

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/163020

発行日 平成29年4月13日 (2017.4.13)

(43) 国際公開日 平成27年10月29日 (2015.10.29)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
B01J 23/89 (2006.01)	B01J 23/89	Z	4G169
B01J 35/08 (2006.01)	B01J 35/08	Z	4H006
B01J 37/02 (2006.01)	B01J 37/02	301M	4H039
C07C 47/06 (2006.01)	C07C 47/06	Z	
C07C 45/41 (2006.01)	C07C 45/41		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2016-514801 (P2016-514801)	(71) 出願人	000002901 株式会社ダイセル 大阪府大阪市北区大深町3番1号
(21)国際出願番号	PCT/JP2015/056506	(74) 代理人	110002239 特許業務法人後藤特許事務所
(22)国際出願日	平成27年3月5日 (2015.3.5)	(72) 発明者	田中 康隆 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内
(31)優先権主張番号	特願2014-87811 (P2014-87811)	(72) 発明者	中西 潤 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内
(32)優先日	平成26年4月22日 (2014.4.22)	F ターム (参考) 4G169 AA03 BA01B BA13A BB02A BB02B BB04B BC66A BC66B BC69A BC72A BC72B CB02 CB35 CB72 DA06 EA04Y FA02 FB23	
(33)優先権主張国	日本国 (JP)	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】アルデヒド類製造用固体触媒、及びアルデヒド類の製造方法

(57) 【要約】

カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択率が高い固体触媒及びその固体触媒を用いたアルデヒド類の製造方法を提供する。

本発明の固体触媒は、カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造するための固体触媒であって、担体の外表面に触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする。また、本発明のアルデヒド類の製造方法は、上記固体触媒を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造するための固体触媒であって、担体の外表面に触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする固体触媒。

【請求項 2】

前記触媒粉が、白金族金属及び鉄を含む請求項 1 に記載の固体触媒。

【請求項 3】

前記白金族金属が、パラジウムである請求項 2 に記載の固体触媒。

【請求項 4】

前記担体が、セラミックを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体触媒。

【請求項 5】

カルボン酸類から気相中で固体触媒を用いて水素化することによりアルデヒド類を製造する方法であって、前記固体触媒が、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の固体触媒であるアルデヒド類の製造方法。

【請求項 6】

前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドである請求項 5 に記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、カルボン酸類を原料として、水素化反応によりアルデヒド類を製造する固体触媒、及びその固体触媒を用いたアルデヒド類の製造方法に関する。本願は、2014年4月22日に日本に出願した、特願2014-087811号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】**【0002】**

アルデヒド類は、各種有機化学合成用の中間体等として、工業的に極めて重要な化合物であり、酢酸エチル、過酢酸、ピリジン誘導体、ペンタエリスリトール、クロトンアルデヒド、パラアルデヒドなどの原料として大量に使用されている。

【0003】

現在、アルデヒド類は、工業的には主にエチレンや末端オレフィンの酸化又はヒドロホルミル化により製造されている。しかし、これらの原料は、いずれも石油由来の化合物であり、近年の石油類の高騰や資源枯渇問題から、より安定的かつ安価に入手可能な化合物を原料とする製造方法が望まれている。ここで、アルデヒド類の中でも特に工業的に大量に製造されているアセトアルデヒドに着目すると、過去にはアセトアルデヒドは、その酸化により酢酸を製造するための原料として利用されており、必然的に酢酸は、アセトアルデヒドより高価な化合物であった。しかしながら、1970年代に酢酸の製造方法が、メタノールのカルボニル化法（所謂モンサント法）に転換すると、酢酸とアセトアルデヒドの価格順位は逆転し、酢酸の水素還元によるアセトアルデヒドの製造が経済的に十分成立する状況となった。さらに、現在アセトアルデヒドは、上述のようにエチレンを原料として製造されているのに対し、酢酸は、メタノールと一酸化炭素といういずれも非石油原料から合成可能な原料から製造されているため、原料の安定確保、資源保護、地球環境保護の面からも酢酸を原料とするアセトアルデヒドの製造は好ましいと言える。

【0004】

上述のような状況から、酢酸の水素還元によるアセトアルデヒドの合成が既にいくつかなされている。以下に列挙すると、V. Ponecらは、酸化鉄微粉末を触媒とした気相水素化反応により酢酸からアルデヒドが選択的に得られることを開示した（非特許文献1）。さらに、V. Ponecらは、酸化鉄に白金を添加することで触媒活性及びアセトアルデヒド選択率が向上することを開示した（非特許文献2）。また、ジェラルド・シー・

10

20

30

40

50

タスティンらは、酸化鉄に2.5～90重量%のパラジウムを添加した触媒を開示した(特許文献1)。ヴィクター・ジェイ・ジョンストンらは、シリカ及び炭素からなる担体上にパラジウムと第2成分として、鉄、銅、金、及びカリウムからなる金属群を担持した触媒を開示した(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4094737号公報

【特許文献2】特許第5053458号公報

【非特許文献】

10

【0006】

【非特許文献1】Journal of Catalysis vol.148, pp.261-269(1994)

【非特許文献2】Journal of Catalysis vol.168, pp.255-264(1997)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明者らは、上述の先行技術文献に基づき、カルボン酸類を気相中で水素化し、アルデヒド類を工業的に製造するための検証を行った。まず、パラジウムを添加した酸化鉄微粉末触媒を用い、工業的な気相反応の最も一般的な実施形態である固定床反応器を用いた連続流通反応において、検証を行った(本願比較例1)。その結果、特許文献1記載の通り、良好な触媒活性・選択性が得られることを確認したが、微粉末状触媒は工業的には使用不可能であることから、上記微粉末触媒を打錠成型し、粒径が数mm程度のペレットの形状にし、検証を行った(本願比較例2)。また、本発明者らは、シリカ担体上に上記酸化鉄微粉末を含浸させ成型した触媒を用いて、検証を行った(本願比較例3)。

20

【0008】

しかし、本願比較例2及び比較例3に示すように、打錠ないしは、担体へ含浸により成型した触媒では、アセトアルデヒドへの選択性率は、本願比較例1の酸化鉄微粉末触媒と比較して、極めて不満足なレベルまで低下することが分かった。

【0009】

30

したがって、本発明の目的は、カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択性率が高い工業的に利用可能な固体触媒を提供することにある。また、カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択性率が高い、工業的に利用可能なアルデヒド類の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】

【0010】

本発明者らは、上記の状況に鑑み、成型触媒とした状態でも高いアルデヒド類への選択性率を実現可能な触媒の探索を鋭意検討した結果、意外にも触媒の組成を変更せずとも、セラミック等の化学的に不活性な担体の外表面に触媒粉を層状に付着させる、所謂コーティング法で成型した触媒を使用することで高いアルデヒド類への選択性率が得られることを見出し、本発明を完成した。

40

【0011】

すなわち、本発明は、カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造するための固体触媒であって、担体の外表面に触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする固体触媒を提供する。

【0012】

本発明においては、前記触媒粉が、白金族金属及び鉄を含むことが好ましい。

【0013】

本発明においては、前記白金族金属が、パラジウムであることが好ましい。

【0014】

本発明においては、前記担体が、セラミックを含むことが好ましい。

50

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、カルボン酸類から気相中で固体触媒を用いて水素化することによりアルデヒド類を製造する方法であって、固体触媒が、前記の固体触媒であるアルデヒド類の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明においては、前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドであることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造するための固体触媒であって、担体の外表面に触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする固体触媒。 10

[2] 前記触媒粉が、白金族金属及び鉄を含む [1] に記載の固体触媒。

[3] 前記白金族金属が、パラジウムである [2] に記載の固体触媒。

[4] 前記担体が、セラミックを含む [1] ~ [3] の何れか 1 項に記載の固体触媒。

[5] 前記触媒粉の平均粒径(大きさ)が、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である [1] ~ [4] の何れか 1 項に記載の固体触媒。

[6] 前記白金族金属の組成比が、前記鉄の重量比(100重量部)に対して、0.5~80重量部である [2] ~ [5] の何れか 1 項に記載の固体触媒。

[7] 前記白金族金属及び前記鉄の合計重量が、前記触媒粉全体(100重量%)に対して、40重量%以上である [2] ~ [6] の何れか 1 項に記載の固体触媒。 20

[8] 前記担体に対する前記触媒粉の比率(コーティング率)が、前記担体(100重量部)に対して、3~10重量部である [1] ~ [7] の何れか 1 項に記載の固体触媒。

[9] 平均粒径(大きさ)が $1 \sim 10 \text{ mm}$ である [1] ~ [8] の何れか 1 項に記載の固体触媒。

[10] カルボン酸類から気相中で固体触媒を用いて水素化することによりアルデヒド類を製造する方法であって、前記固体触媒が、[1] ~ [9] の何れか 1 項に記載の固体触媒であるアルデヒド類の製造方法。

[11] 前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドである [10] に記載のアルデヒド類の製造方法。 30

[12] 前記カルボン酸の転化率が、50%以下である [10] 又は [11] に記載のアルデヒド類の製造方法。

[13] 前記アルデヒド類の選択率が、70%以上である [10] ~ [12] の何れか 1 項に記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の効果】**【 0 0 1 8 】**

本発明の固体触媒は、工業的に利用可能であり、カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択率が高い。また、本発明の製造方法は、工業的に利用可能であり、カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択率が高い。

【発明を実施するための形態】**【 0 0 1 9 】****【 固体触媒】**

本発明の固体触媒は、カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造するための固体触媒であって、担体の外表面を予め粉体状とした触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする。このような固体触媒は、コーティング型触媒とも言える。

【 0 0 2 0 】

上記カルボン酸類とは、分子内に少なくとも 1 つのカルボキシル基を有する有機酸である。カルボン酸類としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリ

10

20

30

40

50

ル酸、安息香酸などが挙げられる。

【0021】

上記アルデヒド類とは、分子内に少なくとも1つのホルミル基を有する化合物であり、カルボニル炭素に水素原子が1つ置換した構造を有する化合物である。アルデヒド類としては、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、ブタナール、ペンタナール、アクロレイン、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。

【0022】

特に、本発明では、工業的な利用価値の面から、上記カルボン酸類が酢酸であり、上記アルデヒド類がアセトアルデヒドであることが好ましい。

【0023】

(触媒粉)

本発明の固体触媒は、カルボン酸類を水素化してアルデヒド類を製造する際に、水素化の化学反応の速度を速める働きをする物質である。触媒粉は、上記固体触媒において、このような働きをする物質を粉体状にしたものである。上記固体触媒は、特に制限されないが、触媒活性が高くアルデヒド類への選択率が高い点から、触媒粉として白金族金属及び鉄を含むことが好ましい。

【0024】

上記白金族金属は、周期律表の第8族の第5周期及び第6周期の元素を示す。白金族金属としては、具体的には、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金からなる元素群などが挙げられる。なかでも、触媒活性の点から、パラジウム及び白金が好ましいが、一般的にパラジウムの方が白金に比べ安価であるため、工業的には、特にパラジウムが好ましい。これらの白金族金属は、1種を単独で、2種以上を組合せて使用することができる。

【0025】

上記白金族金属としては、パラジウム触媒や白金触媒などの各種市販の触媒を用いることもできる。パラジウム触媒の調製原料としては、 $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Alfa Aesar製、Pd 40%)、酢酸パラジウムなどが使用できる。また、白金触媒の調製原料としては、 $H_2Pt(OH)_6$ などが使用できる。

【0026】

上記鉄としては、特に制限されないが、鉄(Fe)元素を含む酸化物、窒素化物、その他鉄化合物などが挙げられる。鉄の原料としては、例えば $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ などを用いることができる。鉄は、市販の酸化鉄を用いることもでき、1種を単独で、2種以上を組合せて使用することができる。なお、鉄の原料として硫酸鉄等の非熱分解性の対イオンを有する化合物を使用する場合は、鉄塩溶液の蒸発乾固法は使えず、例えば、硫酸鉄を使用する場合、アンモニア等のアルカリ沈殿剤を添加して不溶性の鉄化合物として沈殿させた後、沈殿を十分水洗して硫酸イオンを除去する必要がある。

【0027】

上記白金族金属と上記鉄の組成比は、特に制限されないが、鉄の形態を Fe_2O_3 と仮定すると、鉄の重量比(100重量部)に対して、白金族元素の金属単体の重量比で、0.5~80重量部が好ましく、2~60重量部がより好ましい。一般的に白金族元素の重量比が高いほど触媒活性(原料転化率)は向上する傾向を示すが、触媒の価格が上昇するため、組成比は経済的合理性に基づき決定される。

【0028】

また、白金族元素及び鉄以外の他の成分を共存させることもでき、例えば、上述の特許文献2におけるように、シリカ及び炭素からなる担体を共存させたり、銅、金、カリウムなどの第3金属成分を共存させることもできる。上記の白金族元素及び鉄以外の他の成分の合計重量は、特に制限されないが、触媒粉全体(100重量%)に対して、70%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。

【0029】

上記の白金族金属及び鉄の合計重量は、特に制限されないが、上記触媒粉全体(100

10

20

30

40

50

重量%) に対して、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。白金族金属及び鉄の割合が一定以上あると、良好な触媒活性とアルデヒド類への選択率が得られる。

【0030】

(触媒粉の製造方法)

触媒粉の製造方法としては、上述の触媒成分を含む触媒粉体が得られれば、特に限定されず、一般的に公知の調製法を適宜適用可能である。具体的には、各金属成分の塩を水等の溶媒に溶解させた混合溶液をそのまま蒸発乾固後焼成する方法、同様な混合溶液に沈殿剤を添加して不活性の塩を沈殿させ濾過・乾燥・焼成する方法、1成分のみを酸化物等の粉体とし、他の成分を溶液として含浸担持後、乾燥・焼成する方法等がある。

【0031】

上記の水等の溶媒の使用量は、特に制限されないが、各金属成分の塩(100重量部)に対して、100~5000重量部が好ましい。また、白金族の塩は、鉄、その他の卑金属塩に比較し、容易に溶液から析出し易いため、両成分を可能な限り均一に析出させる目的で、上記水等の溶媒からなる混合溶液にクエン酸、EDTA等のキレート剤を共存させることも、触媒活性向上に有効である。上記キレート剤の配合量は、特に制限されないが、水等の溶媒(100重量部)に対し、10~1000重量部が好ましい。

【0032】

上記蒸発乾固は、温度が50~150で、3~48時間行うことが好ましい。上記乾燥は、温度が50~300で、1~24時間行うことが好ましい。また、上記焼成は、温度が200~600で、1~24時間行うことが好ましい。蒸発乾固、乾燥及び焼成は、一般的な電気炉などを用いて空気雰囲気下で行うことができる。上記の方法により、得られた粒状物質を必要に応じて、乳鉢などで粉碎し、混合することにより、触媒粉が得られる。

【0033】

触媒粉の平均粒径(大きさ)は、特に制限されないが、1~500μmが好ましく、3~200μmがより好ましい。触媒粉の平均粒径(大きさ)が上記範囲であると、担体に層状に付着させることができ、且つ、触媒活性を高く保つことができる。なお、触媒粉の平均粒径(大きさ)は、レーザー回析式流動分布測定装置などを用いて測定することができる。

【0034】

(担体)

本発明の固体触媒の特徴は、上述の方法で得られた触媒粉を、担体の外表面上に層状に固着させたことである。上記担体は、必要な機械的強度を有し、化学的に不活性で触媒活性を阻害せず、触媒粉を被覆可能な物質である。

【0035】

上記担体としては、特に制限されず、触媒の担体として一般的に用いられる、アルミナ、シリカ、炭素、金属窒化物などを使用することができる。なかでも担体としては、化学的、機械的、熱的な安定性の点から、セラミックを含むものが好ましく、特に、アルミナやシリカ等を主成分とするセラミックを含むものが好ましく用いられる。セラミック以外の炭素や金属窒化物等も化学的に触媒活性を阻害しない材質であれば、反応条件が許容する限りいずれも使用可能である。

【0036】

上記担体の形状としては、特に制限されないが、コーティング操作の容易さ、反応器への充填や反応器からの取出しの容易さから、球状のものが好ましく用いられる。また、担体の大きさとしては、特に制限されず、球状のものである場合、通常の固定床用の成型触媒と同様に、直径で1~10mm程度のものが使用可能である。なかでも、担体の大きさは、球状のものである場合、触媒活性などの点から、直径で1~5mmが好ましく、1~3mmがより好ましい。

【0037】

上記担体としては、市販のものを用いることができ、アルミナセラミック球(チップト

10

20

30

40

50

ン社製 C C S 7 8 - 3 、岩尾磁器工業製 A C - 8 0 、サンゴバン社製 D e n s t o n e 5 7) などが使用できる。

【 0 0 3 8 】

(固体触媒の製造方法)

本発明の固体触媒は、担体の外表面に触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする。上記担体表面に上記触媒粉を層状に付着させる方法としては、特に限定されず、一般的に用いられる所謂コーティングマシンなどを使用する方法が挙げられる。コーティングマシンなどは、担体を自転させながら円筒状の器壁に沿って公転させる所謂「遊星運動」をさせる機構を有するものであり、担体に上述の運動をさせながら、水等の溶媒を担体に噴霧しつつ所定量の触媒粉を振り掛けることで、所望の量の触媒粉を均一に層状に付着させ、担体に触媒粉をコーティングさせることができる。担体に付着させた触媒層の機械的強度を増すためには、コーティングの際に使用する溶媒にポリビニルアルコール等の有機接着剤やシリカゾル等の無機接着剤を溶解させておくことも有効である。

【 0 0 3 9 】

上記固体触媒は、上述のように担体表面に触媒粉をコーティングさせた後、必要に応じて乾燥して溶媒を除去し、焼成することにより得られる。上記乾燥は、温度が 5 0 ~ 1 5 0 で、1 ~ 2 4 時間行なうことが好ましい。また、上記焼成は、温度が 2 0 0 ~ 6 0 0 で、1 ~ 2 4 時間行なうことが好ましい。乾燥や焼成は、一般的な電気炉などを用いて行なうことができる。

【 0 0 4 0 】

上記担体に対する触媒粉の比率（コーティング率）は、担体材質や触媒粉の性質により異なり、一概には言えないが、担体の重量（100重量部）に対して、触媒粉が 3 ~ 1 0 0 重量部が好ましく、10 ~ 5 0 重量部がより好ましい。特に、直径 3 m m のアルミナセラミック球を担体とし、2 % の P d / F e 2 O 3 触媒粉でコーティングした場合は、担体の重量（100重量部）に対して、触媒粉が 1 0 ~ 1 0 0 重量部が好ましく、1 5 ~ 5 0 重量部がより好ましい。触媒粉の割合が上記範囲であると、十分な原料転化率が得られ、アルデヒド類への選択率も良い。

【 0 0 4 1 】

上記固体触媒の大きさは、使用した担体の大きさに依存し、特に制限されないが、1 ~ 1 0 m m が好ましく、1 ~ 5 m m がより好ましい。固体触媒の大きさが上記範囲であると、触媒活性が良く、アルデヒド類への選択率も良い。

【 0 0 4 2 】

本発明の固体触媒を使用することにより、触媒の組成を変更せずとも、カルボン酸類から気相中で水素化することによりアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択率が高くなる。これは、本発明の固体触媒は、担体の外表面に触媒粉を低密度の層状に被覆させた構造を有し、触媒粉を微粉末状で使用する場合と同様に触媒層内のガス拡散移動が良好に行われる為、触媒層内で生成したアルデヒドの気相への移動が容易となり、結果的にアルデヒドの逐次反応による消失が低減されるため、高いアルデヒド選択率が保持されるものと考えられる。

【 0 0 4 3 】

[アルデヒド類の製造方法]

本発明のアルデヒド類の製造方法は、カルボン酸類から気相中で固体触媒を用いて水素化することによりアルデヒド類を製造する方法であって、上記固体触媒が、担体の外表面を予め粉体状とした触媒粉を付着させることにより層状に被覆させた構造を有することを特徴とする。よって、本発明のアルデヒド類の製造方法は、上述の本発明の固体触媒を用いることを特徴とする。

【 0 0 4 4 】

上記カルボン酸類及びアルデヒド類は、上述のものであるが、特に、本発明では、工業的な利用価値の面から、上記カルボン酸類が酢酸であり、上記アルデヒド類がアセトアル

10

20

30

40

50

デヒドであることが好ましい。

【0045】

カルボン酸類からの気相中の水素化は、反応形式としては、ガス状に気化させたカルボン酸類と水素との混合ガスを触媒充填層に通過させる形式の所謂固定床気相反応方式などが採用される。

【0046】

具体的には、カルボン酸類を蒸発器に仕込み、気化したカルボン酸類が水素ガスとともに加熱され、本発明の固体触媒を充填した反応器に供給される方式のものなどが挙げられる。反応器でカルボン酸類は水素化され、主生成物のアルデヒド類のほか、非凝縮性のメタン、エタン、エチレン、二酸化炭素、凝縮性のアセトン、エタノール、酢酸エチル、ジエチルアセタールなどが生成する。10

【0047】

反応器に供給されるカルボン酸類と水素の化学量論的なモル比は、1対1であるが、触媒の還元状態の維持、及び化学平衡、反応速度的な有利さから、特に制限されないが、水素/カルボン酸類のモル比は、2~10が好ましく、3~8がより好ましい。水素/カルボン酸類のモル比が上記範囲であると、水素化の反応速度が低下せず、触媒の還元状態が変化することによるケトン等の副生物の増加を抑えることができ、生成したアルデヒド類の逐次水素化物であるアルコールの副生も抑えることができる。

【0048】

水素化の反応温度は、特に制限されないが、200~350が好ましく、260~330がより好ましい。温度が上記範囲であると、反応速度を一定以上に保ちつつ、アルコール、ケトン、炭化水素類などの副生を抑えることができる。20

【0049】

水素化の反応圧は、特に制限されないが、常圧~5 MPa(ゲージ圧、以下同じ)が好ましく、常圧~2 MPaがより好ましい。反応圧が上記範囲であると、アルデヒドの逐次水素化によるアルコールの副生を抑えることができる。

【0050】

また、反応器に充填された触媒を反応に使用するに先立ち、水素ガスによる還元処理を行うことが、反応初期から安定な触媒活性を得る上で好ましい。上記還元処理温度は、200~400程度が好ましく、時間は1~10時間程度が好ましい。また、供給する水素ガスは、触媒成分元素を酸化物から金属に還元するのに必要な化学量論量以上であれば良い。30

【0051】

このような反応でのカルボン酸類の転化率は、特に制限されないが、50%以下(例えば5~50%)が好ましい。カルボン酸類の転化率が50%を超えると、副生物(エタノール、酢酸エチル等)が生成しやすくなり、アルデヒド類の選択率が低下する。したがって、反応器における滞留時間、水素の空間速度を、上記酢酸の転化率が50%以下となるように調整することが好ましい。

【0052】

このような反応でのアルデヒド類の選択率は、特に制限されないが、70%以上が好ましく、75%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。アルデヒド類の選択率が一定以上であると、効率良くアルデヒド類が得られ、且つアルデヒド類の精製分離も容易となる為、工業的に有利に利用することができる。40

【0053】

本発明のアルデヒド類の製造方法は、本発明の固体触媒を用いており、カルボン酸類を気相中で水素化してアルデヒド類を製造する際のアルデヒド類への選択率が高く、工業的に利用可能である。

【実施例】

【0054】

以下に、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例

により限定されるものではない。なお、反応結果として示す酢酸転化率及び各生成物の選択率の定義は、以下の通りである。

【0055】

酢酸転化率(%) = $100 \times (\text{反応器への仕込み酢酸[mol]} - \text{反応器から排出された酢酸[mol]}) / (\text{反応器への仕込み酢酸[mol]})$

C基準選択率(%) = $100 \times (\text{反応器から排出された該成分の1分子あたりのC換算[mol]}) / \{ 2 \times (\text{反応器への仕込み酢酸[mol]} - \text{反応器から排出された酢酸[mol]}) \}$

【0056】

[製造例A]

10

(2%Pd/Fe₂O₃触媒粉の製造)

Fe(NO₃)₃・9H₂O(関東化学社製、製品No.16026-00)25.5gを純水25mlに溶解させた。そこに、Pd(NO₃)₂・xH₂O(Alfa Aesa社製、Pd40%)0.25g、及び無水クエン酸(和光純薬社製、商品コード030-05525)10.9gを純水15mlに溶解した溶液を加え、均一な混合溶液とした。上記混合溶液を磁性皿に移し、電気炉中、空気雰囲気下、70で24時間静置し、フレーク状になるまで蒸発乾固した。さらに110で5時間、200で5時間乾燥させた後、400で5時間焼成した。そして、得られた顆粒物質を乳鉢で粉碎・混合し、目開き0.149mmの篩を通して整粒し、2%Pd/Fe₂O₃触媒粉(平均粒径100μm)を得た。

20

【0057】

[実施例1]

(コーティング型触媒)

コーティング機(自製、口径20cmのステンレス製ロートに対し下向きに伏せた口径8cmのポリプロピレン製ロートをモーターで回転させることで、担体球に遊星運動をさせる)を使用して、外径3mmのアルミナセラミック球(チップトン社製、CCS78-3)の外表面に上記製造例Aで得られた触媒粉(アルミナセラミック球100重量部に対して、3重量部)を、シリカゾル(日産化学工業社製、スノーテックN)をバインダーとして噴霧しながら、層状にコーティングした。コーティングした触媒粒を電気炉中、空気雰囲気下、110で5時間、200で5時間乾燥させた後、400で5時間焼成し、コーティング型触媒(コーティング率3%)を得た。

30

【0058】

[実施例2]

使用した触媒粉の量を、アルミナセラミック球100重量部に対して、34重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング型触媒(コーティング率34%)を得た。

40

【0059】

[実施例3]

使用した触媒粉の量を、アルミナセラミック球100重量部に対して、45重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング型触媒(コーティング率45%)を得た。

40

【0060】

[実施例4]

使用した触媒粉の量を、アルミナセラミック球100重量部に対して、110重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング型触媒(コーティング率110%)を得た。

【0061】

[比較例1]

(粉体状触媒)

上記製造例Aで得られた触媒粉をそのまま使用した。

50

【0062】

[比較例2]

(打錠成型触媒)

実施例Aで製造した触媒粉を、市販の錠剤成型器及び油圧プレスを使用して、圧力50 MPaで圧縮成型し、直径20mm、厚さ約3mmのタブレット(打錠)とした。得られたタブレットを乳鉢で軽く破碎した不定形のペレットを、下篩(目開き1.68mm)及び上篩(目開き2.83mm)により整粒し、打錠成型触媒を得た。

【0063】

[比較例3]

(含浸担持型触媒)

Fe(NO₃)₃·9H₂O(関東化学社製、製品No.16026-00)2.55gを純水5mlに溶解させた。そこに、Pd(NO₃)₂·xH₂O(Alfa Aesar社製、Pd40%)0.5g、及び無水クエン酸(和光純薬社製、商品コード030-05525)1.09gを純水2.5mlに溶解した溶液を加え、均一な混合溶液とした。上記の混合溶液を球状シリカゲル(富士シリシア化学社製、CARIACT Q-10、径1.2-4.0mm)6.15gに吸収させ、触媒粒を得た。得られた触媒粒を110度5時間乾燥させた後、400度5時間焼成し、含浸担持型触媒を得た。

【0064】

(触媒の反応性の評価)

実施例1~4、比較例1~3で得られた触媒を用い、酢酸を原料とし、気相中で水素化することによりアセトアルデヒドを製造した。なお、触媒の反応性の評価は、酢酸を気化し、水素ガスとともに気体として反応管に供給可能であり、触媒を取り付けることができ、加熱可能な反応管を有する反応系を用いて行った。また、反応管を通過した気体は、反応管の出口に設けたコンデンサーからの凝縮液及び非凝縮成分からなるオフガスに分け、各々をガスクロマトグラフィーにて分析した。

【0065】

内径10mmのSUS316製反応管に、実施例1~4、比較例1~3で得られた触媒を1.0mL(比較例1においては、0.7mL)充填し、まず、反応管に水素ガスを5L/hr(0/1atm換算、以下同じ)で流通させながら、電気炉により触媒層の温度を300度に昇温し、12時間保持して触媒を活性化した。次に、水素ガス流量11.4L/hr、酢酸を6.11g/hr(比較例1においては、水素ガス流量8.0L/hr、酢酸を4.28g/hr)とし、反応管に仕込んだ(酢酸は触媒層の手前で気化され、水素ガスとの混合ガスとして反応管を通過させた)。そして、反応管の出口の背圧弁により反応管内圧力を0.4MPaに昇圧した。前記の条件で約100時間反応を継続した後、オフガスを分析し、反応評価を求めた。得られた評価結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

(表1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	
C 基 準 選 択 率 (%)	酢酸転化率(%)	6.8	20.3	27.4	30.3	40.1	30.8	38.3
	アセトアルデヒド	79.3	80.5	80.1	75.5	82.2	72.0	47.5
	エタノール	9.6	9.5	10.0	13.5	7.2	16.3	40.3
	アセトン	2.1	1.3	1.6	1.8	2.3	2.0	0.9
	酢酸エチル	1.7	0.8	1.1	0.8	1.3	1.9	6.9
	ジエチルアセタール	0.5	0.3	0.3	0.7	0.4	0.6	0.7
	メタン	1.3	1.4	1.2	1.1	1.1	1.0	0.5
	CO	1.5	1.1	1.0	1.0	1.0	0.7	0.6
	CO ₂	1.5	0.8	0.9	1.0	0.9	1.2	0.5
	エチレン	1.2	1.9	1.7	1.9	1.6	2.0	0.0

【0067】

表1に示す通り、実施例では、カルボン酸類から気相中で水素化しアルデヒド類を製造

10

20

30

40

50

する際のアルデヒド類への選択率が、比較例 2 及び 3 と比較して高くなつてあり、比較例 1 に近い選択率となつた。なお、比較例 1 は、実験室装置での触媒容量数 m^3 スケールでは実施可能であるが、発明が解決しようとする課題で述べた通り、触媒が微粉末状であるため、触媒容量が数 m^3 スケールとなる工業装置では、供給ガスの圧力が異常に上昇し、スムーズなガス流通が実現できず、工業的に利用することができないものである。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明の固体触媒は、工業的に利用可能であり、カルボン酸類を気相中で水素化して、各種有機化学合成用の中間体等として工業的に極めて重要な化合物であるアルデヒド類を製造する際に好適に用いることができる。また、本発明の製造方法は、工業的に利用可能であり、カルボン酸類を気相中で水素化して、選択率が高くアルデヒド類を製造することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/056506										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J23/89(2006.01)i, C07C45/41(2006.01)i, C07C47/06(2006.01)i, C07B61/00 (2006.01)n</i>												
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) <i>B01J23/89, C07C45/41, C07C47/06, C07B61/00</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015</i>												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)</i>												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	JP 2012-153698 A (Celanese International Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraphs [0009], [0010], [0046], [0059], [0066] & US 2010/0029993 A1 & EP 2318348 A1 & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A	1-6										
Y	WO 2004/073857 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), Background Art, 4th, 5th paragraphs & US 2006/0154811 A1 & EP 1595600 A1	1-6										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"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	"&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"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	"&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 21 May 2015 (21.05.15)		Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)										
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/056506
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 63-200839 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 19 August 1988 (19.08.1988), page 2, upper right column, line 20 to page 3, lower left column, line 20 & US 4873217 A & EP 279374 A1	1-6
A	JP 11-322658 A (Eastman Chemical Co.), 24 November 1999 (24.11.1999), claim 1; paragraph [0033] & US 6121498 A & EP 953560 A1	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2015/056506										
<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, C07C45/41(2006.01)i, C07C47/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>												
<p>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. B01J23/89, C07C45/41, C07C47/06, 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> <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>1971-2015年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2015年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2015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	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015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） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)</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 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 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-153698 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション) 2012.08.16, [0009], [0010], [0046], [0059], [0066] & US 2010/0029993 A1 & EP 2318348 A1 & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2004/073857 A1 (日本化薬株式会社) 2004.09.02, 背景技術第4、5段落 & US 2006/0154811 A1 & EP 1595600 A1</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求項の番号	Y	JP 2012-153698 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション) 2012.08.16, [0009], [0010], [0046], [0059], [0066] & US 2010/0029993 A1 & EP 2318348 A1 & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A	1-6	Y	WO 2004/073857 A1 (日本化薬株式会社) 2004.09.02, 背景技術第4、5段落 & US 2006/0154811 A1 & EP 1595600 A1	1-6
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 請求項の番号										
Y	JP 2012-153698 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション) 2012.08.16, [0009], [0010], [0046], [0059], [0066] & US 2010/0029993 A1 & EP 2318348 A1 & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A	1-6										
Y	WO 2004/073857 A1 (日本化薬株式会社) 2004.09.02, 背景技術第4、5段落 & US 2006/0154811 A1 & EP 1595600 A1	1-6										
<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>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>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</p>												
国際調査を完了した日 21.05.2015	国際調査報告の発送日 02.06.2015											
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） 安齋 美佐子	4G	5371									
電話番号 03-3581-1101 内線 3416												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2015/056506
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 請求項の番号
Y	JP 63-200839 A (日本触媒化学工業株式会社) 1988.08.19, 第2頁 右上欄第20行—第3頁左下欄第20行 & US 4873217 A & EP 279374 A1	1-6
A	JP 11-322658 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 1999.11.24, [請求項1], [0033] & US 6121498 A & EP 953560 A1	1-6

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC45 BA19 BA25 BA30 BA55 BA61 BC13 BE20
4H039 CA62 CB40

(注) この公表は、国際事務局(W I P O)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。