

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-142687

(P2010-142687A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 27/199 (2006.01)</b>	BO1J 27/199 Z	4G169
<b>BO1J 37/04 (2006.01)</b>	BO1J 37/04 IO2	4H006
<b>BO1J 37/08 (2006.01)</b>	BO1J 37/08	4H039
<b>CO7C 57/055 (2006.01)</b>	CO7C 57/055 B	
<b>CO7C 51/235 (2006.01)</b>	CO7C 51/235	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-319664 (P2008-319664)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成20年12月16日 (2008.12.16)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
		(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
		(72) 発明者	近藤 正英 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 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和カルボン酸合成において、不飽和カルボン酸の選択率及び収率の高い不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】リン及びモリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウムのうち少なくとも1つの元素とを含み、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素を含んでもよい不飽和カルボン酸合成用触媒を製造するにあたり、アンモニウムイオンに対して0.1~10倍モル当量のリン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素を含有する水溶液を最後に添加し、全ての触媒原料を投入した原料混合液のpHを3未満とし、その硝酸根、炭酸根及び硫酸根の含有濃度をいずれも0.01mol/l以下とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、リン及びモリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウムのうち少なくとも1つの元素とを含み、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素を含んでいてもよい不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法であって、  
 モリブデンの原料を含有する水性スラリー又は水溶液 a を調製する工程と、  
 カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1つの元素の原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液 A を調製する工程と、  
 前記水性スラリー又は水溶液 a と前記水溶液 A とを混合して、水性スラリー又は水溶液 b を調製する工程と、  
 アンモニウムイオンの原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液 B を調製する工程と、  
 前記水性スラリー又は水溶液 b と前記水溶液 B とを混合して、全ての触媒原料を投入した原料混合液を調製する工程と  
 前記原料混合液を乾燥して、触媒前駆体を得る工程と、  
 前記触媒前駆体を焼成する工程と  
 を有し、下記(1)～(3)の条件を全て満たすことを特徴とする不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

10

20

(1) 前記原料混合液の pH が 3 未満である。

(2) 前記原料混合液における硝酸根、炭酸根及び硫酸根の含有濃度が、いずれも  $0.01 \text{ mol/l}$  以下である。

(3) 前記水溶液 B が、アンモニウムイオンのモル当量に対し、 $0.1$  倍以上  $10$  倍以下のモル当量のリン、ヒ素、アンチモン及びテルルを含有する。

## 【請求項 2】

前記水溶液 A が、カリウム、ルビジウム及びセシウムの合計モル当量に対し、 $0.1$  倍以上  $10$  倍以下のモル当量のリン、ヒ素、アンチモン及びテルルを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法で製造することを特徴とする不飽和カルボン酸合成用触媒。

30

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の不飽和カルボン酸合成用触媒を用いて、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成することを特徴とする不飽和カルボン酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法に関するものであり、特に、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されるメタクリル酸合成用触媒の製造方法に好適である。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

不飽和アルデヒドとしてメタクロレインを用い、それ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触媒としては、モリブドリン酸、モリブドリン酸塩などのヘテロポリ酸又はその塩を主成分とするものが知られている。

## 【0003】

これら触媒の製造方法については数多くの検討がなされており、その多くは、まず、触媒を構成する各元素の原料を含む原料液を調製し、その後、これを乾燥、焼成することで

50

触媒を製造している。

【0004】

この原料液は通常水性スラリーである。スラリーに含まれる固形分は、ヘテロポリ酸のアルカリ金属塩と、ヘテロポリ酸のアンモニウム塩、含窒素有機化合物塩などの複合塩又は混合物である。このうち、ヘテロポリ酸のアンモニウム塩や含窒素有機化合物塩は、焼成により大半が分解されてヘテロポリ酸となるので、最終的な触媒の主成分は、ヘテロポリ酸のアルカリ金属塩とヘテロポリ酸との複合物となる。

【0005】

触媒原料には硝酸塩が用いられることが多い。しかし、硝酸塩がアンモニウム根と混在すると、触媒を焼成する際に好ましくない影響を与えることがあることはすでに公知である。特許文献1では、pHを3～9の範囲に調製するためにアンモニウム根と硫酸根を使用することが開示されているが、この理由の一つに硝酸根とアンモニウム根の混在を避けることによる焼成時の悪影響の低減が挙げられている。また、特許文献2では、硝酸根を含む原料を一切使用しないことと、P : Mo = 1 : 9のヘテロポリ酸塩をつくる工程を含むことを条件として触媒を調製している。

10

【特許文献1】特開平6 - 86933号公報

【特許文献2】特開昭59 - 12758号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来技術で得られた触媒は、不飽和カルボン酸の選択率や収率が十分でなく、工業触媒としては更なる改良が望まれているのが現状である。

20

【0007】

触媒原料に硝酸塩が使用されることが多いのは、pHの変動挙動を調節して、好ましい化学構造を形成するためである。しかしながら、硝酸根は、前述のように、焼成時には触媒活性に悪影響を与えることがある。硝酸塩を、硫酸塩や炭酸塩で代替することも可能であるが、硫酸根や炭酸根も焼成時には触媒活性に悪影響を与えることがある。すなわち、硝酸根、炭酸根、硫酸根の全てを含まないことが好ましいが、一方で、これらを含まない従来の原料の添加法は、pHの変動挙動が好ましくなく、好ましい化学構造が形成されない問題があった。

30

【0008】

本発明は、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和カルボン酸合成において、高い選択率及び収率で不飽和カルボン酸を合成可能な不飽和カルボン酸合成用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】

【0009】

本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法は、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、リン及びモリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウムのうち少なくとも1つの元素とを含み、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素を含んでいてもよい不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法であって、

40

モリブデンの原料を含有する水性スラリー又は水溶液aを調製する工程と、カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1つの元素の原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液Aを調製する工程と、

前記水性スラリー又は水溶液aと前記水溶液Aとを混合して、水性スラリー又は水溶液bを調製する工程と、

アンモニウムイオンの原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液Bを調製する工程と、

前記水性スラリー又は水溶液bと前記水溶液Bとを混合して、全ての触媒原料を投入した

50

原料混合液を調製する工程と

前記原料混合液を乾燥して、触媒前駆体を得る工程と、

前記触媒前駆体を焼成する工程と

を有し、下記(1)～(3)の条件を全て満たすことを特徴とする。

(1) 前記原料混合液のpHが3未満である。

(2) 前記原料混合液における硝酸根、炭酸根及び硫酸根の含有濃度が、いずれも0.01 mol/l以下である。

(3) 前記水溶液Bが、アンモニウムイオンのモル当量に対し、0.1倍以上10倍以下のモル当量のリン、ヒ素、アンチモン及びテルルを含有する。

【0010】

本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒は、上記の製造方法で製造することを特徴とする。

【0011】

本発明の不飽和カルボン酸の製造方法は、上記の不飽和カルボン酸合成用触媒を用いて、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和カルボン酸合成において、不飽和カルボン酸の選択率及び収率の高い不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

本発明でいう不飽和カルボン酸とは、例えば、メタクリル酸、アクリル酸などの、  
- 不飽和カルボン酸であり、不飽和アルデヒドとは、例えば、メタクロレイン、アクロレインなどの、  
- 不飽和アルデヒドであり、不飽和カルボン酸に対応する不飽和アルデヒドである。

【0015】

[不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法]

本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法は、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる、リン及びモリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウムのうち少なくとも1つの元素とを含み、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素を含んでいてもよい不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法であって、

モリブデンの原料を含有する水性スラリー又は水溶液aを調製する工程と、

カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1つの元素の原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液Aを調製する工程と

、  
前記水性スラリー又は水溶液aと前記水溶液Aとを混合して、水性スラリー又は水溶液bを調製する工程と、

アンモニウムイオンの原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液Bを調製する工程と、

前記水性スラリー又は水溶液bと前記水溶液Bとを混合して、全ての触媒原料を投入した原料混合液を調製する工程と

前記原料混合液を乾燥して、触媒前駆体を得る工程と、

前記触媒前駆体を焼成する工程と

を有し、下記(1)～(3)の条件を全て満たすことを特徴とする。

(1) 前記原料混合液のpHが3未満である。

10

20

30

40

50

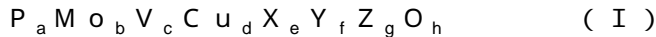
(2) 前記原料混合液における硝酸根、炭酸根及び硫酸根の含有濃度が、いずれも  $0.01 \text{ mol/l}$  以下である。

(3) 前記水溶液 B が、アンモニウムイオンのモル当量に対し、 $0.1$  倍以上  $10$  倍以下のモル当量のリン、ヒ素、アンチモン及びテルルを含有する。

【0016】

本発明の製造方法により製造される不飽和カルボン酸合成用触媒としては、下記式 (I) で表される触媒が好ましい。

【0017】



(式 (I) 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、銅及び酸素を示す元素記号である。X は、ヒ素、テルル及びアンチモンのうち少なくとも 1 つの元素であり、セレン又はケイ素を含んでもよい。Y は、ビスマス、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウム、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 種類の元素を表す。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 種類の元素を表す。a ~ h は、各元素の原子比率を表し、 $b = 12$  のとき、 $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0.01 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ 、h が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)。

【0018】

本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法は、不飽和カルボン酸合成用触媒の製造一般に用いることが可能である。特に、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されるメタクリル酸合成用触媒の製造方法に好適である。

【0019】

以下に、本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒の製造方法における各工程について、詳細を示す。

【0020】

まず、触媒原料を水中で混合し、原料混合液を調製する。触媒原料としては、触媒を構成する各元素 (水素、窒素、酸素を除く) の原料を使用する。

【0021】

各元素の原料としては、各元素の酸化物、水酸化物、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。モリブデンの原料としては、モリブデン酸、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等が使用できるが、アンモニウムイオンを含まないモリブデン酸や三酸化モリブデンが好ましい。リンの原料としては、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム、リン酸銅等が使用できる。ヒ素の原料としては、ヒ酸、亜ヒ酸等が使用できる。アンチモンの原料としては、三酸化アンチモン、アンチモン酸アンモニウム等が使用できる。テルルの原料としては、三酸化テルル、テルル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、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニバナジウム等が使用できる。銅の原料としては、リン酸銅、水酸化銅等が使用できる。なお、リン酸銅は、リンの原料としても使用可能である。

【0022】

カリウム、ルビジウム及びセシウムの原料としては、これらの水酸化物が好ましい。この他、リン酸塩、カルボン酸塩等も使用可能である。なお、リン酸塩は、リンの原料としても使用可能である。ただし、カリウム、ルビジウム及びセシウムの原料は、あらかじめ、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも 1 つの元素の原料と混合する。よって、特に、リン酸やヒ酸との混合を前提とする場合には、炭酸塩、重炭酸塩を用いてもあらかじめ炭酸根が除去され得るので、炭酸塩、重炭酸塩も使用可能な場合がある。

【0023】

これらの主な各元素の原料の他に、本発明の触媒の製造方法には、アンモニウムイオンが必要である。アンモニウムイオンの原料としては、アンモニア水が好ましい。また、リ

10

20

30

40

50

ン酸アンモニウム、ヒ酸アンモニウム、アンチモン酸アンモニウム、テルル酸アンモニウム等の無機酸アンモニウム塩の他、酢酸アンモニウム、シュウ酸二アンモニウム等のカルボン酸アンモニウム塩等も使用可能である。ただし、アンモニウムイオンは、あらかじめ、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料と混合する。よって、特に、リン酸やヒ酸との混合を前提とする場合には、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムを用いてもあらかじめ炭酸根が除去され得るので、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムも使用可能な場合がある。

**【0024】**

本発明では、まず、触媒原料のうち、モリブデンの原料を水に加えて水性スラリー又は水溶液 a を調製する。モリブデンの原料は、この段階で全てを加える必要はなく、アンモニウムイオンを全量加える前であれば、分割して加えることも可能である。

10

**【0025】**

また、水性スラリー又は水溶液 a には、リン、ヒ素及びテルルの原料を加えることもできる。水性スラリー又は水溶液 a に含まれるリン、ヒ素及びテルルの合計量は、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量を 12 とするとき、0.1 当量以上 1 当量以下であることが好ましい。なお、アンチモンの原料を使用する場合、アンチモンの原料をこの段階で加えずに、カリウム、ルビジウム、セシウムの原料とともに加えるか、それ以降に加えることが好ましい。また、カリウム、ルビジウム、セシウム及びアンモニウムイオンは、この段階ではより少ない方が好ましく、水性スラリー又は水溶液 a に含まれるカリウム、ルビジウム、セシウム及びアンモニウムイオンの合計量は、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量を 12 とするとき、1 当量以下とすることが好ましい。バナジウム、ビスマス、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウム、セリウム、ランタンなどの原料は、この段階で加えてもよく、後の段階で加えることも可能である。

20

**【0026】**

水性スラリー又は水溶液 a の調製は、30 ~ 100 に加熱、攪拌して行うことが好ましい。水の使用量は、触媒調製に使用するモリブデン原料の合計 100 質量部に対して、200 ~ 1000 質量部が好ましい。

**【0027】**

一方、カリウム、ルビジウム及びセシウムの少なくとも1つの元素の原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液 A を調製する。この水溶液 A に含まれるリン、ヒ素、アンチモン及びテルルの合計量は、この水溶液 A に含まれるカリウム、ルビジウム及びセシウムの合計モル当量に対し、0.1 倍以上 10 倍以下のモル当量であることが好ましく、0.2 倍以上 1 倍以下のモル当量であることがより好ましい。

30

**【0028】**

次いで、水性スラリー又は水溶液 a と水溶液 A とを混合して、水性スラリー又は水溶液 b を調製する。混合方法には特に制限はないが、混合時の温度は 0 以上 50 以下であることが好ましく、10 以上 30 以下であることがより好ましい。水溶液 A として上記のような混合溶液を用いない場合、水溶液 A を水性スラリー又は水溶液 a に添加する際、水溶液 A が水性スラリー又は水溶液 a に接触する局所において、カリウム、ルビジウム又はセシウムの濃度が高くなりすぎ、pH の上昇が生じ、好ましくない化学構造が生成してしまう。水溶液 A として上記のような混合溶液を用いることで、硝酸根、炭酸根、硫酸根を加えることなく、この局所 pH の上昇を抑制することが可能である。

40

**【0029】**

次いで、アンモニウムイオンの原料と、リン、ヒ素、アンチモン及びテルルの少なくとも1つの元素の原料とを含有する水溶液 B を調製する。この水溶液 B に含まれるリン、ヒ素、アンチモン及びテルルの合計量は、この水溶液 B に含まれるアンモニウムのモル当量に対し、0.1 倍以上 10 倍以下のモル当量であることが必須であり、0.2 倍以上 1 倍以下のモル当量であることが好ましい。

50

## 【0030】

ただし、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量12に対して、触媒調製に使用する全アンモニウムイオンのモル当量数は、0.5以上6以下であることが好ましい。アンモニウムイオンのモル当量数が少なすぎると、触媒性能に好ましくない影響を与える結晶構造が生成する場合がある。また、アンモニウムイオンのモル当量数が多くなりすぎると、スラリーもしくは水溶液の最終的なpHが3以上と高くなってしまい、Keggin構造の一部が崩れ、例えば $P_2Mo_{18}$ の比率となるDawson構造が形成されるため好ましい化学構造が得られない場合がある。

## 【0031】

次いで、水性スラリー又は水溶液bと水溶液Bとを混合する。混合方法には特に制限はないが、混合時の温度は0以上50以下であることが好ましく、10以上30以下であることがより好ましい。水溶液Bとして上記のような混合溶液を用いない場合、水溶液Bを水性スラリー又は水溶液bに添加する際、水溶液Bが水性スラリー又は水溶液bに接触する局所において、アンモニウムイオンの濃度が高くなりすぎ、pHの上昇が生じ、好ましくない化学構造が生成してしまう。水溶液Bとして上記のような混合溶液を用いることで、硝酸根、炭酸根、硫酸根を加えることなく、この局所pHの上昇を抑制することが可能である。

10

## 【0032】

この効果は、水溶液Aの場合と同様のメカニズムで生じるが、水溶液Bの方が水溶液Aより、より重要な役割を果たす。水溶液Bに上記のような混合溶液を使用しない場合、スラリー全体のpHが3未満となってもKeggin構造の一部が崩れ、例えば $P_2Mo_{18}$ の比率となるDawson構造が形成されるため好ましい化学構造が得られない。

20

## 【0033】

そして、残りの触媒原料を混合し、全ての触媒原料を投入した原料混合液を調製する。なお、水溶液Bを混合する前に、他の残りの原料は、水性スラリー又は水溶液bに投入されていることが好ましい。

## 【0034】

原料混合液のpHは、3未満である必要がある。原料混合液のpHが3未満であることでKeggin構造が維持されるので、この点ではpHが低ければ低いほど好ましい。一方で、アンモニウムイオンも多い方が好ましいため、原料混合液のpHは実質1以上2.8以下が好ましい領域となる。

30

## 【0035】

この原料混合液のpHが3未満である触媒調製法において、必須成分であるリンは、従来、少なくともその一部を初期に投入することが必須であるものと考えられてきた。ところが、我々は本発明に先駆け、触媒の必須成分であるリンの添加のタイミングが常識に反し重要でなく、原料混合液調製過程のどのタイミングで加えても触媒性能にさしたる悪影響を与えないことを見出した。

## 【0036】

本発明の要点は、硝酸根、炭酸根、硫酸根を極力排除して、水溶液B（及び水溶液A）添加時の局所pHの上昇を抑制することにある。このためには、必須で触媒添加量が比較的多いリンが最も使用しやすいが、ヒ素、アンチモン及びテルルで少なくともその一部を代替することも可能である。

40

## 【0037】

原料混合液の調製スケールには特に制限はないが、安定して原料混合液を調製できる観点から、モリブデン原料の使用量としては、100g~10tが好ましく、1kg~1tがより好ましい。

## 【0038】

こうして得られた原料混合液を300未満で乾燥し、触媒前駆体を調製する。乾燥工程の具体的な方法には特に制限はないが、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。

50

## 【0039】

乾燥に使用する乾燥機の種類、機種、乾燥時の温度、雰囲気等には特に制限はなく、例えば、空気雰囲気下100～180 で0.1～20時間乾燥する条件などが挙げられる。しかし、乾燥条件を変えることによって、触媒前駆体の流動性、成形性等の物性を制御できるため、目的に応じた条件を設定することが好ましい。

## 【0040】

また、乾燥工程後、後述する焼成工程前に、必要に応じて、触媒前駆体を成形する成形工程を実施してもよい。成形方法には特に制限はなく、公知の乾式及び湿式の成形方法が適用でき、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。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、球状等の形状が挙げられる。また、成形時には、触媒前駆体に担体等を添加せず、触媒前駆体のみを成形することが好ましいが、必要に応じて、例えばグラファイトやタルクなどの公知の添加剤を加えてもよい。

10

## 【0041】

次いで、触媒前駆体を、300 以上の温度で焼成する焼成工程を行う。

## 【0042】

焼成工程で流通させる気体成分には特に制限はないが、空気等の酸素含有ガス流通下又は不活性ガス流通下で焼成するのが好ましい。ここで、不活性ガスとは触媒活性を低下させない気体のことを指し、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

20

## 【0043】

焼成容器の形状には特に制限はないが、断面積を $2\text{ cm}^2$ 以上 $100\text{ cm}^2$ 以下とする管状焼成容器を用いるのが好ましい。断面積が $2\text{ cm}^2$ 以上の管状焼成容器を用いることで、工業的な生産性が向上する。また、断面積が $100\text{ cm}^2$ 以下の管状焼成容器を用いることで、温度コントロールが容易になり、焼成中にホットスポットが発生しにくくなる。

## 【0044】

焼成温度は、300 以上の温度範囲から選択すればよく、その最高温度は320 以上が好ましい。また、焼成温度の最高温度は、700 以下が好ましく、450 以下がより好ましい。

## 【0045】

以上の工程により、本発明の不飽和カルボン酸合成用触媒を得ることができる。

30

## 【0046】

[不飽和カルボン酸の製造方法]

上記の製造方法により製造された不飽和カルボン酸合成用触媒を用いて、不飽和アルデヒドを分子状酸素により気相接触酸化して不飽和カルボン酸を合成する。例えば、メタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを不飽和カルボン酸合成用触媒に接触させることにより、メタクロレインが分子状酸素により気相接触酸化され、メタクリル酸が得られる。

## 【0047】

以下に、不飽和アルデヒドとしてメタクロレインを用い、メタクリル酸を製造する場合の反応条件を示す。

## 【0048】

原料ガス中のメタクロレイン濃度には制限はなく、任意の濃度に設定できるが、1～20容量%が適当であり、特に3～10容量%が好ましい。

40

## 【0049】

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、より好ましくは1～3モルである。

## 【0050】

また、原料ガスには、希釈のために窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを加えてもよいし、水蒸気を加えてもよい。

## 【0051】

反応圧力は、通常、常圧(0 kPa - G ; 以下、反応圧力はゲージ圧表記である。)か

50

ら 1 0 0 0 k P a までの範囲内で設定される。

【 0 0 5 2 】

反応温度は、通常、2 3 0 ~ 4 5 0 の範囲内で設定され、メタクリル酸の収率の点からは、2 5 0 ~ 4 0 0 が好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 5 3 】

以下、本発明について、メタクロレインの酸化に関して実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

また、下記の実施例及び比較例中の「部」は質量部である。また、触媒の組成は I C P 10  
発光分析法及び原子吸光分析法を用いて求めた。

【 0 0 5 5 】

原料ガス及び生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、メタクロレインの反応率、並びに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。

【 0 0 5 6 】

メタクロレインの反応率 ( % ) = ( B / A ) × 1 0 0

メタクリル酸の選択率 ( % ) = ( C / B ) × 1 0 0

メタクリル酸の単流収率 ( % ) = ( C / A ) × 1 0 0 。

【 0 0 5 7 】

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。 20

【 0 0 5 8 】

[ 実施例 1 ]

純水 6 0 0 部に、三酸化モリブデン 1 0 0 部、五酸化二バナジウム 3 . 1 6 部、6 0 質量 % ヒ酸水溶液 6 . 8 5 部、及び 8 0 質量 % リン酸銅水溶液 2 . 7 5 部を加え、1 0 0 の還流下で 5 時間攪拌して、水性スラリー a を得た。なお、水性スラリー a に含まれるリン及びヒ素の合計量は、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量を 1 2 とするとき、0 . 6 当量である。

【 0 0 5 9 】

重炭酸セシウム 1 0 . 1 1 部を純水 3 0 部に溶解させ、8 5 質量 % リン酸水溶液 2 . 0 0 部を加え、5 0 に 1 時間加温して炭酸イオンを気化させ、水溶液 A を調製した。なお、水溶液 A に含まれるリンの量は、水溶液 A に含まれるセシウムのモル当量に対し、0 . 3 3 倍のモル当量である。 30

【 0 0 6 0 】

水溶液 A と水性スラリー a をともに 2 5 まで冷却し、水性スラリー a に水溶液 A を添加して、水性スラリー b を得た。

【 0 0 6 1 】

8 5 質量 % リン酸水溶液 3 . 3 4 部を純水 3 0 部に加えた後に 5 に冷却し、1 4 質量 % アンモニア水 1 4 . 0 6 部を少量ずつ添加し、水溶液 B を調製した。なお、水溶液 B に含まれるリンの量は、水溶液 B に含まれるアンモニウムイオンのモル当量に対し、0 . 2 5 倍のモル当量である。 40

【 0 0 6 2 】

水性スラリー b ( 2 5 ) に、水溶液 B を添加して、原料混合液を得た。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも 0 . 0 1 m o l / l 以下であることを確認した。また、p H は 2 . 1 であり、3 未満であることを確認した。

【 0 0 6 3 】

この原料混合液を 1 0 1 まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した後、さらに 1 3 0 で 1 6 時間乾燥して、触媒前駆体を得た。 50

## 【 0 0 6 4 】

得られた触媒前駆体を打錠成形機により、外径 5 mm、内径 2 mm、長さ 5 mm のリング状に成形した。

## 【 0 0 6 5 】

内径 3 cm の円筒状石英ガラス製焼成容器に、成形した触媒前駆体を入れた。空気流通下、10 / h で昇温、380 にて 2 時間焼成して、触媒を得た。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}As_{0.5}Cs_{0.9}$  であった。この触媒を反応管に充填し、下記条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 6 】

( 反応条件 )

反応ガス：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

反応温度：290

反応圧力：101 kPa

接触時間：3.6 秒。

## 【 0 0 6 7 】

[ 比較例 1 ]

水溶液 B を調製せず、水性スラリー b に、85 質量 % リン酸水溶液 3.34 部を純水 30 部に加えたものと、14 質量 % アンモニア水 14.06 部を別々に加えた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも 0.01 mol / l 以下であることを確認した。また、pH は 2.1 であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}As_{0.5}Cs_{0.9}$  であった。この触媒を反応管に充填し、実施例 1 と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 8 】

[ 実施例 2 ]

60 質量 % ヒ酸水溶液 6.85 部にかえて、三酸化テルル 2.40 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。なお、水性スラリー a に含まれるリン及びテルルの合計量は、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量を 12 とするとき、0.35 当量である。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも 0.01 mol / l 以下であることを確認した。また、pH は 2.6 であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Te_{0.25}Cs_{0.9}$  であった。この触媒を反応管に充填し、実施例 1 と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 9 】

[ 比較例 2 ]

水溶液 B を調製せず、水性スラリー b に、85 質量 % リン酸水溶液 3.34 部を純水 30 部に加えたものと、14 質量 % アンモニア水 14.06 部を別々に加えた以外は、実施例 2 と同様にして触媒を製造した。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも 0.01 mol / l 以下であることを確認した。また、pH は 2.6 であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Te_{0.25}Cs_{0.9}$  であった。この触媒を反応管に充填し、実施例 1 と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 0 】

[ 実施例 3 ]

60 質量 % ヒ酸水溶液 6.85 部を使用せず、水性スラリー b に、三酸化ニアンチモン

10

20

30

40

50

1.69部を添加した以外は、実施例1と同様にして触媒を製造した。なお、水性スラリーaに含まれるリンの量は、触媒調製に使用する全モリブデンのモル当量を12とすると、0.3当量である。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも0.01mol/l以下であることを確認した。また、pHは2.6であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Sb_{0.2}Cs_{0.9}$ であった。この触媒を反応管に充填し、実施例1と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表1に示す。

【0071】

[比較例3]

水溶液Aの調製の際に、重炭酸セシウム10.11部にかえて、硝酸セシウム10.16部を使用した以外は、実施例3と同様にして触媒を製造した。なお、水溶液Aに含まれるリンの量は、水溶液Aに含まれるセシウムのモル当量に対し、0.33倍のモル当量である。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、炭酸根及び硫酸根は検出されず、含有量はいずれも0.01mol/l以下であることを確認したが、硝酸根は検出され、含有量は約0.08mol/lであることを確認した。また、pHは1.8であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Sb_{0.2}Cs_{0.9}$ であった。この触媒を反応管に充填し、実施例1と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表1に示す。

【0072】

[比較例4]

水溶液Bを調製せず、水性スラリーbに、85%質量%リン酸水溶液3.34部を純水30部に加えたものと、14質量%アンモニア水14.06部を別々に加えた以外は、実施例3と同様にして触媒を製造した。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、その含有量はいずれも0.01mol/l以下であることを確認した。また、pHは2.6であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Sb_{0.2}Cs_{0.9}$ であった。この触媒を反応管に充填し、実施例1と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表1に示す。

【0073】

[比較例5]

水溶液Bに添加する14質量%アンモニア水を28.12部にした以外は、実施例3と同様にして触媒を製造した。なお、水溶液Bに含まれるリンの量は、水溶液Bに含まれるアンモニウムイオンのモル当量に対し、0.175倍のモル当量である。原料混合液の一部を採取してイオンクロマトグラフィーによって分析したところ、硝酸根、炭酸根及び硫酸根は検出されず、その含有量はいずれも0.01mol/l以下であることを確認した。また、pHは3.5であった。得られた触媒の水素、窒素、酸素を除く組成は、 $P_1M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.3}Sb_{0.2}Cs_{0.9}$ であった。この触媒を反応管に充填し、実施例1と同様の条件で気相接触酸化によるメタクリル酸の製造を実施した。結果を表1に示す。

【0074】

10

20

30

40

【表 1】

	原料 混合液 pH	硝酸根 含有濃度 (mol/l)	炭酸根 含有濃度 (mol/l)	硫酸根 含有濃度 (mol/l)	水溶液B 調製工程	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	2.1	0.01未満	0.01未満	0.01未満	あり	85.0	88.1	74.9
比較例 1	2.1	0.01未満	0.01未満	0.01未満	なし	83.0	85.2	70.7
実施例 2	2.6	0.01未満	0.01未満	0.01未満	あり	88.3	87.1	76.9
比較例 2	2.6	0.01未満	0.01未満	0.01未満	なし	83.1	85.9	71.4
実施例 3	2.6	0.01未満	0.01未満	0.01未満	あり	87.1	86.2	75.1
比較例 3	1.8	0.08	0.01未満	0.01未満	あり	85.5	80.9	69.2
比較例 4	2.6	0.01未満	0.01未満	0.01未満	なし	88.3	79.1	69.8
比較例 5	3.5	0.01未満	0.01未満	0.01未満	あり	66.5	83.2	55.3

10

## 【 0 0 7 5 】

表 1 に示すように、各実施例で得られたメタクリル酸合成用触媒を使用した場合、比較例より高選択率かつ高収率でメタクリル酸を製造することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 AA09 BA36C BB20C BC03A BC03C BC05A BC05C BC06A  
BC06B BC06C BC26A BC26B BC26C BC27A BC27B BC27C BC54B BC59A  
BC59B BC59C BD01C BD06C BD07A BD07B BD07C BD10A BD10B BD10C  
CB07 CB17 DA05 FA01 FB04 FB30 FB31 FB57 FB64 FC02  
FC08 FC09 FC10  
4H006 AA02 AC46 BA02 BA04 BA05 BA12 BA13 BA14 BA15 BA27  
BA30 BA34 BA35 BA81 BC13 BC32 BE30 BS10  
4H039 CA65 CC30