



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월16일

(11) 등록번호 10-2228713

(24) 등록일자 2021년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/199 (2006.01) **B01J 37/04** (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01) **C07C 57/04** (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) **C07C 69/54** (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 27/199 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7007450

(22) 출원일자(국제) 2017년08월17일

심사청구일자 2019년03월14일

(85) 번역문제출일자 2019년03월14일

(65) 공개번호 10-2019-0039262

(43) 공개일자 2019년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/029556

(87) 국제공개번호 WO 2018/037998

국제공개일자 2018년03월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-161888 2016년08월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060076320 A*

JP2010162460 A*

JP2014226614 A*

JP2007098345 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쯔비시 케미컬 주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자

가토 유키

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 내

다가와 유이치

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 내

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법, 메타크릴산의 제조 방법 및 메타크릴산 에스터의 제조 방법

(57) 요약

메타크릴산 수율이 높은 메타크릴산 제조용 촉매를 제공한다. (1) Mo, P 및 V를 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정과, (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정과, (3) 촉매 원료액 A 및 촉매 원료액 B 중 어느 하나에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정을 포함하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 공정(3)에서 식(i) 및 (ii)를 만족시키는 방법.

$$3.0 \leq T / (\sqrt[3]{V}) \leq 13.0 \quad (i)$$

$$0.01 \leq u1 \leq 1.0 \quad (ii)$$

(식(i) 및 (ii) 중, V는 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 다른 쪽의 액을 첨가하는 첨가구의 수, u1은 첨가하는 다른 쪽의 액의 체적 유속[L/분]을 나타낸다. T가 2 이상인 경우 u1은 평균값을 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

C07C 51/252 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

C07C 67/08 (2013.01)

C07C 69/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서,

- (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정과,
- (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정과,
- (3) 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정을 포함하고,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (ii)를 만족시키고,

$$3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0 \quad (i)$$

$$0.01 \leq u_1 \leq 0.5 \quad (ii)$$

(식(i) 및 (ii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 다른 쪽의 액을 첨가하기 위한 2 이상의 첨가구의 수, u₁은 첨가하는 다른 쪽의 액의 체적 유속[L/분]을 나타낸다. 한편, u₁은 각 첨가구로부터 첨가되는 다른 쪽의 액의 체적 유속의 평균값을 나타낸다.)

상기 공정(1)에서 준비하는 촉매 원료액 A와 상기 공정(2)에서 준비하는 촉매 원료액 B의 합계의 용적이 0.2m³ 이상으로서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽이 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.1 \leq S^3/W^2 \leq 50 \quad (iv)$$

(식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)

청구항 2

메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서,

- (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정과,
- (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정과,
- (3) 상기 촉매 원료액 A에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정을 포함하고,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (iii)을 만족시키고,

$$3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0 \quad (i)$$

$$0.01 \leq u_2 \leq 5 \quad (iii)$$

(식(i) 및 (iii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 상기 촉매 원료액 B를 첨가하기 위한 2 이상의 첨가구의 수, u₂는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속[mol/분]을 나타낸다. 한편, u₂는 각 첨가구로부터 첨가되는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속의 평균값을 나타낸다.)

상기 공정(1)에서 준비하는 촉매 원료액 A와 상기 공정(2)에서 준비하는 촉매 원료액 B의 합계의 용적이 0.2m³ 이상으로서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A가 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.1 \leq S^3/W^2 \leq 50 \quad (\text{iv})$$

(식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i-1)을 만족하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$4.0 \leq T/(^3\sqrt{V}) \leq 12.0 \quad (\text{i-1})$$

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i-1)을 만족하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$4.0 \leq T/(^3\sqrt{V}) \leq 12.0 \quad (\text{i-1})$$

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽이 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.5 \leq S^3/W^2 \leq 50 \quad (\text{iv})$$

(식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A가 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.5 \leq S^3/W^2 \leq 50 \quad (\text{iv})$$

(식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 상부에 상기 첨가구가 배치되어 있는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 상부에 상기 첨가구가 배치되어 있는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A가 들어간 용기에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(ii-1)을 만족하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.05 \leq u_1 \leq 0.4 \quad (\text{ii-1})$$

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(iii-1)을 만족하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$0.1 \leq u_2 \leq 4 \quad (\text{iii-1})$$

청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(v)를 만족시키는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$2 \leq T/S \leq 100 \quad (\text{v})$$

(식(v) 중, T는 상기 식(i)과 동의이고, S는 상기 식(iv)와 동의이다.)

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 중심으로부터, 중심각이 $360^\circ / T$ 가 되도록, 해당 액면에 $\pm 5^\circ$ 의 범위 내에서 평행으로 용기의 벽면을 향하여 그은 T본의 직선으로 분할되는 해당 액면의 영역을 각각 $Y_1 \sim Y_T$ 로 할 때, 상기 첨가구가 각 $Y_1 \sim Y_T$ 의 상부에 각각 1개씩 배치되어 있는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 첨가구가, 상기 용기 내 액의 액면의 중심을 중심으로 해서, 하기 식(vi)으로 산출되는 반경 $R[m]$ 로 그려지는 원형 영역 내의 상부에 존재하지 않는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$R = \sqrt{\frac{S/\pi}{3}} \quad (\text{v i})$$

(식(vi) 중, S는 상기 식(iv)와 동의이다.)

청구항 15

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양이온 원료가, 알칼리 금속을 포함하는 화합물 및 암모늄 이온을 포함하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 상기 케진형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 건조하여, 촉매 전구체를 얻는 공정을 포함하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 17

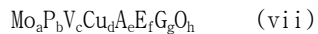
제 16 항에 있어서,

추가로, 상기 촉매 전구체를 열처리하는 공정을 포함하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메타크릴산 제조용 촉매가, 하기 식(vii)로 표시되는 원소 조성을 갖는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.



(식(vii) 중, Mo, P, V, Cu 및 O는 각각 몰리브데넘, 인, 바나듐, 구리 및 산소를 나타내는 원소 기호이다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 나이오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타넘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=12일 때, b=0.5~3, c=0.01~3, d=0.01~2, e=0~3, f=0~3, g=0.01~3이고, h는 상기 각 원소의 원자수를 만족하는 데에 필요한 산소의 원자 비율이다.)

청구항 19

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서, 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 메타크릴산 제조용 촉매를 제조하고, 해당 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하는 메타크릴산의 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법, 메타크릴산의 제조 방법 및 메타크릴산 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매로서는, 몰리브데넘 및 인을 포함하는 헤테로폴리산계 촉매가 알려져 있다. 이와 같은 헤테로폴리산계 촉매로서는, 카운터 양이온이 프로톤인 프로톤형 헤테로폴리산, 및 그 프로톤의 일부를 프로톤 이외의 양이온으로 치환한 헤테로폴리산염이 존재한다. 헤테로폴리산염으로서, 양이온이 알칼리 금속 이온인 알칼리 금속염이나, 양이온이 암모늄 이온인 암모늄염이 알려져 있다(이하, 프로톤형 헤테로폴리산을 간단히 「헤테로폴리산」이라고도 말하고, 프로톤형 헤테로폴리산 및 헤테로폴리산염으로부터 선택되는 적어도 1종류를 간단히 「헤테로폴리산(염)」이라고도 나타낸다).

[0003] 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서, 예를 들면 특허문헌 1에, 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, (i) 적어도 몰리브데넘(Mo), 인(P) 및 바나듐(V)을 포함하는 용액 또는 슬러리(I액)를 조제하는 공정과, (ii) 암모늄근을 포함하는 용액 또는 슬러리(II액)를 조제하는 공정과, (iii) 상기 I액 또는 II액 중 어느 한쪽의 액(PR액)을 조(槽)(A조)에 장입하고, 해당 A조에 장입된 해당 PR액의 액면의 전체 면적에 대해 0.01~10%의 면적을 갖는 연속하는 액면역에 다른 쪽의 상기 액(LA액)을 투입하여 I액 II액 혼합액을 조제하는 공정과, (iv) 상기 전체 촉매 성분을 함유하는 촉매 전구체를 포함하는 용액 또는 슬러리를 건조, 소성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 소정 원자를 소정의 원자 비율로 포함하는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2005/039760호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 방법으로 제조되는 메타크릴산 제조용 촉매는, 해당 촉매를 메타크릴산 제조에 사용한 경우, 메타크릴산의 수율이 충분하지는 않아, 더한층의 개량이 요망되고 있다. 본 발명에서는, 메타크릴산 수율이 높은 메타크릴산 제조용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 이하의 [1] 내지 [18]이다.

[0007] [1] 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서,

[0008] (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정과,

[0009] (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정과,

[0010] (3) 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정을 포함하고,

[0011] 상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (ii)를 만족시키는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

$$[0012] \quad 3.0 \leq T / (\sqrt[3]{V}) \leq 13.0 \quad (i)$$

$$[0013] \quad 0.01 \leq u_1 \leq 1.0 \quad (ii)$$

[0014] (식(i) 및 (ii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 다른 쪽의 액을 첨가하기 위한 첨가구의 수, u₁은 첨가하는 다른 쪽의 액의 체적 유속[L/분]을 나타낸다. 한편 T가 2 이상인 경우, u₁은 각 첨가구로부터 첨가되는 다른 쪽의 액의 체적 유속의 평균값을 나타낸다.)

[0015] [2] 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법으로서,

[0016] (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정과,

[0017] (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정과,

[0018] (3) 상기 촉매 원료액 A에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정을 포함하고,

[0019] 상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (iii)을 만족시키는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

- [0020] $3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0$ (i)
- [0021] $0.01 \leq u_2 \leq 8$ (iii)
- [0022] (식(i) 및 (iii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 상기 촉매 원료액 B를 첨가하기 위한 첨가구의 수, u₂는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속[mol/분]을 나타낸다. 한편 T가 2 이상인 경우, u₂는 각 첨가구로부터 첨가되는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속의 평균값을 나타낸다.)
- [0023] [3] 상기 식(i)에 있어서, T가 2 이상인 [1] 또는 [2]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0024] [4] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽이 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하는 [1]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0025] $0.1 \leq S^3/W^2 \leq 50$ (iv)
- [0026] (식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)
- [0027] [5] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A가 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 [2]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0028] $0.1 \leq S^3/W^2 \leq 50$ (iv)
- [0029] (식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다.)
- [0030] [6] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 상부에 상기 첨가구가 배치되어 있는 [4] 또는 [5]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0031] [7] 상기 공정(3)에 있어서, 하기 식(v)를 만족시키는 [6]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0032] $2 \leq T/S \leq 100$ (v)
- [0033] (식(v) 중, T는 상기 식(i)과 동의이고, S는 상기 식(iv)와 동의이다.)
- [0034] [8] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 중심으로부터, 중심각이 360°/T가 되도록, 해당 액면에 대략 평행으로 용기의 벽면을 향하여 그은 T분의 직선으로 분할되는 해당 액면의 영역을 각각 Y₁~Y_T로 할 때, 상기 첨가구가 각 Y₁~Y_T의 상부에 각각 1개씩 배치되어 있는 [6] 또는 [7]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0035] [9] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 첨가구가, 상기 용기 내 액의 액면의 중심을 중심으로 해서, 하기 식(vi)으로 산출되는 반경 R[m]로 그려지는 원형 영역 내의 상부에 존재하지 않는 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0036] $R = \frac{\sqrt{S/\pi}}{3}$ (vi)
- [0037] (식(vi) 중, S는 상기 식(iv)와 동의이다.)
- [0038] [10] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A가 들어간 용기에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 [1]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0039] [11] 상기 공정(1)에서 준비하는 촉매 원료액 A와 상기 공정(2)에서 준비하는 촉매 원료액 B의 합계의 용적이 0.2m³ 이상인 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0040] [12] 상기 양이온 원료가, 알칼리 금속을 포함하는 화합물 및 암모늄 이온을 포함하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0041] [13] 추가로, 상기 케진형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 건조하여, 촉매 전구체를 얻는 공정을 포함하는 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.
- [0042] [14] 추가로, 상기 촉매 전구체를 열처리하는 공정을 포함하는 [13]에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조

방법.

[0043] [15] 상기 메타크릴산 제조용 촉매가, 하기 식(vii)로 표시되는 원소 조성을 갖는 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법.

[0044] $\text{Mo}_a\text{P}_b\text{V}_c\text{Cu}_d\text{A}_e\text{E}_f\text{G}_g\text{O}_h$ (vii)

[0045] (식(vii) 중, Mo, P, V, Cu 및 O는 각각 몰리브데넘, 인, 바나듐, 구리 및 산소를 나타내는 원소 기호이다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 나이오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타넘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=12일 때, b=0.5~3, c=0.01~3, d=0.01~2, e=0~3, f=0~3, g=0.01~3이고, h는 상기 각 원소의 원자가를 만족하는 데에 필요한 산소의 원자 비율이다.)

[0046] [16] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조된 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서, 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하는 메타크릴산의 제조 방법.

[0047] [17] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 메타크릴산 제조용 촉매를 제조하고, 해당 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하는 메타크릴산의 제조 방법.

[0048] [18] [16] 또는 [17]에 기재된 메타크릴산의 제조 방법에 의해 제조된 메타크릴산을 에스터화하는 메타크릴산 에스터의 제조 방법.

발명의 효과

[0049] 본 발명에 의하면, 메타크릴산 수율이 높은 메타크릴산 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] [메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법]

[0051] 본 발명에 따른 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법은, 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조할 때에 이용되는 메타크릴산 제조용 촉매의 제조 방법이다. 해당 방법의 제 1 실시형태는 이하의 공정(1)~(3)을 포함한다.

[0052] (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정.

[0053] (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정.

[0054] (3) 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정.

[0055] 상기 공정(3)에서는, 하기 식(i) 및 (ii)를 만족시킨다.

$$3.0 \leq T / (V^3 \sqrt{V}) \leq 13.0 \quad (i)$$

$$0.01 \leq u1 \leq 1.0 \quad (ii)$$

[0058] 식(i) 및 (ii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 다른 쪽의 액을 첨가하기 위한 첨가구의 수, u1은 첨가하는 다른 쪽의 액의 체적 유속[L/분]을 나타낸다. 한편 T가 2 이상인 경우, u1은 각 첨가구로부터 첨가되는 다른 쪽의 액의 체적 유속의 평균값을 나타낸다.

[0059] 또한, 상기 방법의 제 2 실시형태는, 이하의 공정(1)~(3)을 포함한다.

[0060] (1) 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비하는 공정.

[0061] (2) 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비하는 공정.

[0062] (3) 상기 촉매 원료액 A에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하여, 케긴형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제하는 공정.

- [0063] 상기 공정(3)에서는, 하기 식(i) 및 (iii)을 만족시킨다.
- [0064] $3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0$ (i)
- [0065] $0.01 \leq u_2 \leq 8$ (iii)
- [0066] 식(i) 및 (iii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 상기 촉매 원료액 B를 첨가하기 위한 첨가구의 수, u₂는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속[mol/분]을 나타낸다. 한편 T가 2 이상인 경우, u₂는 각 첨가구로부터 첨가되는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속의 평균값을 나타낸다.
- [0067] 본 발명에 따른 방법의 제 1 및 제 2 실시형태에서는, 상기 공정(1)~(3)을 포함하고, 또한 상기 공정(3)에 있어서 상기 식(i) 및 (ii)를 만족시키는 것에 의해, 또는 상기 (i) 및 (iii)을 만족시키는 것에 의해, 높은 수율로 메타크릴산을 제조 가능한 메타크릴산 제조용 촉매를 제조할 수 있다. 그 상세한 메커니즘은 반드시 밝혀져 있지 않지만, 메타크릴산 수율 향상에 유효한 촉매 입자가 생성되기 쉬워지는 것이라고 추측된다.
- [0068] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 메타크릴산 제조용 촉매는, 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하지만, 이들 이외에도 구리 등의 다른 원소를 추가로 포함할 수 있다. 해당 촉매는, 높은 수율로 메타크릴산을 제조할 수 있는 관점에서, 하기 식(vii)로 표시되는 원소 조성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0069] $\text{Mo}_a\text{P}_b\text{V}_c\text{Cu}_d\text{A}_e\text{E}_f\text{G}_g\text{O}_h$ (vii)
- [0070] 식(vii) 중, Mo, P, V, Cu 및 O는 각각 몰리브데넘, 인, 바나듐, 구리 및 산소를 나타내는 원소 기호이다. A는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. E는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 탄탈럼, 코발트, 니켈, 망가니즈, 바륨, 타이타늄, 주석, 납, 나이오븀, 인듐, 황, 팔라듐, 갈륨, 세륨 및 란타넘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. G는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 나타낸다. a, b, c, d, e, f, g 및 h는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a=12일 때, b=0.5~3, c=0.01~3, d=0.01~2, e=0~3, f=0~3, g=0.01~3이고, h는 상기 각 원소의 원자수를 만족하는 데에 필요한 산소의 원자 비율이다. 한편, 상기 원소 조성은 촉매를 암모니아수에 용해시킨 성분을 ICP 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 산출되는 값이다.
- [0071] (공정(1))
- [0072] 공정(1)에서는, 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 원료액 A를 준비한다. 예를 들면, 조제 용기를 이용하여, 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 촉매 성분의 원료 화합물을 용매에 용해 또는 현탁시키는 것에 의해, 촉매 원료액 A를 얻을 수 있다. 촉매 원료액 A가, 적어도 몰리브데넘, 인 및 바나듐을 포함하는 것에 의해, 메타크릴산 수율이 보다 높은 메타크릴산 제조용 촉매를 제조할 수 있다.
- [0073] 상기 촉매 성분의 원료 화합물은 특별히 한정되지 않고, 촉매의 각 구성 원소의 질산염, 탄산염, 아세트산염, 암모늄염, 산화물, 할로젠화물, 옥소산, 옥소산염 등을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 몰리브데넘의 원료 화합물로서는, 예를 들면, 삼산화 몰리브데넘 등의 산화 몰리브데넘, 파라몰리브데넘산 암모늄, 다이몰리브데넘산 암모늄 등의 몰리브데넘산 암모늄 등을 들 수 있다. 인의 원료 화합물로서는, 예를 들면, 인산, 오산화 인, 인산 암모늄 등을 들 수 있다. 바나듐의 원료 화합물로서는, 예를 들면, 메타바나드산 암모늄, 오산화 바나듐, 옥살산 바나딜 등을 들 수 있다. 구리의 원료 화합물로서는, 예를 들면, 질산 구리, 산화 구리, 탄산 구리, 아세트산 구리 등을 들 수 있다. 촉매 성분의 원료 화합물은 촉매 성분을 구성하는 각 원소에 대해서 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0074] 상기 용매로서는, 예를 들면, 물, 에틸 알코올, 아세톤 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 촉매 원료액 A는, 조제 용기를 이용하여, 용매에 촉매 성분의 원료 화합물을 가하고, 가열하면서 교반하여 조제하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 80~130℃가 바람직하고, 하한은 90℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 촉매 원료액 A의 pH는 3.0 이하가 바람직하고, 2.5 이하가 보다 바람직하다. 촉매 원료액 A의 pH를 3.0 이하로 하는 방법으로서, 예를 들면 몰리브데넘 원료로서 삼산화 몰리브데넘을 사용하거나, 질산 이온이 많이 포함되도록 촉매 성분의 원료 화합물을 선택하는 등의 방법을 들 수 있다. 촉매 원료액 A 중의 촉매 성분의 원료 화합물의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5~90질량%일 수 있다.

- [0076] (공정(2))
- [0077] 공정(2)에서는, 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액 B를 준비한다. 예를 들면, 조제 용기를 이용하여, 양이온 원료를 용매에 용해 또는 현탁시키는 것에 의해, 촉매 원료액 B를 얻을 수 있다.
- [0078] 여기에서, 「양이온 원료」란, 알칼리 금속을 포함하는 화합물, 알칼리 토류 금속을 포함하는 화합물, 전이 금속을 포함하는 화합물, 비(卑)금속을 포함하는 화합물 및 질소를 포함하는 화합물(암모니아, 암모늄 이온 또는 알킬암모늄 이온을 포함하는 화합물, 또는 함질소 헤테로환 화합물)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. 알칼리 금속으로서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘을 들 수 있다. 알칼리 토류 금속으로서, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨을 들 수 있다. 알칼리 금속을 포함하는 화합물, 알칼리 토류 금속을 포함하는 화합물, 전이 금속을 포함하는 화합물, 비금속을 포함하는 화합물로서는, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 전이 금속 또는 비금속의 질산염, 탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 황산염, 암모늄염, 산화물, 수산화물, 할로젠화물, 옥소산, 옥소산염 등을 들 수 있다. 암모늄 이온을 포함하는 화합물로서는, 중탄산 암모늄, 탄산 암모늄, 질산 암모늄, 인산 암모늄, 바나드산 암모늄 등을 들 수 있다. 알킬암모늄 이온을 포함하는 화합물로서는, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라-n-프로필암모늄, 테트라n-부틸암모늄, 트라이에틸메틸암모늄 등의 할로젠화물 또는 수산화물 등을 들 수 있다. 함질소 헤테로환 화합물로서는, 피리딘, 피페리딘, 피페라진, 피리미딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린 및 이들의 알킬 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 양이온 원료로서는, 메타크릴산 수율이 보다 높은 메타크릴산 제조용 촉매가 얻어지는 관점에서, 알칼리 금속을 포함하는 화합물 및 암모늄 이온을 포함하는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 용매로서는, 예를 들면, 물, 에틸 알코올, 아세톤 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0080] 한편, 양이온 원료로서 복수의 종류를 이용하는 경우에는, 조제 용기를 복수 이용하여, 각 양이온 원료를 각각 용매에 용해 또는 현탁시키는 것에 의해, 촉매 원료액 B1, B2, ...와 같이 복수의 촉매 원료액 B를 조제해도 된다. 촉매 원료액 A에 대해서 촉매 원료액 B를 첨가하는 경우는, 촉매 원료액 A에 대해서, 촉매 원료액 B1, B2, ...를 순서무관하게 첨가해도 되고, 또한 동시에 첨가해도 된다. 제 1 실시형태에 있어서, 촉매 원료액 B에 대해서 촉매 원료액 A를 첨가하는 경우는, 어느 촉매 원료액 B에 대해서 촉매 원료액 A를 첨가하고, 얻어진 액체와 다른 촉매 원료액 B를 혼합해도 되고, 또한 촉매 원료액 A1, A2, ...와 같이 복수의 촉매 원료액 A로 분할하여 촉매 원료액 B에 첨가한 후, 얻어진 각 액체를 혼합해도 된다. 또한, 촉매 원료액 B 중의 양이온 원료의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5~90질량%일 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 공정(1) 및 (2)에 있어서 촉매 원료액 A 및 B를 준비하는 경우, 공업적인 제조를 고려하면, 제조 비용의 관점에서, 상기 공정(1)에서 준비하는 촉매 원료액 A와 상기 공정(2)에서 준비하는 촉매 원료액 B의 합계의 용적은 0.2m^3 이상인 것이 바람직하고, 0.8m^3 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5m^3 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 해당 용적의 범위의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5m^3 이하일 수 있다.
- [0082] (공정(3))
- [0083] 제 1 실시형태에서는, 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하여, 케진형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제한다. 즉, 촉매 원료액 A에 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하거나, 또는 촉매 원료액 B에 촉매 원료액 A를 첨가하고 혼합한다. 전자에서는 촉매 원료액 B가, 후자에서는 촉매 원료액 A가, 각각 「다른 쪽의 액」에 해당한다. 이하, 「다른 쪽의 액」을 첨가액으로도 나타낸다. 또한, 제 2 실시형태에서는, 공정(3)에 있어서, 상기 촉매 원료액 A에 상기 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하여, 케진형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 조제한다. 제 1 실시형태에서는, 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (ii)의 조건을 양쪽 모두 만족시킬 필요가 있다. 또한, 제 2 실시형태에서는, 공정(3)에 있어서, 하기 식(i) 및 (iii)의 조건을 양쪽 모두 만족시킬 필요가 있다.
- [0084] $3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0$ (i)
- [0085] $0.01 \leq u1 \leq 1.0$ (ii)
- [0086] $0.01 \leq u2 \leq 8$ (iii)

- [0087] 식(i), (ii) 및 (iii) 중, V는 상기 촉매 원료액 A의 용적[m³], T는 다른 쪽의 액(상기 촉매 원료액 B)을 첨가하기 위한 첨가구의 수, u1은 첨가하는 다른 쪽의 액의 체적 유속[L/분], u2는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속[mol/분]을 나타낸다. 또한, 「첨가구」란, 촉매 원료액 A 및 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽(촉매 원료액 A)에 다른 쪽의 액(촉매 원료액 B)을 첨가하기 위해서 설치된 다른 쪽의 액(촉매 원료액 B)의 출구이다. 한편, T가 2 이상인 경우, u1 및 u2는 각각, 각 첨가구로부터 첨가되는 다른 쪽의 액의 체적 유속, 각 첨가구로부터 첨가되는 상기 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속의 평균값을 나타낸다. 한편, 첨가액이 복수 있는 경우, 각각이 상기 조건을 만족시킬 필요가 있다. 즉, 첨가액으로서 촉매 원료액 B1, B2, ...가 있는 경우, 각 액의 첨가 각각 모두가 식(i) 및 (ii)의 조건을 양쪽 모두 만족시키거나, 또는 식(i) 및 (iii)의 조건을 양쪽 모두 만족시킬 필요가 있다. 또한, 제 1 실시형태에 있어서, 첨가액으로서 촉매 원료액 A1, A2, ...가 있는 경우도 마찬가지로, 각 액의 첨가 각각 모두가 식(i) 및 (ii)의 조건을 양쪽 모두 만족시킬 필요가 있다.
- [0088] 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합함으로써, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산(염)을 포함하는 액체가 얻어진다. 상기 식(i)에 있어서, $T/(\sqrt[3]{V})$ 는 첨가구의 수 T를 촉매 원료액 A의 용적 V의 세제곱근으로 나눈 것이고, 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합할 때의, 각 액의 접촉 상태에 영향을 준다. 그 때문에, 상기 식(i)에 있어서 $T/(\sqrt[3]{V})$ 를 특정한 범위로 함으로써, 헤테로폴리산(염) 중에서도 메타크릴산 수을 향상에 유효한 헤테로폴리산(염)이 생성되기 쉬워진다고 추측된다. 한편, 얻어지는 헤테로폴리산(염)의 총량은 촉매 원료액 A에 포함되는 촉매 성분의 양에 관계한다. $T/(\sqrt[3]{V})$ 의 값은 $3.0 \leq T/(\sqrt[3]{V}) \leq 13.0$ 을 만족시키고, 하한은 4.0 이상이 바람직하고, 5.0 이상이 보다 바람직하며, 6.0 이상이 더 바람직하다. 상한은 12.0 이하가 바람직하고, 11.0 이하가 보다 바람직하며, 9.0 이하가 더 바람직하다.
- [0089] T의 값은, 메타크릴산 수율이 보다 높은 메타크릴산 제조용 촉매가 얻어지는 관점에서, 2 이상이 바람직하고, 4 이상이 보다 바람직하며, 8 이상이 더 바람직하다. T의 값의 범위의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 20 이하로 할 수 있다. T의 값을 2 이상으로 하는 방법으로서, 예를 들면 복수의 구멍을 갖는 배관을 이용하거나, 복수의 토출구를 갖는 다련(多連) 노즐을 이용하는 등을 들 수 있다. 첨가구의 직경은 0.5~30mm가 바람직하고, 하한은 1mm 이상, 상한은 10mm 이하가 보다 바람직하다.
- [0090] 상기 식(ii)에 있어서, 첨가액의 체적 유속 u1은, 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합할 때의, 양 액의 접촉 속도에 영향을 준다. 그 때문에 상기 식(ii)를 만족시키도록 촉매 원료액 A 및 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽에 다른 쪽의 액을 첨가함으로써, 메타크릴산 수을 향상에 유효한 촉매 입자가 생성되기 쉬워진다고 추측된다. u1의 값은 $0.01 \leq u1 \leq 1.0$ 을 만족시키고, 하한은 0.05 이상이 바람직하며, 0.1 이상이 보다 바람직하다. 상한은 0.5 이하가 바람직하고, 0.4 이하가 보다 바람직하며, 0.3 이하가 더 바람직하다.
- [0091] 또한, 상기 식(iii)에 있어서, 첨가하는 촉매 원료액 B의 양이온 원료의 유속 u2는, 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합할 때의, 양 액의 접촉 속도에 영향을 준다. 그 때문에 상기 식(iii)을 만족시키도록 촉매 원료액 A에 대해서 촉매 원료액 B를 첨가함으로써, 메타크릴산 수을 향상에 유효한 촉매 입자가 생성되기 쉬워진다고 추측된다. u2의 값은 $0.01 \leq u2 \leq 8$ 을 만족시키고, 하한은 0.1 이상이 바람직하며, 0.5 이상이 보다 바람직하다. 상한은 5 이하가 바람직하고, 4 이하가 보다 바람직하며, 2 이하가 더 바람직하다.
- [0092] 제 1 실시형태에 있어서, 공정(3)에서는, 촉매 원료액 A 및 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽이 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 다른 쪽의 액을 첨가하고 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 제 2 실시형태에 있어서, 공정(3)에서는, 촉매 원료액 A가 들어간 하기 식(iv)를 만족시키는 용기 내에 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0093]
$$0.1 \leq S^3/W^2 \leq 50 \quad (\text{iv})$$
- [0094] 식(iv) 중, S는 용기 내 액의 액면의 표면적[m²]을 나타내고, W는 용기 내 액의 용적[m³]을 나타낸다. 여기에서, 「용기 내 액」이란 용기 내에 넣어져 있는 상기 촉매 원료액 A 또는 상기 촉매 원료액 B를 나타낸다.
- [0095] S^3/W^2 는 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합하는 용기의 형상에 관련된 값이다. 상기 식(iv)를 만족시키도록 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합하는 용기의 형상을 조정함으로써, 용기 내 액의 용적에 대한 액면의 표면적이 바람직한 범위가 되어, 안정된 교반 상태를 유지할 수 있다. S^3/W^2 의 값은 하한은 0.5 이상이 보다 바람

직하고, 0.8 이상이 더 바람직하다.

[0096] 상기 공정(1) 및 (2)에 있어서 조제 용기를 이용하여 상기 촉매 원료액 A 및 상기 촉매 원료액 B를 각각 조제한 경우에는, 촉매 원료액 A 및 촉매 원료액 B 중 어느 한쪽(촉매 원료액 A)을 그대로 해당 조제 용기에 넣어 두고, 다른 쪽의 액(촉매 원료액 B)을 첨가해도 되고, 상기 식(iv)를 만족시키도록 하기 위해, 새로 준비한 용기에 옮겨 담고, 첨가액을 첨가해도 된다. 또한, 용기를 복수 이용하여, 각각의 용기에 있어서 상기 식(iv)를 만족시키도록 용기 내 액에 첨가액을 첨가해도 된다.

[0097] S의 값은 특별히 한정되지 않지만, $0.01\text{m}^2 \leq S \leq 3\text{m}^2$ 가 바람직하고, 하한은 0.05m^2 이상, 상한은 2m^2 이하가 보다 바람직하다. 또한, W의 값은 특별히 한정되지 않지만, $0.1\text{m}^3 \leq W \leq 4.5\text{m}^3$ 이 바람직하고, 하한은 0.5m^3 이상, 상한은 3.0m^3 이하가 보다 바람직하다.

[0098] 공정(3)에 있어서, 상기 용기 내 액의 액면의 상부에 상기 첨가구가 배치되어 있는 것이 바람직하다. 또한, T/S의 값은 하기 식(v)를 만족시키는 것이 바람직하다.

$$[0099] \quad 2 \leq T/S \leq 100 \quad (v)$$

[0100] 식(v) 중, T는 상기 식(i)과 동의이고, S는 상기 식(iv)와 동의이다. T/S는 용기 내 액의 액면의 단위 표면적당 첨가구의 수를 나타내고, 상기 식(v)를 만족시키도록 조정함으로써, 안정된 교반 상태를 유지할 수 있다. T/S의 값은, 하한은 3 이상이 보다 바람직하고, 4 이상이 더 바람직하다. 상한은 80 이하가 보다 바람직하고, 60 이하가 더 바람직하다.

[0101] 또, 상기 용기 내 액의 액면의 중심으로부터, 중심각이 $360^\circ / T$ 가 되도록, 해당 액면에 대략 평행으로 용기의 벽면을 향하여 그은 T분의 직선으로 분할되는 해당 액면의 영역을 각각 $Y_1 \sim Y_T$ 로 할 때, 상기 첨가구는 각 $Y_1 \sim Y_T$ 의 상부에 각각 1개씩 배치되어 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 첨가구를 이와 같이 배치함으로써, 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합할 때에, 양 액의 접촉면이 보다 균등해지고, 혼합 상태가 안정됨으로써 메타크릴산 수율 향상에 유효한 촉매 입자를 안정되게 생성할 수 있다. 한편, 「용기 내 액의 액면의 중심」이란, 용기 내 액의 액면의 중심을 나타내고, 예를 들면 액면의 형상이 원형인 경우에는 원의 중심, 액면의 형상이 장방형인 경우에는 대각선의 교점일 수 있다. 또한, 「대략 평행」이란 $\pm 5^\circ$ 의 범위 내에서 평행인 것을 나타낸다. 특히, Y_1 의 상부에 존재하는 첨가구로부터 용기 내 액의 액면 상에 수선을 내렸을 때의 접점을 Z_1 로 할 때, 용기 내 액의 액면의 중심을 축으로 해서 $360^\circ / T$ 씩 Z_1 을 회전 이동시킨 위치의 상부에, 모든 첨가구가 존재하는 것이 바람직하다.

[0102] 공정(3)에 있어서, 상기 첨가구는, 상기 용기 내 액의 액면의 중심을 중심으로 해서, 하기 식(vi)으로 산출되는 반경 R[m]로 그려지는 원형 영역 내의 상부에 존재하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 상기 첨가구는 상기 원형 영역의 범위 밖의 상부에 모두 존재하는 것이 바람직하다.

$$[0103] \quad R = \frac{\sqrt{S/\pi}}{3} \quad (vi)$$

[0104] 식(vi) 중, S는 상기 식(iv)와 동의이다. 상기 용기 내 액의 액면이 원형인 경우, 하기 식(vi)에 있어서 R은 용기 내 액의 액면의 반경의 1/3이 된다. 첨가구를 이와 같이 배치함으로써, 촉매 원료액 A와 촉매 원료액 B를 혼합할 때에, 양 액의 접촉면이 더 균등해지고, 혼합 상태가 안정됨으로써 메타크릴산 수율 향상에 유효한 촉매 입자를 안정되게 생성할 수 있다.

[0105] 또한, 제 1 실시형태에서는, 공정(3)에 있어서, 촉매 원료액 A가 들어간 용기에 촉매 원료액 B를 첨가하고 혼합하는 것이 바람직하다. 양이온 원료를 포함하는 촉매 원료액을 첨가액으로 해서 혼합함으로써, 보다 메타크릴산 수율 향상에 유효한 촉매 입자가 생성되기 쉬워진다고 추측된다.

[0106] 공정(3)에서 얻어지는 액체는 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함한다. 액체가 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 것에 의해, 생성된 촉매 입자가 변화하지 않고 안정되게 존재할 수 있기 때문에, 메타크릴산 수율이 높은 촉매를 얻을 수 있다. 한편, 상기 액체가 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 것은 상기 액체를 건조시킨 것을 적외 흡수 분석으로 측정하는 것에 의해 확인할 수 있다. 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 경우, 얻어지는 적외 흡수 스펙트럼은

1060, 960, 870, 780cm⁻¹ 부근에 특징적인 피크를 갖는다.

[0107] 공정(3)에서 얻어지는 액체의 pH는 3.0 이하인 것이 바람직하고, 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 해당 pH가 3.0 이하인 것에 의해, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 간편하게 얻을 수 있다. 해당 pH를 3.0 이하로 하는 방법으로서, 촉매 원료액 A의 pH를 미리 낮게 조절해 두는 방법 등을 들 수 있다.

[0108] (건조 공정)

[0109] 본 발명에 따른 방법은, 상기 공정(3)에서 얻어진 상기 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 액체를 건조하여, 촉매 전구체를 얻는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 액체의 건조 방법이나 건조 온도 등의 조건은 특별히 한정되지 않고, 원하는 건조물의 형상이나 크기에 따라 적절히 선택할 수 있다. 건조 방법으로서, 예를 들면, 상자형 건조기를 이용한 건조 방법, 드럼 건조법, 기류 건조법, 증발 건조법, 분무 건조법 등을 들 수 있다. 건조 온도는, 예를 들면 120~500℃로 할 수 있고, 하한은 140℃ 이상, 상한은 400℃ 이하가 바람직하다. 건조는 상기 액체가 건조될 때까지 행할 수 있다.

[0110] (성형 공정)

[0111] 본 발명에 따른 방법은, 후술하는 열처리 공정 전에, 상기 건조 공정에서 얻어진 상기 촉매 전구체를 성형하는 공정을 실시해도 된다. 성형 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지의 건식 또는 습식의 성형 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 타정 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 조립(造粒) 성형 등을 들 수 있다. 성형품의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 원주상, 링상, 구상 등을 들 수 있다. 또한, 성형 시에는 촉매 전구체에 담체나 바인더 등을 첨가하지 않고, 촉매 전구체를 단독으로 성형하는 것이 바람직하지만, 필요에 따라서 예를 들면 그래파이트, 토탈 등의 공지의 첨가제나 유기물, 무기물 유래의 공지의 바인더를 첨가해도 된다. 이하, 상기 건조 공정에 의해 얻어지는 촉매 전구체 및 상기 성형 공정에 의해 얻어지는 촉매 전구체의 성형품을 통틀어 촉매 전구체로 나타낸다.

[0112] (열처리 공정)

[0113] 본 발명에 따른 방법은, 상기 촉매 전구체를 열처리하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 촉매 전구체를 공기 및 불활성 가스 중 적어도 한쪽의 유통하에서 열처리할 수 있다. 상기 열처리는 공기 등의 산소 함유 가스 유통하에서 행해지는 것이 바람직하다. 또한, 「불활성 가스」란 촉매 활성을 저하시키지 않는 기체인 것을 나타내고, 예를 들면 질소, 탄산 가스, 헬륨, 아르곤 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 열처리 용기의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 단면적이 2평방 센티미터 이상 100평방 센티미터 이하인 관상 열처리 용기를 이용하는 것이 바람직하다. 열처리 온도는 300℃ 이상 700℃ 이하가 바람직하고, 하한은 320℃ 이상, 상한은 450℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0114] 이와 같이 해서 얻어지는 메타크릴산 제조용 촉매는, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 것이, 메타크릴산 수율이 보다 높은 관점에서 바람직하다. 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염을 포함하는 것은 전술한 바와 같이 적외 흡수 분석으로 측정하는 것에 의해 확인할 수 있다.

[0115] [메타크릴산의 제조 방법]

[0116] 본 발명에 따른 메타크릴산의 제조 방법에서는, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서, 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조한다. 또한, 본 발명에 따른 메타크릴산의 제조 방법에서는, 본 발명에 따른 방법에 의해 메타크릴산 제조용 촉매를 제조하고, 해당 메타크릴산 제조용 촉매의 존재하에서 메타크롤레인을 분자상 산소에 의해 기상 접촉 산화하여 메타크릴산을 제조한다. 이들 방법에 의하면, 높은 수율로 메타크릴산을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 메타크롤레인 및 분자상 산소를 포함하는 원료 가스와 본 발명에 따른 메타크릴산 제조용 촉매를 접촉시킴으로써 메타크릴산을 제조할 수 있다. 이 반응은 고정상으로 행할 수 있다. 촉매층은 1층이어도 되고, 2층 이상이어도 된다. 메타크릴산 제조용 촉매는 담체에 담지되어 있어도 되고, 그 밖의 첨가제를 포함해도 된다. 원료 가스 중의 메타크롤레인의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 1~20용량%가 바람직하고, 하한은 3용량% 이상, 상한은 10용량% 이하가 보다 바람직하다. 메타크롤레인은 저급 포화 알데하이드 등의 본 반응에 실질적으로 영향을 주지 않는 불순물을 소량 포함하고 있어도 된다. 원료 가스 중의 분자상 산소의 농도는, 메타크롤레인 1몰에 대해서 0.4~4몰이 바람직하고, 하한은 0.5몰 이상, 상한은 3몰 이하가 보다 바람직하다. 한편, 분자상 산소원으로서, 경제성의 관점에서 공기가 바람직하지만, 필요하다면, 공기에 순산소를 가하여 분자상 산소를 부화(富化)한 기체 등을 이

용해도 된다. 원료 가스는 메타크롤레인 및 분자상 산소를 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스로 희석한 것이어도 된다. 추가로, 원료 가스에 수증기를 가해도 된다. 수증기의 존재하에서 반응을 행하는 것에 의해, 메타크릴산을 보다 높은 수율로 얻을 수 있다. 원료 가스 중의 수증기의 농도는 0.1~50용량%가 바람직하고, 하한은 1용량% 이상, 상한은 40용량% 이하가 보다 바람직하다. 원료 가스와 메타크릴산 제조용 촉매의 접촉 시간은 1.5~15초가 바람직하고, 하한은 2초 이상, 상한은 5초 이하가 보다 바람직하다. 반응 압력은 0.1MPa(G)~1.0MPa(G)가 바람직하다. 한편, (G)는 게이지압인 것을 의미한다. 반응 온도는 200~450℃가 바람직하고, 하한은 250℃ 이상, 상한은 400℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0117] [메타크릴산 에스터의 제조 방법]

[0118] 본 발명에 따른 메타크릴산 에스터의 제조 방법은, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 메타크릴산을 에스터화한다. 해당 방법에 의하면, 메타크롤레인의 기상 접촉 산화에 의해 얻어지는 메타크릴산을 이용하여, 메타크릴산 에스터를 얻을 수 있다. 메타크릴산과 반응시키는 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, n-뷰탄올, 아이소뷰탄올 등을 들 수 있다. 얻어지는 메타크릴산 에스터로서는, 예를 들면 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 뷰틸 등을 들 수 있다. 반응은 설폰산형 양이온 교환 수지 등의 산성 촉매의 존재하에서 행할 수 있다. 반응 온도는 50~200℃가 바람직하다.

[0119] 실시예

[0120] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예 중의 「부」는 질량부를 의미한다. 촉매의 원소 조성의 물비는 촉매를 암모니아수에 용해시킨 성분을 ICP 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 산출했다. 원료 가스 및 생성물의 분석은 가스 크로마토그래피를 이용하여 행했다. 가스 크로마토그래피의 결과로부터, 메타크롤레인의 전화율, 생성되는 메타크릴산의 선택률 및 메타크릴산의 단류(單流) 수율을 하기 식으로 구했다.

[0121] $\text{메타크롤레인 전화율}(\%) = (B/A) \times 100$

[0122] $\text{메타크릴산 선택률}(\%) = (C/B) \times 100$

[0123] $\text{메타크릴산 단류 수율}(\%) = (C/A) \times 100$

[0124] 식 중, A는 공급한 메타크롤레인의 탄소수, B는 반응한 메타크롤레인의 탄소수, C는 생성된 메타크릴산의 탄소수를 나타낸다.

[0125] 또한, u2는 촉매 원료액 B의 몰 농도[mol/L]와 u1의 곱으로서 산출했다.

[0126] [실시예 1]

[0127] 순수(純水) 400부에 삼산화 몰리브데넘 100부, 메타바나드산 암모늄 7.5부, 85질량% 인산 수용액 11.4부 및 질산 구리(II) 3수화물 7.0부를 용해시켰다. 이것을 교반하면서 95℃로 승온하고, 액온을 95℃로 유지하면서 2시간 교반하여 촉매 원료액 A를 얻었다. 촉매 원료액 A의 pH는 2.1이었다. 한편, 순수 20부에 중탄산 세슘 15.7부를 용해시켜 촉매 원료액 B1을 얻었다. 또한, 순수 20부에 중탄산 암모늄 20.0부를 용해시켜 촉매 원료액 B2를 얻었다. 상기 촉매 원료액 A, 상기 촉매 원료액 B1 및 상기 촉매 원료액 B2의 합계의 용적은 2.1m³였다.

[0128] 용기 내의 촉매 원료액 A의 액온을 95℃로 유지한 채, 촉매 원료액 A를, 회전 날개 교반기를 이용하여 교반하면서, 촉매 원료액 B1을 첨가하고 15분 교반했다. 그 후, 촉매 원료액 B2를 첨가하고 15분 교반했다. 한편, 촉매 원료액 B1 및 B2를 첨가할 때에는, $T=10$, $S=1.54m^2$, $V=1.9m^3$, $S^3/W^2=1.01$, $T/(\sqrt[3]{V})=8.1$, $T/S=6.5$, $u1=0.20L/\text{분}$ 으로 했다. 이때의 u2에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.62mol/분, 촉매 원료액 B2가 1.40mol/분이었다. 또한, 직경 2mm의 첨가구가 등간격으로 설치된 반경 $3 \times (\sqrt{(S/\pi)})/7[m]$ 의 링상 배관을, 해당 링상 배관의 중심이 용기 내 액의 액면의 중심의 상부에 위치하도록, 또한 영역 Y₁~Y₁₀의 상부에 첨가구가 각각 1개씩 배치되도록 배치했다. 해당 링상 배관의 첨가구로부터 촉매 원료액 B1 및 B2를 순차적으로 첨가했다. 얻어진 슬러리에, 케긴형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다. 그 후, 해당 슬러리를 분무 건조함으로써, 촉매 전구체를 얻었다.

[0129] 상기 촉매 전구체를 성형하고, 내경 3cm의 원통상 석영 유리제 소성 용기에 넣었다. 공기 유통하, 10℃/h로 승온하고, 380℃에서 2시간 열처리함으로써, 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 케긴형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은

$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.7}\text{V}_{1.1}\text{Cu}_{0.5}\text{Cs}_{1.4}$ 였다.

[0130] 상기 메타크릴산 제조용 촉매를 반응관에 충전하고, 메타크롤레인 5용량%, 산소 10용량%, 수증기 30용량% 및 질소 55용량%로 이루어지는 원료 가스를 유통시키고, 반응 온도 300℃에서 반응을 행했다. 생성물을 포집하고, 가스 크로마토그래피로 분석하여, 메타크릴산 수율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0131] [실시예 2]

[0132] 촉매 원료액 A, 촉매 원료액 B1 및 촉매 원료액 B2의 합계의 용적을 0.10m^3 , $T=4$, $S=0.196\text{m}^2$, $V=0.088\text{m}^3$, $S^3/W^2=0.97$, $T/(\sqrt[3]{V})=9.0$, $T/S=20.4$, $u_1=0.03\text{L}/\text{분}$ 으로 변경하고, 영역 $Y_1\sim Y_4$ 의 상부에 첨가구가 각각 1개씩 배치되도록, 직경 2mm의 첨가구가 등간격으로 설치된 반경 $3\times(\sqrt{(S/\pi)})/5[\text{m}]$ 의 링상 배관을 이용했다. 또한, 이때의 u_2 에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.09mol/분, 촉매 원료액 B2가 0.21mol/분이었다. 이들 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리에는, 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 케진형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.7}\text{V}_{1.1}\text{Cu}_{0.5}\text{Cs}_{1.4}$ 였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0133] [실시예 3]

[0134] $T=13$, $S=1.54\text{m}^2$, $V=1.9\text{m}^3$, $S^3/W^2=1.01$, $T/(\sqrt[3]{V})=10.5$, $T/S=8.4$, $u_1=0.26\text{L}/\text{분}$ 으로 변경하고, 영역 Y_1 에 있어서, 용기 내 액의 액면의 중심으로부터 반경 $5\times(\sqrt{(S/\pi)})/7[\text{m}]$ 이상의 영역의 상부에 모든 첨가구를 배치했다. 또한, 이때의 u_2 에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.80mol/분, 촉매 원료액 B2가 1.83mol/분이었다. 이들 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리에는, 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 케진형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.7}\text{V}_{1.1}\text{Cu}_{0.5}\text{Cs}_{1.4}$ 였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0135] [비교예 1]

[0136] 촉매 원료액 A, 촉매 원료액 B1 및 촉매 원료액 B2의 합계의 용적을 0.0014m^3 , $T=1$, $S=0.0177\text{m}^2$, $V=0.0013\text{m}^3$, $S^3/W^2=3.28$, $T/(\sqrt[3]{V})=9.2$, $T/S=56.5$, $u_1=1.41\text{L}/\text{분}$ 으로 변경하고, 용기 내 액의 액면의 중심으로부터 $4\times(\sqrt{(S/\pi)})/5[\text{m}]$ 의 위치의 상부에 첨가구를 배치했다. 또한, 이때의 u_2 에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 4.35mol/분, 촉매 원료액 B2가 9.90mol/분이었다. 이들 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리에는, 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 케진형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.7}\text{V}_{1.1}\text{Cu}_{0.5}\text{Cs}_{1.4}$ 였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0137] [비교예 2]

[0138] 촉매 원료액 A, 촉매 원료액 B1 및 촉매 원료액 B2의 합계의 용적을 0.00048m^3 , $T=1$, $S=0.00785\text{m}^2$, $V=0.00043\text{m}^3$, $S^3/W^2=2.62$, $T/(\sqrt[3]{V})=13.2$, $T/S=127.4$, $u_1=0.07\text{L}/\text{분}$ 으로 변경하고, 용기 내 액의 액면의 중심으로부터 $2\times(\sqrt{(S/\pi)})/5[\text{m}]$ 의 위치의 상부에 첨가구를 배치했다. 또한, 이때의 u_2 에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.22mol/분, 촉매 원료액 B2가 0.49mol/분이었다. 이들 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리에는, 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 케진형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.7}\text{V}_{1.1}\text{Cu}_{0.5}\text{Cs}_{1.4}$ 였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결

과를 표 1에 나타낸다.

[비교예 3]

순수 400부에 삼산화 몰리브데넘 100부, 메타바나드산 암모늄 7.5부, 85질량% 인산 수용액 11.4부를 용해시켰다. 이것을 교반하면서 95℃로 승온하고, 액온을 95℃로 유지하면서 2시간 교반하여 촉매 원료액 A를 제조했다. 촉매 원료액 A의 pH는 6.9였다. 한편, 순수 20부에 질산 세슘 15.8부를 용해시켜 촉매 원료액 B1을 제조했다. 또한, 순수 20부에 30질량%의 암모니아수 40.0부를 용해시켜 촉매 원료액 B2를 제조했다. 또한, 순수 40부에 질산 구리(II) 3수화물 7.0부를 용해시켜 촉매 원료액 B3을 제조했다. 상기 촉매 원료액 A, 상기 촉매 원료액 B1~B3의 합계의 용적은 2.3m³였다.

용기 내의 촉매 원료액 A의 액온을 50℃로 냉각하여 유지한 채, 촉매 원료액 A를, 회전 날개 교반기를 이용하여 교반하면서, 촉매 원료액 B1을 첨가하고 15분 교반했다. 그 후, 촉매 원료액 B2를 첨가하고 15분 교반했다. 추가로, 촉매 원료액 B3을 첨가했다. 한편, 촉매 원료 B1 내지 B3은 실시예 3과 마찬가지로 첨가했다. 또한, 이때의 u2에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.80mol/분, 촉매 원료액 B2가 2.87mol/분, 촉매 원료액 B3이 0.18mol/분이었다. 얻어진 슬러리에는, 도슨형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다.

그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 도슨형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 Mo₁₂P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}CS_{1.4}였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[비교예 4]

비교예 3과 마찬가지로, 촉매 원료액 A, B1~B3을 제조했다. 용기 내의 촉매 원료액 A의 액온을 50℃로 냉각하여 유지한 채, 촉매 원료액 A를, 회전 날개 교반기를 이용하여 교반하면서, 촉매 원료액 B1을 첨가하고 15분 교반했다. 그 후, 촉매 원료액 B2를 첨가하고 15분 교반했다. 추가로, 촉매 원료액 B3을 첨가했다. 한편, 촉매 원료 B1 내지 B3은 실시예 1과 마찬가지로 첨가했다. 또한, 이때의 u2에 대해서는, 촉매 원료액 B1이 0.62mol/분, 촉매 원료액 B2가 2.21mol/분, 촉매 원료액 B3이 0.14mol/분이었다. 얻어진 슬러리에는, 도슨형 구조를 갖는 헤테로폴리산 또는 그의 염이 포함되어 있었다.

그 후, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산 제조용 촉매를 제조했다. 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매는 도슨형 구조를 갖고 있었다. 또한, 얻어진 메타크릴산 제조용 촉매의 산소 이외의 원소 조성은 Mo₁₂P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}CS_{1.4}였다. 또한, 해당 메타크릴산 제조용 촉매를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 메타크릴산을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[표 1]

	T	T/\sqrt{V}	u1 (L/분)	u2(B1) (mol/분)	u2(B2) (mol/분)	u2(B3) (mol/분)	영역 Y ₁ ~Y _T 에 대한 첨가구의 배치	조 내 액 액면의 중심으로부터 첨가구의 거리	슬러리의 헤테로폴리산 구조	메타크릴렌 전환율 (%)	메타크릴산 선택율 (%)	메타크릴산 단류 수율 (%)
실시예 1	10	8.1	0.20	0.62	1.40	-	Y ₁ ~Y ₁₀ 의 상부에 1개소씩 배치	$\frac{3\sqrt{S/\pi}}{7}$	케긴형	65.7	92.3	60.6
실시예 2	4	9.0	0.03	0.09	0.21	-	Y ₁ ~Y ₄ 의 상부에 1개소씩 배치	$\frac{3\sqrt{S/\pi}}{5}$	케긴형	62.5	92.7	58.0
실시예 3	13	10.5	0.26	0.80	1.83	-	Y ₁ 의 상부에 모두 배치	$\frac{5\sqrt{S/\pi}}{7}$ 이상	케긴형	56.5	92.0	52.0
비교예 1	1	9.2	1.41	4.35	9.90	-	-	$\frac{4\sqrt{S/\pi}}{5}$	케긴형	33.1	95.2	31.5
비교예 2	1	13.2	0.07	0.22	0.49	-	-	$\frac{2\sqrt{S/\pi}}{5}$	케긴형	34.6	94.4	32.6
비교예 3	13	10.5	0.26	0.80	2.87	0.18	Y ₁ 의 상부에 모두 배치	$\frac{5\sqrt{S/\pi}}{7}$ 이상	도슨형	65.3	75.3	49.2
비교예 4	10	8.1	0.20	0.62	2.21	0.14	Y ₁ ~Y ₁₀ 의 상부에 1개소씩 배치	$\frac{3\sqrt{S/\pi}}{7}$	도슨형	61.4	74.6	45.8

[0147] 실시예 1, 2 및 3에서는, $T/(\sqrt[3]{V})$ 의 값, 및 u1 및 u2의 값이 본 발명의 범위 내에 있어, 수율이 높은 촉매인 것이 확인되었다. 한편, 실시예 3에서는, 첨가구가 영역 Y₁의 상부에만 배치되어 있어, 실시예 1 및 2와 비교하면 수율이 약간 낮은 촉매가 되었다. 또한, 비교예 1에서는 u1 및 촉매 원료액 B2의 u2의 값이, 비교예 2에서는 $T/(\sqrt[3]{V})$ 의 값이 각각 본 발명의 범위 밖이기 때문에, 실시예와 비교하여 수율이 낮았다. 또한, 비교예 3 및 4에서는, 얻어진 슬러리가 케진형 구조를 갖는 헥테로폴리산 또는 그의 염을 포함하지 않았기 때문에, 실시예와 비교하여 수율이 낮았다. 한편, 본 실시예에서 얻어진 메타크릴산을 에스터화함으로써, 메타크릴산 에스터를 얻을 수 있다.

[0148] 이 출원은 2016년 8월 22일에 출원된 일본 출원 특원2016-161888을 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 원용한다.

[0149] 이상, 실시형태 및 실시예를 참조하여 본원 발명을 설명했지만, 본원 발명은 상기 실시형태 및 실시예로 한정되는 것은 아니다. 본원 발명의 구성이나 상세는 본원 발명의 범위 내에서 당업자가 이해할 수 있는 다양한 변경을 할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0150] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 메타크릴산 제조용 촉매는, 높은 수율로 메타크릴산을 제조할 수 있기 때문에, 공업적으로 유용하다.