

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】令和6年10月24日(2024.10.24)

【国際公開番号】WO2023/157870

【出願番号】特願2024-501401(P2024-501401)

【国際特許分類】

C 0 7 C 4 5 / 3 5 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 C 4 7 / 2 2 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 C 5 1 / 2 1 5 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 C 5 7 / 0 5 (2 0 0 6 . 0 1)

B 0 1 J 2 1 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

B 0 1 J 2 3 / 8 8 7 (2 0 0 6 . 0 1)

C 0 7 B 6 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【 F I 】

C 0 7 C 4 5 / 3 5

C 0 7 C 4 7 / 2 2 A

C 0 7 C 5 1 / 2 1 5

C 0 7 C 5 7 / 0 5

B 0 1 J 2 1 / 0 4 Z

B 0 1 J 2 3 / 8 8 7 Z

C 0 7 B 6 1 / 0 0 3 0 0

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年8月15日(2024.8.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

30

【0009】

本発明は、以下の態様を有する。

[1] : イソブタノールからメタクロレイン及び/又はメタクリル酸を製造する方法であって、

(i) イソブタノール含有ガスを脱水触媒層に供給して、イソブタノールの脱水反応によりイソブチレン含有ガス1を製造する工程と、

(ii) 前記イソブチレン含有ガス1の少なくとも一部を含むイソブチレン含有ガス2、及び酸素含有ガスを酸化触媒層に供給して、イソブチレンの酸化反応によりメタクロレイン及び/又はメタクリル酸を製造する工程と、を含み、

前記イソブチレン含有ガス1のイソブチレン含有率を $x1$ (mol%)、前記イソブチレン含有ガス2のイソブチレン含有率を $x2$ (mol%)としたとき、 $x1/x2$ が0.4以上である、メタクロレイン及び/又はメタクリル酸の製造方法。

40

[2] : 前記 $x1/x2$ が0.6以上である、[1]に記載のメタクロレイン及び/又はメタクリル酸の製造方法。

[3] : 前記工程(i)において、イソブタノール含有ガス中の酸素含有率が8mol%以下である、[1]又は[2]に記載のメタクロレイン及び/又はメタクリル酸の製造方法。

[4] : 前記工程(i)において、イソブタノール含有ガス中の酸素含有率が5mol%以下である、[1]から[3]のいずれかに記載のメタクロレイン及び/又はメタクリル酸の製造方法。

50

[5] : 前記工程 (i) において、イソブタノール含有ガス中のイソブタノール含有率が 5 m o l % 以上である、[1] から [4] のいずれかに記載のメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の製造方法。

[6] : 前記工程 (i i) において、イソブチレン含有ガス 2 に水を混合して気化した混合ガスを酸化触媒層に供給する、[1] から [5] のいずれかに記載のメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の製造方法。

[7] : 前記工程 (i) において、260 ~ 380 でイソブタノールの脱水反応を行う、[1] から [6] のいずれかに記載のメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の製造方法。

[8] : 前記工程 (i) における、イソブタノールの転化率が 95 % 以上である、[1] から [7] のいずれかに記載のメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の製造方法。 10

[9] : 前記工程 (i i) において、200 ~ 400 でイソブチレンの酸化反応を行う、[1] から [8] のいずれかに記載のメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の製造方法。

[10] : [1] から [9] のいずれかに記載の方法により製造されたメタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

[11] : [1] から [10] のいずれか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してメタクリル酸エステルを製造する、メタクリル酸エステルの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書 20

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

イソブタノール含有ガス中の酸素含有率は、8 m o l % 以下であることが好ましい。これにより、イソブタノールの脱水反応において燃焼反応を抑制でき、イソブチレンを選択的に製造できるため、後述する工程 (i i) におけるメタクロレイン及びノ又はメタクリル酸の選択率が向上する。前記酸素含有率の上限は 5 m o l % 以下が好ましく、2.5 m o l % 以下がより好ましく、1 m o l % 以下が更に好ましく、0.5 m o l % 以下が特に好ましく、0.1 m o l % 以下が殊更好ましく、0.01 m o l % 以下が最も好ましい。 30

イソブタノール含有ガス中のイソブタノール含有率の下限は、5 m o l % 以上であることが好ましい。これによりイソブチレンの選択率が向上し、また反応器 1 が小型化できるため、設備費やエネルギーコストが低減できる。イソブタノール含有率の下限は 10 m o l % 以上がより好ましく、15 m o l % 以上が更に好ましく、20 m o l % 以上が特に好ましく、30 m o l % 以上が殊更好ましく、40 m o l % 以上が最も好ましい。イソブタノール含有率の上限は特に限定されないが、例えば 99.99 m o l % 以下とすることができる。

イソブタノール含有ガス中のイソブタノール含有率は水蒸気を使用して調整することができる。イソブタノール含有ガス中の水蒸気含有率は、0.01 ~ 80 m o l % であることが好ましい。これにより、工程 (i) におけるイソブチレン選択率が向上し、後述する工程 (i i) におけるメタクロレイン及びメタクリル酸の選択率が向上する。水蒸気含有率の上限は 80 m o l % 以下がより好ましく、70 m o l % 以下が更に好ましく、60 m o l % 以下が特に好ましく、50 m o l % 以下が殊更好ましく、40 m o l % 以下が最も好ましい。 40

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

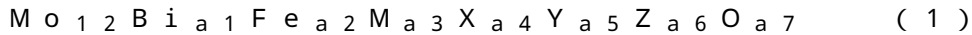
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

(酸化触媒層)

酸化触媒層は、イソブチレンの酸化反応を行う反応器（以下、反応器 2 と称する。）に酸化触媒を充填することで形成できる。酸化触媒としては公知の触媒を使用でき、少なくともモリブデン及びビスマスを含む触媒を使用することが好ましく、下記式（1）で表される組成を有する触媒を使用することがより好ましい。



式（1）中、M o、B i、F e 及び O はそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄及び酸素を示す。M は、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。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から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。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から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。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から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。a 1 ~ a 7 は各元素の原子比率を表し、a 1 = 0 . 0 1 ~ 3、a 2 = 0 . 0 1 ~ 5、a 3 = 1 ~ 1 2、a 4 = 0 ~ 8、a 5 = 0 ~ 5、a 6 = 0 . 0 0 1 ~ 2 であり、a 7 は前記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。

なお各元素の原子比率は、触媒を塩酸に溶解した成分を I C P 発光分光分析法で分析することによって求めた値とする。I C P 発光分光分析は、例えば O p t i m a 8 3 0 0 I C P - O E S S p e c t r o m e t e r（製品名、P e r k i n E l m e r 社製）を用いて行うことができる。

酸化触媒層は、酸化触媒のみの無希釈層でもよく、更に不活性担体を含んだ希釈層でもよい。また単一層でもよく、複数の層からなる混合層でもよい。

(反応器 2)

反応器 2 としては、気相のイソブチレンを反応器に通過させることによって酸化反応を行い、その反応生成物であるメタクロレインとメタクリル酸を取り出すことができる装置であればよい。反応器は公知のものが使用でき、たとえば固定床や流動床の反応器が挙げられる。

固定床や流動床の反応器の場合、反応器中の酸化触媒層の位置、反応器における酸化触媒層の占める割合などは特に限定されず、通常用いられる形態を適用できる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソブタノールからメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸を製造する方法であって、
 (i) イソブタノール含有ガスを脱水触媒層に供給して、イソブタノールの脱水反応によりイソブチレン含有ガス 1 を製造する工程と、

(i i) 前記イソブチレン含有ガス 1 の少なくとも一部を含むイソブチレン含有ガス 2、及び酸素含有ガスを酸化触媒層に供給して、イソブチレンの酸化反応によりメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸を製造する工程と、を含み、

前記イソブチレン含有ガス 1 のイソブチレン含有率を x 1 (m o l %)、前記イソブチレン含有ガス 2 のイソブチレン含有率を x 2 (m o l %) としたとき、x 1 / x 2 が 0 . 4 以上である、メタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 2】

前記 x 1 / x 2 が 0 . 6 以上である、請求項 1 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 3】

前記工程 (i) において、イソブタノール含有ガス中の酸素含有率が 8 m o l % 以下で

ある、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (i) において、イソブタノール含有ガス中の酸素含有率が 5 m o l % 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 (i) において、イソブタノール含有ガス中のイソブタノール含有率が 5 m o l % 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 6】

前記工程 (i i) において、イソブチレン含有ガス 2 に水を混合して気化した混合ガスを酸化触媒層に供給する、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

10

【請求項 7】

前記工程 (i) において、260 ~ 380 でイソブタノールの脱水反応を行う、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 8】

前記工程 (i) におけるイソブタノールの転化率が 95 % 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (i i) において、200 ~ 400 でイソブチレンの酸化反応を行う、請求項 1 又は 2 に記載のメタクロレイン及び / 又はメタクリル酸の製造方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 又は 2 に記載の方法により製造されたメタクロレインを酸化して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 11】

請求項 1 又は 2 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してメタクリル酸エステルを製造する、メタクリル酸エステルの製造方法。

30

40

50