

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4900532号  
(P4900532)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I                 |
| <b>B O 1 J 37/04 (2006.01)</b>  | B O 1 J 37/04 1 O 2 |
| <b>B O 1 J 37/08 (2006.01)</b>  | B O 1 J 37/08       |
| <b>B O 1 J 27/199 (2006.01)</b> | B O 1 J 27/199 Z    |
| <b>C O 7 C 51/235 (2006.01)</b> | C O 7 C 51/235      |
| <b>C O 7 C 57/055 (2006.01)</b> | C O 7 C 57/055 B    |
| 請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く         |                     |

|            |                                     |           |                          |
|------------|-------------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号  | 特願2011-226537 (P2011-226537)        | (73) 特許権者 | 000002093                |
| (22) 出願日   | 平成23年10月14日(2011.10.14)             |           | 住友化学株式会社                 |
| (62) 分割の表示 | 特願2009-250299 (P2009-250299)<br>の分割 |           | 東京都中央区新川二丁目27番1号         |
| 原出願日       | 平成21年10月30日(2009.10.30)             | (74) 代理人  | 100113000                |
| (65) 公開番号  | 特開2012-16706 (P2012-16706A)         |           | 弁理士 中山 亨                 |
| (43) 公開日   | 平成24年1月26日(2012.1.26)               | (74) 代理人  | 100151909                |
| 審査請求日      | 平成23年10月20日(2011.10.20)             |           | 弁理士 坂元 徹                 |
|            |                                     | (72) 発明者  | 宮武 俊明                    |
|            |                                     |           | 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 |
|            |                                     | (72) 発明者  | 柴田 順二                    |
|            |                                     |           | 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 |
|            |                                     | 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及びメタクリル酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リンと、モリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xとを含み、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $0.5/12 \sim 2/12$ であるヘテロポリ酸化合物からなるメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

ヘテロポリ酸化合物の原料化合物を含有し、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $2/12 \sim 4/12$ である水性スラリーAと、ヘテロポリ酸化合物の原料化合物を含有し、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $0/12 \sim 0.5/12$ である水性スラリーBとを混合した後、密閉容器内で $100^{\circ}C$ 以上で熱処理し、次いで乾燥した後、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項2】

前記水性スラリーAが密閉容器内で $100^{\circ}C$ 以上で熱処理されたものである請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項3】

前記水性スラリーBが密閉容器内で $100^{\circ}C$ 以上で熱処理されたものである請求項1又は2記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項4】

メタクリル酸製造用触媒を構成するヘテロポリ酸化合物が、さらに、バナジウムと、銅、ヒ素、アンチモン、ホウ素、銀、ビスマス、鉄、コバルト、ランタン及びセリウムから

なる群より選ばれる少なくとも1種の元素とを含む請求項1～3のいずれか記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか記載の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、該触媒の存在下に、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソブタン及びイソ酪酸からなる群より選ばれる化合物を気相接触酸化反応に付すことを特徴と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】

【0001】

10

本発明は、リンと、モリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とを含むヘテロポリ酸化合物からなるメタクリル酸製造用触媒を製造する方法と、この方法により得られた触媒を用いてメタクリル酸を製造する方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、メタクリル酸は、例えばメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する方法で工業的に製造されており、その際、リン及びモリブデンを含むヘテロポリ酸化合物からなる触媒が使用されている。このようにして得られるメタクリル酸の収率は、用いる触媒の性能（転化率及び選択率）に大きく左右される。そのため、ヘテロポリ酸化合物からなる触媒の性能向上を目指し、その製造方法に関し種々の検討がなされてきた。

20

【0003】

例えば、1)リン、モリブデン及びセシウムを含むヘテロポリ酸系触媒を製造するにあたり、リン、モリブデン及びセシウムを含む水性スラリーを乾燥して固形分としてヘテロポリ酸化合物を得、この固形分を水に懸濁した後、リン及びモリブデンを含みセシウムを含まない触媒原料を水に溶解させた状態で添加し、乾燥後、焼成して製造する方法（特許文献1）や、2)リンと、モリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xとを含むヘテロポリ酸化合物からなるメタクリル酸合成用触媒を製造するにあたり、モリブデン、リン及び元素Xを含む水性スラリーを乾燥することにより、モリブデンに対する元素Xの原子比が $2.5/12 \sim 12/12$ であるヘテロポリ酸化合物を固形分として得、これを、別途調製されたモリブデンに対する元素Xの原子比が $0.05/12 \sim 0.4/12$ である水性スラリーに加え、乾燥後、焼成して製造する方法（特許文献2）が提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平05-177141号公報

【特許文献2】特開2002-233758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかしながら、上述した1)や2)の方法で得られたメタクリル酸製造用触媒は、転化率や選択率の点で必ずしも満足のいくものではなかった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、優れた転化率及び選択率でメタクリル酸を製造できるメタクリル酸製造用触媒の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、この方法により得られた触媒を用いて、良好な収率でメタクリル酸を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

(1) リンと、モリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xとを含み、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $0.5/12 \sim 2/12$ であるヘテロポリ酸化合物からなるメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

ヘテロポリ酸化合物の原料化合物を含有し、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $2/12 \sim 4/12$ である水性スラリーAと、ヘテロポリ酸化合物の原料化合物を含有し、かつモリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $0/12 \sim 0.5/12$ である水性スラリーBとを混合した後、密閉容器内で $100^\circ\text{C}$ 以上で熱処理し、次いで乾燥した後、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明によれば、優れた転化率及び選択率でメタクリル酸を製造できるメタクリル酸製造用触媒を提供することができる。そして、この触媒を用いれば、良好な収率でメタクリル酸を得ることができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、リンと、モリブデンと、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xとを含むヘテロポリ酸化合物からなる触媒を製造するものである。ここで、前記触媒を構成するヘテロポリ酸化合物は、遊離のヘテロポリ酸であってもよいし、ヘテロポリ酸の塩であってもよい。中でも、ヘテロポリ酸の酸性塩(部分中和塩)が好ましく、さらに好ましくはケギン型ヘテロポリ酸の酸性塩がよい。また、本発明において、前記触媒を構成するヘテロポリ酸化合物は、さらに、バナジウムと、銅、ヒ素、アンチモン、ホウ素、銀、ビスマス、鉄、コバルト、ランタン及びセリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(以下「元素Y」と称することもある)とを含有することが望ましい。

#### 【0011】

本発明において得ようとする触媒を構成するヘテロポリ酸化合物は、モリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $0.5/12 \sim 2/12$ である。つまり、本発明の触媒の製造方法においては、得られる触媒を構成するヘテロポリ酸化合物のモリブデンに対する元素Xの原子比が前記範囲となるように、後述する水性スラリーA及び水性スラリーBにおける触媒構成元素の含有比率や、両者の混合割合などを適宜調整するのである。

#### 【0012】

さらに、本発明において得ようとする触媒を構成するヘテロポリ酸化合物の好ましい組成は、下記式(1)の通りである。



(式(1)中、P、Mo及びVはそれぞれリン、モリブデン及びバナジウムを表し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xを示し、Yは銅、ヒ素、アンチモン、ホウ素、銀、ビスマス、鉄、コバルト、ランタン及びセリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(元素Y)を示し、Oは酸素を表し、 $b=12$ としたとき、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0.5 \leq d \leq 2$ 、 $0 \leq e \leq 3$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)

#### 【0013】

本発明の触媒の製造方法においては、まず、ヘテロポリ酸化合物の原料化合物と水とを混合し、モリブデンに対する元素Xの原子比( $X/Mo$ )が $2/12 \sim 4/12$ 、好ましくは $2.5/12 \sim 3.5/12$ となるように調整した水性スラリーAと、ヘテロポリ酸

化合物の原料化合物と水とを混合し、モリブデンに対する元素Xの原子比（ $X/Mo$ ）が  $0/12 \sim 0.5/12$ 、好ましくは  $0/12 \sim 0.3/12$  となるように調整した水性スラリーBと、を各々調製する。

#### 【0014】

前記ヘテロポリ酸化合物を構成する元素を含む原料化合物（ヘテロポリ酸化合物の原料化合物）としては、例えば、本発明において得ようとする触媒におけるヘテロポリ酸化合物を構成する上述した各元素を含む化合物（例えば、各元素のオキソ酸、オキソ酸塩、酸化物、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物等）が挙げられる。具体的には、リンを含む化合物としては、リン酸、リン酸塩等が挙げられ、モリブデンを含む化合物としては、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウムの如きモリブデン酸塩、酸化モリブデン、塩化モリブデン等が挙げられ、バナジウムを含む化合物としては、バナジン酸、バナジン酸アンモニウム（メタバナジン酸アンモニウム）の如きバナジン酸塩（メタバナジン酸塩）、酸化バナジウム、塩化バナジウム等が挙げられ、元素Xを含む化合物としては、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウムの如き酸化物、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸セシウム、硝酸タリウムの如き硝酸塩、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムの如き炭酸塩、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウムの如き重炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムの如き水酸化物、塩化カリウム、塩化ルビジウム、フッ化セシウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウムの如きハロゲン化物等が挙げられる。また、前記元素Yを含む化合物としては、オキソ酸、オキソ酸塩、酸化物、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、ハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0015】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれの調製は、少なくともモリブデンを含む原料化合物と水とを混合する際に、得られる水性スラリー中のモリブデンに対する元素Xの原子比（ $X/Mo$ ）が前述した範囲（水性スラリーA、水性スラリーBのそれぞれの $X/Mo$ 比の範囲）になるように調整すればよい。

#### 【0016】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれの調製においては、上述したヘテロポリ酸化合物の原料化合物として、少なくともモリブデンを含む化合物を用い、このモリブデンを含む化合物に対して前述した比率を満足する量だけ、元素Xを含む化合物を用いる。よって、水性スラリーBにおいてモリブデンに対する元素Xの原子比（ $X/Mo$ ）を  $0/12$  に設定する場合には、元素Xを含む化合物は混合する必要はない。勿論、前記水性スラリーA、水性スラリーBのそれぞれにおいては、モリブデンや元素X以外の触媒構成元素を含む化合物を加えることもできる。

#### 【0017】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれを調製する際に前記ヘテロポリ酸化合物の原料化合物と混合する水としては、通常イオン交換水が用いられる。水の混合量は、得られる水性スラリー中のモリブデン量1重量部に対し、通常1～20重量部である。

#### 【0018】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれを調製する際には、硝酸根及びアンモニウム根をも含有させることが、得られる触媒の転化率や選択率の点から好ましい。

#### 【0019】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれを調製する際に硝酸根を含有させる場合、硝酸根供給源として、例えば、前記ヘテロポリ酸化合物を構成する元素を含む硝酸塩のほか、硝酸、硝酸アンモニウムのような硝酸塩等を用いればよく、他方、アンモニウム根を含有させる場合、アンモニウム根供給源として、例えば、前記ヘテロポリ酸化合物を構成する元素を含むアンモニウム塩のほか、アンモニア、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸アンモニウムのようなアンモニウム塩等を用いればよい。好ましくは、硝酸根の供給源またはアンモニウム根の供給源として、前記ヘテロポリ酸化合物を構成する元素を含む硝酸塩やアンモニウム塩を用いるのがよく、さらに

、硝酸根とアンモニウム根との比率を後述の範囲に調整するために、硝酸、アンモニア、硝酸アンモニウムを用いるのがよい。

【0020】

前記水性スラリーAにおける硝酸根とアンモニウム根との比率は、硝酸根1モルに対してアンモニウム根が1.0～3.0モルであることが好ましい。アンモニウム根が、前記範囲を外れると、触媒活性（転化率や選択率）の向上効果が充分に得られないおそれがある。前記水性スラリーBにおける硝酸根とアンモニウム根との比率は、特に制限されるものではなく、適宜設定すればよい。

【0021】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBのそれぞれを調製する際には、上述した各成分の混合順序は特に制限されるものではなく、適宜設定すればよい。

10

【0022】

本発明の触媒の製造方法においては、次に、前記水性スラリーAと、前記水性スラリーBとを混合する。水性スラリーAと水性スラリーBとの混合割合は、両者（水性スラリーA及び水性スラリーB）に含まれるモリブデン及び元素Xの量を考慮して、最終的に得られる触媒を構成するヘテロポリ酸化合物におけるモリブデンに対する元素Xの原子比（X/Mo）が0.5/12～2/12となるようにすればよい。

【0023】

本発明の第一の発明は、水性スラリーAと水性スラリーBとを混合して得られる混合水性スラリー（以下、水性スラリーMということがある）を100℃以上で熱処理し、次いで乾燥した後、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。第一の発明においては、100℃以上で熱処理された水性スラリーAと水性スラリーBとを混合してもよいし、水性スラリーAと100℃以上で熱処理された水性スラリーBとを混合してもよいし、100℃以上で熱処理された水性スラリーAと100℃以上で熱処理された水性スラリーBとを混合してもよい。本発明の第二の発明は、100℃以上で熱処理された水性スラリーAと、水性スラリーBとを混合して得られる混合水性スラリーを乾燥した後、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。第二の発明においては、100℃以上で熱処理された水性スラリーAと100℃以上で熱処理された水性スラリーBとを混合してもよい。本発明の第三の発明は、水性スラリーAと、100℃以上で熱処理された水性スラリーBとを混合して得られる混合水性スラリーを乾燥した後、焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法である。これらの発明により、優れた転化率及び選択率を示す触媒を得ることができる。水性スラリーAと水性スラリーBとを混合する際の温度、攪拌条件などは、特に制限されるものではなく、適宜設定すればよい。また、水性スラリーAと水性スラリーBとの混合順序についても適宜設定しうるが、水性スラリーAと水性スラリーBのいずれか一方が熱処理されたものである場合は、熱処理された水性スラリーにもう一方の水性スラリーを添加することが好ましく、水性スラリーAと水性スラリーBのいずれもが熱処理されたものである場合は、熱処理された水性スラリーAに熱処理された水性スラリーBを添加することが好ましく、水性スラリーAと水性スラリーBのいずれもが熱処理されたものでない場合は、水性スラリーAに水性スラリーBを添加することが好ましい。

20

30

40

【0024】

ここでいう熱処理とは、密閉容器内で加熱し熟成させることをいう。熱処理における加熱温度は、100～200℃であるのが好ましく、100～150℃であるのがより好ましい。熱処理の方法は、特に限定されないが、通常、水性スラリーをオートクレーブ等の反応容器に封入し、密閉状態で前記温度条件下、攪拌することにより行われる。熱処理における加熱時間は、触媒活性の点では、通常0.1時間以上、好ましくは2時間以上であり、生産性の観点からは、20時間以下であるのがよい。また、熱処理における圧力は、通常、0.10～2.0MPaの範囲であり、好ましくは0.11～0.60MPaの範囲である。この圧力は、通常、密閉状態での前記温度条件における、水性スラリー中の水の蒸気圧等により発生する圧力であるが、窒素やヘリウム等の不活性ガスを用いて加圧し

50

調整することもできる。

#### 【0025】

前記水性スラリーAと前記水性スラリーBとを混合する際や、前記水性スラリーA、前記水性スラリーB及び前記水性スラリーMのそれぞれについて、熱処理する際又は該熱処理後に、必要に応じて、さらに触媒の構成元素を含む化合物、中でも、前記元素Yを含む化合物を混合することもできる。その場合、通常、触媒構成元素を含む化合物を水に懸濁させた状態で加えることが好ましい。

#### 【0026】

本発明の触媒の製造方法において、前記水性スラリーMは、そのまま、あるいは前記熱処理を施した後に、次いで乾燥に付される。乾燥する際の乾燥方法は、特に制限されるものではなく、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法など、この分野で通常用いられる方法を採用することができる。また、乾燥温度については、混合水性スラリー中の水分含量が十分に低減されるよう適宜設定すればよく、特に制限されないが、その温度は、通常、300℃未満である。

#### 【0027】

本発明の触媒の製造方法において、前記乾燥後に得られた乾燥物は、次いで焼成に付される。焼成は、この分野で通常用いられる方法により行うことができ、特に制限はされない。例えば、酸素等の酸化性ガスの雰囲気下で行ってもよいし、窒素等の非酸化性ガスの雰囲気下で行ってもよく、焼成温度は通常300℃以上で行われる。中でも、触媒寿命の点では、酸化性ガス又は非酸化性ガスの雰囲気下で多段焼成するのが好ましく、酸化性ガスの雰囲気下で第一段焼成を行い、次いで非酸化性ガスの雰囲気下で第二段焼成を行う、二段階の焼成方法を採用するのがより好ましい。

#### 【0028】

焼成に用いられる酸化性ガスは、酸化性物質を含むガスであり、例えば、酸素含有ガスが挙げられる。酸素含有ガスを用いる場合、その酸素濃度は、通常1～30容量%程度とすればよく、酸素源としては、通常、空気や純酸素が用いられ、必要に応じて不活性ガスで希釈される。また、前記酸化性ガスには、必要に応じて水分を存在させてもよいが、その濃度は通常10容量%以下である。酸化性ガスとしては、中でも、空気が好ましい。酸化性ガス雰囲気下で行う焼成は、通常、このような酸化性ガスの気流下で行われる。また、酸化性ガス雰囲気下で行う焼成の温度は、通常360～410℃であり、好ましくは380～400℃である。

#### 【0029】

焼成に用いられる非酸化性ガスは、実質的に酸素の如き酸化性物質を含有しないガスであり、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが挙げられる。また、前記非酸化性ガスには、必要に応じて水分を存在させてもよいが、その濃度は通常10容量%以下である。非酸化性ガスとしては、中でも、窒素が好ましい。非酸化性ガス雰囲気下で行う焼成は、通常、このような非酸化性ガスの気流下で行われる。また、非酸化性ガス雰囲気下で行う焼成の温度は、通常420～500℃であり、好ましくは420～450℃である。

#### 【0030】

なお、前記乾燥後に得られた乾燥物には、上述した焼成に先立ち、前焼成として、酸化性ガス又は非酸化性ガスの雰囲気下に、180～300℃程度の温度で保持する熱処理を行うことが好ましい。

#### 【0031】

前記乾燥後に得られた乾燥物には、上述した焼成もしくは前焼成に付す前に、必要に応じて、所望の形状（リング状、ペレット状、球状、円柱状など）に成形する成形処理を施すことができる。成形処理は、例えば打錠成形や押出成形など、この分野で通常用いられる方法により行えばよい。成形処理に際しては、必要に応じて、前記乾燥物に、水、成形助剤、気孔剤等を加えることができる。成形助剤としては、例えば、セラミックファイバーやグラスファイバーのほか、硝酸アンモニウム等が挙げられる。特に、硝酸アンモニウ

10

20

30

40

50

ムは、成形助剤としての機能を有するほか、気孔剤としての機能も有する。

#### 【0032】

前記成形処理で得られた成形体には、引き続き、調温調湿処理を施すことが好ましい。焼成もしくは前焼成に付す前に調温調湿処理を施すことにより、より安定な触媒を得ることができる。調温調湿処理は、具体的には、40～100℃、相対湿度10～60%の雰囲気下に、成形体を0.5～10時間程度曝すことにより行われる。該処理は、例えば、調温、調湿された槽内にて行ってもよいし、調温、調湿されたガスを成形体に吹き付けることにより行ってもよい。また、該処理を行う際の雰囲気ガスとしては、通常、空気が用いられるが、窒素等の不活性ガスを用いてもよい。

#### 【0033】

かくして得られた触媒は、例え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際に、優れた転化率及び選択率を示す。

#### 【0034】

本発明のメタクリル酸の製造方法は、前記本発明の触媒の製造方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、該触媒の存在下に、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソブタン及びイソ酪酸からなる群より選ばれる化合物（以下「メタクリル酸原料」と称することもある）を気相接触酸化反応に付すものである。このように本発明の触媒の製造方法により得られた触媒を用いることにより、優れた転化率及び選択率でメタクリル酸を製造することができる。

#### 【0035】

メタクリル酸の製造は、通常、固定床多管式反応器に触媒を充填し、これに前記メタクリル酸原料と酸素とを含む原料ガスを供給することにより行われるが、これに限定されるものではなく、流動床や移動床のような反応形式を採用することもできる。酸素源としては、通常、空気が用いられる。また、原料ガス中には、前記メタクリル酸原料及び酸素以外の成分として、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等が含まれていてもよい。

#### 【0036】

前記原料ガスに含まれるメタクリル酸原料は、必ずしも高純度の精製品である必要はなく、例えば、メタクロレインとしては、イソブチレンや $\alpha$ -ブチルアルコールの気相接触酸化反応により得られたメタクロレインを含む反応生成ガスを用いることもできる。なお、前記原料ガスに含まれるメタクリル酸原料は、1種のみであってもよいし、2種以上であってよい。

#### 【0037】

メタクリル酸の製造における反応条件は、原料ガスに含まれるメタクリル酸原料の種類等に応じて適宜設定すればよい。例えば、前記メタクリル酸原料としてメタクロレインを用いる場合、通常、原料ガス中のメタクロレイン濃度は1～10容量%、水蒸気濃度は1～30容量%、メタクロレインに対する酸素のモル比は1～5、空間速度は500～5000 h<sup>-1</sup>（標準状態基準）、反応温度は250～350℃、反応圧力は0.1～0.3 MPa、である条件下で反応が行われる。他方、前記メタクリル酸原料としてイソブタンを用いる場合、通常、原料ガス中のイソブタン濃度は1～85容量%、水蒸気濃度は3～30容量%、イソブタンに対する酸素のモル比は0.05～4、空間速度は400～5000 h<sup>-1</sup>（標準状態基準）、反応温度は250～400℃、反応圧力は0.1～1 MPa、である条件下で反応が行われる。また、前記メタクリル酸原料としてイソブチルアルデヒドやイソ酪酸を用いる場合には、通常、メタクロレインを原料として用いる場合とほぼ同様の反応条件が採用される。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

なお、以下で使用した空気は3.5容量%の水分を含むもの（大気相当）であり、以下で使用した窒素は実質的に水分を含まないものである。

10

20

30

40

50

## 【0039】

以下の各例において得られた触媒の分析、評価は、下記のようにして行った。

＜触媒組成（構成元素比）＞

蛍光X線分析装置（リガク社製「ZSX Primus II」）を用い、触媒を蛍光X線分析することにより求めた。

## 【0040】

＜触媒の活性試験＞

触媒9gを内径16mmのガラス製マイクロリアクターに充填し、この中に、メタクロレイン、空気、スチーム及び窒素を混合して調製した原料ガス（組成：メタクロレイン4容量%、分子状酸素12容量%、水蒸気17容量%、窒素67容量%）を空間速度670  $\text{h}^{-1}$ で供給して、一旦、炉温（マイクロリアクターを加熱するための炉の温度）355℃にて1時間反応を行った後、上記と同じ組成の原料ガスを、上記と同じ空間速度で供給して、炉温280℃で反応を行った。この反応開始から（炉温を280℃としてから）1時間経過時の出口ガス（反応後のガス）をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析して、下記式に基づき、メタクロレイン転化率（%）、メタクリル酸選択率（%）及び収率（%）を求めた。

## 【0041】

メタクロレイン転化率（%）＝〔反応したメタクロレインのモル数÷供給したメタクロレインのモル数〕×100

メタクリル酸選択率（%）＝〔生成したメタクリル酸のモル数÷反応したメタクロレインのモル数〕×100

メタクリル酸収率（%）＝〔メタクロレイン転化率（%）×メタクリル酸選択率（%）〕÷100

## 【0042】

（実施例1）

〔水性スラリーA1の調製〕

40℃に加熱したイオン交換水105gに、硝酸セシウム〔 $\text{CsNO}_3$ 〕38.2g、75重量%オルトリン酸12.8g、及び67.5重量%硝酸12.2gを溶解させ、これをα液とした。一方、40℃に加熱したイオン交換水154gに、モリブデン酸アンモニウム4水和物〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕138gを溶解させた後、メタバナジン酸アンモニウム〔 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 〕3.82gを懸濁させ、これをβ液とした。α液とβ液の温度を40℃に保持しながら、攪拌下、β液にα液を滴下し、水性スラリーA1を得た。この得られた水性スラリーA1に含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム及びセシウムがそれぞれ1.5、12、0.5及び3.0であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は3.0/12であった。

## 【0043】

〔水性スラリーB1の調製〕

40℃に加熱したイオン交換水120gに、75重量%オルトリン酸14.6g、及び67.5重量%硝酸13.9gを溶解させ、これをa液とした。一方、40℃に加熱したイオン交換水176gに、モリブデン酸アンモニウム4水和物158.2gを溶解させた後、メタバナジン酸アンモニウム4.37gを懸濁させ、これをb液とした。a液とb液の温度を40℃に保持しながら、攪拌下、b液にa液を滴下し、水性スラリーB1を得た。この得られた水性スラリーB1に含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン及びバナジウムがそれぞれ1.5、12及び0.5であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は0/12であった。

## 【0044】

〔水性スラリーM1の調製〕

上記水性スラリーA1の全量に上記水性スラリーB1の全量を混合した後、これを密閉容器中で120℃にて5時間攪拌し、次いで、三酸化アンチモン〔 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 〕10.2g及び硝酸銅3水和物〔 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕10.1gをイオン交換水23.



4 g に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃ にて 5 時間攪拌し、水性スラリー M1 を得た。

#### 【0045】

〔水性スラリー M1 の乾燥及び焼成〕

こうして得られた水性スラリー M1 を大気中で 135℃ に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物 100 重量部に対して、セラミックファイバー 4 重量部、硝酸アンモニウム 17 重量部、及びイオン交換水 7.5 重量部を加えて混練した後、直径 5 mm、高さ 6 mm の円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度 30% にて 3 時間乾燥させた後、空気気流中 390℃ で 4 時間、続いて窒素気流中 435℃ で 4 時間保持することにより焼成し、触媒 (1) を得た。

10

#### 【0046】

こうして得られた触媒 (1) は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5、0.3 及び 1.4 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 1.4/12 であった。この触媒 (1) の活性試験の結果を表 1 に示す。

#### 【0047】

(実施例 2)

〔水性スラリー A1 及び B1 の調製〕

実施例 1 と同様の操作を行い、水性スラリー A1 及び B1 を得た。

20

#### 【0048】

〔水性スラリー A2 の調製〕

水性スラリー A1 を、密閉容器中で 120℃ にて 5 時間攪拌し、次いで三酸化アンチモン 4.8 g 及び硝酸銅 3 水和物 4.7 g を、イオン交換水 11.0 g 中に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃ にて 5 時間攪拌し、水性スラリー A2 を得た。この得られた水性スラリー A2 に含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5、0.3 及び 3.0 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 3.0/12 であった。

#### 【0049】

〔水性スラリー M2 の調製〕

30

上記水性スラリー A2 の全量に上記水性スラリー B1 の全量を混合した後、これを密閉容器中で 120℃ にて 5 時間攪拌し、次いで、三酸化アンチモン 5.4 g 及び硝酸銅 3 水和物 5.4 g をイオン交換水 12.5 g に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃ にて 5 時間攪拌し、水性スラリー M2 を得た。

#### 【0050】

〔水性スラリー M2 の乾燥及び焼成〕

こうして得られた水性スラリー M2 を大気中で 135℃ に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物 100 重量部に対して、セラミックファイバー 4 重量部、硝酸アンモニウム 17 重量部、及びイオン交換水 7.5 重量部を加えて混練した後、直径 5 mm、高さ 6 mm の円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度 30% にて 3 時間乾燥させた後、空気気流中 390℃ で 4 時間、続いて窒素気流中 435℃ で 4 時間保持することにより焼成し、触媒 (2) を得た。

40

#### 【0051】

得られた触媒 (2) は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5、0.3 及び 1.4 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 1.4/12 であった。この触媒 (2) の活性評価の結果を表 1 に示す。

#### 【0052】

(実施例 3)

50

〔水性スラリーA 1 及び B 1 の調製〕

実施例 1 と同様の操作を行い、水性スラリー A 1 及び B 1 を得た。

【0053】

〔水性スラリー B 2 の調製〕

水性スラリー B 1 を、密閉容器中で 120℃にて 5 時間攪拌し、次いで三酸化アンチモン 5.4 g 及び硝酸銅 3 水和物 5.4 g を、イオン交換水 12.5 g 中に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃にて 5 時間攪拌し、水性スラリー B 2 を得た。この得られた水性スラリー B 2 に含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン及び銅がそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5 及び 0.3 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 0/12 であった。

10

【0054】

〔水性スラリー M 3 の調製〕

上記水性スラリー B 2 の全量に上記水性スラリー A 1 の全量を混合した後、これを密閉容器中で 120℃にて 5 時間攪拌し、次いで、三酸化アンチモン 4.8 g 及び硝酸銅 3 水和物 4.7 g をイオン交換水 11.0 g に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃にて 5 時間攪拌し、熟成水性スラリー M 3 を得た。

【0055】

〔水性スラリー M 3 の乾燥及び焼成〕

こうして得られた水性スラリー M 3 を大気中で 135℃に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物 100 重量部に対して、セラミックファイバー 4 重量部、硝酸アンモニウム 17 重量部、及びイオン交換水 7.5 重量部を加えて混練した後、直径 5 mm、高さ 6 mm の円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度 30%にて 3 時間乾燥させた後、空気気流中 390℃で 4 時間、続いて窒素気流中 435℃で 4 時間保持することにより焼成し、触媒 (3) を得た。

20

【0056】

得られた触媒 (3) は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5、0.3 及び 1.4 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 1.4/12 であった。この触媒 (3) の活性評価の結果を表 1 に示す。

30

【0057】

(実施例 4)

実施例 2 と同様の操作を行い、水性スラリー A 2 を得た。また、実施例 3 と同様の操作を行い、水性スラリー B 2 を得た。

【0058】

〔水性スラリー M 4 の調製〕

上記水性スラリー A 2 の全量に上記水性スラリー B 2 の全量を混合した後、これを密閉容器中で 120℃にて 5 時間攪拌し、水性スラリー M 4 を得た。

【0059】

〔水性スラリー M 4 の乾燥及び焼成〕

40

こうして得られた水性スラリー M 4 を大気中で 135℃に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物 100 重量部に対して、セラミックファイバー 4 重量部、硝酸アンモニウム 17 重量部、及びイオン交換水 7.5 重量部を加えて混練した後、直径 5 mm、高さ 6 mm の円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度 30%にて 3 時間乾燥させた後、空気気流中 390℃で 4 時間、続いて窒素気流中 435℃で 4 時間保持することにより焼成し、触媒 (4) を得た。

【0060】

得られた触媒 (4) は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1.5、12、0.5、0.5、0.3 及び 1.4 であり、モリブ

50

デンに対するセシウムの原子比は1.4/1.2であった。この触媒(4)の活性評価の結果を表1に示す。

#### 【0061】

(参考例1)

実施例2と同様の操作を行い、水性スラリーA2を得た。また、実施例3と同様の操作を行い、水性スラリーB2を得た。

#### 【0062】

〔水性スラリーM5の調製〕

上記水性スラリーA2の全量に上記水性スラリーB2の全量を混合し、水性スラリーM5を得た。

#### 【0063】

〔水性スラリーM5の乾燥及び焼成〕

こうして得られた水性スラリーM5を大気中で135℃に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物100重量部に対して、セラミックファイバー4重量部、硝酸アンモニウム17重量部、及びイオン交換水7.5重量部を加えて混練した後、直径5mm、高さ6mmの円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度30%にて3時間乾燥させた後、空気気流中390℃で4時間、続いて窒素気流中435℃で4時間保持することにより焼成し、触媒(5)を得た。

#### 【0064】

得られた触媒(5)は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ1.5、1.2、0.5、0.5、0.3及び1.4であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は1.4/1.2であった。この触媒(5)の活性評価の結果を表1に示す。

#### 【0065】

(比較例1)

40℃に加熱したイオン交換水224gに、硝酸セシウム38.2g、75重量%オルトリン酸27.4g、及び67.5重量%硝酸26.1gを溶解させ、これをc液とした。一方、40℃に加熱したイオン交換水330gに、モリブデン酸アンモニウム4水和物297gを溶解させた後、メタバナジン酸アンモニウム8.19gを懸濁させ、これをd液とした。

#### 【0066】

c液とd液の温度を40℃に保持しながら、攪拌下、d液にc液を滴下した後、密閉容器中で120℃にて5時間攪拌した。次いで三酸化アンチモン10.2g及び硝酸銅3水和物10.1gを、イオン交換水23.4g中に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で120℃にて5時間攪拌し、水性スラリーCを得た。

#### 【0067】

こうして得られた水性スラリーCを大気中で135℃に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物100重量部に対して、セラミックファイバー4重量部、硝酸アンモニウム17重量部、及びイオン交換水7.5重量部を加えて混練した後、直径5mm、高さ6mmの円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度30%にて3時間乾燥させた後、空気気流中390℃で4時間、続いて窒素気流中435℃で4時間保持することにより焼成し、触媒(6)を得た。

#### 【0068】

得られた触媒(6)に含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ1.5、1.2、0.5、0.5、0.3及び1.4であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は1.4/1.2であった。この触媒(6)の活性試験の結果を表1に示す。

#### 【0069】

(比較例2)

10

20

30

40

50

〔水性スラリーA 1 及び B 1 の調製〕

実施例 1 と同様の操作を行い、水性スラリー A 1 及び B 1 を得た。

【0070】

〔水性スラリーDの調製〕

上記水性スラリーA 1 の全量に上記水性スラリーB 1 の全量を混合し、次いで、三酸化アンチモン〔 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 〕10.2 g 及び硝酸銅3水和物〔 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕10.1 g をイオン交換水23.4 g に懸濁させた状態で添加し、水性スラリーDを得た。

【0071】

〔水性スラリーDの乾燥及び焼成〕

得られた水性スラリーDを大気中で135℃に加熱することにより水を蒸発させて乾燥し、得られた乾燥物100重量部に対して、セラミックファイバー4重量部、硝酸アンモニウム17重量部、及びイオン交換水7.5重量部を加えて混練した後、直径5 mm、高さ6 mmの円柱状に押出し成形した。得られた成形体を、90℃、相対湿度30%にて3時間乾燥させた後、空気気流中390℃で4時間、続いて窒素気流中435℃で4時間保持することにより焼成し、触媒(7)を得た。

【0072】

得られた触媒(7)は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ1.5、12、0.5、0.5、0.3及び1.4であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は1.4/12であった。この触媒(7)の活性評価の結果を表1に示す。

【0073】

(比較例3)

〔ヘテロポリ酸化合物Sの調製〕

40℃に加熱したイオン交換水224 g に、硝酸セシウム81.8 g、75重量%オルトリン酸27.4 g、及び67.5重量%硝酸38.2 g を溶解させ、これをe液とした。一方、40℃に加熱したイオン交換水330 g に、モリブデン酸アンモニウム4水和物297 g を溶解させた後、メタバナジン酸アンモニウム8.19 g を懸濁させ、これをf液とした。

【0074】

e液とf液の温度を40℃に保持しながら、攪拌下、f液にe液を滴下した後、密閉容器中で120℃にて5時間攪拌した。次いで、三酸化アンチモン10.2 g 及び硝酸銅3水和物10.1 g を、イオン交換水23.4 g 中に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で120℃にて5時間攪拌した。こうして得られたスラリーを大気中で135℃に加熱することにより18時間乾燥し、得られた乾燥物に、空气中250℃にて1時間、熱処理を施して、固体状のヘテロポリ酸化合物Sを得た。

【0075】

得られたヘテロポリ酸化合物Sの酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ1.5、12、0.5、0.5、0.3及び3.0であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は3.0/12であった。

【0076】

〔水性スラリーEの調製〕

40℃に加熱したイオン交換水150 g に、75重量%オルトリン酸9.48 g、67.5重量%硝酸9.03 g、及び硝酸アンモニウム20.1 g を溶解させ、これをg液とした。一方、40℃に加熱したイオン交換水220 g に、モリブデン酸アンモニウム4水和物103 g を溶解させた後、メタバナジン酸アンモニウム2.83 g を懸濁させ、これをh液とした。g液とh液の温度を40℃に保持しながら、攪拌下、h液にg液を滴下して、水性スラリーEを得た。この水性スラリーEに含まれる金属元素の原子比は、リン、モリブデン及びバナジウムがそれぞれ1.5、12及び0.5であり(アンチモン、銅、

10

20

30

40

50

セシウムはいずれも 0 である)、モリブデンに対するセシウムの原子比は 0 / 1 2 であった。

#### 【0077】

〔ヘテロポリ酸化合物 S と水性スラリー E との混合〕

上記水性スラリー E の全量に上記ヘテロポリ酸化合物 S を 99. 2 g 混合した後、密閉容器中で 120℃にて5時間攪拌し、次いで、三酸化アンチモン 3. 53 g 及び硝酸銅 3 水和物 3. 53 g を、イオン交換水 7. 9 g に懸濁させた状態で添加し、その後、密閉容器中で 120℃にて5時間攪拌した。こうして得られた混合スラリーを 135℃にて乾燥し、得られた乾燥物 100 重量部に対して、セラミックファイバー 4 重量部、硝酸アンモニウム 18 重量部、及びイオン交換水 7. 5 重量部を加えて混練した後、直径 5 mm、高さ 6 mm の円柱状に押出成形した。得られた成形体を、温度 90℃、相対湿度 30%にて3時間乾燥させた後、空気気流中にて 390℃で4時間、続いて窒素気流中にて 435℃で4時間、保持することにより焼成して、触媒 (8) を得た。

#### 【0078】

得られた触媒 (8) は、ヘテロポリ酸化合物からなるものであり、該ヘテロポリ酸化合物の酸素を除く金属元素の原子比は、リン、モリブデン、バナジウム、アンチモン、銅及びセシウムがそれぞれ 1. 5、12、0. 5、0. 5、0. 3 及び 1. 4 であり、モリブデンに対するセシウムの原子比は 1. 4 / 12 であった。この触媒 (8) の活性試験の結果を表 1 に示す。

#### 【0079】

#### 【表 1】

|               | 熱処理の有無 |        |        | 活性試験 |     |     |
|---------------|--------|--------|--------|------|-----|-----|
|               | 水性スラリー | 水性スラリー | 水性スラリー | 転化率  | 選択率 | 収率  |
|               | A      | B      | M      | (%)  | (%) | (%) |
| 実施例1<br>触媒(1) | ×      | ×      | ○      | 96   | 78  | 75  |
| 実施例2<br>触媒(2) | ○      | ×      | ○      | 97   | 77  | 75  |
| 実施例3<br>触媒(3) | ×      | ○      | ○      | 97   | 79  | 77  |
| 実施例4<br>触媒(4) | ○      | ○      | ○      | 96   | 80  | 77  |
| 参考例1<br>触媒(5) | ○      | ○      | ×      | 95   | 78  | 74  |
| 比較例1<br>触媒(6) | —*)    |        |        | 93   | 79  | 73  |
| 比較例2<br>触媒(7) | ×      | ×      | ×      | 80   | 85  | 68  |
| 比較例3<br>触媒(8) | 乾燥体使用  | ×      | ○      | 90   | 81  | 73  |

#### 【0080】

○：熱処理有り

×：熱処理無し

\*)：水性スラリー A と水性スラリー B とに分けることなく、モリブデンに対するセシウムの原子比が 1. 4 / 12 となるように原料化合物を水と混合した後、熱処理実施。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00

(72)発明者 白石 英市  
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開平 0 5－1 7 7 1 4 1 (J P, A)  
特開 2 0 0 2－2 3 3 7 5 8 (J P, A)  
特開 2 0 0 3－0 0 1 1 1 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)  
B 0 1 J 2 1／0 0－3 8／7 4  
C 0 7 C 1／0 0－4 0 9／4 4  
C 0 7 B 6 1／0 0