

明 細 書

発明の名称：

メタクリル酸製造用触媒の製造方法、メタクリル酸の製造方法およびメタクリル酸エステルの製造方法、並びにメタクリル酸製造用触媒の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル酸製造用触媒の製造方法、メタクリル酸の製造方法およびメタクリル酸エステルの製造方法、並びにメタクリル酸製造用触媒の製造装置に関する。

背景技術

[0002] メタクロレインを酸化して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」とも称する。）として、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。このような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存在する（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／またはヘテロポリ酸塩を「ヘテロポリ酸（塩）」とも称する。）。ヘテロポリ酸塩としては、カチオンがアルカリ金属であるアルカリ金属塩や、カチオンがアンモニウムイオンであるアンモニウム塩が知られている。なお、プロトン型ヘテロポリ酸は水溶性であるが、ヘテロポリ酸のアルカリ金属塩はカチオンのイオン半径が大きいため、一般には難溶性である（非特許文献１）。

[0003] ヘテロポリ酸系触媒を製造する方法としては、所望の触媒組成が得られるように各元素の触媒原料を特定の比率で混合したスラリーを製造し、該スラリーとカチオン原料を含む原料とを混合し、その後、乾燥等を経て製造する方法が知られている。例えば、特許文献１には、モリブデン、リンおよびバナジウムを含む触媒原料液Ａと、カチオン原料を含む触媒原料液Ｂとを混合し、ヘテロポリ酸（塩）を含む液体を得て、その後乾燥させることで触媒が

得られることが記載されている。

- [0004] また、特許文献2には、ラインミキサーやホモミキサー、ホモジナイザーなどを用いてスラリーの混合状態を制御して、メタクリル酸製造用触媒を製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2018/037998号
特許文献2：特開平7-185354号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：大竹正之、小野田武著、触媒学会、「触媒」、vol. 18、No. 6 (1976)、p. 169

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明者等の検討によると、スラリー製造時の粒度分布が、得られる触媒のメタクリル酸選択率に大きな影響を与えている。しかしながら攪拌混合のみでは、安定して所望の粒度分布を有するスラリーを製造することが困難であることが判明した。また、特許文献2に記載されるようにラインミキサー、ホモミキサー、ホモジナイザー等を使用して攪拌混合を行うと、スラリー中の粒子が破壊されてしまい、その結果、得られる触媒の性能が低下する場合があることが判明した。

- [0008] そこで、本発明の目的は、メタクリル酸を高選択率で得ることが可能な触媒を安定して製造することができるメタクリル酸製造用触媒の製造方法、並びにこの触媒を用いたメタクリル酸の製造方法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にある。また本発明の目的は、メタクリル酸を高選択率で得ることが可能な触媒を安定して製造することができる、メタクリル酸製造用触媒の製造装置を提供することにある。

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、特定の製造方法により製造された触媒を、メタクリル酸製造用触媒として利用することにより、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。

[0010] すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔２２〕の態様を含む。

〔１〕：メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒を製造する方法であって、

（ｉ）少なくともリンおよびモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩を含有するスラリーＡ１を調製する工程と、

（ｉｉ）前記スラリーＡ１を用いて、下記式（１）および（１１）を満たすスラリーＡ２を調製する工程と、

（ｉｉｉ）前記スラリーＡ２とカチオン原料を含む原料液Ｂを混合し、スラリーＣを調製する工程と、

（ｉｖ）前記スラリーＣを乾燥する工程と、
を有する、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$\alpha_{A2} / \alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (1)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (11)$$

（式（１）中、 α_{A1} は前記スラリーＡ１の粒度分布の半値幅〔 μm 〕、 α_{A2} は前記スラリーＡ２の粒度分布の半値幅〔 μm 〕を示す。また式（１１）中、 D_{A2} は前記スラリーＡ２の粒度分布のメディアン径〔 μm 〕を示す。）

〔２〕：下記式（１１１）を満たす、〔１〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$2 \leq D_c \leq 50 \quad (111)$$

（式（１１１）中、 D_c は前記スラリーＣの粒度分布のメディアン径〔 μm 〕を示す。）

〔３〕：下記式（１Ｖ）を満たす、〔１〕または〔２〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$0.6 \leq D_{A2} / D_{A1} < 1.0 \quad (1V)$$

（式（１Ｖ）中、 D_{A1} は前記スラリーＡ１の粒度分布のメディアン径〔 μm 〕

〕、 D_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布のメディアン径 [μm] を示す。)

〔4〕：前記工程(i i)において、前記スラリーA1をポンプに供給することにより前記スラリーA2を調製する、〔1〕から〔3〕のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

〔5〕：前記工程(i)において調製した前記スラリーA1の容量を V_{A1} 、前記ポンプに供給された前記スラリーA1の総容量を V_{POMP} としたとき、前記工程(i i i)において、前記原料液Bの混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が0.1以上である、〔4〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

〔6〕：前記工程(i i i)において、前記原料液Bの混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が1.0以上、10.0以下である、〔4〕または〔5〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

〔7〕：前記工程(i i i)において、前記原料液Bの混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が1.0より大きい、〔4〕から〔6〕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。

〔8〕：前記スラリーA1の前記ポンプへの供給速度が1 L/分以上である、〔4〕から〔7〕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。

〔9〕：前記ポンプが、ターボ型ポンプまたは往復式ポンプである、〔4〕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。

〔10〕：前記工程(i)において前記スラリーA1を調製する槽を槽1、前記工程(i i i)において前記スラリーA2と前記原料液Bを混合する槽を槽2としたとき、前記槽1と前記槽2が異なる槽である、〔4〕から〔9〕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。

〔11〕：前記槽1および前記槽2が配管で接続されている、〔10〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

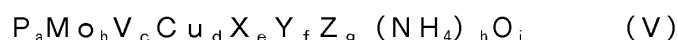
〔12〕：前記ポンプが前記配管に設けられている、〔11〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

〔１３〕：前記カチオン原料が、アルカリ金属を含む化合物およびアンモニウムイオン含む化合物からなる群から選択される少なくとも１種である、〔１〕から〔１２〕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。

〔１４〕：前記スラリーＡ１の３０℃における粘度が１～２００ｃＰである、〔１〕から〔１３〕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。

〔１５〕：前記スラリーＡ１の固形分濃度が５～６０質量％である、〔１〕から〔１４〕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。

〔１６〕：前記触媒が下記式（Ｖ）で示される組成を有する、〔１〕から〔１５〕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。



（式中、P、Mo、V、Cu、NH₄およびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウムおよび酸素を示す。Xはケイ素、チタン、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、およ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はニオブ、タンタル、タングステン、セリウム、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウムおよびランタ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はリチウム、ナトリウム、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種の元素を示す。a～iは各成分のモル比率を表し、b＝１２の時、a＝０．５～３、c＝０．０１～３、d＝０．０１～２、e＝０．１～３、f＝０～３、g＝０．０１～３、h＝０～２０を満たし、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。）

〔１７〕：〔１〕から〔１６〕のいずれかに記載の方法により製造された触媒の存在下でメタクロレインを酸化する、メタクリル酸の製造方法。

〔１８〕：〔１７〕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、メタクリル酸エステルの製造方法。

〔19〕：メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒を製造する装置であって、

少なくともリンおよびモリブデンを含むスラリーA1を調製する槽と、

前記スラリーA1を用いて、下記式(1)および(11)を満たすスラリーA2を調製する手段が具備されている、メタクリル酸製造用触媒の製造装置。

$$\alpha_{A2} / \alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (1)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (11)$$

(式(1)中、 α_{A1} は前記スラリーA1の粒度分布の半値幅[μm]、 α_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布の半値幅[μm]を示す。また式(11)中、 D_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布のメディアン径[μm]を示す。)

〔20〕：前記スラリーA1を調製する槽1と、前記スラリーA1とカチオン原料を含む原料液Bを混合する槽2が具備されている、〔19〕に記載のメタクリル酸製造用製造装置。

〔21〕：前記槽1と前記槽2が配管で接続されている、〔20〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造装置。

〔22〕：前記配管にポンプが設けられている、〔21〕に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造装置。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、メタクリル酸を高選択率で得ることが可能な触媒を安定して製造することができるメタクリル酸製造用触媒の製造方法、並びに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ができる。また、メタクリル酸を高選択率で得ることが可能な触媒を安定して製造することができる、メタクリル酸製造用触媒の製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0012〕〔図1〕本発明の一実施形態に係る製造装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の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。

[0014] [メタクリル酸製造用触媒]

本発明の製造方法により製造される触媒は、メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる。該触媒は、メタクリル酸の製造における選択率向上の観点から、下記式（V）で示される組成を有することが好ましい。なお本発明において、触媒が担体を用いて形成されている場合、触媒は担体を含むものを意味し、下記式（V）は担体を考慮した組成である。



（式中、P、Mo、V、Cu、NH₄およびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウムおよび酸素を示す。Xはケイ素、チタン、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、およ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はニオブ、タンタル、タングステン、セリウム、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウムおよびランタ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はリチウム、ナトリウム、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種の元素を示す。a～iは各成分のモル比率を表し、b=12の時、a=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0.1～3、f=0～3、g=0.01～3、h=0～20を満たし、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。）

なお、各元素のモル比率は、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算出した値とする。またアンモニウムのモル比率は、触媒をケルダール法で分析することによって算出した値とする。

[0016] [メタクリル酸製造用触媒の製造方法]

本発明は、メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いら

れる触媒を製造する方法であって、以下の工程 (i) ~ (iv) を有することを特徴とする。

(i) 少なくともリンおよびモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩を含有するスラリー A 1 を調製する工程。

(ii) 前記スラリー A 1 を用いて、下記式 (I) および (II) を満たすスラリー A 2 を調製する工程。

(iii) 前記スラリー A 2 とカチオン原料を含む原料液 B を混合し、スラリー C を調製する工程。

(iv) 前記スラリー C を乾燥する工程。

$$\alpha_{A2} / \alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (I)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (II)$$

(式 (I) 中、 α_{A1} は前記スラリー A 1 の粒度分布の半値幅 [μm]、 α_{A2} は前記スラリー A 2 の粒度分布の半値幅 [μm] を示す。また式 (II) 中、 D_{A2} は前記スラリー A 2 の粒度分布のメディアン径 [μm] を示す。)

[0017] 以下、各工程について詳細に説明する。

(工程 (i))

工程 (i) では、少なくともリンおよびモリブデンを含むヘテロポリ酸 (塩) を含有するスラリー A 1 を調製する。

スラリー A 1 が少なくともこれらの元素を含むことにより、メタクリル酸選択率がより高い触媒を製造できる。

スラリー A 1 は、その他の元素を含んでもよい。例えば、前記式 (V) における V (バナジウム) や Cu (銅) を含むことができ、また X 元素や Y 元素を含むことができる。

なお、式 (V) におけるリンおよびモリブデン以外のその他の元素は、工程 (i) 以降の工程において添加することもできる。

[0018] スラリー A 1 は、少なくともリンおよびモリブデンを含む触媒成分の原料化合物を、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。

[0019] <触媒成分の原料化合物>

前記触媒成分の原料化合物は特に限定されず、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。

モリブデンの原料化合物としては、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。

リンの原料化合物としては、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。

リンおよびモリブデンに加えてさらにバナジウムを含む触媒を製造する場合、バナジウムの原料化合物としては、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、蔞酸バナジル等が挙げられる。

リンおよびモリブデンに加えてさらに銅を含む触媒を製造する場合、銅の原料化合物としては、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。

触媒成分の原料化合物は、触媒成分を構成する各元素に対して1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

スラリーA 1中の触媒成分の原料化合物の濃度は特に限定されないが、5質量%以上90質量%以下の範囲内にすることが好ましい。

[0020] <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。

[0021] <ヘテロポリ酸（塩）の生成>

スラリーA 1は、調製容器を用いて、溶媒に触媒成分の原料化合物を加え、加熱しながら攪拌して調製することが好ましい。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（塩）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°C 以上がより好ましく、 90°C 以上がさらに好ましい。また加熱温度の上限は 130°C 以下がより好ましく、 110°C 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。

昇温速度は特に限定されないが、 $0.8\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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。

[0022] 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、スラリーA1の温度、成分、および温度の局所的な斑が小さくなり、メタクリル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。

[0023] <スラリーA1の粒度分布>

スラリーA1の粒度分布のメディアン径(D_{A1})は特段の制限はないが、 $2\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、後述する工程(ii)において規定の粒度分布を有するスラリーA2を容易に調製できる。 D_{A1} の下限は $2.5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また D_{A1} の上限は $25\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。なお本明細書において、メディアン径とは、レーザ回折式粒径分布測定法により測定した体積基準の粒度分布において、累積50体積%に相当する粒径を示す。

[0024] 工程(i)において得られるスラリーA1の粒度分布の半値幅(α_{A1})は特段の制限はないが、 $3\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、下限は $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、特に $5\mu\text{m}$ 以上の場合に、本発明の効果を有効に得ることができる。なお本明細書において、半値幅とは、レーザ回折式粒径分布測定法により

測定した体積基準の粒度分布において、最も粒子径の大きいピークの1/2の高さにおけるピーク幅を示す。なおピークとは、極大頻度が0.5%以上であるものを示す。

[0025] <スラリーA1の物性>

スラリーA1のpHは、特段の制限はないが、0.1～4であることが好ましく、下限は0.5以上、上限は3以下がより好ましい。スラリーA1のpHが0.1以上であることにより、後述する工程(iii)において原料液Bを混合する工程を安定して行うことができる。またスラリーA1のpHが4以下であることにより、メタクリル酸製造に好適なヘテロポリ酸(塩)の生成反応が安定化する。スラリーA1のpHを0.1～4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。

[0026] スラリーA1の粘度は、特段の制限はないが、30℃において1～200cPであることが好ましい。スラリーA1の30℃における粘度が1cP以上であることにより、後述する工程(ii)を安定して行うことができ、200cP以下であることにより、後述する工程(iii)において原料液Bとの混合が良好となる。スラリーA1の30℃における粘度の下限は5cP以上であることがより好ましく、10cP以上であることがさらに好ましい。また上限は150cP以下であることがより好ましく、100cP以下であることがさらに好ましい。スラリーA1の粘度は、後述するB型粘度計を用いた方法により測定することができる。

[0027] スラリーA1の比重は、特段の制限はないが、後述する工程(ii)を安定して行う観点から1.05～1.25kg/Lであることが好ましい。

スラリーA1の固形分濃度(スラリーA1全体に対する固形分の質量比率)は、特段の制限はないが、5～60質量%であることが好ましい。これにより、後述する工程(iii)において、安定してスラリーCを調製できる。スラリーA1の固形分濃度の下限は10質量%以上であることがより好ま

しく、15質量%以上であることがさらに好ましい。また上限は55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。

[0028] <スラリーA1の容積>

工業的な製造を考慮すると、スラリーA1の容積は、原料液Bとの合計で0.2m³以上であることが製造コストの観点から好ましく、0.8m³以上であることがより好ましく、1.5m³以上であることがさらに好ましい。なお、該容積の上限は特に限定されないが、例えば5m³以下にすることができる。

[0029] (工程(i i))

工程(i i)では、前記工程(i)で得られたスラリーA1を用いて、下記式(1)および(11)を満たすスラリーA2を調製する。スラリーA2は、前記工程(i)において生成したヘテロポリ酸(塩)を含有する。

$$\alpha_{A2}/\alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (1)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (11)$$

式(1)中、 α_{A1} はスラリーA1の粒度分布の半値幅[μm]、 α_{A2} はスラリーA2の粒度分布の半値幅[μm]を示す。 α_{A2}/α_{A1} はスラリーA1とスラリーA2の粒度分布の半値幅の比であり、 α_{A2}/α_{A1} が1未満である場合、スラリーA1中の凝集した粒子が分散し、より均一な粒子を含むスラリーA2が調製されたことを示す。また式(11)中、 D_{A2} はスラリーA2の粒度分布のメディアン径[μm]を示す。

[0030] 前記式(1)および(11)を満たすスラリーA2を調製することにより、メタクリル酸選択率の高い触媒を得ることができる。これは、スラリーA1中の凝集した粒子が分散(解凝集)し、かつ規定のメディアン径を有するスラリーA2を用いて触媒を製造することにより、後述する工程(i i i)においてメタクリル酸製造に好適なヘテロポリ酸塩が製造されるためと考えられる。スラリーA2は $\alpha_{A2}/\alpha_{A1} \leq 0.95$ を満たし、 $\alpha_{A2}/\alpha_{A1} \leq 0.9$ を満たすことが好ましい。 α_{A2}/α_{A1} の下限は特に制限はないが、0.7

以上 ($\alpha_{A2}/\alpha_{A1} \geq 0.7$) で十分な効果を得ることができる。また α_{A2} は $9 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $7 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

D_{A2} の下限は $2 \mu\text{m}$ 以上であり、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また D_{A2} の上限は $50 \mu\text{m}$ 以下であり、 $25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0031] また、スラリー A2 は下記式 (I V) を満たすことが好ましい。

$$0.6 \leq D_{A2}/D_{A1} < 1.0 \quad (\text{I V})$$

式 (I V) 中、 D_{A1} は前記スラリー A1 の粒度分布のメディアン径 [μm]、 D_{A2} は前記スラリー A2 の粒度分布のメディアン径 [μm] を示す。 D_{A2}/D_{A1} はスラリー A1 とスラリー A2 の粒度分布のメディアン径の比であり、 D_{A2}/D_{A1} が 1 未満である場合、スラリー A1 中の凝集した粒子が分散（解凝集）したことで、スラリー A2 のメディアン径が減少していることを示す。一方、スラリー A1 中の粒子が破壊され、 D_{A2}/D_{A1} が 0.6 未満となった場合、得られる触媒のメタクリル酸選択率が低下する。スラリー A2 は、 $0.7 \leq D_{A2}/D_{A1} < 1.0$ を満たすことがより好ましい。

[0032] 前記式 (I) および (I I) を満たすスラリー A2 は、スラリー A1 を調製する槽と、スラリー A1 を用いて前記式 (I) および (I I) を満たすスラリー A2 を調製する手段が具備されている触媒の製造装置を用いて調製することができる。前記式 (I) および (I I) を満たすスラリー A2 を調製する手段は特に限定されないが、例えばスラリー A1 をポンプに供給し、せん断力を利用して調製する方法、スラリー A1 に超音波を照射して粒子に直接振動を与えて調製する方法、またはスラリー A1 中の凝集した粒子を篩（ろ過）、重力、慣性、遠心力等を用いて分離する方法が挙げられる。

[0033] 以下、スラリー A1 をポンプに供給することによりスラリー A2 を調製する方法について、添付の図面を参照し、実施形態を示して説明する。

[0034] <メタクリル酸製造用触媒の製造装置>

スラリー A1 をポンプに供給することによりスラリー A2 を調製する方法

は特段の制限はなく、例えば、図１に示すような製造装置（以下、単に「本製造装置」とも称する。）を用いて行うことができる。

[0035] 図１に示す製造装置は槽１と槽２とを有し、槽１と槽２はポンプ３１を備えた配管３２により接続されている。槽１には、攪拌機１１と、抜出口１２と、返液口１３とが設けられている。槽２には、攪拌機２１と、供給口２２と、抜出口２３と、送液供給口２４が設けられている。

配管３２は、槽１の抜出口１２と返液口１３を介して槽１に接続され、および槽２の送液供給口２４を介して槽１に接続されている。また配管３２は、槽１の返液口１３へつながる配管部分３２ａと、槽２の送液供給口２４へつながる配管部分３２ｂとを含み、配管部分３２ａと配管部分３２ｂの分岐部分には、２方バルブ３３が設けられている。この２方バルブ３３によって、ポンプ３１から送液されたスラリーＡ１を返液口１３もしくは送液供給口２４のいずれかへ送液できるように切り替えることができる。また、ポンプ３１と２方バルブ３３の間に圧力計３４を取り付けることで、ポンプ３１の吐出圧力を測定できる。なお、図１に示す製造装置は一例であり、他の構成を備えていてもよい。

[0036] 槽１および槽２の容積は特段の制限はなく、スラリーＡ１の容量に合わせて適宜選択すればよい。また、槽１および槽２の材質も特段の制限はなく、ステンレス製の槽や、内側がガラスコーティングされた槽を使用することができる。

[0037] ポンプ３１の形式は特に制限はなく、一般的に用いられるターボ型ポンプ、容積式ポンプなどを利用することができる。ターボ型ポンプとしては、遠心ポンプ、プロペラポンプ（軸粒ポンプ、斜流ポンプ）、粘性ポンプ等が挙げられる。また容積式ポンプとしては、往復式ポンプ、回転ポンプ等が挙げられる。これらの中でも、ターボ型ポンプまたは往復式ポンプを用いることが好ましく、ターボ型ポンプを用いることがより好ましい。

[0038] 配管３２（配管部分３２ａ、３２ｂを含む）の内径は特段の制限はないが、工業的な製造を考慮すると、５～５００ｍｍであることが処理量の観点か

ら好ましい。配管 3 2 の内径の下限は 7 mm 以上であることがより好ましく、10 mm 以上であることがさらに好ましい。また上限は 200 mm 以下であることがより好ましく、100 mm 以下であることがさらに好ましい。

[0039] <スラリー A 1 をポンプに供給することによるスラリー A 2 の調製>

上述の本製造装置を用いて、次のようにして前記式 (I) および (II) を満たすスラリー A 2 を調製することができる。

最初に、槽 1 においてスラリー A 1 を調製する。このとき、前記工程 (i) における調製容器として槽 1 を用いてもよく、前記工程 (i) により調製したスラリー A 1 を槽 1 へ供給しても良い。またこの際に、スラリー A 1 を攪拌機 1 1 により攪拌してもよい。

その後、抜出口 1 2 からスラリー A 1 を抜き出し、配管 3 2 を介してポンプ 3 1 へ供給し、配管部分 3 2 b を介して送液供給口 2 4 から槽 2 へ送液する。このとき、スラリー A 1 にポンプ 3 1 によるせん断力がかかることで、スラリー A 1 中の凝集した粒子が分散し、より均一な粒子を含むスラリー A 2 を調製することができる。

なおスラリー A 1 の送液は、配管部分 3 2 a を介して返液口 1 3 から槽 1 に戻るよう送液して循環させることもできる。スラリー A 1 の槽 2 への送液と槽 1 への送液は、両者を組み合わせて行ってもよい。すなわち、スラリー A 1 をポンプ 3 1 へ供給した後、槽 1 へ送液して戻し、少なくとも一部を循環させた後に、再度ポンプ 3 1 を利用して、スラリー A 1 を槽 1 から槽 2 に送液してもよい。なお、ここで「循環」とは、槽 1 から抜き出されポンプ 3 1 へ供給されたスラリー A 1 が再度槽 1 へ戻されることを意味し、循環は送液の一種である。

[0040] なお、槽 1 の抜出口 1 2 から抜き出されたスラリー A 1 を、槽 1 の返液口 1 3 側に送液する場合と、槽 2 の送液供給口 2 4 側に送液する場合とは、2 方バルブ 3 3 を用いてスラリー A 1 の送液ライン（配管部分 3 2 a、3 2 b）を切り替えて制御することができる。

また、スラリー A 1 の送液は、槽 1 および／または槽 2 において、攪拌機

11、21で攪拌しながら行ってもよい。

- [0041] スラリーA1のポンプ31への供給速度は、特段の制限はないが、1L／分以上であることが好ましい。これによりスラリーA1中の凝集した粒子を分散させるためのせん断力を発生させることができる他、スラリーA2を効率よく調製することができる。また、スラリーA1のポンプ31への供給速度は400L／分以下であることが好ましい。これにより、過度なせん断力を与えてスラリーA1中の粒子が破壊されることを抑制できる。スラリーA1のポンプ31への供給速度の下限は10L／分以上であることがより好ましく、100L／分以上であることがさらに好ましく、150L／分以上であることが特に好ましい。また上限は300L／分以下であることがより好ましく、250L／分以下であることがさらに好ましい。
- [0042] 前記工程(i)において調製したスラリーA1の容量を V_{A1} 、ポンプ31に供給されたスラリーA1の総容量を V_{POMP} としたとき、 V_{POMP}/V_{A1} が0.1以上で後述する工程(iii)における原料液Bの混合を開始することが好ましい。これにより、工程(iii)においてメタクリル酸製造に好適なヘテロポリ酸塩を安定に製造できる。なお、少なくとも一部のスラリーA1がポンプ31へ供給され、調製されたスラリーA2が槽2に存在している状態であれば、残りのスラリーA1をポンプ31へ供給しながら、槽2において原料液Bの混合を開始しても良い。 V_{POMP}/V_{A1} の下限は0.5以上であることがより好ましく、1.0以上であることがさらに好ましく、1.0より大きいことが特に好ましく、2.0以上であることが最も好ましい。ここで、 V_{POMP}/V_{A1} が1.0より大きいことは、スラリーA1をポンプ31へ供給した後、槽1へ送液して戻し、少なくとも一部を循環させた後に、再度ポンプ31を利用して、スラリーA1を槽1から槽2に送液していることを意味する(結果、循環され再度送液されたスラリーを含むスラリーと原料液Bが混合される)。一方、スラリーA1中の粒子同士が接触して破壊することを抑制するために、 V_{POMP}/V_{A1} の上限は10.0以下であることが好ましく、5.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。

なお $V_{\text{POMP}}/V_{\text{A1}}$ は、スラリー A 1 のポンプ 3 1 への供給速度に応じて適宜調整することが好ましい。スラリー A 1 の送液速度が高い場合はせん断力が高く、スラリー A 1 中の凝集した粒子を分散させやすいため、 $V_{\text{POMP}}/V_{\text{A1}}$ が小さい場合でも容易にスラリー A 2 を調製できる。

[0043] スラリー A 1 の送液中の温度は、特段の制限はないが、溶媒が気化してポンプ内でキャビテーションが発生しない温度であることが好ましく、なかでも、スラリー A 1 の性状を安定化させるために、 $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。スラリー A 1 の送液中の温度の下限は 40°C 以上であることがより好ましく、 50°C 以上であることがさらに好ましい。また上限は 120°C 以下であることがより好ましく、 100°C 以下であることがさらに好ましい。

[0044] スラリー A 1 を供給するポンプ 3 1 の吐出圧力は、特段の制限はないが、スラリー A 1 の性状を安定化させるために、 $1 \sim 1000 \text{ kPa}$ であることが好ましい。ポンプ 3 1 の吐出圧力の下限は 10 kPa 以上であることがより好ましく、 100 kPa 以上であることがさらに好ましい、また上限は 800 kPa 以下であることがより好ましく、 600 kPa 以下であることがさらに好ましい。

[0045] (工程 (i i i))

工程 (i i i) では、前記工程 (i i) で得られたスラリー A 2 とカチオン原料を含む原料液 B を混合し、スラリー C を調製する。

スラリー A 2 と原料液 B を混合することにより、スラリー A 2 に含まれるヘテロポリ酸 (塩) のカウンターカチオンが原料液 B に含まれるカチオンに置換され、ヘテロポリ酸塩を含有するスラリー C が得られる。

[0046] 前記式 (I) および (I I) を満たすスラリー A 2 と原料液 B を混合してスラリー C を製造することにより、メタクリル酸製造において選択率の高い触媒を得ることができる。このメカニズムは明らかではないが、以下の理由が考えられる。

[0047] 上述の通り、スラリー A 1 は少なくともリンおよびモリブデンを含むヘテ

ロポリ酸（塩）を含有しており、このヘテロポリ酸（塩）を含むスラリーA 1中の粒子は通常、凝集した状態で存在している。この状態のスラリーA 1に原料液Bを混合し、スラリーCを製造した場合、スラリーA 1中の凝集した粒子内部に原料液Bが均一に到達しにくいいため、ヘテロポリ酸塩を均一に形成することが困難となる。しかし、上述の工程（i i）において、スラリーA 1中の凝集した粒子が分散（解凝集）し、より均一な粒子を含むスラリーA 2が調製される。このスラリーA 2と原料液Bを混合することで、ヘテロポリ酸塩を均一に形成することができる。この均一なヘテロポリ酸塩がメタクリル酸製造用触媒として好適であり、その結果、メタクリル酸選択率の高い触媒が得られると考えられる。

なお、スラリーA 1と原料液Bとを混合した後に、形成した粒子を分散する処理を行った場合や、原料液B中の粒子のみを分散する処理を行った場合は、上述のようにメタクリル酸選択率の高い触媒は得られにくい。このように、まずスラリーA 1中の凝集した粒子を分散させてスラリーA 2を調製し、その後スラリーA 2と原料液Bを混合することが極めて重要である。ただし、必要に応じて、原料液B中の粒子を分散する処理を行ってもよい。

[0048] <原料液Bの調製>

原料液Bは、カチオン原料を含む。原料液Bは、カチオン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。

[0049] ここで「カチオン原料」とは、アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、遷移金属を含む化合物、卑金属を含む化合物、および窒素を含む化合物（アンモニア、アンモニウムイオンもしくはアルキルアンモニウムイオンを含む化合物、または含窒素ヘテロ環化合物）からなる群から選択される少なくとも1種を示す。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、遷移金属を含む化合物、卑金属を含む化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土

類金属、遷移金属または卑金属の硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキソ酸、オキソ酸塩等が挙げられる。アンモニウムイオンを含む化合物としては、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、リン酸アンモニウム、バナジン酸アンモニウム等が挙げられる。アルキルアンモニウムイオンを含む化合物としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ *n*-プロピルアンモニウム、テトラ *n*-ブチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム等のハロゲン化物または水酸化物等が挙げられる。含窒素ヘテロ環化合物としては、ピリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリンおよびこれらのアルキル誘導体等が挙げられる。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、カチオン原料としては、メタクリル酸選択率がより高いメタクリル酸製造用触媒が得られる観点から、アルカリ金属を含む化合物およびアンモニウムイオンを含む化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属を含む化合物およびアンモニウムイオンを含む化合物であることがより好ましい。

[0050] 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、水を用いることが好ましい。

[0051] なお、カチオン原料として複数の種類を用いる場合には、調製容器を複数用いて、各カチオン原料をそれぞれ溶媒に溶解または懸濁させることにより、原料液B 1、B 2、・・・のように複数の原料液Bを調製してもよい。

また、原料液B中のカチオン原料の濃度は特に限定されないが、5～90質量%の範囲内にすることが好ましい。

[0052] 原料液Bが上記原料に基づく粒子を含有する場合、原料液Bの粒度分布のメディアン径は特段の制限はないが、5 μm 以下であることが好ましい。これにより、後述する式(111)を満たすスラリーCを容易に調製することができる。原料液Bの粒度分布のメディアン径の上限は3 μm 以下であるこ

とがより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。原料液Bは、上記原料が全て溶解した溶液状態が好ましく、上記原料に基づく粒子を含有する場合は上記のようにメディアン径の上限は小さいことが好ましいが、反応物の粒子生成用の核として利用できる点から、メディアン径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が存在していてもよく、また $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が存在していてもよく、さらに $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が存在していてもよい。

[0053] <スラリーA2と原料液Bとの混合>

スラリーA2と原料液Bとの混合において、スラリーA2および原料液Bのいずれか一方の液に他方の液を添加して混合し、スラリーCを調製することができる。すなわち、スラリーA2に原料液Bを添加して混合するか、または原料液BにスラリーA2を添加して混合する。

なお、調製容器を複数用いて複数の原料液B1、B2・・・を調製した場合は、スラリーA2に対して、原料液B1、B2、・・・を順不同で添加してもよく、また同時に添加してもよい。また、いずれかの原料液Bに対してスラリーA2を添加し、得られた液体と他の原料液Bとを混合してもよく、スラリーA2を複数に分割して各原料液Bに添加した後、得られた各液体を混合してもよい。

[0054] 上記の混合においてはスラリーA2に原料液Bを添加して混合することが好ましく、具体的には、スラリーA2が入った槽に、原料液Bを添加して混合することが好ましい。例えば、図1に示す製造装置を用いた場合、槽1中のスラリーA1をポンプ31に供給することでスラリーA2を調製し、槽2へ移送されたスラリーA2に、供給口22から原料液Bを添加して混合することができる。カチオン原料を含む原料液Bを添加液として混合することで、よりメタクリル酸選択率向上に有効な粒子が生成されやすくなると推測される。

[0055] スラリーA2と原料液Bを混合する際の温度は、特段の制限はないが、 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。温度が 30°C 以上であることにより、ヘテロポリ酸塩を安定に生成できる。また温度が 150°C 以下であることに

より、溶媒の蒸発を避け、安定した環境でヘテロポリ酸塩を生成できる。この温度の下限は40℃以上が好ましく、上限は100℃以下であることがより好ましい。

[0056] スラリーA2と原料液Bを混合する際は、攪拌してもよい。攪拌装置としては、回転翼攪拌機、回転式攪拌装置、振り子式の直線運動型攪拌機、容器ごと振とうする振とう機、超音波等を用いた振動式攪拌機等の公知の攪拌装置が挙げられる。

[0057] <スラリーC>

スラリーA2と原料液Bの混合により得られるスラリーCは、下記式(ⅠⅠ)を満たすことが好ましい。

$$2 \leq D_c \leq 50 \quad (ⅠⅠⅠ)$$

式(ⅠⅠⅠ)中、 D_c は前記スラリーCの粒度分布のメディアン径[μm]を示す。

[0058] スラリーCが式(ⅠⅠⅠ)を満たすことにより、メタクリル酸製造に好適な細孔が形成できる。

[0059] スラリーCの粒度分布のメディアン径 D_c の下限は2.5 μm 以上が好ましく、3 μm 以上であることがより好ましい。また D_c の上限は50 μm 以下が好ましく、25 μm 以下であることがより好ましく、10 μm 以下であることがさらに好ましい。

またスラリーCの粒度分布の半値幅 α_c は10 μm 以下であることが好ましく、9 μm 以下であることがより好ましく、8 μm 以下であることがさらに好ましく、7.5 μm 以下であることが特に好ましい。

[0060] スラリーCは、上述のスラリーA1および原料液Bで挙げた金属等を含むが、メタクリル酸製造における選択率向上の観点から、乾燥後の成分が前記式(V)で示される組成を有することが好ましい。前記式(V)で示される組成になるよう、スラリーA1や原料液Bに元素の原料化合物を添加してもよいし、スラリーA2と原料液Bとの混合後に元素の原料化合物を追加してもよい。

[0061] スラリーCはヘテロポリ酸塩を含み、このヘテロポリ酸塩がケギン型構造を有することが好ましい。スラリーCがケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含むことにより、生成した粒子が変化しにくく安定して存在できるため、メタクリル酸選択率の高い触媒を得ることができる。

ケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含むスラリーCを得る方法としては、例えば前述の工程(i)において、スラリーA1のpHを予め低く調節し、スラリーCのpHを4以下、好ましくは3以下とする方法が挙げられる。スラリーCのpHは0.1～4の範囲に設定することができ、下限は0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、上限は3以下が好ましい。

なお、スラリーCがケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含むことは、スラリーCを乾燥させたものを赤外吸収分析で測定することにより確認することができる。ケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含む場合、得られる赤外吸収スペクトルは、1060、960、870、780 cm⁻¹付近に特徴的なピークを有する。

[0062] (工程(iv))

工程(iv)では、前記工程(iii)で得られたスラリーCを乾燥して、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。

乾燥温度は乾燥方法により異なるが、通常100～500℃で行うことができ、下限は140℃以上が好ましく、上限は400℃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

宣選択することができる。

工程（i v）で得られた乾燥物は触媒性能を示し、これをメタクリル酸製造用触媒として用いることができるが、更に、後述する成形や焼成を行うことで触媒としての性能が向上するため好ましい。本発明では、これら成形後、焼成後のものを含めて触媒と総称する。

[0063] （成形工程）

成形工程では、前記工程（i v）で得られた乾燥物を、必要に応じて成形して成形体を得る。なお、成形は後述する焼成工程の後に行っても良い。

成形方法には特に制限はなく、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、担体は特段の制限はないが、好ましくはシリカが挙げられる。

[0064] （焼成工程）

前記工程（i v）で得られた乾燥物、および前記成形工程で得られた成形体を焼成することが、メタクリル酸選択率の観点から好ましい。

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。

焼成容器の形状は特に制限されないが、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。

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

以上のようにして、メタクリル酸製造用触媒を製造することができる。

[0065] [メタクリル酸の製造方法]

本発明に係るメタクリル酸の製造方法においては、上述の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する。この方法によれば、メタクリル酸を高選択率で製造することができる。

[0066] 具体的には、メタクロレインおよび酸素を含む原料ガスと、上述のメタクリル酸製造用触媒とを接触させることでメタクリル酸を製造することができる。この反応は通常、固定床で行うことができる。触媒層は1層でもよく、2層以上であってもよい。メタクリル酸製造用触媒は、その他の添加剤が混合されたものであってもよい。

[0067] 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%以上がより好ましく、上限は10容量%以下であることがより好ましい。原料ガス中に含まれるメタクロレイン以外の成分としては、特段の制限はないが、水、酸素、窒素等が挙げられる。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。

[0068] 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モル以上がより好ましく、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等を用いてもよい。

[0069] 原料ガスは、メタクロレインおよび酸素（もしくは酸素源）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。さらに、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選択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%であることが好ましく、下限は1容量%以上がより好ましく、上限は40容量%以下であることがより好ましい。

[0070] 原料ガスとメタクリル酸製造用触媒との接触時間は、0.1～30秒であ

ることが好ましく、下限は1秒以上がより好ましく、上限は10秒以下であることがより好ましい。

[0071] 反応圧力は、0.1～1MPa（G）以下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。

反応温度は、特段の制限はないが、200～450℃であることが好ましく、下限は250℃以上がより好ましく、上限は400℃以下であることがより好ましい。

[0072] [メタクリル酸エステルの製造方法]

本発明に係るメタクリル酸エステルの製造方法は、上述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有する。この方法によれば、メタクロレインの酸化により得られるメタクリル酸を用いて、メタクリル酸エステルを得ることができる。

メタクリル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。反応温度は50～200℃が好ましい。

実施例

[0073] 以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。

[0074] <スラリーの粒度分布の測定>

スラリーの粒度分布の測定は、（株）島津製作所製の粒子径分布測定装置（商品名：SALD-7000）を用い、レーザ回折式粒径分布測定法により測定した。得られた体積基準の粒度分布において、最も粒子径の大きいピークの1/2の高さにおけるピーク幅を半値幅、累積50体積%に相当する

粒径をメディアン径とした。

[0075] <粘度の測定>

スラリーの粘度の測定は、ブルックフィールド社製のB型粘度計（商品名：LV DV-11）を用いて30℃において行った。スピンドルはNo. 2を使用し、30rpmにて測定を行った。

[0076] <スラリーの比重>

スラリーの比重は、100mlのメスシリンダーに充填した容量100mlのスラリーの重量から算出した。

[0077] <スラリーの固形分率>

スラリーの固形分率は、島津社製の水分計（商品名：MOC-120H）を用い、120℃で30分加熱することで測定した。

[0078] <原料ガスおよび生成物の分析>

原料ガスおよび生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行った（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）。

ガスクロマトグラフィーの分析結果から、メタクロレイン転化率およびメタクリル酸選択率を下記式にて求めた。

$$\text{メタクロレイン転化率 (\%)} = ((A - B) / A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率 (\%)} = (D / C) \times 100$$

（式中、Aは原料ガス中のメタクロレインに基づく炭素数、Bは原料ガスが触媒を通過し反応した後の反応ガス中のメタクロレインに基づく炭素数、Cは反応生成物全体に基づく炭素数、Dは原料ガスが触媒を通過し反応した後の反応ガス中の生成したメタクリル酸に基づく炭素数である。）

[0079] （製造例1）

図1に示す製造装置において、槽1へ純水400部を投入し、さらに三酸化モリブデン100部、メタバナジン酸アンモニウム7.0部、85%リン酸水溶液8.0部、および硝酸銅（II）三水和物5.6部を添加した。これを攪拌機11で攪拌しながら95℃に昇温し、その後、液温を95℃に保

ちつつ3時間攪拌することによりヘテロポリ酸を含有するスラリーA1を得た。

[0080] 得られたスラリーA1は、半値幅 $\alpha_{A1}=7.2\mu\text{m}$ 、メディアン径 $D_{A1}=3.2\mu\text{m}$ 、粘度 15cP 、比重 1.16kg/L 、固形分濃度 20.2% であった。

[0081] (実施例1)

製造例1により得られたスラリーA1について容量 V_{A1} を用い、ターボ型である渦巻き式ポンプ31に供給し、表1に示す条件で送液した。なお、ポンプ31の吐出圧力は圧力計34により測定した。最初に、スラリーA1が槽1の抜出口12から槽1の上部の返液口13へと循環するように、バルブ33を槽1側のライン(配管部分32a)に切り替えた状態で送液を行い、次いで、バルブ33を槽2側のライン(配管部分32b)へ切り替え、送液供給口24から槽2へスラリーA1を全量送液し、スラリーA2を調製した。ポンプ31に供給されたスラリーA1の総容量を V_{POMP} としたときの V_{POMP}/V_{A1} の値を表1に示す。

得られたスラリーA2の粒度分布、およびスラリーA1とスラリーA2の粒度分布の半値幅の比 α_{A2}/α_{A1} を表1に示す。

[0082] 次いで、次のようにしてスラリーA2とカチオン原料を含む原料液を混合してスラリーCを調製した。まず、槽2中のスラリーA2を 95°C に保持し、回転翼攪拌機21を用いて攪拌しながら、純水20部に溶解した重炭酸セシウム 8.5 部を供給口22から添加し、 15 分攪拌した。その後、純水 40 部に溶解した炭酸アンモニウム 15.0 部を供給口22から添加して 15 分攪拌し、ケギン型構造を有するヘテロポリ酸塩を含有するスラリーCを調製した。

得られたスラリーCのpH、半値幅およびメディアン径を表1に示す。

[0083] 次いで、得られたスラリーCを噴霧乾燥法により乾燥し、乾燥物を得た。続いて、得られた乾燥物を加圧成形した後に粉碎し、成形体を得た。得られた成形体を、内径 3 センチメートルの円筒状石英ガラス製焼成容器に充填し

、空気流通下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 380°C にて15時間焼成して触媒を得た。なお、得られた触媒の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{0.12}\text{P}_{1.2}\text{V}_{1.0}\text{Cu}_{0.4}\text{Cs}_{0.8}$ であった。

[0084] 得られた触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%、窒素55容量%の原料ガスを反応温度 285°C で通じ、メタクロレイン転化率が40%となるように、原料ガスと触媒との接触時間を調整して反応させた。

得られた生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析して、メタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表1に示す。

[0085] (実施例2)

製造例1により得られたスラリーA1を、表1に示す条件でポンプ31へ送液した以外は、実施例1と同様の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、これを用いて反応を行ってメタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表1に示す。

[0086] (比較例1)

製造例1により得られたスラリーA1のポンプ31への供給を行わずに、スラリーA1へ、純水20部に溶解した重炭酸セシウム8.5部を添加し15分攪拌し、続いて純水40部に溶解した炭酸アンモニウム15.0部を添加し15分攪拌して、スラリーCを得た。該スラリーCを用いて実施例1と同様の方法により触媒を製造し、これを用いて反応を行ってメタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表1に示す。

[0087] (実施例3)

製造例1により得られたスラリーA1を、表1に示す条件でポンプ31へ送液した以外は、実施例1と同様の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、これを用いて反応を行ってメタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表1に示す。

[0088] (実施例4)

製造例1により得られたスラリーA1を、表1に示す条件でポンプ31へ

送液した以外は、実施例 1 と同様の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、これを用いて反応を行ってメタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表 1 に示す。

[0089] (比較例 2)

製造例 1 により得られたスラリー A 1 のポンプ 3 1 への供給を行わずに、スラリー A 1 をホモジナイザーにより 3 0℃で高速攪拌した。その後、純水 2 0 部に溶解した重碳酸セシウム 8. 5 部を添加し 1 5 分攪拌し、続いて純水 4 0 部に溶解した炭酸アンモニウム 1 5. 0 部を添加し 1 5 分攪拌して、スラリー C を調製した。該スラリー C を用いて実施例 1 と同様の方法により触媒を製造し、これを用いて反応を行ってメタクリル酸選択率を算出した。得られた結果を表 1 に示す。

[0090]

[表1]

表1

	ポンプの条件				スラリーA2			D_{A2}/D_{A1}	スラリーC			メタクリル酸 選択率 [%]
	送液温度 [°C]	送液速度 [L/分]	吐出圧力 [kPa]	V_{POMP}/V_{A1}	半値幅 q_{A2} [μm]	メタクリン径 D_{A2} [μm]	q_{A2}/q_{A1}		pH	q_C [μm]	メタクリン径 D_C [μm]	
実施例1	95	222	500-520	3.8	5.6	3.0	0.78	0.94	2.5	5.5	3.0	94.1
実施例2	95	164	500-520	3.1	6.3	3.0	0.88	0.94	2.6	7.1	3.7	94.6
実施例3	95	229	500-520	1.0	5.6	3.0	0.78	0.94	2.5	6.6	3.0	94.1
実施例4	95	15	500-520	7.0	5.2	2.7	0.72	0.84	2.7	6.9	2.6	93.5
比較例1	-	-	-	-	7.2	3.2	1.00	1.00	2.2	8.0	6.9	92.4
比較例2	-	-	-	-	5.0	1.7	0.69	0.53	2.3	12.6	2.1	91.1

[0091] 表1に示す通り、既定の粒度分布を満たすスラリーA2を調製した実施例1〜4では、メタクリル酸選択率が高い触媒が得られることが確認された。これらの結果から、既定の粒度分布を満たすスラリーA2を調製することで

、スラリーCの調製においてヘテロポリ酸塩を均一に形成することができ、
所望のメタクリル酸製造用触媒を製造できることが分かる。

[0092] また実施例1～4に示されるように、スラリーA1をポンプに供給すること
でスラリーA2を調製する場合、スラリーA1のポンプへの供給速度に応
じて V_{POMP}/V_A を調整することにより、メタクリル酸選択率が高い触媒を製造で
きる。

[0093] 一方、既定の粒度分布を有するスラリーA2を製造する工程を行わなかつ
た比較例1では、得られる触媒のメタクリル酸選択率は低いものとなった。

また比較例2のように、スラリーA1に対してホモジナイザーを用いてせん
断力をかけた場合は、スラリーA1中の粒子が破壊されてしまった結果、
既定のメディアン径を満たすスラリーA2を調製することができず、得られ
る触媒メタクリル酸選択率は低いものとなった。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、メタクリル酸の製造において高いメタクリル酸選択率を
達成することができる触媒を提供できるため、工業的に有用である。

符号の説明

- [0095]
- 1 槽
 - 1 1 攪拌機
 - 1 2 抜出口
 - 1 3 返液口
 - 2 槽
 - 2 1 攪拌機
 - 2 2 供給口
 - 2 3 抜出口
 - 2 4 送液供給口
 - 3 1 ポンプ
 - 3 2 配管
 - 3 2 a、3 2 b 配管部分

3 3 2方バルブ

3 4 圧力計

請求の範囲

[請求項1] メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒を製造する方法であって、

(i) 少なくともリンおよびモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩を含有するスラリーA1を調製する工程と、

(ii) 前記スラリーA1を用いて、下記式(Ⅰ)および(ⅠⅠ)を満たすスラリーA2を調製する工程と、

(iii) 前記スラリーA2とカチオン原料を含む原料液Bを混合し、スラリーCを調製する工程と、

(iv) 前記スラリーCを乾燥する工程と、
を有する、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$\alpha_{A2} / \alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (Ⅰ)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (ⅠⅠ)$$

(式(Ⅰ)中、 α_{A1} は前記スラリーA1の粒度分布の半値幅[μm]、 α_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布の半値幅[μm]を示す。また式(ⅠⅠ)中、 D_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布のメディアン径[μm]を示す。)

[請求項2] 下記式(ⅠⅠⅠ)を満たす、請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$2 \leq D_C \leq 50 \quad (ⅠⅠⅠ)$$

(式(ⅠⅠⅠ)中、 D_C は前記スラリーCの粒度分布のメディアン径[μm]を示す。)

[請求項3] 下記式(ⅠⅤ)を満たす、請求項1または2に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

$$0.6 \leq D_{A2} / D_{A1} < 1.0 \quad (ⅠⅤ)$$

(式(ⅠⅤ)中、 D_{A1} は前記スラリーA1の粒度分布のメディアン径[μm]、 D_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布のメディアン径[μm]を示す。)

- [請求項4] 前記工程 (i i) において、前記スラリー A 1 をポンプに供給することにより前記スラリー A 2 を調製する、請求項 1 から 3 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。
- [請求項5] 前記工程 (i) において調製した前記スラリー A 1 の容量を V_{A1} 、前記ポンプに供給された前記スラリー A 1 の総容量を V_{POMP} としたとき、前記工程 (i i i) において、前記原料液 B の混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が 0.1 以上である、請求項 4 に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。
- [請求項6] 前記工程 (i i i) において、前記原料液 B の混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が 1.0 以上、10.0 以下である、請求項 4 または 5 に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記工程 (i i i) において、前記原料液 B の混合を開始したときの V_{POMP}/V_{A1} が 1.0 より大きい、請求項 4 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の製造方法。
- [請求項8] 前記スラリー A 1 の前記ポンプへの供給速度が 1 L/分以上である、請求項 4 から 7 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。
- [請求項9] 前記ポンプが、ターボ型ポンプまたは往復式ポンプである、請求項 4 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。
- [請求項10] 前記工程 (i) において前記スラリー A 1 を調製する槽を槽 1、前記工程 (i i i) において前記スラリー A 2 と前記原料液 B を混合する槽を槽 2 としたとき、前記槽 1 と前記槽 2 が異なる槽である、請求項 4 から 9 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。
- [請求項11] 前記槽 1 および前記槽 2 が配管で接続されている、請求項 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] 前記ポンプが前記配管に設けられている、請求項 11 に記載のメタ

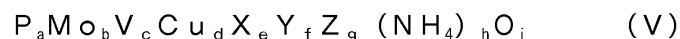
クリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項13] 前記カチオン原料が、アルカリ金属を含む化合物およびアンモニウムイオンを含む化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1から12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。

[請求項14] 前記スラリーA1の30℃における粘度が1～200cPである、請求項1から13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。

[請求項15] 前記スラリーA1の固形分濃度が5～60質量%である、請求項1から14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。

[請求項16] 前記触媒が下記式(V)で示される組成を有する、請求項1から15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。



(式中、P、Mo、V、Cu、NH₄およびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅、アンモニウムおよび酸素を示す。Xはケイ素、チタン、ゲルマニウム、砒素、アンチモン、およ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はニオブ、タンタル、タングステン、セリウム、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウムおよびランタ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はリチウム、ナトリウム、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種の元素を示す。a～iは各成分のモル比率を表し、b=12の時、a=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0.1～3、f=0～3、g=0.01～3、h=0～20を満たし、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17] 請求項1から16のいずれか1項に記載の方法により製造された触

媒の存在下でメタクロレインを酸化する、メタクリル酸の製造方法。

[請求項18] 請求項17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、メタクリル酸エステルの製造方法。

[請求項19] メタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒を製造する装置であって、

少なくともリンおよびモリブデンを含むスラリーA1を調製する槽と、

前記スラリーA1を用いて、下記式(1)および(11)を満たすスラリーA2を調製する手段が具備されている、メタクリル酸製造用触媒の製造装置。

$$\alpha_{A2} / \alpha_{A1} \leq 0.95 \quad (1)$$

$$2 \leq D_{A2} \leq 50 \quad (11)$$

(式(1)中、 α_{A1} は前記スラリーA1の粒度分布の半値幅[μm]、 α_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布の半値幅[μm]を示す。また式(11)中、 D_{A2} は前記スラリーA2の粒度分布のメディアン径[μm]を示す。)

[請求項20] 前記スラリーA1を調製する槽1と、前記スラリーA1とカチオン原料を含む原料液Bを混合する槽2が具備されている、請求項19に記載の製造装置。

[請求項21] 前記槽1と前記槽2が配管で接続されている、請求項20に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造装置。

[請求項22] 前記配管にポンプが設けられている、請求項21に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造装置。