

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/141076 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/199 (2006.01) C07C 51/235 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) C07C 57/055 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059370
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (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 2011-087389 2011 年 4 月 11 日(11.04.2011) JP
特願 2011-279755 2011 年 12 月 21 日(21.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6
番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡邊 拓朗
(WATANABE, Takuro) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大
竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会
社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 近藤 正英
(KONDO, Masahide) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹
市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会
社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 山口 哲史
(YAMAGUCHI, Tetsufumi) [JP/JP]; 〒7390693 広島
県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式
会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 杉山 美
栄治 (SUGIYAMA, Mieji) [JP/JP]; 〒7390693 広島県

大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会
社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号
第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: メタクリル酸製造用触媒の製造方法

(57) Abstract: A method for preparing a catalyst which is to be used in producing methacrylic acid from methacrolein by gas-phase catalytic oxidation with molecular oxygen and which contains at least molybdenum and phosphorus as catalyst components, comprising: a step of drying an aqueous mixed fluid that contains raw materials for catalyst components to form a dried substance having an apparent density (X) of 1.00 to 1.80kg/L; and a step of molding the dried substance or a mixture comprising the dried substance to form a molded catalyst that has a density (Y) of 1.60 to 2.40kg/L and an (X)/(Y) ratio of 0.50 to 0.80.

(57) 要約: 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、少なくともモリブデンおよびリンを触媒成分として含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、触媒成分の原料化合物を含む水性混合液を乾燥して、見掛け密度 (X) が 1.00 ~ 1.80 kg/L である乾燥物を製造する工程と、前記乾燥物又は前記乾燥物を含む混合物を成形して、成形品密度 (Y) が 1.60 ~ 2.40 kg/L であり、かつ前記見掛け密度 (X) と前記成形品密度 (Y) との比 (X/Y) が 0.50 ~ 0.80 である触媒成形体を製造する工程と、を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



WO 2012/141076 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル酸製造用触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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触媒（以下、メタクリル酸製造用触媒という。）の製造方法、該方法により製造される触媒及び該触媒を用いたメタクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸製造用触媒の触媒成分としては、リンモリブデン酸に代表されるヘテロポリ酸化合物が知られている。また、この触媒成分を気相接触酸化反応において有効に作用させるために、触媒内に有効な細孔構造を形成する方法が数多く提案されている。

[0003] 特許文献1には、比較的低い温度で単量体に分解され、気化するポリメタクリル酸メチルやポリスチレン等の高分子有機化合物を添加して触媒を成形する方法が提案されている。特許文献2には、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物であって、その粒子径が1～250 μ mの範囲に調整された乾燥物を成形する触媒の製造方法が提案されている。特許文献3には、触媒成分を含む粒子と液体とを混合して1次成形品を作製し、更に、ピストン成形機で該1次成形品を最終形状に成形する2次成形工程を有する触媒の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平04－367737号公報

特許文献2：特開平08－10621号公報

特許文献3：特開2003－93882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、メタクロレインの気相接触酸化反応において、メタクリル酸の収率をさらに向上させることができる触媒の開発が望まれている。

[0006] 本発明は、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高収率で製造できるメタクリル酸製造用触媒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

[0007] 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、少なくともモリブデンおよびリンを触媒成分として含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、触媒成分の原料化合物を含む水性混合液を乾燥して、見掛け密度（X）が $1.00 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ である乾燥物を製造する工程と、前記乾燥物又は前記乾燥物を含む混合物を成形して、成形品密度（Y）が $1.60 \sim 2.40 \text{ kg/L}$ であり、かつ前記見掛け密度（X）と前記成形品密度（Y）との比（ X/Y ）が $0.50 \sim 0.80$ である触媒成形体を製造する工程と、を含む。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、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高収率で製造できるメタクリル酸製造用触媒を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] [メタクリル酸製造用触媒]

本発明に係るメタクリル酸製造用触媒は、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、少なくともモリブデンおよびリンを触媒成分として含むメタクリル酸製造用触媒であって、後述する方法により製造される。

[0010] 本発明に係る触媒を構成する触媒成分の組成は、少なくともモリブデンおよびリンを含めば特に制限されず、目的とするメタクリル酸製造用触媒の性能に応じて適宜選択できる。本発明に係るメタクリル酸製造用触媒は、例えば下記式（A）で表される組成を有することが好ましい。

[0011] $P_a M_o_b V_c C u_d X_e Y_f Z_g O_h$ (A)

前記式 (A) 中、P、M o、V、C u及びOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を表す。Xは、砒素、アンチモン及びテルルからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。Yは、ビスマス、ゲルマニウム、ジルコニウム、銀、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、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る少なくとも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る少なくとも1種類の元素を表す。a、b、c、d、e、f、g及びhは各元素の原子比率を表し、 $b = 1/2$ のとき、 $a = 0.1 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。なお、前記組成は各元素の原料仕込み量から算出した値である。

[0012] [メタクリル酸製造用触媒の製造方法]

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、少なくともモリブデンおよびリンを触媒成分として含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、触媒成分の原料化合物を含む水性混合液を乾燥して、見掛け密度 (X) が $1.00 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ である乾燥物を製造する工程と、前記乾燥物又は前記乾燥物を含む混合物を成形して、成形品密度 (Y) が $1.60 \sim 2.40 \text{ kg/L}$ であり、かつ前記見掛け密度 (X) と前記成形品密度 (Y) との比 (X/Y) が $0.50 \sim 0.80$ である触媒成形体を製造する工程と、を含む。

[0013] X、Y、X/Yが本願発明の規定する範囲を満たすことにより、メタクリル酸製造において触媒活性、メタクリル酸選択性、メタクリル酸収率が向上することを見出した。以下、本発明に係る方法の実施形態を示す。

[0014] (触媒成分の原料化合物を含む水性混合液の調製)

まず、少なくともモリブデン及びリンを含むメタクリル酸製造用触媒の触

媒成分の原料化合物を水に溶解又は懸濁させ、水性混合液を調製する。水性混合液の調製方法は特に限定されず、例えば、沈殿法、酸化物混合法等の公知の方法が挙げられる。

[0015] 水性混合液の調製に用いられる触媒成分の原料化合物は特に限定されない。例えば、触媒の各構成元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、オキソ酸、オキソ酸塩等を用いることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。モリブデンの原料化合物としては、例えば、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン類、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム等のモリブデン酸アンモニウム類等が挙げられる。リンの原料化合物としては、例えば、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が挙げられる。バナジウムの原料化合物としては、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、蔞酸バナジル等が挙げられる。銅の原料化合物としては、例えば、硝酸銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅等が挙げられる。触媒成分の原料化合物は、触媒成分を構成する各元素に対して１種のみを用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0016] なお、前記水性混合液は、溶媒として水の他に、エチルアルコール、アセトン等を含んでもよい。

[0017] (乾燥)

次に、得られた前記触媒成分の原料化合物を含む水性混合液を乾燥する。乾燥方法としては特に限定されず、例えば蒸発乾固法、噴霧乾燥法（スプレー乾燥）、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。この中でもスプレー乾燥が好ましい。

[0018] 本発明における乾燥物の見掛け密度（ X ）は $1.00 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ の範囲であり、 $1.00 \sim 1.60 \text{ kg/L}$ の範囲が好ましく、 $1.00 \sim 1.50 \text{ kg/L}$ の範囲がより好ましく、 $1.05 \sim 1.40 \text{ kg/L}$ の範囲がさらに好ましい。見掛け密度（ X ）が、 $1.00 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ の範囲にあることにより、メタクロレインの選択的な酸化に有効な細孔を形成

させつつ、十分な成形体密度が得られるため、メタクリル酸製造における触媒活性、メタクリル酸選択性が向上する。見掛け密度（X）が1.00 kg/Lより小さい場合、反応に有効な細孔を形成することはできるが、成形の際、成形体密度が軽くなり、触媒の反応管への充填量が減るため反応率が低下する。一方、見掛け密度（X）が1.80 kg/Lより大きい場合、触媒活性、メタクリル酸の選択性が低下する。ここで見掛け密度（X）とは、J I S K 7365に記載の方法で測定した値である。すなわち、得られた乾燥物を100 mLのメスシリンダーに計り取り、体積100 mLの質量から、下記式により算出した値である。

[0019] 見掛け密度（X）（kg/L（g/mL））＝100 mLメスシリンダーに充填された乾燥物質量（g）／100。

[0020] スプレー乾燥は、前記方法で得られた水性混合液と、熱風とをスプレー乾燥機に供給して、該水性混合液を熱風中に噴霧することにより実施できる。該水性混合液の噴霧方式としては、例えば、回転円盤方式や圧力ノズル方式が挙げられる。また、熱風としては、空気等の酸化性ガスを用いてもよく、窒素等の非酸化性ガスを用いてもよい。得られる乾燥物の見掛け密度（X）は、前記熱風の入口温度が低いほど、供給する水性混合液の液温が低いほど、供給する水性混合液の攪拌が強いほど、水性混合液の固形分率が高いほど大きくなる傾向がある。このため、これらを調整して見掛け密度（X）が1.00～1.80 kg/Lとなるようにすればよい。

[0021] スプレー乾燥機の熱風入口温度は200～400℃が好ましく、210～370℃がより好ましく、220～300℃がさらに好ましく、230～280℃が特に好ましい。

[0022] スプレー乾燥機投入前の水性混合液の攪拌はできる限り高速で行うことが好ましい。攪拌装置としては、回転翼攪拌機、高速回転剪断攪拌機（ホモジナイザー等）等の回転式攪拌装置、振り子式の直線運動型攪拌機、容器ごと振とうする振とう機、超音波等を用いた振動式攪拌機等の公知の攪拌装置が挙げられる。攪拌装置としては、攪拌の強度を容易に調節でき、工業上簡便

である点から、回転翼攪拌機、高速回転剪断攪拌機（ホモジナイザー等）等の回転式攪拌装置が好ましい。回転式攪拌装置における攪拌翼または回転刃の回転速度は、液の飛散等が起きない程度に、容器、攪拌翼、邪魔板等の形状、液量等を考慮して適宜調整すればよい。攪拌時の水性混合液の温度は、25℃以下が好ましく、20℃以下がより好ましく、18℃以下がさらに好ましく、15℃以下が特に好ましい。攪拌時間は30分以上が好ましく、40分以上がより好ましく、50分以上がさらに好ましく、1時間以上が特に好ましい。

[0023] 本発明における水性混合液の固形分率は、水性混合液の一部を熱風乾燥機等で乾燥させ、乾燥後の固形分質量から下記式により算出する。

[0024] 固形分率（％）＝（水性混合液乾燥後の固形分質量／乾燥前の水性混合液の質量）×100。

[0025] 水性混合液の固形分率は18％以上が好ましく、20％以上がより好ましく、22％以上がさらに好ましく、25％以上が特に好ましい。また、水性混合液の固形分率は50％以下が好ましく、40％以下がより好ましい。

[0026] 乾燥物の平均粒子径は1～250μmであることが好ましい。平均粒子径が1μm以上である場合、メタクロレインの酸化反応に必要な細孔径を確保することができ、より高い収率でメタクリル酸が得られる。また、平均粒子径が250μm以下である場合、単位体積当たりの乾燥物粒子間の接触点の数が減らず、十分な機械的強度を有する触媒が得られる。乾燥物の平均粒子径は5～150μmであることがより好ましい。なお、平均粒子径は体積平均粒子径を意味し、レーザー式粒度分布測定装置により測定した値である。

[0027] また、噴霧された液滴と熱風との接触方式は、並流、向流、並向流（混合流）のいずれでもよく、いずれの場合でも好適に乾燥することができる。

[0028] このようにして得られた乾燥物を、必要に応じて200～500℃で熱処理（焼成）して焼成物としてもよい。焼成条件は特に限定されないが、焼成は通常、酸素、空気又は窒素流通下で行われる。また、焼成時間は目的とする触媒によって適宜設定される。以下、焼成を行っていない乾燥物と前記焼

成物とをまとめて乾燥物と示す。なお、該熱処理を行った場合には、該熱処理後の焼成物に対して前記見掛け密度（X）の測定を行い、測定値が本発明における見掛け密度（X）の範囲内に含まればよい。

[0029] （乾燥物を含む混合物の調製）

後述する成形において押出し成形を行う際、得られた乾燥物を含む混合物を調製して押出し成形を行うこともできる。該混合物は前記乾燥物を含めば特に限定されないが、該混合物は得られた乾燥物に、液体と有機バインダーとを混練りして製造される混練り物であることが好ましい。

[0030] 混練りに使用される装置は特に限定されず、例えば、双腕型の攪拌羽根を備えるバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフクリーニング型等の連続式の混練り機等を使用できる。しかしながら、混練り物の状態を確認しながら混練りを行うことができる観点から、バッチ式の混練り機が好ましい。なお、混練りの終点は押出し成形可能な状態になるまで混合された時点とし、該終点は目視又は手触りによって判断される。

[0031] 前記液体は、前記乾燥物を濡らす機能を有するものであれば特に限定されず、例えば水や、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の炭素数が1～4のアルコールが挙げられる。この中でも乾燥物の粒子が崩壊せず、酸化反応に有効な細孔を形成しやすい観点から、エチルアルコール、プロピルアルコールが好ましい。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0032] 前記液体の使用量は、乾燥物の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、混練りする乾燥物100質量部に対して10～60質量部であることが好ましい。液体の使用量が10質量部以上であることにより、よりスムーズに押出し成形することができるため、乾燥物の粒子が潰れにくくなる。これにより、乾燥、焼成した成形品に大きな空隙、すなわち大きな細孔が形成され、メタクリル酸の選択率が向上する傾向がある。一方、液体の使用量が60質量部以下であることにより、成形時の付着性が低減して取り扱い性が向上する。また、成形品がより密になるため成形品の強度が向上する

傾向がある。液体の使用量は混練りする乾燥物 100 質量部に対して 15～50 質量部であることがより好ましく、16～45 質量部であることがさらに好ましく、20～35 質量部であることが特に好ましい。

[0033] 前記有機バインダーとしては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール等の高分子化合物、 α グルカン誘導体、 β グルカン誘導体等を挙げることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0034] 前記 α グルカン誘導体は、グルコースから構成される多糖類のうちグルコースが α 型の構造で結合したものである。例えば、 α 1-4 グルカン、 α 1-6 グルカン、 α 1-4 / 1-6 グルカン等の誘導体が挙げられる。このような α グルカン誘導体としては、アミロース、グリコーゲン、アミロペクチン、プルラン、デキストリン、シクロデキストリン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0035] 前記 β グルカン誘導体は、グルコースから構成される多糖類のうちグルコースが β 型の構造で結合したものである。例えば、 β 1-4 グルカン、 β 1-3 グルカン、 β 1-6 グルカン、 β 1-3 / 1-6 グルカン等の誘導体が挙げられる。このような β グルカン誘導体としては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カードラン、ラミナラン、パラミロン、カロー、パキマン、スクレログルカン等の β 1-3 グルカン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0036] 前記有機バインダーは未精製のまま用いてもよく、精製して用いてもよい。しかしながら、不純物としての金属や強熱残分が含まれる場合触媒性能が低下することがあるため、これらの含有量はより少ない方が好ましい。

[0037] 前記有機バインダーの使用量は、乾燥物の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、混練りする乾燥物100質量部に対して0.05～15質量部であることが好ましく、0.1～10質量部であることがより好ましい。有機バインダーの使用量が0.05質量部以上であることにより成形性が向上する傾向がある。一方、有機バインダーの使用量が15質量部以下であることにより成形後の熱処理等による有機バインダーの除去処理が簡単になる。

[0038] また、前記混練りにおいて、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、マグネシア、グラファイトおよびケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーおよび炭素繊維等の無機ファイバー、セラミックボール、ステンレス鋼等の不活性担体をさらに添加して混練りすることができる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0039] (成形)

次に、前記乾燥物又は前記乾燥物を含む混合物を成形し、触媒成形体を製造する。前記乾燥物の成形方法としては、打錠成形、押出し成形、転動造粒等の公知の粉体用成形が挙げられる。この中でも押出し成形が好ましい。また、前述したように、押出し成形の場合には、前記乾燥物を含む混合物を押出し成形することができる。押出し成形には、例えばオーガー式押出し成形機、ピストン式押出し成形機等を用いることができる。触媒成形体の形状としては特に限定はなく、例えばリング状、円柱状、星型状等の任意の形状とすることができる。

[0040] 押出し成形の場合には、押出し成形により得られる押出し品を乾燥させて触媒成形体としてもよい。乾燥方法は特に限定されず、例えば一般的に知られている熱風乾燥、遠赤外線乾燥及びマイクロ波乾燥等の方法を任意に用いることができる。乾燥条件は、目的とする含水率とすることができれば適宜選択することができる。なお、押出し品に対し該乾燥を行った場合には、該乾燥後の触媒成形体に対して後述する成形品密度(Y)の測定を行い、測定

値が本発明における成形品密度（Y）の範囲内に含まれ、（X／Y）の値が本発明の範囲内に含まればよい。

[0041] 本発明における触媒成形体の成形品密度（Y）は1.60～2.40 kg／Lの範囲であり、1.65～2.30 kg／Lの範囲であることが好ましく、1.70～2.20 kg／Lの範囲がより好ましく、1.75～2.10 kg／Lの範囲がさらに好ましい。また、本発明における見掛け密度（X）と成形品密度（Y）の比（X／Y）は0.50～0.80の範囲であり、0.53～0.75 kg／Lの範囲が好ましく、0.55～0.73 kg／Lの範囲がより好ましく、0.57～0.70 kg／Lの範囲がさらに好ましい。ここで成形品密度（Y）とは、触媒成形品1個あたりの質量（kg）を体積（L）で除し、これを100個の触媒成形品に対して行い、その平均値から算出した値である。

[0042] 成形品密度（Y）が1.60～2.40 kg／Lの範囲にあることにより、メタクロレインの酸化に有効な触媒充填量を確保できるため、メタクリル酸製造において触媒活性が向上する。さらに、前記比（X／Y）が0.50～0.80の範囲にあることにより、メタクロレインの選択的な酸化に有効な細孔量と、メタクロレインの酸化に有効な触媒充填量の確保が両立できるため、メタクリル酸の収率が向上する。

[0043] 触媒成形体の成形品密度（Y）は、前記混合物を調製する際に液体を添加する場合には液体量が少ないほど、また、成形圧力が高いほど、大きくなる傾向がある。このため、これらを調整して成形品密度（Y）が1.60～2.40 kg／Lであり、かつ見掛け密度（X）と成形品密度（Y）の比（X／Y）が0.50～0.80となるようにすればよい。

[0044] （焼成）

得られた触媒成形体はそのままメタクリル酸製造用触媒として用いてもよいが、焼成した後にメタクリル酸製造用触媒として用いてもよい。

[0045] 焼成条件は特に限定されず、公知の焼成条件を適用することができる。焼成温度としては、200～600℃とすることができ、200～500℃が

好ましく、300～450℃がより好ましい。焼成時間としては、1～24時間とすることができる。

[0046] [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で、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方法である。

[0047] 気相接触酸化反応は固定床で行うことができる。触媒層は特に限定されず、触媒のみの無希釈層でも、不活性担体を含んだ希釈層でもよく、単一層でも複数の層からなる混合層であってもよい。

[0048] 気相接触酸化反応にはメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを用いることが好ましい。原料ガス中のメタクロレイン濃度は、広い範囲で変えることができるが、1容量%以上が好ましく、3容量%以上がより好ましい。また、原料ガス中のメタクロレイン濃度は、20容量%以下が好ましく、10容量%以下がより好ましい。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0.4モル以上が好ましく、0.5モル以上がより好ましい。また、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4モル以下が好ましく、3モル以下がより好ましい。分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いることができる。

[0049] 原料ガスは、メタクロレインと分子状酸素以外に、水（水蒸気）を含むことが好ましい。水の存在下で反応を行うことで、より高い収率でメタクリル酸が得られる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、0.1容量%以上が好ましく、1容量%以上がより好ましい。また、原料ガス中の水蒸気の濃度は、50容量%以下が好ましく、40容量%以下がより好ましい。原料ガスは低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少ないことが好ましい。また、原料ガスは窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを含んでいてもよい。

[0050] 気相接触酸化反応の反応圧力は、常圧（大気圧）から5気圧が好ましい。

反応温度は、230℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましい。また、反応温度は、450℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。原料ガスの流量は特に限定されず、適切な接触時間になるように適宜設定することができる。原料ガスの空間速度は300～3000 h r⁻¹が好ましく、500～2000 h r⁻¹がより好ましい。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例及び比較例を用い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。下記の実施例及び比較例中の「部」は質量部である。

[0052] 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、メタクロレイン反応率、メタクリル酸選択率及びメタクリル酸収率は、以下のように定義される。

[0053] メタクロレイン反応率 (%) = (B / A) × 100

 メタクリル酸選択率 (%) = (C / B) × 100

 メタクリル酸収率 (%) = (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。

[0054] また、乾燥物の見掛け密度 (X)、触媒成形体の成形品密度 (Y)、スラリー (水性混合液) の固形分率は以下のようにして測定した。

[0055] (乾燥物の見掛け密度 (X))

J I S K 7365に記載の方法で、乾燥物を100 mLのメスシリンダーに計り取った。体積100 mLの質量から下記式により乾燥物の見掛け密度 (X) を算出した。

[0056] 見掛け密度 (X) (k g / L (g / mL)) = 100 mLメスシリンダーに充填された乾燥物質量 (g) / 100。

[0057] (触媒成形体の成形品密度 (Y))

触媒成形品1個あたりの質量 (k g) を体積 (L) で除した。この計算を100個の触媒成形品に対して行い、その平均値から触媒成形体の成形品密

度（Y）を算出した。

[0058] （スラリー（水性混合液）の固形分率）

スラリー 300 g を熱風乾燥機で乾燥した。乾燥後の固形分質量から下記式によりスラリー（水性混合液）の固形分率を算出した。

[0059] 固形分率（％）＝（スラリー乾燥後の固形分質量／スラリー乾燥前のスラリーの質量）× 100。

[0060] （実施例 1）

純水 400 部に、三酸化モリブデン 100 部、メタバナジン酸アンモニウム 3.4 部、85 質量％リン酸水溶液 8.0 部および硝酸銅 1.4 部を溶解した。これを攪拌しながら 95℃ に昇温し、液温を 95℃ に保ちつつ 3 時間攪拌した。85℃ まで冷却後、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら、重炭酸セシウム 14.0 部を純水 20 部に溶解した溶液を添加して 15 分間攪拌した。次いで硝酸アンモニウム 10.7 部を純水 20 部に溶解した溶液を添加し、更に 20 分間攪拌した。その後、スラリーを攪拌しながら 100℃ に昇温し、表 1 に示すスラリー固形分率になるまで濃縮を行った。

[0061] 以上のようにして得られた触媒成分の原料化合物を含有するスラリー（水性混合液）を、20 L ずつ小分けして攪拌を行った。その後、小分けにしたスラリーを、並流式スプレー乾燥機を用いてスラリー噴霧用回転円盤 18,000 rpm の条件でスプレー乾燥した。表 1 に、スプレー乾燥前の 20 L ずつ小分けしたスラリーの攪拌条件として、スラリーの攪拌方法、攪拌回転数、攪拌時間、スラリー液温を示す。また、表 1 に、スプレー乾燥における熱風入口温度及び得られた乾燥物の見掛け密度（X）を示す。なお、表 1 に示すスラリー固形分率は小分けしたスラリーの攪拌前に測定を行っているが、攪拌後もその値は変化しない。

[0062] このようにして得られた乾燥物と、HPMC と、エチルアルコールと、純水とを混合し、双腕型のシグマブレードを備えたバッチ式の混練り機で粘土状になるまで混練りした。

[0063] 次いで、混練りした混合物を、ピストン式押出し成形機を用いて押出し成

形した。該押出し成形では、混合物を外径4.8mm、長さ5mmの円柱状に成形した。この成形体を90℃で12時間乾燥し、触媒成形体を得た。各添加物の量と得られた触媒成形体の成形品密度(Y)とを表2に示す。

[0064] 次いで、触媒成形体を空気流通下380℃で18時間焼成し、触媒を得た。得られた触媒の酸素以外の元素組成(以下同じ)は、次の通りであった。

[0065] $\text{Mo}_{0.12}\text{V}_{0.5}\text{P}_{1.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Cs}_{1.25}$

なお、前記元素組成は各元素の原料仕込み量から算出した値である。

[0066] この触媒を、外部に熱媒浴を有する外径27.5mm、高さ6mのステンレス製反応管に触媒充填長が5mになるように充填した。続いて、熱媒浴の温度を285℃とし、メタクロレイン6容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%及び窒素72容量%からなる反応ガスを空間速度1100hr⁻¹で触媒層に通過させる条件下で、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。反応開始より24時間後の生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析することでメタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率及びメタクリル酸の収率を求めた。結果を表3に示す。

[0067] (実施例2、比較例1～4)

表1、2に示す条件を用いた以外は実施例1と同様に触媒を調製し、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。結果を表3に示す。

[0068] (実施例3)

純水400部に、三酸化モリブデン100部、メタバナジン酸アンモニウム2.7部、85質量%リン酸水溶液7.3部、60質量%ヒ酸7.5部および硝酸銅2.8部を溶解した。これを攪拌しながら95℃に昇温し、液温を95℃に保ちつつ3時間攪拌した。85℃まで冷却後、回転翼攪拌機を用いて攪拌しながら、純水20部に溶解した重炭酸セシウム12.4部および純水20部に溶解した炭酸アンモニウム9.2部を純水26部に溶解した溶液を添加し、さらに20分間攪拌した。その後、スラリーを攪拌しながら100℃に昇温し、表1に示すスラリー固形分率になるまで濃縮を行った。

[0069] 以上のようにして得られた触媒成分の原料化合物を含有するスラリー(水

性混合液)を、20Lずつ小分けして攪拌を行った。その後、小分けにしたスラリーを、並流式スプレー乾燥機を用いてスラリー噴霧用回転円盤18,000rpmの条件でスプレー乾燥した。攪拌条件、乾燥条件及び得られた乾燥物の見掛け密度(X)を表1に示す。

[0070] このようにして得られた乾燥物と、HPMCと、エチルアルコールと、純水とを混合し、双腕型のシグマブレードを備えたバッチ式の混練り機で粘土状になるまで混練りした。

[0071] 次に、混練りした混合物を、ピストン式押出し成形機を用いて押出し成形した。該押出し成形では、混合物を外径4.8mm、長さ5mmのペレット状に成形した。この成形体を90℃で12時間乾燥し、触媒成形体を得た。各添加物の量と得られた触媒成形体の成形品密度(Y)とを表2に示す。

[0072] 次に、触媒成形体を空気流通下380℃で15時間焼成し、触媒を得た。得られた触媒の酸素以外の元素組成は、次の通りであった。

[0073] $\text{Mo}_{0.12}\text{V}_{0.4}\text{P}_{1.1}\text{As}_{0.55}\text{Cu}_{0.2}\text{Cs}_{1.1}$

この触媒を、外部に熱媒浴を有する外径27.5mm、高さ6mのステンレス製反応管に触媒充填長が5mになるように充填した。続いて、熱媒浴の温度を285℃とし、メタクロレイン6容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%及び窒素72容量%からなる反応ガスを空間速度1100hr⁻¹で触媒層を通過させる条件下で、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。反応開始より24時間後の生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析することでメタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率及びメタクリル酸の収率を求めた。結果を表3に示す。

[0074] (実施例4～6、比較例5～7)

表1、2に示す条件を用いた以外は実施例3と同様に触媒を調製し、メタクロレインの気相接触酸化反応を行った。結果を表3に示す。

[0075] また、実施例3、比較例5および比較例6の反応を2400時間連続して行った。結果を表4に示す。

[0076]

[表1]

【表 1】

実施例 及び 比較例	熱風 入口温度 [℃]	スラリーの 攪拌方法	攪拌 回転数 [r p m]	攪拌 時間 [分]	スラリー 液温 [℃]	スラリー 固形分率 [%]	乾燥物の 見掛け密度 (X) [k g / L]
実施例 1	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	4 5	2 0	2 2	1 . 0 5
実施例 2	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	4 5	2 0	2 2	1 . 0 5
比較例 1	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	4 5	2 0	2 2	1 . 0 5
比較例 2	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	4 5	2 0	2 2	1 . 0 5
比較例 3	3 0 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 0 0	3 0	2 5	1 8	0 . 9 0
比較例 4	3 0 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 0 0	3 0	2 5	1 8	0 . 9 0
実施例 3	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	6 0	1 5	2 7	1 . 1 7
実施例 4	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	6 0	1 5	2 7	1 . 1 7
比較例 5	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	6 0	1 5	2 7	1 . 1 7
比較例 6	2 5 0	4 枚パドル翼式 回転攪拌機	1 5 0	6 0	1 5	2 7	1 . 1 7
実施例 5	2 3 0	ホモジ ナイザー	8 0 0 0	6 0	1 0	3 4	1 . 3 1
比較例 7	2 3 0	ホモジ ナイザー	8 0 0 0	6 0	1 0	3 4	1 . 3 1
実施例 6	2 1 0	ホモジ ナイザー	8 0 0 0	6 0	1 0	3 8	1 . 3 8

[0077]

[表2]

【表 2】

実施例 及び 比較例	乾燥物量 [部]	H P M C 量 [部]	エチル アルコール量 [部]	純水量 [部]	触媒成形体の 成形品密度 (Y) [k g / L]
実施例 1	1 0 0	5	2 0	7	1 . 8 6
実施例 2	1 0 0	5	2 6	5	1 . 6 5
比較例 1	1 0 0	5	3 1	3	1 . 5 0
比較例 2	1 0 0	5	1 7	6	2 . 1 9
比較例 3	1 0 0	5	2 1	7	1 . 7 9
比較例 4	1 0 0	5	3 2	4	1 . 4 5
実施例 3	1 0 0	5	2 0	7	1 . 8 3
実施例 4	1 0 0	5	1 9	6	1 . 9 9
比較例 5	1 0 0	5	3 1	3	1 . 5 1
比較例 6	1 0 0	5	1 5	5	2 . 4 1
実施例 5	1 0 0	5	1 8	6	2 . 0 6
比較例 7	1 0 0	5	3 1	3	1 . 5 2
実施例 6	1 0 0	5	1 8	5	2 . 0 6

[0078] [表3]

【表 3】

実施例 及び 比較例	乾燥物の 見掛け密度 (X) [k g / L]	触媒成形体の 成形品密度 (Y) [k g / L]	見掛け密度と 成形品密度 の比 (X / Y)	メタクロ レイン 反応率 [%]	メタク リル酸 選択率 [%]	メタク リル酸 収率 [%]
実施例 1	1 . 0 5	1 . 8 6	0 . 5 7	8 5 . 0	7 7 . 0	6 5 . 5
実施例 2	1 . 0 5	1 . 6 5	0 . 6 4	8 4 . 2	7 7 . 3	6 5 . 1
比較例 1	1 . 0 5	1 . 5 0	0 . 7 0	7 8 . 3	7 7 . 1	6 0 . 4
比較例 2	1 . 0 5	2 . 1 9	0 . 4 8	8 5 . 3	7 3 . 1	6 2 . 4
比較例 3	0 . 9 0	1 . 7 9	0 . 5 0	8 5 . 1	7 3 . 3	6 2 . 4
比較例 4	0 . 9 0	1 . 4 5	0 . 6 2	7 8 . 1	7 7 . 3	6 0 . 4
実施例 3	1 . 1 7	1 . 8 3	0 . 6 4	8 4 . 9	7 9 . 4	6 7 . 4
実施例 4	1 . 1 7	1 . 9 9	0 . 5 9	8 5 . 3	7 9 . 3	6 7 . 6
比較例 5	1 . 1 7	1 . 5 1	0 . 7 7	7 8 . 6	7 9 . 5	6 2 . 5
比較例 6	1 . 1 7	2 . 4 1	0 . 4 9	8 5 . 9	7 6 . 2	6 5 . 5
実施例 5	1 . 3 1	2 . 0 6	0 . 6 4	8 5 . 5	7 9 . 3	6 7 . 8
比較例 7	1 . 3 1	1 . 5 2	0 . 8 6	7 8 . 1	7 9 . 4	6 2 . 0
実施例 6	1 . 3 8	2 . 0 6	0 . 6 7	8 5 . 2	7 9 . 4	6 7 . 6

[0079]

[表4]

【表 4】

実施例 及び 比較例	メタクロ レイン 反応率 [%]	メタク リル酸 選択率 [%]	メタク リル酸 収率 [%]
実施例 3	84.7	79.8	67.6
比較例 5	73.5	79.9	58.7
比較例 6	85.8	76.2	65.4

[0080] 以上のように、触媒組成が同じ実施例と比較例とを比較すると、見掛け密度（X）が1.00～1.80kg/L、成形品密度（Y）が1.60～2.40kg/L、かつ（X/Y）が0.50～0.80の範囲である実施例は、全て、比較例よりもメタクリル酸の収率が良好であった。

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、少なくともモリブデンおよびリンを触媒成分として含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、
- 触媒成分の原料化合物を含む水性混合液を乾燥して、見掛け密度（ X ）が $1.00 \sim 1.80 \text{ kg/L}$ である乾燥物を製造する工程と、
- 前記乾燥物又は前記乾燥物を含む混合物を成形して、成形品密度（ Y ）が $1.60 \sim 2.40 \text{ kg/L}$ であり、かつ前記見掛け密度（ X ）と前記成形品密度（ Y ）との比（ X/Y ）が $0.50 \sim 0.80$ である触媒成形体を製造する工程と、を含む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製造されるメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項3] 請求項2に記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/199(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i,
C07C51/235(2006.01)i, C07C57/055(2006.01)i

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)

B01J27/199, B01J37/00, B01J37/04, C07C51/235, C07C57/055

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2003-093882 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 April 2003 (02.04.2003), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2010-264358 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2007-130519 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraph [0018]; examples (Family: none)	1-3



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
03 July, 2012 (03.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J27/199(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, C07C51/235(2006.01)i, C07C57/055(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. B01J27/199, B01J37/00, B01J37/04, C07C51/235, C07C57/055

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
A	JP 2003-093882 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.04.02, 【特許請求の範囲】,【実施例】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2010-264358 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.11.25, 【0 0 2 1】,【実施例】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2007-130519 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.05.31, 【0 0 1 8】,【実施例】 (ファミリーなし)	1-3

☐ 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

の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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6