

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4955886号
(P4955886)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 51/235 (2006. 01)

C O 7 C 51/235

C O 7 C 53/124 (2006. 01)

C O 7 C 53/124

C O 7 C 53/126 (2006. 01)

C O 7 C 53/126

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-565325 (P2001-565325)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月21日 (2001. 2. 21)
 (65) 公表番号 特表2003-525920 (P2003-525920A)
 (43) 公表日 平成15年9月2日 (2003. 9. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/001943
 (87) 国際公開番号 W02001/066504
 (87) 国際公開日 平成13年9月13日 (2001. 9. 13)
 審査請求日 平成20年1月8日 (2008. 1. 8)
 (31) 優先権主張番号 100 10 771.0
 (32) 優先日 平成12年3月4日 (2000. 3. 4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 507254975
 オクセア・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、4 6 1 4 7 オーバー
 ハウゼン、オットーレーレンスラー
 セ、3
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルデヒドから脂肪族カルボン酸を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対応するアルデヒドを、酸素または含酸素ガス混合物と 2 0 ~ 1 0 0 で酸化することによって n - 酪酸、n - ヘプタン酸及びイソノナン酸からなる群から選択される脂肪族カルボン酸を製造する方法であって、使用するアルデヒドを基準にして 0 . 1 ~ 5 重量 p p m の量の元素周期律表の第 5 ~ 1 1 族の金属または対応する量のこのような金属の化合物もしくははこのような金属及び / または金属化合物の混合物の存在下に、精製アルデヒドの酸化を行うことを特徴とするが、但し含窒素複素環を含む多座配位子の添加は除く、上記方法。

【請求項 2】

アルデヒドの酸化を、使用するアルデヒドを基準にして 0 . 2 ~ 3 p p m の量の元素周期律表第 5 ~ 1 1 族の金属または対応する量のこのような金属の化合物もしくははこのような金属及び / または金属化合物の混合物の存在下で行うことを特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

アルデヒドの酸化を、使用するアルデヒドを基準にして 0 . 5 ~ 2 p p m の量の元素周期律表第 5 ~ 1 1 族の金属または対応する量のこのような金属の化合物もしくははこのような金属及び / または金属化合物の混合物の存在下で行うことを特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 4】

元素周期律表第 5 ～ 11 族の金属が、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムまたは銅であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの方法。

【請求項 5】

金属化合物が、次の金属、すなわちバナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅から誘導されることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの方法。

【請求項 6】

金属化合物が、カルボキシレート、アセチルアセトネートまたはカルボニル化合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一つの方法。

10

【請求項 7】

金属カルボキシレートが、使用したアルデヒドの酸化反応の結果として生ずるカルボン酸の塩であることを特徴とする、請求項 6 の方法。

【請求項 8】

酸化反応を、20 ～ 80 の範囲の温度において行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一つの方法。

【請求項 9】

酸化反応を、40 ～ 80 の範囲の温度において行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一つの方法。

【請求項 10】

酸化反応を、大気圧～1.0 MPa の範囲の圧力下に行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一つの方法。

20

【請求項 11】

酸化反応を、大気圧～0.8 MPa の範囲の圧力下に行うことを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一つの方法。

【請求項 12】

含酸素ガス混合物が、90 体積%までの割合で不活性成分を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれか一つの方法。

【請求項 13】

含酸素ガス混合物が、30 ～ 80 体積%の割合で不活性成分を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれか一つの方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が関する技術分野】

本発明は、アルデヒドを酸素または含酸素ガスで酸化することによって脂肪族カルボン酸を製造する新規な接触的方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルデヒドは、カルボン酸を得るための原料として大規模に使用されている。これは、アルデヒドが工業的にも利用されている多数の方法によって製造されており、そのため入手が非常に容易だからである。更に、アルデヒドのカルボニル基は、カルボン酸の特徴であるカルボキシル基に簡単に換えることができる。工業的なプロセスの範疇では、アルデヒドからカルボン酸への転化は、しばしば触媒の存在下に行われる。しかし、触媒は、例えば、使用したアルデヒドを炭化水素へと脱カルボニル化するなどの副反応の発生を助長するため、触媒の使用には常に注意を促す指示がある。それゆえ、触媒の使用を無しで済ませる様々な方法も知られている。副反応を避けるために、接触のプロセス及び非接触のプロセスのどちらにおいても、できるだけ低い温度下に作業が為され、そして一般的には、反応温度は 100 を超えることはない。触媒としては、主として遷移金属の塩、特にコバルト及びマンガンの塩、並びにクロム、鉄、銅、ニッケル、銀及びバナジウムの塩が使用される。それでもやはり、最適な温度条件が厳守されている場合ですら、アルデヒドから

40

50

のカルボン酸の生成にはしばしば副反応及び分解反応が伴う。これは、触媒の存在下で行われる反応及び触媒の不在下に行われる反応のどちらでも同じように起こる。このような場合、反応の選択性は、反応体に弱酸のアルカリ金属塩を加えることによってかなり向上させることができる。しかし、この態様の方法には、アルカリ金属塩が抑制的に作用し、その結果、原料を完全に転化させるためには、長い反応時間が必要であるという欠点がある。

【0003】

ドイツ特許出願公開(DE-A)第30 29 700 号に記載の方法では、6～9個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸の製造のために、対応するアルデヒドを純粋な形の酸素または空気で酸化する。上記酸中に可溶性のマンガン化合物と銅化合物とを組み合わせた物が触媒として作用する。金属は、液状反応混合物を基準として、それぞれ約10～約2000ppm、好ましくは200～600ppmのマンガン及び銅の量で存在する。マンガンと銅とのモル比は、5：1～0.5：1である。原料の転化反応は、約50～80の温度及び約1.4～10.3 barの範囲の圧力において液相中で行われる。このプロセスの主な難点として、反応生成物、すなわちカルボン酸中に銅化合物及びマンガン化合物が存在することがそのプロセスの説明部において言及されている。これらの金属を除去するためには、費用のかかる精製手段、例えばシュウ酸水溶液によりそれを沈殿させる手段が必要である。

【0004】

C₅～C₉モノカルボン酸を、同炭素数のアルデヒドを純粋な酸素または空気で酸化することによって製造する米国特許第4 487 720 号に記載の方法も同様に、触媒として銅及びマンガン化合物を用いて行われる。金属の総量は、アルデヒド、酸及び触媒からなる溶液の総重量を基準にして、10～200 ppmの範囲に及ぶ。マンガンと銅は、約3:1～約1:1のモル比で使用される。この方法の欠点としては、蒸留装置の機械的な故障を招く、酸を蒸留によって精製する際に生じる銅の膜の形成が挙げられている。この問題を避けるために、酸素の存在下で蒸留を行うことが推奨されている。

【0005】

アルデヒドを酸素と反応させてカルボン酸を生成させる更に別の接触的方法は、国際公開第97/14668号の対象である。触媒としては、置換されたまたは置換されていないアルキルアミン、アルキルアミン-N-オキシド、芳香族アミン、芳香族N-オキシド、複素環式アミン、複素環式アミン-N-オキシド及びこれらの混合物が、アルデヒドを基準にして約0.001またはそれ以下から約10またはそれ以上のモル当量で使用される。好ましくは、アルデヒドを基準にして、約0.005～約2モル当量、特に約0.005～約1.2モル当量のアミンまたはアミン-N-オキシドが使用される。触媒による酸の汚染を防ぐために、触媒作用を持つ上記の窒素化合物は、反応生成物よりも高い沸点を有さなければならないことが明記されている。

【0006】

特開昭53-105413号の教示によると、 α -分枝脂肪族カルボン酸を製造するために、全反応系を基準にして0.01～10重量%の量で使用されるリチウム-またはアルカリ土類金属化合物の存在下に α -分枝脂肪族アルデヒドを酸素で酸化する。

【0007】

フランス特許出願第2 769 624 号に記載の方法は、低い反応温度、すなわち0～25の温度を維持することを特徴とする。この方法も同様に、補助剤としてアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の存在を必要とする。これらの化合物が具体的にはどのような作用を示すか、すなわちこれらの化合物が、公知のように、反応の選択性を高めるだけか、もしくは選択された低い温度において、反応速度をも場合によっては向上し得るかどうかについては開示していない。

【0008】

ドイツ特許出願公開第26 04 545 号の対象は、一般式C_nH_{2n+1}COOH（式中、nは2～18の数を表す）で表されるアルキルカルボン酸を、式C_nH_{2n}のオレフィンのヒドロホルミル化及びこのヒドロホルミル化中に生ずる反応混合物の直接酸化によって製造する方法で

10

20

30

40

50

ある。これに関連して“直接”とは、ヒドロホルミル化生成物を前もって処理しないことを意味する。この方法は、特に、 $C_9 \sim C_{16}$ -脂肪酸の異性体混合物を製造するために利用される。原料のオレフィンとしては、好ましくは、プロペン及びブテンのダイマー及びトリマー、なかでもイソブテンのダイマー（2,4,4-トリメチルペンテン-1）が使用される。この二段階方法の各々の反応の両方とも、すなわちヒドロホルミル化及び酸化反応の両方とも、化合物の形のロジウムによって触媒される。それゆえ、ヒドロホルミル化生成物中の比較的高いロジウム含有量が、酸化反応に付される反応生成物中のロジウム濃度によって決定的因子となる。プロセス全体の経済性を確保するためには、プロセスの最終生成物であるカルボン酸から適当な手段を用いてできるだけ完全に貴金属を回収する必要がある。更に、その酸化プロセスの間に存在するロジウム濃度では不所望な副反応が優先されることを否定し得ない。なぜならば、そこに記載の例が示すように、そのカルボン酸の収率はこのプロセスの工業的な利用には不十分だからである。

10

【0009】

ラーキン(Larkin)は、J.Org.Chem.1990, 55, 1563 頁以降に、副反応を触媒し得る痕跡量の金属塩が反応混合物中に含まれるため、アルデヒドからカルボン酸への商業的に行われる酸化方法においては触媒の存在は必須と考えられることを記載している。金属塩の生成は、機械設備の金属製部分の腐食に起因するものである。触媒の仕事は、腐食生成物の作用を相殺して余る作用を発揮することである。

【0010】

ウルマンズ・エンサイクロペディエ・デア・テクニッシェン・ヘミーの第四版、1972以降、第9巻にも、酸化反応に使用する原料のアルデヒドに対する金属製汚染物の悪影響が繰り返し指摘されている。例えば、ブチルアルデヒド中に溶解した鉄塩及びコバルト塩は、酪酸へのその酸化反応に際して、増加した副生成物の生成を招き（上記引用文献中の第142頁、左欄）、また、2-エチルヘキサン酸への2-エチルヘキサナールの酸化反応に際しては、原料のアルデヒドのヘプタンへの脱カルボニル化を重金属イオンが加速する（上記引用文献中の第144頁、左欄）。

20

【0011】

アルデヒドからカルボン酸を製造するための上記公知方法は、工業的に利用される現代のプロセスに課せられる工業的及び経済的な要求を完全には満たさない。触媒の使用は、しばしば、不所望な副反応の発生を招く。更に、これらの方法は、問題なく二次加工できるカルボン酸を得るために反応生成物を付さなければならない費用のかかる精製段階を必要とする。非接触の方法は、多くの場合に、反応速度に関して並びに所望の生成物への転化率及び選択性に関して満足のいくものではない。

30

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

それゆえ、アルデヒドからカルボン酸への非接触的酸化反応の利点、特に障害物が存在せず及び副反応が避けられるという利点と、触媒の存在下で行う酸化反応の利点、とりわけ十分な反応速度が得られるという利点とを組み合わせながらも、個々の反応に伴う不都合は大幅に避けられる方法を開発するという課題があった。結果としては、許容可能な技術的な支出を持って高い収率及び純度でアルデヒドからカルボン酸を得ることが目的とされる。

40

【0013】

【課題を解決するための手段】

この課題は、対応するアルデヒドを酸素または含酸素ガス混合物で20～100 の温度で酸化することによって4～11個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸を製造する以下に説明する方法によって解決される。この方法は、使用するアルデヒドを基準として、元素周期律表の第5～11族の金属0.1～5.0重量ppmあるいは上記金属の化合物もしくは上記金属及び/または金属化合物の混合物の対応する量の存在下にアルデヒドを酸化することを特徴とする。

【0014】

50

驚くべきことに、少量の選択された金属またはこの金属の化合物の存在下に、対応するカルボン酸への高い転化率及び選択性をもってアルデヒドが純粋な酸素または含酸素ガス混合物と首尾よく反応する。アルデヒド100万重量部当たり最大で5重量部に達する上記の金属使用量は、工業的な要求にとっても十分な反応速度を保证する。しかし、これらは、望ましくない副反応の誘因とならず、そのためアルデヒドが殆ど排他的にその対応するカルボン酸へと転化される。加えて、上記の金属使用量は、方法の経済性の観点、例えば高価な貴金属の使用に着眼した際の経済性の観点からも、また様々な応用範囲に要求されるカルボン酸の純度の点からも、反応生成物から回収または除去する必要がないほど少ない。

【0015】

触媒としては、元素周期律表(1985年度版IUPACリコメンデーション)の第5～11族の少なくとも一種の金属またはこのような金属の少なくとも一種の化合物が本発明に従い酸化混合物に加えられる。触媒として金属を使用する場合は、触媒活性の形への転化を容易にするために微細に分散された状態で反応混合物に加えることが得策である。これは、アルデヒド中に痕跡量で存在するカルボン酸と金属が反応して、反応混合物中に可溶で触媒作用を持つ塩が形成されると推察され得るからである。元素の形の金属の代わりに、この金属の化合物も触媒として使用することができる。この際、この化合物の性質には何の制限も課せられない。しかし、可溶性でそれ故特に活性のある金属化合物を事前に形成させることに起因する反応開始の遅れを避けるために、特別な理由が無い限りは、最初から反応媒体中に可溶性である化合物が好ましいであろう。

【0016】

非常に少ない量でも既に触媒作用を示す第5～第11族の金属には、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、好ましくはクロム、鉄、ニッケル、ロジウム、及び特に鉄及びロジウムが包含される。反応混合物中に可溶性の化合物としては、塩、特に有機酸の塩が使用され、この際、酸化反応の結果である酸のカルボン酸塩が好ましい。本発明に従い使用される金属の他の好適な化合物は、錯体化合物、例えばアセチルアセトネート、金属カルボニル、ヒドリド金属カルボニル、並びにカルボニル化合物であり、これは、一酸化炭素及び場合によっては水素の他に、更に配位子、例えば有機残基によって置換されたホスフィン、例えばアリールホスフィン、アルキルホスフィン、アリールアルキルホスフィンを含む。このような配位子の例の一つは、トリフェニルホスフィンである。

【0017】

触媒活性金属または触媒活性金属を含む化合物を単独で使用する必要はない。それどころか、上記の金属または金属化合物の混合物、並びに金属と金属化合物との混合物をも触媒として使用することができる。

【0018】

触媒作用を示す金属を選択することの他に、該新規方法の更に別の非常に本質的な特徴の一つは、触媒と酸化するアルデヒドとの間の最大重量比を厳守することである。本発明では、この比率の上限は5ppm、すなわちアルデヒド 10^6 重量部当たり触媒金属5重量部である。アルデヒド 10^6 重量部当たり、触媒金属0.2～3重量部、好ましくは触媒金属0.5～2重量%使用することが特に有効であることが実証された。上に述べた金属触媒とアルデヒドとの間の比率は金属化合物の使用時にも有効であり、すなわち使用する化合物の量はその金属含有量から算定される。また、これと同じことが、様々な触媒活性金属または金属化合物の混合物並びに金属と金属化合物との混合物の使用時にも当てはまる。

【0019】

本発明の方法は、20～100の温度範囲で行われる。好ましくは、20～80、特に40～80の温度で行う。その温度管理、すなわち一定かもしくは可変の温度は、原料の各々の要求や、反応の環境に合わせて適合させることができる。

【0020】

反応体の反応は好ましくは大気圧下に行われる。しかし、高められた圧力の使用も不可能

10

20

30

40

50

ではない。通常は大気圧～1.0 MPa、好ましくは大気圧～0.8MPaの範囲の圧力下に反応を行う。

【0021】

本方法に従いアルデヒドをカルボン酸に転化するために必要とされる反応時間は、中でも、反応温度、原料の性質及び反応体間の量比に依存する。反応時間は通常は30分間～20時間、特に3～8時間である。

【0022】

該新規方法の関心は非分枝状及び分枝状双方の $C_4 \sim C_{11}$ -アルデヒドの酸化にある。アルデヒドの由来は、特定の製造方法に制限されない。入手の容易さから、オキシ合成によって得られるアルデヒド、すなわち $C_3 \sim C_{10}$ -オレフィンを一酸化炭素及び水素と反応させることによって得られるアルデヒドが好ましい。これに関連して、アルデヒドを得るために具体的にどのような態様のオキシ合成が利用されたか、すなわち反応が例えばコバルトまたはロジウムによって触媒されたか、触媒が単独でもしくは錯化剤と共に使用されたか及び触媒が反応混合物中に均一に溶解されたかまたは別個の不均一相を形成したかは重要ではない。

10

【0023】

本発明方法では、酸化剤としては分子状酸素または分子状酸素を含むガス混合物が使用される。このようなガス混合物の更に別の成分は不活性ガス、例えば窒素、希ガス及び二酸化炭素である。含酸素ガス混合物中の不活性成分の割合は、90体積%まで、特に30～80体積%である。好ましい酸化剤は酸素または空気である。

20

【0024】

アルデヒドは、そのまま、または反応条件下に不活性な溶剤に溶解させて使用することができる。適当な溶剤の例は、ケトン、例えばアセトン、エステル、例えばエチルアセート、炭化水素、例えばトルエン及びニトロ炭化水素、例えばニトロベンゼンである。アルデヒドの濃度は、溶剤に対するその溶解性によって制限される。

【0025】

本発明の方法は、バッチ式にも連続式にも行うことができる。未反応反応体の回収は双方の場合において可能である。

【0026】

本発明方法の有効であることが実証された態様の一つでは、アルデヒドを触媒と一緒に、適当な反応器、例えば場合によっては充填材を装填した、ディストリビュータ・プレートを備えた管状反応器に供し、そして酸素または含酸素ガス混合物を、触媒を溶解したまたは懸濁した状態で含むアルデヒド中に下から上方へと導通する。

30

【0027】

更に別の態様では、充填材を装填した灌水塔を反応器として使用する。充填材を介してアルデヒド及び触媒を滴り落とし、そしてこれと同時に並流でまたは向流で酸素または含酸素ガス混合物が上記塔中に導入される。

【0028】

以下の例では、特許請求の範囲に記載の方法に従う n -酪酸、2-メチル酪酸、 n -ヘプタン酸及びイソノナン酸の製造方法を記載する。アルデヒド原料の反応は、本発明に従い、触媒としての元素周期律表の第5～第11族の金属またはこの金属の化合物の存在下に行われる。これらの例は、アルデヒドを非接触的に酸化した試験（比較例）の結果と比較される。比較例3は例外であり、2-メチルブタナールの酸化を記載する。非接触的酸化反応の際に副反応を高程度に起こす - 分枝アルデヒドの特性を考慮すると、この例においては、当業者が通常選択するアルカリ塩の存在下での酸化反応が比較として引き合いに出される。各々の試験結果は、以下の特性量を記載することによって示される。

40

【0029】

粗製酸のGC分析； 初流出成分は分画せず、低沸点低分と称して纏める。

【0030】

50

アルデヒド転化率；

選択性； これは、反応生成物中のカルボン酸の割合から、転化されたアルデヒドを基準として導き出される。

【 0 0 3 1 】

該新規方法は、当然ながら、以下に記載する実施態様に制限されない。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

n-酪酸の製造

比較例 1

n-ブタナールからn-酪酸への液相酸化反応を、38mmの内径及び150cm の長さを有するガラス製の気泡塔反応器中で触媒を添加せずに行った。反応の挙動に依存して、熱交換器に接続された水の循環によって反応器を外套側で冷却または加熱し、そしてこのようにして内部温度を一定に保った。酸素の供給は、上記の気泡塔に接続された最大で16～40 μ m の孔幅を有するガラスフィルタートレーを介して下から上方に向けて行った。

10

【 0 0 3 3 】

この酸化反応では、800.0 g のアルデヒドを使用した。40 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後に以下の結果が確定された。

【 0 0 3 4 】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	0.10
n-ブタナール	2.76
n-酪酸	96.80
他	0.34
n-ブタナールの転化率 (理論値に対する %)	96.6
n-酪酸への選択性 (理論値に対する %)	99.6

20

【 0 0 3 5 】

例 1

150 ml容積のスチール製オートクレーブ中で、トルエン44.6 g、トリフェニルホスフィン5.09 g 及びロジウム20mg (Rh-2- エチルヘキサノエートの形) からなる溶液を、27MPa の圧力下に110 の温度で60分間、合成ガスで処理した。ロジウムを1.1mg 含む生じた溶液2.7 g を、ブタナール800.0 g と混合し、そしてこれを、比較例 1 の条件下に酸化反応に投入した。

30

【 0 0 3 6 】

40 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【 0 0 3 7 】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	0.17
トルエン	0.25
n-ブタナール	0.49
n-酪酸	98.82
他	0.27
n-ブタナールの転化率 (理論値に対する %)	99.4
n-酪酸への選択性 (理論値に対する %)	99.4

40

【 0 0 3 8 】

2-メチル酪酸の製造

比較例 2

2-メチルブタナールから2-メチル酪酸への液相酸化反応を、38mmの内径及び150cm の長さを有するガラス製の気泡塔反応器中で、触媒を加えずに行った。反応の挙動に依存して、熱交換器に接続された水の循環によって反応器を外套側で冷却または加熱し、そしてこのようにして内部温度を一定に維持した。酸素の供給は、上記気泡塔に接続された最大で16

50

～40 μmの孔幅を有するガラスフィルタープレートを介して下から上方向に向けて行った。

【0039】

この酸化反応では、800.0 gのアルデヒドを用いた。50 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【0040】

GC- 分析 (%)

低沸点成分 0.79

2-メチルブタナール 1.84

2-メチル酪酸 85.53

他 11.84

2-メチルブタナールの転化率(理論値に対する%) 97.5

2-メチル酪酸への選択性(理論値に対する%) 85.9

10

【0041】

比較例3

比較例2の条件下に、2-メチルブタナール800 gを、2-メチル酪酸75.3 g及び50重量%濃度苛性カリ水溶液20.7 g(2-メチルブタナールを基準にしてカリウム2モル%相当)からなる混合物と一緒に酸化反応に投入した。

【0042】

50 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

20

【0043】

GC- 分析 (%)

低沸点成分 2.01

2-メチルブタナール 2.45

2-メチル酪酸 93.63

他 1.91

2-メチルブタナールの転化率(理論値に対する%) 96.5

2-メチル酪酸への選択性(理論値に対する%) 95.0

【0044】

例2

150ml容積のスチール製オートクレーブ中で、トルエン44.0 g及びロジウム22mg(Rh-2-エチルヘキサノエートの形)からなる溶液を、27MPaの圧力下に120 で60分間、合成ガスで処理した。ロジウムを1.9mg含む生じた溶液3.81 gを、2-メチルブタナール800.0 gと混合し、そして比較例3の条件下、すなわち2-メチル酪酸75.3 g及び50重量%濃度苛性カリ水溶液20.7 gの存在下に、酸化反応に投入した。

30

【0045】

50 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【0046】

GC- 分析 (%)

低沸点成分 1.39

トルエン 0.43

2-メチルブタナール 1.28

2-メチル酪酸 94.38

他 2.52

2-メチルブタナールの転化率(理論値に対する%) 98.1

2-メチル酪酸への選択性(理論値に対する%) 95.1

40

【0047】

例3

比較例2と同様にして、2-メチルブタナール800.0 gを、2-メチル酪酸75.3 g及び50重量%濃度苛性カリ溶液20.7gからなる混合物と一緒に酸化反応に投入した。上記メチル酪酸

50

は、塩として溶解した、クロム0.10mg、ニッケル0.07mg及び鉄0.47mgを含んでいた。

【0048】

50 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【0049】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	1.41
2-メチルブタナール	1.17
2-メチル酪酸	94.93
他	2.49
2-メチルブタナールの転化率 (理論値に対する%)	98.3
2-メチル酪酸への選択性 (理論値に対する%)	95.3

10

【0050】

n-ヘプタン酸の製造

比較例4

n-ヘプタナールからn-ヘプタン酸への液相酸化反応を、38mmの内径及び150cmの長さを有するガラス製の気泡塔反応器中で触媒を加えずに行った。反応の挙動に依存して、熱交換器に接続された水の循環によって反応器を外套側で冷却または加熱し、それによって内部温度を一定に維持した。酸素の供給は、上記気泡塔に接続された最大で16~40µmの孔幅を有するガラスフィルタースプレートを介して下から上方に向けて行った。

20

【0051】

この酸化反応では800.0gのアルデヒドを使用した。50 の一定の温度下での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【0052】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	0.82
n-ヘプタナール	5.42
n-ヘプタン酸	91.79
他	1.97
n-ヘプタナールの転化率 (理論値に対する%)	93.8
n-ヘプタン酸への選択性 (理論値に対する%)	98.9

30

【0053】

例4

150ml容積のスチール製オートクレーブ中で、トルエン44.6g、トリフェニルホスフィン5.09g及びロジウム20mg(Rh-2-エチルヘキサノエートの形)からなる溶液を、27MPaの圧力下に110の温度で60分間、合成ガスで処理した。ロジウムを0.7mg含む生じた溶液1.78gをn-ヘプタナール800.0gと混合し、そして比較例4の条件下に酸化反応に投入した。

【0054】

50 の一定の温度での6時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

40

【0055】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	0.53
トルエン	0.26
n-ヘプタナール	2.28
n-ヘプタン酸	95.19
他	1.74
n-ヘプタナールの転化率 (理論値に対する%)	97.4
n-ヘプタン酸への選択性 (理論値に対する%)	97.4

【0056】

50

例 5

150ml 容積のスチール製オートクレーブ中で、トルエン44.6 g 及びロジウム20mg (Rh-2-エチルヘキサノエートの形) からなる溶液を、27MPa の圧力下に110 の温度で60分間、合成ガスで処理した。ロジウム0.8mg 含む生じた溶液1.78 g を、n-ヘプタナール800.0 g と混合し、そして比較例 4 の条件下に酸化反応に投入した。

【 0 0 5 7 】

50 の一定の温度下での 6 時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【 0 0 5 8 】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	0.25	10
トルエン	0.25	
n-ヘプタナール	1.99	
n-ヘプタン酸	95.15	
他	2.36	
n-ヘプタナールの転化率 (理論値に対する %)	97.7	
n-ヘプタン酸への選択性 (理論値に対する %)	97.7	

【 0 0 5 9 】

イソノナン酸の製造

比較例 5

イソノナルデヒドからイソノナン酸への液相酸化反応を、38mmの内径及び150cm の長さを有するガラス製の気泡塔反応器中で触媒を加えずに行った。反応の挙動に依存して、熱交換器に接続された水の循環によって反応器を外套側で冷却または加熱し、そしてそれによって内部温度を一定に維持した。酸素の供給は、上記の気泡塔に接続された最大で16 ~ 40 μ m の孔幅を有するガラスフィルタープレートを介して下から上方向に向けて行った。

【 0 0 6 0 】

この酸化反応では、アルデヒド800.0 g を用いた。50 の一定の温度下での 6 時間の酸化反応後、以下の結果が確定された。

【 0 0 6 1 】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	3.78	30
イソノナルデヒド	8.46	
イソノナン酸	84.66	
他	3.10	
イソノナルデヒドの転化率 (理論値に対する %)	90.0	
イソノナン酸への選択性 (理論値に対する %)	99.9	

【 0 0 6 2 】

例 6

イソノナルデヒド800.0 g を、トルエン1.35 g 及びロジウム0.6mg (Rh-2-エチルヘキサノエートの形) からなる溶液と混合し、そして比較例 5 の条件下に酸化反応に投入した。

【 0 0 6 3 】

50 の一定の温度下での 6 時間の酸化反応の後、以下の結果が確定された。

【 0 0 6 4 】

GC- 分析 (%)

低沸点成分	4.19	
トルエン	0.24	
イソノナルデヒド	1.65	
イソノナン酸	90.05	
他	3.87	
イソノナルデヒドの転化率 (理論値に対する %)	98.0	
イソノナン酸への選択性 (理論値に対する %)	98.4	50

フロントページの続き

- (72)発明者 シュプリンガー・ヘルムート
ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、ホルテナー・ストラーセ、50
(72)発明者 ラッペ・ペーター
ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、アイッケンホーフ、34

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開昭54-009203(JP, A)
米国特許第02010358(US, A)
英国特許出願公開第01103885(GB, A)
特開昭55-089241(JP, A)
特開昭58-121239(JP, A)
特開平08-143499(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/235
C07C 53/124
C07C 53/126