

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4846575号
(P4846575)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

| | | | |
|-----------------------|------------------|----------------|-------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C O 7 C 51/25 | (2006.01) | C O 7 C 51/25 | |
| C O 7 C 51/235 | (2006.01) | C O 7 C 51/235 | |
| C O 7 C 57/045 | (2006.01) | C O 7 C 57/045 | |
| C O 7 B 61/00 | (2006.01) | C O 7 B 61/00 | 3 0 0 |

請求項の数 1 (全 11 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-519575 (P2006-519575) | (73) 特許権者 | 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号 |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年5月30日(2005.5.30) | (74) 代理人 | 100123788 弁理士 官崎 昭夫 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2005/009857 | (74) 代理人 | 100106138 弁理士 石橋 政幸 |
| (87) 国際公開番号 | W02005/118518 | (74) 代理人 | 100120628 弁理士 岩田 慎一 |
| (87) 国際公開日 | 平成17年12月15日(2005.12.15) | (74) 代理人 | 100127454 弁理士 緒方 雅昭 |
| 審査請求日 | 平成20年5月22日(2008.5.22) | (72) 発明者 | 河藤 誠一 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 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2004-164561 (P2004-164561) | | |
| (32) 優先日 | 平成16年6月2日(2004.6.2) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α 、 β -不飽和カルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化する、 α -不飽和カルボン酸の製造方法であって、
4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、分子内にN-オキシル基を有する化合物および分子内にN-ニトロシル基を有する化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を、前記酸化の際に前記触媒と共存させることを特徴とする、 α -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、少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化する、 α -不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化する、 α -不飽和カルボン酸の製造方法は、特許文献1~3等、幾つかの文献に提案されている。これらは種々の方法で調製されたパラジウム触媒を用いて、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中

で酸化することを特徴としている。

【特許文献1】国際公開WO02/083299号パンフレット

【特許文献2】特開昭60-155148号公報

【特許文献3】特開昭60-139341号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、本願発明者が特許文献1～3の実施例に記載された方法に準じてオレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドから、 α -不飽和カルボン酸を製造したところ、特許文献1～3に記載されている副生成物以外に多様なポリマーやオリゴマーが多く副生
10
ず、これらの副生成物を含めた実際の、 α -不飽和カルボン酸の選択率は実施例に記載されたものより低くなることが判明した。

【0004】

特許文献2には、ブチル化されたヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等の遊離基禁止剤を反応系に存在させて行う方法についても併せて開示されており、この場合その選択性は向上すると記載されている。しかしながら、反応条件によっては、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドから、 α -不飽和カルボン酸への反応が著しく阻害され、反応活性が低下し、それに伴って、 α -不飽和カルボン酸の収率が低下することが判明した。
20

【0005】

このように、特許文献1～3記載の、 α -不飽和カルボン酸の製造方法は未だ十分ではなく、より収率の高い、 α -不飽和カルボン酸の製造方法が望まれていた。

【0006】

本発明の目的は、収率の高い、 α -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】

【0007】

本発明は、少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化する、 α -不飽和カルボン酸の製造方法
30
であって、4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1,1,1-トリス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、分子内にN-オキシル基を有する化合物および分子内にN-ニトロシル基を有する化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を、前記酸化の際に前記触媒と共存させることを特徴とする、 α -不飽和カルボン酸の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化して、 α -不飽和カルボン酸を製造する際に、高い収率で、 α -不飽和カルボン酸を製造することができる。
40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の、 α -不飽和カルボン酸の製造方法は、少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相中で酸化する方法であって、4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1,1,1-トリス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、分子内にN-オキシル基を有する化合物および分子内にN-ニトロシル基を有する化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を、前記酸化の際に前記触媒と共存させることを特徴としている。

【0010】

以下、本発明の、 α -不飽和カルボン酸の製造方法について、詳細に説明する。
50

【 0 0 1 1 】

本発明において使用する触媒は、少なくともパラジウムを含有していることが必須であるが、パラジウム以外の元素を含有しても良い。その元素の種類は特に限定はなく、例えば、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、鉛、ピスマス、タリウム、水銀、炭素等を含有することができる。ただし、触媒中（後述する担持型の触媒の場合は担体を除く部分）にパラジウムが25質量%以上含まれることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

触媒は、例えば、パラジウム化合物を還元剤と接触させて還元することで製造することができる。パラジウム以外の元素を含有する触媒を製造する場合、その調製法は特に限定されず、例えば、そのパラジウム以外の元素を含有する化合物をパラジウム化合物と共存させて還元する方法、または、予めパラジウム化合物と還元剤とを接触させて調製した金属パラジウムをそのパラジウム以外の元素を含有する化合物と共存させて還元する方法等を用いることができる。

10

【 0 0 1 3 】

パラジウム化合物としては特に限定されず、塩化パラジウム、酸化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウムアンモニウム、パラジウムテトラアンミン錯体、パラジウムアセチルアセトナト錯体、パラジウム合金が使用できる。これらのパラジウム化合物を担体に担持または含浸した触媒前駆体を使用することもできる。

【 0 0 1 4 】

還元剤は特に限定されないが、例えば、水素、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、エタノール、水素化ホウ素ナトリウムおよび二重結合を有する化合物等を用いることができる。ここで、二重結合を有する化合物としては、例えば、プロピレン、イソブチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。パラジウム化合物と還元剤とを接触させる方法としては、還元剤の状態に応じて気相および液相のいずれの条件で行ってもよく、液相での接触、気相での接触を併用しても差し支えない。

20

【 0 0 1 5 】

触媒は、表面積を向上させ高分散を実現するため、および/または、酸点や塩基点の制御のため、少なくともパラジウムを含む触媒構成元素が担体に担持された担持触媒であることが好ましい。ただし、必ずしも担持触媒である必要はなく、少なくともパラジウムを含む触媒構成元素だけからなる触媒であってもよい。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用いることができる。

30

【 0 0 1 6 】

担体を用いる場合には、担持触媒におけるパラジウム担持率は、担持前の担体に対して0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上であり、さらに好ましくは1質量%以上である。また、パラジウム担持率は、担持前の担体に対して30質量%以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下である。

40

【 0 0 1 7 】

触媒は、反応に供する前に、活性化してもよい。活性化の方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。活性化の方法としては水素気流中の還元雰囲気下で加熱する方法が一般的である。

【 0 0 1 8 】

以上のような、少なくともパラジウムを含む触媒の存在下、液相中でオレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを分子状酸素により酸化して、 α -不飽和カルボン酸を製造する。

【 0 0 1 9 】

、 α -不飽和カルボン酸の製造は連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、

50

生産性を考慮すると工業的には連続式が好ましい。

【0020】

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。また、原料の、 α -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(α -メチルアクロレイン)、シンナムアルデヒド(α -フェニルアクロレイン)等が挙げられるが、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。原料のオレフィンまたは、 α -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。

【0021】

製造される、 α -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同炭素骨格を有する、 α -不飽和カルボン酸であり、原料が、 α -不飽和アルデヒドの場合、 α -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシ基に変化した、 α -不飽和カルボン酸である。

【0022】

α -不飽和カルボン酸の製造に用いる反応溶媒としては、例えば、ターシャリーブタノール、シクロヘキサノール、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、プロピオン酸メチル、ヘキサン、シクロヘキサンおよびトルエンからなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を用いることが好ましい。なかでも、ターシャリーブタノール、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つの化合物がより好ましい。また、 α -不飽和カルボン酸を選択率よく製造するためには、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、2質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上である。また、この量は70質量%以下が好ましく、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。

【0023】

本発明の製造方法では、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン、分子内にN-オキシ基を有する化合物および分子内にN-ニトロ基を有する化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドの酸化の際に触媒と共存させることが重要である。これらの化合物を触媒と共存させてオレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドを酸化することで、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドから、 α -不飽和カルボン酸を製造する際の収率を高めることができる。これらの化合物は、製造された、 α -不飽和カルボン酸の重合を効果的に防止するという機能を有しているだけでなく、オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドから、 α -不飽和カルボン酸となる反応の活性を維持または向上させるものと考えられる。

【0024】

オレフィンまたは、 α -不飽和アルデヒドの酸化の際に触媒と共存させる化合物としては、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタンおよび分子内にN-オキシ基を有する化合物よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタンを用いることがさらに好ましい。

【0025】

分子内にN-オキシ基を有する化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシ、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシ、4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシ、4-ベンゾイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシ、4-プロピオニルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オ

10

20

30

40

50

キシル、4 - ブチリルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - アセチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - エトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリドン - N - オキシル、3 - カルバモイル - 2, 2, 5, 5 - テトラメチル - ピロリジン - N - オキシル等が挙げられる。なかでも、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - アセチルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル、4 - アセチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシルが好ましい。

10

【0026】

また、分子内にN - ニトロシル基を有する化合物としては、例えば、N - ニトロソフェニルアミン、N - ニトロソジフェニルアミン、N - ニトロソ - シクロヘキシルヒドロキシルアミン、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンおよびそれらの塩等が挙げられる。なかでも、N - ニトロソフェニルアミン、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩が好ましい。

【0027】

オレフィンまたは、 - 不飽和アルデヒドの酸化の際に、これらの化合物を触媒と共存させることにより、高い収率で、 - 不飽和カルボン酸が製造できる機構の詳細は不明であるが、これらの化合物が副生する重合物の原因となる遊離基を捕捉する遊離基禁止剤としての役割を果たすことによって副生成物の生成を抑制し、 - 不飽和カルボン酸の選択率を向上させることに加えて、触媒の主成分であるパラジウム原子とこれらの化合物との相互作用によって反応活性を向上させることによって、 - 不飽和カルボン酸が高収率で得られるものと推定している。

20

【0028】

これらの化合物の使用量は、使用量が少ない領域では使用量が多いほど収率向上効果も大きくなることから、原料のオレフィンまたは、 - 不飽和アルデヒド100質量部に対して0.001質量部以上とすることが好ましく、0.005質量部以上とすることがより好ましい。また、使用量が多い領域では使用量を増やすことによる更なる収率向上効果が得られ難いので経済的な観点から、この使用量は5質量部以下とすることが好ましく、1質量部以下とすることがより好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよいが、反応液の組成に応じて複数の化合物を組み合わせ使用することもできる。また、これらの化合物だけを使用する場合に比べて重合物の生成を抑える効果が向上する場合があるので、反応を大きく抑制しない範囲で他の化合物を併用することもできる。

30

【0029】

併用することができる他の化合物としては、ヒドロキノン、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール等のブチル化されたヒドロキシルエン類、フェノチアジン等の含硫黄化合物、N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン等の含アミン化合物等の化合物が挙げられる。

【0030】

反応の原料であるオレフィンまたは、 - 不飽和アルデヒドの濃度は、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、より好ましくは0.5質量%以上である。また、この濃度は30質量%以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下である。

40

【0031】

 - 不飽和カルボン酸の製造に用いる分子状酸素源としては、空気が経済的であるが、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。

【0032】

分子状酸素の量は、原料であるオレフィンまたは、 - 不飽和アルデヒド1モルに対

50

して、0.1モル以上が好ましく、より好ましくは0.3モル以上、さらに好ましくは0.5モル以上である。また、この量は20モル以下が好ましく、より好ましくは15モル以下、さらに好ましくは10モル以下である。

【0033】

通常、触媒は反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。触媒の使用量は、反応器内に存在する溶液に対して、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%以上がさらに好ましい。また、この使用量は30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。

【0034】

反応温度および反応圧力は、用いる溶媒および反応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、より好ましくは50以上である。また、この温度は200以下が好ましく、より好ましくは150以下である。また、反応圧力は0MPa(ゲージ圧;以下、圧力の表記は全てゲージ圧表記とする)以上が好ましく、より好ましくは0.5MPa以上である。また、この圧力は10MPa以下が好ましく、より好ましくは5MPa以下である。

【実施例】

【0035】

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0036】

下記の実施例および比較例中の「部」は質量部であり、原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

【0037】

なお、原料としてイソブチレンを用いた場合、イソブチレンの反応率、生成するメタクロレインの選択率、生成するメタクリル酸の選択率および収率は以下のように定義される。

【0038】

$$\begin{aligned} \text{イソブチレンの反応率}(\%) &= (B/A) \times 100 \\ \text{メタクロレインの選択率}(\%) &= (C/B) \times 100 \\ \text{メタクリル酸の選択率}(\%) &= (D/B) \times 100 \\ \text{メタクリル酸の収率}(\%) &= (D/A) \times 100 \end{aligned}$$

ここで、

Aは供給したイソブチレンのモル数、
Bは反応したイソブチレンのモル数、
Cは生成したメタクロレインのモル数、
Dは生成したメタクリル酸のモル数、
である。

【0039】

また、原料としてメタクロレインを用いた場合、メタクロレインの反応率、生成するメタクリル酸の選択率および収率は以下のように定義される。

【0040】

$$\begin{aligned} \text{メタクロレインの反応率}(\%) &= (F/E) \times 100 \\ \text{メタクリル酸の選択率}(\%) &= (G/F) \times 100 \\ \text{メタクリル酸の収率}(\%) &= (G/E) \times 100 \end{aligned}$$

ここで、

Eは供給したメタクロレインのモル数、
Fは反応したメタクロレインのモル数、
Gは生成したメタクリル酸のモル数、
である。

【0041】

[参考例 1]

(触媒製造)

攪拌羽根を装備したオートクレーブに酢酸 5 1 部、水 9 部、および酢酸パラジウム 1 . 1 部を入れ、80 で攪拌しながら加熱溶解した後、10 に冷却し、担体として活性炭 (比表面積 ; 840 m² / g) 5 . 0 部を添加し、オートクレーブを密閉した。毎分 500 回転にて攪拌を開始し、オートクレーブの気相部を窒素で置換した後、0 . 6 MP a のプロピレンガスを導入した。70 まで昇温し、70 で 1 時間攪拌を行った後、攪拌を止め、室温まで冷却した後オートクレーブを開放し、反応液を取り出し、窒素気流下で反応液から沈殿をろ別し熱水洗浄した。得られた沈殿を窒素気流下 100 において 1 晩乾燥し、活性炭担持パラジウム触媒を得た。この触媒のパラジウム担持率は 10 質量%であった。

10

【 0042 】

(反応評価)

攪拌羽根を装備したオートクレーブに反応溶媒としてアセトン 75 部および水 25 部を入れ、上記の方法で得た活性炭担持パラジウム触媒 5 . 5 部および p - メトキシフェノール 0 . 02 部を添加してオートクレーブを密閉した。次いで、オートクレーブの気相部を窒素で置換した後、液化イソブチレン 6 . 5 部を導入し、毎分 1000 回転にて攪拌を開始し 90 まで昇温した。昇温完了後、オートクレーブに空気を内圧 3 . 2 MP a まで導入した。この状態で 60 分間イソブチレンの酸化反応を行った。

【 0043 】

反応終了後、氷浴でオートクレーブ内を 10 まで冷却した。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、メンブレンフィルター (孔径 : 0 . 5 μ m) により触媒を分離して、反応液だけを回収した。回収した反応液と捕集したガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。

20

【 0044 】

この結果、イソブチレン反応率 77 . 3 %、メタクロレイン選択率 42 . 0 %、メタクリル酸選択率 26 . 1 %、およびメタクリル酸収率 20 . 2 %であった。

【 0045 】

[実施例 2]

p - メトキシフェノールを 4 - アセチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシルに変更した以外は参考例 1 と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、イソブチレン反応率 75 . 8 %、メタクロレイン選択率 46 . 0 %、メタクリル酸選択率 20 . 2 %、およびメタクリル酸収率 15 . 3 %であった。

30

【 0046 】

[実施例 3]

p - メトキシフェノールを 4 , 4' - ジヒドロキシテトラフェニルメタンに変更した以外は参考例 1 と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、イソブチレン反応率 77 . 1 %、メタクロレイン選択率 48 . 8 %、メタクリル酸選択率 22 . 4 %、およびメタクリル酸収率 17 . 3 %であった。

40

【 0047 】

[比較例 1]

p - メトキシフェノールをハイドロキノンに変更した以外は参考例 1 と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、イソブチレン反応率 42 . 8 %、メタクロレイン選択率 66 . 1 %、メタクリル酸選択率 16 . 3 %、およびメタクリル酸収率 7 . 0 %であった。

【 0048 】

[比較例 2]

p - メトキシフェノールを添加しなかった以外は参考例 1 と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、イソブチレン反応率 77 . 8 %、メタクロレイン選択率

50

23.6%、メタクリル酸選択率9.1%、およびメタクリル酸収率7.1%であった。

【0049】

【表1】

| | 添加剤 | イソブチレン 反応率 (%) | メタクロレイン 選択率 (%) | メタクリル酸 選択率 (%) | メタクリル酸 収率 (%) |
|------|--|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| 参考例1 | p-メトキシフェノール | 77.3 | 42.0 | 26.1 | 20.2 |
| 実施例2 | 4-アセチルアミノ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン-N-オキシル | 75.8 | 46.0 | 20.2 | 15.3 |
| 実施例3 | 4,4'-ジヒドロキシ テトラフェニルメタン | 77.1 | 48.8 | 22.4 | 17.3 |
| 比較例1 | ヒドロキノン | 42.8 | 66.1 | 16.3 | 7.0 |
| 比較例2 | なし | 77.8 | 23.6 | 9.1 | 7.1 |

10

【0050】

[参考例2]

攪拌羽根を装備したオートクレーブに反応溶媒として酢酸75部および水25部を入れ、参考例1と同様にして調製した活性炭担持パラジウム触媒5.5部、メタクロレイン2.5部、およびp-メトキシフェノール0.02部を添加してオートクレーブを密閉した。次いで、オートクレーブの気相部を窒素で置換した後、毎分1000回転にて攪拌を開始し90分まで昇温した。昇温完了後、空気を内圧3.2MPaまで導入した。この状態で20分間メタクロレインの酸化反応を行った。

20

【0051】

反応終了後、氷浴でオートクレーブ内を20分まで冷却した。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、遠心分離により触媒を分離して、反応液だけを回収した。回収した反応液と捕集したガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0052】

この結果、メタクロレイン反応率84.9%、メタクリル酸選択率73.9%、およびメタクリル酸収率62.7%であった。

30

【0053】

[実施例5]

p-メトキシフェノールを4-アセチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルに変更した以外は参考例2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率80.0%、メタクリル酸選択率74.2%、およびメタクリル酸収率59.4%であった。

【0054】

[実施例6]

p-メトキシフェノールを4-アセチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルに変更した以外は参考例2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率88.8%、メタクリル酸選択率72.2%、およびメタクリル酸収率64.1%であった。

40

【0055】

[実施例7]

p-メトキシフェノールを4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタンに変更した以外は参考例2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率84.9%、メタクリル酸選択率71.6%、およびメタクリル酸収率60.8%であった。

【0056】

[実施例8]

50

p - メトキシフェノールを 1, 1, 1 - トリス (パラヒドロキシフェニル) エタンに変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 79.2%、メタクリル酸選択率 68.7%、およびメタクリル酸収率 54.4%であった。

【0057】

[実施例 9]

p - メトキシフェノールを N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩に変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 75.9%、メタクリル酸選択率 73.1%、およびメタクリル酸収率 55.5%であった。

【0058】

[比較例 3]

p - メトキシフェノールをヒドロキノンに変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 64.5%、メタクリル酸選択率 70.3%、およびメタクリル酸収率 45.3%であった。

【0059】

[比較例 4]

p - メトキシフェノールを 2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾールに変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 69.0%、メタクリル酸選択率 72.2%、およびメタクリル酸収率 49.8%であった。

【0060】

[比較例 5]

p - メトキシフェノールをフェノチアジンに変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 38.6%、メタクリル酸選択率 77.3%、およびメタクリル酸収率 29.8%であった。

【0061】

[比較例 6]

p - メトキシフェノールを N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミンに変更した以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 23.6%、メタクリル酸選択率 15.5%、およびメタクリル酸収率 3.7%であった。

【0062】

[比較例 7]

p - メトキシフェノールを添加しなかった以外は参考例 2と同様にして、触媒製造および反応評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 90.3%、メタクリル酸選択率 28.3%、およびメタクリル酸収率 25.6%であった。

【0063】

10

20

30

【表 2】

| | 添加剤 | メタクロレイン 反応率 (%) | メタクリル酸 選択率 (%) | メタクリル酸 収率 (%) |
|-------|--|-----------------------|----------------------|---------------------|
| 参考例 2 | p-メキシフェノール | 84.9 | 73.9 | 62.7 |
| 実施例 5 | 4-アセチルアミノ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン-N-オキシド | 80.0 | 74.2 | 59.4 |
| 実施例 6 | 4-アセチルオキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン-N-オキシド | 88.8 | 72.2 | 64.1 |
| 実施例 7 | 4,4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン | 84.9 | 71.6 | 60.8 |
| 実施例 8 | 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン | 79.2 | 68.7 | 54.4 |
| 実施例 9 | N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩 | 75.9 | 73.1 | 55.5 |
| 比較例 3 | ハイドロキノン | 64.5 | 70.3 | 45.3 |
| 比較例 4 | 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール | 69.0 | 72.2 | 49.8 |
| 比較例 5 | フェノチアジン | 38.6 | 77.3 | 29.8 |
| 比較例 6 | N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン | 23.6 | 15.5 | 3.7 |
| 比較例 7 | なし | 90.3 | 28.3 | 25.6 |

10

【0064】

以上のように、本発明によれば、高い収率で、 - 不飽和カルボン酸を製造することができることが分かった。

フロントページの続き

- (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 姫野 嘉之
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 国際公開第2004/037410(WO, A1)
特開平11-147851(JP, A)
特開昭60-155148(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/235
C07C 51/25
C07C 57/045
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)