(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年10 月16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123530 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/02 (2006.01) *C07C 43/04* (2006.01)
C07C 29/04 (2006.01) *C07C 45/29* (2006.01)
C07C 31/10 (2006.01) *C07C 49/10* (2006.01)
C07C 31/12 (2006.01) *C07C 67/08* (2006.01)
C07C 37/08 (2006.01) *C07C 69/14* (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056513

(22) 国際出願日: 2008 年3 月26 日 (26.03.2008)

(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2007-082084 2007 年3 月27 日 (27.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目３番１２号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳川真一朗 (YANAGAWA, Shinichirou). 近藤秀怜 (KONDO, Hidesato). 原亨和 (HARA, Michikazu).

(74) 代理人: 秋元輝雄 (AKIMOTO, Teruo); 〒1070062 東京都港区南青山一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCTION OF SOLID ACID CATALYST COMPRISING CARBONACEOUS MATERIAL HAVING SULFONATE GROUP, AND USE OF THE SOLID ACID CATALYST

(54) 発明の名称: スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法およびその用途

(57) **Abstract:** Disclosed is a solid acid catalyst comprising a carbonaceous material having a sulfonate group, which is useful for various acid catalyst reactions including the hydration of an olefin and has a high reaction activity. A solid acid catalyst comprising a carbonaceous material having a sulfonate group can be produced by employing a two-step process comprising heating an organic material such as a cellulose, a phenol resin, a wood plant and a grass plant to carbonize the organic material and then sulfonating the carbonized product, wherein the conditions for the carbonization and the time required for the sulfonation in the sulfonation step are controlled. The solid acid catalyst has a high reaction activity in various acid catalyst reactions including the hydration of an olefin.

(57) 要約: オレフィンの水和反応等の各種酸触媒反応に対して有用な、高い反応活性を有するスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を提供する。 すなわち、セルロース、フェノール樹脂等、或いは木本類や草本類等の有機物を加熱処理して炭化した後にスルホン化処理する二段階工程を用い、なおかつ炭化処理条件を制御することならびにスルホン化工程におけるスルホン化時間を制御することにより、オレフィン水和等の各種酸触媒反応に対して、高い反応活性を有するスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を提供する。

WO 2008/123530 A1

明　細　書

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法およびその用途

技術分野

本発明は、有機物を加熱による炭化処理した後にスルホン化処理して得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法およびその用途に関する。

背景技術

硫酸は様々な化学反応に広く用いられている重要な触媒である。しかし一般的に大量の硫酸を必要とすること、装置の腐食の問題があること、反応後の生成物からの硫酸の分離、回収、精製、再利用の工程、生成物中に残留する硫酸の中和、およびそれにより生成する塩の除去および廃棄、排水処理などの工程を必要とすること、さらにこれら工程では多くのエネルギーを要することなど多くの問題がある。固体酸触媒は、硫酸等の鉱酸触媒の代替として利用することにより、装置の腐食がなく、上記の反応後の種々の工程が省略もしくは大幅に簡略化されることから、各種化学反応に対する触媒として有用であり、様々な固体酸が開発されている。代表的な固体酸としては、シリカ・アルミナ、結晶性アルミノ珪酸塩（ゼオライト）、ヘテロポリ酸などの無機化合物がある。

一方、オレフィンの水和反応はアルコール類やケトン類の製造等のために工業的に重要な反応であり、この反応には酸触媒が使用される。イソプロピルアルコールまたは２－ブタ

ノールは、プロピレンまたはｎ－ブテンの水和を利用した各種方法によって製造される（非特許文献１、非特許文献２）。水和反応工程の多くのプロセスでは硫酸を触媒として使用しているが、前記の問題点の他に副生物が多い問題もあり、これらの問題を解消する目的で、固体酸触媒も一部使用されている。この場合、前記した無機固体酸触媒は一般には水の存在下には活性が低下することから使用されず、無機担体にリン酸を担持した触媒等が使用されるが、反応中にリン酸が担体上から脱離する問題がある。さらに架橋ポリスチレン骨格上にスルホン酸基を有するポリマーである強酸型イオン交換樹脂も使用されるが、耐熱性が低い、高価である等の問題から使用範囲が限定されている。耐熱性を有するフッ素置換オレフィンポリマーをベースとする超強固体酸「ナフィオン」（デュポン社登録商標）なども開発されているが、工業用途に利用するには高価に過ぎる。

そうした中、芳香族化合物や石油系重質油、糖類といった有機物を、加熱による炭化処理およびスルホン化処理して得られるスルホン化炭素質材料が開発され（特許文献１）、固体酸触媒として種々の化学反応に高活性であること、耐熱性に優れること、低コストであること等から最近注目を集めており、脂肪酸のエステル化反応、エステルの加水分解反応、アルキル化反応、オレフィンの水和反応等の触媒としての評価が試みられている（非特許文献３、非特許文献４、非特許文献５、特許文献２）。しかし、例えばオレフィンの水和反応については、２,３-ジメチル－２－ブテンを水和して低い収率で２,３-ジメチル－２－ブタノールを得た例が報告されているのみであり、実用性の観点から、更に触媒活性の高い固体酸の開発が望まれている。

ところで、ノルマルブテンを水和すると２－ブタノールが得られ、この２－ブタノールを脱水素するとメチルエチルケトンが得られることは良く知られている。メチルエチルケトンは塗料やインク、接着剤等の溶剤として、また、各種用途の洗浄剤として極めて重要な工業薬品である。現在、２－ブタノールは硫酸を触媒として用いる方法やヘテロポリ酸触媒を用いる方法などで生産されている。しかしながら硫酸法は廃硫酸の問題や装置の腐食の問題が有り、一方ヘテロポリ酸法は超臨界状態を用いるなど技術的に困難を伴うものであり、安価で効率的な２－ブタノールの製造技術が望まれている。

また、クメンヒドロペルオキシドを分解してアセトンとフェノールを製造する方法は工業的に極めて重要な化学プロセスである。この反応は酸触媒下で進行し、現在は希硫酸が用いられている(非特許文献６)。硫酸水溶液は腐食性が大きく、また廃硫酸の問題がある。また、反応液から生成物の分離に多大なエネルギーを要するなどの問題があり、同じく代替の固体酸触媒が望まれている。

上記スルホン化炭素質材料を製造するためのスルホン化方法は、これまで有機物の炭化処理品を、もしくは直接有機物を濃硫酸もしくは発煙硫酸中でスルホン化することにより得られることが明らかとなっている。しかしながら固体酸触媒の製造を目的とした最適なスルホン化条件に関しては明らかにされておらない。さらには有機物を直接スルホン化する一段階法が良いのか或いは有機物を炭化処理した後にスルホン化するに二段階法が良いのかについては全くまったく明らかにされていない。多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸或いは発煙硫酸中で加熱処理してスルホン化することにより固体酸触媒を得る方法が知られているが、二段階方式については何の言及も無い。

以上のように、本スルホン化炭素質材料製造における、固体酸触媒の製造を目的としたスルホン化工程の最適化は、いまだなされていない状況にある。

非特許文献１：　触媒，18（6），180(1976)

非特許文献２：　石油学会誌，34(3)，201(1991)

非特許文献３：　堂免他，「カーボン系固体強酸の合成条件と触媒作用」，日本化学会第85回春季年会（2005），2B5-43

非特許文献４：　Hara,M. et al. Nature, 438(10), 178, November (2005)

非特許文献５：　原他，PETROTECH,29(6),411(2006)

非特許文献６：　新石油化学プロセス，p 239（1986），幸書房

特許文献１：　特開2004－238311号公報

特許文献２：　国際公開WO 2005/029508 A1号公報

発明の開示

本発明の課題は、オレフィン水和等の各種酸触媒反応に対して有用な、高い反応活性を有するスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造法を提供することにある。またそれにより、固体酸触媒を用いたオレフィンの水和反応や脂肪酸によるエステル化反応で得られる化合物の効率的な製造方法を提供することにある。またそれにより、安価で効率的なケトンの製造方法を提供すること、さらには、安価で効率的なフェノール類の製造方法を提供することにある。

前記従来技術の問題点に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、本スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造工程において、有機物を加熱処理して炭化した後にスルホン化する二段階工程を用いることおよび炭化処理条件を制御することさらには、スルホン化工程におけるスルホン

化時間を制御することにより、飛躍的に固体酸触媒としての反応活性を向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一は、有機物を不活性ガス雰囲気下の加熱による炭化処理及びスルホン化処理することにより得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造法において、炭化処理を行った後にスルホン化処理を行い、当該炭化処理の温度が３００～６００℃、かつスルホン化時間が５分～１５０分であることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法に関する。

本発明の第二は、本発明の第一において、スルホン化温度が２０～２５０℃であることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法に関する。

さらに本発明の第三は、本発明の第一から第二において、スルホン化剤として濃硫酸を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法に関する。

さらに本発明の第四は、本発明の第一から第三において、有機物としてセルロースを用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料の製造方法に関する。

さらに本発明の第五は、本発明の第一から第三において、有機物としてフェノール樹脂を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法に関する。

さらに本発明の第六は本発明の第一から第三において有機物として木本類および／又は草本類を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法である。

さらに本発明の第七は、本発明の第一から第六において、スルホン酸基含有炭素質材料のラマン分析値のＤピークの積

分強度／Ｇピークの積分強度が０．０～０．７あるいは該ラマンスペクトルのピークが観測されないことを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法に関する。

さらに本発明の第八は、本発明の第一から第七に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、オレフィンの水和反応を行うことを特徴とするオレフィン水和生成物の製造方法に関する。

さらに本発明の第九は、本発明の第一から第七に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、オレフィンのエーテル化反応を行うことを特徴とするエーテル類の製造方法に関する。

さらに本発明の第十は本発明の第一から第七に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、アラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応を行うことを特徴とする、アラルキルヒドロペルオキシドからフェノール類を製造する方法に関する。

さらに本発明の第十一はアラルキルヒドロペルオキシドがクメンヒドロペルオキシドであり、フェノール類がフェノールであるところの本発明第十記載のフェノール類を製造する方法に関する。

さらに本発明の第十二は本発明の第一から第七に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、アルコールおよびカルボン酸をエステル化反応することを特徴とするエステル類の製造方法に関する。

さらに本発明の第十三は本発明の第八により得られたオレフィン水和生成物の脱水素反応を行うことを特徴とするケトン類を製造する方法に関する。

さらに本発明の第十四はオレフィン水和生成物が２－ブタノールであり、脱水素反応により得られるケトンがメチルエ

チルケトンである、本発明の第十三記載のケトン類を製造する方法に関する。

発明の効果

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、各種化学反応、中でもオレフィン類の水和反応、エーテル化反応、あるいはアラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応等に対し固体酸触媒として高い活性を有し、簡便かつ安価に製造できるため工業用として大量に供給可能である。また、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いて、オレフィンの水和物やエーテル等の製造、あるいはアラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応によるフェノール類の製造を行った場合には、触媒の活性が高く、反応後の触媒の中和、精製等の工程が不要で、触媒の分離が容易で再利用が可能であり、装置の腐食の問題もなく、低コストかつ効率的に目的物を製造することができる。また、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、エステル化反応、エステルやエーテル類の加水分解反応等にも用いることができる。また、本発明の固体酸触媒を用いると前述のようにオレフィンの水和物を低コストかつ効率的に製造できるので、得られたオレフィン水和物を脱水素することにより安価で効率的にケトン類を製造できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をさらに詳しく説明する。

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、出発原料である有機合成化合物又は有機天然化合物、或いはそれらの組成物を炭化処理し、次いでスルホン化処理して得られる。

（原料について）

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を製造するための原料は、炭化が可能な有機物であればいずれも適用可能である。例えば、芳香族炭化水素等の有機低分子量化合物、重油、石油系ピッチ・タール等の石油系重質炭化水素混合物、糖類・デンプン・セルロース・アミロース・等の天然有機物、フェノール樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂などの有機高分子化合物などが挙げられる。これらの有機物の中でもセルロースあるいはセルロースを含有する有機物を原料に用いた場合、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸の耐熱性が優れており特に好ましい。とくに、セルロースを含有する有機物として、木本類および／又は草本類を用いた場合は、精製したセルロースと異なり極めて安価であり、したがってスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒も極めて安価に製造することが出来る。また、フェノール樹脂を原料に用いた場合、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の活性が優れており特に好ましい。

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造条件）

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造においては、炭化処理の後にスルホン化処理を行う。炭化処理とスルホン化を同時に行う方法においては、活性の高い固体酸触媒は得られない。以下に炭化処理の後にスルホン化処理を行う場合の好ましい態様を記載する。

（炭化）

炭化処理は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で加熱

することにより行われる。炭化処理の条件は、使用する原料の種類、目的とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の性状により適宜選択され、それにより無定形の黒色固体（炭化物）が得られる。温度は３００～６００℃、好ましくは３５０～５５０℃である。炭化処理の温度がこの範囲の下限に満たない場合には、これをスルホン化処理して得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の活性が劣る、あるいは水または有機物への溶解分が多いなどの問題を生じる傾向にある。一方、この範囲の上限を超える温度の場合には、これをスルホン化処理する際に十分な量のスルホン酸基を付与することができず、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の種々の化学反応に対する触媒活性が不十分なものとなる傾向にある。

炭化処理のための加熱時間は、１～１００時間、好ましくは２～１５時間である。炭化処理の時間がこの範囲の下限に満たない場合には、これをスルホン化処理して得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の活性が劣る、あるいは水または有機物等への溶解分が多いなどの問題を生じる傾向にある。一方、この範囲の上限の時間で必要な炭化は十分進行しており、それを超える時間をかけることは不要である。

なお、木本類或いは草本類を原料として用いる場合は、予め粉砕するなどして粒度をそろえておくことが、均一な炭化を進める上で望ましい。

（スルホン化）

スルホン化処理の条件は、使用する原料の種類、目的とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の性状により適宜選択されるが、炭化処理で得られた炭化物を、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で濃硫酸または発煙硫酸中

で加熱することにより行われ、それにより炭化物の骨格にスルホン酸基が付加される。発煙硫酸を用いる場合には、導入されるスルホン酸基の含有量は大きくなるが、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の活性が低下する傾向にあるので、濃硫酸を使用することが好ましい。使用する濃硫酸又は発煙硫酸の量は特に限定されないが、スルホン化を行う炭化物の量の５～１００倍（質量比）、好ましくは１０～８０倍である。この範囲の下限に満たない場合には、炭化物に十分な量のスルホン酸基を付与することができず、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の種々の化学反応に対する触媒活性が不十分なものとなる傾向にある。一方、この範囲の上限を超える場合には、必要以上の濃硫酸又は発煙硫酸を使用することとなり、使用済みの硫酸の処理を含めコスト上昇をもたらす。

スルホン化処理の温度は、２０～２５０℃、好ましくは５０～２００℃である。スルホン化処理の温度がこの範囲の下限に満たない場合には、炭化物に十分な量のスルホン酸基を付与することができず、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の種々の化学反応に対する触媒活性が不十分なものとなる傾向にある。一方、この範囲の上限を超える温度の場合には、付加したスルホン酸基が分解する。スルホン化処理の時間は５分～１５０分であることが必要で、さらに好ましくは１５分～９０分である。スルホン化処理の時間がこの範囲の下限に満たない場合には、炭化物に十分なスルホン酸基を付与することができないばかりか、制御が極めて困難となる。しかしながら、単位スルホン酸基あたりの触媒活性は時間が短いほど高い傾向にあるため、１５０分以上のスルホン化は十分な反応活性が得られず好ましくない。また、スルホン酸量は１５０分までにほぼ飽和することから、スルホン酸基を増やす目的においても、１５０分以上のスル

ホン化時間は不要である。５分以上～１５０分以下という短時間のスルホン化処理により、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒が高い活性が得られることは今まで知られておらず、従来は５時間以上という長い時間のスルホン化処理が望ましいとされてきた（特許文献２）。

炭化およびスルホン化処理工程後には、好ましくは熱水で、スルホン化物を洗浄することにより余剰の硫酸を除去し、さらに乾燥することによって、黒色粉末状の本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を得ることができる。熱水による洗浄は、例えばソックスレー抽出法等により、約１００℃での還流下で行うのが簡便である。加圧下にさらなる高温で洗浄することにより、洗浄時間を短縮することも可能である。

（酸基含有量について）

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料の酸基含有量は、１mmol/g 以上、好ましくは 1.5mmol/g 以上である。酸基の含有量が１mmol/g 未満の場合には、得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の種々の化学反応に対する固体酸触媒としての活性が不十分となる傾向にある。なおここでいう酸基含有量とは、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸を逆滴定法により測定するものであり、スルホン化処理により生成するスルホン酸基と炭化処理時に生成するカルボン酸基を併せたものの含有量を指す。

（黒鉛化度＝ラマン分光分析について）

一般に有機物を加熱により炭化処理する際の炭化の程度は、黒鉛化度により表されることが多く、黒鉛化度を示すひとつの指標として、ラマン分光分析法におけるＤピークとＧピー

クの強度比が利用される。すなわち、Ｄピークの積分強度／Ｇピークの積分強度比の値が大きいほど黒鉛化度が進行していることが示されている。例えば非特許文献５に開示されている、出発原料として芳香族炭化水素、重油、グルコース等を使用した従来のスルホン化炭素質材料においては、このラマン分光分析法による黒鉛化度の測定、あるいはそれからカーボンシートの大きさの推測がなされている。本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒においても、スルホン化時間の増加に伴ない、Ｄピークの積分強度／Ｇピークの積分強度比が増大し、この比が大きくなりすぎると触媒活性が低下することが認められている。好ましいＤピークの積分強度／Ｇピークの積分強度比は０．０～０．７である。また、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を製造するための原料によっては、該ラマンスペクトルのピークが得られないものもあるが、このようなものも好ましく用いられる。

（Ｘ線回折分析について）

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、エックス線回折パターンからはいかなる構造も確認することができず、実質的に無定形である。特許文献１においては、原料のピッチ等を炭化する際に、炭素質メソフェーズを形成することが記載されており、これは得られるスルホン化炭素質材料が結晶性の構造を有することを示唆している。また、特許文献３においては、得られるスルホン酸基が導入された炭素質材料に、〔００２〕面のピークが検出されることが好ましいとの記載があり、「無定形炭素」とは言いながら、一部結晶性の構造を有することを示唆している。この点でも、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料はこれら先行技術に開示されたスルホン化炭素質材料とは異なる。

本発明の固体酸触媒は、その形状は、粉末であってもよく、また顆粒状、球状、板状、ペレット状等に成型されたものであってもよい。これらの形状に成型する場合には、バインダーと呼ばれる無機物質を配合して成型を行ってもよい。このバインダーは成型性の向上、成型された触媒の強度、耐摩擦性等の機械的特性の向上などを目的に配合するものであり、アルミナ、アルミナ・ボリア、シリカ・アルミナ等が好ましく使用される。

以上のようにして得られる本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、固体酸触媒として各種化学反応に十分な程度の酸強度および酸量を有している。本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒はオレフィンの水和反応やエーテル化反応、アルコールと酸のエステル化反応、エーテルの加水分解等の各種極性条件下での反応の触媒に特に有用である。すなわち、反応基質にアルコール、水等の極性物質を用いる反応において優れた活性および耐性を示すので、これら極性反応の固体酸触媒として優れた特性を示す。また、アラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応触媒としても優れた特性を示す。

以下、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いるオレフィンの水和反応（オレフィンと水の反応），エーテル化反応（オレフィンとアルコール類の反応）及びエステル化反応（カルボン酸とアルコールの反応）について説明する。

（反応原料について）

本発明に用いられるオレフィンは、特に制限はなく、直鎖

状、分岐状、環状のいずれでもよいが、炭素数２～５のオレフィン、具体的にはプロピレンや１－ブテン、２－ブテン、イソブテン等のブテン類が好ましい。また、水和反応に用いる水は、特に制限はないが、イオン交換水、蒸留水（蒸気凝縮水を含む）を用いることが好ましい。

エーテル化反応に用いるアルコール類は、特に制限はないが、炭素数１～４のアルコール類、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好ましい。

オレフィンに対する水またはアルコール類のモル比は、特に制限はないが、水またはアルコール類の量が少なすぎると、オレフィンの二量化などの副反応が起こり、多すぎると生産性が悪くなるので好ましくない。

本発明に係るエステル化反応に用いるアルコール類は、上記アルコール類と同様とすることができる。またカルボン酸は、炭素数１～４の飽和または不飽和カルボン酸、具体的には酢酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。酸に対するアルコール類のモル比は、特に制限はないが、通常は０．１～１００である。カルボン酸には、無水物を用いてもよい。

（反応条件について）

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いたオレフィンの水和反応及びエーテル化反応の反応条件は適宜選択することが出来る。ただし、反応温度が２５０℃を超えると反応中にスルホン酸基含有炭素質材料が分解するおそれがあるので２５０℃以下にするのが好ましい。また、カルボン酸をアルコール類によりエステル化反応を行う場合にも反応条件を適宜選択することが出来る。また、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料を含む固体酸触媒を用いた上記の各反応においては反応蒸留の手段を用いることも可能である。

反応圧力は特に制限はなく適宜選択できるが、反応圧力が２０ＭＰａを超える場合には、設備コストが増大するなどの問題が生ずる。

反応相は、気相、液相、気液混相のいずれも採用することができる。エステル化反応の場合は、反応進行に伴い生成する水を適宜に反応系から除去すると反応が進行しやすい。

水和反応を行う際、溶媒を使用することもできる。溶媒としては、反応液が水相と油相に分離しないようにするために両親媒性のものが好ましく、例えばエーテル類、グリコールエーテル類、アルコール類、ケトン類などを使用することができる。エーテル化反応の場合も同様に溶媒を使用可能であるが、相分離を起こさなければ溶媒不要である。

（本発明の固体酸触媒を用いた反応プロセスついて）

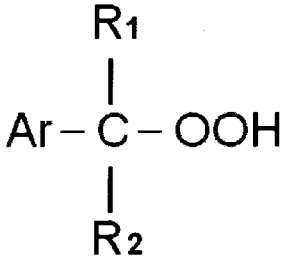
本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いたオレフィンの水和反応は、直接水和法（１段反応）であるため、硫酸触媒を用いた間接水和法（硫酸エステル化および加水分解の２段反応）に比較して工程が簡略である。また、間接水和法では硫酸除去のための中和精製工程と硫酸再利用のための濃縮工程等が必要であり工程が煩雑であるが、本発明の方法では、触媒が固体であるため、濾過や遠心分離等により触媒を容易に分離して再使用することが可能であり、また、触媒除去後の反応液には酸触媒成分が含まれないため、間接水和法のような中和精製工程が不要である。触媒除去後は、蒸留等により適宜精製することができる。反応蒸留も可能である。本発明のオレフィンのエーテル化反応は、反応蒸留または固定床による方法が一般的である。

本発明のオレフィンの水和反応、エーテル化反応あるいはエステル化反応を行う場合の反応器の形態は特に限定されな

いが、回分式、連続式、半連続式のいずれであってもよい。また槽型反応器、塔型反応器、ループ型反応器などいずれの形状であってもよい。触媒と反応物の接触の形式は、懸濁相、固定床などいずれであってもよい。中でも撹拌設備を備えた槽型反応器内で触媒を懸濁される形式、あるいは触媒を固定床とし、反応物を連続的に流通させる形式が好ましく採用される。

水和反応およびエーテル化反応あるいはエステル化反応のいずれの場合も、本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いることにより、その高い耐熱性により高温下での運転が可能となり、その結果として反応速度が向上するため、反応器の小型化が実現できる。また、触媒の耐熱性により、触媒交換頻度も低減される。

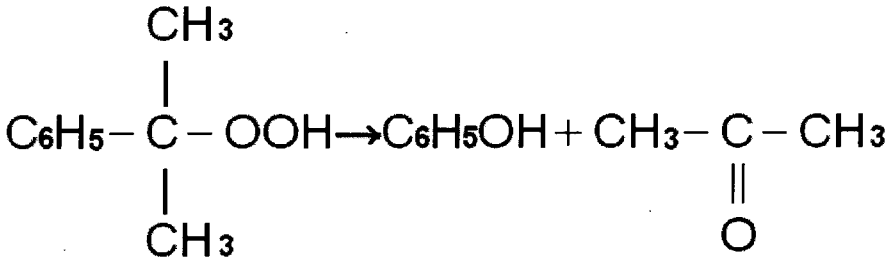
次に本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いたアラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応について述べる。ここで用いるアラルキルヒドロペルオキシドとは、アルキル置換芳香族炭化水素化合物の側鎖の第二級あるいは第三級炭素原子がヒドロペルオキシ基で置換したものであり、下記式１で表される構造を有する。このものは酸触媒存在下で分解すると対応するフェノール類とケトン或いはアルデヒドが生成する。クメンヒドロペルオキシドからは下記式２で表されるようにフェノールとアセトンが生成する。



［式１］

ここで式１において、R_1とR_2はアルキル基

あるいは水素原子を表し、R_1とR_2の炭素原子数の合計は1以上である。



［式２］

アラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応を行う方法に関して、クメンヒドロペルオキシドを例に触れる。反応は液相状態で行われる。反応器の形態は固体酸触媒を充填した固定相流通式、あるいは触媒を反応液中に懸濁させた回分式攪拌層型反応器、何れも用いることが出来る。反応温度は50℃から90℃、望ましくは６０℃から８０℃である。クメンヒドロペルオキシドの酸分解反応は発熱反応であるので、必要であれば反応熱による温度上昇を緩和するために不活性希釈剤で反応液を希釈することが望ましい。回分式反応器を用いた場合、適切な沸点を有する希釈剤を使用し、その希釈剤を沸騰させ還流させることにより、反応温度を維持し且つ反応熱を除去することが可能である。回分式反応の場合、固体酸触媒として用いる本発明のスルホン酸基含有炭素質材料の使用割合は、仕込んだヒドロペルオキシドの１/１００から１（重量比）である。反応時間は１５分から８時間が望ましい。固定相流通式の場合、反応原料混合液のＬＨＳＶは０．１から１．０（L-feed/L-触媒/Hr）が望ましい。

ここでケトンの製造について触れる。本発明のスルホン酸

基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用い、前記記載のオレフィンの水和反応（オレフィンと水の反応）により第二アルコールを製造することが出来る。この第二アルコールを脱水素反応することにより対応するケトンを製造することが出来る。例えば、プロピレンの水和反応で得られた２－プロパノールを脱水素することによりアセトンが得られる。また、ノルマルブテンの水和反応で得られた２－ブタノールを脱水素することによりメチルエチルケトンを製造することが出来る。脱水素反応は一般的に知られている方法で行うことが出来る。例えば銅－亜鉛系触媒を用い、反応温度３００－５００℃、圧力０－１ＭＰａで行うことが出来る。この脱水素反応は吸熱反応であるため化学平衡の面からは高温ほど有利であるが、過度な高温は分解反応を併起したり、触媒の焼結が起こったりして好ましくなく、上記した温度範囲が好ましい。また、脱水素反応であるので低圧ほど反応は有利に進む。

本発明のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いて製造されたアルコールは従来の硫酸を用いる方法や，超臨界条件を用いるヘテロポリ酸を用いる方法で製造されたアルコールに比べ、その製造方法が簡便で装置の腐食も無くまた廃棄物の少ない方法であるため安価であり、それを脱水素して製造されるケトンも安価に製造することが出来る。すなわち、安価で環境負荷の少ない経済的に有利な、ノルマルブテンからメチルエチルケトンを製造する方法を提供できるものである。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

［実施例１］

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の調製）

セルロース 40.0g を窒素雰囲気下で 400℃、4 時間加熱処理して 11.2g の炭化物を得た。この炭化物 3.0g に濃硫酸 150g を加え、窒素雰囲気下で 150℃、15 分加熱処理してスルホン化を行った。スルホン化後、黒色固形物をガラスフィルターを用いてろ過し、還流下（約 100℃）で熱水による洗浄を繰り返し行い、洗浄液中に硫酸が検出されなくなるまで継続した。次いで乾燥を行い、アモルファス状の黒色粉末のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａを 3.1g 得た。得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の酸量を、逆滴定により調べた結果、2.3mmol/g であった。

（固体酸触媒の分析）

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒ＡのＸ線解析を行った。Ｘ線解析には、マックサイエンス社製のＸ線回折装置（MXP18VAHF）を使用して測定した。その結果、得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の解析パターンからは構造を特定できるピークは検出されず、アモルファス物質であることが判った。スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａの元素分析を実施した。なお、元素分析は、Elementar Vario EL を使用して測定した。その結果、本スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒には S/C 比で 7.0×10-3 の硫黄が検出され、スルホン酸基が導入されていることが判明した。

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａの 13C-DDMAS 核磁気共鳴スペクトル分析を実施した。なお、本分析には、Varian 社製 NMR System 400WB を使用して測定した。その結果、大半が芳香族に由来する炭素であることが確認された。

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａの黒鉛

化度を測定した。測定には、ラマン分光分析装置を用いた。なお、本分析にはレーザーラマン分光分析装置 HOLOLAB 5000R を用いた。その際、1580cm^{-1}付近に見られるGピークと 1400cm^{-1}付近に見られるDピークの積分強度比を算出し、そのピーク強度比D／Gを黒鉛化度とした。その結果、黒鉛化度は 0.597 であることが認められた。

（水和反応）

200cc の撹拌機付きオートクレーブに、蒸留水 9.0g (0.5モル)とジオキサン（溶媒） 15.0g を仕込み、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Aを 0.20g加えて密閉し、プロピレンを 10.5g (0.25 モル)封入した。次いで、700rpmで撹拌しながら１２０℃まで昇温し、窒素により 5MPa に圧力調整を行った後、120℃保ったまま2時間水和反応を行った。反応終了後は、反応液を冷却してから TCD-GC により定量分析を行った。その結果、単位触媒量、単位時間当たりに換算したイソプロピルアルコールの生成量は 0.57mmol/g-cat./hrであった。結果を表１に示す。

（エーテル化反応）

200cc の撹拌機付きオートクレーブに、イソプロピルアルコール 15g (0.25 モル)を仕込み、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Aを 0.20g 加えて密閉し、プロピレンを 21.0g (0.5 モル)封入した。次いで、700rpm で撹拌しながら 110℃まで昇温し、窒素により 5MPa に圧力調整を行った後、110℃に保ったまま2時間エーテル化反応を行った。反応終了後は、反応液を冷却してから TCD-GC により生成物の定量分析を行った。その結果、単位触媒量、単位時間当たりに換算したジイソプロピルエーテルの生成量は 1.26mmol/g-cat./hr であった。結果を表１に示す。

［実施例２］及び［比較例１、２］

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の調製）

表１に記載した原料、炭化処理およびスルホン化処理条件を用い、それ以外は前記実施例１と同様の操作により、それぞれスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｂ、Ｄ，Ｅを製造した。なお、原料に使用したセルロースは、全て実施例１に使用したものと同一のものを使用した。得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の酸量を、逆滴定により調べた結果を表１に示す。

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の分析）

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｂ、Ｄ、Ｅに対して、前記のＸ線解析、13C-DDMAS 核磁気共鳴スペクトル分析、ならびに黒鉛化度測定を実施した。Ｘ線解析および13C-DDMAS核磁気共鳴スペクトル分析については実施例１と同様の結果が得られた。

また実施例１と同様に方法でスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｂ，Ｄ、Ｅの元素分析と炭化度測定(ラマン分光分析)を行い、その結果を表１に示した。

（水和反応）

触媒としてスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａに代えて、前記実施例２及び比較例１、２にて得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いた以外は、前記実施例１と同じ条件、操作方法でそれぞれプロピレンの水和反応を行った。単位触媒量、単位時間当たりに換算したイソプロピルアルコールの生成量を表１に示す。

（エーテル化反応）

比較例２のエーテル化反応として、触媒としてスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａに代えて、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｅを用いた以外は、前記実施例１と同じ条件、操作方法でジイソプロピルエーテルの合成反応を行った。その結果、単位触媒量、単位時間当たりに換算したジイソプロピルエーテルの生成量を表１に示す。

［実施例３］および［比較例３］

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の調製）

表２に記載した原料、炭化処理およびスルホン化処理条件を用い、それ以外は前記実施例１と同様の操作により、それぞれスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｃ，Ｆを製造した。なお、原料に使用したノボラック型フェノール樹脂は硬化剤ヘキサメチレンテトラミン８質量％を配合した組成物(大日本インキ化学工業社製フェノライト(登録商標)TD-739A)を使用した。得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の酸量を、逆滴定により調べた。結果を表２に示す。

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の分析）

スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｃ，Ｆに対して、前記のＸ線解析、13C-DDMAS 核磁気共鳴スペクトル分析、ならびに黒鉛化度測定を実施した。Ｘ線解析および13C-DDMAS 核磁気共鳴スペクトル分析については実施例１と同様の結果が得られた。また、実施例１と同様の方法でスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｃ，Ｆの元素分析を行った結果を表２に示す。一方、炭化度測定(ラマン分光分析)においてはスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｃ、Ｆすなわち原料にノボラック型フェノール樹脂を

使用したスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒には、表２に示すように明確なスペクトルが見られず、炭化度を求めることができなかった。

（水和反応）

触媒としてスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ａに代えて、前記実施例３及び比較例３にて得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒を用いた以外は、前記実施例１と同じ条件、操作方法でそれぞれプロピレンの水和反応を行った。単位触媒量、単位時間当たりに換算したイソプロピルアルコールの生成量を表２に示す。

［比較例４］

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の調製）

炭化処理条件とスルホン化処理条件を表２に記載した条件にしたほかは、実施例３と同一原料を使ってスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｇを製造した。得られたスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｇの酸量を、逆滴定により調べた結果は表２に示すように極めて少なかった。

（スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の分析）

実施例３と同じ方法でスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒ＧのＸ線解析、13C-DDMAS 核磁気共鳴スペクトル分析、ならびに黒鉛化度測定を実施した。Ｘ線解析および13C-DDMAS核磁気共鳴スペクトル分析については実施例３と同様の結果が得られた。また、実施例３と同様の方法でスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｇの元素分析を行った結果は表２に示すように硫黄分が検出されず、スルホン酸基の導入は認められなかった。一方、炭化度測定(ラ

マン分光分析)においてはスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Gは表2に示すように高い炭化度が認められた。

(水和反応)

表2に示すように極めて高い炭化温度で炭化処理し、次いでスルホン化処理をして製造した比較例4のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Gはオレフィンの水和活性を全く示さなかった。結果を表2に示す。

(クメンヒドロペルオキシドの酸分解反応)

[実施例4および比較例5]

表3に記載した原料、炭化処理およびスルホン化処理条件を用い、それ以外は前記実施例1と同様の操作により、それぞれスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒H, Iを製造した。Hは本発明の固体酸触媒、Iは比較のための固体酸触媒である。

固体酸触媒H及びIを用いてクメンヒドロペルオキシドを分解しフェノールを生成する酸分解反応を実施した。100ccの三口フラスコにエタノール13.8gとスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒をそれぞれ0.2gを仕込み、窒素雰囲気下で還流温度(80℃)に加熱・撹拌した。そこへクメンヒドロペルオキシド(含有量88%)15.2gを滴下した。滴下完了から2時間後に反応液を冷却し、LCにより定量分析を行った。その結果を表3に示す。表3からも明らかなように、本発明の固体酸触媒は比較例の固体酸触媒よりも高いフェノール収率を示す。

(酢酸エチルの合成反応)

[実施例5および比較例6]

表3に記載した原料、炭化処理およびスルホン化処理条件

を用い、それ以外は前記実施例１と同様の操作により、それぞれスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｊ，Ｋを製造した。Ｊは本発明の固体酸触媒、Ｋは比較のための固体酸触媒である。

内容積 100ml のナス型フラスコ中に、エタノールを 30ml 仕込み、酢酸をアルコールに対してモル比で 1/50 になるように添加し、スルホン酸基含有炭素質材料を 0.20g 加えて加熱した。攪拌しながら還流温度（80℃）にて２時間反応させた後、水浴で急冷し、反応を停止した。反応終了後、FID 検出器付きガスクロマトグラフにより生成物の定量分析を行った。その結果を同じく表３に示す。表３からも明らかなように、本発明の固体酸触媒は比較例の固体酸触媒よりも高い酢酸エチル収率を示す。

［実施例６］および［比較例７］

（木材からのスルホン酸基含有炭素質材料の製造）

表３に記載した原料、炭化処理およびスルホン化処理条件を用い、それ以外は前記実施例１と同様の操作により、それぞれスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒ＬおよびＭを製造した。原料として使用したユーカリ粉末の数平均粒径は 0.250mm である。得られたスルホン酸基含有炭素質材料の酸量を滴定により調べた結果を表３に示す。

（ブテン－１の水和反応）

500cc のオートクレーブ反応装置に蒸留水 45.0g(2.5 モル)を仕込み、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒Ｌを 4.0g 加えて密閉し、ブテン－１を 92.5g(1.25 モル)封入した。次いで、200rpm で撹拌しながら 145℃まで昇温し、窒素により 5MPa に圧力調整を行った後、150℃保ったまま 7.5 時間水和反応を行った。反応終了後は、反応液を冷却してか

ら TCD-GC により定量分析を行った。その結果、2-ブタノールの単位触媒量、単位時間当たりに換算した生成量は、スルホン酸基含有炭素質材料Lおよびスルホン酸基含有炭素質材料Mを用いた場合で各々0.78mmol/g-cat./hr、0.42mmol/g-cat./hrであった。生成量は各々1.7g、0.9gであった。

[実施例7]

(2－ブタノールの脱水素反応)

実施例6で得られた2－ブタノールの脱水素反応を行った。100cc の撹拌機付きオートクレーブに、その2－ブタノール1.7gと銅亜鉛触媒(アルドリッチ製)0.1gを加え密閉し、次いで、700rpmで撹拌しながら500℃まで昇温し、1時間脱水素反応を行った。反応終了後は、反応液を冷却してからTCD-GCにより定量分析を行い、0.8gのメチルエチルケトンが得られていることを確認した。

以上より、本発明の製造方法によるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒は、従来の製造技術によるスルホン酸基を含有する炭素質材料と比較して、固体酸触媒としての活性、すなわち、オレフィンの水和反応やエーテル化反応のような酸触媒反応に対して高い活性を有することが明らかになった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によって、オレフィンの水和反応やエーテル化反応あるいはエステル化反応のような酸触媒反応に対して高い活性を有するスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法を提供することが可能となる。また、本発明により木本類あるいは草本類という安価な

原料からスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法を提供することが可能となる。その結果、当該製造方法により得られた固体酸触媒を用いることにより、オレフィンの水和反応生成物やエーテル類あるいはエステル類のような酸触媒反応プロセスを用いた生成物の効率良い製造プロセスを提供することが可能となる。また、本発明の固体酸触媒を用いたノルマルブテンの水和反応により効率良く第二ブタノールを製造することが出来、それを脱水素することにより効率良く安価にメチルエチルケトンを製造できる。また、本発明の固体酸触媒はクメンヒドロペルオキシドの酸分解反応によるフェノールの製造にも有効である。

表1

例	固体酸触媒の製造								固体酸触媒の性状			水和反応	エーテル化反応
	固体酸触媒	原料	炭化処理条件		スルホン化処理条件			炭化物収率 (%)	酸基含有量 (mmol/g)	硫黄/炭素比(×10-2)	ラマンスペクトルD/Gピーク強度比	イソプロパノール生成量 (mmol/g.cat./hr)	ジイソプロピルエーテル生成量 (mmol/g.cat./hr)
			温度 (℃)	時間 (hr)	スルホン化剤	温度 (℃)	時間 (min)						
実施例1	A	セルロース	400	4	濃硫酸	150	15	28	2.31	0.7	0.597	0.57	1.26
実施例2	B	セルロース	400	4	濃硫酸	150	120	28	3.03	1.4	0.599	0.39	-
比較例1	D	セルロース	400	4	濃硫酸	150	450	28	3.52	1.4	0.602	0.27	-
比較例2	E	セルロース	400	4	濃硫酸	150	900	28	3.47	1.2	0.608	0.15	0.44

表2

例	固体酸触媒の製造								固体酸触媒の性状			水和反応
	固体酸触媒	原料	炭化処理条件		スルホン化処理条件			炭化物収率 (%)	酸基含有量 (mmol/g)	硫黄/炭素比($\times 10^{-2}$)	ラマンスペクトル D/Gピーク強度比	イソプロパノール生成量 (mmol/g.cat./hr)
			温度 (℃)	時間 (hr)	スルホン化剤	温度 (℃)	時間 (min)					
実施例3	C	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	濃硫酸	150	15	21	1.95	2.2	ピーク得られず	0.86
比較例3	F	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	濃硫酸	150	450	21	2.97	3.7	ピーク得られず	0.57
比較例4	G	ノボラック型フェノール樹脂	800	1	濃硫酸	150	15	14	0.21	0	0.880	0

表3

例	固体酸触媒の製造								固体酸触媒の性状			クメンヒドロペルオキシド分解反応	酢酸エステル合成反応
	固体酸触媒	原料	炭化処理条件		スルホン化処理条件			炭化物収率(%)	酸基含有量(mmol/g)	硫黄/炭素比(×10-2)	ラマンスペクトルD/Gピーク強度比	フェノール収率	酢酸エチル収率
			温度(℃)	時間(hr)	スルホン化剤	温度(℃)	時間(min)					(フェノールmol/仕込みCHPmol)	(酢酸エチルmol/仕込み酢酸mol)
実施例4	H	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	15%SO3発煙硫酸	150	150	21	2.14	3.6	得られず	77%	—
比較例5	I	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	15%SO3発煙硫酸	150	450	21	2.66	3.4	得られず	45%	—
実施例5	J	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	濃硫酸	150	120	21	1.19	1.9	得られず	—	66%
比較例6	K	ノボラック型フェノール樹脂	400	4	濃硫酸	150	240	21	2.22	2.8	得られず	—	44%
実施例6	L	ユーカリ粉末	400	5	15%SO3発煙硫酸	150	120	38	4.11	—	—	—	—
比較例7	M	ユーカリ粉末	400	5	15%SO3発煙硫酸	150	450	38	4.32	—	—	—	—

注：CHP＝キュメンハイドロパーオキサイド

請求の範囲

１．　有機物を不活性ガス雰囲気下の加熱による炭化処理及びスルホン化処理することにより得られるスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造法において、炭化処理を行った後にスルホン化処理を行い、当該炭化処理の温度が３００～６００℃、かつスルホン化時間が５分～１５０分であることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

２．　請求項１に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、スルホン化温度が２０～２５０℃であることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

３．　請求項１から２に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、スルホン化剤として濃硫酸を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

４．　請求項１から３に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、有機物としてセルロースを用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

５．　請求項１から３に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、有機物としてフェノール樹脂を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

６．　請求項１から３に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、有機物として木本類および／又は草本類を用いることを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

７．　請求項１から６に記載のスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法において、当該固体酸触媒のラマン分析値のＤピークの積分強度／Ｇピークの積分強度が０．０～０．７あるいは該ラマンスペクトルのピークが観測されないことを特徴とするスルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法。

８．　請求項１から７に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、オレフィンの水和反応を行うことを特徴とするオレフィン水和生成物の製造方法。

９．　請求項１から７に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、オレフィンのエーテル化反応を行うことを特徴とするエーテル類の製造方法。

１０．　請求項１から７に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いてアラルキルヒドロペルオキシドの酸分解反応を行うことを特徴とする、アラルキルヒドロペルオキシドからフェノール類を製造する方法。

１１．　アラルキルヒドロペルオキシドがクメンヒドロペルオキシドであり、フェノール類がフェノールであるところの請求項１０記載のフェノール類を製造する方法。

１２．　請求項１から７に記載の方法により得られた固体酸触媒を用いて、アルコールおよびカルボン酸をエステル化反応することを特徴

とするエステル類の製造方法。

１３．　請求項８により得られたオレフィン水和生成物の脱水素反応を行うことを特徴とするケトン類を製造する方法

１４．　オレフィン水和生成物が２－ブタノールであり、ケトン類がメチルエチルケトンである、請求項１３記載のケトン類を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
See extra sheet.

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)
B01J27/02, C07C29/04, C07C31/10, C07C31/12, C07C37/08, C07C39/04, C07C41/09, C07C43/04, C07C45/29, C07C49/10, C07C67/08, C07C69/14, 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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 Y A	WO 2007/032188 A1 (Tokyo Institute of Technology), 22 March, 2007 (22.03.07), Par. Nos. [0016], [0020], [0021], [0024] to [0027] (Family: none)	1-7 8-12 13,14
Y	Atsushi TAKAGAKI et al., "Atarashii Kotaisan Carbon-kei Kotaisan", Petrotech, 01 June, 2006 (01.06.06), Vol.29, No.6, pages 411 to 416	8,12
Y	JP 4-225930 A (Mobil Oil Corp.), 14 August, 1992 (14.08.92), Par. No. [0008] & US 5012014 A & EP 454337 A1 & DE 69102198 C & AU 7501191 A & AU 636219 B & CA 2040695 A	9

[X] 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	Date of mailing of the international search report
23 June, 2008 (23.06.08)	08 July, 2008 (08.07.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056513

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-543052 A (Mobil Oil Corp.), 17 December, 2002 (17.12.02), Claim 1; Par. No. [0006] & US 6169216 B1 & EP 1175386 A & WO 2000/064849 A1 & DE 60007302 D & DE 60007302 T & AU 4346400 A & AT 256651 T & ES 2213008 T & TW 225477 B	10,11
Y	WO 2005/029508 A1 (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 31 March, 2005 (31.03.05), Par. Nos. [0016] to [0023]; example 6 & EP 1667167 A1 & KR 10-2006-0064675 A & CN 1853242 A	12
X	JP 7-082202 A (Tosoh Corp.), 28 March, 1995 (28.03.95), Par. No. [0002] (Family: none)	13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056513

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

B01J27/02(2006.01)i, *C07C29/04*(2006.01)i, *C07C31/10*(2006.01)i,
C07C31/12(2006.01)i, *C07C37/08*(2006.01)i, *C07C39/04*(2006.01)i,
C07C41/09(2006.01)i, *C07C43/04*(2006.01)i, *C07C45/29*(2006.01)i,
C07C49/10(2006.01)i, *C07C67/08*(2006.01)i, *C07C69/14*(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/056513

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-12 relate to a method for producing a solid acid catalyst comprising a carbonaceous material having a sulfonate group and use of the solid acid catalyst.

The inventions of claims 13 and 14 relate to the dehydrogenation of an olefin hydration product.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５６５１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　特別ページ参照

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J27/02, C07C29/04, C07C31/10, C07C31/12, C07C37/08, C07C39/04, C07C41/09, C07C43/04, C07C45/29, C07C49/10, C07C67/08, C07C69/14, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y A	WO 2007/032188 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2007.03.22, 【００１６】,【００２０】,【００２１】, 【００２４】－【００２７】（ファミリーなし）	1-7 8-12 13,14
Y	高垣敦　他，新しい固体酸　カーボン系固体酸，ペトロテック， 2006.06.01, Vol.29 No.6, Pages411-416	8,12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２３．０６．２００８	国際調査報告の発送日 ０８．０７．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３９４７ 佐藤　哲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 4-225930 A (モービル・オイル・コーポレイション) 1992.08.14, 【０００８】 & US 5012014 A & EP 454337 A1 & DE 69102198 C & AU 7501191 A & AU 636219 B & CA 2040695 A	9
Y	JP 2002-543052 A (モービル・オイル・コーポレイション) 2002.12.17, 【請求項１】,【０００６】 & US 6169216 B1 & EP 1175386 A & WO 2000/064849 A1 & DE 60007302 D & DE 60007302 T & AU 4346400 A & AT 256651 T & ES 2213008 T & TW 225477 B	10,11
Y	WO 2005/029508 A1 (財団法人理工学振興会) 2005.03.31, 【００１６】－【００２３】,【実施例６】 & EP 1667167 A1 & KR 10-2006-0064675 A & CN 1853242 A	12
X	JP 7-082202 A (東ソー株式会社) 1995.03.28, 【０００２】 (ファミリーなし)	13,14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５６５１３

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－１２に係る発明は、スルホン酸基含有炭素質材料からなる固体酸触媒の製造方法、及び該固体酸触媒の用途に関するものである。
請求の範囲１３、１４に係る発明は、オレフィン水和生成物の脱水素反応に関するものである。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

発明の属する分野の分類
B01J27/02(2006.01)i, C07C29/04(2006.01)i, C07C31/10(2006.01)i, C07C31/12(2006.01)i, C07C37/08(2006.01)i, C07C39/04(2006.01)i, C07C41/09(2006.01)i, C07C43/04(2006.01)i, C07C45/29(2006.01)i, C07C49/10(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n