

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6312609号
(P6312609)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/60 (2006.01)	BO1J 23/60 Z
CO7C 33/03 (2006.01)	CO7C 33/03
CO7C 29/17 (2006.01)	CO7C 29/17
CO7C 69/145 (2006.01)	CO7C 69/145
CO7C 67/283 (2006.01)	CO7C 67/283

請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-558110 (P2014-558110)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成25年2月22日 (2013. 2. 22)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2015-513456 (P2015-513456A)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成27年5月14日 (2015. 5. 14)	(74) 代理人	100107456
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/053512		弁理士 池田 成人
(87) 国際公開番号	W02013/124392	(74) 代理人	100128381
(87) 国際公開日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	平成28年1月22日 (2016. 1. 22)	(74) 代理人	100162352
(31) 優先権主張番号	12156823.2		弁理士 酒巻 順一郎
(32) 優先日	平成24年2月24日 (2012. 2. 24)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化プロセスのための金属粉末状触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属合金担体を含む粉末状選択的接触水素化用触媒であって、前記金属合金担体は、
 (i) 前記金属合金の総重量に基づいて 4 5 重量% ~ 7 5 重量%の F e と、
 (i i) 前記金属合金の総重量に基づいて 1 5 重量% ~ 3 0 重量%の N i と、
 (i i i) 前記金属合金の総重量に基づいて 5 重量% ~ 2 0 重量%の C o と、
 (i v) 前記金属合金の総重量に基づいて 3 重量% ~ 8 重量%の M o と、
 を含み、前記金属合金は、金属酸化物層によって被覆され、且つ、Pd - ナノ粒子で含浸される、粉末状選択的接触水素化用触媒。

【請求項 2】

前記金属合金はマルエージング鋼である、請求項 1 に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項 3】

前記金属合金は更なる金属を含む、請求項 1 又は 2 に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項 4】

前記金属合金は炭素を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項 5】

前記金属合金はステンレス鋼であって、前記ステンレス鋼は、

- (i) 前記金属合金の総重量に基づいて 6 0 重量% ~ 7 0 重量%の F e と、
- (i i) 前記金属合金の総重量に基づいて 1 5 重量% ~ 2 5 重量%の N i と、

(i i i) 前記金属合金の総重量に基づいて5重量%～15重量%のCoと、
 (i v) 前記金属合金の総重量に基づいて3.5重量%～7重量%のMoと、
 を含み、前記金属合金は、金属酸化物層によって被覆され、且つ、Pd-ナノ粒子で含
 浸される、請求項1～4のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項6】

前記金属酸化物層は、塩基性又は両性である、請求項1～5のいずれか一項に記載の選
 択的接触水素化用触媒。

【請求項7】

前記金属酸化物層は、Zn、Cr、Mn、Cu、及び/又はAlを含む、請求項1～6
 のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

10

【請求項8】

前記金属酸化物層は、ZnOと、場合により、Cr、Mn、Mg、Cu、及びAlから
 なる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む、請求項1～7のい
 ずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項9】

前記金属酸化物層は、ZnO及びAl₂O₃を含む、請求項1～8のいずれか一項に記
 載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項10】

前記触媒の総重量に基づいて0.1重量%～50重量%の前記金属酸化物層を含む、請
 求項1～9のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

20

【請求項11】

前記金属酸化物は、2:1～1:2の比におけるZnOとAl₂O₃の混合物である、
 請求項1～10のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項12】

前記Pd-ナノ粒子は、0.5～20nmの平均粒径を有する、請求項1～11のい
 ずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

【請求項13】

前記触媒は、前記触媒の総重量に基づいて0.001重量%～5重量%の前記Pd-ナ
 ノ粒子を含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の選択的接触水素化用触媒。

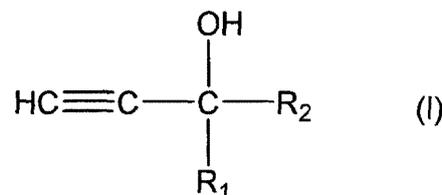
【請求項14】

有機出発材料の選択的接触水素化における請求項1～13のいずれか一項に記載の選
 択的接触水素化用触媒の使用であって、

前記有機出発材料は、式(I)

【化1】

30



40

(式中、R₁は、直鎖型又は分岐型のC₅～C₃₅アルキル、又は、直鎖型又は分岐型の
 C₅～C₃₅アルケニル部位であり、炭素鎖は置換されることができ、且つ、R₂は、直
 鎖型又は分岐型のC₁～C₄アルキルであり、炭素鎖は置換されることができ)の化合
 物である、使用。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、F e 合金を担体として含む新規な金属粉末触媒系（触媒）、その製造、及び水素化プロセスにおけるその使用に関する。

【 0 0 0 2 】

粉末状触媒はよく知られており化学反応において使用される。こうした触媒の重要な部類は、例えばリンドラー触媒である。

【 0 0 0 3 】

リンドラー触媒は、炭酸カルシウム担体に沈積されたパラジウムからなる不均一触媒であり、又、様々な形態の鉛によって処理される。

【 0 0 0 4 】

こうした触媒は重要であることから、その改善が常に必要とされる。

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、特性が改善された粉末状触媒を見出すことであった。

【 0 0 0 6 】

本発明による粉末状触媒は、炭酸カルシウム担体の代わりに、担体材料として金属（又は金属合金）をまさにも有する。

【 0 0 0 7 】

この金属合金は、パラジウム（P d）が沈積される金属酸化物層によって被覆される。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明による新規な触媒は、鉛（P b）を含まない。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明は、

(i) 金属合金の総重量に基づいて 4 5 重量% ~ 7 5 重量% の F e と、

(i i) 金属合金の総重量に基づいて 1 5 重量% ~ 3 0 重量% の N i と、

(i i i) 金属合金の総重量に基づいて 5 重量% ~ 2 0 重量% の C o と、

(i v) 金属合金の総重量に基づいて 3 重量% ~ 8 重量% の M o と、

を含む金属合金担体を含み、この場合に、前記金属合金は、金属酸化物層によって被覆され、且つ、P d で含浸される、粉末状触媒系（I）に関する。

【 0 0 1 0 】

すべてのパーセンテージが、常に合計 1 0 0 になることは明らかである。

【 0 0 1 1 】

触媒系は、粉末の形態である。

【 0 0 1 2 】

この新規な触媒は、以下の通り多数の利点を有する。

・触媒は、反応の後、容易に再利用（及び除去）される。これは、例えば濾過によって行われることができる。

・触媒は、2 回以上使用可能である（再利用可能）。

・触媒は、そのまま、非常に安定な系である。例えば、酸、並びに、水に対して安定である。

・触媒は、容易に生成される。

・触媒は、容易に処理される。

・水素化は、いかなる溶媒をも用いることなく実行可能である。

・触媒は、鉛を含まない。

・触媒は、水素化反応において高い選択性を示す。

【 0 0 1 3 】

使用された金属合金は、鉄/ニッケル/コバルト/モリブデン合金である。こうした合金は、マルエージング鋼として知られており、M a t t h e y S A（スイス）及び E O S G m b H（独国）などの会社から市販購入可能である。こうした鋼は、D u r n c o 又は E O S M a r a g i n g S t e e l M S 1 の商標名で入手可能である。

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

金属合金は、例えば、Cu、Cr、Mn、Si、Ti、Al、及び/又はNbなどの更なる金属を含むことができる。

【0015】

更に、金属合金は、同様に炭素を含むことができる。

【0016】

従って、本発明は、

(i) 金属合金の総重量に基づいて60重量%~70重量%のFeと、

(ii) 金属合金の総重量に基づいて15重量%~25重量%のNiと、

(iii) 金属合金の総重量に基づいて5重量%~15重量%のCoと、

(iv) 金属合金の総重量に基づいて3.5重量%~7重量%のMoと、

を含む金属合金担体を含み、この場合に、前記金属合金は、金属酸化物層によって被覆され、且つ、Pdで含浸される、粉末状触媒系(II)に関する。

10

【0017】

又、本発明は、触媒系(I)又は(II)はCu、Cr、Mn、Si、Ti、Al、及びNbからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属を含む、粉末状触媒系(III)に関する。

【0018】

更に又、本発明は、粉末状触媒系(III)は炭素を含む、粉末状触媒系(III')に関する。

【0019】

更に又、本発明は、触媒系(I)、(II)、(III)、又は(III')の金属合金はマルエージング鋼である、粉末状触媒系(III'')に関する。

20

【0020】

金属酸化物層は、金属合金を被覆し、非酸性である(好ましくは塩基性又は両性)。適切な非酸性の金属酸化物層は、Zn、Cr、Mn、Cu又はAlを含む。好ましくは、酸化物層は、ZnOと、場合により、金属はCr、Mn、Mg、Cu、及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む。

【0021】

従って又、本発明は、金属酸化物層は塩基性又は両性である、粉末状触媒系(I)、(II)、(III)、(III')、及び/又は(III'')である、粉末状触媒系(IV)に関する。

30

【0022】

非酸性の金属酸化物層はZn、Cr、Mn、Cu、及び/又はAlを含む(より好ましくは、酸化物層は、ZnOと、場合により、金属はCr、Mn、Mg、Cu、及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む)、粉末状触媒系(IV)である、粉末状触媒系(IV')が好ましい。

【0023】

又、非酸性の金属酸化物層は基本的にPbを含まない粉末状触媒系(IV')である、粉末状触媒系(IV'')が好ましい。

【0024】

好ましくは、金属合金は、ZnOの薄層(0.5~3.5µm厚)、並びに、場合により、少なくとも1つの更なる金属(Cr、Mn、Mg、Cu、及び/又はAl)酸化物で被覆される。

40

【0025】

従って又、本発明は、金属合金はZnOの薄層、並びに、場合により、少なくとも1つの更なる金属(Cr、Mn、Mg、Cu、及び/又はAl)酸化物で被覆される、粉末状触媒系(I)、(II)、(III)、(III')、(III'')、(IV)、(IV')、及び/又は(IV'')である、粉末状触媒系(V)に関する。

【0026】

金属合金の被覆は、例えば浸漬被覆などの、一般的に周知のプロセスによって行われる

50

。

【0027】

通常、本発明の触媒系（触媒）は、触媒の総重量に基づいて、0.1重量%～50重量%、好ましくは0.1重量%～30重量%、より好ましくは1.5重量%～10重量%、最も好ましくは2重量%～8重量%のZnOを含む。

【0028】

従って又、本発明は、触媒は触媒系の総重量に基づいて0.1重量%～50重量%のZnOを含む（好ましくは0.1重量%～30重量%、より好ましくは1.5重量%～10重量%、最も好ましくは2重量%～8重量%）、粉末状触媒系（I）、（II）、（III）、（III'）、（III''）、（IV）、（IV'）、（IV''）及び/又は（V）である、粉末状触媒系（VI）に関する。

10

【0029】

本発明の好ましい実施態様においては、非酸性の金属酸化物層は、ZnOと、金属はCr、Mn、Mg、Cu、及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む。

【0030】

本発明のより好ましい実施態様においては、非酸性の金属酸化物層は、ZnOとAl₂O₃とを含む。

【0031】

従って又、本発明は、非酸性の金属酸化物層はZnOとAl₂O₃とを含む、粉末状触媒系（I）、（II）、（III）、（III'）、（III''）、（IV）、（IV'）、（IV''）、（V）及び/又は（VI）である、粉末状触媒系（VII）に関する。

20

【0032】

ZnOとAl₂O₃の混合物が使用される場合、ZnO：Al₂O₃の比は：2：1～1：2（好ましくは1：1）であることが好ましい。

【0033】

従って又、本発明は、ZnO：Al₂O₃の比は2：1～1：2（好ましくは1：1）である、粉末状触媒系（VII）である、粉末状触媒系（VII'）に関する。

【0034】

次いで、被覆された金属合金は、Pd-ナノ粒子によって含浸される。ナノ粒子は、例えば前駆体としてPdCl₂を使用することによってなどの、一般的に周知の方法によって合成され、次いで水素によって還元される。

30

【0035】

通常、Pd-ナノ粒子は、非酸性の金属酸化物層上にあり、0.5～20nm、好ましくは2～15nm、より好ましくは5～12nm、最も好ましくは7～10nmの平均粒径を有する。（粒径は、光散乱法によって測定される）。

【0036】

従って又、本発明は、Pd-ナノ粒子は0.5～20nmの平均粒径（好ましくは2～15nm、より好ましくは5～12nm、最も好ましくは7～10nm）を有する、粉末状触媒系（I）、（II）、（III）、（III'）、（III''）、（IV）、（IV'）、（IV''）、（V）、（VI）、（VII）及び/又は（VII'）である、粉末状触媒系（VIII）に関する。

40

【0037】

本発明による触媒は、触媒の総重量に基づいて、0.001重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2重量%、より好ましくは0.05重量%～1重量%のPd-ナノ粒子を含む。

【0038】

従って又、本発明は、触媒は触媒の総重量に基づいて0.001重量%～5重量%のPd-ナノ粒子（好ましくは0.01重量%～2重量%、より好ましくは0.05重量%～

50

1重量%)を含む、粉末状触媒系(I)、(II)、(III)、(III')、(III'')、(IV)、(IV')、(IV'')、(V)、(VI)、(VII)、(VII')及び/又は(VIII)である、粉末状触媒系(IX)に関する。

【0039】

通常、触媒は、使用の前に活性化される。活性化は、 H_2 における熱活性化のような周知のプロセスを使用することによって行われる。

【0040】

本発明の触媒は、有機出発材料、具体的には炭素-炭素三重結合を含む有機出発材料、より具体的にはアルキノール化合物の選択的接触水素化に使用される。

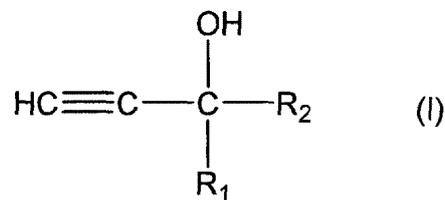
【0041】

従って又、本発明は、有機出発材料、具体的には炭素-炭素三重結合を含む有機出発材料、より具体的にはアルキノール化合物の選択的接触水素化における、粉末状触媒系(触媒)(I)、(II)、(III)、(III')、(III'')、(IV)、(IV')、(IV'')、(V)、(VI)、(VII)、(VII')、(VIIII)及び/又は(IX)の使用に関する。

【0042】

好ましくは、本発明は、式(I)

【化1】



(式中、 R_1 は、直鎖型又は分岐型の $C_5 \sim C_{35}$ アルキル、又は、直鎖型又は分岐型の $C_5 \sim C_{35}$ アルケニル部位であり、炭素鎖は置換されることができ、且つ、 R_2 は、直鎖型又は分岐型の $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、炭素鎖は置換されることができ)の化合物を、触媒(I)、(II)、(III)、(III')、(III'')、(IV)、(IV')、(IV'')、(V)、(VI)、(VII)、(VII')、(VIIII)及び/又は(IX)の存在下にて、水素と反応させる方法に関する。

【0043】

通常、水素は、 H_2 ガスの形態で使用される。

【0044】

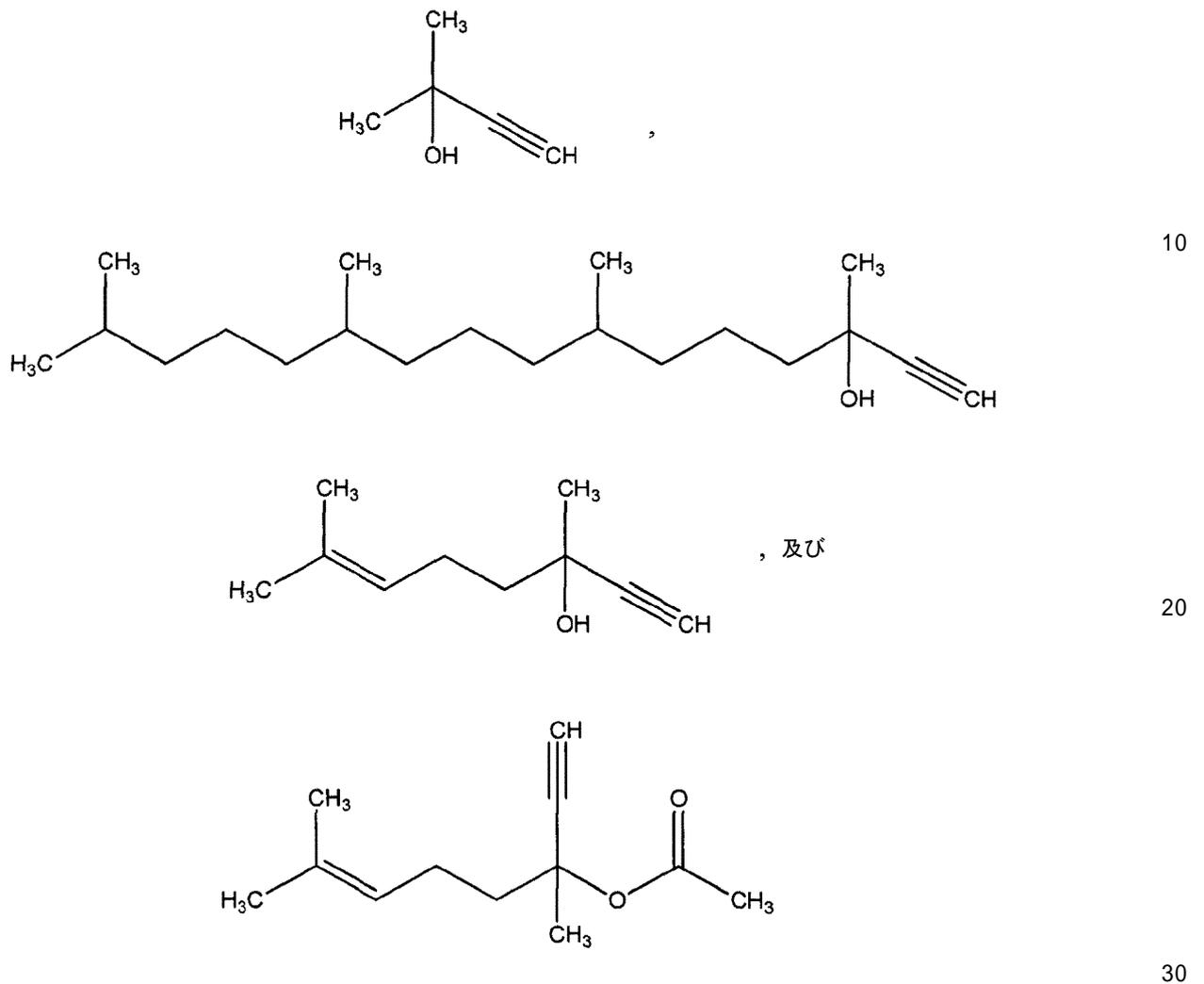
式(I)の好ましい化合物は、以下の

10

20

30

【化2】



である。

【0045】

以下の実施例は、本発明を例示するために援用される。特記されていない限り、すべてのパーセンテージは重量に関連し、且つ、温度は摂氏にて供される。

【0046】

[実施例]

[実施例1：触媒の合成 (Al₂O₃ / ZnO 及び Pd の沈積によって被覆されたマルエーシング鋼)] 40

[ステップ1：熱による前処理]

ステンレス鋼の粉末 (EOS GmbH、独国より市販の EOS Maraging Steel MS1 (登録商標)) に対して、450 で3時間、熱による前処理を実施した。

【0047】

[ステップ2 ZnO + Al₂O₃ の沈積 (金属合金担体の被覆)]

100ml フラスコに、Al(NO₃)₃ · 9H₂O 20.0g (53.3ミリモル) 及び水70mlを加えた。Al(NO₃)₃ · 9H₂Oが完全に溶解するまで、混合物を攪拌した。溶液を95 まで加熱した。次いで、ZnOの粉末4.34g (53.3ミリモ 50

ル)を反応溶液にゆっくりと加えた。ZnOが完全に溶解するまで、加熱及び攪拌を維持した。次いで、溶液を室温まで冷却し、メンブランフィルターを通して濾過した。

【0048】

ステップ1の酸化したステンレス鋼粉末(23.4g)を前駆体溶液に加え、室温で15分間、混合物を攪拌することによって、ZnO/Al₂O₃の沈積を実行した。

【0049】

次いで、粉末を、メンブランフィルターによって濾別し、40、125ミリパールで2時間、空気乾燥させ、その後、450で1時間、焼成ステップを行った。攪拌-乾燥-焼成のサイクルを、3回繰り返した。最後に、粉末の支持体を、550で1時間、空気焼成した。

【0050】

被覆されたマルエージング鋼粉末22.75gを得た。

【0051】

[ステップ3: Pd-ナノ粒子の調製及び沈積]

モリブデン酸ナトリウム二水和物318mg(1.31ミリモル)と無水パラジウム(II)塩化物212mg(1.20ミリモル)を、加熱下にて(約95)、脱イオン水60mlに加えた。混合物を攪拌した。水が完全に蒸発するまで、加熱及び攪拌を継続した(固体の残渣が形成した)。その後、脱イオン水60mlを、攪拌下にて残渣に加えた。蒸発-溶解のサイクルは、PdCl₂を完全に溶解させるために、2回繰り返した。最後に、熱水100mlを、固体の残渣に加えた。濃い茶色の溶液を室温まで冷却し、濾紙を通して濾過した。前駆体溶液の最終的な量が120mLになるまで、フィルターを水で洗浄した。

【0052】

その後、Pd懸濁液を、ガラス筒にて、室温で1時間、前駆体溶液を通して水素をバブリングすることによって形成した。

【0053】

こうして得られたPd懸濁液、及び被覆されたマルエージング鋼粉末22.75g(ステップ2の)を200mlフラスコに加えた。混合物を室温で15分間、攪拌した。粉末を濾紙によって濾別し、40、125ミリパールで2時間、空気乾燥させた。このプロセスを2回繰り返した。

【0054】

[ステップ4: H₂における触媒の熱活性化]

ステップ3から得られた粉末触媒に対して、H₂-Ar気流下にて、300で4時間、温度処理を実施した。次いで、同じH₂-Ar気流下にて、室温まで冷却した。

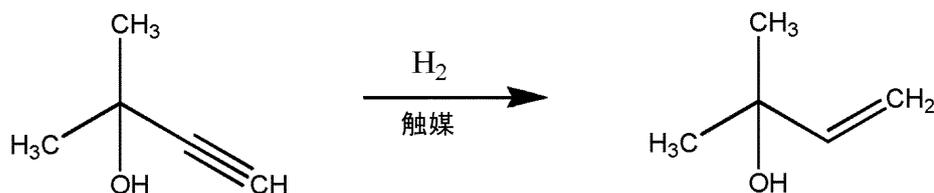
【0055】

本発明による粉末状触媒20.3gを得た。

【0056】

[実施例2: MBEへのMBYの選択的水素化]

【化3】



MBY 285g(3.38モル)に実施例1の触媒1.5gを攪拌下にて加えた。

10

20

30

40

50

反応を、65、4バールの圧力にて実行した。

【0057】

反応を、同一の条件にて4回実行した。

【0058】

反応の終わりにおいては（約8時間後）、反応の選択性は、91.6～95.6%であり、且つ、変換率は、97.66～99.9%であった。

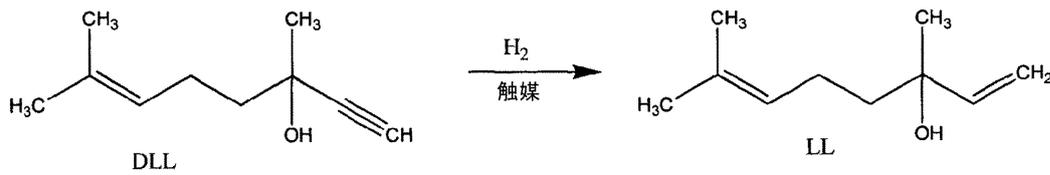
【0059】

新規な粉末状触媒は、選択的水素化のための触媒として優れた特性を有することがわかる。

【0060】

[実施例3：デヒドロリナロール（DLL）の選択的水素化]

【化4】



10

20

DLL 285 g (1.87 mol) に、実施例1の触媒 1.5 g を攪拌下にて加えた。反応を、55、4バールの圧力にて、約13時間、実行した。

【0061】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は84.98%であり、且つ、変換率は97.76%であった。

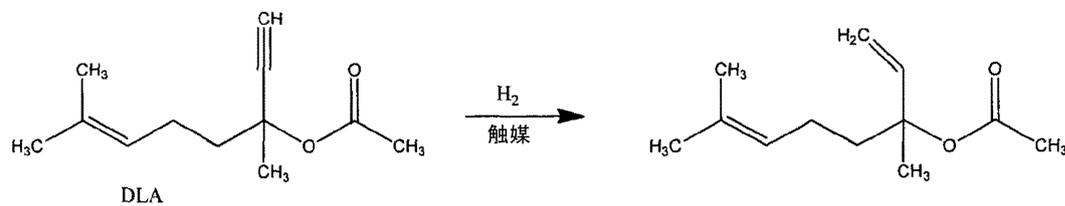
【0062】

新たな粉末状触媒は、選択的水素化のための触媒として優れた特性を有することがわかる。

【0063】

[実施例4：（DLA）の選択的水素化]

【化5】



30

40

DLA 285 g (1.5 mol) に、実施例1の触媒 1.5 g を攪拌下にて加えた。反応を、40、4バールの圧力にて、約13時間、実行した。

【0064】

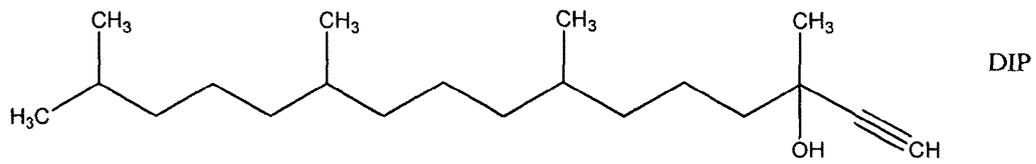
反応の終わりにおいては、反応の選択性は87.78%であり、且つ、変換率は98.82%であった。

【0065】

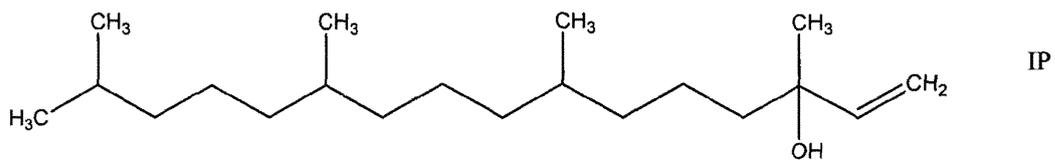
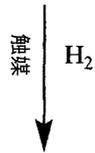
[実施例5：デヒドロイソフィトール（DIP）の選択的水素化]

50

【化6】



10



20

DIP 285 g (0.97 mol) に、実施例 1 の触媒 1.5 g を攪拌下にて加えた。反応を、85 °C、4 バールの圧力にて、約 9 時間、実行した。

【0066】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は 81.79% であり、且つ、変換率は 94.66% であった。

【0067】

新たな粉末状触媒は、選択的水素化のための触媒として優れた特性を有することがわかる。

30

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

(72)発明者 ボンラス, ウェルナー
 スイス, シーエイチ 4 0 0 2 バーゼル, ポスト オフィス ボックス 2 6 7 6, ディ
 -エスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

(72)発明者 バス, アッシュェル
 スイス, シーエイチ 4 0 0 2 バーゼル, ポスト オフィス ボックス 2 6 7 6, ディ
 -エスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 3 0 2 8 0 1 (U S , A 1)
 特開 2 0 1 1 - 2 5 1 9 5 1 (J P , A)
 特開昭 5 2 - 1 2 6 6 9 2 (J P , A)
 特表 2 0 1 3 - 5 1 8 0 8 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 9 - 5 0 7 1 3 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 0 - 5 1 0 0 4 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 1 6 6 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 1 6 0 3 (W O , A 2)

(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 C 2 9 / 1 7
 C 0 7 C 3 3 / 0 3
 C 0 7 C 6 7 / 2 8 3
 C 0 7 C 6 9 / 1 4 5
 C 0 7 B 6 1 / 0 0