

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201675

(P2012-201675A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.

C07C 51/235 (2006.01)

F 1

テーマコード(参考)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/235

4H006

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08

C07C 51/12

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2011-70858 (P2011-70858)

(22) 出願日

平成23年3月28日 (2011.3.28)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(74) 代理人 100148835

弁理士 佐伯 義文

(74) 代理人 100134544

弁理士 森 隆一郎

(74) 代理人 100147267

弁理士 大槻 真紀子

(74) 代理人 100119091

弁理士 豊山 おぎ

(72) 発明者 御山 稔人

茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボン酸の製造方法、及びカルボン酸の製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】合成ガスを原料とする触媒反応によって、高い選択率でカルボン酸を合成できるカルボン酸の製造方法、及び該製造方法に使用しうるカルボン酸の製造装置を提供する。

【解決手段】水素及び一酸化炭素を含む第一原料ガスをロジウム含有触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む第一の生成物を得る工程Aと、前記第一の生成物から、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第二の生成物、並びに前記カルボン酸を含む第三の生成物を得る工程Bと、気化させた前記第二の生成物と酸素ガスとを含む第二原料ガスを金含有触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸を含む第四の生成物を得る工程Cと、を少なくとも有することを特徴とするカルボン酸の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素及び一酸化炭素を含む第一原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む第一の生成物を得る工程Aと、

前記第一の生成物から、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第二の生成物、並びに前記カルボン酸を含む第三の生成物を得る工程Bと、

気化させた前記第二の生成物と酸素ガスとを含む第二原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸を含む第四の生成物を得る工程Cと、を少なくとも有することを特徴とするカルボン酸の製造方法。

10

【請求項 2】

前記工程Bにおいて、前記第一の生成物に含まれる、前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを液化することによって、未反応の前記第一原料ガスから気液分離することを特徴とする請求項1に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 3】

前記触媒が、ロジウム及びマンガンを含み、前記触媒中のロジウム：マンガンのモル比が1：0.01～1：1の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒が、ロジウム、ホウ素、及びアルカリ金属を含み、前記触媒中のロジウム：ホウ素のモル比が1：1～1：5の範囲であり、前記触媒中のロジウム：アルカリ金属のモル比が1：0.1～1：1の範囲であり、前記触媒中のホウ素：アルカリ金属のモル比が1：0.02～1：1の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載のカルボン酸の製造方法。

20

【請求項 5】

前記触媒が金を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 6】

前記第一原料ガスを前記触媒に接触させる際の温度が、150～450の範囲であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

30

【請求項 7】

前記第二原料ガスを前記触媒に接触させる際の温度が、100～500の範囲であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 8】

前記第一原料ガスを前記触媒に接触させる際の圧力が、0.5MPa～10MPaの範囲であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

。

【請求項 9】

前記第二原料ガスを前記触媒に接触させる際の圧力が、0.1MPa～1MPaの範囲であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

40

【請求項 10】

前記触媒または前記触媒が担持触媒であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 11】

前記担持触媒の担体が、シリカであることを特徴とする請求項10に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 12】

前記担持触媒の担体が、チタニアであることを特徴とする請求項10又は11に記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項 13】

50

水素および一酸化炭素を含む第一原料ガスから、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む生成物を生成する触媒が内部に配された第一反応管と、前記生成物中の前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを液化する気液分離器と、液化された前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを気化する気化器と、気化された前記アルコール及び／又は前記アルデヒドに酸素ガスを混合した第二原料ガスから、炭素数1～4のカルボン酸を含む生成物を生成する触媒が内部に配された第二反応管と、が少なくとも備えられ、

前記第一反応管、前記第二反応管、前記気液分離器、及び前記気化器には、ガス若しくは液体の導入口及び排出口が各々設けられ、

前記第一反応管の排出口の下流に前記気液分離器の導入口が配管接続され、前記気液分離器の排出口の下流に前記気化器の導入口が配管接続され、前記気化器の排出口の下流に前記第二反応管の導入口が配管接続されたことを特徴とするカルボン酸の製造装置。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボン酸の製造方法、及びカルボン酸の製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

一酸化炭素と水素の混合ガス（合成ガス）は、C1化学における重要な原料の一つである。合成ガスは天然ガス、石炭、バイオマス等の石油以外の資源から得られるため、石油依存を脱却する化学として従来から研究が盛んである。近年では、バイオマスを有効利用するC1化学は、CO₂の排出を低減し、地球温暖化を改善するとともに、持続可能な工業文明の構築にも資するものとして期待されている。 20

【0003】

従来、ロジウムおよびアルカリ金属を含む触媒に、合成ガスを接触させることによって、酸素化物である、エタノール、酢酸、アセトアルデヒドを合成する方法が知られている（特許文献1～2参照）。しかし、これらの方では、酢酸以外にエタノール及びアセトアルデヒドが多く生成されるため、酢酸を従来より高い比率で製造する方法が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公昭61-36730号公報

【特許文献2】特公昭61-36731号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、合成ガスを原料とする触媒反応によって、高い選択率でカルボン酸を合成できるカルボン酸の製造方法、及び該製造方法に使用しうるカルボン酸の製造装置の提供を課題とする。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の請求項1に記載のカルボン酸の製造方法は、水素及び一酸化炭素を含む第一原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む第一の生成物を得る工程Aと、前記第一の生成物から、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第二の生成物、並びに前記カルボン酸を含む第三の生成物を得る工程Bと、気化させた前記第二の生成物と酸素ガスとを含む第二原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸を含む第四の生成物を得る工程Cと、を少なくとも有することを特徴とする。

本発明の請求項2に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1において、前記工程Bに

10

20

30

40

50

おいて、前記第一の生成物に含まれる、前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを液化することによって、未反応の前記第一原料ガスから気液分離することを特徴とする。

本発明の請求項3に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1又は2において、前記触媒が、ロジウム及びマンガンを含み、前記触媒中のロジウム：マンガンのモル比が1：0.01～1：1の範囲であることを特徴とする。

本発明の請求項4に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1又は2において、前記触媒が、ロジウム、ホウ素、及びアルカリ金属を含み、前記触媒中のロジウム：ホウ素のモル比が1：1～1：5の範囲であり、前記触媒中のロジウム：アルカリ金属のモル比が1：0.1～1：1の範囲であり、前記触媒中のホウ素：アルカリ金属のモル比が1：0.02～1：1の範囲であることを特徴とする。
10

本発明の請求項5に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～4のいずれか一項において、前記触媒が金を含むことを特徴とする。

本発明の請求項6に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～5のいずれか一項において、前記第一原料ガスを前記触媒に接触させる際の温度が、150～450の範囲であることを特徴とする。

本発明の請求項7に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～6のいずれか一項において、前記第二原料ガスを前記触媒に接触させる際の温度が、100～500の範囲であることを特徴とする。

本発明の請求項8に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～7のいずれか一項において、前記第一原料ガスを前記触媒に接触させる際の圧力が、0.5MPa～10MPaの範囲であることを特徴とする。
20

本発明の請求項9に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～8のいずれか一項において、前記第二原料ガスを前記触媒に接触させる際の圧力が、0.1MPa～1MPaの範囲であることを特徴とする。

本発明の請求項10に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項1～9のいずれか一項において、前記触媒または前記触媒が担持触媒であることを特徴とする。

本発明の請求項11に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項10において、前記担持触媒の担体が、シリカであることを特徴とする。

本発明の請求項12に記載のカルボン酸の製造方法は、請求項10又は11において、前記担持触媒の担体が、チタニアであることを特徴とする。
30

本発明の請求項13に記載のカルボン酸の製造装置は、水素および一酸化炭素を含む第一原料ガスから、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む生成物を生成する触媒が内部に配された第一反応管と、前記生成物中の前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを液化する気液分離器と、液化された前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを気化する気化器と、気化された前記アルコール及び／又は前記アルデヒドと酸素ガスとを含む第二原料ガスから、炭素数1～4のカルボン酸を含む生成物を生成する触媒が内部に配された第二反応管と、が少なくとも備えられ、
40

前記第一反応管、前記第二反応管、前記気液分離器、及び前記気化器には、ガス若しくは液体の導入口及び排出口が各々設けられ、

前記第一反応管の排出口の下流に前記気液分離器の導入口が配管接続され、前記気液分離器の排出口の下流に前記気化器の導入口が配管接続され、前記気化器の排出口の下流に前記第二反応管の導入口が配管接続されたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明のカルボン酸の製造方法によれば、水素と一酸化炭素を含む合成ガスを原料として高い選択率でカルボン酸を合成することができる。

本発明のカルボン酸製造装置によれば、水素と一酸化炭素を含む合成ガスを原料として高い選択率でカルボン酸を合成することができる。
50

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明にかかるカルボン酸の製造装置の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について詳しく説明する。

<<カルボン酸の製造方法>>

本発明のカルボン酸の製造方法は、水素及び一酸化炭素を含む第一原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを含む第一の生成物を得る工程Aと、前記第一の生成物から、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第二の生成物、並びに前記カルボン酸を含む第三の生成物を得る工程Bと、気化させた前記第二の生成物と酸素ガスとを含む第二原料ガスを触媒に接触させて、炭素数1～4のカルボン酸を含む第四の生成物を得る工程Cと、を少なくとも有する方法である。

本発明のカルボン酸の製造方法は、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、製造装置や製造条件に応じて、前記工程A～C以外の工程を含んでいてもよい。

【0010】

前記触媒は、前記第一原料ガスに含まれる水素及び一酸化炭素を原料として、炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを生成する触媒活性を有するものである。

【0011】

前記触媒は、前記第二原料ガスに含まれる炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒド、並びに酸素ガスを原料として、炭素数1～4のカルボン酸を生成する触媒活性を有するものである。

【0012】

本発明のカルボン酸の製造方法では、前記工程Bにおいて、前記第一の生成物に含まれる、前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを液化することによって、未反応の前記第一原料ガスから気液分離することが好ましい。

前記気液分離を行うことによって、前記触媒における前記カルボン酸を生成する反応効率を高めて、本発明のカルボン酸の製造方法の全工程を通して最終的に得られる前記カルボン酸の選択率を一層向上させられる。

【0013】

本発明のカルボン酸の製造方法は、工程A～工程Cを少なくとも有する方法である。以下に、工程A～Cの実施形態を例示するが、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

【0014】

[工程A～C]

工程Aにおいて、前記第一原料ガスを前記触媒に接触させることによって、前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第一の生成物を得る。

次に工程Bにおいて、前記第一の生成物に含まれる前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを冷却することによって液化し、未反応の前記第一原料ガスと後段の触媒で用いる酸素化物とを気液分離する。この際、未反応の前記第一原料ガス及びメタン等の酸素化物以外のガス成分は系外へ適宜除去する。次いで、得られた液体に含まれる前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを第一の気化条件で気化（蒸留）することによって、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む前記第二の生成物を得る。また、前記液体のうち、気化（蒸留）されずに残る前記カルボン酸を含む残留液を前記第三の生成物として得る。或いは、前記残留液を第二の気化条件で気化（蒸留）することによって、前記カルボン酸を含むガスを第三の生成物として得る。

次に工程Cにおいて、気化された前記第二の生成物と、別途導入する酸素ガスとを混合して前記第二原料ガスとし、前記第二原料ガスを前記触媒に接触させることによって、

10

20

30

40

50

前記カルボン酸を含む第四の生成物を得る。

なお、前記第二原料ガスには、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス又は別のガスを必要に応じて混合してもよい。

また、前記第三の生成物及び前記第四の生成物として得られた前記カルボン酸は、必要に応じて、蒸留等の公知の精製方法によって純度を一層高められる。

【0015】

前記第一の気化条件は前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを気化させられる温度及び圧力であれば特に制限されない。例えば大気圧（1気圧）において、50～150が好ましく、70～90がより好ましい。

上記範囲の下限値以上とすることによって、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドをより高効率で気化させることができ。上記範囲の上限値以下とすることによって、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを、前記カルボン酸よりも優先的に気化させることができ、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドをより高純度で含む前記第二の生成物を得られる。

前記第一の気化条件における温度は、前記第二の気化条件における温度よりも低温であることが好ましい。

【0016】

前記第二の気化条件は前記カルボン酸を気化させられる温度及び圧力であれば特に制限されない。例えば大気圧（1気圧）において、90～180が好ましく、110～130がより好ましい。

上記範囲の下限値以上とすることによって、前記カルボン酸をより高効率で気化させることができ。上記範囲の上限値以下とすることによって、前記残留液から前記カルボン酸よりも沸点の高い成分が気化することを抑制しつつ、前記カルボン酸を気化させることができ、前記カルボン酸をより高純度で含む前記第三の生成物を得られる。

前記第二の気化条件における温度は、前記第一の気化条件における温度よりも高温であることが好ましい。

【0017】

本発明のカルボン酸の製造方法によれば、前記触媒で生成された前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを、前記触媒でカルボン酸に変換できる。つまり、前記触媒及び前記触媒の各触媒反応においてカルボン酸を得ることができる。この結果、原料ガスに含まれる一酸化炭素を高い選択率でカルボン酸に変換して得られる。

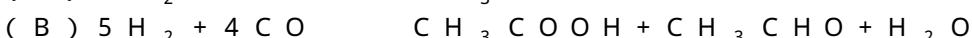
【0018】

前記第一原料ガスにおける水素ガスと一酸化炭素との混合比（体積比）は、水素ガス：一酸化炭素ガス = 5 : 1 ~ 1 : 5 の範囲が好ましく、3 : 1 ~ 1 : 2 の範囲がより好ましく、2 . 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲がさらに好ましい。

上記範囲であると、カルボン酸を高い選択率で合成でき、生成されるカルボン酸に含まれる酢酸の比率を高められる。

【0019】

本発明において、「選択率」とは、「合成ガス中の消費されたCOのモル数のうち、特定の酸素化物へ変換されたCのモル数が占める百分率」を意味する。例えば、以下の反応式（A）によれば、酸素化物であるカルボン酸（酢酸）の選択率は100モル%である。一方、以下の反応式（B）によれば、酸素化物であるカルボン酸（酢酸）の選択率は50モル%であり、酸素化物であるアセトアルデヒドの選択率も50モル%である。



【0020】

本発明において、前記触媒は、前記第一原料ガスから炭素数1～4のカルボン酸、並びに炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドを生成するものである。

前記触媒としては、前記第一原料ガスから炭素数1～4のカルボン酸のうち何れか一

10

20

30

40

50

種以上を生成し、これに加えて、炭素数1～4のアルコール及び炭素数1～4のアルデヒドのうち何れか一種以上を生成するものが好ましい。

【0021】

前記触媒としては、ロジウム及びマンガンを含むものが、前記アルデヒド及び／又は前記アルコールの選択率を高められるため好ましい。

また、前記触媒としては、前記カルボン酸の選択率を一層高める観点から、ロジウム、並びにホウ素、アルカリ金属及びマンガンのうち、いずれか一種以上の金属を含むものが好ましく、ロジウム、ホウ素、及びアルカリ金属を含むものがより好ましい。

前記金属を含む触媒を用いることにより、触媒において前記原料ガスから合成される酸素化物の選択率を高めて、該酸素化物に含まれる、炭素数1～4のカルボン酸、炭素数1～4のアルコール及び／又は炭素数1～4のアルデヒドの比率（モル%）を高められる。
10

【0022】

本発明において、前記触媒は、酸素（酸素ガス）と前記アルコール及び／又は前記アルデヒドとを原料として、炭素数1～4のカルボン酸を生成するものである。

前記触媒としては、前記触媒によって生成される第一の生成物から前記アルコール及び／又はアルデヒドを分離して得られたガスと、別途導入する酸素ガスとを混合して含む前記第二原料ガスから、炭素数1～4のカルボン酸のうち何れか一種以上を生成するものが好ましい。

【0023】

前記触媒としては、金（Au）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、銅（Cu）、及びマンガン（Mn）のうち、いずれか一種以上の金属を含むものが好ましく、金を含むものがより好ましい。

前記金属を含む触媒を用いることにより、本発明のカルボン酸の製造方法の全工程を通して、前記第一原料ガスから最終的に合成される炭素数1～4のカルボン酸の選択率（モル%）を高められる。
20

【0024】

前記触媒が、ロジウム及びマンガンを含むものである場合、前記触媒中のロジウム：マンガンのモル比が1：0.01～1：1の範囲であることが好ましく、1：0.1～1：0.5の範囲であることがより好ましい。

上記範囲とすることによって、前記第一原料ガスから前記触媒において合成される酸素化物の選択率を高めて、該酸素化物に含まれる、前記アルコール及び／又は前記アルコールの比率を高め、前記触媒及び触媒によって最終的に生成される前記カルボン酸の比率（モル%）を高められる。
30

また、上記範囲とすることによって、前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを、主生成物として（例えば選択率40%以上で）生成することが容易となる。

【0025】

前記触媒が、ロジウム、ホウ素、及びアルカリ金属を含むものである場合、前記触媒中のロジウム：ホウ素のモル比が1：1～1：5の範囲であり、前記触媒中のロジウム：アルカリ金属のモル比が1：0.1～1：1の範囲であり、前記触媒中のホウ素：アルカリ金属のモル比が1：0.02～1：1の範囲であることが好ましい。
40

上記範囲とすることによって、前記第一原料ガスから前記触媒において合成される酸素化物の選択率を高めて、該酸素化物に含まれる前記カルボン酸の比率を一層高めることができ、さらに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドも比較的高い比率（モル%）で得られる。また、前記触媒及び触媒によって最終的に生成されるカルボン酸の選択率（モル%）を高められる。さらに、生成されるカルボン酸のうち、酢酸の比率（モル%）を高められる。具体的には、生成される前記カルボン酸に含まれる酢酸の比率を95モル%以上とすることができます。

また、上記範囲とすることによって、前記カルボン酸を、主生成物として（例えば選択率40%以上で）生成することが容易となる。
50

【0026】

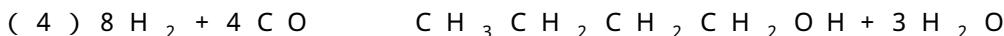
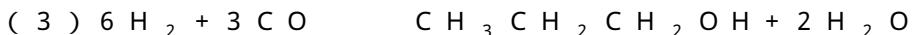
本発明において、「酸素化物」は、蟻酸、酢酸、プロパン酸、酪酸、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどの炭素原子と水素原子と酸素原子からなる分子を意味する。

本発明において、最終的に生成される酸素化物は、蟻酸、酢酸、プロパン酸、及び酪酸の炭素数1～4のカルボン酸のうち、何れか一つ以上を含むことが好ましい。

【0027】

前記触媒において、第一の生成物として炭素数1～4のアルコールが生成される場合、該主生成物には、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールのうち、いずれか1種以上が含まれることが好ましい。これにより、最終的に生成されるカルボン酸として、蟻酸、酢酸、プロパン酸、及び酪酸を得ることが容易になる。10

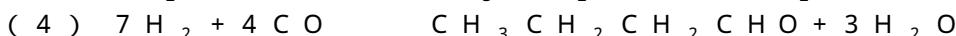
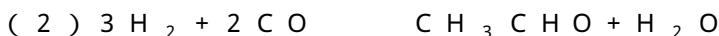
前記触媒において、前記第一原料ガスから、前記アルコールが生成する触媒反応としては、以下の反応式が考えられる。



【0028】

前記触媒において、第一の生成物として炭素数1～4のアルデヒドが生成される場合、該主生成物には、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、及びブチルアルデヒドのうち、いずれか1種以上が含まれることが好ましい。これにより、最終的に生成されるカルボン酸として、蟻酸、酢酸、プロパン酸、及び酪酸を得ることが容易になる。20

前記触媒において、前記第一原料ガスから前記アルデヒドが生成する触媒反応としては、以下の反応式が考えられる。



【0029】

前記触媒において、第一の生成物として、炭素数1～4のアルコール及び炭素数1～4のアルデヒドが生成される場合、該主生成物にはメタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールのうち、いずれか1種以上のアルコールと、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、及びブチルアルデヒドのうち、いずれか1種以上と、が含まれることが好ましい。これにより、最終的に生成されるカルボン酸として、蟻酸、酢酸、プロパン酸、及び酪酸を得ることが容易になる。これらが合成される触媒反応は、前述と同様である。

【0030】

前記触媒における触媒反応の温度としては、150～450の範囲が好ましく、200～400の範囲がより好ましく、250～350の範囲がさらに好ましい。40

上記範囲とすることにより、触媒において生成される酸素化物を高い選択率で得ることができ、生成される酸素化物に含まれる前記アルコール及び／又は前記アルデヒドの比率（モル%）を高められる。また、生成される前記アルコール及び／又は前記アルデヒドのうち、エタノール及び／又はアセトアルデヒドの比率（モル%）を高められる。この結果、後段の触媒を経て最終的に生成される前記カルボン酸の選択率（モル%）を高められる。また、後段の触媒を経て最終的に生成される前記カルボン酸のうち、酢酸の比率（モル%）を高められる。

上記範囲の下限値以上とすることにより、触媒反応の速度を充分に高められる。上記範囲の上限値以下とすることにより、前記酸素化物の生成反応を主反応とすることができる50

。

【0031】

前記触媒において触媒反応の圧力としては、0.5 MPa～10 MPaの範囲が好ましく、1 MPa～7.5 MPaの範囲がより好ましく、2 MPa～5 MPaの範囲がさらに好ましい。

上記範囲とすることにより、前記触媒において生成される酸素化物を高い選択率で得ることができ、生成される酸素化物に含まれる前記アルコール及び／又は前記アルデヒドの比率（モル%）を高められる。また、生成される前記アルコール及び／又は前記アルデヒドのうち、エタノール及び／又はアセトアルデヒドの比率（モル%）を高められる。この結果、後段の触媒を経て最終的に生成される酸素化物を高い選択率で得ることができ、該酸素化物に含まれるカルボン酸の比率（モル%）を高められる。また、後段の触媒を経て最終的に生成される前記カルボン酸のうち、酢酸の比率（モル%）を高められる。

上記範囲の下限値以上とすることにより、触媒反応の速度を充分に高められる。上記範囲の上限値以下とすることにより、前記酸素化物の生成反応を主反応とすることができる。

【0032】

前記触媒において生成される炭素数1～4のカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロパン酸、酪酸等が挙げられる。

前記触媒において、酸素ガス及び前記アルコール若しくは前記アルデヒドから、前記カルボン酸が生成する触媒反応としては、以下の反応式が考えられる。



【0033】

前記触媒における触媒反応の温度としては、100～400の範囲が好ましく、150～350の範囲がより好ましく、150～250の範囲がさらに好ましい。

上記範囲とすることにより、前記アルコール若しくは前記アルデヒド及び酸素ガスから、前記カルボン酸を高い選択率で得ることができ、生成される酸素化物に含まれる酢酸の比率（モル%）を高められる。

上記範囲の下限値以上とすることにより、触媒反応の速度を充分に高められる。上記範囲の上限値以下とすることにより、前記カルボン酸の生成反応を主反応とすることができる。

【0034】

前記触媒における触媒反応の圧力としては、0.1 MPa～2 MPaの範囲が好ましく、0.5 MPa～1 MPaの範囲がより好ましい。

上記範囲とすることにより、前記アルコール若しくは前記アルデヒド及び酸素ガスから、前記カルボン酸を高い選択率で得ることができ、生成される酸素化物に含まれる酢酸の比率（モル%）を高められる。

上記範囲の下限値以上とすることにより、触媒反応の速度を充分に高められる。上記範囲の上限値以下とすることにより、前記カルボン酸の生成反応を主反応とすることができる。

【0035】

本発明のカルボン酸の製造方法によれば、2つの工程において前記カルボン酸を得られるので、従来よりも前記カルボン酸の選択率を高められる。すなわち、前記工程Bにおいて第三の生成物として前記カルボン酸を得ることができ、且つ前記工程Cにおいて第四の生成物として前記カルボン酸を得ることができるので、第一原料ガスに含まれる一酸化炭素を高効率で前記カルボン酸に変換できる。前記酢酸等のカルボン酸の生成比率が高められるメカニズムの一つとしては、触媒によって高い選択率でアルデヒド及び／又はアルコールを合成し、これらを原料として触媒において高い選択率でカルボン酸を合成できるためであると考えられる。具体的には、水素及び一酸化炭素から直接カルボン酸を生成するよりも、エタノール及び／又はアセトアルデヒドから酢酸を生成する方が容易である。

10

20

30

40

50

からだと考えられる。

【0036】

ここで、前記触媒において、単位時間あたりに、前記第一原料ガスから前記アルコールと前記アルデヒドが合計1モル生成されるのに必要な触媒量を触媒の1単位量と定義する。また、前記触媒において、単位時間あたりに、前記第二原料ガスから、前記カルボン酸が1モル生成されるのに必要な触媒量を、触媒の1単位量と定義する。

【0037】

このとき、本発明において、触媒と触媒の触媒量の比は、触媒：触媒 = 1 : 1 (単位量) であることが好ましい。

触媒量が上記の比であることによって、本発明のカルボン酸の製造方法における触媒の使用効率をより高めることができる。また、前記第一原料ガスから最終的に合成される酸素化物の選択率を高めて、該酸素化物のうち、前記カルボン酸の選択率(モル%)を高められる。

【0038】

前記触媒量の比を触媒：触媒 = 1 : 1 (単位量) とする場合、下記の触媒及び触媒の組み合わせが好適なものとして挙げられる。

【0039】

前記触媒としては、ロジウム及びマンガンを含むものが好ましい。より好ましくは、前記触媒がロジウム及びマンガンを含み、且つ前記触媒中のロジウム：マンガンのモル比が 1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 1 の範囲であることがより好ましい。

このときの触媒は、前述した触媒のいずれも好ましく用いられる。

【0040】

本発明において、前記アルカリ金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)等が挙げられる。これらのなかでも、触媒反応によって生成する前記カルボン酸の選択率を高める観点から、リチウムが好ましい。

【0041】

前記触媒及び触媒に使用しうる前記金属(元素)は、合金を形成していてもよく、形成していないてもよい。これら金属は、前記原料ガスとの接触面積が大きくなる状態であることが好ましい。例えば、金属を粉体にしたもの、金属を多孔性の担体の表面および細孔内に担持させて担持触媒にしたもの等が挙げられる。

【0042】

前記担持触媒の担体としては、金属触媒の担体として周知のものが使用できるが、比表面積が 1 0 ~ 1 0 0 0 m² / g で、多孔質性のものが好ましい。具体的には、シリカ、チタニア、アルミナ、セリア等が挙げられ、シリカ又はチタニア(TiO₂)が好ましい。

前記シリカは粒子径(大きさ)の分布が狭いものが好ましい。その平均粒子径は特に制限されないが、例えば、0.5 μm ~ 5 0 0 0 μm のものが好ましい。

各金属(元素)の合計の質量と、担体であるシリカ又はチタニア(TiO₂)との質量比は、0.0005 : 1 ~ 0.1 : 1 の範囲が好ましい。

【0043】

前記触媒及び触媒に使用しうる前記金属(元素)をシリカ、チタニア等の担体の表面及び細孔内に担持(付着)させる方法としては、いわゆる含浸法が適用できる。より具体的には、前記金属の水溶液を調製し、これにシリカ又はチタニアを浸漬して、該水溶液をシリカの細孔中に含浸させた後、該シリカ又はチタニアを 110° で 3 時間加熱し、さらに 450° で 3 時間加熱することによって、行う方法が例示できる。前記水溶液中の各金属の濃度比(モル比)が、前記触媒中の各金属の存在比(モル比)とほぼ同じになる。

前記水溶液を調製する方法としては、例えば、各金属の塩化物やオキソ酸をそれぞれ水に溶解して調製することができる。

含浸は、各金属を同時に含浸させてもよいし、別々に水溶液を調製し、逐次含浸させてもよい。また、アルカリ金属は 2 種類以上を使用してもよい。

10

20

30

40

50

また、触媒活性、選択率を向上させるためにその他の元素を助触媒として添加しても良い。

【0044】

前記触媒 及び触媒 に使用しうる前記金属（元素）がシリカやチタニアに担持された担持触媒を、例えばステンレス製の反応管の内部に配することによって、本発明の製造装置とすることができる。製造装置については後述するが、例えば、前記反応管のガス導入口から前記原料ガスを流入することによって、該反応管のガス排出口から酸素化物を含有するガスを得ることができる。

【0045】

前記触媒 を内部に配した前記反応管内に、前記第一原料ガスを流通させる空間速度（
10
単位時間あたり原料ガス流通量 ÷ 触媒容量）は、標準状態換算で 10 h^{-1} ~ 10000 h^{-1} が好ましく、 1000 h^{-1} ~ 50000 h^{-1} がより好ましく、 3000 h^{-1} ~ 20000 h^{-1} がさらに好ましい。上記範囲から、目的とする酸素化物に適した反応圧力、反応温度、及び第一原料ガスの組成に応じて適宜調整すればよい。

【0046】

前記触媒 を内部に配した前記反応管内に、前記第二原料ガスを流通させる空間速度（
20
単位時間あたり原料ガス流通量 ÷ 触媒容量）は、標準状態換算で 10 h^{-1} ~ 50000 h^{-1} が好ましく、 500 h^{-1} ~ 20000 h^{-1} がより好ましく、 1000 h^{-1} ~ 10000 h^{-1} がさらに好ましい。上記範囲から、目的とする酸素化物に適した反応圧力、反応温度、及び第二原料ガスの組成に応じて適宜調整すればよい。

【0047】

<<カルボン酸の製造装置>>

本発明のカルボン酸の製造装置の一例である製造装置 10 を、図 1 を参照して以下に説明する。製造装置 10 は、前記触媒 が内部に配された第一反応管 1、第一の生成物に含まれる前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドと第一原料ガスとを分離する気液分離器 3、液化して得られた前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを気化する気化器 6、及び前記触媒 が内部に配された第二反応管 2 を少なくとも備え、各反応管及び各機器には、ガス若しくは液体の導入口及び排出口が設けられており、第一反応管 1 の排出口が気液分離器 3 の導入口に配管接続され（配管によって接続され）、気液分離器 3 の排出口が液捕集器 4 の導入口に配管接続され、液捕集器 4 の排出口が送液ポンプ 5 を介して気化器 6 の導入口に配管接続され、気化器 6 の排出口が第二反応管 2 の導入口 5 に配管接続されている。
30

【0048】

第一反応管 1 の導入口から第一原料ガスを導入し、前記触媒 における触媒反応によって前記カルボン酸、並びに前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第一の生成物を合成する。第一の生成物および未反応の第一原料ガスを、第一反応管 1 の排出口から排出し、気液分離器 3 へ導入して、第一の生成物から前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを含む第二の生成物、並びに前記カルボン酸を含む第三の生成物を液化させて、液捕集器 4 に溜める。この際、水素、一酸化炭素、及びメタン等を含むガス成分を装置外へ排出する。得られた第二の生成物及び第三の生成物が含まれる液を、送液ポンプ 5 によって気化器 6 に導入して、少なくとも第二の生成物に含まれる前記アルコール及び／又は前記アルデヒドを気化して、別の配管から導入する窒素ガスと混合して気化器 6 から排出して、さらに別の配管から導入する酸素ガスと混合して第二原料ガスを得る。第二原料ガスを第二反応管 2 の導入口へ導入する。第二反応管において、前記触媒 における触媒反応によって前記カルボン酸を含む第四の生成物を生成する。第四の生成物は、第二反応管 2 の排出口から回収される。
40

【0049】

ここで、前記触媒 で生成される第一の生成物の主成分が炭素数 1 及び／又は 2 の酸素化物であれば、気化器 6 の温度等の条件を制御することによって、当該アルデヒド及び／又は当該アルコールを主に気化し、第二反応管 2 へ導入しても良い。気化器 6 の大きさ、
50

流速にもよるが、例えば温度を90℃に設定することにより前記炭素数2の酸素化物のうち、アセトアルデヒド及びエタノールを気化させ、酢酸及び水は気化させずに液体のままで気化器6において回収することによって、前記気化に要するエネルギーを低減させられる。このように、本発明のカルボン酸の製造装置は、エネルギー的に有利なシステム構成とすることができる。

【0050】

前記反応管としては、原料ガス及び生成物に対して不活性な材料からなるものが好ましく、100~500℃程度の加熱、又は10Mpa程度の加圧に耐えうる形状のものが好ましい。例えば、ステンレス製の円筒型（直径1インチ、長さ15インチ）で、その両端にガス導入バルブ及びガス排出バルブが各々備えられたものが挙げられる。

前記反応管を加熱又は加圧する方法は、周知の方法が適用できる。つまり、本発明の製造装置には、電気炉等の温度制御部、マスフロー等のガスの流量を調整するガス流量制御部、圧力弁等の圧力を調整する圧力制御部、などの周知の装置構成が備えられていてよい。

【0051】

前記反応管の内部に触媒を配する際には、前記原料ガスを流通させる空間速度（単位時間あたり原料ガス流通量×触媒容量）が、標準状態換算で10h⁻¹~100000h⁻¹の範囲となるようにすることが好ましい。目的とする酸素化物に適した反応圧力、反応温度、及び原料ガスの組成に応じて、より適した空間速度となるように、上記範囲内で適宜調整すればよい。

【実施例】

【0052】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0053】

<実施例1>

[触媒の調製]

塩化ロジウム（RhCl₃·3H₂O）1.00g、及び塩化マンガン（MnCl₂·4H₂O）0.077gを精製水22mlに溶解させて、水溶液S1を得た。この水溶液において、ロジウム：マンガン=1:0.1（モル比）である。

つぎに、比表面積270m²/gのシリカ20gに上記水溶液を少しづつ滴下し、含浸させた。水溶液S1を含浸させたシリカを110℃で3時間加熱し、さらに450℃で3時間加熱した。

得られたシリカ担持触媒前駆体を石英製反応管に充填し、常圧で水素-窒素混合ガス（体積比で、H₂:N₂=1:2）を300ml/minで流通させながら、350℃で3時間、水素還元を行った。放冷後、触媒を得た。

【0054】

[触媒の調製]

塩化金酸四水和物1.26gを精製水7.8mlに溶解させて水溶液S2を得た。次に、比表面積50m²/gのチタニア20gに上記水溶液S2を少しづつ滴下し、含浸させた。これを110℃で3時間加熱し、さらに、さらに450℃で3時間加熱した。

得られたチタニア担持触媒前駆体を石英製反応管に充填し、常圧で水素-窒素混合ガス（体積比で、H₂:N₂=1:2）を300ml/minで流通させながら、350℃で3時間、水素還元を行った。放冷後、触媒を得た。

【0055】

[反応装置の構成]

直径1インチ、長さ15インチのステンレス製反応管を2本用意し、第一反応管に触媒を10g、第二反応管に触媒を10g充填した。

反応装置は、図1で模式的に表したように、第一反応管、気液分離器、液捕集器、送液ポンプ、気化器、第二反応管、の順に原料および生成物が流通するように構成した。なお

、第一反応管の出口配管および第二反応管の出口配管には背圧弁が設けてあり、各反応管の圧力を制御できる。

また、図示しないが、各反応管及び各機器の温度を調整する機構が備わっている。

【0056】

[カルボン酸の製造]

水素と一酸化炭素を混合した第一原料ガス（体積比で、 $H_2 : CO = 2 : 1$ ）を第一反応管1に流通させる。このとき、第一原料ガスの流速は、空間速度4000～15000 h^{-1} とし、温度を室温から反応温度295℃、圧力2 MPaまで昇温・昇圧した。

第一反応管1での反応が安定化したら、生成物ガスを気液分離器3に通した。気液分離器3は-5℃に冷却した冷媒を流通させ、凝縮した液状成分（第二の生成物及び第三の生成物を含む液体）は、下方に落ちて、約10mに保った液捕集器4に溜めた。溜まった液体中には、少なくともメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸エチル、酢酸メチル、及び酢酸が含まれることをガスクロマトグラフィ分析によって確認した。
10

溜まった液状成分を送液ポンプ5により0.18ml/minのスピードで気化器6(90℃)に導入した。気化器6には、窒素ガスを300ml/minで流通させ、気化成分（第二の生成物）と混合して排出し、さらに別の配管から導入した酸素ガスを30ml/minで混合して、第二原料ガスを得た。

次に第二原料ガスを第二反応管2に流通させ、約6時間反応を継続させ、第四の生成物を得た。この第四の生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。
20

得られたデータからCO転化率（モル%）、各成分の選択率（モル%）を計算した。この結果を表1に示す。

【0057】

ここで、「選択率」の定義は、前述のとおり、「合成ガス中の消費されたCOのモル数のうち、特定の酸素化物へ変換されたCのモル数が占める百分率」である。

「CO転化率」とは、「合成ガス中のCOのモル数のうち、消費されたCOのモル数が占める百分率」である。

【0058】

[実施例2]

塩化ロジウム($RhCl_3 \cdot 3H_2O$)1.0g、ホウ酸(H_3BO_3)0.26g、及び塩化リチウム($LiCl \cdot H_2O$)0.070gを精製水22mlに溶解させて、水溶液S3を得た。この水溶液S3において、ロジウム：ホウ酸=1:1.1、ロジウム：リチウム=1:0.31、ホウ酸：リチウム=1:0.28（モル比）である。
30

実施例1で用いた前記水溶液S1に代えて、実施例2で調整した前記水溶液S3を使用した以外は、実施例1と同様に反応システム（反応装置）を構築し、合成実験を行った。その結果を、表1に併記する。

【0059】

[比較例1]

実施例1において、反応管1のみのシステム（反応装置）とし、生成物を分析した。

[比較例2]

実施例2において、反応管1のみのシステム（反応装置）とし、生成物を分析した。
40

【0060】

【表1】

[結果]

	CO 転化率 (モル%)	各生成物の選択率(モル%)				
		アセト アルデヒド	エタノール	酢酸	その他の 酸素化物	炭化水素
実施例1	20.5	30.0	19.3	13.8	3.7	33.3
比較例1	20.2	36.5	23.5	3.0	3.8	33.2
実施例2	13.3	10.2	4.3	46.4	7.8	31.3
比較例2	13.1	13.0	5.5	42.4	7.6	31.5

10

【0061】

表1の結果から、得られた炭素数2の酸素化物に含まれる酢酸の比率を求めた。結果を表2に併記する。

【0062】

【表2】

	酢酸の比率 (モル%)
実施例1	21.8
比較例1	4.8
実施例2	76.1
比較例2	69.6

20

【0063】

以上の結果から、本発明にかかる実施例1～2のカルボン酸の製造方法は、比較例1～2のカルボン酸の製法よりも、酢酸の選択率が高く、生成された酸素化物に占める酢酸の比率も高かった。このことから、本発明のカルボン酸の製造方法は従来法よりも、合成ガスから高い選択率でカルボン酸を合成できることは明らかである。

【産業上の利用可能性】

30

【0064】

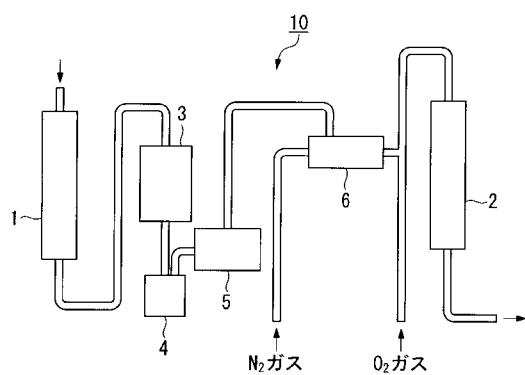
本発明のカルボン酸の製造方法、及びカルボン酸の製造装置は、合成ガスから工業的に有用なカルボン酸を製造するために広く利用することが可能である。

【符号の説明】

【0065】

1 … 第一反応管、 2 … 第二反応管、 3 … 気液分離器、 4 … 液捕集器、 5 … 送液ポンプ、 6 … 気化器、 10 … 製造装置

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC46 BA02 BA05 BA16 BA24 BA28 BA31 BA55
BC10 BC11 BC13 BD81 BE20 BE30 BE40 BS10