] また、特許文献2には、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリーと、アンモニア化合物を含む溶液またはスラリーを混合し、得られた混合液または混合スラリーに、カリウム等を含む溶液またはスラリーを混合する工程を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法が開示されている。特に、実施例としてモリブデン、リンおよびバナジウムを含む液に、アンモニア水を滴下して両者を混合することが開示されている。

特許文献1:特開平5-31368号公報

特許文献2:特開2000-296336号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、これらの特許文献に開示された方法を用いて製造された触媒は、メタクリル酸の収率が必ずしも十分でなく、工業触媒としてさらに優れた性能を有する触媒が望まれている。

[0005] 本発明は、収率の高いメタクリル酸製造用触媒、その製造方法、およびこの触媒を

用いたメタ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

[0006] 上記課題を解決した本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、下記式(1)



で表される組成を有する、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、

(i) 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー(I液)を調製する工程と、

(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー(II液)を調製する工程と、

(iii) 前記I液またはII液のいずれか一方の液(PR液)を槽(A槽)に装入し、該A槽に装入された該PR液の液面の全面積に対し0.01〜10%の面積を有する連続する液面域に他方の前記液(LA液)を投入してI液II液混合液を調製する工程と、

(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程

を含むことを特徴とする。

[0007] 前記式(1)において、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。また式(1)において、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5〜3、c=0.01〜3、d=0.01〜2、e=0〜3、f=0〜3、g=0.01〜3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0008] また、上記本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、前記A槽に装入されたPR液を攪拌動力0.01〜3.5kW/m³で攪拌しながら前記LA液を投入することを特徴とする。

[0009] さらに、上記本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、前記LA液の投入が、前記A槽に装入されたPR液の液面から0.05〜2mの高さから行われることを特徴とする。

[0010] また、上記課題を解決した本発明は、上記本発明の方法によって製造されたメタクリル酸製造用触媒である。

[0011] また、上記課題を解決した本発明は、上記本発明のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法、メタクリル酸収率の高い触媒および高収率でメタクリル酸を製造することのできるメタクリル酸の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の触媒の製造方法によって製造することのできるメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いるものであって、次の式(1)で表される組成を有するものである。

[0014]
$$\begin{matrix} \text{P} & \text{Mo} & \text{V} & \text{Cu} & \text{X} & \text{Y} & \text{Z} & \text{O} \\ a & b & c & d & e & f & g & h \end{matrix} \quad (1)$$

式(1)において、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5〜3、c=0.01〜3、d=0.01〜2、e=0〜3、f=0〜3、g=0.01〜3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0015] 本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、(i)少なくともモリブデン、リンおよ

びバナジウムを含む溶液またはスラリー(I液)を調製する工程と、(ii)アンモニウム根を含む溶液またはスラリー(II液)を調製する工程と、(iii)前記I液またはII液のいずれか一方の液(PR液と表すことがある)を槽(A槽と表すことがある)に装入し、A槽に装入されたPR液の液面の全面積に対し0.01〜10%の面積を有する連続する液面域に他方の前記液(LA液と表すことがある)を投入してI液II液混合液を調製する工程と、(iv)前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを、乾燥し、得られた乾燥触媒前駆体を焼成する(「乾燥し、得られた乾燥触媒前駆体を焼成する」を「乾燥・焼成する」と表すことがある)工程を含む。

[0016] なお、本発明においてアンモニウム根とは、アンモニウム(NH_4^+)になり得るアンモニア(NH_3)、またはアンモニウム塩等のアンモニウム含有化合物に含まれるアンモニウムのことをいう。

[0017] 本発明において、I液、II液の調製に用いる槽および両液の混合に用いるA槽は特に限定されず、従来公知の槽を使用することができるが、槽型反応槽が好適に使用できる。また、槽には攪拌機、邪魔板、熱交換のためのジャケットやコイルが設置されていても差し支えない。ここで攪拌機は、パドル翼、プロペラ翼、タービン翼、平羽根、湾曲羽根など公知の攪拌翼を1段あるいは上下方向に同一翼または異種翼を2段以上で使用する可以使用。さらに、スクリューアンカー、マックスブレンド(登録商標、住友重機械工業社製)などのいわゆる大型翼を用いることもできる。

[0018] 以下、I液、II液の調製方法およびこれら両液の混合方法について詳しく述べる。

[0019] <I液の調製方法>

I液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの化合物等の原料を溶媒に溶解または懸濁させて調製する。I液は、モリブデン、リンおよびバナジウムの他に、銅、上記元素X、上記元素Y、上記元素Zの化合物およびアンモニウム根を含む化合物を含有してもよい。

[0020] I液に含まれるアンモニウム根の量は、特に限定されないが、モリブデン12モルに対して0〜1.5モルが好ましく、0〜1.0モルがより好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒が得られる。I液中に含まれるアンモニウム根の量は、これを含む化合物やアンモニアの使用量により調節することができる。

。

- [0021] I液の調製に用いる原料としては、上記各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。これらの化合物の中から適宜選択してI液の調製に使用することができる。
- [0022] 例えば、モリブデンの化合物としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸等のアンモニウムを含まない化合物が好ましいが、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム等の各種モリブデン酸アンモニウムも少量であれば使用することができる。リンの化合物としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等を使用することができる。また、バナジウムの化合物としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等を使用することができる。さらに、リン、モリブデン、バナジウムの化合物として、リンモリブデン酸、モリブドバナドリ酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸を使用することもできる。
- [0023] これらの化合物は、各元素に対して1種を用いても、2種以上を併用してもよい。
- [0024] I液の調製に使用することのできる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いるのが好ましい。I液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、I液に含まれるモリブデン化合物と溶媒の含有比(質量比)を1:0.1〜1:100とするのが好ましく、1:0.5〜1:50とするのがより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。
- [0025] I液は、原料として用いる上記化合物を溶媒と混合しこれを常温で攪拌して溶解または懸濁して溶液またはスラリーとすることにより調製することができる。一般的には、加熱攪拌して調製するのが好ましい。通常、加熱温度は80℃以上とするのが好ましく、90℃以上とするのがより好ましい。また、加熱温度は、通常150℃以下とするのが好ましく、130℃以下とするのがより好ましい。加熱温度をこのような範囲とすると、活性の高い触媒を得ることができる。加熱時間は、通常、0.5時間以上とするのが好ましく、1時間以上とするのがより好ましい。また、加熱時間は、通常、24時間以下とするのが好ましく、12時間以下とするのがより好ましい。加熱時間をこのような範囲とすると、上記化合物を容易に溶解または懸濁させることができ、これにより原料同士の反応を十分に進行させることができる。

[0026] また、上記元素Zの化合物は、溶媒と混合し溶解または懸濁して、溶液またはスラリー(III液と表すことがある)を調製し、これを、モリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリーに添加するのが好ましい。この際溶液またはスラリーの温度を80℃以下とするのが好ましく、30〜70℃とするのがさらに好ましい。特に優れた効果が得られるところから元素Zとしてはセシウムが好ましい。例えば、I液の調製において原料として使用するセシウムの化合物としては、硝酸セシウム、炭酸セシウム、水酸化セシウム等を使用することができる。セシウムの化合物は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

[0027] <II液の調製方法>

II液は、アンモニウム根を含む化合物を溶媒に溶解または懸濁させて調製することができる。

[0028] II液は、アンモニウム根を含む化合物の他に、リン、モリブデン、バナジウム、銅、元素X、元素Yおよび元素Zの化合物を含んでいてもよいが、これらの化合物を実質的に含まないものが好ましい。

[0029] II液に含まれるアンモニウム根の量は、特に限定されないが、I液に含まれるモリブデン12モルに対して6モル以上とするのが好ましく、7モル以上とするのがより好ましい。また、II液に含まれるアンモニウム根の量は、I液中に含まれるモリブデン12モルに対して17モル以下とするのが好ましく、15モル以下とするのがより好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。

[0030] II液の調製に用いることのできるアンモニウム根を含む化合物はアンモニアやアンモニウム塩である。具体的には、アンモニア(アンモニア水)、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等を例示することができる。アンモニウム根を含む化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

[0031] II液を調製するのに使用することのできる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等を挙げることができるが、通常、水を用いるのが好ましい。II液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、II液中に含まれるアンモニウム根を含む化合物と溶媒の含有比(質量比)を1:0.1〜1:100とするのが好ましく、1:0.5〜1:50とするのがより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒

を得ることができる。

[0032] II液は、通常、アンモニウム根を含む化合物を溶媒に加え、常温で攪拌して溶解しまたは懸濁して溶液またはスラリーとして調製すればよい。必要に応じて80℃程度まで加熱して調製することもできる。ただし、アンモニウム根を含む化合物としてアンモニア水をそのまま用いる場合は、溶媒である水を既に含むので、このような調製工程は必ずしも必要ではない。

[0033] <I液、II液の混合>

本発明において、I液またはII液のいずれか一方の液（PR液）を槽（A槽）に装入し、他方の液（LA液）をA槽に投入して両液を混合する。PR液とするI液またはII液をA槽中で調製した場合には、これをそのままA槽に装入したPR液とすればよい。LA液は、A槽に装入されたPR液の液面の全面積に対し0.01～10%の面積を有する連続する液面域、好ましくは0.05～5%の面積を有する連続する液面域に投入することが重要である。

[0034] このような方法でLA液をPR液に投入して両液を混合することにより、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。I液、II液の混合部付近の局所的なpH分布がメタクロレイン酸化に有効な結晶構造を形成するために有利に作用し、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができるようになるものと推測している。

[0035] LA液をA槽に投入する際に、A槽に装入されたPR液を攪拌動力0.01～3.5kW/m³で攪拌することが好ましく、0.05～3kW/m³で攪拌することがより好ましい。PR液の攪拌を上記攪拌動力の範囲で行うことによりメタクロレイン酸化に有効な結晶構造が形成され、得られる触媒のメタクリル酸収率が向上するものと推定される。

[0036] また、LA液をA槽に投入する際に、A槽に装入されたPR液の液面から0.05～2mの高さからLA液の投入を行うのが好ましく、0.1～1.5mの高さからLA液の投入を行うのがより好ましい。LA液の投入を行う高さを、PR液の液面から0.05m以上とすると、PR液を攪拌してもPR液がLA液の投入口と接触することがなく、1.5m以下とするとLA液が分散したり、A槽の内壁にLA液が接触することがなく、メタクロレイン酸化に有効な結晶構造が形成され、得られる触媒のメタクリル酸収率が向上するものと推定される。

- [0037] 本発明において、LA液をA槽に投入する方法は特に制限されないが、LA液を槽から配管を通してA槽の上あるいは横から自然落下させて投入する方法、あるいはポンプ等で定量的に送液する方法などを挙げることができる。
- [0038] LA液をA槽に投入するための投入口の数には特に制限はなく、LA液が、A槽に装入されたI液II液の液面の連続した液面域に投入されていれば投入口を1箇所としても複数箇所としても差し支えない。投入口は、通常1箇所とするのが好ましい。
- [0039] 本発明においては、例えば、PR液を前記I液としLA液を前記II液とすることも、PR液を前記II液としLA液を前記I液とすることもできる。また、LA液を2回以上に分割して投入してもよい。LA液投入時のLA液およびPR液の温度は特に限定されないが、通常100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、通常、室温以上とするのが好ましい。
- [0040] LA液の投入は、LA液を攪拌しながら行うこともできる。
- [0041] 所望の場合には、元素Zを含まないI液II液混合液を上述した方法により調製した後に、元素Zの化合物を含む溶液またはスラリー(III液)を添加してもよい。
- [0042] III液の投入方法は、特に限定されず、例えば、I液II液混合液にIII液を投入する方法、III液にI液II液混合液を投入する方法、またはIII液とI液II液混合液とを同時に投入する方法等の方法を採用することができる。
- [0043] 全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーの調製は、I液およびII液(所望の場合にはさらに前記III液)を常温で混合して調製しても、加熱して調製してもよい。混合時の温度は、100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、通常、室温以上とするのが好ましい。このような範囲の液温でI液およびII液(所望の場合にはさらに前記III液)を、混合し触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを調製することにより、活性の高い触媒が得られる。混合は、通常、攪拌しながら行われる。また、混合時間は特に限定されず、適宜定めればよい。
- [0044] <乾燥・焼成>
- 次いで、このようにして全ての触媒成分を含む触媒前駆体の溶液またはスラリーが得られたら、この溶液またはスラリーを乾燥して、触媒前駆体の乾燥物を得る。
- [0045] 触媒前駆体の溶液またはスラリーの乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用

いることができる。例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、時間等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

[0046] このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物は、必要により粉碎した後、焼成し触媒を調製することができる。触媒前駆体の乾燥物を予め成形して焼成を行ってもよいし、成形せずにこれを焼成することもできる。通常、成形品を作製し、これを焼成して触媒を調製するのが好ましい。

[0047] 成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法を適用することができる。シリカ等の担体を用いて成形することもできる。通常、担体を用いず成形する方法が好ましい。具体的な成形方法として、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等を挙げることができる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の所望の形状を選択することができる。

[0048] なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

[0049] このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成してメタクリル酸製造用触媒を調製する。焼成する方法や焼成条件は特に限定されず、公知の焼成方法および焼成条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常の焼成条件は、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、焼成温度、200～500℃、好ましくは300～450℃で、焼成時間、0.5時間以上、好ましくは1～40時間である。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させないような気体を意味する。このような気体として、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等を挙げることができる。

[0050] <メタクリル酸の製造方法>

次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。

[0051] 本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られた本発明の触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法である。

- [0052] 上記本発明のメタクリル酸の製造方法においては、メタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを触媒と接触させる。原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができる。通常、メタクロレイン濃度は、1〜20容量%であり、特に3〜10容量%が好ましい。原料ガス中には、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少なくするのが好ましい。
- [0053] 分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的である。所望の場合には、純酸素で富化した空気等を用いることができる。原料ガス中の分子状酸素は、通常、メタクロレイン1モルに対して、0.4〜4モルであり、特に0.5〜3モルが好ましい。原料ガスは、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。また、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。原料ガス中の水蒸気濃度は、通常0.1〜50容量%であり、特に1〜40容量%が好ましい。水蒸気の存在下で反応を行うと、より高収率でメタクリル酸を得ることができる。
- [0054] メタクロレインの気相接触反応は、通常、固定床で行う。触媒層は1層としても2層以上としてもよい。触媒は、担体に担持させたものであっても、その他の添加成分を混合したものであってもよい。反応圧力は、常圧から数気圧までがよい。反応温度は、通常、230〜450℃の範囲で選ぶことができる。特に250〜400℃が好ましい。原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、接触時間が1.5〜15秒となるような流量とし、特に2〜5秒となるような流量とするのが好ましい。
- [0055] 本発明のメタクリル酸の製造方法における触媒性能の向上に関するメカニズムについては明らかではないが、前述したように、PR液へLA液を投入する際におけるI液II液の混合部付近の局所的なpH分布がメタクロレイン酸化に有効な結晶構造を形成するために有利に作用しメタクリル酸を高い収率で得られるような結晶構造が形成されるためと推定されている。

実施例

- [0056] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0057] なお、触媒の組成は触媒原料の仕込み量から求めた。また、メタクリル酸の製造における原料ガスおよび反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

得られた分析結果に基づき、メタクロレインの転化率(MAL転化率と表すことがある)、生成したメタクリル酸の選択率(MAA選択率と表すことがある)、メタクリル酸の単流収率(MAA収率と表すことがある)を以下の式により求めた。

[0058] $\text{メタクロレインの転化率}(\%) = (B/A) \times 100$

$\text{メタクリル酸の選択率}(\%) = (C/B) \times 100$

$\text{メタクリル酸の単流収率}(\%) = (C/A) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

[0059] また、PR液の液面の全面積(S_p と表すことがある)に対する、LA液が投入される液面域の面積(S_l)の百分率は以下の式により求めた。なお、PR液の液面の全面積(S_p)は、PR液の液面の高さにおけるA槽内部の水平断面積、またLA液が投入される液面域の面積(S_l)は、PR液の液面の高さにおける投入したLA液の水平断面積である。なお、実施例において投入したLA液は投入口の開口面積と同じ太さのままPR液に着水したことから、 S_l は投入口の開口面積とした。

[0060] $\text{PR液の液面の全面積に対するLA液の投入された液面域の面積の割合}(\%) = (S_l / S_p) \times 100$

[0061] [実施例1]

直径340mm、内容積30Lの槽型反応槽(A槽)に室温の純水10kgを投入し、パドル1段翼で攪拌しながら三酸化モリブデン5000g、85質量%リン酸366.5g、メタバナジン酸アンモニウム202.8g、硝酸銅69.8gを純水610gに溶解した溶液および硝酸第二鉄58.4gを純水250gに溶解した溶液を加え、98℃に昇温後、98℃で5時間加熱攪拌した。得られた混合液を50℃に冷却し、この混合液に硝酸セシウム732.3gを純水1250gに溶解した溶液を添加して、得られた混合液をI液とした。

[0062] 一方、内容積2Lの反応槽(B槽)に室温で25質量%アンモニア水1988gを投入しI液とした。

[0063] 50℃に保持したA槽中のI液をPR液として攪拌動力0.2kW/m³で攪拌し、このPR液に、PR液の液面から0.3mの高さの投入口(直径20mm)からLA液であるII液を投入し、触媒前駆体を含むスラリーを得た。LA液の投入された液面域は連続した

直径約20mmのほぼ円形の液面域であり、PR液の液面の全面積に対する上記LA液の投入された液面域の面積の割合は0.4%であった。

- [0064] この触媒前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、乾燥物を得た。得られた乾燥物を加圧成形し、空気流通下、380℃にて12時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $\text{P}_{1.1} \text{Mo}_{12} \text{V}_{0.6} \text{Cu}_{0.1} \text{Fe}_{0.05} \text{Cs}_{1.3}$ であった。

- [0065] (メタクリル酸の合成反応)

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%、窒素55容量%の混合ガスを、常圧下、反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じ反応を行った。この結果を表1に示した。

- [0066] [実施例2]

実施例1において、A槽中のPR液(I液)に、直径40mmの投入口からLA液(II液)を投入した以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

- [0067] [実施例3]

実施例1において、A槽中のPR液(I液)に、直径100mmの投入口からLA液(II液)を投入した点以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

- [0068] [実施例4]

実施例1において、PR液の攪拌動力を4.0kW/m³とした点以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

- [0069] [比較例1]

実施例1において、A槽中のPR液(I液)に、直径150mmの投入口からLA液(II液)を投入した以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

- [0070] [比較例2]

実施例1において、A槽中のPR液(I液)に、直径2mmの投入口からLA液を投入した以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に

示した。

[0071] [比較例3]

実施例1において、A槽中のPR液(I液)に、A槽の内壁に沿って設けたリング状の配管の10箇所からの投入口(直径20mm)からLA液(II液)を10箇所の別個の液面域に投入した以外は、実施例1と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表1に示した。

[0072] [実施例5]

直径650mm、内容積250Lの槽型反応槽(A槽)に室温で純水100kgを投入し、パドル2段翼で攪拌しながら三酸化モリブデン50kg、85質量%リン酸2.67kg、五酸化バナジウム1.84kgおよび60%砒酸水溶液5.48kgを加え、98℃に昇温後、98℃で5時間加熱攪拌した。5時間経過後、さらに、硝酸銅1.40kgを純水6.10kgに溶解した溶液および硝酸ジルコニウム0.62kgを純水3.0kgに溶解した溶液を加えて、さらに2時間加熱攪拌を行った後、30℃に冷却し、得られた混合液をI液とした。

[0073] 内容積100Lの槽型反応槽(B槽)に室温で25質量%アンモニア水18.1kgを投入しII液とした。

[0074] 30℃に保持したA槽中のPR液(I液)を攪拌動力1.1kW/m³で攪拌し、A槽の液面から1.0mの高さの投入口(直径100mm)からLA液(II液)を投入してI液II液混合液を得た。なお、LA液の投入されたPR液(I液)の液面域は連続した直径約100mmのほぼ円形の液面域であり、PR液の液面の全面積に対する上記LA液の投入された液面域の面積の割合は2.4%であった。

[0075] 30℃に保持したI液II液混合液に、さらに、重碳酸セシウム6.18kgを純水15kgに溶解した溶液(III液)を加えて、触媒前駆体を含むスラリーを得た。

[0076] この触媒前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。得られた、固形物を加圧成形した後、空気流通下、380℃にて12時間焼成し触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{0.8}M_{0.12}V_{0.7}Cu_{0.2}As_{0.8}Zr_{0.05}Cs_{1.1}$ であった。

[0077] この触媒を用い実施例1と同様にして反応を行った。得られた結果を表1に示した。

[0078] [実施例6]

実施例5において、A槽中のPR液(I液)に、高さ2.5mの投入口からLA液(II液)を投入した以外は、実施例5と同様にして触媒調製および反応を行った。得られた結果を表1に示した。

[0079] [比較例4]

実施例5において、A槽中のPR液(I液)に、A槽の全液表面を中心として180°の方向に設置された2箇所の直径50mmの投入口(間隔は500mm)から2箇所の個別のほぼ円形の液面域にLA液(II液)を投入した以外は、実施例5と同様にして触媒調製および反応を行った。得られた結果を表1に示した。

[0080] [表1]

	LA液投入 液面域の面積割合(%)	LA液投入 液面域の形態	攪拌動力 (kW/m ³)	LA液投入高さ (m)	MAL 転化率 (%)	MAA 選択率 (%)	MAA 収率 (%)
実施例1	0.4	連続	0.2	0.3	83.1	86.7	72.0
実施例2	1.4	連続	0.2	0.3	82.8	87.0	72.0
実施例3	8.7	連続	0.2	0.3	80.4	87.2	70.1
実施例4	0.4	連続	4.0	0.3	78.8	87.0	68.6
比較例1	19.5	連続	0.2	0.3	76.5	86.3	66.0
比較例2	0.001	連続	0.2	0.3	76.0	86.5	65.7
比較例3	3.5	不連続	0.2	0.3	79.6	85.4	68.0
実施例5	2.4	連続	1.1	1.0	81.4	88.3	71.9
実施例6	2.4	連続	1.1	2.5	80.5	87.5	70.4
比較例4	1.2	不連続	1.1	1.0	79.4	85.8	68.1

産業上の利用可能性

[0081] 本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法およびこれにより製造された触媒は、本発明のメタクリル酸の製造方法を含め、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法において好適に使用することができる。

請求の範囲

[1] 下記式(1)



で表される組成を有する、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、

(i) 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー(I液)を調製する工程と、

(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー(II液)を調製する工程と、

(iii) 前記I液またはII液のいずれか一方の液(PR液)を槽(A槽)に装入し、該A槽に装入された該PR液の液面の全面積に対し0.01〜10%の面積を有する連続する液面域に他方の前記液(LA液)を投入してI液II液混合液を調製する工程と、

(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程

を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

前記式(1)において、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。また式(1)において、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5〜3、c=0.01〜3、d=0.01〜2、e=0〜3、f=0〜3、g=0.01〜3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[2] 前記A槽に装入されたPR液を攪拌動力0.01〜3.5kW/m³で攪拌しながら、前記LA液を投入することを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[3] 前記LA液の投入が、前記A槽に装入されたPR液の液面から0.05〜2mの高さか

ら行われることを特徴とする請求項1または2に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

- [4] 請求項1記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。
- [5] 請求項2記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。
- [6] 請求項3記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。
- [7] 請求項4記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。
- [8] 請求項5記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。
- [9] 請求項6記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/199, 37/04, C07G51/235, C07C57/055, C07B61/00

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)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C51/235, 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	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTplus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-190798 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 July, 2003 (08.07.03), Claims; examples; table 1 (Family: none)	1-9
X	JP 11-226412 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; examples; table 1 (Family: none)	1-9
X	JP 10-244160 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims; examples; tales 1, 2 (Family: none)	1-9

☒ 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

01 February, 2005 (01.02.05)

Date of mailing of the international search report

22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2000/072964 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 December, 2000 (07.12.00), (Family: none)	1-9
A	JP 2003-154273 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-292291 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 October, 2002 (08.10.02), (Family: none)	1-9
A	JP 2000-24502 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	1-9
P,X	JP 2004-8834 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Examples; table 2 (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-268027 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01J27/199, 37/04, C07C51/235, C07C57/055, C07B61/00		
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 ⁷ B01J21/00-38/74, C07C51/235, 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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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)		
JSTplus (JOIS) CA (STN)		
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 請求の範囲の番号
X	J P 2003-190798 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 07. 08 特許請求の範囲, 実施例, 表1 (ファミリーなし)	1-9
X	J P 11-226412 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 08. 24 特許請求の範囲, 実施例, 表1 (ファミリーなし)	1-9
☒ 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. 02. 2005	国際調査報告の発送日 22. 2. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 後 藤 政 博	4 G 8926
電話番号 03-3581-1101 内線 6787		

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 請求の範囲の番号
X	J P 10-244160 A (三菱レイヨン株式会社) 1998. 09. 14 特許請求の範囲, 実施例, 表1, 2 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2000/072964 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2000. 12. 07 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2003-154273 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 05. 27 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2002-292291 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 10. 08 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2000-24502 A (三井化学株式会社) 2000. 01. 25 (ファミリーなし)	1-9
P, X	J P 2004-8834 A (三菱レイヨン株式会社) 2004. 01. 15 実施例, 表2 (ファミリーなし)	1-9
P, A	J P 2004-268027 A (三菱レイヨン株式会社) 2004. 09. 30 (ファミリーなし)	1-9