

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5265130号
(P5265130)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 51/235	(2006.01)	C07C 51/235
C07C 53/126	(2006.01)	C07C 53/126
C07C 53/128	(2006.01)	C07C 53/128
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00 300

請求項の数 16 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-125126 (P2007-125126)
(22) 出願日	平成19年5月10日 (2007.5.10)
(65) 公開番号	特開2007-302669 (P2007-302669A)
(43) 公開日	平成19年11月22日 (2007.11.22)
審査請求日	平成22年1月20日 (2010.1.20)
(31) 優先権主張番号	102006022168.0
(32) 優先日	平成18年5月12日 (2006.5.12)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	507254975 オクセア・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、46147 オーバー ハウゼン、オットーレーレンストラ セ、3
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】直鎖状の及び β -アルキル分岐した脂肪族カルボン酸の接触的製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素原子数5～13の直鎖状の及び β -アルキル分岐した脂肪族カルボン酸を相応するアルデヒド類から酸素又は酸素含有ガス混合物で20～100で液相での酸化によって接触的に製造する方法において、アルデヒドの酸化反応を本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物である触媒系の存在下に行い、その際に前記別のアルデヒド酸化反応を、使用されるアルデヒド1モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ0.5ミリモル～5ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として0.05～5.0ppmの、元素周期律表の第4～12族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び/又は金属化合物の混合物の存在下に実施することを特徴とする、上記方法。
10

【請求項2】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、使用されるアルデヒド1モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ1ミリモル～5ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物の存在下に、かつ、使用されるアルデヒドを規準として0.1～3ppmの、元素周期律表の第4～12族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び/又は金属化合物の混合物の存在下に実施することを特徴とするものである、請求項1に記
20

載の方法。

【請求項 3】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、 使用されるアルデヒド 1 モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ 1 ミリモル～3 ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物の存在下に、かつ、使用されるアルデヒドを規準として 0.1～2 ppm の、元素周期律表の第 4～12 族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び／又は金属化合物の混合物の存在下に実施することを特徴とするものである、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

アルカリ金属カルボキシレートとしてカルボン酸リチウム、カルボン酸ナトリウム又はカルボン酸カリウムを使用しそしてアルカリ土類金属カルボキシレートとしてカルボン酸マグネシウム、カルボン酸カルシウム及びカルボン酸バリウムを使用する、請求項 1～3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートがアルデヒド酸化反応で結果物として生じるカルボン酸塩である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

元素周期律表の第 4～12 族の金属がチタン、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、亜鉛、好ましくはクロム、チタン、鉄、銅、亜鉛、特に好ましくはチタン、鉄及びクロムである、請求項 1～5 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 7】

金属化合物がチタン、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、亜鉛、好ましくはクロム、チタン、鉄、銅、亜鉛、特に好ましくはチタン、鉄及びクロムなる金属から誘導される、請求項 1～6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

金属化合物がカルボキシレート、アセチルアセテート、金属カルボニル、アセテート、炭酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、金属酸化物又は金属アルコキシドである、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 9】

金属カルボキシレートがアルデヒド酸化反応での結果物として生じるカルボン酸の塩である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、 20～100 の範囲内の温度で実施することを特徴とするものである、請求項 1～9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、 20～80 の範囲内の温度で実施することを特徴とするものである、請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 12】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、 大気圧～1.0 MPa の範囲内の圧力で実施することを特徴とするものである、請求項 1～9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応を、 大気圧～0.8 MPa の範囲内の圧力で実施することを特

50

徴とするものである、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造が、別のアルデヒド酸化反応の際に酸素含有ガス混合物が 90 容量 % までの割合の不活性成分を含有することを特徴とするものである請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 5】

炭素原子数 5 ~ 1 3 の直鎖状の及び - アルキル分岐した脂肪族カルボン酸を、相応するアルデヒド類を酸素又は酸素含有ガス混合物で 20 ~ 100 で液相で酸化することによって接触的に製造する方法において、アルデヒドの酸化反応を別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物である触媒系の存在下に行い、その際に前記アルデヒド酸化反応を、使用されるアルデヒド 1 モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ 2.5 ミリモル ~ 25 ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として 0.25 ~ 2.5 ppm の、元素周期律表の第 4 ~ 12 族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び / 又は金属化合物の混合物の存在下に実施し、そして該触媒をアルデヒドの本来の酸化反応のために、アルデヒドの本来の酸化反応を、使用されるアルデヒド 1 モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ 0.5 ミリモル ~ 5 ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として 0.05 ~ 5.0 ppm の、元素周期律表の第 4 ~ 12 族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び / 又は金属化合物の混合物の存在下に実施するような量で使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項 1 6】

別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造を、使用されるアルデヒド 1 モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ 1.5 ミリモル ~ 15 ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物の存在下に、かつ、使用されるアルデヒドを規準として 0.15 ~ 1.5 ppm の、元素周期律表の第 4 ~ 12 族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び / 又は金属化合物の混合物の存在下に実施する、請求項 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素又は酸素含有ガスでの酸化によってアルデヒド類から直鎖状の及び - アルキル分岐した脂肪族カルボン酸を接触的に製造する新規の方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルデヒド類はカルボン酸を製造するための原料として広く使用されている。この用途でアルデヒド類が占める有利な立場は沢山の工業的にも利用できる方法で良好に入手し得ることである。更にアルデヒドのカルボニル基はカルボキシル基に容易に転化できる。工業的に実施される方法では、アルデヒド類からカルボン酸への転化は主として触媒の存在下で行われる。触媒としては主として遷移金属の塩、特にコバルト及びマンガンの塩並びにクロム、鉄、銅、ニッケル、銀及びバナジウムの塩がある。それにも係わらずアルデヒド類からのカルボン酸の生成は、最適な温度条件を守る場合ですら、しばしば副反応及び分解反応を伴う。

【0003】

“J. Prakt. Chem.” 第 14 卷、(1961)、第 71-83 頁には、酢酸コバルト又はナフテン酸マンガンの存在下にイソノナナルの酸化反応が説明されている。マンガン含有触媒の存在下では 60 の反応温度において約 70 % しかのイソノナン酸収率である。

【0004】

10

20

30

40

50

ドイツ特許出願公開第3,029,700号明細書に記載された方法によれば、炭素原子数6~9の脂肪族モノカルボン酸を製造するために相応するアルデヒドを純粋な状態の酸素又は空気で酸化している。触媒としては酸に溶解するマンガン化合物と銅化合物との組合せが有効である。これら金属は、液体反応混合物の重量を規準としてそれぞれ約10~約2000 ppm、好ましくは200~600 ppmのマンガン及び銅の量で存在している。マンガンと銅とのモル比は5:1~0.5:1である。出発原料を液相において約50~80の温度及び約1.4~0.3 barの範囲内の圧力で反応させる。この方法の主な問題点は、その方法の説明において、反応生成物、即ちカルボン酸中に銅化合物及びマンガン化合物も存在することであると記載されている。これら金属を除くために多大な費用の掛かる浄化手段、例えば水性薺酸で該金属を沈殿させる必要がある。

10

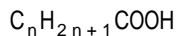
【0005】

米国特許第4,487,720号明細書に開示された、同じ炭素原子数のアルデヒド類を純粋酸素又は空気で酸化することによってC₅~C₉-モノカルボン酸を製造する方法も、同様に触媒として銅化合物及びマンガン化合物を用いて実施している。金属の総量は、アルデヒド、酸及び触媒よりなる溶液の全重量を規準として10~200 ppmの範囲にある。マンガンと銅とは約3:1~約1:1のモル比で使用される。この方法の欠点としては、酸を蒸留精製した際に生じそして蒸留装置に機械的損傷をもたらす銅製膜が生じることを記載している。この問題を回避するために、蒸留を酸素の存在下に実施することを推奨している。

【0006】

20

公告されたドイツ特許出願公告第2,604,545号明細書の対象は、一般式



[式中、nは2~18の値を意味する。]

で表されるアルキルカルボン酸を、一般式C_nH_{2n}のオレフィンをヒドロホルミル化(オキソ合成の名称でも知られている)することによって及びヒドロホルミル化の際に生じる反応混合物を直接酸化することによって製造することである。この関係において“直接”とは、ヒドロホルミル化混合物の処理を予めに行わずに、後続の酸化反応をロジウムの存在下で行うことを意味する。この公知の酸化法は異性体のC₉~C₁₆-脂肪酸混合物を製造するのに特に役立つ。オキソ合成の原料オレフィンとしてはプロパン及びブテンの二量体及び三量体が特に適しているが、中でもイソブテン二量体(2,4,4-トリメチルペンテン-1)が適する。二段階法の両方のそれぞの反応、即ち、ヒドロホルミル化並びに酸化反応は化合物の状態のロジウムによって触媒作用される。それ故に、酸化反応に付される反応混合物中のロジウム濃度はヒドロホルミル化生成物中の比較的に多いロジウム成分によって決められる。方法全体の経済性を保証するためには、貴金属を適当な手段によって、方法の最終生成物、即ちカルボン酸からできるだけ完全に回収する必要がある。更に存在する濃度のロジウムが酸化反応の間に不所望の副反応を促進させるのを排除できず、実施例が示すようにカルボン酸収率がこの方法を工業的に利用するのに不十分である。

30

【0007】

LARKINは“J.Org.Chem.”、1990、55、第1563頁以降で、アルデヒド類をカルボン酸に商業的に酸化する際に触媒が存在することには、副反応の触媒作用をし得る痕跡量の金属塩が反応混合物中に存在するので注意をすることを報告している。金属塩の生成は、金属製プラント要素の腐食を減少させる。触媒の機能は腐食生成物の作用を過度に相殺することである。

40

【0008】

“Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie”、第4版、1975、第9巻にも、酸化に使用される原料アルデヒド中の金属性不純物のマイナスな影響について何度も言及されている。例えばブチルアルデヒドに溶解された鉄塩及びコンバルト塩はブチルアルデヒドから酪酸への酸化の際に多量の副生成物がもたらされそして2-エチルヘキサナルから2-エチルヘキサン酸への酸化の際には重金属イオンが原料アルデヒドからヘプタンへの

50

脱カルボニル反応が促進される(1.c.第144頁左欄)。

【0009】

従来技術においては、触媒添加物の作用が酸化反応に使用されるアルデヒドの構造に左右されることを指摘している。例えばドイツ特許第950,007号明細書からは、所望のカルボン酸を高収率で、かつ、高純度で得るために、-位で分岐したアルデヒド類の酸化は少量のカルボン酸アルカリ塩の添加によって促進されることが公知である。

【0010】

特開昭53-105413号公報の教授するところによれば、-分岐した脂肪族カルボン酸を製造するには、-分岐した脂肪族アルデヒドを、(反応系全体を規準として)0.01~10重量%の量で使用されるリチウム化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下に酸素で酸化する。

10

【0011】

フランス特許出願公開第2,769,624号明細書に記載の方法の特徴は、低い反応温度、即ち0~25の温度を保持することである。この方法も同様に、補助物質としてアルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物の存在を必要としている。これらの化合物によりどんな特別な効果が発揮されるのか、即ちこれらが、公知の通り、反応の選択性だけを改善するのか又は選択された低温のもとで反応速度も高めることができるのかどうかについて言及されていない。

【0012】

従ってこの従来技術は、カルボニル炭素原子に隣接する炭素原子が分岐を有する-分岐アルデヒドを酸化する場合に、選択性を改善するために少量のアルカリ金属カルボキシレートを添加することを推奨している。しかしながらこの種の添加物はそれの抑制作用のために反応時間の遅延をもたらす。-分岐アルデヒド類の内では、多量に2-エチルヘキサン酸に更に加工される2-エチルヘキサナルが特に経済的に重要である。

20

【0013】

-位、即ちカルボニル炭素原子に隣接する炭素原子に分岐を持つアルデヒドの酸化も同様に触媒の添加下に行うことができる。多い割合の-アルキル分岐結合を持つ経済的に重要なアルデヒドは、工業的に容易に入手し得るジイソブテン(2,4,4-トリメチルペンテン-1)のヒドロホルミル化によって得られる。ドイツ特許出願公開第2,604,545A1号明細書に従うロジウムの存在下での酸化反応は、異性体のC₉-脂肪酸と多量の3,5,5-トリメチルヘキサン酸(しばしばイソノナン酸とも称する)との混合物をもたらす。-アルキル分岐したアルデヒド類、例えばイソバレルアルデヒドをアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの存在下に酸化することがドイツ特許出願公開第732,720A1号明細書から公知である。

30

【0014】

線状アルデヒドはドイツ特許第10,010,771C1号明細書の教示によれば遷移金属又はその化合物の存在下に対応するカルボン酸に転化できる。

【0015】

ドイツ特許第10,010,771C1号明細書も同様に、-分岐したアルデヒドとして2-メチルブタナルを酸化する際にアルカリ塩と遷移金属との混合物を使用することを開示している。

40

【0016】

英国特許出願公開第856,962号明細書から、コバルト塩及び/又はマンガン塩とアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩との混合物の存在下で実施される、飽和脂肪族モノカルボン酸を製造する酸化法が公知であり、この場合にはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が酸化分解を抑える働きをする。例えばピロピオンアルデヒドの酸化が開示されている。この場合には、コバルト又はマンガン又はこれらの混合物が1モルのプロピオニアルデヒド当たり0.00001~1.0モルの量で添加される。

【0017】

未公開のドイツ特許出願番号第102004055252.5-44号は、直鎖状の及

50

び - アルキル分岐した炭素原子数 5 ~ 13 の脂肪族アルデヒドを接触酸化して相応するカルボン酸とすることに関する。この接触酸化法の特徴は、使用するアルデヒド 1 モル当たり 1 ~ 10 ミリモル (アルカリ金属又はアルカリ土類金属として計算して) のアルカリ金属 - 又はアルカリ土類金属カルボキシレート及び元素周期律表の第 5 ~ 11 族の金属又はそれらの化合物又は該金属と該化合物の混合物 0.1 ~ 5.0 ppm との混合物よりなる触媒系を使用することである。ppm 表示は遷移金属として計算して、使用したアルデヒドを規準とする。

【発明の開示】

【0018】

本発明者は驚くべきことに、アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートと元素周期律表の第 5 ~ 11 族の遷移金属との混合物よりなる触媒系が新鮮な触媒混合物としてでなく、アルデヒド酸化反応からの反応生成物として使用した場合に、ドイツ特許出願番号第 102004055252.5 - 44 号に従う酸化法がアルデヒドを相応するカルボン酸に高い選択性で転化することに関する更に改善することを見出した。アルデヒド酸化反応でのこの反応生成物の製造は触媒系のプレホーミング又は活性化とも見なすことができる。アルデヒド酸化反応の終了後に、生じたカルボン酸、未反応原 10 料アルデヒド並びに他の揮発性成分を蒸留除去しそして反応生成物を含有する蒸留残さを本来のアルデヒド酸化反応のために使用する。

【0019】

更に本発明者は、驚くべきことに、アルデヒド類の酸化挙動に触媒系のプレホーミングの有利な効果がアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート及び元素周期律表の第 5 ~ 11 族の遷移金属を含有する触媒系に限定されることなく、元素周期律表の第 4 ~ 12 族の金属又は金属化合物並びにセリウム又はランタンを含有する触媒系の場合にもあることを見出した。 20

【0020】

それ故に本発明は、炭素原子数 5 ~ 13 の直鎖状の及び - アルキル分岐した脂肪族カルボン酸を相応するアルデヒド類から酸素又は酸素含有ガス混合物で 20 ~ 100 で液相での酸化によって接触的に製造する方法において、アルデヒドの酸化反応を本来のアルデヒド酸化反応を含めた別のアルデヒド酸化反応からの反応生成物である触媒系の存在下 30 に行い、その際に前記別のアルデヒド酸化反応を、使用されるアルデヒド 1 モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ 0.5 ミリモル ~ 5 ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として 0.05 ~ 5.0 ppm の、元素周期律表の第 4 ~ 12 族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び / 又は金属化合物の混合物の存在下に実施することを特徴とする、上記方法に関する。

【0021】

驚くべきことに、僅かな量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート及び僅かな量の選択された金属又は該金属の化合物を含有し、かつ、アルデヒド酸化反応からの反応生成物である触媒系の存在下に実施した場合に、直鎖状の及び - アルキル分岐した脂肪族アルデヒドを純粹酸素又は酸素含有ガス混合物を用いて高い選択率で、かつ、同時に高い転化率で相応するカルボン酸に転化することに成功した。 40

【0022】

新規方法の本質的な特徴は、アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び触媒作用金属をアルデヒド酸化反応からの反応生成物の状態で使用することにある。驚くべきことに、アルデヒド酸化反応からのその反応生成物の状態で使用される触媒系が所望のカルボン酸への高い選択率の他にアルデヒド酸化反応の際に転化率の顕著な増加を実現し、結果として、金属、好ましくは微細な状態のそれ又は市販の金属塩、例えば酢酸塩、アセチルアセテート、金属カルボニル、炭酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩又は金属酸化物から製造される新鮮な触媒系を用いて実施する方法 50

に比較して、総合的に所望のカルボン酸の高い収率を達成することが判った。

【0023】

反応生成物の状態の触媒系の製造は、別のアルデヒド酸化反応で行い、その際に本来の酸化段階でも出発物質として役立つアルデヒドを酸化するのが好ましい。この反応生成物の製造及び本来の酸化反応も同様に同じ反応条件で実施するのが好ましく、その際に異なるアルデヒドの使用及び反応生成物の製造の際の異なる反応条件の調整及び別の本来の酸化反応も排除されない。

【0024】

使用した金属を、触媒系のプレホーミング又は活性化とも称することができるアルデヒド酸化反応で別に反応させた後に、反応混合物から、生じたカルボン酸、未反応原料アルデヒド及び別の揮発性成分を留去しそして反応生成物を含有する蒸留残さを後続の本来のアルデヒド酸化反応に使用する。

【0025】

後続の本来のアルデヒド酸化反応からの粗カルボン酸混合物を蒸留処理した際に生じる触媒含有残さは、次に触媒として後のアルデヒド酸化反応のために再び使用することができる。再使用のために触媒系を特別に精製する必要がない。従って、蒸留残さ中に含まれる、本来の酸化反応用の触媒系はアルデヒド酸化反応からの反応生成物とも解される。

【0026】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する場合には、アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの使用量は1モルのアルデヒド当たり、アルカリ金属又はアルカリ土類金属として換算してそれぞれ0.5~5ミリモルである。

【0027】

添加されるアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの総量は、それらの混合物の状態も含めて、1モルのアルデヒドを規準として最高5ミリモルの合計値を超えるべきでない。

【0028】

1モルのアルデヒド当たり、アルカリ金属又はアルカリ土類金属として換算してそれぞれ1~5ミリモル、特に好ましくは1~3ミリモルのアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートを添加した場合に、特に高い収率が達成される。

【0029】

アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートを単一の化合物として使用する必要はない。これら化合物の混合物並びにアルカリ金属カルボキシレート及びアルカリ土類金属カルボキシレートの混合物も同様に使用することができるが、その場合には酸化反応の際に生じるカルボン酸のカルボキシレートを使用するのが合目的である。しかしながら単一の化合物、例えばカルボン酸リチウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸ナトリウム、カルボン酸マグネシウム、カルボン酸カルシウム又はカルボン酸バリウム、例えばイソノナン酸カリウム、イソノナン酸ナトリウム、イソノナン酸カルシウム、イソノナン酸バリウム、ペンタン酸カリウム、ペンタン酸ナトリウム、ペンタン酸カルシウム又はペンタン酸バリウムを使用するのが有利である。

【0030】

一般にアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートを含有する溶液は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含有する水溶液を過剰のそれぞれ所望のカルボン酸で中和することによって製造されそしてアルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する際にこの溶液を酸化すべきアルデヒドに添加する。アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物としては水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩が特に適している。

【0031】

しかし、反応条件のもとでカルボキシレートに転化されるアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加することによって反応混合物中でアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートを製造することも可能である。例えばアルカリ

10

20

30

40

50

金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩又は酸化物が本発明の方法で使用できる。それらの添加は固体状態でも又は水溶液でも行うことができる。

【0032】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する場合には、酸化混合物に、アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの他に元素周期律表（1985年のIUPAC推奨規格に従うバージョン）の第4～12族の金属の少なくとも1種類、セリウム又はランタン又はそれら金属の化合物の少なくとも1種類を添加する。金属を元素状態で触媒として使用する場合には、それらを反応混合物に再分散した状態に添加するのが有利である。元素状の金属の代わりに触媒としてそれら金属の化合物も使用できる。その際に化合物の種類には制限がない。特別な理由が存在しない限り、可溶性でそれ故に特に活性の金属化合物を予めに生成することによって反応の開始が遅延するのを避けるために、初めから反応媒体に溶解している化合物が有利である。

10

【0033】

第4～12族の非常に僅かな量で触媒的に有効な金属には、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、亜鉛、好ましくはクロム、チタン、鉄、銅、亜鉛、特に好ましくはチタン、鉄及びクロムがある。同様にセリウム及びランタンも活性金属であることがわかっている。反応混合物中に可溶性の化合物としては塩、特に有機酸の塩を使用する。その際に、別の本来のアルデヒド酸化反応の結果物である酸のカルボキシレートが特に有利である。本発明に従って使用される金属の他の適する化合物には、錯塩化合物、例えばアセチルアセトナート、メチルカルボニル又は市販の金属塩、例えば酢酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩又は金属酸化物又は金属アルコラートがある。

20

【0034】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造するためには、触媒として有効な金属又は触媒として有効な金属を含有する化合物を純粋物質として使用する必要はない。勿論、上記金属あるいは金属化合物の混合物及び金属と金属化合物との混合物もプレホーミング触媒系を製造するのに使用することができる。

【0035】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する場合には、金属と酸化すべきアルデヒドとの最高重量比を守る。本発明によれば、この重量比の上限は5 ppmであり、即ち10⁶重量部のアルデヒド当たり5重量部の触媒金属である。10⁶重量部のアルデヒド当たり0.1～3重量部の触媒金属、好ましくは0.1～2重量部の触媒金属を使用するのが特に有利であることがわかっている。触媒金属とアルデヒドとの間の上述の比は金属化合物を使用する場合にも当てはまる。即ち使用する化合物の量はその金属含有量で算出される。触媒として有用な種々の金属あるいは金属化合物の混合物及び金属と金属化合物との混合物を使用する場合にも、このことは当てはまる。

30

【0036】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造は20～100、好ましくは20～80、特に好ましくは40～80の範囲内の温度で実施する。一定していても又は変動してもよい温度条件は出発材料及び反応環境の個々の要求に合わせることができる。

40

【0037】

反応成分相互の反応は大気圧で実施するのが特に好ましいが、高めた圧力も排除されない。一般に大気圧～1.0 MPa、好ましくは大気圧～0.8 MPaの範囲内の圧力で実施する。

【0038】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造するために必要な反応時間は、中でも反応温度、供給原料の種類及び反応成分相互の量比に左右される。一般に30分～20時間、特に2～8時間である。

【0039】

反応混合物を次いで蒸留しそして既に得られた所望のカルボン酸を分離除去する。同様

50

に蒸留で分離される残量のアルデヒドは本来の別のアルデヒド酸化反応で再び使用される。この蒸留は、一般に、アルデヒド酸化反応からの反応生成物、活性化された触媒系も溶解含有する蒸留残さが工業的に取り扱うこともできる限り、例えば十分にポンプ搬送できる限り継続する。

【0040】

蒸留残さ中に含まれる、アルデヒド酸化反応からの反応生成物は、次いで本来の酸化反応において、好ましくはアルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する際に使用されるのと同じアルデヒドである酸化用アルデヒドに添加する。

【0041】

使用される金属量並びに金属と酸化すべきアルデヒドとの間の重量比は、この場合、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する際に使用される量及び比に相当する。

【0042】

本発明の方法の別の一つの実施態様においては、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する際に、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と元素周期律表の第4～12族の触媒として有効な金属、並びにセリウム又はランタンを、後続の本来のアルデヒド酸化反応のためにアルデヒド酸化反応からの反応生成物を直接的に使用する場合に必要とされる量の5倍まで、好ましくは3倍までの金属量を用いて実施することも可能である。本発明の方法のこの実施態様の場合には、生じたカルボン酸、未反応の残留アルデヒド並びに別の揮発性成分の蒸留分離除去後に、生じる蒸留残さを全て使用するだけでなく、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を後続の本来のアルデヒド酸化反応に直接的に使用する場合に調整する範囲内に、酸化すべきアルデヒド中の金属含有量があるような量で後続の本来のアルデヒド酸化反応に使用する。

【0043】

それ故に本発明は、炭素原子数5～13の直鎖状の及び -アルキル分岐した脂肪族カルボン酸を、相応するアルデヒド類を酸素又は酸素含有ガス混合物で20～100で液相で酸化することによって接触的に製造する方法において、アルデヒドの酸化反応をアルデヒド酸化反応からの反応生成物である触媒系の存在下に行い、その際にアルデヒド酸化反応を、使用されるアルデヒド1モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ2.5ミリモル～25ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として0.25～25ppmの、元素周期律表の第4～12族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び/又は金属化合物の混合物の存在下に実施し、そして該触媒をアルデヒドの酸化反応のために、アルデヒドの酸化反応を使用されるアルデヒド1モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ0.5ミリモル～5ミリモルの量のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又はそれらの混合物、及び使用されるアルデヒドを規準として0.05～5.0ppmの、元素周期律表の第4～12族の金属、セリウム又はランタン又は相応する量のそれら金属の化合物又はそれら金属及び/又は金属化合物の混合物の存在下に実施するような量で使用することを特徴とする、上記方法にも関する。

【0044】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造の際にアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの使用量が、使用されるアルデヒド1モル当たりにアルカリ金属又はアルカリ土類金属に換算してそれぞれ1.5ミリモル～15ミリモルであるのが有利である。元素周期律表の第4～12族の触媒活性金属、セリウム又はランタンを、使用されるアルデヒドを規準として0.15～15ppmの量で存在させるのが好ましい。

【0045】

触媒のプレホーミング及びカルボン酸、残留アルデヒド及び揮発性成分の蒸留分離除去を行った後に、生じた蒸留残さの一部を本来のアルデヒド酸化反応のために使用する。この一部の量は、アルカリ金属カルボキシレート及びアルカリ土類金属カルボキシレート及

10

20

30

40

50

び元素周期律表の第4～12族の触媒活性金属、セリウム又はランタンの存在する量が、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を後続の本来のアルデヒド酸化反応に直接的に使用する時に使用する量に相当するように使用する。

【0046】

使用するこの金属量は工業的要件にとっても十分である反応速度を保証する。しかしながら不所望の副反応を生じさせず、結果としてアルデヒドは殆ど専ら相応するカルボン酸に転化される。更に使用される金属量は、方法の経済性の観点においても、例えば高価な貴金属を使用する場合にも、種々の用途分野で要求されるカルボン酸の純度に関しても、反応生成物から回収あるいは除去する必要がない程に僅かである。

【0047】

本来の後続アルデヒド酸化反応で選択される温度及び圧力範囲も、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を製造する際に用いられる条件に相当している。

【0048】

従って、直鎖状の及び - アルキル分岐した炭素原子数5～13の脂肪族アルデヒドの酸化反応は、20～80、好ましくは40～80の範囲内の温度及び大気圧～1.0 MPa、特に好ましくは大気圧～0.8 MPaの範囲内の圧力で実施される。

【0049】

酸化反応に必要な反応時間は中でも反応温度、使用物質の種類及び反応成分相互の量比に左右される。一般にこれは30分～20時間、特に2～8時間である。

【0050】

酸化剤としては、アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造の際にも及び別の本来のアルデヒド酸化反応においても分子状酸素又は分子状酸素含有ガス混合物を使用する。この種のガス混合物の他の成分は不活性ガス、例えば窒素、希ガス及び二酸化炭素がある。酸素含有ガス混合物の不活性成分の割合は90容量%まで、好ましくは30～80容量%である。特に有利な酸化剤は酸素又は空気である。

【0051】

アルデヒドはそのままで又は反応条件のもとで不活性な溶剤に溶解して使用することができる。適する溶剤の例にはケトン類、例えばアセトン；エステル、例えば酢酸エチル；炭化水素、例えばトルエン；及びニトロ炭化水素、例えばニトロベンゼンがある。アルデヒドの濃度は溶剤へのその溶解性によって制限される。

【0052】

触媒系のプレホーミング段階並びに本来のアルデヒド酸化反応は不連続的にも連続的にも実施できる。未反応成分の再循環は両方の場合とも可能である。

【0053】

酸化の後に生じる粗酸混合物から通常の条件のもとでの蒸留によって純粋なカルボン酸が得られる。アルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート及び触媒金属を含有する蒸留残さを分離しそして場合によっては新鮮なアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート又は反応条件のもとでカルボキシレートに転化するアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物並びに触媒金属の添加後に原料アルデヒドに加えてもよい。

【0054】

本発明の方法の実証された一つの実施態様によれば、アルデヒドをアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの存在下に触媒金属と一緒に適当な反応器、例えば場合によっては充填物を含有した、流入板を備えた管状反応器に入れ、そして酸素又は酸素含有ガス混合物をアルデヒドを通して下方から導入する。触媒系のプレホーミングにおいても同様に実施する。

【0055】

別の一つの実施態様においては、反応器として充填物を含有する散液塔(trickle tower)を使用する。充填物上にアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート並びに触媒金属を含有するアルデヒドが散液されそして塔中に同時に並流又は

10

20

30

40

50

向流状態で酸素又は酸素含有ガス混合物が導入される。

【0056】

直鎖の又は - アルキル分岐した炭素原子数 5 ~ 13 のアルデヒドの酸化がこの新規方法の根源である。 - アルキル分岐したアルデヒドとは、 - アルキル分岐の他に他の側位基が炭素原子骨格にあるアルデヒドをも意味する。アルデヒドの出所は特定の製造方法に限定されるものではない。その入手し易さのためにオキソ合成によって、即ち炭素原子数 4 ~ 12 のオレフィンと一酸化炭素及び水素との反応によって製造されるアルデヒドが特に有利である。この関係では、アルデヒドを製造するためのオキソ合成のどんな特別な実施態様を利用するかは重要ではなく、例えばコバルト又はロジウムを触媒として使用するかどうかにも、金属を単独で又は錯塩形成剤といっしょに使用するかどうかにも及び触媒が反応混合物中に均一に溶解しているか又は特有の不均一相を形成しているかも重要ではない。

【0057】

本発明の方法はジイソブチレンを用いて実施されるオキソ合成の反応生成物からイソノナン酸を製造するのに特に適している。ジイソブチレンのオキソ合成の工業的に容易に製造できる反応生成物は主成分として 3, 5, 5 - トリメチルヘキサナルを並びに僅かな量の 3, 4, 4 - 及び 3, 4, 5 - トリメチルヘキサナルを含有している。更に僅かな量の - 位で分岐していないアルデヒド、例えば 2, 5, 5 - トリメチルヘキサナル、4, 5, 5 - トリメチルヘキサナル及び 6, 6 - ジメチルヘプタナルも添加してもよい。工業的に容易に製造できる異性体ノナナルの混合物の酸化も本発明の方法に従ってイソノナン酸の優れた選択的生成のもとで顕著な転化率の向上をもたらす。

【0058】

本発明の方法は同様に n - ペンタナル、n - ヘプタナル、n - ノナナル並びにイソバレルアルデヒドを相応するカルボン酸に酸化するのに非常に適している。

【0059】

以下の実施例において、n - ペンタン酸及びイソノナン酸の製造を請求項に記載の方法に従って説明する。

【0060】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造を、本発明に従ってアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレート及び触媒金属の存在下に、酸化すべきアルデヒドの酸素酸化によって実施する。揮発成分の蒸留分離後に生じる蒸留残さを後続のアルデヒド酸化反応のための触媒系として使用する。

【0061】

それぞれの実験結果は以下のパラメータによって報告する：

- ・ アルデヒド転化率；
- ・ 選択率（これは反応したアルデヒドを規準とする反応生成物中のカルボン酸の割合で算出される）；
- ・ カルボン酸の収量。

【0062】

勿論、新規の方法は以下に記載の実施例に限定されない。

[実施例]

1. アルデヒド酸化反応のために、アルデヒド酸化反応からの反応生成物を直接的に使用；

手順：

アルデヒドからカルボン酸への液相酸化を内径 38 mm で長さ 15 cm のガラス製気泡塔反応器で実施する。反応挙動次第でこの反応器は熱交換器に連結された水循環系によって壁面から冷却又は加熱し、その様にして内部温度を一定に保つ。酸素は気泡塔に連結された最大孔幅 16 ~ 40 μm のガス濾過板を通して下方から供給する。

【0063】

反応の完了後に、粗酸を簡単な減圧蒸留装置で 100 hPa の圧力で完全に蒸留し、残

10

20

30

40

50

る残さを新鮮なアルデヒドと混合しそして生じる溶液を次に酸化する。

【0064】

アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造（新鮮な触媒を使用）、触媒のプレホーミング：

酸化のための原料は以下の混合物よりなる：

- a) 760.0 g のアルデヒド；
- b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物をカルボン酸に1:4のモル比で溶解することによって製造された、カルボン酸中のアルカリ金属カルボキシレート又はアルカリ土類金属カルボキシレートの均一溶液；
- c) 金属含有酸（該酸も同様にそれぞれの目的生成物である）；
- d) 一定量の純粹カルボン酸（同様に該酸はそれぞれの目的生成物である）；

10

b) 及び c) の溶液の代わりに、適当な金属化合物と直接的に混合する b) に従う溶液を使用してもよい。b) ~ d) の所で使用したカルボン酸量は原則として40.0 g の合計量に一致する。これに関する詳細な表示は各実施例を参照。

【0065】

本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

本来のアルデヒド酸化反応のための原料は以下の成分の混合物である：

- a) 760.0 g のアルデヒド；
- b) アルデヒド酸化反応又は触媒を再使用する場合には前のアルデヒド酸化反応からの反応生成物の蒸留残さ（一般に40 g より少ない）；
- c) 一定量の純粹カルボン酸（同様にそれぞれの目的生成物）。

20

【0066】

b) ~ c) の所で使用したカルボン酸量は原則として40.0 g の合計量に一致する。これに関する詳細な表示は各実施例を参照。

【0067】

実験の評価：

G C - 分析で報告された値は面積百分率であり、使用の際に各場合に既に存在する成分も含む。アルデヒド及びカルボン酸の使用量が760.0 g あるいは40.0 g に常に一定に保たれているので、一連の実験でのG C - 分析を比較することができる。

30

【0068】

転化率、選択率並びに収量を表示する際には、使用したカルボン酸の量は計算値から除かれており、従ってこれらの表示は酸化反応の結果だけに関するものであり、即ちそれらのアルデヒド転化率並びにその際に生じるカルボン酸の量に関する。

【実施例1】

【0069】

n - ペンタン酸の製造：

酸化反応で使用したアルデヒドは以下の組成を有している：

G C - 分析： 0.06 % の初流成分

0.64 % のイソペンタナル

99.15 % のn - ペンタナル

0.10 % のn - ペンタン酸

0.05 % のその他

40

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒（鉄 / カリウムの組合せ）の使用

酸化のための原料バッチは、760.0 g のn - ペンタナル、1.52 mg の鉄（酢酸鉄（II）として導入）を含有する37.3 g のn - ペンタン酸、並びに1.24 g のn - ペンタン酸カリウム、2.70 g のn - ペンタン酸及び0.65 g の水よりなる4.59 g の溶液の均一な混合物よりなる。

【0070】

50

50 一定で、かつ、106リットルの酸素全使用量(20で測定)にて2.5時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

GC-分析： 0.11%の初流成分

0.07%のイソペントナール

11.34%のn-ペントナール

0.26%の成分

0.55%のイソペントン酸

87.26%のn-ペントン酸

0.41%の後流出成分

転化率(n-ペントナールに関する)は理論値の86.1%であり、n-ペントン酸を生じる選択率は理論値の98.8%である。これらから85.1%の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で4回戻した。4回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは760.0gのn-ペントナール、38.9gの蒸留残さ(1.2gのn-ペントン酸カリウムが含まれている)及び2.3gのn-ペントン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0071】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件(2.5時間の反応時間、50の反応温度、106リットルの酸素(測定温度20))で行った。以下の組成の粗酸が得られた：

0.16%の初流成分

0.03%のイソペントナール

0.33%のn-ペントナール

0.37%の成分

0.57%のイソペントン酸

92.92%のn-ペントン酸

0.62%の後流出成分

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の86.1%のアルデヒド転化率が4回目の触媒再使用の際に93.4%に増加し、収率はこの実験の場合には85.1%から92.3%に改善した。

【実施例2】

【0072】

イソノナン酸の製造：

原料アルデヒド GC-分析： 1.55%の初流成分

96.55%のイソノナナル

1.34%のイソノナノール

0.07%のイソノナン酸

0.49%のその他成分

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒(鉄/カリウムの組合せ)の使用

酸化のための原料バッチは、760.0gのイソノナナル、0.76mgの鉄を含有する34.9gのイソノナン酸、並びに2.10gのイソノナン酸カリウム、5.07gのイソノナン酸及び0.79gの水よりなる7.96gの溶液の均一混合物よりなる。

【0073】

60 一定で、かつ、64.4リットルの酸素全使用量(20で測定)にて2時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

1.76%の初流成分

10.07%のイソノナナル

1.22%のイソノナノール

85.55%のイソノナン酸

10

20

30

40

50

1.40%のその他成分

転化率(イソノナナルに関する)は理論値の88.0%であり、イソノナン酸を生じる選択率は理論値の97.8%である。これらから86.1%の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応;触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で3回戻した。3回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは760.0gのイソノナナル、36.9gの蒸留残さ(2.1gのイソノナン酸カリウムが含まれている)及び5.2gのイソノナン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0074】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件(2時間の反応時間、60の反応温度、64.4リットルの酸素(測定温度20))で行った。以下の組成の粗酸が得られた:

2.03%の初流成分
3.18%のイソノナナル
1.22%のイソノナノール
91.30%のイソノナン酸
2.27%のその他成分

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の88.0%のアルデヒド転化率が3回目の触媒再使用の際に96.2%に増加し、収率はこの実験の場合には86.1%から92.2%に改善した。

【実施例3】

【0075】

n-ペンタン酸の製造:

原料アルデヒド G C - 分析: 0.06%の初流成分

0.64%のイソペントナナル
99.15%のn-ペントナナル
0.10%のn-ペンタン酸
0.05%のその他

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造;新鮮な触媒(銅/カリウムの組合せ)の使用

酸化のための原料バッチは、760.0gのn-ペントナナル、0.76mgの銅を含有する37.3gのn-ペンタン酸、並びに1.24gのn-ペンタン酸カリウム、2.70gのn-ペンタン酸及び0.65gの水よりなる4.59gの溶液の均一な混合物となる。

【0076】

50 一定で、かつ、106リットルの酸素全使用量(20で測定)にて2.5時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた:

G C - 分析: 0.17%の初流成分

0.05%のイソペントナナル
8.57%のn-ペントナナル
0.28%の成分
0.55%のイソペントナント酸
90.26%のn-ペントナント酸
0.12%の後流出成分

転化率(n-ペントナナルに関する)は理論値の89.5%であり、n-ペンタン酸を生じる選択率は理論値の98.7%である。これらから88.3%の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応;触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で2回戻した。2回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは760.0gのn-ペントナナル、37.3gの蒸留残さ(1.2gのn-ペンタン酸カリウムが含まれている)及

10

20

30

40

50

び 3 . 9 g の n - ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【 0 0 7 7 】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件 (2 . 5 時間の反応時間、 5 0 の反応温度、 1 0 6 リットルの酸素 (測定温度 2 0)) で行った。以下の組成の粗酸が得られた :

0 . 2 5 % の初流成分	10
0 . 0 1 % のイソペンタナル	
2 . 1 0 % の n - ペンタナル	
0 . 3 2 % の成分	
0 . 5 9 % のイソペンタン酸	
9 6 . 4 4 % の n - ペンタン酸	
0 . 2 9 % の後流出成分	

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の 8 9 . 5 % のアルデヒド転化率が 2 回目の触媒再使用の際に 9 7 . 4 % に増加し、収率はこの実験の場合には 8 8 . 3 % から 9 5 . 8 % に改善した。

【 実施例 4 】

【 0 0 7 8 】

n - ペンタン酸の製造 :

原料アルデヒド G C - 分析 :

0 . 0 5 % の初流成分	20
0 . 3 6 % のイソペンタナル	
9 9 . 4 6 % の n - ペンタナル	
0 . 0 9 % の n - ペンタン酸	
0 . 0 4 % のその他	

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造 ; 新鮮な触媒 (クロム / カリウムの組合せ) の使用

酸化のための原料バッチは、 7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、 0 . 7 6 m g のクロムを含有する 3 7 . 3 g の n - ペンタン酸、並びに 1 . 2 4 g の n - ペンタン酸カリウム、 2 . 7 0 g の n - ペンタン酸及び 0 . 6 5 g の水よりなる 4 . 5 9 g の溶液の均一な混合物よりなる。

【 0 0 7 9 】

5 0 一定で、かつ、 1 0 6 リットルの酸素全使用量 (2 0 で測定) にて 2 . 5 時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた :

G C - 分析 : 0 . 2 0 % の初流成分

0 . 0 4 % のイソペンタナル	40
6 . 6 4 % の n - ペンタナル	
0 . 3 9 % の成分	
0 . 5 6 % のイソペンタン酸	
9 1 . 7 7 % の n - ペンタン酸	
0 . 4 0 % の後流出成分	

転化率 (n - ペンタナルに関する) は理論値の 9 1 . 8 % であり、 n - ペンタン酸を生じる選択率は理論値の 9 8 . 3 % である。これらから 9 0 . 3 % の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応 ; 触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で 2 回戻した。2 回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは 7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、 3 6 . 3 g の蒸留残さ (1 . 2 g の n - ペンタン酸カリウムが含まれている) 及び 4 . 9 g の n - ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【 0 0 8 0 】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件 (2 . 5 時間の反応時間、 5 0 の反応温度、 1 0 6 リットルの酸素 (測定温度 2 0)) で行った。以下の組成の粗

酸が得られた：

0 . 4 7 % の初流成分
 0 . 0 1 % のイソペンタナル
 1 . 4 3 % の n - ペンタナル
 0 . 5 7 % の成分
 0 . 5 8 % のイソペンタン酸
 9 6 . 4 1 % の n - ペンタン酸
 0 . 5 3 % の後流出成分

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の 9 1 . 8 % のアルデヒド転化率が 2 回目の触媒再使用の際に 9 8 . 2 % に増加し、収率はこの実験の場合には 9 0 . 3 % から 9 5 . 9 % に改善した。

【実施例 5】

【0081】

n - ペンタン酸の製造：

原料アルデヒド G C - 分析：

0 . 0 6 % の初流成分
 0 . 6 4 % のイソペンタナル
 9 9 . 1 5 % の n - ペンタナル
 0 . 1 0 % の n - ペンタン酸
 0 . 0 5 % のその他

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒（鉄 / バリウムの組合せ）の使用

酸化のための原料バッチは、7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、1 . 5 2 m g の鉄を含有する 2 7 . 4 g の n - ペンタン酸、並びに 3 . 0 0 g の n - ペンタン酸バリウム、1 2 . 6 2 g の n - ペンタン酸及び 1 . 5 9 g の水よりなる 1 7 . 2 1 g の溶液の均一な混合物よりなる。

【0082】

5 0 一定で、かつ、1 0 6 リットルの酸素全使用量（2 0 で測定）にて 2 . 5 時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

G C - 分析：

0 . 1 6 % の初流成分
 0 . 0 8 % のイソペンタナル
 1 2 . 0 0 % の n - ペンタナル
 0 . 1 8 % の成分
 0 . 5 5 % のイソペンタン酸
 8 6 . 7 6 % の n - ペンタン酸
 0 . 2 7 % の後流出成分

転化率（n - ペンタナルに関する）は理論値の 8 5 . 3 % であり、n - ペンタン酸を生じる選択率は理論値の 9 9 . 1 % である。これらから 8 4 . 5 % の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で 2 回戻した。2 回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは 7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、4 2 . 5 g の蒸留残さ（3 . 0 g の n - ペンタン酸バリウムが含まれている）及び 0 . 5 g の n - ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0083】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件（2 . 5 時間の反応時間、5 0 の反応温度、1 0 6 リットルの酸素（測定温度 2 0 ））で行った。以下の組成の粗酸が得られた：

0 . 1 6 % の初流成分
 0 . 0 4 % のイソペンタナル

10

20

30

40

50

5 . 3 1 % の n - ペンタナル
 0 . 1 7 % の成分
 0 . 5 8 % のイソペンタン酸
 9 3 . 2 3 % の n - ペンタン酸
 0 . 5 1 % の後流出成分

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の 8 5 . 3 % のアルデヒド転化率が 2 回目の触媒再使用の際に 9 3 . 4 % に増加し、収率はこの実験の場合には 8 4 . 5 % から 9 2 . 5 % に改善した。

【実施例 6】

【0084】

n - ペンタン酸の製造 :

原料アルデヒド GC - 分析 :

0 . 0 6 % の初流成分
 0 . 6 4 % のイソペンタナル
 9 9 . 1 5 % の n - ペンタナル
 0 . 1 0 % の n - ペンタン酸
 0 . 0 5 % のその他

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造 ; 新鮮な触媒 (鉄 / ナトリウムの組合せ) の使用

酸化のための原料バッチは、 7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、 1 . 5 2 m g の鉄を含有する 3 7 . 3 g の n - ペンタン酸、並びに 1 . 1 0 g の n - ペンタン酸ナトリウム、 2 . 7 0 g の n - ペンタン酸及び 0 . 5 1 g の水よりなる 4 . 3 1 g の溶液の均一な混合物よりなる。

【0085】

5 0 一定で、かつ、 1 0 6 リットルの酸素全使用量 (2 0 で測定) にて 2 . 5 時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた :

GC - 分析 :

0 . 1 3 % の初流成分
 0 . 0 6 % のイソペンタナル
 1 0 . 6 2 % の n - ペンタナル
 0 . 3 2 % の成分
 0 . 5 1 % のイソペンタン酸
 8 8 . 1 8 % の n - ペンタン酸
 0 . 1 8 % の後流出成分

転化率 (n - ペンタナルに関する) は理論値の 8 7 . 0 % であり、 n - ペンタン酸を生じる選択率は理論値の 9 9 . 1 % である。これらから 8 6 . 2 % の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応 ; 触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で 2 回戻した。2 回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは 7 6 0 . 0 g の n - ペンタナル、 3 0 . 4 g の蒸留残さ (1 . 1 g の n - ペンタン酸ナトリウムが含まれている) 及び 1 0 . 8 g の n - ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0086】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件 (2 . 5 時間の反応時間、 5 0 の反応温度、 1 0 6 リットルの酸素 (測定温度 2 0)) で行った。以下の組成の粗酸が得られた :

0 . 1 4 % の初流成分
 0 . 0 3 % のイソペンタナル
 5 . 3 3 % の n - ペンタナル
 0 . 3 5 % の成分
 0 . 5 7 % のイソペンタン酸

10

20

30

40

50

93.27%のn-ペンタン酸
0.31%の後流出成分

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の87.0%のアルデヒド転化率が2回目の触媒再使用の際に93.4%に増加し、収率はこの実験の場合には86.2%から92.1%に改善した。

【実施例7】

【0087】

n-ペンタン酸の製造：

原料アルデヒド GC-分析：

0.06%の初流成分
0.64%のイソペンタナル
99.15%のn-ペンタナル
0.10%のn-ペンタン酸
0.05%のその他

10

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒（亜鉛／カリウムの組合せ）の使用

酸化のための原料バッチは、760.0 g のn-ペンタナル、0.76 mg の亜鉛を含有する37.3 g のn-ペンタン酸、並びに1.24 g のn-ペンタン酸カリウム、2.70 g のn-ペンタン酸及び0.65 g の水よりなる4.59 g の溶液の均一な混合物よりなる。

20

【0088】

50 一定で、かつ、106リットルの酸素全使用量（20で測定）にて2.5時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

GC-分析：

0.15%の初流成分
0.07%のイソペンタナル
11.44%のn-ペンタナル
0.25%の成分
0.55%のイソペンタン酸
87.34%のn-ペンタン酸
0.20%の後流出成分

30

転化率（n-ペンタナルに関する）は理論値の86.0%であり、n-ペンタン酸を生じる選択率は理論値の99.0%である。これらから85.1%の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で2回戻した。2回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは760.0 g のn-ペンタナル、36.5 g の蒸留残さ（1.2 g のn-ペンタン酸カリウムが含まれている）及び4.7 g のn-ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0089】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件（2.5時間の反応時間、50の反応温度、106リットルの酸素（測定温度20））で行った。以下の組成の粗酸が得られた：

0.18%の初流成分
0.02%のイソペンタナル
3.43%のn-ペンタナル
0.38%の成分
0.58%のイソペンタン酸
95.08%のn-ペンタン酸
0.33%の後流出成分

40

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の86.0%のアルデヒド転

50

化率が2回目の触媒再使用の際に95.7%に増加し、収率はこの実験の場合には85.1%から94.5%に改善した。

【実施例8】

【0090】

n-ペンタン酸の製造：

原料アルデヒド G C - 分析：

0.06%の初流成分	10
0.64%のイソペンタナル	
9.9.15%のn-ペンタナル	
0.10%のn-ペンタン酸	
0.05%のその他	

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒（鉄/カリウムの組合せ）の使用

酸化のための原料バッチは、760.0gのn-ペンタナル、1.52mgの鉄（酢酸鉄（II）として導入）を含有する37.3gのn-ペンタン酸、並びに1.24gのn-ペンタン酸カリウム、2.70gのn-ペンタン酸及び0.65gの水よりなる4.59gの溶液の均一な混合物よりなる。

【0091】

50 一定で、かつ、112リットルの酸素全使用量（20で測定）にて3時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

G C - 分析：

0.11%の初流成分
0.05%のイソペンタナル
8.21%のn-ペンタナル
0.26%の成分
0.57%のイソペンタン酸
9.0.46%のn-ペンタン酸
0.34%の後流出成分

転化率（n-ペンタナルに関する）は理論値の89.9%であり、n-ペンタン酸を生じる選択率は理論値の98.9%である。これらから88.9%の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

上記の実験でプレホーミングした触媒系を、酸蒸留の残さの状態で酸化反応に全部で4回戻した。4回目の触媒再使用の際に、酸化反応の原料バッチは760.0gのn-ペンタナル、38.9gの蒸留残さ（1.2gのn-ペンタン酸カリウムが含まれている）及び2.3gのn-ペンタン酸よりなる均一な混合物よりなる。

【0092】

酸化反応を触媒プレホーミングの場合と同様の上述の条件（3時間の反応時間、50の反応温度、112リットルの酸素（測定温度20））で行った。以下の組成の粗酸が得られた：

0.16%の初流成分	40
0.02%のイソペンタナル	
3.35%のn-ペンタナル	
0.38%の成分	
0.58%のイソペンタン酸	
9.4.94%のn-ペンタン酸	
0.57%の後流出成分	

触媒を再循環することによって、新鮮な触媒を使用した時の89.9%のアルデヒド転化率が4回目の触媒再使用の際に95.8%に増加し、収率はこの実験の場合には88.9%から94.4%に改善した。

【0093】

実施例 1 ~ 8 で使用した金属及び金属量を以下の表 1 に総括掲載する。実施例の結果が実証する通り、アルデヒド酸化反応からの反応生成物の状態の触媒系を使用した場合に、高いアルデヒド選択率の他にアルデヒド転化率が著しく改善される。これに対して新鮮の触媒を使用すると、アルデヒド酸化反応において例外なく比較的小さい転化率の値を示す。

【0094】

【表 1】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属及び遷移金属を用いて、n-ペンタナ
10 ル及びイソノナナルの相応するカルボン酸への酸化

実施例	酸	遷移金属	アルカリ金属	再使用の回数	反応時間
1	n-ペンタン酸	2 ppm の鉄	1 mmol のカリウム	4 回目の再使用	2.5 時間
2	イソノナン酸	1 ppm の鉄	2 mmol のカリウム	3 回目の再使用	2 時間
3	n-ペンタン酸	1 ppm の銅	1 mmol のカリウム	2 回目の再使用	2.5 時間
4	n-ペンタン酸	1 ppm のクロム	1 mmol のカリウム	2 回目の再使用	2.5 時間
5	n-ペンタン酸	1 ppm の鉄	1 mmol のバリウム	2 回目の再使用	2.5 時間
6	n-ペンタン酸	1 ppm の鉄	1 mmol のナトリウム	2 回目の再使用	2.5 時間
7	n-ペンタン酸	1 ppm の亜鉛	1 mmol のカリウム	2 回目の再使用	2.5 時間
8	n-ペンタン酸	2 ppm の鉄	1 mmol のカリウム	4 回目の再使用	3 時間

実施例	触媒プレホーミング時の値 [%]			アルデヒド酸化(再使用後の値) [%]		
	転化率	選択率	収率	転化率	選択率	収率
1	86.1	98.8	85.1	93.4	98.8	92.3
2	88.0	97.8	86.1	96.2	95.8	92.2
3	89.5	98.7	88.3	97.4	98.4	95.8
4	91.8	98.3	90.3	98.2	97.7	95.9
5	85.3	99.1	84.5	93.4	99.0	92.5
6	87.0	99.1	86.2	93.4	98.6	92.1
7	86.0	99.0	85.1	95.7	98.8	94.5
8	89.9	98.9	88.9	95.8	98.5	94.4

量表示は使用したアルデヒドを規準とする。

【0095】

2. アルデヒド酸化反応からの反応生成物をアルデヒド酸化反応のために一部使用：
一般的実験法は 1. の所に記載した通り実施した。

【実施例 9】

【0096】

n-ペンタン酸の製造：
原料アルデヒド GC - 分析：
0.06% の初流成分

10

20

30

40

50

0 . 6 4 % のイソペントナナル
 9 9 . 1 5 % の n - ペンタナル
 0 . 1 0 % の n - ペンタン酸
 0 . 0 5 % のその他

a) アルデヒド酸化反応からの反応生成物の製造；新鮮な触媒（鉄 / カリウムの組合せ）の使用

酸化のための原料バッチは、760 . 0 g の n - ペンタナル、3 . 8 mg の鉄（酢酸鉄（II）として導入）を含有する 26 . 5 g の n - ペンタン酸、並びに 6 . 20 g の n - ペンタン酸カリウム、13 . 50 g の n - ペンタン酸及び 3 . 25 g の水よりなる 22 . 95 g の溶液の均一な混合物よりなる。

10

【 0 0 9 7 】

50 一定で、かつ、106 リットルの酸素全使用量（20 で測定）にて 2 . 5 時間の酸化反応の後に以下の組成の粗酸が得られた：

G C - 分析：

0 . 5 0 % の初流成分
 0 . 0 4 % のイソペントナナル
 8 . 6 6 % の n - ペンタナル
 1 . 2 0 % の成分
 0 . 5 6 % のイソペントナント酸
 8 8 . 0 8 % の n - ペンタン酸
 0 . 9 6 % の後流出成分

20

転化率（n - ペンタナルに関する）は理論値の 89 . 4 % であり、n - ペンタン酸を生じる選択率は理論値の 96 . 1 % である。これらから 85 . 9 % の収率が算出できる。

b) 本来のアルデヒド酸化反応；触媒再使用

上記の実験で製造した粗酸を蒸留した。その際に触媒を含有する残さが 41 . 0 g の量で得られた。

【 0 0 9 8 】

蒸留残さの内の 8 . 2 g (1 . 2 g の n - ペンタン酸カリウムが含まれている) を 760 . 0 g の n - ペンタナル及び 33 . 0 g の n - ペンタン酸と一緒に酸化反応に戻した。

30

【 0 0 9 9 】

酸化反応を既に上述の条件（2 . 5 時間の反応時間、50 の反応温度、106 リットルの酸素（測定温度 20 ））で行った。以下の組成の粗酸が得られた：

0 . 1 6 % の初流成分
 0 . 0 3 % のイソペントナナル
 5 . 2 6 % の n - ペンタナル
 0 . 3 5 % の成分
 0 . 5 7 % のイソペントナント酸
 9 3 . 0 2 % の n - ペンタン酸
 0 . 6 1 % の後流出成分

アルデヒド転化率は 93 . 5 % で、収率は 92 . 4 % である。

40

【 0 1 0 0 】

少なくとも触媒プレホーミングを多量の金属の存在下で行いそして次に触媒系の一部を本来の後続アルデヒド酸化反応に使用したこの実験でも、カルボン酸の収率に著しい改善がもたらされた。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート・シュプリンガー
ドイツ連邦共和国、46539 ディンスラーケン、ホルテナー・ストラーセ、50

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 特開2006-143717(JP,A)
特開昭53-105411(JP,A)
特表2003-525920(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/235
C07C 53/126
C07C 53/128
C07B 61/00