

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6650351号
(P6650351)

(45) 発行日 令和2年2月19日(2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89 Z
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 I O 2
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08
C O 7 C 47/06 (2006.01)	C O 7 C 47/06 Z
C O 7 C 45/41 (2006.01)	C O 7 C 45/41

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-122205 (P2016-122205)
 (22) 出願日 平成28年6月21日 (2016.6.21)
 (65) 公開番号 特開2017-225915 (P2017-225915A)
 (43) 公開日 平成29年12月28日 (2017.12.28)
 審査請求日 平成31年4月11日 (2019.4.11)

(73) 特許権者 000002901
 株式会社ダイセル
 大阪府大阪市北区大深町3番1号
 (74) 代理人 110002239
 特許業務法人後藤特許事務所
 (72) 発明者 中谷 哲
 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内
 (72) 発明者 藤井 寛之
 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内
 審査官 壺内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒、触媒の製造方法、及びアルデヒド類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造するための触媒であって、セリウム、パラジウム及び酸化鉄を含み、セリウム(Ce元素換算)の含有量が、酸化鉄(Fe₂O₃換算)100重量部に対して、0.1~4.5重量部である触媒。

【請求項2】

パラジウム(Pd元素換算)の含有量が、酸化鉄(Fe₂O₃換算)100重量部に対して、1~100重量部である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

ペレット形状である請求項1又は2に記載の触媒。

10

【請求項4】

触媒成分を含む分散液又は溶液を調製する工程、前記分散液又は溶液を蒸発乾固させる工程、及び蒸発乾固後、焼成する工程を含む請求項1~3の何れか1項に記載の触媒の製造方法。

【請求項5】

請求項1~3の何れか1項に記載の触媒の存在下、気相中でカルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する、アルデヒド類の製造方法。

【請求項6】

前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドである請求項5に記載のアルデヒド類の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、触媒の製造方法、及びアルデヒド類を製造する方法に関する。より詳細には、本発明は、カルボン酸類からアルデヒド類を製造するための触媒、該触媒の製造方法、及び該触媒を用いてカルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、酢酸から水素化によりアセトアルデヒドを製造するための触媒として、2.5ないし90重量%のパラジウムを含む酸化鉄触媒（パラジウム担持酸化鉄触媒）が開示されている。また、当該触媒を用いた酢酸の水素化により、主生成物のアセトアルデヒド以外に、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素、アセトン、エタノール、酢酸エチル、水、未反応の酢酸等を含むガス状生成物が得られることが開示されている。

10

【0003】

特許文献2には、酢酸から水素化によりアセトアルデヒドを製造する方法として、シリカ触媒担体上に鉄、ルテニウム、白金、錫を担持させた触媒を用いることが開示されている。

【0004】

特許文献3には、酢酸から水素化によりアセトアルデヒドを製造する方法として、酸化鉄又はシリカ触媒担体上にコバルトと、鉄、モリブデンを担持させた触媒を用いることが開示されている。

20

【0005】

非特許文献1には、酢酸から水素化によりアセトアルデヒドを製造する方法として、白金担持酸化鉄触媒を用いることにより、高選択的にアセトアルデヒドが得られることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-322658号公報

【特許文献2】特表2011-529494号公報

【特許文献3】特開2012-153698号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】JOURNAL OF CATALYSIS 168, 255-264 (1997)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、上記文献のように鉄成分を触媒に用いて水素化反応を行った場合、転化率が低いとき（例えば40%以下）には高選択的にアセトアルデヒドが得られるが、転化率を高くすると生成したアセトアルデヒドがさらに水素化されてエタノールが副生してしまうという問題があることを発見した。

40

【0009】

したがって、本発明の目的は、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する際に逐次的に起こるアルデヒドの水素化反応が抑制され、カルボン酸類の転化率を高くしてもアルデヒド類の選択率を高く維持でき、アルデヒド類を収率良く得ることができる触媒を提供することにある。また、本発明の目的は、カルボン酸類の水素化によりアルデヒド類を収率良く製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、セリウム、パラジウム及び酸化鉄を特定の割合で含む触媒を用いることで、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する際に逐次的に起こるアルデヒドの水素化反応が抑制され、カルボン酸類の転化率を高くしてもアルデヒド類の選択率を高く維持でき、アルデヒド類を収率良く製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明の触媒は、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造するための触媒であって、セリウム、パラジウム及び酸化鉄を含み、セリウム（Ce元素換算）の含有量が、酸化鉄（Fe₂O₃換算）100重量部に対して、0.1～4.5重量部である。

10

【0012】

また、本発明の触媒は、パラジウム（Pd元素換算）の含有量が、酸化鉄（Fe₂O₃換算）100重量部に対して、1～100重量部であることが好ましい。

【0013】

また、本発明の触媒は、ペレット形状であることが好ましい。

【0014】

また、本発明の触媒の製造方法は、セリウム、パラジウム、及び鉄成分を含む分散液又は溶液を調製する工程、前記分散液又は溶液を蒸発乾固させる工程、及び蒸発乾固後、焼成する工程を含む。

【0015】

すなわち、本発明のアルデヒド類の製造方法は、上記触媒の存在下、気相中でカルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する。

20

【0016】

また、本発明のアルデヒド類の製造方法は、前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドであることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の触媒によれば、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する際に逐次的に起こるアルデヒドの水素化反応が抑制できるため、カルボン酸類の転化率を高くしてもアルデヒド類の選択率を高く維持でき、アルデヒド類を収率良く製造できる。また、本発明のアルデヒド類の製造方法によれば、アルデヒド類を収率良く製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明のアルデヒド類の製造方法の一例を示す概略フロー図である。

【図2】実施例2、3及び比較例3で得られた触媒（E）、（F）、及び（D）について、触媒の反応性評価2の評価結果を示す図である。

【図3】実施例4及び比較例4で得られた触媒（H）、及び（G）について、触媒の反応性評価2の評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0019】

【触媒】

本発明の触媒は、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造するための触媒（アルデヒド類製造用触媒）であって、セリウム、パラジウム及び酸化鉄を含み、セリウム（Ce元素換算）の含有量が、酸化鉄（Fe₂O₃換算）100重量部に対して、0.1～4.5重量部である。前記酸化鉄には、Fe₂O₃以外にもFeOやFe₃O₄などの他の酸化状態のものも含まれる。前記セリウムは、Ce₂O₃、CeO₂などの酸化物であってもよい。

【0020】

本発明の触媒における前記酸化鉄（Fe₂O₃換算）の含有量は、触媒全体に対して、例

50

えば30重量%以上(30~99重量%)であり、好ましくは40~98重量%であり、より好ましくは50~97重量%である。酸化鉄の含有量が上記範囲であると、十分な触媒活性を保ち、アルデヒド類等への高い選択率が得られる。酸化鉄(Fe_2O_3 換算)の含有量は、触媒を元素分析し、鉄(Fe)元素の割合を求め、これを Fe_2O_3 に換算することにより算出することができる。

【0021】

本発明の触媒におけるセリウム(Ce 元素換算)の含有量は、前記酸化鉄(Fe_2O_3 換算)100重量部に対して、0.1~4.5重量部であり、好ましくは0.2~4重量部であり、より好ましくは0.3~3重量部であり、さらに好ましくは0.4~2重量部であり、特に好ましくは0.5~1.5重量部である。セリウムの含有量が上記範囲であると、触媒表面の酸に対する親和性が低下せず、アルデヒドの触媒表面への吸着を抑制できる。また、触媒表面の酸に対する親和性が高くなりすぎず、酸同士が反応し、2量化、脱炭酸を経て、ケトンと二酸化炭素の生成を抑制できる。なお、セリウム(Ce 元素換算)の含有量は、触媒を元素分析し、セリウム(Ce)元素の割合から算出することができる。

10

【0022】

本発明の触媒におけるパラジウム(Pd 元素換算)の含有量は、前記酸化鉄(Fe_2O_3 換算)100重量部に対して、例えば0.5~200重量部であり、好ましくは1~100重量部であり、より好ましくは1.5~90重量部であり、さらに好ましくは1.7~85重量部であり、特に好ましくは2.0~80重量部である。パラジウムの含有量が上記範囲であると、十分な触媒活性を保ち、アルデヒド類等への高い選択率が得られる。パラジウムは通常、焼成後は PdO などの酸化物としても存在しているが、カルボン酸類から水素化によりアルデヒド類等を製造する還元雰囲気下(例えば H_2 雰囲気下)では、これらの酸化物等は、金属パラジウム(Pd)に還元される。なお、パラジウムの含有量(割合)は、触媒を元素分析し、パラジウム(Pd)元素の割合から算出することができる。

20

【0023】

本発明の触媒は、前記酸化鉄(Fe_2O_3 換算)100重量部に対して、好ましくはセリウム(Ce 元素換算)を0.3~3重量部、パラジウム(Pd 元素換算)を1.5~90重量部含み、より好ましくはセリウム(Ce 元素換算)を0.5~1.5重量部、パラジウムを2.0~80重量部含む。含有量(割合)が上記範囲であると、十分な触媒活性を保ちながら、逐次的に起こるアルデヒドの水素化反応を抑制することができ、アルデヒド類等への高い選択率が得られる。

30

【0024】

本発明の触媒では、上記以外に本願発明の効果を損なわない範囲で、シリカ等からなる担体を共存させたり、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化バナジウム、酸化亜鉛等の金属酸化物を含有させることができる。また、これらの金属酸化物に、白金、銅、金等の他の金属を含有させてもよい。前記金属酸化物(酸化鉄を除く)の含有量は、本発明の触媒全体に対して、例えば0.1~50重量%程度である。前記他の金属(セリウム及びパラジウムを除く)の添加量は本発明の触媒全体に対して、例えば0.1~50重量%程度である。

40

【0025】

本発明の触媒の形状は、特に制限されないが、触媒活性を十分に保ちやすく、取り扱いのし易さや反応に用い易い点から、ペレット形状が好ましい。ペレット形状とは、例えば1~10mm程度の粒子状であり、また、円の直径が1~10mm程度で高さ(長さ)1~10mm程度の円柱状のものであってもよい。特にカルボン酸類の水素化における中間生成物であるアルデヒド類を選択的に得たい場合は、細孔内での逐次反応の進行を防ぐため、不活性な担体ペレットの表面にのみ、触媒成分を担持することが好ましい。

【0026】

本発明の触媒は、例えば特許文献1の触媒と比較して、逐次的に起こるアルデヒドの水素化反応を抑制する効果を有する。本発明の触媒は、その表面の塩基性点の量が増加して

50

おり、酸に対する親和性が高くなっている。塩基性点の量は、二酸化炭素をプローブ分子とする昇温脱離法(TPD)を用いて測定することができる。

【0027】

[触媒の製造方法]

本発明の触媒の製造方法は、触媒成分を含む分散液又は溶液を調製する工程、前記分散液又は溶液を蒸発乾固させる工程、及び蒸発乾固後、焼成する工程を含む。前記触媒成分としては、セリウム成分、パラジウム成分、鉄成分等が挙げられる。本発明の触媒の製造方法により、上記本発明の触媒を製造することができる。

【0028】

詳細には、本発明の触媒の製造方法は、例えば以下の(1)~(6)の工程を含む方法である。

10

(1)パラジウム成分、鉄成分、及び溶媒を加えて攪拌し、分散液又は溶液を調製する工程

(2)(1)で調製した分散液又は溶液を加熱し、蒸発乾固後、乾燥させる工程

(3)セリウム成分、及び溶媒を加えて攪拌し、分散液又は溶液を調製する工程

(4)(3)で調製した分散液又は溶液に(2)で乾燥したものを加えて含浸させる工程

(5)(4)で得られたものを蒸発乾固後、乾燥させる工程

(6)(5)の乾燥後、焼成する工程

【0029】

上記(1)~(6)の方法により、酸化物として、粉体の触媒が得られる。例えば、前記鉄成分は、焼成後に酸化物である酸化鉄となる。つまり、前記鉄成分は、焼成により酸化鉄となる前駆成分である。なお、(2)及び(5)の蒸発乾固と乾燥は、分けずに一度に行ってもよい。

20

【0030】

(1)では触媒成分としてパラジウム成分及び鉄成分、(3)では触媒成分としてセリウム成分をそれぞれ加えているが、別々に加えずに一度に触媒成分を加え、蒸発乾固後、乾燥、及び焼成をしてもよい。

【0031】

また、本発明の触媒の製造方法では、二酸化ケイ素(シリカ)やアルミナ等の担体に鉄成分、セリウム成分、パラジウム成分等を担持させてもよい。詳細には、シリカやアルミナ等の担体を鉄成分、セリウム成分、パラジウム成分等を含んだ溶液又は分散液に浸して鉄成分、セリウム、パラジウム等を含浸させた後、溶液又は分散液を蒸発乾固させ、得られた触媒を減圧あるいは常圧で乾燥させ、乾燥後、焼成する方法により調製してもよい。この方法により、酸化物として、粉体の触媒が得られる。前記鉄成分、セリウム成分、及びパラジウム成分は、それぞれ焼成後に酸化物となる。なお、鉄成分、セリウム成分、パラジウム成分等の含浸は、公知慣用の方法にて行うことができる。

30

【0032】

二酸化ケイ素(シリカ)やアルミナ等の担体の配合量は、使用する金属化合物全量100重量部に対して、例えば10~500重量部であり、好ましくは30~300重量部である。なお、二酸化ケイ素(シリカ)やアルミナ等の担体としては、市販のものを用いることができ、二酸化ケイ素(シリカ)としては、日本アエロジル社製「Aerossil 200」等を使用することができる。

40

【0033】

前記セリウム成分としては、触媒中で前記セリウムとなる、セリウム(Ce)元素を含む化合物(セリウム化合物)であればよく、硝酸セリウム(III)六水和物、酢酸セリウム一水和物などを用いることができる。前記セリウム成分の配合量は、使用する金属化合物全量(100重量%)に対して、例えば0.1~10重量%であり、好ましくは0.5~8重量%である。なお、セリウム成分は、市販のものを用いることもでき、1種を単独で、2種以上を組合せて使用することができる。

【0034】

50

前記パラジウム成分としては、触媒中で前記パラジウムとなる、パラジウム(Pd)元素を含む化合物(パラジウム化合物)であればよく、硝酸パラジウム(II)水和物などの硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、酸化パラジウム、酢酸パラジウムなどを用いることができる。前記パラジウム成分の配合量は、使用する金属化合物全量(100重量%)に対して、例えば0.5~50重量%であり、好ましくは1.0~30重量%である。なお、パラジウム成分は、市販のものを用いることもでき、1種を単独で、2種以上を組合せて使用することができる。

【0035】

前記鉄成分としては、鉄(Fe)元素を含む化合物(鉄化合物)であればよく、酸化鉄などの酸化物、窒化鉄などの窒素化合物、その他鉄化合物を用いることができる。その他鉄化合物としては、硝酸鉄(III)六水和物などの硝酸鉄、塩化鉄(III)六水和物などの塩化鉄、硫酸鉄などを用いることができる。前記鉄成分(鉄化合物)の配合量は、使用する金属化合物全量(100重量%)に対して、例えば20~99重量%であり、好ましくは40~95重量%である。前記鉄成分は、市販のものを用いることもでき、1種を単独で、2種以上を組合せて使用することができる。なお、硫酸鉄を使用する場合、アンモニア等のアルカリ沈殿剤を添加して不溶性の鉄化合物として沈殿させた後、沈殿を十分水洗して硫酸イオンを除去する必要がある。

【0036】

前記溶媒としては、例えば、水、アルコール、トルエン等が挙げられるが、中でも水が好ましい。よって、前記の分散液又は溶液は、水溶液又は水分散液であることが好ましい。溶液は、前記溶媒の使用量は、加えた金属化合物を分散又は溶解できる分量であれば特に制限されないが、使用する金属化合物全量(100重量部)に対して、例えば100~5000重量部であり、好ましくは300~1000重量部である。また、パラジウム等の白金族の塩は、鉄、その他の卑金属塩と比較して容易に析出し易いため、分散液又は溶液にクエン酸、EDTA等のキレート剤を共存させることも、触媒活性向上に有効である。前記キレート剤の配合量は、溶媒(100重量部)に対し、例えば10~1000重量部である。

【0037】

前記蒸発乾固は、例えば50~150の温度で3~48時間行う。前記乾燥は、例えば50~300の温度で1~48時間行う。また、前記焼成は、例えば200~600の温度で1~24時間行う。これらの蒸発乾固、乾燥及び焼成は、一般的な電気炉などを用いて空気雰囲気下で行うことができる。焼成後、得られた粉体の触媒を、さらに、打錠してタブレット形状にしたり、固めて成型してペレット形状にしたり、破碎したり、メッシュ等で分級したりしてもよい。

【0038】

[アルデヒド類の製造方法]

本発明のアルデヒド類の製造方法は、本発明の触媒の存在下、気相中でカルボン酸類から水素化によりアルデヒド類を製造する方法である。本発明のアルデヒド類の製造方法では、水素化は、水素(H₂)ガスを用いることが好ましい。

【0039】

前記カルボン酸類とは、分子内に少なくとも1つのカルボキシル基を有する有機酸である。カルボン酸類としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、安息香酸などが挙げられる。

【0040】

前記アルデヒド類とは、分子内に少なくとも1つのホルミル基を有する炭化水素化合物である。前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ペンタナール、アクロレイン、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。なお、本発明のアルデヒド類の製造方法では、原料であるカルボン酸類に対応したアルデヒド類が得られる。

【0041】

本発明のアルデヒド類の製造方法では、前記カルボン酸類が酢酸であり、前記アルデヒド類がアセトアルデヒドであり、アルコール類がエタノールであることが好ましい。

【0042】

図1は、本発明のアルデヒド類の製造方法の一例を示す概略フロー図である。特に図1は、アルデヒド類を主な目的物とする場合の概略フロー図である。

図1に示す例では、水素ガスは水素設備Pからライン1により供給され、コンプレッサーI-1で加圧され、バッファータンクJ-1を経て、ライン2の循環ガスと合流して、ライン3により蒸発器A(カルボン酸類蒸発器)に仕込まれる。蒸発器Aには、カルボン酸類タンクK-1からポンプN-1を用いてライン4よりカルボン酸類が供給され、気化したカルボン酸類が水素ガスと共に熱交換器(加熱器)L-1、L-2で加熱され、ライン5より本発明の触媒を充填した反応器Bに仕込まれる。蒸発器Aには循環ポンプN-2が備えられている。反応器Bでカルボン酸類は水素化され、主生成物のアルデヒド類やアルコール類のほか、非凝縮性のメタン、エタン、エチレン、二酸化炭素、凝縮性のアセトン等のケトン類、水などが生成する。また、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素数2以上の炭化水素が生成する。

10

【0043】

カルボン酸類の水素化は、公知の方法で行うことができる。例えば、カルボン酸類を本発明の触媒の存在下で水素と反応させる。本発明の触媒は、カルボン酸類の水素化に用いる前に、予め、例えば水素と接触させることにより還元処理を施すことが好ましい。還元処理は、例えば50~500、0.1~5MPaの条件下、水素(H₂)ガスを30~

20

【0044】

反応器での反応温度は、例えば250~400、好ましくは270~350である。反応温度が高すぎるとアセトン等のケトン類の副生が増大し、アルデヒド類等の選択率が低下しやすくなる。反応器での反応圧力は、常圧、減圧、加圧下のいずれであってもよいが、例えば0~10MPa、好ましくは0.1~3MPaの範囲である。反応器での接触時間は、例えば0.1~1secであり、好ましくは0.1~0.5secである。

【0045】

反応器への水素とカルボン酸類の供給比(モル比)は、例えば水素/カルボン酸類=0.5~50、好ましくは水素/カルボン酸類=2~25である。

30

【0046】

反応器におけるカルボン酸類の転化率は、例えば30~90%であり、好ましくは40~85%であり、より好ましくは45~80%である。本発明のアルデヒド類の製造方法では、高い転化率でも逐次反応が抑制できるため、アルデヒド類の選択率を高く維持でき、アルデヒド類を収率良く製造できる。

【0047】

カルボン酸類と水素との反応により、前述したように、主に、未転化のカルボン酸類、未転化の水素、反応で生成したアルデヒド類、アルコール類、水、及びその他の生成物(酢酸エチル等のカルボン酸類、アセトン等のケトン類)からなるガス状反応生成物が得られる。

40

【0048】

前記ガス状反応生成物から非凝縮性ガスと凝縮性成分とを分離し、該凝縮性成分を反応液とすることができる。前記ガス状反応生成物から非凝縮性ガスと凝縮性成分とを分離する方法としては、例えば、カルボン酸類を水素化した反応流体を吸収塔に仕込み、該反応流体中の凝縮成分を吸収液で吸収することにより、凝縮性成分と非凝縮性のガスとを分離する方法が挙げられる(吸収工程)。前記の副生する炭素数2以上の炭化水素の少なくとも一部は、吸収液で吸収される。本発明のアルデヒド類の製造方法においては、このような吸収液に吸収された凝縮性成分(凝縮性成分と吸収液の混合物)も「反応液」に含める。なお、前記吸収工程では、非凝縮性ガスの一部が吸収液に溶解するが、吸収塔の缶出液の圧力を減じることにより、吸収液に溶解した非凝縮性ガスを放散させ、該非凝縮性ガス

50

放散後の液を吸収塔にリサイクルする工程（放散工程）を設けることにより、水素と他の非凝縮性ガス成分とを効率よく分離できる。

【 0 0 4 9 】

前記吸収工程では、例えば、カルボン酸類を水素化した反応流体を吸収塔に仕込み、該反応流体中の凝縮成分を吸収液で吸収するとともに、非凝縮性ガスを吸収液に溶解する。この吸収工程は、通常、反応工程で得られた反応流体と吸収液とを吸収塔に供給し、吸収塔内で両者を接触させることにより行われる。吸収塔としては、特に限定されず、公知乃至周知のガス吸収装置、例えば、充填塔、棚段塔、スプレー塔、濡れ壁塔などを使用できる。

【 0 0 5 0 】

また、前記放散工程では、吸収塔の缶出液の圧力を減じて吸収液に溶解した非凝縮性ガスを放散し、該非凝縮性ガス放散後の液を吸収塔にリサイクルする。この放散工程は、通常、吸収工程で得られた吸収塔の缶出液（凝縮成分および非凝縮性ガスを吸収、溶解した後の吸収液）を圧力を減じた放散塔に供給し、非凝縮性ガスを放散することにより行われる。放散塔としては、特に限定されず、公知乃至周知のガス放散装置、例えば、充填塔、棚段塔、スプレー塔、濡れ壁塔、気液分離器などを使用できる。

【 0 0 5 1 】

図 1 に示す例では、反応器 B から流出した反応流体はライン 6 により前記熱交換器 L - 1 を経た後、熱交換器（冷却器）M - 1、M - 2 で冷却され、ライン 7 より吸収塔 C の下方部に仕込まれる。吸収塔 C には、吸収液として、ライン 9 より後述する放散塔 D の缶出液（以後、「循環液」と称する場合がある）が仕込まれる。循環液は主に非凝縮性ガスである水素、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素を吸収、溶解する。また、循環液以外の吸収液（以後、「吸収塔補給液」と称する場合がある）として、ライン 11 より共沸溶剤（水と共沸する溶剤）を多く含む留出上相液を吸収液として仕込んでよい。吸収塔補給液は非凝縮性ガスとともに低沸点の凝縮性成分であるアルデヒド類を吸収する。なお、留出上相液は、ライン 15 を通り冷却器 M - 3 を経てライン 11 に供給される。放散塔 D の缶出液（ライン 9）（循環液）及び留出上相液（ライン 11）（吸収塔補給液）の吸収塔 C への仕込位置は、アルデヒド類および非凝縮性ガスの吸収効率等を考慮して適宜選択できるが、前記循環液は吸収塔 C の中段部へ、前記吸収塔補給液は吸収塔 C の上方部へ仕込むのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

吸収塔 C の缶出液は、反応液タンク K - 2 に供されるライン 14 と放散塔 D に仕込まれるライン 8 に分かれる。ライン 14 の缶出液は、反応液として反応液タンク K - 2 に貯留される。必要に応じてこの貯留された反応液を、精製工程に供してもよい。ライン 8 は放散塔 D で減圧され、ライン 10 より吸収液に溶解した非凝縮性ガスである水素、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素が放散され、該非凝縮性ガス放散後の液はライン 9 より吸収塔 C にリサイクルされる。Q - 2 はベントである。

【 0 0 5 3 】

吸収塔 C に仕込まれる吸収液としては、吸収塔 C の缶出液（循環液）のみでもよいが、アルデヒド類が沸点 20 と低いアセトアルデヒドである場合は、アセトアルデヒドの回収率を向上させるため、アセトアルデヒドを含まない吸収液が好ましい。例えば、吸収液としては、未反応のカルボン酸類と副生した水とを共沸蒸留により分離する際に使用する共沸溶剤含有液のほか、吸収塔 C の缶出液からアルデヒド類を分離した後の液等の酢酸水溶液が好ましい。

【 0 0 5 4 】

吸収液として前記共沸溶剤含有液を用いる場合、共沸溶剤含有液中の共沸溶剤含有量は、例えば 10 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上、より好ましくは 50 重量%以上、さらに好ましくは 75 重量%以上である。

【 0 0 5 5 】

前記共沸溶剤は、水と共沸混合物を形成して沸点を下げ、かつ、水と分液することでカ

10

20

30

40

50

ルボン酸類と水の分離を容易にする。共沸溶剤の例としては、エステルとしては、ギ酸イソプロピル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソアミル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピルなどが、ケトンとしては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトンなどが、脂肪族炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどが、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどが、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

【0056】

これらの中でも、酢酸エチルは、カルボン酸類の水素化の副生成物として存在しやすいため、共沸溶剤の回収工程を省略することができるので、共沸溶剤として好ましい。

10

また、酢酸プロピル（沸点102）、酢酸イソブチル（沸点117）、酢酸sec-ブチル（沸点112）、プロピオン酸イソプロピル（沸点110）、酪酸メチル（沸点102）、イソ酪酸エチル（沸点110）など、常圧における沸点が100から118のエステルは、水との共沸混合物の水の比率が高く、かつ、酢酸より沸点が低いため、カルボン酸類と水の分離をより容易にする。また、これらのエステルは、エタノールとも共沸しないか、または、エタノールとの共沸混合物のエタノールの比率が低く、共沸溶剤の分離・回収が比較的容易である。したがって、常圧における沸点が100から118のエステルも共沸溶剤として好ましい。

【0057】

20

また、非凝縮性ガスとして存在しやすいメタンは、極性の高い酢酸水溶液よりも極性の低い共沸溶剤によく溶解するため、共沸溶剤は、非凝縮性ガスの吸収液に適している。

【0058】

吸収塔Cに供給される前記吸収塔補給液（ライン11）の供給量と反応流体（ライン7）の供給量との比（重量比）は、例えば前者/後者=0.1~10であり、好ましくは前者/後者=0.3~2である。また、吸収塔Cに供給される前記循環液（ライン9）の量と反応流体（ライン7）の供給量との比（重量比）は、例えば前者/後者=0.05~20であり、好ましくは前者/後者=0.1~10である。

【0059】

吸収塔Cの段数（理論段数）は、例えば1~20、好ましくは3~10である。また、吸収塔Cにおける温度は、例えば0~70であり、吸収塔Cにおける圧力は、例えば0.1~5MPa（絶対圧）である。

30

【0060】

放散塔Dにおける温度は、例えば0~70である。放散塔Dにおける圧力は、吸収塔Cの圧力より低ければよく、例えば0.05~4.9MPa（絶対圧）である。吸収塔Cの圧力と放散塔Dの圧力との差（前者-後者）は、非凝縮性ガスの放散効率やアルデヒド類のロス抑制の観点から適宜選択できるが、例えば0.05~4.9MPa、好ましくは0.5~2MPaである。

【0061】

転化率を40%超としても生成したアルデヒド類のアルコール類への還元が抑えられ、高い選択率を維持できる。そのため、収率良くアルデヒド類を製造できる。本発明のアルデヒド類の製造方法におけるアルデヒド類の選択率は、反応条件によっても異なるが、例えば30~90%であり、好ましくは40~90%である。なお、アルデヒド類の選択率や収率は、前記反応液をガスクロマトグラフィー等で分析することにより求めることができる。

40

【0062】

本発明のアルデヒド類の製造方法により得られる、アルデヒド類の純度は、例えば90.0重量%以上であり、好ましくは95.0重量%以上であり、さらに好ましくは98.0重量%以上である。なお、得られたアルデヒド類は、必要に応じてさらに蒸留などにより精製し、さらに純度を高めることもできる。

50

【0063】

本発明のアルデヒド類の製造方法は、本発明の触媒を用いているため、形成される炭素数2以上の炭化水素の副生が抑制される効果を有する。炭素数2以上の炭化水素の選択率は、例えば15%以下であり、好ましくは10%以下である。また、反応条件を上記のように調整することで、アルデヒド類等を選択的に生成できるため、別の副反応で生成するアセトン等のケトン類や二酸化炭素、一酸化炭素、メタンなどのガスの発生も抑制できる。アセトン等のケトン類の選択率は、例えば10%以下であり、好ましくは5%以下である。二酸化炭素、一酸化炭素、メタンなどのガスの選択率は、例えば10%以下であり、好ましくは5%以下である。

【実施例】

10

【0064】

以下に、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、パラジウム(Pd)の含有量はパラジウム(Pd)元素に換算した量であり、セリウム(Ce)の含有量はセリウム(Ce)元素に換算した量である。また、パラジウム(Pd)やセリウム(Ce)の触媒仕込組成比は、酸化鉄(Fe₂O₃)100重量部に対する重量比である。

【0065】

(触媒の反応性評価1)

触媒1.0ccを固定床式気相連続流通反応装置(反応器)に接続した12mmのSUS製反応管に充填し、100mL/minの水素ガス流通下で電気炉により触媒層温度が300になるように12時間加熱して前処理を行った。

20

上記の前処理を行った後、接触時間が0.25sec、水素/酢酸仕込みモル比(H₂/AC)が5.0となるように、水素ガス(200mL/min)と酢酸液(0.103cc/min)を反応器に流通させて反応させた。反応器出口ガスはクーラーにて冷却して気液分離し、凝縮液を捕集した。凝縮しないガス中のアセトアルデヒド等の低沸点成分は300ccの水中にバブリングすることで捕集し、さらに捕集されないガス成分は気体状態で捕集した。反応中は、触媒層温度が315、反応圧力が0.4MPaになるように電気炉、背圧弁を調整した。反応開始から12時間以上経過した後に、クーラー後の凝縮液、トラップ液、ガスを所定時間捕集し、定量、組成分析を行った。

組成は、ガスクロマトグラフ及びカールフィッシャー水分計を使用して分析した。

30

【0066】

比較例1(触媒(A)の調製)

水20mLに硝酸鉄(III)六水和物(和光純薬工業(株)製)25.00g、硝酸パラジウム(II)水和物(ジョンソン・マッセイ社製)0.25g及びクエン酸(和光純薬工業(株)製)1.07gを加え溶解するまで攪拌した。得られた溶液を湯浴上、80で水分がなくなるまで乾固した後に、110で24時間乾燥、400で5時間焼成して酸化物を得た。この酸化物を打錠して固めた後に破碎し、7-10メッシュで分級して触媒(A)を得た。

この触媒(A)は、パラジウム(Pd)を2.0重量部含んでいた。

【0067】

40

実施例1(触媒(B)の調製)

水5mLに硝酸セリウム六水和物(関東化学(株)製)0.15gを加え溶解するまで攪拌した。得られた溶液に比較例1で調製した酸化物5.00gを浸し、湯浴上、80で水分がなくなるまで乾固した後に、110で24時間乾燥、400で5時間焼成して酸化物を得た。この酸化物を打錠して固めた後に破碎し、7-10メッシュで分級して触媒(B)を得た。

この触媒(B)は、パラジウム(Pd)を2.0重量部、セリウム(Ce)を1.0重量部含んでいた。

【0068】

比較例2(触媒(C)の調製)

50

硝酸セリウム六水和物の量を 0.75 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒 (C) を得た。

この触媒 (C) は、パラジウム (Pd) を 2.0 重量部、セリウム (Ce) を 5.0 重量部含んでいた。

【0069】

比較例 3 (触媒 (D) の調製)

硝酸パラジウム (II) 水和物の量を 5.02 g、クエン酸の量を 21.32 g としたこと以外は比較例 1 と同様にして触媒 (D) を得た。

この触媒 (D) は、パラジウム (Pd) を 40.0 重量部含んでいた。

【0070】

実施例 2 (触媒 (E) の調製)

比較例 1 で調製した酸化物の代わりに比較例 3 で調製した酸化物を用い、硝酸セリウムの量を 0.11 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒 (E) を得た。

この触媒 (E) は、パラジウム (Pd) を 40 重量部、セリウム (Ce) を 1.0 重量部含んでいた。

【0071】

実施例 3 (触媒 (F) の調製)

硝酸セリウム六水和物の量を 0.33 g としたこと以外は実施例 2 と同様にして触媒 (F) を得た。

この触媒 (F) は、パラジウム (Pd) を 40 重量部、セリウム (Ce) を 3.0 重量部含んでいた。

【0072】

比較例 4 (触媒 (G) の調製)

硝酸パラジウム (II) 水和物の量を 10.04 g、クエン酸の量を 42.64 g としたこと以外は比較例 1 と同様にして触媒 (G) を得た。

この触媒 (G) は、パラジウム (Pd) を 40 重量部含んでいた。

【0073】

実施例 4 (触媒 (H) の調製)

比較例 1 で調製した酸化物の代わりに比較例 4 で調製した酸化物を用い、硝酸セリウムの量を 0.09 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒 (H) を得た。

この触媒 (H) は、パラジウム (Pd) を 80 重量部、セリウム (Ce) を 1.0 重量部含んでいた。

【0074】

以下に実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 で得られた触媒 (A) ~ (H) について、触媒の反応性評価 1 の評価結果を表 1 に示す。表中の『水素化』選択率は、酢酸の水素化反応を經由して生じるアセトアルデヒド、エタノール、酢酸エチル、アセタールの選択率の合計であり、『ケトン化』選択率は、酢酸のケトン化反応によって生じるアセトン、二酸化炭素の選択率の合計であり、『分解 + FT』選択率は、酢酸の分解およびフィッシュャートロプシュ反応を經由して生じる一酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレンの選択率の合計であり、『Etc』選択率は、その他の微量副生物の選択率の合計である。

【0075】

10

20

30

40

【表 1】

表1

	触媒仕込組成比(wt.)		収率(%)		転化率(%)		選択率(%)				
	Ce	Pd	アセトアルデヒド	酢酸	水素化	アセトアルデヒド	エタノール	ケトン化	分解+FT	Etc	
比較例 1	—	2%	24%	33%	88%	72%	14%	4%	8%	0%	
実施例 1	1%	2%	31%	47%	80%	65%	13%	6%	13%	1%	
比較例 2	5%	2%	22%	49%	64%	45%	13%	23%	11%	2%	
比較例 3	—	40%	26%	51%	87%	52%	31%	7%	6%	0%	
実施例 2	1%	40%	38%	55%	89%	69%	18%	9%	1%	0%	
実施例 3	3%	40%	31%	54%	80%	58%	18%	14%	3%	3%	
比較例 4	—	80%	29%	40%	91%	72%	17%	8%	1%	0%	
実施例 4	1%	80%	34%	52%	90%	66%	21%	8%	1%	1%	

【 0 0 7 6 】

(触媒の反応性評価 2)

触媒 1.0 cc を固定床式気相連続流通反応装置(反応器)に接続した 12 mm の SUS 製反応管に充填し、100 mL/min の水素ガス流通下で電気炉により触媒層温度が 300 になるように 12 時間加熱して前処理を行った。

上記の前処理を行った後、接触時間が 0.25 ~ 1.0 sec の範囲の所定の値、水素 / 酢酸仕込みモル比 (H_2 / AC) が 5.0 となるように、水素ガスと酢酸液を反応器に流通させて反応させた。反応器出口ガスはクーラーにて冷却して気液分離し、凝縮液を捕集した。凝縮しないガス中のアセトアルデヒド等の低沸点成分は 300 cc の水中にバブリングすることで捕集し、さらに捕集されないガス成分は気体状態で捕集した。反応中は、触媒層温度が 300 ~ 330 の範囲の所定の値、反応圧力が 0.0 ~ 0.4 MPa の範囲の所定の値になるように電気炉、背圧弁を調整した。反応開始から 12 時間以上経過した後に、クーラー後の凝縮液、トラップ液、ガスを所定時間捕集し、定量、組成分析を行った。

組成は、ガスクロマトグラフ及びカールフィッシャー水分計を使用して分析した。

【 0 0 7 7 】

実施例 2, 3 及び比較例 3 で得られた触媒 (E), (F), 及び (D) について、触媒の反応性評価 2 の評価結果を図 2 に示す。また、実施例 4 及び比較例 4 で得られた触媒 (H), 及び (G) について、触媒の反応性評価 2 の評価結果を図 3 に示す。図 2, 3 の横軸である『水素化物』は、酢酸の水素化反応を経由して生じるアセトアルデヒド、エタノール、酢酸エチル、アセタールの総称を意味する。

【 0 0 7 8 】

一般的に水素化物収率が高くなると反応ガス中のアセトアルデヒド濃度が高くなり、アセトアルデヒドが逐次的に水素化されてエタノールに転化するため、水素化物中のアセトアルデヒド濃度は低下してしまう傾向がある。図 2 の比較例 3 と図 3 の比較例 4 では、水素化物収率が高くなるにつれてアセトアルデヒド選択率が大きく低下していることが分かる。一方、図 2 の実施例 2, 3 では、比較例 3 と比較して水素化物収率が高くなるにつれてのアセトアルデヒド選択率の低下が抑えられていることが分かる。また、図 3 の実施例 4 でも同様に、比較例 4 と比較して水素化物収率が高くなるにつれてのアセトアルデヒド選択率の低下が抑えられていることが分かる。以上より、本発明では、アセトアルデヒドの逐次水素化反応が抑制され、アセトアルデヒド収率が高くなっても、高いアセトアルデヒド選択率を達成できることが分かる。

【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

- A 蒸発器
- B 反応器
- C 吸収塔
- D 放散塔
- I - 1 ~ I - 2 コンプレッサー
- J - 1 ~ J - 3 バッファータンク
- K - 1 カルボン酸類タンク

10

20

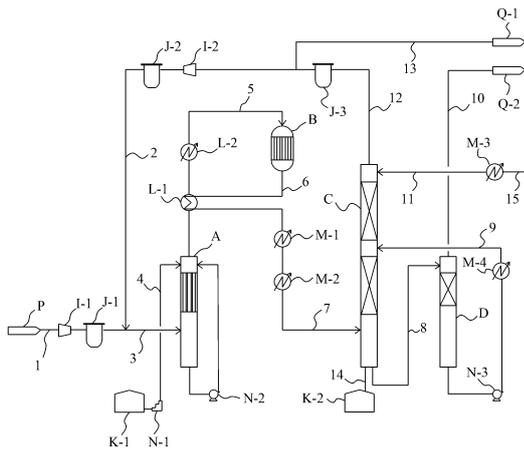
30

40

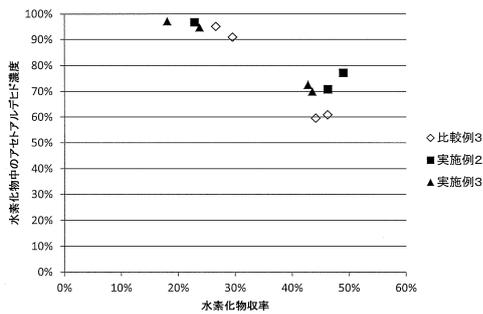
50

- K - 2 反応液タンク
- L - 1 ~ L - 2 加熱器
- M - 1 ~ M - 4 冷却器 (クーラー)
- N - 1 ~ N - 3 ポンプ (送液ポンプ)
- P 水素設備 (水素ボンベ)
- Q - 1 ~ Q - 2 ベント
- 1 ~ 15 ライン

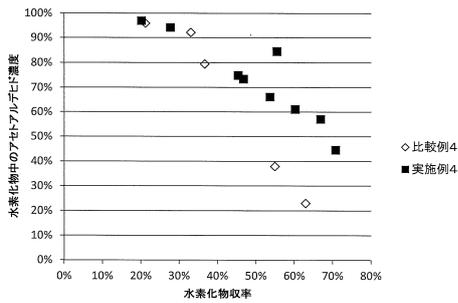
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 6 5 8 (J P , A)
特表 2 0 1 1 - 5 2 9 4 9 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 2 0 0 3 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 9 1 8 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 1 - 1 3 7 2 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 7 6 2 8 7 (J P , A)
特表 2 0 1 5 - 5 0 9 8 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0 , 6 3 / 0 0 - 6 3 / 0 4 ,
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)