

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4951235号
(P4951235)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F 1

B O 1 J 27/057 (2006. 01)

B O 1 J 27/057 Z

B O 1 J 23/644 (2006. 01)

B O 1 J 23/64 1 O 1 Z

C O 7 C 51/25 (2006. 01)

C O 7 C 51/25

C O 7 C 57/045 (2006. 01)

C O 7 C 57/045

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

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-346655 (P2005-346655)
(22) 出願日 平成17年11月30日 (2005. 11. 30)
(65) 公開番号 特開2007-152152 (P2007-152152A)
(43) 公開日 平成19年6月21日 (2007. 6. 21)
審査請求日 平成20年11月19日 (2008. 11. 19)

(73) 特許権者 000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番4 1 号
(74) 代理人 100123788
弁理士 宮崎 昭夫
(74) 代理人 100106138
弁理士 石橋 政幸
(74) 代理人 100120628
弁理士 岩田 慎一
(74) 代理人 100127454
弁理士 緒方 雅昭
(72) 発明者 松土 直子
広島県大竹市御幸町2 0 番1 号 三菱レイ
ヨン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラジウム含有担持触媒、およびそれを用いた α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン分子を分子状酸素によって液相中で酸化して 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担持触媒であって、
第1成分としてのパラジウムと、第2成分としての、アンチモン、テルルおよびビスマスからなる群から選ばれる1種以上と、を含有し、かつX線吸収微細構造 (X A F S) 解析法で測定した前記第2成分の第二酸化状態の割合が、前記第2成分全体に対して20～80モル%であるパラジウム含有担持触媒。

【請求項 2】

請求項1記載のパラジウム含有担持触媒の存在下で、オレフィン分子を分子状酸素によって液相中で酸化して α 、 β - 不飽和カルボン酸を得る α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンから 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担持触媒、およびそれを用いた α 、 β - 不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィン分子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

20

の貴金属含有触媒として、例えば、特許文献１にパラジウム、特許文献２に金を含有した触媒が提案されている。

【特許文献１】特開昭５６－５９７２２号公報

【特許文献２】特開２００１－１７２２２号公報

【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、上記のような触媒を使用した液相酸化においては、反応成績、特に目的生成物の生産性が十分とは言えず、更なる生産性の向上が望まれていた。

【０００４】

10

本発明の目的は、オレフィンから α ， β －不飽和カルボン酸を高生産性で製造するための触媒、およびそれを用いた 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、オレフィンを分子状酸素によって液相中で酸化して 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担持触媒であって、第１成分としてのパラジウムと、第２成分としての、アンチモン、テルルおよび**ビスマス**からなる群から選ばれる１種以上と、を含有し、かつX線吸収微細構造（XAFS）解析法で測定した前記第２成分の第二酸化状態の割合が、前記第２成分全体に対して２０～８０モル％であるパラジウム含有担持触媒である。

20

【０００６】

ここで「第二酸化状態」とは、「とりうる最高酸化状態から数えて二番目に高い酸化状態」のことを指す。具体的には、例えばPbの場合、とりうる酸化状態はⅠⅤ価、ⅠⅠ価、ⅠⅠ価である。したがって、ここでの第二酸化状態とは、最高酸化状態であるⅠⅤ価から数えて二番目に高いⅠⅠ価となる。なお、前記第２成分が複数種ある場合の「第２成分の第二酸化状態の割合」は、第２成分全体の合計に対する、第二酸化状態にある第２成分の合計の割合（モル％）とする。

【０００７】

さらに、本発明は、前記パラジウム含有担持触媒の存在下で、オレフィンを分子状酸素によって液相中で酸化して α ， β －不飽和カルボン酸を得る α ， β －不飽和カルボン酸の製造方法である。

30

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、オレフィンから 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パラジウム含有担持触媒、およびそれを用いて、 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ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、オレフィンから α ， β －不飽和カルボン酸を高生産性で製造するための触媒であって、第１成分としてのパラジウムと、第２成分としての、白金、銀、ルテニウム、ロジウム、アンチモン、テルル、タリウム、鉛、ニオブ、モリブデン、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および**ビスマス**からなる群から選ばれる１種以上と、を含有し、かつXAFS解析法で測定した第２成分の第二酸化状態の割合が、前記第２成分全体に対して２０～８０モル％であるパラジウム含有担持触媒（以下、単に「触媒」と称することもある）である。

40

【００１０】

本発明で使用するXAFS解析法では、金属のK吸収端のX線吸収微細構造（XAFS：X-ray Absorption Fine Structure）の測定を行い、このうちのX線吸収近傍構造（XANES：X-ray Absorption Near

50

r Edge Structure) 部分を解析することにより、金属の電子状態 (価数や結合状態) の評価を行うことができる。このような XAFS の測定方法は、「X線吸収微細構造 — XAFS の測定と解析 —、日本分光学会 測定法シリーズ 26、8-10 頁」などに記載されている。

【0011】

さらに具体的な測定方法の例を以下に示す。粉末試料をポリプロピレン製セルに充填し、これを X 線が照射される場所に設置する。この試料に測定する金属が吸収する範囲の X 線を照射し、透過した X 線を測定する。ここで試料前後の X 線強度を各々 I_0 および I とし、X 線のエネルギーを横軸に、吸光度 $\mu = \ln(I_0/I)$ を縦軸にプロットしたものを X 線吸収スペクトルとする。測定する金属の価数の異なる標準試料を基にスペクトルの

10

【0012】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、第 1 成分としてパラジウムを含む。パラジウムの価数は 0 価であることが好ましい。

【0013】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、第 2 成分として、白金、銀、ルテニウム、ロジウム、アンチモン、テルル、タリウム、鉛、ニオブ、モリブデン、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅およびビスマスからなる群から選ばれる 1 種以上を含有する。第 2 成分は 1 種を用いることも、2 種以上を併用することもできる。

20

【0014】

本発明のパラジウム含有担持触媒に含まれる第 2 成分の第二酸化状態の割合は、第 2 成分全体に対して 20~80 モル%である。第 2 成分全体に対する第二酸化状態の割合が 20 モル%未満あるいは 80 モル%を超えると、得られる触媒の触媒性能 (α , β - 不飽和カルボン酸の生産性) が低いものとなる。第 2 成分の第二酸化状態の割合は、第 2 成分全体に対して 22~60 モル%が好ましく、24~50 モル%がさらに好ましい。

【0015】

なお、第 2 成分の第二酸化状態は、白金の場合 III 価、銀の場合 I 価、ルテニウムの場合 V 価、ロジウムの場合 V 価、アンチモンの場合 III 価、テルルの場合 IV 価、タリウムの場合 I 価、鉛の場合 II 価、ニオブの場合 V 価、モリブデンの場合 V 価、チタンの場合 III 価、バナジウムの場合 IV 価、マンガンの場合 V 価、鉄の場合 IV 価、コバルトの場合 III 価、ニッケルの場合 III 価、銅の場合 II 価、ビスマスの場合 III 価となる。

30

【0016】

第 1 成分と第 2 成分との比は、触媒に含まれる実測のモル比 (第 2 成分/第 1 成分) で、0.01~0.3 であることが好ましい。

【0017】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、上記第 1 成分及び第 2 成分以外に、第 3 成分としての金属成分を含むこともできる。第 3 成分としては、イリジウム、金、オスmium 等が挙げられる。第 3 成分は 1 種を用いることも、2 種以上を併用することもできる。高い触媒活性を発現させる観点から、パラジウム含有担持触媒に含まれる金属成分のうち、第 3 成分は 50 質量%未満であることが好ましい。

40

【0018】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、少なくとも上記第 1 成分及び第 2 成分が担体に担持されている。その担体としては、例えば、活性炭、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、なかでも、シリカ、チタニア、ジルコニアを用いることが好ましい。担体は、1 種を用いることもでき、2 種以上を併用することもできる。担体の好ましい比表面積は、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、50~1500 m^2/g が好ましく、100~1000 m^2/g がより好ましい。なお、担体の比表面積は、小さい場合は有用成分がより表面に

50

担持され、大きい場合は有用成分が内部及び表面ともに担持され、有用成分の担持率は高くすることができる。

【0019】

担体に対するパラジウムの担持率は、担持前の担体質量に対して、0.1～40質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、1～20質量%がさらに好ましい。

【0020】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、例えば、少なくともパラジウム塩を溶媒に溶解し、担体に担持させた後に還元剤を用いて還元することで調製することができる。この還元により金属パラジウムが析出してパラジウム含有担持触媒が得られる。還元は気相で行なうこともできるが、液相で行なうことが好ましい。以下、液相中で還元する液相還元法について説明する。

10

【0021】

使用するパラジウム塩は特に限定されないが、例えば、パラジウムの、塩化物、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、テトラアンミン錯体およびアセチルアセトナト錯体等が好ましく、パラジウムの、酢酸塩、硝酸塩、テトラアンミン錯体およびアセチルアセトナト錯体がより好ましい。

【0022】

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ず、例えば、水、無機酸類、アルコール類、ケトン類、有機酸類、有機酸エステル類、炭化水素類等が使用できる。無機酸類としては、例えば、硝酸、塩酸等が挙げられる。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等が挙げられる。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等が挙げられる。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、イソ吉草酸等が挙げられる。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等が挙げられる。炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。これらの中でも水、無機酸類、有機酸類が好ましい。溶媒は1種でも、2種以上の混合溶媒でもよい。

20

【0023】

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、いわゆるボアフィリング法による方法が好ましい。溶媒を蒸発させる条件は、減圧下、30℃以上80℃以下で、2時間以上5時間以下が好ましい。

30

【0024】

また、溶媒を蒸発させた後に、加熱処理を行うことが好ましい。この熱処理により、パラジウム塩が分解してパラジウム酸化物になった触媒前駆体となる。熱処理の温度は、使用したパラジウム塩の分解温度以上の温度が好ましい。具体的には、熱重量測定装置を用いて、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%重量が減少する温度をパラジウム塩の熱処理温度とすることが好ましい。熱処理の温度は使用するパラジウム塩の種類により異なるため一概には言えないが、おおよそ150～600℃が好ましい。熱処理の時間は、パラジウム塩がパラジウム酸化物とな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。

40

【0025】

以上のようにして調製された触媒前駆体を還元することで、パラジウム含有担持触媒を得ることもできる。

【0026】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、第2成分として、白金、銀、ルテニウム、ロジウム、アンチモン、テルル、タリウム、鉛、ニオブ、モリブデン、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、およびビスマスからなる群から選ばれる1種以上を含有する必要がある。したがって、パラジウム含有担持触媒を調製するにあたっては、

50

こららの第2成分の塩や酸化物等の金属化合物を、例えば、上記のパラジウム塩の溶解液に共存させればよい。

【0027】

第2成分の金属化合物を担体に担持させる方法としては特に限定されないが、パラジウム塩を担体に担持させる方法と同様に行うことができる。また、第2成分の金属化合物は、パラジウム塩の担持前に担持させることもでき、パラジウム塩の担持後に担持することもできる。さらに、パラジウム塩を担持して還元した後に、担持させることもできる。

【0028】

還元時に用いる還元剤は特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、水素、蟻酸、蟻酸の塩、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1,3-ブタジエン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、アリルアルコール、メタリルアルコール、アクロレインおよびメタクロレイン等が挙げられる。中でも、水素、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、蟻酸、蟻酸の塩が好ましい。これらを2種以上併用することもできる。

【0029】

還元剤が気体の場合、溶液中への溶解度を挙げる為にオートクレーブ等の加圧装置中で行うことが好ましい。その際、加圧装置の内部は還元剤で加圧する。その圧力は0.1 MPa（ゲージ圧；以下圧力はゲージ圧表記とする）以上、1 MPa以下とすることが好ましい。

【0030】

また、還元剤が液体の場合、パラジウム塩の還元を行う装置に制限はなく、溶液中に還元剤を添加することで行うことができる。この時の還元剤の使用量は特に限定されないが、パラジウム塩1モルに対して1～100モルとすることが好ましい。

【0031】

還元温度および還元時間は、用いるパラジウム塩や還元剤等により異なるが、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。

【0032】

なお、本発明のパラジウム含有担持触媒を調製する方法では、第2成分の還元状態の割合を、還元剤の種類や還元時間を調整することにより制御可能である。還元能力の弱い還元剤を使用したり、還元温度を下げて、緩やかな還元を行うことで第二酸化状態の割合を高めることができ、反対に、強力な還元剤を用いる方法、還元温度を高温にする方法により、より還元を進行させ、第二酸化状態の割合を低下させることができる。

【0033】

得られたパラジウム含有担持触媒は、水、有機溶媒等で洗浄することが好ましい。水、有機溶媒等での洗浄により、例えば、塩化物、酢酸根、硝酸根、硫酸根等の原料金属化合物由来の不純物が除去される。洗浄の方法および回数は特に限定されないが、不純物によってはオレフィンの液相酸化反応を阻害する恐れがあるため、不純物を十分除去できる程度に洗浄することが好ましい。洗浄された触媒は、ろ別または遠心分離などにより回収した後、そのまま反応に用いてもよい。

【0034】

また、回収された触媒を乾燥してもよい。乾燥方法は特に限定されないが、乾燥機を用いて空气中または不活性ガスで乾燥することが好ましい。乾燥された触媒は、必要に応じて反応に使用する前に活性化することもできる。活性化の方法には特に限定されないが、例えば、水素気流中の還元雰囲気下で熱処理する方法が挙げられる。この方法によれば、パラジウム表面の酸化被膜と洗浄で取り除けなかった不純物を除去することができる。

【0035】

次に、本発明のパラジウム含有担持触媒を用いて 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。 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法としては、液相中で、原料であるオレフィンを分子状酸素で酸化して、 α 、 β -不飽和カルボン酸とする反応を、本

10

20

30

40

50

発明のパラジウム含有担持触媒の存在下で行う方法が好ましい。このような方法によれば、高生産性で α 、 β -不飽和カルボン酸が製造可能となる。

【0036】

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。原料のオレフィンには、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。

【0037】

製造される α 、 β -不飽和カルボン酸は、原料の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。具体的には、原料がプロピレンの場合はアクリル酸が得られ、原料がイソブチレンの場合はメタクリル酸が得られる。

10

【0038】

本発明のパラジウム含有担持触媒は、プロピレンからアクリル酸、イソブチレンからメタクリル酸を製造する液相酸化で特に好適である。

【0039】

液相酸化反応に用いる分子状酸素源には、空気が経済的であり好ましいが、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。この空気等のガスは、通常オートクレーブ等の反応容器内に加圧状態で供給される。

【0040】

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、アルコール類、ケトン類、有機酸類、有機酸エステル類、炭化水素類等が使用できる。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等が挙げられる。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等が挙げられる。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、イソ吉草酸等が挙げられる。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等が挙げられる。炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。中でも炭素数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。混合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。

20

30

【0041】

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。

【0042】

液相酸化反応の原料であるオレフィンの使用量は、溶媒100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。

【0043】

分子状酸素の使用量は、原料であるオレフィン1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.3～25質量部がより好ましく、0.5～20質量部がさらに好ましい。

40

【0044】

通常、触媒は液相酸化反応を行う反応液に懸濁させた状態で使用されるが、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質量部がさらに好ましい。

【0045】

液相酸化反応を行う温度および圧力は、用いる溶媒および反応原料によって適宜選択さ

50

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0～10MPaが好ましく、2～7MPaがより好ましい。

【実施例】

【0046】

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。

【0047】

(XAFSスペクトル)

XAFSスペクトルは透過法で得た。具体的には、以下のように測定した。粉末試料をポリプロピレン製セルに充填し、これをX線が照射される場所に設置する。この試料に測定する金属が吸収する範囲のX線を照射し、透過したX線を測定してXAFSスペクトルを得た。さらに予め、金属成分の電子状態(価数)が判っている市販の金属化合物のスペクトルを測定し、試料スペクトルに対してフィッティングを行うことにより、金属の各々の電子状態(価数)の割合を算出した。

【0048】

(触媒中の第2成分(M)とパラジウム金属とのモル比(M/Pd)の測定)

調製後の触媒に含まれる第2成分とパラジウム金属の質量及び分子量から算出した。なお、触媒中の第2成分とパラジウム金属の質量は、以下の方法で測定した。

A処理液の調製：触媒0.2g、及び、所定量の濃硝酸、濃硫酸、過酸化水素水をテフロン(登録商標)製分解管にとり、マイクロ波加熱分解装置(CEM社製、MARSS5(商品名))で溶解処理を行った。試料をろ過し、ろ液および洗浄水を合わせてメスフラスコにメスアップし、A処理液とした。

B処理液の調製：A処理液の不溶解部を集めたろ紙を白金製ルツボに移し加熱・灰化した後、メタホウ酸リチウムを加えてガスバーナーで溶融した。冷却後に塩酸と少量の水をルツボに入れて溶解後、メスフラスコにメスアップし、B処理液とした。

【0049】

得られたA処理液およびB処理液に含まれる第2成分とパラジウム金属の質量を、ICP発光分析装置(サーモエレメンタル社製、IRIS-Advantage(商品名))で定量し、両処理液中の質量の合計値を、それぞれ、触媒中の第2成分とパラジウム金属の質量とした。

【0050】

(α 、 β -不飽和カルボン酸の製造における原料および生成物の分析)

α 、 β -不飽和カルボン酸の製造における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、オレフィンの反応率、生成する α 、 β -不飽和アルデヒドの選択率、生成する α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率は以下のように定義される。

【0051】

オレフィンの反応率(%) $= (B/A) \times 100$

α 、 β -不飽和アルデヒドの選択率(%) $= (C/B) \times 100$

α 、 β -不飽和カルボン酸の選択率(%) $= (D/B) \times 100$

ここで、Aは供給したオレフィンのモル数、Bは反応したオレフィンのモル数、Cは生成した α 、 β -不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した α 、 β -不飽和カルボン酸のモル数である。

【0052】

また、生成する α 、 β -不飽和カルボン酸の生産性は以下のように定義される。

α 、 β -不飽和カルボン酸の生産性(g-MMA/g-Pd·h) $= E/(F \times G)$

ここで、Eは生成した α 、 β -不飽和カルボン酸の質量(g)、Fは使用した触媒の中に含まれるパラジウムの質量(g)、Gは反応時間(h)である。

【0053】

[実施例1]

(触媒調製)

硝酸パラジウム溶液（N. E. ケムキャット製、Pd含有率23.14質量%）64.82部（Pd15g）に純水150部を加えた混合溶液を調製した。シリカ担体（比表面積450m²/g、細孔容積0.68cc/g）75.0部に上記混合溶液を浸漬させた後にエバポレーションを行った。その後、空气中200℃で3時間焼成を行った。得られたシリカ担体に37質量%ホルムアルデヒド水溶液150部を加えた。70℃に加熱し、2時間攪拌保持し、吸引ろ過後純水でろ過洗浄して、金属状態のパラジウム原子が担持されたシリカ担体を得た。

【0054】

上記の調製手順により得られたシリカ担体を質量で15分割したものを水150部に分散させ、テルル酸0.108部（Te/Pd仕込みモル比は、0.050）を純水30部に溶解したテルル酸溶液を滴下した。滴下後の混合液を70℃に加熱し、2時間攪拌保持し、吸引ろ過後水でろ過洗浄して、パラジウム原子とテルル原子が担持されたパラジウム含有担持触媒（Pd担持率：20質量%）を得た。この触媒を更に2分割したものを下記に示す反応評価に用いた。触媒中のTe/Pd実測モル比は0.038であった。また、Teの第二酸化状態（IV価）の割合は、Te全体の25.4モル%であった。

【0055】

（反応評価）

オートクレーブに、上記の方法で得たパラジウム含有担持触媒と、反応溶媒として75質量%トブタノール水溶液75部を入れ、オートクレーブを密閉した。次いで、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まで導入した。反応中に内圧が0.1MPa低下した時点で、酸素を導入して内圧を0.1MPa昇圧する操作を10回繰り返した。10回目の酸素導入後、内圧が0.1MPa低下した時点で反応を終了した。反応時間は37分であった。

【0056】

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、反応液だけを回収した。回収した反応液と捕集したガスはガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

【0057】

〔実施例2〕

（触媒調製）

使用したテルル酸を0.648部（Te/Pd仕込みモル比は、0.30）とした点、及びテルル酸溶液を滴下した後37質量%ホルムアルデヒド水溶液90部を加えた点以外は、実施例1と同様の方法でパラジウム含有担持触媒を得た。触媒中のTe/Pdは実測モル比は0.042であった。また、Teの第二酸化状態（IV価）の割合は、Te全体の47.9モル%であった。

【0058】

（反応評価）

実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0059】

〔実施例3〕

（触媒調製）

硝酸ビスマス・五水和物3.42部（Bi/Pd仕込みモル比は、0.050）に62質量%硝酸水溶液を34.0部加えて均一溶液とした。この溶液を硝酸パラジウム溶液（N. E. ケムキャット製、Pd含有率23.14質量%）64.82部に純水を150部を加えた混合溶液に添加した。シリカ担体（比表面積450m²/g、細孔容積0.68cc/g）75.0部に上記混合溶液を浸漬させた後にエバポレーションを行った。その後、空气中200℃で3時間焼成を行った。得られたシリカ担体に37質量%ホルムアル

デヒド水溶液 150 部を加えた。70℃に加熱し、2時間攪拌保持し、吸引ろ過後純水でろ過洗浄して、パラジウム原子とビスマス原子が担持されたパラジウム含有担持触媒（Pd 担持率：20 質量％）を得た。触媒中の Bi / Pd は実測モル比は 0.042 であった。また、Bi の第二酸化状態（III 価）の割合は、Bi 全体の 35.2 モル％であった。

【0060】

（反応評価）

実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

〔比較例 1〕

（触媒調製）

テルル酸を添加するための一連の工程を行わない点以外は、実施例 1 と同様の方法でパラジウム含有担持触媒（Pd 担持率：20 質量％）を得た。

【0062】

（反応評価）

実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 に示す。

【0063】

〔比較例 2〕

（触媒調製）

白金アセチルアセトナト錯体 1.38 部（Pt / Pd 仕込みモル比は、0.050）にアセトンを 20 部加えて均一溶液とした。この溶液を硝酸パラジウム溶液（N. E. ケムキャット製、Pd 含有率 23.14 質量％）64.82 部に純水を 150 部を加えた混合溶液に添加した。シリカ担体（比表面積 450 m²/g、細孔容積 0.68 cc/g）75.0 部に上記混合溶液を浸漬させた後にエバポレーションを行った。その後、空气中 200℃で 3 時間焼成を行った。得られたシリカ担体に 37 質量％ホルムアルデヒド水溶液 150 部を加えた。70℃に加熱し、2時間攪拌保持し、吸引ろ過後純水でろ過洗浄して、パラジウム原子と白金原子が担持されたパラジウム含有担持触媒（Pd 担持率：20 質量％）を得た。触媒中の Pt / Pd は実測モル比は 0.036 であった。また、Pt の第二酸化状態（III 価）の割合は、Pt 全体の 12.8 モル％であった。

【0064】

（反応評価）

実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 に示す。

【0065】

【表 1】

	第 2 成分 (M)	M/Pd (実測モル比)	第二酸化 状態の割合 (モル%)	イソブチレン 反応率 (%)	マクロレイン 選択率 (%)	マクリル酸 選択率 (%)	マクリル酸 生産性 (g-MMA/g-Pd·h)
実施例 1	Te	0.038	25.4	93.5	22.3	39.3	5.0
実施例 2	Te	0.042	47.9	89.9	30.7	36.1	6.8
実施例 3	Bi	0.042	35.2	64.9	32.3	39.3	3.1
比較例 1	なし	0	—	73.3	21.9	42.8	1.9
比較例 2	Pt	0.036	12.8	69.8	24.4	38.0	1.8

フロントページの続き

- (72)発明者 烏田 隆志
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
- (72)発明者 藤田 勉
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
- (72)発明者 安川 隼也
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

審査官 吉田 直裕

- (56)参考文献 特開平09-194213 (JP, A)
特開2006-224022 (JP, A)
特開昭56-059722 (JP, A)
特開2005-218953 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
C07B31/00-63/04
C07C1/00-409/44
JSTPlus (JDreamII)