

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/250030 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 57/055 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01) C07C 51/235 (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021177
- (22) 国際出願日: 2022年5月24日(24.05.2022)
- (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 2021-087587 2021年5月25日(25.05.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 馬場 啓輔(BABA Keisuke); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外(TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD OF PRODUCING (METH)ACROLEIN AND/OR (METH)ACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: (メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の製造方法

$$\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A) \dots (*)} \quad (AAA)$$

(57) Abstract: This method uses a heat exchange reactor, which is internally provided with a reaction tube, and produces (meth)acrolein and/or (meth)acrylic acid by means of an oxidation reaction of raw materials supplied to the reaction tube while circulating a heat medium to outside of the reaction tube. In the longitudinal direction of the reaction tube, the reaction tube has i catalyst layers having different catalyst fill amounts per unit volume, wherein i is an integer greater than or equal to 2, and the aforementioned oxidation reaction satisfies formula (1). (1) ... $\xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{W}^{-1})$, given Equation (AAA).

(57) 要約: 内部に反応管を備えた熱交換型反応器を用い、前記反応管の外側に熱媒を流通させながら、前記反応管に供給した原料の酸化反応により、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造する方法であって、前記反応管は、単位体積当たりの触媒充填量が異なる複数の触媒層を、反応管の長手方向にi層具備し、ここで、iは2以上の整数であり、前記酸化反応において式(1)を満たす、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の製造方法が提供される。 $\xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}) \dots (1)$ ただし、(AAA)である。



SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクロレイン及び (メタ) アクリル酸の一方又は両方の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクロレイン及び (メタ) アクリル酸の一方又は両方の製造方法に関する。

本願は、2021年5月25日に、日本に出願された特願2021-087587号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般的に、酸化反応により (メタ) アクロレインや (メタ) アクリル酸を製造する場合、発生する反応熱が大きいため、反応管の外側に熱媒を流通させて反応を行う熱交換型反応器が広く用いられている。しかし熱媒の流れは反応器内で一様ではないため、反応器内の熱媒温度には大きな偏りが発生する。熱媒の温度が高い領域に存在する反応管の内部では、反応の過度な進行により副生成物が生じたり、局所的な触媒劣化が進行したりすることで、目的生成物の選択率が低下する。また反応器の除熱能力以上の反応熱の発生により、反応暴走を引き起こす場合がある。

[0003] このような熱交換型反応器内の熱媒温度の偏りに対する処置として、例えば特許文献1には、少なくとも触媒が充填された触媒層を有する複数本の反応管を備える多管式熱交換器型反応器を用いる気相酸化反応において、熱媒の熱量収支を考慮して原料ガス流量と反応器の除熱能力に関する条件を設定する方法が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2010-132584号公報

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、熱媒の熱量収支に着目して条件を設定するだけでは、反応管に必要な触媒量を充填できず、目標とする生産量を達成できない、又は反応器の連続運転期間が短くなる可能性がある。或いは、目的生成物の生産量に対して反応器が過大な設備となり、製造コストが増大する可能性がある。

[0006] そこで、本発明は、熱交換型反応器における反応暴走を防ぎ、かつ反応の過度な進行や局所的な触媒劣化を抑制することで、高選択率で（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方を製造することを課題のひとつとする。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の総称であり、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及びメタアクリル酸の総称である。

課題を解決するための手段

[0007] [1]：内部に反応管を備えた熱交換型反応器を用い、前記反応管の外側に熱媒を流通させながら、前記反応管に供給した原料の酸化反応により、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方を製造する方法であって、

前記反応管は、単位体積当たりの触媒充填量が異なる複数の触媒層を、反応管の長手方向に i 層具備し、ここで、 i は 2 以上の整数であり、

前記酸化反応において式（1）を満たす、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の製造方法。

$$\xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \quad \dots (1)$$

ただし、

[数1]

$$\xi = F \times \frac{(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \dots (*)$$

であり、式（*）中、 m_1 は前記反応管の原料入口側から 1 層目の触媒層における触媒充填量（kg）であり、 m_j は前記反応管の原料入口側から j 層目の触媒層における触媒充填量（kg）であり、 j は 1 以上 i 以下の整数であり、 F は前記反応管への前記原料の供給量（mol/h）であり、 A は前

記反応管の原料入口側から1層目の触媒層が接する反応管の内表面積 (m^2) であり、 U は前記反応管において前記1層目の触媒層及び前記熱媒の両方が接する部分の内表面積を基準とした総括伝熱係数 ($W/m^2/K$) である。

[2] : 前記酸化反応においてさらに式 (1') を満たす、[1] に記載の製造方法。

$$0.002 \leq \xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \quad \dots (1')$$

[3] : 前記酸化反応においてさらに式 (1'') を満たす、[1] 又は [2] に記載の製造方法。

$$\xi \leq 0.24 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \quad \dots (1'')$$

[4] : 前記酸化反応においてさらに式 (2) を満たす、[1] ~ [3] のいずれかに記載の製造方法。

$$0.25 \leq \tau \leq 0.5 \quad \dots (2)$$

ただし、

[数2]

$$\tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \quad \dots (**)$$

であり、式 (**) 中、 m_1 は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量 (kg) であり、 m_k は前記反応管の原料入口側から k 層目の触媒層における触媒充填量 (kg) であり、 k は1以上 i 以下の整数である。

[5] : 前記酸化反応においてさらに式 (2') を満たす、[4] に記載の製造方法。

$$0.26 \leq \tau \leq 0.5 \quad \dots (2')$$

[6] : 前記反応管が具備する触媒層の数 i が2~4である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の製造方法。

[7] : 前記 U が40~400 ($W/m^2/K$) である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の製造方法。

[8] : 前記Uが50～300 (W/m²/K) である、[1] ～ [7] のいずれかに記載の製造方法。

[9] : 前記Fが1～20 (mol/h) である、[1] ～ [8] のいずれかに記載の製造方法。

[10] : 前記Fが2.5～15 (mol/h) である、[1] ～ [9] のいずれかに記載の製造方法。

[11] : 前記Aが0.03～0.6 (m²) である、[1] ～ [10] のいずれかに記載の製造方法。

[12] : 前記原料が、プロピレン、イソブチレン、tert-ブタノール、及びメチルtert-ブチルエーテルより選ばれる少なくとも1種であり、前記(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方が(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸である、[1] ～ [11] のいずれかに記載の製造方法。

[13] : 前記原料が(メタ)アクロレインであり、前記(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方が(メタ)アクリル酸である、[1] ～ [11] のいずれかに記載の製造方法。

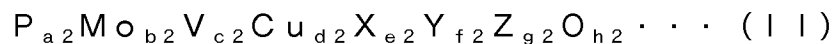
[14] : 前記触媒層において、式(1)で表される組成を有する触媒を用いる、[12] に記載の製造方法。



式(1)において、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。Mはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Xはクロム、鉛、マンガ、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。a1、b1、c1、d1、

e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 及び i_1 は各元素の原子比率を表し、 $a_1 = 12$ のとき $b_1 = 0.01 \sim 3$ 、 $c_1 = 0.01 \sim 5$ 、 $d_1 = 1 \sim 12$ 、 $e_1 = 0 \sim 8$ 、 $f_1 = 0 \sim 5$ 、 $g_1 = 0.001 \sim 2$ 、 $h_1 = 0 \sim 20$ であり、 i_1 は前記元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[15] 前記触媒層において、式(11)で表される組成を有する触媒を用いる、[13]に記載の製造方法。



式(11)中、P、Mo、V、Cu及びOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示す。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、タングステン及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。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、セリウム及びランタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Zはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリ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_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 、 f_2 、 g_2 及び h_2 は各元素の原子比率を表し、 $b_2 = 12$ のとき $a_2 = 0.5 \sim 3$ 、 $c_2 = 0.01 \sim 3$ 、 $d_2 = 0.01 \sim 2$ 、 $e_2 = 0 \sim 3$ 、 $f_2 = 0 \sim 3$ 、 $g_2 = 0.01 \sim 3$ であり、 h_2 は前記元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

発明の効果

[0008] 本発明の製造方法によれば、熱交換型反応器における反応暴走を防ぎ、かつ反応の過度な進行や局所的な触媒劣化を抑制することで、高選択率で(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明で用いる熱交換型反応器の一例を表す模式縦断面図である。

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。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

なお、以下の説明において例示される図の寸法等は一例であって、本発明はそれらに必ずしも限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0011] 本発明の(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の製造方法(以下、「(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の製造方法」を、単に「製造方法」ともいう場合がある。)は、内部に反応管を備えた熱交換型反応器を用い、前記反応管の外側に熱媒を流通させながら、前記反応管に供給した原料の酸化反応を行う方法であって、前記反応管は、単位体積当たりの触媒充填量が異なる複数の触媒層を、反応管の長手方向に*i*層具備する。ここで、*i*は2以上の整数である。さらに、本発明の製造方法は、前記酸化反応において式(1)を満たす。

$$\xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \cdots (1)$$

ただし、

[数3]

$$\xi = F \times \left(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j \right) / (U \times A) \cdots (*)$$

であり、式(*)中、 m_1 は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、 m_j は前記反応管の原料入口側から*i*層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、*j*は1以上*i*以下の整数であり、*F*は前記反応管への前記原料の供給量(mol/h)であり、*A*は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層が接する反応管の内表面積(m²)であり、*U*は前記反応管において前記1層目の触媒層及び前記熱媒の両方が接する部分の内表面積を基準とした総括伝熱係数(W/m²/K)である。

本発明の製造方法は、上述した条件を満たすことにより、熱交換型反応器における反応暴走を防ぎ、かつ反応の過度な進行や局所的な触媒劣化が抑制

されるため、高選択率で（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方を製造することができる。

[0012] この理由としては、以下のように推定される。

熱交換型反応器を用いた（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の製造において、反応温度が高くなるに従い、反応器内の発熱速度は指数的に増加するのに対して、除熱速度は線形的にしか増加しない。そのため反応の進行とともに反応器の除熱能力不足となり、反応温度が高くなることで、反応の過度な進行や局所的な触媒劣化が起こる。さらに反応器の除熱能力不足が過剰となることで、反応暴走が発生する場合もある。

これに対して、触媒充填量が異なる複数の触媒層を具備した反応管を用い、各触媒層に対して適切に触媒を分配することで、必要な触媒充填量を確保しながら、反応器が具備する各触媒層の発熱速度と除熱速度の比を制御することができる。本発明は特に、原料濃度が最も高い1層目の触媒層に着目し、前記触媒層における発熱速度と除熱速度の比を制御するものである。そして1層目の触媒層における発熱速度と除熱速度の比が、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の製造に適した値となることで、反応管が具備する各触媒層の発熱速度と除熱速度の比が適切となり、反応温度の上昇を抑えることができる。これにより反応暴走を抑制し、高選択で（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方を製造できる。

[0013] [製造方法]

本発明の製造方法は、プロピレン、イソブチレン、tert-ブタノール、及びメチルtert-ブチルエーテルより選ばれる少なくとも1種を原料として（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸を製造する方法、又は、（メタ）アクロレインを原料として（メタ）アクリル酸を製造する方法において好適に適用できる。特に、（メタ）アクロレインを原料として（メタ）アクリル酸を製造する方法に適用することが好ましく、メタクロレインからメタクリル酸を製造する方法に適用することがより好ましい。

[0014] <熱交換型反応器>

本発明の製造方法は、内部に反応管を備えた熱交換型反応器を用いる。熱交換型反応器としては、例えば二重管式熱交換器型反応器、工業的には多管式熱交換器型反応器を用いることができる。多管式熱交換器型反応器の一例を図1に示す。

[0015] 図1において、反応器1は内部に反応管2と邪魔板3を備える。反応器1の下部には原料入口部4が設けられ、上部には生成物出口部5が設けられている。反応器1の内部は、原料入口部4側の第1仕切板9と、生成物出口部5側の第2仕切板10によって上下方向に3つの領域に仕切られている。反応管2はそれぞれ第1仕切板9から第2仕切板10まで延びるように設けられ、かつ反応管2の両端面は原料入口部4側と生成物出口部5側にそれぞれ開口している。反応器1内の第1仕切板9と第2仕切板10の間の領域における反応管2の外側には、熱媒が流通する熱媒浴8が設けられている。反応器1の側壁の第1仕切板9寄りに熱媒入口部6が設けられ、第2仕切板10寄りに熱媒出口部7が設けられている。邪魔板3は、第1仕切板9と第2仕切板10の間の領域に、反応管2の長手方向に直交するように設けられている。反応器1には、原料入口部4から原料が流入し、反応管2の原料入口側から反応管2内を流れて、生成物出口部5から流出する。なお反応管2の原料入口側とは、原料入口部4側の端面を意味する。熱媒は熱媒入口部6から流入し、邪魔板3により、反応管2の外側を原料入口部4側から生成物出口部5側に蛇行しつつ流れ、熱媒出口部7から流出する。

[0016] <反応管が具備する触媒層>

本発明の製造方法で用いる反応器において、反応管は、単位体積当たりの触媒充填量が異なる複数の触媒層を、反応管の長手方向に*i*層具備する。ここで、*i*は2以上の整数である。これは、反応管がその長手方向に2層以上の触媒層を具備しており、隣接する触媒層は互いに単位体積あたりの触媒充填量が異なることを意味する。また、「単位体積当たりの触媒充填量が異なる」とは、単位体積当たりの触媒充填量が1%以上異なることを意味する。触媒層が後述する希釈材を含む場合は、充填されている触媒と希釈材の混合

割合が1%以上異なるとき、又は触媒若しくは希釈材の密度が1%以上異なるとき、を含む。なお、反応管の長手方向に100mm以上の厚みを持つ場合に「触媒層」と見なすものとする。

[0017] 単位体積当たりの触媒充填量が異なる触媒層を形成するには、例えば、単位体積当たりの触媒充填量が所望の値となるように、希釈材と触媒とを混合して充填する方法、又は、異なる形状の触媒を充填する方法が挙げられる。触媒製造コストの観点から、希釈材と触媒とを混合して充填する方法が好ましい。

[0018] 希釈材は、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造する酸化反応に活性を示さない不活性物質であれば特段の制限はない。不活性物質としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイト、チタニア、マグネシア、セラミックボール、ステンレス鋼等が挙げられる。

[0019] 触媒層の数である*i*は、2以上の整数であれば特段の制限はない。触媒充填作業の負荷低減の観点から、*i*は4以下の整数であることが好ましく、2であることがより好ましい。*i*が2である場合、反応管の原料入口側の反応熱制御の観点から、反応管の原料入口側から1層目の触媒層における単位体積当たりの触媒充填量は、2層目の触媒層における単位体積当たりの触媒充填量よりも小さいことが好ましい。

[0020] 触媒層の長さは特段の制限はないが、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の生産量の観点から、反応管の原料入口部から1層目の触媒層の長さは0.5m以上であることが好ましく、1.5m以上であることがより好ましい。また、製造コストの観点から、反応管の原料入口部から1層目の触媒層の長さは6m以下であることが好ましく、4m以下であることがより好ましい。

[0021] また、反応管は、原料入口側の端部と触媒層との間に、触媒層の支持及び原料の予熱などを目的とした不活性物質層を有してもよい。不活性物質層は、上述の不活性物質のみからなることが好ましい。触媒層の形成において、

希釈材と触媒を混合して充填する方法を用いる場合には、触媒層に用いる希釈材と同一の不活性物質を用いることで、酸化反応終了後の抜取り及び篩別操作が簡便となるため好ましい。

[0022] <触媒>

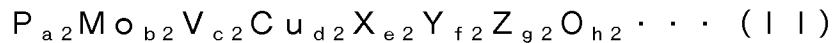
各触媒層に充填されている触媒は、共通の元素から構成され、各元素成分の組成比の差が10%以下であることが好ましい。

[0023] 本発明の製造方法が、プロピレン、イソブチレン、tert-ブタノール、及びメチルtert-ブチルエーテルより選ばれる1種以上を原料として（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸を製造する方法である場合、前記触媒層において、式（1）で表される組成を有する触媒を用いることが好ましい。



式（1）において、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。Mはコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Xはクロム、鉛、マンガ、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。a₁、b₁、c₁、d₁、e₁、f₁、g₁、h₁及びi₁は各元素の原子比率を表し、a₁=12のときb₁=0.01~3、c₁=0.01~5、d₁=1~12、e₁=0~8、f₁=0~5、g₁=0.001~2、h₁=0~20であり、i₁は前記した各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0024] また、本発明の製造方法が、（メタ）アクロレインを原料として（メタ）アクリル酸を製造する方法である場合、前記触媒層において、式（11）で表される組成を有する触媒を用いることが好ましい。



式(11)中、P、Mo、V、Cu及びOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示す。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、タングステン及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。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、セリウム及びランタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Zはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリ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。a2、b2、c2、d2、e2、f2、g2及びh2は各元素の原子比率を表し、b2=12のときa2=0.5~3、c2=0.01~3、d2=0.01~2、e2=0~3、f2=0~3、g2=0.01~3であり、h2は前記した各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0025] 触媒の形状及び大きさ等については特に制限はなく、球状、円柱状、リング状、星形状等、通常の打錠成形機、押出成形機、造粒機等で成形されたものを用いることができる。また、担体に上述の組成を有する触媒を担持した、担持触媒を用いてもよい。

触媒としては、複数の形状の触媒を用いてもよいが、触媒の製造コストの観点から、同一形状であることが好ましい。

[0026] <酸化反応>

本発明において、原料の酸化反応により(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造する方法を、図1を用いて説明する。原料は原料入口部4から流入し、反応管2の原料入口側から供給される。そして反応管2の外側に設けられた熱媒浴8に熱媒を流通させることにより反応熱を除去しながら、反応管2が具備する触媒層に原料を接触させることにより、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造することができる。

本発明の(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の

製造方法は、原料の酸化反応において式（１）を満たす。式（１）において、 ξ の値は、反応管の原料入口側から１層目の触媒層における温度変化のしやすさを表す。 ξ が式（１）を満たす場合、１層目の触媒層への触媒の分配量が適切であり、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の製造に適した発熱速度と除熱速度の比となる。式（１）において、 ξ の値の上限は $0.24 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以下であることが好ましく、 $0.12 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以下であることがより好ましく、 $0.06 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以下であることがさらに好ましい。また ξ の値の下限は、 $0.002 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以上であることが好ましい。これにより、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の生産量に対する製造コストを抑えられる。 ξ の値の下限は $0.004 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以上であることがより好ましく、 $0.006 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)}$ 以上であることがさらに好ましい。

なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、式（１）を、前記複数の反応管の総数の５０％以上において満たすことが好ましく、前記反応管の総数の８０％以上において満たすことがより好ましく、前記複数の反応管の総数の９０％以上において満たすことがさらに好ましい。

[0027] 前記反応管の全触媒充填量に対する、反応管の原料入口側から１層目の触媒層の触媒充填量の比 τ は、式（**）で表される。

[0028] [数4]

$$\tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \dots (**)$$

[0029] 上記式（**）中、 m_1 は前記反応管の原料入口側から１層目の触媒層における触媒充填量（kg）であり、 m_k は前記反応管の原料入口側から k 層目の触媒層における触媒充填量（kg）であり、 k は１以上 i 以下の整数である。

[0030] τ は、 $\xi = F \times \tau / (U \times A)$ が式（１）を満たす限りにおいて特段の制

限はないが、式（２）を満たすことが好ましい。

$$0.25 \leq \tau \leq 0.5 \dots (2)$$

[0031] τ の値が0.25以上であることにより、反応管の原料入口側から2層目以降の触媒層における発熱量がより好適に抑制される。また、 τ の値が0.5以下であることにより、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方の生産性が向上する。 τ の値の下限は0.26以上であることがより好ましく、0.27以上であることがさらに好ましく、0.28以上であることが特に好ましい。また、 τ の値の下限は0.48以下であることがより好ましく、0.46以下であることがさらに好ましく、0.45以下であることが特に好ましい。

なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、式（２）を、前記複数の反応管の総数の50%以上において満たすことが好ましく、前記複数の反応管の総数の80%以上において満たすことがより好ましく、前記複数の反応管の総数の90%以上において満たすことがさらに好ましい。

[0032] 式（*）中のUは、前記反応管において前記1層目の触媒層及び前記熱媒の両方が接する部分の内表面積を基準とした総括伝熱係数（W/m²/K）である。Uの算出方法としては、酸素21容量%及び窒素79容量%からなる不活性ガスを、反応管の外側を流通する熱媒より50℃低い温度で反応管に供給して、1層目の触媒層の微小領域（以下、「1層目の触媒層の微小領域」を、単に「微小領域」ともいう場合がある。）における温度分布を測定した結果から算出することができる。なお微小領域とは、反応管を長手方向に20mmに分割して得られる領域を示す。ここで、微小領域における反応管の長手方向の温度変化dT₁（K）は、反応管の外側を流通する熱媒温度と微小領域における平均温度の差をdT₂（K）としたとき、式（***）により得られる。

[0033] $dT_1 = U \times \text{微小領域が接する反応管の内表面積 (m}^2\text{)} \times dT_2 / [\text{不活性ガスの質量流量 (g/s)} \times \text{不活性ガスの比熱 (J/g/K)}] \dots$
 (***)

[0034] 式 (***) により算出される dT_1 と、 dT_1 の実測値が一致するような U の値を、最小二乗法を用いて求めることで、 U を算出できる。 U は、隣接する微小領域 20 点について得られた算術平均値とする。また該微小領域 20 点のうち、少なくとも 1 点において dT_2 が 3°C 以上となるように微小領域を設定するものとする。なお U を求める際は、原料の代わりに前記不活性ガスを、反応管の外側を流通する熱媒より 50°C 低い温度で供給する以外は、前記酸化反応と同じ条件を用いるものとする。

[0035] U は、 ξ が式 (1) を満たす限りにおいて特段の制限はないが、触媒層の発熱量を抑制する観点から、 40 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以上であることが好ましく、 60 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以上であることがより好ましく、 70 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以上であることがさらに好ましい。また反応器が高価となることを防ぐ経済的観点から、 U は、 400 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以下であることが好ましく、 300 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以下であることがより好ましく、 150 ($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$) 以下であることがさらに好ましい。

[0036] なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、 U が前記規定を。前記複数の反応管の総数の 50% 以上において満たすことが好ましく、前記複数の反応管の総数の 80% 以上において満たすことがより好ましく、前記複数の反応管の総数の 90% 以上において満たすことがさらに好ましい。

U の調整方法としては、例えば、熱媒の流通条件の変更、窒素ガスの流速の変更、1 媒層における触媒の割合や形状の変更、1 層目の触媒層における希釈材の材質や形状の変更、反応管の材質、径又は厚みの変更が挙げられる。

[0037] 式 (*) 中の F は、前記反応管への前記原料の供給量 (mol/h) である。なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、 F は、前記複数の反応管の 1 本当たりの前記原料の供給量 (mol/h) である。 F は、 ξ が式 (1) を満たす限りにおいて特段の制限はないが、(メタ) アクロレイン及び (メタ) アクリル酸の一方又は両方の生産性を維持する観点から、 1 (mol/h) 以上であることが好ましく、 2.5 (mol/h) 以上で

あることがより好ましく、 6.5 (mol/h) 以上であることがさらに好ましい。また、触媒層の発熱量を抑制する観点から、 F は、 20 (mol/h) 以下であることが好ましく、 15 (mol/h) 以下であることがより好ましく、 10.5 (mol/h) 以下であることがさらに好ましい。

なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、 F が前記規定を、前記複数の反応管の総数の 50% 以上において満たすことが好ましく、前記複数の反応管の総数の 80% 以上において満たすことがより好ましく、前記複数の反応管の総数の 90% 以上において満たすことがさらに好ましい。

[0038] 式(*)中の A は、前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層が接する反応管の内表面積 (m^2) である。 A は、 ξ が式(1)を満たす限りにおいて特段の制限はないが、触媒層の発熱量を抑制する観点から、 0.03 (m^2) 以上であることが好ましく、 0.06 (m^2) 以上であることがより好ましく、 0.09 (m^2) 以上であることがさらに好ましい。また、反応器が高価になることを防ぐ経済的観点から、 A は、 0.6 (m^2) 以下であることが好ましく、 0.4 (m^2) 以下であることがより好ましく、 0.25 (m^2) 以下であることがさらに好ましい。

なお、前記熱交換型反応器が複数の反応管を有する場合、 A が前記規定を。前記複数の反応管の総数の 50% 以上において満たすことが好ましく、前記複数の反応管の総数の 80% 以上において満たすことがより好ましく、前記複数の反応管の総数の 90% 以上において満たすことがさらに好ましい。

[0039] 本発明の製造方法において、前記原料は、原料を含む原料ガスとして反応管に供給することができる。前記原料ガス中の原料濃度は、 $1\sim 20$ 容量%が好ましく、 $3\sim 10$ 容量%がより好ましい。なお、上述の通り、本発明が(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸を製造する方法である場合の原料はプロピレン、イソブチレン、tert-ブタノール、及びメチルtert-ブチルエーテルより選ばれる少なくとも1種であり、(メタ)アクリル酸を製造方法である場合の原料は(メタ)アクロレインである。

[0040] 前記原料ガスは、酸素を $5\sim 15$ 容量%含むことが好ましい。酸素源とし

ては、経済性の観点から空気が好ましい。また必要であれば、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。また原料ガスは、水蒸気を5～50容量%含むことが好ましい。

なお、前記原料ガスは、前記原料、酸素及び水蒸気を、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。また、前記原料ガスは、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少ないことが好ましい。

[0041] 前記原料の前記触媒層における空間速度は、200～5000 h⁻¹が好ましい。

前記原料の酸化反応において、反応圧力は大気圧～数気圧が好ましい。また前記反応管の外側を流通する熱媒の温度は230～450℃が好ましい。前記熱媒の温度の下限は250℃以上がより好ましく、上限は400℃以下がより好ましい。

[0042] 以上説明したように、本実施形態の方法により、(メタ)アクロレイン及び/又は(メタ)クリル酸の合成において(メタ)アクリル酸の選択率を向上させることができる。

実施例

[0043] 以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] 後述する実施例及び比較例において、 ξ 及び τ はそれぞれ以下のとおりである。

[数5]

$$\xi = F \times \frac{(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \cdots (*)$$

式(*)中、 m_1 は反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、 m_j は反応管の原料入口側からj層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、jは1以上i以下の整数であり、Fは反応管への前記原料の供給量(mol/h)であり、Aは反応管の原料入口側か

ら1層目の触媒層が接する反応管の内表面積（ m^2 ）であり、 U は反応管において1層目の触媒層及び熱媒の両方が接する部分の内表面積を基準とした総括伝熱係数（ $W/m^2/K$ ）である。

[数6]

$$\tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \dots (**)$$

式（**）中、 m_1 は反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量（ kg ）であり、 m_k は反応管の原料入口側から k 層目の触媒層における触媒充填量（ kg ）であり、 k は1以上 i 以下の整数である。

[0045]（触媒の組成比）

各元素の原子比率は、触媒をアンモニア水に溶解した成分をICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分析法で分析することによって求めた。

使用装置：誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置（Perkin Elmer社製Optima 8300 ICP-OES Spectrometer）

[0046]（総括伝熱係数 U の算出）

総括伝熱係数 U は、酸素21容量%及び窒素79容量%からなる不活性ガスを、反応管の外側を流通する熱媒より50℃低い温度で反応管に供給して、1層目の触媒層の微小領域における温度分布を測定した結果から算出した。

[0047]（原料及び生成物の分析）

原料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1.0 μ m）により行った。

また、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の収率はそれぞれ以下のように定義される。

$$\text{メタクロレイン反応率 (\%)} = (\beta / \alpha) \times 100$$

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

$$\text{メタクリル酸収率 (\%)} = (\gamma / \alpha) \times 100$$

ここで、 α は供給したメタクロレインの物質質量 (mol)、 β は反応したメタクロレインの物質質量 (mol)、 γ は生成したメタクリル酸の物質質量 (mol)である。

[0048] (触媒層における発熱量の評価)

触媒層における発熱量を評価する指標として、触媒層において最も高温を示す部分の温度と、反応管の外側を流通する熱媒との温度の差 (ΔT_{max})を用いた。 ΔT_{max} は、以下のように測定した。触媒層の温度は、反応管の長手方向に対して垂直な断面の中心に設置した保護管に挿入した熱電対により測定した。なお、保護管は反応系から隔離されており、温度を測定する位置は挿入する熱電対の長さを調節して変えることができる。このとき測定した触媒層の温度と熱媒の温度との差を ΔT として、 ΔT 分布を算出した。得られた ΔT 分布の中で最大の ΔT を、 ΔT_{max} とした。

[0049] <実施例1>

図1に示す、熱媒浴を備えた多管式熱交換器型反応器を用い、下記の通りメタクロレインの酸化反応によりメタクリル酸を製造した。なお、前記反応器は、内部に内径27.2mm、長さ6mのSUS304製の反応管を備える。

[0050] 各反応管に、酸素を除いた組成比が $P_{1.1}M_{0.12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}$ であり、直径6mm×高さ5mmの円筒形状である触媒を用いて、2層の触媒層を形成した。反応管の原料入口側から1層目の触媒層は、触媒1000gと、希釈材として直径5mmのアルミナ球250gを混合して充填した。また2層目の触媒層は、触媒2500gを充填した。各触媒層の長さ、及び τ の値を表1に示す。なお、反応管の原料入口側の端部と触媒層との間には、直径5mmのアルミナ球からなる不活性物質層を形成した。

[0051] 次いで、反応管の外側に設けられた熱媒浴に熱媒を流通しながら、メタクロレイン6.0容量%、酸素10容量%、水蒸気10容量%及び窒素74.

0容量%からなる原料ガスを、空間速度 1700 h^{-1} で反応管に供給して酸化反応を行った。熱媒としては、硝酸カリウム50質量%及び亜硝酸ナトリウム50質量%からなる塩溶融物を用い、熱媒温度を 310°C とした。このときのメタクロレインの供給量 F 、総括伝熱係数 U 、 ξ の値、及びメタクロレイン反応率を表1に示す。

その後、熱媒の温度を調整することで反応率を維持しながら、40日間の連続運転を実施した。連続運転中は定期的に触媒層の温度を測定し、 ΔT 分布を算出した。連続運転期間中の ΔT_{max} は、1層目の触媒層において 31°C 、2層目の触媒層において 22°C であった。また、連続運転期間中のメタクリル酸の平均選択率は82%であった。

[0052] <比較例1>

実施例1と同様の多管式熱交換器型反応器を用い、下記の通りメタクロレインの酸化反応によりメタクリル酸を製造した。

各反応管に、実施例1と同様の触媒を用いて、1層の触媒層を形成した。触媒層は、触媒3500gのみを充填した。触媒層の長さ、及び τ の値を表1に示す。なお、反応管の原料入口側の端部と触媒層との間には、実施例1と同様の不活性物質層を形成した。

次いで、実施例1と同様の方法で熱媒を流通しながら、実施例1と同様の方法で原料ガスを供給して、酸化反応を行った。メタクロレインの供給量 F 、総括伝熱係数 U 、 ξ の値、及びメタクロレイン反応率を表1に示す。

その後、熱媒の温度を調整することで反応率を維持しながら連続運転を実施したが、運転開始2日後に触媒層の ΔT_{max} が 200°C となり、運転を停止せざるを得なくなった。また、運転停止前のメタクリル酸選択率は77%であった。

[0053] <実施例2～4及び比較例2～3>

下記の通り、実施例1の反応結果を再現するシミュレーションを作製した。

触媒層の形成、反応ガスの供給について、実施例1と同様の条件を与え、

反応管入口から反応管の長手方向に分割した微小領域について、各微小領域の温度及び濃度に対する反応速度を算出した。得られた反応速度から、反応管の長手方向に物質収支式及び熱収支式を作成し、生成物出口側に隣接する領域における温度、及び反応管内に存在する各化合物の濃度を算出した。これを、最も生成物出口側の領域まで繰り返し行い、実施例1と同様の ΔT_{max} 、メタクロレイン反応率及びメタクリル酸選択率が得られるよう、反応速度パラメータのフィッティングを行った。なお、微小領域における反応管の長手方向の物質質量変化は、反応管内で起こる各反応の反応式に基づく化合物の化学量論係数と、体積当たりの反応速度 ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$) と、微小領域の体積 (m^3) の積をM1としたとき、反応管内で起こる全ての反応についてのM1 (mol/s) の総和を求めることで得られる。また微小領域における反応管の長手方向の温度変化 dT_1' (K) は、反応管の外側を流通する熱媒温度と微小領域における平均温度の差を dT_2' (K) とし、体積当たりの反応速度 ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$) と、反応熱量 (J/mol) と、微小領域の体積 (m^3) との積をM2 (W) としたとき、式 (***)' により得られる。

$$dT_1' = [U \times \text{微小領域が接する反応管の内表面積} (\text{m}^2) \times dT_2' + \text{反応管内で起こる全ての反応についてM2の総和}] / [\text{原料ガスの質量流量} (\text{g}/\text{s}) \times \text{原料ガスの比熱} (\text{J}/\text{g}/\text{K})] \dots (***)'$$

[0054] 作製したシミュレーションを用い、実施例1と同様の熱媒流通条件としたとき、実施例1と同様の ΔT_{max} 、メタクロレイン反応率及びメタクリル酸選択率が得られることを確認した。

[0055] 次いで、上記で作製したシミュレーションを実施した。各実施例及び比較例における触媒層の長さ、触媒の充填量、 τ の値、Uの値及び ξ の値を表1に示す。なお、熱媒の流通条件及び原料ガスの供給条件は、実施例1と同様とした。シミュレーションにより得られた ΔT_{max} 、メタクロレイン反応率及びメタクリル酸選択率を表1に示す。

[0056]

[表1]

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3
触媒層の数 i	2	1	2	2	2	2	2
触媒層の長さ [mm]	1層目	5000	1360	2550	1700	1700	1430
	2層目	-	3780	2800	3500	3500	3500
	合計	5000	5140	5350	5200	5200	4930
1層目の内表面積A [m ²]	0.145	0.427	0.116	0.218	0.145	0.145	0.122
触媒量 [g]	1層目	3500	500	1500	1000	1000	1000
	2層目	0	3000	2000	2500	2500	2500
	合計	3500	3500	3500	3500	3500	3500
τ	0.29	1.00	0.14	0.43	0.29	0.29	0.29
メタクロレインの供給量F [mol/hr]	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
総括伝熱係数U [W/m ² /K]	70	70	70	70	63	56	70
ξ [mol · K/h/W]	0.233	0.278	0.146	0.233	0.259	0.292	0.277
メタクロレイン反応率 [%]	74	74	74	74	75	75	74
触媒層の ΔT_{max} [°C]	1層目	200	29	31	36	42	40
	2層目	-	33	25	35	41	39
連続運転期間 [日]	40	2	-	-	-	-	-
メタクリル酸選択率 [%]	82	77	82	82	81	79	81

[0057] 表1に示すように、式(1)を満たす条件でメタクロレインの酸化反応を行った実施例1は、比較例よりも高いメタクリル酸選択率で40日間の連続運転を行うことができた。また実施例2~4も、安定した ΔT_{max} 及び良好なメタクリル酸選択率を示した。

一方比較例1は、触媒層の発熱量が急激に増加したため2日で運転停止となり、メタクリル酸選択率も低い結果となった。また比較例2~3は、実施例と比較して高い ΔT_{max} となり、反応器の除熱能力に対して1層目の触媒層における発熱量が大きいことが示された。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、熱交換型反応器における反応暴走を防ぎ、かつ反応の過度な進行や局所的な触媒劣化を抑制することで、高選択率で（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の一方又は両方を製造することができるため、工業的に有用である。

符号の説明

- [0059] 1 . . . 反応器
2 . . . 反応管
3 . . . 邪魔板
4 . . . 原料入口部
5 . . . 生成物出口部
6 . . . 熱媒入口部
7 . . . 熱媒出口部
8 . . . 熱媒浴
9 . . . 第1仕切板
10 . . . 第2仕切板

請求の範囲

[請求項1] 内部に反応管を備えた熱交換型反応器を用い、前記反応管の外側に熱媒を流通させながら、前記反応管に供給した原料の酸化反応により、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方を製造する方法であって、

前記反応管は、単位体積当たりの触媒充填量が異なる複数の触媒層を、反応管の長手方向に*i*層具備し、ここで、*i*は2以上の整数であり、

前記酸化反応において式(1)を満たす、(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方の製造方法。

$$\xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \quad \dots (1)$$

ただし、

[数1]

$$\xi = F \times \frac{(m1 / \sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \dots (*)$$

であり、式(*)中、*m*1は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、*m**j*は前記反応管の原料入口側から*j*層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、*j*は1以上*i*以下の整数であり、*F*は前記反応管への前記原料の供給量(mol/h)であり、*A*は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層が接する反応管の内表面積(m²)であり、*U*は前記反応管において前記1層目の触媒層及び前記熱媒の両方が接する部分の内表面積を基準とした総括伝熱係数(W/m²/K)である。

[請求項2] 前記酸化反応においてさらに式(1')を満たす、請求項1に記載の製造方法。

$$0.002 \leq \xi \leq 0.275 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W)} \quad \dots (1')$$

[請求項3] 前記酸化反応においてさらに式(1'')を満たす、請求項1に記載の製造方法。

$$\xi \leq 0.24 \text{ (mol} \cdot \text{K/h/W) } \dots (1'')$$

[請求項4] 前記酸化反応においてさらに式(2)を満たす、請求項1に記載の製造方法。

$$0.25 \leq \tau \leq 0.5 \dots (2)$$

ただし、

[数2]

$$\tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \dots (**)$$

であり、式(**)中、 m_1 は前記反応管の原料入口側から1層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、 m_k は前記反応管の原料入口側からk層目の触媒層における触媒充填量(kg)であり、kは1以上i以下の整数である。

[請求項5] 前記酸化反応においてさらに式(2')を満たす、請求項4に記載の製造方法。

$$0.26 \leq \tau \leq 0.5 \dots (2')$$

[請求項6] 前記反応管が具備する触媒層の数iが2~4である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項7] 前記Uが40~400(W/m²/K)である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項8] 前記Uが50~300(W/m²/K)である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項9] 前記Fが1~20(mol/h)である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項10] 前記Fが2.5~15(mol·h⁻¹)である、請求項1に記載の製造方法。

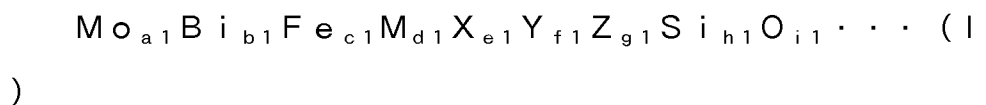
[請求項11] 前記Aが0.03~0.6(m²)である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項12] 前記原料が、プロピレン、イソブチレン、tert-ブタノール、

及びメチル *t e r t* -ブチルエーテルより選ばれる少なくとも1種であり、前記(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方が(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸である、請求項1~11のいずれか1項に記載の製造方法。

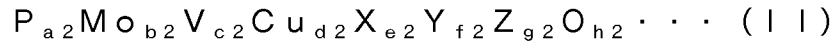
[請求項13] 前記原料が(メタ)アクロレインであり、前記(メタ)アクロレイン及び(メタ)アクリル酸の一方又は両方が(メタ)アクリル酸である、請求項1~11のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記触媒層において、式(1)で表される組成を有する触媒を用いる、請求項12に記載の製造方法。



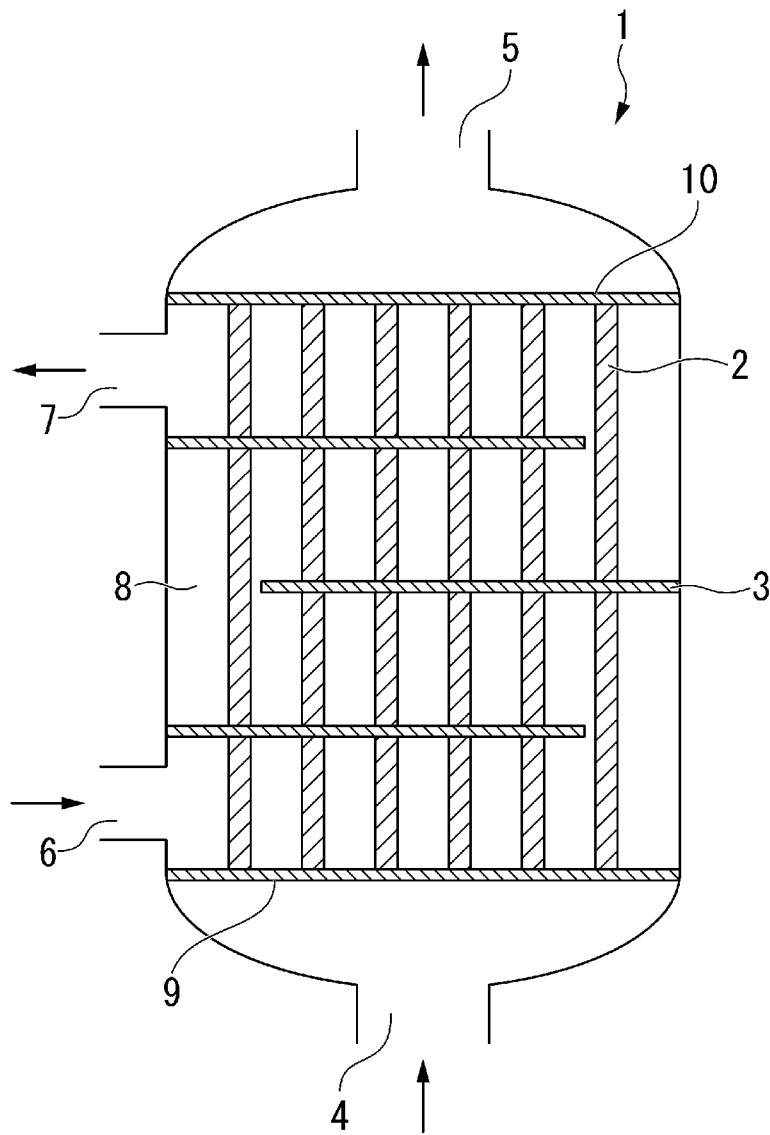
式(1)において、*M o*、*B i*、*F e*、*S i*及び*O*は、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示す。*M*はコバルト及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。*X*はクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。*Y*はリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。*Z*はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。*a 1*、*b 1*、*c 1*、*d 1*、*e 1*、*f 1*、*g 1*、*h 1*及び*i 1*は各元素の原子比率を表し、*a 1*=12のとき*b 1*=0.01~3、*c 1*=0.01~5、*d 1*=1~12、*e 1*=0~8、*f 1*=0~5、*g 1*=0.001~2、*h 1*=0~20であり、*i 1*は前記元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[請求項15] 前記触媒層において、式(11)で表される組成を有する触媒を用いる、請求項13に記載の製造方法。



式(11)中、P、Mo、V、Cu及びOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示す。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、タングステン及びホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。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、セリウム及びランタンからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を示す。Zはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリ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。a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂及びh₂は各元素の原子比率を表し、b₂=1₂のときa₂=0.5~3、c₂=0.01~3、d₂=0.01~2、e₂=0~3、f₂=0~3、g₂=0.01~3であり、h₂は前記元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 57/055(2006.01)i; B01J 8/06(2006.01)i; B01J 27/199(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i FI: C07C57/055 B; B01J8/06; B01J27/199 Z; C07B61/00 300; C07C51/235		
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) C07C57/055; B01J8/06; B01J27/199; C07B61/00; C07C51/235		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2014-019675 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 03 February 2014 (2014-02-03) entire text	1-15
A	JP 2005-170909 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 30 June 2005 (2005-06-30) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2010-132584 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 17 June 2010 (2010-06-17) entire text, all drawings	1-15
A	JP 4-210937 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 August 1992 (1992-08-03) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021177

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014-019675	A	03 February 2014	WO	2014/014041	A1	
entire text							
JP	2005-170909	A	30 June 2005	US	2007/0043238	A1	
entire text, all drawings							
				WO	2005/058785	A1	
				EP	1695954	A1	
				CN	1697813	A	
JP	2010-132584	A	17 June 2010	(Family: none)			
JP	4-210937	A	03 August 1992	US	5206431	A	
entire text							
				EP	441312	A1	
				KR	10-1991-0015520	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 57/055(2006.01)i; B01J 8/06(2006.01)i; B01J 27/199(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 51/235(2006.01)i FI: C07C57/055 B; B01J8/06; B01J27/199 Z; C07B61/00 300; C07C51/235		
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）） C07C57/055; B01J8/06; B01J27/199; C07B61/00; C07C51/235 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年 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 請求項の番号
A	JP 2014-019675 A（日本化薬株式会社）03.02.2014（2014 - 02 - 03） 全文	1-15
A	JP 2005-170909 A（三菱化学株式会社）30.06.2005（2005 - 06 - 30） 全文,全図	1-15
A	JP 2010-132584 A（三菱レイヨン株式会社）17.06.2010（2010 - 06 - 17） 全文,全図	1-15
A	JP 4-210937 A（株式会社日本触媒）03.08.1992（1992 - 08 - 03） 全文	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	04.07.2022	国際調査報告の発送日 19.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 二星 陽帥 4H 1587 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021177

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-019675	A	03.02.2014	WO	2014/014041	A1	
				全文			
JP	2005-170909	A	30.06.2005	US	2007/0043238	A1	
				全文, 全図			
				WO	2005/058785	A1	
				EP	1695954	A1	
				CN	1697813	A	
JP	2010-132584	A	17.06.2010	(ファミリーなし)			
JP	4-210937	A	03.08.1992	US	5206431	A	
				全文			
				EP	441312	A1	
				KR	10-1991-0015520	A	