

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7613573号
(P7613573)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 57/055 (2006.01)	C 0 7 C 57/055 B
C 0 7 C 51/235 (2006.01)	C 0 7 C 51/235
B 0 1 J 27/199 (2006.01)	B 0 1 J 27/199 Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全17頁)

(21)出願番号	特願2023-523473(P2023-523473)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和4年5月24日(2022.5.24)	(74)代理人	100165179 弁理士 田 崎 聡
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/021177	(74)代理人	100142309 弁理士 君塚 哲也
(87)国際公開番号	WO2022/250030	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
(87)国際公開日	令和4年12月1日(2022.12.1)	(72)発明者	馬場 啓輔 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
審査請求日	令和5年9月6日(2023.9.6)	審査官	来 田 優来
(31)優先権主張番号	特願2021-87587(P2021-87587)		
(32)優先日	令和3年5月25日(2021.5.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(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

(57)【特許請求の範囲】

【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である(メタ)アクロレインの酸化反応により、(メタ)アクリル酸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)アクリル酸の製造方法。

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

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 (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。

【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。

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

【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。

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

【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。

$$0.25 \quad 0.5 \dots \text{ (2)}$$

ただし、

【数 2】

$$\tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \dots (**)$$

であり、式 (**) 中、m1 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、mk 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。

$$0.26 \quad 0.5 \dots \text{ (2')}$$

【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 ($W / m^2 / K$) 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 ($W / m^2 / K$) 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】

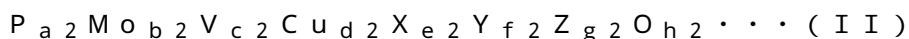
前記 F が 2.5 ~ 15 (mol · h⁻¹) である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記 A が 0.03 ~ 0.6 (m^2) である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 12】

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



式 (II) 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。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【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。

10

【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。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】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。

30

【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ア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、

40

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。

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

ただし、

【数1】

50

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

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。

10

[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 0.275 (mol·K/h/W) ... (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。

0.24 (mol·K/h/W) ... (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 0.5 ... (2)

ただし、

【数2】

20

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

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_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 0.5 ... (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。

30

[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($W/m^2/K$)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。

40

[11]: 前記Aが0.03～0.6(m^2)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。

50

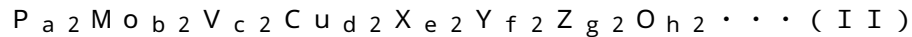
[1 4] : 前記触媒層において、式 (I) で表される組成を有する触媒を用いる、[1 2] に記載の製造方法。



式 (I) 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、ピスマス、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 = 1 2 のとき b 1 = 0 . 0 1 ~ 3、c 1 = 0 . 0 1 ~ 5、d 1 = 1 ~ 1 2、e 1 = 0 ~ 8、f 1 = 0 ~ 5、g 1 = 0 . 0 0 1 ~ 2、h 1 = 0 ~ 2 0 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。

10

[1 5] 前記触媒層において、式 (I I) で表される組成を有する触媒を用いる、[1 3] に記載の製造方法。



式 (I I) 中、P、M o、V、C u 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、ピスマス、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 = 1 2 のとき a 2 = 0 . 5 ~ 3、c 2 = 0 . 0 1 ~ 3、d 2 = 0 . 0 1 ~ 2、e 2 = 0 ~ 3、f 2 = 0 ~ 3、g 2 = 0 . 0 1 ~ 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。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

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。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【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】

【 0 0 1 0 】

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。

40

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。

【 0 0 1 1 】

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、

50

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。

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

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 (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 ($\text{W} / \text{m}^2 / \text{K}$) 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】

10

20

30

40

50

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。

10

【 0 0 1 6 】**< 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 100 mm 以上の厚みを持つ場合に「触媒層」と見なすものとする。

20

【 0 0 1 7 】

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。

30

【 0 0 1 8 】

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-アルミナ、シリコンカーバイド、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。

【 0 0 1 9 】

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。

40

【 0 0 2 0 】

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 0.5 m 以上であることが好ましく、1.5 m 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 6 m 以下であることが好ましく、4 m 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 1 】

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

50

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(I)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(I)において、Mo、Bi、Fe、Si及びOは、それぞれモリブデン、ピスマス、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。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(II)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(II)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、ピスマス、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

10

20

30

40

50

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、 τ 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。 τ 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、 τ 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 τ 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。 τ 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。

10

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】

20

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】

30

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、 $\tau = F \times \Delta T / (U \times A)$ 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。

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

【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。

40

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】

50

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($W/m^2/K$)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 $dT_1(K)$ 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】

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

【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、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($W/m^2/K$)以上であることが好ましく、60($W/m^2/K$)以上であることがより好ましく、70($W/m^2/K$)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($W/m^2/K$)以下であることが好ましく、300($W/m^2/K$)以下であることがより好ましく、150($W/m^2/K$)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、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

10

20

30

40

50

面積 (m^2) である。A は、 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。

10

【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 $5 \sim 50$ 容量% 含むことが好ましい。

20

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、 $200 \sim 5000 h^{-1}$ 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 $230 \sim 450$ 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。

30

【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、及び はそれぞれ以下のとおりである。

【数5】

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

40

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。

50

【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。

10

【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。

20

【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1.0μm)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。

$$\text{メタクロレイン反応率(\%)} = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率(\%)} = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸収率(\%)} = \left(\frac{\quad}{\quad} \right) \times 100$$

30

ここで、 \quad は供給したメタクロレインの物質量(mol)、 \quad は反応したメタクロレインの物質量(mol)、 \quad は生成したメタクリル酸の物質量(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(T_{max})を用いた。 T_{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 T として、 T 分布を算出した。得られた T 分布の中で最大の T を、 T_{max} とした。

40

【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

50

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、 τ の値、及びメタクロレイン反応率を表1に示す。

10

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、 T 分布を算出した。連続運転期間中の T_{max} は、1層目の触媒層において31、2層目の触媒層において22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。

20

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、 τ 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 T_{max} が200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。

30

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 T_{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。

40

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

【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

50

1と同様の T_{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 T_{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>i</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	1000	3500	500	1500	1000	1000
	2層目	2500	0	3000	2000	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	22	-	33	25	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 T_{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 T_{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】

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

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】

【 0 0 5 9 】

- 1 反応器
- 2 反応管
- 3 邪魔板
- 4 原料入口部 10
- 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
- 1 0 第 2 仕切板

20

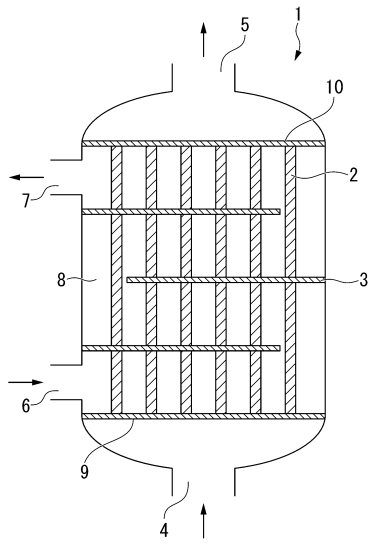
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-019675(JP,A)
特開2010-132584(JP,A)
特開2005-170909(JP,A)
特開2004-083430(JP,A)
特開2000-336060(JP,A)
特開平04-210937(JP,A)
特開昭55-113730(JP,A)
特開昭47-010614(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C