(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5663902号
(P5663902)

(45)発行日　平成27年2月4日(2015.2.4)　(24)登録日　平成26年12月19日(2014.12.19)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 27/199	(2006.01)	B01J	27/199	Z
B01J 37/04	(2006.01)	B01J	37/04	102
C07C 57/055	(2006.01)	C07C	57/055	B
C07C 51/235	(2006.01)	C07C	51/235	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2010-49129(P2010-49129)
(22)出願日　平成22年3月5日(2010.3.5)
(65)公開番号　特開2011-183268(P2011-183268A)
(43)公開日　平成23年9月22日(2011.9.22)
審査請求日　平成25年2月28日(2013.2.28)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎　昭夫
(74)代理人　100127454
弁理士　緒方　雅昭
(72)発明者　柾　朋博
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　藤田　勉
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

審査官　大城　公孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタクリル酸製造用触媒の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
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られる、少なくともリン、モリブデン、バナジウム、銅、Ｚ元素（カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素）及び酸素を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、
（Ａ）三酸化モリブデン１００質量部に対し、過酸化水素を５質量部以上、４０質量部以下、水を１２００質量部以下添加し混合することで混合物を調製する工程、
（Ｂ）前記混合物に残りの触媒原料を添加してさらに混合する工程、
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。
【請求項２】
請求項１に記載の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、該メタクリル酸製造用触媒の存在下、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化させるメタ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、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造に使用される触媒の製造方法に関する。
【背景技術】

【０００２】
メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒としてヘテロポリ酸系触媒がある。メタクリル酸収率の向上は地球環境に優しく、経済的優位にもなるため、メタクリル酸収率向上に関するヘテロポリ酸系触媒の研究開発が進められている。
【０００３】
従来技術として、特許文献１、２には、三酸化モリブデンとＶ、Ａｌ、Ｐ及びＡｓをそれぞれ含む化合物とを一度に脱イオン水中に分散させ、時々過酸化水素水を添加しながら６時間煮沸還流することにより橙赤色の透明溶液（均一溶液）を調製することが記載されている。また、特許文献３、４には、Mo^{+6}、V^{+5}及びSb^{+3}を含む水性媒体中に過酸化水素を添加してアクリル酸製造用の触媒を調製することが記載されている。しかし、これらの方法により調製された触媒を用いてメタクロレインの気相接触酸化反応を行う場合高いメタクリル酸収率は得られず、更なる改良が望まれている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開昭５３－３１６１５号公報
【特許文献２】特開昭５８－１１４１６号公報
【特許文献３】特開平１１－２８５６３６号公報
【特許文献４】特開平１１－３４３２６１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は前記課題に鑑みてなされたものであり、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られる触媒であって、メタクリル酸を高収率で製造可能な触媒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】
本発明に係るメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、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られる、少なくともリン、モリブデン、バナジウム、銅、Ｚ元素（カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素）及び酸素を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、（Ａ）三酸化モリブデン１００質量部に対し、過酸化水素を５質量部以上、４０質量部以下、水を１２００質量部以下添加し混合することで混合物を調製する工程、（Ｂ）前記混合物に残りの触媒原料を添加してさらに混合する工程、を含むことを特徴とする。
【発明の効果】
【０００７】
本発明によれば、メタクリル酸を高収率で製造可能な触媒を製造することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
本発明に係るメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、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られる、少なくともリン、モリブデン、バナジウム、銅、Ｚ元素（カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも１種類の元素）及び酸素を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、（Ａ）三酸化モリブデン１００質量部に対し、過酸化水素を５質量部以上、４０質量部以下、水を３００質量部以上、１２００質量部以下添加し混合することで混合物を調製する工程、（Ｂ）前記混合物に残りの触媒原料を添加してさらに混合する工程、を含むことを特徴とする。
【０００９】
本発明に係る製造方法では、工程（Ａ）において三酸化モリブデンと過酸化水素と水と

を特定の範囲の配合比率で混合することで、高い粘性を有する粘土状の混合物が得られる。これは過酸化モリブデン錯体が結晶水を取り込みながら粘土状に変化するためと推測される。また、この状態で工程（Ｂ）において残りの触媒原料を投入していくと再びスラリー（液体状態）に戻る。本発明者らは、特定の組成を有する触媒の調製過程において、三酸化モリブデンと過酸化水素と水との配合比率を特定の範囲としてこれらを混合し、残りの原料をその後添加しさらに混合することでこのような現象が見られ、得られるスラリーを乾燥、焼成して調製された触媒が高いメタクリル酸収率を示すことを見出した。本発明者らが推測するに本発明に係る製造方法によれば、前記工程（Ａ）において結晶水を含む過酸化モリブデンが調製され、前記工程（Ｂ）において他の成分が結晶水を含む過酸化モリブデンと遅い反応速度で反応することで、従来にない化学構造を有するヘテロポリ酸が得られると考えられる。一方、従来の製造方法では三酸化モリブデンと過酸化水素と水との配合比率を考慮せず、全ての触媒原料を一斉に混合してスラリーを調製していた。しかし、この方法では粘性の制御ができず、得られる触媒のメタクリル酸収率は低い。

【００１０】

また、本発明に係る方法により製造される触媒の特徴として、触媒に含まれるヘテロポリ酸の還元度が比較的高い（還元電子数が大きい）ことが挙げられる。本発明の方法で製造される触媒においては、組成が同じであれば、還元電子数の大きいヘテロポリ酸を含む触媒ほど高いメタクリル酸収率を示す傾向がある。

【００１１】

一般にモリブデンを主元素として構成されるヘテロポリ酸イオンは３価のアニオンであり、カウンターカチオンによってプロトン型ヘテロポリ酸又はヘテロポリ酸塩に分類することができる。カウンターカチオンが全てプロトンの場合はプロトン型ヘテロポリ酸であり、水溶解性を示す。一方、カウンターカチオンのうち少なくとも一つがプロトン以外の例えばアンモニウムイオンやアルカリ金属カチオンである場合にはヘテロポリ酸塩であり、難水溶性を示す。ヘテロポリ酸のプロトンは酸点として機能するが、プロトン以外のカウンターカチオンは酸点としての機能が低い。プロトン型ヘテロポリ酸は強力な酸化力を有し、メタクロレイン分子を引き寄せ、ヘテロポリ酸の酸素の供給をうけてメタクロレインを酸化しメタクリル酸とする。しかし、プロトン型ヘテロポリ酸はメタクロレインをメタクリル酸に酸化させるには酸化力が強すぎる。一方、ヘテロポリ酸塩はプロトン型ヘテロポリ酸と比べて酸化力が希釈されているため逐次酸化が抑制される。しかし、ヘテロポリ酸塩を用いた場合にも逐次酸化反応の抑制は十分でない。

【００１２】

本発明者らはヘテロポリ酸の還元電子数を大きくすることでより逐次酸化反応を抑制できることを見出している。本発明においては、特定の組成を有する触媒の調製において、三酸化モリブデン、過酸化水素及び水の配合比率を所定の範囲に特定し、残りの触媒原料を前記原料の混合後に別途添加して混合することで、従来法と比較して還元電子数の大きいヘテロポリ酸を含む触媒を製造できることを見出した。また、触媒中のヘテロポリ酸塩の還元電子数（γ）がプロトン型ヘテロポリ酸の還元電子数（β）より大きいことがメタクリル酸収率の点から好ましい。具体的には、γが０．６以上、βが０．６未満であることが好ましい。プロトン型ヘテロポリ酸の還元電子数（β）よりヘテロポリ酸塩の還元電子数（γ）を大きくするには、過酸化水素の水に対する割合を大きくすることで達成することができる。本発明に係る方法により製造される触媒に含まれるヘテロポリ酸の還元電子数（α：ヘテロポリ酸塩の還元電子数（γ）とプロトン型ヘテロポリ酸の還元電子数（β）の合計）は、ヘテロポリ酸の組成により異なり、一概に限定することはできない。なお、ヘテロポリ酸の還元電子数とは、ＪＩＳＫ０１０２排水試験法に準じ、ヘテロポリ酸一分子当たりの還元電子数を過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定から求めた値である。なお、ヘテロポリ酸塩の還元電子数（γ）とプロトン型ヘテロポリ酸の還元電子数（β）の詳細については、後述する実施例にて説明する。

【００１３】

以下、本発明に係るメタクリル酸製造用触媒の製造方法の実施形態を示すが、本発明は

これらに限定されない。

【００１４】

（触媒組成）

本発明に係る方法により製造されるメタクリル酸製造用触媒は、少なくともリン、モリブデン、バナジウム、銅、Ｚ元素及び酸素を含めば特に限定されない。しかし、下記式（１）で示される複合酸化物であることがメタクリル酸をより高収率で製造できる観点から好ましい。

【００１５】

$P_aMo_bV_cCu_dX_eY_fZ_gO_h$　　（１）

（式（１）中、Ｐ、Ｍｏ、Ｖ、Ｃｕ及びＯは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示し、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、タングステン及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、セリウム及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、ルビジウム及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及びｈは、各元素の原子比率を表し、ｂ＝１２のとき、ａ＝０．５５～０．８、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。）。

【００１６】

（触媒の原料）

本発明においてモリブデン原料には三酸化モリブデンを用いる。モリブデン以外の元素の原料については特に限定されず、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を適宜選択して使用することができる。リン原料としては、例えば正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用できる。バナジウムの原料としては、例えばメタバナジン酸アンモニウム、五酸化二バナジウム等が使用できる。銅の原料としては、例えば硝酸銅、硫酸銅、炭酸銅等が使用できる。

【００１７】

（工程（Ａ））

本発明においては、まず三酸化モリブデン１００質量部に対し、過酸化水素を５質量部以上、４０質量部以下、水を３００質量部以上、１２００質量部以下添加し混合することで混合物を調製する。

【００１８】

過酸化水素量は、三酸化モリブデン１００質量部に対し５質量部以上、４０量部以下とする。過酸化水素量が５質量部未満である場合、得られる触媒のメタクリル酸収率が低下するため好ましくない。一方、過酸化水素量が４０質量部をこえる場合、それ以上過酸化水素を添加してもメタクリル酸収率の向上は得られず、コスト面から不利となるため好ましくない。過酸化水素量は、三酸化モリブデン１００質量部に対し６質量部以上、３６質量部以下であることが好ましい。なお、過酸化水素は過酸化水素水として添加してよく、この場合の過酸化水素量は過酸化水素水に含まれる過酸化水素自体の量である。

【００１９】

水量は、三酸化モリブデン１００質量部に対し３００質量部以上、１２００質量部以下とする。水量が３００質量部未満である場合、十分に三酸化モリブデンが溶解せず、得られる触媒のメタクリル酸収率が低下するため好ましくない。一方、水量が１２００質量部をこえる場合、得られる触媒のメタクリル酸収率が低下し、また後の乾燥工程において水分除去のために高エネルギーが必要となりコスト面で不利となるため好ましくない。水量は、三酸化モリブデン１００質量部に対し３１４質量部以上、１１８４質量部以下であることが好ましい。なお、過酸化水素を過酸化水素水として添加した場合、水量は過酸化水素水に含まれる水量と別途添加する水量との合計の値である。

【００２０】

三酸化モリブデン、過酸化水素及び水の混合方法は特に限定されないが、２０℃以上、１０５℃以下で加熱して攪拌することが好ましい。例えば加熱還流により行ってもよい。

【００２１】

工程（Ａ）において前記配合比率で三酸化モリブデン、過酸化水素及び水を混合した場合、０．０２Ｐａ・ｓ以上の粘度を有する混合物を得ることができる。なお、粘度はＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ（ＭＯＤＥＬ：ＤＶ－ＩＩ＋、ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ製）を用いて測定した値である。

【００２２】

（工程（Ｂ））

次に、工程（Ａ）で得られた混合物に残りの触媒原料を添加してさらに混合する。

【００２３】

前記残りの触媒原料の添加量は、製造される触媒が前記式（１）で示される組成を有すれば、その範囲内において適宜選択することができる。なお、前記式（１）における触媒の組成は、各元素の仕込み量から算出した値とする。

【００２４】

前記混合物と残りの触媒原料との混合方法は特に限定されないが、２０℃以上、１０５℃以下で加熱して攪拌することが好ましい。

【００２５】

また、混合により得られるスラリーのｐＨは８以下であることが、高いメタクリル酸収率を発現する触媒が形成される観点から好ましい。得られるスラリーのｐＨは３以下であることがより好ましい。なお、スラリーのｐＨは三酸化モリブデン溶解やリン酸等を工程（Ｂ）で必要量添加することにより調整することができる。

【００２６】

（乾燥工程）

前記工程（Ｂ）により得られたスラリーを乾燥することにより、触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。前記スラリーの乾燥方法としては種々の方法を用いることができるが、例えば蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等が挙げられる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、雰囲気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。

【００２７】

（予備成型工程）

前記触媒前駆体の乾燥物はそのまま焼成を行ってもよく、なんらかの予備成型を行った後に焼成を行ってもよい。予備成型方法は特に限定されず、公知の乾式及び湿式の種々の成型方法が適用できるが、担体等を含めず触媒成分のみで成型する方法が好ましい。具体的な成型方法としては、例えば、打錠成型、プレス成型、押出成型、造粒成型等が挙げられる。成型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、球状等の形状に成型することができる。

【００２８】

（焼成工程）

前記触媒前駆体の乾燥物又はその成型品を焼成する方法や焼成条件は特に限定されず、公知の焼成方法及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、触媒組成によっても異なるが、通常、空気等の酸素含有ガス及び不活性ガス流通下で２００～５００℃、好ましくは３００～４００℃で、０．５時間以上、好ましくは１～４０時間行われる。ここで不活性ガスとは触媒活性を低下させないような気体を示し、例えば、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【００２９】

（成型工程）

触媒の成型方法は特に限定されず、公知の乾式及び湿式の種々の成型方法が適用できるが、担体等を含めず触媒成分のみで成型する方法が好ましい。しかし、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差し支えない。具体的な成型方法として

は、例えば、打錠成型、プレス成型、押出成型、造粒成型等が挙げられる。成型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、球状等の形状に成型することができる。

【００３０】

（メタクリル酸の製造方法）

本発明に係るメタクリル酸の製造方法は、本発明に係る方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒の存在下、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化させる。メタクロレイン、分子上酸素を含む原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変更することができるが、１～２０容量％が好ましく、３～１０容量％がより好ましい。原料ガス中の分子状酸素濃度は、メタクロレイン１モルに対して０．５～４モルが好ましく、１～３モルがより好ましい。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く、また原料ガスに水蒸気を加えてもよい。反応圧力は常圧から数気圧までが好ましい。反応温度は２３０～４５０℃の範囲で選択することができるが、２５０～４００℃が好ましい。

【実施例】

【００３１】

以下、本発明に係る実施例を示すが本発明はこれらに限定されない。なお、「部」は「質量部」を示す。

【００３２】

（ヘテロポリ酸の還元電子数の測定方法）

ヘテロポリ酸の還元電子数は、ＪＩＳＫ０１０２排水試験法に準じ、ヘテロポリ酸一分子当たりの還元電子数を過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定から求めた。

【００３３】

まず、触媒を適量（０．１～１ｇ）精秤後、純水１００ｍｌに分散させた。この液を便宜上水分散液（α）とする。該水分散液（α）を超音波洗浄器内で室温３０分間処理し、その全量を遠心分離処理（１６０００ｒｐｍ×５分間）した後、上澄み液を取り出した。さらに、この上澄み液を０．４５μｍのフィルターでろ過した。この液を便宜上水溶解成分（β）とする。

【００３４】

前記水溶解成分（β）に硫酸水溶液（硫酸：水＝１：２（容量比））１０ｍｌと５ｍｍｏｌ／Ｌの過マンガン酸カリウム１０ｍｌを加えて、沸騰水浴中で３０分間加熱処理を行った。次いで１２．５ｍｍｏｌ／Ｌのシュウ酸１０ｍｌを加え、過剰のシュウ酸を５ｍｍｏｌ／Ｌの過マンガン酸カリウムで滴定（いわゆる逆滴定）した液量をＡｍｌとする。

【００３５】

一方、水分散液（α）を沸騰水浴中で３０分間加熱処理し、次いで１２．５ｍｍｏｌ／Ｌのシュウ酸１０ｍｌを加えた。その後、０．４５μｍのフィルターでろ過して少量の純水で洗浄し、洗浄液を合わせた後、再び沸騰水浴中で３分間加熱した。過剰のシュウ酸を５ｍｍｏｌ／Ｌの過マンガン酸カリウムで滴定した液量をＡ’ｍｌとする。また、これらとは別に、空実験として触媒を添加せず純水１００ｍｌを用いたこと以外は前記と同様の操作を行うことにより得られた値をＢｍｌ又はＢ’ｍｌとする。

【００３６】

水分散液（α）（ヘテロポリ酸に相当）、水溶解成分（β）（プロトン型ヘテロポリ酸に相当）及び水難溶成分（γ）（ヘテロポリ酸塩に相当）の還元電子数は以下の計算式（１）～（３）により算出した。

【００３７】

＜水溶解成分（β）の還元電子数の計算式＞

還元電子数＝０．００５ｍｏｌ×（Ａ－Ｂｍｌ）÷１０００×５×ヘテロポリ酸分子量÷触媒量（ｇ）　式（１）

＜水分散液（α）の還元電子数の計算式＞

還元電子数＝０．００５ｍｏｌ×（Ａ’－Ｂ’ｍｌ）÷１０００×５×ヘテロポリ酸分

子量÷触媒量（ｇ）　式（２）
＜水難溶成分（γ）の還元電子数の計算式＞
還元電子数＝水分散液（α）の還元電子数－水溶解成分（β）の還元電子数　式（３）。

【００３８】
（触媒の評価方法）
メタクリル酸の製造における原料ガスと生成物の定量分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、メタクロレインの反応率、生成するメタクリル酸の選択率及び単流収率は以下のように定義される。

【００３９】
メタクロレイン（ＭＡＬ）の反応率（％）＝（Ｂ／Ａ）×１００
メタクリル酸（ＭＡＡ）の選択率（％）＝（Ｃ／Ｂ）×１００
メタクリル酸（ＭＡＡ）の収率（％）＝（Ｃ／Ａ）×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。

【００４０】
［実施例１］
三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。次いでリン酸７部、バナジン酸１．７部、三酸化アンチモン１部、硝酸銅０．８部を加えて分散させた。続いて硝酸セシウム１２部、硝酸アンモニウム２０部、硝酸ジルコニウム０．１５部、硝酸鉄１．７部と２８％アンモニア水３０部を加えて加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を１３０℃で１６時間乾燥したものを加圧成型し、さらに破砕した。篩を用いて０．８５～１．７０ｍｍの破砕物を分取して、空気流通下に３８０℃で５時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は$P_1Mo_{12}V_{0.25}Cu_{0.06}Zr_{0.01}Sb_{0.06}Fe_{0.07}Cs_{1.06}$であった。なお、前記触媒の組成は各元素の仕込み量から算出した値である。該触媒の還元電子数はαが１．００であり、βが０．４５であり、γは０．５５であった。

【００４１】
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％の混合ガスを反応温度２７０℃、接触時間３．６秒で通じて反応を行った。この結果、メタクロレイン転化率７４．０％、メタクリル酸選択率８８．９％、メタクリル酸単流収率６５．７％であった。

【００４２】
［実施例２］
三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水４０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０５であり、βが０．４７であり、γは０．５８であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７３．７％、メタクリル酸選択率８９．７％、メタクリル酸単流収率６６．１％であった。

【００４３】
［実施例３］
三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水８０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０４であり、βが０．４４であり、γは０．６０であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．１％、メタクリル酸選択率９０．５％、メタクリル酸単流収率６７．１％であった。

【００４４】
［実施例４］
三酸化モリブデン１００部に水４００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の

還元電子数はαが０．９９であり、βが０．４３であり、γは０．５６であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７３．８％、メタクリル酸選択率９１．６％、メタクリル酸単流収率６７．６％であった。

【００４５】

［実施例５］

三酸化モリブデン１００部に水６００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．１０であり、βが０．４１であり、γは０．５９であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．８％、メタクリル酸選択率９０．１％、メタクリル酸単流収率６７．４％であった。

【００４６】

［実施例６］

三酸化モリブデン１００部に水８００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０９であり、βが０．４１であり、γは０．５８であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．３％、メタクリル酸選択率８９．５％、メタクリル酸単流収率６６．５％であった。

【００４７】

［実施例７］

三酸化モリブデン１００部に水１０００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０５であり、βが０．４２であり、γは０．６３であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．５％、メタクリル酸選択率８９．３％、メタクリル酸単流収率６６．５％であった。

【００４８】

［実施例８］

三酸化モリブデン１００部に水１１００部、３０％過酸化水素水１２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．００であり、βが０．４０であり、γは０．６０であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．１％、メタクリル酸選択率８８．６％、メタクリル酸単流収率６５．７％であった。

【００４９】

［比較例１］

三酸化モリブデン１００部に水１２００部、３０％過酸化水素水１２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０５であり、βが０．５０であり、γは０．５５であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７３．４％、メタクリル酸選択率８７．０％、メタクリル酸単流収率６３．９％であった。

【００５０】

［比較例２］

三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水１０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが１．０１であり、βが０．４９であり、γは０．５２であった。反応は実施例１と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７２．０％、メタクリル酸選択率８７．８％、メタクリル酸単流収率６３．２％であった。

【００５１】

［比較例３］

三酸化モリブデン１００部に水４００部を加え、３０％過酸化水素水を添加せずに１５分間加熱還流した。これ以降は実施例１と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．９０であり、βが０．３５であり、γは０．５５であった。反応は実施例１と

同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７２．０％、メタクリル酸選択率８７．９％、メタクリル酸単流収率６３．３％であった。

【００５２】

実施例１～８、比較例１～３における各原料の配合比、メタクロレイン（ＭＡＬ）転化率、メタクリル酸（ＭＡＡ）選択率、メタクリル酸（ＭＡＡ）収率を表１に示す。

【００５３】

【表１】

	仕込み（質量部）			計算値（質量部）		MAL	MAA	MAA
	MoO_3	30%H_2O_2	水	H_2O_2	水（全量）	転化率(%)	選択率(%)	収率(%)
実施例1	100	20	300	6	314	74.0	88.9	65.8
実施例2	100	40	300	12	328	73.7	89.7	66.1
実施例3	100	80	300	24	356	74.1	90.5	67.1
実施例4	100	100	400	30	470	73.8	91.6	67.6
実施例5	100	100	600	30	670	74.8	90.1	67.4
実施例6	100	100	800	30	870	74.3	89.5	66.5
実施例7	100	100	1000	30	1070	74.5	89.3	66.5
実施例8	100	120	1100	36	1184	74.1	88.6	65.7
比較例1	100	120	1200	36	1284	73.4	87.0	63.9
比較例2	100	10	300	3	307	72.0	87.8	63.2
比較例3	100	0	400	0	400	72.0	87.9	63.3

【００５４】

［実施例９］

三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。次いでリン酸５部、ヒ酸４部、バナジン酸１．６部、硝酸ゲルマニウム０．２部、硝酸銅０．８部を加えて分散させた。続いて硝酸セシウム１２部、硝酸アンモニウム２０部、硝酸ジルコニウム０．２部と２８％アンモニア水３０部を加えて加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を１３０℃で１６時間乾燥したものを加圧成型し、さらに破砕した。篩を用いて０．８５～１．７０ｍｍの破砕物を分取して、空気流通下に３８０℃で５時間熱処理して触媒を得た。この触媒の組成は$P_{0.75}Mo_{12}V_{0.24}Cu_{0.06}Zr_{0.01}As_{0.29}Ge_{0.05}Cs_{1.01}$であった。なお、前記触媒の組成は各元素の仕込み量から算出した値である。該触媒の還元電子数はαが０．７５であり、βが０．３７であり、γも０．３８であった。

【００５５】

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％の混合ガスを反応温度２７０℃、接触時間３．６秒で通じて反応を行った。この結果、メタクロレイン転化率７５．０％、メタクリル酸選択率９０．１％、メタクリル酸単流収率６７．６％であった。

【００５６】

［実施例１０］

三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水４０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７４であり、βが０．３４であり、γは０．４０であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７５．２％、メタクリル酸選択率９０．４％、メタクリル酸単流収率６８．０％であった。

【００５７】

［実施例１１］

三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水８０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．６９であり、βが０．２３であり、γは０．４６であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７４．９％、メタクリル酸選

択率９１．２％、メタクリル酸単流収率６８．３％であった。

【００５８】

［実施例１２］

三酸化モリブデン１００部に水４００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７０であり、βが０．２１であり、γは０．４９であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７５．２％、メタクリル酸選択率９０．９％、メタクリル酸単流収率６８．４％であった。

【００５９】

［実施例１３］

三酸化モリブデン１００部に水６００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７０であり、βが０．２０であり、γは０．５０であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７５．０％、メタクリル酸選択率９１．８％、メタクリル酸単流収率６８．９％であった。

【００６０】

［実施例１４］

三酸化モリブデン１００部に水８００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７２であり、βが０．２１であり、γは０．５１であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７５．３％、メタクリル酸選択率９０．５％、メタクリル酸単流収率６８．１％であった。

【００６１】

［実施例１５］

三酸化モリブデン１００部に水１０００部、３０％過酸化水素水１００部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７３であり、βが０．２０であり、γは０．５３であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７６．０％、メタクリル酸選択率９０．０％、メタクリル酸単流収率６８．４％であった。

【００６２】

［実施例１６］

三酸化モリブデン１００部に水１１００部、３０％過酸化水素水１２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７４であり、βが０．２４であり、γは０．５０であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７７．１％、メタクリル酸選択率８９．１％、メタクリル酸単流収率６８．７％であった。

【００６３】

［比較例４］

三酸化モリブデン１００部に水１２００部、３０％過酸化水素水１２０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７５であり、βが０．３６であり、γは０．３９であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７７．２％、メタクリル酸選択率８６．９％、メタクリル酸単流収率６７．１％であった。

【００６４】

［比較例５］

三酸化モリブデン１００部に水３００部、３０％過酸化水素水１０部を加えてヒーター上で１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７１であり、βが０．４１であり、γは０．３０であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７５．０％、メタクリル酸選択率８８．１％、メタクリル酸単流収率６６．１％であった。

【００６５】
［比較例６］
三酸化モリブデン１００部に水４００部を加え、過酸化水素水を添加せずに１５分間加熱還流した。これ以降は実施例９と同様の操作で触媒を得た。該触媒の還元電子数はαが０．７１であり、βが０．４１であり、γは０．３０であった。反応は実施例９と同様に行なった。この結果、メタクロレイン転化率７７．２％、メタクリル酸選択率８６．９％、メタクリル酸単流収率６７．１％であった。
【００６６】
実施例９～１６、比較例４～６における各原料の配合比、メタクロレイン（ＭＡＬ）転化率、メタクリル酸（ＭＡＡ）選択率、メタクリル酸（ＭＡＡ）収率を表２に示す。
【００６７】
【表２】

	仕込み(質量部)			計算値(質量部)		MAL 転化率(%)	MAA 選択率(%)	MAA 収率(%)
	MoO_3	30%H_2O_2	水	H_2O_2	水(全量)			
実施例9	100	20	300	6	314	75.0	90.1	67.6
実施例10	100	40	300	12	328	75.2	90.4	68.0
実施例11	100	80	300	24	356	74.9	91.2	68.3
実施例12	100	100	400	30	470	75.2	90.9	68.4
実施例13	100	100	600	30	670	75.0	91.8	68.9
実施例14	100	100	800	30	870	75.3	90.5	68.1
実施例15	100	100	1000	30	1070	76.0	90.0	68.4
実施例16	100	120	1100	36	1184	77.1	89.1	68.7
比較例4	100	120	1200	36	1284	77.2	86.9	67.1
比較例5	100	10	300	3	307	75.0	88.1	66.1
比較例6	100	0	400	0	400	77.2	86.9	67.1

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６１－０９０７４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２１１８４４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４３２６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０２３５２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２４６１４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ ２１／００－３８／７４