

(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2009-50770

(P2009-50770A)

(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 27/199 (2006.01)	B O 1 J 27/199 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2	4 H O O 6
C O 7 C 51/235 (2006.01)	C O 7 C 51/235	4 H O 3 9
C O 7 C 57/055 (2006.01)	C O 7 C 57/055 B	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 O O	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-218127 (P2007-218127)
 (22) 出願日 平成19年8月24日 (2007.8.24)

(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
 (72) 発明者 前原 桂子
 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
 Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BB06A BB06B BB07A
 BB07B BC01A BC06B BC08A BC26A
 BC26B BC54A BC54B BC59A BC59B
 BD07A BD07B CB17 EA02Y EC22X
 EC22Y FB05 FC07

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、メタクリル酸製造用触媒およびメタクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】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る、メタクリル酸選択率の高いメタクリル酸製造用触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】以下の(a)~(d)の工程を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

(a) 少なくともモリブデン原料、リン原料およびバナジウム原料を含む触媒原料を溶媒に溶解または懸濁させ、30 以上、80 を超えない温度に加熱して得られる溶液またはスラリーであって、これを乾燥して得られる乾燥物がヘテロポリ酸の立方晶系と三斜晶系の結晶を含むA液を得る工程

(b) アンチモン原料と前記A液とを混合してB液を調製する工程

(c) アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を含む溶液またはスラリーであるC液を調製する工程

(d) 前記B液と前記C液を混合する工程

【選択図】なし

【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るメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、以下の(a)～(d)の工程を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

(a) 少なくともモリブデン原料、リン原料およびバナジウム原料を含む触媒原料を溶媒に溶解または懸濁させ、30 以上、80 を超えない温度に加熱して得られる溶液またはスラリーであって、これを乾燥して得られる乾燥物がヘテロポリ酸の立方晶系と三斜晶系の結晶を含むA液を得る工程

(b) アンチモン原料と前記A液とを混合してB液を調製する工程

10

(c) アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を含む溶液またはスラリーであるC液を調製する工程

(d) 前記B液と前記C液を混合する工程

【請求項 2】

請求項1に記載の方法により製造された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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【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る触媒(以下、「メタクリル酸製造用触媒」という)の製造方法、この製造方法によって得られるメタクリル酸製造用触媒、およびメタクリル酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来知られているメタクリル酸製造用触媒の製造方法のうち、触媒中にアンチモンを含む触媒の調製例は多く、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4などに記載されている。いずれの場合もモリブデン原料、バナジウム原料、リン原料などを添加した後にアンチモンを混合する触媒の調製法である。特許文献1では、モリブデン、リンなどを

含む均一溶液を還流した後にアンチモン溶液を加える調製法であり、アンチモンを混合する際の溶液の温度を0～25 が好ましいとする調製法である。特許文献2では、モリブデン原料溶液とモリブデンを除く原料溶液を室温～80 で混合してドーソン型ヘテロポリ酸塩を析出し、不活性ガス中で焼成するメタクリル酸製造用触媒の製造方法が提案されている。特許文献3では、モリブデン原料、バナジウム原料およびリン原料を混合して水に溶解または懸濁させ、アンモニウム根が存在する状態で120 で17時間加熱処理した後、アンチモン原料を添加し、再度120 で17時間加熱処理するメタクリル酸製造用触媒の製造方法が提案されている。更に、特許文献4の参考例1に、40 に加熱した水に硝酸セシウム、リン酸などを加えた液と40 に加熱した水にモリブデン酸アンモニウムを溶解した後にメタバナジン酸アンモニウムを加えた液を用意し、この後者の液に前者の液を添加した後に三酸化アンチモンを添加して水熱合成を行い、触媒の前駆体を得るメタクリル酸製造用触媒の製造方法が記載されている。

30

40

【特許文献1】特開平5-31368号公報

【特許文献2】特開平7-185354号公報

【特許文献3】特開平9-75740号公報

【特許文献4】特開2005-272313号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、これら公報に記載された方法を用いて製造された触媒のメタクリル酸選

50

択率は必ずしも十分でなく、工業用触媒としてさらなる触媒性能の向上が望まれている。

【0004】

本発明の目的は、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る、メタクリル酸選択率の高いメタクリル酸製造用触媒の製造方法、この製造方法によって得られるメタクリル酸製造用触媒、およびこのメタクリル酸製造用触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記の課題を解決するために、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用いるメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、以下の(a) ~ (d) の工程を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法を第一の発明とする。

10

【0006】

(a) 少なくともモリブデン原料、リン原料およびバナジウム原料を含む触媒原料を溶媒に溶解または懸濁させ、30 以上、80 を超えない温度に加熱してヘテロポリ酸の立方晶系と三斜晶系の結晶を含むA液を得る工程

(b) アンチモン原料と前記A液とを混合してB液を調製する工程

(c) アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種を含む溶液またはスラリーであるC液を調製する工程

(d) 前記B液と前記C液を混合する工程

また、上記のメタクリル酸製造用触媒の製造方法で製造したメタクリル酸製造用の触媒を第二の発明とする。

20

【0007】

さらに、上記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を第三の発明とする。

【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製造するためのメタクリル酸選択率の高い触媒およびその製造方法、並びに高選択率でメタクリル酸を製造することのできるメタクリル酸の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0009】

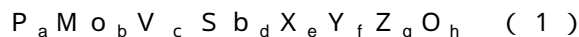
本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造法においては、(a) A液を調製する工程、(b) B液を調製する工程、(c) C液を調製する工程、および(d) B液とC液を混合して混合液(以下、「BC液」という)を調製する工程を経て、この触媒の前駆体の溶液またはスラリーを乾燥して触媒の前駆体を得て、この前駆体を焼成して触媒を得ることができる。

【0010】

本発明における、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るメタクリル酸製造用触媒は、下記式(1)で示される組成を有するものであることが好ましい。

40

【0011】



(P、M o、V、S b および O は、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、アンチモンおよび酸素を示す。X は、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、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。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、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Z はカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g および h は各元素の原子比率を表し、b = 1 2 のとき a = 0 . 5 ~ 3、c = 0 . 0 1 ~ 3、d = 0 . 0 1 ~ 2、e = 0 ~ 3、f =

50

0 ~ 3、 $g = 0.01 \sim 3$ 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。))

(a) A 液の調製

A 液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの化合物を溶媒に溶解または懸濁させて、溶液またはスラリーとし、これを加熱して調製する。モリブデン、リンおよびバナジウムの他に、銅、X 元素、Y 元素、Z 元素、およびアンモニウム根を含んでもよい。本発明における「アンモニウム根」とは、アンモニウム (NH_4^+) になり得るアンモニア (NH_3) およびアンモニウム塩などのアンモニウム含有化合物に含まれるアンモニウムの総称である。

【 0 0 1 2 】

A 液に含まれるアンモニウム根の量はモリブデン原子 12 モルに対して 0 ~ 1.5 モルが好ましく、より好ましくは 0 ~ 1.0 モルである。アンモニウム根の量をこの範囲とすることにより、メタクリル酸選択率の高い触媒が得られる。A 液中に含まれるアンモニウム根の量は、これらを含む触媒原料やアンモニアの使用量により調節することができる。

【 0 0 1 3 】

A 液の調製に用いる触媒原料としては、モリブデン、リンおよびバナジウムの各元素の酸化物、酸素酸、アンモニウム塩などを適宜選択して使用することができる。例えば、モリブデン元素の原料としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸などのアンモニウムを含まない化合物が好ましいが、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、テトラモリブデン酸アンモニウムなどの各種モリブデン酸アンモニウムも少量であれば使用できる。また、リン元素の原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウムなどが使用できる。また、バナジウム元素の原料としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウムなどが使用できる。さらに、リン、モリブデンおよびバナジウムの各元素の原料として、リンモリブデン酸、モリブドバナドリル酸、リンモリブデン酸アンモニウムなどのヘテロポリ酸を使用することもできる。なお、A 液の調製に際しては、アンチモンを触媒原料として使用しないことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

A 液の調製に使用する溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、エチレングリコール、アセトンなどおよびそれらの混合液が挙げられるが、水を用いることが好ましい。溶媒の量は特に限定されないが、モリブデン、リン、バナジウムを含む溶液またはスラリー中に含まれるモリブデン化合物と溶媒の質量比は 1 : 0.1 ~ 1 : 100 が好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 50 がより好ましい。

【 0 0 1 5 】

A 液の調製における溶液またはスラリーの加熱温度は 30 ~ 80 であり、35 ~ 60 が好ましい。また、加熱時間に関しては、通常 0 ~ 5 時間の範囲が好ましく、0 ~ 0.5 時間がより好ましい。

【 0 0 1 6 】

A 液をこの加熱温度で調製することで図 1 に示すように、A 液の乾燥物の X 線回折 (対陰極 Cu - K) においてヘテロポリ酸の立方晶系に由来する約 $2\theta = 26.5^\circ$ のピークと約 $2\theta = 30.7^\circ$ のピークの間ヘテロポリ酸の三斜晶系に由来する約 $2\theta = 27.8$ 、 28.5 および 29.1 の 3 本のピークが現れる。また、三酸化モリブデンに由来する約 $2\theta = 25.7^\circ$ 、約 $2\theta = 27.4^\circ$ のピークが現れ、選択率を向上させるには約 $2\theta = 26.5^\circ$ の強度を 100 とした場合、約 $2\theta = 27.4^\circ$ の相対強度が 40% 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、A 液の温度をこの範囲に制御することでメタクリル酸選択率の高い触媒を得ることができる傾向にある。

【 0 0 1 8 】

A 液の乾燥物の X 線回折測定を行う際は、A 液をサンプル瓶に分取して室温 ~ 80 で減圧乾燥し、A 液中に含まれる水分を完全に除去する。

10

20

30

40

50

【0019】

(b) B液の調製

アンチモン原料と前記A液を混合してB液とする場合、アンチモン原料を溶媒に溶解または懸濁させて使用することができるが、アンチモン原料をそのまま使用することが好ましい。

【0020】

アンチモン原料と前記A液を混合する際に、アンチモンの他に、リン、モリブデン、バナジウム、銅、X元素、Y元素、Z元素、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素を混合してもよいが、これらの元素は混合しないことが好ましい。

【0021】

アンチモン原料としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、硫酸アンチモン、アンチモンゾルなどが使用でき、これら原料は1種を用いても2種以上を併用してもよい。特に、三酸化アンチモンを使用することで選択率の高い触媒を得ることができる傾向にある。

【0022】

A液とアンチモン原料の混合方法として、A液にアンチモン原料を混合する方法、アンチモン原料にA液を混合する方法およびA液とアンチモン原料を同時に混合する方法があるが、メタクリル酸選択率の観点からA液にアンチモン原料を混合する方法で混合することが好ましい。また、A液とアンチモン原料の混合は1回で行っても、2回以上に分けて混合してもよい。

【0023】

A液とアンチモン原料の混合は、A液の温度が30～80℃が好ましく、35～60℃がより好ましい。このようなA液の温度でA液とアンチモン原料の混合液を調製することにより、メタクリル酸選択率の高い触媒が得られる傾向にある。また、アンチモン原料の温度については特に限定しない。

【0024】

本発明において、A液とアンチモン原料の混合時の温度を保持するためには、A液とアンチモン原料の混合速度を調節する方法、A液とアンチモン原料の濃度を調節する方法、A液とアンチモン原料を調製する槽のジャケット部に冷却または加熱媒体を通じることによる方法、混合時の攪拌翼の回転速度を調節する方法など、様々な方法を用いることができる。これらの方法は単独でまたは組み合わせて使用することができる。ここで、A液とアンチモン原料の混合速度は、混合開始時から終了時まで同じ速度でもよいし、途中で速度を変えてもよい。また、加熱時間は特に限定されず、適宜決めればよい。

【0025】

本発明において、A液とアンチモン原料を混合する時間は、メタクリル酸選択率の観点から0.1～15分間が好ましく、0.5～10分間がより好ましい。

【0026】

(c) C液の調製

C液を調製する場合、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種の他に触媒原料となる他の元素の化合物も全量でなければ含んでも構わないが、これらの元素は基本的に含まない方が好ましい。

【0027】

使用するアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素は、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物などを適宜選択して使用することができる。例えば、セシウムの原料としては、硝酸セシウム、炭酸セシウムおよび水酸化セシウムが使用できる。これら触媒成分の原料は各元素に対して1種を用いても2種以上を併用してもよい。

【0028】

また、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種は溶媒に溶解または懸濁させて用いられる。その溶媒として例えば、水、エチルアルコールおよびアセトンなどが挙げられるが、水を用いることが好ましい。この溶媒の量は特に限定

10

20

30

40

50

されないが、通常、原料と溶媒の質量比は 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 0 0 であることが好ましく、1 : 0 . 5 ~ 1 : 5 0 がより好ましい。

【 0 0 2 9 】

アルカリ金属およびアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも 1 種を溶媒に溶解して溶液とするか、または溶媒中に懸濁してスラリーとする場合、常温で系を攪拌して調製してもよいが、メタクリル酸選択率の観点から加熱攪拌して調製する方が好ましい。加熱温度は必要に応じて 1 0 0 程度まで加熱して調製してもよいが、8 0 以下がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

(d) B C 液の調製

本発明において、前記 B 液と前記 C 液を混合して B C 液を調製する。B 液と C 液の混合方法は特に限定されず、例えば、B 液に C 液を添加して混合する方法、C 液に B 液を添加して混合する方法および B 液と C 液を同時に混合する方法が適用できる。メタクリル酸選択率の観点から中でも好ましいのは、B 液に C 液を添加して混合する方法である。B 液と C 液の混合は、常温で行ってもよいが、加熱して調製してもよい。メタクリル酸選択率の観点から、混合時の温度はそれぞれ 8 0 以下が好ましく、7 0 以下がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

< B C 液と触媒原料の混合 >

次いで、必要であれば上記で調製した B C 液と触媒の製造に使用する残りの原料（以下、「残原料」という）を混合し、触媒の前駆体を含む溶液またはスラリーを調製する。本発明では、混合する残原料としては、X 元素、Y 元素、Z 元素およびその他化合物も少量であれば添加することが可能である。混合する残原料は、1 種を用いても 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 2 】

これらの残原料はそのまま加えてもよく、溶液の状態または懸濁した状態で加えてもよい。使用する溶媒は、例えば、水、エチルアルコール、アセトンなどおよびそれらの混合液が挙げられるが、水を用いることが好ましい。この溶媒の量は特に限定されない。また、B C 液に残原料を混合する方法は特に限定されない。

【 0 0 3 3 】

< 乾燥および焼成 >

次いで、公知の処理方法および条件により、全ての触媒原料を含む溶液またはスラリーを乾燥し、触媒の前駆体の乾燥物を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

乾燥方法としては種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法および気流乾燥法などを用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、時間などは特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒の前駆体の乾燥物を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

このようにして得られた触媒の前駆体の乾燥物は、必要により粉碎した後、成形せずにそのまま次の焼成を行ってもよいが、触媒の前駆体の成形品を焼成することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

触媒の前駆体の成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法が適用できるが、シリカなどの担体などを含まずに成形することが好ましい。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形法、プレス成形法、押出成形法および造粒成形法が挙げられる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状および球状など所望の形状を選択することができる。

【 0 0 3 7 】

なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイトおよびタルクなどを少量添加してもよい。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

そして、このようにして得られた触媒の前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成し、メタクリル酸製造用触媒が得られる。

【0039】

焼成方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および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、調製法などによって異なるが、通常、空気などの酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、200～500、好ましくは300～450で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間で行う。ここで、不活性ガスとは触媒の反応活性を低下させないような気体のことをいい、具体例として、窒素、炭酸ガス、ヘリウムおよびアルゴンなどが挙げられる。

【0040】

<メタクリル酸の製造方法>

次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られる本発明の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ものである。

【0041】

反応は通常の固定床で行われる。また、触媒層は1層でも2層以上でもよい。触媒は担体に担持させたものであってもその他の添加成分を混合したものであってもよい。

【0042】

上記のような本発明の触媒を用いてメタクリル酸を製造する際には、メタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを触媒と接触させる。

【0043】

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、通常、1～20容量%が適当であり、3～10容量%がより好ましい。

【0044】

分子状酸素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なども用いることができる。原料ガス中の分子状酸素の濃度は、通常、メタクロレイン1モルに対して0.4～4モルが適当であり、0.5～3モルがより好ましい。

【0045】

原料ガスはメタクロレインおよび分子状酸素を窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスで希釈したものであってもよい。

【0046】

また、原料ガスには水蒸気を加えてもよい。水の存在下で反応を行うと、より高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0.1～50容量%が好ましく、1～40容量%がより好ましい。

【0047】

また、原料ガス中には低級飽和アルデヒドなど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。

【0048】

メタクリル酸製造反応の反応圧力は大気圧から数気圧まで用いられる。反応温度は、通常、230～450が好ましく、250～400がより好ましい。

【0049】

原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、接触時間は1.5～15秒が好ましく、2～5秒がより好ましい。

【実施例】

【0050】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0051】

実施例および比較例中の「部」は「質量部」を意味する。触媒の組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。反応原料ガスおよ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。また、溶液中に含まれるアンモニアおよびアンモニウムの量はキエールダール

10

20

30

40

50

法で測定した。

【0052】

なお、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率およびメタクリル酸の単流収率は以下のように定義される。

【0053】

$$\text{メタクロレインの反応率}(\%) = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率}(\%) = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率}(\%) = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

ここで、 \quad は供給したメタクロレインのモル数、 \quad は反応したメタクロレインのモル数、 \quad は生成したメタクリル酸のモル数である。

10

【0054】

[実施例1]

純水200部に三酸化モリブテン100部、85質量%リン酸6.66部および五酸化バナジウム2.63部を加え、攪拌しながらスラリーとし、得られたスラリーを60℃で0.2時間加熱してA液を得た。このA液の一部(2ml)を50℃で8時間、約7kPaで減圧乾燥して得た乾燥粉のX線回折(対陰極Cu-K α)を測定した。回折パターンから図1に示すようにヘテロポリ酸の立方晶系に由来する $2\theta = 26.5^\circ$ および 30.7° のピークとヘテロポリ酸の三斜晶系に由来する $2\theta = 27.8^\circ$ 、 28.5° および 29.1° のピークが現れた。A液を60℃に保持した状態で三酸化アンチモン2.53部をスラリーに一括添加してB液を調製し、これを還流下で3時間攪拌した。還流攪拌後スラリーを50℃に冷却し、これに硝酸セシウム13.54部を純水28.43部に溶解したC液を加え5分間攪拌保持してBC液を調製した後、25質量%アンモニア水39.44部を滴下した。得られた溶液を50℃のまま2時間攪拌して触媒の前駆体を含むスラリーを得た。

20

【0055】

この触媒の前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発、乾固した。そして、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。得られた乾燥物を加圧成形した後、空気流通下、375℃にて10時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は $P_{1.0}M_{0.12}V_{0.5}Sb_{0.3}Cs_{1.2}$ であった。

30

【0056】

得られた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%の混合ガスを常圧下、反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じたときの反応結果は、メタクリル酸選択率92.4%、メタクロレイン反応率65.3%であった。

【0057】

[実施例2]

実施例1において、A液を調製する際の加熱温度を40℃とし、A液の温度を40℃に保持した状態で三酸化アンチモン2.53部を一括添加した点以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。実施例1と同様にして得たこのA液の乾燥物のX線回折ではヘテロポリ酸の立方晶系に由来する $2\theta = 26.5^\circ$ および 30.7° のピークとヘテロポリ酸の三斜晶系に由来する $2\theta = 27.8^\circ$ 、 28.5° および 29.1° のピークが現れた。調製した触媒を用いて実施例1と同様の方法によりメタクリル酸を製造した結果を表1に示す。

40

【0058】

[比較例1]

実施例1において、A液を調製する際の加熱温度を20℃とし、A液の温度を20℃に保持した状態で三酸化アンチモン2.53部を一括添加した点以外は実施例1と同様の方法により触媒を調製した。実施例1と同様にして得たこのA液の乾燥物のX線回折ではヘテロポリ酸の立方晶系に由来する $2\theta = 26.5^\circ$ および 30.7° のピークとヘテロポリ酸の三斜晶系に由来する $2\theta = 27.8^\circ$ 、 28.5° および 29.1° のピークが現

50

れなかった。調製した触媒を用いて実施例 1 と同様の方法によりメタクリル酸を製造した結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

[比較例 2]

実施例 1 において A 液の温度を 6 0 に保持した状態で硝酸セシウム 1 3 . 5 4 部を純水 2 8 . 4 3 部に溶解した C 液を加え、次いで三酸化アンチモン 2 . 5 3 部を一括添加し、還流下で 3 時間攪拌後、スラリーを 5 0 に冷却した以外は実施例 1 と同様の方法により触媒を調製した。調製した触媒を用いて実施例 1 と同様の方法によりメタクリル酸を製造した結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

[比較例 3]

実施例 1 において、A 液を調製する際の加熱において 1 時間還流 (約 1 0 0) し、三酸化アンチモン 2 . 5 3 部を一括添加して B 液を調製した点以外は実施例 1 と同様の方法により触媒を調製した。実施例 1 と同様にして得たこの A 液の乾燥物の X 線回折では三酸化モリブデンに由来する $2\theta = 25.7^\circ$ 、 $2\theta = 27.4^\circ$ のピークが顕著に現れた。調製した触媒を用いて実施例 1 と同様の方法によりメタクリル酸を製造した結果を表 1 に示す。

【表 1】

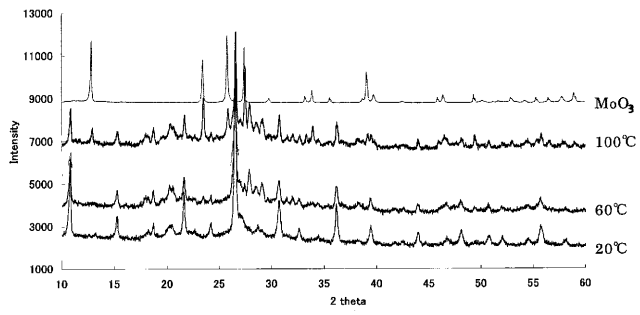
実施例 及び 比較例	三酸化アンチモン の添加時点	A 液の温度	メタクリル酸 選択率	メタクロレイン 反応率
		℃	%	%
実施例 1	三酸化モリブデン のスラリー化の後	6 0	9 2 . 4	6 5 . 3
実施例 2	三酸化モリブデン のスラリー化の後	4 0	9 4 . 5	4 9 . 9
比較例 1	三酸化モリブデン のスラリー化の後	2 0	9 0 . 9	6 9 . 7
比較例 2	硝酸セシウム溶液 添加の後	6 0	9 1 . 2	7 4 . 1
比較例 3	三酸化モリブデン のスラリー化の後	1 0 0	9 0 . 5	6 3 . 5

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 1 】

【図 1】三酸化モリブデン及び A 液の乾燥物の X 線回折チャートである。

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA02 BA06 BA12 BA13 BA14 BA35 BA75 BC32
BE30 BS10
4H039 CA65 CC10