

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4536656号
(P4536656)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J	33/00	(2006.01)	BO1J	33/00	A
BO1J	27/198	(2006.01)	BO1J	27/198	Z
CO7C	51/235	(2006.01)	CO7C	51/235	
CO7C	57/055	(2006.01)	CO7C	57/055	B
CO7B	61/00	(2006.01)	CO7B	61/00	300

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-507984 (P2005-507984)
 (86) (22) 出願日 平成16年1月9日(2004.1.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/000102
 (87) 国際公開番号 W02004/062798
 (87) 国際公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)
 審査請求日 平成19年1月9日(2007.1.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-3115 (P2003-3115)
 (32) 優先日 平成15年1月9日(2003.1.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 官崎 昭夫
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 谷口 芳行
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社大竹事業所内
 (72) 発明者 黒田 徹
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の保存方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリン - モリブデン - バナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ触媒の保存方法。

【請求項 2】

前記触媒の保持温度が 0 以上、触媒製造時の焼成温度以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 3】

前記反応器内のガス中の水分量が 1 容積% 以下である請求項 1 又は 2 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 4】

前記触媒の温度を 0 以上、触媒製造時の焼成温度以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.8 容積% 以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる請求項 1 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 5】

前記反応器内に流通させるガスが、空気である請求項 4 に記載の触媒の保存方法。

【請求項 6】

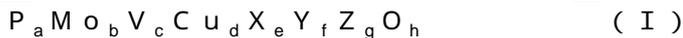
前記触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒の保存方法。

10

20

【請求項7】

前記触媒が、下記式 (I) で表わされる請求項6に記載の触媒の保存方法。



(式 (I) 中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、触媒の保存方法に関し、より詳しくは、リン - モリブデン - バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に触媒を充填した後、あるいは、運転を停止している間に、触媒が劣化するのを防止して保存する方法に関する。

【背景技術】

従来、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリン - モリブデン - バナジウム系触媒は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法などにおいて使用されている。工業的には、リン - モリブデン - バナジウム系触媒を多管式熱交換型反応器に充填し、固定床方式、反応温度 $250 \sim 400$ 程度でメタクロレインからメタクリル酸は製造されている。

リン - モリブデン - バナジウム系触媒は、比較的長時間にわたって反応に使用されるが、反応中に経時劣化することが知られている。触媒は、工業的見地および経済的見地から、触媒活性を長期にわたって安定に維持できることが望ましい。このため、触媒の調製方法や触媒組成について改良が重ねられている。

また、劣化した触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特開昭60-232247号公報には、活性の劣化した触媒を水性媒体中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理する触媒の再生方法が開示されている。また、特開平6-233938号公報には、使用した触媒を、酸化剤または酸化方法の作用および酢酸および/またはそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥およびか焼により再生する方法において、金属成分の含量を定量的に測定し、この含量をそれぞれ初期の値になるように補充することを特徴とする触媒の再生方法が開示されている。特開昭60-232247号公報および特開平6-233938号公報に記載の方法はいずれも、触媒を反応器から取り出して再生させる方法である。

一方、反応器内で触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特開昭58-156351号公報には、活性の低下した触媒を水蒸気分圧 $10 \text{ vol} \%$ 以上の気流中で $70 \sim 240$ の温度で処理する触媒の再生方法が開示されている。特開平6-7685号公報には、触媒活性の劣化した触媒を反応管内で再生するに際し、分子状酸素を少なくとも 0.1 容量%含有する酸化性ガス流通下、 $300 \sim 410$ の温度で $0.5 \sim 50$ 時間熱処理する劣化触媒の再生法が開示されている。

また、特開平8-332387号公報には、炭素数4の炭化水素を酸化して無水マレイン酸を製造する方法において使用したバナジウムとリンとの複合酸化物から成る触媒を、 $300 \sim 600$ にて、触媒 1 g 当たり $0.02 \sim 30 \text{ g}$ の量の水蒸気と接触させる触媒の再生方法が開示されている。特開平6-262081号公報には、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する工程で触媒活性が低下したモリブデン - バナジウム系酸化触媒を、少なくとも 3 容量%の分子状酸素お

10

20

30

40

50

よび少なくとも0.1容量%の水蒸気を含む混合ガスの流通下に、300～450の範囲の温度で熱処理する触媒の再生方法が開示されている。

触媒の劣化を防止し、長期にわたって触媒を安定に使用することは、工業的に重要である。

【発明の開示】

本発明は、リン-モリブデン-バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を防止することができる、簡便な触媒の保存方法を提供することを目的とする。

本発明は、反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリン、モリブデンおよびバナジウムを含むリン-モリブデン-バナジウム系触媒を、触媒乾燥重量1g当たりの含水量が30mg以下の状態に保つ触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の保持温度が0以上、触媒製造時の焼成温度以下であり、かつ、前記反応器内のガス中の水分量が1容積%以下である上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の保持温度が15以上、150以下であり、かつ、前記反応器内のガス中の水分量が0.5容積%以下である上記の触媒の保存方法に関する。

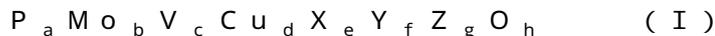
また、本発明は、前記触媒の温度を0以上、触媒製造時の焼成温度以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が0.8容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の温度を15以上、150以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が0.5容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記リン-モリブデン-バナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記リン-モリブデン-バナジウム系触媒が、下記式(I)で表わされる上記の触媒の保存方法に関する。



(式(I)中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

また、本発明は、前記リン-モリブデン-バナジウム系触媒を暗所に保存する上記の触媒の保存方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

反応器内に充填された触媒を用いて目的物を連続的に製造するプロセスにおいては、触媒の充填から反応開始まで、あるいは、休憩中(反応停止中)など、反応を行わない状態で反応器内に触媒を保持することがある。メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際などに使用されるリン-モリブデン-バナジウム系触媒は、反応中に活性低下、さらには失活が生じる以外に、このような反応開始前、あるいは、反応停止中においても、触媒の活性が低下する場合がある。

本願発明者は、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下の原因が触媒の吸湿によることを見出した。また、一旦吸湿により活性が低下した触媒は、単に乾燥空气中で再乾燥しても活性が戻らないことも見出した。

本発明においては、リン - モリブデン - バナジウム系触媒を触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下 (0 mg も含む) の状態に保つことにより、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下を防止し、その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することを可能にしている。

リン - モリブデン - バナジウム系触媒の乾燥重量 1 g 当たりの含水量は、20 mg 以下に保持することが好ましく、10 mg 以下がより好ましい。

リン - モリブデン - バナジウム系触媒の含水量を上記範囲内に保つためには、触媒の保持温度、および、触媒と接触するガス中の水分量が重要である。

触媒の組成や、その他の保存条件などによって異なるが、触媒の保持温度は、通常、触媒製造時の焼成温度以下、好ましくは反応温度以下、より好ましくは 150 以下である。なお、焼成温度は通常 300 ~ 500 程度、反応温度は通常 300 ~ 400 程度である。また、触媒の保持温度は、通常、0 以上であり、好ましくは 15 以上である。触媒の保持温度は、触媒の熱安定性、経済的観点から、あまりに高温にしないことが好ましい。

触媒の組成や、その他の保存条件などによって異なるが、反応器内のガス中の水分量は 1 容積% 以下 (0 容積% も含む) が好ましく、0.8 容積% 以下がより好ましく、0.5 容積% 以下が特に好ましい。

反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、例えば、水分の含有量が 1 容積% 以下、より好ましくは 0.8 容積% 以下、特に好ましくは 0.5 容積% 以下で、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを反応器内に流通させる方法が挙げられる。この方法は、大掛かりな工事を必要とせず、また、機器の損傷あるいはシール不良部分があったとしても外気が反応器内に入る可能性が低い。触媒性能を低下させる成分としては、例えば、ハロゲン、ハロゲン含有化合物、硫黄含有化合物などが挙げられる。

反応器内に流通させる、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスとしては、不活性ガス、酸素を含有する酸化性ガスなどが挙げられる。具体的には、空気、酸素、窒素、燃焼ガスなどが挙げられる。これらのガスは単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。酸素を含有する場合、酸素濃度は特に限定されないが、経済性、安全性などの点から 10 ~ 30 容積% が好ましい。反応器内に流通させるガスとしては、コストなどの点から、空気を用いることが好ましい。

反応器内に流通させるガス中の水分量は、例えば、ガスを一度低温にし、その温度での飽和蒸気量までガス中の水分量を低減させることにより調整することができる。また、ガス中の水分量が少ない計器用空気、計装用空気などをそのまま使用することもできる。

反応器内に流通させるガス量としては、外気が反応器内に入らない量であれば特に制限されない。反応器内に流通させるガス量は、反応器の密閉性、経済性、作業性などを考慮して適宜決めることができる。

また、反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、他に、反応器内を水分の含有量が 1 容積% 以下、好ましくは 0.5 容積% 以下の実質的に反応性のないガス (触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガス) で満たした後、反応器のガスの入口側および出口側の配管に閉止板などを挿入し、密閉する方法が挙げられる。

本発明においては、触媒の活性劣化をより抑制できる点から、反応器内を暗所にしてリン - モリブデン - バナジウム系触媒を保存することが好ましい。

本発明で用いるリン - モリブデン - バナジウム系触媒は、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するものであれば特に限定されないが、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用されるリン - モリブデン - バナジウム系触媒である場合により良好な結果が得られる。特に、下記式 (I) で表わされるリン - モリブデン - バナジウム系触媒である場合に、より良好な結果が得られる。



10

20

30

40

50

(式(I)中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき $a = 0.5 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

10

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例、比較例および参考例中の「部」は「質量部」を意味する。また、「%」は断りがない限り「容量%」を意味する。

メタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率、メタクリル酸の収率、および、触媒の含水量は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率}(\%) = B / A \times 100$$

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

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

$$\text{触媒の含水量}(\text{mg} / \text{g}) = D / E$$

20

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数を表す。Dは触媒中の水分の重量(mg)、Eは乾燥状態での触媒重量、すなわち触媒乾燥重量(g)を表す。

生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行なった。

触媒の含水量は、参考例では触媒調製後の触媒について、実施例および比較例では反応器内に同条件で保持した触媒について、触媒重量を測定した後、130℃で16時間乾燥させて重量(触媒乾燥重量)を測定し、その差を触媒中の水分の重量として上記の式から求めた。

〔参考例1〕

30

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部および硝酸カリウム4.8部を純水100部に溶解した。この溶液を攪拌しながら、85重量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらにテルル酸1.1部を純水20部に溶解した溶液と、三酸化アンチモン5.4部とを加えて95℃に昇温した。これに、硝酸銅4.5部および硝酸第二鉄3.8部を純水30部に溶解した溶液を加え、この混合液を100℃で加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥した後、加圧成型し、空気流通下に380℃で5時間熱処理してリン-モリブデン-バナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、

$\text{Mo}_{1.2} \text{P}_{1.5} \text{V}_{0.5} \text{Fe}_{0.2} \text{Cu}_{0.4} \text{Sb}_{0.8} \text{K}_{1.0} \text{Te}_{0.1}$
であった。触媒の含水量は3.7 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

40

この触媒を内径16.1 mm、長さ600 mmのステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン6%、酸素11%、水蒸気30%および窒素53%からなる反応ガスを、常圧下、反応温度285℃、接触時間3.8秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集して分析した結果、メタクロレインの反応率は87.8%、メタクリル酸の選択率は87.5%、メタクリル酸の収率は76.8%であった。

【実施例1】

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10日間、触媒層の温度を20℃に保持しながら、水分量0.3%の空気を単位触媒重量(g)当たり0.3 L / Hr流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は5.6 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

50

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 87.0%、メタクリル酸の選択率は 88.2%、メタクリル酸の収率は 76.7%であった。

【実施例 2】

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、40日間、触媒層の温度を 15 に保持しながら、水分量ほぼ 0%の計器用空気(露点 - 35)を単位触媒重量(g)当たり 0.6 L/Hr 流通させた。40日間保持後の触媒の含水量は 3.8 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 86.6%、メタクリル酸の選択率は 88.1%、メタクリル酸の収率は 76.3%であった。

10

【実施例 3】

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、20日間、触媒層の温度を 30 に保持しながら、水分量 0.2%の空気を単位触媒重量(g)当たり 0.3 L/Hr 流通させた。20日間保持後の触媒の含水量は 4.2 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 86.2%、メタクリル酸の選択率は 88.6%、メタクリル酸の収率は 76.4%であった。

〔比較例 1〕

20

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、16時間、触媒層の温度を 15 に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり 0.3 L/Hr 流通させた。16時間保持後の触媒の含水量は 4.3 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 77.4%、メタクリル酸の選択率は 88.2%、メタクリル酸の収率は 68.3%であった。

〔比較例 2〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10日間、触媒層の温度を 30 に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は 6.3.7 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

30

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 60.3%、メタクリル酸の選択率は 80.2%、メタクリル酸の収率は 48.4%であった。

〔比較例 3〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、比較例 1 と同様に、16時間、触媒層の温度を 15 に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり 0.3 L/Hr 流通させた。

この触媒を、水分量ほぼ 0%の計装用空気流通下、280 で5時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は 4.0 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

40

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 77.7%、メタクリル酸の選択率は 88.5%、メタクリル酸の収率は 68.8%であった。

〔比較例 4〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、比較例 2 と同様に、10日間、触媒層の温度を 30 に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり 0.3 L/Hr 流通させた。

この触媒を、水分量ほぼ 0%の計装用空気流通下、280 で5時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は 6.8 mg - H₂O / g - 触媒(乾燥)であった。

50

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 62.1%、メタクリル酸の選択率は 81.4%、メタクリル酸の収率は 50.5%であった。

参考例 1、実施例 1～3 および比較例 1～4 の結果を表 1 に示す。

表 1

	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
保持条件								
触媒層温度 (°C)	—	20	15	30	15	30	15	30
流通ガス量 (L/Hr)	—	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度 (%)	—	0.3	~0	0.2	0.9	0.9	0.9	0.9
保持時間	—	10日間	40日間	20日間	16時間	10日間	16時間	10日間
含水量 (mg/g)	3.7	5.6	3.8	4.2	44.3	63.7	44.3	63.7
再乾燥条件								
温度 (°C)	—	—	—	—	—	—	280	280
時間 (Hr)	—	—	—	—	—	—	5	5
再乾燥後の含水量 (mg/g)	—	—	—	—	—	—	4.0	6.8
反応成績								
メタクロレインの反応率 (%)	87.8	87.0	86.6	86.2	77.4	60.3	77.7	62.1
メタクリル酸の選択率 (%)	87.5	88.2	88.1	88.6	88.2	80.2	88.5	81.4
メタクリル酸の収率 (%)	76.8	76.7	76.3	76.4	68.3	48.4	68.8	50.5

〔参考例 2〕

パラモリブデン酸アンモニウム 63.52部、メタバナジン酸アンモニウム 1.75部
 および硝酸セシウム 7.60部を純水 200部に 70 で溶解した。この溶液を攪拌しな
 がら、60重量%ヒ酸 3.55部を純水 10部に溶解した溶液を加え、さらに 85重量%
 リン酸 3.46部を純水 10部に溶解した溶液を加えて 95 に昇温した。これに、硝酸
 銅 2.17部を純水 10部に溶解した溶液、硝酸セリウム 2.60部および硝酸ランタン
 1.30部を純水 20部に溶解した溶液を順次加え、この混合液を加熱攪拌しながら蒸発
 乾固した。得られた固形物を 130 で 16時間乾燥した後、加圧成形し、さらに破碎し
 、篩を用いて 0.85～1.70mmのものを分取して、空気流通下に 380 で 5時間
 熱処理してリン-モリブデン-バナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成
 は、

$P_{1.0}M_{0.12}V_{0.5}As_{0.5}Cu_{0.3}Ce_{0.2}La_{0.1}Cs_{1.3}$
 であった。触媒の含水量は 3.8mg-H₂O/g-触媒(乾燥)であった。

この触媒を内径 16.1mm、長さ 600mmのステンレス製反応管に充填し、メタク
 ロレイン 6%、酸素 11%、水蒸気 30%および窒素 53%からなる反応ガスを、常圧下
 、反応温度 270、接触時間 3.6秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集
 して分析した結果、メタクロレインの反応率は 89.8%、メタクリル酸の選択率は 87
 .6%、メタクリル酸の収率は 78.7%であった。

【実施例 4】

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した
 。そして、10日間、触媒層の温度を 30 に保持しながら、水分量 0.5%の空気を単位
 触媒重量(g)当たり 0.3L/Hr 流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は 1
 5.2mg-H₂O/g-触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの
 反応率は 89.5%、メタクリル酸の選択率は 88.0%、メタクリル酸の収率は 78.
 8%であった。

【実施例 5】

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した
 。そして、4日間、触媒層の温度を 30 に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位
 触媒重量(g)当たり 0.3L/Hr 流通させた。4日間保持後の触媒の含水量は 28.
 5mg-H₂O/g-触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの

10

20

30

40

50

反応率は 89.1%、メタクリル酸の選択率は 87.8%、メタクリル酸の収率は 78.2%であった。

〔比較例 5〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、1 日間、触媒層の温度を 10℃ に保持しながら、水分量 0.5% の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。1 日間保持後の触媒の含水量は 45.3 mg-H₂O/g-触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 86.2%、メタクリル酸の収率は 67.8%であった。

参考例 2、実施例 4、5 および比較例 5 の結果を表 2 に示す。

表 2

	参考例 2	実施例 4	実施例 5	比較例 5
保持条件				
触媒層温度 (°C)	---	30	30	10
流通ガス量 (L/Hr)	---	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度 (%)	---	0.5	0.9	0.5
保持時間	---	10日間	4日間	1日間
含水量 (mg/g)	3.8	15.2	28.5	45.3
再乾燥条件				
温度 (°C)	---	---	---	---
時間 (Hr)	---	---	---	---
再乾燥後の含水量 (mg/g)	---	---	---	---
反応成績				
メタクロレインの反応率 (%)	89.8	89.5	89.1	78.6
メタクリル酸の選択率 (%)	87.6	88.0	87.8	86.2
メタクリル酸の収率 (%)	78.7	78.8	78.2	67.8

【産業上の利用可能性】

本発明によれば、リン-モリブデン-バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を簡便な方法で防止することができる。その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 竹沢 英泰
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
- (72)発明者 加峯 靖弘
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開昭59-004445(JP,A)
特開2003-010695(JP,A)
特開2002-316048(JP,A)
特開2003-238477(JP,A)
特開2001-310123(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- B01J 21/00 - 38/74
C07C 51/00 - 57/76
C07B 61/00