

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073419 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 27/00 (2006.01) C07C 51/23 (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01) C07C 51/25 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01) C07C 57/05 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 51/21 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079250
- (22) 国際出願日: 2013年10月29日(29.10.2013)
- (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 2012-245263 2012年11月7日(07.11.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 哲史(YAMAGUCHI, Tetsufumi); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 辰巳 奉正(TATSUMI, Tomomasa); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 近藤 正英(KONDO, Masahide); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 藤森 祐治(FUJIMORI, Yuji); 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 虎ノ門ツインビルディング西棟11階 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, 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, LT, 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, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METHACROLEIN AND METHACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: メタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing methacrolein and methacrylic acid, whereby it becomes possible to improve the yields of methacrolein and methacrylic acid. A method for producing methacrolein and methacrylic acid by carrying out the gas-phase catalytic oxidation of at least one raw material selected from the group consisting of isobutylene, TBA and MTBE with molecular oxygen in the presence of a catalyst comprising molybdenum, bismuth and iron using a fixed bed reactor, wherein the reaction starts at a temperature lower than a reaction temperature TA (°C), the reaction temperature is so controlled that the reaction rate of the raw material can become constant while rising the reaction temperature, and the reaction is terminated at a temperature higher than TA (°C) in which TA (°C) represents the boundary temperature of the activation energy of the oxidation reaction, and wherein the ratio of A to B (i.e., A/B) is 0.05 to 0.18 in which A (°C/hr) represents the average value of the temperature-rising rates employed until the reaction temperature reaches TA and B (°C/hr) represents the average value of the temperature-rising rates employed at reaction temperatures higher than TA.

(57) 要約: メタクロレイン及びメタクリル酸の収率を向上できるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法を提供する。モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下、固定床反応器を用いてイソブチレン、TBA及びMTBEからなる群から選択される少なくとも1種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法であって、酸化反応の活性化エネルギーの境界温度をTA (°C)とする場合、反応を反応温度TA (°C)未満から開始し、原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御し、TA (°C)をこえる温度で反応を終了し、反応温度がTAに到達するまでの昇温速度の平均をA (°C/hr)、TAをこえる反応温度における昇温速度の平均をB (°C/hr)とする場合、AとBとの比が(A/B)=0.05~0.18であるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。

WO 2014/073419 A1

明 細 書

発明の名称：メタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イソブチレン、*tert*-ブチルアルコール（以下、TBAとも示す）及びメチル-*tert*-ブチルエーテル（以下、MTBEとも示す）からなる群から選択される少なくとも一種を触媒の存在下、分子状酸素を用いて気相接触酸化して、メタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] イソブチレン、*tert*-ブチルアルコール又はメチル-*tert*-ブチルエーテルをモリブデン、ビスマス及び鉄を必須成分として含む触媒上で気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法は広く知られており、工業的にも用いられている。この反応は例えば固定床多管式反応器を用いて300～400℃の範囲で実施される。

[0003] このような気相接触酸化反応に用いる触媒は比較的長期間使用されるが、触媒の活性は経時的に低下するため、経時により原料の反応率は低下する。このため、原料の反応率を維持するために反応温度を上昇させて運転する方法が行われている。

[0004] 一方、触媒をより長期間使用するために種々の方法が提案されている。例えば、特許文献1には、使用により活性の低下した触媒を実質的に空気からなる雰囲気下380～540℃で再生処理する方法が開示されている。特許文献2には、触媒を用いてメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する反応の活性化エネルギーの境界温度をT（℃）とした場合、T-3（℃）以下の温度で反応を開始し、触媒活性の低下に伴い反応温度を上昇させながら反応を継続し、反応温度がTより高くなる前に触媒に対して少なくとも1回の活性化処理を行う方法が開示されている。特許文献3には、反応の活性化エネルギーの境界温度をTA（℃）とする場合、TA-15（℃）以上、TA（

℃) 以下の温度範囲で原料の反応率が一定になるように反応圧力や酸素と原料とのモル比を変更して制御する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平5－29502号公報

特許文献2：特開平11－263739号公報

特許文献3：国際公開第2007／105523号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの特許文献に開示されている方法は、触媒を長期間使用するには有効であるが、触媒使用期間中のメタクロレイン及びメタクリル酸の収率（選択率）については不十分であり、更なる改善が求められている。

[0007] また、工業的見地から、反応開始温度から活性化エネルギーの境界温度に到達するまでの期間の運転と、活性化エネルギーの境界温度から該境界温度をこえる反応終了温度までの期間の運転との両方を考慮して、触媒の使用期間を損なうことなく、触媒使用期間全体における収率（選択率）を最大化できるメタクロレイン等を製造する方法の開発が求められている。

[0008] 本発明はメタクロレイン及びメタクリル酸の収率を向上させることができるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法は、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下、固定床反応器を用いてイソブチレン、*tert*-ブチルアルコール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法であって、

前記酸化反応の活性化エネルギーの境界温度を T_A (°C) とする場合、前記反応を反応温度 T_A (°C) 未満から開始し、前記原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御し、 T_A (°C) をこえる反応温度で反応を終了し、

反応温度が T_A に到達するまでの昇温速度の平均を A (°C/h r)、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均を B (°C/h r) とする場合、 A と B との比が、 $(A/B) = 0.05 \sim 0.18$ である。

発明の効果

[0010] 本発明に係る方法によれば、メタクロレイン及びメタクリル酸の収率を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0011] (触媒及びその製造方法)

本発明において使用する触媒は、モリブデン、ビスマス及び鉄を含めば特に限定されないが、下記式(1)で表される組成を有することが好ましい。また、本発明に係る触媒は複合酸化物であってもよい。

[0012]
$$M o_a B i_b F e_c M_d X_e Y_f Z_g S i_h O_i \quad (1)$$

前記式(1)中、 $M o$ 、 $B i$ 、 $F e$ 、 $S i$ 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から選択される少なくとも1種の元素を示す。 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から選択される少なくとも1種の元素を示す。 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から選択される少なくとも1種の元素を示す。 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から選択される少なくとも1種の元素を示す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 及び i は、各元素の原子比率を表し、 $a = 1 \sim 2$ のとき、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0.001 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 20$ であり、 i は前記各成分の原子価を満足するの

必要な酸素原子比率である。なお、該触媒の組成は各元素の原料仕込み量から算出した値である。

[0013] 以下、本発明において使用する触媒の製造方法について説明する。

[0014] 本発明に係る触媒の製造方法は特に限定されず、種々の方法を適用できる。例えば、少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む水性スラリーを乾燥し、必要に応じて粉碎、成形した後、熱処理して触媒を得る方法が挙げられる。

[0015] 少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む水性スラリーを製造する方法は特に限定されず、共沈法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

[0016] 水性スラリーを製造するために用いられる触媒成分の原料は特に限定されず、各元素の酸化物、塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、又はそれらの混合物を用いることができる。例えば、モリブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等を用いることができる。ビスマスの原料としては酸化ビスマス、硝酸ビスマス等を用いることができる。鉄の原料としては硝酸第二鉄、酸化第二鉄等を用いることができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0017] 水性スラリーを乾燥する方法は特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラリードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固して得られた塊状の乾燥物を粉碎する方法等が挙げられる。乾燥条件は、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する場合、入口温度は100～500℃が好ましく、110～300℃がより好ましい。また、出口温度は100～300℃が好ましく、105～200℃がより好ましい。

[0018] このようにして得られた乾燥粉体は触媒原料等に由来する硝酸等の塩を含んでいる場合がある。この場合、乾燥粉体の成形後に焼成すると塩が分解して成形品の強度が低下する場合がある。このため、乾燥後に焼成を行うこと

が好ましい。塩を脱離する目的で一次焼成を行い、後述する成形を行った後に最終的な触媒活性点構造を形成するための二次焼成を行ってもよい。また、一次焼成と二次焼成を行い、その後に成形を実施してもよい。一次焼成と二次焼成は一度の焼成で合わせて行ってもよいし、別々に行ってもよい。焼成条件は特に限定されず、公知の条件を適用することができる。例えば、焼成温度200～600℃の範囲で、0.5～10時間行うことができる。一次焼成と二次焼成を行う場合には、一次焼成の温度は200～400℃が好ましく、250～350℃がより好ましい。一次焼成の時間は0.5～2時間が好ましい。二次焼成の温度は400～550℃が好ましく、500℃～520℃がより好ましい。二次焼成の時間は2～5時間が好ましい。

[0019] 焼成前又は焼成後の乾燥粉体の成形方法は特に限定されず、打錠成形、押出し成形、担体への担持等の種々の成形方法を用いることができる。また、成形に際しては、成形物の比表面積、細孔容積及び細孔分布を制御したり、機械的強度を高めたり、成形時のハンドリング性を高めたりする目的で、グラファイトやケイソウ土等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバーや炭素繊維等の無機ファイバー、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の有機バインダーを添加してもよい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0020] 成形品の形状としては、特に限定されないが、例えば球状、円柱状、リング状、星形状等とすることができる。また、担体に担持することにより成形する場合には、担体としてはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等を用いることができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0021] (メタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法)

本発明に係るメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法は、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下、固定床反応器を用いてイソブチレン

、*t e r t*ーブチルアルコール及びメチルー*t e r t*ーブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法であって、前記酸化反応の活性化エネルギーの境界温度を T_A (°C) とする場合、前記反応を反応温度 T_A (°C) 未満から開始し、前記原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御し、 T_A (°C) をこえる反応温度で反応を終了し、反応温度が T_A に到達するまでの昇温速度の平均を A (°C/h r)、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均を B (°C/h r) とする場合、 A と B との比が、 $(A/B) = 0.05 \sim 0.18$ である。

[0022] 固体触媒を用いた気相接触反応においては、しばしば対象とする反応の活性化エネルギーが、ある反応温度を境界に反応温度の低い領域と高い領域で異なる値となることが知られている。例えば、JOURNAL OF CATALYSIS 第41巻第134～139ページには、1ーブテンをモリブデン及びビスマスを含む複合酸化物からなる触媒上で気相接触酸化させる反応において前記のような異なる活性化エネルギーを有することが報告されている。このような挙動は反応温度によって反応の律速段階が異なるために観測される現象であり、詳しくは講談社触媒講座第1巻第4節（触媒学会編）に記されている。反応温度の低い領域では触媒活性点上での反応分子の反応が律速段階であり、反応温度の高い領域では反応分子の触媒活性点への拡散が律速段階であると推定されている。

[0023] 本発明者らは、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下、固定床反応器を用いてイソブチレン、*t e r t*ーブチルアルコール及びメチルー*t e r t*ーブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する反応について活性化エネルギーを解析したところ、活性化エネルギーの境界温度 T_A (°C) を境界にして、反応温度の低い領域と高い領域で活性化エネルギーがそれぞれ異なる値となることを確認した。

[0024] 本発明において、活性化エネルギーの境界温度 T_A (°C) は以下のように

して求める。まず、熱媒浴を備えた反応管に触媒を充填し、熱媒浴への熱媒の導入温度（反応温度）を $315 \sim 375^{\circ}\text{C}$ の範囲で $2 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 間隔で変化させ、各温度における原料の反応率を求める。ここで反応率は以下の式により求められる。

[0025] 原料の反応率 (%) = $M / N \times 100$

(Mは反応した原料のモル数、Nは供給した原料のモル数を表す。)

続いて、以下の式により反応速度定数を求める。

[0026] $K = (SV) \times (1 / \rho) \times \ln [100 / (100 - X)]$

(Kは反応速度定数、SVは空間速度、 ρ は触媒の充填密度、Xは原料の反応率 (%) を表す。)

続いて、横軸に $1 / T$ を、縦軸に $\ln K$ をとり、各データをプロットした後、2本の近似直線を引きその傾きを求める。ここで、 $1 / T$ は反応管の熱媒浴への熱媒の導入温度（反応温度、絶対温度）の逆数、 $\ln K$ は反応速度定数の自然対数を表す。近似直線は最小自乗法により求めることができる。得られた近似直線の傾きの絶対値に気体定数を乗じた値が求める活性化エネルギーであり、2本の近似直線の交点の横座標の逆数が求める活性化エネルギーの境界温度 T_A である。

[0027] 境界温度 T_A は、反応原料としてイソブチレンを用いて求める。これは、反応原料としてイソブチレンに代えてTBAを用いた場合であっても、TBAはモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒上で速やかにイソブチレン及び水に分解されるので、その反応形態は本質的にはイソブチレンの酸化反応と同様であるためである。したがって、反応原料としてTBAを用いた場合も、イソブチレンを原料とした場合の反応の活性化エネルギーの境界温度 T_A をそのまま用いることができる。また、原料としてMTBEを用いた場合もTBAと同様にイソブチレンの酸化反応と同様と考えることができ、イソブチレンを原料とした場合の反応の活性化エネルギーの境界温度 T_A をそのまま用いることができる。

[0028] 本発明に係る方法では、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下

、固定床反応器を用いてイソブチレン、TBA及びMTBEからなる群から選択される少なくとも一種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する。該固定床反応器を用いたメタクロレイン及びメタクリル酸の製造では、触媒が充填された反応管に前記原料及び分子状酸素等を含む反応ガスを通過させる。本発明では反応を反応温度TA(°C)未満から開始するが、経時により触媒の活性は低下するため、原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御し、TA(°C)をこえる温度で反応を終了する。

[0029] 固定床反応器としては、反応管を1本備えた単管式を用いてもよいが、工業的には複数の反応管を備えた多管式反応器を使用することが好ましい。また、反応器としては総括伝熱係数が5～250W/(m²・K)である多管式熱交換器が一般的に用いられる。

[0030] 原料の反応率は管理がしやすく、また後の生成物の精製工程が容易となる観点から、反応全体を通して一定とする。反応率を一定にするに際して目標とする反応率(以下、目標反応率とする)は、触媒の特性(目標反応率に対する目標生成物の選択性など)等によって適宜決定することができるが、90.0%以上、99.9%以下が好ましく、92.0%以上、99.5%以下であることがより好ましい。反応率を90.0%以上とすることで、メタクロレイン等の収率が向上する。一方、反応率を99.9%以下とすることで、TA以下で反応を開始させることが容易となり、また、メタクロレイン等の逐次酸化による収率(選択率)の低下を抑制することができる。

[0031] なお、本発明においては実際の反応率が目標反応率に対し±1%の範囲で制御されていれば、反応率は一定であるものとする。また、前記原料にTBA及び/又はMTBEを使用する場合には、これらの原料はモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒上ですみやかにイソブチレンに分解されるため、原料の反応率はイソブチレンの反応率とみなす。触媒は、必要に応じてシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等の不活性物質で希釈して用いることもできる。これらは一種を用いても

よく、二種以上を併用してもよい。

[0032] 本発明に係る方法では、反応温度が T_A に到達するまでの昇温速度の平均を A ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$)、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均を B ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$) とする場合、 A と B との比は、 $(A/B) = 0.05 \sim 0.18$ である。 A/B は $0.06 \sim 0.17$ であることが好ましく、 $0.07 \sim 0.16$ であることがより好ましく、 $0.08 \sim 0.15$ であることがさらに好ましい。

[0033] 固定床反応器でモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒を用いて原料の反応率が一定となるように反応温度を上げながら制御するメタクロレイン等の製造では、目的生成物の収率（選択率）が反応温度によって変化し、反応温度が高くなるに従って収率（選択率）が向上する傾向がある。また、前記活性化エネルギーの境界温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$) を境に、反応温度が T_A ($^{\circ}\text{C}$) より低い領域では活性化エネルギーが大きく、反応温度が T_A ($^{\circ}\text{C}$) より高い領域では活性化エネルギーが小さくなる傾向がある。すなわち、活性化エネルギーの境界温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$) 未満の反応温度領域よりも活性化エネルギーの境界温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$) をこえる反応温度領域において、原料の反応率を維持するために反応温度の上げ幅をより大きくする必要がある。

[0034] このような状況から、 A/B が 0.05 未満の範囲では、結果として反応温度が活性化エネルギーの境界温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$) よりも低い温度で使用する期間が長くなる場合があるため、メタクロレイン等の収率（選択率）が低下し好ましくない。一方、 A/B が 0.18 をこえる範囲では、活性化エネルギーの境界温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$) をこえる高温で触媒を使用する期間が長くなるため、メタクロレイン等の収率（選択率）には有利に働くが、前述したように、反応温度が T_A ($^{\circ}\text{C}$) より高い領域では反応温度が T_A ($^{\circ}\text{C}$) より低い温度領域よりも反応率を維持するための反応温度の上げ幅が大きくなる。このため、反応率を所定の値で維持するためには後述する反応圧力や分子状酸素と原料とのモル比 (O/R) を高くする必要があり、これらの値を高くしすぎるとメタクロレイン等の逐次酸化が進行するため収率（選択率）は低下し好

ましくない。また、反応圧力等を大幅に変更しない場合には、原料の反応率を目標とする値で維持しようとするると触媒寿命が低下して予定している期間触媒を使用することが困難となる。さらに、予定している期間触媒を使用しようとして目標反応率を低下させるとメタクロレイン等の収率が低くなるため好ましくない。

[0035] 本発明に係る方法では、 A/B を前記範囲とするためには、例えば、触媒活性、反応圧力、分子状酸素と原料のモル比（ O/R ）、接触時間等を適宜調整することにより行うことができる。詳細については後述する。なお、反応を一定の条件下で行えることから、反応圧力及び分子状酸素と原料とのモル比（ O/R ）は反応開始時に設定した値からは変更せず、触媒活性と接触時間とを調整して A/B を前記範囲となるようにしてメタクロレイン等を製造することが好ましい。

[0036] 本発明に係る方法では、 A は 1.00×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以上、 9.00×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以下であることが好ましく、 1.10×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以上、 8.90×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以下であることがより好ましく、 1.20×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以上、 8.80×10^{-3} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以下であることがさらに好ましい。 A が小さすぎると反応温度が低い状態で長期間使用することになり、メタクロレインの収率の観点から不利になる場合がある。また、 A が大きすぎる場合、反応温度は高くなるが、触媒寿命の観点から不利となることに加え、運転期間を維持するために反応条件の変更を行った場合、メタクロレインの収率の点でも不利となる場合がある。また、同様の観点から、 B は 5.00×10^{-4} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以上、 2.00×10^{-2} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以下であることが好ましく、 1.00×10^{-3} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以上、 1.00×10^{-2} （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）以下であることがより好ましい。

[0037] なお、 A 、 B はそれぞれ以下の式により算出される値である。

[0038] A （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）＝（ T_A （ $^{\circ}\text{C}$ ）－反応開始温度（ $^{\circ}\text{C}$ ））／（反応開始から反応温度が T_A に到達するまでの時間（ h r ））

B （ $^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ ）＝（反応終了温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）－ T_A （ $^{\circ}\text{C}$ ））／（反応温度が

T Aに到達してから反応終了までの時間（h r））。

[0039] また、本発明においては、経時により触媒の活性は低下するため、原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御する。したがって、反応条件を極端に変更しない限り、反応中に反応温度を下げることはない。

[0040] 本発明に係る方法では、反応開始から反応温度がT A（℃）に到達するまでの時間をC（h r）、反応温度がT A（℃）に到達してから反応終了までの時間をD（h r）とする場合、CとDとの比が、 $(C/D) = 2.0 \sim 9.0$ であることが好ましい。 $(C/D) = 2.3 \sim 8.0$ であることがより好ましく、 $2.6 \sim 5.0$ であることがさらに好ましい。C/Dが2.0未満である場合、反応温度が活性化エネルギーの境界温度T A（℃）よりも低い温度で使用する期間が長くなるため、メタクロレイン等の収率（選択率）が低下する場合がある。一方、C/Dが9.0をこえる場合、活性化エネルギーの境界温度T A（℃）をこえる高温で触媒を使用する期間が長くなるため、メタクロレイン等の収率（選択率）には有利に働くが、前述したように、反応温度がT A（℃）より高い領域では反応温度がT A（℃）より低い温度領域よりも反応率を維持するための反応温度の上げ幅が大きくなる。このため、反応率を所定の値で維持するためには後述する反応圧力や分子状酸素と原料とのモル比（O/R）を高くする必要がある、これらの値を高くしすぎるとメタクロレイン等の逐次酸化が進行するため収率（選択率）は低下する場合がある。また、反応圧力等を大幅に変更しない場合には、原料の反応率を目標とする値で維持しようとするすると寿命が低下して予定している期間触媒を使用することが困難となる場合がある。さらに、予定している期間触媒を使用しようとして目標反応率を低下させるとメタクロレイン等の収率が低くなる場合がある。

[0041] 本発明に係る方法では、メタクロレイン等の収率（選択率）と寿命の観点から、Cは12800（h r）以上、39800（h r）以下であることが好ましく、13300（h r）以上、38400（h r）以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、Dは1590（h r）以上、116

00 (h r) 以下であることが好ましく、2150 (h r) 以上、10600 (h r) 以下であることがより好ましい。

[0042] また、CとDとの合計 (C+D) である触媒の使用期間は、使用する触媒の特性 (活性及び耐劣化性など) によって適宜設定することができるが、17520 (h r) 以上、43800 (h r) 以下とすることが好ましく、21900 (h r) 以上、39420 (h r) 以下とすることがより好ましい。C+Dが17520 (h r) 以上の場合には、製造するメタクロレイン等の単位質量あたりの触媒コストが低下するため経済的に有利である。また、C+Dが43800 (h r) 以下の場合には、メタクロレイン等の収率 (選択率) が良好な反応温度領域で触媒を使用することができるため経済的に有利である。

[0043] 本発明に係る方法では、反応を開始する温度 (反応開始温度) は、 $T_A - 15$ (°C) 以上、 $T_A - 5$ (°C) 以下であることが好ましく、 $T_A - 13$ (°C) 以上、 $T_A - 7$ (°C) 以下であることがより好ましく、 $T_A - 12$ (°C) 以上、 $T_A - 8$ (°C) 以下であることがさらに好ましい。反応開始温度を $T_A - 15$ (°C) 以上とすることにより、低い反応温度で使用する期間が短くなるためメタクロレイン等の収率 (選択率) が向上する。また、反応開始温度を $T_A - 5$ (°C) 以下とすることにより、原料の反応率を維持するために過度に反応圧力等を上げる必要がなくなるため収率 (選択率) が低下することがなく、触媒寿命も長くなる。また、目標反応率を低下させる必要もなくなる。

[0044] 本発明に係る方法では、反応終了温度は触媒の使用状況などに応じて設定できる。例えば、反応終了温度は、昇温速度が大きくなり原料の反応率を一定に保てなくなる温度とすることができる。また、本発明に係る方法では前述したように反応温度が高くなるに従って収率 (選択率) が向上する傾向がある。しかしながら収率 (選択率) が向上するのは、使用する触媒の特性によっても変化するが、反応温度が $T_A + 10$ (°C) に達するまでの範囲であり、 $T_A + 10$ (°C) 以上、 $T_A + 30$ (°C) 以下では収率はほぼ同等、 T

A + 50 (°C) 以上では収率が低下する傾向にある。したがって、運転期間を延ばしながら収率の向上・保持を図るという観点から、反応終了温度は T A + 10 (°C) 以上、T A + 50 (°C) 以下であることが好ましく、T A + 10 (°C) 以上、T A + 30 (°C) 以下であることがより好ましい。さらに、固定床反応器に備えられた反応温度を制御するための熱媒には、ナイターを使用することが一般的である。ナイターはその分解温度が 400°C 程度であることから、反応終了温度は 400°C 以下であることが好ましい。

[0045] 前述したように本発明に係る方法では、A/B を前記範囲とする方法として、例えば、触媒活性、反応圧力、分子状酸素と原料のモル比 (O/R)、接触時間等を適宜調整する方法が挙げられる。これらの調整は、当業者であれば適宜なしえるものである。

[0046] 触媒活性の調整は、例えば特開 2004-130261 号公報によれば、(1) 焼成条件を変更する方法、(2) アルカリ金属の種類及び／又は量を変更する方法、(3) 触媒成分の混合スラリーの調製工程において、触媒成分を含む溶液又は分散液の混合時間、加熱又は熟成時の攪拌条件等を変更する方法等が挙げられている。本発明に係る方法では、触媒活性の調整は、(1) 焼成条件を変更する方法によって実施することが好ましい。具体的には、焼成温度、焼成時間、一次焼成の有無、成形前後での焼成の時期等を変更することが挙げられる。なお、触媒活性の調整を (2) アルカリ金属の種類及び／又は量を変更する方法で行った場合には、経時による触媒活性の低下の挙動がアルカリ金属の種類及び／又は量で変化する場合がある。また、触媒活性の調整を (3) 触媒成分の混合スラリーの調製工程において、触媒成分を含む溶液又は分散液の混合時間、加熱又は熟成時の攪拌条件等を変更する方法で行った場合には、触媒活性の調整の再現性が低下する場合がある。

[0047] 反応圧力は、反応管の入口圧及び出口圧の平均圧力として、20 kPaG 以上、200 kPaG 以下 (ゲージ圧：なお、以下の圧力表示は全てゲージ圧である。) であることが好ましく、50 kPaG 以上、150 kPaG 以下であることがより好ましい。反応圧力を 20 kPaG 以上とすることによ

り、原料の反応率を目標反応率に維持しようとしても触媒寿命の低下が生じない。また、反応圧力を200kPa以下とすることにより、メタクロレイン等の逐次酸化が抑制され、収率（選択率）が向上する。

[0048] 分子状酸素と原料とのモル比（O/R）は、0.5以上、3.0以下であることが好ましく、1.0以上、2.5以下であることがより好ましい。O/Rを0.5以上とすることにより、原料の反応率を目標反応率に維持しようとしても触媒寿命の低下が生じない。また、O/Rを3.0以下とすることにより、メタクロレイン等の逐次酸化が抑制され、収率（選択率）が向上する。また、爆発範囲に入ることを回避することができる。

[0049] 接触時間は、1.5秒以上、15秒以下が好ましく、2.5秒以上、10秒以下がより好ましい。

[0050] 本発明に係る方法において、反応ガス中の原料の濃度は、公知の条件の範囲から適宜決定することができるが、1～10容量%が好ましい。また、分子状酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気を用いることもできる。反応ガスには、希釈のために窒素等の不活性ガスが含まれていることが好ましい。また、反応ガスは水蒸気を含んでもよい。

実施例

[0051] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されない。本明細書において「部」は質量部を示す。反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。また、原料としてのイソブチレンの反応率、生成するメタクロレイン及びメタクリル酸の選択率は、以下のように定義される。なお、Eは反応した原料のモル数、Fは供給した原料のモル数、Gは生成したメタクロレインのモル数、Hは生成したメタクリル酸のモル数を表す。

[0052] 原料の反応率（%） $= E / F \times 100$
メタクロレインの選択率（%） $= G / E \times 100$
メタクリル酸の選択率（%） $= H / E \times 100$ 。

[0053] また、平均反応率、平均メタクロレイン選択率及び平均メタクリル酸選択率は、24hr毎に前記原料の反応率、前記メタクロレインの選択率及び前記メタクリル酸の選択率を測定し、反応開始から反応終了までの平均を算出した値である。

[0054] [実施例1]

(触媒の製造)

純水6000部に、パラモリブデン酸アンモニウム3000部を溶解した。続いて、この溶液を攪拌しながらパラタングステン酸アンモニウム74.4部、硝酸セシウム138.0部、三酸化アンチモン164.4部及び三酸化ビスマス198.0部を加え、50℃に加温した(A液)。これとは別に、純水6000部に、硝酸第二鉄1258.8部、硝酸ニッケル453.0部、硝酸コバルト2719.8部、硝酸鉛187.8部及び85%リン酸33.6部を順次加えて溶解し、30℃に加温した(B液)。攪拌下、A液にB液を加えて水性スラリーを得て、これを90℃で2時間熟成した。その後、103℃まで昇温し1時間濃縮した後、スプレードライヤーを用いて乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末を300℃で1時間一次焼成した後、510℃で3時間二次焼成を行い、触媒焼成粉末を得た。

[0055] 得られた触媒焼成粉末4000部とメチルセルロース粉末120部とをよく混合した後、純水1440部を加え、混練機で粘土状物質になるまで混練した。次いで得られた不定形の混練物を、スクリー式押出し成形機を用いて押出し成形し、直径45mm、長さ280mmの円柱状の1次成形品を得た。この1次成形品を、ピストン式押出し成形機を用いて外径5mm、内径2mm、長さ5mmのリング状に成形した。得られた成形品を110℃で熱風乾燥機を用いて乾燥し、400℃で3時間再度焼成を行い、触媒を得た。

[0056] 得られた触媒の酸素以外の元素の組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Co}_{6.6}\text{Ni}_{1.1}\text{Pb}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_{0.5}$ であった。なお、該触媒の組成は各元素の原料仕込み量から算出した値である。

[0057] (反応の活性化エネルギーの境界温度TAの決定)

得られた触媒 2000 g を、外部に熱媒浴を有する内径 27.5 mm、高さ 4 m のステンレス製反応管に充填した。続いて、イソブチレン 5 容量%、酸素 12 容量%、水蒸気 10 容量% 及び窒素 73 容量% からなる反応ガスを反応圧力 100 kPa G、接触時間 3.5 秒で触媒層を通過させた。反応温度（熱媒浴への熱媒の導入温度）を 315 ~ 375 °C の範囲で 2 ~ 5 °C 間隔で変化させ、イソブチレンの気相接触酸化を行い、各温度におけるイソブチレンの反応率から活性化エネルギーを算出した。その結果、活性化エネルギーの境界温度 T_A (°C) は 330 °C であり、 T_A より低温域での活性化エネルギーは 105 kJ/mol、 T_A より高温域での活性化エネルギーは 36 kJ/mol であった。

[0058] (メタクロレイン及びメタクリル酸の製造)

得られた触媒 2000 g を、前記 T_A の決定で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 11 容量%、水蒸気 10 容量% 及び窒素 74 容量% からなる反応ガスを反応圧力 100 kPa G、接触時間 4.5 秒で触媒層を通過させた。イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度（熱媒浴初期温度）は 318 °C とした。原料の目標反応率は 95 % とし、経時による触媒活性の低下により反応率が低下した場合には反応温度（熱媒浴への熱媒の導入温度）を上げることで反応率をほぼ一定に保った。この方法で、反応温度が 360 °C に到達するまでイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0059] 反応開始から反応温度が T_A に達するまでの時間 C (hr) は 16900 hr、反応温度が T_A に達してから反応終了までの時間 D (hr) は 5600 hr であり、 C/D は 3.0 であった。また、反応温度が T_A に達するまでの昇温速度の平均 A (°C/hr) と、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均 B (°C/hr) との比 A/B は、0.13 であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は 95.1 %、メタクロレイン平均選択率は 87.8 %、メタクリル酸平均選択率は 5.5 % であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は 88.7 % であった。結果を表 1

に示す。

[0060] 〔比較例 1〕

（触媒の製造）

二次焼成温度を 512℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で触媒を製造した。

[0061] （反応の活性化エネルギーの境界温度 T_A の決定）

実施例 1 と同様の方法で T_A の測定を行ったところ、 T_A (℃) は 330℃であった。

[0062] （メタクロレイン及びメタクリル酸の製造）

得られた触媒 2150 g を、実施例 1 で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 11 容量%、水蒸気 10 容量%及び窒素 74 容量%からなる反応ガスを反応圧力 100 kPa G、接触時間 4.8 秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は 95%とし、実施例 1 と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0063] イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は 318℃としたが、反応温度が T_A に達するまでの時間 C (hr) は 20300 hr であり、実施例 1 よりも長かった。そこで、目標反応率は 95%で変更せず、 T_A をこえる反応温度領域での酸素濃度を 10 容量%、窒素濃度を 75 容量%、反応圧力を 85 kPa G に変更して反応温度が 360℃に到達するまで反応を実施した。反応温度が T_A に達してから反応終了までの時間 D (hr) は 2200 hr であり、 C/D は 9.2 であった。なお、実施例 1 とは反応全体の期間は 22500 hr で同一であった。

[0064] また、反応温度が T_A に達するまでの昇温速度の平均 A (℃/hr) と、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均 B (℃/hr) との比 A/B は、0.04 であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は 95.4%、メタクロレイン平均選択率は 86.0%、メタクリル酸平均選択率は 4.8%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は 86.6%であった。結果を表 1 に示す。低い反応温度で使用する期間が

長くなることにより、メタクロレイン及びメタクリル酸の収率が低下した。

[0065] 〔比較例 2〕

（触媒の製造）

二次焼成温度を 508℃に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で触媒を製造した。

[0066] （反応の活性化エネルギーの境界温度 T_A の決定）

実施例 1 と同様の方法で T_A の測定を行ったところ、 T_A (℃) は 330℃であった。

[0067] （メタクロレイン及びメタクリル酸の製造）

得られた触媒 1850 g を、実施例 1 で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 11 容量%、水蒸気 10 容量%及び窒素 74 容量%からなる反応ガスを反応圧力 100 kPaG、接触時間 4.2 秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は 95%とし、実施例 1 と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0068] イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は 318℃としたが、反応温度が T_A に達するまでの時間 C (hr) は 13000 hr であり、実施例 1 よりも短かった。そこで、目標反応率は 95%で変更せず、 T_A をこえる反応温度領域での酸素濃度を 12 容量%、窒素濃度を 73 容量%、反応圧力を 115 kPaG に変更して反応温度が 360℃に到達するまで反応を実施した。反応温度が T_A に達してから反応終了までの時間 D (hr) は 7000 hr であり、 C/D は 1.9 であった。なお、反応全体の期間は 20000 hr で実施例 1 に対して短くなった。

[0069] また、反応温度が T_A に達するまでの昇温速度の平均 A (℃/hr) と、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均 B (℃/hr) との比 A/B は、0.22 であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は 95.2%、メタクロレイン平均選択率は 86.8%、メタクリル酸平均選択率は 5.1%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は 87.5%であった。結果を表 1 に示す。反応温度が T_A に到達するまで

の昇温速度 A が大きく、 T_A をこえる反応温度領域において分子状酸素とイソブチレンとのモル比及び反応圧力を上げたにもかかわらず、実施例 1 と同様の期間触媒を使用することができなかった。また、メタクロレイン及びメタクリル酸の収率も低下した。

[0070] 〔比較例 3〕

（触媒の製造）

二次焼成温度を 508°C に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で触媒を製造した。

[0071] （反応の活性化エネルギーの境界温度 T_A の決定）

実施例 1 と同様の方法で T_A の測定を行ったところ、 $T_A (^{\circ}\text{C})$ は 330°C であった。

[0072] （メタクロレイン及びメタクリル酸の製造）

得られた触媒 1850 g を、実施例 1 で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 1 1 容量%、水蒸気 1 0 容量% 及び窒素 7 4 容量% からなる反応ガスを反応圧力 100 kPa G 、接触時間 4. 2 秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は 9 5 % とし、実施例 1 と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0073] イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は 318°C としたが、反応温度が T_A に達するまでの時間 $C (\text{hr})$ は 13000 hr であり、実施例 1 よりも短かった。そこで、 T_A をこえる反応温度領域での酸素濃度を 1 2 容量%、窒素濃度を 7 3 容量%、反応圧力を 115 kPa G に変更し、反応全体の期間が短くならないよう、目標反応率を 9 0. 0 % に変更し、反応温度が 360°C に到達するまで反応を実施した。その結果、反応温度が T_A に達してから反応終了までの時間 $D (\text{hr})$ は 9500 hr であり、 C/D は 1. 4 であった。なお、実施例 1 とは反応全体の期間は 22500 hr で同一であった。

[0074] また、反応温度が T_A に達するまでの昇温速度の平均 $A (^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ と、 T_A をこえる反応温度における昇温速度の平均 $B (^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ との比 A/B

は、0.29であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は93.1%、メタクロレイン平均選択率は87.5%、メタクリル酸平均選択率は5.2%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は86.3%であった。結果を表1に示す。反応温度がTAに到達するまでの昇温速度Aが大きく、TAをこえる反応温度領域において分子状酸素とイソブチレンとのモル比及び反応圧力を上げつつ、目標反応率を下げなければ実施例1と同様の期間触媒を使用できなくなったため、メタクロレイン及びメタクリル酸の収率が低下した。

[0075] 〔実施例2〕

（メタクロレイン及びメタクリル酸の製造）

比較例1で製造した触媒2150gを、実施例1で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5容量%、酸素10.5容量%、水蒸気10容量%及び窒素74.5容量%からなる反応ガスを反応圧力95kPaG、接触時間4.8秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は95%とし、実施例1と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。なお、イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は320℃とした。

[0076] 反応開始から反応温度がTAに達するまでの時間C（hr）は18500hr、反応温度がTAに達してから反応終了までの時間D（hr）は4000hrであり、C/Dは4.6であった。なお、実施例1とは反応全体の期間は22500hrで同一であった。また、反応温度がTAに達するまでの昇温速度の平均A（℃/hr）と、TAをこえる反応温度における昇温速度の平均B（℃/hr）との比A/Bは、0.07であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は95.0%、メタクロレイン平均選択率は87.5%、メタクリル酸平均選択率は5.2%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は88.1%であった。結果を表1に示す。

[0077] 〔実施例3〕

（メタクロレイン及びメタクリル酸の製造）

比較例 1 で製造した触媒 2 1 5 0 g を、実施例 1 で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 1 0 容量%、水蒸気 1 0 容量%及び窒素 7 5 容量%からなる反応ガスを反応圧力 9 0 k P a G、接触時間 4 . 8 秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は 9 5 %とし、実施例 1 と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0078] イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は 3 2 1 °Cとした。反応温度が T A に達するまでの時間 C (h r) は 1 6 5 0 0 h r、反応温度が T A に達してから反応終了までの時間 D (h r) は 6 0 0 0 h r であり、C / D は 2 . 8 であった。なお、実施例 1 とは反応全体の期間は 2 2 5 0 0 h r で同一であった。

[0079] また、反応温度が T A に達するまでの昇温速度の平均 A (°C / h r) と、T A をこえる反応温度における昇温速度の平均 B (°C / h r) との比 A / B は、0 . 1 1 であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は 9 5 . 3 %、メタクロレイン平均選択率は 8 7 . 6 %、メタクリル酸平均選択率は 5 . 4 %であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は 8 8 . 6 %であった。結果を表 1 に示す。

[0080] [実施例 4]

(メタクロレイン及びメタクリル酸の製造)

比較例 2 で製造した触媒 1 8 5 0 g を、実施例 1 で使用した反応管に充填した。続いて、イソブチレン（反応原料）5 容量%、酸素 1 2 容量%、水蒸気 1 0 容量%及び窒素 7 3 容量%からなる反応ガスを反応圧力 1 1 0 k P a G、接触時間 4 . 2 秒で触媒層を通過させた。原料の目標反応率は 9 5 %とし、実施例 1 と同様の方法でイソブチレンの気相接触酸化を行った。

[0081] イソブチレンの気相接触酸化の反応開始温度は 3 1 5 °Cとした。反応温度が T A に達するまでの時間 C (h r) は 1 7 1 0 0 h r、反応温度が T A に達してから反応終了までの時間 D (h r) は 5 4 0 0 h r であり、C / D は 3 . 2 であった。なお、実施例 1 とは反応全体の期間は 2 2 5 0 0 h r で同一であった。

[0082] また、反応温度がT Aに達するまでの昇温速度の平均A ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$) と、T Aをこえる反応温度における昇温速度の平均B ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$) との比A/Bは、0.16であった。触媒使用期間におけるイソブチレンの平均反応率は95.0%、メタクロレイン平均選択率は87.5%、メタクリル酸平均選択率は5.2%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は88.1%であった。結果を表1に示す。

[0083] [実施例5]

(メタクロレイン及びメタクリル酸の製造)

実施例1で製造した触媒2000gを、実施例1で使用した反応管に充填した。続いて、原料をT B Aに変更した以外は、実施例1と同様の方法で気相接触酸化を行った。原料の目標反応率は、T B Aがイソブチレンに100%分解するとみなし、イソブチレンの目標反応率を95%とした。

[0084] 気相接触酸化の反応開始温度は318 $^{\circ}\text{C}$ とした。反応温度がT Aに達するまでの時間C (h r) は16600 h r 、反応温度がT Aに達してから反応終了までの時間D (h r) は5900 h r であり、C/Dは2.8であった。なお、実施例1とは反応全体の期間は22500 h r で同一であった。

[0085] また、反応温度がT Aに達するまでの昇温速度の平均A ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$) と、T Aをこえる反応温度における昇温速度の平均B ($^{\circ}\text{C}/\text{h r}$) との比A/Bは、0.14であった。触媒使用期間におけるT B Aの平均反応率は100% (イソブチレンの平均反応率は95.0%)、メタクロレイン平均選択率は88.0%、メタクリル酸平均選択率は5.6%であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は88.9%であった。結果を表1に示す。なお、表1における平均反応率は、T B Aが100%イソブチレンに分解するとみなした場合のイソブチレンの平均反応率を示す。

[0086] [実施例6]

(メタクロレイン及びメタクリル酸の製造)

実施例1で製造した触媒2000gを、実施例1で使用した反応管に充填した。続いて、原料をT B Aに、反応ガス圧力を105kPaGに変更した

以外は、実施例 1 と同様の方法で気相接触酸化を行った。原料の目標反応率は、TBA がイソブチレンに 100% 分解するとみなし、イソブチレンの目標反応率を 95% とした。

[0087] 気相接触酸化の反応開始温度は 317℃ とした。反応温度が TA に達するまでの時間 C (hr) は 18100 hr であった。次いで、目標反応率は 95% で変更せず、TA をこえる反応温度領域での酸素濃度を 10.5 容量%、窒素濃度を 74.5 容量% とし、反応圧力は変更せずに反応温度が 360℃ に到達するまで反応を実施した。反応温度が TA に達してから反応終了までの時間 D (hr) は 4400 hr であり、C/D は 4.1 であった。なお、実施例 1 とは反応全体の期間は 22500 hr で同一であった。

[0088] また、反応温度が TA に達するまでの昇温速度の平均 A (℃/hr) と、TA をこえる反応温度における昇温速度の平均 B (℃/hr) との比 A/B は、0.11 であった。触媒使用期間における TBA の平均反応率は 100% (イソブチレンの平均反応率は 95.2%)、メタクロレイン平均選択率は 87.4%、メタクリル酸平均選択率は 5.5% であり、メタクロレインとメタクリル酸との合計の平均収率は 88.4% であった。結果を表 1 に示す。なお、表 1 における平均反応率は、TBA が 100% イソブチレンに分解するとみなした場合のイソブチレンの平均反応率を示す。

[0089]

[表1]

	触媒 焼成 温度 (°C)	反応 圧力 (kPa)	酸素 ／ 原料 (モル比)	接触 時間 (s)	反応 開始 温度 (°C)	C (h)	D (h)	C+D (h)	C/D	A (°C/h)	B (°C/h)	A/B	平均 反応率 (%)	平均 メタクロ レイン 選択率 (%)	平均 メタクリル 酸選択率 (%)	平均 収率 (%)
実施例1	510	100	2.2	4.5	318	16900	5600	22500	3.0	7.10×10^{-4}	5.36×10^{-3}	0.13	95.1	87.8	5.5	88.7
比較例1	512	100→85	2.2→2.0	4.8	318	20300	2200	22500	9.2	5.91×10^{-4}	1.36×10^{-2}	0.04	95.4	86.0	4.8	86.6
比較例2	508	100→115	2.2→2.4	4.2	318	13000	7000	20000	1.9	9.23×10^{-4}	4.29×10^{-3}	0.22	95.2	86.8	5.1	87.5
比較例3	508	100→115	2.2→2.4	4.2	318	13000	9500	22500	1.4	9.23×10^{-4}	3.16×10^{-3}	0.29	93.1	87.5	5.2	86.3
実施例2	512	95	2.1	4.8	320	18500	4000	22500	4.6	5.41×10^{-4}	7.50×10^{-3}	0.07	95.0	87.5	5.2	88.1
実施例3	512	90	2.0	4.8	321	16500	6000	22500	2.8	5.45×10^{-4}	5.00×10^{-3}	0.11	95.3	87.6	5.4	88.6
実施例4	508	110	2.4	4.2	315	17100	5400	22500	3.2	8.77×10^{-4}	5.56×10^{-3}	0.16	95.0	87.5	5.2	88.1
実施例5	510	100	2.2	4.5	318	16600	5900	22500	2.8	7.23×10^{-4}	5.08×10^{-3}	0.14	95.0	88.0	5.6	88.9
実施例6	510	105	2.2→2.1	4.5	317	18100	4400	22500	4.1	7.18×10^{-4}	6.82×10^{-3}	0.11	95.2	87.4	5.5	88.4

[0090] この出願は、2012年11月7日に出願された日本出願特願2012-245263を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0091] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

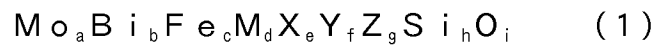
請求の範囲

- [請求項1] モリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒の存在下、固定床反応器を用いてイソブチレン、*tert*-ブチルアルコール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の原料を分子状酸素により気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法であって、
- 前記酸化反応の活性化エネルギーの境界温度を T_A (°C) とする場合、前記反応を反応温度 T_A (°C) 未満から開始し、前記原料の反応率が一定になるように反応温度を上げながら制御し、 T_A (°C) をこえる反応温度で反応を終了し、
- 反応温度が T_A (°C) に到達するまでの昇温速度の平均を A (°C/h r)、 T_A (°C) をこえる反応温度における昇温速度の平均を B (°C/h r) とする場合、 A と B との比が、 $(A/B) = 0.05 \sim 0.18$ であるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。
- [請求項2] 前記の A と B との比が、 $(A/B) = 0.08 \sim 0.15$ である請求項1に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。
- [請求項3] A の値が、 1.00×10^{-4} (°C/h r) 以上、 9.00×10^{-4} (°C/h r) 以下である請求項1または2に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。
- [請求項4] 反応開始から反応温度が T_A (°C) に到達するまでの時間を C (h r)、反応温度が T_A に到達してから反応終了までの時間を D (h r) とする場合、 C と D との比が、 $(C/D) = 2.0 \sim 9.0$ である請求項1から3のいずれか1項に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。
- [請求項5] 前記 C と D との比が、 $(C/D) = 2.6 \sim 5.0$ である請求項4に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。
- [請求項6] 前記反応を開始する温度が、 $T_A - 15$ (°C) 以上、 $T_A - 5$ (°C) 以下である請求項1から5のいずれか1項に記載のメタクロレイン

及びメタクリル酸の製造方法。

[請求項7] 前記反応を終了する温度が、 $T_A + 10$ (°C) 以上、 $T_A + 50$ (°C) 以下である請求項1から6のいずれか1項に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。

[請求項8] 前記触媒が下記式(1)で表される組成を有する請求項1から7のいずれか1項に記載のメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法。



(式(1)中、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から選択される少なくとも1種の元素を示す。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から選択される少なくとも1種の元素を示す。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から選択される少なくとも1種の元素を示す。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から選択される少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g、h及びiは、各元素の原子比率を表し、 $a = 12$ のとき、 $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 5$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0 \sim 8$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0.001 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 20$ であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比率である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C27/00(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, C07C45/35(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i, C07C51/21(2006.01)i, C07C51/23(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C27/00, B01J27/199, C07C45/35, C07C47/22, C07C51/21, C07C51/23, C07C51/25, C07C57/05, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/105523 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims & CN 101437782 A & JP 4995718 B2 & KR 10-2008-0104190 A & US 2009/0221847 A1 & US 2012/0184771 A1	1-8
A	JP 11-263739 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 September 1999 (28.09.1999), claims & US 6346646 B1 & WO 1999/026912 A1	1-8

☐ 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
09 January, 2014 (09.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C27/00(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, C07C45/35(2006.01)i, C07C47/22(2006.01)i,
C07C51/21(2006.01)i, C07C51/23(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/05(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C07C27/00, B01J27/199, C07C45/35, C07C47/22, C07C51/21, C07C51/23, C07C51/25, C07C57/05, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2007/105523 A1（三菱レイヨン株式会社）2007.09.20, 特許請求の範囲 & CN 101437782 A & JP 4995718 B2 & KR 10-2008-0104190 A & US 2009/0221847 A1 & US 2012/0184771 A1	1-8
A	JP 11-263739 A（三菱レイヨン株式会社）1999.09.28, 特許請求の範囲 & US 6346646 B1 & WO 1999/026912 A1	1-8

☐ 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

0 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

目代 博茂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 6 3 0