

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月5日 (05.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/104155 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/24 (2006.01) C07C 57/055 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学
品研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306318

(74) 代理人: 川口 義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目1番11号 友泉
新宿御苑ビル 川口国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2006年3月28日 (28.03.2006)

(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2005-094734 2005年3月29日 (29.03.2005) 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 (JP).

(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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須藤 渥 (SUDO,
Atsushi) [JP/JP]; 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町
239 日本化薬株式会社内 Gunma (JP). 倉上 竜
彦 (KURAKAMI, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒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). 小島 利丈 (KOJIMA,
Toshitake) [JP/JP]; 〒3701208 群馬県高崎市岩鼻町
239 日本化薬株式会社内 Gunma (JP). 林本 成生
(HAYASHIMOTO, Shigeo) [JP/JP]; 〒1150042 東京都

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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: CATALYST FOR PRODUCING METHACRYLIC ACID AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: メタクリル酸製造用触媒及びその製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a method for preparing, with ease and simplicity, a catalyst which can be used for pro-
ducing methacrylic acid through the vapor phase catalytic oxidation of methacrolein or the like with a high yield and high selectivity,
can maintain a stable yield of methacrylic acid over a long period of time and can respond to various reaction conditions. [MEANS
FOR SOLVING PROBLEMS] A method for preparing a catalyst containing, as an active component, a salt formed by partially neu-
tralizing a heteropoly acid having molybdenum, phosphorus, vanadium, cesium, antimony and ammonia as essential components,
characterized in that a composite oxide containing the active components except antimony of the above essential active catalyst
components is mixed with an antimony compound. The antimony compound may be added when a slurry is prepared.

(57) 要約: 【課題】本発明は、メタクロレイン等を気相接触酸化してメタクリル酸を高収率、高選択的に長期間に
亘り安定的なメタクリル酸収率を維持することができ、多様な反応条件にも対応できる触媒の簡便な製造方法を提
供することを目的とする。【解決手段】モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニア
を必須成分とするヘテロポリ酸部分中和塩を活性成分とする触媒の製造方法であって、該触媒必須活性成分の、ア
ンチモン以外の活性成分を含む複合酸化物とアンチモン化合物とを混合することを特徴とする。アンチモン化合物
の添加は、スラリー調製時でもよい。

WO 2006/104155 A1

明 細 書

メタクリル酸製造用触媒及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、高活性、高選択性を有する触媒を使用してメタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化してメタクリル酸を製造するために使用される触媒としては数多くの触媒が提案されている。これら触媒の大部分はモリブデン、リンを主成分とするもので、ヘテロポリ酸及び／又はその塩の構造を有するものである。
- [0003] 例えば特許文献1にはモリブデン、バナジウム、リン、砒素、銅を必須成分とする触媒におけるそれぞれの元素の役割ならびに触媒の調製方法が詳細に記述されている。また特許文献2にはモリブデン、リン、バナジウム、アンチモン、銅を必須成分とする触媒におけるそれぞれの元素の役割ならびに触媒の調製方法が詳細に記述されており、特定の方法で調製したバナジウム、アンチモンの双方を含む触媒が反応活性、メタクリル酸選択率、触媒寿命を兼ねそろえたものであることが記述されている。また、特許文献3にはモリブデン、リン、バナジウム、アンチモン、銅系の触媒を調製するにあたって、触媒原料のうちバナジウム原料および／またはアンチモン原料をのぞく触媒原料を水に溶解または懸濁させ、アンモニウム根が存在する状態で80～200℃の温度で1～24時間加熱処理した後、バナジウム原料および／またはアンチモン原料を添加し再度80～200℃の温度で1～24時間加熱処理し、焼成する発明が記載されている。
- [0004] 特許文献4にはモリブデン、リン、バナジウム、アンチモン、銅系の触媒を調製するにあたりアンチモン成分とモリブデン、バナジウムおよび／または銅成分とを予め混合し400～800℃で熱処理したものを触媒原料に使用する発明が記載されている。
- [0005] これら公知技術は、アンチモン化合物の添加工程を種々工夫して、得られる触媒の

高活性化を図っているが、アンチモン化合物の添加工程が複雑、もしくは長時間の工程を必要とするため、簡便な製造方法の確立が必要とされている。

さらに、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸の気相接触酸化反応と同様の反応として知られているアクロレインの酸化によるアクリル酸を製造するために提案されているモリブデン－バナジウム系触媒と比較すると、反応活性は低く、目的物質への選択性も低く、寿命も短いため、提案されている触媒は一部工業化されているものの、これら触媒性能の改良が求められている。

[0006] また、触媒の最適な活性(原料の転化率)は反応条件(空間速度、原料ガスモル比、反応管径など)によって異なってくる。触媒活性が強すぎると逐次酸化反応の進行によりメタクリル酸収率が低下してしまう。一方、触媒活性が弱すぎると反応浴温度の上昇によって長時間の使用に耐えうるものにならない。そこで、触媒活性を制御する方法の確立も、多くの反応条件に対応するために必要とされている。

[0007] 特許文献5には反応器を管軸方向に二層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、活性の異なる複数個の触媒を原料ガス入り口側から出口側に向かって活性がより高くなるように充填する方法が記載されている。これにより反応器内の発熱はある程度抑えることができるが、触媒充填作業が煩雑になる。また、この特許文献5の実施例および比較例にはアンチモン量を制御して触媒活性を調節した2種の触媒を充填し反応を行っているが、これらの触媒を単層で使用するとアンチモン量の少ない触媒は活性が非常に低く、アンチモン量の多い触媒は活性が高いが選択率が低くいずれも収率が低い旨が記載されている。更にはこの二つの中間的組成の触媒でさえも収率が低く、かつ ΔT (ホットスポット温度－熱媒浴温度)が高く、熱負荷による劣化が懸念される旨が記載されている。

特許文献1:特許第3146486号公報

特許文献2:特開平9－24277号公報

特許文献3:特許第3482476号公報

特許文献4:特開平6－91172号公報

特許文献5:特許第2574948号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化してメタクリル酸を高収率、高選択的に長期間に亘り安定的なメタクリル酸収率を維持することができる触媒の簡便な製造方法及び、多様な反応条件に対応すべく触媒活性を簡便に制御する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、モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須成分とするヘテロポリ酸部分中和塩において特定の方法でアンチモン化合物を添加した触媒が極めて高い触媒性能を持つこと、また、特定の方法でアンチモンを添加することにより触媒活性を簡便かつ正確に制御できること、更にアンチモンが特許文献5と全く逆の効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(1)モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須の活性成分とする触媒の製造方法であって、該触媒必須活性成分の、アンチモン以外の活性成分を含む複合酸化物とアンチモン化合物とを混合し、得られた混合物を成型、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法

(2)アンチモン化合物を混合する工程が、複合酸化物と固体のアンチモン化合物との物理混合である上記(1)記載の製造方法

(3)モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須の活性成分とする触媒の製造方法であって、該触媒必須活性成分の、アンチモン以外の活性成分を含み加熱工程を経ることにより複合酸化物に変換しうるスラリーと、アンチモン化合物とを混合し、次いでこれを乾燥し乾燥粉体を得た後、これを成型、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法

(4)アンチモン化合物を混合する際の温度が0～35℃である上記(3)記載の製造方法

(5)成型工程が、バインダーを使用して、混合物を不活性担体にコーティングし、被覆触媒とする工程である上記(1)または(2)に記載の製造方法

(6)成型工程が、バインダーを使用して、乾燥粉体を不活性担体にコーティングし、

被覆触媒とする工程である上記(3)または(4)に記載の製造方法

(7) バインダーが水及び／または1気圧下での沸点が150℃以下の有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の液体である上記(5)または(6)に記載の製造方法

(8) 焼成温度が300～450℃である上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の製造方法

(9) 上記(1)～(8)のいずれか1項に記載の製造方法により得られた触媒

(10) 上記(9)に記載の触媒を使用することを特徴とするメタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化することによるメタクリル酸の製造方法に関する。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須成分とする高活性、高選択率な触媒を製造することができ、触媒活性の制御が容易であり、多様の反応条件に対応できる触媒の提供が可能である。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の製造方法は、触媒の活性成分(モリブデン、リン、バナジウム、セシウムおよびアンモニア)を含有する化合物を含む水溶液または該化合物の水分散体(以下、両者をあわせてスラリーという)または、これを乾燥して得られる複合酸化物とアンチモン化合物を混合する工程を含んでなる。

本発明の製造方法における好ましい実施態様は、前記複合酸化物またはスラリー(両者を前駆体Aとする)の形態によって大きく下記2つに分けられる。

(1) モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、およびアンモニア並びに必要なによりその他の元素をそれぞれ若しくは複数含有する化合物を水に溶解及び／又は分散(工程(a))させ、スラリーを調製し、これを乾燥(工程(b))し前駆体Aを得、アンチモン化合物粉末と前駆体Aを混合し(工程(c))、その後、成型(工程(d))、焼成(工程(e))して使用する。

(2) モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、およびアンモニア並びに必要なによりその他の元素をそれぞれ若しくは複数含有する化合物を水に溶解及び／又は分散(工

程(f))させ、スラリーを調製し、これにアンチモン化合物を混合し(工程(g))、これを乾燥(工程(h))、成型(工程(i))、焼成(工程(j))して使用する。

本発明において、モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニア以外の活性成分としては、銅、砒素、銀、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、錫、鉛、チタン、ジルコニウム、クロム、レニウム、ビスマス、タンゲステン、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム、トリウム、カリウム、ルビジウムからなる群から選ばれる1種以上等が挙げられる。必須成分以外の成分の添加方法は、均一な複合酸化物粉末またはスラリーが得られる方法であれば特に制限は無く、アンチモン化合物を添加する前でも良いし、アンチモン化合物を添加した後でもよい。

本発明において、活性成分含有化合物の使用割合は、その原子比がモリブデン10に対して、バナジウムが通常0.1以上で6以下、好ましくは0.3以上で2.0以下、リンが通常0.5以上で6以下、好ましくは0.7以上で2.0以下、セシウムが通常0.01以上で4.0以下、好ましくは0.1以上で2.0以下、アンモニウムが通常0.1以上で10.0以下、好ましくは0.5以上で5.0以下、アンチモンが通常0.01以上で5以下、好ましくは0.05以上で2.0以下である。必要により用いるその他の活性成分の種類及びその使用割合は、その触媒の使用条件等に合わせて、最適な性能を示す触媒が得られるように、適宜決定される。なお本発明中に記載される触媒活性成分の原子比は原料仕込み段階のものであり、酸素を除いた値である。

[0012] 以降、上記の工程に従って実施形態を説明する。

工程(a)、(f):スラリーの調製

本発明において、触媒調製用に用いられる活性成分含有化合物としては活性成分元素の、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酸化物又は酢酸塩等が挙げられる。好ましい化合物をより具体的に例示すると硝酸カリウム又は硝酸コバルト等の硝酸塩、酸化モリブデン、五酸化バナジウム、三酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化亜鉛又は酸化ゲルマニウム等の酸化物、正リン酸、リン酸、硼酸、リン酸アルミニウム又は12タンゲストリン酸等の酸(又はその塩)等が挙げられる。また、セシウム化合物として酢酸セシウム又は水酸化セシウム及びセシウム弱酸塩を、また、アンモニウム化合物として酢酸アンモニウム又は水酸化アンモニウムを使用するのが好ましい。これら活性成分を含

む化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。スラリーは、各活性成分含有化合物と水とを均一に混合して得ることができる。スラリーを調製する際の活性成分含有化合物の添加順序は、モリブデン、バナジウム、リン及び必要により他の金属元素を含有する化合物を十分に溶解し、その後セシウム化合物、アンモニウム化合物をスラリーに添加するほうが好ましい。前駆体Aとしてスラリーを選択する場合、アンチモン化合物以外の必須活性成分を添加した後、アンチモン化合物を混合するのが好ましい。アンチモン化合物としては三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどが挙げられ、三酸化アンチモンが特に好ましい。この場合の必須活性成分以外の金属化合物として例えば、銅化合物としては酢酸銅(酢酸第一銅、酢酸第二銅、塩基性酢酸銅又は酸化第二銅等、好ましくは酢酸第二銅)または酸化銅(酸化第一銅、酸化第二銅)を使用すると好ましい効果を奏する場合がある。

スラリーを調製する際の温度は、モリブデン、リン、バナジウム、及び必要により他の金属元素を含有する化合物を充分溶解できる温度まで加熱することが好ましい。セシウム化合物、アンモニウム化合物を添加する際の温度は、通常0～35℃、好ましくは10～30℃程度の範囲であるほうが、得られる触媒が高活性になる傾向がある。スラリーにおける水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できるか、または均一に混合できる量であれば特に制限はないが、乾燥方法や乾燥条件等を勘案して適宜決定される。通常スラリー調製用化合物の合計質量100質量部に対して、200～2000質量部程度である。水の量は多くてもよいが、多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストが高くなり、また完全に乾燥できない場合も生ずるなどデメリットが多い。

[0013] 工程(b)、(h):乾燥

次いで上記で得られたスラリーまたは下記工程(g)で得られたスラリーを乾燥し、乾燥粉体(複合酸化物)とする。乾燥方法は、スラリーが完全に乾燥できる方法であれば特に制限はないが、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥、蒸発乾固等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー状態から短時間に粉末又は顆粒に乾燥することができる噴霧乾燥が特に好ましい。

噴霧乾燥の乾燥温度はスラリーの濃度、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70～150℃である。また、この際得られるスラリー乾燥体の平均粒径が30～700 μm となるよう乾燥するのが好ましい。

[0014] 工程(c): 複合酸化物とアンチモン化合物の混合

複合酸化物とアンチモン化合物の混合は、両者が均一に混合できる方法であれば特に制限はなく、(c-1)両者または一方を水と混合して混合してもよいし、(c-2)両者とも固体のまま物理的に充分混合する方法等が挙げられるが、(c-2)が簡便で好ましい。なお、(c-1)を選択した場合、前記工程(b)と同様にして乾燥する。

[0015] 工程(g): スラリーとアンチモン化合物の混合

スラリーとアンチモン化合物を混合する場合の温度に特に制限はないが、0～35℃が好ましい。なお、セシウム化合物、アンモニウム化合物を添加する前のスラリー、特に35℃以上のスラリーとアンチモン化合物を混合した場合、活性の低い触媒が得られる場合があり好ましくない。

[0016] 工程(d)、(i): 成型

工程(c)で得られた混合物または工程(h)で得られた乾燥粉体は、酸化反応において反応ガスの圧力損失を少なくするために、柱状物、錠剤、リング状、球状等に成型し使用する。このうち選択性の向上や反応熱の除去が期待できることから、不活性担体にこれらを被覆し、被覆触媒とするのが特に好ましい。

この被覆工程(工程(d)、(i))は以下に述べる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混合物または乾燥粉体並びにこれらに必要により他の添加剤例えば成型助剤及び強度向上材を添加した被覆用混合物を担体に被覆する方法である。バインダーの添加方法は、1) 前記被覆用混合物に予め混合しておく、2) 被覆用混合物を固定容器内に添加すると同時に添加、3) 被覆用混合物を固定容器内に添加した後に添加、4) 被覆用混合物を固定容器内に添加する前に添加、5) 被覆用混合物とバインダーをそれぞれ分割し、2)～4)を適宜組み合わせる等の方法が任意に採用しうる。このうち5)においては、例えば被覆用混合物の固定容器壁への付着、被覆用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なうのが好ましい。

バインダーは水及びその1気圧下での沸点が150℃以下の有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であれば特に制限はない。水以外のバインダーの具体例としてはメタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類等のアルコール、好ましくは炭素数1から4のアルコール、エチルエーテル、ブチルエーテルまたはジオキサン等のエーテル、酢酸エチル又は酢酸ブチル等のエステル、アセトン又はメチルエチルケトン等のケトン等並びにそれらの水溶液等が挙げられ、特にエタノールが好ましい。バインダーとしてエタノールを使用する場合、エタノール／水＝10／0～0／10(質量比)、好ましくは水と混合し9／1～1／9(質量比)とすることが好ましい。これらバインダーの使用量は、被覆用混合物100質量部に対して通常2～60質量部、好ましくは10～50質量部である。

[0017] 本発明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、シリカアルミナ、ムライト、アラシダム等の直径1～15mm、好ましくは2.5～10mmの球形担体等が挙げられる。これら担体は通常は10～70%の空孔率を有するものが用いられる。担体と被覆用混合物の割合は通常、被覆用混合物／(被覆用混合物＋担体)＝10～75質量%、好ましくは15～60質量%となる量使用する。

被覆用混合物の割合が多い場合、被覆触媒の反応活性は大きくなるが、機械的強度が小さくなる傾向がある。逆に、被覆用混合物の割合が少ない場合、機械的強度は大きい(磨損度は小さい)が、反応活性は小さくなる傾向がある。

なお、前記において必要により使用する成型助剤としては、シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等が挙げられる。成型助剤の使用量は、混合物または乾燥粉体100質量部に対して通常1～60質量部である。

また、更に必要により触媒活性成分および反応ガスに対して不活性な、セラミックス繊維、ウイスキー等の無機繊維を強度向上材として用いる事は、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、混合物または乾燥粉体100質量部に対して通常1～30質量部である。

このようにして混合物または乾燥粉体を担体に被覆するが、この際得られる被覆品は通常直径が3～15mm程度である。

[0018] 工程(e)、(j):焼成

前記のようにして得られた被覆触媒はそのまま触媒として気相接触酸化反応に供することができるが、焼成すると触媒活性が向上する場合があります。この場合の焼成温度は通常100～450℃、好ましくは250～420℃、焼成時間は1～20時間である。

なお、焼成は、通常空気雰囲気下に行われるが、窒素のような不活性ガス雰囲気下もしくはエタノールのような還元ガス雰囲気で行ってもよい。不活性ガスもしくは還元ガス雰囲気下での焼成後に必要に応じて更に空気雰囲気下で焼成を行ってもよい。

上記のようにして得られた触媒(以下本発明の触媒という)は、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化することによるメタクリル酸の製造に用いられる。

以下、本発明の触媒を使用するのに最も好ましい原料である、メタクロレインを使用した気相接触反応につき説明する。

気相接触酸化反応には分子状酸素又は分子状酸素含有ガスが使用される。メタクロレインに対する分子状酸素の使用割合は、モル比で0.5～20の範囲が好ましく、特に1～10の範囲が好ましい。反応を円滑に進行させることを目的として、原料ガス中に水をメタクロレインに対しモル比で1～20の範囲で添加することが好ましい。

原料ガスは酸素、必要により水(通常水蒸気として含む)の他に窒素、炭酸ガス、飽和炭化水素等の反応に不活性なガス等を含んでいてもよい。

また、メタクロレインはイソブチレン、第三級ブタノール、及びメチルターシャリーブチルエーテルを酸化して得られたガスをそのまま供給してもよい。

気相接触酸化反応における反応温度は通常200～400℃、好ましくは260～360℃、原料ガスの供給量は空間速度(SV)にして、通常100～6000hr⁻¹、好ましくは300～3000hr⁻¹である。

また、気相接触酸化反応は加圧下または減圧下でも可能であるが、一般的には大

気圧付近の圧力が適している。

実施例

[0019] 以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明は実施例に限定されるものではない。

なお下記において転化率、選択率及び収率は次の通りに定義される。

転化率＝反応したメタクロレインのモル数／供給したメタクロレインのモル数×100

選択率＝生成したメタクリル酸のモル数／反応したメタクロレインのモル数×100

収率＝生成したメタクリル酸のモル数／供給したメタクロレインのモル数×100

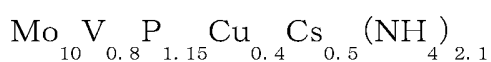
[0020] 実施例1

1) 触媒の調製

純水5680mlに三酸化モリブデン800gと五酸化バナジウム40.43g、及び85質量%正リン酸73.67gを添加し、92℃で3時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を15～20℃に冷却して、攪拌しながら9.1質量%の水酸化セシウム水溶液458.2gと、14.3質量%の酢酸アンモニウム水溶液629.1gを同時に徐々に添加し、15～20℃で1時間熟成させて黄色のスラリーを得た。

続いて、さらにそのスラリーに6.3質量%の酢酸第二銅水溶液709.9gを徐々に添加し、さらに15～20℃で30分熟成した。

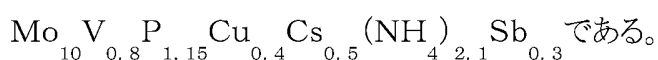
続いて、このスラリーを噴霧乾燥し複合酸化物を得た。得られた複合酸化物の組成は



である。

次いで複合酸化物320g、三酸化アンチモン6.9g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体(粒径3.5mm)300gに90質量%エタノール水溶液約80gをバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において380℃で5時間かけて焼成を行い目的とする被覆触媒(本発明の触媒)を得た。

得られた触媒の活性成分組成は



[0021] 2)メタクロレインの触媒酸化反応

得られた被覆触媒10.3mlを内径18.4mmのステンレス反応管に充填し、原料ガス(組成(モル比);メタクロレイン:酸素:水蒸気:窒素=1:2:4:18.6)、空間速度(SV)1200hr⁻¹、反応浴温度310℃の条件で、メタクロレインの酸化反応を実施した。反応は、最初反応浴温度310℃で3時間反応を続け、次いで反応浴温度を350℃に上げ15時間反応を続けた(今後この処理を高温反応処理という)。次いで反応浴温度を310℃に下げて反応成績の測定を行った。

結果を表1に示す。

[0022] [表1]

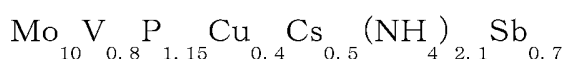
表1 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例1	反応初期	87.26	81.19	70.85
	高温反応処理後	89.69	83.50	74.89

このようにモリブデン10に対するアンチモンの添加量が0.05～0.3である触媒は活性が強く、高い空間速度の条件で使用するときに優れた活性、選択率を発揮する。また反応管径が小さく線速が大きい条件で使用しても優れた活性、選択率を発揮する。増産などにより空間速度を大きくする場合、また触媒量を減らしてコストメリットを出したい時に使用するとよい。

[0023] 実施例2

実施例1において複合酸化物320g、三酸化アンチモン16.1g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合したこと以外は実施例1と同様の方法で被覆触媒(本発明の触媒)を調製した。得られた触媒の活性成分組成は



である。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行った。結果を表2に示す。

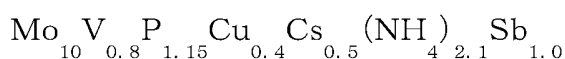
[0024] [表2]

表2 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例2	反応初期	73.31	83.91	61.51
	高温反応処理後	81.39	85.48	69.57

[0025] 実施例3

実施例1において複合酸化物320g、三酸化アンチモン22.7g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合したこと以外は実施例1と同様の方法で被覆触媒(本発明の触媒)を調製した。得られた触媒の活性成分組成は



である。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行った。結果を表3に示す。

[0026] [表3]

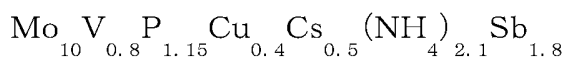
表3 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例3	反応初期	77.88	83.98	65.40
	高温反応処理後	78.00	85.49	66.68

表2～3に示されたようにモリブデン10に対するアンチモンの添加量が0.3～1.5である触媒は汎用性が高く、工業的に使用されている条件で高い性能を発揮する。

[0027] 実施例4

実施例1において複合酸化物320g、三酸化アンチモン40.9g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合したこと以外は実施例1と同様の方法で被覆触媒(本発明の触媒)を調製した。得られた触媒の活性成分組成は



である。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行った。結果を表4に示す。

[0028] [表4]

表 4 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例 4	反応初期	66.45	85.92	57.09
	高温反応処理後	57.99	88.18	51.14

このようにモリブデン10に対するアンチモンの添加量が1.5～2.0である触媒は空間速度が小さい条件で使用すると実施例1～3に記載した触媒よりも高い選択率を示す。

実施例1～4より、アンチモンの添加によって触媒活性を容易に制御でき、多くの反応条件に対応できる触媒を調製できることが分かる。

[0029] 実施例5

実施例1において9.1質量%の水酸化セシウム水溶液916.4gと、14.3質量%の酢酸アンモニウム水溶液1497.9gを使用した以外は実施例1と同様の方法で複合酸化物を得た。

次いで複合酸化物320g、三酸化アンチモン22.7g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体(粒径3.5mm)300gに90質量%エタノール水溶液をバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において380℃で5時間かけて焼成を行い目的とする被覆触媒(本発明の触媒)を得た。

得られた触媒の組成は

Mo₁₀ V_{0.8} P_{1.15} Cu_{0.4} Cs_{1.0} (NH)₄ Sb_{5.0} 1.0

である。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行った。結果を表5に示す。

[0030] [表5]

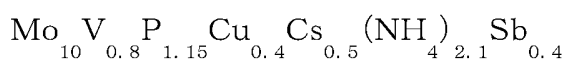
表 5 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例 5	反応初期	77.97	82.79	64.55
	高温反応処理後	72.19	84.91	61.30

[0031] 実施例6

純水5680mlに三酸化モリブデン800gと五酸化バナジウム40.43g、及び85質量%正リン酸73.67gを添加し、92℃で3時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、この溶液を15～20℃に冷却して、攪拌しながら9.1質量%の水酸化セシウム水溶液458.2gと、14.3質量%の酢酸アンモニウム水溶液629.1gを同時に徐々に添加し、15～20℃で1時間熟成させて黄色のスラリーを得た。

続いて、さらにそのスラリーに6.3質量%の酢酸第二銅水溶液709.9gを徐々に添加し、さらに15～20℃で30分熟成した。続いてこのスラリーに三酸化アンチモン32.4gを混合し、さらに15～20℃で30分熟成した。次いで、このスラリーを噴霧乾燥し乾燥粉体を得た。得られた複合粉体の組成は



である。

次いで乾燥粉体320g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体(粒径3.5mm)300gに90質量%エタノール水溶液約80gをバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において380℃で5時間かけて焼成を行い目的とする被覆触媒(本発明の触媒)を得た。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行った。結果を表6に示す。

[0032] [表6]

表6 メタクロレイン酸化反応結果

		メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%	メタクリル酸収 率/%
実施例6	反応初期	72.79	83.63	60.87
	高温反応処理後	82.22	86.11	70.80

[0033] 実施例7

実施例3の被覆触媒を、外径6mmの熱電対保護管を備えた、内径29.4mmの鋼鉄製反応管に、充填層高が350cmになるように充填し、イソブチレンを複合酸化物触媒(モリブデン、ビスマス、コバルト及び鉄を主成分とする)の存在下で分子状酸素

を使用して得られた反応生成ガスを空間速度 800hr^{-1} となるように供給した。

なお、反応生成ガスの組成は メタクロレイン3.21vol%、酸素8.99vol%、窒素71.54vol%、水蒸気14.46vol%、その他1.80vol%であった。

反応開始後2000時間後のメタクロレイン酸化反応の結果を表7に示す。

[0034] [表7]

表7 メタクロレイン酸化反応結果

	反応浴温度 /°C	ホットスポット温度 /°C	メタクロレイン 転化率/%	メタクリル酸選 択率/%
実施例7	294	315	72.79	83.63

[0035] 実施例8

実施例1、3、4で得られた被覆触媒41.2mlを内径18.4mmのステンレス反応管に充填し、原料ガス(組成(モル比);メタクロレイン:酸素:水蒸気:窒素=1:2:4:18.6)、空間速度(SV) 300hr^{-1} の条件で流通し、反応開始24時間後のメタクロレイン転化率、メタクリル酸選択率、メタクリル酸収率を求めた。

結果を表8に示す。

[0036] [表8]

表8 メタクロレイン酸化反応結果

	アンチモン量	反応浴温度 /°C	メタクロレイ ン転化率/%	メタクリル 酸選択率/%	メタクリル 酸収率/%
実施例1	0.3	265	74.26	77.23	57.35
実施例3	1.0	270	79.71	79.89	63.68
実施例4	1.8	275	78.40	80.46	63.08

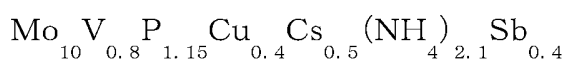
[0037] 比較例1

純水5680mlに三酸化モリブデン800gと五酸化バナジウム40.43g、及び85質量%正磷酸73.67gを添加し、 92°C で3時間加熱攪拌して赤褐色の透明溶液を得た。続いて、そこに三酸化アンチモン32.4gを添加して、さらに 92°C で2時間加熱攪拌して濃紺色の溶液を得た。続いて、この溶液を $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ に冷却して、攪拌しながら9

. 1質量%の水酸化セシウム水溶液458. 2gと、14. 3質量%の酢酸アンモニウム水溶液629. 1gを同時に徐々に添加し、15～20℃で1時間熟成させてスラリーを得た。

続いて、さらにそのスラリーに6. 3質量%の酢酸第二銅水溶液709. 9gを徐々に添加し、さらに15～20℃で30分熟成させた。

続いて、このスラリーを噴霧乾燥し複合酸化物粉末を得た。得られた粉末の組成は



である。

次いでこの複合酸化物粉末320g及び強度向上材(セラミック繊維)45gを均一に混合して、球状多孔質アルミナ担体(粒径3. 5mm)300gに90質量%エタノール水溶液約80gをバインダーとして被覆成型した。次いで得られた成型物を空気流通下において380℃で5時間かけて焼成を行い比較用の被覆触媒を得た。この被覆触媒を使用した以外は、実施例1と同様にメタクロレイン酸化反応を行ったところ反応初期のメタクロレイン転化率が15%と非常に低く実用触媒として使用できるものではなかった。

請求の範囲

- [1] モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須の活性成分とする触媒の製造方法であって、該触媒必須活性成分の、アンチモン以外の活性成分を含む複合酸化物とアンチモン化合物とを混合し、得られた混合物を成型、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。
- [2] アンチモン化合物を混合する工程が、複合酸化物と固体のアンチモン化合物との物理混合である請求項1記載の製造方法。
- [3] モリブデン、リン、バナジウム、セシウム、アンチモンおよびアンモニアを必須の活性成分とする触媒の製造方法であって、該触媒必須活性成分の、アンチモン以外の活性成分を含み加熱工程を経ることにより複合酸化物に変換しうるスラリーと、アンチモン化合物とを混合し、次いでこれを乾燥し乾燥粉体を得た後、これを成型、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。
- [4] アンチモン化合物を混合する際の温度が0～35℃である請求項3記載の製造方法。
- [5] 成型工程が、バインダーを使用して、混合物を不活性担体にコーティングし、被覆触媒とする工程である請求項1または2に記載の製造方法。
- [6] 成型工程が、バインダーを使用して、乾燥粉体を不活性担体にコーティングし、被覆触媒とする工程である請求項3または4に記載の製造方法。
- [7] バインダーが水及び／または1気圧下での沸点が150℃以下の有機化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の液体である請求項5または6に記載の製造方法。
- [8] 焼成温度が300～450℃である請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。
- [9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法により得られた触媒。
- [10] 請求項9記載の触媒を使用することを特徴とするメタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸を気相接触酸化することによるメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J27/24 (2006.01), C07C51/235 (2006.01), C07C57/055 (2006.01), C07B61/00 (2006.01) 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) B01J21-00-37/36, 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 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 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 A	JP 2005-21727 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
X A	JP 2004-188231 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
X A	JP 9-75740 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
☒ 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 17 April, 2006 (17.04.06)		Date of mailing of the international search report 25 April, 2006 (25.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-10691 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 January, 2003 (14.01.03), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
A	JP 9-299803 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 November, 1997 (25.11.97), Examples (Family: none)	1-10
P,X P,A	JP 2005-272313 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
P,X P,A	JP 2005-187463 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5
P,X P,A	JP 2005-131577 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), Examples (Family: none)	3,4,6-10 1,2,5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J27/24(2006.01), C07C51/235(2006.01), C07C57/055(2006.01), C07B61/00(2006.01)			
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. B01J21-00-37/36, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X A	JP 2005-21727 A（住友化学工業株式会社）2005.01.27, 実施例（ファミリーなし）	3,4,6-10 1,2,5	
X A	JP 2004-188231 A（住友化学工業株式会社）2004.07.08, 実施例（ファミリーなし）	3,4,6-10 1,2,5	
X A	JP 9-75740 A（住友化学工業株式会社）1997.03.25, 実施例（ファミリーなし）	3,4,6-10 1,2,5	
☒ 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 17.04.2006		国際調査報告の発送日 25.04.2006	
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） 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9342

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 A	JP 2 0 0 3 - 1 0 6 9 1 A (住友化学工業株式会社) 2003. 01. 14, 実施例 (ファミリーなし)	3, 4, 6-10 1, 2, 5
A	JP 9 - 2 9 9 8 0 3 A (三菱化学株式会社) 1997. 11. 25, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
P, X P, A	JP 2 0 0 5 - 2 7 2 3 1 3 A (住友化学株式会社) 2005. 10. 06 実施例 (ファミリーなし)	3, 4, 6-10 1, 2, 5
P, X P, A	JP 2 0 0 5 - 1 8 7 4 6 3 A (三菱レイヨン株式会社) 2005. 07. 14 実施例 (ファミリーなし)	3, 4, 6-10 1, 2, 5
P, X P, A	JP 2 0 0 5 - 1 3 1 5 7 7 A (住友化学株式会社) 2005. 05. 26, 実施例 (ファミリーなし)	3, 4, 6-10 1, 2, 5