



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201529165 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：103144903

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : *B01J37/025 (2006.01)**B01J29/08 (2006.01)**C07C69/54 (2006.01)*

(30)優先權：2013/12/24 日本

2013-265929

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：樋口克己 HIGUCHI, KATSUMI (JP)；廣川沙織 HIROKAWA, SAORI (JP)；菅野
裕一 SUGANO, YUUICHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 18 頁

(54)名稱

甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒及甲基丙烯酸甲酯之製造方法

(57)摘要

依據本發明可提供一種甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，含有合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物，該層狀矽酸鎂化合物中之含硫率為 0.10 重量%以下。此外，依據本發明可提供一種甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其特徵為：包含使用上述甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體實施 α -羥基異丁酸甲酯之氣相接觸反應的步驟。

無。



申請日: 103.12.23

201529165

【發明摘要】

IPC分類:

B01J 37/025 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

【中文發明名稱】

甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒及甲基丙烯酸甲酯之製造方法

【中文】

依據本發明可提供一種甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，含有合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物，該層狀矽酸鎂化合物中之含硫率為0.10重量%以下。此外，依據本發明可提供一種甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其特徵為：包含使用上述甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體實施 α -羥基異丁酸甲酯之氣相接觸反應的步驟。

【英文】

無。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒及甲基丙烯酸甲酯之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種以 α -羥基異丁酸甲酯作為原料，藉由氣相接觸反應以製造甲基丙烯酸甲酯的觸媒與該觸媒之製造方法、及使用該觸媒製造甲基丙烯酸甲酯的方法。甲基丙烯酸甲酯為耐候性及透明性優良的聚甲基丙烯酸甲酯的原料，亦為各種甲基丙烯酸酯的原料等，在工業上有重要的用途。

【先前技術】

【0002】

以 α -羥基異丁酸甲酯作為原料藉由氣相接觸反應製造甲基丙烯酸甲酯為已知的方法，例如，專利文獻1揭示：以 α -羥基羧酸酯、 α -烷氧羧酸酯及 β -烷氧羧酸酯的單體或混合物作為原料，藉由將結晶性鋁矽酸鹽用在觸媒而使其進行脫水或脫醇反應的 α,β -不飽和羧酸酯之製造方法。記載了以X型或Y型沸石作為該製造方法使用的結晶性鋁矽酸鹽，展現了特別優良的觸媒活性。另外，專利文獻2、專利文獻3及專利文獻4揭示：以鹼金屬及/或鉑族元素修飾後的結晶性鋁矽酸鹽，尤其X型或Y型沸石，作為該製造方法的觸媒係為有效。

【0003】

將如此的結晶性鋁矽酸鹽用在觸媒而藉由氣相接觸反應由 α -羥基異丁酸甲酯製造甲基丙烯酸甲酯時，已知高沸點的副產物覆蓋住結晶性鋁矽酸鹽的細孔入口所致觸媒暫時性劣化或副生成聯乙醯所致反應液的染色會成為問題。

【0004】

針對該等的問題，專利文獻5揭示：藉由使用擁有既定Na含量之X型與Y型的邊界區域的晶格常數之過渡型的合成八面型沸石，可抑制染色物質即聯乙醯的生成，同時可減少高沸點副產物的副生成並可長期間維持觸媒活性。並記載了：此時，就黏結劑而言，鋁含量未達5重量%的黏土，尤其矽·氧化鎂系黏土在抑制聯乙醯的副生成方面為理想。

【0005】

此外，專利文獻6揭示：藉由使用將游離鹼量調整到0.1 毫當量/g以下的合成八面型沸石作為有效成分的觸媒、或使用將合成八面型沸石分散於水中時的pH未達9的黏土製成成型體的觸媒，會抑制成為觸媒暫時性劣化的原因之高沸點副產物的副生成，觸媒壽命會變得更長。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻1：日本特開平2-196753號公報

專利文獻2：日本特開平3-167155號公報

專利文獻3：日本特開平3-167156號公報

專利文獻4：日本特開平3-167157號公報

專利文獻5：日本特開平6-157413號公報

第 2 頁，共 16 頁(發明說明書)

專利文獻6：日本特開平8-188555號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

該專利文獻5及專利文獻6中，以 α -羥基異丁酸甲酯作為原料藉由氣相接觸反應製造甲基丙烯酸甲酯時，為了抑制酯基的水解，係將甲醇以相對 α -羥基異丁酸甲酯為0.1-3.0重量倍的比例供應給反應器而實施氣相接觸反應。此時，不僅由於 α -羥基異丁酸甲酯的羥基的脫水反應，甲醇的脫水反應亦會副生成二甲醚(本說明書以下稱DME)。工業上會在純化步驟回收甲醇後再利用，但若副生成DME，於純化步驟的甲醇回收率變差，會有甲基丙烯酸甲酯的製造成本提高的缺點。

【0008】

本案發明人們為了改善缺點進行研究後，瞭解了DME的副生成量會因黏土黏結劑的種類而異，使用專利文獻6記載之屬於在水中分散時pH未達9的黏土之膨土(bentonite)成型而得的觸媒，雖然壽命比較長但由於DME副生成量較多，故甲醇回收率不良，相反的，使用專利文獻5記載之屬於矽·氧化鎂系黏土的合成鋰膨潤石成型而得的觸媒，雖然有DME副生成量少，甲醇回收率優良的傾向，但壽命較短。

【0009】

亦即，本發明的問題係在於提供，以 α -羥基異丁酸甲酯作為原料藉由氣相接觸反應製造甲基丙烯酸甲酯的方法中，與習知的方法相比，抑制了因甲醇脫水

反應所致DME的副生成，且不使甲醇回收率降低，同時觸媒壽命亦長的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒，及使用該甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒的甲基丙烯酸甲酯之製造方法。

[解決課題之手段]

【0010】

本案發明人們對該問題進行深入研究後，發現：將層狀矽酸鎂化合物用於黏結劑而成型為合成八面型沸石而得到的甲基丙烯酸甲酯製造用之觸媒成型體中，層狀矽酸鎂化合物中的含硫量影響著甲基丙烯酸甲酯合成反應的觸媒壽命，藉由使層狀矽酸鎂化合物中的含硫率為特定範圍以下，可比習知的方法抑制DME的副生成率，不但維持高甲醇回收率，而且尚可延長觸媒壽命，乃完成本發明。

【0011】

亦即，解決本發明之問題的方法如下：

1. 一種甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，含有合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物，該層狀矽酸鎂化合物中之含硫率為0.10重量%以下。
2. 如1.之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，相對於該合成八面型沸石與該層狀矽酸鎂化合物之合計，層狀矽酸鎂化合物之比例為5~30重量%。
3. 如1.或2.之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，該層狀矽酸鎂化合物為合成層狀矽酸鎂化合物。
4. 如3.之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，該合成層狀矽酸鎂化合物為合成鋰膨潤石。

5. 一種甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其特徵為：包含使用1.~4.中任一項之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體實施 α -羥基異丁酸甲酯之氣相接觸反應的步驟。

6. 如5.之甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其中，使用相對於 α -羥基異丁酸甲酯為0.1~3.0 重量倍之甲醇作為稀釋劑。

[發明之效果]

【0012】

依據本發明可提供，以 α -羥基異丁酸甲酯作為原料藉由氣相接觸反應製造甲基丙烯酸甲酯方法中，較習知的方法，甲醇回收率更優良且觸媒壽命亦更長的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒，及使用該甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒的甲基丙烯酸甲酯之製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0013】

以下詳細地說明本發明。本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體係包含合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物。本發明的合成八面型沸石，以代表國際沸石學會(IZA: International Zeolite Association)所制定之結晶質分子篩的結晶結構之3字母的代碼，係具有FAU型結晶結構的鋁矽酸鹽。作為合成八面型沸石的種類，結晶結構相同但化學組成、亦即矽/鋁原子比不同的X型與Y型為通常所

知，且任一者皆可適用。其中E. Dempsey, G. H. Kuhl, D. H. Olson, J. Phys. Chem., 73, 387 (1969)中記載的過渡型尤其適合。依據該文獻，過渡型的合成八面型沸石，係以X射線繞射測量的晶格常數為24.80~24.94埃之範圍的沸石。

【0014】

本發明的合成八面型沸石之陽離子型並無特別限制，但鈉離子型較為理想，沸石中鈉相對於鋁的原子比(Na/Al原子比)為0.90~1.02之範圍特佳。另外，通常合成八面型沸石係將於鹼性條件下以水熱合成得到的結晶過濾、洗淨、乾燥而製造。此時洗淨不充分的話鹼成分會殘存在結晶中，成為該專利文獻6所定義的如下列游離鹼量多的沸石。本發明使用的合成八面型沸石的游離鹼量並未特別限制，但每1g沸石為0.1毫當量以下較理想。

【0015】

合成八面型沸石除非製造作為無黏結劑沸石成型體，否則會以微粉末的狀態進行製造。因而，在工業上作為固定床觸媒使用時，很難直接以微粉末的狀態使用。為此，通常會作成球狀或柱狀等適當的形狀之成型體而使用，但因為沸石微粉末本身不具相互黏結性，為了賦予適度的可塑性與強度，會使用黏結劑。作為如此的黏結劑，通常使用：高嶺土、蒙脫石(montmorillonite)等黏土礦物；或矽溶膠(膠體二氧化矽)、氧化鋁溶膠等。為用於製造本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體的黏結劑，只要是含鎂化合物的話即可，無特別限制，層狀矽酸鎂化合物較為理想。

【0016】

本發明的層狀矽酸鎂化合物係具有至少以矽、鎂、氧的元素構成之層狀結晶性結構的化合物。層狀矽酸鎂化合物係指存在自然界的天然黏土礦物、化學

合成者或將天然黏土礦物改質而成者。合成層狀矽酸鎂化合物係指化學合成者或將天然黏土礦物改質而成者。作為如此的合成層狀矽酸鎂化合物，可列舉例如：由鈉、鋰、鎂的鹽與矽酸鈉進行化學合成而得的合成鋰膨潤石或合成雲母；將天然黏土礦物改質而得的改質鋰膨潤石或改質雲母。本發明的層狀矽酸鎂化合物為合成層狀矽酸鎂化合物較理想，合成層狀矽酸鎂化合物之中，化學合成而得的合成鋰膨潤石特佳。合成鋰膨潤石係具有膨潤石(smectite)結構之三八面體型層狀矽酸鹽，通常將鈉、鋰、鎂的鹽與矽酸鈉混合而得之膠狀沈澱在高溫高壓釜中進行水熱合成而轉變為層狀矽酸鹽，將得到的層狀矽酸鹽過濾、水洗；或離心分離、水洗而合成。本發明的合成鋰膨潤石之合成法並無特別限制，可使用例如：日本特開昭49-135897號公報記載的含水矽酸鎂之合成方法、日本特開平6-345419號公報記載的合成膨潤性矽酸鹽之製造方法、日本特開平9-249412號公報記載的類鋰膨潤石矽酸鹽之製造方法、日本特開平11-71108號公報記載的合成矽酸鎂之製造方法等已知的方法。本發明的層狀矽酸鎂化合物之層間陽離子的種類並無特別限制，鈉離子型較為理想。

【0017】

本發明的層狀矽酸鎂化合物中之含硫率為0.10重量%以下較為理想。將含硫率為上述範圍之層狀矽酸鎂化合物與合成八面型沸石予以成型而得的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，在甲基丙烯酸甲酯合成反應中，具有抑制DME的副生成、且維持高的甲醇回收率，而且尚能延長觸媒壽命的效果。層狀矽酸鎂化合物中的含硫率為0.09重量%以下更佳。將含硫量調整為未達0.05重量%時，有時會需要用大量的水洗淨，有不實用的情形。因此，層狀矽酸鎂化合物中的含硫率為0.05重量%以上較為理想。

【0018】

作為測量層狀矽酸鎂化合物中含硫率的方法可列舉稱為：ICP發光分光分析(高頻感應耦合電漿發光分光分析)、ICP質量分析(高頻感應耦合電漿質量分析)、螢光X射線分析之已知的方法，而在本發明係藉由螢光X射線分析法(XRF法)實施層狀矽酸鎂化合物的組成分析進行測量。

【0019】

在本發明係藉由XRF法測量層狀矽酸鎂化合物中的矽、鎂、鋁、鈉、硫、氧各元素、及上述以外的微量元素的含有率(重量百分率)。由上述測量結果，將硫相對於不包括微量元素的矽、鎂、鋁、鈉、硫、氧6種元素成分合計量的比例作為層狀矽酸鎂化合物中的含硫率。

【0020】

對於使用含硫率少的層狀矽酸鎂化合物而成型的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體的觸媒，其壽命長的理由尚未完全明瞭，然而本案發明人們認為如下：在如上述工業上合成層狀矽酸鎂化合物的製造中，使用低廉的硫酸鹽或硫酸為原料。此時，雖然硫酸根離子在合成層狀矽酸鎂化合物的洗淨步驟中被去除，但難以完全去除，以硫酸鈉等鹽的形態作為雜質而殘留在產品中。以硫酸鈉等鹽的形態殘留之鈉離子與合成層狀矽酸鎂之層狀結晶結構中存在的鈉離子不同，在藉由本發明的 α -羥基異丁酸甲酯的脫水反應之甲基丙烯酸甲酯的製造中，作為游離鹼的成分而作用。因此，在使用含硫量多的觸媒成型體之反應中，高沸點副產物的副生成較多，觸媒壽命縮短。

【0021】

作為本發明之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體中的層狀矽酸鎂化合物之比例，相對於合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物的合計重量，層狀矽酸鎂化合物的比例愈小愈能長時間維持活性，在5~30重量%時，可保持甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體的機械強度並同時長時間維持觸媒活性，且易於成型，因而較為理想。此外5~20重量%的範圍更佳，10~20重量%的範圍特佳。

【0022】

本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體為了改良成型性亦可含有成型助劑或潤滑劑。作為成型助劑、潤滑劑，可使用例如：羧甲基纖維素、硬脂酸、醇類、界面活性劑、纖維類等。

【0023】

本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體中的鎂含量並未特別限制，0.5~6重量%的範圍內較為理想。

【0024】

本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體中的含硫率，係依據上述方法求得的層狀矽酸鎂化合物中的含硫率、與成型體中的層狀矽酸鎂化合物的含有率進行計算而求得。本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體中的含硫率取決於層狀矽酸鎂化合物中的含硫率、與成型體中的層狀矽酸鎂化合物的含有率，0.030重量%以下較為理想，0.015重量%以下更佳。

【0025】

本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體之製造方法並無特別限制，可藉由以下的方法製造。

【0026】

含硫率在0.10重量%以下的層狀矽酸鎂化合物之製造方法並無特別限制，然而將化學合成或改質而得之已知的合成層狀矽酸鎂化合物進行高度水洗較易獲得。水洗的方法並未特別限制，可使用過濾、離心分離等常見的方法。水洗的時間可依水洗的方法做適當地決定。

【0027】

本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體系將合成八面型沸石、與含硫率在0.10重量%以下的層狀矽酸鎂化合物進行成型而得。成型方法並未特別限制，因應成型體的形狀，可用擠壓成型法或轉動造粒法、打錠成型法等各種方法成型。另外成型體的形狀亦未特別限制，例如可做成球狀、圓柱狀、環狀、花瓣狀等形狀後使用。

【0028】

接著，對本發明的甲基丙烯酸甲酯之製造方法進行說明。原料的 α -羥基異丁酸甲酯之製造方法並非具有特別限制者，可使用藉由 α -羥基異丁酸醯胺的甲醇醇解作用或日本特公平2-2874號公報所揭示之 α -羥基異丁酸醯胺與甲酸甲酯的醯胺-酯交換作用而製造。另外 α -羥基異丁酸甲酯亦可得自由丙酮氰醇與硫酸製造甲基丙烯酸甲酯的ACH法、或以異丁烯作為原料的C4 氧化法的高沸點副產物。由這樣的高沸點副產物回收的 α -羥基異丁酸甲酯中，幾乎都含有 α 或 β -甲氧異丁酸甲酯，然而本發明的觸媒成型體在如此的同源物之脫甲醇反應中亦有效，可一起作為甲基丙烯酸甲酯而回收。

【0029】

本發明的反應可用固定床氣相流通式實施，可使用斷熱式、多管熱交換式等反應器。原料的 α -羥基異丁酸甲酯進行預熱、氣化而供應給反應器。氣化後的

原料可直接導入、亦或以氮氣、氬氣、氦氣等鈍性氣體稀釋再導入，然而爲了提昇甲基丙烯酸甲酯的產率，使用甲醇作爲稀釋劑較爲理想。稀釋劑的甲醇的比例相對於 α -羥基異丁酸甲酯在0.1~3.0重量倍的範圍較爲理想，0.2~2.0重量倍的範圍特佳。原料的供給速度係每單位觸媒重量之原料 α -羥基異丁酸甲酯與稀釋劑甲醇的合計重量，亦即重量空間速度(WHSV)計，在0.1~5.0hr⁻¹的範圍較適合。

【0030】

反應溫度在230~300℃的範圍較適合，雖然亦可保持一定的溫度，但爲了抑制各種副產物並維持觸媒活性，隨著反應時間經過而在特定的溫度範圍內慢慢提昇溫度，使 α -羥基異丁酸甲酯的反應率維持在98.0~99.9%的範圍之方法較爲適當。此時，反應的開始溫度爲230~270℃，240~260℃的範圍更佳，另外反應終了溫度爲250~300℃，260~290℃的範圍更佳。如此的反應溫度的調整，係爲了彌補高沸點副產物等附著於觸媒並且活性點隨著時間減少所必需的，在該反應溫度範圍無法將 α -羥基異丁酸甲酯的反應率維持在98.0~99.9%的範圍時，暫時停止原料供給，並藉由在不破壞觸媒的FAU型結構之溫度，理想爲不超過550℃的範圍之溫度進行空氣鍛燒，可近乎完全地回復其觸媒活性。如此，本發明的觸媒成型體即可輕易地再生而重複使用。反應壓力並無特別限制，可在常壓乃至於些許加壓下實施。

【0031】

以本發明的方法得到的反應生成液中，在目的物即甲基丙烯酸甲酯之外，尚含有未反應原料或甲基丙烯酸、丙酮、聚甲基苯類等副產物。如此的副產物適當地使用蒸餾或萃取等通常的純化方法的話，可輕易地分離。

【0032】

[實施例]

以下依據實施例具體地說明本發明，然而本發明並非該等實施例所限定者。本發明的甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體與合成層狀矽酸鎂化合物的物性測量、甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體的甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗，依以下方式實施。

【0033】

<組成分析>

含於合成層狀矽酸鎂化合物中的矽、鎂、鋁、鈉、硫、氧元素的定量分析係藉由螢光X射線分析(XRF)而實施。測量係將在150℃乾燥加工後的粉末試料壓縮成型為板狀後，使用理學股份有限公司(Rigaku Corporation)製的掃描式螢光X射線分析裝置ZSX Primas II 進行測量。藉由上述的方法，測定合成層狀矽酸鎂化合物中的矽、鎂、鋁、鈉、硫、氧各元素、及上述之外微量元素的含有率(重量百分率)。由上述測量結果，將硫相對於不包含微量元素成分的矽、鎂、鋁、鈉、硫、氧6種元素成分合計量的比例作為合成層狀矽酸鎂化合物中的含硫率。

【0034】

<pH分析>

合成層狀矽酸鎂化合物的pH係以下述溶液進行測量：先製備合成層狀矽酸鎂化合物的2重量%水溶液後進行超音波的分散處理，再放置一晚使其完全分散後的溶液。測量係使用堀場製作所股份有限公司(HORIBA, Ltd)製的pH計D-54進行測量。

【0035】

<甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗>

甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗係使用具備原料槽、原料供給泵、原料氣體導入裝置、反應管(SUS316製、內徑18mmφ、長度300mm)、冷卻裝置、反應生成液收集裝置等的固定床氣相流通式反應裝置實施。性能試驗係將整粒於10-20網目(mesh)的大小的觸媒成型體7g填充到反應管的中央，以9g/hr供給55重量%的 α -羥基異丁酸甲酯之甲醇溶液，並於大氣壓下實施。反應溫度慢慢上升而使 α -羥基異丁酸甲酯的反應率成為99.5~99.9%的範圍，將到達280℃的日數定義為觸媒壽命。反應成績係將反應生成液導入氣相層析儀進行定量分析而求得。

【0036】

此處，甲醇回收率(MeOH回收率)、二甲醚的生成率(DME生成率)、甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸的合計產率(MMA+MAA產率)係如以下計算而得出。

(1) MeOH回收率(%)=(反應生成液中甲醇的莫耳數)/(原料中甲醇的莫耳數) $\times 100$

(2) DME生成率(%)=(反應生成液中二甲醚的莫耳數 $\times 2$)/(原料中甲醇的莫耳數) $\times 100$

(3) MMA+MAA產率(%)=(反應生成液中甲基丙烯酸甲酯的莫耳數+反應生成液中甲基丙烯酸的莫耳數)/(原料中 α -羥基異丁酸甲酯的莫耳數) $\times 100$

【0037】

(實施例1)

將75.9g NaOH溶解於462.9g離子交換水中，並添加、溶解27.7g鋁酸鈉(Al_2O_3 51.0wt%, Na_2O 36.0wt%)。此外加入333.0g矽溶膠(SiO_2 20wt%)與200.0g離子交換水的混合液，攪拌至成為均勻的漿狀混合物。將上述混合物放入高溫高壓釜中，於100℃實施48小時的結晶化。之後回到室溫後過濾，水洗至濾液的游離鹼量成

為0.01毫當量/g後，於150℃乾燥得到51.6g白色的沸石粉末。將該沸石進行X射線繞射與化學組成分析，結果為晶格常數24.86 埃、 $\text{Na}/\text{Al} = 0.96$ 的合成八面型沸石。

【0038】

接著，將 Rockwood Additives 公司所販售的合成鋰膨潤石即 Laponite RD(Laponite為註冊商標)以離子交換水做成膠狀後填充至管柱中，由管柱上方通以離子交換水洗淨。得到的膠以90℃的乾燥機乾燥後以研鉢粉碎成為粉末。藉由上述方法得到的黏結劑(A)的組成分析結果如表1所記載。黏結劑(A)的含硫率為0.073重量%。

【0039】

於上述合成八面沸石粉末17g中混合含硫率調整至0.073重量%的Laponite RD粉末3g，再邊緩慢加入離子交換水邊充分揉合後成型，於150℃乾燥、350℃鍛燒而得到觸媒成型體。組成分析的結果為：得到的觸媒成型體中含硫率為0.011重量%、含鎂率為2.67重量%。使用得到的觸媒成型體實施上述甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗的結果為：觸媒壽命65日、MeOH回收率93.6%、DME產率4.1%、MMA + MAA產率94.2%。該等反應成績皆為反應期間的平均值。使用的Laponite RD的pH為10.15。pH、反應成績如表2所記載。

【0040】

(實施例2)

使用將Laponite RD洗淨且含硫率調為0.062重量%的黏結劑(B)替換實施例1使用的黏結劑(A)，除此之外與實施例1同樣地實施觸媒製備、黏結劑的組成分析

與pH的測量、甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗。pH、反應成績如表2、黏結劑組成分析結果如表1所記載。

【0041】

(比較例1)

使用含硫率為0.114重量%的Laponite RD替換實施例1使用的黏結劑(A)，除此之外與實施例1同樣地實施觸媒製備、黏結劑的組成分析與pH的測量、甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗。pH、反應成績如表2、黏結劑組成分析結果如表1所記載。

【0042】

(比較例2)

使用專利文獻6所記載的膨土(二氧化矽氧化鋁系黏土礦物)即Wenger 11(日本有機黏土股份有限公司製)替換Laponite RD，除此之外與實施例1同樣地實施觸媒製備、pH的測量、甲基丙烯酸甲酯合成反應的性能試驗。pH、反應成績如表2所記載。另外，使用的Wenger 11中含硫率為0.028重量%。

【0043】

根據該等實施例、比較例，瞭解實施例1及2所記載的觸媒壽命比比比較例1所記載的觸媒更長。另外，實施例1及2所記載的觸媒，其觸媒壽命亦比以習知技術的膨土(比較例2)成型的觸媒長，且瞭解由甲醇回收率所算出的甲醇損失量少的優點。

【0044】

【表1】

	黏結劑	黏結劑中各元素的含有率(重量%)					
		O	Na	Mg	Al	Si	S
實施例1	黏結劑(A)	50.91	2.18	17.78	0.03	29.03	0.073
實施例2	黏結劑(B)	51.66	1.97	18.00	0.03	28.28	0.062
比較例1	Laponite RD	51.29	2.34	17.71	0.03	28.52	0.114

【0045】

【表2】

	黏結劑	pH	觸媒壽命	MeOH 回收率	DME 生成率	MMA+MAA 產率
			日	%	%	%
實施例1	黏結劑(A)	10.15	65	93.6	4.1	94.2
實施例2	黏結劑(B)	10.26	68	93.3	4.2	93.6
比較例1	Laponite RD	10.16	42	93.5	4.1	92.6
比較例2	Wenger 11	8.49	56	92.7	5.4	92.1

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，含有合成八面型沸石與層狀矽酸鎂化合物，該層狀矽酸鎂化合物中之含硫率為0.10重量%以下。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，相對於該合成八面型沸石與該層狀矽酸鎂化合物之合計，層狀矽酸鎂化合物之比例為5~30重量%。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，該層狀矽酸鎂化合物為合成層狀矽酸鎂化合物。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體，其中，該合成層狀矽酸鎂化合物為合成鋰膨潤石。

【第5項】

一種甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其特徵為：包含使用如申請專利範圍第1至4項中任一項之甲基丙烯酸甲酯製造用觸媒成型體實施 α -羥基異丁酸甲酯之氣相接觸反應的步驟。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之甲基丙烯酸甲酯之製造方法，其中，使用相對於 α -羥基異丁酸甲酯為0.1~3.0 重量倍之甲醇作為稀釋劑。