

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、前記触媒はモリブデンを含有する金属酸化物を含むものであり、前記金属酸化物は下記条件（a）および（b）を満たす環状構造を有することを特徴とする、メタクリル酸製造用触媒。

（a）下記式（I）を満たす環状構造。

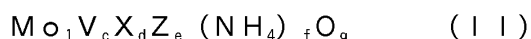
$$\text{(Mo、VおよびXのモル数の合計)} : \text{(Oのモル数)} = 7 : 35 \quad \text{(I)}$$

（式（I）中、Mo、VおよびOは、それぞれモリブデン、バナジウムおよび酸素を示す。Xはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、銅、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、リン、ヒ素、アンチモン、テルル、ビスマス、ホウ素、インジウム、亜鉛、マグネシウムおよびセリ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。）

（b）金属一酸素八面体（オクタヘドラル構造体）7個それぞれが隣接する頂点の酸素を共有して結合した環状構造。

〔請求項2〕 前記金属酸化物が下記条件（c）を満たす、請求項1に記載のメタクリル酸製造用触媒。

（c）下記式（II）で表される組成を有する金属酸化物。



（式（II）中、Mo、V、NH₄およびOは、それぞれモリブデン、バナジウム、アンモニウム根および酸素を示す。Xはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、銅、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、リン、ヒ素、アンチモン、テルル、ビスマス、ホウ素、インジウム、亜鉛、マグネシウムおよびセリ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。Zはリチウム、ナトリウム、カリウ

ム、ルビジウム、セシウムおよびカル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。c～gは、各成分のモル比率を表し、 $0 \leq c < 0.5$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 0.1$ であり、g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3] 前記式(11)において $0 < c < 0.5$ である、請求項2に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項4] 前記金属酸化物が下記条件(d)を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(d) 前記金属酸化物の質量をM1、前記金属酸化物に含まれる不活性成分の質量をM2としたとき、下記式(111)を満たす金属酸化物。

$$0 \leq M2/M1 < 0.05 \quad (111)$$

[請求項5] 前記金属酸化物が下記条件(e)を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(e) 前記金属酸化物のFT-IR測定により得られる赤外吸収スペクトルと、前記金属酸化物を2.0容量%以上のメタクロレイン雰囲気下で60分間保持した後のFT-IR測定により得られる赤外吸収スペクトルとの差スペクトルにおいて、 $1557 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1456 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ および $1374 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを有する金属酸化物。

[請求項6] 前記金属酸化物が下記条件(f)を満たす、請求項1～5のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(f) 窒素吸着により算出されるBET比表面積Sが $1.5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である金属酸化物。

[請求項7] 前記金属酸化物が下記条件(g)を満たす、請求項1～6のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(g) X線回折パターン(Cu-K α 線使用)において、 $2\theta = 2$

2. $1^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ および $45.2^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ に回折ピークを示す金属酸化物。

[請求項8] 前記金属酸化物が下記条件 (g 1) を満たす、請求項 7 に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(g 1) X線回折パターン (Cu-K α 線使用) において、 $2\theta = 22.1^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ および $45.2^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ のみに回折ピークを示す金属酸化物。

[請求項9] 前記条件 (g) において、さらに $2\theta = 6.6^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $7.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $9.0^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $26.4^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $26.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $27.2^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ および $27.4^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ に回折ピークを示す、請求項 7 に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項10] 前記条件 (g) において、さらに $2\theta = 4.7^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $8.3^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $25.3^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $25.7^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $27.0^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $27.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ および $28.3^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ に回折ピークを示す、請求項 7 に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項11] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

(1) 少なくともモリブデンを含む水溶液またはスラリーを $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ にて $3 \sim 200$ 時間加熱し、固形分を生成する工程と、

(2) 前記固形分を焼成し、金属酸化物を得る工程と、
を含む、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項12] 請求項 9 または 10 に記載のメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

(1) 少なくともモリブデンを含む水溶液またはスラリーを $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ にて $3 \sim 200$ 時間加熱し、固形分を生成する工程と、

(1 b) 前記固形分をシュウ酸水溶液、塩酸、エチレングリコールまたは過酸化水素水中で分散処理し、固形分を得る工程と、

(2b) (1b) で得られた固形分を焼成し、金属酸化物を得る工程と、

を含む、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項13] 前記固形分が下記条件 (h) および (i) を満たす、請求項11または12に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

(h) 電子顕微鏡で観察される結晶の平均長さが $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である固形分。

(i) 電子顕微鏡で観察される結晶の平均アスペクト比が $2 \sim 30$ である固形分。

(ただし、平均アスペクト比 = (結晶の平均長さ) / (結晶の平均直径) とする。)

[請求項14] 請求項1～10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、メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造するメタクリル酸の製造方法。

[請求項15] 請求項11～13のいずれか1項に記載の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、該メタクリル酸製造用触媒を用いてメタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造するメタクリル酸の製造方法。

[請求項16] 原料ガスとして下記式 (IV) で示す組成を有するガスを供給する、請求項14または15に記載のメタクリル酸の製造方法。

メタクロレイン : 酸素 : 水蒸気 : $A = k : l : m : n$ (IV)

(式 (IV) 中、Aは窒素またはヘリウムを示す。k～nは各気体のモル比率を表し、 $k + l + m + n = 100$ とした時、 $0.5 < k < 8.0$ 、 $2.0 < l < 20.0$ 、 $0 \leq m < 45$ である。)

[請求項17] 反応温度が $180 \sim 500^\circ\text{C}$ であり、下記式 (V) を満たすようにメタクロレインを含む原料ガスを供給する、請求項14～16のいずれか1項に記載のメタクリル酸の製造方法。

$15 < W/F < 550$ (V)

(式(V)中、Wは反応器に充填した前記金属酸化物の質量(g)を表し、Fは単位時間当たりのメタクロレインの供給量(mol/h)を表す。)

[請求項18] 反応温度が180～500℃であり、下記式(VI)を満たすようにメタクロレインを含む原料ガスを供給する、請求項14～17のいずれか1項に記載のメタクリル酸の製造方法。

$$0.00002 < F / (S \times W) < 0.008 \quad (VI)$$

(式(VI)中、Sは窒素吸着により算出される前記金属酸化物のBET比表面積(m²/g)を表し、Wは反応器に充填した前記金属酸化物の質量(g)を表し、Fは単位時間当たりのメタクロレインの供給量(mol/h)を表す。)

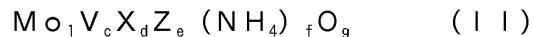
[請求項19] 請求項14～18のいずれか1項に記載の方法により製造されたメタクリル酸をエステル化するメタクリル酸エステルの製造方法。

[請求項20] 請求項14～18のいずれか1項に記載の方法によりメタクリル酸を製造し、該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21] 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、下記条件(b')および(c)を満たす金属酸化物を含有することを特徴とする、メタクリル酸製造用触媒。

(b') 金属一酸素八面体(オクタヘドラル構造体)7個それぞれが結合した環状構造を含有する金属酸化物。

(c) 下記式(II)で表される組成を有する金属酸化物。



(式(II)中、Mo、V、NH₄およびOは、それぞれモリブデン、バナジウム、アンモニウム根および酸素を示す。Xはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、銅、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、リン、ヒ素、アンチモン、テルル、ビスマス、ホウ素、イン

ジウム、亜鉛、マグネシウムおよびセリ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。Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびカル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。c～gは、各成分のモル比率を表し、 $0 \leq c < 0.5$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 0.1$ であり、g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22] 前記式(11)において $0 < c < 0.5$ である、請求項21に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項23] 前記金属酸化物が下記条件(d)を満たす、請求項21または22に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(d) 前記金属酸化物の質量をM1、前記金属酸化物に含まれる不活性成分の質量をM2としたとき、下記式(111)を満たす金属酸化物。

$$0 \leq M2/M1 < 0.05 \quad (111)$$

[請求項24] 前記金属酸化物が下記条件(e)を満たす、請求項21～23のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(e) 前記金属酸化物のFT-IR測定により得られる赤外吸収スペクトルと、前記金属酸化物を2.0容量%以上のメタクロレイン雰囲気下で60分間保持した後のFT-IR測定により得られる赤外吸収スペクトルとの差スペクトルにおいて、 $1557 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1456 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ および $1374 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを有する金属酸化物。

[請求項25] 前記金属酸化物が下記条件(f)を満たす、請求項21～24のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(f) 窒素吸着により算出されるBET比表面積Sが $1.5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である金属酸化物。

[請求項26] 前記金属酸化物が下記条件(g)を満たす、請求項21～25のい

ずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒。

(g) X線回折パターン(Cu-K α 線使用)において、 $2\theta = 22.1^\circ \pm 0.3^\circ$ および $45.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを示す金属酸化物。

[請求項27] 前記金属酸化物が下記条件(g1)を満たす、請求項26に記載のメタクリル酸製造用触媒。

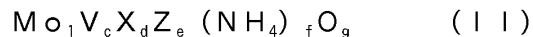
(g1) X線回折パターン(Cu-K α 線使用)において、 $2\theta = 22.1^\circ \pm 0.3^\circ$ および $45.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のみに回折ピークを示す金属酸化物。

[請求項28] 前記条件(g)において、さらに $2\theta = 6.6^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $7.9^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $9.0^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $26.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $26.9^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $27.2^\circ \pm 0.3^\circ$ および $27.4^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを示す、請求項26に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項29] 前記条件(g)において、さらに $2\theta = 4.7^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $8.3^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $25.3^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $25.7^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $27.0^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $27.9^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.3^\circ \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを示す、請求項26に記載のメタクリル酸製造用触媒。

[請求項30] 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、下記条件(c)および(g1)を満たす金属酸化物を含有するメタクリル酸製造用触媒。

(c) 下記式(11)で表される組成を有する金属酸化物。



(式(11)中、Mo、V、NH₄およびOは、それぞれモリブデン、バナジウム、アンモニウム根および酸素を示す。Xはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、銅、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム

、白金、リン、ヒ素、アンチモン、テルル、ビスマス、ホウ素、インジウム、亜鉛、マグネシウムおよびセリ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。Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびカル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。c～gは、各成分のモル比率を表し、 $0 \leq c < 0.5$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 0.1$ であり、g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。)

(g 1) X線回折パターン(Cu-K α 線使用)において、 $2\theta = 22.1^\circ \pm 0.3^\circ$ および $45.2^\circ \pm 0.3^\circ$ のみに回折ピークを示す金属酸化物。

[請求項31] 請求項21～30のいずれか1項に記載のメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

(1) 少なくともモリブデンを含む水溶液またはスラリーを80～300℃にて3～200時間加熱し、固形分を生成する工程と、

(2) 前記固形分を焼成し、金属酸化物を得る工程と、を含む、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項32] 請求項28または29に記載のメタクリル酸製造用触媒を製造する方法であって、

(1) 少なくともモリブデンを含む水溶液またはスラリーを80～300℃にて3～200時間加熱し、固形分を生成する工程と、

(1 b) 前記固形分をシュウ酸水溶液、塩酸、エチレングリコールまたは過酸化水素水中で分散処理し、固形分を得る工程と、

(2 b) (1 b) で得られた固形分を焼成し、金属酸化物を得る工程と、

を含む、メタクリル酸製造用触媒の製造方法。

[請求項33] 前記固形分が下記条件(h)および(i)を満たす、請求項31または32に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

(h) 電子顕微鏡で観察される結晶の平均長さが $2 \sim 50 \mu\text{m}$ である固形分。

(i) 電子顕微鏡で観察される結晶の平均アスペクト比が $2 \sim 30$ である固形分。

(ただし、平均アスペクト比 = (結晶の平均長さ) / (結晶の平均直径) とする。)

[請求項34] 請求項21～30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、メタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造するメタクリル酸の製造方法。

[請求項35] 請求項31～33のいずれか1項に記載の方法によりメタクリル酸製造用触媒を製造し、該メタクリル酸製造用触媒を用いてメタクロレインの酸化によりメタクリル酸を製造するメタクリル酸の製造方法。

[請求項36] 原料ガスとして下記式(IV)で示す組成を有するガスを供給する、請求項34または35に記載のメタクリル酸の製造方法。

メタクロレイン：酸素：水蒸気：A = k : l : m : n (IV)

(式(IV)中、Aは窒素またはヘリウムを示す。k～nは各気体のモル比率を表し、 $k + l + m + n = 100$ とした時、 $0.5 < k < 8.0$ 、 $2.0 < l < 20.0$ 、 $0 \leq m < 45$ である。)

[請求項37] 反応温度が $180 \sim 500^\circ\text{C}$ であり、下記式(V)を満たすようにメタクロレインを含む原料ガスを供給する、請求項34～36のいずれか1項に記載のメタクリル酸の製造方法。

$1.5 < W/F < 550$ (V)

(式(V)中、Wは反応器に充填した前記金属酸化物の質量(g)を表し、Fは単位時間当たりのメタクロレインの供給量(mol/h)を表す。)

[請求項38] 反応温度が $180 \sim 500^\circ\text{C}$ であり、下記式(VI)を満たすようにメタクロレインを含む原料ガスを供給する、請求項34～37のい

ずれか 1 項に記載のメタクリル酸の製造方法。

$$0.00002 < F / (S \times W) < 0.008 \quad (V I)$$

(式 (V I) 中、S は窒素吸着により算出される前記金属酸化物の B E T 比表面積 (m^2/g) を表し、W は反応器に充填した前記金属酸化物の質量 (g) を表し、F は単位時間当たりのメタクロレインの供給量 (mol/h) を表す。)

[請求項39] 請求項 3 4 ～ 3 8 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40] 請求項 3 4 ～ 3 8 のいずれか 1 項に記載の方法によりメタクリル酸を製造し、該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。