

明 細 書

発明の名称：

メタクリル酸製造用触媒、その製造方法、並びにこれを用いたメタクリル酸およびメタクリル酸エステルの製造方法

技術分野

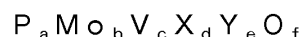
[0001] 本発明はメタクリル酸製造用触媒、その製造方法、並びにこれを用いたメタクリル酸およびメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造する際に用いられるメタクリル酸製造用触媒（以下、単に「触媒」とも記す）としては、例えばモリブデンおよびリンを含むヘテロポリ酸系触媒が知られている。ヘテロポリ酸とは、ポリ酸の基本骨格を形成する12個の配位原子（以下、ポリ原子と記す）と、ヘテロ原子の酸化物による縮合酸素酸である。ヘテロポリ酸系触媒としては、カウンターカチオンがプロトンであるプロトン型ヘテロポリ酸、およびそのプロトンの一部をプロトン以外のカチオンで置換したヘテロポリ酸塩が挙げられる（以下、プロトン型ヘテロポリ酸を単に「ヘテロポリ酸」、プロトン型ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩より選ばれる少なくとも1種を単に「ヘテロポリ酸（塩）」とも表現する）。

[0003] ヘテロポリ酸（塩）の構造に関して、非特許文献1には、リン、ケイ素、ヒ素、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等がヘテロ原子、タングステン、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タンタル等がヘテロポリ酸（塩）のポリ原子になり得ることが記載されている。またヘテロポリ酸（塩）の基本構造として、ケギン型、ドーソン型、プレイスラー型等が記載されている。

[0004] また特許文献1には、メタクリル酸製造用触媒として、下記式で示される組成を有するケギン型ヘテロポリ酸塩からなる触媒が開示されている。



（式中、P、Mo、VおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウムお

よび酸素を表し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Yは銅、ヒ素、アンチモン、ホウ素、銀、ビスマス、鉄、コバルト、ランタンおよびセリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表す。a、b、c、d、eおよびfはそれぞれP、Mo、V、X、YおよびOの原子比を表し、 $b = 12$ としたとき、a、c、dおよびeはそれぞれ独立して0を越える3以下の値であり、fは酸素以外の各元素の酸化状態および原子比によって定まる値である。）

[0005] ケギン型ヘテロポリ酸としては、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4PMo_{11}VO_{40}H_3$ 、 $PW_{12}O_{40}$ 等が知られており、非特許文献1には、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ や $H_4PMo_{11}VO_{40}H_3$ と比較して、 $PW_{12}O_{40}$ の熱分解温度が高いことが示されている。一方で非特許文献2には、メタクリル酸製造用触媒として $H_3PMo_{12}O_{40}$ を用いるとメタクリル酸が良好に得られるが、 $PW_{12}O_{40}$ を用いると活性、選択率ともに非常に低いことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-010691号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Toshio Okuhara, Noritaka Mizuno, Makoto Misono, *Advances in Catalysis*, volume 41.

非特許文献2：Shuhei Yasuda, Atsuki Iwakura, Jun Hirata, Mitsuru Kanno, Wataru Ninomiya, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya, *Catalysis Communications*, 125 (2019), 43-47.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、公知のメタクリル酸製造用触媒は耐熱性が低く、触媒寿命がいまだ不十分である。そのため工業触媒として用いるには、耐熱性が高く、かつ高い収率でメタクリル酸を製造できる触媒の開発が望まれている。

本発明の目的は、耐熱性が高く、かつ高い収率でメタクリル酸を製造できる触媒を提供することである。また本発明の目的は、この触媒を用いたメタクリル酸およびメタクリル酸エステル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

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、特定の ^{31}P -NMRスペクトルを有する触媒を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下のものを含む。

[1] : メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒であって、

前記触媒は、リン、モリブデンおよびタングステンを含むヘテロポリ酸を含有し、

前記触媒の ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 -5.2 ppm 以上 0 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をA、 -10 ppm 以上 -5.2 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をB、 -20 ppm 以上 -10 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をCとしたとき、 $C/(A+B+C)$ が $0.015\sim0.085$ である、メタクリル酸製造用触媒。

[2] : 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $B/(A+B+C)$ が $0.1\sim0.485$ である、[1]に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[3] : 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $A/(A+B+C)$ が $0.5\sim0.885$ である、[1]または[2]に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[4] : 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $C/(A+B+C)$ が $0.02\sim0.08$ である、[1]から[3]のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。

〔5〕：前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $B/(A+B+C)$ が0.2～0.045である〔1〕から〔4〕のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。

〔6〕：前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $A/(A+B+C)$ が0.53～0.75である、〔1〕から〔5〕のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。

〔7〕：下記式(1)で表される組成を有する、〔1〕から〔6〕のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒。



式(1)中、P、Mo、W、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、タングステン、バナジウム、銅および酸素を表す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、テルル、セレンおよびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。Eは鉄、亜鉛、クロム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、チタンおよびニオブからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示す。Gはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。a～iは各成分のモル比率を表し、 $b+c=12$ 、 $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.22\sim5$ 、 $d=0.01\sim3$ 、 $e=0.01\sim2$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0\sim3$ 、 $h=0.01\sim3$ であり、iは前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。

〔8〕：前記式(1)において、 $c=0.22\sim3$ である、〔7〕に記載のメタクリル酸製造用触媒

〔9〕：〔1〕から〔8〕のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、

(i) リン原料、モリブデン原料およびタングステン原料を溶媒と混合し、pHが0.1～4である溶液またはスラリー(A液)を調製する工程と、

(ii) 前記A液を乾燥して乾燥物を得る工程と、

(iii) 前記乾燥物を焼成して焼成物を得る工程と、

を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[10] : 前記工程 (i) において、20℃における水に対する溶解度が4.1g/100mL以上であるタングステン原料が、タングステン原料全体の50質量%以上である、[9]に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[11] : 前記工程 (i) において、前記A液のpHが0.1～3である、[9]または[10]に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[12] : [1]から[8]のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒を用いてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を製造する工程を含む、メタクリル酸の製造方法。

[13] : [9]から[12]のいずれか1項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を用いてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を製造する工程を含む、メタクリル酸の製造方法。

[14] : [12]または[13]に記載の方法により製造されたメタクリル酸をエステル化する工程を含む、メタクリル酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐熱性が高く、かつ高い収率でメタクリル酸を製造できる触媒を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る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。

なお本明細書において、「～」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およ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。

[0012] [メタクリル酸製造用触媒]

本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒であって、リン、モリブデンおよびタングステンを含むヘテロポリ酸を含有する。また該触媒の $^{31}\text{P-N}$

MRスペクトルにおいて、 -5.2 ppm 以上 0 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をA、 -10 ppm 以上 -5.2 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をB、 -20 ppm 以上 -10 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をCとしたとき、 $C / (A + B + C)$ は $0.015 \sim 0.085$ である。

このような触媒は耐熱性が高く、かつメタクリル酸を高収率で製造できる

。

[0013] <触媒の ^{31}P -NMRスペクトル>

触媒の ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、A、BおよびCは、主にケギン型ヘテロポリ酸構造に由来するシグナルの面積である。具体的には、Aは主にヘテロ原子がリンであり、ポリ原子がモリブデンである構造（以下、構造Aとも記す）に由来するシグナルの面積である。Bは主にヘテロ原子がリンであり、ポリ原子のうち1～5個がタングステンやバナジウムなどの原子であり、残りがモリブデンである構造（以下、構造Bとも記す）に由来するシグナルの面積である。またCは主にヘテロ原子がリンであり、ポリ原子のうち6～12個がタングステンやバナジウムなどの原子であり、残りがモリブデンである構造（以下、構造Cとも記す）に由来するシグナルの面積である。

。

触媒が構造Aおよび構造Bを含むことで、メタクリル酸製造において良好な収率を示す。一方、構造Aが過剰に存在する場合、メタクリル酸の逐次酸化反応が促進するため収率は減少する傾向がある。また構造Bおよび構造Cは、構造Aと比較して熱分解温度が高く、耐熱性に優れる。ポリ原子の多くがWやVなどの原子である構造Cは、特に耐熱性に優れる。

[0014] 本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒の ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $C / (A + B + C)$ は $0.015 \sim 0.085$ である。このとき、メタクリル酸製造において良好な収率を示す構造Aおよび構造Bと、特に耐熱性に優れる構造Cが、触媒において好適な存在比となる。そのため耐熱性が高く、かつメタクリル酸収率に優れた触媒が得られると考えられる。 $C / ($

$A + B + C$) の下限は 0.02 以上が好ましく、0.025 以上がより好ましい。また $C / (A + B + C)$ の上限は 0.08 以下が好ましく、0.75 以下であることがより好ましい。

$B / (A + B + C)$ は 0.1 以上が好ましい。このとき、メタクリル酸製造における収率と耐熱性の両方に優れた構造 B が適度に触媒に存在するため、より耐熱性およびメタクリル酸収率に優れた触媒が得られる。 $B / (A + B + C)$ は 0.2 以上がより好ましい。また $B / (A + B + C)$ の上限は、0.985 以下が好ましく、0.98 以下がより好ましく、0.485 以下がさらに好ましく、0.45 以下が特に好ましい。

$A / (A + B + C)$ の下限は、メタクリル酸収率の観点から 0.5 以上が好ましく、0.53 以上がより好ましく、0.56 以上がさらに好ましい。また $A / (A + B + C)$ の上限は、メタクリル酸の逐次酸化抑制の観点から 0.885 以下が好ましく、0.78 以下がより好ましく、0.75 以下が特に好ましい。

なお、上記の $C / (A + B + C)$ 、 $B / (A + B + C)$ 及び $A / (A + B + C)$ の好ましい上限と下限はそれぞれ任意の組合せを選択することができ、例えば、 $C / (A + B + C)$ が 0.015 ~ 0.085、 $B / (A + B + C)$ が 0.1 ~ 0.985、 $A / (A + B + C)$ が 0 ~ 0.885 であってよく、 $C / (A + B + C)$ が 0.015 ~ 0.085、 $B / (A + B + C)$ が 0.1 ~ 0.485、 $A / (A + B + C)$ が 0.5 ~ 0.885 であってよく、 $C / (A + B + C)$ が 0.02 ~ 0.08、 $B / (A + B + C)$ が 0 ~ 0.98、 $A / (A + B + C)$ が 0 ~ 0.98 であってよく、 $C / (A + B + C)$ が 0.02 ~ 0.08、 $B / (A + B + C)$ が 0.2 ~ 0.98、 $A / (A + B + C)$ が 0 ~ 0.78 であってよく、 $C / (A + B + C)$ が 0.02 ~ 0.08、 $B / (A + B + C)$ が 0.2 ~ 0.45、 $A / (A + B + C)$ が 0.53 ~ 0.75 であってよい。

[0015] ^{31}P -NMR スペクトルにおいて規定範囲の $C / (A + B + C)$ および $A / (A + B + C)$ を有する触媒を得る方法としては、例えば、後述する工程

(i) ~ (iii) を含む方法により触媒を製造し、工程 (i) において用いるタングステン原料の量および得られるA液のpHを調整する方法、また工程 (iii) において焼成温度や時間を調整する方法が挙げられる。

[0016] なお ^{31}P -NMRスペクトルは、粉末状の触媒300mgを試料管に充填し、AVANCE 300 (Bruker製)等の装置を用いて室温で測定を行うことで得られる。測定には7mmMASプローブを用い、測定条件は共鳴周波数121.4MHz、パルス幅5.5 μ 秒、信号取り込み時間0.066秒、積算回数64回、繰り返し待ち時間150秒、MAS回転数5000Hzとする。横軸を化学シフト (ppm)、縦軸を検出シグナルとした ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、-5.2ppm以上0ppm未満、-10ppm以上-5.2ppm未満および-20ppm以上-10ppm未満の範囲に観察されるシグナルについて、区分求積により面積を算出した絶対値を、それぞれA、BおよびCとする。なお横軸は、85%リン酸水溶液の化学シフトを0ppmとしたものとする。

[0017] <触媒の組成>

本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒は、メタクリル酸収率の観点から、下記式(1)で表される組成を有することが好ましい。なお、触媒は下記式(1)に記載のない元素を少量含んでもよい。



式(1)中、P、Mo、W、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、タングステン、バナジウム、銅および酸素を表す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、テルル、セレンおよびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。Eは鉄、亜鉛、クロム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、チタンおよびニオブからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示す。Gはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。a~iは、各成分のモル比率を表し、 $b+c=12$ 、 $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.22\sim5$ 、 $d=0.01\sim3$ 、 $e=0.01\sim2$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0\sim3$ 、 h

$= 0$ 、 $0.1 \sim 3$ であり、 i は前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。

[0018] 前記式(1)において、W(タングステン)のモル比率である c は $c = 0.22 \sim 5$ を満たす。これにより、特に耐熱性に優れた構造Cが良好に形成される。 c の下限は 0.23 以上であることが好ましく、 0.3 以上であることがより好ましい。また c の上限は 3 以下であることが好ましく、 2 以下であることがより好ましく、 1 以下であることがさらに好ましく、 0.8 以下であることが特に好ましい。

[0019] また前記式(1)において、メタクリル酸収率向上の観点から、 a の下限は 0.6 以上が好ましく、 0.7 以上がより好ましい。また a の上限は 2.5 以下が好ましく、 2 以下がより好ましい。 d の下限は 0.1 以上が好ましく、 0.15 以上が好ましく、 0.2 以上がさらに好ましい。また d の上限は 2.5 以下が好ましく、 2 以下がより好ましく、 1.5 以下がさらに好ましい。 e の下限は 0.03 以上が好ましく、 0.05 以上がより好ましい。また e の上限は 2.5 以下が好ましく、 2 以下がより好ましい。 f の下限は 0.01 以上が好ましく、 0.1 以上がより好ましい。また f の上限は 2.5 以下が好ましく、 2 以下がより好ましい。 g の上限は 2 以下が好ましく、 1.5 以下がより好ましく、 1 以下がさらに好ましい。 h の下限は 0.1 以上が好ましく、 0.3 以上がより好ましい。また h の上限は 2.8 以下が好ましく、 2.5 以下がより好ましい。

[0020] なお、各成分のモル比率は、触媒をアンモニア水に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた値とする。

[0021] [メタクリル酸製造用触媒の製造方法]

本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒は、 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて上述の $C/(A+B+C)$ が $0.015 \sim 0.085$ であれば、公知の触媒の製造方法に準じて製造することができるが、下記の工程(i)～(iii)を含む方法により製造されることが好ましい。

(i) リン原料、モリブデン原料およびタングステン原料を溶媒と混合し

、pHが0.1～4である溶液またはスラリー（A液）を調製する工程。

（i i）前記A液を乾燥して乾燥物を得る工程。

（i i i）前記乾燥物を焼成して焼成物を得る工程。

また本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、後述する成形工程をさらに有していてもよい。

[0022] 以下、各工程について詳細に説明する。

＜工程（i）＞

工程（i）では、リン原料、モリブデン原料およびタングステン原料を溶媒と混合し、pHが0.1～4である溶液またはスラリー（A液）を調製する。A液は、前記式（I）におけるリン、モリブデンおよびタングステン以外の元素の原料を混合してもよく、G元素の原料を混合することが好ましい。

A液は、リン原料、モリブデン原料およびタングステン原料を含む触媒成分の原料を、溶媒に溶解または懸濁させることにより調製することができる。

[0023] （触媒成分の原料）

前記触媒成分の原料は特に限定されず、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、オキソ酸塩等を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0024] リン原料としては、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。モリブデン原料としては、例えば、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン、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、塩化モリブデン等が挙げられる。

[0025] タングステン原料としては、酸化タングステン、タングステン酸ナトリウム、リントングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム等が挙げられるが、20℃における水に対する溶解度が4.1g/100mL以上であるタングステン原料が、タングステン原料全体の50質量%以上であることが好ましい。これにより、ポリ原子がタングステンであるヘテロポリ酸が効率的

に形成し、 $C / (A + B + C)$ が規定範囲内である触媒を容易に得ることができる。20℃における水に対する溶解度が4.1 g / 100 mL以上であるタングステン原料としては、例えばリントングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム等が挙げられる。タングステン原料としては、20℃における水に対する溶解度が4.1 g / 100 mL以上であるタングステン原料が70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0026] さらにバナジウム、銅を含む触媒を製造する場合、バナジウム原料としては、例えば、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、塩化バナジウム、蔦酸バナジル等が挙げられる。銅原料としては、例えば、硫酸銅、硝酸銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、塩化銅などが挙げられる。

[0027] A液中の触媒成分の原料の濃度は特に限定されないが、5～90質量%の範囲内とすることが好ましい。

[0028] (溶媒)

前記溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、工業的な観点から水を用いることが好ましい。

[0029] (A液の調製)

A液は、調製容器を用いて、溶媒に触媒成分の原料を加え、加熱しながら攪拌して調製することが好ましい。これにより、メタクリル酸の製造において好適なヘテロポリ酸が十分に生成される。

[0030] 加熱温度は通常30～150℃の範囲で行うことができるが、60～150℃の範囲で行うことが好ましい。加熱温度を60℃以上とすることで、ヘテロポリ酸の生成速度を十分に速めることができ、150℃以下とすることで、溶媒の蒸発を抑制することができる。加熱温度の下限は80℃以上がより好ましく、90℃以上がさらに好ましい。また加熱温度の上限は130℃以下がより好ましく、110℃以下がさらに好ましい。また用いる溶媒の蒸気圧に応じて、加熱時に濃縮、還流したり、密閉容器の中で操作することに

より加圧条件にて加熱処理したりしてもよい。

[0031] 昇温速度は特に限定されないが、 $0.8 \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましい。昇温速度が $0.8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることにより、工程(i)に要する時間を短縮できる。また、昇温速度が $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であることにより、通常の昇温設備を用いて昇温を行うことができる。

[0032] 攪拌は、攪拌動力 $0.01 \text{ kW}/\text{m}^3$ 以上で行うことが好ましく、 $0.05 \text{ kW}/\text{m}^3$ 以上で行うことがより好ましい。攪拌動力を $0.01 \text{ kW}/\text{m}^3$ 以上とすることで、A液の温度、成分、および温度の局所的な斑が小さくなり、 α 、 β -不飽和カルボン酸製造用触媒として好適な構造が安定して形成される。また触媒の製造コストの観点から、攪拌は、通常攪拌動力 $3.5 \text{ kW}/\text{m}^3$ 以下で行うことが好ましい。

[0033] (A液の物性)

A液のpHは $0.1 \sim 4$ であり、下限は 0.5 以上、上限は 3 以下が好ましい。これにより、 α 、 β -不飽和カルボン酸製造に好適なヘテロポリ酸の生成反応が安定化する。A液のpHを $0.1 \sim 4$ とする方法としては、例えばモリブデン原料として三酸化モリブデンを使用する、または原料化合物を適宜選択し、硝酸イオンやシュウ酸イオンの含有量を調整する等の方法が挙げられる。

[0034] <工程(ii)>

工程(ii)では、前記工程(i)で得られたA液を噴霧乾燥して乾燥物を得る。

乾燥方法としては、例えば、ドラム乾燥法、気流乾燥法、蒸発乾固法、噴霧乾燥法等の公知の方法が挙げられる。これらの中では、粒子状の乾燥物が得られること、乾燥物の形状が整った球形であることから、噴霧乾燥法を用いることが好ましい。

[0035] 乾燥温度は乾燥方法により異なるが、通常 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で行うことができ、下限は 140°C 以上が好ましく、上限は 400°C 以下であることが好ましい。乾燥は、得られる乾燥物の水分含有率が 4.5 質量%以下となるよ

うに行うことが好ましく、0.1～4.5質量%となるように行うことがより好ましい。これらの条件は特に限定されず、所望する乾燥物の形状や大きさにより適宜選択することができる。

工程(i i)で得られた乾燥物は、必要に応じて後述する成形を行ってもよい。

[0036] <成形工程>

成形工程では、前記工程(i i)で得られた乾燥物を必要に応じて成形する。なお、成形は後述する工程(i i i)の後に行ってもよい。

[0037] 成形方法には特に限定されず、公知の乾式および湿式の成形方法が適用でき、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状は特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の形状が挙げられる。また成形時には、乾燥物に担体等を添加せず、乾燥物のみを成形することが好ましいが、必要に応じて、例えばグラファイトやタルク等の公知の添加剤を加えてもよい。なお、担体を使用する場合、担体は特に限定されないが、好ましくはシリカが挙げられる。

[0038] <工程(i i i)>

焼成工程では、前記工程(i i i)で得られた乾燥物、および前記成形工程で得られた成形後の乾燥物を焼成して焼成物を得る。

[0039] 焼成は、空気等の酸素含有ガスおよび不活性ガスの少なくとも一方の流通下で行うことができ、空気等の酸素含有ガス流通下で焼成することが好ましい。ここで不活性ガスとは、触媒活性を低下させない気体のことを指し、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して使用してもよい。

[0040] 焼成容器の形状は特に限定されないが、箱型、管状などの容器を用いることができる。また、複数の容器に分けて充填し、焼成することができる。なかでも、断面積が1～100cm²である管状容器を用いることが好ましい。

[0041] 焼成温度(焼成時の最高温度)は、200～700℃が好ましく、下限は320℃以上、上限は450℃以下がより好ましい。

[0042] 以上のようにして得られた焼成物を、メタクリル酸製造用触媒として用いることができる。また焼成物は、前記成形工程に記載の通り成形してもよい。本実施形態では、焼成物、成形後の焼成物を含めて触媒と総称する。

[0043] [メタクリル酸の製造方法]

本実施形態に係るメタクリル酸の製造方法では、本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒を用いてメタクロレインを酸化する。また本実施形態に係るメタクリル酸の製造方法では、本実施形態に係る製造方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒を用いて、メタクロレインを酸化する。これらの方法によれば、高い収率でメタクリル酸を製造することができる。

[0044] 本実施形態に係るメタクリル酸の製造方法は、本実施形態に係るメタクリル酸製造用触媒と、メタクロレインを含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。この反応では固定床型反応器を使用することができる。反応器内に触媒を充填し、該反応器へ原料ガスを供給することにより反応を行うことができる。触媒層は1層でもよく、活性の異なる複数の触媒をそれぞれ複数の層に分けて充填してもよい。また、活性を制御するために触媒を不活性担体により希釈し充填してもよい。

[0045] 原料ガス中のメタクロレイン濃度は、1～20容量%が好ましく、下限は3容量%以上、上限は10容量%以下がより好ましい。原料であるメタクロレインは、低級飽和アルデヒド等の本反応に実質的な影響を与えない不純物を少量含んでいてもよい。

[0046] 原料ガスの酸素源としては、特に限定されないが、空気を用いるのが工業的に有利である。また必要に応じて、空気等に純酸素を混合したガスを用いることもできる。原料ガス中の酸素の割合は、特に限定されないが、メタクロレインに1モルに対して0.4～4モルが好ましく、下限は0.5モル以上、上限は3モル以下がより好ましい。

[0047] 原料ガスは、経済的な観点から窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。さらに、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。水蒸気の下で反応を行うことにより、メタクリル酸をより高い収率で得ることが

できる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、0.1～50容量%が好ましく、下限は1容量%以上、上限は40容量%がより好ましい。

[0048] 原料ガスとメタクリル酸製造用触媒との接触時間は、1.5～15秒が好ましく、下限は2秒以上、上限は10秒以下がより好ましい。反応圧力は、0.1～1MPa（G）が好ましい。ただし、（G）はゲージ圧であることを意味する。反応温度は200～450℃が好ましく、下限は250℃以上、上限は400℃以下がより好ましい。

[0049] メタクリル酸の製造における、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合などは特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

[0050] [メタクリル酸エステルの製造方法]

本実施形態に係るメタクリル酸エステルの製造方法では、本実施形態に係る製造方法により製造されたメタクリル酸をエステル化する。すなわち、本実施形態に係るメタクリル酸エステルの製造方法は、本実施形態に係る方法によりメタクリル酸を製造する工程と、該メタクリル酸をエステル化する工程とを含む。

[0051] メタクリル酸と反応させるアルコールは特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。得られるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等が挙げられる。エステル化反応は、スルホン酸型カチオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下で行うことができる。エステル化反応中の温度は50～200℃が好ましい。

[0052] エステル化反応中の圧力、反応器中の触媒の位置、反応器における触媒の占める割合などは特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

実施例

[0053] 以下、本実施形態に係る触媒の製造例、およびそれを用いての反応例を、比較例と共に説明する。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部であ

る。

[0054] (触媒の組成比)

各成分のモル比率は、触媒をアンモニア水に溶解した成分をICP発光分析法で分析することによって求めた。

[0055] (^{31}P -NMR測定)

^{31}P -NMRスペクトルは、粉末状の触媒300mgを試料管に充填し、AVANCE 300 (Bruker製)を用いて室温で測定を行った。測定には7mmMASプローブを用い、測定条件は共鳴周波数121.4MHz、パルス幅5.5 μ s、信号取り込み時間0.066秒、積算回数64回、繰り返し待ち時間150秒、MAS回転数5000Hzとした。横軸を化学シフト(ppm)、縦軸を検出シグナルとした ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、-5.2ppm以上0ppm未満、-10ppm以上-5.2ppm未満および-20ppm以上-10ppm未満の範囲に観察されるシグナルについて、区分求積により面積を算出した絶対値を、それぞれA、BおよびCとした。なお横軸は、85%リン酸水溶液の化学シフトを0ppmとしたものとした。

[0056] (触媒の熱分解温度)

触媒の耐熱性の指標である熱分解温度は、TG/DTA測定装置により以下の通り測定した。リファレンスとしてアルミナ50mgを用い、粉末状の触媒50mgについて、空気雰囲気中で室温から550℃まで10℃/分で昇温を行った。得られたDTA曲線の380℃以上の温度領域において、15℃の昇温で1.8 μ V以上の発熱が見られたときの発熱開始温度を熱分解温度とした。触媒の熱分解温度が高いほど、耐熱性が高いことを意味する。

[0057] (原料ガス及び生成物の分析)

原料ガス及び生成物の分析は、以下のガスクロマトグラフィーを用いて行った。

島津製作所製GC-2014 (カラム: J&W社製DB-FFAP、30m×0.32mm、膜厚1.0 μ m)

島津製作所製GC-8A（カラム：モレキュラーシーブ、2.0M×3.0mmID）

島津製作所製GC-8A（カラム：ポラパックQ、2.0M×3.0mmID）

メタクロレインの収率は、次式により算出した。

$$\text{メタクリル酸の収率 (\%)} = (N2 / N1) \times 100$$

ここで、N1は供給したメタクロレインのモル数、N2は生成したメタクリル酸のモル数である。

[0058] （タングステン原料）

実施例および比較例で用いたタングステン原料は以下の通りである。

メタタングステン酸アンモニウム（日本無機化学工業製） 20℃における水に対する溶解度：10g／100mL

リンタングステン酸（日本無機化学工業製） 20℃における水に対する溶解度：40g／100mL以上

[0059] <実施例1>

室温の純水1200部に、三酸化モリブデン294.0部、メタバナジン酸アンモニウム10.2部、メタタングステン酸アンモニウム10.6部、85質量％リン酸水溶液30.0部を純水36部で希釈した希釈物、および硝酸銅（ⅠⅠ）三水和物6.3部を純水9.0部に溶解した溶解物を混合した。得られたスラリーを2℃／分で95℃まで加熱し、2時間攪拌し。次いで、重炭酸セシウム40.4部を室温の純水60部に溶解した溶解物を混合し、95℃で15分攪拌した。次いで、炭酸アンモニウム27.5部を純水78部に溶解した溶解物を混合し、95℃で15分攪拌してA液を得た。A液のpHを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を加圧成形し、破碎し、粒径が710μm～2.36mmの範囲内になるように篩いを用いて分級した。得られた整粒体を空気流通下、380℃で5時間焼成し、得られた焼成物を触媒とした。該触媒の酸素を

除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{11.8}W_{0.2}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表1に示す。

得られた触媒8gをシリコンカーバイド10gで希釈し、固定床流通式反応器に充填した。次いで、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%および窒素55容量%からなる原料ガスを、接触時間178hr・g/molで流通させ、反応温度300℃にてメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表1に示す。

<実施例2>

三酸化モリブデンを292.1部とし、メタタングステン酸アンモニウムを13.6部とした以外は、実施例1と同様の方法でA液を得た。A液のpHを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例1と同様の方法で触媒を得た。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{11.7}W_{0.3}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表1に示す。

得られた触媒を用い、実施例1と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表1に示す。

<実施例3>

三酸化モリブデンを287.1部とし、メタタングステン酸アンモニウムを22.6部とした以外は、実施例1と同様の方法でA液を得た。A液のpHを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例1と同様の方法で触媒を得た。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{11.5}W_{0.5}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表1に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

[0060] <実施例 4>

三酸化モリブデンを 285.0 部とし、85 質量%リン酸水溶液 29.0 部とし、メタタングステン酸アンモニウム 10.6 部の代わりにリンタングステン酸 29.7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で A 液を得た。A 液の pH を表 1 に示す。

得られた A 液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒を得た。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{11.4}W_{0.6}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR 測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

<実施例 5>

三酸化モリブデンを 277.2 部とし、メタタングステン酸アンモニウムを 40.8 部とした以外は、実施例 1 と同様の方法で A 液を得た。A 液の pH を表 1 に示す。

得られた A 液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒を得た。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{11.1}W_{0.9}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR 測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

[0061] <比較例 1>

三酸化モリブデンを 270.0 部とし、メタタングステン酸アンモニウムを 53.2 部とした以外は、実施例 1 と同様の方法で A 液を得た。A 液の pH

Hを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{10.8}W_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表1に示す。

得られた触媒を用い、実施例1と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表1に示す。

[0062] <比較例2>

三酸化モリブデンを255.0部とし、メタタングステン酸アンモニウムを79.8部とした以外は、実施例1と同様の方法でA液を得た。A液のpHを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.5}Mo_{10.2}W_{1.8}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表1に示す。

得られた触媒を用い、実施例1と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表1に示す。

[0063] <比較例3>

三酸化モリブデンを270.0部とし、85質量%リン酸水溶液27.4部とし、メタタングステン酸アンモニウム10.6部の代わりにリンタングステン酸59.4部を用いた以外は、実施例1と同様の方法でA液を得た。A液のpHを表1に示す。

得られたA液を加熱して蒸発乾燥固させ、乾燥物を得た。

得られた乾燥物を用い、実施例1と同様の方法で触媒を製造した。該触媒の酸素を除く組成は、 $P_{1.47}Mo_{10.8}W_{1.2}V_{0.5}Cu_{0.15}Cs_{1.2}$ であった。また、該触媒について ^{31}P -NMR測定および熱分解温度の測定を行った。

た。結果を表 1 に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

[0064] ＜比較例 4＞

リンタングステン酸 3 0 0 . 0 部を加圧成形し、破碎し、粒径が 7 1 0 μ m ～ 2 . 3 6 m m の範囲内になるように篩いを用いて分級した。得られた整粒体を空気流通下、3 8 0 ° C で 5 時間焼成し、得られた焼成物を触媒とした。該触媒の酸素を除く組成は、 P_1W_{12} であった。また、該触媒について ^{31}P - N M R 測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

[0065] ＜比較例 5＞

リンモリブデン酸（日本無機化学工業製）3 0 0 . 0 部を 3 8 0 ° C で 5 時間焼成し、得られた粉体を破碎し、粒径が 7 1 0 μ m ～ 2 . 3 6 m m の範囲内になるように篩いを用いて分級した。得られた整粒体を空気流通下、3 8 0 ° C で 5 時間焼成することで、触媒を製造した。該触媒の酸素を除く組成は、 P_1Mo_{12} であった。また、該触媒について ^{31}P - N M R 測定および熱分解温度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

得られた触媒を用い、実施例 1 と同様の方法でメタクロレインの酸化反応を行った。反応成績を表 1 に示す。

[0066] [表1]

	タングステン原料	触媒組成比						A液 pH	P-NMR面積比			熱分解温度 [°C]	メタクリル酸 収率 [%]
		a	b	c	d	e	h		A/(A+B+C)	B/(A+B+C)	C/(A+B+C)		
実施例1	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	11.8	0.2	0.5	0.15	1.2	1.9	0.65	0.31	0.04	442	49.6
実施例2	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	11.7	0.3	0.5	0.15	1.2	2.7	0.69	0.28	0.03	447	50.6
実施例3	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	11.5	0.5	0.5	0.15	1.2	2.8	0.64	0.32	0.04	446	45.3
実施例4	リンタングステン酸	1.5	11.4	0.6	0.5	0.15	1.2	2.3	0.58	0.36	0.06	439	50.5
実施例5	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	11.1	0.9	0.5	0.15	1.2	3.0	0.57	0.38	0.05	451	34.8
比較例1	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	10.8	1.2	0.5	0.15	1.2	3.2	0.40	0.37	0.23	453	7.6
比較例2	メタタングステン酸アンモニウム	1.5	10.2	1.8	0.5	0.15	1.2	3.4	0.29	0.41	0.30	453	4.8
比較例3	リンタングステン酸	1.47	10.8	1.2	0.5	0.15	1.2	1.8	0.48	0.42	0.10	439	33.2
比較例4	リンタングステン酸	1	0	12	0	0	0	—	0.01	0.05	0.94	600	1.3
比較例5	リンタングステン酸	1	12	0	0	0	0	—	1.00	0.00	0.00	416	13.9

[0067] 表 1 に示すように、 ^{31}P - N M R スペクトルにおいて規定範囲内の C / (A + B + C) を有する触媒を用いた実施例 1 ～ 5 は、触媒の熱分解温度が高

く、かつ高い収率でメタクリル酸を得ることができた。

なお、本実施例で得られたメタクリル酸をエステル化することで、メタクリル酸エステルを得ることができる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明によれば、耐熱性が高く、かつメタクリル酸を高収率で製造できる触媒を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒であって、
- 前記触媒は、リン、モリブデンおよびタングステンを含むヘテロポリ酸を含有し、
- 前記触媒の ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 -5.2 ppm 以上 0 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をA、 -10 ppm 以上 -5.2 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をB、 -20 ppm 以上 -10 ppm 未満の範囲に観察されるシグナルの面積をCとしたとき、 $C/(A+B+C)$ が $0.015\sim0.085$ である、メタクリル酸製造用触媒。
- [請求項2] 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $B/(A+B+C)$ が $0.1\sim0.485$ である、請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項3] 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $A/(A+B+C)$ が $0.5\sim0.885$ である、請求項1または2に記載のメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項4] 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $C/(A+B+C)$ が $0.02\sim0.08$ である、請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項5] 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $B/(A+B+C)$ が $0.2\sim0.45$ である、請求項4に記載のメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項6] 前記 ^{31}P -NMRスペクトルにおいて、 $A/(A+B+C)$ が $0.53\sim0.75$ である、請求項4または5に記載のメタクリル酸製造用触媒。
- [請求項7] 下記式(1)で表される組成を有する、請求項1から6のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

$$\text{P}_a\text{M}_b\text{O}_c\text{W}_d\text{V}_e\text{Cu}_f\text{A}_g\text{E}_h\text{O}_i \quad (1)$$

式(1)中、P、Mo、W、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、タングステン、バナジウム、銅および酸素を表す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、テルル、セレンおよびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。Eは鉄、亜鉛、クロム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、チタンおよびニオブからなる群より選択される少なくとも1種の元素を示す。Gはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を表す。a～iは各成分のモル比率を表し、 $b + c = 12$ 、 $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.22 \sim 5$ 、 $d = 0.01 \sim 3$ 、 $e = 0.01 \sim 2$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0 \sim 3$ 、 $h = 0.01 \sim 3$ であり、iは前記各成分の価数を満足するのに必要な酸素のモル比率である。

[請求項8] 前記式(1)において、 $c = 0.22 \sim 3$ である、請求項7に記載のメタクリル酸製造用触媒

[請求項9] 請求項1から8のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、

(i) リン原料、モリブデン原料およびタングステン原料を溶媒と混合し、pHが0.1～4である溶液またはスラリー(A液)を調製する工程と、

(ii) 前記A液を乾燥して乾燥物を得る工程と、

(iii) 前記乾燥物を焼成して焼成物を得る工程と、
を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項10] 前記工程(i)において、20℃における水に対する溶解度が4.1g/100mL以上であるタングステン原料が、タングステン原料全体の50質量%以上である、請求項9に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項11] 前記工程(i)において、前記A液のpHが0.1～3である、請求項9または10に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

- [請求項12] 請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のメタクリル酸製造用触媒を用いてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を製造する工程を含む、メタクリル酸の製造方法。
- [請求項13] 請求項 9 から 11 のいずれか 1 項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を用いてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を製造する工程を含む、メタクリル酸の製造方法。
- [請求項14] 請求項 12 または 13 に記載の方法により製造されたメタクリル酸をエステル化する工程を含む、メタクリル酸エステルの製造方法。