

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5192619号
(P5192619)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7C 51/235	(2006.01)	CO7C 51/235	
BO1J 23/88	(2006.01)	BO1J 23/88	Z
CO7C 57/05	(2006.01)	CO7C 57/05	

請求項の数 32 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2000-603999 (P2000-603999)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成12年2月28日 (2000.2.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2002-539102 (P2002-539102A)		ア
(43) 公表日	平成14年11月19日 (2002.11.19)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/001631		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02000/053558		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成12年9月14日 (2000.9.14)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成19年2月9日 (2007.2.9)		弁理士 久野 琢也
審判番号	不服2011-50 (P2011-50/J1)	(74) 代理人	100061815
審判請求日	平成23年1月4日 (2011.1.4)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	199 10 506.5	(74) 代理人	100112793
(32) 優先日	平成11年3月10日 (1999.3.10)		弁理士 高橋 佳大
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	199 10 508.1		
(32) 優先日	平成11年3月10日 (1999.3.10)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロペン 5 ~ 12 体積%、ならびに分子状酸素及びその体積の少なくとも 50%までが分子状窒素から成る少なくとも 1 種の不活性ガスを含有し、分子状酸素及びプロペンをモル比 $O_2 : C_3H_6 = 1$ で含有する反応ガス出発混合物 1 を、先ず第 1 反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及び/又はタングステン、ならびにビスマス、テルル、アンチモン、錫及び銅からなる群から選択される 1 種以上を含有する多種金属酸化物である第 1 固床触媒上に、プロペン変換率が 1 回の通過で 90 モル%となり、それに伴うアクロレイン生成及びアクリル酸副生成物生成の選択率が総括的に 90 モル%となるように導びき、第 1 反応工程を出る生成ガス混合物の温度を、間接的及び/又は直接的冷却によって場合により低下させ、生成ガス混合物に場合により分子状酸素及び/又は不活性ガスを添加し、その後、生成ガス混合物を、アクロレイン 4 ~ 10 体積%、ならびに分子状酸素及びその体積の少なくとも 40%までが分子状窒素から成る少なくとも 1 種の不活性ガスを含有し、分子状酸素及びアクロレインをモル比 $O_2 : C_3H_4O = 0.5$ で含有する反応ガス出発混合物 2 として、第 2 反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及びバナジウムを含有する少なくとも 1 種の多種金属酸化物である第 2 固床触媒上に、アクロレイン変換率が 1 回の通過で 90 モル%となり、双方の反応工程を経た平均のアクリル酸生成の選択率が、変換されたプロペンに対して、80 モル%となるように導びくことよりなる、プロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法において、

a) 反応ガス出発混合物 1 中に含有されるプロペンでの第 1 固床触媒の負荷が、プロペ

ン 160 ~ 250 NL / 触媒床 L · h であり、

b) 第 1 固床触媒は、空間的に連続する 2 つの反応帯域 A、B 中に配置される触媒床から成り、この際、反応帯域 A および B の温度を、別々の調温媒体によって調温することにより、または反応帯域 A および B を別々の管束反応器で実現することにより、反応帯域 A の温度を 300 ~ 390 とし、反応帯域 B の温度を 305 ~ 420 とすると同時に、反応帯域 A の温度を少なくとも 5 上まわっており、かつ 50 上まわることはない温度とし、

c) 反応ガス出発混合物 1 は、反応帯域 A、B を、"最初に A"、"次に B" の時間的順序で流過し、

d) 反応帯域 A は、プロペン変換率 40 ~ 80 モル%まで延長し、

10

e) 反応ガス出発混合物 2 中に含有されるアクロレインでの第 2 固床触媒の負荷は、アクロレイン 140 ~ 250 NL / 触媒床 L · h であり、

f) 第 2 固床触媒は、空間的に連続する 2 つの反応帯域 C、D 中に配置された触媒床から成り、この際、反応帯域 C および D の温度を、別々の調温媒体によって調温することにより、または反応帯域 C および D を別々の管束反応器で実現することにより、反応帯域 C の温度を 230 ~ 270 とし、反応帯域 D の温度を 250 ~ 300 とすると同時に、反応帯域 C の温度を少なくとも 5 上まわっており、かつ 40 上まわることはない温度とし、

g) 反応ガス出発混合物 2 は、反応帯域 C、D を、"最初に C"、"次に D" の時間的順序で流過し、かつ

20

h) 反応帯域 C は、アクロレイン変換率 55 ~ 85 モル%まで延長することを特徴とする、プロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法。

【請求項 2】

反応帯域 A は、プロペン変換率 50 ~ 70 モル%まで延長する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応帯域 A は、プロペン変換率 65 ~ 75 モル%まで延長する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

反応帯域 C は、アクロレイン変換率 65 ~ 80 モル%まで延長する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 5】

反応帯域 B の温度は、反応帯域 A の温度を少なくとも 10 上まわっている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

反応帯域 D の温度は、反応帯域 C の温度を少なくとも 20 上まわっている、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

反応帯域 B の温度は、305 ~ 340 である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 8】

反応帯域 B の温度は、310 ~ 330 である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

反応帯域 C の温度は、245 ~ 260 である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

反応帯域 D の温度は、265 ~ 285 である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

50

プロペン変換率は、第1反応工程において、1回の通過で、94モル%である、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

アクロレイン生成及びアクリル酸副生成物生成の選択率は第1反応工程において、1回の通過で、総括的に94モル%である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

アクロレイン変換率は、第2反応工程において、1回の通過で、94モル%である、請求項1から12までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

双方の反応工程を経た平均のアクリル酸生成の選択率は、変換されたプロペンに対して、85モル%である、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

第1固床触媒のプロペン負荷は、 $165 \text{ NL / 触媒床 L} \cdot \text{h}$ である、請求項1から14までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

第1固床触媒のプロペン負荷は、 $170 \text{ NL / 触媒床 L} \cdot \text{h}$ である、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

反応ガス出発混合物1中に含有される少なくとも1種の不活性ガスは、60体積%が分子状窒素から成る、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

反応ガス出発混合物1中に含有される少なくとも1種の不活性ガスは、70体積%が分子状窒素から成る、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

反応ガス出発混合物1中に含有される少なくとも1種の不活性ガスは、水蒸気を包含する、請求項1から18までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】

反応ガス出発混合物1中に含有される少なくとも1種の不活性ガスは、 CO_2 及び/又は CO を包含する、請求項1から19までのいずれか1項に記載の方法。

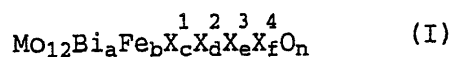
【請求項21】

反応ガス出発混合物1のプロペン含量は、5～8体積%である、請求項1から20までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】

第1固床触媒の活性物質は、少なくとも1種の、一般式I：

【化1】



[式中、変数は、次のものを表わす：

X^1 = ニッケル及び/又はコバルト、

X^2 = タリウム、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属、

X^3 = 亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、鉛及び/又はタングステン、

X^4 = 珪素、アルミニウム、チタン及び/又はジルコニウム、

$a = 0.5 \sim 5$ 、

$b = 0.01 \sim 5$ 、

$c = 0 \sim 10$ 、

$d = 0 \sim 2$ 、

$e = 0 \sim 8$ 、

$f = 0 \sim 10$ 及び

10

20

30

40

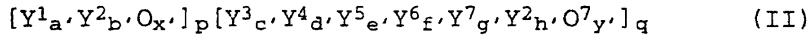
50

n = I 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数]の多種金属酸化物である、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

第 1 固床触媒の活性物質は、少なくとも 1 種の、一般式 I I :

【化 2】



[式中、変数は、次のものを表わす：

Y¹ = ビスマス、テルル、アンチモン、錫及び / 又は銅、

Y² = モリブデン及び / 又はタングステン、

Y³ = アルカリ金属、タリウム及び / 又はサマリウム、

Y⁴ = アルカリ土類金属、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、錫、カドミウム及び / 又は水銀、

Y⁵ = 鉄、クロム、セリウム及び / 又はバナジウム、

Y⁶ = 燐、砒素、硼素及び / 又はアンチモン、

Y⁷ = 希土類金属、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、レニウム、ルテニウム、ロジウム、銀、金、アルミニウム、ガリウム、インジウム、珪素、ゲルマニウム、鉛、トリウム及び / 又はウラン、

a' = 0.01 ~ 8、

b' = 0.1 ~ 30、

c' = 0 ~ 4、

d' = 0 ~ 20、

e' = 0 ~ 20、

f' = 0 ~ 6、

g' = 0 ~ 15、

h' = 8 ~ 16、

x'、y' = I I 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数、及び

p、q = その比率 p / q が 0.1 ~ 10 である数]の、3 次元的に拡張された、その局所環境とは異なるその組成に基づくその局所環境によって限定され、その最大直径が 1 nm ~ 100 μm である化学的組成 Y¹_a Y²_b O_x の範囲を含有する多種金属酸化物である、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

第 1 固床触媒は、環状及び / 又は球状の触媒を包含する、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

環状物形状は、次のとおり：

外径：2 ~ 10 mm、

長さ：2 ~ 10 mm、

壁厚：1 ~ 3 mm。

である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

球状触媒は、球形担体（直径 1 ~ 8 mm）及びその上に被覆された活性物質シェル（厚さ 10 ~ 1000 μm）から成るシェル型触媒である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

第 1 及び第 2 反応工程を、各々、2 帯域管束反応器中で実施する、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

第 2 固床触媒の活性物質は、少なくとも 1 種の、一般式 I V :

10

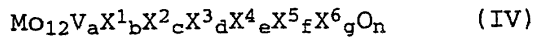
20

30

40

50

【化3】



[式中、変数は、次のものを表わす：

$X^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ 及び / 又は Ce 、

$X^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 及び / 又は Zn 、

$X^3 = \text{Sb}$ 及び / 又は Bi 、

$X^4 =$ 1 種以上のアルカリ金属、

$X^5 =$ 1 種以上のアルカリ土類金属、

$X^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ 及び / 又は Zr 、

$a = 1 \sim 6$ 、

$b = 0.2 \sim 4$ 、

$c = 0.5 \sim 18$ 、

$d = 0 \sim 40$ 、

$e = 0 \sim 2$ 、

$f = 0 \sim 4$ 、

$g = 0 \sim 40$ 及び

$n =$ IV 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数] の多種金属酸化物である、請求項 1 から 27 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

第 2 固床触媒の活性物質は、少なくとも 1 種の、一般式 VI :



[式中、変数は、次のものを表わす：

$\text{D} = \text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x$ 、

$\text{E} := \text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$ 、

$Z^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ 及び / 又は Ce 、

$Z^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 及び / 又は Zn 、

$Z^3 = \text{Sb}$ 及び / 又は Bi 、

$Z^4 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 及び / 又は H 、

$Z^5 = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Sr}$ 及び / 又は Ba 、

$Z^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ 及び / 又は Zr 、

$Z^7 = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$ 及び / 又は Ta 、

$a = 1 \sim 8$ 、

$b = 0.2 \sim 5$ 、

$c = 0 \sim 23$ 、

$d = 0 \sim 50$ 、

$e = 0 \sim 2$ 、

$f = 0 \sim 5$ 、

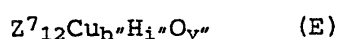
$g = 0 \sim 50$ 、

$h = 4 \sim 30$ 、

$i = 0 \sim 20$ 及び

x 、 $y =$ VI 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数、及び p 、 $q =$ その比率 p/q が $160 : 1 \sim 1 : 1$ である、ゼロとは異なる数] の多種金属酸化物であり、これは、多種金属酸化物物質 (E) :

【化 4】



を、微粉碎形で、別途に予備生成させ (出発物質 1)、引き続き、予備生成させた固体出発物質 1 を、元素 Mo 、 V 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 の給源 (この給源は、前記の元素を、化学量論 D :

10

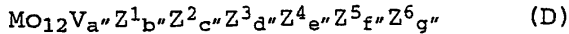
20

30

40

50

【化5】



で含有する)の水溶液、水性懸濁液又は微粉碎の乾燥混合物(出発物質2)に、所望の質量比p:qで加入混合させ、ここで場合により生じる水性混合物を乾燥させ、そうして得られる乾燥前駆物質を、その乾燥前又は乾燥後に、所望の触媒形状を得るために250~600で焼させることによって得られている、請求項1から27までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項30】

第2固床触媒は、環形触媒を包含する、請求項1から29までのいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項31】

第2固床触媒は、球形触媒を包含する、請求項1から29までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項32】

第1反応工程において必要とされる分子状酸素の給源として、空気を使用する、請求項1から31までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、プロペン、分子状酸素及びその体積の少なくとも20%までが分子状窒素から成る少なくとも1種の不活性ガスを含有し、分子状酸素及びプロペンをモル比O₂:C₃H₆ 1で含有する反応ガス出発混合物1を、先ず第1反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及び/又はタングステン及びビスマス、テルル、アンチモン、錫及び/又は銅を含有する少なくとも1種の多種金属酸化物である第1固床触媒上に、プロペン変換率が1回の通過で90モル%となり、それに伴うアクロレイン生成及びアクリル酸副生成物生成の選択率が総括的に90モル%となるように導びき、第1反応工程を出る反応ガス混合物の温度を、間接的及び/又は直接的冷却によって場合により低下させ、生成ガス混合物に場合により分子状酸素及び/又は不活性ガスを添加し、その後、生成ガス混合物を、アクロレイン、分子状酸素及びその体積の少なくとも20%までが分子状窒素から成る少なくとも1種の不活性ガスを含有し、分子状酸素及びアクロレインをモル比O₂:C₃H₄O 0.5で含有する反応ガス出発混合物2として、第2反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及びバナジウムを含有する少なくとも1種の多種金属酸化物である第2固床触媒上に、アクロレイン変換率が1回の通過で90モル%となり、双方の反応工程を経た平均のアクリル酸生成の選択率が、変換されるプロペンに対して、80モル%となるように導びく、プロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法に関する。 20 30

【0002】

プロペンからアクリル酸への前記の触媒的気相酸化法は、一般に公知である(例えば、DE-A3002829参照)。特に、2つの反応工程は自体公知である(例えば、EP-A714700、EP-A700893、EP-A15565、DE-C2830765、DE-C3338380、JP-A91/294239、EP-A807465、WO98/24746、EP-B279374、DE-C2513405、DE-A3300044、EP-A575897及びDE-A19855913参照)。 40

【0003】

アクリル酸は、重要なモノマーであり、そのものとして又はそのアルキルエステルの形で、例えば接着剤として好適なポリマーの製造に使用される。

【0004】

プロペンからアクリル酸への各2段階的固床気相酸化の目的は、基本的には、アクリル酸のできるだけ高い空-時-収率(RZAA_S)を達成することにある(これは、連続的方法で、使用される触媒床の時間及び総体積毎に生じるアクリル酸の総量/Lである)。 50

【 0 0 0 5 】

従って、この際、2つの固床触媒床を通る反応ガス出発混合物の1回の通過で生じるプロペン及びアクロレインの変換率及びそれに伴うアクリル酸生成の2つの反応工程を経る平均の選択率(変換されたプロペンに対する)を著しく損なうことなく、プロペンからアクリル酸へのそのような2段階的固床気相酸化を、一方で、プロペンでの第1固床触媒床のできるだけ高い負荷下に(これは、反応ガス出発混合物1の成分として、1時間当たり、触媒床1の1リットルを通過して導かれるプロペンの量/NL(=NL; 相応するプロペン量を、標準条件、即ち25℃及び1バールで取り込む体積/L)と解される)、かつ他方で、アクロレインでの第2固床触媒床のできるだけ高い負荷下に(これは、反応ガス出発混合物2の成分として、1時間当たり、触媒床1の1リットルを通過して導かれるアクロレインの量/NL(=NL; 相応するアクロレイン量を、標準条件、即ち25℃及び1バールで取り込む体積/L)と解される)実施することに一般的な関心がある。

10

【 0 0 0 6 】

前記の実現は、一方で、プロペンからアクロレインへの固床気相酸化も、アクロレインからアクリル酸への固床気相酸化も強い発熱的に経過し、他方で、起こり得る平行-及び連続反応の多様性が伴うという事実によって損なわれる。

【 0 0 0 7 】

従って、各々の固床触媒床のプロペン-又はアクロレイン負荷が増加するにつれて、実質的に一様なプロペン-又はアクロレイン変換率の目的である限界条件の実現化の際には、高められる熱発生の結果として、有価生成物生成の選択率が低下することから出発しなければならない(例えばEP-B450596、例1及び例2参照)。

20

【 0 0 0 8 】

従って、不活性希釈ガスの主成分としての窒素及び更に反応帯域中に存在し、この反応に沿って均一の、即ち、固床触媒床を経て化学的に単一の組成の固床触媒を使用し、反応帯域の温度を反応帯域を通じて単一の値に保つ(この際、反応帯域の温度とは、化学反応が行なわれない方法を実施する際の反応帯域中に存在する固床触媒床の温度のことであり; この温度は、反応帯域内では一定ではなく、従って、この際、反応帯域の温度の概念は、反応帯域に沿った触媒床の温度の数平均値を意味する)ことを特徴とする、プロペンからアクロレインへの、又はアクロレインからアクリル酸への触媒的固床気相酸化の慣用法は、固床触媒床のプロペン-又はアクロレイン負荷の適用すべき値を限定する。

30

【 0 0 0 9 】

即ち、固床触媒床のプロペン負荷の適用値は、通例、プロペン 155NL/触媒床L・hの値にある(例えば、EP-A15565(最高プロペン負荷=プロペン120NL/L・h)、DE-C2830765(最高プロペン負荷=プロペン94.5NL/L・h)、EP-A804465(最高プロペン負荷=プロペン128NL/L・h)、EP-B279374(最高プロペン負荷=プロペン112NL/L・h)、DE-C2513405(最高プロペン負荷=プロペン110NL/L・h)、DE-A3300044(最高プロペン負荷=プロペン112NL/L・h)、EP-A575897(最高プロペン負荷=プロペン120NL/L・h)、DE-C3338380(実際に全ての例において、最高プロペン負荷は、プロペン126NL/L・hである; 特殊な触媒組成の例においてだけ、162NL/L・hのプロペン負荷が実現された)及びDE-A19855913(最高プロペン負荷=プロペン155NL/L・h)。

40

【 0 0 1 0 】

世界知的所有権機構(WO)第98/24746号明細書は、プロペン148.8NL/L・hまでのプロペン負荷で既に、その体積比活性が反応ガス混合物の流れ方向で順次増加するように、触媒床を構成させることが必要であると認めている。

【 0 0 1 1 】

特開平(JP-A)3-294239号明細書は、例としての実施態様で、実際に慣用の方法で、プロペン160NL/L・hの触媒床のプロペン負荷を、プロペンからアクロレインへの触媒的気相酸化に可能であると開示しているが、これは、同様に、反応ガス混合

50

物の流れ方向で順次増加する体積比活性の値だけである。しかし、そのような方法は、大工業的にはあまり実施することができず、しかも、プロペンからアクロレインへの気相触媒的酸化は、何千本の接触管を有する管束反応器中で実施され、その各管は段階付けられた触媒床を装備されねばならない。

【 0 0 1 2 】

欧州特許 (E P - B) 第 4 5 0 5 9 6 号明細書に、構造化された触媒床の使用下に、その他は慣用の方法で、プロペン 2 0 2 . 5 N L / L · h の触媒床のプロペン負荷が実現された。これは、勿論、減少された有価生成物選択率を甘受している。

【 0 0 1 3 】

欧州特許 (E P - B) 第 2 5 3 4 0 9 号明細書及び付随する同等明細書、欧州特許 (E P - B) 第 2 5 7 5 6 5 号明細書は、分子状窒素よりも高いモル比熱を有する不活性希釈ガスの使用下で、反応ガス出発混合物中のプロペン成分を高めることができることを開示している。しかし、それにもかかわらず、前記の 2 種の明細書においても、触媒床の実現された最高プロペン負荷は、プロペン 1 4 0 N L / L · h である。

10

【 0 0 1 4 】

欧州特許 (E P - A) 第 2 9 3 2 2 4 号明細書で、プロペン 1 6 0 N L / L · h 以上のプロペン負荷が実現された。これは、勿論、分子状窒素が全く含有されていない、特別に使用すべき不活性希釈ガスの負担にある。殊に、分子状窒素と異なり、その全ての成分とは、経費のかかる方法での連続的実施方法において、経済的な理由から、少なくとも部分的に、気相酸化に回収させるべき有価生成物のことであることが、この希釈ガスの欠点である。

20

【 0 0 1 5 】

公知技術水準の方法は、相応して、アクロレインからアクリル酸への触媒的気相酸化における固床触媒床のアクロレイン負荷の適用すべき値を、通例、アクロレイン 1 5 0 N L / 触媒 L · h の値に限定する (例えば、E P - B 7 1 4 7 0 0 参照 ; そこでは、最高適用アクロレイン負荷 = アクロレイン 1 2 0 N L / L · h である) 。

【 0 0 1 6 】

双方の酸化工程で、各固床触媒の高いプロペン負荷も、高いアクロレイン負荷も実施される、プロペンからアクリル酸への 2 段階の気相酸化は、公知技術水準からは、ほとんど知られていない。

30

【 0 0 1 7 】

少ない例外の 1 つは、既に引用された欧州特許 (E P - B) 第 2 5 3 4 0 9 号明細書及び付随する均等物、欧州特許 (E P - B) 第 2 5 7 5 6 5 号明細書である。しかし、それにもかかわらず、この 2 つの明細書においても、窒素よりも高いモル比熱を有する不活性希釈ガスの使用にもからわず、実現された最高プロペン負荷及び同時に実際に自動的に、アクロレイン酸化工程へのプロペン酸化工程の生成ガス混合物の直接通過の際に続く触媒床のアクロレイン負荷は、反応成分 (プロペン又はアクロレイン) 1 4 0 N L / L · h である。

【 0 0 1 8 】

従って、本発明の目的は、公知技術水準の高負荷法の欠点を示すことのない、アクリル酸の高められた空 - 時 - 収率を保証する、冒頭に記載したプロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法を得ることにある。

40

【 0 0 1 9 】

従って、プロペン、分子状酸素及びその体積の少なくとも 2 0 % までが分子状窒素から成る少なくとも 1 種の不活性ガスを含むし、分子状酸素及びプロペンをモル比 $O_2 : C_3H_6 = 1$ で含有する反応ガス出発混合物 1 を、先ず第 1 反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及び / 又はタングステン及びビスマス、テルル、アンチモン、錫及び / 又は銅を含む少なくとも 1 種の多種金属酸化物である第 1 固床触媒上に、プロペン変換率が 1 回の通過で 9 0 モル % となり、それに伴うアクロレイン生成及びアクリル酸副生成物生成の選択率が総括的に 9 0 モル % となるように導入させ、第 1 反応工程を出

50

る生成ガス混合物の温度を、間接的及び／又は直接的冷却によって場合により低下させ、生成ガス混合物に場合により分子状酸素及び／又は不活性ガスを添加し、その後、生成ガス混合物を、アクロレイン、分子状酸素及びその体積の少なくとも20%までが分子状窒素から成る少なくとも1種の不活性ガスを含むし、分子状酸素及びアクロレインをモル比 $O_2 : C_3H_4O$ 0.5で含有する反応ガス出発混合物2として、第2反応工程で、高めた温度で、その活性物質がモリブデン及びバナジウムを含む少なくとも1種の多種金属酸化物である第2固床触媒上に、アクロレイン変換率が1回の通過で90モル%となり、双方の反応工程を経た平均のアクリル酸生成の選択率が、変換されるプロペンに対して、80モル%となるように導びくことよくなる、プロペンからアクリル酸への触媒的気相酸化法が発見され、この方法は、

- a) 反応ガス出発混合物1中に含有されるプロペンでの第1固床触媒の負荷が、プロペン 160NL / 触媒床L・hであり、
- b) 第1固床触媒は、空間的に連続する2つの反応帯域A、B中に配置される触媒床から成り、この際、反応帯域Aの温度は300～390 又は～350 であり、反応帯域Bの温度は、305～420 又は～380 であると同時に、反応帯域Aの温度の少なくとも5 上まわっており、
- c) 反応ガス出発混合物1は、反応帯域A、Bを、"最初にA"、"次にB"の時間的順序で通過し、
- d) 反応帯域Aは、プロペン変換率40～80モル%まで延長し、
- e) 反応ガス出発混合物2中に含有されるアクロレインでの第2固床触媒の負荷は、アクロレイン 140NL / 触媒床L・hであり、
- f) 第2固床触媒は、空間的に連続する2つの反応帯域C、D中に配置される触媒床から成り、この際、反応帯域Cの温度は230～270 であり、反応帯域Dの温度は、250～300 であると同時に、反応帯域Cの温度の少なくとも5 上まわっており、
- g) 反応ガス出発混合物2は、反応帯域C、Dを、"最初にC"、"次にD"の時間的順序で通過し、かつ
- h) 反応帯域Cは、アクロレイン変換率55～85モル%まで延長することを特徴とする。

【0020】

反応帯域Aは、有利にプロペン変換率50～70モル%まで、特に有利にプロペン変換率65～75モル%まで延長する。

【0021】

本発明により、反応帯域Bの温度は、有利な方法で、305～365 、又は340 及び特に有利に310～330 である。更に、反応帯域Bの温度は、有利に反応帯域Aの温度の少なくとも10 上まわっている。

【0022】

本発明による方法で、触媒床1のプロペン負荷がより高く選択されればされるほど、反応帯域Aの温度と反応帯域Bの温度との間の差はより大きく選択されるべきである。しかし、本発明による方法における前記の温度差は、通例、50 よりも多くない。即ち、反応帯域Aの温度と反応帯域Bの温度との間の差は、本発明により、20 まで、25 まで、30 まで、40 まで、45 まで又は50 までであってよい。

【0023】

本発明による方法で、第1反応工程で、単一の通過に関連するプロペン変換率は、通例、92モル%又は94モル%である。この際、第1反応工程において単一の通過で生じるアクロレイン生成及びアクリル酸副産物生成の選択率は、通例、92モル%又は94モル%、しばしば95モル%又は96モル%又は97モル%である。

【0024】

前記のことは、意外にも、触媒床1のプロペン負荷 165NL / L・h又は170NL / L・h又は175NL / L・h又は180NL / L・hのみならず、触媒床1のプロペン負荷 185NL / L・h又は190NL / L・h又は200NL / L・h

10

20

30

40

50

又は 210NL/L・h及び負荷値 220NL/L・h又は 230NL/L・h又は 240NL/L・h又は 250NL/L・hにも当てはまる。

【0025】

この際、前記の値は、反応ガス出発混合物1のために本発明により使用される不活性ガスが、30体積%又は40体積%又は50体積%又は60体積%又は70体積%又は80体積%又は90体積%又は95体積%まで分子状窒素から成る場合でさえも達成可能であることは意外である。

【0026】

本発明による方法のために、250NL/L・h以上の触媒床1のプロペン負荷の場合に、反応ガス出発混合物1のために、不活性希釈ガス、例えば、プロパン、エタン、メタン、ペンタン、ブタン、CO₂、CO、水蒸気及び/又は貴ガスの併用（この際、不活性希釈ガスは、一般に、各反応段階を1回通過する際に、5%よりも少なく、有利に2%よりも少なく反応するものであるべきである）が推奨される。しかし、勿論、このガス及びその混合物は、触媒床のより少ないプロペン負荷で既に反応ガス出発混合物1中で併用されることもでき、又は単独の希釈ガスとして使用されることもできる。言うに値する程の範囲における変換率-及び/又は選択率損失を受けることなく、本発明による方法が、反応帯域A、Bについて考慮される均一の、即ち化学的に単一の触媒床1を用いて実施することができることは驚異的である。

10

【0027】

本発明による方法では、第1固床触媒のプロペン負荷は、通例、600NL/L・hの値を越えない。本発明による方法における第1固床触媒のプロペン負荷は、典型的には、変換率及び選択率の著しい損失なしに、300NL/L・h、しばしば250NL/L・hの値である。

20

【0028】

本発明による方法では、操作圧は、第1反応工程では、標準圧以下（例えば、0.5バールまで）でも、標準圧以上でもよい。第1反応工程での操作圧は、典型的には、1~5バール、しばしば1.5~3.5バールの値である。第1反応工程での反応圧は、通例、100バールを越えない。

【0029】

反応ガス出発混合物1中のO₂:C₃H₆のモル比は、本発明によれば1であるべきである。この比率は、通例3の値である。反応ガス出発混合物1中のO₂:C₃H₆のモル比は、本発明によれば、しばしば1.5及び2.0である。

30

【0030】

第1反応工程で必要な分子状酸素のための給源としては、空気も、分子状窒素を除いた空気（例えばO₂90体積%、N₂10体積%）もこれに該当する。

【0031】

反応ガス出発混合物1中のプロペン成分は、本発明によれば、例えば4~15体積%、しばしば5~12体積%又は5~8体積%であってよい（各々、総体積に対して）。

【0032】

本発明による方法を、しばしば、反応ガス出発混合物1中の体積比プロペン:酸素:不活性ガス（水蒸気を含む）1:(1.0~3.0):(5~25)、有利に1:(1.7~2.3):(10~15)で実施する。

40

【0033】

反応ガス出発混合物1は、通例、前記の成分の他に、実際に他の成分を含有しない。

【0034】

本発明による方法のために、固床触媒1として、その活性物質が少なくとも1種のMo、Bi及びFeを含有する多種金属酸化物である全てのものがこれに該当する。

【0035】

即ち、原則的に、西ドイツ国特許(DE-C)第3338380号明細書、西ドイツ国特許(DE-A)第19902562号明細書、欧州特許(E P - A)第15565号明細

50

書、西ドイツ国特許 (DE - C) 第 2380765 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 807465 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 279374 号明細書、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 3300044 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 575897 号明細書、米国特許 (US - A) 第 4438217 号明細書、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19855913 号明細書、世界知的所有権機構 (WO) 第 98/24746 号明細書、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19746210 号明細書 (一般式 II のそれ)、特開平 (JP - A) 3 - 294239 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 293224 号明細書及び欧州特許 (EP - A) 第 700714 号明細書に開示されている全ての触媒を、固床触媒 1 として使用することができる。これは、殊に、これらの明細書中の例としての実施態様に当てはまり、この内、欧州特許 (EP - A) 第 15565 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 575897 号明細書、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19746210 号明細書及び西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19855913 号明細書のそれが特に有利である。これに関連して、欧州特許 (EP - A) 第 15565 号明細書からの例 1c による触媒及び相応する方法で製造可能な触媒を特に挙げることができるが、その活性物質は、 $Mo_{1.2}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0.0065}K_{0.06}O_x \cdot 10SiO_2$ の組成を有する。更に、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19855913 号明細書からの連続番号 No. 3 を有する例 (化学量論: $Mo_{1.2}Co_7Fe_3Bi_{0.6}K_{0.08}Si_{1.6}O_x$) は、形状寸法 5 mm x 3 mm x 2 mm (外径 x 高さ x 内径) の中空筒完全触媒として及び西ドイツ国特許 (DE - A) 第 19746210 号明細書の例 1 による多種金属酸化物 II - 完全触媒を特にあげることができる。更に、米国特許 (US - A) 第 4438217 号明細書の多種金属酸化物 - 触媒を挙げることができる。後者は、殊に、この中空筒が、形状寸法 5 mm x 2 mm x 2 mm 又は 5 mm x 3 mm x 2 mm 又は 6 mm x 3 mm x 3 mm 又は 7 mm x 3 mm x 4 mm (各々外径 x 高さ x 内径) を有する場合に当てはまる。

10

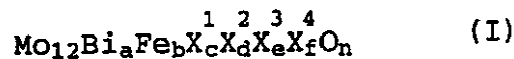
20

【0036】

多数の固床触媒 1 として好適な多種金属酸化物活性物質は、一般式 I :

【0037】

【化6】



30

【0038】

[式中、変数は、次のものを表わす :

X^1 = ニッケル及び / 又はコバルト、

X^2 = タリウム、アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属、

X^3 = 亜鉛、燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム、鉛及び / 又はタングステン、

X^4 = 珪素、アルミニウム、チタン及び / 又はジルコニウム、

$a = 0.5 \sim 5$ 、

$b = 0.01 \sim 5$ 、有利に 2 ~ 4、

$c = 0 \sim 10$ 、有利に 3 ~ 10、

$d = 0 \sim 2$ 、有利に 0.02 ~ 2、

$e = 0 \sim 8$ 、有利に 0 ~ 5、

$f = 0 \sim 10$ 及び

$n = I$ 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数] 下に包含される。

40

【0039】

これは自体公知の方法で得られ (例えば、DE - A 4023239 参照)、通例、そのものとして、球状物、環状物又は筒状物に成形され、又はシェル型触媒、即ち、活性物質で被覆された予備成形不活性担体の形状で使用される。しかし、勿論、これらは粉末状で触

50

媒 1 として使用することもできる。勿論、触媒 1 として、本発明により、ニッポンシヨクバイ社 (Fa.Nippon Scokubai) の Bi、Mo 及び Fe を包含する多種金属酸化物触媒 ACS-4 を使用することもできる。

【0040】

原則的に、固床触媒 1 に好適な活性物質、殊に一般式 I のそれは、簡単な方法で、その元素成分の好適な給源から、できるだけ緊密に混和された、有利に微粉碎の、その化学量論に相応して組成された乾燥混合物を製造し、これを 350 ~ 650 の温度でか焼させることによって製造することができる。か焼は、不活性ガス下でも、酸化的雰囲気、例えば空気（不活性ガス及び酸素から成る混合物）下でも、及び還元的雰囲気（例えば不活性ガス、NH₃、CO 及び / 又は H₂ から成る混合物）下でも行なうことができる。か焼時間は、数分間から数時間であり、通例、温度と共に減少する。多種金属酸化物活性物質 1 の元素成分の給源として、既に酸化物及び / 又は少なくとも酸素が存在して、加熱によって酸化物に変換可能である化合物がこれに該当する。

10

【0041】

酸化物の他に、そのような出発化合物として、特に、ハロゲン化物、硝酸塩、蟻酸塩、蔞酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン複合体、アンモニウム - 塩及び / 又は水酸化物がこれに該当する（遅くとも、その後のか焼の際に、完全にガス状で漏出する化合物に崩壊及び / 又は分解され得る化合物、例えば、NH₄OH、(NH₄)₂CO₃、NH₄NO₃、NH₄CHO₂、CH₃COOH、NH₄CH₃CO₂ 及び / 又は蔞酸アンモニウムは、緊密に混和された乾燥混合物に付加的に加入混合され得る）。

20

【0042】

多種金属酸化物物質 I の製造のための出発化合物の緊密な混和は、乾式又は湿式で行なうことができる。乾式で行なう場合には、出発化合物を、有利に微粉末として使用し、混合及び場合により圧縮後にか焼させる。しかし、緊密な混和は、湿式で有利に行なわれる。この際、通例は、出発化合物を水溶液及び / 又は懸濁液の形で相互に混合させる。特に乾燥緊密混和は、前記の混合法で、排他的に、溶解形で存在する元素成分給源から出発する場合に得られる。溶剤として有利に水を使用する。得られる水性物質を引き続き乾燥させ、この際、乾燥過程は、有利に水性混合物の噴霧乾燥によって、排出温度 100 ~ 150 で行なわれる。

【0043】

本発明による固床触媒 1 として好適な多種金属酸化物物質、殊に一般式 I のそれは、本発明による方法のために、粉末形でも、一定の触媒形状に成形しても使用することができる。この際、成形は、最終のか焼前又はその後に行なうことができる。例えば、活性物質の粉末形又はその未か焼及び / 又は部分的か焼の前駆物質から、所望の触媒形状への圧縮によって（例えば、錠剤化、押出又は射出成形によって）完全触媒を製造することができる。この際、場合により、助剤、例えばグラファイト又はステアリン酸を、滑剤及び / 又は成形助剤として、及び強化剤、例えばガラス、石綿、炭化珪素又はチタン酸カリウムから成るミクロ繊維を添加することができる。好適な完全触媒形状は、例えば、外径及び長さ 2 ~ 10 mm を有する完全筒又は中空筒である。中空筒の場合には、1 ~ 3 mm の壁厚が有利である。勿論、完全触媒は、球状の形状を有することができ、この際、球径は 2 ~ 10 mm であってよい。

30

40

【0044】

勿論、粉末状の活性物質又はその粉末状の、未か焼及び / 又は部分的か焼の前駆物質の成形は、予備成形された不活性触媒担体上への被覆によって行なうこともできる。シェル型触媒の製造のための担体本体の被覆は、通例、例えば、西ドイツ国特許 (DE-A) 第 2909671 号明細書、欧州特許 (EP-A) 第 293859 号明細書又は欧州特許 (EP-A) 第 714700 号明細書から公知である好適な回転可能な容器中で実施される。担体本体の被覆のために、有利に、被覆すべき粉末物質を湿潤させ、塗布後に、例えば熱気によって、更に乾燥させる。担体本体上に被覆された粉末物質の層厚は、10 ~ 1000 µm の範囲、有利に 50 ~ 500 µm の範囲及び特に有利に 150 ~ 250 µm の範囲

50

で有利に選択される。

【0045】

この際、担体材料として、慣用の多孔性又は非孔性酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化珪素又は珪酸塩、例えば珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムを使用することができる。担体本体は、規則的又は不規則的に成形されていてよく、この際、明らかに形成された表面粗性を有する規則的に成形された担体本体、例えば球状体又は中空筒が有利である。実際に、その直径が1～8mm、有利に4～5mmであるステアタイトから成る非孔性の、表面粗性の球形担体の使用が好適である。しかし、担体本体として、その長さが2～10mmであり、その外径が4～10mmである筒状物の使用も好適である。更に、担体本体として本発明により好適な環状物の場合には、壁厚は、通例1～4mmである。本発明により有利に使用することができる環状の担体本体は、長さ3～6mm、外径4～8mm及び壁厚1～2mmを有する。特に、形状7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）の環状物も、担体本体として本発明により好適である。担体本体の表面上に被覆すべき触媒活性酸化物物質の微細度は、自明で、所望のシエル厚に適合される（EP-A714700参照）。

10

【0046】

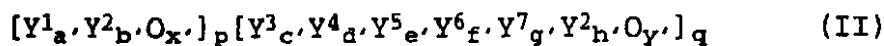
更に、固床触媒1として本発明により使用すべき有利な多種金属酸化物物質は、一般式I

I :

【0047】

【化7】

20



【0048】

[式中、変数は、次のものを表わす：

Y¹ = ビスマス、テルル、アンチモン、錫及び/又は銅、

Y² = モリブデン及び/又はタングステン、

Y³ = アルカリ金属、タリウム及び/又はサマリウム、

Y⁴ = アルカリ土類金属、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、錫、カドミウム及び/又は水銀、

30

Y⁵ = 鉄、クロム、セリウム及び/又はバナジウム、

Y⁶ = 燐、砒素、硼素及び/又はアンチモン、

Y⁷ = 希土類金属、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、レニウム、ルテニウム、ロジウム、銀、金、アルミニウム、ガリウム、インジウム、珪素、ゲルマニウム、鉛、トリウム及び/又はウラン、

a' = 0.01～8、

b' = 0.1～30、

c' = 0～4、

d' = 0～20、

40

e' = 0～20、

f' = 0～6、

g' = 0～15、

h' = 8～16、

x'、y' = II中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数、及び

p、q = その比率 p/q が 0.1～10である数]の、3次元的に拡張された、その局所環境とは異なるその組成に基づくその局所環境によって限定され、その最大直径（範囲の表面（界面）上に存在する2つの点の、範囲の重心を通る最長の結合距離）が1nm～100μm、しばしば10nm～500nm又は1μm～50又は25μmである、化学的

50

組成 $Y^1_a Y^2_b O_x$ の範囲を含有する物質である。

【0049】

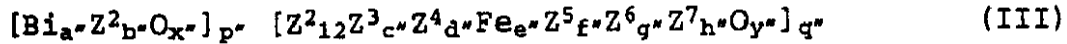
特に有利な本発明による多種金属酸化物物質 I I は、式中の Y^1 がビスマスであるものである。

【0050】

その内で、再び、一般式 I I I :

【0051】

【化8】



10

【0052】

[式中、変数は、次のものを表わす :

Z^2 = モリブデン及び / 又はタングステン、

Z^3 = ニッケル及び / 又はコバルト、

Z^4 = タリウム、アルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属、

Z^5 = 燐、砒素、硼素、アンチモン、錫、セリウム及び / 又は鉛、

Z^6 = 珪素、アルミニウム、チタン、及び / 又はジルコニウム、

Z^7 = 銅、銀及び / 又は金、

20

a = 0 . 1 ~ 1

b = 0 . 2 ~ 2、

c = 3 ~ 10、

d = 0 . 02 ~ 2

e = 0 . 01 ~ 5、有利に 0 . 1 ~ 3、

f = 0 ~ 5、

g = 0 ~ 10、

h = 0 ~ 1、

x 、 y = I I I 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数、

p 、 q = その比率 p / q が 0 . 1 ~ 5、有利に 0 . 5 ~ 2 である数] に相応するものが有利であり、この際、式中の $Z^2_b = (\text{タングステン})_b$ 及び $Z^2_{12} = (\text{モリブデン})_{12}$ である物質 I I I が極めて特に有利である。

30

【0053】

更に、固床触媒 1 として、本発明により好適な多種金属酸化物物質 I I (多種金属酸化物物質 I I I) における総成分 $[Y^1_a Y^2_b O_x]_p (Bi_a Z^2_b O_x]_p$) の少なくとも 25 モル % (有利に少なくとも 50 モル % 及び特に有利に少なくとも 100 モル %) が、3 次元的に拡張された、その局所環境とは異なるその組成に基づくその局所環境によって限定され、その最大直径が 1 nm ~ 100 μ m である化学的組成 $Y^1_a Y^2_b O_x [Bi_a Z^2_b O_x]$ の範囲の形で存在する場合は有利である。

40

【0054】

多種金属酸化物物質 I I - 触媒に関する成形については、多種金属酸化物物質 I - 触媒に記載したことが当てはまる。

【0055】

多種金属酸化物物質 I I - 活性物質の製造は、例えば、欧州特許 (E P - A) 第 575897 号明細書及び西ドイツ国特許 (D E - A) 第 19855913 号明細書に記載されている。

【0056】

本発明による方法の第 1 反応工程の実施は、使用技術的に有利な方法で、2 帯域管束反応器中で行なわれる。本発明により使用可能な 2 帯域管束反応器の有利な 1 変形は、西ドイ

50

ツ国特許 (DE - C) 第 2830765 号明細書に明らかにされている。しかし、西ドイツ国特許 (DE - C) 第 2513405 号明細書、米国特許 (US - A) 第 3147084 号明細書、西ドイツ国特許 (DE - A) 第 2201528 号明細書、欧州特許 (EP - A) 第 383224 号明細書及び西ドイツ国特許 (DE - A) 第 2903218 号明細書に明らかにされた 2 帯域管束反応器も、本発明による方法の第 1 反応工程の実施に好適である。

【0057】

即ち、最も簡単な方法で、本発明により使用すべき固床触媒 1 は、管束反応器の金属管中に存在し、金属管の囲りを、相互に実際に空間的に別々の 2 種の調温媒体、通例、塩溶融物が流れている。本発明により、各塩浴がその上を覆っている管部分が、反応帯域を表している。即ち、最も簡単な方法で、塩浴 A は、プロペンの酸化的変換 (1 回の通過で) が 40 ~ 80 モル% の範囲で変換率の達成まで成し遂げられる管部分 (反応帯域 A) の囲りを流れていて、塩浴 B は、プロペンの酸化的最終変換 (1 回の通過で) が少なくとも 90 モル% の変換率の達成まで成し遂げられる管部分 (反応帯域 B) の囲りを流れる (必要な場合には、本発明により使用すべき反応帯域 A、B に、各個の温度に保たれる他の反応帯域を接続することができる)。

10

【0058】

本発明による方法の第 1 反応工程は、使用技術的に有利に、他の反応帯域を包含しない。即ち、塩浴 B は、有利に、プロペンの酸化的最終変換 (1 回の通過で) が、変換率 92 モル% 又は 94 モル% 又はそれ以上まで成し遂げる管部分の囲りを流れる。

20

【0059】

反応帯域 B の開始は、通例、反応帯域 A の最高熱点の後である。反応帯域 B の最高熱点は、通例、反応帯域 A の最高熱点温度を下まわる。

【0060】

2 つの塩浴 A、B は、本発明により、反応帯域の周囲を囲む空間を通過して、反応管を流通する反応ガス混合物の流れ方向に対して、順流又は向流で流れることができる。もちろん、本発明により、反応帯域 A 中で順流が使用され、反応帯域 B 中で向流が使用される (又は逆に) こともできる。

【0061】

勿論、前記の全ての事例態様において、反応管に相対的に生じる塩溶融物の平行流の各反応帯域内部で、更に 1 つの横断流を重ねることができ、従って、個々の反応帯域は、例えば、欧州特許 (EP - A) 第 700714 号明細書又は欧州特許 (EP - A) 第 700893 号明細書に記載されたような管束反応器に相応し、総合的に接触管束を通る縦断面で、熱交換剤の蛇行形の流れが生じる。

30

【0062】

反応ガス出発混合物 1 は、有利に、反応温度に予備加熱されて触媒装填 1 に供給される。

【0063】

前記の管束反応器において、通例、接触管はフェライト鋼製であり、典型的に、壁厚 1 ~ 3 mm を有する。その内径は、通例 20 ~ 30 mm、しばしば 22 ~ 26 mm である。管束容器中に納められた接触管の数は、使用技術的に有利に、少なくとも 5000、有利に少なくとも 10000 に達する。反応容器中に納められた接触管の数は、しばしば 15000 ~ 30000 である。40000 以上の接触管の数を有する管束反応器は、むしろ例外である。接触管は、通例、容器の内部で均一に分配されて配置していて、この際、分配は、有利に、相互に隣接している接触管からの中心的内軸の距離 (いわゆる、接触管分配) が、35 ~ 45 mm であるように選択される (例えば、EP - B 468290 参照)。

40

【0064】

熱交換剤として、殊に、液体の調温媒体が好適である。塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム及び / 又は硝酸ナトリウムの溶融物又は低溶融金属、例えばナトリウム、水銀及び異なる金属の合金の使用が特に好適である。

【0065】

50

2帯域管束反応器中の流れの前記の全態様において、流速は、通例、双方の必要な熱交換剤循環内で、熱交換剤の温度が、反応帯域への進入箇所から、反応帯域からの排出箇所まで約0～15 上昇するように選択される。即ち、前記の T は、本発明により1～10 又は2～8 又は3～6 であってよい。

【0066】

反応帯域Aへの熱交換剤の進入温度は、本発明により、通例、300～390 又は～350 である。反応帯域Bへの熱交換剤の進入温度は、本発明により、通例、一方で、305～420 又は～380 であり、他方で、反応帯域A中に進入する熱交換剤の進入温度の少なくとも5 上でまわる。

【0067】

反応帯域B中への熱交換剤の進入温度は、有利に、反応帯域A中に進入する熱交換剤の進入温度の少なくとも10 上でまわる。従って、反応帯域A又はB中への進入温度の間の差は、本発明により、20 まで、25 まで、30 まで、40 まで、45 まで又は50 までであってよい。しかし、前記の温度差は、通例50 以上ではない。本発明による方法で、触媒床1のプロペン負荷が高く選択されればされる程、反応帯域A中への熱交換剤の進入温度と反応帯域B中への熱交換剤の進入温度との差が大きくなる。

【0068】

反応帯域B中への熱交換剤の進入温度は、本発明により、有利に、305～365 又は340 及び特に有利に310～330 である。

【0069】

当然、本発明による方法では、2つの帯域A、Bは、空間的に相互に別々の管束反応器で実現することができる。必要な場合には、2つの反応帯域A、Bの間に、熱交換体が設置されていてよい。2つの帯域A、Bは、明らかに、渦動床として形成されていてよい。

【0070】

更に、本発明による方法では、その体積比活性が反応ガス出発混合物1の流れ方向で、連続的に、中絶的に又は段階的に増加する触媒床1を使用することもできる（これは、例えば、WO98/24746又はJP-A91/294239に記載され、又は不活性物質での希釈によって作用されることもできる）。同様に、前記の2帯域法のために、欧州特許（EP-A）第293224号明細書及び欧州特許（EP-B）第257565号明細書で推奨された不活性希釈ガス（例えば、プロパンだけ、又はメタンだけ等）を使用することもできる。後者は、必要な場合には、反応ガス混合物の流れ方向で増加する触媒床の体積比活性とも組み合わせられる。

【0071】

ここで、本発明による方法の反応工程1の実施のために、もう1度、西ドイツ国特許（DE-AS）第2201528号明細書に記載された2帯域管束反応器型を使用することができることについて言及するが、この反応器は、場合により冷たい反応ガス出発混合物又は冷たい循環ガスの加熱を惹起させるために、反応帯域Bのより熱い熱交換剤からの分量が、反応帯域Aへ送られるという可能性が包含されている。更に、各個の反応帯域内の管束の特徴は、欧州特許（EP-A）第382098号明細書に記載されているように形成されていてよい。

【0072】

本発明により、第1反応工程を出る生成ガス混合物は、第1反応工程中で生成するアクリレン成分の後完全燃焼を抑制するために、第2反応工程に入る前に冷却されることが有利であると実証された。そのために、通例、2つの反応工程の間で後冷却器を接続させる。これは、最も簡単な場合には、間接的管束熱伝導体であってよい。この際、生成ガス混合物は、通例、管を通過し、管の囲りを熱交換媒体が走り、その種類は、管束反応器のために推奨される熱交換媒体に相応し得る。管内部は、有利に、不活性充填体（例えば、精鋼製の螺旋、ステアタイト製の環状物、ステアタイト製の球状物等）で充填されている。これらは熱交換を改善し、場合により第1反応工程の固床触媒床から昇華する三酸化モリ

10

20

30

40

50

ブデンを、第2反応工程へのその進入の前に捕捉する。後冷却器が、珪酸亜鉛 - 塗料で塗布された不銹鋼製である場合が有利である。

【0073】

第1反応工程の生成ガス混合物は、使用技術的に有利に、前記の後冷却器中で、210～290、しばしば220～260又は225～245の温度に冷却される。即ち、第1反応工程の生成ガス混合物の冷却は、終始、反応帯域Cの温度以下にある温度で行なわれる。しかし、前記の後冷却は、決して強制的ではなく、殊に、第1反応工程から第2反応工程への生成ガス混合物の通路が短く保たれている場合には、全般に省略することができる。更に、本発明による方法は、通例、第2反応工程での酸素要求を、既に、反応ガス出発混合物1の相応に高い酸素含量によって補うのではなく、必要な酸素を第1及び第2反応工程の間で供給するようにして実現される。これは、前、間、後及び/又は冷却のために行なうことができる。第2反応工程で必要な分子状酸素の給源は、純粋な酸素も、酸素及び不活性ガスからの混合物、例えば空気又は分子状窒素の少ない空気(例えば、O₂ 90体積%、N₂ 10体積%)もこれに該当する。酸素給源の添加は、通例、反応圧に圧縮された形で行なわれる。

10

【0074】

こうして製造された反応ガス出発混合物2中のアクロレイン含量は、本発明により、例えば3～15体積%、しばしば4～10体積%又は5～8体積%の値であってよい(各々、総体積に対して)。

【0075】

本発明により、反応ガス出発混合物2中のO₂:アクロレインのモル比は0.5であるべきである。しばしば、この比率は1である。この比率は、通例、3の値である。しばしば、反応ガス出発混合物2中のO₂:アクロレインのモル比は、本発明により、1～2又は1～1.5である。本発明による方法を、しばしば、反応ガス出発混合物2中に存在するアクロレイン:酸素:水蒸気:不活性ガス-体積比(NL)1:(0.5又は1～3):(0～20):(3～30)、有利に1:(1～3):(0.5～10):(7～10)で実施する。

20

【0076】

操作圧は、第2反応工程では、標準圧(例えば、0.5バールまで)以下であっても、標準圧以上であってもよい。第2反応工程における操作圧は、本発明により、典型的には、1～5バール、しばしば1～3バールである。第2反応工程での反応圧は、通例、100バールを越えない。

30

【0077】

反応帯域Cは、有利に、アクロレイン変換率65～80モル%まで延長する。更に、反応帯域Cの温度は、有利に、245～260である。反応帯域Dの温度は、有利に、反応帯域Cの温度の少なくとも20以上であり、有利に265～285である。

【0078】

本発明による方法で触媒床2のアクロレイン負荷を高く選択すればするほど、反応帯域Cの温度と反応帯域Dの温度との間の差を大きく選択すべきである。しかし、本発明による方法での前記の温度差は、通例、40以上ではない。即ち、反応帯域Cの温度と反応帯域Dの温度との間の差は、本発明によれば、10まで、15まで、25まで、30まで、35まで又は40までであってよい。

40

【0079】

その他の点では、本発明による方法で、第2反応工程の1回の通過に対するアクロレイン変換率は、92モル%、又は94モル%、又は96モル%、又は98モル%であり、しばしば99モル%であってもよい。この際、変換されたアクロレインに対して、アクリル酸生成の選択率は、通例、92モル%、又は94モル%、しばしば95モル%、又は96モル%又は97モル%である。

【0080】

意外にも、前記のことは、触媒床2のアクロレイン負荷140NL/L・h又は15

50

0 NL / L · h 又は 160 NL / L · h 又は 170 NL / L · h 又は 175 NL / L · h 又は 180 NL / L · h 又は 185 NL / L · h 又は 190 NL / L · h 又は 200 NL / L · h 又は 210 NL / L · h 又は 220 NL / L · h 又は 230 NL / L · h 又は 240 NL / L · h 又は 250 NL / L · h でも当てはまる。

【0081】

この際、前記の値は、第2反応工程で本発明により使用される不活性ガスが、30体積%、又は40体積%、又は50体積%、又は60体積%、又は70体積%、又は80体積%、又は90体積%、又は95体積%の分子状窒素から成る場合でさえも達成可能であることは驚異的である。

10

【0082】

本発明の方法における不活性希釈ガスは、第2反応工程において、有利に、5~20質量%がH₂Oから、70~90体積%がN₂から成り立つ。

【0083】

反応ガス出発混合物2は、本明細書に挙げた成分の他に、通例、実際に他の成分を含有しない。

【0084】

250 NL / L · h 以上の第2触媒床のアクロレイン負荷で、反応ガス出発混合物2のために、不活性希釈ガス、例えばプロパン、エタン、メタン、ブタン、ペンタン、CO₂、CO、水蒸気及び/又は希ガスの併用が推奨される。しかし当然、このガスは、より少ないアクロレイン負荷で既に併用することもできる。本発明による方法を、2つの反応帯域C、Dに関して考慮される均一の、即ち化学的に単一の触媒床を用いて、変換率及び/又は選択率損失を、言うに値する程の範囲で受けることなく実施することができることは驚異的である。

20

【0085】

本発明による方法では、第2触媒床のアクロレイン負荷を、通例、600 NL / L · h の値を越えさせない。本発明による方法では、第2触媒床のアクロレイン負荷は、変換率及び選択率の言うに値する程の損失なしに、典型的に、300 NL / L · h、しばしば250 NL / L · h の値である。

【0086】

本発明による方法では、第2触媒床のアクロレイン負荷は、通例、第1触媒床のプロペン負荷の約10 NL / L · h、しばしば約20又は25 NL / L · h 以下である。これは、先ず、第1反応工程では、変換率も、選択率も、通例100%を達成しないことに帰する。更に、第2反応工程の酸素要求は、通例、空気によって補われる。

30

【0087】

注目に値することに、本発明による方法では、2つの反応工程を通じて平均されるアクリル酸生成の選択率は、変換されるプロペンに対して、最高のプロペン-及びアクロレイン負荷ですら、通例83モル%、しばしば85モル%又は88モル%、たびたび90モル%又は>93モル%の値である。

【0088】

第2反応工程における気相触媒的アクロレイン酸化のために、固床触媒2として、その活性物質が少なくとも1種のMo及びVを含有する多種金属酸化物である全てのものがこれに該当する。

40

【0089】

このように、好適な多種金属酸化物触媒は、例えば米国特許(US-A)第3775474号明細書、米国特許(US-A)第3954855号明細書、米国特許(US-A)第3893951号明細書及び米国特許(US-A)第4339355号明細書から引用することができる。更に、特別な方法で、欧州特許(EP-A)第427508号明細書、西ドイツ国特許(DE-A)第2909671号明細書、西ドイツ国特許(DE-C)第3151805号明細書、西ドイツ国特許(DE-AS)第2626887号明細書、西

50

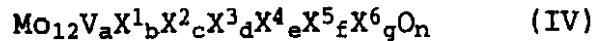
ドイツ国特許 (D E - A) 第 4 3 0 2 9 9 1 号明細書、欧州特許 (E P - A) 第 7 0 0 8 9 3 号明細書、欧州特許 (E P - A) 第 7 1 4 7 0 0 号明細書及び西ドイツ国特許 (D E - A) 第 1 9 7 3 6 1 0 5 号明細書の多種金属酸化物物質が好適である。これに関連して、欧州特許 (E P - A) 第 7 1 4 7 0 0 号明細書及び西ドイツ国特許 (D E - A) 第 1 9 7 3 6 1 0 5 号明細書の例証の実施態様が特に有利である。

【 0 0 9 0 】

多数の固床触媒 2 として好適な多種金属酸化物物質は、一般式 I V :

【 0 0 9 1 】

【化 9】



10

【 0 0 9 2 】

[式中、変数は、次のものを表わす :

$X^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ 及び / 又は Ce 、

$X^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 及び / 又は Zn 、

$X^3 = \text{Sb}$ 及び / 又は Bi 、

$X^4 =$ 1 種以上のアルカリ金属、

$X^5 =$ 1 種以上のアルカリ土類金属、

$X^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ 及び / 又は Zr 、

$a = 1 \sim 6$ 、

$b = 0.2 \sim 4$ 、

$c = 0.5 \sim 18$ 、

$d = 0 \sim 40$ 、

$e = 0 \sim 2$ 、

$f = 0 \sim 4$ 、

$g = 0 \sim 40$ 及び

$n =$ I V 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数] に包含することができる。

20

【 0 0 9 3 】

活性金属酸化物 I V の範囲内での有利な実施態様は、一般式 I V の次の意味の変数で認識されるものである :

$X^1 = \text{W}, \text{Nb}$ 及び / 又は Cr 、

$X^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ 、及び / 又は Fe 、

$X^3 = \text{Sb}$ 、

$X^4 = \text{Na}$ 及び / 又は K 、

$X^5 = \text{Ca}, \text{Sr}$ 及び / 又は Ba 、

$X^6 = \text{Si}, \text{Al}$ 、及び / 又は Ti 、

$a = 1.5 \sim 5$ 、

$b = 0.5 \sim 2$ 、

$c = 0.5 \sim 3$ 、

$d = 0 \sim 2$ 、

$e = 0 \sim 0.2$ 、

$f = 0 \sim 1$ 及び

$n =$ I V 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数。

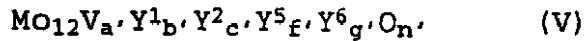
40

【 0 0 9 4 】

しかし、極めて特に有利な多種金属酸化物 I V は、一般式 V :

【 0 0 9 5 】

【化 10】



【 0 0 9 6 】

[式中、

$\text{Y}^1 = \text{W}$ 及び / 又は Nb 、

$\text{Y}^2 = \text{Cu}$ 及び / 又は Ni 、

$\text{Y}^5 = \text{Ca}$ 及び / 又は Sr 、

$\text{Y}^6 = \text{Si}$ 及び / 又は Al 、

$a' = 2 \sim 4$ 、

$b' = 1 \sim 1.5$ 、

$c' = 1 \sim 3$ 、

$f' = 0 \sim 0.5$ 、

$g' = 0 \sim 8$ 及び

$n' = \text{IV}$ 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数] のそれである。

10

【 0 0 9 7 】

本発明により好適な多種金属酸化物物質 (IV) は、例えば西ドイツ国特許 (DE - A) 第 4 3 3 5 9 7 3 号明細書、又は欧州特許 (EP - A) 第 7 1 4 7 0 0 号明細書で公開された自体公知の方法で得ることができる。

20

【 0 0 9 8 】

本発明により固床触媒 2 として好適な多種金属酸化物物質、殊に、一般式 IV のものは、原則的に、簡単な方法で、その元素成分の好適な給源から、できるだけ緊密に混和された、有利に微粉碎の、その化学量論的に相応する組成の乾燥混合物を製造し、これを 350 ~ 600 での温度でか焼することによって製造することができる。か焼は、不活性ガス下でも、酸化的雰囲気、例えば空気 (不活性ガス及び酸素から成る混合物) 下でも、及び還元的雰囲気 (例えば、不活性ガス及び還元的ガス、例えば H_2 、 NH_3 、 CO 、メタン及び / 又はアクロレイン又は前記の還元作用を有するガス自体) 下でも実施することができる。か焼時間は、数分から数時間であってよく、通例、温度と共に減少する。多種金属酸化物物質 IV の元素成分のための給源として、既に酸化物であるもの及び / 又は少なくとも酸素の存在で、加熱によって酸化物に変換可能である化合物がこれに該当する。

30

【 0 0 9 9 】

多種金属酸化物物質 IV の製造のための出発化合物の緊密な混和は、乾式又は湿式で行なうことができる。乾式で行なう場合には、出発化合物を有利に微粉末として使用し、混合及び場合により圧縮後に、か焼させる。しかし、緊密な混和は、有利に湿式で行なわれる。

【 0 1 0 0 】

この際、出発化合物を、通例、水溶液及び / 又は水性懸濁液の形で相互に混合させる。特に乾燥緊密混和は、前記の混合方法で、排他的に溶解形で存在する元素成分の給源から出発する場合に得られる。溶剤として水を使用することが有利である。引き続き、得られた水性物質を乾燥させ、この際、乾燥過程は、有利に水性混合物の噴霧乾燥によって、排出温度 100 ~ 150 で行なわれる。

40

【 0 1 0 1 】

本発明により固床触媒 2 として好適な多種金属酸化物物質、殊に一般式 IV のそれは、本発明による方法のために、粉末形でも、一定の触媒形状に成形しても使用することができる。この際、成形は、最終のか焼前その後に行なうことができる。例えば、活性物質又はその未か焼前駆物質の粉末形から、所望の触媒形状への圧縮によって (例えば、錠剤化、押出又は射出成形によって) 完全触媒を製造することができ、この際、場合により、助剤、例えば、滑剤としてグラファイト又はステアリン酸及び / 又は成形助剤及び強化剤、例えばガラス、石綿、炭化珪素又はチタン酸カリウムから成るマイクロ繊維を添加することがで

50

きる。好適な完全触媒形状は、例えば、外径及び長さ2～10mmを有する完全筒又は中空筒である。中空筒の場合には、壁厚1～3mmが有利である。勿論、完全触媒は、球状の形を有することもでき、この際、球径は2～10mmであってよい。

【0102】

勿論、粉末状の活性物質又はその粉末状で未か焼の前駆物質の成形は、予備成形された不活性触媒担体上への被覆によって行なうこともできる。シェル型触媒の製造のための担体本体の被覆は、通例、例えば西ドイツ国特許(DE-A)第2909671号明細書、欧州特許(E P - A)第293859号明細書、又は欧州特許(E P - A)第714700号明細書から公知である好適な回転可能な容器中で実施される。

【0103】

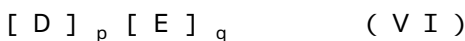
担体本体の被覆のために、被覆すべき粉末物質を有利に湿潤させ、被覆後に、例えば熱気によって、再び乾燥させる。担体本体上に被覆させた粉末物質の層厚は、10～1000μm、有利に50～500μm、特に有利に150～250μmの範囲で有利に選択される。

【0104】

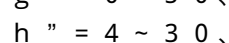
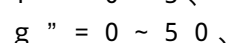
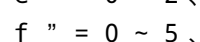
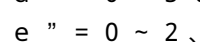
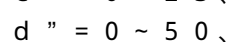
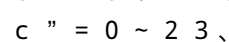
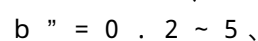
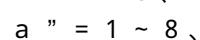
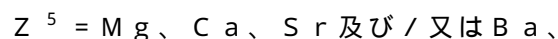
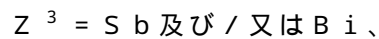
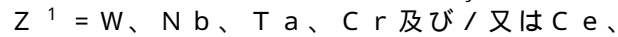
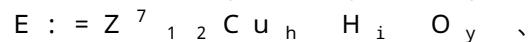
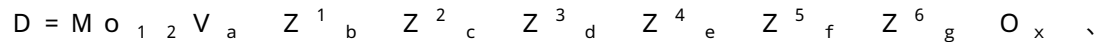
この際、担体材料として、慣用の多孔性又は非孔性の酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化珪素又は珪酸塩、例えば珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムを使用することができる。担体本体は、規則的又は不規則的に形成されていてよく、この際、明らかに形成された表面粗性を有する規則的に形成された担体本体、例えば球状物又は中空筒が有利である。実際に、その直径が1～8mm、有利に4～5mmである非孔性の表面粗性の球状のステアタイト製担体が好適である。しかし、担体本体として、その長さが2～10mm、その外径が4～10mmである筒状物の使用も好適である。更に、担体本体として、本発明により好適な環状物の場合には、層厚が通例1～4mmである。本発明により有利に使用すべき環状の担体本体は、長さ3～6mm、外径4～8mm、層厚1～2mmを有する。本発明により、特に7mm×3mm×4mm×(外径×長さ×内径)の形状の環状物も担体本体として好適である。担体本体の表面上に被覆すべき触媒活性酸化物物質の微細度は、当然、所望のシェル厚に適合される(E P - A 714700参照)。

【0105】

更に、有利に本発明により固床触媒2として使用すべき多種金属酸化物物質は、一般式VI:



[式中、変数は次のものを表わす:]



10

20

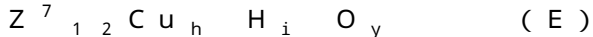
30

40

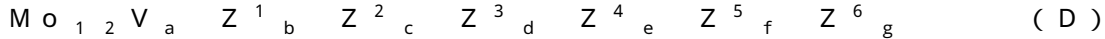
50

$i = 0 \sim 20$ 及び

x 、 $y = VI$ 中の酸素とは異なる元素の原子価及び出現数によって決定される数及び
 p 、 $q =$ その比率 p/q が $160 : 1 \sim 1 : 1$ である、ゼロと異なる数]の物質であり、
 これは、多種金属酸化物物質 E :



を微粉碎形で別々に予備生成させ(出発物質1)、引き続き、予備生成させた固体出発物質1を、元素 Mo 、 V 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 の給源の水溶液、水性懸濁液又は微粉碎乾燥混合物(これは、前記の元素を化学量論 D :



で含有する)(出発物質2)中に、所望の量比 $p : q$ で加入混合させ、この際、場合により得られる水性混合物を乾燥させ、そうして生じる乾燥前駆物質を、その乾燥前又はその後、所望の触媒形状に、 $250 \sim 600$ の温度で焼させることによって得られる。

【0106】

予備生成させた固体出発物質1の水性出発物質2中への加入混合が、温度 70 で行なわれる多種金属酸化物物質 VI が有利である。多種金属酸化物物質 VI - 触媒の製造の詳細な記載は、例えば欧州特許(EP-A)第668104号明細書、西ドイツ国特許(DE-A)第19736105号明細書及び西ドイツ国特許(DE-A)第19528646号明細書に含まれている。

【0107】

多種金属酸化物物質 VI - 触媒に関する成形については、多種金属酸化物物質 IV - 触媒で記載されたことが当てはまる。

【0108】

本発明による方法の第2反応工程の実施は、使用技術的に有利な方法で、2帯域管束反応器中に行なわれる。本発明により使用可能な2帯域管束反応器のための有利な1変法は、西ドイツ国特許(DE-C)第2830765号明細書に公開されている。しかし、西ドイツ国特許(DE-C)第2513405号明細書、米国特許(US-A)第3147084号明細書、西ドイツ国特許(DE-A)第2201528号明細書、欧州特許(EP-A)第383224号明細書及び西ドイツ国特許(DE-A)第2903582号明細書に公開された2帯域管束反応器も、本発明による方法の第2反応工程の実施に好適である。

【0109】

即ち、簡単な方法で、本発明により使用すべき固床触媒が、管束反応器の金属管中に存在し、金属管の囲りを2種の相互に実際に空間的に別々の調温媒体、通例、塩溶融物が流れている。各塩浴がその上を覆っている管部分は、本発明により反応帯域を表わす。

【0110】

即ち、簡単な方法で、塩浴Cは、アクロレインの酸化的変換(1回の通過で)が55~85モル%の範囲の変換率の達成まで行なわれる管部分(反応帯域C)を循環流動し、塩浴Dは、アクロレインの酸化的連続変換(1回の通過で)が少なくとも90モル%の変換率の達成まで行なわれる管部分(反応帯域D)を循環流動する(必要の場合には、本発明により使用すべき反応帯域C、Dに、各個の温度に保たれる他の反応帯域が接続することができる)。

【0111】

本発明による方法の反応帯域2は、使用技術的に有利に、他の反応帯域を包含しない。即ち、塩浴Dは、アクロレインの酸化的連続変換(1回の通過で)が、92モル%、又は94モル%、又は96モル%、又は98モル%、及びしばしば99モル%又はそれ以上の変換率まで行なわれる管部分を有利に循環流動する。

【0112】

反応帯域Dの開始は、通例、反応帯域Cの最高熱点の後である。反応帯域Dの最高熱点(Heisspunktmaximum)は、通例、反応帯域Cの最高熱点温度以下である。

【0113】

10

20

30

40

50

2つの塩浴C、Dは、本発明により、反応帯域の囲りを囲む空間を通過して、反応管を通過する反応ガス混合物の流れ方向に相対的に、順流又は向流で流れてよい。もちろん、本発明により、反応帯域C中で順流が使用され、反応帯域D中で向流が使用される（又は逆に）こともできる。

【0114】

勿論、前記の全ての事例態様において、反応管に相対的に生じる塩溶融物の平行流の各反応帯域内部で、更に1つの横断流を重ねることができ、従って、個々の反応帯域は、例えば、欧州特許（EP-A）第700714号明細書又は欧州特許（EP-A）第700893号明細書に記載されたような管束反応器に相応し、総合的に接触管束を通る縦断面で、熱交換剤の蛇行形の流れが生じる。

10

【0115】

前記の管束反応器において、通例、接触管はフェライト鋼製であり、典型的な方法で、壁厚1～3mmを有する。その内径は、通例20～30mm、しばしば22～26mmである。管束容器中に納められた接触管の数は、使用技術的に有利に、少なくとも5000、有利に少なくとも10000に達する。反応容器中に納められた接触管の数は、しばしば15000～30000である。40000以上の接触管の数を有する管束反応器は、むしろ例外である。接触管は、通例、容器の内部で均一に分配されて配置されていて、この際、分配は、有利に、相互に隣接している接触管の中心的内軸の距離（いわゆる、接触管分配）が、35～45mmであるように選択される（例えば、EP-B468290参照）。

20

【0116】

熱交換剤として、殊に、液体の調温媒体が好適である。塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム及び/又は硝酸ナトリウムの溶融物、又は低溶融金属、例えばナトリウム、水銀及び異なる金属の合金の使用が特に好適である。

【0117】

2帯域管束反応器中の流通の前記の全態様において、流速は、通例、双方の必要な熱交換剤循環内で、熱交換剤の温度が、反応帯域への進入箇所から反応帯域からの排出箇所まで約0～15 上昇するように選択される。即ち、前記の T は、本発明により1～10、又は2～8 又は3～6 であってよい。

【0118】

反応帯域C中の熱交換剤の進入温度は、本発明により、通例、230～270 である。反応帯域Dへの熱交換剤の進入温度は、本発明により、通例、一方で、250～300 であり、他方で、同時に、反応帯域C中に進入する熱交換剤の進入温度の少なくとも5、しばしば少なくとも10 以上である。

30

【0119】

反応帯域D中への熱交換剤の進入温度は、有利に、反応帯域C中に進入する熱交換剤の進入温度の少なくとも20 以上である。従って、反応帯域C又はD中への進入温度の間の差は、本発明により、15 まで、25 まで、30 まで、35 まで又は40 までであってよい。しかし、前記の温度差は、通例、50 以上ではない。本発明による方法で、触媒床2のアクロレイン負荷が高く選択されればされる程、反応帯域C中への熱交換剤の進入温度と反応帯域D中への熱交換剤の進入温度との差が大きくなる。反応帯域C中への進入温度は、有利に、245～260 であり、反応帯域D中への進入温度は265～285 である。

40

【0120】

当然、本発明による方法では、2つの帯域C、Dは、空間的に相互に別々の管束反応器で実現されていてもよい。必要な場合には、2つの反応帯域C、Dの間で、熱交換体が設置されていてもよい。2つの帯域C、Dは、明らかに、渦動床として形成されていてもよい。

【0121】

更に、本発明による方法では、その体積比活性が反応ガス出発混合物の流れ方向で連続的

50

に、中絶的に又は段階的に増加する触媒床 2 を使用することもできる（これは、例えば、不活性物質での希釈又は金属酸化物の活性の変化によって作用されることもできる）。

【 0 1 2 2 】

同様に、前記の 2 帯域法のために、第 2 反応工程で、欧州特許（ E P - A ）第 2 9 3 2 2 4 号明細書及び欧州特許（ E P - B ）第 2 5 7 5 6 5 号明細書で推奨された不活性希釈ガス（例えば、プロパンだけ、又はメタンだけ等）を使用することもできる。後者は、必要な場合には、反応ガス混合物の流れ方向で減少する触媒床 2 の体積比活性とも組み合わせる。

【 0 1 2 3 】

ここで、本発明による方法の第 2 反応工程での実施のために、もう 1 度、殊に、西ドイツ国特許（ D E - A S ）第 2 2 0 1 5 2 8 号明細書に記載された 2 帯域管束反応器型を使用することができることについて言及するが、この反応器型は、場合により冷たい反応ガス出発混合物 2 又は冷たい循環ガスの加熱を惹起させるために、反応帯域 D のより熱い熱交換剤からの分量が反応帯域 C に送られるという可能性が包含されている。更に、各個の反応帯域内の管束の特徴は、欧州特許（ E P - A ）第 3 8 2 0 9 8 号明細書に記載されているように形成することができる。

10

【 0 1 2 4 】

本発明による方法は、殊に、連続的实施に好適である。有価生成物生成の選択率を同時に言うに値するほど損なうことなく、有価生成物生成の高められた空 - 時 - 収率を 1 回の通過で可能にすることは驚異的である。むしろ、通例、意図的に、価値生成物生成の高められた選択率が更に認められる。後者は、恐らく、本発明による方法が高められたプロペン - 又はアクロレイン変換率の範囲で存在する高められた温度に基づき、固床触媒での生成されたアクロレイン / アクリル酸のより少ない再吸収を条件付けることに帰着する。

20

【 0 1 2 5 】

更に、本発明による方法における触媒寿命が、成分での極端な触媒負荷にも拘らず、全範囲で満足させることができることは重要である。

【 0 1 2 6 】

本発明による方法では、純粋なアクリル酸ではなく、混合物が得られ、その副生成物からアクリル酸を自体公知の方法で（例えば、精留及び / 又は結晶化的に）分離することができる。非変換のアクロレイン、プロペン及び使用された及び / 又は反応の経過中に生じた不活性希釈ガスは、気相酸化に戻すことができる。本発明による 2 段階の、プロペンから出発する気相酸化では、有利な方法で第 1 酸化段階への還流が行なわれる。当然、本発明による方法は、必要の場合には、慣用のプロペン負荷の場合にも使用することができる。

30

【 0 1 2 7 】

更に、本明細書において、変換率、選択率及び滞留時間は、他の記載のない限り、次のように定義される：

【 0 1 2 8 】

【 外 1 】

$$\text{出発物質の変換率 (\%)} = \frac{\text{変換された出発物質のモル数}}{\text{使用された出発物質のモル数}} \times 100$$

$$\text{生成物生成の選択率} = \frac{\text{生成物に変換する出発物質のモル数}}{\text{変換された出発物質のモル数}} \times 100$$

10

$$\text{滞留時間 (秒)} = \frac{\text{触媒で充填された反応器 (1) の空体積}}{\text{反応ガス出発混合物の流通量 (NL)}} \times 3600$$

【0129】

例及び比較例

a) 固床触媒1の製造

20

1. 出発物質1の製造

硝酸酸性の硝酸ビスマス水溶液 (Bi 1 1 2 . 2 質量%、遊離の硝酸 3 ~ 5 質量% ; 比重 : 1 . 2 2 ~ 1 . 2 7 g / m l) 7 7 5 k g 中に、タングステン酸 (W 7 2 . 9 4 質量%) 2 0 9 . 3 k g を少量づつ 2 5 で攪拌加入させた。得られた水性混合物を、引き続き更に 2 時間 2 5 で攪拌し、引き続き噴霧乾燥させた。

【0130】

噴霧乾燥は、回転盤噴霧塔中で、向流で、ガス進入温度 300 ± 10 及びガス排出温度 100 ± 10 で行なった。得られた噴霧粉末を、引き続き、 $780 \sim 810$ の範囲の温度でか焼した (通気回転管炉 (内体積 1.54 m^3 、空気 $200 \text{ Nm}^3 / \text{h}$) 中で)。か焼温度の正確な調整の際に、それを、か焼生成物の目的の相組成に適合させて行なわれるべきであることが重要である。相 WO_3 (単斜晶系) 及び $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は所望であり、 Bi_2WO_6 (ルセライト) の存在は不所望である。従って、か焼後に、なお、化合物 Bi_2WO_6 が、粉末レントゲン回折図中で、反射角 $2\theta = 28.4^\circ$ (CuK α -線) で検出可能である場合には、反射の消滅が達成されるまで、精製を繰り返し、か焼温度を前記の温度範囲内で高めるべきである。そうして得られる予備生成されたか焼混合酸化物を、得られる粒度の X_{50} -値 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 又は DIN 66141 参照) が $5 \mu\text{m}$ となるように粉碎した。次いで、粉碎物を、微粉末の SiO_2 1 質量% (粉碎物に対して) と (嵩密度 150 g/l ; SiO_2 -粒子の X_{50} -値は $10 \mu\text{m}$ であり、BET-表面積は $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった) 混合した。

30

40

【0131】

2. 出発物質2の製造

水 600 L 中に 7 モリブデン酸アンモニウム 213 kg を 60 で攪拌下で溶かすことによって溶液 A を製造し、生じる溶液に、 60 及び攪拌を保持しながら、 20 の水酸化カリウム水溶液 (KOH 46.8 質量%) 0.97 kg を加えた。

【0132】

硝酸コバルト水溶液 (Co 12.4 質量%) 262.9 kg 中に硝酸鉄水溶液 (Fe 14.2 質量%) 116.25 kg を 60 で装入することによって溶液 B を製造した。引き続き、 60 の保持下に、溶液 B を、 30 分間に渡って連続的に、前以て入れておいた溶液 A 中にポンプで入れた。引き続き 60 で 15 分間攪拌した。次いで、生じた水性混合

50

物に、珪酸ゲル (SiO_2 46.80 質量%、比重: 1.36 ~ 1.42 g/ml、pH 8.5 ~ 9.5、アルカリ含量最高 0.5 質量%) 19.16 kg を加え、次いで更になお 15 分間 60 で撹拌した。

【0133】

引き続き、回転盤噴霧塔中で、向流で、噴霧乾燥させた (ガス進入温度: 400 ± 10 、ガス排出温度: 140 ± 5)。生じた噴霧粉末は、熱損失約 30 質量%を示した (3 時間 600 で灼熱)。

【0134】

3. 多種金属酸化物物質の製造

出発物質 1 に、化学量論の多種金属酸化物物質:

【0135】

【化11】



【0136】

を得るために必要な量の出発物質 2 を均一に混合させた。前記の総物質に対して、付加的に、微粉末のグラファイト (篩分析: $< 24 \mu\text{m}$ 最小 50 質量%、 $> 24 \mu\text{m}$ 及び $< 48 \mu\text{m}$ 最高 10 質量%、 $> 48 \mu\text{m}$ 最高 5 質量%、BET - 表面積: $6 \sim 13 \text{m}^2/\text{g}$) 1.5 質量% を均一に加入混合させた。生じた乾燥混合物を、長さ 3 mm、外径 5 mm 及び壁厚 1.5 mm の中空筒に圧縮し、引き続き、次のように熱処理した。

【0137】

空気が流通するマッフル炉 (内体積 60 L、活性物質前駆物質 1 g 当たり空気 1 L/h) 中で、加熱率 $180 / \text{h}$ で、先ず室温 (25) から 190 まで加熱した。この温度を 1 時間保持し、次いで、加熱率 $60 / \text{h}$ で 210 まで高めた。この 210 を再び 1 時間保持し、その後に、これを加熱率 $60 / \text{h}$ で 230 まで高めた。この温度を同様に 1 時間保持し、その後に、これを再び加熱率 $60 / \text{h}$ で 265 まで高めた。この 265 を引き続き同様に 1 時間保持した。その後に、先ず室温まで冷却し、そうして分解相を実際に終了した。次いで、加熱率 $180 / \text{h}$ で 465 まで加熱し、このか焼温度を 4 時間保持した。生成した完全触媒環状物から成る床は、固床触媒 1 を形成した。

【0138】

b) 固床触媒 2 の製造

1. 触媒活性酸化物物質 $\text{Mo}_{0.12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$ の製造

酢酸銅 (II) 1 水和物 190 g を、水 2700 g 中に入れ、溶液 I にした。水 5500 g 中に、順次に、7 モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 860 g、メタバナジウム酸アンモニウム 143 g 及びパラタングステン酸アンモニウム 7 水和物 126 g を 95 で溶かし、溶液 II にした。引き続き、溶液 I を、1 度に、溶液 II に装入し、引き続き、再び溶液が生じるまでの量の、25 質量%の NH_3 水溶液を添加した。110 の排出温度で、これを噴霧乾燥させた。生じた噴霧粉末を、粉末 1 kg 当たり、30 質量%の酢酸水溶液 0.25 kg と共に、ベルナー & フライダラー社 (Fa. Werner & Pfeleiderer) 製の Typ ZS1-80 の捏和機で捏ね、引き続き、乾燥箱中で 10 時間 110 の温度で乾燥させた。

【0139】

そうして得られた触媒前駆物質 700 g を、回転管炉 (長さ 50 cm、内径 12 cm) 中で、空気/窒素混合物 [$(\text{N}_2 200 \text{L} / \text{空気 } 15 \text{L}) / \text{h}$] 中で、か焼させた。か焼の範囲で、捏和物を先ず 1 時間かかって室温 (約 25) から連続的に 325 まで加熱した。引き続き、4 時間、この温度に保った。次いで、15 分間かかって 400 まで加熱し、この温度で 1 時間保持し、次いで室温まで冷却させた。

【0140】

か焼された触媒活性物質を、微粉末に粉碎し、その粉末粒子の 50% をメッシュ幅 1 ~ 10 μm の篩に通すと、50 μm 以上の最長を有するその粒子成分は、1% よりも少なかった。

10

20

30

40

50

た。

【 0 1 4 1 】

2 . シェル型触媒製造

環状の担体本体（外径 7 mm、長さ 3 mm、内径 4 mm、ステアタイト、EP - B 7 1 4 7 0 0 による表面粗性 $R_z 45 \mu m$ 及び担体本体の体積に対する孔総体積 1 体積%を有する、製造社：Caramtec DE）2 8 k g を、内体積 2 0 0 L の糖衣釜（傾斜角 90° ; Fa. Loedige, DE の Hicoater）中に充填した。引き続き、糖衣釜を 1 6 U / 分で回転させた。H₂O 7 5 質量% 及びグリセリン 2 5 質量% から成る水溶液 2 0 0 0 g を、ノズルを経て、担体本体上に 2 5 分間かけて噴霧した。同時に、同じ時間で、a) からの触媒活性酸化物粉末 7 k g を、噴霧ノズルの噴霧円錐体の外側の床溝を介して連続的に供給した。被覆の間に、供給された粉末は完全に担体本体の表面上に取り込まれ、微粉末の酸化物活性物質の凝集は認められなかった。粉末及び水溶液の供給の終了後に、回転速度 2 回転 / 分で、2 0 分間 1 1 0 の熱気を糖衣釜中に吹き込んだ。引き続き、更に 2 時間 2 5 0 で、静止床（床板炉）中で空気下で乾燥させた。その酸化物活性物質の成分が、総物質に対して、2 0 質量% である環状のシェル型触媒を得た。シェル厚は、 $230 \pm 25 \mu m$ で担体本体の表面及び異なる担体本体の表面を覆っていた。生成したシェル型触媒環状物からの床は、固床触媒 2 を形成した。

10

【 0 1 4 2 】

c) プロペンからアクリル酸への気相触媒的酸化

1 . 第 1 反応工程

第 1 反応管（V 2 A 鋼鉄；外径 3 0 mm；壁厚 2 mm；内径 2 6 mm、長さ：4 3 9 c m、及び反応管中の温度を測定することができる熱電対の収容のための反応管中央に中心を有する熱管（外径 4 mm））に、下から上に、接触台（長さ 4 4 c m）上で、先ず、粗面を有するステアタイト球（直径 4 ~ 5 mm；反応ガス出発混合物 1 の加熱のための不活性物質）を 3 0 c m の長さに、及び引き続き a) で製造した完全触媒環状物を 3 0 0 c m の長さに装填し、その後に、装填物を後床として 3 0 c m の長さで前記のステアタイト球で密閉した。残った 3 5 c m の接触管を空のまま残した。

20

【 0 1 4 3 】

固形物を装填した第 1 反応管部分を、管の囲りに鑄て付けられた各 3 0 c m 長さの筒状の 1 2 個の、電気加熱テープによって加熱されるアルミニウム - ブロックを用いて恒温保持した（窒素で泡立てた塩浴を用いて対応した加熱された反応管を用いる比較実験は、アルミニウムブロック - 恒温保持が塩浴 - 恒温保持をシュミレートすることができることを示した）。流れ方向での最初の 6 個のアルミニウムブロックが、反応帯域 A を定義し、残ったアルミニウムブロックが反応帯域 B を定義した。固形物のない反応管末端を、高められた圧力下で存在する水蒸気で 2 2 0 に保持した。

30

【 0 1 4 4 】

2 . 第 2 反応工程

第 2 反応管（V 2 A 鋼鉄；外径 3 0 mm；壁厚 2 mm；内径 2 6 mm、長さ：4 3 9 c m、及び反応管中の温度を測定することができる熱電対の収容のための反応管中央に中心を有する熱管（外径 4 mm））に、下から上に、接触台（長さ 4 4 c m）上で、先ず、粗面を有するステアタイト球（直径 4 ~ 5 mm；反応ガス出発混合物 2 の加熱のための不活性物質）を 3 0 c m の長さに、及び引き続き b) で製造されたシェル型触媒環状物を 3 0 0 c m の長さに装填し、その後に、装填物を後床として 3 0 c m の長さで前記のステアタイト球で密閉した。残った 3 5 c m の接触管を空のまま残した。

40

【 0 1 4 5 】

固形物を装填した第 2 反応管部分を、管の囲りに鑄て付けられた各 3 0 c m 長さの筒状の 1 2 個のアルミニウム - ブロックを用いて恒温保持した（窒素で泡立てた塩浴を用いて対応して加熱された反応管を用いる比較実験は、アルミニウムブロック - 恒温保持が塩浴 - 恒温保持をシュミレートすることができることを示した）。流れ方向での最初の 6 個のアルミニウムブロックが、反応帯域 C を定義し、残った 6 個のアルミニウムブロックが反応

50

帯域Dを定義した。固形物のない反応管末端を、圧力下に存在する水蒸気で220に保持した。

【0146】

3. 気相酸化

前記の第1反応管に、次の組成の反応ガス出発混合物を連続的に装填し、この際、第1反応管の負荷及び恒温保持を変化させた：

プロペン6～6.5体積%、

H₂O3～3.5体積%、

CO0.3～0.5体積%、

CO₂0.8～1.2体積%、

アクロレイン0.025～0.04体積%、

O₂10.4～10.7体積%及び

100%までの残量として分子状窒素。

【0147】

第1反応工程の生成混合物から、第1反応管の入口で、ガスクロマトグラフィー分析のための少量の試料を取り出した。その他は、生成ガス混合物を、25の温度を有する空気のノズル供給下に、次のアクロレイン酸化工程（アクリル酸への）に直接送り込んだ（反応工程2）。アクロレイン酸化工程の生成ガス混合物から、同様にガスクロマトグラフィー分析のための少量の試料を取り出した。その他は、アクリル酸を第2反応工程の生成ガス混合物から自体公知の方法で分離し、残った残留ガス部分を、プロペン酸化工程の装填のために再度使用した（いわゆる循環ガスとして）が、これは、前記の装填ガスのアクロレイン含量及び供給組成の僅かな変化を説明している。

【0148】

第1反応管の入口での圧力は、選択されたプロペン負荷に依存して3.0～0.9バールの範囲で変化した。反応帯域A、Cの端部に、同様に、分析箇所があった。第2反応管の入口での圧力は、アクロレイン負荷に依存して2～0.5バールの範囲で変化した。

【0149】

選択された負荷及び選択されたアルミニウム - 恒温保持及び実施された空気供給（第1反応工程後）に依存して達成された結果を、次の表に示す。

【0150】

T_A、T_B、T_C、T_Dは、反応帯域A、B、C及びD中のアルミニウムブロックの温度を表わす。

【0151】

U_{PA}は、反応帯域Aの端部でのプロペン変換率である。

【0152】

U_{PB}は、反応帯域Bの端部でのプロペン変換率である。

【0153】

S_{WP}は、第1反応工程後の全体として見たアクロレイン生成及びアクリル酸副生成物生成の、変換されたプロペンに対する選択率である。

【0154】

U_{AC}は、反応帯域Cの端部でのアクロレイン変換率である。

【0155】

U_{AD}は、反応帯域Dの端部でのアクロレイン変換率である。

【0156】

U_{PD}は、反応帯域Dの端部でのプロペン変換率である。

【0157】

S_{AS}は、第2反応工程後のアクリル酸生成の、変換されたプロペンに対する選択率である。

【0158】

RZA_{AS}は、第2反応管の出口でのアクリル酸の空 - 時 - 収率である。

【 0 1 5 9 】

Vは、反応ガス出発混合物 2 中の分子状酸素：アクロレインのモル比である。

Mは、第 1 反応工程後にノズル供給された空気量である。

【 0 1 6 0 】

【表 1】

表

プロペン負荷 [プロペンNL/1・h]	T _A [°C]	T _B [°C]	U _{PA} (%)	U _{PB} (%)	S _{WP} (%)	M (NL/h)	V
125	316	316	78,2	94,1	97,8	490	1,40
175	328	328	79,9	94,6	96,6	685	1,42
175	320	341	72,1	95,0	97,4	680	1,37
200	325	347	73,7	94,5	98,1	775	1,38

表の続き

アクロレイン負荷 [アクロレインNL/1・h]	T _C [°C]	T _D [°C]	U _{AC} (%)	U _{AD} (%)	U _{PD} (%)	S _{AS} (%)	RZ _{AS} (g/1・h)
107	262	262	92,3	99,3	94,1	95,4	162,5
148	267	267	93,2	99,3	94,6	95,2	225,3
152	254	270	76,1	99,3	95,0	95,8	232,2
173	257	273	78,3	99,4	94,5	95,8	264,0

10

20

30

40

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 199 27 624.2
(32)優先日 平成11年6月17日(1999.6.17)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号 199 48 248.9
(32)優先日 平成11年10月7日(1999.10.7)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(74)復代理人 100114292
弁理士 来間 清志
(74)復代理人 100182534
弁理士 バーナード 正子
(72)発明者 ジグネ ウンフェアリヒト
ドイツ連邦共和国 マンハイム ガルテンフェルトシュトラッセ 23
(72)発明者 ハイコ アーノルト
ドイツ連邦共和国 マンハイム アー 2.8
(72)発明者 アンドレアス テンテン
ドイツ連邦共和国 マイカマー シラーシュトラッセ 4
(72)発明者 ウルリヒ ハモン
ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェシュトラッセ 30
(72)発明者 ハンス-ペーター ノイマン
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ミッテルシュトラッセ 12
(72)発明者 クラウス ハルト
ドイツ連邦共和国 アルトラインゲン シュターレンヴェーク 6

合議体

審判長 井上 雅博
審判官 村守 宏文
審判官 木村 敏康

- (56)参考文献 特開平3 - 218334 (JP, A)
特開昭54 - 21966 (JP, A)
特開平8 - 92154 (JP, A)
特開昭55 - 102536 (JP, A)
特開昭63 - 93747 (JP, A)
特開平1 - 63543 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C51/235
C07C57/05