

明 細 書

発明の名称：

メタクロレイン及び／又はメタクリル酸の製造方法、並びにメタクリル酸エステル
の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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、並びにメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタクリル酸メチルから製造されるメタクリル樹脂は、透明性、耐候性等の特性に優れ、様々な用途に用いられている。メタクリル酸メチルの中間体であるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法としては、従来 t -ブタノールやイソブチレンを原料とする気相酸化法が用いられてきた。

[0003] 例えば特許文献 1 には、 t -ブタノールを気相接触酸化してメタクロレインを製造する方法が記載されている。また特許文献 2 には、イソブチレンを含む混合ガスを、モリブデン及びビスマスを含む触媒と気相で接触させて、メタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法が記載されている。

[0004] これらの方法は、いずれも石油由来の化学品を出発物質として想定した方法である。しかし近年は、石油の枯渇が懸念され、また石油を燃焼させた際に発生する CO_2 が地球温暖化の原因となるとして問題視されている。そこで、発酵法により得られるイソブタノールが、石油由来に代わり、バイオマス由来の化学品として期待されている。

[0005] イソブタノールを原料とするメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法として、例えば特許文献 3 には、前段に脱水触媒、後段に酸化触媒を充填した固定床反応器を用いる方法が記載されている。また特許文献 4 には、イソブタノールから t -ブタノールを製造し、得られた t -ブタノールを脱水及び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が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭48－32814号公報
特許文献2：特開昭50－13308号公報
特許文献3：特開2013－121946号公報
特許文献4：国際公開第2013／069630号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、上述のようなイソブタノールを原料と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は、十分なメタクロレイン及びメタクリル酸の選択率が得られず、更なる選択率向上が望まれている。
- [0008] 本発明は、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において、副生物の生成を抑制し、高い選択率でメタクロレイン及び／又はメタクリル酸が得られる方法を提供することを目的とする。また本発明は、得られたメタクリル酸からメタクリル酸エステルを製造する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）に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 $\times 1$ （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 $\times 2$ (m o l %) としたとき、 $\times 1 / \times 2$ 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。

[2] : 前記 $\times 1 / \times 2$ 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8 m o l %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5 m o l %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。

[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／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／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／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%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／又はメタクリル酸の製造方法。

[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／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。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、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において、副生物の生成を抑制し、高い選択率でメタクロレイン及び／又はメタクリル酸を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

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。

[0012] [メタクロレイン及び／又はメタクリル酸の製造方法]

本発明の実施形態に係る製造方法は、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、下記工程 (i) 及び (ii) を有する。

(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。

(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。

[0013] また本発明の実施形態に係る製造方法は、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。

[0014] このような方法を用いることで、副生物の生成を抑制し、高い選択率でメ

タクロレイン及び／又はメタクリル酸を製造することができる。

[0015] 以下、各工程について詳細に説明する。

＜工程（i）＞

工程（i）では、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。

[0016] （脱水触媒層）

脱水触媒層は、イソブタノールの脱水反応を行う反応器（以下、反応器1とも称する。）に脱水触媒を充填することで形成できる。脱水触媒としては酸触媒を使用することができ、具体例としてはアルミナ、シリカアルミナ、シリカアルミノフォスフェート、アルミノフォスフェート、ゼオライト、固体リン酸、ジルコニア、及びタングステンやニオブなどから構成された複合酸化物等が挙げられる。工程（i）におけるイソブチレン選択率の観点から、脱水触媒はアルミナを含有することが好ましい。脱水触媒の総質量に対するアルミナの含有率は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、97質量%以上が更に好ましく、98質量%以上が特に好ましく、99質量%以上が殊更好ましく、99.5質量%以上が最も好ましい。脱水触媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお脱水触媒中のアルミナの含有率は、ICP発光分光分析により求めた値とする。ICP発光分光分析は、例えばOptima 8300 ICP-OES Spectrometer（製品名、Perkin Elmer社製）を用いて行うことができる。

[0017] 脱水触媒がアルミナを含有する場合、アルミナの結晶形態は特に限定されず、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 σ -アルミナ、 θ -アルミナ、 δ -アルミナ、アルミナ水和物等の種々のアルミナを使用できる。これらの中でも、イソブチレン選択性の観点から、 γ -アルミナを含有することが好ましい。アルミナは、1種の結晶形態を単独で使用してもよく、2種以上の結晶形態を併用してもよい。2種以上の結晶形態を併用する場合は、異なる結晶形態のものを混合させてもよく、混相の結晶状態をとっていても

よい。

[0018] 脱水触媒は、90質量%以上が700～10000 μm の範囲の粒子径を有することが好ましい。粒子径が700 μm 以上である脱水触媒を用いることで、脱水触媒層における圧力損失が低くなる。これにより設備費やエネルギーコストが抑えられ、かつ反応圧力の上昇による反応性低下を抑制できる。また粒子径が10000 μm 以下である脱水触媒を用いることで、触媒有効係数が増加し触媒質量当たりの活性が向上する。粒子径の下限は800 μm 以上がより好ましく、1000 μm 以上が更に好ましい。また粒子径の上限は9500 μm 以下がより好ましく、9000 μm 以下が更に好ましい。なお脱水触媒は必要に応じて成形してもよく、触媒の形状が球形以外の場合には最大長を示す方向の長さを粒子径とする。

[0019] 脱水触媒のBET比表面積は、30～1000 m^2/g が好ましい。BET比表面積が30 m^2/g 以上であることにより触媒活性が向上し、またBET比表面積が1000 m^2/g 以下であることにより触媒の安定性が向上する。BET比表面積の下限は40 m^2/g 以上がより好ましく、50 m^2/g 以上が更に好ましく、60 m^2/g 以上が特に好ましく、70 m^2/g 以下が殊更好ましく、80 m^2/g 以上が最も好ましい。またBET比表面積の上限は800 m^2/g 以下がより好ましく、600 m^2/g 以下が更に好ましく、400 m^2/g 以下が特に好ましく、350 m^2/g 以下が殊更好ましく、300 m^2/g 以下が最も好ましい。なお、脱水触媒のBET比表面積は、 N_2 吸脱着等温線から算出される値であり、例えば、トライスター3000（製品名、（株）島津製作所製）を用いて測定できる。

[0020] 脱水触媒層は、脱水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。

[0021] （反応器1）

反応器1としては、気相のイソブタノールを反応器に通過させることによって脱水反応を行い、その反応生成物であるイソブチレンを取り出すことが

できる装置であれば、特に制限されない。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、反応器中の脱水触媒層の位置、反応器における脱水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。

[0022] (イソブタノール含有ガス)

イソブタノール含有ガスは、例えば、気化器でイソブタノールを含む原料を気化させることで調製できる。気化器としては特に限定されず、例えばジャケット型、自然循環式水平管型、自然循環式浸管型、自然循環式垂直短管型、垂直長管上昇膜型、水平管下降膜型、強制循環式水平管型、強制循環式垂直管型、コイル型等が挙げられる。気化温度は120～400℃、圧力は絶対圧として50～1000kPaであることが好ましい。

[0023] イソブタノール含有ガス中のイソブタノールとしては、環境保護の点から、バイオマス由来のイソブタノールを用いることが好ましい。なおバイオマス由来のイソブタノールとは、バイオマスの発酵性糖を用い、その発酵プロセスを経て得られた有機化合物から精製したイソブタノール、又は、バイオマスの触媒化学変換、熱化学変換のいずれか1つ以上含むプロセスによって得られるイソブタノールを示す。バイオマスは、資源作物に由来するものと、廃棄物に由来するものに大きく分けられる。資源作物に由来するバイオマスとしては、例えば、食用作物、木材、草花等が挙げられ、それらの作物の未利用部分も使用できる。廃棄物に由来するバイオマスとしては、例えば、食品廃棄物、下水等の汚泥、家畜糞尿、廃紙等が挙げられる。

[0024] イソブタノール含有ガス中の酸素含有率は、8mol%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／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5mol%以下が好ましく、2.5mol%以下がより好ましく、1mol%以下が更に好ましく、0.5mol%以下が特に好ましく、

0.1 mol %以下が殊更好ましく、0.01 mol %以下が最も好ましい。

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 mol %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 mol %以上がより好ましく、15 mol %以上が更に好ましく、20 mol %以上が特に好ましく、30 mol %以上が殊更好ましく、40 mol %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 mol %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 mol %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(ii)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 mol %以下がより好ましく、70 mol %以下が更に好ましく、60 mol %以下が特に好ましく、50 mol %が殊更好ましく、40 mol %以下が最も好ましい。

[0025] またイソブタノール含有ガスは、脱水反応に影響を及ぼさない不活性ガスを含有してもよい。不活性ガスとしては例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、ラドン、アルゴン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素及び五酸化二窒素等が挙げられる。

[0026] (イソブタノールの脱水反応)

イソブタノールの脱水反応において、イソブタノール含有ガスは、1.2 cm/秒以上の線速度で脱水触媒に接触するように供給することが好ましい。これにより脱水触媒の活性低下を抑制でき、かつイソブチレン選択率が向上する。線速度の下限は1.4 cm/秒以上がより好ましく、1.6 cm/

秒以上が更に好ましく、1. 8 cm/秒以上が特に好ましく、2 cm/秒以上が殊更好ましく、2. 2 cm/秒以上が最も好ましい。また線速度の上限は特に限定されず、例えば1000 cm/秒以下とすることができる。

ここで、イソブタノール含有ガスの線速度は、以下のように定義される。

イソブタノール含有ガスの線速度 (cm/秒) = イソブタノール含有ガス流量 (L/時) × 1000 / 3600 / 反応管の断面積 (cm²)

イソブタノール含有ガス流量 (L/時) = 標準状態で測定されるイソブタノール含有ガス流量 (NL/時) × 101.3 (kPa) / 反応圧力 (kPa) × 反応温度 (K) / 273

脱水反応における反応圧力は特に限定されず、絶対圧として例えば50～5000 kPa以下とすることができる。なお反応圧力とは、反応器1の入口の圧力に対して、圧力損失の影響を無視できる位置に設置した圧力センサーで測定される値である。

脱水反応における反応温度は、触媒活性及びイソブチレン選択率の観点から260～380℃とすることが好ましい。反応温度の下限は270℃以上がより好ましく、280℃以上が更に好ましく、290℃以上が特に好ましく、300℃以上が最も好ましい。なお反応温度とは、脱水反応が定常状態にあるときの、脱水触媒層の温度のうち、最も低い温度である。脱水触媒層に温度分布がある場合は、温度の測定箇所を増やしたり、イソブタノール含有ガスの流通方向に連続的に温度を測定したりすることが好ましい。反応温度の制御方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。

[0027] 脱水反応におけるイソブタノールの転化率は、95%以上が好ましい。これにより、後述する工程(ii)におけるメタクロレイン及び／又はメタクリル酸の選択率が向上する。イソブタノールの転化率の下限は97.5%以上がより好ましく、99.5%以上が更に好ましい。イソブタノールの転化率は、例えば脱水反応における反応温度や、脱水触媒の重量とイソブタノール含有ガスの供給速度の比率の変更等により調整することができる。

[0028] (イソブチレン含有ガス1)

工程 (i) において製造されるイソブチレン含有ガス 1 は、生成物であるイソブチレン、直鎖アルケン類、イソブタン、ジイソブチルエーテル、イソブチルアルデヒド及び水蒸気を含む。なお直鎖アルケン類とは、プロピレン、1-ブテン、cis-2-ブテン及びtrans-2-ブテンを意味する。

イソブチレン含有ガス 1 中のイソブチレンの含有率を x_1 (mol%) としたとき、 x_1 の下限は 1 以上が好ましく、5 以上がより好ましく、7 以上が更に好ましく、10 以上が特に好ましい。また上限は 50 以下であり、49 以下が好ましく、48 以下がより好ましく、47 以下が更に好ましく、46 以下が特に好ましい。またイソブチレン含有ガス 1 中の直鎖アルケン類の含有率を y_1 (mol%) としたとき、 x_1 / y_1 は 1 ~ 199 であることが好ましい。ここで x_1 及び y_1 は、反応器 1 の反応温度及び反応圧力が、それぞれ $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内及び $\pm 0.5\text{ kPa}$ 以内の変動で安定してから 5 分経過後に、反応器 1 の出口から採取したガスをガスクロマトグラフィーにより測定した値とする。 x_1 及び y_1 は、脱水反応における反応温度や、イソブタノール含有ガス中のイソブタノール含有率の変更等により調整することができる。

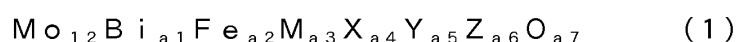
[0029] <工程 (ii)>

工程 (ii) では、前記工程 (i) で製造された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。

前記工程 (i) と工程 (ii) は、 100°C 以上に保温及び／又は加温された配管で接続されていることが好ましい。これにより、前記イソブチレン含有ガス 1 中の水蒸気が凝集することによる圧力変動を抑制できる。配管の温度の下限は 120°C 以上がより好ましく、 140°C 以上が更に好ましく、 160°C 以上が特に好ましく、 180°C 以上が最も好ましい。また上限は特に制限されず、たとえば 400°C 以下にすることができる。

[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とも称する。）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、Mo、Bi、Fe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。a₁～a₇は各元素の原子比率を表し、a₁=0.01～3、a₂=0.01～5、a₃=1～12、a₄=0～8、a₅=0～5、a₆=0.001～2であり、a₇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ICP発光分光分析で分析することによって求めた値とする。ICP発光分光分析は、例えばOptima 8300 ICP-OES Spectrometer（製品名、Perkin Elmer社製）を用いて行うことができる。

酸化触媒は、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。

[0031] (イソブチレン含有ガス2)

イソブチレン含有ガス2は、前記工程(i)で製造されたイソブチレン含有ガス1の少なくとも一部を含む。また、イソブチレン含有ガス2のイソブチレン含有率を x_2 (mol%)としたとき、 x_1/x_2 が0.4以上である。これにより、得られ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。なおイソブチレン含有ガス2は、後述する酸素含有ガス、水及びその他の成分等、新たに混合する成分は含まないものとする。

x_1/x_2 は、イソブチレン含有ガス1から、イソブチレン以外の任意の成分を分離又は除去することにより調整することができる。 x_1/x_2 が0.4以上である場合に、得られ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理由は明らかではないが、イソブチレン含有ガス1中に含まれる微量の不純物、特にジイソブチルエーテル等の成分が、イソブチレンの酸化反応におけるメタクロレイン及び／又はメタクリル酸の選択率向上に寄与しているためと考えられる。そのため、 x_1/x_2 が0.4以上、すなわちイソブチレン含有ガス1における不純物を一定以上含むイソブチレン含有ガス2を工程(ii)に供給することにより、メタクロレイン及び／又はメタクリル酸の選択率が向上すると考えられる。

x_1/x_2 は0.6以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましく、0.9以上であることが更に好ましく、0.95以上であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。ここで x_2 は、イソブチレン含有ガス1から任意の成分を分離又は除去した後、ガスクロマトグラフィーにより測定した値とする。ガスクロマトグラフィーには、例えばGC-8A-FID(島津製作所製、カラム: GLサイエンス社製 Unica

arbon A-400 4 m、内径3 mm、キャリアガス：ヘリウム）を使用することができる。なお、イソブチレン含有ガス1から任意の成分の分離又は除去を行わず、イソブチレン含有ガス1の全量をイソブチレン含有ガス2として用いる場合は、 $x_2 = x_1$ としてもよい。

またイソブチレン含有ガス2は、イソブチレン含有ガス1の60 mol %以上を含むことが好ましく、70 mol %以上を含むことがより好ましく、80 mol %以上を含むことが更に好ましく、90 mol %以上を含むことが特に好ましく、95 mol %以上を含むことが殊更好ましく、99 mol %以上を含むことが最も好ましい。

[0032] （酸素含有ガス）

工程（ii）において酸素含有ガスを酸化触媒層に供給することにより、メタクロレイン及びメタクリル酸の選択率が向上する。酸素含有ガスとしては、空気を用いることが好ましく、必要に応じて純酸素で富化した空気を使用することもできる。

酸素含有ガスは、イソブチレン含有ガス2中のイソブチレン1 mol に対して酸素が0.1～5 mol となるように供給することが好ましく、下限は0.5 mol 以上、上限は3 mol 以下がより好ましい。

なお酸素含有ガスは、イソブチレン含有ガス2と混合してから酸化触媒層に供給してもよく、イソブチレン含有ガス2とは別に酸化触媒層に供給してもよい。

（水及びその他の成分）

工程（ii）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ことが好ましい。水の混合後、例えばジャケット型、自然循環式水平管型、自然循環式浸管型、自然循環式垂直短管型、垂直長管上昇膜型、水平管下降膜型、強制循環式水平管型、強制循環式垂直管型、コイル型等の気化器を用いて気化することができる。気化温度は120～400℃、圧力は絶対圧として50～1000 kPaであることが好ましい。

該混合ガス中の水の含有率は、1～45mol%が好ましい。

またイソブチレン含有ガス2に、その他の成分として更に不活性ガスを混合した混合ガスを酸化触媒層に供給しても良い。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、ラドン、アルゴン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素及び五酸化二窒素等が挙げられる。

[0033] (イソブチレンの酸化反応)

イソブチレンの酸化反応において、イソブチレン含有ガス2の酸化触媒との接触時間は、下限は0.5秒以上が好ましく、1秒以上がより好ましい。上限は、10秒以下が好ましく、6秒以下がより好ましい。

酸化反応における反応圧力は特に限定されず、絶対圧として例えば50～5000kPa以下とすることができる。なお反応圧力とは、反応器2の入口の圧力に対して、圧力損失の影響を無視できる位置に設置した圧力センサーで測定される値である。

酸化反応における反応温度は、メタクロレイン及び／又はメタクリル酸選択率の観点から、200～400℃であることが好ましい。反応温度の下限は210℃以上がより好ましく、220℃以上が更に好ましく、230℃以上が特に好ましく、240℃以上が殊更好ましく、250℃以上が最も好ましい。なお反応温度とは、酸化反応が定常状態にあるときの、酸化触媒層の温度のうち、最も高い温度である。酸化触媒層に温度分布がある場合は、温度の測定箇所を増やしたり、イソブチレン含有ガス2の流通方向に連続的に温度を測定したりすることが好ましい。反応温度の制御方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。

[0034] [メタクリル酸の製造方法]

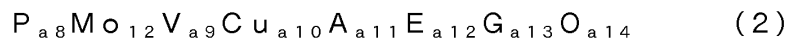
本発明の実施形態に係るメタクリル酸の製造方法は、本発明の実施形態に係る方法により製造されたメタクロレインを酸化してメタクリル酸を製造する。これにより、イソブタノールから高い選択率でメタクリル酸を製造でき

る。

本発明の実施形態に係るメタクリル酸の製造方法は、具体的には、反応器内で、メタクリル酸製造用触媒と、メタクロレインを含む原料ガスとを接触させることにより実施することができる。メタクリル酸製造の反応器としては、一般的に気相酸化に用いられているものを使用することができ、触媒層を有する反応管を備える管式反応器を使用することが好ましい。また工業的には、該反応管を複数備える多管式反応器を用いることが好ましい。

[0035] (メタクリル酸製造用触媒)

メタクリル酸製造用触媒としては、公知の触媒を使用でき、少なくともモリブデン及びリンを含む触媒を使用することが好ましく、下記式(2)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。なお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発光分光分析法で分析することによって求めた値である。



式(2)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。A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から選択される少なくとも1種の元素を示す。Eはカリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム、マグネシウム及びバ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。Gは鉄、亜鉛、クロム、カルシウム、ストロンチウム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、チタン、スズ、鉛、ニオブ、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、セリウム及びラン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。a8～a14は各元素の原子比率を表し、a8=0.5～3、a9=0.01～3、a10=0.01～2、a11=0～3、好ましくは0.01～3、a12=0.01～3、a13=0～4であり、a14は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。

触媒層は、メタクリル酸製造用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。

[0036] (原料ガス)

原料ガス中のメタクロレイン濃度は1～20体積%であることが好ましく、下限は3体積%以上、上限は10体積%以下がより好ましい。

原料ガスの酸素源としては、空気を用いることが経済的であるが、必要に応じて純酸素で富化した空気を用いてもよい。原料ガス中の酸素濃度は、メタクロレイン1molに対して、0.5～4molが好ましく、下限は1mol以上、上限は3mol以下がより好ましい。

なお原料ガスは、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。また原料ガスは、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス、水蒸気等で希釈してもよい。

[0037] (メタクロレインの酸化反応)

メタクロレインの酸化反応における反応圧力は、通常、大気圧から数気圧程度である。反応温度は230～450℃以上が好ましく、下限は250℃以上、上限は400℃以下がより好ましい。

[0038] [メタクリル酸エステルの製造方法]

本発明の実施形態に係るメタクリル酸エステルの製造方法は、本発明の実施形態に係る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。これにより、イソブタノールから高い選択率でメタクリル酸エステルを製造できる。

本発明の実施形態に係るメタクリル酸エステルの製造方法は、具体的には、反応器内にメタクリル酸及びアルコールを含む原料流体を供給し、エステル化反応させることにより実施できる。

[0039] 原料流体の組成は、化学平衡の観点から、メタクリル酸及びアルコールのいずれか一方の濃度を高くし、濃度の低い方の原料の転化率を高くすることによって、製造されるメタクリル酸エステルの回収、精製工程を簡略化できる。なお、アルコールとしては特に限定されず、分子中の炭素数が1～10

の飽和及び不飽和アルコールを用いることができる。

[0040] エステル化触媒としては酸触媒を用いることが好ましく、例えば、硫酸やイオン交換樹脂を用いることができる。イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましく、具体的にはダイヤイオン（登録商標）、PK216、RCP12H（三菱化学社製）、レバチット（登録商標）、K2431（バイエル社製）、アンバーリスト（登録商標）15WET（ロームアンドハースジャパン社製）等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] メタクリル酸エステル製造の反応器中の反応流体の流れ方向は適宜選択できるが、エステル化触媒として膨潤の大きいイオン交換樹脂を用いる場合は、反応流体の流れ方向は鉛直上向きが好ましい。また反応流体が不均一相を形成する場合は、反応流体の流れ方向は鉛直下向きが好ましい。

[0042] エステル化反応における反応温度は、40～130℃が好ましい。反応温度が40℃以上であることにより、反応速度が増加し、効率的にエステル化反応が実施できる。また反応温度が130℃以下であることにより、エステル化触媒の劣化が抑制され、長時間連続的に運転できる。

実施例

[0043] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[0044] （酸化触媒の組成比）

各元素の原子比率は、触媒を塩酸に溶解した成分をICP発光分光分析法で分析することによって求めた。ICP発光分光分析は、Optima 8300 ICP-OES Spectrometer（製品名、Perkin Elmer社製）を用いた。

[0045] （脱水反応の評価）

脱水反応の評価は、反応器1の反応温度及び反応圧力が、それぞれ±0.5℃以内及び±0.5kPa以内の変動で安定してから5分経過後に開始した。

反応器 1 の出口から採取したガスを水に吸収させ、水に溶解しないガス成分をシリンジで採取し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。分析に用いたガスクロマトグラフィーを下記に示す。

イソブチレン、プロピレン、イソブタン、1-ブテン、cis-2-ブテン及びtrans-2-ブテンの生成量：GC-8A-FID（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Unicarbon A-400 4 m、内径3 mm、キャリアガス：ヘリウム）

二酸化炭素の生成量：GC-2014-TCD（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Porapak Q 2 m、内径3 mm、キャリアガス：ヘリウム）

一酸化炭素の生成量：GC-2014-TCD（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Molecular sieve 13X2 m、内径3 mm、キャリアガス：ヘリウム）

また、反応器 1 の出口側から採取したガスを氷冷したアセトニトリル（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）に 1 時間吸収させてメスフラスコに回収し、アセトニトリルを加えて 250 mL に調整した。次いで 20 mL のメスフラスコに分取し、内部標準として 2-プロパノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）0.3 g を添加した。得られた吸収液について、ガスクロマトグラフィー（GC-2010（島津製作所製、カラム：J & W 社製 DB-FFAP、30 m × 0.32 mm、膜厚 0.25 μm、キャリアガス：水素））にて未反応イソブタノールの残存量を分析した。

[0046] （酸化反応の評価）

酸化反応の評価は、反応器 2 の反応温度及び反応圧力が、それぞれ ± 0.5 °C 以内及び ± 0.5 kPa 以内の変動で安定してから 60 分経過後に開始した。

反応器 2 の出口から採取したガスを水に吸収させ、水に溶解しないガス成分をシリンジで採取し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。分析に用いたガスクロマトグラフィーを下記に示す。

プロピレン、イソブタン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン及び1,3-ブタジエンの生成量、並びに未反応イソブチレンの残存量：GC-8A-FID（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Unicarbon A-400 4m、内径3mm、キャリアガス：ヘリウム）

二酸化炭素の生成量：GC-2014-TCD（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Porapak Q 2m、内径3mm、キャリアガス：ヘリウム）

一酸化炭素の生成量：GC-2014-TCD（島津製作所製、カラム：GLサイエンス社製 Molecular sieve 13X 2m、内径3mm、キャリアガス：ヘリウム）

また、反応器2の出口側から採取したガスを氷冷したアセトニトリル（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）に1時間吸収させてメスフラスコに回収し、アセトニトリルを加えて250mLに調整した。次いで20mLのメスフラスコに分取し、内部標準として2-プロパノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）0.3gを添加した。得られた吸収液について、ガスクロマトグラフィー（GC-2010（島津製作所製、カラム：J&W社製 DB-FFAP、30m×0.32mm、膜厚0.25μm、キャリアガス：水素））にてアセトン、メタクロレイン、酢酸及びメタクリル酸の生成量、並びに未反応イソブタノールの残存量を分析した。

[0047] （原料の転化率、生成物の選択率、 x_1 、 x_2 及び y_1 ）

上述のガスクロマトグラフィーの分析結果から、各原料の転化率、各生成物の選択率、 x_1 、 x_2 及び y_1 を次式により算出した。

＜実施例1～5及び比較例1～2における各原料の転化率及び各生成物の選択率＞

・工程（i）

$$\text{イソブタノール転化率 (\%)} = ((a - b) / a) \times 100$$

$$\text{イソブチレン選択率 (\%)} = (c / (a - b)) \times 100$$

$$\text{直鎖アルケン類選択率} = (d / (a - b)) \times 100$$

$$\text{イソブタン選択率} = (e / (a - b)) \times 100$$

$$\text{ジイソブチルエーテル及びイソブチルアルデヒド選択率} = (f / (a - b)) \times 100$$

・工程 (i i) (工程 (i) におけるイソブチレン生成量基準)

$$\text{イソブチレン転化率 (\%)} = ((h - i) / h) \times 100$$

$$\text{メタクロレイン選択率 (\%)} = (k / (h - i)) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率 (\%)} = (l / (h - i)) \times 100$$

$$\text{アセトン選択率 (\%)} = 3 / 4 \times (m / (h - i)) \times 100$$

$$\text{酢酸の選択率 (\%)} = 1 / 2 \times (n / (h - i)) \times 100$$

$$\text{イソブタン選択率 (\%)} = (q / (h - i)) \times 100$$

$$\text{COx 選択率 (\%)} = (r / (h - i)) \times 100$$

・工程 (i i) (工程 (i) へのイソブタノール供給量基準)

$$\text{イソブタノール転化率 (\%)} = ((a - j) / a) \times 100$$

$$\text{イソブチレン選択率 (\%)} = (i / (a - j)) \times 100$$

$$\text{メタクロレイン選択率 (\%)} = (k / (a - j)) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸選択率 (\%)} = (l / (a - j)) \times 100$$

$$\text{アセトン選択率 (\%)} = 3 / 4 \times (m / (a - j)) \times 100$$

$$\text{酢酸選択率 (\%)} = 1 / 2 \times (n / (a - j)) \times 100$$

$$\text{直鎖アルケン類選択率 (\%)} = (o / (a - j)) \times 100$$

$$\text{1, 3-ブタジエン選択率 (\%)} = (p / (a - j)) \times 100$$

$$\text{イソブタン選択率 (\%)} = (q / (a - j)) \times 100$$

$$\text{COx 選択率 (\%)} = (r / (a - j)) \times 100$$

<比較例 3 における各原料の転化率及び各生成物の選択率>

$$\text{イソブタノール転化率 (\%)} = ((a' - j') / a') \times 100$$

0

$$\text{イソブチレン選択率 (\%)} = (i' / (a' - j')) \times 100$$

$$\text{メタクロレイン選択率 (\%)} = (k' / (a' - j')) \times 100$$

0

$$\text{メタクリル酸選択率 (\%)} = (i' / (a' - j')) \times 100$$

$$\text{アセトン選択率 (\%)} = 3/4 \times (m' / (a' - j')) \times 100$$

00

$$\text{酢酸選択率 (\%)} = 1/2 \times (n' / (a' - j')) \times 100$$

$$\text{直鎖アルケン類選択率 (\%)} = (o' / (a' - j')) \times 100$$

0

$$1, 3\text{-ブタジエン選択率 (\%)} = (p' / (a' - j')) \times 100$$

100

$$\text{イソブタン選択率 (\%)} = (q' / (a' - j')) \times 100$$

$$\text{COx 選択率 (\%)} = (r' / (a' - j')) \times 100$$

< x 1、x 2 及び y 1 >

$$x 1 = c / (b + c + d + e + f + g)$$

$$y 1 = d / (b + c + d + e + f + g)$$

$$x 2 = c' / (b' + c' + d' + e' + f' + g')$$

なお、上記式において各記号の意味は以下の通りである。

a : 反応器 1 に供給したイソブタノールの mol 数

b : 反応器 1 の出口から採取したガスにおけるイソブタノールの mol

数

c : 反応器 1 の出口から採取したガスにおけるイソブチレンの mol 数

d : 反応器 1 の出口から採取したガスにおける直鎖アルケン類の mol

数

e : 反応器 1 の出口から採取したガスにおけるイソブタンの mol 数

f : 反応器 1 の出口から採取したガスにおけるジイソブチルエーテル及びイソブチルアルデヒドの mol 数

g : 反応器 1 の出口から採取したガスにおける窒素、酸素、水、一酸化炭素及び二酸化炭素の mol 数

b' : イソブチレン含有ガス 2 におけるイソブタノールの mol 数

- c' : イソブチレン含有ガス2におけるイソブチレンのm o l 数
- d' : イソブチレン含有ガス2における直鎖アルケン類のm o l 数
- e' : イソブチレン含有ガス2におけるイソブタンのm o l 数
- f' : イソブチレン含有ガス2におけるジイソブチルエーテル及びイソブチルアルデヒドのm o l 数
- g' : イソブチレン含有ガス2における窒素、酸素、水、一酸化炭素及び二酸化炭素のm o l 数
- h : 反応器2に供給したイソブチレンのm o l 数
- i : 反応器2の出口から採取したガスにおけるイソブチレンのm o l 数
- j : 反応器2の出口から採取したガスにおけるイソブタノールのm o l 数
- k : 反応器2の出口から採取したガスにおけるメタクロレインのm o l 数
- l : 反応器2の出口から採取したガスにおけるメタクリル酸のm o l 数
- m : 反応器2の出口から採取したガスにおけるアセトンのm o l 数
- n : 反応器2の出口から採取したガスにおける酢酸のm o l 数
- o : 反応器2の出口から採取したガスにおける直鎖アルケン類のm o l 数
- p : 反応器2の出口から採取したガスにおける1, 3-ブタジエンのm o l 数
- q : 反応器2の出口から採取したガスにおけるイソブタンのm o l 数
- r : 反応器2の出口から採取したガスにおける一酸化炭素及び二酸化炭素のm o l 数
- a' ' : 反応器3に供給したイソブタノールのm o l 数
- i' ' : 反応器3の出口から採取したガスにおけるイソブチレンのm o l 数
- j' ' : 反応器3の出口から採取したガスにおけるイソブタノールのm o l 数

k'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおけるメタクロレインの $m o l$ 数

l'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおけるメタクリル酸の $m o l$ 数

m'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおけるアセトンの $m o l$ 数

n'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおける酢酸の $m o l$ 数

o'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおける直鎖アルケン類の $m o l$ 数

p'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおける 1, 3-ブタジエンの $m o l$ 数

q'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおけるイソブタンの $m o l$ 数

r'' : 反応器 3 の出口から採取したガスにおける一酸化炭素及び二酸化炭素の $m o l$ 数

[0048] [触媒製造例 1]

直径 3.0 mm の円柱形ペレット状に成形されたアルミナ成形体（結晶相の主成分： γ -アルミナ相、BET 比表面積： $105 m^2/g$ 、 Na_2O 含有率：0.05 質量%未満、 SiO_2 含有率：0.16 質量%）を、粒子径 800~1190 μm の粒子が 90 質量%以上となる様に破碎及び整粒し、脱水触媒 1 を得た。

[0049] [触媒製造例 2]

60℃の純水 400 部に、モリブデン酸アンモニウム四水和物 100 部、硝酸セシウム 6 部、三酸化ビスマス 8 部及び三酸化アンチモン 5 部を混合して A 液を調製した。また、純水 200 部に、硝酸鉄九水和物 38 部、硝酸コバルト六水和物 89 部及び硝酸ニッケル六水和物 14 部を混合して、B 液を調製した。次いで、A 液と B 液を混合して加熱し、90℃で 1 時間攪拌を行い、スラリー状の C 液を得た。

得られた C 液の水の大部分を気化させて、ケーキ状物を得た。該ケーキ状

物を、空気雰囲気下120℃で16時間熱処理し、更に空気雰囲気下300℃で1時間熱処理した後、粉碎した。これを加圧成形した後、粉碎し、得られた破碎粒子を分級し、目開き2.36mmの篩を通過し、かつ目開き0.71mmの篩を通過しないものを回収した。得られた分級後の破碎粒子を、空気雰囲気下500℃で6時間熱処理して、酸化触媒1を得た。該酸化触媒1の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{2.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Co}_{6.5}\text{Sb}_{0.7}\text{Cs}_{0.6}$ であった。

[0050] [実施例1]

<工程(i)>

反応器1として内径0.50cm、長さ40cmの縦型管状反応管を用い、前記脱水触媒1を1.0000g充填して脱水触媒層を形成した。

イソブタノール（ナカライテスク製、水含有率：411ppm）、及び不活性ガスとして窒素を気化器に供給し、200℃で気化させることでイソブタノール含有ガスを調製した。ここで、イソブタノールはシリンジポンプを用いて3.4mL/時で供給し、窒素はマスフローメーターを用いて3300mL（標準状態）/時で供給した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表1に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度11.94cm/秒で脱水触媒1に接触するように反応器1に供給し、反応温度341℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス1を製造した。脱水反応の評価結果及びx1を表1に示す。

<工程(ii)>

反応器2として内径0.75cm、長さ40cmの縦型管状反応管を用い、前記酸化触媒1を6.0024g充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程(i)で得られたイソブチレン含有ガス1の全量をイソブチレン含有ガス2として用い、200℃で保温された配管を通して気化器に供給した。なおこの際、イソブチレン含有ガス1からの任意の成分の分離又は除去は実施しなかった。x2及びx1/x2を表2に示す。

次いで、シリンジポンプ及びマスフローメーターを用いて、水、空気及び窒素を、それぞれ0.66 mL/時、9840 mL（標準状態）/時及び960 mL（標準状態）/時で気化器に供給し、イソブチレン含有ガス2と混合して気化して混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表2に示す。

次いで、該混合ガスを16369 mL（標準状態）/時で反応器2に供給し、反応温度341℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表2に示す。

[0051] [実施例2]

<工程(i)>

実施例1と同様の反応器1を用い、前記脱水触媒1を1.0000 g 充填して脱水触媒層を形成した。

窒素を840 mL（標準状態）/時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法によりイソブタノール含有ガスを調製した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表1に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度4.80 cm/秒で脱水触媒1に接触するように反応器1に供給し、反応温度340℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス1を製造した。脱水反応の評価結果及びx1を表1に示す。

<工程(ii)>

実施例1と同様の反応器2を用い、前記酸化触媒1を6.0028 g 充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程(i)で得られたイソブチレン含有ガス1の全量をイソブチレン含有ガス2として用い、200℃で保温された配管を通して気化器に供給した。なおこの際、イソブチレン含有ガス1からの任意の成分の分離又は除去は実施しなかった。x2及びx1/x2を表2に示す。

次いで、窒素を3420 mL（標準状態）/時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法により混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組

成を表2に示す。

次いで、該混合ガスを15671 mL（標準状態）／時で反応器2に供給し、反応温度340℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表2に示す。

[0052] [実施例3]

<工程(i)>

実施例1と同様の反応器1を用い、前記脱水触媒1を1.0000 g 充填して脱水触媒層を形成した。

窒素を気化器に供給しなかった以外は、実施例1と同様の方法によりイソブタノール含有ガスを調製した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表1に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度2.28 cm／秒で脱水触媒1に接触するように反応器1に供給し、反応温度341℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス1を製造した。脱水反応の評価結果及びx1を表1に示す。

<工程(ii)>

実施例1と同様の反応器2を用い、前記酸化触媒1を6.0028 g 充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程(i)で得られたイソブチレン含有ガス1の全量をイソブチレン含有ガス2として用い、200℃で保温された配管を通して気化器に供給した。なおこの際、イソブチレン含有ガス1からの任意の成分の分離又は除去は実施しなかった。x2及びx1／x2を表2に示す。

次いで、窒素を4260 mL（標準状態）／時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法により混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表2に示す。

次いで、該混合ガスを16480 mL（標準状態）／時で反応器2に供給し、反応温度340℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表2に示す。

[0053] [実施例4]

<工程 (i) >

実施例1と同様の反応器1を用い、前記脱水触媒1を1.0000g充填して脱水触媒層を形成した。

窒素を4680mL（標準状態）／時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法によりイソブタノール含有ガスを調製した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表1に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度16.09cm／秒で脱水触媒1に接触するように反応器1に供給し、反応温度340℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス1を製造した。脱水反応の評価結果及びx1を表1に示す。

<工程 (ii) >

実施例1と同様の反応器2を用い、前記酸化触媒1を6.0028g充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程(i)で得られたイソブチレン含有ガス1を20℃の水にバブリングさせ、未反応イソブタノール、水及びジイソブチルエーテル等の有機成分を除去することでイソブチレン含有ガス2を調製し、気化器に供給した。x2及びx1／x2を表2に示す。

次いで、水を1.3mL／時、空気を10020mL（標準状態）／時、窒素を0mL（標準状態）／時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法により混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表2に示す。

次いで、該混合ガスを17071mL（標準状態）／時で反応器2に供給し、反応温度340℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表2に示す。

[0054] [実施例5]

<工程 (i) >

実施例1と同様の反応器1を用い、前記脱水触媒1を2.0000g充填して脱水触媒層を形成した。

水を2 mL／時、空気を3 1 2 0 mL（標準状態）／時、窒素を2 1 6 0 mL／時で気化器に供給したこと以外は、実施例1と同様の方法によりイソブタノール含有ガスを調製した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表1に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度2 5．1 3 cm／秒で脱水触媒1に接触するように反応器1に供給し、反応温度3 4 0℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス1を製造した。脱水反応の評価結果及びx 1を表1に示す。

<工程 (i i) >

実施例1と同様の反応器2を用い、前記酸化触媒1を6．0 0 6 8 g充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程 (i) で得られたイソブチレン含有ガス1を用い、実施例4と同様の方法によりイソブチレン含有ガス2を調製し、気化器に供給した。x 2及びx 1／x 2を表2に示す。

次いで、水を1．4 mL／時、空気を6 7 2 0 mL（標準状態）／時、窒素を2 1 0 0 mL（標準状態）／時で気化器に供給した以外は、実施例1と同様の方法により混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表2に示す。

次いで、該混合ガスを1 6 4 6 2 mL（標準状態）／時で反応器2に供給し、反応温度3 4 0℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表2に示す。

[0055] [比較例 1]

<工程 (i) >

実施例1と同様の反応器1を用い、前記脱水触媒1を1．0 0 9 1 g充填して脱水触媒層を形成した。

イソブタノール（ナカライテスク製、水含有率：4 1 1 p p m）、窒素及び空気を気化器に供給し、2 0 0℃で気化させることでイソブタノール含有ガスを調製した。ここで、イソブタノールはシリンジポンプを用いて1．5

mL／時で供給し、窒素及び空気はマスフローメーターを用いて、それぞれ 1860 mL（標準状態）／時及び 4320 mL（標準状態）／時で供給した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表 1 に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度 18.15 cm／秒で脱水触媒 1 に接触するように反応器 1 に供給し、反応温度 340℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス 1 を製造した。脱水反応の評価結果及び $\times 1$ を表 1 に示す。

<工程 (i) >

実施例 1 と同様の反応器 2 を用い、前記酸化触媒 1 を 6.0028 g 充填して、酸化触媒層を形成した。

前記工程 (i) で得られたイソブチレン含有ガス 1 の全量をイソブチレン含有ガス 2 として用い、200℃で保温された配管を通して気化器に供給した。なおこの際、イソブチレン含有ガス 1 からの任意の成分の分離又は除去は実施しなかった。 $\times 2$ 及び $\times 1 / \times 2$ を表 2 に示す。

次いで、シリンジポンプを用いて、水を 0.29 mL／時で気化器に供給し、イソブチレン含有ガス 2 と混合して気化して混合ガスを調製した。すなわち、酸素含有ガスを用いずに混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表 2 に示す。

次いで、該混合ガスを 6923 mL（標準状態）／時で反応器 2 に供給し、反応温度 338℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表 2 に示す。

[0056] [比較例 2]

<工程 (i) >

実施例 1 と同様の反応器 1 を用い、前記脱水触媒 1 を 1.0023 g 充填して脱水触媒層を形成した。

水を 4.2 mL／時、空気を 2520 mL（標準状態）／時、窒素を 0 mL／時で気化器に供給したこと以外は、実施例 1 と同様の方法によりイソブタノール含有ガスを調製した。得られたイソブタノール含有ガスの組成を表

1 に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度 24.40 cm/秒で脱水触媒 1 に接触するように反応器 1 に供給し、反応温度 340℃で脱水反応を行うことでイソブチレン含有ガス 1 を製造した。脱水反応の評価結果及び x 1 を表 1 に示す。

<工程 (ii)>

実施例 1 と同様の反応器 2 を用い、前記酸化触媒 1 を 6.0019 g 充填して酸化触媒層を形成した。

前記工程 (i) で得られたイソブチレン含有ガス 1 を用い、実施例 4 と同様の方法によりイソブチレン含有ガス 2 を調製し、気化器に供給した。x 2 及び x 1 / x 2 を表 2 に示す。

次いで、水を 1.4 mL/時、空気 7320 mL (標準状態)/時、窒素を 4260 mL (標準状態)/時で気化器に供給した以外は、実施例 1 と同様の方法により混合ガスを調製した。得られた混合ガスの組成を表 2 に示す。

次いで、該混合ガスを 16289 mL (標準状態)/時で反応器 2 に供給し、反応温度 340℃で酸化反応を行った。酸化反応の評価結果を表 2 に示す。

[0057] [比較例 3]

反応器 1 として内径 1.00 cm、長さ 40 cm の縦型管状反応管を用い、前記脱水触媒 1 を 0.3912 g、前記酸化触媒 1 を 2.0045 g 充填した。すなわち、脱水触媒層及び酸化触媒層の両方を有する反応器を用いた。

イソブタノール (ナカライテスク製、水含有率: 411 ppm)、水、空気及び窒素を気化器に供給し、200℃で気化させることでイソブタノール含有ガスを調製した。ここで、イソブタノール及び水は、シリンジポンプを用いてそれぞれ 1.7 mL/時及び 0.32 mL/時で供給した。また空気及び窒素は、マスフローメーターを用いてそれぞれ 4800 mL (標準状態)

）／時及び2100ml（標準状態）／時で供給した。得られたイソブタノール含有ガス組成を表3に示す。

次いで、該イソブタノール含有ガスを線速度5.85cm／秒で脱水触媒1に接触するように脱水触媒層側から反応器に供給し、340℃で脱水反応及び酸化反応を行った。すなわち、工程（i）及び（ii）を有さず、イソブタノールの脱水反応及びイソブチレンの酸化反応を同時に行う方法により、メタクロレイン及び／又はメタクリル酸を製造した。評価結果を表3に示す。なお反応評価は、前記酸化反応の評価と同様の条件とした。

[0058] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2
脱水触媒量 [g]		1.0000	1.0000	1.0000	1.0091	1.0000	2.0000	1.0023
イソブタノール含有ガス組成 [mol%]	イソブタノール	19.81	49.22	99.82	5.50	14.96	9.83	9.58
	水蒸気	0.04	0.09	0.18	0.01	0.03	26.89	61.12
	酸素	0.00	0.00	0.00	13.84	0.00	7.88	6.20
	窒素	80.15	50.69	0.00	80.65	85.01	55.40	23.10
反応温度 [℃]		341	340	341	340	340	340	340
イソブタノール転化率 [%]		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	93.81	62.11
選択率 [%]	イソブチレン	92.94	93.60	93.80	57.55	92.50	61.48	78.21
	直鎖アルケン類	6.97	6.32	6.12	4.18	7.06	4.58	6.99
	イソブタン	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
	ジイソブチルエーテル及びジイソブチルアルデヒド	0.06	0.05	0.08	26.82	0.42	7.73	11.72
x1 [mol%]		14.7	31.5	46.5	1.2	11.2	5.1	4.5
y1 [mol%]		1.1	2.1	3.0	0.1	0.9	0.3	0.4

[0059]

[表2]

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2	
x2 [mol%]		14.7	31.5	46.5	1.2	12.9	8.4	14.0	
x1/x2		1.00	1.00	1.00	1.00	0.87	0.61	0.32	
酸化触媒量 [g]		6.0024	6.0028	6.0028	6.0028	6.0028	6.0068	6.0019	
混合ガス組成 [mol%]	イソブチレン	4.47	4.57	4.58	3.73	6.52	4.58	3.04	
	水蒸気	9.89	9.89	9.89	10.21	15.02	16.11	10.69	
	酸素	12.61	12.58	12.58	12.45	19.56	19.14	12.70	
	窒素	73.03	72.96	72.95	73.61	58.90	60.17	73.57	
反応温度 [℃]		341	340	340	338	340	340	340	
工程(i)における イソブチレン 生成量基準	選択率 [%]	イソブチレン転化率 [%]	93.97	91.53	91.40	96.93	93.88	98.30	79.70
		メタクロレイン	90.50	91.83	92.06	86.86	87.60	78.98	71.70
		メタクリル酸	2.86	2.05	2.00	2.31	3.13	2.64	1.73
		アセトン	0.28	0.40	0.44	0.75	0.80	3.41	7.60
		酢酸	1.16	0.13	0.06	1.45	2.20	7.55	8.00
		イソブタン	0.07	0.05	0.07	0.08	0.03	0.00	0.00
		COx	5.13	5.54	5.37	8.55	6.24	7.42	10.97
工程(i)への イソブタノール 供給量基準	選択率 [%]	イソブタノール転化率 [%]	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
		イソブチレン	6.34	9.09	9.34	3.11	6.99	3.05	19.42
		メタクロレイン	77.95	76.95	77.05	64.07	75.06	73.25	54.46
		メタクリル酸	2.46	1.72	1.68	1.70	2.69	2.45	1.32
		アセトン	0.23	0.34	0.37	0.56	0.69	3.16	5.77
		酢酸	0.99	0.11	0.05	1.07	1.89	7.00	6.07
		直鎖アルケン類	5.11	4.72	4.68	11.70	4.35	1.54	4.65
		1,3-ブタジエン	2.55	2.47	2.37	11.51	3.05	3.25	1.63
		イソブタン	0.05	0.05	0.06	0.06	0.03	0.00	0.00
		COx	4.32	4.55	4.40	6.22	5.25	6.30	6.68

[0060] [表3]

表3

		比較例3	
脱水触媒量 [g]		0.3912	
酸化触媒量 [g]		2.0045	
イソブタノール 含有ガス組成 [mol%]	イソブタノール	5.29	
	水蒸気	8.31	
	酸素	13.02	
	窒素	73.38	
反応温度 [℃]		340	
イソブタノール 供給量基準	イソブタノール転化率 [%]	100.00	
	選択率 [%]	メタクロレイン	43.75
		メタクリル酸	0.17
		アセトン	7.32
		酢酸	3.72
		イソブタン	0.01
		イソブチレン	22.21
		直鎖アルケン	5.02
		1,3-ブタジエン	0.87
		COx	16.93

[0061] 表2に示すように、 $x1/x2$ の値が同程度であり、工程(i)において酸素含有ガスを酸化触媒層に供給した実施例1～3は、工程(i)において酸素含有ガスを供給しなかった比較例1と比較し、メタクロレイン及びメタクリル酸の合計選択率が高い結果となった。また、 $x1/x2$ が0.4

以上である実施例1～5は、 $x1/x2$ が0.4未満である比較例2と比較し、メタクロレイン及びメタクリル酸の合計選択率が高い結果となった。

表3に示すように、工程(i)及び(ii)を有さず、脱水触媒層及び酸化触媒層の両方を有する反応器を用いて脱水反応及び酸化反応を行った比較例3は、工程(i)及び(ii)を有する表2の実施例1～5と比較し、メタクロレイン及びメタクリル酸の合計選択率が低い結果となった。

[0062] なお、本実施例で得られたメタクロレインを酸化することでメタクリル酸が得られ、メタクリル酸をエステル化することでメタクリル酸エステルを得ることができる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明によれば、副生物の生成を抑制し、高い選択率でメタクロレイン及び／又はメタクリル酸が得られる方法を提供することができる。

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、
- (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、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。
- [請求項2] 前記 $x1/x2$ 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 mol %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 mol %以下である、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／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 mol %以上である、請求項1から4のいずれか1項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(ii)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から5のいずれか1項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 から 6 のいずれか 1 項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 から 7 のいずれか 1 項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 (ii) 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 から 8 のいずれか 1 項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10] 請求項 1 から 9 のいずれか 1 項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 から 10 のいずれか 1 項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。