(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3921877号
(P3921877)
(45)発行日　平成19年5月30日(2007.5.30)　(24)登録日　平成19年3月2日(2007.3.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 29/149	(2006.01)	C07C	29/149	
C07C 31/27	(2006.01)	C07C	31/27	
B01J 23/62	(2006.01)	B01J	23/62	X
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 7　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-173770
(22)出願日　平成11年6月21日(1999.6.21)
(65)公開番号　特開2000-80053(P2000-80053A)
(43)公開日　平成12年3月21日(2000.3.21)
審査請求日　平成15年5月22日(2003.5.22)
(31)優先権主張番号　特願平10-174386
(32)優先日　平成10年6月22日(1998.6.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　原　善則
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　高橋　裕子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官　松本　直子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１，４－シクロヘキサンジカルボン酸を、少なくとも、ルテニウム、錫及び白金の触媒成分を含む触媒を用いて、液相中で水素化反応することを特徴とする１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項２】

触媒成分が担体に担持された触媒を用いる請求項１に記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項３】

担体が炭素質である請求項２に記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項４】

水素化反応を、水を含む反応溶媒の存在下で行なう請求項１～３のいずれかに記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項５】

水素化反応を、温度５０～３５０℃、圧力０．１～３０ＭＰａの条件下で行う請求項１～４のいずれかに記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項６】

水素化反応を、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の存在下に行う請求項１～５のいずれかに記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。

【請求項７】
アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が、硫酸ナトリウム、水酸化カルシウム及び水酸化カリウムから選ばれるものである請求項６に記載の１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、シクロアルカンジカルボン酸及びそのアルキルエステル化合物から選ばれる原料化合物を直接水素化して、シクロアルカンジメタノールを製造する方法に関するものであり、詳しくは、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸及びそのアルキルエステル化合物から選ばれる原料化合物から、１，４－シクロヘキサンジメタノール（以下、１，４－ＣＨＤＭとする）を製造する方法に関するものである。
１，４－ＣＨＤＭ等のシクロアルカンジメタノールは、ポリエステル系塗料やポリエステル系の合成繊維、合成樹脂として有用であり、特に耐熱性、耐候性、物理的強度等の優れた樹脂や繊維の原料として用いられている（Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍ．Ｔｅｃｈ．Ｖｏｌ．１２，７３２－７３７）。
【０００２】
【従来の技術】
従来、１，４－ＣＨＤＭを製造する方法としては、例えば、特表平８－５１０６８６号公報に記載されているように、ジメチルテレフタレートをＲｕ又はＰｄをアルミナに担持させた触媒を用いて核水素化してシクロヘキサンジカルボン酸ジメチルを生成させ、次いでこの得られたエステルの側鎖をＣｕ－Ｚｎ酸化物触媒の存在下に水素化反応させて１，４－ＣＨＤＭを製造する方法が知られている。
また、特開平６－２２８０２８には、テレフタル酸ジアルキルを核水素化して１，４－シクロヘキサンジメチルエステルを得、次いでＲｕとＳｕを含む触媒を用いて側鎖を水素化して１，４－ＣＨＤＭを製造する方法が開示されている。
【０００３】
一方、脂肪族のカルボン酸又はカルボン酸エステルを直接水素化する方法として、ルテニウム、白金及び錫を含む触媒を用いる方法がこれまでに提案されている。例えば、特開平７－１６５６４４号公報にはマレイン酸、コハク酸を水添して１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフランを、また、特開平１０－１７５８９７号公報には１，２，４－ブタントリカルボン酸を水添して３－ヒドロキシメチル－１，６－ヘキサンジオールを、また、特開平１０－３０６０４７号明細書にはアジピン酸、オキシカプロン酸等を含むカルボン酸、カルボン酸エステル混合物を水添して１，６－ヘキサンジオールを製造する方法が提案されている。これらの公報には、脂環式カルボン酸の水素化反応の記載はなく、また活性の低下したルテニウム系触媒の再生方法についても何ら記載はない。
本発明で規定する原料化合物である脂環式カルボン酸は、従来公知の原料化合物である脂肪族カルボン酸に比べて立体障害の大きい構造であるため、従来公知の触媒をそのまま適用できるとは限らず、逆に脂環式カルボン酸は脂肪族カルボン酸に比べて反応性が低下すると予想されていた。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、特表平８－５１０６８６の方法は、常にエステル化合物を原料に使用しなければならないためエステル化工程が必要であること、また、側鎖の水添反応の際の触媒として銅系触媒を使用しているため、高温、高圧下という比較的厳しい反応条件を採用しなければならないという問題があった。また、特開平６－２２８０２８の方法は、１，４－ＣＨＤＭの収率の点で未だ工業的に十分に達していなかった。
更に、１，４－ＣＨＤＭは、通常トランス体とシス体の混合物として得られるが、トランス体の１，４－ＣＨＤＭから製造したポリエステル樹脂の方が性能に優れていることから、生成物中のトランス体の比率を上げることが望まれている。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上述した問題点を鋭意検討した結果、シクロアルカンジカルボン酸及びそのアルキルエステル化合物のような脂環式カルボン酸を原料化合物として側鎖の水添反応を行う場合には、触媒として、特定の触媒成分の組み合わせからなる触媒の存在下に液相中で水素と反応させることにより、触媒成分の溶出を抑制でき、且つ高収率でシクロアルカンジメタノールを製造できることを見出した。
即ち、本発明の要旨は、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸を、少なくとも、ルテニウム、錫及び白金の触媒成分を含む触媒を用いて、液相中で水素化反応することを特徴とする１，４－シクロヘキサンジメタノールの製造方法、に存する。
【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明でシクロアルカンジメタノールの製造に用いられる原料化合物は、シクロアルキルジカルボン酸及びそのアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも１種の原料化合物であり、シクロアルカンジカルボン酸のシクロアルカンの炭素数としては、好ましくは３～１２、更に好ましくは３～８である。中でも、特に炭素数が６の１，４－シクロヘキサンジカルボン酸及びそのアルキルエステル化合物を原料化合物として用いることにより、生成物を高収率で製造でき、且つ触媒成分の溶出率を低減できるという点で最も好ましい。シクロアルカンジカルボン酸アルキルエステルを原料化合物として使用する場合には、アルキルエステルのアルキル基として好ましくは炭素数１～６、更には炭素数１～３の原料化合物、例えばメタノール、エタノール、シクロヘキサンジメタノール等のエステル化合物を用いるのが好ましい。
【０００７】
これらの原料化合物は単独でも混合物でもいずれの場合でも用いることができる。中でも、アルキルエステル化合物よりもむしろ、シクロアルカンジカルボン酸を原料化合物として用いると、エステル化工程を経る必要がないという点で経済的にも好ましい。
原料化合物であるシクロアルカンジカルボン酸の中でも１，４－シクロヘキサンジカルボン酸は、例えば、特開昭５８－１９８４３９号公報に記載されている様に、テレフタル酸を水溶媒中でパラジウム又はルテニウム等のVIII族金属を触媒にして水素化することにより、トランス体とシス体の異性体混合物として製造することができる。
【０００８】
本発明の水素化反応で用いる触媒は、少なくとも、触媒の活性成分としてルテニウム、錫及び白金を含む触媒であり、この３成分の組み合わせにより目的生成物を高収率で、且つ触媒成分の溶出を抑制して製造することができる。特に、白金を加えることにより触媒活性が大幅に向上し、錫成分の溶出が抑制することは判明した。これら触媒成分は通常、金属状態で使用されるが、担体に担持された触媒として使用するのが好ましい。担体としては、炭素質担体、アルミナ、シリカ、けいそう土、ジルコニア、チタニア等の多孔質担体又は酸化物担体が用いられ、中でも炭素質担体、特には活性炭を使用するのが、反応に対して不活性であるという点で好ましい。また、担体は２種以上併用しても差し支えない。
【０００９】
担体への触媒成分の担持は、浸漬法、イオン交換法、含浸法など担持触媒の調製に常用されている任意の方法で行うことができる。中でも特に簡便で好ましいのは浸漬法である。浸漬法によるときは、担持する金属成分の化合物を溶媒、例えば、水に溶解して金属化合物の水溶液とし、この水溶液に担体を浸漬して担体に金属成分を担持させる。
担体に各金属成分を担持させる順序については特に制限はなく、全ての金属成分を同時に担持しても、各成分を個別に担持してもよいが、操作の簡便さという点からは、全ての金属成分を同時に担持する方が好ましい。また所望ならば各成分を複数回に分けて担持してもよい。
なお、担体を用いない非担持型の触媒の場合は、Ｃ．Ｓ．Ｎａｒａｓｉｍｈａｎ；Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｔ，１２１，１，１６５（１９９０）に記載されている

ように、還元剤で還元する方法や共沈法により調製することができる。

【００１０】

触媒調製に用いる各触媒金属成分の化合物としては、触媒の調製法にもよるが、通常は硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの鉱酸塩が用いられる。また、これら以外にも酢酸塩などの有機酸塩、水酸化物、酸化物、更には有機金属化合物や錯塩なども用いることができるが、中でも塩酸塩を用いるのが特に好ましい。担体に金属成分を担持したならば乾燥し、次いで所望により焼成、還元して触媒とする。

乾燥は通常は２００℃以下、好ましくは５０～１５０の温度で、減圧下に保持するか又は空気などの乾燥ガスを流通させればよい。触媒金属成分の担持を複数回に分けて行う場合には、担持を行う毎に乾燥するのが好ましい。焼成は通常１００～６００℃、好ましくは２００～５００℃の温度で、空気や窒素などを通気しながら行えばよい。また還元は液相還元又は気相還元のいずれで行ってもよい。通常は水素やメタノールなどを還元ガスとして、１００～６００℃、好ましくは２００～５００℃で気相還元する。

ルテニウム、錫及び白金の担持量は、担体に対して、それぞれ金属として０．５～５０重量％、好ましくは１～２０重量％である。錫はルテニウムに対して、触媒中で０．３～１０モル倍、更には０．５～５モル倍存在させるのが好ましい。また、白金はルテニウムに対して触媒中で０．０５～２．５モル倍、特に０．１～０．４モル倍で存在させるのが好ましい。

【００１１】

本発明では、上述したように、少なくとも、ルテニウム、錫及び白金の触媒成分を含む触媒を用いて、液相中で原料化合物の水素化反応を行う。本発明の水素化反応は無溶媒で行うこともできるが、通常は溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、通常、水、メタノールやエタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフランやジオキサンなどのエーテル類、ヘキサン、デカリンなどの炭化水素類などの溶媒を単独であるいは必要とあれば混合溶媒として用いることができる。中でも本発明では、水を含む水性溶媒を用いるのが好ましい。溶媒の使用量は、通常、原料化合物に対して０．１～２０重量倍、好ましくは１～１０重量倍であり、溶媒中の水の含有量は２０～１００重量倍、更には５０～１００重量倍であるのが好ましい。

【００１２】

また、本発明では、水素化反応の際に、液相中にアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を存在させて反応を行うと、１，４－ＣＨＤＭ等の生成物中のトランス体の比率を向上させることができる。

本発明で使用可能なアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等の硫酸塩、水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。これらの中でも硫酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウムを用いると、水素化活性の低下が少なく、１，４－ＣＨＤＭ等の生成物中のトランス体の比率を向上させることができるため好ましい。

アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の使用量は、少なすぎるとトランス体の生成比率が減少し、また多すぎると水素化活性が低下することから、仕込みの原料化合物に対して０．１～８０重量％、好ましくは０．５～２０重量％の量存在させるのがよい。

アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を存在させる形態としては、粉末状にして水素化反応の液相中に添加してもよいし、水に溶解させて添加してもよい。また、液相中に添加する時期としては、水素化反応を行う前に予め液相中に添加して、反応を開始するのが好ましい。

【００１３】

本発明の水素化反応は通常、水素ガス加圧下で実施し、反応条件としては、通常、５０～３５０℃、好ましくは１００～２６０℃、特に好ましくは１５０～２４０℃の温度、及び０．１～３０ＭＰａ、好ましくは１～２５ＭＰａの圧力の条件下で行われる。水素化反応は連続法、回分法のいずれで行ってもよいが、操作の簡便性及び経済性の点から連続法の方が好ましい。また、反応型式としては液相懸濁反応、固定床流通反応のいずれをも採用

することができるが、触媒分離の容易さの点からは固定床流通反応の方が好ましい。
【００１４】
反応終了後の生成液からは必要に応じて触媒を固液分離した後、蒸留などの手段によりシクロアルカンジメタノールを回収する。生成液中の未反応原料化合物や反応中間体、例えば１，４－ＣＨＤＭと原料化合物とのエステルなどは、回収して水素化反応の原料化合物として再使用することができる。
本発明の方法により得られたシクロアルカンジメタノールは、常法によりポリエステルやポリウレタンに変換され、更にこのポリエステルやポリウレタンは特に耐熱性、耐候性、物理的強度等に優れた樹脂や繊維の原料として用いられる。
【００１５】
【実施例】
以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。
なお、特に表示がない限り、以下の実施例において「％」は「重量％」を示す。また、反応成績のうち、原料の転化率は酸価の測定値から算出し、１，４－ＣＨＤＭの収率はガスクロマトグラフィーの分析値から算出した。
【００１６】
実施例１
触媒調製；
活性炭（三菱化学社製　ＣＸ－２；粒径１０～２０メッシュ）を、３０％硝酸水溶液で、９５℃、３時間加熱処理したのち濾過した。水で洗浄後、２ｍｍＨｇの減圧下、８０℃で５時間乾燥した。得られた活性炭の含水率は０．９５％であった。
５Ｎ－ＨＣｌ水溶液３．６ｍｌに、ＲｕＣｌ３・３Ｈ２Ｏを１．５７８ｇ、Ｈ２ＰｔＣｌ６・６Ｈ２Ｏを０．５１６ｇ、ＳｎＣｌ２・２Ｈ２Ｏを０．９５ｇ加えて溶解させた。この混合溶液に上記の活性炭８．５５ｇを加えた。エバポレーターにて６０℃、２５ｍｍＨｇの減圧下で溶媒を留去したのち、アルゴン流通下に１５０℃で２時間乾燥した。次いで水素気流下、４５０℃で２時間還元し、６％Ｒｕ－２％Ｐｔ－５％Ｓｎ／活性炭触媒を得た。
【００１７】
水素化反応；
２００ｍｌ誘導攪拌式オートクレーブに、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸（トランス（ｔ）／シス（ｃ）比：０．３０）１１．１ｇ、水４０ｇ及び上記の触媒２ｇをアルゴン雰囲気下で仕込んだ。水素圧１ＭＰａ下で２３０℃まで昇温し、２３０℃に達した時点で１０ＭＰａになるように水素を圧入して反応を開始した。一定圧で４時間反応させたのち反応生成液を抜き出した。反応生成液について原料の転化率及び１，４－ＣＨＤＭの収率を求めた。その結果、転化率は９９．３％であり、１，４－ＣＨＤＭの収率は９１．８モル％であった。水素の吸収量から反応時間１時間での擬１次反応速度定数を算出したところ０．８２／ｈｒであった。
【００１８】
実施例２
実施例１の触媒調製法と同様の方法で６％Ｒｕ－５％Ｐｔ－５％Ｓｎ／活性炭触媒を調製した。この触媒を用いた以外は実施例１と全く同様にして水素化反応を行った結果、転化率は９９．１％であり、１，４－ＣＨＤＭの収率は８９．１モル％、擬１次反応速度定数は０．５３／ｈｒであった。
【００１９】
実施例３
実施例１と同様の触媒を用いて、水４０ｇの代わりに溶媒として水２０ｇ及びジグライム２０ｇを使用した以外は実施例１と同様にして水素化反応を行った。その結果、転化率は９８．３％であり、１，４－ＣＨＤＭの収率は８２．５％であった。
【００２０】

実施例４
実施例１と同様の方法で６％Ｒｕ－３％Ｐｔ－５％Ｓｎ／活性炭触媒を調製した。２００ｍｌ誘導撹拌式オートクレーブに還元した触媒４ｇ、１、４ーシクロヘキサンジカルボン酸（ｔ／ｃ比：０．３０）１５．２ｇ及び水３５ｇをアルゴン雰囲気中に仕込み、水素で置換後，１ＭＰａの水素圧力で２３０℃に昇温した。同温度に達したのち、水素を８．５ＭＰａまで圧入して一定圧で３時間反応を行った。その結果、転化率は９９．１％であり、１、４－ＣＨＤＭの収率は９５．６％であった。
【００２１】
実施例５
実施例４と同様の触媒を２ｇ、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸（ｔ／ｃ比：０．３０）１０ｇ、水を４０ｇ使用したこと以外は、実施例４と同様にして水素化反応を行った。結果を表１に示した。
実施例６
水素化反応の液相中に、Ｎａ２　ＳＯ４　を０．５ｇ添加したこと以外は実施例５と同様にして水素化反応を行った。結果を表１に示した。
実施例７
Ｎａ２　ＳＯ４　を１．０ｇ添加したこと以外は実施例５と同様にして水素化反応を行った。結果を表１に示した。
【００２２】
実施例８
Ｎａ２　ＳＯ４　を８．０ｇ添加したこと以外は実施例５と同様にして水素化反応を行った。結果を表１に示した。
実施例９
水素化反応の液相中に、ＫＯＨを１．０ｇ添加したこと以外は実施例５と同様にして水素化反応を行った。結果を表１に示した。
【００２３】
【表１】

表　1

実施例	触　媒	アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩（ｇ）	原料転化率（モル％）	1,4-CHDM収率（モル％）	指定１次反応速度定数（１hr）	生成1,4-CHDMのt/c 比
1	6%Ru-2% Pt-5% Sn／活性炭	な　し	99.3	91.8	0.82	1
2	6%Ru-5% Pt-5% Sn／活性炭	な　し	99.1	89.1	0.53	1
3	6%Ru-2% Pt-5% Sn／活性炭	な　し	98.3	82.5	—	—
4	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	な　し	99.1	95.6	—	—
5	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	な　し	98.8	81.6	0.65	1.51
6	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	Na_2SO_4(0.5)	98.6	77.7	0.94	2.10
7	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	Na_2SO_4(1.0)	98.8	77.1	0.80	2.18
8	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	Na_2SO_4(8.0)	98.6	63.9	0.77	2.42
9	6%Ru-3% Pt-5% Sn／活性炭	KOH　(1.0)	83.7	65.0	0.58	2.35

【００２４】

実施例１０

実施例４と同様の触媒２ｇ、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸（ｔ／ｃ比：０．３０）１０ｇ及び水４０ｇを使用し、水素化反応温度を２５０℃としたこと以外は、実施例４と全く同様にして水素化反応を行った。その結果、転化率は９７．７％であり、１，４－ＣＨＤＭの収率は６１．７モル％であった。また、触媒成分の溶出をみるため、ＩＣＰ－ＡＥＳ（誘導結合プラズマ発光分析装置）で反応液中のＲｕ、Ｐｔ、Ｓｎの定量を行ったところ、いずれの金属も測定限界値以下であった。

【００２５】

比較例１
Ｈ２　ＰｔＣｌ６　・６Ｈ２　Ｏを添加しないこと以外は、実施例１の触媒調製法と同様の方法で６％Ｒｕ－５％Ｓｎ／活性炭触媒を調製した。この触媒を用いたこと以外は実施例１０と全く同様にして水素化反応を行った結果、転化率は８１．２モル％であり、１，４－ＣＨＤＭの収率は３３．２モル％であった。また、触媒成分の溶出をみるため、ＩＣＰ－ＡＥＳ（誘導結合プラズマ発光分析装置）で反応液中のＲｕ、Ｓｎの定量を行ったところ、Ｒｕは測定限界値以下であったが、Ｓｎは触媒に担持したＳｎの０．９８重量％が溶出していた。

【００２６】

【発明の効果】

本発明の触媒を用いて、シクロアルカンジカルボン酸等の脂環式カルボン酸又はそのアルキルエステルを水素化することにより、従来法に比べて、特に原料転化率とシクロアルカンジメタノールの収率が向上し、また、触媒金属成分の溶出を抑制でき、更には、反応速度を向上させることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－２２８０２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１３９０１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０１５３８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２３９７７８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９８／０００３８３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 29/147- 29/149
C07C 31/27