

明 細 書

発明の名称：

触媒、触媒の製造方法、並びに不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、触媒の製造方法、並びに不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸メチルは様々な用途、種類のポリマーの原料として使用される極めて有用な物質である。メタクリル酸メチルを工業的に製造する方法としては、アセトンシアノヒドリン法、C4原料を用いた直接酸化法等、多数の方法が検討されており、近年、アルファ法と呼ばれる製造方法が注目されている。一般的に、アルファ法とは、エチレンを原料としてプロピオン酸メチルを製造する前段反応、及び得られたプロピオン酸メチルのアルドール縮合反応により、メタクリル酸メチルを製造する後段反応からなる。アルファ法によるメタクリル酸メチルの製造方法においては、特に、後段反応におけるメタクリル酸メチルの選択率の向上が課題となっており、様々な触媒が検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、アルファ法における後段反応の触媒として、アルカリ金属を1～10質量%含有する多孔質の高表面積シリカを含み、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム及びハフニウムから選ばれる少なくとも1つの調節剤元素の化合物を特定量含有する触媒が提案されている。

[0004] 特許文献2には、ジルコニウム又はハフニウムから選択される少なくとも1つの修飾金属を、1つもしくは2つの金属原子として担体に担持して焼成を行うことにより得られる触媒が提案されている。

[0005] 特許文献3には、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、

ハフニウム、チタンから選択される少なくとも1つの修飾金属を1つもしくは2つの金属原子として担体に担持し、さらに触媒金属元素を担持したのちに焼成を行うことにより得られる触媒が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2002-511336号公報

特許文献2：国際公開第2019/53438号公報

特許文献3：国際公開第2020/183193号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1～3に記載の触媒を用いても、メタクリル酸メチルの選択率は十分ではなく、工業的にはより高い選択率でメタクリル酸メチルを製造することが望まれている。

すなわち、本発明の課題は、メタクリル酸メチルに代表される不飽和カルボン酸エステルや不飽和カルボン酸を高選択率で製造することができる触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものである。本発明者らは、ラマン分光分析により得られるピーク強度比が特定の値となる触媒を使用することにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明を達成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下を要旨とする。

[1]：ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xと、アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yと、シリカと、を含有する触媒であって、

ラマン分光分析により得られる $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_1 、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_2 としたとき、 I_1

ーク高さの比 l_2/l_1 が 0～1.2 である触媒。

〔2〕：前記 l_2/l_1 が 0～0.5 である、〔1〕に記載の触媒。

〔3〕：不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル製造用触媒である、〔1〕又は〔2〕に記載の触媒。

〔4〕：前記元素 X がジルコニウムを含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の触媒。

〔5〕：前記元素 X の含有量が、触媒全体の質量に対して 0.3～10 質量％である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の触媒。

〔6〕：前記元素 Y がセシウムを含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の触媒。

〔7〕：前記元素 Y の含有量が、触媒全体の質量に対して 3～25 質量％である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の触媒。

〔8〕：前記元素 X のモル数を MX、前記元素 Y のモル数を MY としたとき、モル比 MY/MX が 1.3～8 である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の触媒。

〔9〕：BET 比表面積が 50～600 m²/g である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の触媒。

〔10〕：（1）ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される 1 種以上の元素 X を含む溶液又は分散液（A 液）を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分 A を得る工程、

（2）前記固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る工程、

（3）アルカリ金属元素から選択される 1 種以上の元素 Y を含む溶液又は分散液（B 液）を、前記固形分 B に含浸させて、固形分 C を得る工程、

（4-1）前記固形分 C を、100～300℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、

を有する触媒の製造方法であって、

前記工程（2）において、前記固形分 A を 150～300℃の熱処理温度で

15分～24時間熱処理する、触媒の製造方法。

[11]：前記工程(2)において、前記固形分Aが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が10℃/分以下である、[10]に記載の触媒の製造方法。

[12]：前記工程(4-1)において、前記固形分Cを15分～24時間熱処理する、[10]又は[11]に記載の触媒の製造方法。

[13]：(1)ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液(A液)を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程、

(2)前記固形分Aを熱処理して、固形分Bを得る工程、

(3)アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yを含む溶液又は分散液(B液)を、前記固形分Bに含浸させて、固形分Cを得る工程、

(4-2)前記固形分Cを、400～450℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、

を有する触媒の製造方法であって、

前記工程(4-2)において、前記固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が10℃/分以下である、触媒の製造方法。

[14]：前記工程(4-2)において、前記固形分Cを3～24時間熱処理する、[13]に記載の触媒の製造方法。

[15]：前記工程(4-2)において、前記固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が2～8℃/分である、[13]又は[14]に記載の触媒の製造方法。

[16]：(1)ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液(A液)を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程、

(2) 前記固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る工程、
(3) アルカリ金属元素から選択される 1 種以上の元素 Y を含む溶液又は分散液 (B 液) を、前記固形分 B に含浸させて、固形分 C を得る工程、
(4-3) 前記固形分 C を、450℃より高く 700℃以下の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、
を有する触媒の製造方法であって、
前記工程 (4-3) において、前記固形分 C が 120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が 10℃/分以下である、触媒の製造方法。

[17] : 前記工程 (4-3) において、前記固形分 C を 15 分～24 時間熱処理する、[16] に記載の触媒の製造方法。

[18] : 前記工程 (4-3) において、前記固形分 C が 120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が 2～8℃/分である、[16] 又は [17] に記載の触媒の製造方法。

[19] : 前記工程 (2) において、前記固形分 A を 100～200℃の熱処理温度で熱処理する、[13]～[18] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[20] : 前記工程 (2) において、前記固形分 A を 15 分～24 時間熱処理する、[13]～[19] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[21] : 前記触媒が不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル製造用触媒である、[10]～[20] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[22] : 前記工程 (1) において、前記元素 X がジルコニウムを含む、[10]～[21] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[23] : 前記工程 (3) において、前記元素 Y がセシウムを含む、[10]～[22] のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[24] : [1]～[9] のいずれかに記載の触媒を用いて、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドから、不飽和カルボン酸及

び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[25] : [10] ~ [23] のいずれかに記載の触媒の製造方法により製造された触媒を用いて、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドから、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高選択率で目的生成物、特に不飽和カルボン及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造を可能とする触媒、並びに該触媒の製造方法を提供することができる。また、該触媒を用いて、高選択率で不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係る触媒の、ラマン分光分析により得られるピーク高さの比 I_2/I_1 と、該触媒を用いてメタクリル酸及びメタクリル酸メチルを製造した際の、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0013] [触媒]

本発明の一実施形態は、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xと、アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yと、シリカと、を含有

する触媒であって、ラマン分光分析により得られる $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_1 、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_2 としたとき、ピーク高さの比 I_2/I_1 が $0 \sim 1.2$ である。

なお触媒の形状は特段の制限はなく、球状、柱状又はリング形状等が挙げられる。

[0014] <触媒のラマン分光分析>

触媒のラマン分光分析において、 $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークは主反応の活性点の構造に由来し、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークは副反応の活性点の構造に由来すると推定される。

[0015] ピーク高さの比 I_2/I_1 が $0 \sim 1.2$ である場合、触媒において副反応の活性点が減少した状態であるとともに、主反応の活性点が適度に高分散化しており、目的生成物の選択率が向上すると考えられる。

目的生成物の選択率向上の観点から、 I_2/I_1 の値の上限は 1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることがより好ましく、0.3 以下であることがさらに好ましい。

I_2/I_1 が上記範囲である触媒は、例えば、触媒の製造において熱処理温度を調整することで得ることができる。特に、後述する触媒の製造方法に記載の条件で、固形分 A 及び固形分 C を熱処理する方法を用いることが好ましい。

[0016] なお本発明において、ラマン分光分析は、レーザーラマン分光装置を用い、励起波長 488 nm で行う。レーザーラマン分光装置としては、例えば、3D 顕微レーザーラマン分光装置 *Nanofinder* (東京インストルメンツ社製) 等を用いることができる。ラマン分光分析による I_2/I_1 は、下記の手順で測定するものとする。

2 分割した触媒の断面において、端から端まで一定間隔で測定場所を変更しながら、ラマン分光分析を 5 点実施する。続いて得られたラマンスペクトルに対して、 $730 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ における最小強度と $867 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ における最小強度を結ぶ直線をベースラインとして補正を行う。ベースライン補正

後のラマンスペクトルについて、 $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークのピークトップから、ベースラインまでの垂線の長さを l_1 とする。また、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークのピークトップから、ピーク両端間で引かれた直線までの垂線の長さを l_2 とする。分析を実施した5点について以上の操作を行い、算術平均値として l_1 、 l_2 及び l_2/l_1 を算出する。

[0017] <触媒構成元素>

本実施形態の触媒は、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む。元素Xはホウ素又はジルコニウムを含むことが好ましく、ジルコニウムを含むことがより好ましい。なお、元素Xは1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

目的生成物の選択率向上の観点から、元素Xの含有量は、触媒全体の質量に対して、下限は0.3質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることが特に好ましい。また上限は10質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、4質量%以下であることが特に好ましい。

[0018] また本実施形態の触媒は、アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yを含む。元素Yはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムを含むことが好ましく、カリウム、ルビジウム又はセシウムを含むことがより好ましく、セシウムを含むことがさらに好ましい。なお、元素Yは1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

目的生成物の選択率向上の観点から、元素Yの含有量は、触媒全体の質量に対して、下限は3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることがさらに好ましい。また上限は25質量%以下であることが好ましく、18質量%以下であることがより好ましく、14質量%以下であることがさらに好ましく、12質量%以下であることが特に好ましい。

[0019] 前記元素Xのモル数をMX、前記元素Yのモル数をMYとしたとき、目的生成物の選択率向上の観点から、モル比MY/MXの下限は1.3以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、1.7以上であることがさらに好ましく、1.9以上であることが特に好ましい。また上限は8以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、5.5以下であることがさらに好ましく、5以下であることが特に好ましい。

なお、元素X及び元素Yの含有量は、蛍光X線分析により測定できる。また得られた元素X及び元素Yの含有量から、モル比MY/MXを算出できる。蛍光X線分析には、例えばZSX Primus IV（リガク社製）を用い、ヘリウム雰囲気下において実施する。

[0020] また本実施形態の触媒は、シリカを含む。触媒において、シリカは担体として機能する。なお担体は、シリカ以外に、アルミナ、ゼオライト、チタニア又はジルコニア等をさらに含んでもよい。

[0021] また本実施形態の触媒は、上記以外のその他の金属元素を含有していてもよい。その他の金属元素としては、例えば鉄等が挙げられる。目的生成物の選択率低下を抑制する観点から、その他の金属元素の含有量の上限は、触媒全体の質量に対して1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以下であることがさらに好ましい。

また本実施形態の触媒は、触媒の製造工程に由来するその他元素をさらに含んでもよい。

[0022] <触媒のBET比表面積>

触媒のBET比表面積は、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は50 m²/g以上であることが好ましく、90 m²/g以上であることがより好ましく、100 m²/g以上であることがさらに好ましい。また上限は600 m²/g以下であることが好ましく、500 m²/g以下であることがより好ましく、350 m²/g以下であることがさらに好ましく、300 m²/g以下であることが特に好ましい。

BET比表面積の測定は、窒素吸着測定装置を用いてBET1点法により算出するものとする。窒素吸着測定装置としては、例えばMac sorb（マウンテック社製）等を用いることができる。

[0023] [触媒の製造方法1]

本発明の触媒の製造方法の第一の実施形態は、下記工程を有する。

（1）ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液（A液）を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程。

（2）前記固形分Aを熱処理して、固形分Bを得る工程。

（3）アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yを含む溶液又は分散液（B液）を、前記固形分Bに含浸させて、固形分Cを得る工程。

（4-1）前記固形分Cを、100～300℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程。

また本発明の触媒の製造方法の第一の実施形態は、前記工程（2）において、前記固形分Aを150～300℃の熱処理温度で15分～24時間熱処理する。

[0024] 以下、各工程について詳細に説明する。

＜工程（1）＞

工程（1）では、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液（A液）を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る。

[0025] （A液）

A液は、元素Xを含む化合物を溶媒に溶解又は分散させることで得ることができる。このとき、溶媒を攪拌しながら元素Xを含む化合物を溶解又は分散させてもよい。

元素Xはホウ素又はジルコニウムを含むことが好ましく、ジルコニウムを含むことがより好ましい。なお、元素Xは1種であってもよいし、2種以上

であってもよい。

元素Xを含む化合物は、元素Xの無機塩であることが好ましい。元素Xを含む化合物は、元素Xの無機塩であることが好ましい。無機塩としては、炭化水素を含まない無機化合物であれば特段の制限はなく、例えば、炭酸塩、硝酸塩、オキシ硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物又はハロゲン化物を挙げることができる。これらは単独で、又は組み合わせて使用することができる。より具体的には、元素Xがホウ素の場合、酸化ホウ素等が挙げられる。元素Xがマグネシウムの場合、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。元素Xがジルコニウムの場合、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、過塩素酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等が挙げられ、オキシ硝酸ジルコニウムを含むことが好ましい。元素Xがハフニウムの場合、硝酸ハフニウム、硫酸ハフニウム、過塩素酸ハフニウム、酢酸ハフニウム等が挙げられる。元素Xがチタンの場合、酸化チタン、塩化チタン、硫酸チタニル等が挙げられる。

[0026] 目的生成物の選択率向上の観点から、得られる触媒における元素Xの含有量は、触媒全体の質量に対して、下限は0.3質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることが特に好ましい。また上限は10質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、4質量%以下であることが特に好ましい。元素Xの含有量は、元素Xの仕込み量により調整することができる。

[0027] 溶媒としては特段の制限はなく、水又は有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としてはアルコールが好ましく、炭素数1～6のアルコールがより好ましく、炭素数1～3のアルコールがさらに好ましく、炭素数1～2のアルコールが特に好ましく、メタノールが最も好ましい。

[0028] A液に含まれる元素Xを含む化合物の量は特段の制限はないが、元素Xを

均一に分散させる観点から、下限は溶媒 100 mL に対して 2 mmol 以上であることが好ましく、5 mmol 以上であることがより好ましく、10 mmol 以上であることがさらに好ましい。元素 X の再凝集を抑制する観点から、上限は溶媒 100 mL に対して 60 mmol 以下であることが好ましく、50 mmol 以下であることがより好ましく、40 mmol 以下であることがさらに好ましい。

[0029] (担体)

A 液を含浸させる担体はシリカを含み、アルミナ、ゼオライト、チタニア又はジルコニア等をさらに含んでもよい。シリカとしては、シリカゲルを用いることが好ましい。

担体の BET 比表面積は、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また上限は $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

また、担体の BET 比表面積を調整する方法は特段の制限はないが、例えば、所望の BET 比表面積が得られるような細孔を有する担体を使用することができる。担体が有する細孔割合が多いと BET 比表面積は大きくなる傾向があり、担体が有する細孔割合が少ないと BET 比表面積は小さくなる傾向がある。

BET 比表面積の測定は、窒素吸着測定装置を用いて BET 1 点法により算出するものとする。窒素吸着測定装置としては、例えば Macsorb (マウンテック社製) 等を用いることができる。

[0030] 担体の形状は特段の制限はなく、粉末状、粒状、ペレット状、又はタブレット状が挙げられる。

担体の平均粒径は特段の制限はないが、目的生成物を製造する反応における圧力損失を抑制する観点から、下限は $500 \mu\text{m}$ 以上であることが好まし

く、1 mm以上であることがより好ましく、1.3 mm以上であることがさらに好ましい。また副反応の進行を抑制する観点から、上限は10 mm以下であることが好ましく、6 mm以下であることがより好ましく、5 mm以下であることがさらに好ましい。

担体が有する平均細孔径は特段の制限はないが、副反応の進行を抑制する観点から、下限は3 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましく、7 nm以上であることがさらに好ましい。またBET比表面積を維持する観点から、上限は200 nm以下であることが好ましく、150 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましく、50 nm以下であることが特に好ましい。

なお担体は、A液を含浸させる前に焼成して、水分を除去しておくことが好ましい。また焼成後の担体は、デシケーター、乾燥空気、又は乾燥した不活性ガス中で保管し、水分が除去された状態を維持することが好ましい。

[0031] (A液の担体への含浸)

A液を担体を含浸させる方法は特段の制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、担体の細孔容積と等量のA液を担体に添加するポアフィリング法や、担体をA液に浸漬する浸漬法等が挙げられる。

A液を担体を含浸させる時間は特段の制限はないが、元素Xを担体に良好に含浸させる観点から、下限は15分以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。また触媒製造に要する時間の観点から、上限は50時間以下が好ましく、30時間以下がより好ましく、24時間以下がさらに好ましい。

[0032] 担体に対するA液の量は特段の制限はないが、元素Xを担体に均一に含浸させる観点から、下限は担体の細孔容積の0.9倍以上であることが好ましい。また溶媒の使用量削減の観点から、上限は担体の細孔容積の10倍以下であることが好ましく、5倍以下であることがより好ましく、2倍以下であることがさらに好ましい。

[0033] A液を担体を含浸させることで、固形分Aが得られる。固形分Aは、溶媒を除去して得ることが好ましい。溶媒は公知の方法により除去することがで

き、例えば、ロータリーエバポレーターを用いる方法や、濾過により分離する方法が挙げられる。

[0034] <工程（２）>

工程（２）では、前記工程（１）で得られた固形分Ａを熱処理して、固形分Ｂを得る。

[0035] 熱処理温度は１５０～３００℃であり、下限は１７０℃以上が好ましく、１９０℃以上がより好ましい。工程（２）において１５０～３００℃で熱処理を行い、かつ後述する工程（４－１）の条件で熱処理を行うことにより、目的生成物の製造に好適な活性点構造が形成されと考えられる。

固形分Ａが１２０℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度は、１０℃／分以下であることが好ましく、５℃／分以下であることがより好ましい。温度が１２０℃までは主に固形分Ａの溶媒が除去されるのに対し、１２０℃以上では固形分Ａの活性点構造が変化する。１２０℃以上の昇温速度を上記の条件とすることにより、目的生成物の製造により好適な活性点構造が形成されと考えられる。

[0036] 熱処理時間は１５分～２４時間である。熱処理時間の下限は３０分以上が好ましく、１時間以上がより好ましく、５時間以上がさらに好ましく、１０時間以上が特に好ましい。また上限は２０時間以下が好ましく、１５時間以下がより好ましい。

[0037] <工程（３）>

工程（３）では、アルカリ金属元素から選択される１種以上の元素Ｙを含む溶液又は分散液（Ｂ液）を、前記工程（２）で得られた固形分Ｂに含浸させて、固形分Ｃを得る。

[0038] （Ｂ液）

Ｂ液は、元素Ｙを含む化合物を溶媒に溶解又は分散させることで得ることができる。このとき、溶媒を攪拌しながら元素Ｙを含む化合物を溶解又は分散させてもよい。

元素Ｙはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムを含

むことが好ましく、カリウム、ルビジウム又はセシウムを含むことがより好ましく、セシウムを含むことがさらに好ましい。なお、元素Yは1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

元素Yを含む化合物は、元素Yの塩であることが好ましい。塩としては、特段の制限はなく、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等を挙げることができる。これらは単独で、又は組み合わせて使用することができる。より具体的には、元素Yがリチウムの場合、炭酸リチウム、硝酸リチウム等が挙げられる。元素Yがナトリウムの場合、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられる。元素Yがカリウムの場合、炭酸カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。元素Yがルビジウムの場合、炭酸ルビジウム、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム等が挙げられる。元素Yがセシウムの場合、炭酸セシウム、重炭酸セシウム、硝酸セシウム、硫酸セシウム等が挙げられる。

[0039] 目的生成物の選択率向上の観点から、得られる触媒における元素Yの含有量は、触媒全体の質量に対して、下限は3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることがさらに好ましい。また上限は25質量%以下であることが好ましく、18質量%以下であることがより好ましく、14質量%以下であることがさらに好ましく、12質量%以下であることが特に好ましい。元素Xの含有量は、元素Xの仕込み量により調整することができる。

また前記元素Xのモル数をMX、前記元素Yのモル数をMYとしたとき、目的生成物の選択率向上の観点から、得られる触媒におけるモル比MY/MXの下限は1.3以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、1.7以上であることがさらに好ましく、1.9以上であることが特に好ましい。また上限は8以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、5.5以下であることがさらに好ましく、5以下であることが特に好ましい。MY/MXは、元素Xに対する元素Yの仕込み量により調整できる。

- [0040] 溶媒としては、前記A液と同様の溶媒を用いることができる。
- [0041] B液に含まれる元素Yを含む化合物の量は特段の制限はないが、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は溶媒100mLに対して6mmol以上であることが好ましく、14mmol以上であることがより好ましく、25mmol以上であることがさらに好ましい。また上限は溶媒100mLに対して60mmol以下であることが好ましく、50mmol以下であることがより好ましく、40mmol以下であることがさらに好ましい。
- [0042] 得られたB液は、固形分Bに含浸させる前に静置しておくことが好ましい。これによりB液中のY元素を含む化合物の平均粒径が小さくなり、得られる触媒において、Y元素が適度に高分散化することで目的生成物の選択率が向上する傾向がある。B液の静置時間の下限は15分以上、上限は50時間以下であることが好ましい。
- [0043] (B液の固形分Bへの含浸)
- B液を固形分Bに含浸させる方法は特段の制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、固形分Bの細孔容積と等量のB液を固形分Bに添加するポアフィリング法や、固形分BをB液に浸漬する浸漬法等が挙げられる。
- B液を固形分Bに含浸させる時間は特段の制限はないが、元素Yを固形分Bに良好に含浸させる観点から、下限は15分以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。また触媒製造に要する時間の観点から、上限は50時間以下が好ましく、30時間以下がより好ましく、24時間以下がさらに好ましい。
- [0044] 固形分Bに対するB液の量は特段の制限はないが、元素Yを固形分Bに均一に含浸させる観点から、下限は固形分Bの細孔容積の0.9倍以上であることが好ましい。また溶媒の使用量削減の観点から、上限は固形分Bの細孔容積の10倍以下であることが好ましく、5倍以下であることがより好ましい。
- [0045] B液を固形分Bに含浸させることで、固形分Cが得られる。固形分Cは、

溶媒を除去して得ることが好ましい。溶媒は公知の方法により除去することができ、例えば、ロータリーエバポレーターを用いる方法や、濾過により分離する方法が挙げられる。

[0046] <工程(4-1)>

工程(4-1)では、前記工程(3)で得られた固形分Cを、100～300℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る。熱処理により固形分Cに残存する溶媒や、元素X、元素Y及びシリカ以外の不要な元素を除去することができる。

またこのような条件で熱処理することにより、ラマン分光測定で得られるピーク高さの比 I_2/I_1 の値が規定範囲内であり、目的生成物の選択率が高い触媒を得ることができる。この理由としては、前記工程(2)で規定の条件で熱処理を行い、さらに工程(4-1)で熱処理を行うことで、得られる触媒において、目的生成物の製造に好適な活性点構造が形成されるためと考えられる。すなわち、副反応の活性点が減少するとともに、主反応を生じる活性点成分が適度に高分散化する。

[0047] 熱処理温度は、溶媒除去の観点から、下限は110℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましい。また目的生成物の選択率向上の観点から、上限は250℃以下が好ましい。

熱処理時間の下限は15分以上が好ましく、30分以上がより好ましく、1時間以上がさらに好ましく、5時間以上が特に好ましく、10時間以上が最も好ましい。また上限は24時間以下が好ましく、20時間以下がより好ましく、15時間以下がさらに好ましい。

以上のようにして、触媒を製造することができる。

[0048] [触媒の製造方法2]

本発明の触媒の製造方法の第二の実施形態は、下記工程を有する。

(1) ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液(A液)を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程。

(2) 前記固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る工程。

(3) アルカリ金属元素から選択される 1 種以上の元素 Y を含む溶液又は分散液 (B 液) を、前記固形分 B に含浸させて、固形分 C を得る工程。

(4-2) 前記固形分 C を、400~450℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程。

また本発明の触媒の製造方法の第二の実施形態は、前記工程 (4-2) において、前記固形分 C が 120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が 10℃/分以下である。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0049] <工程 (1)>

工程 (1) 及びその好ましい実施形態は、第一の実施形態と同様である。

[0050] <工程 (2)>

工程 (2) では、前記工程 (1) で得られた固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る。

熱処理温度は 100~200℃が好ましい。これにより、後述する工程 (4-2) の条件で熱処理を行うことにより、目的生成物の製造により好適な活性点構造が形成されと考えられる。熱処理温度の下限は 110℃以上がより好ましい。また上限は 150℃以下がより好ましく、130℃以下がさらに好ましい。

熱処理時間の下限は 15 分以上が好ましく、1 時間以上がより好ましく、5 時間以上がさらに好ましく、10 時間以上が特に好ましい。また上限は 24 時間以下が好ましく、20 時間以下がより好ましく、15 時間以下がさらに好ましい。

[0051] <工程 (3)>

工程 (3) 及びその好ましい実施形態は、第一の実施形態と同様である。

[0052] <工程 (4-2)>

工程 (4-2) では、前記工程 (3) で得られた固形分 C を、400~450℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る。熱処理により固形分 C に残存

する溶媒や、元素X、元素Y及びシリカ以外の不要な元素を除去することができる。

またこのような条件で熱処理することにより、ラマン分光測定で得られるピーク高さの比 I_2/I_1 の値が規定範囲内であり、目的生成物の選択率が高い触媒を得ることができる。この理由としては、工程（4-2）で熱処理を行うことで、得られる触媒において、目的生成物の製造に好適な活性点構造が形成されるためと考えられる。すなわち、副反応の活性点が減少するとともに、主反応を生じる活性点成分が適度に高分散化する。

[0053] 固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度は、10℃/分以下である。温度が120℃までは主に固形分Cの溶媒が除去されるのに対し、120℃以上では固形分Cの活性点構造が変化する。120℃以上の昇温速度を上記の条件とすることにより、目的生成物の製造により好適な活性点構造が形成されと考えられる。固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度の下限は2℃/分以上、上限は8℃/分以下がより好ましい。

熱処理時間は、固形分Cにおける副反応の活性点を減少させる観点から、下限は3時間以上が好ましく、4時間以上がより好ましく、6時間以上がさらに好ましい。また上限は24時間以下が好ましく、20時間以下がより好ましく、15時間以下がさらに好ましい。

以上のようにして、触媒を製造することができる。

[0054] [触媒の製造方法3]

本発明の触媒の製造方法の第三の実施形態は、下記工程を有する。

(1) ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液（A液）を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程。

(2) 前記固形分Aを熱処理して、固形分Bを得る工程。

(3) アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yを含む溶液又は分散液（B液）を、前記固形分Bに含浸させて、固形分Cを得る工程。

(4-3) 前記固形分Cを、450℃より高く700℃以下の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程。

また本発明の触媒の製造方法の第三の実施形態は、前記工程(4-3)において、前記固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が10℃/分以下である。

[0055] 以下、各工程について詳細に説明する。

<工程(1)>

工程(1)及びその好ましい実施形態は、第一の実施形態と同様である。

<工程(2)>

工程(2)及びその好ましい実施形態は、第二の実施形態と同様である。

<工程(3)>

工程(3)及びその好ましい実施形態は、第一の実施形態と同様である。

[0056] <工程(4-3)>

工程(4-3)では、前記工程(3)で得られた固形分Cを、450℃より高く700℃以下の熱処理温度で熱処理して触媒を得る。熱処理により固形分Cに残存する溶媒や、元素X、元素Y及びシリカ以外の不要な元素を除去することができる。

またこのような条件で熱処理することにより、ラマン分光測定で得られるピーク高さの比 I_2/I_1 の値が規定範囲内であり、目的生成物の選択率が高い触媒を得ることができる。この理由としては、工程(4-3)で熱処理を行うことで、得られる触媒において、目的生成物の製造に好適な活性点構造が形成されるためと考えられる。すなわち、副反応の活性点が減少するとともに、主反応を生じる活性点成分が適度に高分散化する。

[0057] 熱処理温度は、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は500℃以上が好ましく、550℃以上がより好ましい。また上限は650℃以下が好ましく、600℃以下がより好ましい。

固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度は、10℃/分以下である。温度が120℃までは主に固形分Cの溶媒が除

去されるのに対し、120℃以上では固形分Cの活性点構造が変化する。120℃以上の昇温速度を上記の条件とすることにより、目的生成物の製造により好適な活性点構造が形成されと考えられる。固形分Cが120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度の下限は2℃/分以上、上限は8℃/分以下がより好ましい。

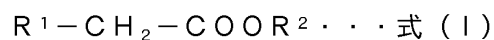
[0058] 熱処理時間は、固形分Cにおける副反応の活性点を減少させる観点から、下限は15分以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、3時間以上がさらに好ましく、10時間以上が特に好ましく、15時間以上が最も好ましい。また上限は48時間以下が好ましく、24時間以下がさらに好ましい。

[0059] 以上のようにして、触媒を製造することができる。

[0060] [不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法]

本発明の一実施形態に係る触媒又は本発明の一実施形態に係る製造方法により製造された触媒の存在下で、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルをホルムアルデヒドと反応させることにより、対応する不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造することができる。すなわち、本発明の別の実施形態は、上記触媒を用いて、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドから、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する方法である。これにより、高選択率で不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造することができる。

[0061] カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルは、下記式(1)で表される化合物が好ましい。



[0062] 上記式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表す。上記式(1)で表される化合物としては、プロピオン酸メチルが好ましい。本実施形態に係る触媒は、プロピオン酸メチルとホルムアルデヒドから、メタクリル酸及び／又はメタクリル酸メチルを製造する方法において特に有効である。

[0063] カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドとの反応は

、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドを含む反応原料と、触媒とを接触させることで、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する。

反応原料において、カルボン酸及びカルボン酸エステルの総モル数に対するホルムアルデヒドのモル比は、特段の制限はないが、目的生成物の選択率向上の観点から、0.05～20であることが好ましい。また下限は0.2以上、上限は15以下であることがより好ましい。

[0064] また、上記反応は、目的生成物の選択率向上の観点から、さらにアルコールの存在下で行うことが好ましい。上記反応をアルコールの存在下で行う場合、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの総モル数に対するアルコールのモル比は、特段の制限はないが、0.05～20であることが好ましい。また下限は0.1以上、上限は10以下であることがより好ましい。

[0065] また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、上記以外の化合物を含有していてもよい。上記以外の化合物としては、例えば水が挙げられる。

[0066] 上記反応における反応温度は、特段の制限はないが、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は100℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上がさらに好ましい。また上限は400℃以下が好ましく、370℃以下がより好ましく、360℃以下であることがさらに好ましい。

[0067] 上記反応における、反応原料と触媒との接触時間は、特段の制限はないが、目的生成物の選択率向上の観点から、下限は0.1秒以上が好ましく、1秒以上がより好ましく、2秒以上がさらに好ましい。また副反応の進行を抑制する観点から、100秒以下が好ましく、50秒以下がより好ましく、30秒以下がさらに好ましい。

[0068] なお、反応原料に含まれるカルボン酸及び／又はカルボン酸エステルは、公知の方法により製造することができる。カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルがプロピオン酸メチルである場合、エチレンのカルボニル化反応に

より製造することができる。エチレンのカルボニル化反応は、エチレンのカルボニル化を可能とする触媒の存在下において、エチレンと一酸化炭素とを反応させることによりプロピオン酸メチルを製造する方法である。以下、エチレンのカルボニル化反応について詳細に説明する。

- [0069] 一酸化炭素に対するエチレン量は特段の制限はないが、一酸化炭素 100 モルに対して、下限は 0.01 モル以上であることが好ましく、0.1 モル以上であることがより好ましい。また上限は 100 モル以下であることが好ましく、10 モル以下であることがより好ましい。
- [0070] カルボニル化反応における反応温度は、特段の制限はないが、下限は 20℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましい。また上限は 250℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく、120℃以下がさらに好ましい。反応時間は、特段の制限はないが、0.1～100 時間が好ましい。
- [0071] エチレンのカルボニル化を可能とする触媒としては、特段の制限はなく、公知の触媒を用いることができる。該触媒としては、例えば、ホスフィン系の配位子を有するパラジウム触媒等が挙げられる。該パラジウム触媒の具体例としては、例えば、特表平 10-511034 号公報に記載されているものを用いることができる。また、該パラジウム触媒は公知の方法により製造することができる。
- [0072] また、カルボニル化反応は、アルコールの存在下で行うことが好ましい。アルコールとしては特段の制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール又は t-ブチルアルコールが挙げられ、なかでも、メタノール又はエタノールが好ましい。なお、アルコールは 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。
- [0073] アルコールに対するエチレン量は特段の制限はないが、アルコール 100 モルに対して、下限は 0.01 モル以上であることが好ましく、0.1 モル以上であることがより好ましい。また上限は 100 モル以下であることが好ましく、10 モル以下であることがより好ましい。

[0074] なおカルボニル化反応において、一酸化炭素は不活性ガスと併用して供給してもよい。不活性ガスとしては、水素、窒素、二酸化炭素又はアルゴン等が挙げられる。

[0075] 上述の方法により、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造することができるが、通常、製造された不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルには不純物が含まれる。そのため、不純物を除去するために、公知の蒸留等の方法により、得られた不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを精製することが好ましい。なお、精製の際の条件は、所望の純度の不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルが得られるように、適宜調整すればよい。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例及び比較例で詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0077] (熱処理)

本実施例において、固形分A及び固形分Cの熱処理は、マッフル炉を使用して実施した。マッフル炉としては、製品番号FUM142PA（アドバンテック社製）又は製品番号DF62（ヤマト科学社製）を用いた。

[0078] (ラマン分光測定)

触媒のラマン分光測定結果は、3D顕微レーザーラマン分光装置Nano finder（東京インスツルメンツ社製）を用い、励起波長488nmで行った。 I_2/I_1 は、下記の手順で測定した。

2分割した触媒の断面において、端から端まで一定間隔で測定場所を変更しながら、ラマン分光分析を5点実施した。得られたラマンスペクトルに対して、 $730 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ における最小強度と $867 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ における最小強度を結ぶ直線をベースラインとして補正した。ベースライン補正後のラマンスペクトルについて、 $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークのピークトップから、ベースラインまでの垂線の長さを I_1 とした。また、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ におけるピークのピークトップから、ピーク両端間で引かれた直線まで

の垂線の長さを l_2 とした。なお、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが存在しない場合は、 l_2 を 0 とした。分析を実施した 5 点について以上の操作を行い、算術平均値として l_1 、 l_2 及び l_2/l_1 を算出した。

[0079] (蛍光 X 線分析)

元素 X 及び元素 Y の含有量は、蛍光 X 線分析により測定した。また得られた元素 X 及び元素 Y の含有量から、元素 X と元素 Y のモル比である MY/MX を算出した。蛍光 X 線分析は、ZSX Primus IV (リガク社製) を用い、ヘリウム雰囲気下において実施した。

[0080] (BET 比表面積の測定)

触媒の BET 比表面積は、窒素吸着測定装置 Macsorb (マウンテック社製) を用いて BET 1 点法により算出した。

[0081] (反応評価)

触媒の反応評価は、プロピオン酸メチルとホルムアルデヒドからメタクリル酸及び／又はメタクリル酸メチルを製造する反応を例として実施した。反応評価における反応原料及び反応生成物は、ガスクロマトグラフィー (島津製作所、GC-2010) を用いて分析した。分析結果から、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率を下記式 (11) により算出した。

メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率 (%) = (生成したメタクリル酸及びメタクリル酸メチルのモル数) / (反応したプロピオン酸メチルのモル数) $\times 100$ …… 式 (11)

[0082] <実施例 1>

オキシ硝酸ジルコニウム 2 水和物 (キシダ化学、特級) 4.5 g をメタノール (ナカライテスク、特級) 135 mL に溶解して 24 時間静置し、A 液を調製した。担体として CARiACT Q-15 (富士シリシア化学(株))、粒径 1.7-4 mm、平均細孔径 10 nm) 60 g を用い、A 液を浸漬して 3.5 時間静置した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去し、固形分 A を得た。

得られた固形分 A を 120°C の熱処理温度で 14 時間熱処理し、固形分 B

を得た。このとき、固形分Aの昇温速度は0.17℃/分であった。

得られた固形分Bのうち30gを、炭酸セシウム（和光純薬、1級）4.9gをメタノール65mLに溶解したB液に3.5時間浸漬した。次いで、濾過により溶液を除去し、固形分Cを得た。

得られた固形分Cを500℃の熱処理温度で3時間熱処理し、触媒を得た。このとき、固形分Cの昇温速度は5℃/分であった。該触媒のラマン分光測定、蛍光X線分析及びBET比表面積測定の結果を表1に示す。

[0083] 次に、以下の手順により反応評価を行った。得られた触媒約3gを反応器に充填した。次いで、常圧下で、プロピオン酸メチル、メタノール、ホルムアルデヒド及び水のモル比が1:1.40:0.19:0.5である反応原料液を0.160mL/分の流量で300℃の蒸発器に流通させ、330℃の反応器に16時間流通させた。次いで、常圧下で、プロピオン酸メチル、メタノール、ホルムアルデヒド及び水のモル比が1:0.64:0.27:0.01である反応原料液を300℃の蒸発器に通過させ、330℃の反応器に供給し、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルを製造した。反応器出口の蒸気を冷却して凝縮させて、反応生成物を回収した。得られた反応生成物の分析結果を表1に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図1に示す。

[0084] <実施例2～8>

実施例1と同様の方法により固形分Cを得た。

得られた固形分Cを、熱処理温度及び熱処理時間を表1に示す通り変更した以外は、実施例1と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光X線分析及びBET比表面積測定の結果を表1に示す。

次に、実施例1と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表1に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図1に示す。

[0085] <実施例9>

実施例 1 と同様の方法により固形分 A を得た。

得られた固形分 A を、熱処理温度及び熱処理時間を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様に熱処理し、固形分 B を得た。

得られた固形分 B を用い、実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を 120℃の熱処理温度で 14 時間熱処理し、触媒を得た。このとき、固形分 C の昇温速度は 0.17℃/分であった。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び BET 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0086] <実施例 10～11>

実施例 1 と同様の方法により固形分 A を得た。

得られた固形分 A を、熱処理温度及び熱処理時間を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様に熱処理し、固形分 B を得た。

得られた固形分 B を用い、実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を、実施例 9 と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び BET 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0087] <実施例 12>

実施例 1 と同様の方法により固形分 A を得た。

得られた固形分 A を 200℃の熱処理温度で 14 時間熱処理し、固形分 B を得た。このとき、固形分 A の昇温速度は 5℃/分であった。

得られた固形分 B を用い、実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を、実施例 9 と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び BET 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0088] <実施例 1 3>

実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を、熱処理温度及び熱処理時間を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び B E T 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0089] <比較例 1>

実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を、実施例 9 と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び B E T 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

<比較例 2>

実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を、熱処理温度及び熱処理時間を表 1 に示す通り変更した以外は、実施例 1 と同様に熱処理し、触媒を得た。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び B E T 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2/I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0090] <比較例 3>

実施例 1 と同様の方法により固形分 C を得た。

得られた固形分 C を 4 5 0 °C の熱処理温度で 3 時間熱処理し、触媒を得た。このとき、固形分 C の昇温速度は 2 5 °C / 分であった。該触媒のラマン分光測定、蛍光 X 線分析及び B E T 比表面積測定の結果を表 1 に示す。

次に、実施例 1 と同様に反応評価を行った。反応生成物の分析結果を表 1 に示す。また、ラマン分光測定により得られたピーク高さの比 I_2 / I_1 と、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率との関係を図 1 に示す。

[0091]

[表1]

表1	固形分Aの熱処理条件			固形分Cの熱処理条件			I ₂ /I ₁	触媒全体の質量 に対する含有量		MY/MX	BET 比表面積 [m ² /g]	メタクリル酸及び メタクリル酸メチルの 選択率 [%]
	昇温時間 [°C/分]	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [時間]	昇温時間 [°C/分]	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [時間]						
実施例1	0.17	120	14	5	500	3	0.47	2.2	8.7	2.7	176	96.49
実施例2	0.17	120	14	5	500	6	0.04	2.2	8.7	2.7	166	96.95
実施例3	0.17	120	14	5	500	10	0.03	2.2	8.7	2.7	166	96.98
実施例4	0.17	120	14	5	500	24	0.00	2.2	8.7	2.7	162	97.31
実施例5	0.17	120	14	5	600	3	0.00	2.2	8.7	2.7	141	96.94
実施例6	0.17	120	14	5	600	6	0.00	2.2	8.7	2.7	166	96.95
実施例7	0.17	120	14	5	600	10	0.00	2.2	8.7	2.7	146	97.18
実施例8	0.17	120	14	5	600	24	0.00	2.2	8.7	2.7	133	97.56
実施例9	0.17	200	14	0.17	120	14	0.11	2.1	8.3	2.7	147	96.79
実施例10	0.17	250	14	0.17	120	14	0.12	2.2	8.8	2.7	149	96.74
実施例11	0.17	300	14	0.17	120	14	0.04	2.2	8.6	2.7	146	96.60
実施例12	5	200	14	0.17	120	14	0.19	2.3	8.8	2.6	157	97.00
実施例13	0.17	120	14	5	450	3	0.63	2.2	8.7	2.7	179	96.23
比較例1	0.17	120	14	0.17	120	14	1.50	2.2	8.7	2.7	183	95.89
比較例2	0.17	120	14	5	380	3	1.27	2.2	8.7	2.7	185	95.93
比較例3	0.17	120	14	25	450	3	1.32	2.6	9.0	2.4	157	96.11

[0092] 表1及び図1に示されるように、ピーク高さの比I₂/I₁が規定範囲内である触媒を使用した実施例1〜13は、I₂/I₁が規定範囲外である触媒を

使用した比較例 1 ～ 3 と比較して、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率が大幅に向上していることが分かる。

また、固形分 A 及び固形分 C の熱処理条件が規定範囲内である触媒を使用した実施例 1 ～ 13 は、固形分 A 及び固形分 C の熱処理条件が規定範囲外である触媒を使用した比較例 1 ～ 3 と比較して、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルの選択率が大幅に向上していることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xと、アルカリ金属元素から選択される1種以上の元素Yと、シリカと、を含有する触媒であって、
- ラマン分光分析により得られる $417 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_1 、 $1050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ における最大ピーク高さを I_2 としたとき、ピーク高さの比 I_2/I_1 が $0 \sim 1.2$ である触媒。
- [請求項2] 前記 I_2/I_1 が $0 \sim 0.5$ である、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル製造用触媒である、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項4] 前記元素Xがジルコニウムを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項5] 前記元素Xの含有量が、触媒全体の質量に対して $0.3 \sim 10$ 質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項6] 前記元素Yがセシウムを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項7] 前記元素Yの含有量が、触媒全体の質量に対して $3 \sim 25$ 質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項8] 前記元素Xのモル数をMX、前記元素Yのモル数をMYとしたとき、モル比 MY/MX が $1.3 \sim 8$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項9] BET比表面積が $50 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～8のいずれか1項に記載の触媒。
- [請求項10] (1) ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される1種以上の元素Xを含む溶液又は分散液(A液)を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Aを得る工程、

(2) 前記固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る工程、

(3) アルカリ金属元素から選択される 1 種以上の元素 Y を含む溶液又は分散液 (B 液) を、前記固形分 B に含浸させて、固形分 C を得る工程、

(4-1) 前記固形分 C を、100～300℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、

を有する触媒の製造方法であって、

前記工程 (2) において、前記固形分 A を 150～300℃の熱処理温度で 15 分～24 時間熱処理する、触媒の製造方法。

[請求項11] 前記工程 (2) において、前記固形分 A が 120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が 10℃/分以下である、請求項 10 に記載の触媒の製造方法。

[請求項12] 前記工程 (4-1) において、前記固形分 C を 15 分～24 時間熱処理する、請求項 10 又は 11 に記載の触媒の製造方法。

[請求項13] (1) ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される 1 種以上の元素 X を含む溶液又は分散液 (A 液) を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分 A を得る工程、

(2) 前記固形分 A を熱処理して、固形分 B を得る工程、

(3) アルカリ金属元素から選択される 1 種以上の元素 Y を含む溶液又は分散液 (B 液) を、前記固形分 B に含浸させて、固形分 C を得る工程、

(4-2) 前記固形分 C を、400～450℃の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、

を有する触媒の製造方法であって、

前記工程 (4-2) において、前記固形分 C が 120℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が 10℃/分以下である、触媒の製造方法。

- [請求項14] 前記工程（４－２）において、前記固形分Ｃを３～２４時間熱処理する、請求項１３に記載の触媒の製造方法。
- [請求項15] 前記工程（４－２）において、前記固形分Ｃが１２０℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が２～８℃／分である、請求項１３又は１４に記載の触媒の製造方法。
- [請求項16] （１）ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム及びチタンよりなる群から選択される１種以上の元素Ｘを含む溶液又は分散液（Ａ液）を、シリカを含む担体に含浸させて、固形分Ａを得る工程、
（２）前記固形分Ａを熱処理して、固形分Ｂを得る工程、
（３）アルカリ金属元素から選択される１種以上の元素Ｙを含む溶液又は分散液（Ｂ液）を、前記固形分Ｂに含浸させて、固形分Ｃを得る工程、
（４－３）前記固形分Ｃを、４５０℃より高く７００℃以下の熱処理温度で熱処理して触媒を得る工程、
を有する触媒の製造方法であって、
前記工程（４－３）において、前記固形分Ｃが１２０℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が１０℃／分以下である、触媒の製造方法。
- [請求項17] 前記工程（４－３）において、前記固形分Ｃを１５分～２４時間熱処理する、請求項１６に記載の触媒の製造方法。
- [請求項18] 前記工程（４－３）において、前記固形分Ｃが１２０℃に到達してから熱処理温度に到達するまでの昇温速度が２～８℃／分である、請求項１６又は１７に記載の触媒の製造方法。
- [請求項19] 前記工程（２）において、前記固形分Ａを１００～２００℃の熱処理温度で熱処理する、請求項１３～１８のいずれか１項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項20] 前記工程（２）において、前記固形分Ａを１５分～２４時間熱処理

する、請求項 13～19 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

[請求項21] 前記触媒が不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル製造用触媒である、請求項 10～20 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

[請求項22] 前記工程（1）において、前記元素 X がジルコニウムを含む、請求項 10～21 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

[請求項23] 前記工程（3）において、前記元素 Y がセシウムを含む、請求項 10～22 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法。

[請求項24] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の触媒を用いて、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドから、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

[請求項25] 請求項 10～23 のいずれか 1 項に記載の触媒の製造方法により製造された触媒を用いて、カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルとホルムアルデヒドから、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルを製造する、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステルの製造方法。