

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/077130 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/20 (2006.01) B01J 23/85 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) C07C 29/132 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079406
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 30 日(30.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-249653 2012 年 11 月 13 日(13.11.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 富重圭一(TOMISHIGE, Keiichi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 中川善直(NAKAGAWA, Yoshinao); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 梶川泰照(KAJIKAWA, Yasuteru); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 平井雄一郎(HIRAI, Yuuichirou); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 3-HYDROXYTETRAHYDROFURAN AND METHOD FOR PRODUCING 1,3-BUTANE DIOL

(54) 発明の名称: 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法、1, 3-ブタンジオールの製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing 3-hydroxytetrahydrofuran using, as a starting material, a compound that can be derived from biomass, said 3-hydroxytetrahydrofuran being able to be used as a starting material for 1,3-butane diol. The present invention relates to a method for producing 3-hydroxytetrahydrofuran, which is characterized by comprising a step for producing 3-hydroxytetrahydrofuran by a reaction between 1,4-anhydroerythritol and hydrogen. In this production method, it is preferable that the reaction between 1,4-anhydroerythritol and hydrogen in the above-mentioned step is made to proceed in the presence of a catalyst that contains a carrier and at least one oxide which is selected from the group consisting of group 6 element oxides and group 7 element oxides and which is supported by the carrier.

(57) 要約: 本発明の目的は、バイオマスより誘導可能な化合物を原料として、1, 3-ブタンジオールの原料として使用可能な 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを製造する方法を提供することにある。本発明は、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含むことを特徴とする 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法に関する。当該製造方法においては、前記工程における 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応を、担体と、該担体に担持された第 6 族元素の酸化物及び第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含む触媒の存在下で進行させることが好ましい。



WO 2014/077130 A1

明 細 書

発明の名称：

３－ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法、１，３－ブタンジオールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、１，４－アンヒドロエリスリトールを原料として３－ヒドロキシテトラヒドロフランを製造する方法に関する。また、本発明は、３－ヒドロキシテトラヒドロフランを原料として１，３－プロパンジオールを製造する方法に関する。本願は、２０１２年１１月１３日に日本に出願した特願２０１２－２４９６５３号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 現在、化学製品を製造するために、主に石油などの化学燃料資源が大量に消費されている。即ち、現在の社会においては、炭素が一方的に地中から大気に放出されているのが現状である。このため、地球温暖化や化石燃料資源の枯渇などの問題が生じており、このような問題に対して、近年では、植物の光合成の力を借りて炭素の再生使用及び循環を行う、いわゆるバイオマス（例えば、セルロース、グルコース、植物油などの植物由来の資源）を活用した持続可能な社会の構築が求められつつある。

[0003] 上述のような持続可能な社会の実現のためには、バイオマスより有用な化学製品を生み出す技術の確立が重要である。現在、既に実用化されている当該技術としては、例えば、グルコースを原料として微生物発酵によりエタノールを製造する技術が知られている。このようにして得られたエタノールは、いわゆるバイオエタノールと呼ばれ自動車などの燃料として広く利用されている。また、最近では、現状ナフサ分解により得られるＣ２留分から製造されている化学製品が、バイオマスより製造された化学製品によって代替され始めており、例えば、バイオエタノールを脱水することで得られるエチレンからポリエチレンを製造したり、さらには、バイオエタノールから製造さ

れたエチレンからプロピレンを製造することも可能となっている。

- [0004] その他の例としては、例えば、パーム油などの植物油からバイオディーゼル燃料を製造する技術も実用化されている。さらには、上記バイオディーゼル燃料を製造する際に副生するグリセロールを、3個の炭素原子で構成された化合物（C₃化合物；例えば、プロピレン、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールなど）を製造するための基幹化学原料として使用することの検討も行われている（例えば、非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：Yoshinao Nakagawa, et al. "Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst", Journal of Catalysis, 2010, 272, p. 191-194.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 一方、4個の炭素原子で構成された化合物（C₄化合物）をバイオマスから製造する技術の検討も進められているが、未だ実用化には至っていない。上記C₄化合物の中でも、特に、1,3-ブタンジオールは、化粧品、洗剤、シャンプーなどの保湿剤などとして配合されており、また、医薬品、食品添加物、各種溶剤などの原料としての使用も期待されている。このため、バイオマスを出発原料として1,3-ブタンジオールを生成させる技術の開発が強く求められている。
- [0007] 本発明者らは、1,3-ブタンジオールの原料として、同じく炭素数が4の化合物である3-ヒドロキシテトラヒドロフランに着目し、当該3-ヒドロキシテトラヒドロフランを水素と反応させることによって1,3-ブタンジオールを製造できる可能性があることを見出した。しかしながら、バイオマスを出発原料とした3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造技術は、未だ知られていないのが現状である。

[0008] 従って、本発明の目的は、バイオマスより誘導可能な化合物を原料として、1, 3-ブタンジオールの原料として使用可能な3-ヒドロキシテトラヒドロフランを製造する方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを原料として、1, 3-ブタンジオールを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

[0009] 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、バイオマスであるエリスリトールより容易に誘導できる1, 4-アンヒドロエリスリトールを原料として、これを水素と反応させることにより、高い選択率で3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させることができることを見出した。また、本発明者らは、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを原料として、これを水素と反応させることにより、高い選択率で1, 3-ブタンジオールを生成させることができることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0010] すなわち、本発明は、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含むことを特徴とする3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0011] さらに、前記工程における1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応を、担体と、該担体に担持された第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含む触媒の存在下で進行させる前記の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0012] さらに、前記担体が、活性炭又は無機酸化物である前記の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0013] さらに、前記触媒が、さらに、前記担体に担持された、第6族元素及び第7族元素以外の金属を含む前記の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0014] さらに、前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び

銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である前記の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0015] さらに、前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である前記の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を提供する。

[0016] また、本発明は、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる反応に用いられる 1, 4-アンヒドロエリスリトールの水素化反応用触媒であって、担体と、該担体に担持された第 6 族元素の酸化物及び第 7 族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする水素化反応用触媒を提供する。

[0017] さらに、前記担体が、活性炭又無機酸化物である前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0018] さらに、前記担体に担持された、第 6 族元素及び第 7 族元素以外の金属を含む前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0019] さらに、前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0020] さらに、前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0021] また、本発明は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により、1, 3-ブタンジオールを生成させる工程を含むことを特徴とする 1, 3-ブタンジオールの製造方法を提供する。

[0022] さらに、前記工程における 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応を、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下で進行させる前記の 1, 3-ブタンジオールの製

造方法を提供する。

[0023] さらに、前記担体が無機酸化物である前記の 1, 3-ブタンジオールの製造方法を提供する。

[0024] さらに、前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である前記の 1, 3-ブタンジオールの製造方法を提供する。

[0025] さらに、前記 3-ヒドロキシテトラヒドロフランが、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により製造された 3-ヒドロキシテトラヒドロフランである前記の 1, 3-ブタンジオールの製造方法を提供する。

[0026] さらに、前記工程の前に、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含む前記の 1, 3-ブタンジオールの製造方法を提供する。

[0027] また、本発明は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により 1, 3-ブタンジオールを生成させる反応に用いられる 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの水素化反応用触媒であって、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含むことを特徴とする水素化反応用触媒を提供する。

[0028] さらに、前記担体が無機酸化物である前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0029] さらに、前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である前記の水素化反応用触媒を提供する。

[0030] すなわち、本発明は以下に関する。

(1) 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含むことを特徴とする 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(2) 前記工程における 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応

を、担体と、該担体に担持された第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含む触媒の存在下で進行させる（1）に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（3）前記酸化物がタングステンの酸化物である（2）に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（4）前記担体が、活性炭又は無機酸化物である（2）又は（3）に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（5）前記担体の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である（2）～（4）のいずれか1つに記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（6）前記担体の平均粒径が $100\sim 10000\text{ }\mu\text{m}$ である（2）～（5）のいずれか1つに記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（7）前記触媒における前記酸化物の担体への担持量（前記酸化物を構成する金属原子換算）が、前記酸化物と担体の総量（100重量%）に対して、 $0.01\sim 50$ 重量%である（2）～（6）のいずれか1つに記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（8）前記触媒が、さらに、前記担体に担持された、第6族元素及び第7族元素以外の金属を含む（2）～（7）のいずれか1つに記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（9）前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である（8）に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（10）前記触媒における前記酸化物を構成する第6族元素及び第7族元素と、前記金属との割合（モル比、金属換算）〔前記金属／第6族元素及び第7族元素〕が、 $50/1\sim 1/500$ である（8）又は（9）に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

（11）前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である

(4) ~ (10) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(12) 前記触媒の平均粒径が $100 \sim 10000 \mu\text{m}$ である (2) ~ (11) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(13) 前記 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応を、固体酸の共存下で進行させる (1) ~ (12) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(14) 前記固体酸の使用量が、1, 4-アンヒドロエリスリトール 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部である (13) に記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(15) 前記反応に付す水素と 1, 4-アンヒドロエリスリトールのモル比 [水素 (mol) / 1, 4-アンヒドロエリスリトール (mol)] が 1 ~ 100 である (1) ~ (14) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(16) 前記反応における 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応温度が $50 \sim 250^\circ\text{C}$ である (1) ~ (15) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(17) 前記反応における 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応時間が 0.1 ~ 100 時間である (1) ~ (16) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(18) 前記反応における 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応圧力 (1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応における水素圧) が 1 ~ 50 MPa である (1) ~ (17) のいずれか 1 つに記載の 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。

(19) 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる反応に用いられる 1, 4-アンヒドロエリスリトールの水素化反应用触媒であって、担体と、該担体に担持され

た第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする水素化反応用触媒。

(20) 前記酸化物がタングステンの酸化物である(19)に記載の水素化反応用触媒。

(21) 前記担体が、活性炭又無機酸化物である(19)又は(20)に記載の水素化反応用触媒。

(22) 前記担体の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である(19)～(21)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(23) 前記担体の平均粒径が $100\sim 10000\text{ }\mu\text{m}$ である(19)～(22)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(24) 前記酸化物の担体への担持量(前記酸化物を構成する金属原子換算)が、前記酸化物と担体の総量(100重量%)に対して、 $0.01\sim 50$ 重量%である(19)～(23)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(25) さらに、前記担体に担持された、第6族元素及び第7族元素以外の金属を含む(19)～(24)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(26) 前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である(25)に記載の水素化反応用触媒。

(27) 前記酸化物を構成する第6族元素及び第7族元素と、前記金属との割合(モル比、金属換算) $[\text{前記金属}/\text{第6族元素及び第7族元素}]$ が、 $50/1\sim 1/500$ である(25)又は(26)に記載の水素化反応用触媒。

(28) 前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である(21)～(27)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(29) 平均粒径が $100\sim 10000\text{ }\mu\text{m}$ である(19)～(28)のいずれか1つに記載の水素化反応用触媒。

(30) 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により、1, 3-ブタンジオールを生成させる工程を含むことを特徴とする1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(31) 前記工程における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応を、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下で進行させる(30)に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(32) 前記触媒が、前記金属としてイリジウム及びレニウムを含む(31)に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(33) 前記担体が無機酸化物である(31)又は(32)に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(34) 前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である(33)に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(35) 前記担体の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である(31)～(34)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(36) 前記担体の平均粒径が $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である(31)～(35)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(37) 前記触媒における、イリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属の担体への担持量(総量)(金属原子換算)が、前記金属と担体の総量(100重量%)に対して、 $0.01\sim50$ 重量%である(31)～(36)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(38) 前記触媒におけるイリジウムとレニウムの割合(モル比、金属換算)[イリジウム/レニウム]が $50/1\sim1/6$ である(31)～(37)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(39) 前記触媒の平均粒径が $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である(31)～(

38) のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(40) 前記3-ヒドロキシテトラヒドロフランが、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により製造された3-ヒドロキシテトラヒドロフランである(30)～(39)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(41) 前記反応に付す水素と3-ヒドロキシテトラヒドロフランのモル比[水素(mol)/3-ヒドロキシテトラヒドロフラン(mol)]が1～100である(30)～(40)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(42) 前記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応温度が50～200℃である(30)～(41)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(43) 前記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応時間が0.1～100時間である(30)～(42)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(44) 前記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応圧力(3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応における水素圧)が1～50MPaである(30)～(43)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(45) 前記工程の前に、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含む(30)～(44)のいずれか1つに記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。

(46) 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により1, 3-ブタンジオールを生成させる反応に用いられる3-ヒドロキシテトラヒドロフランの水素化反应用触媒であって、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含むことを特徴とする水素化反应用触媒。

(47) 前記金属としてイリジウム及びレニウムを含む(46)に記載の水素化反应用触媒。

(48) 前記担体が無機酸化物である(46)又は(47)に記載の水素化反应用触媒。

(49) 前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である(48)に記載の水素化反应用触媒。

(50) 前記担体の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である(46)～(49)のいずれか1つに記載の水素化反应用触媒。

(51) 前記担体の平均粒径が $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である(46)～(50)のいずれか1つに記載の水素化反应用触媒。

(52) イリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属の担体への担持量(総量)(金属原子換算)が、前記金属と担体の総量(100重量%)に対して、 $0.01\sim50$ 重量%である(46)～(51)のいずれか1つに記載の水素化反应用触媒。

(53) イリジウムとレニウムの割合(モル比、金属換算)[イリジウム/レニウム]が $50/1\sim1/6$ である(46)～(52)のいずれか1つに記載の水素化反应用触媒。

(54) 平均粒径が $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である(46)～(53)のいずれか1つに記載の水素化反应用触媒。

発明の効果

[0031] 本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法は、バイオマスであるエリスリトールから容易に誘導できる1,4-アンヒドロエリスリトールを原料として3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる方法であるため、環境に与える負荷が小さく、持続可能な社会の構築に大きく寄与するものである。また、上記製造方法によると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを高い選択率で生成させることができるため、コスト面でも有利である

。

同様に、本発明の1, 3-ブタンジオールの製造方法は、バイオマスであるエリスリトールを出発原料として誘導可能な3-ヒドロキシテトラヒドロフランを原料として1, 3-ブタンジオールを生成させる方法であるため、環境に与える負荷が小さく、持続可能な社会の構築に大きく寄与するものである。また、上記製造方法によると、1, 3-ブタンジオールを高い選択率で生成させることができるため、コスト面でも有利である。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は、トリクルベッド反応器を使用した場合の、本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法における水素化反応工程Aの一例、又は、本発明の1, 3-ブタンジオールの製造方法における水素化反応工程Bの一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

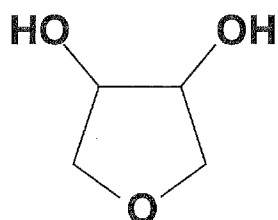
[0033] <3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法>

本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法は、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程（「水素化反応工程A」と称する場合がある）を必須の工程として含むことを特徴としている。

[0034] [1, 4-アンヒドロエリスリトール]

上記水素化反応工程Aにおいて原料として使用される1, 4-アンヒドロエリスリトール（3, 4-ジヒドロキシオキソラン）は、下記式（1）で表される化合物である。1, 4-アンヒドロエリスリトールは、式（1）に示されるように、エリスリトールの1位と4位の水酸基が脱水縮合して形成された構造を有する化合物である。

[化1]



(1)

[0035] 上記1, 4-アンヒドロエリスリトールは、例えば、化学合成により製造された1, 4-アンヒドロエリスリトールであってもよいし、グルコース等の糖類から発酵技術で誘導される1, 4-アンヒドロエリスリトールであってもよく、特に限定されない。上記発酵技術で誘導される1, 4-アンヒドロエリスリトールとしては、例えば、グルコース等の糖類から発酵技術で誘導されたエリスリトールを原料として使用し、該エリスリトールの分子内脱水反応により生成される1, 4-アンヒドロエリスリトールなどが挙げられる。上記分子内脱水反応は、公知乃至慣用の方法により実施することができ、特に限定されないが、例えば、後述の脱水反応工程の方法に従って実施できる。なお、上記1, 4-アンヒドロエリスリトールとしては、上記水素化反応工程Aにより得られた反応混合物から回収した1, 4-アンヒドロエリスリトール（未反応の1, 4-アンヒドロエリスリトール）を再利用することもできる。

[0036] [水素]

上記水素化反応工程Aにおいて使用される水素（水素ガス）は、実質的に水素のみの状態で使用することもできるし、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス等により希釈した状態で使用することもできる。また、上記水素化反応工程Aを経た結果得られる反応混合物から回収した水素（未反応の水素）を再利用することもできる。

[0037] [触媒]

上記水素化反応工程Aにおける1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応は、触媒（1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応によ

り 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる反応に用いられる、1, 4-アンヒドロエリスリトールの水素化反応用触媒) の存在下で進行させることが好ましい。触媒を使用することにより上記反応が促進され、1, 4-アンヒドロエリスリトールの転化率が向上し、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの選択率が向上する傾向がある。

[0038] 上記触媒としては、特に、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの収率の観点で、担体と、該担体に担持された第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物（単に「酸化物」と称する場合がある）とを含む触媒（「本発明の触媒（1）」と称する場合がある）が好ましい。上記第6族元素としては、例えば、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、プラセオジウム（Pr）などが挙げられる。上記第7族元素としては、例えば、マンガン（Mn）、テクネチウム（Tc）、レニウム（Re）、ネオジウム（Nd）などが挙げられる。中でも、本発明の触媒（1）において担体に担持された酸化物（金属酸化物）を構成する金属としては、タングステンが好ましい。

[0039] 本発明の触媒（1）における担体としては、触媒に使用される公知乃至慣用の担体を使用することができ、特に限定されないが、例えば、無機酸化物や活性炭等の無機物担体、イオン交換樹脂等の有機物担体などが挙げられる。中でも、反応活性の観点で、活性炭、無機酸化物が好ましい。

[0040] 上記活性炭としては、公知乃至慣用の活性炭を使用することができ、特に限定されず、植物系、鉱物系、樹脂系などの何れの原料から得られる活性炭も使用することができる。上記活性炭としては、例えば、商品名「Vulcan XC72」（CABOT社製）、商品名「BP2000」（CABOT社製）、商品名「Shirasagi FAC-10」（日本エンバイロケミカルズ（株）製）、商品名「Shirasagi M」（日本エンバイロケミカルズ（株）製）、商品名「Shirasagi C」（日本エンバイロケミカルズ（株）製）、商品名「Carboraffin」（日本エンバイロケミカルズ（株）製）などの市販品を使用することもできる。

- [0041] 上記無機酸化物としては、公知乃至慣用の無機酸化物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア (MgO)、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、これら無機酸化物の二種以上の複合体（例えば、ゼオライト等）などが挙げられる。中でも、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの収率の観点で、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物（無機金属酸化物）が好ましい。上記無機酸化物としては、例えば、商品名「TIO-4」（チタニア、日本アエロジル（株）製）、商品名「500A」（宇部興産（株）製）、商品名「G-6」（シリカ、富士シリシア化学（株）製）、商品名「KHO-24」（アルミナ、住友化学（株）製）、商品名「ジルコニア」（和光純薬工業（株）製）などの市販品を使用することもできる。
- [0042] 上記担体の比表面積は、特に限定されないが、上記酸化物や後述のその他の金属が良好に分散され、これらの凝集を抑制することができ、単位重量当たりの触媒活性を向上することができる点で、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $50\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ ）が好ましい。上記担体の比表面積が上記範囲を下回ると、単位重量当たりの触媒活性が低下する傾向がある。
- [0043] 上記担体の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、 $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1000\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である。また、上記担体の形状は、粉末状、粒状、成型（成型体状）などのいずれであってもよく、特に限定されない。
- [0044] 上記酸化物の担体への担持量（二種以上の酸化物を含む場合にはこれらの総量）（上記酸化物を構成する金属原子（第6族元素、第7族元素）換算）は、特に限定されないが、上記酸化物と担体の総量（100重量%）に対して、0.01～50重量%が好ましく、より好ましくは0.01～20重量%、さらに好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1.0～10重

量％である。上記酸化物の担持量が0.01重量％未満であると、1,4-アンヒドロエリスリトールの転化率が低下する場合がある。一方、上記酸化物の担持量が50重量％を超えると、単位金属あたりの収率が低くなるなど不経済となる場合がある。

[0045] 上記酸化物の担体への担持方法は、特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法により上記酸化物を担体に担持することができる。具体的には、例えば、上記酸化物を構成する第6族元素や第7族元素を含有する溶液（例えば、タングステンの場合にはタングステン酸アンモニウムの水溶液等）を担体に含浸させた後、乾燥させ、さらに必要に応じて還元する（上記金属（第6族元素、第7族元素）を還元する）ことにより担持させることができる。なお、上述の第6族元素や第7族元素を含有する溶液の濃度や、担体への含浸、及び乾燥処理の施用回数を調整することにより、上記酸化物の担持量を制御することができる。また、第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度は、特に限定されない。

[0046] 第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させ、乾燥させた後、さらに金属（第6族元素、第7族元素）を還元する際の温度（焼成温度）は、特に限定されないが、例えば、水素雰囲気において400～700℃が好ましく、より好ましくは450～550℃である。なお、上記還元処理は、特に、後述のその他の金属としてパラジウム及び白金以外の金属が担体に担持されている場合や、当該その他の金属が担体に担持されていない場合などには、実施することが好ましい。

[0047] 上記還元処理の後、必要に応じて、パッシベーションを行ってもよい。パッシベーションを行うことにより、本発明の触媒（1）の取り扱いが容易となる傾向がある。なお、パッシベーションは公知乃至慣用の方法で実施することができ、特に限定されないが、例えば、室温付近の温度で酸素雰囲気に曝露することによって実施することができる。

[0048] 本発明の触媒（1）は、さらに、上記担体に担持された、第6族元素及び

第7族元素以外の金属（金属元素：「その他の金属」と称する場合がある）を含むことが好ましい。即ち、本発明の触媒（1）は、担体と、該担体に担持された上記酸化物と、上記担体に担持されたその他の金属とを含む触媒（従って、上記担体（同一の担体）に上記酸化物と上記その他の金属とが担持されている）であることが好ましい。上記その他の金属としては、第6族元素及び第7族元素以外の金属であればよく、特に限定されないが、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの収率の観点で、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、及び銅（Cu）からなる群より選択された少なくとも一種の金属が好ましい。本発明の触媒（1）が、上記担体に担持されたその他の金属を含むことにより、1, 4-アンヒドロエリスリトールの転化率及び3-ヒドロキシテトラヒドロフランの選択率がいっそう向上する傾向がある。

[0049] 本発明の触媒（1）に含まれる上記その他の金属の態様は、特に限定されないが、例えば、金属単体、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属錯体として担体に担持された状態で含まれる態様などが挙げられる。

[0050] 上記その他の金属を上記担体に担持させる方法は特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法を利用することができる。具体的には、例えば、上記担体に上記酸化物を担持させる方法と同様に担持させることができ、上記その他の金属を含有する溶液を担体に含浸し、乾燥させた後、さらに必要に応じて還元する（その他の金属を還元する）ことなどが挙げられる。より具体的には、例えば、第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させ、次いで、乾燥させた後の担体に対して、さらに上記その他の金属を含有する溶液を含浸させ、乾燥させた後、さらに必要に応じて還元する方法等が挙げられる。なお、上記その他の金属を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度、及び上記その他の金属を還元する際の温度は特に限定されない。また、上述の第6族元素や第7族元素を含有する溶液を含浸させた後の還元処理と、その他の金属を含有する溶液を含浸させた後の還元処理とは、例えば、両溶液の含浸後、水素雰囲気において加熱（

例えば、加熱温度は400～700℃が好ましく、より好ましくは450～550℃)することにより、同時に実施することもできる。

[0051] 本発明の触媒(1)が上記担体に担持された上記その他の金属を含む場合、上記酸化物を構成する第6族元素及び第7族元素(二種以上を含有する場合にはこれらの総量)と、上記その他の金属(二種以上を含有する場合にはこれらの総量)との割合(モル比、金属換算)[その他の金属/第6族元素及び第7族元素]は、特に限定されないが、50/1～1/500が好ましく、より好ましくは50/1～1/6が好ましく、さらに好ましくは4/1～1/4である。上記その他の金属の使用量は、1,4-アンヒドロエリスリトールと水素とを反応させる温度や時間などによって、上記範囲内で適宜調整することができる。

[0052] 本発明の触媒(1)の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、100～10000 μ mが好ましく、より好ましくは1000～10000 μ mである。また、本発明の触媒(1)の形状は、特に限定されないが、例えば、粉末状、粒状、成型(成型体状)などが挙げられる。

[0053] [水素化反応工程A]

本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法における水素化反応工程Aは、好ましくは本発明の触媒(1)の存在下、1,4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により1,3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程である。上記1,4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応は、本発明の触媒(1)(固体)の存在下、気体状の(気化させた)1,4-アンヒドロエリスリトールと水素とを反応させる気固二相系の反応であってもよいし、本発明の触媒(1)(固体)の存在下、液状の1,4-アンヒドロエリスリトールと水素とを反応させる気液固三相系の反応であってもよい。特に、炭素-炭素結合の開裂による炭素数が3以下の化合物の生成を抑制する観点からは、上記反応を気液固三相系で進行させることが好ましい。

[0054] より具体的には、上記水素化反応工程Aにおける1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応は、例えば、1, 4-アンヒドロエリスリトールを必須成分として含む原料液と水素とを反応器中に封入して、好ましくは本発明の触媒(1)の存在下で加熱することによって進行させることができる。なお、上記水素化反応工程Aにおいて本発明の触媒(1)は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0055] 上記原料液は、1, 4-アンヒドロエリスリトールの他に、例えば、水や有機溶媒等の溶媒を含有していてもよいし、溶媒を実質的に含有していなくてもよい。上記有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。上記原料液としては、中でも、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応性に優れる点で、1, 4-ジオキサンが好ましい。また、上記原料液としては、後述の脱水反応工程におけるエリスリトールの分子内脱水反応により得られた反応混合物や、該反応混合物から必要に応じて酸触媒等を除去した溶液等を使用することができる。なお、上記溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0056] 上記原料液における1, 4-アンヒドロエリスリトールの濃度(原料液100重量%に対する1, 4-アンヒドロエリスリトールの含有量)は、特に限定されないが、5~98重量%が好ましく、より好ましくは8~90重量%、さらに好ましくは10~90重量%、特に好ましくは15~80重量%である。1, 4-アンヒドロエリスリトールの濃度が5重量%を下回ると、1, 4-アンヒドロエリスリトールの反応率(転化率)が低下する場合がある。一方、1, 4-アンヒドロエリスリトールの濃度が98重量%を上回ると、粘度が高くなり、操作が煩雑になる場合がある。

[0057] 上記 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応は、固体酸の共存下で進行させてもよい。即ち、上記原料液は、上述の 1, 4-アンヒドロエリスリトール、溶媒のほか、固体酸を含有していてもよい。なお、固体酸とは、ブレンステッド酸及び／又はルイス酸（ブレンステッド酸及びルイス酸のいずれか一方又は両方）の特性を示す固体であり、ハメットの酸度関数（ H_0 ）が 6. 8 以下のものである。上記固体酸としては、公知乃至慣用の固体酸を使用することができ、特に限定されないが、例えば、担体（例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライト、シリカーアルミナなど）に無機酸類、有機酸類（例えば、有機スルホン酸類等）を担持した固体；ガリウムシリケート、アルミノシリケート、ボロシリケート等の結晶性金属シリケート（例えば、プロトン型のゼオライトである H-ZSM-5 など）；ヘテロポリ酸又はその塩；担体（例えば、シリカ、アルミナなど）にヘテロポリ酸又はその塩を担持した固体；酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）などの酸性の金属酸化物；カルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を有するポリマー（例えば、陽イオン交換樹脂など）などが挙げられる。上記固体酸としては、市販品を利用することもできる。固体酸の共存下で反応を進行させることにより、上述の 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応を促進させることができる。なお、上記固体酸は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0058] 上記固体酸の使用量（含有量）は、特に限定されないが、1, 4-アンヒドロエリスリトール 100 重量部に対して、0. 1～50 重量部が好ましく、より好ましくは 1～20 重量部である。固体酸を共存させた場合には、反応終了後、当該固体酸をろ過等により除去する工程を設けることが好ましい。

[0059] 上記反応においては、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分を共存させてもよい。即ち、上記原料液は、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分（例えば、アルコール類等）を含有していてもよい。また、上記原料液には、例えば、1, 4-アンヒドロエリスリトールの原料（エリスリ

トールや該エリスリトールの原料など）に由来する不純物（例えば、長鎖脂肪酸、金属塩、チオールやチオエーテル等の含硫黄化合物、アミン等の含窒素化合物等）が含まれる場合があるが、このような不純物は触媒を劣化させるおそれがあるため、公知乃至慣用の方法（例えば、蒸留、吸着、イオン交換、晶析、抽出等）により、原料液から除去することが好ましい。

[0060] 上記原料液は、特に限定されないが、1, 4-アンヒドロエリスリトールと、必要に応じて溶媒や固体酸、その他の成分を混合することにより得られる。混合には、公知乃至慣用の攪拌機等を使用することができる。

[0061] 上記反応（1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応）に付す水素と1, 4-アンヒドロエリスリトールのモル比〔水素（mol）／1, 4-アンヒドロエリスリトール（mol）〕は、特に限定されないが、1～100が好ましく、より好ましくは1～50、さらに好ましくは1～30である。上記モル比が1未満であると、1, 4-アンヒドロエリスリトールの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、上記モル比が100を超えると、未反応の水素を回収するための用役コストが増加する傾向がある。

[0062] 上記反応における1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応温度は、特に限定されないが、50～250℃が好ましく、より好ましくは60～220℃、さらに好ましくは70～200℃である。反応温度が50℃未満であると、1, 4-アンヒドロエリスリトールの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、反応温度が250℃を超えると、1, 4-アンヒドロエリスリトールの分解（例えば、炭素-炭素結合の開裂等）が生じやすく、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの収率が低下する場合がある。なお、反応温度は、上記反応において一定（実質的に一定）となるように制御されていてもよいし、段階的又は連続的に変化するように制御されていてもよい。

[0063] 上記反応における1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応時間は、特に限定されないが、0.1～100時間が好ましく、より好ましくは0.2～80時間、さらに好ましくは0.5～60時間である。反応時間が0.1時間未満であると、1, 4-アンヒドロエリスリトールの反応率（転化

率)が十分に上がらない場合がある。一方、反応時間が100時間を超えると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの選択率が低下する場合がある。

[0064] 上記反応における1,4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応圧力(1,4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応における水素圧)は、特に限定されないが、1~50MPaが好ましく、より好ましくは3~30MPa、さらに好ましくは5~15MPaである。反応圧力が1MPa未満であると、1,4-アンヒドロエリスリトールの反応率(転化率)が低下する場合がある。一方、反応圧力が50MPaを超えると、反応器が高度な耐圧性を備える必要があるため、製造コストが高くなる傾向がある。

[0065] 上記反応は、回分形式、半回分形式、連続流通形式等の任意の形式により実施することができる。また、所定量の1,4-アンヒドロエリスリトールから得られる3-ヒドロキシテトラヒドロフランの量を増加させたい場合には、反応終了後の未反応の1,4-アンヒドロエリスリトールを分離回収してリサイクルするプロセスを採用してもよい。このリサイクルプロセスを採用すれば、1,4-アンヒドロエリスリトールを所定量使用したときの3-ヒドロキシテトラヒドロフランの生成量を高めることができる。

[0066] 上記水素化反応工程Aにおいては、反応器として公知乃至慣用の反応器を使用することができ、例えば、回分式反応器、流動床反応器、固定床反応器などが使用できる。上記固定床反応器としては、例えば、トリクルベッド反応器を使用できる。トリクルベッド反応器とは、固体触媒が充填された触媒充填層を内部に有し、該触媒充填層に対して液体(水素化反応工程Aでは、例えば、上記原料液)と気体(水素化反応工程Aでは、水素)とを共に、反応器の上方から下向流(気液下向並流)で流通する形式の反応器(固定床連続反応装置)である。

[0067] 図1は、トリクルベッド反応器を使用した場合の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法における水素化反応工程Aの一例を示すフロー図である。図1において、1は反応器(トリクルベッド反応器)、2は原料液の供給ライン、3は水素の供給ラインを示す。また、4は反応混合物取り出しラ

イン、5は高圧気液分離器、6は水素リサイクルラインを示す。以下、図1を参照しながら、トリクルベッド反応器を使用した3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法を簡単に説明する。

[0068] まず、トリクルベッド反応器1の上方から原料液と水素とを連続的に供給し、その後、反応器の内部で原料液中の1,4-アンヒドロエリスリトールと水素とを、触媒充填層における触媒（本発明の触媒（1））の存在下で反応させ、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン（反応生成物）を生成させる。そして、当該3-ヒドロキシテトラヒドロフランを含む反応混合物をトリクルベッド反応器1の下方の反応混合物取り出しライン4から連続的に取り出し、その後、必要に応じて、高圧気液分離器5により該反応混合物から水素を分離した後、精製工程にて3-ヒドロキシテトラヒドロフランを精製・単離する。また、高圧気液分離器5により分離した水素は、水素リサイクルライン6を通じて、再度トリクルベッド反応器1に供給して反応に再利用することもできる。

[0069] 反応器としてトリクルベッド反応器を採用すると、原料である1,4-アンヒドロエリスリトールを気化することなく、気液固三相系で反応を進行させることができるため、コスト面で有利である。また、トリクルベッド反応器中では、1,4-アンヒドロエリスリトールを含む原料液が触媒表面に薄膜を形成しながら下方に流通するため、原料液と水素の界面（気液界面）から触媒表面までの距離が短く、原料液に溶解した水素の触媒表面への拡散が容易となり、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを効率的に生成することができる。また、1,4-アンヒドロエリスリトールと水素の反応生成物からの触媒の分離プロセスも不要で、触媒の再生処置も容易であるため、製造プロセスが簡便でありコスト面で優れる。

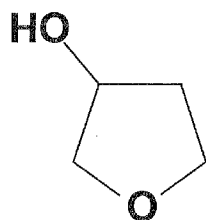
[0070] なお、上記トリクルベッド反応器の材質や形状、サイズ（例えば、塔径や塔長等）等は、特に限定されず、公知乃至慣用のトリクルベッド反応器の中から、反応の規模等に応じて適宜選択することができる。また、上記トリクルベッド反応器は、単一の反応管により構成されるものであってもよいし、

複数の反応管により構成された多段反応器であってもよい。上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合の反応管の数は、適宜選択でき、特に限定されない。また、上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合には、当該反応器は、複数の反応管が直列に設置されたものであってもよいし、複数の反応管が並列に配置されたものであってもよい。

[0071] 更に、トリクルベッド反応器の内部における触媒充填層は、必要に応じて、例えば、反応熱による過熱を抑制するために2以上の位置に分割（分離）して配置してもよい。

[0072] 上記水素化反応工程Aにより、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応の反応生成物として、3-ヒドロキシテトラヒドロフランが生成する。3-ヒドロキシテトラヒドロフランは、下記式（2）で表される。

[化2]



(2)

[0073] 本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法は、上記水素化反応工程A以外にも、必要に応じてその他の工程を含んでもよい。その他の工程としては、例えば、原料液と水素を反応器に供給する前に、原料液を調製・精製する工程、反応器から排出（流出）された反応混合物（例えば、1, 4-アンヒドロエリスリトール、水素、及び3-ヒドロキシテトラヒドロフランなどの生成物の混合物）を分離・精製する工程等が挙げられる。なお、これらの工程は、上記水素化反応工程Aとは別ラインで実施してもよく、上記水素化反応工程Aと一連の工程として（インラインで）実施してもよい。

[0074] 本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法は、例えば、水素化反応工程Aの前に、該工程における原料の1, 4-アンヒドロエリスリト

ールを生成させる工程を含んでいてもよい。1, 4-アンヒドロエリスリトールを生成させる工程としては、特に、エリスリトールの分子内脱水反応により1, 4-アンヒドロエリスリトールを生成させる工程（「脱水反応工程」と称する場合がある）が好ましい。

[0075] [脱水反応工程]

上記脱水反応工程におけるエリスリトールの分子内脱水反応は、周知の方法により実施することができ、特に限定されないが、例えば、酸触媒の存在下でエリスリトールを加熱することにより進行させることができる。なお、上記脱水反応工程は、上記水素化反応工程Aとは別ラインで実施してもよいし、上記水素化反応工程Aと一連の工程として実施してもよい。

[0076] 上記脱水反応工程において原料として使用されるエリスリトールは、特に限定されず、化学合成により製造されたエリスリトールであってもよいし、グルコース等の糖類から発酵技術で誘導されるエリスリトールであってもよい。中でも、環境への負荷を低減する観点からは、グルコース等の糖類から発酵技術で誘導されるエリスリトールを使用することが好ましい。また、当該脱水反応工程により得られた反応混合物から回収したエリスリトール（未反応のエリスリトール）を再利用することもできる。

[0077] 上記脱水反応工程において使用される酸触媒としては、公知乃至慣用の酸を使用することができ、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸、臭化水素酸、過塩素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸；陽イオン交換樹脂、ゼオライト、シリカアルミナ、ヘテロポリ酸（例えば、リンモリブデン酸など）などの固体酸などが挙げられる。中でも、生成物等からの分離及び再生処理が容易である点で、固体酸が好ましい。なお、上記酸触媒としては市販品を使用することもでき、例えば、固体酸の市販品として商品名「Amberlyst」（ダウ・ケミカル社製）、商品名「ナフィオン」（デュポン（株）製）などが例示される。なお、酸（酸触媒）は一種を単

独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0078] 上記反応（分子内脱水反応）は、溶媒の非存在下で進行させることもできるし、溶媒の存在下で進行させることもできる。上記溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）などの高極性の有機溶媒などが挙げられる。中でも、反応性に優れる点、及び取り扱いや廃棄が容易である点で、溶媒として水を少なくとも含有することが好ましい。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0079] 上記反応（分子内脱水反応）の反応温度（加熱温度）は、特に限定されないが、40～240℃が好ましく、より好ましくは80～200℃、さらに好ましくは120～180℃である。反応温度を上記範囲に制御することによって、エリスリトールの分子内脱水反応をより効率的に進行させることができる。なお、反応温度は、反応において一定（実質的に一定）となるように制御されていてもよいし、段階的又は連続的に変化するように制御されていてもよい。

[0080] 上記反応（分子内脱水反応）の時間（反応時間）は、特に限定されないが、1～100時間が好ましく、より好ましくは2～50時間、さらに好ましくは3～30時間である。反応時間が1時間未満であると、エリスリトールの反応率（転化率）が十分に上がらない場合がある。一方、反応時間が100時間を超えると、コスト面で不利となる場合がある。

[0081] 上記反応（分子内脱水反応）は、空気雰囲気下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下などのいずれの雰囲気下においても実施することができる。特に、1,4-アンヒドロエリスリトールの選択率向上の観点からは、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。また、上記反応（分子内脱水反応）は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。

。特に、エリスリトールの転化率向上の観点からは、加圧下で実施することが好ましい。例えば、水を溶媒として使用する場合には、加圧下で反応を実施することにより反応温度を100℃以上に高くできるため、エリスリトールの転化率を効率的に高めることができる。

[0082] 上記反応（分子内脱水反応）は、回分形式、半回分形式、連続流通形式等の任意の形式により実施することができる。

[0083] 上記脱水反応工程により、1, 4-アンヒドロエリスリトールが生成する。このようにして得られた1, 4-アンヒドロエリスリトールは、その後、上記水素化反応工程Aにおける原料として使用されるが、脱水反応工程により得られた反応混合物から公知乃至慣用の方法（例えば、蒸留、吸着、イオン交換、晶析、抽出等）により単離した上で使用することもできるし、上記反応混合物から単離することなく（必要に応じて酸触媒などを取り除いた上で）使用することもできる。

[0084] <1, 3-ブタンジオールの製造方法>

本発明の1, 3-ブタンジオールの製造方法は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により、1, 3-ブタンジオールを生成させる工程（「水素化反応工程B」と称する場合がある）を必須の工程として含むことを特徴としている。

[0085] [3-ヒドロキシテトラヒドロフラン]

上記水素化反応工程Bにおいて原料として使用される3-ヒドロキシテトラヒドロフランとしては、例えば、上述の本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法（水素化反応工程A、又は、脱水反応工程及び水素化反応工程Aを含む方法）により得られたものを使用することもできるし、その他の方法により得られたものを使用することもできる。中でも、前者の方法で得られた3-ヒドロキシテトラヒドロフラン（1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により製造された3-ヒドロキシテトラヒドロフラン）を使用することにより、環境負荷の低減に寄与することができる。

[0086] [水素]

上記水素化反応工程Bにおいて使用される水素（水素ガス）は、実質的に水素のみの状態で使用することもできるし、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス等により希釈した状態で使用することもできる。また、上記水素化反応工程Bを経た結果得られる反応混合物から回収した水素（未反応の水素）を再利用することもできる。

[0087] [触媒]

上記水素化反応工程Bにおける3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応は、触媒（3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により1, 3-ブタンジオールを生成させる反応に用いられる、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの水素化反应用触媒）の存在下で進行させることが好ましい。触媒を使用することにより上記反応が促進され、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの転化率が向上し、1, 3-ブタンジオールの選択率が向上する傾向がある。

[0088] 上記触媒としては、特に、1, 3-ブタンジオールの収率の観点で、担体と、該担体に担持されたイリジウム（I r）、レニウム（R e）、ルテニウム（R u）、モリブデン（M o）、及びタングステン（W）からなる群より選択された少なくとも一種の金属（金属成分；以下、「イリジウム等」と称する場合がある）とを含む触媒（「本発明の触媒（2）」と称する場合がある）が好ましい。本発明の触媒（2）における上記イリジウム等は、担体に担持されていればよく、その形態（状態）は特に限定されない。上記イリジウム等の形態としては、例えば、金属単体、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属錯体などの形態が挙げられる。中でも、本発明の触媒（2）は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応の反応性の観点で、担体に担持されたイリジウム又はレニウムを少なくとも含むことが好ましく、担体に担持されたイリジウム及びレニウムを少なくとも含むことが特に好ましい。

[0089] 上記担体としては、触媒の担体として使用される公知乃至慣用の担体を使用することができ、特に限定されないが、例えば、無機酸化物や活性炭等の

無機物担体、イオン交換樹脂等の有機物担体などが挙げられる。上記担体としては、中でも、反応活性に優れる点で、無機酸化物が好ましい。上記無機酸化物としては、例えば、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO)、これらの無機酸化物の二種以上の複合体（例えば、ゼオライト等）などが挙げられる。上記無機酸化物の中でも、特に、反応活性に優れる点で、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物が好ましい。なお、本発明の触媒（２）において上記担体は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0090] 上記担体の比表面積は、特に限定されないが、イリジウム等を高分散に配置でき、上記金属の凝集を抑制することができ、単位重量当たりの触媒活性を向上することができる点で、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば、 $50\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ ）が好ましい。上記担体の比表面積が上記範囲を下回ると、単位重量当たりの触媒活性が低下する傾向がある。

[0091] 上記担体の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、 $100\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1000\sim10000\text{ }\mu\text{m}$ である。また、上記担体の形状は、粉末状、粒状、成型（成型体状）などのいずれであってもよく、特に限定されない。

[0092] 上記イリジウム等の担体への担持量（二種以上の金属を含む場合にはこれらの総量）（金属原子換算）としては、特に限定されないが、イリジウム等と担体の総量（ 100 重量％）に対して、 $0.01\sim50$ 重量％が好ましく、より好ましくは $0.01\sim20$ 重量％、さらに好ましくは $0.5\sim15$ 重量％、特に好ましくは $1.0\sim10$ 重量％である。イリジウム等の担持量が 0.01 重量％未満であると、 3 -ヒドロキシテトラヒドロフランの転化率が低下する傾向がある。一方、イリジウム等の担持量が 50 重量％を超える

と、不経済となる場合がある。

[0093] 上記イリジウム等（特に、イリジウム）の担体への担持方法としては、特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法を利用することができる。具体的には、例えば、イリジウム等を含有する溶液（例えば、イリジウムの場合には塩化イリジウム酸の水溶液等）を担体に含浸させた後、乾燥させ、次いで焼成する方法により担持させることができる。なお、イリジウム等を含有する溶液の濃度や、担体への含浸、及び乾燥処理の施用回数を調整することにより、イリジウム等の担持量を制御することができる。また、イリジウム等を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度は、特に限定されない。担体に二種以上のイリジウム等を担持させる場合には、イリジウム等を含有する溶液の二種以上を使用して、上記方法により担持させることができる。

[0094] イリジウム等を含有する溶液を含浸させ、乾燥させた後の担体を焼成する際の温度（焼成温度）は、特に限定されないが、例えば、大気中において400～700℃が好ましく、より好ましくは450～550℃である。また、焼成する際の雰囲気は、上述のように大気中に限定されず、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元性ガス雰囲気等で焼成することもできる。

[0095] 特に、本発明の触媒（2）が担体に担持されたイリジウム及びレニウムを少なくとも含有する場合、イリジウムとレニウムの割合（モル比、金属換算）〔イリジウム／レニウム〕は、特に限定されないが、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの転化率の観点で、50／1～1／6が好ましく、より好ましくは4／1～1／4、さらに好ましくは3／1～1／3である。

[0096] 本発明の触媒（2）の平均粒径は、特に限定されないが、反応性の点や、連続流通形式で反応を実施する場合の過剰な圧力損失を伴わない点で、100～10000μmが好ましく、より好ましくは1000～10000μmである。また、本発明の触媒（2）の形状は、特に限定されないが、例えば、粉末状、粒状、成型（成型体状）などが挙げられる。

[0097] [水素化反応工程B]

本発明の1, 3-ブタンジオールの製造方法における水素化反応工程Bは、好ましくは本発明の触媒(2)の存在下、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により1, 3-ブタンジオールを生成させる工程である。3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応は、本発明の触媒(2)(固体)の存在下、気体状の(気化させた)1, 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素とを反応させる気固二相系の反応であってもよいし、本発明の触媒(2)(固体)の存在下、液状の3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素とを反応させる気液固三相系の反応であってもよい。特に、炭素-炭素結合の開裂による炭素数が3以下の化合物の生成を抑制する観点からは、上記反応を気液固三相系で進行させることが好ましい。

[0098] より具体的には、水素化反応工程Bにおける3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応は、例えば、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを必須成分として含む原料液と水素とを反応器中に封入して、本発明の触媒(2)の存在下で加熱することによって進行させることができる。なお、水素化反応工程Bにおいて本発明の触媒(2)は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0099] 上記原料液は、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの他に、例えば、水や有機溶媒等の溶媒を含有していてもよいし、溶媒を実質的に含有していなくてもよい。上記有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)などの高極性の有機溶媒などが挙げられる。上記原料液としては、中でも、反応性に優れる点、及び取り扱いや廃棄が容易である点で、溶媒として水を少なくとも含有することが好ましい。なお、溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0100] 上記原料液における3-ヒドロキシテトラヒドロフランの濃度(原料液1

00重量%に対する3-ヒドロキシテトラヒドロフランの含有量)は、特に限定されないが、5~98重量%が好ましく、より好ましくは8~90重量%、さらに好ましくは10~90重量%、特に好ましくは15~80重量%である。3-ヒドロキシテトラヒドロフランの濃度が5重量%を下回ると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの反応率(転化率)が低下する場合がある。一方、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの濃度が98重量%を上回ると、粘度が高くなり、操作が煩雑になる場合がある。

[0101] 上記3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応は、酸の共存下で進行させてもよい。即ち、上記原料液は、上述の3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、溶媒のほか、酸を含有していてもよい。上記酸としては、特に限定されず、公知乃至慣用の酸、例えば、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。酸の共存下で反応を進行させることにより、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応を促進させることができる。なお、酸は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0102] 上記酸の使用量(含有量)は、特に限定されないが、触媒に含まれるイリジウム等(金属換算、二種以上が含まれる場合にはこれらの総量)に対して、0.1~10モル倍が好ましく、より好ましくは0.5~3モル倍である。酸を共存させた場合には、反応終了後、当該酸を中和する工程を設けることが好ましい。

[0103] 上記反応においては、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分を共存させてもよい。即ち、上記原料液は、本発明の効果を阻害しない範囲でその他の成分(例えば、アルコール類等)を含有していてもよい。また、上記原料液には、例えば、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの原料(エリスリトール、1,4-アンヒドロエリスリトール、これらの原料など)に由来する不純物(例えば、長鎖脂肪酸、金属塩、チオールやチオエーテル等の含硫黄化合物、アミン等の含窒素化合物等)が含まれる場合があるが、このような不純物は触媒を劣化させる恐れがあるため、公知乃至慣用の方法(例えば

、蒸留、吸着、イオン交換、晶析、抽出等）により、原料液から除去することが好ましい。

[0104] 上記原料液は、特に限定されないが、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと、必要に応じて溶媒や酸、その他の成分を均一に混合することにより得られる。混合には、公知乃至慣用の攪拌機等を使用することができる。

[0105] 反応（3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応）に付す水素と3-ヒドロキシテトラヒドロフランのモル比〔水素（mol）／3-ヒドロキシテトラヒドロフラン（mol）〕は、特に限定されないが、1～100が好ましく、より好ましくは1.5～50、さらに好ましくは2～30である。上記モル比が1未満であると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、上記モル比が100を超えると、未反応の水素を回収するための用役コストが増加する傾向がある。

[0106] 上記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応温度は、特に限定されないが、50～200℃が好ましく、より好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～130℃である。反応温度が50℃未満であると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、反応温度が200℃を超えると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの分解（例えば、炭素-炭素結合の開裂等）が生じやすく、1, 3-ブタンジオールの選択率が低下する場合がある。なお、反応温度は、上記反応において一定（実質的に一定）となるように制御されていてもよいし、段階的又は連続的に変化するように制御されていてもよい。

[0107] 上記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応時間は、特に限定されないが、0.1～100時間が好ましく、より好ましくは0.2～10時間、さらに好ましくは0.5～8時間である。反応時間が0.1時間未満であると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの反応率（転化率）が十分に上がらない場合がある。一方、反応時間が100時間を超えると、1, 3-ブタンジオールの選択率が低下する場合がある。

[0108] 上記反応における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応圧力（

3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応における水素圧)は、特に限定されないが、1~50 MPaが好ましく、より好ましくは3~30 MPa、さらに好ましくは5~15 MPaである。反応圧力が1 MPa未満であると、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの反応率(転化率)が低下する場合がある。一方、反応圧力が50 MPaを超えると、反応器が高度な耐圧性を備える必要があるため、製造コストが高くなる傾向がある。

[0109] 上記反応は、回分形式、半回分形式、連続流通形式等の任意の形式により実施することができる。また、所定量の3-ヒドロキシテトラヒドロフランから得られる1, 3-ブタンジオールの量を増加させたい場合には、反応終了後の未反応の3-ヒドロキシテトラヒドロフランを分離回収してリサイクルするプロセスを採用してもよい。このリサイクルプロセスを採用すれば、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを所定量使用したときの1, 3-ブタンジオールの生成量を高めることができる。

[0110] 上記水素化反応工程Bにおいては、反応器として公知乃至慣用の反応器を使用することができ、例えば、回分式反応器、流動床反応器、固定床反応器などが使用できる。上記固定床反応器としては、例えば、図1に示すトリクルベッド反応器を使用することもできる。図1は、トリクルベッド反応器を使用した場合の1, 3-ブタンジオールの製造方法における水素化反応工程Bの一例を示すフロー図でもある。以下、図1を参照しながら、トリクルベッド反応器を使用した1, 3-ブタンジオールの製造方法を簡単に説明する。

[0111] まず、トリクルベッド反応器1の上方から原料液と水素とを連続的に供給し、その後、反応器の内部で原料液中の3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素とを、触媒充填層における触媒の存在下で反応させ、1, 3-ブタンジオール(反応生成物)を生成させる。そして、当該1, 3-ブタンジオールを含む反応混合物をトリクルベッド反応器1の下方の反応混合物取り出しライン4から連続的に取り出し、その後、必要に応じて、高圧気液分離器5により該反応混合物から水素を分離した後、精製工程にて1, 3-ブタンジ

オールを精製・単離する。また、高圧気液分離器 5 により分離した水素は、水素リサイクルライン 6 を通じて、再度トリクルベッド反応器 1 に供給して反応に再利用することもできる。

[0112] 反応器としてトリクルベッド反応器を採用すると、原料である 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを気化することなく、気液固三相系で反応を進行させることができるため、コスト面で有利である。また、トリクルベッド反応器中では、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを含む原料液が触媒表面に薄膜を形成しながら下方に流通するため、原料液と水素の界面（気液界面）から触媒表面までの距離が短く、原料液に溶解した水素の触媒表面への拡散が容易となり、1, 3-ブタンジオールを効率的に生成することができる。また、3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素の反応生成物からの触媒の分離プロセスも不要で、触媒の再生処置も容易であるため、製造プロセスが簡便でありコスト面で優れる。

[0113] なお、上記トリクルベッド反応器の材質や形状、サイズ（例えば、塔径や塔長等）等は、特に限定されず、公知乃至慣用のトリクルベッド反応器の中から、反応の規模等に応じて適宜選択することができる。また、上記トリクルベッド反応器は、単一の反応管により構成されるものであってもよいし、複数の反応管により構成された多段反応器であってもよい。上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合の反応管の数は、適宜選択でき、特に限定されない。また、上記トリクルベッド反応器が多段反応器である場合には、当該反応器は、複数の反応管が直列に設置されたものであってもよいし、複数の反応管が並列に配置されたものであってもよい。

[0114] 更に、トリクルベッド反応器の内部における触媒充填層は、必要に応じて、例えば、反応熱による過熱を抑制するために 2 以上の位置に分割（分離）して配置してもよい。

[0115] 本発明の 1, 3-ブタンジオールの製造方法は、上記水素化反応工程 B 以外にも、必要に応じてその他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、原料液と水素を反応器に供給する前に、原料液を調製・精製

する工程、反応器から排出（流出）された反応混合物（例えば、３－ヒドロキシテトラヒドロフラン、水素、及び１，３－ブタンジオールなどの混合物）を分離・精製する工程等が挙げられる。なお、これらの工程は、上記水素化反応工程Ｂとは別ラインで実施してもよく、上記水素化反応工程Ｂと一連の工程として（インラインで）実施してもよい。

- [0116] 本発明の１，３－ブタンジオールの製造方法は、例えば、水素化反応工程Ｂの前に、該工程における原料である３－ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含んでいてもよい。３－ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程としては、特に、上述の本発明の３－ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法における水素化反応工程Ａ（又は、脱水反応工程及び水素化反応工程Ａ）が挙げられる。

実施例

- [0117] 以下、実施例により本発明をさらに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。

- [0118] 実施例１ a

〔触媒（９．９ w t % WO_x/C ）の製造〕

タングステン酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）０．１４０２ gを、７０～９０℃の蒸留水１５ m Lに溶解させ、水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック（商品名「V u l c a n X C 7 2」、C A B O T社製）０．９０１３ gに、液だまりができないように上記水溶液を５回に分けて全量加え、７０～９０℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて１１０℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径０．６ c mの流通型触媒還元装置に充填し、３０ c c／分で水素を流通させながら１０℃／分の速度で昇温させ、５００℃に到達した後、３０分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、３０分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を２％酸素（バランスH e）ガスに切り替えて、２時間パッシベーションを実施し、触媒（９．９ w t % WO_x/C ）を得た。

[0119] 実施例 2 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム (I I) 水溶液 (Pd : 5.07%、エヌ・イーケムキャット社製) 0.2818 g を、蒸留水 5 mL で希釈した水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「Vulcan XC72」、CABOT 社製) 0.8870 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム (I I) の希釈水溶液を 2 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させて、触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/C) を得た。

[0120] 実施例 3 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Pt/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、ビス (アセチルアセトナト) 白金 0.0528 g を、アセトン 5 mL に溶解させた溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「Vulcan XC72」、CABOT 社製) 0.8751 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記ビス (アセチルアセトナト) 白金の溶液を 2 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させて、触媒 (9.9 wt % WO_x -Pt/C) を得た。

[0121] 実施例 4 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Fe/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸鉄 (III) 九水和物 0.0542 g を、水 5 mL に溶解させた水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「Vulcan XC72」、CABOT社製) 0.8938 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸鉄 (III) 水溶液を 2 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径 0.6 cm の流通型触媒還元装置に充填し、30 cc/分で水素を流通させながら 10℃/分の速度で昇温させ、500℃に到達した後、30 分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30 分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を 2%酸素 (バランス He) ガスに切り替えて、2 時間パッシベーションを実施し、触媒 (9.9 wt % WO_x -Fe/C) を得た。

[0122] 実施例 5 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Co/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸コバルト (III) 六水和物 0.0391 g を、水 5 mL に溶解させた水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「Vulcan XC72」、CABOT社製) 0.8938 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸コバルト (III) 水溶液を 2 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸

させた後、乾燥機内にて 110°C で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径 0.6 cm の流通型触媒還元装置に充填し、 $30\text{ cc}/\text{分}$ で水素を流通させながら $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、 500°C に到達した後、 30 分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、 30 分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を 2% 酸素（バランス He ）ガスに切り替えて、 2 時間パッシベーションを実施し、触媒（ $9.9\text{ wt}\% \text{WO}_x - \text{Co}/\text{C}$ ）を得た。

[0123] 実施例 6 a

[触媒（ $9.9\text{ wt}\% \text{WO}_x - \text{Ni}/\text{C}$ ）の製造]

タングステン酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製） 0.1402 g を、 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸ニッケル（ II ）六水和物 0.0391 g を、水 5 mL に溶解させた水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック（商品名「Vulcan XC72」、CABOT 社製） 0.8934 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110°C で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸ニッケル（ II ）水溶液を 2 回に分けて全量加え、 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110°C で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径 0.6 cm の流通型触媒還元装置に充填し、 $30\text{ cc}/\text{分}$ で水素を流通させながら $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、 500°C に到達した後、 30 分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、 30 分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を 2% 酸素（バランス He ）ガスに切り替えて、 2 時間パッシベーションを実施し、触媒（ $9.9\text{ wt}\% \text{WO}_x - \text{Ni}/\text{C}$ ）を得た。

[0124] 実施例 7 a

[触媒（ $9.9\text{ wt}\% \text{WO}_x - \text{Cu}/\text{C}$ ）の製造]

タングステン酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製） 0.1402 g を

、70～90℃の蒸留水15 mLに溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸銅（ⅠⅠ）三水和物0.0324 gを、水5 mLに溶解させた水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック（商品名「Vulcan XC72」、CABOT社製）0.8927 gに、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を5回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸銅（ⅠⅠ）水溶液を2回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた。

上記で得たものの全量を内径0.6 cmの流通型触媒還元装置に充填し、30 cc／分で水素を流通させながら10℃／分の速度で昇温させ、500℃に到達した後、30分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を2%酸素（バランスHe）ガスに切り替えて、2時間パッシベーションを実施し、触媒（9.9 wt %WO_x-Cu/C）を得た。

[0125] 実施例1-1

[3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造]

ガラス製のオートクレーブ用内筒にスターラーチップと、秤量した実施例1aで得られた触媒（9.9 wt %WO_x/C）150 mgと、1,4-ジオキササン4 gと、1,4-アンヒドロエリスリトール1 gとを入れた。上記オートクレーブ用内筒を190 mLオートクレーブに入れ、蓋をした。次いで、オートクレーブの内部に1 MPaの水素を張り込んだ後に排気する操作を3回繰り返し、内部の空気をオートクレーブから追い出した。このオートクレーブに、水素を反応温度である180℃で8 MPaを示すよう、室温で5 MPaを示すように充填した。

続いて、上記オートクレーブをマグネットスターラー付加熱装置にセットし、反応器内部（オートクレーブ内部）の温度が180℃になるように加熱しながら、16時間加熱した。その後、室温まで冷却し、オートクレーブ内

部の水素を解放し、放圧した。

反応後の溶液は、ガスクロマトグラフィー（ガスクロマトグラフ装置：「GC-2014」（（株）島津製作所製）、GCカラム：TC-WAX、DB-FFAP、検出器：FID）を用いて分析した。これより、1, 4-アンヒドロエリスリトールの転化率、生成物の選択率を算出した。分析結果を表2に示す。

[0126] 実施例1-2～1-7

使用した触媒を表1に示すものに変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表2に示す。なお、表1の「還元処理」の欄に記載の温度は触媒製造時の還元処理の温度を示す。表1の「還元処理」の欄における「None」は、触媒製造時に還元処理を行わなかったことを意味し、以下の実施例においても同様である。また、表1の「M/W」は、担体に担持されたタングステン（W）と、タングステン以外の金属（M）の割合（モル比）を意味する。

[0127] [表1]

	触媒		M/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例1-1	9.9wt%WO _x /C	実施例1a	0	150	773	453	8.0	16
実施例1-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例1-3	9.9wt%WO _x -Pt/C	実施例3a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例1-4	9.9wt%WO _x -Fe/C	実施例4a	0.25	150	773	453	8.0	16
実施例1-5	9.9wt%WO _x -Co/C	実施例5a	0.25	150	773	453	8.0	16
実施例1-6	9.9wt%WO _x -Ni/C	実施例6a	0.25	150	773	453	8.0	16
実施例1-7	9.9wt%WO _x -Cu/C	実施例7a	0.25	150	773	453	8.0	16

[0128] [表2]

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例1-1	16.5	16.0	47.8	5.7	0.0	0.0	2.9	0.0	6.0	0.0	2.5	19.1
実施例1-2	43.7	8.3	68.9	1.2	0.0	0.0	9.5	0.0	0.7	0.0	1.1	10.2
実施例1-3	47.5	3.5	63.4	1.8	0.0	0.0	11.2	0.0	1.8	0.4	1.2	16.8
実施例1-4	11.8	2.4	50.7	1.9	0.0	0.0	3.6	0.0	1.2	0.0	1.6	38.6
実施例1-5	17.8	3.0	56.3	4.4	0.0	0.0	2.7	0.0	1.0	0.0	2.1	30.5
実施例1-6	24.2	7.5	53.3	4.9	0.0	0.0	3.5	0.0	1.3	0.0	1.9	27.6
実施例1-7	17.2	5.0	61.2	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0	2.4	0.0	2.7	24.4

[0129] 実施例8 a

[触媒（9.9wt%WO_x/C BP2000）の製造]

商品名「Vulcan XC72」（カーボンブラック、CABOT社製）の代わりに、商品名「BP2000」（カーボンブラック、CABOT社製）0.9013gを使用したこと以外は実施例1aと同様にして、触媒（9.9wt%WO_x/C）を得た。

[0130] 実施例9a

[触媒（9.9wt%WO_x/C Shirasagi FAC-10）の製造]

商品名「Vulcan XC72」（カーボンブラック、CABOT社製）の代わりに、商品名「Shirasagi FAC-10」（カーボンブラック、日本エンバイロケミカルズ（株）製）0.9013gを使用したこと以外は実施例1aと同様にして、触媒（9.9wt%WO_x/C）を得た。

[0131] 実施例10a

[触媒（9.9wt%WO_x/C Shirasagi M）の製造]

商品名「Vulcan XC72」（カーボンブラック、CABOT社製）の代わりに、商品名「Shirasagi M」（カーボンブラック、日本エンバイロケミカルズ（株）製）0.9013gを使用したこと以外は実施例1aと同様にして、触媒（9.9wt%WO_x/C）を得た。

[0132] 実施例11a

[触媒（9.9wt%WO_x/C Shirasagi C）の製造]

商品名「Vulcan XC72」（カーボンブラック、CABOT社製）の代わりに、商品名「Shirasagi C」（カーボンブラック、日本エンバイロケミカルズ（株）製）0.9013gを使用したこと以外は実施例1aと同様にして、触媒（9.9wt%WO_x/C）を得た。

[0133] 実施例12a

[触媒（9.9wt%WO_x/C Carboraffin）の製造]

商品名「Vulcan XC72」（カーボンブラック、CABOT社製）の代わりに、商品名「Carboraffin」（カーボンブラック、日本エンバイロケミカルズ（株）製）0.9013gを使用したこと以外は実

施例 1 a と同様に、触媒 (9.9 wt %WO_x/C) を得た。

[0134] 実施例 1 3 a

[触媒 (9.9 wt %WO_x/TiO₂) の製造]

商品名「Vulcan XC72」(カーボンブラック、CABOT社製)の代わりに、商品名「TIO-4」(チタニア、日本アエロジル(株)製) 0.9013 g を使用したこと以外は実施例 1 a と同様に、触媒 (9.9 wt %WO_x/TiO₂) を得た。

[0135] 実施例 1 4 a

[触媒 (9.9 wt %WO_x/ZrO₂) の製造]

商品名「Vulcan XC72」(カーボンブラック、CABOT社製)の代わりに、ジルコニア(和光純薬工業(株)製) 0.9013 g を使用したこと以外は実施例 1 a と同様に、触媒 (9.9 wt %WO_x/ZrO₂) を得た。

[0136] 実施例 1 5 a

[触媒 (9.9 wt %WO_x/MgO) の製造]

商品名「Vulcan XC72」(カーボンブラック、CABOT社製)の代わりに、商品名「500A」(マグネシア、宇部興産(株)製) 0.9013 g を使用したこと以外は実施例 1 a と同様に、触媒 (9.9 wt %WO_x/MgO) を得た。

[0137] 実施例 1 6 a

[触媒 (9.9 wt %WO_x/SiO₂) の製造]

商品名「Vulcan XC72」(カーボンブラック、CABOT社製)の代わりに、商品名「G-6」(シリカ、富士シリシア化学(株)製) 0.9013 g を使用したこと以外は実施例 1 a と同様に、触媒 (9.9 wt %WO_x/SiO₂) を得た。

[0138] 実施例 1 7 a

[触媒 (9.9 wt %WO_x/Al₂O₃) の製造]

商品名「Vulcan XC72」(カーボンブラック、CABOT社製)

）の代わりに、商品名「KH O-24」（アルミナ、住友化学（株）製）0.9013 g を使用したこと以外は実施例 1 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x/Al₂O₃）を得た。

[0139] 実施例 2-1 ~ 2-11

使用した触媒を表 3 に示すものに変更したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表 4 に示す。

[0140] [表3]

（表 3）

	触媒		触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造					
実施例2-1	9.9wt%WO _x /C	実施例1a	150	773	453	8.0	16
実施例2-2	9.9wt%WO _x /C	実施例8a	150	773	453	8.0	16
実施例2-3	9.9wt%WO _x /C	実施例9a	150	773	453	8.0	16
実施例2-4	9.9wt%WO _x /C	実施例10a	150	773	453	8.0	16
実施例2-5	9.9wt%WO _x /C	実施例11a	150	773	453	8.0	16
実施例2-6	9.9wt%WO _x /C	実施例12a	150	773	453	8.0	16
実施例2-7	9.9wt%WO _x /TiO ₂	実施例13a	150	773	453	8.0	16
実施例2-8	9.9wt%WO _x /ZrO ₂	実施例14a	150	773	453	8.0	16
実施例2-9	9.9wt%WO _x /MgO	実施例15a	150	773	453	8.0	16
実施例2-10	9.9wt%WO _x /SiO ₂	実施例16a	150	773	453	8.0	16
実施例2-11	9.9wt%WO _x /Al ₂ O ₃	実施例17a	150	773	453	8.0	16

[0141] [表4]

（表 4）

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例2-1	16.5	16.0	47.8	5.7	0.0	0.0	2.9	0.0	6.0	0.0	2.5	19.1
実施例2-2	13.1	3.4	61.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	32.9
実施例2-3	13.3	7.0	49.4	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	3.4	34.0
実施例2-4	13.3	2.4	57.9	3.0	0.0	0.0	1.1	0.0	1.2	0.0	3.1	31.2
実施例2-5	9.5	6.3	19.1	13.9	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	58.1
実施例2-6	6.1	6.2	35.8	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	2.7	49.1
実施例2-7	14.5	1.2	65.5	2.1	0.0	0.0	3.8	0.0	1.1	0.0	2.3	24.0
実施例2-8	12.6	4.9	48.1	3.2	0.0	0.0	4.8	0.0	2.1	0.0	2.0	34.9
実施例2-9	1.7	15.4	19.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.8	0.0	11.6	44.5
実施例2-10	15.2	5.2	60.2	3.6	0.0	0.0	1.7	0.0	1.2	0.0	3.9	24.2
実施例2-11	11.2	1.5	69.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.9

[0142] 実施例 1 8 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C）の製造]

硝酸パラジウム（11）水溶液（Pd：5.07%、エヌ・イーケムキャット社製）の使用量を4.0588 g としたこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C；W/Pd=0.25）を得た。

[0143] 実施例 19 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/ TiO_2) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム (I I) 水溶液 (Pd : 5.07%、エヌ・イーケムキャット社製) 4.0588 g を、蒸留水 5 mL で希釈した水溶液を作製した。次いで、商品名「T I O-4」(チタニア、日本アエロジル (株) 製) 0.9013 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を 5 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム (I I) の希釈水溶液を 2 回に分けて全量加え、70~90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させて、触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/ TiO_2 ; W/Pd = 0.25) を得た。

[0144] 実施例 20 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/ Al_2O_3) の製造]

商品名「T I O-4」(チタニア、日本アエロジル (株) 製) の代わりに、商品名「K H O-24」(アルミナ、住友化学 (株) 製) 0.9013 g を使用したこと以外は実施例 19 a と同様にして、触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/ Al_2O_3 ; W/Pd = 0.25) を得た。

[0145] 実施例 21 a

[触媒 (9.9 wt % WO_x -Pd/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム (和光純薬工業 (株) 製) 0.1402 g を、70~90℃の蒸留水 15 mL に溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム (I I) 水溶液 (Pd : 5.07%、エヌ・イーケムキャット社製) 4.0588 g を、蒸留水 5 mL で希釈した水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「V u l c a n X C 7 2」、C A B O T 社製) 0.8870 g に、液だまりができないように上記タングステン酸アン

モニウム水溶液を5回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム(11)の希釈水溶液を2回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径0.6cmの流通型触媒還元装置に充填し、30cc/分で水素を流通させながら10℃/分の速度で昇温させ、500℃に到達した後、30分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を2%酸素(バランスHe)ガスに切り替えて、2時間パッシベーションを実施し、触媒(9.9wt%WO_x-Pd/C; W/Pd=0.25)を得た。

[0146] 実施例22a

[触媒(9.9wt%WO_x-Pd/TiO₂)の製造]

タングステン酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製)0.1402gを、70～90℃の蒸留水15mLに溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム(11)水溶液(Pd:5.07%、エヌ・イーケムキャット社製)4.0588gを、蒸留水5mLで希釈した水溶液を作製した。次いで、商品名「TIO-4」(チタニア、日本アエロジル(株)製)0.9013gに、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を5回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム(11)の希釈水溶液を2回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径0.6cmの流通型触媒還元装置に充填し、30cc/分で水素を流通させながら10℃/分の速度で昇温させ、500℃に到達した後、30分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を2%酸素(バランス

スHe) ガスに切り替えて、2時間パッシベーションを実施し、触媒 (9.9 wt %WO_x-Pd/TiO₂; W/Pd=0.25) を得た。

[0147] 実施例23a

[触媒 (9.9 wt %WO_x-Pd/Al₂O₃) の製造]

商品名「TIO-4」(チタニア、日本アエロジル(株)製)の代わりに、商品名「KHO-24」(アルミナ、住友化学(株)製)0.9013gを使用したこと以外は実施例22aと同様にして、触媒 (9.9 wt %WO_x-Pd/Al₂O₃; W/Pd=0.25) を得た。

[0148] 実施例3-1～3-6

使用した触媒を表5に示すものに変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表6に示す。なお、表5の「W/Pd」は、担体に担持されたタングステン (W) と、パラジウム (Pd) の割合 (モル比) を意味する。

[0149] [表5]

(表5)

	触媒		W/Pd モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例3-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例18a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例3-2	9.9wt%WO _x -Pd/TiO ₂	実施例19a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例3-3	9.9wt%WO _x -Pd/Al ₂ O ₃	実施例20a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例3-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例21a	0.25	150	773	453	8.0	16
実施例3-5	9.9wt%WO _x -Pd/TiO ₂	実施例22a	0.25	150	773	453	8.0	16
実施例3-6	9.9wt%WO _x -Pd/Al ₂ O ₃	実施例23a	0.25	150	773	453	8.0	16

[0150] [表6]

(表6)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例3-1	44.3	7.7	69.1	0.7	0.0	0.0	6.6	0.0	0.5	0.0	1.4	14.0
実施例3-2	29.9	18.7	51.2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	3.1	25.0
実施例3-3	22.0	7.8	64.5	1.5	0.0	0.0	3.3	0.0	1.1	0.0	8.0	13.8
実施例3-4	53.6	2.4	65.8	1.5	0.0	0.0	10.5	0.0	1.3	0.4	1.3	16.7
実施例3-5	30.4	13.7	56.0	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0	1.6	0.0	5.5	18.7
実施例3-6	25.4	2.9	69.8	0.0	0.0	0.0	8.1	0.0	0.6	0.0	2.1	16.5

[0151] 実施例24a

[触媒 (3.3 wt %WO_x-Pd/C) の製造]

タングステン酸アンモニウムの使用量を0.0467gに変更し、硝酸パラジウム (II) 水溶液の使用量を0.0939gに変更したこと以外は実

実施例 2 a と同様にして、触媒（3.3 wt %WO_x-Pd/C）を得た。

[0152] 実施例 2 5 a

[触媒（6.6 wt %WO_x-Pd/C）の製造]

タングステン酸アンモニウムの使用量を 0.0935 g に変更し、硝酸パラジウム（11）水溶液の使用量を 0.1879 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（6.6 wt %WO_x-Pd/C）を得た。

[0153] 実施例 2 6 a

[触媒（13.2 wt %WO_x-Pd/C）の製造]

タングステン酸アンモニウムの使用量を 0.1869 g に変更し、硝酸パラジウム（11）水溶液の使用量を 2.1879 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（13.2 wt %WO_x-Pd/C）を得た。

[0154] 実施例 4-1 ~ 4-4

使用した触媒を表 7 に示すものに変更したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表 8 に示す。なお、表 7 の「Pd/W」は、担体に担持されたタングステン（W）と、パラジウム（Pd）の割合（モル比）を意味し、以下も同様である。

[0155] [表7]

（表 7）

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例 4-1	3.3wt%WO _x -Pd/C	実施例 24a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例 4-2	6.6wt%WO _x -Pd/C	実施例 25a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例 4-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例 4-4	13.2wt%WO _x -Pd/C	実施例 26a	0.25	150	None	453	8.0	16

[0156] [表8]

（表 8）

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例 4-1	23.0	4.6	70.2	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0	1.3	22.1
実施例 4-2	32.6	4.9	72.0	0.0	0.0	0.0	4.9	0.0	0.0	0.0	1.3	16.9
実施例 4-3	44.3	7.7	69.1	0.7	0.0	0.0	6.6	0.0	0.5	0.0	1.4	14.0
実施例 4-4	45.4	6.3	66.4	0.8	0.0	0.0	7.2	0.0	0.4	0.0	0.8	18.1

[0157] 実施例 2 7 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C；Pd/W=0.032）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 0.0352 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C ; Pd /W=0.032）を得た。

[0158] 実施例 2 8 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.063）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 0.0705 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.063）を得た。

[0159] 実施例 2 9 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.13）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 0.1409 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.13）を得た。

[0160] 実施例 3 0 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.5）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 0.5636 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=0.5）を得た。

[0161] 実施例 3 1 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=1）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 1.1272 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=1）を得た。

[0162] 実施例 3 2 a

[触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=2）の製造]

硝酸パラジウム（ⅠⅠ）水溶液の使用量を 2.2544 g に変更したこと以外は実施例 2 a と同様にして、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C、Pd /W=2）を得た。

[0163] 実施例 3 3 a

[触媒 (1.4 wt % Pd / C) の製造]

硝酸パラジウム (1 l) 水溶液 (Pd : 5.07%) 0.2818 g を蒸留水 5 mL で希釈し、水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック (商品名「Vulcan XC72」、CABOT 社製) 0.9857 g に液だまりができないように上記水溶液を 3 回に分けて全量を加え、70~90℃で加熱及び攪拌して含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて 110℃で一晩乾燥させて触媒 (1.4 wt % Pd / C) を得た。

[0164] 実施例 5-1 ~ 5-9

使用した触媒を表 9 に示すものに変更したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表 10 に示す。なお、表 9 の実施例 5-9 における「Pd / W モル比」の欄の「(0.25)」は、使用した触媒 (1.4 wt % Pd / C) における Pd の担体への担持量が実施例 5-5 で使用した触媒 (実施例 2 a で得られた 9.9 wt % WO_x-Pd / C) における Pd の担体への担持量と同量であることを意味する。

[0165] [表 9]

(表 9)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例 5-1	9.9wt%WO _x /C	実施例 1a	0	150	773	453	8.0	16
実施例 5-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 27a	0.032	150	None	453	8.0	16
実施例 5-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 28a	0.063	150	None	453	8.0	16
実施例 5-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 29a	0.13	150	None	453	8.0	16
実施例 5-5	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例 5-6	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 30a	0.5	150	None	453	8.0	16
実施例 5-7	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 31a	1	150	None	453	8.0	16
実施例 5-8	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例 32a	2	150	None	453	8.0	16
実施例 5-9	1.4wt%Pd/C	実施例 33a	(0.25)	150	None	453	8.0	16

[0166]

[表10]

(表 10)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例5-1	16.5	16.0	47.8	5.7	0.0	0.0	2.9	0.0	6.0	0.0	2.5	19.1
実施例5-2	51.6	1.3	63.8	2.0	0.0	0.0	12.2	0.0	0.9	0.3	0.9	18.6
実施例5-3	50.0	2.5	65.3	0.5	0.0	0.0	5.9	0.0	0.5	0.0	0.5	24.9
実施例5-4	50.5	5.7	64.8	0.6	0.0	0.0	6.7	0.0	0.4	0.0	0.8	20.9
実施例5-5	43.7	8.3	68.9	1.2	0.0	0.0	9.5	0.0	0.7	0.0	1.1	10.2
実施例5-6	36.8	7.8	70.0	1.9	0.0	0.0	5.0	0.0	0.5	0.0	2.4	12.4
実施例5-7	30.8	7.7	73.6	0.9	0.0	0.0	3.6	0.0	0.4	0.0	2.9	10.8
実施例5-8	19.7	6.8	75.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.7	9.3
実施例5-9	1.0	10.7	12.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.4	52.3

[0167] 実施例34a

[触媒 (9.9 wt %WO_x-Pd/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.1402 gを、70～90℃の蒸留水15 mLに溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム（I I）水溶液（Pd：5.07%、エヌ・イーケムキャット社製）0.2818 gを、蒸留水5 mLで希釈した水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック（商品名「Vulcan XC72」、CABOT社製）0.8870 gに、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を5回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム（I I）の希釈水溶液を2回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径0.6 cmの流通型触媒還元装置に充填し、30 cc/分で水素を流通させながら10℃/分の速度で昇温させ、300℃に到達した後、30分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を2%酸素（バランスHe）ガスに切り替えて、2時間パッシベーションを実施し、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C）を得た。

[0168] 実施例35a

[触媒 (9.9 wt %WO_x-Pd/C) の製造]

タングステン酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.1402 gを、70～90℃の蒸留水15 mLに溶解させ、水溶液を作製した。また、硝酸パラジウム（I I）水溶液（Pd：5.07%、エヌ・イーケムキャット社製）0.2818 gを、蒸留水5 mLで希釈した水溶液を作製した。次いで、カーボンブラック（商品名「Vulcan XC72」、CABOT社製）0.8870 gに、液だまりができないように上記タングステン酸アンモニウム水溶液を5回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。これを乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた後、液だまりができないように上記硝酸パラジウム（I I）の希釈水溶液を2回に分けて全量加え、70～90℃で加熱及び攪拌して、含浸させた。含浸させた後、乾燥機内にて110℃で一晩乾燥させた。

次いで、上記で得たものの全量を内径0.6 cmの流通型触媒還元装置に充填し、30 cc／分で水素を流通させながら10℃／分の速度で昇温させ、500℃に到達した後、30分間同温度で維持し、還元処理を実施した。

その後、30分かけて室温まで冷却し、次いで、水素を2%酸素（バランスHe）ガスに切り替えて、2時間パッシベーションを実施し、触媒（9.9 wt %WO_x-Pd/C）を得た。

[0169] 実施例6-1～6-3

使用した触媒を表11に示すものに変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表12に示す。

[0170] [表11]

(表 11)			Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	触媒 構成	製造						
実施例6-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例6-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例34a	0.25	150	573	453	8.0	16
実施例6-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例35a	0.25	150	773	453	8.0	16

[0171]

[表12]

(表 12)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例6-1	43.7	8.3	68.9	1.2	0.0	0.0	9.5	0.0	0.7	0.0	1.1	10.2
実施例6-2	44.3	7.7	69.1	0.7	0.0	0.0	6.6	0.0	0.5	0.0	1.4	14.0
実施例6-3	53.6	2.4	65.8	1.5	0.0	0.0	10.5	0.0	1.3	0.4	1.3	16.7

[0172] 実施例7-1～7-4

使用した触媒を表13に示すものに変更し、触媒の使用量を表13に示すように変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表14に示す。

[0173] [表13]

(表 13)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例7-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	50	None	453	8.0	16
実施例7-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例7-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	300	None	453	8.0	16
実施例7-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	450	None	453	8.0	16

[0174] [表14]

(表 14)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例7-1	17.2	3.9	69.1	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0	0.0	2.1	19.7
実施例7-2	44.3	7.7	69.1	0.7	0.0	0.0	6.6	0.0	0.5	0.0	1.4	14.0
実施例7-3	62.0	10.6	71.6	0.5	0.0	0.0	3.9	0.0	0.4	0.0	0.3	12.7
実施例7-4	72.1	12.3	71.1	0.5	0.0	0.0	3.3	0.0	0.5	0.2	0.3	11.9

[0175] 実施例8-1～8-4

使用した触媒を表15に示すものに変更し、反応系中に表15に示す量のゼオライト(H-ZSM-5)を共存させたこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表16に示す。

[0176] [表15]

(表 15)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	H-ZSM-5 (mg)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造							
実施例8-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	0	453	8.0	16
実施例8-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	10	453	8.0	16
実施例8-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	50	453	8.0	16
実施例8-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	150	453	8.0	16

[0177] [表16]

(表 16)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例8-1	44.3	7.7	69.1	0.7	0.0	0.0	6.6	0.0	0.5	0.0	1.4	14.0
実施例8-2	47.8	6.0	66.8	1.5	0.0	0.0	10.3	0.0	1.0	0.4	1.7	12.3
実施例8-3	48.7	5.9	72.1	0.4	0.0	0.0	5.4	0.0	0.3	0.0	0.9	15.0
実施例8-4	49.6	8.6	74.3	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	0.3	0.0	1.4	13.1

[0178] 実施例9-1～9-6

使用した触媒を表17に示すものに変更し、反応温度及び反応時間を表17に示すように変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表18に示す。

[0179] [表17]

(表 17)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例9-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	413	8.0	16
実施例9-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	433	8.0	16
実施例9-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	16
実施例9-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	473	8.0	16
実施例9-5	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	493	8.0	4
実施例9-6	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	513	8.0	4

[0180] [表18]

(表 18)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例9-1	2.1	6.5	51.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	41.8
実施例9-2	11.3	11.6	68.4	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	1.7	0.0	1.8	13.7
実施例9-3	43.7	8.3	68.9	1.2	0.0	0.0	9.5	0.0	0.7	0.0	1.1	10.2
実施例9-4	93.6	10.6	69.5	0.6	0.0	0.0	7.3	0.0	1.2	0.7	0.6	9.5
実施例9-5	99.7	10.5	70.4	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.7	0.2	0.5	16.3
実施例9-6	100.0	24.3	61.1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	2.9	0.9	0.3	10.0

[0181] 実施例10-1～10-6

使用した触媒を表19に示すものに変更し、反応時間を表19に示すように変更し、1,4-ジオキサンの使用量（即ち、1,4-アンヒドロエリスリトールの濃度）を表19に示すように変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表20に示す。

[0182]

[表19]

(表 19)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)	1,4-AHTRE 濃度(%)	1,4-ジオキサン (g)
	構成	製造								
実施例10-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	5	19
実施例10-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	10	9
実施例10-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	20	4
実施例10-4	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	50	1
実施例10-5	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	80	0.25
実施例10-6	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8.0	4	100	0

[0183] [表20]

(表 20)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例10-1	4.7	8.7	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	58.3
実施例10-2	10.1	5.8	62.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	30.5
実施例10-3	16.9	6.4	69.4	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	1.1	21.6
実施例10-4	22.6	6.8	75.4	0.0	0.0	0.0	6.6	0.0	0.0	0.0	0.9	10.3
実施例10-5	25.1	6.1	76.7	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	0.9	11.2
実施例10-6	27.2	2.0	54.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	43.2

[0184] 実施例11-1～11-3

使用した触媒を表21に示すものに変更し、1,4-ジオキサンの使用量を1gに変更し、反応時間及び水素圧を表21に示すように変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造を実施した。結果を表22に示す。

[0185] [表21]

(表 21)

	触媒		Pd/W モル比	触媒量 (mg)	還元処理 (K)	反応温度 (K)	水素圧 (MPa)	反応時間 (h)
	構成	製造						
実施例11-1	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	4	4
実施例11-2	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	8	4
実施例11-3	9.9wt%WO _x -Pd/C	実施例2a	0.25	150	None	453	12	4

[0186] [表22]

(表 22)

	転化率 (%)	選択率(%)										
		THF	3-HTHF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例11-1	25.2	3.6	59.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	36.5
実施例11-2	22.6	6.8	75.4	0.0	0.0	0.0	6.6	0.0	0.0	0.0	0.9	10.3
実施例11-3	24.1	4.8	74.8	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.9	14.5

[0187] 実施例12-1～12-4

使用した触媒を表23に示すものに変更し、反応時間を表23に示すように変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、3-ヒドロキシテトラヒ

[0194] 実施例 36 a

[触媒 ($4 \text{ wt} \% \text{Ir}-\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$) の調製]

二酸化ケイ素 (SiO_2) (商品名「G-6」、富士シリシア化学(株)製、比表面積: $535 \text{ m}^2/\text{g}$) を触媒の担体として使用した。上記担体に、イリジウム (Ir) 濃度が $4.47 \text{ 重量}\%$ となるように調製した塩化イリジウム酸 (H_2IrCl_6) 水溶液を滴下して、上記担体全体を湿潤させた後、該担体を 110°C で 3 時間乾燥させた。そして、このような塩化イリジウム酸水溶液の滴下と乾燥を繰り返して、イリジウムの量が SiO_2 に対して $4 \text{ 重量}\%$ となるように担持させた。

次に、上記担体 (イリジウムを担持させた担体) に、レニウム (Re) 濃度が $3 \text{ 重量}\%$ となるように調製した過レニウム酸アンモニウム (NH_4ReO_4) 水溶液の滴下と乾燥を、先の塩化イリジウム酸水溶液の滴下と乾燥と同様に繰り返して、レニウムとイリジウムのモル比 $[\text{Re}/\text{Ir}]$ が $2/1$ となるようにレニウムを担持させた。その後、乾燥後の担体を、空気雰囲気下 (大気中)、 500°C 、3 時間の条件で焼成して、触媒 ($4 \text{ wt} \% \text{Ir}-\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$) を調製した。

[0195] 実施例 14-1

[1, 3-ブタンジオールの製造]

ガラス製のオートクレーブ用内筒にスターラーチップと、実施例 36 a で得られた触媒 ($4 \text{ wt} \% \text{Ir}-\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$) 150 mg と、水 4 g とを入れた。上記オートクレーブ用内筒をオートクレーブに入れ、蓋をした。次いで、オートクレーブ内部に 1 MPa の水素を張り込んで排気する操作を 3 回繰り返し、内部の空気をオートクレーブから追い出した。このオートクレーブに水素を、還元する際の温度である 200°C で 8 MPa を示すよう、室温で 5 MPa を示すように充填した。

続いて、上記オートクレーブをマグネットスターラー付加熱装置にセットし、反応器内部 (オートクレーブ内部) の温度が 200°C になるように加熱しながら 1 時間保持し、触媒を還元した。

その後、一度オートクレーブを室温まで冷却し、水素を解放して3-ヒドロキシテトラヒドロフラン1gを導入した。そして、再びオートクレーブ内部に1MPaの水素を張り込んで排気する操作を3回繰り返して、内部の空気をオートクレーブから追い出した。その後、上記オートクレーブに水素を室温において1MPaを示すように充填し、続いて100℃まで加熱し、100℃に達したところで8MPaを示すように水素を導入し、6時間保持した。

その後、室温まで冷却し、内部の水素を解放して放圧した。

[0196] (生成物の分析)

反応終了後の溶液につき、ガスクロマトグラフィー（ガスクロマトグラフ装置：「GC-2014」（（株）島津製作所製）、GCカラム：TC-WAX、DB-FFAP、検出器：FID）により生成物の定量分析を行い、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの転化率、テトラヒドロフラン、1,4-ブタンジオール、1,2,3-ブタントリオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,4-アンヒドロエリスリトール、及びその他の生成物の選択率を算出した。結果を表27に示す。なお、生成物の同定は、GC-MS（「QP5050」、（株）島津製作所製）により行った。

[0197] 実施例14-2～14-4

反応時間を表27に示すように変更したこと以外は実施例14-1と同様にして、1,3-プロパンジオールの製造及び生成物の分析を実施した。結果を表27に示す。

[0198]

[表27]

	触媒	Re/Ir モル比	反応時間 (h)	収化率 (%)	選択率(%)									
					THF	1,4-BuD	1,2,3-BuT	1,3-BuD	1,2-BuD	2,3-BuD	1-BuOH	2-BuOH	1,4-AHTRE	Others
実施例14-1	4wt%Ir-ReO _x /SiO ₂	2	6	23.9	2.1	0.0	0.0	81.1	0.0	0.0	7.0	9.5	0.0	0.3
実施例14-2	4wt%Ir-ReO _x /SiO ₂	2	12	49.7	2.8	0.0	0.0	72.0	0.0	0.0	11.5	13.4	0.0	0.3
実施例14-3	4wt%Ir-ReO _x /SiO ₂	2	24	70.1	2.3	0.0	0.0	58.6	0.0	0.0	17.9	20.4	0.0	0.8
実施例14-4	4wt%Ir-ReO _x /SiO ₂	2	36	87.7	3.4	0.0	0.0	42.8	0.0	0.0	23.2	28.2	0.0	2.4

(表 27)

[0199] 製造例 1

[1, 4-アンヒドロエリスリトールの製造：脱水反応工程]

オートクレーブ中にエリスリトール 1 g、水 4 g、及び触媒として商品名「Amberlyst 70」0.15 gを加え、アルゴン圧 5 MPa、160℃、24時間の条件で反応させたところ、1, 4-アンヒドロエリスリトールを得た。エリスリトールの転化率は98.6%であり、1, 4-アンヒドロエリスリトールの選択率は97.2%であった。

[0200] 表中の略号は、以下の化合物を示す。

THF : テトラヒドロフラン

3-HTHF : 3-ヒドロキシテトラヒドロフラン

1, 4-BuD : 1, 4-ブタンジオール

1, 2, 3-BuT : 1, 2, 3-ブタントリオール

1, 3-BuD : 1, 3-ブタンジオール

1, 2-BuD : 1, 2-ブタンジオール

2, 3-BuD : 2, 3-ブタンジオール

1-BuOH : 1-ブタノール

2-BuOH : 2-ブタノール

1, 4-AHTRE : 1, 4-アンヒドロエリスリトール

Others : その他の化合物

符号の説明

[0201] 1 : トリクルベッド反応器

2 : 原料液供給ライン

3 : 水素供給ライン

4 : 反応混合物取り出しライン

5 : 高圧気液分離器

6 : 水素リサイクルライン

産業上の利用可能性

[0202] 本発明の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法は、バイオマスで

あるエリスリトールから容易に誘導できる 1, 4-アンヒドロエリスリトールを原料として 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる方法である。また、本発明の 1, 3-ブタンジオールの製造方法は、このような 3-ヒドロキシテトラヒドロフランを原料として 1, 3-ブタンジオールを生成させる方法である。これらの方法により得られる 1, 3-ブタンジオールは、化粧品、洗剤、シャンプーなどの保湿剤などとして配合され、また、医薬品、食品添加物、各種溶剤などの原料としての使用も期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により、3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含むことを特徴とする3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項2] 前記工程における1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応を、担体と、該担体に担持された第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含む触媒の存在下で進行させる請求項1に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項3] 前記担体が、活性炭又は無機酸化物である請求項2に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒が、さらに、前記担体に担持された、第6族元素及び第7族元素以外の金属を含む請求項2又は3に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項5] 前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である請求項4に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項6] 前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である請求項3～5のいずれか1項に記載の3-ヒドロキシテトラヒドロフランの製造方法。
- [請求項7] 1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる反応に用いられる1, 4-アンヒドロエリスリトールの水素化反応用触媒であって、担体と、該担体に担持された第6族元素の酸化物及び第7族元素の酸化物からなる群より選択された少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする水素化反応用触媒。
- [請求項8] 前記担体が、活性炭又無機酸化物である請求項7に記載の水素化反

応用触媒。

- [請求項9] さらに、前記担体に担持された、第6族元素及び第7族元素以外の金属を含む請求項7又は8に記載の水素化反応用触媒。
- [請求項10] 前記金属が、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅からなる群より選択された少なくとも一種の金属である請求項9に記載の水素化反応用触媒。
- [請求項11] 前記無機酸化物が、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である請求項8～10のいずれか1項に記載の水素化反応用触媒。
- [請求項12] 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により、1, 3-ブタンジオールを生成させる工程を含むことを特徴とする1, 3-ブタンジオールの製造方法。
- [請求項13] 前記工程における3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応を、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含む触媒の存在下で進行させる請求項12に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。
- [請求項14] 前記担体が無機酸化物である請求項13に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。
- [請求項15] 前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である請求項14に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。
- [請求項16] 前記3-ヒドロキシテトラヒドロフランが、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により製造された3-ヒドロキシテトラヒドロフランである請求項12～15のいずれか1項に記載の1, 3-ブタンジオールの製造方法。
- [請求項17] 前記工程の前に、1, 4-アンヒドロエリスリトールと水素との反応により3-ヒドロキシテトラヒドロフランを生成させる工程を含む

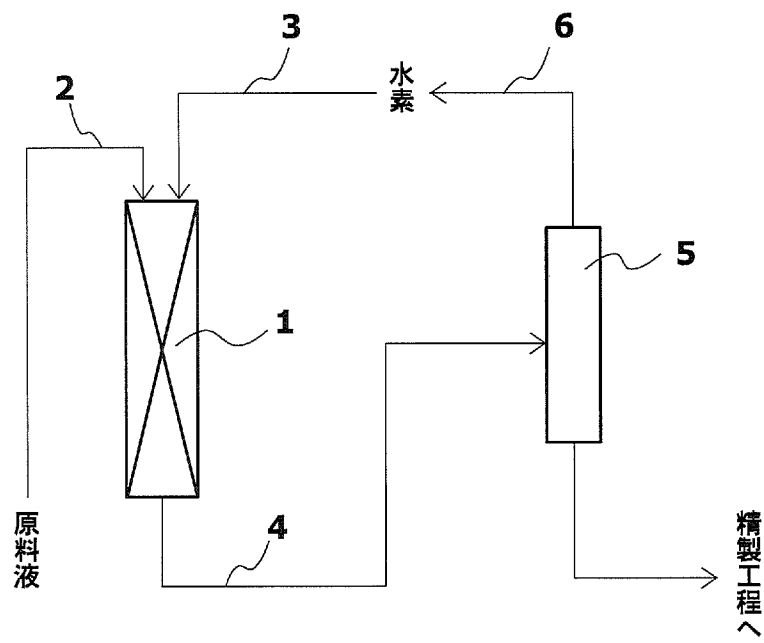
請求項 12～16 のいずれか 1 項に記載の 1, 3-ブタンジオールの製造方法。

[請求項18] 3-ヒドロキシテトラヒドロフランと水素との反応により 1, 3-ブタンジオールを生成させる反応に用いられる 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの水素化反応用触媒であって、担体と、該担体に担持されたイリジウム、レニウム、ルテニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選択された少なくとも一種の金属とを含むことを特徴とする水素化反応用触媒。

[請求項19] 前記担体が無機酸化物である請求項 18 に記載の水素化反応用触媒。

[請求項20] 前記無機酸化物が、シリカ、マグネシア、チタニア、及びアルミナからなる群より選択された少なくとも一種の無機酸化物である請求項 19 に記載の水素化反応用触媒。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D307/20(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/652(2006.01)i, B01J23/656(2006.01)i, B01J23/85(2006.01)i, C07C29/132(2006.01)i, C07C31/20(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D307/20, B01J23/30, B01J23/44, B01J23/652, B01J23/656, B01J23/85, C07C29/132, C07C31/20, C07B61/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2003/042201 A1 (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 22 May 2003 (22.05.2003), claims; examples & JP 2005-511624 A & US 6593481 B1 & EP 1444218 A1 & DE 60204479 D & KR 10-2005-0044422 A & CN 1585761 A	1-11 17 12-16, 18-20
X Y A	CHEN, K. et al, Journal of Catalysis, 2012, Vol.294, p.171-183, table 2	12-16, 18-20 17 1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January, 2014 (20.01.14)		Date of mailing of the international search report 28 January, 2014 (28.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C07D307/20(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/652(2006.01)i, B01J23/656(2006.01)i, B01J23/85(2006.01)i, C07C29/132(2006.01)i, C07C31/20(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C07D307/20, B01J23/30, B01J23/44, B01J23/652, B01J23/656, B01J23/85, C07C29/132, C07C31/20, C07B61/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
CAplus/REGISTRY(STN) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2003/042201 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY)	1-11	
Y	2003.05.22, Claims, Examples	17	
A	& JP 2005-511624 A & US 6593481 B1 & EP 1444218 A1 & DE 60204479 D & KR 10-2005-0044422 A & CN 1585761 A	12-16, 18-20	
X	CHEN, K. et al, Journal of Catalysis, 2012,	12-16, 18-20	
Y	Vol. 294, p. 171-183, Table 2 等	17	
A		1-11	
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 0 . 0 1 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 1 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 深谷 良範 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2	4 P 3 8 5 2