

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100293 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 45/35**, 5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
27/14, 47/22, 51/235, 57/05, 57/055
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016292 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号アーク森ビル 13 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 27 日 (27.10.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-108736 2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 寧之 (OGAWA, Yasushi) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 矢田 修平 (YADA, Shuhei) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 鈴木 芳郎 (SUZUKI, Yoshiro) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 高崎 研二 (TAKASAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 神野 公克 (JINNO, Kimikatsu) [JP/JP]; 〒
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID OR (METH)ACROLEIN

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインの製造方法

(57) Abstract: A process for producing (meth)acrolein or (meth)acrylic acid, comprising carrying out vapor-phase catalytic oxidation reaction of propylene, propane, isobutylene or (meth)acrolein with the use of molecular oxygen or gas containing molecular oxygen in the presence of a composite oxide catalyst by means of a multitubular reactor having multiple reaction tubes loaded with the catalyst, so that (meth)acrolein or (meth)acrylic acid can be obtained with high yield stably for a prolonged period of time without local (unevenly distributed) extreme lowering of catalytic activity. There is provided a process wherein at an initial stage of operation the difference between the temperature of heat medium and the peak temperature of catalyst is set for 20 to 80°C and wherein during the operation any change of peak temperature (T) of catalyst in the direction of tube axis is regulated so as to fall within a given range.

(57) 要約: 本発明の課題は、触媒が充填された複数の反応管を有する多管式反応器を用いて、プロピレン、プロパン、イソブチレンまたは (メタ) アクロレインを複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素又は分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化反応を行い、(メタ) アクロレインまたは (メタ) アクリル酸を製造する方法にあって、触媒の活性が局所的に (偏って) 極端に低下せずに長期間安定して高収率で (メタ) アクロレインまたは (メタ) アクリル酸が得られる方法を提供することである。本発明は、運転初期に熱媒体の温度と触媒のピーク温度との温度差を 20 ~ 80°C とし、運転中、管軸方向での触媒のピーク温度 T の変化を一定範囲内とする方法に係わる。

明 細 書

(メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインの製造方法

<技術分野>

本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレンおよび (メタ) アクロレインの内の少なくとも 1 種の被酸化物質を分子状酸素を用いて気相接触酸化し、(メタ) アクロレインまたは (メタ) アクリル酸を安定して効率良く製造する方法に関する。

<背景技術>

(メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインは、通常、触媒が充填された複数の反応管を有する多管式反応器を用いて、被酸化物質であるプロピレン、プロパン、イソブチレンまたは (メタ) アクロレインを複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素又は分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化反応を行い、連続的に製造される。

上記反応管内では、被酸化物質及び分子状酸素又は分子状酸素含有ガスからなるプロセスガスの流れ方向 (管軸方向) に、温度分布が生じ、一般には上流側に温度ピークが存在する。

図 3 に、この管軸方向での温度分布の運転継続に伴う変化を示す。運転の継続と共に、触媒の活性が低下し、特に上流側の触媒では活性の低下は大きいので、該部位における反応速度が低下し、反応による発熱量が減少する。ガスの流れについて該部位よりも下流側では、上流側での反応量の減少に伴い、供給される原料の濃度が高まるために反応量が増え、発熱量が増大する。但し、反応管全体での総反応量は減少する。この時、管軸方向での温度ピークの位置 (以下、ピーク位置という。) は下流側に移行し、かつピーク温度は下がる (温度分布は a から b に変化)。この状態に対して、従来は熱媒体の温度 (反応温度) を上げて、ピ

ーク位置を上流側に戻し、ピーク温度を高め、触媒活性を高めて収率を維持する操作で対処していた（温度分布 b から c' に変化）。

<発明の開示>

上記従来の運転の問題点は、運転初期からのピーク温度の変化が大きいため、ピーク位置付近の触媒への負担が大きく、該部位の触媒活性の低下が早いことである。このため、熱媒体の温度を上げて再度触媒活性を高めることで、短期間では触媒失活による収率の低下を補うことができるが、その後、一定の時間が経つと局所的に極度に触媒の活性が低下してしまい、収率が急速に低下してしまっていた。

本発明の目的は、触媒が充填された複数の反応管を有する多管式反応器を用いて、プロピレン、プロパン、イソブチレンまたは（メタ）アクロレインを複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素又は分子状酸素含有ガスを用いて気相接触酸化反応を行い、（メタ）アクロレインまたは（メタ）アクリル酸を製造する方法にあって、触媒の活性を局所的に失活させることなく、安定して高収率で（メタ）アクロレインまたは（メタ）アクリル酸が得られる方法を提供することにある。

本発明者らは、研究した結果、運転継続に伴う触媒活性の低下に対して、反応収率を維持するために過度に熱媒体の温度を上昇させることなく、一定の範囲で触媒のピーク温度を下流側に移動させることにより、局所的な触媒の失活を防ぎつつ、安定して高収率で（メタ）アクロレインまたは（メタ）アクリル酸が得られることを知見し、本発明に到った。

即ち、本発明によれば、下記の（メタ）アクロレインまたは（メタ）アクリル酸の製造方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

管軸方向に 1 層以上の触媒層が具備された反応管を複数本有し、これら反応管の外側に反応温度調整用の熱媒体が流通し得る構造の固定床多管型反応器を使用して、反応管内でプロピレン、プロパン、イソブチレン、及び（メタ）アクロレインの内の少なくとも 1 種の被酸化物質と分子状酸素または分子状酸素含有ガス

との気相接触酸化反応を行い（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインを製造する方法において、

運転初期に熱媒体の温度と触媒のピーク温度との温度差を20～80℃とし、
運転中、管軸方向での触媒のピーク温度T（℃）が下記式1を満足する、
ことを特徴とする（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインの製造方法

$$35 \leq L \times \left(\frac{|T - T_0|}{X - X_0} \right) \leq 300 \quad (\text{式1})$$

（式1中、Lは反応管の長さ、T₀は運転初期の管軸方向での触媒のピーク温度、Xは反応管入口からピーク温度Tを示す位置までの長さ、X₀は反応管入口からピーク温度T₀を示す位置までの長さを表す。）

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明の気相接触酸化方法に用いる多管式熱交換型反応器の一つの実施の形態を示す概略断面図であり、

図2は、本発明による反応管の管軸方向での温度分布の運転継続に伴う変化を示す図であり、

図3は、反応管の管軸方向での温度分布の運転継続に伴う変化を示す図である。

なお、図中の符号、1b、1cは反応管、2は反応器、3a、3bは環状導管、3a'、3b'は環状導管、4aは生成物排出口、4bは原料供給口、5a、5bは管板、6a、6bは穴あき邪魔板、6a'、6b'は穴あき邪魔板、7は循環ポンプ、8a、8a'は熱媒体供給ライン、8b、8b'は熱媒体抜き出しライン、11、14、15は温度計、a、b、c、c'は温度分布、X₁は反応管入口位置（プロセスガス入口）、X₂は反応管出口位置（プロセスガス出口）である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、管軸方向に 1 層以上の触媒層が具備された反応管を複数本有し、これら反応管の外側に反応温度調整用の熱媒体が流通し得る構造の固定床多管型反応器を使用して、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び（メタ）アクロレインの内の少なくとも 1 種の被酸化物質と分子状酸素または分子状酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインを連続的に製造する方法である。

そして、運転初期に熱媒体の温度と触媒のピーク温度との温度差を 20～80℃の範囲、好ましくは 20～70℃の範囲に設定する。上記の熱媒体の温度は、熱媒体が反応器に導入される入り口における温度である。運転初期に熱媒体の温度を制御することにより、触媒のピーク温度との温度差を上記範囲とすることにより、反応管内にて発熱反応の局在化が抑制される。その結果、局所的に触媒の活性が大きく低下するのを防ぐことができる。これは、プロセスガスの流れ方向（管軸方向）を基準とした触媒の温度分布において、上流側に存在するピーク温度が局所的に突出した形状とならず、また運転の継続に伴い下流側への移行とピーク温度の低下が小さくなる現象として観測される。

実際の運転初期の上記観測されるピーク温度と熱媒体温度との差としては、20～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。

上記のように運転初期に熱媒体の温度を設定しても、運転を継続するにつれて触媒活性の低下によるピーク温度の低下及びピーク位置の移行は避けられないので、本発明では、運転中、管軸方向での触媒のピーク温度 T (℃) が下記式 1、好ましくは式 2 を満足するようにする。この際、ピーク温度 T の調整は、熱媒体の温度を変えることで行うことができ、具体的には熱媒体の温度を上げれば、ピーク温度 T を上昇させ、ピーク位置も上流側に移行させることができる。

$$35 \leq L \times \left(\frac{|T - T_0|}{X - X_0} \right) \leq 300 \quad (\text{式 1})$$

$$40 \leq L \times \left(\frac{|T - T_0|}{X - X_0} \right) \leq 200 \quad (\text{式 2})$$

(式 1 中、 L は反応管の長さ (単位: mm)、 T_0 は運転初期の管軸方向での触媒のピーク温度 (単位: $^{\circ}\text{C}$)、 X は反応管入口からピーク温度 T を示す位置までの長さ (単位: mm)、 X_0 は反応管入口からピーク温度 T_0 を示す位置までの長さ (単位: mm) を表す。)

$L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \}$ が大きすぎると、ピーク温度位置の変化が小さく、触媒の失活部位が局在化してしまうので、 $L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \}$ が 300 を超えるのは望ましくない。逆に、 $L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \}$ が小さすぎると、触媒失活の局在化は避けられるが、総反応量が低下するため、 $L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \}$ が 35 より小さくなるのは望ましくない。

図 2 に、運転継続に伴いピーク温度 T が上記式 1 を満たすときの管軸方向での触媒の温度分布の変化を示す。ピーク温度 T が上記式 1 を満たすことは、図 2 中、ピーク温度 T が動く範囲が一定の範囲内 (領域 R 内) であることを意味する。例えば運転初期の温度分布 a に対して、運転継続に伴い温度分布 c に変化させることになる。

このように、運転中はピーク温度 T を一定の範囲内に入るようにすることで、ピーク温度 T の変化を小さく、すなわち活性の低下した触媒に負荷が集中することを防ぎ、触媒の局在化した活性低下を抑制することができるので、長期間、安定して高収率で (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインを製造することができる。

運転中のピーク温度 T が上記式 1 を満足させるため、ピーク温度 T と熱媒体温度との差が、好ましくは $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ となるように、ピーク温度 T を制御することが望ましい。

以下、原料を気相接触酸化反応して (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリル酸を製造するために用いられる反応方式、反応器、触媒、その他について説明する。

近年は、プロピレンからのアクリル酸、イソブチレンからのメタクリル酸 (まとめて (メタ) アクリル酸と表現する) の生産量が、その需要の増加に伴って飛躍的に拡大し、世界で多くのプラントが建設されたり、プラントの生産規模も 1

プラントあたり年間10万トン以上に拡大されてきている。プラントの生産規模の拡大によって、1基の酸化反応器の生産量を拡大する必要が生じ、その結果プロパン、プロピレンあるいはイソブチレンの気相接触酸化反応器や、用いられる触媒への負荷が大きくなっている。これに伴い、高付加下にも、触媒の安定を維持する運転条件が求められるようになってきた。

本発明では、原料供給口と生成物排出口とを有する円筒状反応器シェルと、該円筒状反応器シェルに熱媒体を導入または取り出すための、円筒状反応器シェルの外周に配置される複数の環状導管と、該複数の環状導管を互いに接続する循環装置と、該反応器の複数の管板によって拘束され、かつ触媒を含有する複数の反応管と、該反応器シェルに導入された熱媒体の方向を変更するための複数の邪魔板とを該反応管の長手方向に有する多管式反応器を用いて、被酸化物を分子状酸素含有ガスで気相接触酸化する方法が採用され、上記反応管には、例えばMo-B系触媒及び／またはMo-V系触媒等の酸化触媒が充填されている。

本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、または（メタ）アクロレイン、あるいはこれらの混合物を被酸化物として用い、分子状酸素含有ガスにて気相接触酸化し、（メタ）アクロレインまたは（メタ）アクリル酸を得る気相接触酸化方法である。プロピレン、プロパン、イソブチレンからは、（メタ）アクロレイン、（メタ）アクリル酸、または両者が得られる。また、（メタ）アクロレインからは（メタ）アクリル酸が得られる。

本発明において「プロセスガス」とは、原料ガスとしての被酸化物と分子状酸素含有ガス、得られる生成物等、気相接触酸化反応に関わるガスのことである。また、「原料」は被酸化物と同義である。

（原料ガス組成）

気相接触酸化に用いられる多管式反応器には、原料ガスとしてのプロピレン、プロパン、イソブチレン、及び（メタ）アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質、分子状酸素含有ガスと水蒸気の混合ガスが主に、反応器内に導入される。

本発明において、混合ガス中の被酸化物質の濃度は6～10モル%であり、酸素は該被酸化物質に対して1.5～2.5モル倍、水蒸気は0.8～5モル倍である。導入された混合ガスは、各反応管に分割されて反応管内を通過し充填されたる酸化触媒のもとで反応する。

(多管式反応器)

固定床多管型反応器を用いる本発明の気相接触酸化反応は、プロピレン、プロパン、イソブチレン及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素または分子状酸素含有ガスを用いて(メタ)アクリル酸或いは(メタ)アクロレインを製造する際に広く用いられる方法である。

本発明に用いられる固定床多管型反応器は、一般に工業的に用いられているものであり特に制限はない。

本発明の方法に用いることができる反応装置等を図1に従って説明する。

(図1)

図1は、本発明の気相接触酸化方法に用いる多管式熱交換型反応器の一つの実施の形態を示すための概略断面図である。

多管式反応器のシェル2に反応管1b、1cが管板5a、5bに固定され配置されている。反応の原料ガスの入り口である原料供給口、生成物の出口である生成物排出口は4aまたは4bである。プロセスガスと熱媒体の流れが向流であれば、プロセスガスの流れ方向は何れでもかまわないが、図1においては、反応器シェル内の熱媒体の流れ方向が上昇流として矢印で記入されているので、4bが原料供給口である。反応器シェルの外周には熱媒体を導入する環状導管3aが設置される。熱媒体の循環ポンプ7によって昇圧された熱媒体は、環状導管3aより反応器シェル内を上昇し、反応器シェルの中央部付近に開口部を有する穴あき邪魔板6aと、反応器シェルの外周部との間に開口部を有するように配置された穴あき邪魔板6bとを交互に複数配置することによって流れの方向が転換されて環状導管3bより循環ポンプに戻る。反応熱を吸収した熱媒体の一部は循環ポンプ7の上部に設けられた排出管より熱交換器(図には示されていない)によって

冷却されて熱媒体供給ライン 8 a より、再度反応器へ導入される。熱媒体温度の調節は、熱媒体供給ライン 8 a から導入される還流熱媒体の温度または流量を調節して、温度計 1 4 を制御して行われる。

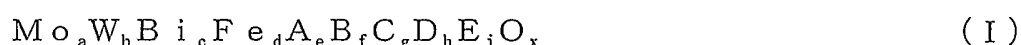
熱媒体の温度調節は、用いる触媒の性能にもよるが、熱媒体供給ライン 8 a と熱媒体抜き出しライン 8 b との熱媒体の温度差が 1 ～ 10℃、好ましくは 2 ～ 6℃となるように行われる。

反応器内に配置された反応管には温度計 1 1 が挿入され、反応器外まで信号が伝えられて、触媒層の反応器管軸方向の温度分布が記録される。複数の反応管には温度計が挿入され、1 本の温度計では管軸方向に通常 5 点以上、好ましくは 10 点以上、更に好ましくは 20 点以上の温度が測定される。測温部が可変式であり、無限点測定できる温度計を用いてもよい。

(触媒)

(メタ) アクリル酸あるいは(メタ) アクロレイン生成の気相接触酸化反応に用いられる触媒としては、オレフィンから不飽和アルデヒドまたは不飽和酸への前段反応に用いられるものと、不飽和アルデヒドから不飽和酸への後段反応に用いられるものがある。

上記気相接触酸化反応において、主にアクロレインを製造する前段反応(オレフィンから不飽和アルデヒドまたは不飽和酸への反応)で使用される M o - B i 系複合酸化物触媒は、下記の一般式 (I) で表されるものが挙げられる。



上記一般式 (I) 中、A はニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、B はナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、C はアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、D は、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、E は、シリコン、アルミニウム、チタニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、O は酸素を各々表す。a、b、c、d、e、f、g、h、i 及び x は、

それぞれ、M o、W、B i、F e、A、B、C、D、E及びOの原子比を表し、
 $a = 12$ の場合、 $0 \leq b \leq 10$ 、 $0 < c \leq 10$ （好ましくは $0.1 \leq c \leq 10$ ）、
 $0 < d \leq 10$ （好ましくは $0.1 \leq d \leq 10$ ）、 $2 \leq e \leq 15$ 、 $0 < f \leq 10$ （好ましくは $0.001 \leq f \leq 10$ ）、 $0 \leq g \leq 10$ 、 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 30$ 、
 x は各元素の酸化状態によって決まる値である。

上記気相接触酸化反応において、アクロレインを酸化してアクリル酸を製造する後段反応（不飽和アルデヒドから不飽和酸への反応）で使用されるM o－V系複合酸化物触媒は、下記の一般式（II）で表されるものが挙げられる。



上記一般式（II）中、Xは、M g、C a、S r及びB aから選ばれる少なくとも一種の元素、Yは、T i、Z r、C e、C r、M n、F e、C o、N i、Z n、N b、S n、S b、P b及びB iから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。a、b、c、d、e、f及びgは、それぞれ、M o、V、W、C u、X、Y及びOの原子比を示し、 $a = 12$ の場合、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 < d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ であり、gは各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。

上記触媒は、例えば、特開昭63－54942号公報、特公平6－13096号公報、特公平6－38918号公報等の開示される方法により製造される。

以下、本発明の付随的事項について記述する。

（アクリル酸を製造する工程）

アクリル酸を製造する工程としては、例えば、次の（i）～（iii）等が挙げられる。

（i）プロパン、プロピレン及び／またはアクロレインを接触気相酸化する酸化工程、酸化工程からのアクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する捕集工程、このアクリル酸水溶液から適当な抽出溶剤を用いてアクリル酸を抽出する抽出工程、引き続きアクリル酸と溶剤を分離後、精製工程を設けて精製し、更にアクリル酸ミカエル付加物、及び各工程で用いら

れた重合禁止剤を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物を捕集工程以降のいずれかの工程に供給するもの。

(ii) プロピレン、プロパン及び／またはアクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する酸化工程、アクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する捕集工程、このアクリル酸水溶液を共沸分離塔内で、共沸溶剤の存在下に蒸留して塔底から粗アクリル酸を取り出す共沸分離工程、次いで酢酸を除去するための酢酸分離工程、更に高沸点不純物除去のために精製工程を設けて精製後のアクリル酸ミカエル付加物、及びこれらの製造工程で用いられた重合禁止剤を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物を捕集工程以降のいずれかの工程に供給するもの。

(iii) プロピレン、プロパン及び／またはアクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する酸化工程、アクリル酸含有ガスを有機溶媒と接触させてアクリル酸をアクリル酸有機溶媒溶液として捕集し、水、酢酸等を同時に除去する捕集／分離工程、このアクリル酸有機溶媒溶液からアクリル酸を取り出す分離工程、さらに、これらの製造工程で用いられた重合禁止剤、有機溶媒、及びアクリル酸ミカエル付加物を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物を捕集工程以降のいずれかの工程に供給する工程、有機溶媒を一部精製する工程からなるもの。

この様にして得られたアクリル酸、或いは該アクリル酸を原料とするアクリル酸エステルは各種用途に使用される。具体的には高吸収性樹脂、凝集剤、粘着剤、塗料、接着剤、繊維改質剤等の用途が挙げられる。

<実施例>

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

(触媒)

パラモリブテン酸アンチモン 9.4 重量部を純水 400 重量部に加熱溶解した。一方、硝酸第二鉄 7.2 重量部、硝酸コバルト 2.5 重量部及び硝酸ニッケル 3.8

重量部を純水 60 重量部に加熱溶解させた。これらの溶液を十分に攪拌しながら混合し、スラリー状の溶液を得た。

次に、純水 40 重量部にホウ砂 0.85 重量部及び硝酸カリウム 0.36 重量部を加熱下で溶解させ、上記スラリーに加えた。次に粒状シリカ 64 重量部を加えて攪拌した。次に予め Mg を 0.8 重量%複合した次炭酸ビスマス 58 重量部を加えて攪拌混合し、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃、1 時間熱処理し、得られた粒状固体を成型機を用いて直径 5 mm、高さ 4 mm の錠剤に打錠成型し、次に 500℃、4 時間の焼成を行って前段触媒を得た。

得られた触媒前段は、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Si}_{24}\text{O}_x$ の組成の触媒粉（酸素の組成 x は各金属の酸化状態によって定まる値である）の組成比を有する Mo-Bi 系複合酸化物であった。

（プロピレンからアクリル酸およびアクロレインの製造）

本実施例では、図 1 に示すものと同様の多管式反応器を用いた。

具体的には、反応管の長さが 3.5 m、内径 27 mm のステンレス製反応管を 10,000 本有する多管式反応器を用いた。

熱媒体として硝酸塩類混合物溶融塩（ナイトー）を用い、反応器下部より供給し反応器上部より抜き出し循環した。

この熱媒体は、8b より一部を抜き出し除熱され、8a へ戻された。これによって反応器へ供給する熱媒体の温度が調整され、この温度は温度計 15 で測定された。

各反応管に充填する触媒としては、上記前段触媒と触媒活性を有しない直径 5.5 mm のシリカ製ボールとを体積比 7 : 3 で混合したものを、各反応管の充填層高が 2.9 m になるように充填した。

原料ガスは反応器上部より供給することで熱媒体と向流式とし、60 kPa（ゲージ圧）でプロピレン濃度 9.5 モル%、分子状酸素濃度 14.5 モル%、水 9.5 モル%、窒素 66.5 モル%の原料ガスを 11,600 Nm^3/h で供給した。反応管には管軸方向に 20 点の測定点を有する多点式温度計（測定点間隔：上流側 80 mm、下流側 240 mm）を挿入して温度分布を測定した。

[実施例]

反応器に新規に上記のとおり作製した触媒を充填し、原料プロピレンを供給して運転開始してから1ヶ月後において、熱媒体の入口温度を335.2℃に設定した。このとき、触媒層のピーク温度は390℃、ピーク位置は触媒層の入口から220mm、原料プロピレンの反応転化率は98.3%、アクリル酸とアクロレインとの合計収率は92.6%であった。なお、触媒層のピーク温度とピーク位置は、温度測定に用いた多点式温度計の最高温度と、その前後に位置する測定温度より、これら3点を通る2次関数により算出した。

この状態を基準とし($T_0=394^{\circ}\text{C}$ 、 $X_0=220\text{mm}$)、ピーク温度の上昇が $L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \} = 60 \pm 10$ の範囲となるよう、熱媒体温度を調整しながら運転を継続した。

運転開始から11ヶ月後において、熱媒体の入口温度335.6℃、触媒層のピーク温度は392.4℃、ピーク位置は触媒層入口側から320mm($L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \} = 58$)、原料プロピレンの反応転化率は98.0%、アクリル酸とアクロレインの合計収率は92.2%であった。

更に1ヶ月の停止期間を挟んで11ヶ月の連続運転を3回繰り返したところ、熱媒体の入口温度337.1℃、触媒層のピーク温度は399.5℃、ピーク位置は触媒層入口側から550mm($L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \} = 58$)、原料プロピレンの反応転化率は97.4%、アクリル酸とアクロレインの合計収率は90.4%であった。

[比較例]

実施例位置と同様にして反応器の運転を開始した。運転開始から1ヶ月後において、熱媒体の入口温度を335.0℃に設定した。このとき、触媒層のピーク温度は388℃、ピーク位置は触媒層の入口から230mm、原料プロピレンの反応転化率は98.4%、アクリル酸とアクロレインとの合計収率は92.7%であった。

この状態を基準とし ($T_0 = 388^\circ\text{C}$ 、 $X_0 = 230\text{ mm}$)、原料プロピレンの反応転化率が $98.2 \pm 0.3\%$ となるように、熱媒体温度を調整しながら運転を継続した。

運転開始から 11 ヶ月後において、熱媒体の入口温度 336.2°C 、触媒層のピーク温度は 393.0°C 、ピーク位置は触媒層入口側から 260 mm ($L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \} = 580$)、アクリル酸とアクロレインの合計収率は 91.9% であった。

更に 1 ヶ月の停止期間を挟んで 11 ヶ月の連続運転を 3 回繰り返したところ、熱媒体の入口温度 341.9°C 、触媒層のピーク温度は 405.4°C 、ピーク位置は触媒層入口側から 240 mm ($L \times \{ |T - T_0| / (X - X_0) \} = 609$)、アクリル酸とアクロレインの合計収率は 87.8% まで低下した。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004 年 4 月 1 日出願の日本特許出願 (特願 2004-108736) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明の方法によれば、反応管に充填されている触媒の活性が極端に低下することなく、安定して高収率で (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 管軸方向に1層以上の触媒層が具備された反応管を複数本有し、これら反応管の外側に反応温度調整用の熱媒体が流通し得る構造の固定床多管型反応器を使用して、反応管内でプロピレン、プロパン、イソブチレン、及び（メタ）アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質と分子状酸素または分子状酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインを製造する方法において、

運転初期に熱媒体の温度と触媒のピーク温度との温度差を20～80℃とし、
運転中、管軸方向での触媒のピーク温度T（℃）が下記式1を満足する、
ことを特徴とする（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインの製造方法。

$$35 \leq L \times \left(\frac{|T - T_0|}{X - X_0} \right) \leq 300 \quad (\text{式1})$$

式1中、Lは反応管の長さ、 T_0 は運転初期の管軸方向での触媒のピーク温度、Xは反応管入口からピーク温度Tを示す位置までの長さ、 X_0 は反応管入口からピーク温度 T_0 を示す位置までの長さを表す。

図 1

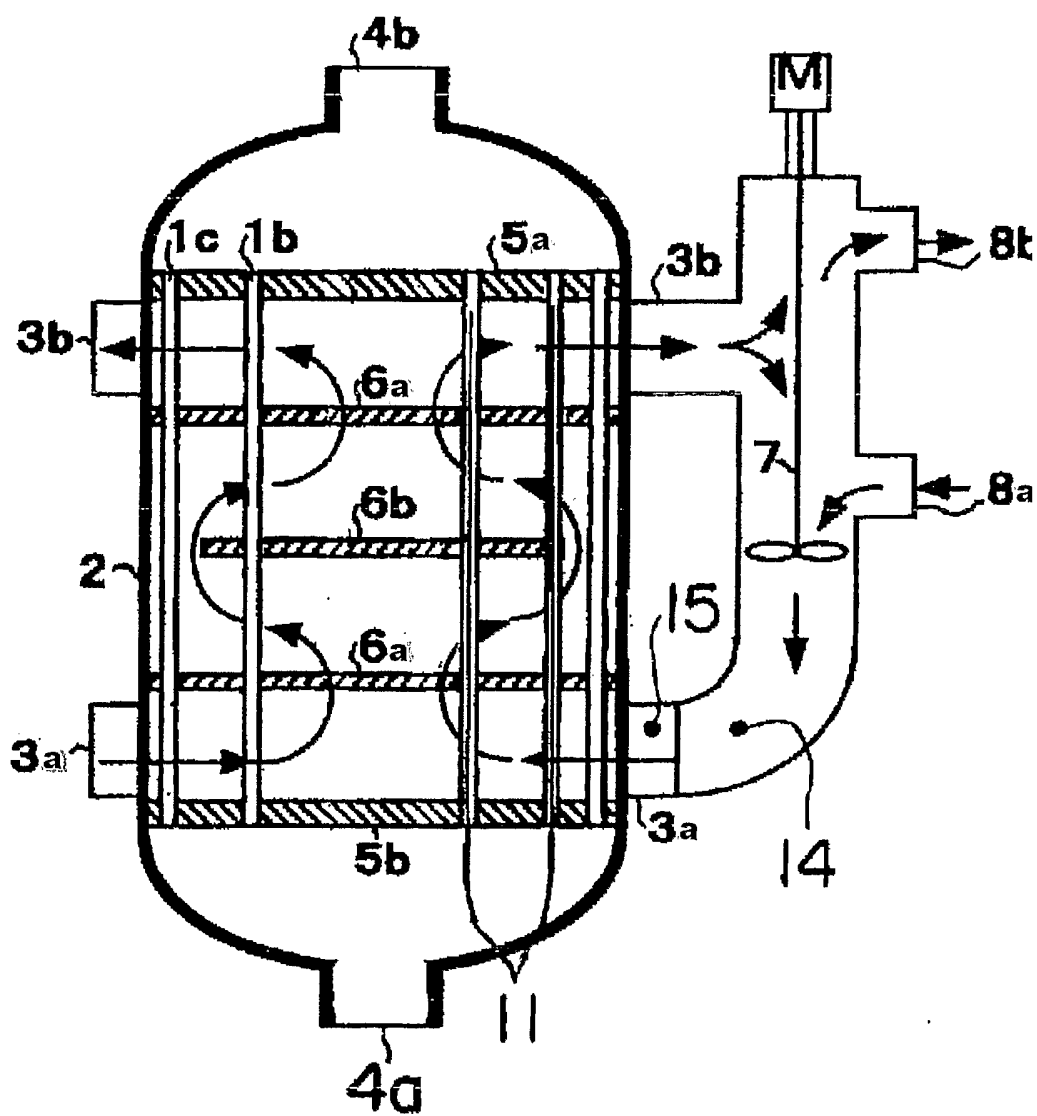


図 2

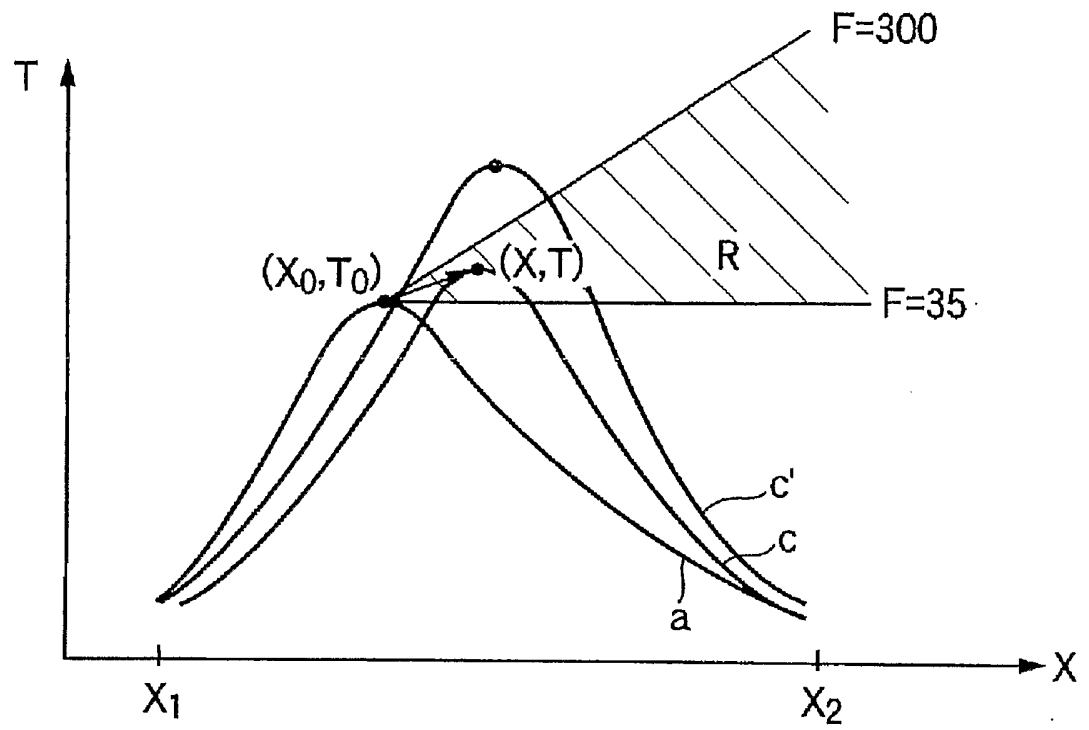
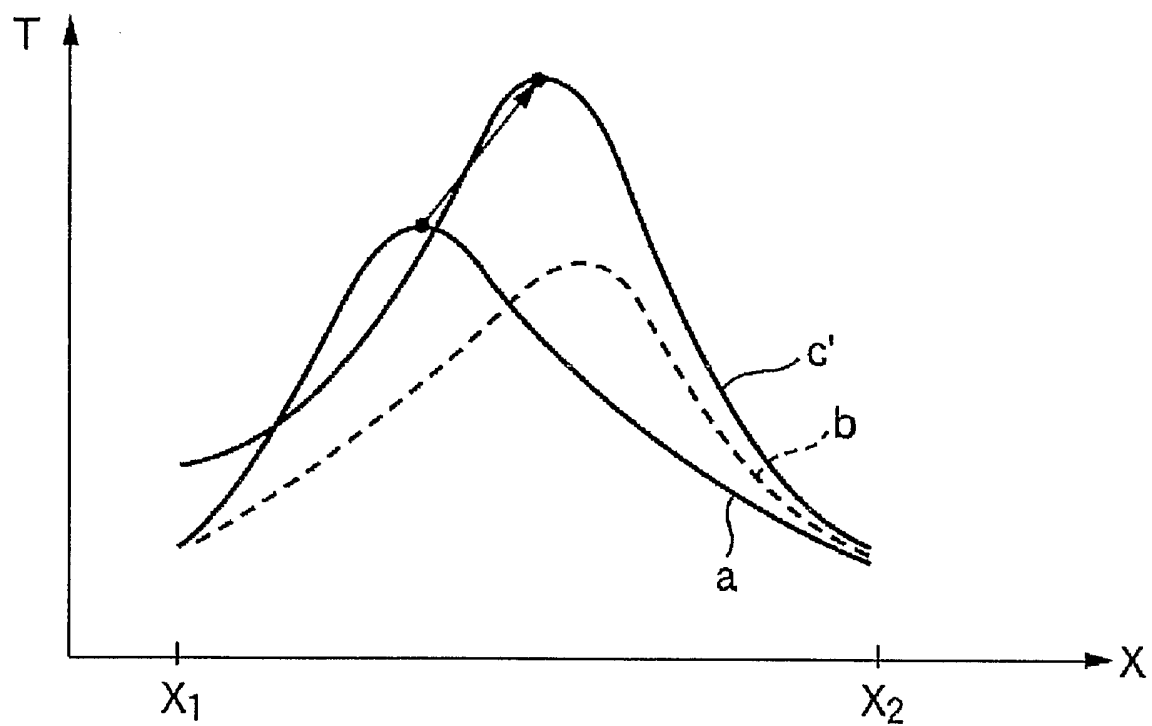


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C45/35, 27/14, 47/22, 51/235, 57/05, 57/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C45/35, 27/14, 47/22, 51/235, 57/05, 57/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-21966 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 19 February, 1979 (19.02.79), & US 4203906 A & US 4256783 A & DE 2830765 A1 & FR 2397381 A1 & GB 2001257 A	1
A	WO 01/42184 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 June, 2001 (14.06.01), & US 2003/4374 A1	1
A	JP 8-92147 A (BASF AG.), 09 April, 1996 (09.04.96), & EP 700714 A1 & US 5821390 A	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January, 2005 (31.01.05)

Date of mailing of the international search report

15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-53610 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), & EP 979813 A1 & US 6462232 B1	1
A	JP 2004-83430 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), & WO 2004/18403 A1	1
A	WO 03/55835 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 July, 2003 (10.07.03), & EP 1460053 A1 & JP 2003-252820 A & JP 2003-261501 A	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C07C45/35, 27/14, 47/22, 51/235, 57/05, 57/055

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C07C45/35, 27/14, 47/22, 51/235, 57/05, 57/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 54-21966 A(日本触媒化学工業株式会社), 1979.02.19 & US 4203906 A & US 4256783 A & DE 2830765 A1 & FR 2397381 A1 & GB 2001257 A	1
A	WO 01/42184 A1(三菱レイヨン株式会社), 2001.06.14 & US 2003/4374 A1	1
A	JP 8-92147 A(ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト), 1996.04.09 & EP 700714 A1 & US 5821390 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.01.2005

国際調査報告の発送日

15.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-53610 A(株式会社日本触媒), 2000.02.22 & EP 979813 A1 & US 6462232 B1	1
A	JP 2004-83430 A(三菱化学株式会社), 2004.03.18 & WO 2004/18403 A1	1
A	WO 03/55835 A1(三菱化学株式会社), 2003.07.10 & EP 1460053 A1 & JP 2003-252820 A & JP 2003-261501 A	1