

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年10月11日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/114457 A1

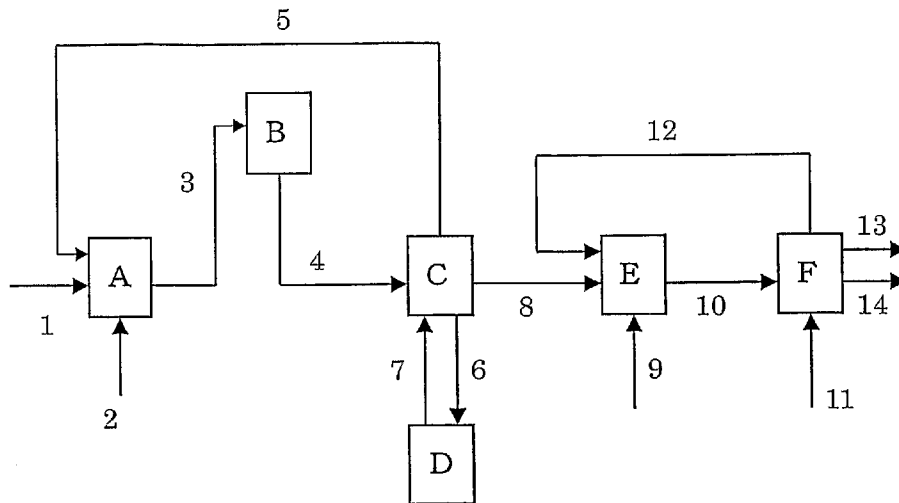
- (51) 国際特許分類:  

|                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| C07C 67/38 (2006.01) | C07C 11/12 (2006.01)  |
| B01D 3/14 (2006.01)  | C07C 11/22 (2006.01)  |
| B01D 3/40 (2006.01)  | C07C 69/653 (2006.01) |
| C07C 4/10 (2006.01)  | C07B 61/00 (2006.01)  |
| C07C 5/23 (2006.01)  |                       |
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野雅彦 (MIZUNO, Masahiko) [JP/JP]; 〒6308114 奈良県奈良市芝辻町3-5-16-2 Nara (JP). 瀬尾健男 (SEO, Tateo) [JP/JP]; 〒2600042 千葉県千葉市中央区椿森6-4-11 Chiba (JP). 鈴木哲也 (SUZUTA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒7920017 愛媛県新居浜市若水町1-5-111 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 榎本雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK,
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057512
- (22) 国際出願日: 2007年3月28日 (28.03.2007)
- (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2006-097937 2006年3月31日 (31.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: METHYL METHACRYLATE PRODUCTION PROCESS

(54) 発明の名称: メタクリル酸メチルの製造方法



(57) Abstract: A process for production of methyl methacrylate, comprising the following steps: a thermal decomposition step for thermally decomposing a hydrocarbon having 3 or more carbon atoms to yield a decomposition gas having the total content of propyne and propadiene of 2% by weight of higher; a separation step for separating a mixed solution rich in propyne and propadiene from the decomposition gas; a propyne purification step for subjecting the mixed solution to extractive distillation to separate the mixed solution into purified propyne and crude propadiene composed mainly of propadiene; an isomerization step for subjecting the crude propadiene to isomerization in the presence of an isomerization catalyst to yield crude propyne composed mainly of propyne; and a carbonylation step for reacting the purified propyne obtained in the propyne purification step with carbon monoxide and methanol in the presence of a catalyst having a metal belonging to Group 8 in the periodic table to produce methyl methacrylate.

(57) 要約: 以下の工程を含むメタクリル酸メチルの製造方法。 熱分解工程: 炭素数3以上の炭化水素を熱分解し、プロピンとプロパジエンの合計含有量が2重量%以上である分解ガスを得る工程 分離工程: 熱分解

[ 続葉有 ]

WO 2007/114457 A1



MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

工程で得られた分解ガスから、プロピン及びプロパジエンに富む混合液を分離する工程 プロピン精製工程：分離工程で得られたプロピン及びプロパジエンに富む混合液を抽出蒸留に付し、精プロピン、及びプロパジエンを主成分とする粗プロパジエンに分離する工程 異性化工程：プロピン精製工程で得られた粗プロパジエンを異性化触媒の存在下に異性化反応させ、プロピンを主成分とする粗プロピンを得る工程 カルボニル化工程：第8族金属触媒系の存在下、プロピン精製工程にて得られた精プロピンを、一酸化炭素及びメタノールと反応させることによりメタクリル酸メチルを製造する工程

## 明 細 書

### メタクリル酸メチルの製造方法

#### 5 技術分野

本発明は、メタクリル酸メチルの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、年産10万トン以上の規模で製造でき、かつ経済的であるという優れた特徴を有するメタクリル酸メチルの製造方法に関するものである。なお、メタクリル酸メチルは、合成樹脂の原料等として重要なものである。

10

#### 背景技術

エチレン、プロピレン及び芳香族炭化水素をはじめ、各種石油化学基礎原料を製造する目的で行われる、炭素数が2～10の炭化水素を熱分解するプラント（通称 エチレンプラント）（以下エチレンプラントと称する場合がある。）にて、副生するプロピンとプロパジエンの混合物を抽出により取り出し、出発原料にして、パラジウム触媒の存在下、一酸化炭素とメタノールを反応させてメタクリル酸メチルを製造する方法が、特開平02-290831号公報に記載されている。当該製造法は、工程数が短く、かつ高収率でメタクリル酸メチルを製造することができる魅力的な製造方法である。

20 しかし、本発明者らの検討によれば、通常、コモディティーケミカルズにおいて経済的に有利となる1プラント当り年産10万トン以上の規模のプラント化が、下記に示す2つの理由により困難であり、必ずしも経済的あるいは工業的に有利な製造法とはいえなかった。

25 (1) ナフサ熱分解時あるいはエタン熱分解時の分解ガス中のプロピンとプロパジエンの混合物の含量が、ナフサ熱分解のケースで、エチレン100万トンに対して2.3～3.3万トン、エタン分解のケースでエチレン100万トンに対して0.1万トンと極めて少なく、100万トンクラスのエチレンセンターに隣接

したとしても最大でメタクリル酸メチル5万トン程度しか製造できない。(石油化学プロセス29頁(石油学会編 講談社 2001年発行))

- (2) プロピン供給量を多くするために、複数のエチレンプラントからプロピンとプロパジエンの混合物を運搬して集めることは、プロピンが3重結合を含み分解爆発の危険を有する化合物であることより実用的ではない。そのため、メチルメタクリル酸メチル製造プラントの規模は、上記に記載の通り最大でも1プラント当り年産5万トンに限定される。

#### 発明の開示

- 10 かかる状況において、本発明の目的は、年産10万トン以上の規模で製造でき、かつ経済的であるという優れた特徴を有するメタクリル酸メチルの製造方法を提供する点にある。

- 本発明者らは、米国特許第6333443号明細書に記載されている、分解ガス中のプロピンとプロパジエンの混合物の含量を、2重量%以上とすることができ、  
15 きる方法に着目し、鋭意検討した結果、当該分解ガスからメタクリル酸メチル製造に供することができる品質のプロピンを経済的有利に取り出すことができ、取り出したプロピンをメタクリル酸メチル製造に供すれば、より経済的かつ工業的に有利にメタクリル酸メチルを製造することができることを見出し本発明に至った。

- 20 すなわち、本発明は、以下の工程を含むメタクリル酸メチルの製造方法に係るものである。

熱分解工程：炭素数3以上の炭化水素を熱分解し、プロピンとプロパジエンの合計含有量が2重量%以上である分解ガスを得る工程

- 25 分離工程：熱分解工程で得られた分解ガスから、プロピン及びプロパジエンに富む混合液を分離する工程

プロピン精製工程：分離工程で得られたプロピン及びプロパジエンに富む混合液を抽出蒸留に付し、精プロピン及びプロパジエンを主成分とする粗プロパジエンに分離する工程

異性化工程：プロピン精製工程で得られた粗プロパジエンを異性化触媒の存在下に異性化反応させ、プロピンを主成分とする粗プロピンを得る工程

カルボニル化工程：第8族金属触媒系の存在下、プロピン精製工程にて得られた精プロピンを、一酸化炭素及びメタノールと反応させることによりメタクリル

#### 5 酸メチルを製造する工程

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明を実施する場合のフローの例を示す。

#### 符号の説明

- 10 A：熱分解工程
- B：分離工程
- C：プロピン精製工程
- D：異性化工程
- E：カルボニル化工程
- 15 F：メタクリル酸メチル精製工程

#### 発明を実施するための形態

本発明は、下記の熱分解工程、分離工程、プロピン精製工程、異性化工程及びカルボニル化工程を含むものである。

- 20 熱分解工程は、炭素数3以上の炭化水素を原料ガスとして用いて熱分解し、プロピンとプロパジエンの合計含有量が2重量%以上である分解ガスを得る工程である。

- 25 例えば、炭素数が3以上の炭化水素を米国特許第6333443号明細書に記載の方法に準じて熱分解することにより、プロピンとプロパジエンの合計含有量が2重量%以上の分解ガスを得ることができる。供給ガスは、本質的に原料ガスと回収ガスと水蒸気からなる。原料ガスは炭素数が3以上の炭化水素であり、好ましくは炭素数が3及び4の炭化水素であり、例えば、プロパン、プロピレン、ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブタン、イソブテン、ブタジエンから選

ばれる単独もしくは2種以上の混合ガスである。回収ガスは、分離工程あるいはプロピン精製工程から分離されるガスである。水蒸気量は、通常、原料ガスと回収ガスの総量に対して通常、0.1～5重量倍、好ましくは0.5～2重量倍の範囲である。反応装置は管式分解炉であり、原料予熱部、混合原料過熱部、輻射部より構成される。原料ガスと回収ガスは予熱部に供給され予熱される。予熱部から排出されるガスにスチームが追加され、混合原料過熱部へ供給される。輻射部の管内の温度は、通常、400～1100℃の範囲である。管内温度は一定である必要はなく、温度勾配があってもよい。圧力は、通常、0.01～1.0 MPaの範囲であり、好ましくは0.05～0.3 MPaの範囲である。

5 10 分離工程は熱分解工程で得られた分解ガスから、プロピン及びプロパジエンに富む混合液を分離する工程である。

本工程の具体例としては、炭素数が2～10の炭化水素を熱分解して水素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブテン類及び芳香族炭化水素を製造するプラント（通称 エチレンプラント）の一部、例えば分離工程と共用される態様をあげることができる。ここで、炭素数が2～10の炭化水素としては、ナフサ、ブタン、プロパン及びエタンから選ばれる少なくとも一種をあげることができる。

分離工程の一層具体的で好ましい態様として、以下の工程を含むものを例示することができる。

20 第一蒸留工程：熱分解工程で得られた分解ガスを冷却した後第一蒸留塔に供給し、塔底より取り出される炭素数が4以上の炭化水素からなる留分1及び塔頂より取り出される水素及び炭素数1～3の炭化水素を主成分とする留分2に分離する工程

25 第二蒸留工程：第一蒸留工程で得られた留分2を第二蒸留塔に供給し、塔底より取り出される炭素数3の炭化水素を主成分とする留分3及び塔頂より取り出される水素及び炭素数1～2の炭化水素を主成分とする留分4に分離する工程

第三蒸留工程：第二蒸留工程で得られた留分3を第三蒸留塔に供給し、塔底より取り出されるプロピン及びプロパジエンを主成分とする留分5及び塔頂より取り出されるプロピレンを主成分とする留分6に分離する工程

熱分解工程から出てくる分解ガスは、通常、水素、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、プロピン、プロパジエン、ブタン、ブテン類、芳香族炭化水素を主成分とする。この際、当該分解ガス中の、水素、エチレン、アセチレン、プロピレン、ブテン類、芳香族炭化水素は、各種石油化学基礎原料を製造する目的で行われる、炭素数が2～10の炭化水素を熱分解するエチレンプラントの製品と共通であることから、分離工程はエチレンプラントの分離工程と共用することもできる。もちろん、分離工程をメチルメタクリル酸メチルプラント単独で所有して、メタクリル酸メチルと水素、エチレン、アセチレン、プロピレン、ブテン類、芳香族炭化水素等を併産してもよい。しかし、その場合、エチレン等の併産物の生産量は、メタクリル酸メチルの製造量に連動したものになる。通常、メタクリル酸メチルの需要は、エチレン等と比較して小さく、そのため、分離工程をメチルメタクリル酸メチルプラント単独で所有する場合は、1プラント当りのエチレン等の生産量は、エチレンプラントと比較して小さいものとなり、分離工程の製品当りの設備費負担が大きく、経済的に不利である。そのため、分離工程はエチレンプラントと共用して、エチレン等の併産物はエチレンプラントへ供して、分離工程の途中で得られるプロピンとプロパジエンの混合物の含量が高い留分のみをメタクリル酸メチルプラントへ供することがより好ましい。例えば、分解ガスは、エチレンプラントの分解炉から出てくる分解ガスと混合され、急冷された後、分離工程の第一蒸留塔へ供給される。

第一蒸留塔の塔底より取り出される留分1は、通常、ブタン、ブテン、芳香族炭化水素、水であり、この成分はエチレンプラントに供されエチレンプラントの製品となる。塔頂より取り出される留分2は、通常、水素、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン、プロピン、プロパジエンが主成分であり、プロパン、プロピレン、プロピン、プロパジエンを液化させるため圧縮機により圧縮された後、第二蒸留塔へ供され、プロパン、プロピレン、プロピン、

プロパジエンを主成分とする留分3と、水素、メタン、エタン、エチレン、アセチレンを主成分とする留分4に分離される。留分4は、留分1と同様にエチレンプラントに供され、エチレンプラントの有効成分となる。一方、留分3は、第三蒸留塔へ供され、プロピレンを主成分とする留分5とプロパン、プロピン、プロパジエンを主成分とする留分6に分離される。留分5も留分1、留分4と同様にエチレンプラントの有効成分としてエチレンプラントに供される。留分6は、プロピン精製工程へ供される。留分6は、さらに精密にプロパンを主成分とする留分と、プロピン、プロパジエンに富む留分に分離された後、プロピン、プロパジエンに富む留分のみプロピン精製工程へ供されてもよい。この場合、プロパンを主成分とする留分は熱分解工程へリサイクルされる。

プロピン精製工程は、分離工程で得られたプロピン及びプロパジエンに富む混合液を抽出蒸留に付し、精プロピン、及びプロパジエンを主成分とする粗プロパジエンに分離する工程である。

分離工程で得られたプロパン、プロピン、プロパジエンを主成分とする留分6の混合液あるいは、留分6をさらに精密に分離したプロピンとプロパジエンに富む混合液を抽出蒸留に付し、抽出溶剤への溶解度差を利用して精プロピンを分離することができる。当該抽出蒸留に供される混合液はプロピレンを含んでいてもよい。プロピン精製工程の抽出溶剤としては、プロピン、プロパジエン、プロパン、プロピレンの溶解度に差があるものであれば特に限定されないが、N, N-ジメチルホルムアミドが、プロピン分離能、経済性、化学安定性及び工業的入手の容易性の観点から好ましい。N, N-ジメチルホルムアミドを抽出溶剤として使用した場合、溶解度はプロピンが最も高く、次がプロパジエン、3番目がプロピレン、最も低いのがプロパンの順である。例えば、N, N-ジメチルホルムアミドを抽出溶剤として使用すると、以下に記載する抽出工程及びプロパジエン放散工程を経て、メタクリル酸メチル製造に供するに十分足る品質を有する精プロピンを得ることができる。精プロピンの品質としては、通常、プロパン、プロピレン、プロパジエンの各々の含量が1重量%以下、好ましくは、1000重量ppm以下、より好ましくは、100重量ppm以下である。



抽出工程は、分離工程で得られた、プロパン、プロピン、プロパジエンを主成分とする留分6、あるいは、留分6をさらに精密に分離したプロピンとプロパジエンに富む混合液と、N，N-ジメチルホルムアミドを抽出蒸留塔に供し、塔底よりプロピン、プロパジエン及びN，N-ジメチルホルムアミドを主成分とする  
5 混合物を得て、塔頂よりプロパンを主成分とする混合物を得る工程である。

プロパジエン放散工程は、抽出工程で得られたプロピン、プロパジエン及びN，N-ジメチルホルムアミドを主成分とする混合物を放散塔に供し、熱を加え、溶解度の低いプロパジエンを主成分とする粗プロパジエンを放散し、塔底にプロピンとN，N-ジメチルホルムアミドを主成分とする液を得る工程である。

10 プロピン蒸留工程は、放散塔の塔底に得られたプロピンとN，N-ジメチルホルムアミドを主成分とする液を、蒸留塔に供し塔頂より精プロピンを得る工程である。

抽出工程の塔頂に出てくるプロパンを主成分とする混合物は、熱分解工程へ回収ガスとしてリサイクルされる。プロパジエン放散工程にて放散される粗プロパ  
15 ジエンは異性化工程へ供される。プロピン蒸留工程の塔底に残ったN，N-ジメチルホルムアミドは、そのまま抽出工程へリサイクルしてもいいし、蒸留により精製した後、抽出工程へリサイクルしてもよい。

異性化工程は、プロピン精製工程で得られた粗プロパジエンを異性化触媒の存在下に異性化反応させ、プロピンを主成分とする粗プロピンを得る工程である。

20 粗プロパジエンは、例えば、特開平02-290831号公報に記載の方法に準じて熱力学的に安定なプロピンへ異性化できる。供給液のプロピンとプロパジエンの比は特に限定されないが、通常、プロピン/プロパジエンの比は2以下である。反応器から出てくる異性化反応物の、プロピン/プロパジエンの比は、反応温度、反応器への滞留時間に依存するが、通常、3以上、好ましくは、5以上  
25 である。反応形態は、液相懸濁床、液相固定床、気相固定床等特に限定されない。異性化工程で得られた粗プロピンは、プロピン精製工程に供給することが、経済性の観点から好ましい。異性化触媒としては、異性化能、経済性及び工業的入手

の容易性の観点から、アルミナ上に担持されたアルカリ金属又はアルカリ金属酸化物が好ましい。

カルボニル化工程は、第8族金属触媒系の存在下、プロピン精製工程にて得られた精プロピンを一酸化炭素とメタノールと反応させることによりメタクリル酸メチルを製造する工程である。

プロピン精製工程で得られた精プロピンと一酸化炭素とメタノールを第8族金属触媒系の存在下反応させることによりメタクリル酸メチルを製造することができる。第8族金属触媒系としては、反応選択性の観点から、パラジウム元素を含有する触媒が好ましい。使用量は特に限定されないが、経済的観点より通常プロピンに対して1モルパーセント以下、好ましくは、0.1モルパーセント以下、より好ましくは、0.01モルパーセント以下である。一方、反応性の観点より、通常、0.00001モルパーセント以上、好ましくは、0.0001モルパーセント以上である。リン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含む化合物を配位子として反応液に共存させ、反応選択性、触媒活性を制御することができる。配位子としては、特に限定されないが、反応選択性、触媒活性の観点から、特開平04-215851号公報に記載されているジアリール（アルキル置換2-ピリジル）ホスフィンを共存させることが好ましい。使用量は、特に限定されないが、通常、第8族金属触媒に対して0.1～10モル倍の範囲である。溶媒は、プロピン、一酸化炭素、メタノール及び第8族金属触媒系を溶解するものであれば特に限定されないが、反応原料でもあるメタノールを溶媒として使用することが、リサイクルの容易性の観点から好ましい。使用量は特に限定されない。一酸化炭素は、例えば、炭化水素の水蒸気改質法、部分燃焼法で製造することができ、その製造法は特に限定されない。二酸化炭素、水素が、一酸化炭素に混入すると副反応を併発させるので、前処理で除去しておくことが好ましい。反応形態は特に限定されないが、通常、液相均一系反応である。反応温度は、生成するメタクリル酸メチルの重合抑制の観点から100℃以下が好ましい。

本発明の製造方法は、下記のメタクリル酸メチル精製工程を含むことが、メタクリル酸メチル品質及び原料リサイクルによる経済性改善の観点から、好ましい。

メタクリル酸メチル精製工程は、カルボニル化工程で得られた反応混合物を、ガス放散操作、蒸留操作及び／又は抽出操作に付し、未反応の一酸化炭素、プロピン及びメタノールを回収するとともに、メタクリル酸メチルを精製する工程である。

- 5 カルボニル化工程から出てくる反応液は、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、メタノール、プロピン、一酸化炭素、第8金属触媒系を主成分として含む。このうち、クロトン酸メチルは副生成物であり、生成物は系外に除去する必要がある。メタノール、プロピン、一酸化炭素、第8金属触媒系はリサイクルされることが好ましい。分離方法は特に限定されないが、通常、沸点差を利用した蒸留、
- 10 あるいは、抽出溶剤への溶解度差を利用した抽出蒸留による分離が有利である。例えば、先ず、ガス放散塔にてガス成分である一酸化炭素と溶媒に溶解していない一部のプロピンが放散される。液に溶解しているプロピンは、不活性ガスを供給することにより一部同伴させて放散できる。同伴ガスとしては、窒素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン等が挙げられるが、放散後の分離を省略できることから、反応原料でもある一酸化炭素を使用するのが好ましい。使用量は、1パスで一酸化炭素が反応してメタクリル酸メチルに変換される分が好ましい。この量で、プロピンの放散が不十分な場合は、窒素、アルゴン、二酸化炭素、メタン等から選ばれる単独、又は2種以上の混合ガスを共供給してもよい。分離された、一酸化炭素とプロピンはカルボニル化工程にリサイクルされる。次に、
- 20 メタクリル酸メチルより蒸気圧の高い成分が蒸留により分離される。メタクリル酸メチルより蒸気圧の高い成分とは、例えば、プロピン、メタノールである。その後、メタクリル酸メチルが蒸留され、塔底にクロトン酸メチルと第8金属触媒系を主成分とする混合液が残る。クロトン酸メチルと第8金属触媒系を主成分とする混合液は廃棄してもかまはないが、通常、第8金属は高価であることよりリ
- 25 サイクルすることが好ましい。リサイクル方法は、特に限定されないが、通常、クロトン酸メチルと第8金属触媒系を主成分とする混合液からカルボニル化工程で発生するクロトン酸メチル分に相当する量のみを系外に除去し、残りをカルボニル化工程にリサイクルする方法である。メタクリル酸メチル精製工程の温度

は、メタクリル酸メチルの重合抑制の観点より100℃以下が好ましい。重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としてはたとえば、ハイドロキノン等が挙げられる。

## 5 実施例

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

### 実施例1

以下の前提で製造される精プロピン経由で、メタクリル酸メチル製造を行う場合、例えば、図1のフローと表1及び2の物質収支により最適に実施することができる。

図中の番号は表中の流体番号に対応している。

前提(1)：熱分解工程では原料としてプロパンを使用し米国特許第6333443号明細書に準じてプロピンとプロパジエンの組成が2重量%以上である分解ガスを製造する。

前提(2)：分離工程はエチレンプラントの分離工程と共用する。そのため、炭素数3以外の炭化水素成分(留分)については記載を省略した。

熱分解工程(A)の分解炉に、プロパン(流体番号1)を34T/h、回収プロパン類(流体番号5)10.11T/h、水蒸気(流体番号2)44.14T/hを供給し、熱分解させることにより、プロピンとプロパジエンの合計含有量が9.3重量%である分解ガス(流体番号3)88.25T/hを得る。得られる分解ガス(流体番号3)は、エチレンプラントの分離工程(B)に供給され、当該エチレンプラントの流体と合算され、先ず、第一の蒸留塔にて、塔底より取り出される炭素数4以上の留分1と塔頂より取り出される炭素数3以下の留分2に分離される。得られた炭素数3以下の留分2は、第二の蒸留塔で塔底より取り出される炭素数3の留分3と塔頂より取り出される炭素数2以下の留分4に分離される。留分3はプロピレン、プロパン、プロピン、プロパジエンより成る。続いて、当該留分3は、第3の蒸留塔にて、塔頂にプロピレンよりなる留分5、

塔底にプロパン、プロピン、プロパジエン、プロピレンよりなる留分6（流体番号4）へと分離される。この時、留分6（流体番号4）の流量は17.83 T/hとなる。このようにして得られる留分6（流体番号4）は、プロピン精製工程（C）にて、N,N-ジメチルホルムアミドを抽出溶剤として抽出蒸留を行うことにより精製され、回収プロパン類（流体番号5）10.11 T/h、プロパジエンを主成分とする粗プロパジエン（流体番号6）17.37 T/h、精プロピ

5      ン（流体番号8）7.69 T/hに分離される。粗プロパジエン（流体番号6）は、異性化工程（D）にて、炭酸カリウム担持アルミナ触媒により異性化され、粗プロピン（流体番号7）17.37 T/hとなり、プロピン精製工程（C）に

10     リサイクルされる。プロピン精製工程（C）にて得られた、精プロピン（流体番号8）7.69 T/hは、メタノール（流体番号9）6.08 T/h及びメタクリル酸メチル精製工程に供給される一酸化炭素（流体番号11）5.82 T/hが合算されたメタクリル酸メチル精製工程から出るリサイクル留分（流体番号12）14.46 T/hと共に、カルボニル化工程（E）に供され、パラジウム触

15     媒系の存在下反応し、メタクリル酸メチル20.2 T/hを含む反応混合物（流体番号10）27.8 T/hが得られる。得られた反応混合物（流体番号10）及び一酸化炭素（流体番号11）5.82 T/hがメチルメタクリル酸メチル精製工程（F）に供され、ガス放散、蒸留操作により、一酸化炭素、プロピン、メ

20     タノールを主成分とするリサイクル留分（流体番号12）14.46 T/h、精メタクリル酸メチル（流体番号13）18.75 T/h、高沸留分（流体番号14）1.36 T/hに分離される。





#### 産業上の利用可能性

本発明により、年産10万トン以上の規模で製造でき、かつ経済的であるという優れた特徴を有するメタクリル酸メチルの製造方法を提供することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 以下の工程を含むメタクリル酸メチルの製造方法。

熱分解工程：炭素数3以上の炭化水素を熱分解し、プロピンとプロパジエンの  
5 合計含有量が2重量%以上である分解ガスを得る工程

分離工程：熱分解工程で得られた分解ガスから、プロピン及びプロパジエンに  
富む混合液を分離する工程

プロピン精製工程：分離工程で得られたプロピン及びプロパジエンに富む混合  
液を抽出蒸留に付し、精プロピン、及びプロパジエンを主成分とする粗プロパジ  
10 エンに分離する工程

異性化工程：プロピン精製工程で得られた粗プロパジエンを異性化触媒の存在  
下に異性化反応させ、プロピンを主成分とする粗プロピンを得る工程

カルボニル化工程：第8族金属触媒系の存在下、プロピン精製工程にて得られ  
た精プロピンを、一酸化炭素及びメタノールと反応させることによりメタクリル  
15 酸メチルを製造する工程

2. 分離工程が、炭素数が2～10の炭化水素を熱分解して水素、メタン、エタ  
ン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブテン類及び芳香族炭化水素を製造する  
プラントの分離工程と共用される請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 炭素数が2～10の炭化水素が、ナフサ、ブタン、プロパン及びエタンから  
20 選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第2項に記載の製造方法。

4. 分離工程が以下の工程を含む請求の範囲第1項に記載の製造方法。

第一蒸留工程：熱分解工程で得られた分解ガスを冷却した後第一蒸留塔に供給  
し、塔底より取り出される炭素数が4以上の炭化水素からなる留分1及び塔頂よ  
り取り出される水素及び炭素数1～3の炭化水素を主成分とする留分2に分離  
25 する工程

第二蒸留工程：第一蒸留工程で得られた留分2を第二蒸留塔に供給し、塔底よ  
り取り出される炭素数3の炭化水素を主成分とする留分3及び塔頂より取り出  
される水素及び炭素数1～2の炭化水素を主成分とする留分4に分離する工程

第三蒸留工程：第二蒸留工程で得られた留分3を第三蒸留塔に供給し、塔底より取り出されるプロピン及びプロパジエンを主成分とする留分6及び塔頂より取り出されるプロピレンを主成分とする留分5に分離する工程

5. 以下の工程を含む請求の範囲第1項に記載の製造方法。
- 5     メタクリル酸メチル精製工程：カルボニル化工程で得られた反応混合物を、ガス放散操作、蒸留操作及び／又は抽出操作に付し、未反応の一酸化炭素、プロピン及びメタノールを回収するとともに、メタクリル酸メチルを精製する工程
6. 異性化工程で得られた粗プロピンをプロピン精製工程に供給する請求の範囲第1項に記載の製造方法。
- 10    7. プロピン精製工程の抽出溶剤がN, N-ジメチルホルムアミドである請求の範囲第1項に記載の製造方法。
8. 異性化触媒がアルミナ上に担持されたアルカリ金属又はアルカリ金属酸化物である請求の範囲第1項に記載の製造方法。
9. 第8族金属触媒系がパラジウム元素を含有する請求の範囲第1項に記載の製造方法。
- 15

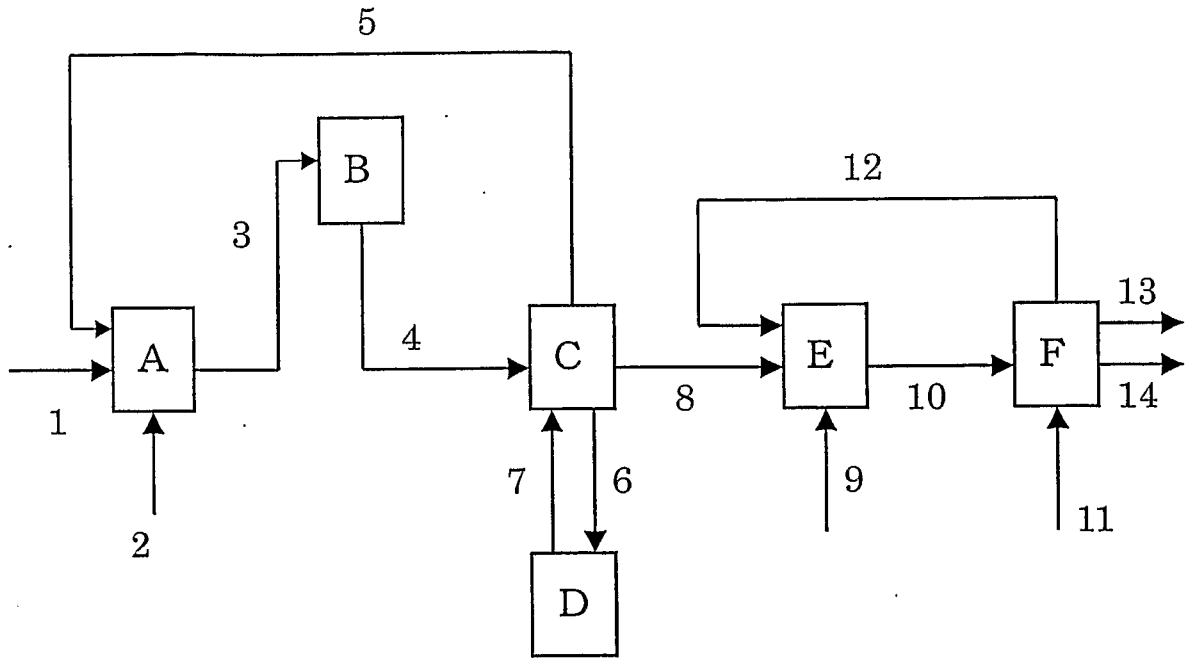


图 1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/057512

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07C67/38(2006.01)i, B01D3/14(2006.01)i, B01D3/40(2006.01)i, C07C4/10(2006.01)i, C07C5/23(2006.01)i, C07C11/12(2006.01)i, C07C11/22(2006.01)i, C07C69/653(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)

C07C67/38, B01D3/14, B01D3/40, C07C4/10, C07C5/23, C07C11/12, C07C11/22, C07C69/653, 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 | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP 5-194317 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.),<br>03 August, 1993 (03.08.93),<br>Claims; Par. Nos. [0008], [0011], [0017]<br>& EP 539628 A1       | 1-9                   |
| X         | JP 2-290831 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.),<br>30 November, 1990 (30.11.90),<br>Claims; examples<br>& EP 392601 A2 & US 5081286 A              | 1-9                   |
| X         | JP 2000-510818 A (Imperial Chemical Industries PLC.),<br>22 August, 2000 (22.08.00),<br>Claims; page 6, lines 6 to 12; examples<br>& EP 1019345 A1 & WO 97/27160 A1 | 1-9                   |

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  
14 June, 2007 (14.06.07)

Date of mailing of the international search report  
26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C67/38(2006.01)i, B01D3/14(2006.01)i, B01D3/40(2006.01)i, C07C4/10(2006.01)i, C07C5/23(2006.01)i, C07C11/12(2006.01)i, C07C11/22(2006.01)i, C07C69/653(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>  |  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
|---|--|------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|--|--|---|--|--------------------------|------------------|-----------------------------|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C67/38, B01D3/14, B01D3/40, C07C4/10, C07C5/23, C07C11/12, C07C11/22, C07C69/653, C07B61/00</p>  |  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>   |  |                  | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報                   | 1971-2007年   | 日本国実用新案登録公報  | 1996-2007年                                     | 日本国登録実用新案公報   | 1994-2007年   |                          |                  |                             |  |
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 日本国公開実用新案公報   | 1971-2007年   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 日本国実用新案登録公報   | 1996-2007年   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 日本国登録実用新案公報   | 1994-2007年   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p>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)</p>  |  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-194317 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1993.08.03, 特許請求の範囲、【0008】、【0011】、【0017】 &amp; EP 539628 A1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2-290831 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1990.11.30, 特許請求の範囲、実施例 &amp; EP 392601 A2 &amp; US 5081286 A</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>   |  |                  | 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号              | X  | JP 5-194317 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1993.08.03, 特許請求の範囲、【0008】、【0011】、【0017】 & EP 539628 A1 | 1-9  | X   | JP 2-290831 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1990.11.30, 特許請求の範囲、実施例 & EP 392601 A2 & US 5081286 A | 1-9                      |                  |                             |  |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| X   | JP 5-194317 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1993.08.03, 特許請求の範囲、【0008】、【0011】、【0017】 & EP 539628 A1 | 1-9              |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| X   | JP 2-290831 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 1990.11.30, 特許請求の範囲、実施例 & EP 392601 A2 & US 5081286 A   | 1-9              |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>  |  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table> |  |                  | * 引用文献のカテゴリー    | の日の後に公表された文献                      | 「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 | 「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 | 「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  | 「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 | 「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) | 「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                                     | 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 | 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 |  |
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 「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   | 「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   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 「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   | 「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   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 「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)   | 「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                                       |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  | 「&」同一パテントファミリー文献   |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願   |  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>14.06.2007</p>   | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.06.2007</p>  |                  |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>  | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>井上 千弥子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>                                   | <p>4H 9356</p>   |                 |                                   |                               |  |  |  |   |  |                          |                  |                             |  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| X                     | JP 2000-510818 A (インペリアル ケミカル インダストリーズ パブリック リミテッド カンパニー) 2000.08.22, 特許請求の範囲、第6頁第6～12行、実施例 & EP 1019345 A1 & WO 97/27160 A1 | 1-9              |