(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
2007 年7 月5 日 (05.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/074804 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/44 (2006.01) *C07C 51/235* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C07C 51/25* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C07C 57/045* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/325854

(22) 国際出願日: 2006 年12 月26 日 (26.12.2006)

(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 2005-375348
2005 年12 月27 日 (27.12.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目６番４１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): 姫野 嘉之 (HIMENO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 大谷内 健 (OOYACHI, Ken) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 安川 隼也 (YASUKAWA, Toshiya) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

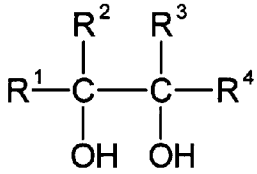
(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂１丁目９番２０号 第１６興和ビル８階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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.

[続葉有]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING PALLADIUM-CONTAINING CATALYST

(54) 発明の名称: パラジウム含有触媒の製造方法

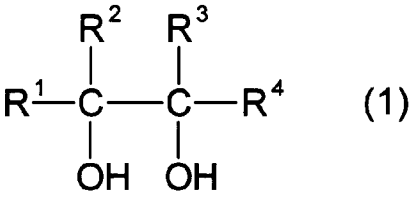


(1)

(57) **Abstract:** Disclosed is a palladium-containing catalyst for producing an α,β-unsaturated carboxylic acid from an olefin or an α,β-unsaturated aldehyde with high productivity. Also disclosed are a method for producing such a catalyst, and a method for producing an α,β-unsaturated carboxylic acid with high productivity. Specifically, a palladium-containing catalyst is produced by a method which has a step wherein palladium in the oxidation state is reduced by a compound (A) represented by the following formula (1).

(57) 要約:

本発明は、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造するためのパラジウム含有触媒、その触媒の製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造する方法を提供する。本発明では、下記式(1)で示される化合物(A)により酸化状態のパラジウムを還元する工程を有する方法によりパラジウム含有触媒を製造する。



(1)

WO 2007/074804 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

明 細 書

パラジウム含有触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を製造するためのパラジウム含有触媒の製造方法に関する。また本発明は、α，β－不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィンを分子状酸素により液相酸化してα，β－不飽和カルボン酸を製造するためのパラジウム含有触媒として、例えば、特許文献1および2には酸化状態のパラジウムをオレフィンにより還元したパラジウム金属触媒が提案されている。また、特許文献3には、ホルマリン、ヒドラジン、水素、メタノール、またはエチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィン、を還元剤として用いてパラジウム化合物をパラジウム金属に還元したパラジウム金属触媒が記されている。

特許文献1:国際公開第02／083299号パンフレット

特許文献2:特開昭60－155148号公報

特許文献3:米国特許4016200号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、特許文献1～3に記載の方法で製造した触媒のα，β－不飽和カルボン酸の生産性は未だ十分ではなく、より生産性の高いα，β－不飽和カルボン酸製造用触媒が望まれている。

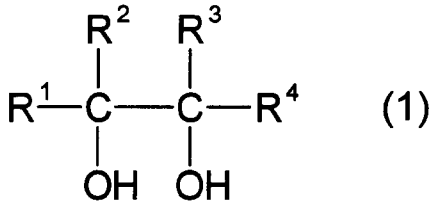
[0004] したがって本発明の目的は、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造するためのパラジウム含有触媒、その触媒の製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボ

ン酸を製造するためのパラジウム含有触媒の製造方法であって、下記式(1)で示される化合物(A)により酸化状態のパラジウムを還元する工程を有するパラジウム含有触媒の製造方法である。

[0006] [化1]



(1)

[0007] 〔式(1)において、R^1～R^4は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。R^1～R^4のうち2つの基が結合して環状構造を形成していてもよい。〕

特に好ましい実施形態としては、前記化合物(A)が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンまたはL－アスコルビン酸により酸化状態のパラジウムを還元する工程を有するパラジウム含有触媒の製造方法である。

[0008] また本発明は、前記方法で製造されたパラジウム含有触媒である。

[0009] さらに本発明は、前記のパラジウム含有触媒を用いて、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化するα，β－不飽和カルボン酸の製造方法である。

発明の効果

[0010] 本発明のパラジウム含有触媒の製造方法によれば、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造できるパラジウム含有触媒を製造することができる。

[0011] また、本発明のパラジウム含有触媒によれば、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造することができる。

[0012] さらに、本発明のパラジウム含有触媒を用いて、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化するα，β－不飽和カルボン酸の製造方法によれば、α，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明のパラジウム含有触媒は、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドから

α，β－不飽和カルボン酸を製造するための触媒であって、少なくともパラジウム金属を含む。本発明のパラジウム含有触媒には、パラジウム金属以外の金属成分を含むものとすることができる。パラジウム金属以外の金属成分としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、銀、オスミウム、イリジウム、白金、金、銅、アンチモン、テルル、鉛、ビスマス等が挙げられる。高い触媒活性を発現させる観点から、パラジウム含有触媒に含まれる金属のうち、50質量%以上がパラジウム金属であることが好ましい。

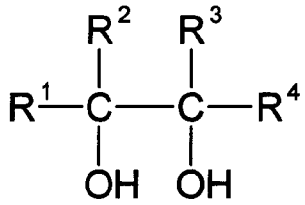
[0014] 本発明のパラジウム含有触媒は、担体上に担持されていてもよいし、担持されていなくてもよい。担体を用いる場合には、担体に対するパラジウムを含む金属成分の担持率は、担持前の担体に対して0．1質量%以上が好ましく、0．5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましく、また、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

[0015] 担体としては、特に限定されず、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、カルシア、チタニアおよびジルコニア等を挙げることができるが、中でも活性炭、シリカ、チタニア、ジルコニアが好ましい。担体は1種を用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0016] 担体の比表面積は担体の種類等により異なるので一概に言えないが、シリカの場合、50m^2／g以上が好ましく、100m^2／g以上がより好ましく、また、1500m^2／g以下が好ましく、1000m^2／g以下がより好ましい。担体の比表面積は、小さいほど有用成分がより表面に担持された触媒の製造が可能となり、大きいほど有用成分が多く担持された触媒の製造が可能となる。

[0017] このような本発明のパラジウム含有触媒は、下記式(1)で示される化合物(A)により酸化状態のパラジウムを還元する工程を有する方法により製造される。このパラジウム含有触媒の製造方法により得られたパラジウム含有触媒を用いることで、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を高生産性で製造することができる。

[0018] [化2]

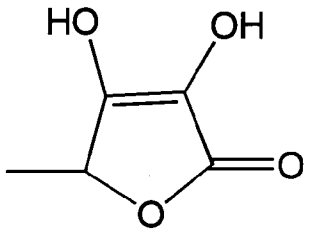


(1)

[0019] 〔式(1)において、R^1～R^4は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。R^1～R^4のうち2つの基が結合して環状構造を形成していてもよい。〕

R^1～R^4となり得る有機基としては特に限定されず、アルキル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、水酸基、下記式(3)で示される置換基、またはカルボキシル基もしくは水酸基を有するアルキル基などの一価の有機基が挙げられる。

[0020] [化3]

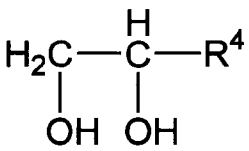


(3)

[0021] アルキル基の炭素数は1～6が好ましい。化合物(A)の炭素数は2～8が好ましい。

[0022] 化合物(A)としては、式(1)で示される構造を有しているものであれば、特に限定されない。化合物(A)としては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、L－アスコルビン酸、プロピレングリコール、1，2－ブタンジオール、2，3－ブタンジオール、1，2－ペンタンジオール、1，2，6－ヘキサントリオール、1－チオグリセロール、L－アスコルビン酸2－グルコシド等を挙げることができる。式(1)で示される化合物の中でも、式(2)で示される化合物が好ましい。

[0023] [化4]



(2)

[0024] 〔式(2)において、R^4は水素原子または有機基を表す。〕

中でも、R^4が水素原子または炭素数1～4のアルキル基である化合物、グリセリンまたはL－アスコルビン酸がより好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、グ

リセリン、Ｌ－アスコルビン酸が特に好ましい。

[0025] 化合物（Ａ）の使用量は特に限定されないが、酸化状態のパラジウム1モルに対して1～1000モルとすることが好ましく、5～100モルとすることがより好ましい。

[0026] 上記化合物（Ａ）により酸化状態のパラジウムを還元する方法としては、特に限定されないが、液相中で酸化状態のパラジウムを有するパラジウム原料を還元処理する方法が好ましい。

[0027] 液相中での還元の際に使用する溶媒としては、水が好ましいが、担体の分散性によっては、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｔ－ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸、ｎ－吉草酸、イソ吉草酸等の有機酸類；ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類等の有機溶媒を単独又は複数組み合わせて用いることができる。また、これらと水との混合溶媒を用いることもできる。有機溶媒と水との混合溶媒を用いる場合、有機溶媒と水との混合比率は任意で構わないが、混合溶媒全体に対する水の含有量を5～50質量％とすることが好ましい。

[0028] 酸化状態のパラジウムを有するパラジウム原料としては、例えば、パラジウム塩、酸化パラジウム、酸化パラジウム合金等を挙げることができるが、中でもパラジウム塩、および酸化パラジウムが好ましい。パラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩およびビス（アセチルアセトナト）パラジウム等を挙げることができるが、中でも塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩が好ましい。

[0029] 液相中での還元の場合、酸化状態のパラジウムを有するパラジウム原料を溶媒に溶解または分散させ、その溶解液または分散液に化合物（Ａ）を添加して還元処理を行う。担体を用いる場合は、酸化状態のパラジウムを有するパラジウム原料が担持された担体の分散溶液に化合物（Ａ）を添加して還元処理を行うこともできる。

[0030] パラジウム金属以外の金属成分を含むパラジウム含有触媒を製造する際には、対応する金属の塩や酸化物等の金属原料を用いて、同様の還元を行うことで得ることができる。担体を用いる場合は、その金属原料が担体に担持された状態で同様の還

元を行うことで得ることができる。また、金属原料は、パラジウムを還元する前に還元することもでき、パラジウムを還元した後に還元することもでき、パラジウムと同時に還元することもできる。

[0031] また、最終的に得られるパラジウム含有触媒におけるパラジウム金属の良好な分散状態を得るため、まずパラジウム塩を担体に担持し、その後にその担体を熱処理してパラジウム塩の少なくとも一部を分解して酸化パラジウムとした後、還元処理を行う方法が好ましい。

[0032] パラジウム塩を担体に担持させる方法としては、パラジウム塩の溶解液に担体を浸漬した後に溶媒を蒸発させる方法、または担体の細孔容積分のパラジウム塩の溶解液を担体に吸収させた後に溶媒を蒸発させる、いわゆるポアフィリング法による方法が好ましい。パラジウム塩を溶解させる溶媒としては、パラジウム塩を溶解するものであれば特に限定されない。

[0033] 熱処理温度は、パラジウム塩の熱分解温度以上が好ましく、また、800℃以下が好ましく、700℃以下がより好ましい。所定の熱処理温度までの昇温方法は特に限定されないが、パラジウム含有担持触媒におけるパラジウムの良好な分散状態を得るため、昇温速度は1～10℃／分が好ましい。所定の加熱処理温度に達した後の保持時間はパラジウム塩が分解される時間であれば特に限定されないが、1～12時間が好ましい。

[0034] また、パラジウム塩を酸化パラジウムに変えるために、パラジウム塩の熱分解温度以上で熱処理することが好ましい。このようにすることで、パラジウム粒子の凝集および成長を抑制することができ、そのためパラジウム粒子の分散性が高まり、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸をより高選択率で製造することが可能となる。

[0035] パラジウム塩としては、熱分解温度400℃以下のパラジウム塩を用いることが好ましい。パラジウム塩の熱分解温度は300℃以下がより好ましく、200℃以下が特に好ましい。パラジウム塩の分解温度が低いほど発熱量が少ない。特に熱分解温度200℃以下のパラジウム塩を使用することで、熱処理時のパラジウム塩が担持された担体の層高が厚い場合でも発熱量を少なくしてパラジウム粒子の凝集および成長を抑制す

ることができる。そのため、α，β－不飽和カルボン酸をより高選択率で製造することが可能となる。工業スケールでの触媒調製では、触媒量と焼成装置のスケール等の関係から、熱処理時のパラジウム塩が担持された担体の層高が厚くなることは通常は避けられないので、層高を厚くしても高選択率での製造が可能となることはスケールアップをする場合に大きなメリットがある。

[0036] 熱分解温度400℃以下のパラジウム塩を担体上に担持し、そのパラジウム塩が担持された担体をパラジウム塩の熱分解温度以上の温度で熱処理することで、担体上に担持されているパラジウム塩の少なくとも一部が酸化パラジウムとなった触媒前駆体を還元処理する方法が、特に好ましい実施形態として挙げられる。

[0037] 使用するパラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム(II)(熱分解温度:650℃)、酢酸パラジウム(II)(熱分解温度:230℃)、硝酸パラジウム(II)(熱分解温度:120℃)、テトラアンミンパラジウム(II)硝酸塩(熱分解温度:220℃)、およびビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)(熱分解温度:210℃)等を挙げることができる。中でも酢酸パラジウム(II)、硝酸パラジウム(II)、テトラアンミンパラジウム(II)硝酸塩、およびビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)が好ましい。パラジウム塩は1種を用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0038] なお、パラジウム塩の熱分解温度は熱重量測定により測定できる。ここでは、熱重量測定装置(島津製作所社製、商品名:TGA－50)を用いてパラジウム塩を空気気流中で室温から5．0℃／分で昇温したとき10％重量が減少した温度をパラジウム塩の熱分解温度とした。

[0039] 上記の熱処理により、担体上に担持されたパラジウム塩の少なくとも一部が分解して酸化パラジウムになった触媒前駆体が得られる。そして、上記の熱処理により得られた触媒前駆体に含まれる酸化パラジウムを還元処理することが好ましい。触媒前駆体の担体上にパラジウム塩が存在する場合は、そのパラジウム塩も同時に還元処理される。

[0040] また、酸化状態のパラジウムの還元を行う装置に制限はなく、酸化状態のパラジウムを含む溶液または分散液中に化合物(A)を添加することができる装置であればよい。

[0041] 還元温度および還元時間は、化合物(A)の種類等により異なるが、還元温度は－5～150℃が好ましく、15～80℃がより好ましい。還元時間は0．1～4時間が好ましく、0．25～3時間がより好ましく、0．5～2時間がさらに好ましい。

[0042] 以上のような還元処理により、酸化状態のパラジウムの少なくとも一部が還元されて金属パラジウムとなる。

[0043] 還元後、得られたパラジウム含有触媒を分離する。この触媒を分離する方法は特に限定されないが、例えば、ろ過、遠心分離等の方法を用いることができる。分離されたパラジウム含有触媒は適宜乾燥される。乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

[0044] 次に、本発明のパラジウム含有触媒を用いて、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドを分子状酸素で液相中で酸化してα，β－不飽和カルボン酸を製造する方法について説明する。

[0045] 原料のオレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、2－ブテン等が挙げられる。また、原料のα，β－不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド(β－メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド(β－フェニルアクロレイン)等が挙げられる。原料のオレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および／または低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

[0046] 製造されるα，β－不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有するα，β－不飽和カルボン酸である。また、原料がα，β－不飽和アルデヒドの場合、α，β－不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基に変化したα，β－不飽和カルボン酸である。

[0047] 本発明の製造方法は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に好適である。

[0048] 液相酸化反応に用いる分子状酸素源には、空気が経済的であるが、純酸素または純酸素と空気の混合ガスを用いることもでき、必要であれば、空気または純酸素を、窒素、二酸化炭素、水蒸気等で希釈した混合ガスを用いることもできる。

[0049] 液相酸化反応に用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、水;ターシャリーブタ

ノール、シクロヘキサノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;酢酸、プロピオン酸、n－酪酸、iso－酪酸、n－吉草酸、iso－吉草酸等の有機酸類;酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル類;ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素類;を用いることができる。なかでも炭素数2～6の有機酸類、炭素数3～6のケトン類、ターシャリーブタノールが好ましい。溶媒は1種でも、2種以上の混合溶媒でもよい。また、アルコール類、ケトン類、有機酸類および有機酸エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する場合は、水との混合溶媒とすることが好ましい。その際の水の量は特に限定されないが、混合溶媒の質量に対して2～70質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。溶媒は均一であることが望ましいが、不均一な状態で用いても差し支えない。

[0050] 液相酸化反応は連続式、バッチ式の何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。

[0051] 液相酸化反応の原料であるオレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドの使用量は、溶媒100質量部に対して、0．1質量部～20質量部が好ましく、0．5～10質量部がより好ましい。

[0052] 分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒド1モルに対して、0．1～30モルが好ましく、0．3～25モルがより好ましく、0．5～20モルが特に好ましい。

[0053] 触媒は液相酸化を行う反応液に懸濁させた状態で使用されることが好ましいが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応器内に存在する溶液100質量部に対して、反応器内に存在する触媒として0．1～30質量部が好ましく、0．5～20質量部がより好ましく、1～15質量部が特に好ましい。

[0054] 反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択される。反応温度は30～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。反応圧力は大気圧(0MPa(ゲージ圧;以下、圧力は全てゲージ圧で表記する))～10MPaが好ましく、2～7MPaがより好ましい。

実施例

[0055] 以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明

は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は質量部である。

[0056] (原料および生成物の分析)

原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドの反応率、生成するα，β－不飽和アルデヒドの生産性は以下のように定義される。

[0057] オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドの反応率(%)＝(B／A)×100

α，β－不飽和カルボン酸の生産性(g／gPd／h)＝(C／D／E)

ここで、Aは供給したオレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成したα，β－不飽和カルボン酸の質量(g)、Dは触媒中のパラジウム金属の質量(g)、Eは反応時間(h)である。

[0058] なお、以下の実施例及び比較例は、イソブチレンからメタクリル酸を製造する反応であり、この場合のAは供給したイソブチレンのモル数、Bは反応したイソブチレンのモル数、Cは生成したメタクリル酸の質量(g)である。

[0059] [実施例1]

(触媒調製)

シリカ担体(比表面積450m^2／g、細孔容積0．68cc／g)20．0部を硝酸パラジウム(II)溶液(パラジウムとして2．5質量%含有する硝酸水溶液)40．0部に浸漬し、さらにテルル酸0．22部を純水10部に溶解した水溶液を添加し、得られた混合物のエバポレーションを行った。その後、エバポレーションされた混合物を空気中で室温から200℃まで1．5℃／分で昇温し、200℃で3時間保持する熱処理をした後、室温まで降温した。得られた触媒前駆体のXRD測定を行ったところ、酸化パラジウムが生成していることが確認された。

[0060] この触媒前駆体を、還元剤であるエチレングリコール50．0部に加えた。得られた混合物を70℃に加熱し、2時間攪拌保持して還元処理を行った。還元処理された混合物を吸引ろ過後、得られた固形分を純水1000部でろ過洗浄した。さらに、その固形物を窒素流通下100℃で2時間乾燥して、シリカ担持型パラジウム含有触媒(パラ

ジウム金属の担持率:5．0質量%)を得た。得られた触媒のXRD測定を行ったところ、酸化パラジウム由来のXRDピークが消失し、金属パラジウムが生成していることが確認された。

[0061] (反応評価)

上記の方法で得た触媒の1／4(パラジウム金属0．25部に相当)を75質量%t－ブタノール水溶液でろ過洗浄した。得られた触媒と反応溶媒として75質量%t－ブタノール水溶液75部をオートクレーブに入れ、オートクレーブを密閉した。次いで、オートクレーブにイソブチレンを2．0部導入し、攪拌(回転数1000rpm)を開始し、90℃まで昇温した。昇温完了後、オートクレーブに窒素を内圧2．4MPaまで導入した後、圧縮空気を内圧4．8MPaまで導入して反応を開始させた。反応中にオートクレーブの内圧が0．1MPa低下した時点(内圧4．7MPa)で、オートクレーブに酸素を0．1MPa導入する操作を繰り返した。導入直後の圧力は4．8MPaである。反応開始後30分で反応を終了した。

[0062] 反応終了後、氷浴でオートクレーブ内を氷冷した。オートクレーブのガス出口にガス捕集袋を取り付け、ガス出口を開栓して出てくるガスを回収しながら反応器内の圧力を開放した。オートクレーブから触媒入りの反応液を取り出し、メンブランフィルターで触媒を分離して、反応液を回収した。回収した反応液と捕集したガスをガスクロマトグラフィーにより分析し、反応率及び生産性を算出した。

[0063] [実施例2]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりに20質量%L－アスコルビン酸水溶液50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0064] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

[0065] [実施例3]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりに50質量%エチレングリコール水溶液50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0066] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

[0067] [実施例4]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりにグリセリン50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0068] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

[0069] [実施例5]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりにプロピレングリコール50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0070] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

[0071] [比較例1]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりにエタノール50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0072] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

[0073] [比較例2]

(触媒調製)

酢酸パラジウム(II)1．1部を85質量%酢酸水溶液60部に80℃で加熱溶解後、テルル酸0．11部を純水10部に溶解した水溶液を添加した。得られた混合物を、シリカ担体(比表面積450m^2／g、細孔容積0．68cc／g)10．0部とともに内容積150mlのオートクレーブに入れ密閉した。毎分500回転にて攪拌を開始し、オートクレーブに窒素ガスを0．8MPaまで導入することを3回繰り返し、系内を窒素置換した。その後、還元剤であるプロピレンをオートクレーブに常圧から0．6MPaまで導入し80℃ま

で昇温後1時間保持して還元処理を行った。

[0074] オートクレーブ内を室温まで冷却した後系内の圧力を抜き、オートクレーブを開放した。反応混合物を吸引ろ過後、得られた固形分を純水1000部でろ過洗浄した。さらに、その固形物を窒素流通下100℃で2時間乾燥して、シリカ担持型パラジウム含有触媒(パラジウム金属の担持率:5．0質量%)を得た。得られた触媒のXRD測定を行ったところ、金属パラジウムが生成していることが確認された。

[0075] (反応評価)

上記の方法で得た触媒の1／2(パラジウム金属0．25部に相当)を使用した以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0076] 以上の結果を表1にまとめて示したように、本発明の方法で製造された触媒によれば、より高い生産性でα，β－不飽和カルボン酸を製造できることが分かった。

[0077] [比較例3]

(触媒調製)

エチレングリコール50．0部の代わりに37質量%ホルムアルデヒド水溶液50．0部を使用して還元処理を行った以外は実施例1と同様の方法で行った。

[0078] (反応評価)

実施例1と同様の方法で行った。

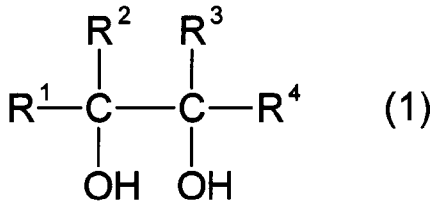
[0079] [表1]

	還元剤または還元剤含有液	イソブチレン反応率(%)	メタクリル酸生産性(g／gPd／h)
実施例1	エチレングリコール	54．8	3．4
実施例2	20質量%L－アスコルビン酸水溶液	56．7	3．2
実施例3	50質量%エチレングリコール水溶液	53．4	3．4
実施例4	グリセリン	52．9	3．3
実施例5	プロピレングリコール	50．6	2．8
比較例1	エタノール	30．7	1．5
比較例2	プロピレン	18．3	0．6
比較例3	37質量%ホルムアルデヒド水溶液	46．8	2．5

請求の範囲

[1] オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドからα，β－不飽和カルボン酸を製造するためのパラジウム含有触媒の製造方法であって、下記式(1)で示される化合物(A)により酸化状態のパラジウムを還元する工程を有するパラジウム含有触媒の製造方法。

[化1]



(1)

〔式(1)において、R^1～R^4は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。R^1～R^4のうち2つの基が結合して環状構造を形成していてもよい。〕

[2] 請求項1に記載のパラジウム含有触媒の製造方法で製造されたパラジウム含有触媒。

[3] 請求項2に記載のパラジウム含有触媒を用いて、オレフィンまたはα，β－不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化するα，β－不飽和カルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/325854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/44(2006.01)i, *B01J37/16*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)i, *C07C51/235*(2006.01)i, *C07C51/25*(2006.01)i, *C07C57/045*(2006.01)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)
B01J23/44, B01J37/16, C07B61/00, C07C51/235, C07C51/25, C07C57/045

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-324084 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 November, 2005 (24.11.05), Full description (Family: none)	1-3
A	JP 2004-141863 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Full description, (Family: none)	1-3

☐ 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 January, 2007 (23.01.07)	06 February, 2007 (06.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３２５８５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/44(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C51/235(2006.01)i, C07C51/25(2006.01)i, C07C57/045(2006.01)i

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.　B01J23/44, B01J37/16, C07B61/00, C07C51/235, C07C51/25, C07C57/045

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

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）

CA(STN)

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
A	JP ２００５－３２４０８４ A(三菱レイヨン株式会社) 2005.11.24, 明細書全体　（ファミリーなし）	１－３
A	JP ２００４－１４１８６３ A(三菱レイヨン株式会社) 2004.05.20, 明細書全体（ファミリーなし）	１－３

☐　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	国際調査報告の発送日
２３．０１．２００７	０６．０２．２００７

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　９３４２
繁田　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６