

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5642211号
(P5642211)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(51) Int.Cl.		F I	
B O 1 J 31/08	(2006.01)	B O 1 J 31/08	Z
B O 1 J 35/04	(2006.01)	B O 1 J 35/04	3 3 1 Z
B O 1 J 35/10	(2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 G

請求項の数 2 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2013-22197 (P2013-22197)	(73) 特許権者	000004400
(22) 出願日	平成25年2月7日(2013.2.7)		オルガノ株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-60663 (P2009-60663) の分割		東京都江東区新砂1丁目2番8号
原出願日	平成21年3月13日(2009.3.13)	(74) 代理人	100098682
(65) 公開番号	特開2013-78769 (P2013-78769A)		弁理士 赤塚 賢次
(43) 公開日	平成25年5月2日(2013.5.2)	(74) 代理人	100071663
審査請求日	平成25年2月8日(2013.2.8)		弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100131255
			弁理士 阪田 泰之
		(72) 発明者	井上 洋
			東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
		(72) 発明者	山中 弘次
			東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3~5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1~60μmの三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10~100μmの三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5~5ml/gであり、陽イオン交換容量が1~5mg当量/g乾燥多孔質体であり、陽イオン交換基が多孔質体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体からなることを特徴とする固体酸触媒。

【請求項2】

反応蒸留法に使用されることを特徴とする請求項1記載の固体酸触媒。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機反応を効率良く短時間で、かつ高い反応率で進行させる固体酸触媒に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、固体酸触媒としては、ゼオライトのようなシリカ・アルミナ化合物、ヘテロポリ酸、陽イオン交換樹脂などが知られているが、陽イオン交換樹脂を除いては、水を含む系で使用した場合、著しく活性が低下したり溶解したりするため使用することができず

20

、含水系で用いられる固体酸触媒は、そのほとんどが陽イオン交換樹脂である。

【0003】

陽イオン交換樹脂の触媒活性を高めるためには、陽イオン交換樹脂の粒子径を小さくすればよいことが知られているが、反応塔に陽イオン交換樹脂を充填し被処理液を連続的に供給する場合、粒子径を小さくすると、被処理液の透過抵抗が大きくなり、大きな触媒活性を維持しつつ処理量を高めることはできない。また、反応を更に効率的に進行させる方法として、反応蒸留を用いる方法が知られているが、反応蒸留用固体酸触媒に従来の粒状の陽イオン交換樹脂を用いると、陽イオン交換樹脂の蒸留塔への充填が、原料や反応生成物からなる気体や液体の透過性を著しく阻害するため、反応蒸留への応用は困難であった。

10

【0004】

そこで、上記欠点を解決する方法として、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1 \sim 5 \text{ml/g}$ であり、陽イオン交換基が均一に分布され、陽イオン交換容量が 0.5mg当量/g 乾燥多孔質体以上の多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒（特開2002-346392号公報）が提案されている。この固体酸触媒によれば、陽イオン交換基密度が高く、大きな細孔容積および比表面積を有するため、高い触媒活性を示すと共に、原料または生成物、あるいはその混合物からなる気体や液体の透過性に優れ、有機反応を効率良く短時間で、かつ高い反応率で進行させ得ることができる。なお、特開2002-306976号にはこの多孔質イオン交換体の製造方法の詳細が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-346392号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2002-306976号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特開2002-346392号公報の固体酸触媒において、モノリスの共通の開口（メソポア）は $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ と記載されているが、全細孔容積 5ml/g 以下の細孔容積の小さなモノリスについては、油中水滴型エマルジョン中の水滴の量を少なくする必要があるため共通の開口は小さくなり、実質的に開口の平均径 $20 \mu\text{m}$ 以上のものは製造できない。このため、通水差圧が大きくなってしまいう問題があった。また、特開2002-346392号公報の固体酸触媒は、触媒活性としては十分ではあるが、反応生成物に未反応物が残留し、高純度のものを得るという点では改良の余地があった。

30

【0007】

従って、本発明の目的は、十分に高い触媒活性を維持しつつ、未反応物の残量を抑制し、原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を顕著に改良した、新規構造を有する多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、特開2002-346392号公報記載の方法で得られた比較的大きな細孔容積を有するモノリス状有機多孔質体（中間体）の存在下に、ビニルモノマーと架橋剤を、特定有機溶媒中で静置重合すれば、開口径が大きく、中間体の有機多孔質体の骨格よりも太い骨格を有する骨太のモノリスが得られること、骨太のモノリスにイオン交換基を導入すると、骨太であるが故に膨潤が大きく、従って、開口を更に大きくできること、骨太のモノリスやそれにイオン交換基を導入したモノリスイオン交換体（以下、「第1のモノリスイオン交換体」とも言う。）は、固体酸触媒として用いれば、十分に高い触媒活性を維持しつつ、未反応物の残量を抑制し、

50

原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を顕著に改良できることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

また、本発明者らは鋭意検討を行った結果、特開2002-346392号公報記載の方法で得られた大きな細孔容積を有するモノリス状有機多孔質体(中間体)の存在下に、芳香族ビニルモノマーと架橋剤を、特定有機溶媒中で静置重合すれば、三次元的に連続した芳香族ビニルポリマー骨格と、その骨格相間に三次元的に連続した空孔とからなり、両相が絡み合った共連続構造の疎水性モノリスが得られること、この共連続構造のモノリスは、空孔の連続性が高く、その大きさに偏りがなく、流体透過時の圧力損失が低いこと、更にこの共連続構造の骨格が太いためイオン交換基を導入すれば、体積当りのイオン交換容量の大きなモノリス状有機多孔質イオン交換体(以下、「第2のモノリスイオン交換体」とも言う。)は、第1のモノリスイオン交換体と同様に、固体酸触媒として用いられ、十分に高い触媒活性を維持しつつ、未反応物の残量を抑制し、原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を顕著に改良できることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0010】

すなわち、本発明は、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30~300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5~5ml/g、陽イオン交換容量が1~5mg当量/g乾燥多孔質体であり、陽イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体(乾燥体)の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25~50%である有機多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒を提供するものである。

20

【0011】

また、本発明は、イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3~5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1~60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10~100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5~5ml/gであり、陽イオン交換容量が1~5mg当量/g乾燥多孔質体であり、陽イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒を提供するものである。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明の新規構造の多孔質イオン交換体からなる固体酸触媒は、イオン交換帯長さに代表される接触効率が大きいため、より高い触媒活性を示すと共に、未反応物の残量を抑制し、原料または生成物、あるいはその混合物からなる気体や液体の透過性が顕著に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】第1のモノリスイオン交換体におけるモノリスのSEM画像である。

【図2】図1のモノリスの表面における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

40

【図3】図1のモノリスの断面(厚み)方向における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

【図4】実施例及び比較例の差圧係数と体積当たりのイオン交換容量の相関を示す図である。

【図5】図1のSEM画像の断面として表れる骨格部を手動転写したものである。

【図6】第2のモノリスイオン交換体の共連続構造を模式的に示した図である。

【図7】共連続構造におけるモノリス中間体のSEM画像である。

【図8】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体のSEM画像である。

【図9】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の表面における硫黄原子の分布状態

50

を示した E P M A 画像である。

【図 1 0】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の断面（厚み）方向における硫黄原子の分布状態を示した E P M A 画像である。

【図 1 1】共連続構造を有する他のモノリスカチオン交換体の S E M 画像である。

【図 1 2】比較例 1 で得た有機多孔質体の S E M 写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の固体酸触媒で使用する有機多孔質イオン交換体は、「第 1 のモノリスイオン交換体」又は「第 2 のモノリスイオン交換体」である。本明細書中、「モノリス状有機多孔質体」を単に「モノリス」と、「モノリス状有機多孔質イオン交換体」を単に「モノリスイオン交換体」と、「モノリス状の有機多孔質中間体」を単に「モノリス中間体」とも言う。

【 0 0 1 5 】

< 第 1 のモノリスイオン交換体の説明 >

第 1 のモノリスイオン交換体は、モノリスに陽イオン交換基を導入することで得られるものであり、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径 3 0 ~ 3 0 0 μm 、好ましくは 3 0 ~ 2 0 0 μm 、特に 3 5 ~ 1 5 0 μm の開口（メソポア）となる連続マクロポア構造体である。モノリスイオン交換体の開口の平均直径は、モノリスに陽イオン交換基を導入する際、モノリス全体が膨潤するため、モノリスの開口の平均直径よりも大となる。開口の平均直径が 3 0 μm 未満であると、液体や気体の透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、開口の平均直径が大き過ぎると、液体や気体とモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒による反応効率が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明では、乾燥状態のモノリス中間体の開口の平均直径、乾燥状態のモノリスの開口の平均直径及び乾燥状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径は、水銀圧入法により測定される値である。また、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径は、乾燥状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が $x 1$ (mm) であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が $y 1$ (mm) であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体を水銀圧入法により測定したときの開口の平均直径が $z 1$ (μm) であったとすると、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径 (μm) は、次式「水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径 (μm) = $z 1 \times (x 1 / y 1)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの開口の平均直径、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの開口の平均直径に、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径を算出することもできる。

【 0 0 1 6 】

第 1 のモノリスイオン交換体において、連続マクロポア構造体の切断面の S E M 画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中、2 5 ~ 5 0 %、好ましくは 2 5 ~ 4 5 % である。断面に表れる骨格部面積が、画像領域中、2 5 % 未満であると、細い骨格となり、触媒活性が低下してしまうため好ましくなく、5 0 % を超えると、骨格が太くなり過ぎ、触媒活性の均一性が失われるため好ましくない。なお、特開 2 0 0 2 - 3 4 6 3 9 2 公報記載のモノリスは、実際には水に対する油相部の配合比を多くして骨格部分を太くしても、共通の開口を確保するためには配合比に限界があり、断面に表れる骨格部面積の最大値は画像領域中、2 5 % を超えることはできない。

【 0 0 1 7 】

S E M 画像を得るための条件は、切断面の断面に表れる骨格部が鮮明に表れる条件であればよく、例えば倍率 1 0 0 ~ 6 0 0、写真領域が約 1 5 0 mm \times 1 0 0 mm である。S E M 観察は、主観を排除したモノリスの任意の切断面の任意の箇所

10

20

30

40

50

や撮影箇所が異なる3枚以上、好ましくは5枚以上の画像で行なうのがよい。切断されるモノリスは、電子顕微鏡に供するため、乾燥状態のものである。SEM画像における切断面の骨格部を図1及び図5を参照して説明する。また、図5は、図1のSEM写真の断面として表れる骨格部を転写したものである。図1及び図5中、概ね不定形状で且つ断面で表れるものは本発明の「断面に表れる骨格部(符号12)」であり、図1に表れる円形の孔は開口(メソポア)であり、また、比較的大きな曲率や曲面のものはマクロポア(図5中の符号13)である。図5の断面に表れる骨格部面積は、矩形の写真領域11中、28%である。このように、骨格部は明確に判断できる。

【0018】

SEM写真において、切断面の断面に表れる骨格部の面積の測定方法としては、特に制限されず、当該骨格部を公知のコンピューター処理などを行い特定した後、コンピューターなどによる自動計算又は手動計算による算出方法が挙げられる。手動計算としては、不定形状物を、四角形、三角形、円形又は台形などの集合物に置き換え、それらを積層して面積を求める方法が挙げられる。

10

【0019】

また、第1のモノリスイオン交換体は、0.5~5ml/g、好適には0.8~4ml/gの全細孔容積を有するものである。全細孔容積が0.5ml/g未満であると、単位断面積当りの透過液量や透過気体量が小さくなり、処理能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が5ml/gを超えると、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明では、モノリス(モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体)の全細孔容積は、水銀圧入法により測定される値である。また、モノリス(モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体)の全細孔容積は、乾燥状態でも、水湿潤状態でも、同じである。

20

【0020】

なお、第1のモノリスイオン交換体に水を透過させた際の圧力損失は、多孔質体を1m充填したカラムに通水線速度(LV)1m/hで通水した際の圧力損失(以下、「差圧係数」と言う。)で示すと、0.001~0.1MPa/m・LVの範囲、特に0.001~0.05MPa/m・LVであることが好ましい。差圧係数および全細孔容積がこの範囲にあれば、これを固体酸触媒として用いた場合、液体または気体との接触面積が大きく、かつ液体や気体の円滑な流通が可能となる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。

30

【0021】

第1のモノリスイオン交換体は、イオン交換基が多孔質体の表面及び骨格内部にまで均一に導入されており、そのイオン交換容量は1~5mg当量/g乾燥多孔質体以上、好ましくは3~5mg当量/g乾燥多孔質体である。特開2002-306976号に記載されているような本発明とは異なる連続マクロポア構造を有する従来型のモノリス状有機多孔質イオン交換体では、実用的に要求される低い圧力損失を達成するために、開口径を大きくすると、全細孔容積もそれに伴って大きくなってしまいうため、体積当りのイオン交換容量が低下する、体積当りの交換容量を増加させるために全細孔容積を小さくしていくと、開口径が小さくなってしまいうため圧力損失が増加するといった欠点を有していた。それ

40

【0022】

第1のモノリスイオン交換体において、連続マクロポア構造体の骨格を構成する材料は、架橋構造を有する有機ポリマー材料である。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、0.3~50モル%、好適には0.3~5モル%の架橋構造単位を含んでいることが好ましい。架橋構造単位が0.3モル

50

%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、50モル%を越えると、多孔質体の脆化が進行し、柔軟性が失われるため好ましくなく、特に、イオン交換体の場合にはイオン交換基導入量が減少してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(-メチルスチレン)、ポリビニルトルエン、ポリビニルベンジルクロライド、ポリビニルピフェニル、ポリビニルナフタレン等の芳香族ビニルポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ(ハロゲン化ポリオレフィン)；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸グリシジル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリマー等の架橋重合体が挙げられる。上記ポリマーは、単独のビニルモノマーと架橋剤を共重合させて得られるポリマーでも、複数のビニルモノマーと架橋剤を重合させて得られるポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、連続マクロポア構造形成の容易さ、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さ、および酸・アルカリに対する安定性の高さから、芳香族ビニルポリマーの架橋重合体が好ましく、特に、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げられる。

10

【0023】

第1のモノリスイオン交換体のイオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、イミノ二酢酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基が挙げられる。

【0024】

20

第1のモノリスイオン交換体において、導入されたイオン交換基は、多孔質体の表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布している。ここで言う「イオン交換基が均一に分布している」とは、イオン交換基の分布が少なくとも μm オーダーで表面および骨格内部に均一に分布していることを指す。イオン交換基の分布状況は、E P M A等を用いることで、比較的簡単に確認することができる。また、イオン交換基が、モノリスの表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布していると、表面と内部の物理的性質及び化学的性質を均一にできるため、膨潤及び収縮に対する耐久性が向上する。

【0025】

(第1のモノリスイオン交換体の製造方法)

第1のモノリスイオン交換体は、イオン交換基を含まない油性モノマー、界面活性剤及び水の混合物を攪拌することにより油中水滴型エマルジョンを調製し、次いで油中水滴型エマルジョンを重合させて全細孔容積が $5 \sim 16 \text{ ml/g}$ の連続マクロポア構造のモノリス状の有機多孔質中間体を得るI工程、ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する架橋剤、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製するII工程、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該I工程で得られたモノリス状の有機多孔質中間体の存在下に重合を行い、該有機多孔質中間体の骨格より太い骨格を有する骨太有機多孔質体を得るIII工程、該III工程で得られた骨太有機多孔質体に陽イオン交換基を導入するIV工程、を行なうことにより得られる。

30

【0026】

40

第1のモノリスイオン交換体の製造方法において、I工程は、特開2002-306976号公報記載の方法に準拠して行なえばよい。

【0027】

I工程のモノリス中間体の製造において、イオン交換基を含まない油性モノマーとしては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、四級アンモニウム基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーが挙げられる。これらモノマーの好適なものとしては、スチレン、 -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、ジビニルベンゼン、エチレングリコール

50

ジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくとも油溶性モノマーの一成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、0.3～50モル%、好ましくは0.3～5モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

【0028】

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は1種単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量としては、油溶性モノマーの種類および目的とするエマルジョン粒子(マクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2～70%の範囲で選択することができる。

【0029】

また、I工程では、油中水滴型エマルジョン形成の際、必要に応じて重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤は、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であってもよく、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。

【0030】

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法、油溶性モノマー、界面活性剤及び油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法などが使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のみキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得るのに適切な装置を選択すればよい。また、混合条件についても特に制限はなく、目的のエマルジョン粒径を得ることができる攪拌回転数や攪拌時間を、任意に設定することができる。

【0031】

I工程で得られるモノリス中間体は、連続マクロポア構造を有する。これを重合系に共存させると、モノリス中間体の構造を鋳型として骨太の骨格を有する多孔構造が形成される。また、モノリス中間体は、架橋構造を有する有機ポリマー材料である。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、0.3～50モル%、好ましくは0.3～5モル%の架橋構造単位を含んでいることが好ましい。架橋構造単位が0.3モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくない。特に、全細孔容積が10～16ml/gと大きい場合には、連続マクロポア構造を維持するため、架橋構造単位を2モル%以上含有していることが好ましい。一方、50モル%を越えると、多孔質体の脆化が進行し、柔軟性が失われるため好ましくない。

【0032】

モノリス中間体のポリマー材料の種類としては、特に制限はなく、前述のモノリスのポリマー材料と同じものが挙げられる。これにより、モノリス中間体の骨格に同様のポリマ

10

20

30

40

50

ーを形成して、骨格を太らせ均一な骨格構造のモノリスを得ることができる。

【0033】

モノリス中間体の全細孔容積は、5～16 ml/g、好適には6～16 ml/gである。全細孔容積が小さすぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの全細孔容積が小さくなりすぎ、液体や気体の透過時の圧力損失が大きくなるため好ましくない。一方、全細孔容積が大きすぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの構造が連続マクロポア構造から逸脱するため好ましくない。モノリス中間体の全細孔容積を上記数値範囲とするには、モノマーと水の比を、概ね1：5～1：20とすればよい。

【0034】

また、モノリス中間体は、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口（メソポア）の平均直径が乾燥状態で20～200 μmである。開口の平均直径が20 μm未満であると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が小さくなり、流体透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくない。一方、200 μmを超えると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が大きくなりすぎ、流体とモノリスやモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。モノリス中間体は、マクロポアの大きさや開口の径が揃った均一構造のものが好適であるが、これに限定されず、均一構造中、均一なマクロポアの大きさよりも大きな不均一なマクロポアが点在するものであってもよい。

【0035】

II工程は、ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する架橋剤、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製する工程である。なお、I工程とII工程の順序はなく、I工程後にII工程を行ってもよく、II工程後にI工程を行ってもよい。

【0036】

II工程で用いられるビニルモノマーとしては、分子中に重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒に対する溶解性が高い親油性のビニルモノマーであれば、特に制限はないが、上記重合系に共存させるモノリス中間体と同種類もしくは類似のポリマー材料を生成するビニルモノマーを選定することが好ましい。これらビニルモノマーの具体例としては、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルククロライド、ビニルピフェニル、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の α -オレフィン；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジエン系モノマー；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル系モノマーが挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明で好適に用いられるビニルモノマーは、スチレン、ビニルベンジルククロライド等の芳香族ビニルモノマーである。

【0037】

これらビニルモノマーの添加量は、重合時に共存させるモノリス中間体に対して、重量で3～40倍、好ましくは4～30倍である。ビニルモノマー添加量が多孔質体に対して3倍未満であると、生成したモノリスの骨格（モノリス骨格の壁部の厚み）を太くできない。一方、ビニルモノマー添加量が40倍を超えると、開口径が小さくなり、流体透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくない。

【0038】

II工程で用いられる架橋剤は、分子中に少なくとも2個の重合可能なビニル基を含有

10

20

30

40

50

し、有機溶媒への溶解性が高いものが好適に用いられる。架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルピフェニル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート等が挙げられる。これら架橋剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせで使用することができる。好ましい架橋剤は、機械的強度の高さと加水分解に対する安定性から、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルピフェニル等の芳香族ポリビニル化合物である。架橋剤使用量は、ビニルモノマーと架橋剤の合計量に対して0.3～50モル%、特に0.3～5モル%であることが好ましい。架橋剤使用量が0.3モル%未満であると、モノリスの機械的強度が不足するため好ましくない。一方、50モル%を越えると、モノリスの脆化が進行して柔軟性が失われる、イオン交換基の導入量が減少してしまうといった問題点が生じるため好ましくない。なお、上記架橋剤使用量は、ビニルモノマー/架橋剤重合時に共存させるモノリス中間体の架橋密度とほぼ等しくなるように用いることが好ましい。両者の使用量があまりに大きくかけ離れると、生成したモノリス中で架橋密度分布の偏りが生じ、イオン交換基導入反応時にクラックが生じやすくなる。

10

【0039】

II工程で用いられる有機溶媒は、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒、言い換えると、ビニルモノマーが重合して生成するポリマーに対する貧溶媒である。該有機溶媒は、ビニルモノマーの種類によって大きく異なるため一般的な具体例を列挙することは困難であるが、例えば、ビニルモノマーがスチレンの場合、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状（ポリ）エーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の鎖状飽和炭化水素類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類が挙げられる。また、ジオキサンやTHF、トルエンのようにポリスチレンの良溶媒であっても、上記貧溶媒と共に用いられ、その使用量が少ない場合には、有機溶媒として使用することができる。これら有機溶媒の使用量は、上記ビニルモノマーの濃度が30～80重量%となるように用いることが好ましい。有機溶媒使用量が上記範囲から逸脱してビニルモノマー濃度が30重量%未満となると、重合速度が低下したり、重合後のモノリス構造が本発明の範囲から逸脱してしまうため好ましくない。一方、ビニルモノマー濃度が80重量%を超えると、重合が暴走する恐れがあるため好ましくない。

20

30

【0040】

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は油溶性であるほうが好ましい。本発明で用いられる重合開始剤の具体例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、モノマーの種類や重合温度等によって大きく変動するが、ビニルモノマーと架橋剤の合計量に対して、約0.01～5%の範囲で使用することができる。

40

【0041】

III工程は、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該II工程で得られたモノリス中間体の存在下に重合を行い、該モノリス中間体の骨格より太い骨格を有する骨太のモノリスを得る工程である。III工程で用いるモノリス中間体は、本発明の斬新な構造を有するモノリスを創出する上で、極めて重要な役割を担っている。特表平7-501140

50

号等に掲載されているように、モノリス中間体不存在下でビニルモノマーと架橋剤を特定の有機溶媒中で静置重合させると、粒子凝集型のモノリス状有機多孔質体を得られる。それに対して、本発明のように上記重合系に連続マクロポア構造のモノリス中間体を存在させると、重合後のモノリスの構造は劇的に変化し、粒子凝集構造は消失し、上述の骨太のモノリスが得られる。その理由は詳細には説明されていないが、モノリス中間体が存在しない場合は、重合により生じた架橋重合体が粒子状に析出・沈殿することで粒子凝集構造が形成されるのに対し、重合系に多孔質体（中間体）が存在すると、ビニルモノマー及び架橋剤が液相から多孔質体の骨格部に吸着又は分配され、多孔質体中で重合が進行して骨太骨格のモノリスが得られると考えられる。なお、開口径は重合の進行により狭められるが、モノリス中間体の全細孔容積が大きいいため、例えば骨格が骨太になっても適度な大きさの開口径が得られる。

10

【0042】

反応容器の内容積は、モノリス中間体を反応容器中に存在させる大きさのものであれば特に制限されず、反応容器内にモノリス中間体を載置した際、平面視でモノリスの周りに隙間ができるもの、反応容器内にモノリス中間体が隙間無く入るもののいずれであってもよい。このうち、重合後の骨太のモノリスが容器内壁から押圧を受けることなく、反応容器内に隙間無く入るものが、モノリスに歪が生じることもなく、反応原料などの無駄がなく効率的である。なお、反応容器の内容積が大きく、重合後のモノリスの周りに隙間が存在する場合であっても、ビニルモノマーや架橋剤は、モノリス中間体に吸着、分配されるため、反応容器内の隙間部分に粒子凝集構造物が生成することはない。

20

【0043】

III工程において、反応容器中、モノリス中間体は混合物（溶液）で含浸された状態に置かれる。II工程で得られた混合物とモノリス中間体の配合比は、前述の如く、モノリス中間体に対して、ビニルモノマーの添加量が重量で3～40倍、好ましくは4～30倍となるように配合するのが好適である。これにより、適度な開口径を有しつつ、骨太の骨格を有するモノリスを得ることができる。反応容器中、混合物中のビニルモノマーと架橋剤は、静置されたモノリス中間体の骨格に吸着、分配され、モノリス中間体の骨格内で重合が進行する。

【0044】

重合条件は、モノマーの種類、開始剤の種類により様々な条件が選択できる。例えば、開始剤として2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30～100 で1～48時間加熱重合させればよい。加熱重合により、モノリス中間体の骨格に吸着、分配したビニルモノマーと架橋剤が該骨格内で重合し、該骨格を太らせる。重合終了後、内容物を取り出し、未反応ビニルモノマーと有機溶媒の除去を目的に、アセトン等の溶剤で抽出して骨太のモノリスを得る。

30

【0045】

次に、上記の方法によりモノリスを製造した後、陽イオン交換基を導入する方法が、得られるモノリス陽イオン交換体の多孔構造を厳密にコントロールできる点で好ましい。

40

【0046】

上記モノリスに陽イオン交換基を導入する方法としては、特に制限はなく、高分子反応やグラフト重合等の公知の方法を用いることができる。例えば、スルホン酸基を導入する方法としては、モノリスがスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法；モノリスに均一にラジカル開始基や連鎖移動基を骨格表面及び骨格内部に導入し、スチレンスルホン酸ナトリウムやアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートグラフト重合した後、官能基変換によりスルホン酸基を導入する方法等が挙げられる。これらの方法のうち、スルホン酸基を導入する方法については、クロロ硫酸を用いてスチレン-ジビニルベンゼン共重合体にスルホン酸基を導入する方法が、陽イオン交換

50

基を均一かつ定量的に導入できる点で好ましい。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノニ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基が挙げられる。

【0047】

第1のモノリスイオン交換体は、骨太のモノリスに陽イオン交換基が導入されるため例えば骨太モノリスの1.4～1.9倍のように大きく膨潤する。すなわち、特開2002-306976記載の従来のモノリスにイオン交換基が導入されたものよりも膨潤度が遙かに大きい。このため、骨太モノリスの開口径が小さいものであっても、モノリスイオン交換体の開口径は概ね、上記倍率で大きくなる。また、開口径が膨潤で大きくなっても全細孔容積は変化しない。従って、第1のモノリスイオン交換体は、開口径が格段に大きい

10

【0048】

<第2のモノリスイオン交換体の説明>

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3～5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1～60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10～100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5～5 ml/g であり、イオン交換容量が1～5 mg当量/g 乾燥多孔質体であり、陽イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している。

【0049】

20

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基が導入された平均太さが水湿潤状態で1～60 μm 、好ましくは3～58 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が水湿潤状態で10～100 μm 、好ましくは15～90 μm 、特に20～80 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体である。すなわち、共連続構造は図6の模式図に示すように、連続する骨格相1と連続する空孔相2とが絡み合っそれぞれが共に3次的に連続する構造10である。この連続した空孔2は、従来の連続気泡型モノリスや粒子凝集型モノリスに比べて空孔の連続性が高くその大きさに偏りがないため、極めて均一なイオンの吸着挙動が達成できる。また、骨格が太いため機械的強度が高い。

【0050】

第2のモノリスイオン交換体の骨格の太さ及び空孔の直径は、モノリスにイオン交換基を導入する際、モノリス全体が膨潤するため、モノリスの骨格の太さ及び空孔の直径よりも大となる。この連続した空孔は、従来の連続気泡型モノリス状有機多孔質イオン交換体や粒子凝集型モノリス状有機多孔質イオン交換体に比べて空孔の連続性が高くその大きさに偏りがないため、極めて均一なイオンの吸着挙動が達成できる。三次元的に連続した空孔の直径が10 μm 未満であると、液体や気体の透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、100 μm を超えると、液体や気体と有機多孔質イオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒による反応効率が低下してしまうため好ましくない。また、骨格の太さが1 μm 未満であると、体積当りの触媒活性が低下する、機械的強度が低下する等の欠点が生じるため好ましくなく、一方、骨格の太さが大き過ぎると、触媒活性の均一性が失われたため好ましくない。

30

40

【0051】

上記連続構造体の空孔の水湿潤状態での平均直径は、公知の水銀圧入法で測定した乾燥状態のモノリスイオン交換体の空孔の平均直径に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が x^2 (mm)であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が y^2 (mm)であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体を水銀圧入法により測定したときの空孔の平均直径が z^2 (μm)であったとすると、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態での平均直径(μm)は、次式「モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径(μm)= $z^2 \times (x^2 / y^2)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの空孔の平均直径、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交

50

換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの空孔の平均直径に、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径を算出することもできる。また、上記連続構造体の骨格の水湿潤状態での平均太さは、乾燥状態のモノリスイオン交換体のSEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の太さを測定し、その平均値に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が x_3 (mm)であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が y_3 (mm)であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体のSEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の太さを測定し、その平均値が z_3 (μm)であったとすると、モノリスイオン交換体の連続構造体の骨格の水湿潤状態での平均太さ (μm) は、次式「モノリスイオン交換体の連続構造体の骨格の水湿潤状態の平均太さ (μm) = $z_3 \times (x_3 / y_3)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの骨格の平均太さ、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの骨格の平均太さに、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の骨格の水湿潤状態の平均太さを算出することもできる。なお、骨格は棒状であり円形断面形状であるが、楕円断面形状等異径断面のものが含まれていてもよい。この場合の太さは短径と長径の平均である。

【0052】

第2のモノリスイオン交換体は、3次元的に連続した棒状骨格の太さが $10\ \mu\text{m}$ 未満であると、体積当りのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくなく、 $100\ \mu\text{m}$ を超えると、イオン交換特性の均一性が失われるため好ましくない。モノリスイオン交換体の壁部の定義及び測定方法などは、モノリスと同様である。

【0053】

また、第2のモノリスイオン交換体は、 $0.5 \sim 5\ \text{ml/g}$ の全細孔容積を有する。全細孔容積が $0.5\ \text{ml/g}$ 未満であると、単位断面積当りの透過液量や透過気体量が小さくなり、処理能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が $5\ \text{ml/g}$ を超えると、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。なお、モノリス(モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体)の全細孔容積は、乾燥状態でも、水湿潤状態でも、同じである。

【0054】

なお、第2のモノリスイオン交換体に水を透過させた際の圧力損失は、多孔質体を $1\ \text{m}$ 充填したカラムに通水線速度(LV) $1\ \text{m/h}$ で通水した際の圧力損失(以下、「差圧係数」と言う。)で示すと、 $0.001 \sim 0.5\ \text{MPa/m} \cdot \text{LV}$ の範囲、特に $0.001 \sim 0.1\ \text{MPa/m} \cdot \text{LV}$ である。差圧係数および全細孔容積がこの範囲にあれば、これを固体酸触媒として用いた場合、液体または気体との接触面積が大きく、かつ液体や気体の円滑な流通が可能となる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。

【0055】

第2のモノリスイオン交換体において、共連続構造体の骨格を構成する材料は、全構成単位中、 $0.3 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.5 \sim 3.0$ モル%の架橋構造単位を含んでいる芳香族ビニルポリマーであり疎水性である。架橋構造単位が 0.3 モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、 5 モル%を超えると、多孔質体の構造が共連続構造から逸脱しやすくなる。該芳香族ビニルポリマーの種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリビニルトルエン、ポリビニルベンジルククロライド、ポリビニルピフェニル、ポリビニルナフタレン等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のビニルモノマーと架橋剤を共重合させて得られるポリマーでも、複数のビニルモノマーと架橋剤を重合させて得られるポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、共連続構造形成の容易さ、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さ、および酸・アルカリに対する安定性の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベン

ジルクロライド - ジビニルベンゼン共重合体が好ましい。

【0056】

第2のモノリスイオン交換体は、陽イオン交換基が骨格表面及び骨格内部にまで均一に導入されており、1～5mg当量/g乾燥多孔質体、好ましくは3～5mg当量/g乾燥多孔質体のイオン交換容量を有する。特開2002-306976号に記載されているような本発明とは異なる連続マクロポア構造を有する従来型のモノリス状有機多孔質イオン交換体では、実用的に要求される低い圧力損失を達成するために、開口径を大きくすると、全細孔容積もそれに伴って大きくなってしまいうため、体積当りの触媒能が低下する、体積当りの交換容量を増加させるために全細孔容積を小さくしていくと、開口径が小さくなってしまいうため圧力損失が増加するといった欠点を有していた。それに対して、本発明のモノリスイオン交換体は、三次元的に連続した空孔の連続性や均一性が高いため、全細孔容積を低下させても圧力損失はさほど増加しない。そのため、圧力損失を低く押さえたまま体積当りの触媒能を飛躍的に大きくすることができる。なお、イオン交換基が骨格表面のみに導入された多孔質体のイオン交換容量は、多孔質体やイオン交換基の種類により一概には決定できないものの、せいぜい500μg当量/gである。

10

【0057】

第2のモノリスイオン交換体における陽イオン交換基としては、第1のモノリスイオン交換体におけるイオン交換基と同様であり、その説明を省略する。第2のモノリスイオン交換体において、導入された陽イオン交換基は、多孔質体の表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布している。均一分布の定義は、第1のモノリスイオン交換体の均一分布の定義と同じである。

20

【0058】

(第2のモノリスイオン交換体の製造方法)

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤及び水の混合物を攪拌することにより油中水滴型エマルジョンを調製し、次いで油中水滴型エマルジョンを重合させて全細孔容積が16ml/gを超え、30ml/g以下の連続マクロポア構造のモノリス状の有機多孔質中間体を得るI工程、芳香族ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する全油溶性モノマー中、0.3～5モル%の架橋剤、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製するII工程、II工程で得られた混合物を静置下、且つI工程で得られたモノリス状の有機多孔質中間体の存在下に重合を行い、共連続構造体を得るIII工程、該III工程で得られた共連続構造体にイオン交換基を導入するIV工程を行うことで得られる。

30

【0059】

第2のモノリスイオン交換体におけるモノリス中間体を得るI工程は、特開2002-306976号公報記載の方法に準拠して行なえばよい。

【0060】

すなわち、I工程において、イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、四級アンモニウム基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーが挙げられる。これらモノマーの具体例としては、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。これらモノマーの中で、好適なもの

40

50

しては、芳香族ビニルモノマーであり、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくとも油溶性モノマーの一分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、0.3~5モル%、好ましくは0.3~3モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入する際に必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

【0061】

界面活性剤は、第1のモノリスイオン交換体のI工程で使用する界面活性剤と同様であり、その説明を省略する。

10

【0062】

また、I工程では、油中水滴型エマルジョン形成の際、必要に応じて重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤は、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であってもよく、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、テトラメチルチウラムジスルフィド、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。

20

【0063】

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、第1のモノリスイオン交換体のI工程における混合方法と同様であり、その説明を省略する。

【0064】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、I工程で得られるモノリス中間体は、架橋構造を有する有機ポリマー材料、好適には芳香族ビニルポリマーである。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、0.3~5モル%、好ましくは0.3~3モル%の架橋構造単位を含んでいることが好ましい。架橋構造単位が0.3モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくない。一方、5モル%を超えると、モノリスの構造が共連続構造を逸脱し易くなるため好ましくない。特に、全細孔容積が16~20ml/gと本発明の中では小さい場合には、共連続構造を形成させるため、架橋構造単位は3モル%未満とすることが好ましい。

30

【0065】

モノリス中間体のポリマー材料の種類は、第1のモノリスイオン交換体のモノリス中間体のポリマー材料の種類と同様であり、その説明を省略する。

【0066】

モノリス中間体の全細孔容積は、16ml/gを超え、30ml/g以下、好適には6~25ml/gである。すなわち、このモノリス中間体は、基本的には連続マクロポア構造ではあるが、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口(メソポア)が格段に大きいため、モノリス構造を構成する骨格が二次元の壁面から一次元の棒状骨格に限りなく近い構造を有している。これを重合系に共存させると、モノリス中間体の構造を鑄型として共連続構造の多孔質体が形成される。全細孔容積が小さ過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの構造が共連続構造から連続マクロポア構造に変化してしまうため好ましくなく、一方、全細孔容積が大き過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの機械的強度が低下したり、体積当たりのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。モノリス中間体の全細孔容積を第2のモノリスイオン交換体の特定の範囲とするには、モノマーと水の比を、概ね1:20~1:40とすればよい。

40

【0067】

50

また、モノリス中間体は、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口（メソポア）の平均直径が乾燥状態で5～100 μm である。開口の平均直径が5 μm 未満であると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が小さくなり、流体透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくない。一方、100 μm を超えると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が大きくなりすぎ、流体とモノリスやモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒活性が低下してしまうため好ましくない。モノリス中間体は、マクロポアの大きさや開口の径が揃った均一構造のものが好適であるが、これに限定されず、均一構造中、均一なマクロポアの大きさよりも大きな不均一なマクロポアが点在するものであってもよい。

【0068】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、II工程は、芳香族ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する全油溶性モノマー中、0.3～5モル%の架橋剤、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製する工程である。なお、I工程とII工程の順序はなく、I工程後にII工程を行ってもよく、II工程後にI工程を行ってもよい。

【0069】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、II工程で用いられる芳香族ビニルモノマーとしては、分子中に重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒に対する溶解性が高い親油性の芳香族ビニルモノマーであれば、特に制限はないが、上記重合系に共存させるモノリス中間体と同種類もしくは類似のポリマー材料を生成するビニルモノマーを選定することが好ましい。これらビニルモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明で好適に用いられる芳香族ビニルモノマーは、スチレン、ビニルベンジルクロライド等である。

【0070】

これら芳香族ビニルモノマーの添加量は、重合時に共存させるモノリス中間体に対して、重量で5～50倍、好ましくは5～40倍である。芳香族ビニルモノマー添加量が多孔質体に対して5倍未満であると、棒状骨格を太くできない。

【0071】

II工程で用いられる架橋剤は、分子中に少なくとも2個の重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒への溶解性が高いものが好適に用いられる。架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート等が挙げられる。これら架橋剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。好ましい架橋剤は、機械的強度の高さと加水分解に対する安定性から、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル等の芳香族ポリビニル化合物である。架橋剤使用量は、ビニルモノマーと架橋剤の合計量（全油溶性モノマー）に対して0.3～5モル%、特に0.3～3モル%である。架橋剤使用量が0.3モル%未満であると、モノリスの機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、多過ぎると、モノリスの脆化が進行して柔軟性が失われる、イオン交換基の導入量が減少してしまうといった問題点が生じるため好ましくない。なお、上記架橋剤使用量は、ビニルモノマー/架橋剤重合時に共存させるモノリス中間体の架橋密度とほぼ等しくなるように用いることが好ましい。両者の使用量があまりに大きくかけ離れると、生成したモノリス中で架橋密度分布の偏りが生じ、イオン交換基導入反応時にクラックが生じやすくなる。

【0072】

II工程で用いられる有機溶媒は、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒、言い換えると、芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーに対する貧溶媒である。該有機溶媒は、芳

10

20

30

40

50

香族ビニルモノマーの種類によって大きく異なるため一般的な具体例を列挙することは困難であるが、例えば、芳香族ビニルモノマーがスチレンの場合、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ブチルセロソルブ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状（ポリ）エーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の鎖状飽和炭化水素類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類が挙げられる。また、ジオキサンやTHF、トルエンのようにポリスチレンの良溶媒であっても、上記貧溶媒と共に用いられ、その使用量が少ない場合には、有機溶媒として使用することができる。これら有機溶媒の使用量は、上記芳香族ビニルモノマーの濃度が30～80重量%となるように用いることが好ましい。有機溶媒使用量が上記範囲から逸脱して芳香族ビニルモノマー濃度が30重量%未満となると、重合速度が低下したり、重合後のモノリス構造が本発明の範囲から逸脱してしまうため好ましくない。一方、芳香族ビニルモノマー濃度が80重量%を超えると、重合が暴走する恐れがあるため好ましくない。

10

【0073】

重合開始剤は、第1のモノリスイオン交換体のII工程で用いる重合開始剤と同様であり、その説明を省略する。

【0074】

20

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、III工程は、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該II工程で得られたモノリス中間体の存在下に重合を行い、該モノリス中間体の連続マクロポア構造を共連続構造に変化させ、骨太骨格のモノリスを得る工程である。III工程で用いるモノリス中間体は、本発明の斬新な構造を有するモノリスを創出する上で、極めて重要な役割を担っている。特表平7-501140号等に開示されているように、モノリス中間体不存在下でビニルモノマーと架橋剤を特定の有機溶媒中で静置重合させると、粒子凝集型のモノリス状有機多孔質体得られる。それに対して、本発明の第2のモノリスのように上記重合系に特定の連続マクロポア構造のモノリス中間体を存在させると、重合後のモノリスの構造は劇的に変化し、粒子凝集構造は消失し、上述の共連続構造のモノリスが得られる。その理由は詳細には解明されていないが、モノリス中間体が存在しない場合は、重合により生じた架橋重合体が粒子状に析出・沈殿することで粒子凝集構造が形成されるのに対し、重合系に全細孔容積が大きな多孔質体（中間体）が存在すると、ビニルモノマー及び架橋剤が液相から多孔質体の骨格部に吸着又は分配され、多孔質体中で重合が進行し、モノリス構造を構成する骨格が二次元の壁面から一次元の棒状骨格に変化して共連続構造を有するモノリス状有機多孔質体が形成されることが考えられる。

30

【0075】

反応容器の内容積は、第1のモノリスイオン交換体の反応容器の内容積の説明と同様であり、その説明を省略する。

【0076】

40

III工程において、反応容器中、モノリス中間体は混合物（溶液）で含浸された状態に置かれる。II工程で得られた混合物とモノリス中間体の配合比は、前述の如く、モノリス中間体に対して、芳香族ビニルモノマーの添加量が重量で5～50倍、好ましくは5～40倍となるように配合するのが好適である。これにより、適度な大きさの空孔が三次元的に連続し、且つ骨太の骨格が三次元的に連続する共連続構造のモノリスを得ることができる。反応容器中、混合物中の芳香族ビニルモノマーと架橋剤は、静置されたモノリス中間体の骨格に吸着、分配され、モノリス中間体の骨格内で重合が進行する。

【0077】

共連続構造を有するモノリスの基本構造は、平均太さが乾燥状態で0.8～40 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が8～80 μm の三次元的に連続した空孔

50

が配置された構造である。上記三次元的に連続した空孔の平均直径は、水銀圧入法により細孔分布曲線を測定し、細孔分布曲線の極大値として得ることができる。モノリスの骨格の太さは、SEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の平均太さを測定して算出すればよい。また、共連続構造を有するモノリスは、 $0.5 \sim 5 \text{ ml/g}$ の全細孔容積を有する。

【0078】

重合条件は、第1のモノリスイオン交換体のIII工程の重合条件の説明と同様であり、その説明を省略する。

【0079】

IV工程において、共連続構造を有するモノリスにイオン交換基を導入する方法は、第1のモノリスイオン交換体における、モノリスにイオン交換基を導入する方法と同様であり、その説明を省略する。

【0080】

第2のモノリスイオン交換体は、共連続構造のモノリスにイオン交換基が導入されるため、例えばモノリスの $1.4 \sim 1.9$ 倍に大きく膨潤する。また、空孔径が膨潤で大きくなっても全細孔容積は変化しない。従って、第2のモノリスイオン交換体は、3次的に連続する空孔の大きさが格段に大きいにもかかわらず、骨太骨格を有するため機械的強度が高い。また、骨格が太いため、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量を大きくでき、優れた触媒活性を発揮することができる。

【0081】

本発明の固体酸触媒は、例えば、エステル化、エステルの加水分解などの有機反応に用いることができ、特に、供給した反応原料を反応蒸留塔において反応させながら、反応生成物を連続的に反応系外に沸点の差を利用して取り出す反応蒸留法で使用することが、十分に高い触媒活性を維持しつつ、原料または生成物、あるいはそれらの混合物からなる気体や液体の透過性を飛躍的に向上させることができる点で好適である。

【0082】

本発明の固体酸触媒の反応塔への充填形態としては、特に制限されず、例えば、反応塔内の形状に合わせて製造したものをそのまま充填する方法、複数のブロック形状に分割し、これを積層して充填する方法、従来の粒状の陽イオン交換樹脂を使用した層を一部に組み込んで使用する方法などが挙げられる。更に、本発明の固体酸触媒と支持部材とを加工成形したものを充填することができる。この場合、反応塔内における固体酸触媒の支持強度が高まり、反応塔内における通液速度が高い場合においても使用することができる。

【0083】

(実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0084】

<第1のモノリスイオン交換体の製造(実施例1)>

(I工程;モノリス中間体の製造)

スチレン 19.2 g 、ジビニルベンゼン 1.0 g 、ソルピタンモノオレエート(以下SMOと略す) 1.0 g および2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.26 g を混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物をTHF 1.8 ml を含有する 180 g の純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて $5 \sim 20$ の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルションを得た。このエマルションを反応容器に速やかに移し、密封後静置下で 60 、 24 時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス中間体を製造した。水銀圧入法により測定した該モノリス中間体のマクロポアとマクロポアが重なる部分の開口(メソポア)の平均直径は $56 \mu\text{m}$ 、全細孔容積は 7.5 ml/g であった。

【 0 0 8 5 】

(モノリスの製造)

次いで、スチレン 49.0 g、ジビニルベンゼン 1.0 g、1-デカノール 50 g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 gを混合し、均一に溶解させた(II工程)。次に上記モノリス中間体を外径70 mm、厚さ約20 mmの円盤状に切断して、7.6 g分取した。分取したモノリス中間体を内径90 mmの反応容器に入れ、当該スチレン/ジビニルベンゼン/1-デカノール/2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)混合物に浸漬させ、減圧チャンパー中で脱泡した後、反応容器を密封し、静置下60℃で24時間重合させた。重合終了後、厚さ約30 mmのモノリス状の内容物を取り出し、アセトンでソックスレー抽出した後、85℃で一夜減圧乾燥した(III工程)

10

【 0 0 8 6 】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を1.3モル%含有したモノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した結果を図1に示す。図1のSEM画像は、モノリスを任意の位置で切断して得た切断面の任意の位置における画像である。図1から明らかなように、当該モノリスは連続マクロポア構造を有しており、連続マクロポア構造体を構成する骨格が従来のモノリスの図12のものとは比べて遥かに太く、また、骨格を構成する壁部の厚みが厚いものであった。

【 0 0 8 7 】

次に、得られたモノリスを主観を排除して上記位置とは異なる位置で切断して得たSEM画像2点、都合3点から壁部の厚みと断面に表れる骨格部面積を測定した。壁部の厚みは1つのSEM写真から得た8点の平均であり、骨格部面積は画像解析により求めた。なお、壁部は前述の定義のものである。また、骨格部面積は3つのSEM画像の平均で示した。この結果、壁部の平均厚みは30 μm、断面で表れる骨格部面積はSEM画像中28%であった。また、水銀圧入法により測定した当該モノリスの開口の平均直径は31 μm、全細孔容積は2.2 ml/gであった。結果を表1及び表2にまとめて示す。表1中、仕込み欄は左から順に、II工程で用いたビニルモノマー、架橋剤、I工程で得られたモノリス中間体、II工程で用いた有機溶媒を示す。

20

【 0 0 8 8 】

(モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、外径70 mm、厚み約15 mmの円盤状に切断した。モノリスの重量は27 gであった。これにジクロロメタン1500 mlを加え、35℃で1時間加熱した後、10℃以下まで冷却し、クロロ硫酸145 gを徐々に加え、昇温して35℃で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して連続マクロポア構造を有するモノリスカチオン交換体を得た。

30

【 0 0 8 9 】

得られたカチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.7倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で0.67 mg当量/mlであった。水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体の開口の平均直径を、有機多孔質体の値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ54 μmであり、モノリスと同様の方法で求めた骨格を構成する壁部の平均厚みは50 μm、骨格部面積はSEM写真の写真領域中28%、全細孔容積は2.2 ml/gであった。その結果を表2にまとめて示す。

40

【 0 0 9 0 】

更に、該カチオン交換体のナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さを測定したところ、LV=20 m/hにおけるイオン交換帯長さは22 mmであり、従来の連続気泡構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体の値に比べても短かった。その結果を表2にまとめて示す。

【 0 0 9 1 】

次に、モノリスカチオン交換体中のスルホン酸基の分布状態を確認するため、EPMA

50

により硫黄原子の分布状態を観察した。結果を図2及び図3に示す。図2は硫黄原子のカチオン交換体の表面における分布状態を示したものであり、図3は硫黄原子のカチオン交換体の断面(厚み)方向における分布状態を示したものである。図2及び図3より、スルホン酸基はカチオン交換体の骨格表面及び骨格内部(断面方向)にそれぞれ均一に導入されていることがわかる。

【0092】

<第1のモノリスイオン交換体の製造(実施例2~11)>

(モノリスの製造)

スチレンの使用量、架橋剤の種類と使用量、有機溶媒の種類と使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度および使用量を表1に示す配合量に変更した以外は、実施例1と同様の方法でモノリスを製造した。その結果を表1及び表2に示す。なお、実施例2~11のSEM画像(不図示)及び表2から、実施例2~11のモノリスの開口の平均直径は22~70 μm と大きく、骨格を構成する壁部の平均厚みも25~50 μm と厚く、骨格部面積はSEM画像領域中26~44%と骨太のモノリスであった。

10

【0093】

(モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、それぞれ実施例1と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、連続マクロポア構造を有するモノリスカチオン交換体を製造した。その結果を表2に示す。実施例2~11のモノリスカチオン交換体の開口の平均直径は46~138 μm であり、骨格を構成する壁部の平均厚みも45~110 μm と厚く、骨格部面積はSEM画像領域中26~44%である。イオン交換帯長さは20~25mmと従来のモノリスより小さな値を示した。また、実施例8のモノリスカチオン交換体については、機械的特性の評価も行なった。

20

【0094】

(モノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

実施例8で得られたモノリスカチオン交換体を、水湿潤状態で4mm \times 5mm \times 10mmの短冊状に切り出し、引張強度試験の試験片とした。この試験片を引張試験機に取り付け、ヘッドスピードを0.5mm/分に設定し、水中、25にて試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ45kPa、50kPaであり、従来のモノリスカチオン交換体に比べて格段に大きな値を示した。また、引張破断伸びは25%であり、従来のモノリスカチオン交換体よりも大きな値であった。

30

【0095】

<第2のモノリスイオン交換体の製造(実施例12)>

(I工程;モノリス中間体の製造)

スチレン5.4g、ジビニルベンゼン0.17g、ソルビタンモノオレエート(以下SMOと略す)1.4gおよび2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.26gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物を180gの純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて5~20の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルションを得た。このエマルションを速やかに反応容器に移し、密封後静置下で60、24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、メタノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス中間体を製造した。このようにして得られたモノリス中間体(乾燥体)の内部構造をSEM画像(図7)により観察したところ、隣接する2つのマクロポアを区画する壁部は極めて細く棒状であるものの、連続気泡構造を有しており、水銀圧入法により測定したマクロポアとマクロポアが重なる部分の開口(メソポア)の平均直径は70 μm 、全細孔容積は21.0ml/gであった。

40

【0096】

(共連続構造モノリスの製造)

50

次いで、スチレン76.0g、ジビニルベンゼン4.0g、1-デカノール120g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.8gを混合し、均一に溶解させた(II工程)。次に上記モノリス中間体を直径70mm、厚さ約40mmの円盤状に切断して4.1gを分取した。分取したモノリス中間体を内径75mmの反応容器に入れ、当該スチレン/ジビニルベンゼン/1-デカノール/2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)混合物に浸漬させ、減圧チャンパー中で脱泡した後、反応容器を密封し、静置下60℃で24時間重合させた。重合終了後、厚さ約60mmのモノリス状の内容物を取り出し、アセトンでソックスレー抽出した後、85℃で一夜減圧乾燥した(III工程)。

【0097】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を3.2モル%含有したモノリス(乾燥体)の内部構造をSEMにより観察したところ、当該モノリスは骨格及び空孔はそれぞれ3次的に連続し、両相が絡み合った共連続構造であった。また、SEM画像から測定した骨格の太さは10μmであった。また、水銀圧入法により測定した当該モノリスの3次的に連続した空孔の大きさは17μm、全細孔容積は2.9ml/gであった。その結果を表3及び4にまとめて示す。表4中、骨格の太さは骨格の直径で表した。

【0098】

(共連続構造モノリス状カチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、直径75mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。モノリスの重量は18gであった。これにジクロロメタン1500mlを加え、35℃で1時間加熱した後、10℃以下まで冷却し、クロロ硫酸99gを徐々に加え、昇温して35℃で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して共連続構造を有するモノリスカチオン交換体を得た。

【0099】

得られたカチオン交換体を一部切り出し、乾燥させた後、その内部構造をSEMにより観察したところ、当該モノリスカチオン体は共連続構造を維持していることを確認した。そのSEM画像を図8に示す。また、該カチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.4倍であり、体積当りのイオン交換容量は水湿潤状態で0.74mg当量/mlであった。水湿潤状態でのモノリスの連続空孔の大きさを、モノリスの値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ24μmであり、骨格の直径は14μm、全細孔容積は2.9ml/gであった。

【0100】

更に、該モノリスカチオン交換体のナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さを測定したところ、LV=20m/hにおけるイオン交換帯長さは16mmであり、従来の連続気泡構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体の値に比べても短かった。その結果を表4にまとめて示す。

【0101】

次に、モノリスカチオン交換体中のスルホン酸基の分布状態を確認するため、EPMAにより硫黄原子の分布状態を観察した。その結果を図9及び図10に示す。図9及び図10共に、左右の写真はそれぞれ対応している。図9は硫黄原子のカチオン交換体の表面における分布状態を示したものであり、図10は硫黄原子のカチオン交換体の断面(厚み)方向における分布状態を示したものである。図9左側の写真中、左右傾斜して延びるものが骨格部であり、図10左側の写真中、2つの円形状は骨格の断面である。図9及び図10より、スルホン酸基はカチオン交換体の骨格表面及び骨格内部(断面方向)にそれぞれ均一に導入されていることがわかる。

【0102】

<第2のモノリスイオン交換体の製造(実施例13~15)>

(共連続構造を有するモノリスの製造)

スチレンの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度及び使用量を表3に示す配合量に変更した以外は、実施例12と同様の方法で共連続構造を有するモノリスを製造した。なお、実施例15は内径75mmの反応容器に代えて、内径110mmの反応容器を用いた以外は、実施例12と同様の方法で行ったものである。その結果を表3及び表4に示す。

【0103】

(共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、それぞれ実施例12と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、共連続構造を有するモノリスカチオン交換体を製造した。その結果を表4に示す。また、得られた共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の内部構造は、不図示のSEM画像及び表4から実施例13から15で得られたモノリスカチオン交換体は差圧係数が小さい、体積当りの交換容量が大きい、イオン交換帯長さが短いといった優れた特性を示した。すなわち、イオン交換帯長さは14~16mmと従来のモノリスより小さな値を示した。

10

【0104】

(モノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

実施例13で得られたモノリスカチオン交換体を、水湿潤状態で4mm×5mm×10mmの短冊状に切り出し、引張強度試験の試験片とした。この試験片を引張試験機に取り付け、ヘッドスピードを0.5mm/分に設定し、水中、25にて試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ23kPa、15kPaであり、従来のモノリスカチオン交換体に比べて格段に大きな値を示した。また、引張破断伸びは50%であり、従来のモノリスカチオン交換体よりも大きな値であった。

20

【0105】

比較例1

(モノリス状有機多孔質体(公知品)の製造)

特開2002-306976号記載の製造方法に準拠して連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。すなわち、スチレン19.2g、ジビニルベンゼン1.0g、SMO1.0gおよび2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.26gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物を180gの純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて5~20の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルションを得た。このエマルションを反応容器に速やかに移し、密封後静置下で60、24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。

30

【0106】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を3.3mol%含有した有機多孔質体の内部構造を表すSEMは、図12と同様の構造であった。図12から明らかなように、当該有機多孔質体は連続マクロポア構造を有しているが、連続マクロポア構造体の骨格を構成する壁部の厚みは実施例に比べて薄く、また、SEM画像から測定した壁部の平均厚みは5μm、骨格部面積はSEM画像領域中10%であった。また、水銀圧入法により測定した当該有機多孔質体の開口の平均直径は29μm、全細孔容積は、8.6ml/gであった。その結果を表5にまとめて示す。表1、2及び5中、メソポア直径は開口の平均直径を意味する。また、表1~5中、厚み、骨格直径、空孔の値はそれぞれ平均を示す。

40

【0107】

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質カチオン交換体(公知品)の製造)

上記の方法で製造した有機多孔質体を、外径70mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。有機多孔質体の重量は6gであった。これにジクロロメタン1000mlを加え、

50

35 で1時間加熱した後、10 以下まで冷却し、クロロ硫酸30 gを徐々に加え、昇温して35 で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して連続マクロポア構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体を得た。得られたカチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.6倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で0.22 mg当量/mlと実施例品に比べて小さな値を示した。水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体のメソポアの平均直径を、有機多孔質体の値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ46 μmであり、骨格を構成する壁部の平均厚み8 μm、骨格部面積はSEM画像領域中10%、全細孔容積は、8.6 ml/gであった。また、水を透過させた際の圧力損失の指標である差圧係数は、0.013 MPa/m・LVであった。結果を表5にまとめて示す。また、比較例1で得られたモノリスカチオン交換体については、機械的特性の評価も行なった。

10

【0108】

(従来のモノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

比較例1で得られたモノリスカチオン交換体について、実施例8の評価方法と同様の方法で引張試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ28 kPa、12 kPaであり、実施例8のモノリスカチオン交換体に比べて低い値であった。また、引張破断伸びも17%であり、本発明のモノリスカチオン交換体よりも小さかった。

【0109】

比較例2~4

20

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体の製造)

スチレンの使用量、ジビニルベンゼンの使用量、SMOの使用量を表5に示す配合量に変更した以外は、比較例1と同様の方法で、従来技術により連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。結果を表5に示す。また、比較例4のモノリスの内部構造は不図示のSEMにより観察した。なお、比較例4は全細孔容積を最小とする条件であり、油相部に対してこれ以下の水の配合では、開口が形成できない。比較例2~4のモノリスはいずれも、開口径が9~18 μmと小さく、骨格を構成する壁部の平均厚みも15 μmと薄く、また、骨格部面積はSEM画像領域中最大でも22%と少なかった。

【0110】

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質カチオン交換体の製造)

30

上記の方法で製造した有機多孔質体を、実施例13と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、連続マクロポア構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体を製造した。結果を表5に示す。開口直径を大きくしようとする壁部の厚みが小さくなったり、骨格が細くなったりする。一方、壁部を厚くしたり、骨格を太くしようとする開口の直径が減少する傾向が認められた。その結果、差圧係数を低く押さえると体積当りのイオン交換容量が減少し、イオン交換容量を大きくすると差圧係数が増大した。

【0111】

なお、実施例及び比較例で製造したモノリスイオン交換体について、差圧係数と体積当りのイオン交換容量の関係を図4に示した。図4から明らかのように、実施例に対して比較例は差圧係数とイオン交換容量のバランスが悪いことがわかる。一方、実施例は体積当りのイオン交換容量が大きく、更に差圧係数も低いことがわかる。

40

【0112】

比較例5

(モノリス状有機多孔質陽イオン交換体の製造(公知品))

スチレン27.7 g、ジビニルベンゼン6.9 g、ソルピタンモノオレエート3.8 gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.14 gを混合し、均一に溶解させた。次に当該スチレン/ジビニルベンゼン/ソルピタンモノオレエート/アゾビスイソブチロニトリル混合物を450 mlの純水に添加し、ホモジナイザーを用いて20,000回転/分で2分間攪拌し、油中水滴型エマルジョンを得た。乳化終了後、油中水滴型エマルジョンをオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密封し、静置下60 で24時間重合させた。

50

重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで18時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルピタンモノオレートを除去した後、40℃で一昼夜減圧乾燥した。この様にして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を14モル%含有した多孔質体30gを分取し、テトラクロロエタン2リットルを加え60℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸120gを徐々に加え、室温で4時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗、乾燥して多孔質陽イオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で4.0mg当量/gであり、EPMaを用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径30μmのマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は5μm、全細孔容積は、10.1ml/gであった。内部構造をSEMにより観察した結果、図12と同様であった。また、上記多孔質体を10mmの厚みに切り出し、水透過速度および空気透過速度を測定したところ、それぞれ14,000L/分・m²・MPa、3,600m³/分・m²・MPaであった。また、イオン交換帯長さは41mmであった。

10

【0113】

<固体酸触媒の評価試験>

(反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応(その1))

内径25mmのジャケット付カラムを反応蒸留塔として用い、下部に直径4mmのガラス製ヘリックスを高さ800mmにわたって充填して回収部とし、その上部に実施例5で得られた多孔質陽イオン交換体を直径25mm、高さ800mmの大きさに切り出して固体酸触媒として充填し、反応部とした。充填量は、乾燥重量で27.5gであった。この反応蒸留塔に、酢酸メチル/メタノール混合液(モル比1.0/0.4)を反応部の下端から100g/時間の速度で供給し、一方、水を反応部の上端から100g/時間の速度で供給し、反応を行った。なお、供給液はいずれも65℃に加温して供給し、反応蒸留塔のジャケットには65℃の温水を循環させ、スチル中の液は85℃に加熱して全還流で運転した。反応が安定した後、加水分解率(反応率)を測定したところ、平均で99%の反応率が得られた。

20

【0114】

(反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応(その2))

実施例5で得られた多孔質陽イオン交換体に代えて、実施例15で得られた多孔質陽イオン交換体を使用した以外は、反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応(その1)と同様の方法により行なった。その結果、平均で99%の反応率が得られた。

30

【0115】

(反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応(その3))

実施例5で得られた多孔質陽イオン交換体に代えて、比較例1で得られた多孔質陽イオン交換体を使用した以外は、反応蒸留による酢酸メチルの加水分解反応(その1)と同様の方法により行なった。その結果、平均で97%の反応率が得られた。

【0116】

固体酸触媒の反応において、イオン交換帯長さに代表される接触効率が向上すると、反応効率が向上する。上記のように、イオン交換帯長さは、実施例1~11で10~35mm、実施例12~15で10~30mm、比較例1~5で70~120mmである。その結果、反応率は比較例品より実施例品の方がよかった。なお、反応率97%と99%との差は、原料の未反応物の残存量から見ると、3%から1%への低減、すなわち、低減率67%であり、反応分野においては顕著な効果である。

40

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の固体酸触媒によれば、有機反応を効率良く短時間で、かつ高い反応率で進行させ得るものであり、通常の有機反応プロセスのみならず、反応蒸留用固体酸触媒として、広範な用途分野で応用することができる。

50

【 0 1 1 8 】

【 表 1 】

仕 込 み												
実施例	ビニルモノマー		架橋剤		モノリス中間体		有機溶媒		全細孔容積 ml/g	使用量 g		
	種類	使用量 g	種類	使用量 g	モル%	モル%	架橋密度 モル%	メソポア直径 μm			種類	使用量 g
実施例1	スチレン	49.0	ジビニルベンゼン	1.0	1.3	スチレン-ジビニルベンゼン共重合体	7.6	1.3	56	7.5	1-デカノール	50
実施例2	↑	58.8	↑	1.2	↑	↑	8.2	↑	↑	↑	↑	↑
実施例3	↑	68.6	↑	1.4	↑	↑	7.3	↑	↑	↑	↑	↑
実施例4	↑	39.2	↑	0.8	↑	↑	7.7	↑	↑	↑	↑	60
実施例5	↑	39.6	↑	0.4	0.6	↑	8.4	0.6	70	7.6	↑	↑
実施例6	↑	39.4	↑	0.6	1.0	↑	7.4	1.0	34	7.1	↑	↑
実施例7	↑	58.8	↑	1.2	1.3	↑	7.9	1.3	56	7.5	↑	100
実施例8	↑	49.0	↑	1.0	↑	↑	3.4	3.3	31	15.8	↑	50
実施例9	↑	39.2	↑	0.8	↑	↑	3.5	↑	↑	↑	n-ヘプタン	60
実施例10	↑	49.0	↑	1.0	↑	↑	4.2	↑	↑	↑	1-ブタノール	50
実施例11	↑	37.7	ジビニルフェニル	2.3	↑	↑	8.1	1.3	56	7.5	1-デカノール	60

【 0 1 1 9 】

10

20

30

【 表 2 】

モノリス													
モノリス							モノリスイオン交換体						
メソポア直径	壁面厚み	骨格部面積	細孔容積	メソポア直径	壁面厚み	骨格部面積	全細孔容積	差圧係数	導入官能基の種類	体積当りのイオン交換容量	イオン交換容量	長さ	mm
μm	μm	%	ml/g	μm	μm	%	ml/g	MPa/m ² ·LV		mg当量/ml	mg当量/ml	mm	mm
実施例1	31	30	28	2.2	54	50	2.2	0.016	スルホン酸基	0.67	0.67	22	*1
実施例2	26	40	33	1.5	46	70	1.5	0.026	↑	0.71	0.71	21	
実施例3	22	50	44	1.0	50	110	1.0	0.031	↑	0.80	0.80	20	
実施例4	38	25	26	2.9	66	45	2.9	0.014	↑	0.60	0.60	22	
実施例5	70	40	35	2.4	138	80	2.4	0.006	↑	0.61	0.61	24	
実施例6	36	45	29	2.8	76	80	2.8	0.009	↑	0.77	0.77	22	
実施例7	29	45	30	2.6	50	80	2.6	0.008	↑	0.57	0.57	24	
実施例8	38	25	37	1.9	68	45	1.9	0.008	↑	0.70	0.70	23	
実施例9	36	30	26	2.9	71	60	2.9	0.008	↑	0.52	0.52	25	
実施例10	36	30	28	1.9	64	50	1.9	0.019	↑	0.59	0.59	22	
実施例11	40	25	28	2.8	70	45	2.8	0.015	↑	0.62	0.62	22	

*1 カチオンモノリスはナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20mm/hで測定)

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

【 表 3 】

仕 込 み									
ビニルモノマー 種類	使用量 g	架橋剤		有機多孔質体		メソポア直径 μm	全細孔容積 ml/g	有機溶媒 種類	使用量 g
		種類	使用量 g	モル%	架橋密度 モル%				
実施例12	76.0	ジビニルベンゼン	4.0	3.2	スチレン-ジビニルベンゼン共重合体	70	21.0	1-デカノール	120
↑	39.2	↑	0.8	1.3	↑	↑	17.8	↑	60
↑	38.0	↑	2.0	3.2	↑	22	27.1	↑	↑
↑	76.0	↑	4	3.2	↑	70	21.0	↑	120

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

【 表 4 】

共通構造型有機多孔質体		共通構造型有機多孔質イオン交換体		共通構造型有機多孔質イオン交換体		共通構造型有機多孔質イオン交換体		
骨格直径	連続空孔全細孔容積	骨格直径	連続空孔全細孔容積	差圧係数	導入官能基の種類	体積当りのイオン交換容量	イオン交換帯長さ	
μm	μm	μm	ml/g	MPa/m·LV		mg当量/ml	mm	
実施例12	10	17	2.9	2.9	0.052	スルホン酸基	0.74	16*1
実施例13	8	17	2.0	2.0	0.038	↑	0.46	18*1
実施例14	10	11	2.2	2.2	0.089	↑	0.80	14*1
実施例15	17	41	2.9	2.9	0.005	↑	0.72	16*1

*1 ナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

*2 フッ化物イオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

【 0 1 2 2 】

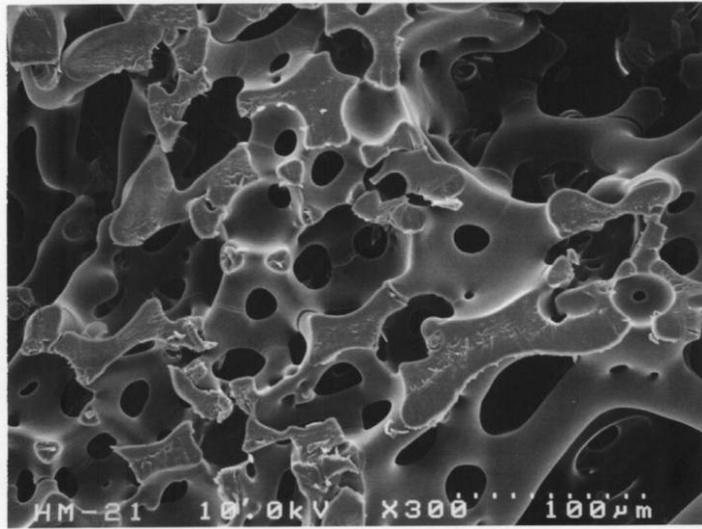
10

20

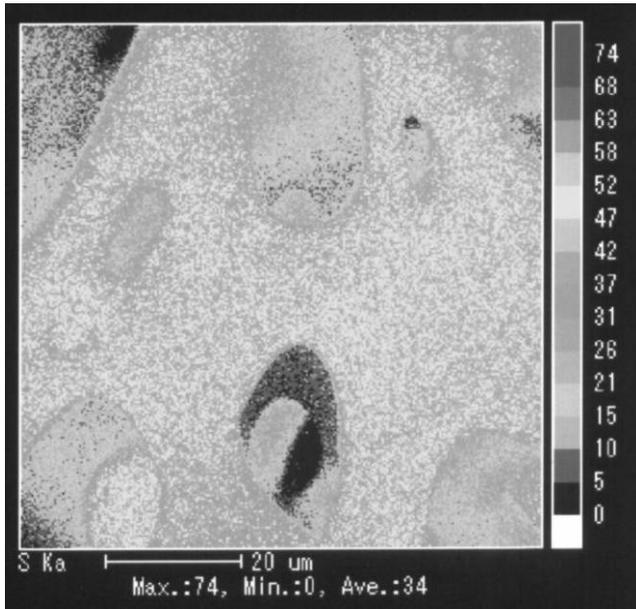
30

40

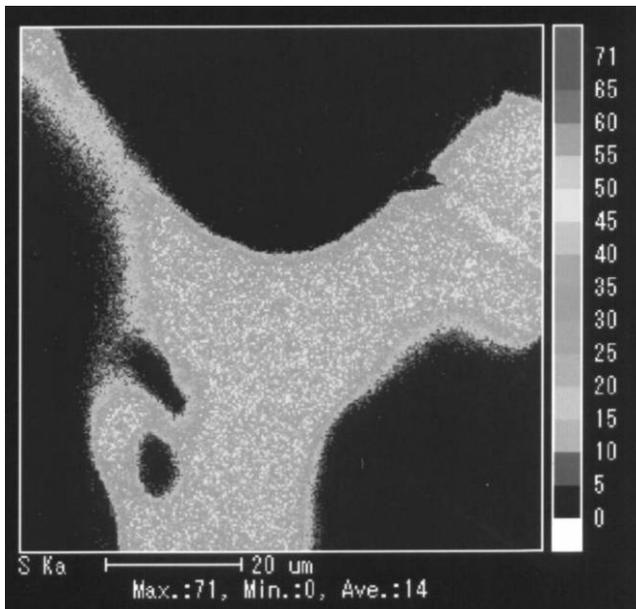
【 図 1 】



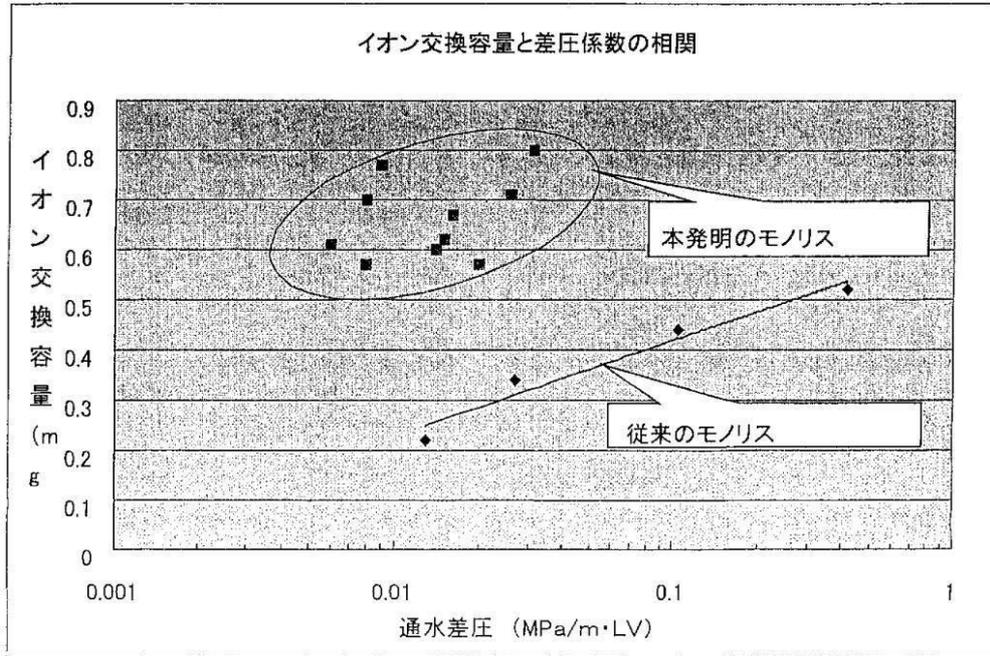
【 図 2 】



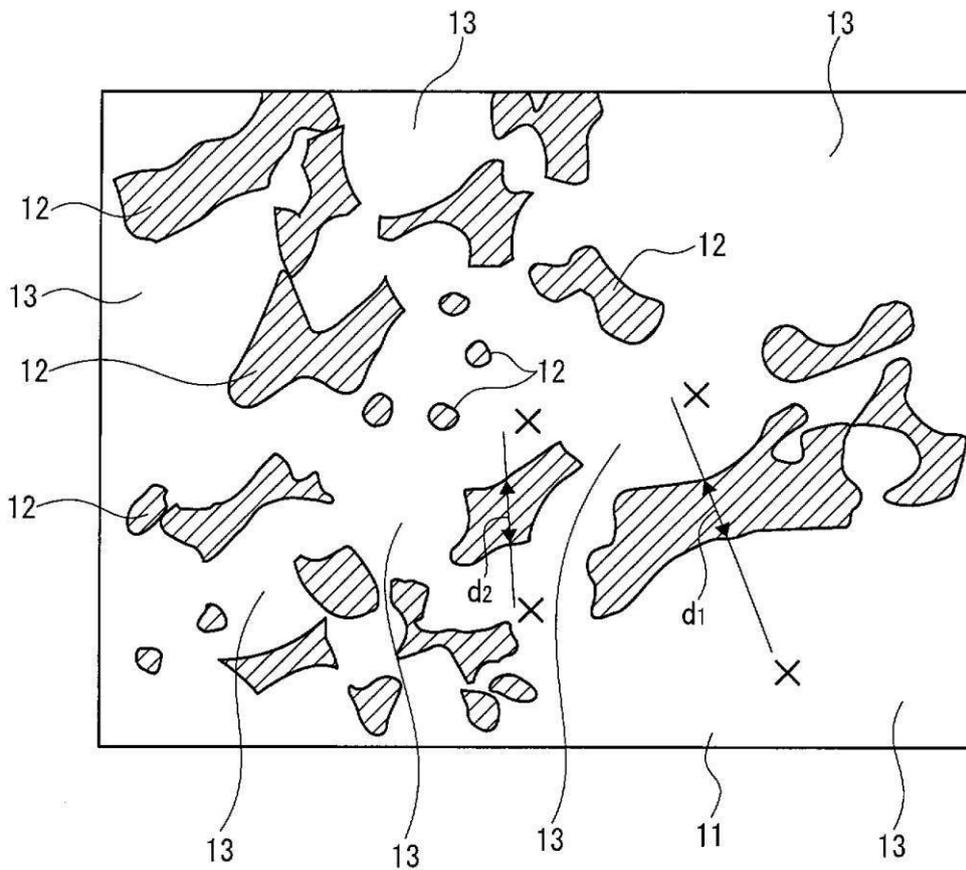
【 図 3 】



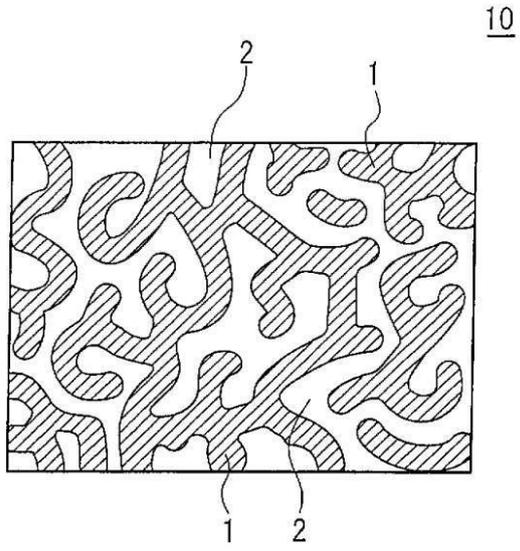
【図4】



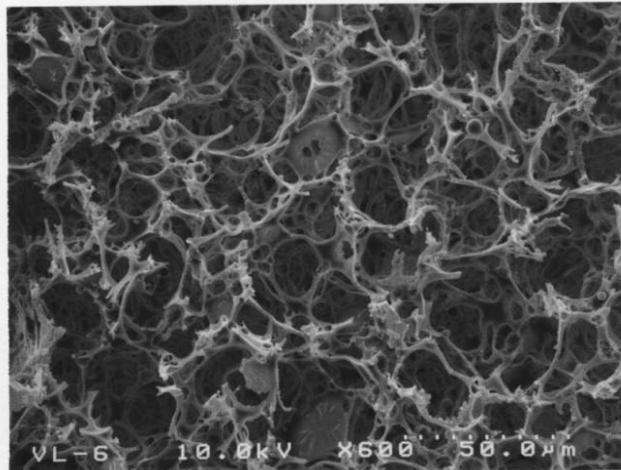
【図5】



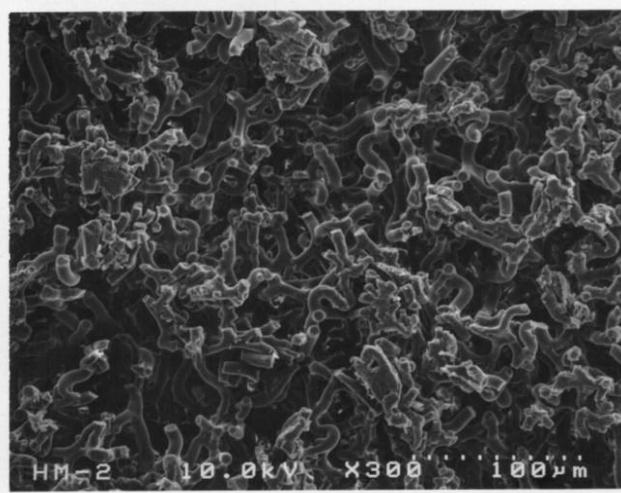
【 6】



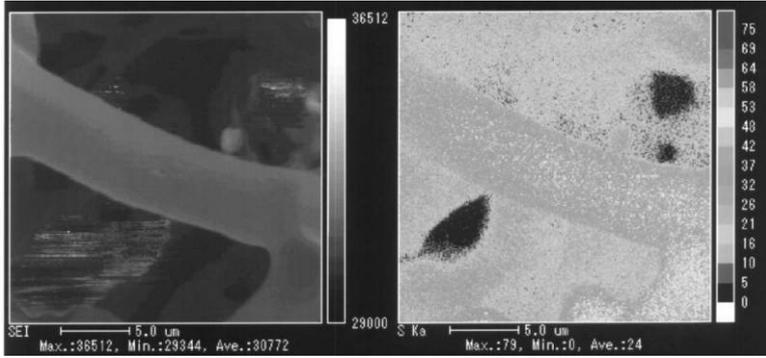
【 7】



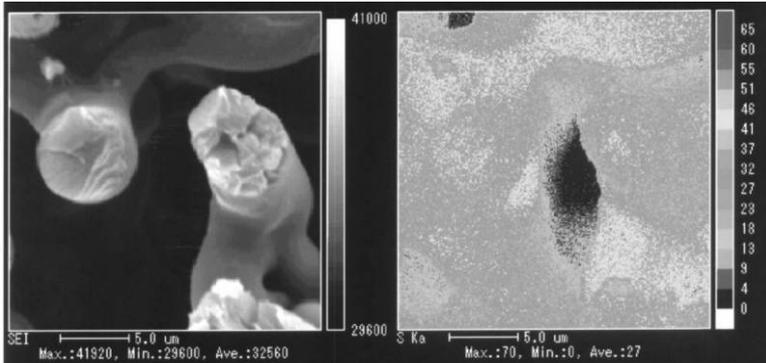
【 8】



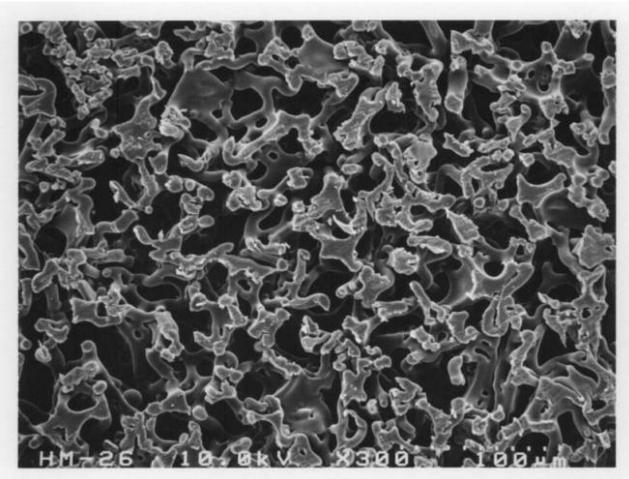
【 図 9 】



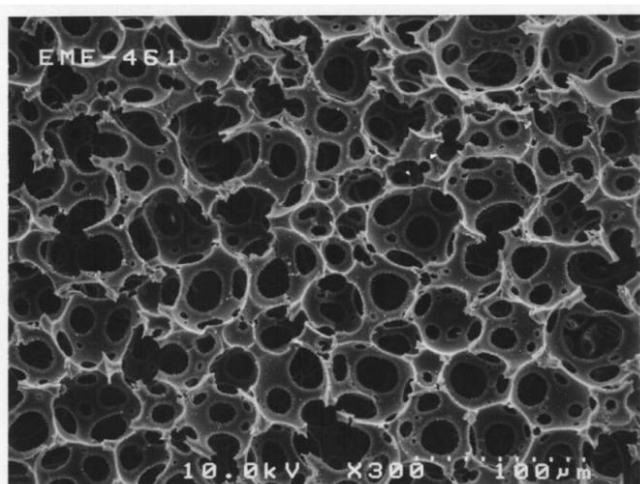
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2002-346392(JP,A)
特開2002-306976(JP,A)
特開2009-007550(JP,A)
特表平07-501140(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74