

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5818716号
(P5818716)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|-------|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| B O 1 J | 23/30 | (2006.01) | B O 1 J | 23/30 | Z |
| C O 7 C | 57/04 | (2006.01) | C O 7 C | 57/04 | |
| C O 7 C | 51/09 | (2006.01) | C O 7 C | 51/09 | |
| C O 7 B | 61/00 | (2006.01) | C O 7 B | 61/00 | 3 0 0 |

請求項の数 3 (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2012-38295 (P2012-38295) | (73) 特許権者 | 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成24年2月24日(2012.2.24) | (72) 発明者 | 平野 喜章 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 株式会社日本触媒内 |
| (65) 公開番号 | 特開2013-173088 (P2013-173088A) | (72) 発明者 | 島 昌秀 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 |
| (43) 公開日 | 平成25年9月5日(2013.9.5) | 審査官 | 佐藤 哲 |
| 審査請求日 | 平成26年10月6日(2014.10.6) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和カルボン酸類製造用触媒及びその触媒を用いた不飽和カルボン酸製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピオラクトンを開環し異性化しアクリル酸を得る触媒であって、当該触媒が金属酸化物固体超強酸であることを特徴とするアクリル酸製造用触媒。

【請求項2】

当該触媒形状がハニカム、ペレット又はサドル状であることを特徴とする請求項1記載のアクリル酸製造用触媒。

【請求項3】

請求項1または2に記載の触媒の存在下に、プロピオラクトンを開環異性化しアクリル酸を得ることを特徴とするアクリル酸製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はラクトンを開環化し異性化する反応に用いる触媒及びその方法に関する発明である。

【背景技術】

【0002】

従来から不飽和カルボン酸を合成する技術は多く提案されている。一般的な方法はプロピレンなどの不飽和炭化水素を酸化しアクリル酸などの不飽和カルボン酸を得る方法であり、この方法には不飽和炭化水素から直接不飽和カルボン酸を得る直接酸化法と、不飽和

炭化水素を不飽和アルデヒドに酸化し更に不飽和カルボン酸に酸化する二段法があり、これらの反応は特に文献を挙げるまでもない一般的な技術である。また、不飽和アルデヒドを酸化する方法として気相で反応する気相反応法、液相で反応する液相法（特許文献1）がある。

【0003】

また、近年グリセリンを脱水し不飽和アルデヒドとした後、不飽和カルボン酸を得る方法が提案されている（特許文献2）。

【0004】

古くは、ラク톤をアルコールからアクリル酸エステルとアクリル酸を製造する方法が提案されているが（特許文献3）、アクリル酸とアクリル酸エステルを同時に製造するものでありアクリル酸を製造する方法として選択率が低くならざるをえないものであり、目的とする反応自体が異なるものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-102253号

【特許文献2】特開2011-224537号

【特許文献3】特公昭43-12125号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

上記、公知技術の多くはアルデヒドを酸化しカルボン酸を得る方法であり、カルボン酸を得るに際して製造方法の工程が一本化している。しかし、アルデヒドを原料として用いることができなくなったとき、不飽和カルボン酸は化学製造工程において多く製品の原料となるため化学産業に大きな影響を及ぼすものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討の結果、下記技術を見出し、発明を完成するに至ったものである。以下に本発明を説明するが本発明の趣旨に反しない限り以下の記載に限定されるものではない。

30

【0008】

本発明は、ラク톤を開環し異性化し不飽和カルボン酸を得る触媒であって、当該触媒が固体酸であることを特徴とする不飽和カルボン酸製造用触媒である。更に、当該触媒の存在下にラク톤を開環異性化し不飽和カルボン酸を得ることを特徴とする不飽和カルボン酸製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明は不飽和カルボン酸の製造方法に関して新たな工程を提案するものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

本発明は、ラク톤を開環し異性化し不飽和カルボン酸を得る触媒であって、当該触媒が固体酸であることを特徴とする不飽和カルボン酸製造用触媒である。好ましくは、当該固体酸が、固体リン酸、固体超強酸、ゼオライト、ヘテロポリ酸、層状ケイ酸塩、粘土鉱物及び固体化スルホン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、当該触媒形状がハニカム、ペレット、サドル状等のものを用いることができる。

【0011】

更に、当該触媒の存在下に、ラク톤を開環異性化し不飽和カルボン酸を得ることを特徴とする不飽和カルボン酸製造方法である。

【0012】

（不飽和カルボン酸製造用触媒）

50

本発明にかかる触媒は、固体酸であり、好ましくは固体リン酸、固体超強酸、ゼオライト、ヘテロポリ酸、層状ケイ酸塩、粘土鉱物及び固体化スルホン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種である。具体的には、固体リン酸としては、 $AlPO_4$ 、 BPO_4 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ などが挙げられる。固体超強酸としては、 SO_4/ZrO_2 、 $SO_4 \cdot SnO_2$ などの硫酸化金属酸化物、 $WO_3 - ZrO_2$ 、 $MoO_3 - ZrO_2$ などの金属酸化物超強酸などが挙げられる。ゼオライトとしては、A型、ZSM-5、ベータ、モルデナイトなどのケイ酸塩系、 $AlPO-5$ や11などのリン酸塩系などが挙げられる。層状ケイ酸塩としては、モンモリロナイト、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。固定化スルホン酸としては、ポリスチレン架橋スルホン酸、ペルフルオロスルホン酸などが挙げられる。

10

【0013】

当該固体酸は単独で使用することもできるが混合することもできる。また多孔質の担体に担持し使用することもできる。

【0014】

当該触媒形状が顆粒状、球形粒子、円柱状、リング状、ホイール状、ハニカム、ペレット、サドル状である。

【0015】

当該触媒の相当直径が1~100mm、長さが1~100mmであり、好ましくは相当直径が2~50mmである。長さは好ましくは2~50mmである。

【0016】

当該触媒の比表面積が $0.1 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。当該比表面積の測定方法は N_2 によるBET法により測定されるものである。

20

【0017】

また当該触媒の平均細孔径は $0.1 \text{ nm} \sim 500 \mu\text{m}$ である。

【0018】

なお、当該細孔容積及び平均細孔径の測定は水銀圧入法により測定されるものである。

【0019】

(触媒の調製方法)

本発明の市販の固体酸を用いることができるが、好ましくは上記範囲内の物性を有する固体酸を調製するものである。また、触媒の形状は、錠剤成形機、押出成形機などにより成形することができる。

30

【0020】

(反応条件)

本発明にかかる反応は、ラクトンを開環異性化し不飽和カルボン酸を得ることを特徴とする不飽和カルボン酸製造方法である。

【0021】

反応ガスはラクトンを含むものである。ラクトンとしては、 γ -アセトラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン若しくは γ -バレロラクトン又はこれらの誘導体であり、好ましくは ϵ -プロピオラクトンである。

【0022】

不飽和カルボン酸は上記ラクトン個々を開環異性化し、得られる不飽和カルボン酸である。例えば、 ϵ -プロピオラクトンを開環異性化したアクリル酸である。

40

【0023】

反応ガスにおけるラクトン以外のガスは反応に不活性なガスを併用することができ、例えば、窒素、あるいは、アルゴンなどの希ガス類元素であり、この場合ラクトンの濃度は1~50容量%、好ましくは5~30容量%である。

【0024】

反応時の空間速度は、当該不飽和カルボン酸製造方法における空間速度が $1,000 \sim 100,000 \text{ hr}^{-1}$ であり、好ましくは空間速度が $5,000 \sim 50,000 \text{ hr}^{-1}$ である。

50

【 0 0 2 5 】

反応温度は、100～350 であり、好ましくは150～250 である。

【実施例】

【 0 0 2 6 】

上記要件を満たす触媒であれば何れのものであっても良いが、説明を簡潔なものとするため、代表例として以下の実施例を用いて発明を詳細に説明するが本発明の効果を奏するものであれば以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

(実施例1)

固体超強酸として、 $W O_3 - Z r O_2$ 反応管に設置し、反応ガスとして、プロピオラクトン20容量%、窒素を80容量%含む反応ガスを、当該反応管に導入し、反応温度を200 にして反応した。その結果は収率90%でアクリル酸を得た。上記結果から本発明にかかる触媒の有効性が分かるものである。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 8 】

本発明は不飽和カルボン酸製造技術に関するものであり、特に新規なアクリル酸製造分野に展開することができるものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表平08-500608(JP,A)
特開2007-161655(JP,A)
特開昭52-083318(JP,A)
特開昭50-140407(JP,A)
特表2014-519476(JP,A)
特開昭59-116247(JP,A)
特開平08-047641(JP,A)
W.S-L.MOK et al., Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water, J
.Org.Chem., 1989年 9月 1日, Vol.54 No.19, Pages4596-4602

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C07C 51/09
C07C 57/04
C07B 61/00
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
JSTChina(JDreamIII)