(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-504607
(P2017-504607A)
(43)公表日　平成29年2月9日(2017.2.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07C 67/42	***(2006.01)***	C07C	67/42		4H006
C07C 69/54	***(2006.01)***	C07C	69/54	Z	4H039
C07B 61/00	*(2006.01)*	C07B	61/00	300	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2016-541530 (P2016-541530)
(86)(22)出願日　平成26年12月5日 (2014.12.5)
(85)翻訳文提出日　平成28年8月16日 (2016.8.16)
(86)国際出願番号　PCT/EP2014/076682
(87)国際公開番号　WO2015/091018
(87)国際公開日　平成27年6月25日 (2015.6.25)
(31)優先権主張番号　13198863.6
(32)優先日　平成25年12月20日 (2013.12.20)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　390009128
エボニック　レーム　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Ｅｖｏｎｉｋ　Ｒｏｅｈｍ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　ダルムシュタット　キルシェンアレー（番地なし）
Ｋｉｒｓｃｈｅｎａｌｌｅｅ，　Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100116403
弁理士　前川　純一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルデヒドから出発する直接酸化エステル化による不飽和エステルの製造方法

(57)【要約】
本発明は、メタクロレインと酸素およびメタノールとの直接酸化エステル化を、液相中で２ｂａｒから１００ｂａｒまでの圧力で金含有触媒を使用して実施することによってメチルメタクリレートを製造するための方法に関する。本発明によれば、液相を反応器から連続的に取り出し、任意に含酸素ガスを富化させて、取り出した後にｐＨ値を塩基性溶液の添加によって５から９までのｐＨ値に調節して、この液相の少なくとも５０％を反応器に再び送る。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸素およびメタノールとの連続的な酸化エステル化反応において、液相中で２ｂａｒから１００ｂａｒまでの圧力で、２０ｎｍ未満の粒径を有する担持された金含有ナノ粒子である不均一系触媒を使用して、メタクロレインからメチルメタクリレートを製造するための方法であって、
液相を反応器から連続的に取り出して、取り出した後にｐＨ値を反応器の外部で塩基性溶液の添加によって５から９までのｐＨ値に調節すること、および
５から９までのｐＨ値を有する取り出した液相の少なくとも５０％を反応器に返送することを特徴とする前記方法。
【請求項２】
５から９までのｐＨ値を有する取り出した液相の少なくとも７０％を反応器に返送することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
５から９までのｐＨ値を有する取り出した液相の少なくとも９０％を反応器に返送することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
０．２ｍｍから２０ｍｍまでの総直径を有する担体粒子上の金含有ナノ粒子が存在していること、および方法を固定床反応器で実施することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
０．２ｍｍ未満の総直径を有する担体粒子上の金含有ナノ粒子が存在していること、および方法を撹拌装置を備える反応器で実施することを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
酸化エステル化反応を、２ｂａｒから５０ｂａｒまでの範囲の圧力および１０℃から２００℃までの範囲の温度で実施することを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
新たに供給するメタノールとメタクロレインとの混合物を、混合物を基準として２０質量％から６０質量％までの範囲、好ましくは２５質量％から４０質量％までの範囲のメタクロレインの含分で反応器に導入することを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
反応器に返送されない、反応器から連続的に取り出した液相の残留含分を脱水し、続いて、水分が減少したメタクロレインとメタノールとを含む混合物を反応器に返送することを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
液相の１００％を反応器に返送すること、および反応器の別の箇所で液相をさらなる後処理のために連続的、半連続的または回分式に取り出すことを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
系からの排ガス中の酸素濃度が８体積％未満であることを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
反応器から取り出した液相のｐＨ値を、６から８．５までの値、好ましくは６．５から８．０までの値に調節することを特徴とする、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
メタクロレインを、反応器に供給する前にメタノールの存在下で蒸留により脱水するこ

とを特徴とする、請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
固定床反応器を、触媒体積／反応器容積の比０．２超で運転することを特徴とする、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、メタクロレインの直接酸化エステル化によるメチルメタクリレートの製造方法に関する。
【０００２】
メチルメタクリレートは、ポリマーおよびコポリマーを製造するために大量に別の重合性化合物と一緒に使用される。さらに、メチルメタクリレートは、メタクリル酸（ＭＡＡ）をベースにする様々な特殊エステルの重要な要素であり、特殊エステルは、相応のアルコールとのエステル交換により製造することができるものである。
【０００３】
このことから、この出発材料の可能な限り容易で経済的かつ環境を破壊しない製造方法に高い関心が生じている。
【０００４】
現在、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）は、主にシアン化水素およびアセトンから出発して主要中間体である、生じたアセトンシアノヒドリン（ＡＣＨ）を経由して製造される。この方法では、きわめて大量の硫酸アンモニアが得られ、その後処理がきわめて高い費用を伴うことが欠点である。ＡＣＨとは異なる原材料ベースを使用する別の方法は、関連する特許文献に記載されており、すでに生産規模で実現されている。現在、この関連において、C_4ベースの原材料、例えばイソブチレンまたはｔｅｒｔ－ブタノールも出発材料として使用されており、それらは、複数の方法段階を経て所望のメタクリル酸誘導体に転換される。
【０００５】
ここで、一般に、イソブチレンまたはｔｅｒｔ－ブタノールが最初の段階で酸化されてメタクロレインになり、メタクロレインは、続いて酸素と反応してメタクリル酸になる。得られたメタクリル酸は、次にメタノールによってＭＭＡに変換される。この方法の詳細は、特にＵｌｌｍａｎｎ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ２０１２、Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ Ｖｅｒｌａｇ ＧｍｂＨ＆Ｃｏ．ＫＧａＡ、Ｗｅｉｎｈｅｉｍ、Ｍｅｔｈａｃｒｙｌｉｃ Ａｃｉｄ ａｎｄ Ｄｅｒｉｖａｔｉｖｅｓ ＤＯＩ：１０．１００２／１４３５６００７．ａ１６＿４４１．ｐｕｂ２に詳述されている。
【０００６】
別の方法では、ＭＭＡは、イソブチレンまたはｔｅｒｔ－ブタノールを気相中の酸素によって不均一系触媒で酸化させることによってメタクロレインにして、続いてメタクロレインをメタノールの使用下に酸化エステル化反応させて得られる。ＡＳＡＨＩによって展開されたこの方法は、特にＵＳ５，９６９，１７８およびＵＳ７，０１２，０３９の刊行物に記載されている。この方法の欠点は、特に所要エネルギーがきわめて高いことである。
【０００７】
ＵＳ５，９６９，１７８には、イソブテンまたはｔｅｒｔ－ブタノールを酸化反応させてメタクロレインにして、それに続いて酸化エステル化してＭＭＡにする方法が記載されている。この第二段階では、液体の、含水率が低下したメタクロレインとメタノールとの混合物と、分子状酸素およびパラジウム触媒とが反応し、ここで、この触媒は、大部分が担体上でパラジウム－鉛触媒として存在している。ＵＳ６，０４０，４７２によれば、そのようなＰｄ－Ｐｂ触媒は、５％の最適なパラジウム割合で９１％までのＭＭＡ選択率、および５．３ｍｏｌ ＭＭＡ／ｋｇ ｃａｔ ｈの空時収率をもたらす。しかし、パラジ

ウム（－鉛）触媒は、連続的な運転において鉛成分の損失が高くなること（いわゆる浸出）が欠点である。このことは、費用のかかる廃水処理をもたらす一方、他方では、鉛塩を系に連続的に供給する必要がある。

【０００８】

ＥＰ２１７７２６７およびＥＰ２２１０６６４は、アルデヒドを酸化エステル化してエステルにするための、担体材料上に装入される、１モル％から８０モル％までの金の割合を有する酸化ニッケル触媒を記載している。その触媒は、１０μｍから２００μｍまでの直径で使用される。特に、この粒子は、酸化ニッケルが表面に存在し、金が内部層に存在しているシェル構造を有して存在している。その触媒は、最良の場合、９．６ｍｏｌ　ＭＭＡ／ｋｇ　ｃａｔ　ｈの空時収率で９７．１％までのＭＭＡ選択率をもたらす。

【０００９】

そのために、ＥＰ２２１０６６４は、触媒粒子が、１０μｍから２００μｍまでの直径を有する担体粒子にナノメートル範囲で塗布されている、特別な別形を開示している。１つの別形では、この担体粒子は３ｍｍの寸法を有している。触媒は、円筒状またはハニカム形態で固定床反応器に装入されてもよい。さらに、そのような反応器別形におけるプロセス操作は記載されていない。

【００１０】

ＥＰ１３９３８００には、担体材料、特に金属酸化物上の６ｎｍ未満の直径を有する金粒子または金含有粒子が触媒として記載されている。触媒粒子の金含有率が４．５モル％の場合に、９３％までのＭＭＡへの選択率、および５０．７ｍｏｌ　ＭＭＡ／ｋｇ　ｃａｔ　ｈまでの空時収率が得られる。さらに、この開示は、ＥＰ２２１０６６４の開示に類似している。

【００１１】

さらに、担体（例えばSiO_2）に塗布された触媒は、懸濁触媒の形態で使用される。懸濁触媒の場合、相応の反応器の種類、例えばスラリー型反応器において粉末状の触媒が固形物として撹拌されて、出発材料（この場合、アルデヒド、アルコールおよび含酸素ガス）と接触され、ここで、混合物は機械的に循環されて、触媒はある程度大きい機械的応力にさらされる。それによって、確かに反応物との混合はきわめて良好であるが、しかし、触媒量が排出されるか、もしくは触媒摩耗が起こり、それによって触媒の消耗は比較的速くなる。したがって、ＪＰ０６０８０６１１Ａに記載の液相における類似の方法では、クロスフロー方式のろ過（Ｑｕｅｒｓｃｈｎｉｔｔｓｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）を用いて触媒を回収する必要がある。ここで、摩耗のため、最初に使用された形態および寸法の触媒粒だけではなく、粒スペクトル全体が分離されなければならない。摩耗した触媒のろ過では、即座にフィルターの目詰まりが起こり、フィルターを逆洗および再生するために費用のかかる制御を取り付ける必要がある。他方では、微細含分の排出または反応槽内での濃縮の問題が生じる。

【００１２】

ＣＮ１９３１８２４Ａによれば、この追加的なろ過の問題は、２ｍｍから５ｍｍまでの直径を有する担体材料上のパラジウム－鉛触媒を固定床に装入することによって解決することができる。しかし、基本的に、この工程は、空時収率の低下および別の欠点をもたらす。

【００１３】

ＭＡＬ合成の副生成物としてメタクリル酸が生じて、反応混合物のｐＨ値は相応に低下する。このことはさらなる問題をもたらす。例えば、ｐＨ値が低下すると、副生成物の１，１－ジメトキシイソブテン（ＤＭＩ）がメタクロレインとメタノールからのアセタールとして量が増加して生じる。したがって、ジメチルアセタールの形態のメタクロレインの一部は、さらに反応させてＭＭＡにするために使用することはもはやできず、ＭＭＡ合成の空時収率は相応に低下する。さらに、ジメチルアセタールは、それに続くＭＭＡの蒸留による後処理において問題を生じさせる。さらに、ｐＨ値が過度に低い混合物は、使用される触媒の安定性および寿命に悪影響を及ぼす（浸出、触媒の細孔構造の変化など）。し

たがって、ＪＰ２００３０４８８６３は、ｐＨの下限値が５であることに関して、ｐＨ値を調整するために塩基性溶液を添加してよいことを教示している。この塩基性溶液、例えばＮａＯＨ溶液の形態の塩基性溶液は、それ自体一般にｐＨ値が１０より大きい。

【００１４】

先行技術による、特に酸化エステル化に使用されるスラリー型反応器は、１つまたは複数のカスケード接続された反応器であり、この反応器は、撹拌器によって循環される。反応器内では、前述の通り、ｐＨ値の制御によって、塩基の添加は、一定のｐＨを保つことを目的にして制御することができる。槽型反応器は、反応の発熱を排出するために熱交換器を用いて冷却される。反応器内および触媒の表面での均一な熱分布は（特に、いわゆる「ｈｏｔ　ｓｐｏｔｓ（ホットスポット）」が存在していない場合）、高い選択性を達成するために、および触媒を最適に利用するためにきわめて重要である。ガス状酸素は、試薬として系に連続的に供給される必要がある。爆発の危険があるため、酸素は、追加的に不活性ガス、例えば窒素で希釈する必要がある。そこからさらにまた、大きいガス流が生じ、このガス流は液体と同時に触媒表面と接触されねばならない。液体と比べてガスの比較的小さい熱伝導性は、比較的不充分な熱分布をもたらす。

【００１５】

要約すると、先行技術による方法の以下の観点は改善の余地がある：

・触媒の機械的摩耗
・反応混合物と触媒の連続的な分離
・浸出、およびその結果として起こる比較的短い触媒の寿命
・熱排出、ならびに反応器内もしくは触媒表面での均一な熱分布
・特に前述の欠点から結果として起こる、方法の収率および選択性。

【００１６】

したがって、先行技術を考慮して、本発明の課題は、慣用の方法の欠点を持たない、メタクロレインを酸化エステル化するための技術的に改善された方法を提供することである。

【００１７】

特に、先行技術の方法は、メタクロレインの酸化エステル化の間により少ない１，１－ジメトキシイソブテン、より少ないマイケル付加物およびより少ないメタクリル酸が遊離形態で形成されるように改善されるのが望ましい。ここで、１，１－ジメトキシイソブテンは、特に、過度に酸性の溶媒中で生じる一方、マイケル付加物は、どちらかというと過度に塩基性の溶媒中で副生成物として生じる。

【００１８】

さらに、改善された方法が、長期の耐用期間にわたって、選択性および空時収率が同時にほぼ一定かつ高い場合に実施可能であるのが望ましい。

【００１９】

さらに、前述の方法は、先行技術と比べて経済的であること、特に摩耗または排出によって触媒を比較的大きく損失することなく実施可能であることが望ましい。

【００２０】

さらに、前述の方法は、比較的簡素かつ経済的な設備で実施できることが望ましい。設備は、それに応じて少ない投資費用を伴うのが望ましい。ここで、設備は、容易に整備することができ、発生する維持費が少なく、かつ安全に稼働できることが望ましい。

【００２１】

明確に記載されていないさらなる課題は、以下の記載および請求項の関連全体から明らかである。

【００２２】

前述の課題は、酸素およびメタノールとの連続的な酸化エステル化反応においてメタクロレインからメチルメタクリレートを製造するための新規な方法によって解決される。本発明によれば、この反応は、液相中で２ｂａｒから１００ｂａｒまでの圧力で不均一系触媒を用いて実施される。不均一系触媒は、２０ｎｍ未満、好ましくは０．２ｎｍから２０

ｎｍまでの粒径を有する担持された金含有ナノ粒子である。特に、本発明による方法は、液相を反応器から連続的に取り出し、取り出し後に塩基性溶液の添加によってｐＨ値が５から９まで、好ましくは６から８．５まで、特に好ましくは６．５から８．０までのｐＨ値に調節されることを特徴としている。それに続いて、この５から９までのｐＨ値を有する取り出された液相の少なくとも５０％、好ましくは少なくとも７０％、特に好ましくは少なくとも９０％は反応器に返送される。

【００２３】

そのような本発明による、反応器外部での反応混合物のｐＨ値の制御、および混合物の反応器への少なくとも部分的な返送は、先行技術と比べて、反応の収率もしくは選択性を改善するための驚くべき簡単な解決策である。

【００２４】

液相の取り出しは、連続的、半連続的または回分式に行われてよく、好ましくは連続的に行われてよい。

【００２５】

ｐＨ値が９を上回る場合、特にメタノールのマイケル付加反応が二重結合で副反応として起こる。このことも、空時収率およびＭＭＡへの選択性に悪影響を及ぼす。さらに、ｐＨ値が９より大きい溶媒は、使用される触媒の安定性および寿命に悪影響を及ぼす（浸出、触媒の細孔構造の変化など）。このことは、前述の塩基性溶液が直接触媒と接触する場合に特に効果を発揮する。この問題は、本発明によるｐＨ値の制御によって驚くべき効率的に回避されるか、もしくは最小限に抑えることができた。

【００２６】

好ましい実施態様では、反応器は固定床反応器であり、この反応器内に、０．２ｍｍから２０ｍｍまでの総直径を有する担体粒子上の金含有ナノ粒子が存在しており、この粒子はさらにまた固定床に装入されている。固定床反応器の場合、触媒は固定されており、通常、反応器の貫流は、反応溶液によって上から下へ行われるか、またはその反対に行われる。好ましくは、固定床反応器の場合、撹拌器は必要とされない。

【００２７】

塩基性溶液を直接反応器に添加することによるｐＨ値の調節は、先行技術による撹拌反応器の場合に記載されている通り、固定床反応器の場合、塩基性溶液と反応溶液との比較的わずかな混合のため、触媒耐用期間および反応の選択性に不都合である。ｐＨ値は、局所的に、特に塩基性溶液の導入部付近で異なる。

【００２８】

驚くべきことに、本発明による方法を用いて、固定床反応器における反応のための反応溶液のｐＨ値を調節して、ここで、同時に長期の触媒耐用期間、高い選択性およびきわめて良好な収率を達成することが可能であることも判明した。

【００２９】

さらに、驚くべきことに、本発明による方法によって副反応の抑制により選択性を上げることができるだけでなく、さらに空時収率を先行技術の方法と比べて、固定された触媒を備える反応器内でも高めることができたことが判明した。後者は、特に本発明による方法のさらに驚くべき効果に由来している。循環において液相の大部分が運ばれることによって、時間単位あたりの触媒表面での溶解した酸素の総供給量が比較的大きくなる。このことは、液相が連続的に反応器から取り除かれて返送されない場合は異なるであろう。そのような方法の場合、液相中の同一の溶解した酸素量を実現するためには、著しく比較的高い酸素分圧を（例えば、供給混合ガスにおける比較的高い酸素割合の形態で）反応器にかける必要がある。しかし、このことは、反応混合物および比較的大量の気相が爆発する可能性があるため、そのような場合、高い安全性リスクを伴う。

【００３０】

他方、循環しない方法において、O_2分圧を高めずに済ますことが望ましい場合、触媒での直接的な時間単位あたりの酸素供給量が減少して、空時収率はそれに応じてより低くなる。酸素の溶解度は、全体的にきわめて低い。したがって、水中での５０℃でのO_2圧

力１気圧の場合のモル分率は、０．１７×１０$^{-4}$であり、メタノール中では４．０１×１０$^{-4}$である。

【００３１】

代替的な、同じく好ましい実施態様では、０．２ｍｍ未満の総直径を有する担体粒子上の金含有ナノ粒子が存在している。この実施態様では、反応は撹拌反応器、つまり、撹拌装置を備える反応器で実施される。ここで、触媒粒子は、反応溶液中で相応に循環される。

【００３２】

別の、同じく好ましい実施態様では、０．２ｍｍ未満の総直径を有する同じく担体粒子上の金含有ナノ粒子が存在している。しかし、この実施態様では、反応は流動層状の装置で実施される。ここで、触媒粒子は、触媒床において貫流する液体の流によって相応に循環されて分散される。

【００３３】

実施態様にかかわらず、本発明による方法は、先行技術と比べて同じく複数の利点を有している：

・触媒の摩耗は、ｐＨ値が一定に保たれる場合、および使用される担持された金含有触媒の選択によって最小限に抑えられるか、もしくは固定床反応器の実施態様ではほぼ完全に回避される。このことは、触媒の耐用期間を延長する一方、他方ではろ過で考えられる問題、例えばフィルターの詰まり（Ｚｕｓｅｔｚｅｎ）を回避する。

・固定床反応器の形態の本発明の実施態様の場合では、発熱反応の温度制御は、本発明による方法における効率的な熱交換によって特に良好に保証されている。

・反応器の外部で塩基性溶液（ｐＨは９より大）を用いてｐＨ値を調節することによって、比較的大量のメタクリル酸の形成で起こりうる、触媒と過度に塩基性の、つまりｐＨ値が９より大きい溶媒との直接的な接触、または過度に酸性の溶媒、つまり、ｐＨ値が５より小さい溶媒との直接的な接触は回避される。このことから、結果として触媒安定性は比較的高くなり、それによって寿命もしくは耐用期間は比較的長くなる。

【００３４】

通常、酸化エステル化反応は、２ｂａｒから５０ｂａｒまでの範囲の圧力および１０℃から２００℃までの範囲の温度で実施される。ここで、反応を先行技術における圧力よりも高い圧力で実施することが特に有利である。後処理の場合、高められた反応圧力が有利である、それというのは、驚くべき少ない冷却エネルギーが必要とされるからである。さらに、高圧での後処理は明らかにより容易であり、物質損失を明らかに減少させることができる。それらの効果は、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）、メタクロレイン（ＭＡＬ）、メタノールおよび副生成物のギ酸メチルが、易沸性成分であることによって説明することができる。ガス状および液体状の出発材料が、同時に、好ましくはかん液充填式反応器の範囲の反応器の上部に供給されるのが好ましい。したがって、ガスおよび液体のきわめて密で、均一な分布が得られて、それによって、さらにまた高い選択性および触媒の変わらない活性がもたらされる。

【００３５】

その後、残留している気相の分離は、例えば液相を反応器に返送する前に、例えばｐＨ値調節のための容器の前で直接、相分離器を用いて行われてよい。

【００３６】

さらに、酸化エステル化反応は、新たに反応器に導入されるメタノールとメタクロレインとの混合物によって行われ、この混合物は、メタクロレインの含分を混合物を基準として２０質量％から６０質量％までの範囲、好ましくは２５質量％から４０質量％までの範囲で含んでいる。

【００３７】

液相の少なくとも５０％の割合のみ、好ましくは少なくとも７０％の割合、特に好ましくは少なくとも９０％の割合が反応器に返送される前述の方法の場合、液相の残りの含分は、得られたＭＭＡを単離するための後処理に供給される。

【００３８】
本発明の代替的な実施態様では、液相の１００％が反応器に返送される。この実施態様では、反応器の別の箇所で（および循環ではなく）、液相はさらなる後処理のために連続的、半連続的または回分式に取り出される。
【００３９】
さらに、系から連続的に取り出された、主にメタクロレイン、ＭＭＡおよびメタノールを含む液相を脱水して、未反応の、水分が減少したメタクロレインをメタノールと一緒に反応器に返送することが好ましい。そのような工程は、例えばＵＳ７，０１２，０３９を参照できる。
【００４０】
前段階または貯蔵容器から反応器に供給されるメタクロレインは、反応器に供給される前に、好ましくはメタノールの存在下で蒸留によって脱水することができる。次に、そのようにして脱水されたＭＡＬとメタノールとを含む混合物は、反応器に導入されてよい。代替的に、このメタクロレインは、反応器から取り出された液相を脱水するために、記載の蒸留装置に直接導入されてよい。このようにして、２つの相を脱水するためには、１つの蒸留装置で充分である。本発明のそのような実施態様の観点は、例えば、２０１３年９月２６日付で提出された欧州特許出願ＥＰ１３１８６１３７を参照できる。
【００４１】
爆発の危険のため、前述の方法を、系からの排ガス中の酸素濃度が８体積％未満であるように実施することが特に有利であることが明らかになった。酸素濃度は、酸化エステル化に供給された混合ガス中の酸素含有率を相応に制御することによって調節することができる。そのために、例えば、必要のある場合に、空気は、さらなる、反応において不活性のガス、例えば窒素、二酸化炭素またはアルゴンで供給前に希釈されてよい。そのようなガスと純粋な酸素からの混合ガスが準備されてもよい。排ガスの酸素含有率は、連続的にプローブを用いて測定され、供給空気中のガス組成物および／または混合ガスは、相応に自動的に制御される。
【００４２】
さらに、固定床反応器を用いる本発明による方法の実施態様では、この固定床反応器を、触媒床体積／反応器容積の比が０．０１超、好ましくは０．１、特に好ましくは０．２超で運転することが有利である。
【図面の簡単な説明】
【００４３】
【図１】固定床反応器を用いる本発明の考えられる実施態様を示す図
【００４４】
本発明の実施態様の例示的な説明：
固定床反応器を用いる本発明の考えられる実施態様は、図１に示されている。酸素またはO_2含有ガスは導管１を通して、メタクロレイン／メタノール溶液は導管２を通して反応器Ａに供給される。それらの成分が混合され、結果として生じた不均一のガス状／液状の混合物は、さらに導管３を通して外部ジャケットで温度調節可能な固定床反応器Ａに供給される。ここで、ガス／液体の混合物も個々の成分も、上からでも下からでも反応器に供給されてよい。反応器は、相応の固定床触媒が充填されており、ここで、個々の触媒粒子の寸法は、反応器内の圧力形成を避けるために、充分に大きくなければならない（Ｄは０．２ｍｍより大）。同時に、触媒粒子は、触媒と反応混合物との接触表面積を増やすために、最適な最大寸法を超過しないのが望ましい（Ｄは２０ｍｍより小）。シェル触媒が使用されるのが好ましく、このシェル触媒において、活性成分が好ましくは表面に分散されている。反応混合物は、熱交換器Ｂを用いて冷却されて、さらに相分離器（ガス／液体分離容器）Ｃに供給される。この容器において、連続的に、好ましくは低温および高圧で、液相と気相が分離される。排ガスは、処理されるか、または好ましくは再循環されてよい。液相は、導管６を通って容器Ｄに達し、この容器Ｄにおいて、ｐＨは、アルカリ性溶液（例えばメタノール中の水酸化ナトリウム）を導管７を通して添加することによって５か

ら９までのｐＨ値に調節される。この混合物の一部は、生成物として導管９を通して分離される一方、残分は、導管８を通して反応器Ａに返送される。

【００４５】

特に好ましい別形では、反応混合物すべてが反応器の後方の熱交換器（Ｂ）を用いて冷却されるのではなく、反応器に返送されない反応混合物の一部のみが冷却される。この場合（熱交換器Ｂが省略される場合）、大部分の反応混合物は、反応温度で再循環されて、その一部だけが熱交換器（Ｅ）を通って生成物として排出されて冷却される。

【００４６】

しかし、固定床反応器に代わって、別の、例えば撹拌反応器が使用されてもよい。ここで、触媒粒径は、反応器の種類による。スラリー床反応器の場合、例えば０．２ｍｍより小さい粒径を有する粉末触媒が使用される。

【００４７】

例

触媒の製造

触媒１（SiO_2－Al_2O_3－ＭｇＯ上のＡｕ　０．９％－ＮｉＯ　１．１％、１．１６ｍｍから２．３６ｍｍまでの球）

水１００ｍＬ中の硝酸アルミニウム九水和物３７．５ｇ、硝酸マグネシウム六水和物２５．６ｇ、６０％硝酸　５．４ｇの溶液を、室温でSiO_2担体（Ｆｕｊｉ　Ｓｉｌｉｃｉａ、Ｃａｒｉａｃｔ　Ｑ－１０、１．１６ｍｍから２．３６ｍｍまでの球）１０８ｇと混合する。混合物を２４時間５０℃で撹拌して、その後、室温に冷却し、１３０℃で乾燥して、合計１０時間、３００℃から６００℃までで焼成させた。このSiO_2－Al_2O_3－ＭｇＯ担体３０ｇを、水１００ｍＬと混合して、９０℃に加熱した。この混合物に、１５分後、９０℃で、水１００ｍＬ中の硝酸ニッケル六水和物１．６４ｇおよび金酸（$HAuCl_4$）５３０ｍｇの溶液を３０分以内に添加した。さらに３０分、９０℃で撹拌した後に冷却して、固形物を分離し、続いてさらに３回、新鮮な水１００ｍＬでそれぞれ５分、２０℃で撹拌してろ別した。触媒を１０５℃で１０時間以内に乾燥して、４５０℃で５時間以内に空気で焼成させた。そのようにして得た触媒は、ＩＣＰ分析（誘導結合プラズマ質量分析装置）によれば、Ｎｉ　１．１％およびＡｕ　０．９％を含んでいた。金ナノ粒子の平均粒径（ＴＥＭ）は、５ｎｍ未満であった。

【００４８】

例

ＮａＯＨ溶液を連続的に添加して生成混合物の一部を返送する設備を、以下の例において使用した。

【００４９】

メタクロレインとメタノールから（３０．９質量％／６９．１質量％）の反応混合物を、メタノール中の１％ＮａＯＨ溶液を用いてｐＨが７になるように調節した。この中和した混合物を、流量２０．９ｇ／ｈで、O_2／N_2混合ガス（O_2　７体積％）と一緒に、１１ｂａｒで導管を通して外部ジャケットで７０℃に加熱された管型反応器に供給した。O_2／N_2流を、排ガス中のO_2の割合が４体積％であるように調節した。反応器は、触媒１を１５ｇ含んでいた。中和槽Ｄにおいて、メタノール中の１％ＮａＯＨ溶液を連続的に加えてｐＨが７になるように調節した。導管８を通して返送される流の生成物流に対する比Ｕ／Ｐは、０から１０までである（表を参照）。生成物は、設備の特定の時間に（表を参照）取り出して、ＧＣを用いて分析した。

【００５０】

【表１】

第１表

No	還流 [%]	時間 [h]	転化率 (MAL) [%]	STY [mol MMA/ kg cat h]	選択率 (MMA) [%]	選択率 (DMI) [%]
1	90,9	73	70,8	4,12	97,4	0,1
	90,9	512	69,8	4,06	97,2	0,1
2	75	70	55,4	3,33	94,3	0,6
	75	250	53,2	3,20	94,1	0,6
3	0	24	34,5	2,15	90,9	5,2
	0	180	32,3	2,01	84,4	11,7

【００５１】

第１表から読み取れる通り、上に描写した実施態様は、生成物中のＤＭＩ割合を一定に低水準に保ち、高いＭＭＡ選択性、および触媒の活性を高いＭＡＬ転化率で達成することを可能にしている。それに対して、返送が適用されない場合（第１表のＮｏ．３）、多量のＤＭＩが形成されて、ＭＭＡへの選択性はそれに応じて比較的低く、触媒のＳＴＹ（空時収率）は低下する。

【符号の説明】

【００５２】

（Ａ）　反応器

（Ｂ）　熱交換器

（Ｃ）　相分離器

（Ｄ）　ｐＨ値を調節するための容器

（Ｅ）　代替的または追加的な熱交換器

（１）　O_2を含む混合物（１０）の供給管

（２）　メタクロレインとメタノールとの混合物（１２）の供給管

（３）　反応器（Ａ）に導入するための、液相（１２）と気相（１０）を混合するための導管

（４）　反応器（Ａ）から取り出された液相を熱交換器（Ｂ）を経由して相分離器（Ｃ）に移すための導管

（５）　相分離器（Ｃ）からの排ガス（１３）の排出路

（６）　液相を相分離器（Ｃ）から容器（Ｄ）に導入する管

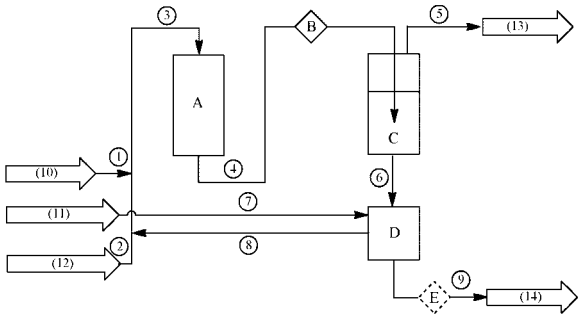
（７）　塩基性溶液（１１）をｐＨ値調節のために容器（Ｄ）に供給する管

（８）　ｐＨ値が調節された液相の、容器（Ｄ）から導管（３）を通して混合ガス（１０）の酸素の富化（１）下での反応器（Ａ）への返送

（９）　さらなる後処理のためのＭＭＡを含む生成物流（１４）の排出

【図１】

図式的な方法のフローチャート



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C67/39
ADD.

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)
C07C

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)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 210 664 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 28 July 2010 (2010-07-28) cited in the application abstract; claims; examples	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	Date of mailing of the international search report
27 February 2015	23/03/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	van Laren, Martijn

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/076682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2210664 A1	28-07-2010	CN 101835532 A	15-09-2010
		EP 2210664 A1	28-07-2010
		EP 2500093 A1	19-09-2012
		JP 4803767 B2	26-10-2011
		KR 20100061739 A	08-06-2010
		RU 2010116039 A	27-10-2011
		TW 200930665 A	16-07-2009
		US 2010249448 A1	30-09-2010
		WO 2009054462 A1	30-04-2009

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/076682

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C67/39
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 210 664 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP]) 28. Juli 2010 (2010-07-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Februar 2015	23/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	van Laren, Martijn

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/076682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2210664 A1	28-07-2010	CN 101835532 A	15-09-2010
		EP 2210664 A1	28-07-2010
		EP 2500093 A1	19-09-2012
		JP 4803767 B2	26-10-2011
		KR 20100061739 A	08-06-2010
		RU 2010116039 A	27-10-2011
		TW 200930665 A	16-07-2009
		US 2010249448 A1	30-09-2010
		WO 2009054462 A1	30-04-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 シュテフェン クリル
ドイツ連邦共和国 ミュールタール イム アラーツグルント ８
(72)発明者 アレクサンダー リギン
ドイツ連邦共和国 グリースハイム ヴィルヘルミネンシュトラーセ １
(72)発明者 トアステン バルドゥーフ
ドイツ連邦共和国 プフングシュタット アカツィエンヴェーク ３１
(72)発明者 ルドルフ ブアクハート
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ロスデアファーシュトラーセ ７３
(72)発明者 アンドレアス テペリス
ドイツ連邦共和国 バート・ケーニヒ アム ヴァイデンコプフ １１
(72)発明者 マティアス グレンピング
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット プルファーホイザーヴェーク １１アー

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD12 BA05 BA18 BA55 BA56 BA60 BB14 BB45
BC10 BC11 BC13 BC14 BC16 BC31 BC37 BD10 BD33 BD52
BD60 BD84 BE11 BE30 BQ10 KA36 KE00
4H039 CA66 CC30 CD10