

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6202577号
(P6202577)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/89 (2006.01)
C O 7 C 29/17 (2006.01)
C O 7 C 33/03 (2006.01)
 C O 7 C 67/283 (2006.01)
 C O 7 C 69/145 (2006.01)

B O 1 J 23/89 Z
 C O 7 C 29/17
 C O 7 C 33/03
 C O 7 C 67/283
 C O 7 C 69/145

請求項の数 19 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-558109 (P2014-558109)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月22日 (2013.2.22)
 (65) 公表番号 特表2015-513455 (P2015-513455A)
 (43) 公表日 平成27年5月14日 (2015.5.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/053511
 (87) 国際公開番号 W02013/124391
 (87) 国際公開日 平成25年8月29日 (2013.8.29)
 審査請求日 平成28年1月22日 (2016.1.22)
 (31) 優先権主張番号 12156805.9
 (32) 優先日 平成24年2月24日 (2012.2.24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503220392
 ディーエスエム アイピー アセツ ビ
 ー、ブイ、
 オランダ国、 6 4 1 1 ティーイー ヘ
 ーレン、 ヘット オーバールーン 1
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト／クロム合金を含む金属粉末状触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

【請求項 2】

前記金属合金は更なる金属を含む、請求項 1 に記載の触媒。

10

【請求項 3】

前記金属合金は炭素を含む、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 4】

前記金属合金は、前記金属合金の総重量に基づいて 5 5 重量 % ~ 7 0 重量 % の C o を含
 む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記金属合金は、前記金属合金の総重量に基づいて 2 0 重量 % ~ 3 5 重量 % の C r を含
 む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

前記金属合金は、前記金属合金の総重量に基づいて 4 重量 % ~ 1 0 重量 % の M o を含む

20

、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 7】

前記金属酸化物層は、塩基性又は両性である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 8】

前記金属酸化物層は、Zn、Cr、Mn、Cu、及び/又はAlを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 9】

前記酸化物層は、ZnOを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 10】

前記酸化物層は、ZnOと、Cr、Mn、Mg、Cu、及びAlからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 11】

前記酸化物層は、ZnO及びAl₂O₃を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 12】

前記触媒の総重量に基づいて0.1重量%~50重量%の前記ZnOを含む、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 13】

前記金属酸化物は、2:1~1:2のモル比におけるZnOとAl₂O₃の混合物である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 14】

前記Pd-ナノ粒子は、0.5~20nmの平均粒径を有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 15】

前記触媒は、前記触媒の総重量に基づいて0.001重量%~5重量%の前記Pd-ナノ粒子を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 16】

有機出発材料の選択的接触水素化における請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の触媒の使用。

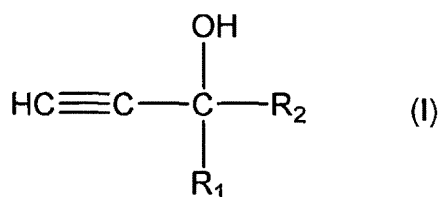
【請求項 17】

前記有機出発材料は、炭素-炭素三重結合を含む化合物である、請求項 16 に記載の使用。

【請求項 18】

前記有機出発材料は、式(I)

【化1】



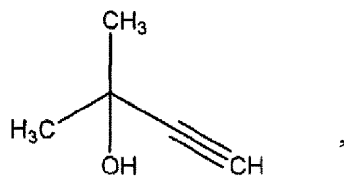
(式中、R₁は、直鎖型又は分岐型のC₅~C₃₅アルキル、又は、直鎖型又は分岐型のC₅~C₃₅アルケニル部位であり、炭素鎖は置換されることができ、且つ、R₂は、直鎖型又は分岐型のC₁~C₄アルキルであり、炭素鎖は置換されることができ)の化合

物である、請求項 16 に記載の使用。

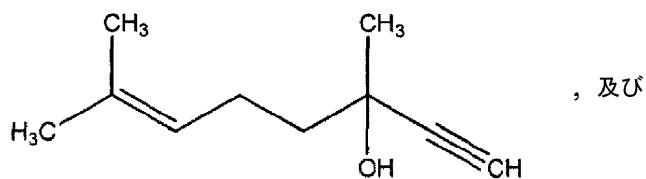
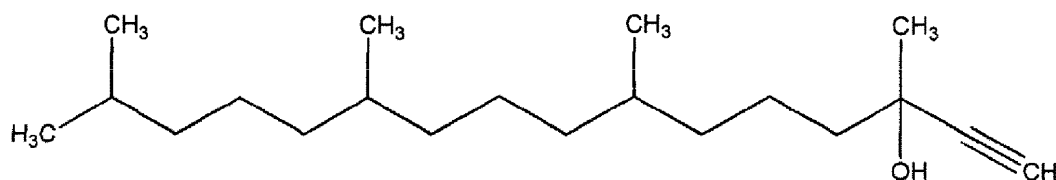
【請求項 19】

前記有機出発材料は、以下の式で表される化合物である、請求項 16 に記載の使用。

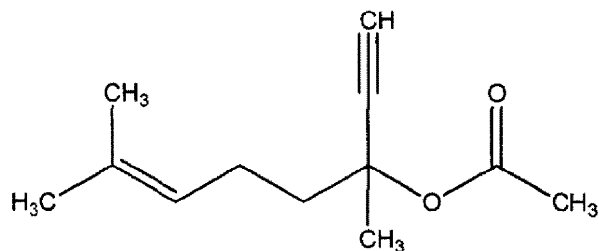
【化 2】



10



20



30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

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

40

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

こうした触媒は重要であることから、その改善が常に必要とされる。

【0005】

本発明の目的は、特性が改善された粉末状触媒を見出すことであつた。

50

【 0 0 0 6 】

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

【 0 0 0 7 】

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

【 0 0 0 8 】

更に、本発明による新規な触媒は、鉛（Pb）を含まない。

【 0 0 0 9 】

粉末状金属合金の主要な成分は、コバルト（Co）、クロム（Cr）、及びモリブデン（Mo）である。

10

【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、

（i）金属合金の総重量に基づいて55重量％～80重量％のCoと、

（ii）金属合金の総重量に基づいて20重量％～40重量％のCrと、

（iii）金属合金の総重量に基づいて2重量％～10重量％のMoと、

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

【 0 0 1 1 】

すべてのパーセンテージが、常に合計100になることは明らかである。

【 0 0 1 2 】

触媒系は、粉末の形態である。

20

【 0 0 1 3 】

この新規な触媒は、以下の通り多数の利点を有する。

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

・触媒は、2回以上使用可能である（再利用可能）。

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

・触媒は、容易に生成される。

・触媒は、容易に処理される。

30

・水素化は、いかなる溶媒をも用いることなく実行可能である。

・触媒は、鉛を含まない。

・触媒は、水素化反応において高い選択性を示す。

【 0 0 1 4 】

担体として使用された金属合金は、コバルト/クロム/モリブデン合金として知られている。こうした合金は、例えば、EOS GmbH、独国（EOS Cobalt Chrome MP1（登録商標））、Attenborough Dental、英国（Megallium（登録商標））、及びInternational Nickelより市販されている。

【 0 0 1 5 】

通常、こうした合金は、歯科の分野において使用される。特に、こうした合金は、義歯の作製に使用される。

40

【 0 0 1 6 】

従って、こうした材料が、水素化における触媒として使用される場合、優れた特性を有することは驚くべきことである。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、本発明は、金属合金が、

（i）金属合金の総重量に基づいて55重量％～70重量％のCoと、

（ii）金属合金の総重量に基づいて20重量％～35重量％のCrと、

（iii）金属合金の総重量に基づいて4重量％～10重量％のMoと、

50

を含み、前記金属合金は、金属酸化物層によって被覆されP dで含浸される、粉末状触媒系(I I)に関する。

【 0 0 1 8 】

金属合金は、例えば、C u、F e、N i、M n、S i、T i、A l、及び/又はN bなどの更なる金属を含むことができる。

【 0 0 1 9 】

従って又、本発明は、合金は例えばC u、F e、N i、M n、S i、T i、A l、及び/又はN bなどの更なる金属を含み、粉末状触媒系(I)及び/又は(I I)である、粉末状触媒系(I I I)に関する。

【 0 0 2 0 】

更に、金属合金は、同様に炭素を含むことができる。

【 0 0 2 1 】

従って又、本発明は、合金は炭素を含む、粉末状触媒系(I)、(I I)、及び/又は(I I I)である、粉末状触媒系(I V)に関する。

【 0 0 2 2 】

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

【 0 0 2 3 】

従って又、本発明は、金属酸化物層は非酸性である(好ましくは塩基性又は両性)、粉末状触媒系(I)、(I I)、(I I I)、及び/又は(I V)である、粉末状触媒系(V)に関する。

【 0 0 2 4 】

非酸性の金属酸化物層はZ n、C r、M n、C u、及び/又はA lを含む(より好ましくは、酸化物層は、Z n Oと、場合により、金属はC r、M n、M g、C u、及びA lからなる群から選択される少なくとも1つの更なる金属酸化物とを含む)、粉末状触媒系(V)である、粉末状触媒系(V ')が好ましい。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

好ましくは、金属合金は、Z n Oの薄層(0 . 5 ~ 3 . 5 μ m厚)、並びに、場合により、少なくとも1つの更なる金属(C r、M n、M g、C u、及び/又はA l)酸化物で被覆される。

【 0 0 2 7 】

従って又、本発明は、金属合金はZ n Oの薄層、並びに、場合により、少なくとも1つの更なる金属(C r、M n、M g、C u、及び/又はA l)酸化物で被覆される、粉末状触媒系(I)、(I I)、(I I I)、(I V)、(V)、(V ')及び/又は(V ' ')である、粉末状触媒系(V I)に関する。

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

通常、本発明の触媒)は、触媒の総重量に基づいて、 0 . 1 重量% ~ 5 0 重量%、好ましくは 0 . 1 重量% ~ 3 0 重量%、より好ましくは 1 . 5 重量% ~ 1 0 重量%、最も好ましくは 2 重量% ~ 8 重量%のZ n Oを含む。

【 0 0 3 0 】

従って又、本発明は、触媒は触媒系の総重量に基づいて 0 . 1 重量% ~ 5 0 重量%のZ n Oを含む(好ましくは 0 . 1 重量% ~ 3 0 重量%、より好ましくは 1 . 5 重量% ~ 1 0

10

20

30

40

50

重量%、最も好ましくは2重量%～8重量%)、粉末状触媒系(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(V')、(V'')及び/又は(VI)である、粉末状触媒系(VII)に関する。

【0031】

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

【0032】

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

10

【0033】

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

【0034】

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

【0035】

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

20

【0036】

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

【0037】

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

【0038】

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

30

【0039】

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

【0040】

従って又、本発明は、触媒は触媒の総重量に基づいて0.001重量%～5重量%のPd-ナノ粒子（好ましくは0.01重量%～2重量%、より好ましくは0.05重量%～1重量%）を含む、粉末状触媒系(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(V')、(V'')、(VI)、(VII)、(VIII)、(VIII')及び/又は(IX)である、粉末状触媒系(X)に関する。

40

【0041】

通常、触媒は、使用の前に活性化される。活性化は、H₂における熱活性化のような周知のプロセスを使用することによって行われる。

【0042】

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

50

【 0 0 4 3 】

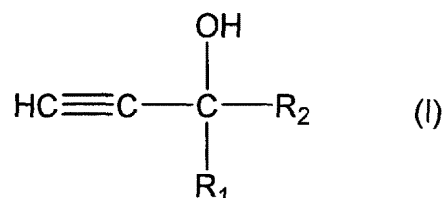
従って又、本発明は、有機出発材料、具体的には炭素 - 炭素三重結合を含む有機出発材料、より具体的にはアルキノール化合物の選択的接触水素化における、粉末状触媒系（触媒）（Ⅰ）、（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅣ）、（Ⅴ）、（Ⅴ'）、（Ⅴ' '）、（ⅤⅠ）、（ⅤⅠⅠ）、（ⅤⅠⅠⅠ）、（ⅤⅠⅠⅠ'）、（ⅠⅩ）及び／又は（Ⅹ）の使用に関する。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、本発明は、式（Ⅰ）

【 化 1 】

10



（式中、 R_1 は、直鎖型又は分岐型の $\text{C}_5 \sim \text{C}_{35}$ アルキル、又は、直鎖型又は分岐型の $\text{C}_5 \sim \text{C}_{35}$ アルケニル部位であり、炭素鎖は置換されることができ、且つ、 R_2 は、直鎖型又は分岐型の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、炭素鎖は置換されることができ）の化合物を、触媒（Ⅰ）、（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅣ）、（Ⅴ）、（Ⅴ'）、（Ⅴ' '）、（ⅤⅠ）、（ⅤⅠⅠ）、（ⅤⅠⅠⅠ）、（ⅤⅠⅠⅠ'）、（ⅠⅩ）及び／又は（Ⅹ）の存在下にて、水素と反応させる方法に関する。

20

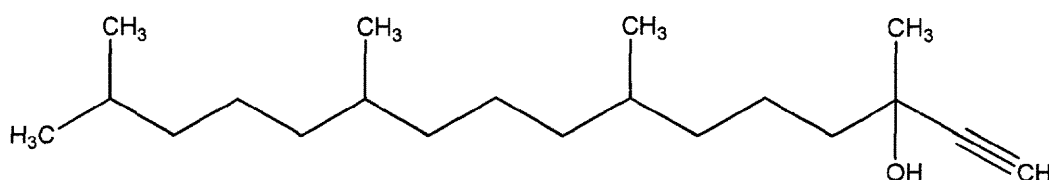
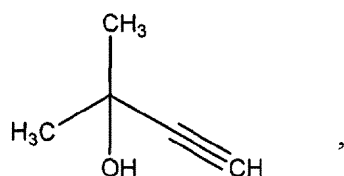
【 0 0 4 5 】

通常、水素は、 H_2 ガスの形態で使用される。

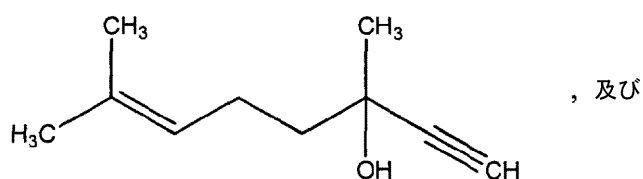
【 0 0 4 6 】

式（Ⅰ）の好ましい化合物は、以下の

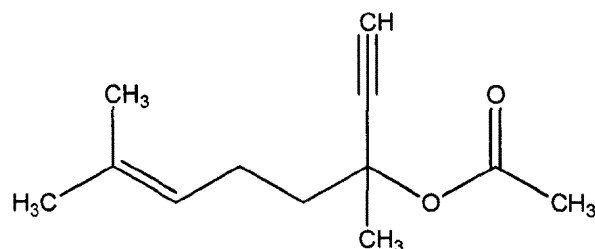
【化 2】



10



20



30

である。

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

【 0 0 4 7 】

[実施例]

[実施例 1 : 触媒の合成 (Al_2O_3 / ZnO 及び Pd の沈積によって被覆されたコバルト / クロム / モリブデン合金)]

40

[ステップ 1 : 熱による前処理]

金属合金の粉末 (EOS GmbH、独国より市販の EOS CobaltChrom e MP1 (登録商標)) に対して、450 で3時間、熱による前処理を実施した。

【 0 0 4 8 】

[ステップ 2 $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ の沈積 (金属合金担体の被覆)]

100ml フラスコに、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 20.0 g (53.3ミリモル) 及び水 70ml を加えた。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が完全に溶解するまで、混合物を攪拌した。溶液を 95 まで加熱した。次いで、 ZnO の粉末 4.34 g (53.3ミリモル) を反応溶液にゆっくりと加えた。 ZnO が完全に溶解するまで、加熱及び攪拌を維持した。次いで、溶液を室温まで冷却し、メンブランフィルターを通して濾過した。

50

【 0 0 4 9 】

ステップ 1 の酸化した金属合金粉末 (1 0 . 0 g) を前駆体溶液に加え、室温で 1 5 分間、混合物を撹拌することによって、 ZnO / Al_2O_3 の沈積を実行した。

【 0 0 5 0 】

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

【 0 0 5 1 】

被覆された金属合金粉末 9 . 3 8 g を得た。

10

【 0 0 5 2 】

[ステップ 3 : Pd - ナノ粒子の調製及び沈積]

モリブデン酸ナトリウム二水和物 3 1 8 m g (1 . 3 1 ミリモル) と無水パラジウム (II) 塩化物 2 1 2 m g (1 . 2 0 ミリモル) を、加熱下にて (約 9 5) 、脱イオン水 6 0 m l に加えた。混合物を撹拌した。水が完全に蒸発するまで、加熱及び撹拌を続けた (固体の残渣が形成した) 。その後、脱イオン水 6 0 m l を、撹拌下にて残渣に加えた。蒸発 - 溶解のサイクルは、 $PdCl_2$ を完全に溶解させるために、2 回繰り返した。最後に、熱水 1 0 0 m l を、固体の残渣に加えた。濃い茶色の溶液を室温まで冷却し、濾紙を通して濾過した。前駆体溶液の最終的な量が 1 2 0 m l になるまで、フィルターを水で洗浄した。

20

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

こうして得られた Pd 懸濁液、及び被覆された金属合金粉末 9 . 3 8 g (ステップ 2 の) を 2 0 0 m l フラスコに加えた。混合物を室温で 1 5 分間、撹拌した。粉末を濾紙によって濾別し、40 、125 ミリパールで 2 時間、空気乾燥させた。このプロセスを 2 回繰り返した。

【 0 0 5 5 】

[ステップ 4 : H_2 における触媒の熱活性化]

30

ステップ 3 から得られた粉末触媒に対して、 H_2 - Ar 気流下にて、300 で 4 時間、温度処理を実施した。次いで、同じ H_2 - Ar 気流下にて、室温まで冷却した。

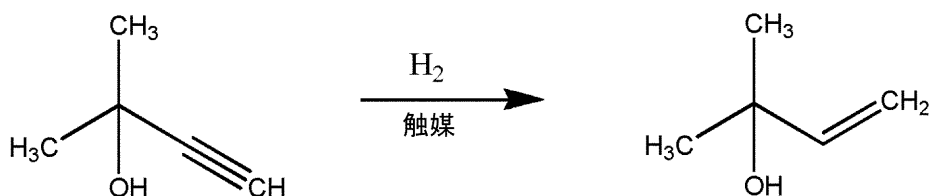
【 0 0 5 6 】

本発明による粉末状触媒 8 . 8 5 g を得た。

【 0 0 5 7 】

[実施例 2 a : MBE への MBY の選択的水素化]

【 化 3 】



40

MBY 2 8 5 g (3 . 3 8 モル) に、実施例 1 の触媒 1 . 5 g を撹拌下にて加えた。反応を、65 、4 パールの圧力にて、約 7 時間、実行した。

50

【 0 0 5 8 】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は、96.42%であり、且つ、変換率は、99.43%であった。

【 0 0 5 9 】

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

【 0 0 6 0 】

[実施例 2 b : M B E への M B Y の連続選択的水素化]

実施例 2 a と同一の反応条件を使用した。反応の終わりにおいては（約 7 ～ 9 時間後）、反応混合物を不活性雰囲気下にて冷却し、反応溶液を新たな M B Y （再度 285 g ）で交換し、再度、水素化を開始した。

【 0 0 6 1 】

11 サイクルを実施した。以下の表は、各サイクルの結果を示す。

【 0 0 6 2 】

【 表 1 】

サイクル	選択性[%]	変換率[%]	収率[%]
1	95.79	99.97	95.8
2	95.28	99.96	95.2
3	95.13	99.89	95.0
4	95.01	99.96	95.0
5	94.82	99.95	94.8
6	94.64	100.0	94.6
7	94.62	99.97	94.6
8	94.47	99.92	94.4
9	94.33	100.0	94.3
10	93.54	99.91	93.5
11	93.43	99.78	93.2

【 0 0 6 3 】

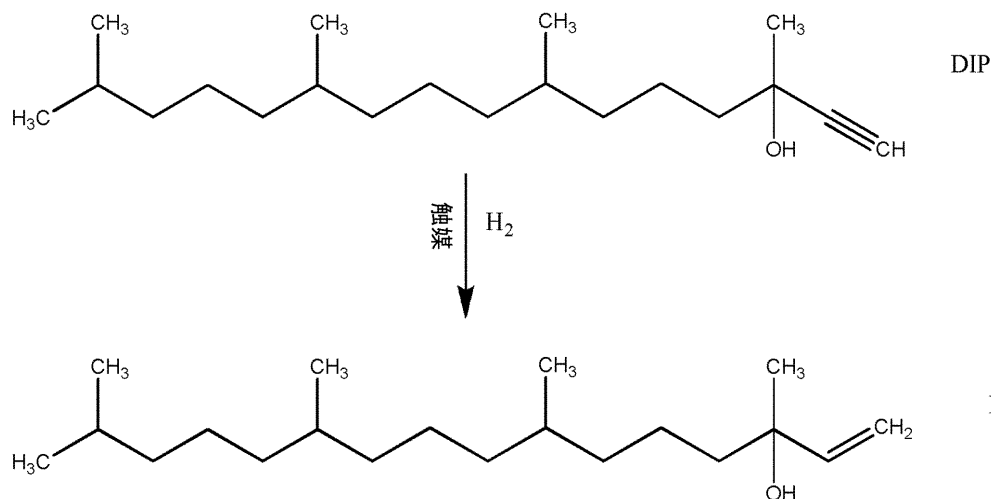
11 サイクルの後でさえ（触媒を処理せずに）、新たな粉末状触媒は、優れた触媒特性

を維持することがわかる。

【 0 0 6 4 】

[実施例 3 a ~ 3 d : デヒドロイソフィトール (D I P) の選択的水素化]

【 化 4 】



10

20

D I P 2 8 5 g (0 . 9 7 モル) に、実施例 1 の触媒 1 . 5 g を攪拌下にて加えた。反応を、85、4 パールの圧力にて、約 4 . 5 時間、実行した。

【 0 0 6 5 】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は 8 1 . 7 6 % であり、且つ、変換率は 8 7 . 1 5 % であった。

【 0 0 6 6 】

この実施例を 3 回繰り返し、この際、変換率及び選択性の値の結果は以下の通りであった。

30

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

実施例	変換率[%]	選択性[%]
3b	85.41	86.68
3c	92.19	85.24
3d	99.45	83.84

40

【 0 0 6 8 】

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

【 0 0 6 9 】

[実施例 3 e ~ 3 i : 塩基性改質剤を用いたデヒドロイソフィトール (D I P) の選択的水素化]

50

D I P 2 8 5 g (0 . 9 7 モル) に、実施例 1 の触媒 1 . 5 g と塩基性改質剤 (T e g o c h r o m e 2 2 = 2 , 2 - エチレンジチオジエタノール) を攪拌下にて加えた。反応を、85 、4 バールの圧力にて、約 7 時間、実行した。

【 0 0 7 0 】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は 8 2 . 0 2 % であり、且つ、変換率は 8 7 . 5 1 % であった。

【 0 0 7 1 】

この実施例を 4 回繰り返し、この際、変換率及び選択性の値の結果は以下の通りであった。

【 0 0 7 2 】

10

【表 3】

実施例	変換率[%]	選択性[%]
3f	86.56	87.03
3g	90.88	86.29
3h	94.59	85.48
3i	99.45	83.84

20

【 0 0 7 3 】

[実施例 3 k : 塩基性改質剤を用いたデヒドロイソフィトール (D I P) の連続選択的]
実施例 3 e ~ 3 i と同一の反応条件を用いた。

【 0 0 7 4 】

反応の終わりにおいては (約 2 . 5 ~ 3 時間後) 、反応混合物を不活性雰囲気下にて冷却し、反応溶液を新たな D I P (再度 2 8 5 g) で交換し、再度、水素化を開始した。

30

【 0 0 7 5 】

5 サイクルを実施した。以下の表は、各サイクルの結果を示す。

【 0 0 7 6 】

【表 4】

サイクル	選択性[%]	変換率[%]	収率[%]
1	82.46	99.82	82.30
2	81.65	99.65	81.40
3	81.57	99.15	80.90
4	81.20	99.39	80.70
5	82.36	98.38	81.00

10

20

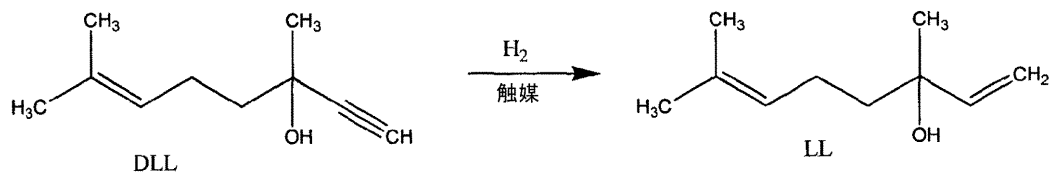
【0077】

5 サイクルの後でさえ（触媒を処理せずに）、新たな粉末状触媒は、優れた触媒特性を維持することがわかる。

【0078】

〔実施例 4：デヒドロリナロール（DLL）の選択的水素化〕

【化 5】



30

DLL 285 g（1.87 モル）に、実施例 1 の触媒 1.5 g を攪拌下にて加えた。反応を、55、4 バールの圧力にて、約 6 時間、実行した。

【0079】

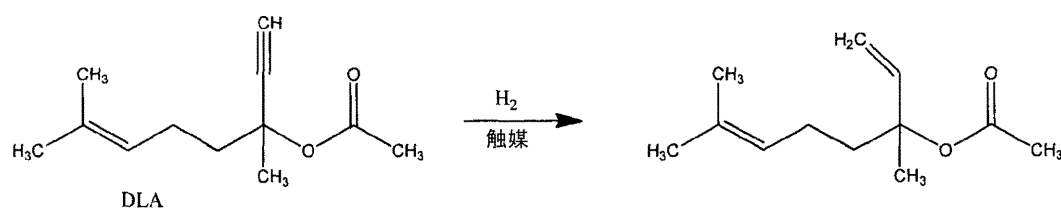
反応の終わりにおいては、反応の選択性は 92.08 % であり、且つ、変換率は 99.38 % であった。

40

【0080】

〔実施例 5：デヒドロリナリル酢酸塩（DLA）の選択的水素化〕

【化 6】



10

DLA 285 g (1.45 モル) に、実施例 1 の触媒 1.5 g を攪拌下にて加えた。反応を、40、4 バールの圧力にて、約 7 時間、実行した。

【0081】

反応の終わりにおいては、反応の選択性は 88.22 % であり、且つ、変換率は 94.98 % であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ボンラス, ヴェルナー
スイス, シーエイチ 4 0 0 2 バーゼル, ピー.オー. ボックス 2 6 7 6, ディーエ
スエム ニュートリショナル プロダクツ アーゲー
(72)発明者 バス, アクセル
スイス, シーエイチ 4 0 0 2 バーゼル, ピー.オー. ボックス 2 6 7 6, ディーエ
スエム ニュートリショナル プロダクツ アーゲー

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 2 2 8 0 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 1 6 0 3 (WO, A 2)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 1 6 6 (WO, A 1)
Natalia SEMAGINA, et al., Structured catalyst of Pd/ZnO on sintered metal fibers for 2
-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation, Journal of Catalysis, 2 0 0 7 年, vol.2
51, p.213-222

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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