

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4898009号
(P4898009)

(45) 発行日 平成24年3月14日 (2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日 (2012.1.6)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 25/00 (2006.01)

B O 1 J 25/00 Z

C O 7 C 51/16 (2006.01)

C O 7 C 51/16

C O 7 C 55/07 (2006.01)

C O 7 C 55/07

C O 7 C 59/06 (2006.01)

C O 7 C 59/06

C 2 2 C 9/01 (2006.01)

C 2 2 C 9/01

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-38606 (P2001-38606)
 (22) 出願日 平成13年2月15日 (2001.2.15)
 (65) 公開番号 特開2001-286761 (P2001-286761A)
 (43) 公開日 平成13年10月16日 (2001.10.16)
 審査請求日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
 (31) 優先権主張番号 00103546.8
 (32) 優先日 平成12年2月18日 (2000.2.18)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラッセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラネー銅、その製造方法、ラネー銅触媒およびアルコールを接触脱水素する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄および / または貴金属の群からの少なくとも 1 種の金属がドーピングされていることを特徴とするラネー銅を製造する方法において、
 銅 / アルミニウム合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化し、触媒を洗浄し、水に懸濁し、鉄塩溶液または貴金属塩溶液をこの懸濁液に添加し、溶液の pH 値を 4 ~ 11 の値に調節し、触媒を溶液から分離し、かつ洗浄することを特徴とする、ラネー銅の製造方法。

【請求項 2】

ドーピング金属を銅およびアルミニウムと一緒に合金し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化し、触媒を洗浄することを特徴とする、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

ドーピング元素がレニウム、パラジウム、白金、銀、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよび / または鉄である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

最初の合金が 50 % より多くの銅を含有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明はラネー銅、その製造方法およびアルコールを脱水素する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ジエタノールアミンを脱水素し、イミノ二酢酸を生じることが公知である（米国特許第 5 6 8 9 0 0 0 号、W O 9 6 / 0 1 1 4 6 号、W O 9 2 / 0 6 9 4 9 号、特開平 9 - 1 5 5 1 9 5 号、米国特許第 5 2 9 2 9 3 6 号、米国特許第 5 3 6 7 1 1 2 号、カナダ特許第 2 1 2 1 0 2 0 号）。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、アルコールの脱水素に触媒として使用されるラネー銅を提供することである。

10

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、本発明により、鉄および／または貴金属の群からの少なくとも 1 種の金属がドーピングされていることを特徴とするラネー銅により解決される。

【 0 0 0 5 】

ドーピング元素を、銅およびアルミニウムからなるラネー合金と一緒に合金することにより、および予め製造したラネー銅にドーピング元素を含浸することによりドーピングを達成することができる。

【 0 0 0 6 】

20

本発明によるラネー銅はドーピング元素を 1 0 p p m から 5 質量 % までの量で含有することができる。貴金属ドーピングは 1 0 ~ 5 0 0 0 0 p p m、有利には 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 p p m であることができる。ドーピング金属は鉄およびパラジウム、白金、金、レニウム、銀、イリジウム、ルテニウムおよび／またはロジウムの群から選択することができる。

【 0 0 0 7 】

本発明によるラネー銅はメソポアーおよびマクロポアーを含有することができるが、ミクロポアーを含有しない。

【 0 0 0 8 】

最初に形成される合金は 5 0 % より多くの銅を含有し、製造した触媒は同じ活性化条件下で一般に見出されるより多くの残留アルミニウムを含有する。

30

【 0 0 0 9 】

最初に形成される合金は活性化の前に空気中で 5 0 0 より高い温度で熱処理することができる。

【 0 0 1 0 】

最初に形成される合金は 5 0 % より多くの銅を含有することができ、活性化の前に 5 0 0 より高い温度で空気中で熱処理することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明によるラネー銅の平均粒度は $35 \pm 30 \mu m$ であってもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明によるラネー銅の平均粒度はアルコールの酸化反応または脱水素反応に使用する際に重要である。

40

【 0 0 1 3 】

繰り返して使用する際に公知のラネー銅はグラニュール（凝集物）を形成し、これによりラネー銅を失活する。

【 0 0 1 4 】

鉄および／または貴金属をドーピングした本発明によるラネー銅は好ましくない粒状化により失活しない。本発明によるラネー銅は好ましいやり方で良好に濾過することができる。

【 0 0 1 5 】

本発明によるラネー銅は、エチレングリコールの脱水素において欧州特許出願公開第 0 6

50

20209号または米国特許第5292936号によるCr/ラネー銅より高い活性を示す。

【0016】

本発明によるラネー銅は更に好ましいやり方で有毒な金属、例えばクロムを含有しない。

【0017】

本発明は更にラネー銅の製造方法を提供し、この方法は銅/アルミニウム合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化し、触媒を洗浄し、水に懸濁し、この溶液に鉄塩溶液または貴金属塩溶液を添加し、溶液のpH値を4～11の値に調節し、溶液から触媒を分離し、かつ洗浄することを特徴とする。

【0018】

本発明はラネー銅の製造方法を提供し、この方法はドーピング金属を銅およびアルミニウムと一緒に合金し、その後水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化し、触媒を洗浄することを特徴とする。

【0019】

本発明は更にアルコールをその相当するカルボニル化合物およびカルボン酸に接触脱水素する方法を提供し、この方法は触媒として鉄または貴金属がドーピングされたラネー銅を使用することを特徴とする。

【0020】

アルコールを脱水素する本発明の方法はグリコールおよび/またはアミノアルコールの脱水素に使用することができる。これらの反応に懸濁液の形で触媒を使用することができる。

【0021】

本発明により脱水素することができるアルコールは、一価または多価アルコールであってもよい。ポリエーテルグリコールを含む前記アルコールは、強塩基と反応してカルボキシレートを生じる、脂肪族、環状または芳香族の化合物であってもよい。

【0022】

この場合にアルコールおよび生じるカルボキシレートが強塩基溶液中で安定であり、かつアルコールが水に少なくとも一部分溶解することが必要である。

【0023】

適当な第一級一価アルコールには以下のものが含まれる。

【0024】

直鎖状、分枝状、環状または芳香族のアルコール、例えばベンジルアルコールであってもよい脂肪族アルコール、この場合にこれらのアルコールは塩基中で安定な種々の基により置換されていてもよい。

【0025】

適当な脂肪族アルコールはエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等であってもよい。

【0026】

本発明により、グリコールを酸化または脱水素してカルボン酸を生じることができる。グリコールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオールであってもよい。

【0027】

従って、例えばエチレングリコールをグリコール酸（モノカルボン酸）に脱水素し、引き続きKOHと反応することによりジカルボン酸、シュウ酸を製造することができる。

【0028】

本発明によりドーピングされたラネー銅を用いて同様にアミノアルコールを脱水素し、相当するアミノカルボン酸を生じることができる。アミノアルコールは1～50個の炭素原子を含有することができる。

【0029】

従って、例えばN-メチルエタノールアミンを脱水素してサルコシンを生じ、THEED

10

20

30

40

50

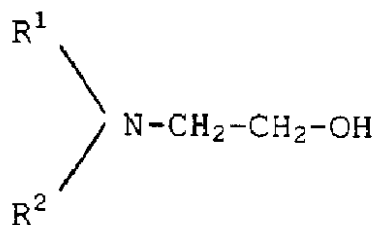
A (テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン) を脱水素して EDTA (エチレンジアミン四酢酸) のテトラナトリウム塩を生じ、モノエタノールアミンを脱水素してグリシンを生じ、ジエタノールアミンを脱水素してイミノ二酢酸を生じ、3 - アミノ - 1 - プロパノールを脱水素して β - アラニンを生じ、2 - アミノ - 1 - プタノールを脱水素して 2 - アミノ酪酸を生じることができる。

【0030】

本発明の1つの実施態様において、本発明の方法を使用して、式：

【0031】

【化1】



10

【0032】

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ水素、ヒドロキシエチル、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基、1 ~ 3 個の炭素原子を有するアミノアルキル基、2 ~ 3 個の炭素原子を有するヒドロキシアリルアミノアルキル基およびホスホノメチルを表す) で表されるアミノアルコールを脱水素することができる。

20

【0033】

本発明により使用することができるアミノアルコールは知られている。 R^1 および R^2 が水素である場合は、アミノアルコールはジエタノールアミンである。

【0034】

R^1 および R^2 がヒドロキシエチルである場合は、アミノアルコールはトリエタノールアミンである。これらの出発アミノアルコールの得られたアミノカルボン酸塩はグリシン、イミノ二酢酸またはニトリロトリ酢酸の塩である。他のアミノアルコールには N - メチルエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - イソプロピルエタノールアミン、N - ブチルエタノールアミン、N - ノニルエタノールアミン、N - (2 - アミノエチル) エタノールアミン、N - (3 - アミノプロピル) エタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジブチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - イソプロピルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、N - エチル - N - (2 - アミノエチル) エタノールアミン、N - メチル - N - (3 - アミノプロピル) エタノールアミン、テトラ(2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン等が含まれる。

30

【0035】

アミノカルボン酸塩の他の例は、N - メチルグリシン、N, N - ジメチルグリシン、N - エチルグリシン、N - イソプロピルグリシン、N - ブチルグリシン、N - ノニルグリシン、N - (2 - アミノエチル) グリシン、N - (3 - アミノプロピル) グリシン、N, N - ジエチルグリシン、N, N - ジブチルグリシン、N - メチルイミノ二酢酸、N - エチルイミノ二酢酸、N - イソプロピルイミノ二酢酸、N - ブチルイミノ二酢酸、N - エチル - N - (2 - アミノエチル) グリシン、N - メチル - N - (3 - アミノプロピル) グリシン、エチレンジアミン四酢酸等の塩である。

40

【0036】

R^1 または R^2 はホスホノメチル基であってもよく、この場合に出発アミノ化合物は N - ホスホノメチルエタノールアミンであってもよく、得られたアミノ酸は N - ホスホノメチルグリシンであってもよい。 R^1 または R^2 のうち一方の R がホスホノメチルであり、他

50

方のRが $-CH_2CH_2OH$ である場合は、得られたアミノ酸はN-ホスホノメチルイミノ二酢酸であり、これを公知の方法によりN-ホスホノメチルグリシンに変換することができる。R¹またはR²のうちの一方のRがホスホノメチルであり、他方のRがアルキル基である場合は、得られた酸はN-アルキル-N-ホスホノメチルグリシンであり、これを米国特許第5068404号によりN-ホスホノメチルグリシンに更に変換することができる。

【0037】

本発明の方法を50～250、有利には80～200の温度でおよび0.1～200バール、有利には常圧から50バールまでの圧力で実施することができる。

【0038】

アルコールが高い蒸気圧を有するので圧縮が必要である。圧力が低すぎると、水素が放出する際に、アルコールが放出する。

【0039】

【実施例】

例1（本発明による触媒の製造）

Cu50%およびAl50%からなる合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化する。アルミン酸ナトリウムが完全に除去されるまで相当する触媒を洗浄する。その後洗浄した触媒の懸濁液にヘキサクロロ白金を添加する。pH値を調節し、懸濁液の攪拌を継続する。その後ドーピングした触媒を洗浄する。触媒の白金含量は1%である。エチレングリコールを脱水素するためのこの触媒の活性は触媒1g当たり1時間当たり水素299mlである（例3参照）。

【0040】

例2（本発明による触媒の製造）

Cu50%およびAl50%からなる合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化する。アルミン酸ナトリウムが完全に除去されるまで相当する触媒を洗浄する。その後洗浄した触媒の懸濁液に塩化鉄(III)を添加する。pH値を調節し、懸濁液の攪拌を継続する。その後ドーピングした触媒を洗浄する。触媒の鉄含量は3%である。

【0041】

例3

例により活性化銅触媒を用いてエチレングリコールを脱水素してグリコール酸ナトリウムおよびシュウ酸ナトリウムを生じる反応を108°Cでおよび気圧で実施する。最初にエチレングリコール70mlを触媒8gおよび水酸化ナトリウム水溶液70mlの不均一な懸濁液に添加する。懸濁液を400rpmで攪拌する。反応の開始から30分と90分の間に発生した水素の量により反応速度を測定する。結果を触媒1g当たり1時間当たりの水素のmlとして示す。エチレングリコールを脱水素するためのこの触媒の活性は触媒1g当たり1時間当たり水素299mlである。

【0042】

例4（比較例）

Cu50%およびAl50%からなる合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化する。アルミン酸ナトリウムが完全に除去されるまで相当する触媒を洗浄する。エチレングリコールを脱水素するためのこの触媒の活性は触媒1g当たり1時間当たり水素205mlである。

【0043】

例5（比較例）

Cu50%およびAl50%からなる合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化する。アルミン酸ナトリウムが完全に除去されるまで相当する触媒を洗浄する。洗浄した触媒の懸濁液に硝酸クロムを添加し、pH値を調節し、懸濁液の攪拌を継続し、ドーピングした触媒をもう一度洗浄する。触媒のクロム含量は2000ppmである。エチレングリコールを脱水素するためのこの触媒の活性は触媒1g当たり1時間当たり水素253mlである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

例 6 (比較例)

Cu / Al / V 合金を水酸化ナトリウム水溶液を用いて活性化する。アルミン酸ナトリウムが完全に除去されるまで相当する触媒を洗浄する。触媒中の V 含量は 1 % である。エチレングリコールを脱水素するためのこの触媒の活性は触媒 1 g 当たり 1 時間当たり水素 253 ml である。

【 0 0 4 5 】

例 7

触媒としてラネー銅上の白金を用いるイミノ二酢酸の製造

この例は触媒として Pt ドーピングしたラネー銅を用いてジエタノールアミン (DEA) からイミノ二酢酸 (IDA) のナトリウム塩を生じる反応を説明する。

10

【 0 0 4 6 】

試験を 2 リットルオートクレーブ (Buechi 社) 中で実施する。オートクレーブは 500 分⁻¹ の標準速度で作動するガス処理用攪拌機を装備している。

オートクレーブは二重ジャケットを装備している。オートクレーブの温度は温度調節した油浴により調節することができる。

【 0 0 4 7 】

以下の物質を最初にオートクレーブに装入する。

【 0 0 4 8 】

ジエタノールアミン (3 モル) 318.8 g

20

NaOH 水溶液 (50 質量 %、NaOH 6.3 モル) 508 g

本発明による触媒、水の下に貯蔵されたラネー銅上の Pt 1 %、64 g

H₂O、超音波でガス抜きした、370 g

オートクレーブに窒素を用いて 10 バールに圧縮し、反応温度に調節する (TR = 160)。反応が開始すると、発生した水素が放出し、放出した量を乾燥ガスメーターにより測定する。5 時間後に反応を中断し、オートクレーブを冷却する。反応生成物をオートクレーブからガス抜きした水で洗浄し、触媒を濾過し、脱水素生成物をイオンクロマトグラフィにより分析する。

【 0 0 4 9 】

表 1 に示されるように、使用した触媒を顕著な活性の損失なしに繰り返して再使用することができる。

30

【 0 0 5 0 】

【 表 1 】

表1 Ptドーブしたラネー銅でのジエタノールアミンの変換

触媒を有するバッチの数	IDA 収率 [モル%]
1	94.3
2	92.5
3	98.6
4	96.8
5	95.0
6	94.7
7	90.9
8	91.8
9	93.4
10	95.8
11	97.7
12	93.5
13	95.7
14	92.6
15	90.0
16	n.d.
17	n.d.
18	95.2

[n.d. = 測定せず]

【0051】

例6

触媒としてラネー銅上の鉄を用いるイミノ二酢酸の製造

以下の物質を最初に2リットルオートクレーブに装入する。

【0052】

ジエタノールアミン (3モル) 318.8 g

NaOH水溶液 (50質量%、NaOH 6.3モル) 508 g

本発明による触媒、水の下に貯蔵されたラネー銅上のFe 3%、64 g

H₂O、超音波でガス抜きした、370 g

試験を例5と同様の方法で実施する。表2に示される収率が達成される。触媒を繰り返して使用した後でさえも触媒の失活が認められない。

【0053】

【表2】

表2 Feドーブしたラネー銅でのジエタノールアミンの変換

触媒を有するバッチの数	IDA 収率 [モル%]
1	95.3
2	99.1
3	99.0
4	n.d.
5	n.d.
6	91.9
7	n.d.
8	n.d.
9	n.d.
10	93.7
11	n.d.
12	n.d.
13	n.d.
14	94.0

n.d. = 測定せず

【0054】

例7 (比較例)

ドーピングしていないラネー銅上のイミノ二酢酸の製造

例5の条件下で純水のラネー銅 (Degussa catalyst BFX3113W) を使用する。ラネー銅はわずかな使用の後で際立つ失活を示す。

【0055】

【表3】

表3 ラネー銅でのジエタノールアミンの変換

触媒を有するバッチの数	IDA 収率 [モル%]
1	91.6
2	82.8
3	68.3
4	51.3

【0056】

例8

触媒としてラネー銅上の白金を用いるグリシンの製造

以下の物質を最初に2リットルオートクレーブに装入する。

【0057】

モノエタノールアミン (5モル) 307 g

NaOH水溶液 (50質量%、NaOH 5.25モル) 420 g

本発明による触媒、水の下に貯蔵されたラネー銅上のPt 1%、64 g

H₂O、超音波でガス抜きした、400 g

試験を例5と同様の方法で実施する。表4に示される収率が達成される。触媒を繰り返して使用した後でさえも触媒の失活が認められない。

【0058】

【表4】

表4 Ptドーブしたラネー銅でのモノエタノールアミンの変換

触媒を有するバッチの数	グリシン収率 [モル%]
1	98.5
2	97.5
3	n.d.
4	n.d.
5	98.1

n.d.=測定せず

10

【0059】

例9

触媒としてラネー銅上の白金を用いるβ-アラニンの製造

以下の物質を最初に2リットルオートクレーブに装入する。

【0060】

3-アミノ-1-プロパノール(5モル) 380g

NaOH水溶液(50質量%、NaOH5.25モル) 422g

本発明による触媒、水の下に貯蔵されたラネー銅上のPt1%、64g

H₂O、超音波でガス抜きした、250g

20

試験を例5と同様の方法で実施する。表5に示される収率が達成される。触媒を繰り返し使用した後でさえも触媒の失活が認められない。

【0061】

【表5】

表5 Ptドーブしたラネー銅での3-アミノ-1-プロパノールの
の変換

触媒を有するバッチの数	β-アラニン収率 [モル%]
1	98.2
2	98.5
3	n.d.
4	n.d.
5	98.3

n.d.=測定せず

30

【0062】

例10

触媒としてラネー銅上の白金を用いる2-アミノ酪酸の製造

以下の物質を最初に2リットルオートクレーブに装入する。

【0063】

2-アミノ-1-ブタノール(5モル) 460g

NaOH水溶液(50質量%、NaOH5.25モル) 392g

本発明による触媒、水の下に貯蔵されたラネー銅上のPt1%、64g

H₂O、超音波でガス抜きした、140g

試験を例5と同様の方法で実施する。表6に示される収率が達成される。触媒を繰り返し使用した後でさえも触媒の失活が認められない。

【0064】

【表6】

40

表6 Ptドーピングしたラネー銅での2-アミノ-1-ブタノールの変換

触媒を有するバッチの数	2-アミノ-1-酪酸収率 [モル%]
1	99.2
2	98.1
3	n.d.
4	n.d.
5	98.9

n.d.=測定せず

【0065】

図1はジエタノールアミンを脱水素または反応させてイミノ二酢酸を生じる例により示される本発明による触媒の利点を示す。

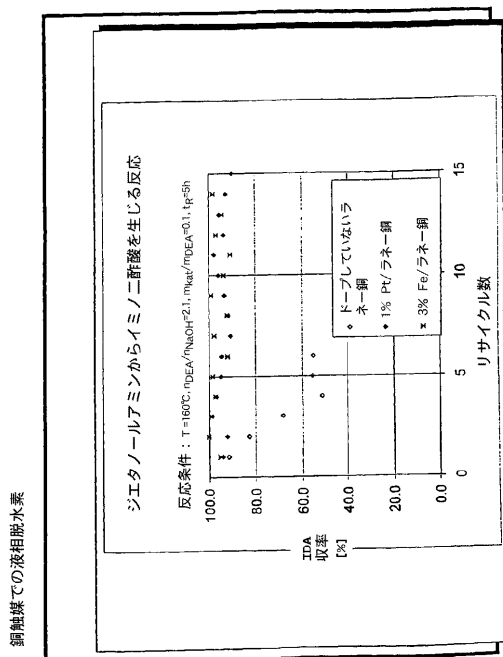
【0066】

本発明の触媒はドーピングしていないラネー触媒より際立って長い耐用時間を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】ジエタノールアミンからイミノ二酢酸を生じる反応での本発明の触媒による効果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 F 1/08 (2006.01)		C 2 2 F 1/08	H
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 227/02 (2006.01)		C 0 7 C 227/02	
C 0 7 C 229/16 (2006.01)		C 0 7 C 229/16	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)		C 2 2 F 1/00	6 0 4
		C 2 2 F 1/00	6 2 1
		C 2 2 F 1/00	6 4 1 A
		C 2 2 F 1/00	6 9 1 B

- (72)発明者 ダニエル オストガード
ドイツ連邦共和国 クラインオストハイム ロベルト - コッホ - シュトラーセ 3
- (72)発明者 イェルク ザウアー
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン ヴィーゼンボルンシュトラーセ 2 1
- (72)発明者 アンドレアス フロイント
アメリカ合衆国 ニューヨーク ホワイト プレーンズ プットナム アヴェニュー 3 2
- (72)発明者 モニカ ベルヴァイラー
ドイツ連邦共和国 マイントール ティルジター シュトラーセ 1 0
- (72)発明者 マティアス ヘップ
アメリカ合衆国 アラバマ モバイル アッシュモア ドライヴ イースト 1 6 5 5
- (72)発明者 ルドルフ ヴァンヘルトゥム
ドイツ連邦共和国 カール オストリング 3 5
- (72)発明者 ヴァルター ギルケ
ドイツ連邦共和国 ハーナウ - グローサウハイム フォスヴァルデ 7

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 3 2 3 2 0 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 2 8 5 6 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J 21/00-38/74