

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5588657号
(P5588657)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/08 (2006.01)

C O 7 C 51/08

C O 7 C 57/045 (2006.01)

C O 7 C 57/045

B O 1 J 23/52 (2006.01)

B O 1 J 23/52 Z

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-257201 (P2009-257201)
 (22) 出願日 平成21年11月10日(2009.11.10)
 (65) 公開番号 特開2011-102253 (P2011-102253A)
 (43) 公開日 平成23年5月26日(2011.5.26)
 審査請求日 平成24年11月1日(2012.11.1)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 飯塚 ちひろ
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成
 ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金粒子をシリカ、アルミナ及びマグネシアを含む担体に担持した金触媒の存在下、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造するカルボン酸の製造方法。

【請求項 2】

前記金触媒中の金の担持量が、前記担体の質量に対して0.1～3.0質量%の範囲である、請求項1に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 3】

前記金粒子の平均粒子径が2～10nmである、請求項1又は2に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 4】

前記担体の原子組成が、Si/Al比で、2～30の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 5】

前記担体が、SiO₂として50～92質量%、Al₂O₃として5～40質量%、MgOとして3～30質量%の範囲でシリカ、アルミナ、マグネシアを含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 6】

前記アルデヒドがメタクロレインであり、前記カルボン酸がメタクリル酸である、請求項1～5のいずれか1項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 7】

前記アルデヒドがアクロレインであり、前記カルボン酸がアクリル酸である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 8】

シリカ、アルミナ及びマグネシアを含む担体と、前記担体に担持された金粒子とを含み、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造するためのカルボン酸製造用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、カルボン酸を製造する方法として、貴金属触媒を用いて液相でオレフィンやアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造する方法が盛んに研究されている。

特許文献 1 には、金を担体上に担持した触媒を用いて、80 ~ 200 の反応温度において低級オレフィンであるプロピレンやイソブテン、ブテン - 1 或いはブテン - 2、或いはこれらの混合物からそれぞれアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸を製造する方法が記載されている。

また、特許文献 2 には、活性炭に貴金属を担持した触媒の存在下で、オレフィン又は α , β - 不飽和アルデヒドを液相中で酸化する α , β - 不飽和カルボン酸の製造方法が記載されている。具体的には、活性炭にパラジウムを担持した触媒を用いて、90 においてメタクロレインからメタクリル酸を製造する方法が記載されている。

さらに、特許文献 3 には、含有ナトリウム量が 5000 ppm 以下の無機化合物である担体に貴金属が担持された貴金属含有触媒の存在下で、オレフィン又は α , β - 不飽和アルデヒドを液相中で酸化する α , β - 不飽和カルボン酸の製造方法が記載されている。具体的には、シリカ担体にパラジウム及びテルルを担持した触媒を用いて、110 においてイソブチレンからメタクリル酸を製造する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 172222

【特許文献 2】特開 2004 - 141828

【特許文献 3】特開 2007 - 245068

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記特許文献 1 ~ 3 に記載された方法による場合、いずれも得られるカルボン酸の選択率が充分でないことが分かった。目的生成物であるカルボン酸の選択率が低いと、原料が無駄になるのは当然のことながら、精製系の負荷も大きく、実用化における障害となる。

従って、本発明の目的は、液相中でアルデヒドからカルボン酸を製造する方法に関して、カルボン酸を高選択率で製造することのできる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、金粒子を担体に担持した金触媒の存在下、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造することによって、アルデヒドからカルボン酸を高選択率で得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0006】

[1]

金粒子をシリカ、アルミナ及びマグネシアを含む担体に担持した金触媒の存在下、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造するカルボン酸の製造方法。

[2]

前記金触媒中の金の担持量が、前記担体の質量に対して 0 . 1 ~ 3 . 0 質量 % の範囲である、上記 [1] に記載のカルボン酸の製造方法。

[3]

前記金粒子の平均粒子径が 2 ~ 1 0 n m である、上記 [1] 又は [2] に記載のカルボン酸の製造方法。

[4]

前記担体の原子組成が、S i / A l 比で、2 ~ 3 0 の範囲である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のカルボン酸の製造方法。

[5]

前記担体が、S i O₂として 5 0 ~ 9 2 質量 %、A l₂O₃として 5 ~ 4 0 質量 %、M g O として 3 ~ 3 0 質量 % の範囲でシリカ、アルミナ、マグネシアを含有する、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のカルボン酸の製造方法。

[6]

前記アルデヒドがメタクロレインであり、前記カルボン酸がメタクリル酸である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のカルボン酸の製造方法。

[7]

前記アルデヒドがアクロレインであり、前記カルボン酸がアクリル酸である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のカルボン酸の製造方法。

[8]

シリカ、アルミナ及びマグネシアを含む担体と、前記担体に担持された金粒子とを含み、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造するためのカルボン酸製造用触媒。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明のカルボン酸の製造方法により、アルデヒドからカルボン酸を高選択率で製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」とも称する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 0 9 】

本実施形態のカルボン酸の製造方法は、金を担体に担持した金触媒の存在下、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造する方法である。

【 0 0 1 0 】

[1] 触媒

(1) 金粒子を担体に担持した金触媒

本実施形態の金触媒は、金粒子と前記金粒子を担持する担体とを含む。

(1 - 1) 金の状態

金粒子に含まれる金（元素）の化学状態としては、金属状態の金、酸化金、水酸化金、酸化水酸化金、金と 1 種以上の金属元素を含む複合化合物、又はこれらの混合物のいずれでもよいが、カルボン酸を高選択率かつ高生産性で製造する観点から金属状態の金であることが好ましい。金が金属状態であることは、粉末 X 線回折（X R D）を測定し、金属状態の金に帰属される回折ピークを観察することで確認できる。

【 0 0 1 1 】

(1 - 2) 金粒子の平均粒子径及び担持量

10

20

30

40

50

金粒子の平均粒子径は、2 ~ 10 nmの範囲にあることが好ましく、2 ~ 6 nmの範囲にあることがより好ましい。金粒子の平均粒子径が2 ~ 10 nmであると反応活性が向上する傾向にあり、より高生産性でアルデヒドからカルボン酸を製造することが可能となる。ここで、本実施形態における「平均粒子径」とは、透過型電子顕微鏡（TEM）により測定された数平均粒子径を意味する。具体的には、透過型電子顕微鏡で観察される画像において、黒いコントラストの部分が金粒子であり、その画像内での各粒子の直径を全て測定してその数平均として算出される。

【0012】

(1-3) 金以外の金属成分について

金触媒は、金属成分として金の他に第2成分元素を含有してもよい。第2成分元素としては、周期律表第4周期、第5周期及び第6周期の4 ~ 16族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属が挙げられる。第2成分元素の具体例としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、ハフニウム、タングステン、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス等が挙げられる。更に、第2成分元素として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属を含有してもよい。

10

【0013】

これらの金属元素は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの金属元素の化学状態は、金属単体、酸化物、水酸化物、2種以上の金属元素を含む複合物、又はこれらの混合物のいずれでもよいが、好ましい化学状態としては金属単体又は金属酸化物である。

20

【0014】

周期律表第4周期、第5周期及び第6周期の4 ~ 16族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素及び/又はその金属元素の化合物が担持される場合のそれらの担持量は、触媒の質量あたり、合計で好ましくは0.01 ~ 20質量%、より好ましくは0.05 ~ 10質量%であり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属が担持される場合それらの担持量は、触媒の質量あたり、合計で好ましくは0.5 ~ 30質量%、より好ましくは1 ~ 15質量%である。

【0015】

30

第2成分元素は、触媒の製造や反応の際に触媒中に含有させてもよいし、あらかじめ担体に含有させておいてもよい。なお、第2成分元素が金触媒中でどのような構造をとるかは特に制限されず、金粒子と合金又は金属間化合物を形成していてもよいし、金粒子とは別に担体に担持されていてもよい。

【0016】

(2) 担体

担体の材料としては、担体として一般的に使用される材料であれば特に限定なく使用できる。好ましい担体材料は、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、ゼオライト、及び活性炭である。また、これらの2種以上組み合わせた無機化合物、例えば、シリカ-アルミナ、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-アルミナ-マグネシアを好適に用いることができる。担体は1種からなるものでも、2種以上からなるものでもよい。

40

【0017】

シリカ及びアルミナを含む担体は、シリカに比べて高い耐水性を有し、アルミナに比べ耐酸性が高い。また、シリカ及びアルミナを含む担体は、活性炭に比べて硬く、機械的強度が高い等、従来の一般的に使用される担体に比べて優れた物性を備えることから特に好ましい。シリカ及びアルミナを含む担体の元素組成は、Si/Al原子比で、好ましくは2 ~ 30、より好ましくは4 ~ 20、さらに好ましくは5 ~ 20の範囲である。Si/Al原子比が上記範囲内であると、耐酸性、機械的強度が良好となる傾向にある。

【0018】

50

担体がシリカ - アルミナ - マグネシアである場合、 SiO_2 として50～92質量%、 Al_2O_3 として5～40質量%、 MgO として3～30質量%の範囲でシリカ、アルミナ、マグネシアが含有されていることが好ましい。

【0019】

担体の比表面積は、金の担持しやすさ、触媒の反応活性の観点から、BET窒素吸着法による測定で $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。また、触媒活性の観点からは特に要請はないものの、機械的強度及び耐水性の観点から $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。

【0020】

担体の細孔構造は、強度以外の金の担持特性、剥離等を含めた長期安定性、反応特性から重要な物性の一つである。触媒を液相反応で使用する場合に、反応基質の拡散過程を律速にしないよう細孔内拡散抵抗を大きくし過ぎず、反応活性を高く維持する観点から、細孔径は3 nm以上であることが好ましい。一方、触媒の割れ難さ、担持した金の剥離し難さの観点から、50 nm以下であることが好ましい。従って、好ましくは3～50 nmであり、より好ましくは3～30 nmである。細孔容積は金粒子を担持する細孔が存在するために必要である。細孔容積は、強度、担持特性の観点から0.1～1.0 mL/gの範囲が好ましく、より好ましくは0.1～0.5 mL/gの範囲である。本実施形態の担体は、細孔径及び細孔容積が共に上記範囲を満たすものが好ましい。

【0021】

担体の形状は、反応形式によって選択され、固定床では圧力損失の少ない構造の中空円柱状、ハニカム状形態が好ましく、液相スラリー懸濁条件となる流動床では一般的に球状で、反応性と分離方法から最適な粒子径を選択して使用する形態が選ばれる。反応後、生成物等から触媒を分離するプロセスにおいて沈降分離を採用する場合は、反応特性とのバランスから10～200 μm の粒子径が好ましく、より好ましくは20～150 μm 、さらに好ましくは30～150 μm の粒子径が選定される。クロスフィルター方式を採用する場合は、0.1～20 μm の粒子がより高い反応性を示すことから好ましい。上記のように、利用目的に合わせた形状の担体を使用することができる。

【0022】

担体の製造方法としては、例えば、シリカ - アルミナ - マグネシア担体の場合、以下に示す方法により製造することができる。

硝酸アルミニウム9水和物、硝酸マグネシウム、60%硝酸を純水に溶解した水溶液を、15に保持した攪拌状態のシリカゾル溶液中へ徐々に滴下し、シリカゾル、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムの混合スラリーを得た後、混合スラリーを50で24時間保持し熟成させる。室温に冷却した後、出口温度130に設定したスプレードライヤー装置で噴霧乾燥し固形物を得る。

次いで、得られた固形物を上部が開放したステンレス製容器に厚さ約1 cm程充填し、電気炉で室温から300まで2時間かけ昇温後3時間保持し、さらに600まで2時間で昇温後3時間保持した後徐冷することにより、シリカ - アルミナ - マグネシア担体を得ることができる。

【0023】

担体は、市販のシリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、ゼオライト、及び活性炭等を用いてもよい。また、これらの2種以上組み合わせた無機化合物、例えば、シリカ - アルミナ、シリカ - ジルコニア、シリカ - チタニア、シリカ - アルミナ - マグネシアについても、市販のものを用いることができる。

【0024】

(3) 金触媒の構造

担体に担持された金の粒子は、反応活性を向上させて高選択率及び高生産性でアルデヒドからカルボン酸を製造する観点から、担体上に高分散の状態に担持されている形態が好ましく、ナノレベルで高分散に担持される形態が特に好ましい。具体的には、金粒子は、

10

20

30

40

50

粒子が担体との積層方向に互いに重ならないような状態で担持されていることが好ましく、微粒子状（すなわち、粒子同士が接していない状態）又は薄膜状（すなわち、粒子同士が互いに接しているが、担体との積層方向に重なっていない状態）で分散して担持されていることがより好ましい。金粒子が担体上に高分散の状態で担持されている形態は、透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察することができる。

【0025】

金の担持量は特に制限されないが、金が凝集せずに高分散の状態で担持される観点から、担体質量に対して0.01～10質量%の範囲が好ましく、0.1～3質量%の範囲がより好ましい。

【0026】

10

[2] 触媒の製造方法

(1) 原料

金触媒は、金を含む溶液に担体を接触させることによって製造することができる。金粒子の原料としては、テトラクロロ金酸、テトラクロロ金酸ナトリウム、ジシアノ金酸カリウム、ジエチルアミン金三塩化物、シアン化金等を用いることができる。

【0027】

金触媒が第2成分元素を含む場合、第2成分元素の原料としては、一般に市販されている化合物を用いることができる。好ましくは水溶性の化合物であり、より好ましくは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩である。

【0028】

20

(2) 製造方法

触媒の製造方法としては、上記のような触媒が得られる限り特に限定はされず、一般的に用いられる担持金属触媒の製造方法、例えば、含浸法（吸着法、ポアフィリング法、蒸発乾固法、スプレー法）、沈殿法（共沈法、沈着法、混錬法）、イオン交換法、気相蒸着法を適用することができる。本実施形態においては、好ましくは含浸法、沈殿法、より好ましくは沈殿法を用いる。

【0029】

(2-1) 製造例

本実施形態の金触媒の製造方法の一例を以下に示す。

まず、金が含まれる可溶性金属塩の水溶液と担体を混合して攪拌しながら、担体に含まれる塩基や添加する塩基の作用によって担体上に金の沈殿を析出させ触媒前駆体を得る。

30

金が含まれる可溶性金属塩の水溶液と担体を混合するとスラリー状態の混合物が得られる。スラリー中の固形成分濃度は、通常4～50質量%、好ましくは10～35質量%の範囲内に収まるようにする。金が含まれる可溶性金属塩の水溶液と担体を混合してスラリーとする方法は特に限定されず、例えば、金が含まれる可溶性金属塩の水溶液に担体を投入する方法、担体を水に予め分散させスラリーとし、そこへ金が含まれる可溶性金属塩の水溶液を投入する方法を適用することができる。

【0030】

金触媒が第2成分元素を含む場合の製造方法は特に限定されないが、例えば、前述の第2成分元素を金が含まれる可溶性金属塩の水溶液に溶解させる方法、担体を分散させる水に前述の第2成分元素を溶解させる方法、前述の第2成分元素が含まれる水溶液と金が含まれる可溶性金属塩の水溶液と担体を混合する方法を適用することができる。

40

【0031】

金を析出させる際には、金の担持量や粒子径に応じて金水溶液の濃度、塩基、水溶液のpH、温度等の条件を適宜選択すればよい。金水溶液の濃度は、通常0.0001～1.0mol/L、好ましくは0.001～0.05mol/L、より好ましくは0.005～0.2mol/Lの範囲である。水溶液のpHは通常5～10、好ましくは6～8の範囲内になるように塩基で調整すればよい。

【0032】

金が含まれる可溶性金属塩の水溶液と担体を混合したスラリーの温度は、通常0～10

50

0、好ましくは30～90、より好ましくは60～90である。また、金を析出させる際の時間は特に限定されるものではなく、担体の種類、金の担持量等の条件により異なるが、通常1分～5時間、好ましくは5分～3時間、より好ましくは5分～1時間である。

【0033】

触媒の製造に用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等が用いられる。担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性金属成分が含まれている場合、担体中の塩基性金属成分が塩基として作用するので、スラリーに別途塩基を添加しなくても水溶液のpHを上記の好ましい範囲に調整し得る。もちろん、担体が塩基性金属成分を含有する場合であっても、必要に応じて、スラリーに塩基を添加しても差し支えない。

10

【0034】

続いて、得られた触媒前駆体を必要に応じて水洗、乾燥した後、焼成するか還元剤と接触させることで金触媒を得ることができる。触媒前駆体の焼成温度は、通常200～800、好ましくは300～600、より好ましくは350～550である。焼成の雰囲気は、空气中、酸化性雰囲気中又はヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で行われる。焼成時間は、一般的に1～48時間の範囲であり、熱処理温度、触媒前駆体の量に応じて適宜選択すればよい。

【0035】

20

還元剤を用いて還元する場合、還元剤としては、ホルマリン、蟻酸、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、分子状水素等を用いることができる。ホルマリン、蟻酸、ヒドラジン等を使用して還元を行う場合は、5～100の温度で還元し、その後、上澄みをデカント、水洗後に乾燥して金が担持された触媒を得ることができる。還元方法は、金を担持した後の触媒前駆体を、水もしくはメタノール中にて加温しながら、ホルマリン、蟻酸、ヒドラジン等をそのまま、もしくはこれらの物質を含む溶液として添加することによって還元できる。ホルマリン、蟻酸、ヒドラジン等の使用量は、一般的には金担持量に対して0.5～100倍モル、実用的には1～10倍モルが使用されるが、この量を超えても特に問題はない。分子状水素を使用して還元を行う場合は、希釈していない水素ガス又は窒素あるいはメタン等の不活性なガスで希釈されたものを用いることができる。水素濃度は0.1vol%以上とし、気相中、もしくは触媒製造時の分散液中に吹き込む等して行われる。還元する際の温度は、好ましくは室温～600、より好ましくは室温～400である。還元する際の圧力は、常圧～数気圧であることが好ましい。さらに、還元処理時間は、触媒種、処理条件により変わるが、およそ数分～100時間であり、数時間以内に処理が完了するように条件を設定するのが好ましい。

30

【0036】

[3]カルボン酸の製造方法

(1)反応場及び原料

上記の方法により得られた金粒子を担体に担持した金触媒を用いて、水を含む液相中でアルデヒドを酸化してカルボン酸を製造することができる。

40

液相に含まれる水としては、特に限定されないが、例えば、軟水、精製された工業用水、イオン交換水等を挙げることができる。通常の水質を持つ水であればよいが、あまり不純物(Fe、Ca、Mg等のイオン)を多く含むものは好ましくない。カルボン酸の製造において使用するアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、グリオキサール等のC₁-C₁₀脂肪族飽和アルデヒド；アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等のC₃-C₁₀脂肪族α,β-不飽和アルデヒド；ベンズアルデヒド、トリルアルデヒド、ベンジルアルデヒド、フタルアルデヒド等のC₆-C₂₀芳香族アルデヒド及びこれらのアルデヒドの誘導体が挙げられる。なかでもメタクロレイン、アクロレインの使用が好ましい。これらのアルデヒドは単独もしくは任意の2種以上の混合物として用いることができる。

50

【 0 0 3 7 】

アルデヒドと水の量比に特に限定はなく、例えば、アルデヒド / 水のモル比で $1 / 10 \sim 1 / 1000$ のような広い範囲で実施できるが、一般的には $1 / 2 \sim 1 / 100$ の範囲で実施される。

【 0 0 3 8 】

(2) 溶媒

アルデヒドと水からなる混合液相中、すなわち無溶媒の条件下でアルデヒドを酸化することも可能であるが、アルデヒドと水からなる混合液に溶媒を添加し、アルデヒド、水、溶媒からなる混合液としても差し支えない。溶媒としては、例えば、ケトン類、ニトリル類、アルコール類、有機酸エステル類、炭化水素類、有機酸類、アミド類を使用することができる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。ニトリル類としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルが挙げられる。アルコール類としては、例えば、ターシャリーブタノール、シクロヘキサノールが挙げられる。有機酸エステル類としては、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸メチルが挙げられる。炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンが挙げられる。有機酸類としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、*n*-吉草酸、イソ吉草酸が挙げられる。アミド類としては、例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホアミドが挙げられる。また、溶媒は 1 種類でも、2 種類以上の混合溶媒でもよい。水と溶媒を混合する場合、その混合比は反応原料であるアルデヒドの種類、触媒の組成や調製法、反応条件、反応形式等によって大幅に変更することができ、特に限定はされないが、高選択性及び高生産性でアルデヒドからカルボン酸を製造する観点から、溶媒の量は水の質量に対して $8 \sim 65$ 質量% が好ましく、 $8 \sim 55$ 質量% がより好ましい。アルデヒドと水からなる混合液、もしくはアルデヒド、水、溶媒からなる混合液は均一であることが好ましいが、不均一な状態で用いても差し支えない。

【 0 0 3 9 】

(3) 触媒の濃度

触媒の使用量については、反応原料の種類、触媒の組成や調製法、反応条件、反応形式等によって大幅に変更することができ、特に限定はされないが、触媒をスラリー状態で反応させる場合は、スラリー中の触媒濃度として、好ましくは $4 \sim 50$ 質量 / 容量%、より好ましくは $4 \sim 30$ 質量 / 容量%、さらに好ましくは $10 \sim 25$ 質量 / 容量% の範囲内に収まるように使用する。すなわち、液体成分の体積 (L) に対する触媒の質量 (k g) が、好ましくは $4 \sim 50$ %、より好ましくは $4 \sim 30$ %、さらに好ましくは $10 \sim 25$ % の範囲内に収まるように使用する。

【 0 0 4 0 】

(4) 反応形式

液相におけるカルボン酸の製造は、連続式、バッチ式のいずれの形式で行ってもよいが、生産性を考慮すると工業的には連続式が好ましい。

【 0 0 4 1 】

(5) 酸素

酸化のための酸素源としては、反応器に酸素ガス自体を供給してもよいし、酸素ガスを反応に不活性な希釈剤、例えば、窒素、炭酸ガス等で希釈した混合ガスを供給してもよいが、酸素源としては空気を用いるのが操作性、経済性等の面から好適である。

【 0 0 4 2 】

好ましい酸素分圧は、アルデヒド種や溶媒種、反応条件や反応器形式等により異なるが、実用的には反応器出口の酸素分圧は、爆発範囲の下限以下の濃度となる範囲で、例えば、 $20 \sim 80$ k P a に管理することが好ましい。反応圧力は、減圧から加圧下の任意の広い圧力範囲で実施することができるが、通常は $0.05 \sim 5$ M P a の圧力で実施される。安全性の観点から、反応器流出ガスの酸素濃度が爆発限界 (8 %) を超えないように全圧を設定することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

(6) 反応温度及び反応時間

カルボン酸を製造する際の反応温度は 3 0 ~ 2 0 0 が好ましく、 4 0 ~ 1 5 0 がより好ましく、 6 0 ~ 1 2 0 がさらに好ましい。反応時間は特に限定されず、通常 1 ~ 2 0 時間である。

【実施例】

【 0 0 4 4 】

以下、実施例及び比較例によって本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はこれらによって何ら限定されるものではない。当業者は、以下に示す実施例のみならず様々な変更を加えて実施することが可能であり、かかる変更も本特許請求の範囲に包含される。

10

【 0 0 4 5 】

実施例及び比較例において、A u の担持量、担体成分元素 (M g 、 A l 、 S i) の含有量の決定、粉末 X 線回折 (X R D) の測定、担体の比表面積、細孔容量の測定、及び触媒の形状観察は次の方法により実施した。

【 0 0 4 6 】

[A u の担持量の決定]

触媒中の金濃度は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 X シリーズ X 7 I C P - M S を用いて定量した。試料調製は、触媒をテフロン (登録商標) 製分解容器に秤取り、硝酸及びフッ化水素を加えてマイクロウェーブ分解装置 (マイルストーンゼネラル社製 E T H O S T C) に加熱分解後、ヒーター上で蒸発乾固し、次いで析出した残留物に硝酸及び塩酸を加えてマイクロウェーブ分解装置にて加圧分解し、得られた分解液を純水で一定容にしたものを検液とした。定量方法は I C P - M S にて内標準法で定量を行い、同時に実施した操作ブランク値を差し引いて触媒中の金含有量を求め、A u の担持量を算出した。

20

【 0 0 4 7 】

[M g 、 A l 、 S i の含有量の決定]

担体を王水で溶解させた試料と、アルカリ溶融塩で溶解させた試料を調製した。I C P (セイコー電子工業社製 J Y - 3 8 P 2) を使用し、王水で溶解させた試料で M g の含有量を測定し、アルカリ溶融塩で溶解させた試料で A l 、 S i の含有量を測定した。

30

【 0 0 4 8 】

[平均粒子径の測定]

J E O L 社製の 3 1 0 0 F E F 型透過型電子顕微鏡 (T E M) [加速電圧 3 0 0 k V] を用いて、T E M の明視野像を観察した。T E M 像解析のデータ解析ソフトとして、D i g i t a l M i c r o g r a p h (登録商標) V e r . 1 . 7 0 . 1 6 , G a t a n を用いた。測定試料は、金触媒を乳鉢で破碎後、エタノールに分散させ、超音波洗浄を約 1 分間行った後、M o 製マイクログリット上に滴下・乾燥し、T E M 観察用試料として得た。

【 0 0 4 9 】

[担体の比表面積及び細孔容量の測定]

ユアサ・アイオニクス社製オートソープ 3 M P 装置により、吸着ガスとして窒素を用いて測定した。比表面積は B E T 法、細孔容積は P / P₀、M a x での吸着量を採用した。

40

【 0 0 5 0 】

[触媒の形状観察]

日立製作所社製 X - 6 5 0 走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて触媒粒子を観察した。

【 0 0 5 1 】

実施例及び比較例におけるメタクロレイン (アクロレイン) 転化率、メタクリル酸 (アクリル酸) 選択率、メタクリル酸 (アクリル酸) 収率は以下のとおり算出した。

使用したメタクロレイン (アクロレイン) のモル数を (1)、反応したメタクロレイン (アクロレイン) のモル数を (2)、生成したメタクリル酸 (アクリル酸) のモル数を (3) とした場合、

50

メタクロレイン（アクロレイン）転化率[%] = $\left(\frac{(2)}{(1)} \right) \times 100$

メタクリル酸（アクリル酸）選択率[%] = $\left(\frac{(3)}{(2)} \right) \times 100$

メタクリル酸（アクリル酸）収率[%] = $\left(\frac{(3)}{(1)} \right) \times 100$

【0052】

[担体製造参考例]

硝酸アルミニウム9水和物3.75kg、硝酸マグネシウム2.56kg、60%硝酸540gを純水5.0Lに溶解した水溶液を15に保持した攪拌状態のコロイド粒子径10~20nmのシリカゾル溶液（日産化学社製、スノーテックスN-30、SiO₂含有量30質量%）20.0kg中へ徐々に滴下し、シリカゾル、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムの混合スラリーを得た。その後、混合スラリーを50で24時間保持し熟成させた。室温に冷却した後、出口温度130に設定したスプレードライヤー装置で噴霧乾燥し固形物を得た。

10

次いで、得られた固形物を上部が開放したステンレス製容器に厚さ約1cm程充填し、電気炉で室温から300まで2時間かけ昇温後3時間保持した。さらに600まで2時間で昇温後3時間保持した後徐冷し、担体を得た。得られた担体は、ケイ素、アルミニウム及びマグネシウムの合計モル量に対し、ケイ素、アルミニウム及びマグネシウムをそれぞれ83.3モル%、8.3モル%、8.3モル%含んでいた。窒素吸着法による比表面積は148cm²/g、細孔容積は0.26mL/g、平均細孔径は8nmであった。走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から平均粒子径は約60μmであり、形状はほぼ球状であった。

20

【0053】

[参考例1]

（触媒調製）

原料としてシリカゾル溶液（日産化学社製、商品名「スノーテックスN-40」、SiO₂含有量：40質量%）を使用し、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムを添加せずにシリカ単独の組成にした以外は担体製造参考例と同様にして、スプレードライヤー装置による混合スラリーの噴霧乾燥まで行い固形物を得た。次に、得られた固形物をロータリーキルンで室温から300まで2時間かけて昇温後、300で1時間保持した。さらに600まで2時間で昇温後、600で1時間保持して焼成した。その後、徐冷してシリカ担体を得た。

30

窒素吸着法による比表面積は215m²/g、細孔容積は0.26mL/g、平均細孔径は5.5nmであった。走査型電子顕微鏡（SEM）による観察から平均粒子径は約60μmであり、形状はほぼ球状であった。

上記で得られた担体30gを、蒸留水100mLを入れたガラス容器に添加し、60で攪拌しながら、所定量のテトラクロロ金酸水溶液を素早く滴下した。次いで、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を更に添加して上記水溶液のpHを8に調整し、そのまま1時間攪拌を続けた。その後、ガラス容器を静置してから上澄みを除去して沈殿物を回収し、その沈殿物をClイオンが検出されなくなるまで蒸留水で洗浄し、これを105で16時間乾燥した後、さらに空气中400で5時間焼成して、金5.1質量%を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が12~14nmの金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は13nmであった（算出個数：100）。

40

（反応評価）

上記の方法で得た触媒0.11g、メタクロレイン0.5g、水6.3g、溶媒としてアセトニトリル3.2gをマグネチックスターラーを備えたSUS316製の高压オートクレープ式反応器（総容量120mL）に仕込み、オートクレープを閉じて、系内を窒素ガスで置換した後、7体積%の酸素を含有する窒素の混合ガスを気相部に導入し、系内全圧を3.0MPaまで昇圧した。

次いで、オイルバスに反応器を固定し、攪拌下に反応温度を100にして4時間反応させた。冷却後、残留圧を除いてオートクレープを開放した後、触媒を濾別し、濾液をガ

50

スクロマトグラフによって分析した。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

[参考例 2]

(触媒調製)

硝酸アルミニウム 9 水和物 4 . 1 6 k g とし、硝酸マグネシウムを添加せずにシリカとアルミナのための組成にした以外は担体製造参考例と同様にして、シリカ - アルミナ担体を得た。得られた担体のシリカとアルミナの組成比は $S i / A l$ 原子比で 9 . 0 であった。窒素吸着法による比表面積は $1 4 5 m^2 / g$ 、細孔容積は $0 . 2 7 m L / g$ 、平均細孔径は $8 n m$ であった。走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察から平均粒子径は約 $6 0 \mu m$ であり、担体の形状はほぼ球状であった。

10

担体を、上記シリカ - アルミナに替えた以外は参考例 1 の触媒調製と同様にして、金 4 . 5 質量%を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が $1 0 \sim 1 2 n m$ の金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は $1 1 n m$ であった (算出個数 : 1 0 0) 。

(反応評価)

上記の方法で得た触媒 0 . 1 2 g を用いて、参考例 1 と同様の方法で反応評価を行った。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

[実施例 3]

(触媒調製)

20

担体を、担体製造参考例で得られたシリカ - アルミナ - マグネシアに替えた以外は実施例 1 の触媒調製と同様にして、金 4 . 5 質量%を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が $1 0 \sim 1 2 n m$ の金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は $1 1 n m$ であった (算出個数 : 1 0 0) 。

(反応評価)

上記の方法で得た触媒 0 . 1 2 g を用いて、実施例 1 と同様の方法で反応評価を行った。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 6 】

[参考例 4]

30

(触媒調製)

参考例 2 と同様にして、金 2 . 0 質量%を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が $4 \sim 5 n m$ の金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は $4 . 7 n m$ であった (算出個数 : 1 0 0) 。

(反応評価)

上記の方法で得た触媒 0 . 2 8 g を用いて、参考例 1 と同様の方法で反応評価を行った。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 7 】

[実施例 5]

40

(触媒調製)

実施例 3 と同様にして、金 1 . 1 質量%を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が $2 \sim 4 n m$ の金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は $3 n m$ であった (算出個数 : 1 0 0) 。

(反応評価)

上記の方法で得た触媒 0 . 5 g を用いて、実施例 1 と同様の方法で反応評価を行った。結果は表 1 に示した。

【 0 0 5 8 】

[参考例 6]

50

World Gold Council社製のTiO₂に金を担持した触媒を購入し、使用した。添付のデータシートによると、析出沈殿法で調製した触媒であり、金の担持量は1.6質量%、TEMによる測定結果より金の平均粒子径は3.5nmであった。

この触媒0.35gを用いて、参考例1と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0059】

[実施例7]

実施例5と同じ触媒を用いて、反応評価に使用する水を6.5gとし、溶媒を用いなかった以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0060】

10

[実施例8]

実施例5と同じ触媒を用いて、溶媒をアセトンとした以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0061】

[実施例9]

実施例5と同じ触媒を用いて、溶媒を酢酸エチルとした以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0062】

[実施例10]

実施例5と同じ触媒を用いて、溶媒をターシャリーブタノールとした以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

20

【0063】

[実施例11]

実施例5と同じ触媒を用いて、溶媒をヘキサンとした以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0064】

[参考例12]

参考例6と同じ触媒を用いて、溶媒をアセトンとした以外は参考例6と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0065】

30

[参考例13]

参考例6と同じ触媒を用いて、溶媒を酢酸エチルとした以外は参考例6と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0066】

[参考例14]

参考例6と同じ触媒を用いて、溶媒をターシャリーブタノールとした以外は参考例6と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

【0067】

[実施例15]

実施例5と同じ触媒を用いて、メタクロレインをアクロレインとした以外は実施例5と同様の方法で反応評価を行った。結果は表1に示した。

40

【0068】

[比較例1]

(触媒調製)

担体製造参考例で得られた担体30gを、蒸留水100mLを入れたガラス容器に添加し、60で攪拌しながら、所定量の塩化パラジウムの希塩酸溶液を素早く滴下した。次いで、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を更に添加して上記水溶液のpHを8に調整し、そのまま1時間攪拌を続けた。その後、ガラス容器の内容物にヒドラジンを化学量論量の1.2倍添加して還元した。次いで、静置して還元後の内容物から上澄みを除去して沈殿物を回収し、その沈殿物をClイオンが検出されなくなるまで蒸留水で洗浄し、さらに6

50

0 で真空乾燥して、パラジウム 1 . 0 質量 % を担持した触媒を得た。透過型電子顕微鏡 (T E M) を用いて上記金触媒を観察したところ、粒子径が 2 ~ 4 n m の金粒子が担体表面上に均一に担持されていた。金粒子の数平均粒子径は 3 n m であった (算出個数 : 1 0 0) 。

(反応評価)

上記の方法で得た触媒を用いて、実施例 5 と同様の方法で反応評価を行った。結果は表 1 に示した。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

	触媒	金粒子の 平均粒子径 [nm]	金の 担持量 [質量%]	溶媒	メタクロレイン 転化率 [%]	メタクリル酸 選択率 [%]	メタクリル酸 収率 [%]	アクロレイン 転化率 [%]	アクリル酸 選択率 [%]	アクリル酸 収率 [%]
参考例1	Au/SiO ₂	13	5.1	アセトニトリル	17.2	90.8	15.6	-	-	-
参考例2	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	11	4.5	アセトニトリル	22.3	91.7	20.4	-	-	-
実施例3	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	11	4.5	アセトニトリル	24.8	92.3	22.9	-	-	-
参考例4	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4.7	2	アセトニトリル	43.1	92.1	39.7	-	-	-
実施例5	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	アセトニトリル	49.6	95.3	47.3	-	-	-
参考例6	Au/TiO ₂	3.5	1.6	アセトニトリル	37.4	89.0	33.3	-	-	-
実施例7	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	-	52.1	92.8	48.3	-	-	-
実施例8	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	アセトン	61.2	96.6	59.1	-	-	-
実施例9	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	酢酸エチル	62.5	94.1	58.8	-	-	-
実施例10	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	ターシャリーブタノール	64.6	96.8	62.5	-	-	-
実施例11	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	ヘキサン	64.8	81.9	53.1	-	-	-
参考例12	Au/TiO ₂	3.5	1.6	アセトン	52.9	93.2	49.3	-	-	-
参考例13	Au/TiO ₂	3.5	1.6	酢酸エチル	69.0	85.2	58.8	-	-	-
参考例14	Au/TiO ₂	3.5	1.6	ターシャリーブタノール	63.0	91.2	57.5	-	-	-
実施例15	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.1	アセトニトリル	-	-	-	71.1	94.3	67.0
比較例1	Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	3	1.0	アセトニトリル	6.0	66.6	4.0	-	-	-

【 0 0 7 0 】

表 1 の結果から明らかなように、本実施形態のカルボン酸の製造方法 (実施例 1 ~ 1 5) により、メタクロレイン (アクロレイン) から、高選択率でメタクリル酸 (アクリル酸) を製造することが可能であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

本発明のカルボン酸の製造方法により、アルデヒドからカルボン酸を高選択率で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 賢

岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2003-192632(JP,A)

特表2009-502491(JP,A)

特開2004-141828(JP,A)

特開2003-284954(JP,A)

特開2001-172222(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/08

B01J 23/52

C07C 57/045

C07B 61/00

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)