

明 細 書

発明の名称：

不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒成形体の製造方法、並びにこれを用いた不飽和カルボン酸及び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、不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒成形体の製造方法、並びにこれを用いた不飽和カルボン酸及び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] 不飽和カルボン酸の製造プロセスでは、一般に、直径2～20mm程度の球状、もしくは直径2～10mm、長さ2～20mm程度の円柱状又は円筒状の触媒成形体が用いられ、これを反応器に充填して酸化反応を行う。

[0003] 触媒成形体の製造に関して、例えば特許文献1には、少なくともモリブデン及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1.00～1.80kg/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1.60～2.40kg/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：国際公開第2012/141076号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら工業的には、より長期にわたり、目的生成物を高収率で製造できる触媒成形体が望まれている。これを達成するには、目的生成物の収率に優れるだけでなく、機械的強度の高い触媒成形体が必要である。触媒成形体の機械的強度が高いことにより、長期連続運転における触媒成形体の粉化が低減するため、反応器内の差圧上昇が抑えられ、長期にわたり収率を維持することができる。

[0006] 本発明は機械的強度が高く、かつ不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒成形体を提供することを目的とする。また本発明は、この触媒成形体を用いた不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸エステルの製造方法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] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、特定の浸透速度係数を有する触媒乾燥粉体を使用して触媒成形体を製造することで、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。

[0008] [1]：不飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒成形体の製造方法であって、

(1) モリブデン及びリンを含む溶液又はスラリー (A液) に、下記式 (1) を満たす速度でアンモニウム根を添加して、溶液又はスラリー (B液) を調製する工程と、

$$0.1 \leq v/M \leq 3 \quad (1)$$

(式 (1) において、 v はアンモニウム根の添加速度 [mol/hr] であり、 M は A 液の質量 [kg] である。)

(2) 前記 B 液の pH を調製し、pH が前記 B 液よりも 0.2 以上低く、かつ pH が 4 以下である溶液又はスラリー (C 液) を調製する工程と、

(3) 前記 C 液を乾燥し、触媒粉を得る工程と、

(4) 前記触媒粉と液体とを混合して、触媒粉混合物を製造する工程と、

(5) 前記触媒粉混合物を成形して、触媒成形体を製造する工程と、を含

み、

前記工程（４）において、前記触媒粉に対する前記液体の浸透速度係数が $0.07 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上である、触媒成形体の製造方法。

〔２〕：前記工程（４）において、前記触媒粉に対する前記液体の浸透速度係数が $0.073 \sim 0.15 \text{ g}^2/\text{s}$ である、〔１〕に記載の触媒成形体の製造方法。

〔３〕：前記工程（４）において、前記液体が水及び炭素数が １～４ のアルコールからなる群より選択される １種を含む、〔１〕又は〔２〕に記載の触媒成形体の製造方法。

〔４〕：前記工程（４）において、前記液体が水及び炭素数が １～４ のアルコールからなる群より選択される １種を ５０質量％以上含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔５〕：前記工程（５）において、前記触媒粉混合物を押出成形して前記触媒成形体を製造する、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔６〕：前記工程（１）において、前記Ａ液の pH が ３以下である、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

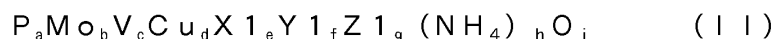
〔７〕：前記工程（１）において、前記 v/M が $0.2 \sim 2$ である、〔１〕から〔６〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔８〕：前記工程（２）において、前記Ｂ液を ５分以上攪拌してから pH を調製する、〔１〕から〔７〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔９〕：前記工程（２）において、 pH が前記Ｂ液よりも ０．５以上低い前記Ｃ液を調製する、〔１〕から〔８〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔１０〕：前記工程（２）において、 pH が ３．５以下である前記Ｃ液を調製する、〔１〕から〔９〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。

〔１１〕：前記触媒粉が下記式（ⅠⅠ）で表される組成を有する、〔１〕から〔１０〕のいずれかに記載の触媒成形体の製造方法。



式 (I I) 中、P、Mo、V、Cu、NH₄ 及び O はそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。X₁ はケイ素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、及びビスマスからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を示す。Y₁ はニオブ、タングステン、鉄、亜鉛、クロム、コバルト及びマンガンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を示す。Z₁ はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を示す。a ~ i は各成分のモル比率を表し、b = 1/2、a = 0.5 ~ 3、c = 0.01 ~ 3、d = 0.01 ~ 2、e = 0 ~ 3、f = 0 ~ 3、g = 0.01 ~ 3、h = 0.01 ~ 30、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。

[12] : [1] から [11] のいずれかに記載の方法により製造された触媒成形体を用いて、不飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する、不飽和カルボン酸の製造方法。

[13] : [12] に記載の方法により製造された不飽和カルボン酸をエステル化する、不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、機械的強度が高く、かつ不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

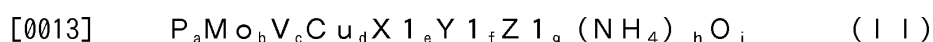
[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。また、数値範囲を表す「XX 以上 YY 以下」や「XX ~ YY」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

[0011] [触媒成形体]

本実施形態に係る触媒成形体の製造方法により得られる触媒成形体は、不

飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる。

- [0012] 触媒成形体は、目的生成物の収率の観点から、下記式 (I I) で表される組成を有する触媒粉を含むことが好ましい。これにより、不飽和カルボン酸を高い収率で製造できる。なお触媒粉は、下記式 (I I) に記載のない元素を少量含んでいてもよい。



式 (I I) 中、P、Mo、V、Cu、NH₄及びOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。X 1はケイ素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、及びビスマスからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Y 1はニオブ、タングステン、鉄、亜鉛、クロム、コバルト及びマンガンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Z 1はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。a～iは各成分のモル比率を表し、b=12、a=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3、h=0.01～30、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。

- [0014] 前記式 (I I) において、不飽和カルボン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。cの下限は0.1以上が好ましく、0.15以上が好ましく、0.2以上が更に好ましい。またc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以下が更に好ましい。d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dの上限は2.5以下が好ましく、2以下がより好ましい。e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以下が更に好ましい。g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gの上限は2.8以下が好ましく、

く、2.5以下がより好ましい。hの上限は15以下が好ましく、10以下がより好ましい。

[0015] 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。また、アンモニウム根のモル比率は、触媒をケルダール法で分析することによって求めた値とする。ここで、本発明におけるアンモニウム根とは、アンモニウムイオン(NH_4^+)になり得るアンモニア(NH_3)、及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。

[0016] [触媒成形体の製造方法]

本実施形態に係る触媒成形体の製造方法は、不飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒成形体の製造方法であって、下記工程(1)～(5)を含む。

(1) モリブデン及びリンを含む溶液又はスラリー(A液)に、下記式(1)を満たす速度でアンモニウム根を添加して、溶液又はスラリー(B液)を調製する工程。

$$0.1 \leq v/M \leq 3 \quad (1)$$

(式(1)において、vはアンモニウム根の添加速度[mol/hr]であり、MはA液の質量[kg]である。)

(2) 前記B液のpHを調製し、pHが前記B液よりも0.2以上低く、かつpHが4以下である溶液又はスラリー(C液)を調製する工程。

(3) 前記C液を乾燥し、触媒粉を得る工程。

(4) 前記触媒粉と液体とを混合して、触媒粉混合物を製造する工程。

(5) 前記触媒粉混合物を成形して、触媒成形体を製造する工程。

[0017] また本実施形態に係る触媒成形体の製造方法は、前記工程(4)において、触媒粉に対する液体の浸透速度係数が $0.07 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上である。

このような方法で製造された触媒成形体は機械的強度が高く、また、不飽和カルボン酸を高収率で製造できる。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0018] (工程(1))

工程(1)では、モリブデン及びリンを含む溶液又はスラリー(A液)に、前記式(1)を満たす速度でアンモニウム根を添加して、溶液又はスラリー(B液)を調製する。

[0019] <A液>

A液は、モリブデン及びリンを含む原料化合物を溶媒に溶解又は懸濁させることで調製できる。原料化合物の使用量は、後述する工程(3)において、得られる触媒粉が前記式(11)で表される組成を有するように調整することが好ましい。

[0020] 原料化合物の種類は特に限定されず、各構成元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、酢酸塩等の有機酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、オキソ酸、オキソ酸塩、アルカリ金属塩等を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、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や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、モリブデン酸、塩化モリブデン等が挙げられる。リンの原料化合物としては、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等のリン酸塩等が挙げられる。バナジウムの原料化合物としては、バナジン酸アンモニウム、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、蔞酸バナジル等が挙げられる。銅の原料化合物としては、硫酸銅、硝酸銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、塩化銅等が挙げられる。

[0021] 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。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、水を用いることが好ましい。

[0022] 前記式(11)で表される組成を有する触媒粉を製造する場合、モリブデン及びリンを含む原料化合物を溶媒に溶解又は懸濁させて溶液又はスラリー(A1液)を調製し、得られたA1液と前記式(11)中のZ1元素の原料化合物を混合することで、A液を調製することが好ましい。

[0023] A 1 液の pH は 0.3 ～ 5.5 であることが好ましく、下限は 0.5 以上、上限は 4.5 以下がより好ましい。pH は、用いる原料化合物の種類や量を適宜選択し、必要に応じて硝酸、シュウ酸等を添加することで調整できる。なお pH の測定は、pH メーターにより行うことができる。pH メーターとしては、例えば D-21（製品名、堀場製作所社製）を用いることができる。

[0024] A 1 液は、80 ～ 130℃ に加熱して調製することが好ましい。A 1 液の加熱温度を 80℃ 以上とすることで、触媒原料の溶解速度を十分速めることができる。また、A 1 液の加熱温度を 130℃ 以下とすることで、溶媒の蒸発を抑制することができる。A 1 液の加熱温度の下限は、90℃ 以上がより好ましい。

[0025] A 1 液と Z 1 元素の原料化合物を混合して得られる A 液の pH は 3 以下であることが好ましく、下限は 0.5 以上、上限は 2.5 以下がより好ましい。

[0026] A 1 液と Z 1 元素の原料化合物の混合において、A 1 液の温度は 30 ～ 99℃ とすることが好ましい。これにより、得られた触媒を用いて目的生成物を製造する際に、該触媒の局所的な発熱を抑制することができる。A 1 液の温度の下限は 40℃ 以上、上限は 95℃ 以下がより好ましい。

[0027] <B 液>

B 液は、前記 A 液に下記式（1）を満たす速度でアンモニウム根を添加して調製する。

$$0.1 \leq v / M \leq 3 \quad (1)$$

式（1）において、 v はアンモニウム根の添加速度 [mol / hr] であり、 M は A 液の質量 [kg] である。なお、アンモニウム根を複数の添加口から A 液に添加する場合、 v は該複数の添加口から添加されるアンモニウム根の合計の mol 数に基づく値とする。

このようにして得られた B 液を、後述する工程（2）で pH 調整することにより、後述する工程（3）において、所望する浸透速度係数を有する触媒粉

を容易に得ることができる。前記式（１）において、 v/M は $0.2 \sim 2$ であることが好ましく、下限は 0.3 以上、上限は 1 以下であることがより好ましい。

[0028] アンモニウム根の原料化合物としては、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、アンモニア水等が挙げられる。

[0029] アンモニウム根を混合する際のＡ液の温度は、 $30 \sim 99^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。これにより、得られた触媒を用いて目的生成物を製造する際に、該触媒の局所的な発熱を抑制することができる。Ａ液の温度の下限は 40°C 以上、上限は 95°C 以下がより好ましい。

得られるＢ液の pH は $0.3 \sim 5.5$ であることが好ましく、下限は 1 以上、上限は 5 以下がより好ましい。

[0030] （工程（２））

工程（２）では、前記工程（１）で得られたＢ液の pH を調整し、 pH が前記Ｂ液よりも 0.2 以上低く、かつ pH が 4 以下である溶液又はスラリー（Ｃ液）を調製する。これにより、後述する工程（３）において、所望する浸透速度係数を有する触媒粉を容易に得ることができる。

[0031] 触媒粉の浸透速度係数の安定化の観点から、 pH の調整は、Ｂ液を好ましくは 5 分以上、より好ましくは 10 分以上攪拌してから行う。Ｂ液を攪拌する時間の上限は特に制限されないが、例えば 60 分以下とすることができる。攪拌は、回転翼攪拌機又は磁気攪拌機を用いて行うことができる。

[0032] Ｂ液の pH は、例えば酸を添加することで調整できる。添加する酸としては、硝酸、シュウ酸等が挙げられる。

得られるＣ液の pH は、Ｂ液よりも 0.5 以上低いことが好ましく、 1 以上低いことがより好ましく、 1.5 以上低いことが更に好ましい。またＣ液の pH は、 3.5 以下であることが好ましく、 3 以下であることがより好ましく、 2.5 以下であることが更に好ましい。

[0033] （工程（３））

工程（３）では、前記工程（２）で得られたＣ液を乾燥し、触媒粉を得る

。乾燥方法は特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラリードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固する方法等が適用できる。これらの中でも、乾燥と同時に粒子が得られること、得られる粒子の形状が整った球形であることから、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法が好ましい。

[0034] 乾燥条件は乾燥方法により異なるが、スプレー乾燥機を用いる場合、乾燥機入口温度は200～400℃が好ましく、下限は220℃以上、上限は370℃以下がより好ましい。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。

[0035] 得られる触媒粉の平均粒子径は1～250 μm であることが好ましい。該平均粒子径が1 μm 以上であることにより、酸化反応に必要な細孔径を確保することができ、高い収率で目的生成物が得られる。また、該平均粒子径が250 μm 以下であることにより、単位体積当たりの触媒粉粒子間の接点の数が維持され、触媒成形体の機械的強度の低下が抑制される。触媒粉の平均粒子径の下限は5 μm 以上、上限は150 μm 以下であることがより好ましい。なお、該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される値である。

[0036] 得られた触媒粉は、必要に応じて200～500℃で熱処理してもよい。熱処理は通常、酸素、空気又は窒素流通下で行われる。また、熱処理時間は目的とする触媒によって適宜設定される。

[0037] （工程（4））

工程（4）では、前記工程（3）で得られた触媒粉と液体とを混合して、触媒粉混合物を製造する。

[0038] ＜液体＞

本発明において液体とは、常温（5～40℃）、常圧（大気圧（0.1MPa））の条件で液状の化合物を示す。

[0039] 工程（4）において用いる液体としては、触媒粉を濡らす機能を有するも

のであれば特に限定されない。中でも、水及び炭素数が1～4のアルコールからなる群より選択される1種を含む液体を用いることで、触媒粉の粒子が崩壊せず、酸化反応に有効な細孔を形成しやすいため好ましい。液体は、水及び炭素数が1～4のアルコールからなる群より選択される1種を50質量%以上含むことがより好ましく、80質量%以上含むことが更に好ましく、90質量%以上含むことが特に好ましい。炭素数が1～4のアルコールとしては、エチルアルコール、プロピルアルコールを用いることが好ましい。

[0040] 液体の使用量は、触媒粉の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、触媒粉100質量部に対して10～80質量部であることが好ましい。

[0041] <触媒粉の浸透速度係数>

工程(4)において用いる液体に対する、触媒粉の浸透速度係数は、 $0.07 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上である。これにより、液体の種類に関わらず、触媒粉が液体を適切に吸収した状態の混合物が得られる。この混合物を後述する工程(5)において成形することで、触媒粉の粒子間の結着性が向上し、機械的強度が高い触媒成形体が得られると考えられる。更に、成形時に触媒粉の粒子が崩壊することを抑制できるため、目的生成物の製造に有効な細孔を多く有する触媒成形体を得られ、高い収率で目的生成物を製造できると考えられる。なお浸透速度係数とは、粉体層に浸透する液体の速度係数である。触媒粉の浸透速度係数の下限は $0.073 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上が好ましく、 $0.076 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上がより好ましい。また浸透速度係数の上限は $0.15 \text{ g}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。

[0042] なお浸透速度係数は、浸透時間と、浸透する液体の重量の2乗が線形関係にあると仮定したときの、近似曲線の傾きから求めることができる。なお近似曲線の傾きは、浸透重量飽和量の $2/3$ 以下の領域における曲線を直線近似し、その傾きから求めるものとする。浸透速度係数は、例えばホソカワミクロン株式会社製ペネトアナライザPNT-Nや、KRUS社製Processor Tensiometer K100で測定することができる。

なお浸透速度係数の測定においては、直径 36 mm の測定セルを使用するものとする。また触媒粉の浸透速度係数は、触媒粉を測定セル内で 200 g の錘で圧縮すると同時に、18 mm のストロークで 50 回タッピングを行ってから、室温で測定するものとする。

[0043] 液体に対する触媒粉の浸透速度係数は、例えば、前記工程（1）において原料化合物の使用量を調整して触媒粉の組成を変更する、触媒粉の表面状態を変化させる等の方法で制御することができ、触媒粉の表面状態を変化させる方法で制御することが好ましい。

[0044] 触媒粉の組成を変更する場合、例えば前記式（11）で表される組成を有する触媒粉を用いる場合、バナジウムのモル比率である c_1 を低下させることで浸透速度係数が増加する傾向がある。

[0045] また触媒粉の表面状態は、例えば、前記工程（1）においてアンモニウム根を添加する際の v/M を変更する、前記工程（2）において C 液の pH を変更することで制御できる。前記工程（1）において v/M を増加させることで、得られる触媒粉の浸透速度係数は減少する傾向がある。また前記工程（2）において C 液の pH をより低く調整することで、得られる触媒粉浸透速度係数は増加する傾向がある。

また触媒粉の表面状態は、前記工程（2）において C 液の乾燥温度を変更して制御することもできる。乾燥温度を高くすることで、得られる触媒粉の浸透速度係数は増加する傾向がある。

[0046] <触媒粉と液体の混合>

工程（4）における混合とは、触媒粉と液体とを混ぜ合わせる操作を意味する。混合する方法は特に限定されず、例えば混練機を用いて、触媒粉と液体を混練することで混合する方法が挙げられる。また、パン型造粒機で触媒粉に液体を噴霧する方法を用いてもよい。

また混合の際には、成形助剤として一般的に用いられているポリビニルアルコール、 α グルカン誘導体、 β グルカン誘導体、ステアリン酸、硝酸アンモニウム、グラファイト、水、アルコール等を必要に応じて添加することが

できる。

[0047] (工程 (5))

工程 (5) では、前記工程 (4) で得られた触媒粉混合物を成形して、触媒成形体を製造する。成形方法は特に限定されず、例えば、公知の押出成形、打錠成形、担持成形、転動造粒等の方法が挙げられる。中でも、触媒成形体中に目的生成物の製造に有利な細孔が形成される観点から、押出成形が好ましい。押出成形には、例えばオーガー式押出成形機、プランジャー式押出成形機等を使用することができるが、プランジャー式押出成形機を使用することが好ましい。これにより、触媒成形体中に形成される細孔の数が増加する。

[0048] 触媒粉混合物を押出成形して触媒成形体を製造する場合、押出圧力は 0.1 ~ 30 MPa (G) であることが好ましい。ただし、(G) はゲージ圧であることを意味する。押出圧力が 0.1 MPa (G) 以上であることにより、一定の形状の触媒成形体が安定して製造できる。また押出圧力が 30 MPa 以下であることにより、触媒成形体中に形成される細孔の減少が抑制される。押出圧力の下限は 0.5 MPa (G) 以上がより好ましく、1 MPa (G) 以上であることが更に好ましく、2 MPa (G) 以上であることが特に好ましい。また押出圧力の上限は 20 MPa (G) 以下であることがより好ましく、15 MPa (G) 以下であることが更に好ましく、10 MPa (G) 以下であることが特に好ましい。

[0049] 得られた触媒成形体は、必要に応じて 50 ~ 120 °C で乾燥し、液体を除去してもよい。

[0050] 以上のようにして、機械的強度が高く、不飽和カルボン酸を高収率で製造できる触媒成形体を製造することができる。

[0051] [不飽和カルボン酸の製造方法]

本実施形態に係る不飽和カルボン酸の製造方法は、本実施形態に係る触媒成形体の製造方法により製造された触媒成形体を用いて、不飽和アルデヒドの酸化反応を行う。これにより、高い収率で不飽和カルボン酸を製造するこ

とができる。

- [0052] 不飽和アルデヒドとしては、(メタ)アクロレイン、クロトンアルデヒド(β -メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド(β -フェニルアクロレイン)等が挙げられる。
- [0053] 製造される不飽和カルボン酸は、不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化した不飽和カルボン酸である。例えば不飽和アルデヒドが(メタ)アクロレインの場合、(メタ)アクリル酸が得られる。目的生成物の収率の観点から、不飽和アルデヒド及び／又は不飽和カルボン酸は、それぞれ(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸であることが好ましく、メタクロレイン及びメタクリル酸であることがより好ましい。なお、「(メタ)アクロレイン」はアクロレイン及びメタクロレインを示し、「(メタ)アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸を示す。
- [0054] 本実施形態に係る不飽和カルボン酸の製造方法において、本実施形態に係る触媒成形体の製造方法により製造された触媒成形体を焼成して用いることが、目的生成物の収率の観点から好ましい。焼成温度は通常200～600℃であり、下限は300℃以上、上限は500℃以下が好ましい。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。焼成時間は目的とする触媒によって適宜設定されるが、0.5～40時間が好ましく、下限は1時間以上、上限は40時間以下がより好ましい。
- [0055] 以下、代表例として、本実施形態に係る触媒成形体の製造方法により製造された触媒成形体を用いて、メタクロレインの酸化反応によりメタクリル酸を製造する方法について説明する。

前記方法では、メタクロレイン及び酸素を含む原料ガスと、触媒成形体とを反応器内で接触させることで、メタクリル酸を製造する。反応器としては固定床型反応器を使用することができる。反応器内に触媒成形体を充填し、該反応器へ原料ガスを供給することにより酸化反応を行うことができる。触媒成形体層は1層でもよく、活性の異なる複数の触媒成形体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、触媒成形体を

不活性担体により希釈して充填してもよい。

[0056] 原料ガス中のメタクロレインの濃度は特に限定されないが、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。なおメタクロレインは、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。

[0057] 原料ガス中の酸素の濃度は、メタクロレイン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。なお、酸素源としては、経済性の観点から空気が好ましい。必要であれば、空気に純酸素を加えて酸素を富化した気体を用いてもよい。

[0058] 原料ガスは、メタクロレイン及び酸素を、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。更に、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。水蒸気の存在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。

[0059] 原料ガスと触媒成形体との接触時間は、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。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。

以上のようにして製造することにより、メタクリル酸を高い収率で得ることができる。

[0060] [不飽和カルボン酸エステルの製造方法]

本実施形態に係る不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、本実施形態に係る不飽和カルボン酸の製造方法により製造された不飽和カルボン酸をエステル化する。すなわち、本実施形態に係る不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、本実施形態に係る不飽和カルボン酸の製造方法により不飽和カルボン酸を製造する工程と、該不飽和カルボン酸をエステル化する工程とを含む。これらの方法によれば、アルケン、アルコール又はエーテルの酸化反応、もしくは不飽和アルデヒドの酸化反応により得られる不飽和カルボン酸を

用いて、不飽和カルボン酸エステルを得ることができる。

- [0061] 不飽和カルボン酸と反応させるアルコールとしては特に限定されず、メタノール、エタノール、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。得られる不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル等が挙げられる。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。反応温度は50～200℃が好ましい。

実施例

- [0062] 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。なお、「部」は「質量部」を示す。

- [0063] （触媒粉の組成）

触媒粉における各元素のモル比率は、触媒粉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。またアンモニウム根のモル比率は、触媒粉をケルダール法で分析することによって求めた。

- [0064] （触媒粉の浸透速度係数）

触媒粉の浸透速度係数は、ホソカワミクロン株式会社製ペネトアナライザPNT-Nを用い、直径36mmの測定セルを使用して測定した。また触媒粉の浸透速度係数は、触媒粉を測定セル内で200gの錘で圧縮すると同時に、18mmのストロークで50回タッピングを行ってから室温で測定した。

- [0065] （触媒成形体の機械的強度）

触媒成形体の機械的強度の指標として、触媒成形体の落下粉化率を用いた。落下粉化率が小さいほど機械的強度が高く、落下粉化率が大きいほど機械的強度が低いことを示す。触媒成形体の落下粉化率は以下の方法により測定した。

- [0066] 長手方向が鉛直になるように設置され、下側開口部がステンレス製の板で

閉止された内径27.5mm、長さ6mのステンレス製円筒の上側開口部から、触媒成形体100gを落下させて円筒内に充填した。下側開口部を開いて回収した触媒成形体のうち、目開き1mmのふるいを通過しないものの質量をMgとして、落下粉化率を下記式にて算出した。なお、実施例における落下粉化率は、同一条件で触媒成形体を10回製造し、各触媒成形体に対して測定された落下粉化率の平均値である。

$$\text{落下粉化率 (\%)} = \{ (100 - M) / 100 \} \times 100$$

[0067] (反応評価)

触媒成形体の反応評価は、メタクロレインの酸化反応によるメタクリル酸の製造を例として行った。反応評価における原料ガス及び生成物の分析は、ガスクロマトグラフィー（装置：島津製作所製GC-2014、カラム：J&W社製DB-FFAP、30m×0.32mm、膜厚1.0μm）を用いて行った。ガスクロマトグラフィーの結果から、生成したメタクリル酸の収率を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。

[0068] [実施例1]

純水4000部に三酸化モリブデン1000部、メタバナジン酸アンモニウム54部、85質量%リン酸水溶液93.5部及び硝酸銅7部を添加した。得られたスラリーを攪拌しながら95℃に昇温し、液温を95℃に保ちつつ3時間攪拌し、A1液を得た。

[0069] 得られたA1液を90℃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140部を純水250部に溶解した溶液を添加してA液を調製した。該A液のpHは0.8であった。

得られたA液を、回転翼攪拌機を用いて15分間攪拌した。次いで、重炭酸アンモニウム130部を純水700部に溶解した溶液をA液に添加し、更に20分間攪拌してB液を得た。このときのv/Mの値を表1に示す。得ら

れたB液のpHは4.2であった。

得られたB液に、65%硝酸水溶液を添加してpHを1.5に調整後、20分間攪拌し、C液を得た。

[0070] 得られたC液を、並流式スプレー乾燥機を用いて、乾燥機入口温度300℃、スラリー噴霧用回転円盤18,000rpmの条件で乾燥して、平均粒子径25μmの触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $P_{1.4}Mo_{0.12}V_{0.8}Cu_{0.05}Cs_{1.25}(NH_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表1に示す。

[0071] 得られた触媒粉100部に対して、ヒドロキシプロピルセルメチルロース4部と、エチルアルコール22部とを、双腕型のシグマブレードを備えたバッチ式の混練機で粘土状になるまで混練することで混合し、触媒粉混合物を得た。

[0072] 得られた触媒粉混合物を、プランジャー式押出機を用いて押出成形し、外径5.5mm、長さ5.5mmの円柱状に成形した。次いで、熱風乾燥機で、90℃で8時間乾燥して触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表1に示す。

[0073] 得られた触媒成形体を、反応管内における充填体積が2500mLとなるように反応管に充填し、空気流通下に370℃で17時間焼成した。次いでメタクロレイン6容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%、窒素72容量%の原料ガスを用い、接触時間2.9秒で通じて、290℃でメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0074] [実施例2]

実施例1と同様の方法により、B液を得た。

得られたB液に、65%硝酸水溶液を添加してpHを2.5に調整後、20分間攪拌し、C液を得た。

[0075] 得られたC液を、実施例1と同様の方法で乾燥して、平均粒子径25μmの触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $P_{1.4}Mo_{0.12}V_{0.8}Cu_{0.05}Cs_{1.25}(NH_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する

該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表 1 に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表 1 に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例 1 と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0076] [実施例 3]

実施例 1 と同様の方法により、B 液を得た。

得られた B 液に、65%硝酸水溶液を添加して pH を 3.7 に調整後、20 分間攪拌し、C 液を得た。

[0077] 得られた C 液を、実施例 1 と同様の方法で乾燥して、平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ の触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.05}\text{Cs}_{1.25}(\text{NH}_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表 1 に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表 1 に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例 1 と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0078] [実施例 4]

v/M の値を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により B 液を得た。

得られた B 液に、65%硝酸水溶液を添加して pH を 1.5 に調整後、20 分間攪拌し、C 液を得た。

[0079] 得られた C 液を、実施例 1 と同様の方法で乾燥して、平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ の触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.05}\text{Cs}_{1.25}(\text{NH}_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表 1 に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表 1 に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例 1 と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0080] [実施例 5]

実施例 1 と同様の方法により、触媒粉を得た。イソプロピルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表 1 に示す。

得られた触媒粉を用い、エチルアルコールの代わりにイソプロピルアルコールを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表 1 に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例 1 と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0081] [比較例 1]

実施例 1 と同様の方法により、B 液を得た。

得られた B 液を、実施例 1 と同様の方法で乾燥して、平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ の触媒粉を得た。すなわち、工程 (2) を実施せず触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.05}\text{Cs}_{1.25}(\text{NH}_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表 1 に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例 1 と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表 1 に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例 1 と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。

[0082] [比較例 2]

実施例 1 と同様の方法により、A 液を得た。

得られたA液を、回転翼攪拌機を用いて15分間攪拌した。次いで、重炭酸アンモニウム130部を純水700部に溶解した溶液をA液に添加し、更に20分間攪拌した。次いで、65%硝酸水溶液を添加してpHを1.5に調整後、20分間攪拌してB液を得た。このときの v/M の値を表1に示す。

得られたB液を、実施例1と同様の方法で乾燥して、平均粒子径 $25\mu\text{m}$ の触媒粉を得た。すなわち、工程(2)を実施せず触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.05}\text{Cs}_{1.25}(\text{NH}_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表1に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例1と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表1に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例1と同様の方法で焼成及びメタクロレインの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0083] [比較例3]

v/M の値を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法によりB液を得た。

得られたB液に、65%硝酸水溶液を添加してpHを1.5に調整後、20分間攪拌し、C液を得た。

得られたC液を、実施例1と同様の方法で乾燥して、平均粒子径 $25\mu\text{m}$ の触媒粉を得た。該触媒粉の酸素を除く触媒の組成は、 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{1.2}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.05}\text{Cs}_{1.25}(\text{NH}_4)_{3.6}$ であった。また、エチルアルコールに対する該触媒粉の浸透速度係数を測定した結果を表1に示す。

得られた触媒粉を用い、実施例1と同様の方法で触媒粉混合物を得た。

得られた触媒粉混合物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、触媒成形体を得た。該触媒成形体の落下粉化率の測定結果を表1に示す。

得られた触媒成形体を用い、実施例1と同様の方法で焼成及びメタクロレ

インの酸化反応を行った。結果を表1に示す。

[0084] [表1]

表1

	pH				v/M [mol/(hr·kg)]	液体の種類	浸透速度係数 [g ² /s]	落下粉化率 [%]	メタクリル酸の 収率 [%]
	A液	B液	C液	pH差 B液-C液					
実施例1	0.8	4.2	1.5	2.7	0.43	エチルアルコール	0.0938	0.2	70.8
実施例2	0.8	4.2	2.5	1.7	0.43	エチルアルコール	0.0774	0.4	70.5
実施例3	0.8	4.2	3.7	0.5	0.43	エチルアルコール	0.0742	0.4	70.3
実施例4	0.8	4.4	1.5	2.9	0.96	エチルアルコール	0.0904	0.2	70.8
実施例5	0.8	4.2	1.5	2.7	0.43	イソプロピルアルコール	0.0745	0.3	70.4
比較例1	0.8	4.2	—	—	0.43	エチルアルコール	0.0697	2.5	68.8
比較例2	0.8	1.5	—	—	0.43	エチルアルコール	0.0689	2.3	68.8
比較例3	0.8	4.8	1.5	3.3	3.83	エチルアルコール	0.0665	2.6	68.5

[0085] 表1に示されるように、触媒粉に対する液体の浸透速度係数が規定範囲内となるような方法を用いた実施例は、機械的強度が高く、かつメタクリル酸を高収率で製造できる触媒成形体を得ることができた。該触媒成形体を用いて長期連続運転を行うことで、反応器内の差圧上昇が抑えられ、長期にわたり高いメタクリル酸収率を維持することできると予想される。

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。

請求の範囲

[請求項1] 不飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒成形体の製造方法であって、

(1) モリブデン及びリンを含む溶液又はスラリー (A液) に、下記式 (1) を満たす速度でアンモニウム根を添加して、溶液又はスラリー (B液) を調製する工程と、

$$0.1 \leq v/M \leq 3 \quad (1)$$

(式 (1) において、 v はアンモニウム根の添加速度 [mol/h] であり、 M は A 液の質量 [kg] である。)

(2) 前記 B 液の pH を調製し、pH が前記 B 液よりも 0.2 以上低く、かつ pH が 4 以下である溶液又はスラリー (C 液) を調製する工程と、

(3) 前記 C 液を乾燥し、触媒粉を得る工程と、

(4) 前記触媒粉と液体とを混合して、触媒粉混合物を製造する工程と、

(5) 前記触媒粉混合物を成形して、触媒成形体を製造する工程とを含み、

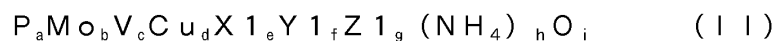
前記工程 (4) において、前記触媒粉に対する前記液体の浸透速度係数が $0.07 \text{ g}^2/\text{s}$ 以上である、触媒成形体の製造方法。

[請求項2] 前記工程 (4) において、前記触媒粉に対する前記液体の浸透速度係数が $0.073 \sim 0.15 \text{ g}^2/\text{s}$ である、請求項 1 に記載の触媒成形体の製造方法。

[請求項3] 前記工程 (4) において、前記液体が水及び炭素数が 1 ～ 4 のアルコールからなる群より選択される 1 種を含む、請求項 1 又は 2 に記載の触媒成形体の製造方法。

[請求項4] 前記工程 (4) において、前記液体が水及び炭素数が 1 ～ 4 のアルコールからなる群より選択される 1 種を 50 質量%以上含む、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の触媒成形体の製造方法。

- [請求項5] 前記工程（５）において、前記触媒粉混合物を押出成形して前記触媒成形体を製造する、請求項１から４のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項6] 前記工程（１）において、前記Ａ液のｐＨが３以下である、請求項１から５のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項7] 前記工程（１）において、前記 v/M が $0.2 \sim 2$ である、請求項１から６のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（２）において、前記Ｂ液を５分以上攪拌してからｐＨを調製する、請求項１から７のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項9] 前記工程（２）において、ｐＨが前記Ｂ液よりも 0.5 以上低い前記Ｃ液を調製する、請求項１から８のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項10] 前記工程（２）において、ｐＨが 3.5 以下である前記Ｃ液を調製する、請求項１から９のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。
- [請求項11] 前記触媒粉が下記式（ⅠⅠ）で表される組成を有する、請求項１から１０のいずれか１項に記載の触媒成形体の製造方法。



式（ⅠⅠ）中、 P 、 M_o 、 V 、 C_u 、 NH_4 及び O はそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウム根及び酸素を示す。 X_1 はケイ素、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、及びビスマスからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。 Y_1 はニオブ、タングステン、鉄、亜鉛、クロム、コバルト及びマンガンからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。 Z_1 はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選択される少なくとも１種の元素を示す。 $a \sim i$ は各成分のモル比率を表し、 $b = 1 \sim 2$ 、 $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 e

$= 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ 、 $h = 0.01 \sim 30$ 、 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12] 請求項1から11のいずれか1項に記載の方法により製造された触媒成形体を用いて、不飽和アルデヒドの酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する、不飽和カルボン酸の製造方法。

[請求項13] 請求項12に記載の方法により製造された不飽和カルボン酸をエステル化する、不飽和カルボン酸エステルの製造方法。