(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2010-201418
(P2010-201418A)
(43)公開日　平成22年9月16日(2010.9.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 27/057	***(2006.01)***	B01J	27/057	Z	4G169
B01J 37/08	***(2006.01)***	B01J	37/08		4H006
B01J 37/02	***(2006.01)***	B01J	37/02	101D	4H039
C07C 57/055	***(2006.01)***	C07C	57/055	B	
C07C 51/25	***(2006.01)***	C07C	51/25		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-23689(P2010-23689)
(22)出願日　平成22年2月5日(2010.2.5)
(31)優先権主張番号　特願2009-25804(P2009-25804)
(32)優先日　平成21年2月6日(2009.2.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(72)発明者　竹中　淳貴
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　秋原　秀治
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　竹田　明男
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　大谷内　健
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
最終頁に続く

(54)【発明の名称】パラジウム含有触媒、その製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸の製造方法

(57)【要約】
【課題】アルコール、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触媒、その触媒の製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸の製造方法を提供する。
【解決手段】アルコール、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であって、触媒構成元素としてパラジウムおよびジルコニウムを含有し、パラジウム元素１モルに対してジルコニウム元素を０．００１～０．８モル含有するパラジウム含有触媒である。好ましくはさらに触媒構成元素としてテルルを含有するパラジウム含有触媒である。この触媒は、触媒構成元素が担体に担持されていることが好ましい。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルコール、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であって、触媒構成元素としてパラジウムおよびジルコニウムを含有し、パラジウム元素１モルに対してジルコニウム元素を０．００１～０．８モル含有するパラジウム含有触媒。
【請求項２】
触媒構成元素としてテルルを含有する請求項１記載のパラジウム含有触媒。
【請求項３】
触媒構成元素の少なくとも１種が、担体に担持されている請求項１または２記載のパラジウム含有触媒。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項記載のパラジウム含有触媒を製造する方法であって、前記担体にパラジウム原料を担持する工程、前記担体にジルコニウム原料を担持する工程を含むパラジウム含有触媒の製造方法。
【請求項５】
担体にジルコニウム原料を担持する前記工程において、担体に担持されたジルコニウム原料を加熱してジルコニウム酸化物に変える加熱処理を行うことを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記加熱処理の温度が２００℃～１２００℃である請求項５記載の方法。
【請求項７】
請求項１～３のいずれか１項記載のパラジウム含有触媒を用いて、アルコール、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。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルコール、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、その製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
α，β－不飽和カルボン酸は工業上有用な物質が多い。例えば、アクリル酸やメタクリル酸は合成樹脂原料などの用途に極めて大量に使用されている。
【０００３】
α，β－不飽和カルボン酸を製造する方法として、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して製造する方法について研究がされている。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触媒として、パラジウム触媒が知られている。さらにパラジウム以外の金属元素を含む触媒として、例えば、特許文献１では、パラジウムと、鉛、ビスマス、タリウム又は水銀との金属間化合物を含有するパラジウム含有触媒が提案されている。また、オレフィンからα，β－不飽和アルデヒドおよびα，β－不飽和カルボン酸を製造、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として、例えば特許文献２では、テルルを含有するパラジウム含有触媒が提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開昭５６－５９７２２号公報
【特許文献２】国際公開２００５／１１８１３４号パンフレット

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
一般的に触媒の開発に際して考慮される事項としては、触媒反応に使用した場合の目的化合物の生産性が挙げられるが、必ずしも生産性だけで触媒が選定される訳ではない。それ以外に考慮されることとしては、触媒構成元素の原料の価格、供給安定性、および取扱い性などが挙げられる。
【０００６】
そして、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触媒として、このような事項を考慮して開発されたものが、従来から知られているパラジウム触媒であり、上記の特許文献１および２に記載された組成のパラジウム含有触媒である。しかしながら、工業的にはそのようにして開発された触媒について生産性をさらに高めることが望まれている。
【０００７】
従って本発明の目的は、アルコール、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触媒、その触媒の製造方法、およびα，β－不飽和カルボン酸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】
【０００８】
本発明は、アルコール、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であって、触媒構成元素としてパラジウムおよびジルコニウムを含有し、パラジウム元素１モルに対してジルコニウム元素が０．００１～０．８モル含有するパラジウム含有触媒である。さらに、触媒構成元素としてテルルを含有することが好ましい。前記パラジウム含有触媒は前記触媒構成元素（パラジウムを含む）の少なくとも１種が担体に担持されている担持型触媒であることが好ましい。
【０００９】
また、本発明は前記の担持型触媒を製造する方法であって、前記担体にパラジウム原料を担持する工程、前記担体にジルコニウム原料を担持する工程を含むパラジウム含有触媒の製造方法である。さらに、担体にジルコニウム原料を担持する前記工程において、担体に担持されたジルコニウム原料を加熱してジルコニウム酸化物に変える加熱処理を行うことが好ましい。
【００１０】
さらに本発明は、前記パラジウム含有触媒を用いて、アルコール、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】
【００１１】
本発明によれば、アルコール、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－不飽和カルボン酸の製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明のパラジウム含有触媒（以後、略して「触媒」ともいう。）は、アルコール、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酸化してα，β－不飽和カルボン酸を製造する（以後、略して「液相酸化」ともいう。）ための触媒であって、パラジウム元素及びジルコニウム元素を含有する。触媒中にジルコニウム元素を含有することで、アルコール、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可能な触媒が得られる。
【００１３】

触媒中のパラジウム元素１モルに対するジルコニウム元素のモル数、すなわちジルコニウム元素とパラジウム元素のモル比（Ｚｒ／Ｐｄと略すこともある。）は０．００１～０．８であり、０．００４～０．７５が好ましく、０．０１～０．７がより好ましく、０．０４～０．６５が特に好ましい。高い触媒活性を発現させる観点から、触媒に含まれる触媒構成元素のうち、パラジウム元素およびジルコニウム元素の合計が６０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい。触媒中において、パラジウム元素はパラジウム金属として含まれていることが好ましい。ジルコニウム元素はジルコニウム金属またはジルコニウム化合物のいずれの状態で含まれていてもよい。

【００１４】

本発明の触媒は、さらにテルル元素を含有することが好ましい。触媒中のパラジウム元素１モルに対するテルル元素のモル数、すなわちテルル元素とパラジウム元素のモル比（Ｔｅ／Ｐｄと略すこともある。）としては、０．００１～０．４が好ましく、０．００５～０．３５がより好ましく、０．０１～０．３がさらに好ましい。高い触媒活性を発現させる観点から、触媒に含まれる触媒構成元素のうち、パラジウム元素、ジルコニウム元素、およびテルル元素の合計が６０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい。触媒中において、テルル元素はテルル金属またはテルル化合物のいずれの状態で含まれていてもよい。

【００１５】

Ｚｒ／ＰｄおよびＴｅ／Ｐｄは、パラジウム含有触媒の製造に使用するパラジウム金属またはパラジウム元素を含む化合物、ジルコニウム金属またはジルコニウム元素を含む化合物、およびテルル金属またはテルル元素を含む化合物の配合比等により調整可能である。なお、本明細書において、パラジウム含有触媒の製造に使用するパラジウム金属またはパラジウム元素を含む化合物を「Ｐｄ原料」、ジルコニウム金属またはジルコニウム元素を含む化合物を「Ｚｒ原料」、テルル金属またはテルル元素を含む化合物を「Ｔｅ原料」ともいう。

【００１６】

Ｚｒ／ＰｄおよびＴｅ／Ｐｄは、触媒に含まれるジルコニウムとパラジウムの質量および原子量、テルルとパラジウムの質量および原子量からそれぞれ算出できる。触媒に含まれるパラジウム、ジルコニウムおよびテルルの質量は元素分析により定量できる。また、ポアフィリング法や浸漬担持法のようにＰｄ原料、Ｚｒ原料およびＴｅ原料に含まれるパラジウム、ジルコニウムおよびテルルの実質的に全量が触媒に含まれる方法で触媒を製造した場合には、使用するＰｄ原料のパラジウム含有率と配合量、使用するＺｒ原料のジルコニウム含有率と配合量、使用するＴｅ原料のテルル含有率と配合量から各元素の質量を算出してもよい。担持型触媒の場合の担持率は、前記の方法等で求められる各元素の質量と使用する担体の質量から算出できる。

【００１７】

元素分析法による触媒中のパラジウム元素とジルコニウム元素の質量の定量方法としては次のＡ処理液とＢ処理液を調製して分析する方法が例示できる。テルル等のそれ以外の元素も同様に測定できる。

【００１８】

Ａ処理液の調製：触媒０．２ｇおよび濃硝酸、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、ＭＡＲＳ５（商品名））で溶解処理を行った。ろ紙を用いて試料から不溶解部をろ別し、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処理液とする。

【００１９】

Ｂ処理液の調製：Ａ処理液の調製においてろ別された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処理液とする。

【００２０】

得られたＡ処理液およびＢ処理液に含まれるジルコニウムとパラジウムの質量を、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、両処理液中の元素毎の質量合計から触媒中の各元素の質量を求めることができる。

【００２１】

また、本発明の触媒は、非担持型でもよいが、触媒構成元素の少なくとも１種または全部が担体に担持されている担持型が好ましい。担体としては、例えば、活性炭、カーボンブラック、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。中でもシリカ、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がより好ましく、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアが特に好ましい。担体は１種でもよいが、２種以上を用いることもできる。２種以上を用いる場合は、例えば、シリカとアルミナを混合して得られる混合酸化物等の混合物、複合酸化物であるシリカ－アルミナ等の複合物等が挙げられる。

【００２２】

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、５０ｍ^2／ｇ以上が好ましく、１００ｍ^2／ｇ以上がより好ましい。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（パラジウム元素、およびジルコニウム元素）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。

【００２３】

担体の細孔容積は特に限定されないが、０．１ｃｃ／ｇ以上が好ましく、０．２ｃｃ／ｇ以上がより好ましい。また２．０ｃｃ／ｇ以下が好ましく、１．５ｃｃ／ｇ以下がより好ましい。

【００２４】

担体の形状やサイズは、α，β－不飽和カルボン酸の製造に用いる反応装置の形状、サイズ等によって好ましい形態が異なり、特に制限されないが、例えば、粉末状、粒状、球状、ペレット状など種々の形状が挙げられる。中でもろ別等の操作が容易な粒状、球状が好ましい。担体が粉末状や粒状の場合の粒径（メディアン径）は、０．５μｍ以上が好ましく、１μｍ以上がより好ましい。また、２００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がより好ましい。担体の粒径は大きいほど触媒と反応液の分離が容易になり、小さいほど反応液中における触媒の分散性がよくなる。

【００２５】

担持型触媒の場合、担体に対するパラジウム元素の担持率は、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。

【００２６】

担持型触媒の場合の担持率は、前記の方法等で求められる各元素の質量と使用する担体の質量から算出できる。また、担体の質量は、次のような方法で定量することもできる。すなわち、触媒を白金るつぼに取り、炭酸ナトリウムを加えて融解する。その後、蒸留水を加えて均一溶液として、ＩＣＰ発光分析で試料溶液中の特定元素の定量をする。例えばシリカ担体の場合、ケイ素元素を定量する。

【００２７】

本発明の触媒は、パラジウム元素、ジルコニウム元素、およびテルル元素以外の、その他の金属元素（以後、「その他の金属元素」ともいう。）を触媒構成元素として含んでいてもよい。その他の金属元素としては、例えば、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀、オスミウム、銅、鉛、ビスマス、タリウム、水銀、アンチモン等が挙げられる。他の金属元素は１種または２種以上含有することができる。触媒中において、その他の金属元素は金属または化合物のいずれの状態で含まれていてもよい。

【００２８】

触媒の製造に使用するその他の金属元素の原料としては、単体（金属）またはその他の金属元素を含む化合物（以後、「その他の原料」ともいう。）を使用することができる。以後、その他の原料と、Ｐｄ原料、Ｚｒ原料、Ｔｅ原料とをまとめて「金属原料」ともいう。

【００２９】

触媒中において、金属元素が金属または化合物のいずれの状態で含まれているかは、ＸＰＳ分析によって結合状態を定性的に確認することで知ることができる。

【００３０】

本発明の担持型触媒の製造方法について説明する。

【００３１】

本発明の担持型触媒は、担体にＰｄ原料を担持する工程（以後、「Ｐｄ担持工程」ともいう。）、担体にＺｒ原料を担持する工程（以後、「Ｚｒ担持工程」ともいう。）を含む方法で好適に製造できる。テルルを含有する担持型触媒を製造する場合には、担体にＴｅ原料を担持する工程（以後、「Ｔｅ担持工程」ともいう。）をさらに有する方法で好適に製造できる。その他の金属元素を含有する担持型触媒を製造する場合には、担体にその他原料を担持する工程（以後、「その他の担持工程」ともいう。）を有する方法で製造することができる。Ｐｄ担持工程において担持したＰｄ原料が酸化状態のパラジウム元素を含む化合物である場合、このＰｄ原料を還元してパラジウム金属に変える工程（以後、「Ｐｄ還元工程」ともいう。）が必要である。Ｚｒ原料が酸化状態のジルコニウム元素を含む場合、Ｔｅ原料が酸化状態のテルル元素を含む場合、およびその他の原料が酸化状態のその他の金属元素を含む場合の各原料を還元して金属に変える工程（以後、それぞれ「Ｚｒ還元工程」、「Ｔｅ還元工程」、「その他の還元工程」ともいう。）は、実施しても、しなくてもよい。つまり、触媒中において、ジルコニウム元素、テルル元素、その他の金属元素は、金属または化合物のいずれの状態で含まれていてもよい。

【００３２】

Ｐｄ担持工程、Ｚｒ担持工程、Ｔｅ担持工程およびその他の担持工程（以後、これらをまとめて「担持工程」ともいう。）において、金属原料を担持する方法としては、例えば、金属原料の１種または２種以上を溶媒に溶解または分散した溶液またはスラリーを担体に含浸した後、乾燥して溶媒を除去する方法が挙げられる。

【００３３】

溶液またはスラリーを担体に含浸する方法としては、溶液またはスラリーを担体に吸収させる、ポアフィリング法や浸漬法が好ましい。溶媒は金属原料を溶解または分散するものであれば特に限定されない。金属原料の溶媒としては、例えば、水；酢酸、吉草酸等の有機カルボン酸類；硝酸、塩酸等の無機酸；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；ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類等の溶媒を単独または複数組み合わせて用いることができる。金属原料の溶解性または分散性または担体の分散性の観点から、水、有機カルボン酸類が好ましい。

【００３４】

担持工程は、全ての金属原料を含む溶液またはスラリーを用いて１度だけ行うこともできるが、複数の溶液またはスラリーを用いて複数回行うこともできる。複数回行う場合の２回目以降の担持工程は前回の担持工程後、後述する還元工程後のいずれに行ってもよい。金属原料を担持する順序は特に限定されない。

【００３５】

また、担持工程において担体に担持された金属原料を加熱して金属酸化物（酸化状態の金属元素を含む化合物の一種）に変える加熱処理（以後、「加熱処理」ともいう。）を行うことが好ましい。特に、Ｚｒ担持工程において、担体に担持されたＺｒ原料を加熱してジルコニウム酸化物に変える加熱処理を行うことが好ましい。このように加熱処理を行うことで、最終的に金属元素の分散度が高い触媒を得ることができる。

【００３６】
加熱処理の温度は金属原料が酸化物に変化する分解温度以上とすることが好ましく、例えば、Ｐｄ原料が硝酸パラジウムの場合は１２０℃以上が好ましく、Ｚｒ原料が硝酸ジルコニルの場合は１４０℃以上が好ましい。金属原料が酸化物に変化したことはＸＰＳ分析で金属元素の結合状態を測定することで確認することができる。また、加熱処理の時間は金属原料の少なくとも一部が金属酸化物に変化する時間であればよく、１～１２時間が好ましい。
【００３７】
Ｚｒ原料に対する加熱処理の温度は、熱分解されて酸化物を形成するという観点で２００℃以上が好ましく、６００℃以上がより好ましい。また、この温度は高すぎると担体が結晶化する等の理由により触媒活性が低下することがあるので、この点を勘案して決めるとよい。このような理由により、担体がシリカ担体の場合の加熱処理の温度は１２００℃以下が好ましく、１０００℃以下がより好ましい。
【００３８】
Ｚｒ原料に対する加熱処理を６００℃以上の処理温度で行う場合、Ｚｒ原料に対する加熱処理を行った後に、Ｐｄ担持工程を行うことが好ましい。
【００３９】
Ｐｄ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、パラジウム金属等を挙げることができるが、中でもパラジウム塩が好ましい。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塩化物およびビス（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塩化物が好ましい。Ｐｄ原料は、１種を用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００４０】
Ｚｒ原料としては、例えば、ジルコニウム塩、酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム合金、ジルコニウム金属等を挙げることができるが、中でもジルコニウム塩が好ましい。ジルコニウム塩としては、例えば、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等がある。Ｚｒ原料は、１種を用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００４１】
Ｔｅ原料としては、例えば、テルル金属、テルル塩、テルル酸およびその塩、亜テルル酸およびその塩、酸化テルル等が挙げられる。中でも、テルル酸およびその塩、亜テルル酸およびその塩、酸化テルルが好ましい。テルル塩としては、例えば、テルル化水素、四塩化テルル、二塩化テルル、六フッ化テルル、四ヨウ化テルル、四臭化テルル、二臭化テルル等が挙げられる。テルル酸塩としては、例えば、テルル酸ナトリウム、テルル酸カリウム等が挙げられる。亜テルル酸塩としては、例えば、亜テルル酸ナトリウム、亜テルル酸カリウム等が挙げられる。Ｔｅ原料は、１種を用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００４２】
また、上記の化合物の他に、パラジウム元素、ジルコニウム元素およびテルル元素のうち２種以上の元素を含有する化合物を、その２種以上の元素の原料として用いることも可能である。具体的には、例えばパラジウム－テルル錯体等〔ＰｄＸｎ（ＴｅＲＲ’）$_{4-n}$〕（式中、Ｐｄはパラジウムを表し、Ｘはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表し、ＴｅＲＲ’は有機テルル化合物）をＰｄ原料かつＴｅ原料として用いることが挙げられる。酸化状態のパラジウム元素と酸化状態のジルコニウム元素の両方を含有する化合物等をＰｄ原料かつＺｒ原料として用いることも可能である。
【００４３】
上記のようなＰｄ原料、Ｚｒ原料を適宜選択して、触媒を製造するための原料として用いる。これらの化合物の配合量は、Ｚｒ／Ｐｄやパラジウムの担持率が目的とする値とな

るように適宜選択する。テルルを含有する触媒を製造する場合には、上記のようなＴｅ原料を適宜選択して、触媒を製造するための原料として用いる。これらの化合物の配合量は、Ｔｅ／Ｐｄが目的とする値となるように適宜選択する。

【００４４】

また、その他の金属元素を触媒構成元素として含む触媒を製造する場合、原料として、その他の金属原料を併用すればよい。その他の原料としては、例えば、その他の金属元素を含む、金属、金属酸化物、金属塩、金属酸素酸、金属酸素酸塩等が挙げられる。

【００４５】

前に述べたように、Ｐｄ担持工程において担持したＰｄ原料が酸化状態のパラジウム元素を含む化合物である場合にＰｄ還元工程は必須である。一方、Ｚｒ還元工程、Ｔｅ還元工程、その他の還元工程の実施は任意である。これらの各還元工程は別々に行ってもよいし、２種以上の元素の還元工程を同時に行ってもよい。また、還元工程を行う順序は任意である。還元の方法としては、担体に担持された金属原料に還元剤を接触させて還元する方法が挙げられる。

【００４６】

上記以外の還元方法としては、例えば、（１）酸化状態の金属元素を含む原料の溶液またはスラリーと担体が接触している状態で還元剤を接触させて溶液またはスラリー中の金属元素を還元すると同時に担持する方法、（２）（１）の方法を実施した後、さらに他の原料を添加する方法等が挙げられる。

【００４７】

（１）の還元方法としては、例えば、金属原料の１種または２種以上を前述したように溶媒に溶解または分散した溶液またはスラリーを担体に含浸させた状態で還元剤を接触させて金属原料を還元する方法、溶液またはスラリー中に担体を分散させた状態で還元剤を接触させて金属原料を還元する方法等が挙げられる。

【００４８】

還元剤を接触させる操作は、全ての金属原料を含む溶液またはスラリーを用いて１度だけ行うこともできるが、一部の金属原料を含む複数の溶液またはスラリーを用いて複数回行うこともできる。複数回行う場合は、２回目以降の還元処理では前回の還元処理した担体を使用する。金属元素を担持する順序は特に限定されない。

【００４９】

（２）の還元方法としては、例えば、担体の存在下で金属原料を還元剤で還元した後の溶液またはスラリーに、別途、他の金属原料を水などの溶媒に溶解または分散させた溶液またはスラリーを添加する手法が好ましい。添加する溶液またはスラリーの溶媒としては、水が一般的であるが、前途したような種々の有機溶媒等を用いてもよい。その他の金属原料を添加した後に、再度還元剤を添加して還元してもよい。

【００５０】

還元処理を複数回行う場合、還元剤の種類、還元温度および時間、液相で行う際の溶媒の種類等は、各回毎に独立して適宜設定できる。

【００５１】

還元の際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、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、メタクリルアルコール、アクロレインおよびメタクロレイン等が挙げられる。中でもヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素、蟻酸、蟻酸の塩が好ましい。また、これらを２種以上併用することもできる。

【００５２】

液相中で還元する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または複数組み合わせて用いることができる。これらと水の混合溶媒を用いることもできる。

【００５３】

還元剤が気体の場合、溶液中への溶解度を上げるためにオートクレーブ等の加圧装置中で行うことが望ましい。その際、加圧装置の内部は還元剤で加圧することが好ましい。その圧力は０．１～１ＭＰａ（ゲージ圧；以下圧力はゲージ圧表記とする）が好ましい。

【００５４】

また、還元剤が液体の場合、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、還元する原料１モルに対して１モル～１００モルとすることが好ましい。

【００５５】

還元温度および還元時間は、還元する原料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。

【００５６】

還元を必要としない金属原料を用いて担持型触媒を製造する場合は、上記の還元を終えた担体に、その金属原料の担持工程を行えばよい。

【００５７】

上記Ｐｄ原料、Ｚｒ原料およびＴｅ原料の担持、還元処理の全ての工程は同時、または任意の順序で行うことができる。

【００５８】

得られた触媒は、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、硫酸根等の金属原料等に由来する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。また、パラジウム化合物の還元、ジルコニウム化合物の還元およびテルル化合物の還元を別工程で行う場合、その工程間で洗浄を行うことも好ましい。

【００５９】

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、乾燥機を用いて空気中または不活性ガス中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。この方法によれば触媒構成元素の表面の酸化被膜および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。調製した触媒の物性は、ＢＥＴ表面積測定、ＸＲＤ測定、ＣＯパルス吸着法、ＴＥＭ測定等により確認できる。調製した触媒の物性は、ＢＥＴ表面積測定、ＸＲＤ測定、ＣＯパルス吸着法、ＴＥＭ測定等により確認できる。

【００６０】

液相酸化に用いる原料のアルコールとしては、例えば２－プロパノール、ｔ－ブチルアルコール、２－ブタノール等が挙げられるが、中でも２－プロパノールおよびｔ－ブチルアルコールが好適である。原料のアルコールは２種以上併用することもできる。原料のアルコールには、不純物として水や飽和炭化水素および／または低級飽和アルデヒドを少量含んでも良い。アルコールからは脱水反応を経由してα，β－不飽和カルボン酸が得られる。例えば、原料が２－プロパノールの場合はプロピレンを経由するので、プロピレンと同一骨格を有するアクリル酸が得られ、原料がｔ－ブチルアルコールの場合はイソブチレンを経由するのでイソブチレンと同一骨格を有するメタクリル酸が得られる。

【００６１】

液相酸化に用いる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が、中でもプロピレンおよびイソブチレンが好適である。オレフィンは２種以上併用することもできる。原料のオレフィンは、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を少量含んでいてもよい。オレフィンから製造されるα，β－不飽和カルボン酸は、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。例えば、原料がプロピレンの場合アクリル酸が得られ、原料がイソブチレンの場合メタクリル酸が得られる。また、通常はオレフィンからはα，β－不飽和アルデヒドが同時に得られる。このα，β－不飽和アルデヒドは、オレフィンと同一炭素骨格を有するα，β－不飽和アルデヒドである。例えば、原料がプロピレンの場合アクロレインが得られ、原料がイソブチレンの場合メタクロレインが得られる。

【００６２】

液相酸化に用いる原料の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。中でもアクロレインおよびメタクロレインが好適である。α，β－不飽和アルデヒドは２種以上併用することもできる。原料のα，β－不飽和アルデヒドは、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を少量含んでいてもよい。α，β－不飽和アルデヒドから製造されるα，β－不飽和カルボン酸は、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。例えば、原料がアクロレインの場合アクリル酸が得られ、原料がメタクロレインの場合メタクリル酸が得られる。

【００６３】

アルコール、オレフィンおよびα，β－不飽和アルデヒドから選択される２種以上の原料を組み合わせることもできる。原料の組み合わせは、オレフィンとアルコールの組み合わせが好ましく、原料としてアルコールを用いる場合は、液相酸化反応の溶媒と兼用することが好ましい。

【００６４】

液相酸化反応は連続式、バッチ式のいず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。

【００６５】

液相酸化反応に用いる分子状酸素源は、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。分子状酸素は、オートクレーブ等の反応容器内に加圧状態で供給することが好ましい。

【００６６】

液相酸化反応に用いる溶媒としては、例えば、ｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、ｉｓｏ－酪酸、ｎ－吉草酸、ｉｓｏ－吉草酸、酢酸エチルおよびプロピオン酸メチルからなる群から選ばれる少なくとも１つの有機溶媒を用いることが好ましい。中でも、ｔ－ブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、ｉｓｏ－酪酸、ｎ－吉草酸およびｉｓｏ－吉草酸からなる群から選ばれる少なくとも１つの有機溶媒がより好ましい。また、α，β－不飽和カルボン酸をより選択率よく製造するために、これら有機溶媒に水を共存させることが好ましい。共存させる水の量は特に限定されないが、有機溶媒と水の合計質量に対して好ましくは２質量％以上、より好ましくは５質量％以上であり、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。有機溶媒と水の混合物は均一な状態であることが望ましいが、不均一な状態であっても差し支えない。

【００６７】

液相酸化の反応系中に存在する原料（アルコール、オレフィンおよびα，β－不飽和アルデヒド）の合計濃度は、反応器内に存在する溶媒に対して０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。また５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。ただし、原料を溶媒と兼用する場合はこの限りではなく、原料の合計濃度は５０質量％を超える濃度であってもよい。

【００６８】

また、反応系中に酸性物質が共存していても差し支えない。酸性物質としては無機酸、ヘテロポリ酸およびその塩、並びに固体酸等が挙げられる。酸性物質は２種以上を併用することもできる。

【００６９】

分子状酸素の使用量は、反応系中に存在する原料（アルコール、オレフィンおよびα，β－不飽和アルデヒド）の合計１モルに対して０．１モル以上が好ましく、０．２モル以上がより好ましく、０．３モル以上が特に好ましい。また、２０モル以下が好ましく、１５モル以下がより好ましく、１０モル以下が特に好ましい。ただし、原料を液相酸化反応の溶媒と兼用する場合はこの限りではなく、分子状酸素の使用量は、原料の合計１モルに対して０．１モル未満であってもよい。

【００７０】

触媒は液相酸化を行う反応液に懸濁させた状態で使用す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％以上が特に好ましい。また、４０質量％以下が好ましく、３５質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が特に好ましい。

【００７１】

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および原料によって適宜選択される。反応温度は３０℃以上が好ましく、５０℃以上がより好ましい。また、３００℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましい。反応圧力は大気圧（０ＭＰａ）以上が好ましく、２ＭＰａ以上がより好ましい。また、１０ＭＰａ以下が好ましく、７ＭＰａ以下がより好ましい。

【実施例】

【００７２】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げてさら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。

【００７３】

Ｚｒ／Ｐｄ、Ｔｅ／Ｐｄとパラジウムの担持率の算出に用いるパラジウム、ジルコニウムおよびテルルの質量は、使用するＰｄ原料のパラジウム含有率と配合量、使用するＺｒ原料のジルコニウム含有率と配合量、使用するテルル化合物のテルル含有率と配合量から算出した。また、担体質量に対するパラジウムの質量の比を「パラジウムの担持率」とした。

【００７４】

（α，β－不飽和カルボン酸の製造における生成物の分析）

α，β－不飽和カルボン酸の製造における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。

【００７５】

なお、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。

【００７６】

α，β－不飽和カルボン酸の生産性（ｇ／（ｇＰｄ×ｈ））＝Ａ／（Ｂ×Ｃ）

ここで、Ａは生成したα，β－不飽和カルボン酸の質量（単位：ｇ）、Ｂは触媒に含まれるパラジウム金属の質量（単位：ｇ）、Ｃは反応時間（単位：時間）である。

【００７７】

各実施例および比較例で使用した触媒のＺｒ／Ｐｄ、Ｔｅ／Ｐｄおよびパラジウムの担持率、並びに反応評価の結果であるメタクリル酸生産性は表１にまとめて示した。

【００７８】

［実施例１］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウム（$ZrO(NO_3)_2$）０．１２５部に純水４０部を加え均一に溶解させた。この溶液に粒状のシリカ担体（比表面積４５０m^2／ｇ、細孔容積０．６８ｃｃ／ｇ、メディアン径５３．５８μｍ）２０部を完全に浸漬した後、エバポレーショ

ンで浸漬溶媒を除去した。このような浸漬担持法でＺｒ原料を担持させた担体を空気中４００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）を行い、ジルコニウム酸化物が担持された触媒前駆体（Ａ）を得た。

【００７９】

さらに、テルル酸０．１０８部を純水４０部に均一に溶解させた水溶液に硝酸パラジウム硝酸溶液（パラジウム２３．３３ｗｔ％）４．２８部を加え、均一溶液を調製した。この溶液に上記の方法で得られた触媒前駆体（Ａ）を加え完全に浸漬した後、エバポレーションで浸漬溶媒を除去した。このような浸漬担持法でＰｄ原料およびＴｅ原料をさらに担持させた担体を空気中２００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）を行い、パラジウム酸化物、ジルコニウム酸化物およびテルル酸化物がシリカに担持された触媒前駆体（Ｂ）を得た。

【００８０】

得られた触媒前駆体（Ｂ）を還元剤である３７質量％ホルムアルデヒド水溶液６０．０部に加えた。これを７０℃に加熱し、２時間攪拌保持する還元処理を行った。次いで、吸引ろ過後、温水１０００部でろ過洗浄して、パラジウム、ジルコニウムおよびテルルがシリカ担体に担持された触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００８１】

（反応評価）

オートクレーブに上記の方法で得た触媒のうち１０．５ｇ（パラジウムとしては０．５ｇ）を内容積３３０ｍｌのオートクレーブ（東洋高圧製、型式：ＬＣ－３）に仕込み、反応溶媒としての８６質量％ｔ－ブタノール水溶液１００ｇと、ラジカルトラップ剤としてｐ－メトキシフェノールを反応溶液に対して２００ｐｐｍを入れ、オートクレーブを密閉した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、次いで、イソブチレンを６．５部導入し、攪拌（回転数１０００ｒｐｍ）を開始し、１１０℃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０．２ＭＰａ低下した時点（内圧４．６ＭＰａ）で、純酸素を０．２ＭＰａ導入する操作を繰り返し、純酸素の追加量が合計１．８ＭＰａに達した時点で反応終了した。

【００８２】

反応終了後、氷水浴にてオートクレーブ内を冷却した。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た。

【００８３】

［実施例２］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウム（$ZrO(NO_3)_2$）０．１２５部とテルル酸０．１０８部を純水４０部に溶解させた水溶液に硝酸パラジウム硝酸溶液（パラジウム２３．３３ｗｔ％）４．２８部を加え、均一溶液を調製した。この溶液に粒状のシリカ担体（比表面積４５０m^2／ｇ、細孔容積０．６８ｃｃ／ｇ、メディアン径５３．５８μｍ）２０部を完全に浸漬した後、エバポレーションで浸漬溶媒を除去した。このような浸漬担持法でＰｄ原料、Ｔｅ原料およびＺｒ原料を担持させた担体を空気中２００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）を行い、パラジウム酸化物、ジルコニウム酸化物、テルル酸化物がシリカに担持された触媒前駆体（Ｃ）を得た。

【００８４】

得られた触媒前駆体（Ｃ）を実施例１と同様の操作で還元処理、ろ過洗浄を実施し、パラジウム、ジルコニウムおよびテルルがシリカ担体に担持された触媒を得た。触媒をＸＰ

Ｓで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００８５】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００８６】

［実施例３］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウムの使用量を１．２５部とした以外は実施例１と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００８７】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００８８】

［比較例１］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウムを加えなかったこと以外は実施例１と同様の操作でパラジウムおよびテルルがシリカ担体に担持された触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００８９】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００９０】

［比較例２］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウムを２．５０部とした以外は実施例１と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００９１】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００９２】

［実施例４］

（触媒調製）

オキシ硝酸ジルコニウムを０．０１２６部としたこと、および触媒前駆体（Ａ）を得るときの焼成条件を空気中８００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）にしたこと以外は、実施例１と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００９３】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００９４】

［実施例５］

（触媒調製）

触媒前駆体（Ａ）を得るときの焼成条件を空気中８００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）にしたこと以外は、実施例１と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析し

たところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００９５】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００９６】

［実施例６］

（触媒調製）

触媒前駆体（Ａ）を得るときの焼成条件を空気中８００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）にしたこと以外は、実施例３と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００９７】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【００９８】

［比較例３］

（触媒調製）

触媒前駆体（Ａ）を得るときの焼成条件を空気中８００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）にしたこと以外は、比較例１と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【００９９】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【０１００】

［比較例４］

（触媒調製）

触媒前駆体（Ａ）を得るときの焼成条件を空気中８００℃で３時間焼成（昇温速度＝１℃／分）にしたこと以外は、比較例２と同様の操作で触媒を得た。触媒をＸＰＳで分析したところ、パラジウムは金属状態であったが、ジルコニウムは酸化物のままであり、テルルは大部分が金属状態であったが一部は酸化物のままであった。

【０１０１】

（反応評価）

上記の方法で得た触媒を用いた以外は実施例１と同様の操作で反応評価を行った。

【０１０２】

以上、実施例１～６、比較例１～４の結果から、パラジウムとテルルを含む従来の触媒に、ジルコニウムをパラジウム１モルに対して０．００１～０．８モル含有させることによってメタクリル酸の生産性が向上することが分かった。また、Ｚｒ原料に対する加熱処理の温度は４００℃より８００℃の方がメタクリル酸の生産性が高いことが分かった。

【０１０３】

【表１】

		実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２	実施例４	実施例５	実施例６	比較例３	比較例４
組成比	Ｚｒ／Ｐｄ	０．０５	０．０５	０．５	０	０．００５	０．０５	０．５	０	１．０	１．０
	Ｔｅ／Ｐｄ	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５	０．０５
Ｚｒ原料に対する加熱処理の温度（℃）		４００	２００	４００	－	４００	８００	８００	８００	－	８００
パラジウムの担持率（質量％）		５．０	５．０	５．０	５．０	５．０	５．０	５．０	５．０	５．０	５．０
メタクリル酸生産性（ｇ／（ｇＰｄ×ｈ））		１０．９	１０．３	１０．２	９．４	８．１	９．８	１１．６	１０．８	８．８	８．２

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０７Ｂ 61/00	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｂ 61/00	３００	

Ｆターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA02B BA05B BB02B BB04B BC51A BC51B BC72A BC72B
BD10A BD10B CB07 CB17 CB74 EA02Y EC03Y EC07Y FA01 FA02
FB19 FB30 FB46 FC07 FC08
4H006 AA02 AC46 BA10 BA15 BA25 BA30 BA55 BE30 BS10
4H039 CA65 CC30