

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987278号  
(P3987278)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl.	F I	
CO7C 29/17 (2006.01)	CO7C 29/17	
CO7C 33/035 (2006.01)	CO7C 33/035	
BO1J 27/232 (2006.01)	BO1J 27/232	Z
BO1J 29/44 (2006.01)	BO1J 29/44	Z
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 7 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-365316 (P2000-365316)	(73) 特許権者	595059872
(22) 出願日	平成12年11月30日(2000.11.30)		カウンスル オブ サイエントフィク
(65) 公開番号	特開2002-302463 (P2002-302463A)		アンド インダストリアル リサーチ
(43) 公開日	平成14年10月18日(2002.10.18)		インド国, ニュー デリー-110 00
審査請求日	平成16年6月11日(2004.6.11)		1, ラフィ マーグ (番地なし)
(31) 優先権主張番号	09/716707	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成12年11月20日(2000.11.20)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4-ブテンジオールの1, 4-ブテンジオールへの転化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1,4-ブテンジオールの水溶液を、攪拌条件下に、下記一般式 A B ( y ) C ( z ) ( 式中、A は第 I I A 族金属の炭酸塩又はゼオライトを含む担体であり、B は P d 又は P t であり、y は 0 . 2 ~ 1 0 % であり、C はニッケルであり、そして z は 0 ~ 1 5 . 0 % であり、但し、B が P t であるときには z は 0 である ) の触媒上にて塩基性媒体中に 2 0 ~ 1 1 0 の範囲の温度及び 2 0 0 ~ 7 0 0 psig ( 1 . 3 8 ~ 4 . 8 3 MPag ( N . m <sup>-2</sup> g ) ) の範囲の H<sub>2</sub> 圧力で反応が完了するまで水素化させること、この反応混合物を室温に冷却すること、及び、既知の方法によって触媒を分離して1,4-ブテンジオールを得ること、を含む1,4-ブテンジオールの製造方法。

【請求項2】

水性媒体中の1,4-ブテンジオールの濃度は 1 0 ~ 5 0 % の範囲である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

反応混合物の pH は塩基を添加することにより 8 ~ 1 0 の範囲に維持される、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

塩基はアンモニアである、請求項3記載の方法。

【請求項5】

反応の温度は 3 0 ~ 9 0 の範囲である、請求項1 ~ 4 のいずれか1項記載の方法。

## 【請求項6】

触媒はその活性及び選択性を失うことなく10回リサイクルされ、ターンオーバー値(TON)が $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ である、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

## 【請求項7】

前記触媒はパラジウム及びニッケルを含む、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は選択的液相水素化による1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの転化方法に関する。より詳細には、本発明は、新規の貴金属含有触媒を用いた、塩基性媒体中での1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの転化方法に関する。

10

## 【0002】

## 発明の背景

1,4-ブテンジオールは農薬、殺虫剤及びビタミンB<sub>6</sub>の製造における有用な中間体である。それは不飽和ジオールであることから、テトラヒドロフラン、n-メチルピロリジオン、ブチロラクトン等のような多くの有機製品の合成に使用できる。それは、また、製紙業において添加剤として、樹脂製造において安定剤として、ベアリングシステムのための潤滑剤として、そしてアリルホスフェートの合成においても使用される。

## 【0003】

従来技術は、1,4-ブチンジオールの水素化による1,4-ブテンジオールの製造のための多くの触媒の使用を開示している。従来技術の特許の殆どは、パラジウムと、銅、亜鉛、カルシウム、カドミウム、鉛、アルミナ、水銀、テルル、ガリウム等の1種以上の混合化合物との組み合わせをベースとするものである。GB A 871804は、Zn、Cd、Hg、Ga、Th、In又はGaの塩溶液によって処理したPd触媒を使用した懸濁法におけるアセチレン系化合物の選択的水素化を記載している。この方法は、穏やかな条件で行って、シス1,2-ブテンジオールへの選択率が97%であり、トランス形への選択率が3%である。さらに、触媒系において促進剤として有機アミンの使用が提案されている。

20

## 【0004】

米国特許第2,681,938号明細書は、アセチレン系化合物の選択的水素化のためのリンドラ触媒(鉛でドーブしたPd触媒)の使用を開示している。この方法の欠点は、1,4-ブチンジオールの選択率が良好になるようにピリジンのような追加のアミンを使用することである。

30

## 【0005】

独国特許DE 1,213,839はアセチレン系化合物の部分水素化のための、Zn塩及びアンモニアによりドーブされたPd触媒を記載している。しかしながら、この触媒は、被毒による短寿命という欠点がある。

## 【0006】

独国特許明細書DE A 2,619,660は、不活性溶剤中のブチンジオールの水素化のための、一酸化炭素によって処理したPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の使用を記載している。この触媒の欠点は、非常に毒性がありかつ取り扱いの困難な一酸化炭素ガスで処理されることである。

40

## 【0007】

米国特許第2,961,471号明細書は、1,4-ブチンジオールの部分水素化に有用なラネーニッケル触媒を開示している。この方法の触媒は1,4-ブテンジオールへの低い選択率を与える。他の米国特許第2,953,604号明細書は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの還元のための、Pdを含有するチャコール及び銅の触媒を開示しており、1,4-ブテンジオールへの選択率は81%である。しかしながら、この方法は、多数の副生成物を生成し、それ故、望ましくない。

## 【0008】

米国特許第4,001,344号明細書は、1,4-ブチンジオールの選択的水素化による1,4-ブチンジオールの製造のために、65～72で、4～12.5バールの水素圧で、亜鉛とカ

50

ドミニウムの両方、又は、亜鉛もしくはカドミウムのいずれかとビスマスもしくはテルルとともに、 $-Al_2O_3$ と混合したパラジウムを使用することを開示している。しかしながら、多種の残留物が形成され(7.5~12%)、1,4-ブテンジオールへの選択率を88%に低下させている。

【0009】

米国特許第5,521,139号及び第5,728,900号明細書は、1,4-ブテンジオールを製造するための1,4-ブチンジオールの水素化のためのPd含有触媒の使用を記載している。使用される触媒は、担体として作用する金属ガーゼ又は金属ホイルに対して、蒸着又はスパッタリングにより逐次的にPd及びPb又はPd及びCdを適用することにより調製された、固定床触媒である。また、この方法において、シス1,4-ブテンジオールへの得られる選択率は98%である。この方法の欠点は、残留物とともにトランスブテンジオールも得られることである。

10

【0010】

ブチンジオールのブテンジオールへの水素化のための上記の全ての触媒は、有機アミンのような他の促進剤とともに2種を超える金属を含むといったような欠点がある。それらの製造は厄介になり、そして全ての報告された触媒は所望の製品である1,4-ブテンジオールへの完全な選択性を与えない。プロセスの効率に影響を及ぼす副生成物及び残留物の生成も報告されており、そして純粋な1,4-ブテンジオールの回収は困難である。従来技術の触媒が有する別の欠点は、急速な失活による短寿命である。

【0011】

従来技術の文献は、1,4-ブチンジオールの水素化のために使用される触媒は、主にパラジウム又はニッケルをベースとする触媒であることを示している。1,4-ブテンジオールを製造するための1,4-ブチンジオールの水素化のための、白金をベースとする触媒、又は、パラジウムとニッケルとの組み合わせを含有する触媒の開示又は報告はない。

20

【0012】

それ故、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化において使用される上記の従来技術の触媒の欠点を克服する触媒を得ること及び/又は開発することは重要である。

【0013】

本発明の目的

本発明の主な目的は、安価でかつ効率のよい、1,4-ブチンジオールの水素化による1,4-ブテンジオールの製造方法を提供することである。

30

本発明の別の目的は、100%の選択率での1,4-ブテンジオールの製造方法を提供することである。

本発明の別の目的は、被毒することなく、穏やかな条件下で、適切な担体上での、必要に応じてニッケルを含む貴金属触媒を用いた、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの転化方法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、シス1,4-ブテンジオールの製造への100%の選択率を示す、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの転化方法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、活性及び選択性を失うことなく、何回もリサイクルすることができる安定な触媒を使用する、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの転化方法を提供することである。

40

本発明の別の目的は、触媒の単なる分離によって、シス1,4-ブテンジオールの製造のための100%選択率での1,4-ブテンジオールの製造方法を提供することである。

【0014】

本発明の要旨

従って、本発明は、1,4-ブチンジオールの水溶液を、攪拌条件下に、担持された白金、パラジウム及びニッケルの触媒上で塩基性媒体中において20~110の範囲の温度及び200~700psigの範囲の $H_2$ 圧力にて反応が完了するまで水素化すること、この反応混合物を室温に冷却すること、及び、触媒を既知の方法によって分離して1,4-ブテンジオールを得ること、を含む1,4-ブテンジオールの製造方法に関する。

【0015】

50

本発明の1つの態様において、水性媒体中での1,4-ブチンジオールの濃度は10～50%の範囲である。

【0016】

本発明の別の態様において、反応混合物のpHはアンモニアのような塩基を添加することにより8～10の範囲に維持される。

【0017】

本発明のさらなる態様において、反応の温度は好ましくは30～90の範囲である。

【0018】

本発明のさらに別の態様において、触媒はその活性又は選択性を失うことなく、10回リサイクルされ、そしてターンオーバー値(turn over number)(TON)は $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ である。 10

【0019】

本発明のさらに別の態様において、触媒は一般式 $AB(y)C(z)$ (式中、Aはカルシウムの炭酸塩又はゼオライトを含む担体であり、Bは白金又はパラジウムであり、yは0.2～10%であり、Cはニッケルであり、そしてzは0～15.0%であり、但し、BがPtであるときには、zは0である)のものである。

【0020】

発明の詳細な説明

本発明において、触媒は、水中で攪拌された塩基性媒体(pH=7～12)中で、担体(例えば、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 又は $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ )をパラジウムもしくは白金触媒前駆体で含浸することにより調製され、そして60～120、好ましくは70～90の範囲の温度で加熱される。その後、この混合物を、ホルムアルデヒドのような従来の還元剤を添加することにより還元する。溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄し、そして100～250、好ましくは140～200の範囲の温度で、5～12時間、静空气中で乾燥する。 20

【0021】

本発明の方法において使用される水素化触媒は、一般式が $AB(y)C(z)$ (式中、Aは第IIA族金属の塩又はゼオライトを含む担体であり、Bは貴金属であり、yは0.2～10%であり、Cはニッケルであり、そしてzは0～15.0%であり、但し、BがPtであるときには、zは0である)のものである。 30

【0022】

一般式 $AB(y)C(z)$ (式中、Aは第IIA族金属の塩又はゼオライトを含む担体であり、BはPd又はPtであり、yは0.2～10%であり、Cはニッケルであり、そしてzは0～15.0%であり、但し、BがPtであるときには、zは0である)の触媒は以下のとおり製造される。

i. 60～120の範囲の温度で攪拌することにより、Pd又はPt前駆体を鉍酸中に溶解させる。

ii. 水を添加することにより上記溶液を希釈する。

iii. 塩基を添加することにより溶液のpHを8～12の範囲に調節する。

iv. 上記溶液に担体を添加する。 40

v. この混合物を60～120の範囲の温度に加熱する。

vi. 上記の混合物を、従来の還元剤を用いて還元する。

vii. 従来のいずれかの方法により、形成された触媒を分離する。

viii. 生成物を洗浄しそして乾燥して前記触媒を得る。

【0023】

触媒は所望によりPdとニッケルの組み合わせを有することができる。貴金属がパラジウムを含みかつzが0.2～15%であるときには、上記の工程viiiの最後に得られた触媒を、pHが8～12の範囲である塩基性媒体中のニッケルの溶液と混合し、混合物を約1時間攪拌し、そして触媒を従来の方法のいずれかにより分離する。その後、触媒を、静空气中で10時間以下の時間、約150の温度で乾燥し、水素流下において、390～ 50

420 の範囲の温度で、5～12時間、還元し、この還元された触媒を従来のいずれかの方法により分離し、そして、洗浄及び乾燥して、パラジウムとニッケルとを含有する最終の触媒を得る。

【0024】

Pd又はPtの源は、酢酸塩、臭化物及び塩化物からなる群より選ばれるPd又はPtの塩であり、そしてニッケルの源は、酢酸塩、炭酸塩、塩化物及び硝酸塩からなる群より選ばれるニッケルの塩である。

【0025】

担体は、マグネシウム、カルシウム及びバリウムの酢酸塩、硝酸塩、塩化物及び炭酸塩からなる群より選ばれる第IIA族金属塩であり、そしてゼオライトの源はNH<sub>4</sub>-ZSM5である

10

【0026】

使用される塩基は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムからなる群より選ばれることができる。

【0027】

触媒の製造において使用される還元剤は、ヒドラジン水和物、水素含有気体及びホルムアルデヒドからなる群より選ばれる。

【0028】

実施例において下記の手順に従って製造される触媒は、マッフル炉内で、400 で、水素流下に5～12時間、好ましくは7時間還元されうる。

20

【0029】

本発明の特徴において、生成物ストリームからの触媒の除去により簡単に高純度の1,4-ブテンジオールを得ることができる。比較的穏やかなプロセス条件下に、プロセスの選択率が100%である。

【0030】

本発明は、穏やかなプロセス条件で、シス1,4-ブテンジオールへの100%選択率でもって1,4-ブチンジオールの100%転化率を達成する。より高い温度では、1,4-ブチンジオールは完全に転化されるが、シス1,4-ブテンジオールへの選択率はより低くなり、一般に、90%以下である。より高い温度では、アセタール、ヒドロキシブタルアルデヒド、ブタノールのような副生成物の生成もより顕著になる。

30

【0031】

1,4-ブチンジオールの水素化は、オートクレーブ中、実施例に記載されるような温度及び圧力条件において、水中の1,4-ブチンジオールの混合物中に懸濁したPdもしくはPt含有触媒の存在下に、攪拌条件下に行われる。混合物はアンモニアのような塩基の添加によりアルカリ性にされる(pH=8～12)。オートクレーブを加圧する前に、オートクレーブ内に空気が存在しないことを確認する。水素の吸収が止まり又は変化しなくなったときに、水素化が完了される。反応が完了した後に、反応器を周囲温度に冷却し、そして内容物を取り出し、ガスクロマトグラフィーを用いて分析する。

【0032】

本発明を下記に実施例によって説明する。しかしながら、以下の実施例は例示であり、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきでない。

40

【0033】

例1

Pdが担持された触媒の製造

水中で攪拌された塩基性媒体中に担体(例えば、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>又はNH<sub>4</sub>-ZSM5)を、塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>のようなパラジウム前駆体で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物を、ホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

【0034】

例2

50

## Ptが担持された触媒の製造

水中で攪拌された塩基性媒体中に担体（例えば、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 又は $\text{NH}_4$ -ZSM5）を、塩化白金のような白金前駆体で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物を、ホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

## 【0035】

## 例3

1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{MgCO}_3$ 触媒の性能  
本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{MgCO}_3$ 触媒の性能を例示する。

水中で攪拌された塩基性媒体中に、 $\text{MgCO}_3$ 担体をパラジウム前駆体 $\text{PdCl}_2$ で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物を、ホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

この触媒の存在下での反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行なった。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
触媒の重量 : 0.13 g  
温度 : 50  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 99.8 %

## 【0036】

## 例4

1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{CaCO}_3$ 触媒の性能  
本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{CaCO}_3$ 触媒の性能を例示する。

水中で攪拌された塩基性媒体中に、 $\text{CaCO}_3$ 担体をパラジウム前駆体 $\text{PdCl}_2$ で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物を、ホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

この触媒の存在下での水素化反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行なった。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
触媒の重量 : 0.13 g  
温度 : 50  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 98.2 %

## 【0037】

## 例5

1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{CaCO}_3$ 触媒の10回リサイクル使用又は性能

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/ $\text{CaCO}_3$ 触媒の10回リサイクル使用又は性能を例示する。

この触媒の存在下での反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行なった。

触媒 : 1% Pd/ $\text{CaCO}_3$

触媒の重量 : 1.0 g  
 転化された1,4-ブチンジオール  
 のグラム数 : 2191  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 98 %  
 TON :  $4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$

【0038】

10

例6

1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/BaCO<sub>3</sub>触媒の性能  
 本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1% Pd/BaCO<sub>3</sub>触媒  
 の性能を例示する。

水中で攪拌された塩基性媒体中に、BaCO<sub>3</sub>担体をパラジウム前駆体PdCl<sub>2</sub>で含浸することにより  
 触媒を調製し、そして80℃で加熱する。その後、この混合物を、ホルムアルデヒド  
 を添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150℃で1  
 0時間乾燥する。

この触媒の存在下での反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行なった。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 10 %  
 触媒の重量 : 0.065 g  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 100 %

【0039】

例7

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1% Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0.13 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 100 %

【0040】

例8

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1% Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0.13 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 500 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 100 %

【0041】

40

50

## 例 9

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1 % Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 1 3 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 2 0 %  
 温度 : 8 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 9 5 . 2 %  
 副生成物 : 4 . 8 %

10

【 0 0 4 2 】

## 例 1 0

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1 % Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 1 3 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 2 0 %  
 温度 : 8 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 5 0 0 psig

以下の結果が得られる。

20

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 9 4 . 5 %  
 副生成物 : 5 . 5 %

【 0 0 4 3 】

## 例 1 1

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1 % Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 2 3 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 3 5 %  
 温度 : 5 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

30

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 1 0 0 %

【 0 0 4 4 】

## 例 1 2

以下の反応条件で反応を行った。

触媒 : 1 % Pd/BaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 4 6 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 7 0 %  
 温度 : 5 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

40

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 8 2 . 1 %

【 0 0 4 5 】

## 例 1 3

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における 1 % Pd/NH<sub>4</sub>-ZSM5 触媒の使用又は性能を例示する。

水中に攪拌された塩基性媒体中に、NH<sub>4</sub>-ZSM5担体を、パラジウム前駆体で含浸することに

50

より触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物をホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

この触媒の存在下における水素化反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。反応を以下の反応条件で行った。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 触媒の重量 : 0.13 g  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 100 %

【0046】

例14

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブチンジオールへの水素化における10%Ni-1%Pd/CaCO<sub>3</sub>触媒の使用又は性能を例示する。

水中に攪拌された塩基性媒体中に、CaCO<sub>3</sub>担体を、パラジウム前駆体で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物をホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。その後、硝酸ニッケルの溶液を、塩基性媒体中で1%Pd/CaCO<sub>3</sub>触媒とともに

攪拌し、ろ過し、乾燥し、そしてその後、水素流下に500 で還元する。

この触媒の存在下における反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行った。  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 触媒の重量 : 0.13 g  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 100 %

【0047】

例15

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブチンジオールへの水素化における1%Pt/MgCO<sub>3</sub>触媒の使用又は性能を例示する。

水中に攪拌された塩基性媒体中に、MgCO<sub>3</sub>担体を、白金前駆体PtCl<sub>2</sub>で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物をホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

この触媒の存在下における水素化反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行った。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 触媒の重量 : 0.13 g  
 温度 : 50  
 H<sub>2</sub>圧力 : 350 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 99.8 %

【0048】

例16

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブチンジオールへの水素化における1%Pt/CaCO<sub>3</sub>触媒

10

20

30

40

50

の使用又は性能を例示する。

水中に攪拌された塩基性媒体中に、 $\text{CaCO}_3$ 担体を、白金前駆体 $\text{PtCl}_2$ で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物をホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

この触媒の存在下における水素化反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行った。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 10 %  
 触媒の重量 : 0.065 g  
 温度 : 50  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 350 psig

10

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 100 %  
 【0049】

例17

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/ $\text{CaCO}_3$   
 触媒の重量 : 0.13 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 温度 : 50  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 350 psig

20

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 100 %  
 【0050】

例18

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/ $\text{CaCO}_3$   
 触媒の重量 : 0.13 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 温度 : 50  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 500 psig

30

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 100 %  
 【0051】

例19

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/ $\text{CaCO}_3$   
 触媒の重量 : 0.13 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 20 %  
 温度 : 80  
 $\text{H}_2$ 圧力 : 350 psig

40

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 100 %  
 シス1,4-ブチンジオールへの選択率 : 97.2 %  
 副生成物 : 2.8 %

【0052】

例20

50

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/CaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 1 3 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 2 0 %  
 温度 : 8 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 5 0 0 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 9 5 . 7 %  
 副生成物 : 4 . 3 %

10

【 0 0 5 3 】

例 2 1

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/CaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 2 3 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 3 5 %  
 温度 : 5 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 1 0 0 %

20

【 0 0 5 4 】

例 2 2

反応を以下の反応条件で行った。

触媒 : 1 % Pt/CaCO<sub>3</sub>  
 触媒の重量 : 0 . 4 6 g  
 水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 7 0 %  
 温度 : 5 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 8 3 . 7 %

30

【 0 0 5 5 】

例 2 3

本例は、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの水素化における1 % Pt/BaCO<sub>3</sub>触媒の性能を例示する。

水中に攪拌された塩基性媒体中に、BaCO<sub>3</sub>担体を、白金前駆体PtCl<sub>2</sub>で含浸することにより触媒を調製し、そして80 で加熱する。その後、この混合物をホルムアルデヒドを添加することにより還元する。この溶液を攪拌し、ろ過し、洗浄しそして150 で10時間乾燥する。

40

この触媒の存在下における反応を上記の手順に従ってオートクレーブ中で行った。

反応を以下の反応条件で行った。

水中の1,4-ブチンジオールの濃度 : 2 0 %  
 触媒の重量 : 0 . 1 3 g  
 温度 : 5 0  
 H<sub>2</sub>圧力 : 3 5 0 psig

以下の結果が得られる。

1,4-ブチンジオールの転化率 : 1 0 0 %  
 シス1,4-ブテンジオールへの選択率 : 9 9 . 9 %

【 0 0 5 6 】

50

## 本発明の利点

1. 1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの選択的水素化は、新規の1% Pt/MgCO<sub>3</sub>、1% Pt/CaCO<sub>3</sub>、1% Pt/BaCO<sub>3</sub>、1% Pd/MgCO<sub>3</sub>、1% Pd/CaCO<sub>3</sub>、1% Pd/BaCO<sub>3</sub>、1% Pd/NH<sub>4</sub>-ZSM-5及び10% Ni-1% Pd/CaCO<sub>3</sub>触媒を用いて、被毒されずに行われる。
2. シス1,4-ブテンジオールへの殆ど100%の選択率をもって、1,4-ブチンジオールの1,4-ブテンジオールへの実質的に完全な転化が比較的穏やかなプロセス条件下に行われる。
3. 生成物である1,4-ブテンジオールの純粋な形での分離は反応混合物からの触媒の除去によって容易に行われる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ラゲーナス ビタル チャウダリ  
インド国, マハラシュトラ, ピューン 4 1 1 0 0 8, ナショナル ケミカル ラボラトリー
- (72)発明者 チャンドラシュカー バサント ローデ  
インド国, マハラシュトラ, ピューン 4 1 1 0 0 8, ナショナル ケミカル ラボラトリー
- (72)発明者 レンガスワミー ジャガナサン  
インド国, マハラシュトラ, ピューン 4 1 1 0 0 8, ナショナル ケミカル ラボラトリー
- (72)発明者 マニシャ マドゥーカー テルカー  
インド国, マハラシュトラ, ピューン 4 1 1 0 0 8, ナショナル ケミカル ラボラトリー
- (72)発明者 ビラス ハリ ラーン  
インド国, マハラシュトラ, ピューン 4 1 1 0 0 8, ナショナル ケミカル ラボラトリー

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 特公昭44 - 007684 (JP, B1)  
特開昭53 - 144511 (JP, A)  
特公昭38 - 011114 (JP, B1)  
特開昭51 - 033792 (JP, A)  
特開昭55 - 064527 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 29/17  
C07C 33/02- 33/035