

(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
2012年3月8日(08.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/029949 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/12 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070039
- (22) 国際出願日: 2011年9月2日(02.09.2011)
- (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 2010-197169 2010年9月2日(02.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白井 誠之 (SHIRAI, Masayuki) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 守屋 智美 (MORIYA, Satomi) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 村上 由香 (MURAKAMI, Yuka) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 佐藤 修 (SATO, Osamu) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 山口 有朋 (YAMAGUCHI, Aritomo) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2

番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 日吉 範人 (HIYOSHI, Norihito) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒1030022 東京都中央区日本橋室町1丁目6番1号 真洋ビル6階 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 OF PRODUCING TETRAHYDROFURAN DERIVATIVES BY HYDROGENATION OF FURANS

(54) 発明の名称: フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体の製造方法

(57) Abstract: In the disclosed novel technique for producing, by hydrogenation of furans, tetrahydrofuran derivatives, which are hydrogenated products produced by hydrogenation of the starting materials furfural or furfuryl alcohol. The method of producing the aforementioned hydrogenated products involves a step of using furfural or furfuryl alcohol, a supported palladium catalyst and hydrogen, with carbon dioxide optionally added to these, in a hydrogenation reaction with water as a solvent to produce tetrahydrofuran derivatives, the hydrogenated products. The disclosed novel technique for producing industrially important tetrahydrofuran derivatives such as furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol makes it possible to efficiently produce said tetrahydrofuran derivatives with an environmentally friendly process.

(57) 要約: 本発明は、フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体の新規製造技術を提供するものであり、出発原料のフルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるテトラヒドロフラン誘導体を製造する方法であって、水を溶媒に用い、フルフラール又はフルフリルアルコールと、担持パラジウム触媒と、水素を用いて、あるいは、これらに、二酸化炭素を加えて、水素化反応を行うことにより、その水素化物であるテトラヒドロフラン誘導体を製造することからなる上記水素化物の製造方法、である。本発明により、工業的に重要なフルフリルアルコールや、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのテトラヒドロフラン誘導体を、環境に優しいプロセスで、効率的に製造することを可能とする当該テトラヒドロフラン誘導体製造に関する新技術を提供することができる。

WO 2012/029949 A1

明 細 書

発明の名称：

フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体の製造技術に関するものであり、更に詳しくは、水と二酸化炭素と、高活性の担持パラジウム触媒を用いて、フラン類を効率よく水素化することを可能とする新しい環境調和型プロセスにより、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールなどのテトラヒドロフラン誘導体を製造する技術に関するものである。

[0002] 本発明は、フラン類の水素化プロセスによるテトラヒドロフラン誘導体製造技術の分野において、従来のプロセスは、気相法で行う場合には、反応温度が高いために、触媒の劣化が激しいことや副生物が多くできてしまうこと、有機溶媒を用いる液相法では、エネルギーを多く消費する蒸留プロセスを伴うこと、また、使用する溶媒の毒性が大きいこと、などの問題があり、その解決が強く求められていることを踏まえ、水と二酸化炭素と、担持パラジウム触媒を用いることで、効率的に、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールなどのテトラヒドロフラン誘導体を製造することを可能とする当該化合物の新規製造技術を提供するものである。

[0003] 本発明は、特に、発展途上国などにおいて、その技術導入が強く求められている、工業的に非常に重要な物質であるテトラヒドロフラン誘導体の生産技術について、低温条件下で、かつ有機溶媒を使用しない、環境に優しいプロセスで、効率的にテトラヒドロフラン誘導体を生産することを可能とする当該テトラヒドロフラン誘導体の生産技術に関する新技術を提供するものである。

背景技術

[0004] トウモロコシの穂軸などのバイオマスから得られるフルフラールの水素化物であるフルフリルアルコールは、油脂や樹脂の溶剤として用いられている。これらは、特に、バイオマスから得られることや、生分解性であることから、環境調和型の溶剤として非常に重要な物質である。更に、フルフリルアルコールの水素化物であるテトラヒドロフルフリルアルコールは、油脂や樹脂の溶剤や、1, 5-ペンタンジオールや、香料の原料として用いられている非常に重要な物質である。

[0005] フルフラールを水素化して、フルフリルアルコールを得る方法は、広く知られている。例えば、MCM-41に銅とランタンを担持した触媒を用い、気相法により、固定床流通装置を用い、フルフラール供給量1.4 mL/h、水素/フルフラール比=5、温度413 Kで反応を行い、フルフラール転化率98.2%で、選択性99%以上で、フルフリルアルコールが得られている（非特許文献1）。しかし、この方法では、MCM-41に銅とランタンを担持した触媒は、高い反応温度を必要とするために、触媒の劣化が進行し、フルフラールの転化率及びフルフリルアルコール選択性が低下するという問題がある。

[0006] また、他の方法として、ラネーニッケルに、銅、リン、モリブデンからなるヘテロポリ酸（ $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ）を7.1%担持した触媒0.5 gを用い、75 mLのオートクレーブ中で、エタノール溶液中（フルフラール/エタノール=10 mL/10 mL）で、水素圧2.0 MPa、温度353 Kで、1時間反応を行い、フルフラール転化率98.1%、選択性98.5%で、フルフリルアルコール得ている（非特許文献2）。しかし、この方法では、フルフリルアルコールを単離するために、溶媒であるエタノールを取り除くための蒸留操作が必要となるという問題がある。

[0007] 更に、他の方法として、ステンレス製オートクレーブ（内容積100 cc）に、チタニアに5%のルテニウム金属を担持した触媒0.075 g、フルフリルアルコール12.5 mmol、2-プロパノール溶媒50 cc、水素2.72 MPaを加え、温度363 Kで、30分反応を行い、フルフリルア

ルコール転化率40%、選択性92%で、テトラヒドロフルフリルアルコールを得ている（非特許文献3）。しかし、この方法では、フルフリルアルコールを得るために、2-プロパノール溶媒を取り除くための蒸留操作が必要となるという問題がある。このような技術背景に鑑みて、当技術分野においては、これらの問題がなく、より低温条件下で、かつ有機溶媒の使用を制限することが可能な、環境調和型の生産技術の開発が強く要請されていた。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Xiang-Ying Hao, Wei Zhou, Jun-Wei Wang, Yin-Qing Zhang, and Shuangxi Liu, "A novel catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol", Chemistry Letters, 34 (2005) 1000-1001

非特許文献2: Liu Baijun, Lu Lianhai, Wang Bingchun, Cai Tianxi, and Katsuyoshi Iwatani, "Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropoly acids" Applied Catalysis A: General 171 (1998) 117-122

非特許文献3: Manoj A. Tike and Vijaykumar V. Mahajani, "Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol over a Ru/TiO₂ catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 (

2007) 3275-3282

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、従来技術における諸問題を確実に解消することができる新しいフラン類の水素化技術を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、水と二酸化炭素と、担持パラジウム触媒を用いることで、効率的にテトラヒドロフラン誘導体を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、工業的に非常に重要な物質であるテトラヒドロフラン誘導体について、従来の高環境負荷型の生産技術に代替できる、環境に優しいプロセスで、効率的にテトラヒドロフラン誘導体を製造することを可能とする当該テトラヒドロフラン誘導体の新しい生産技術を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 出発原料のフルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する方法であって、水を溶媒に用い、フルフラール又はフルフリルアルコールと、担持パラジウム触媒と、水素を用いて、あるいは、更に、これらの反応系に、二酸化炭素を導入して、水素化反応を行うことにより上記水素化物を製造することを特徴とする水素化物の製造方法。

(2) 水を溶媒とした反応系で、フルフリルアルコールの収量を高め、水を溶媒とし、かつ二酸化炭素を導入した反応系で、テトラヒドロフルフリルアルコールの収量を高める、前記(1)に記載の水素化物の製造方法。

(3) 活性炭担持パラジウム触媒を用いて、フルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する、前記(1)又は(2)に記載の水素化物の製造方法。

(4) アルミナ担持パラジウム触媒を用いて、フルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する、前記(1)又は(2)に記載の水素化物の製造方法。

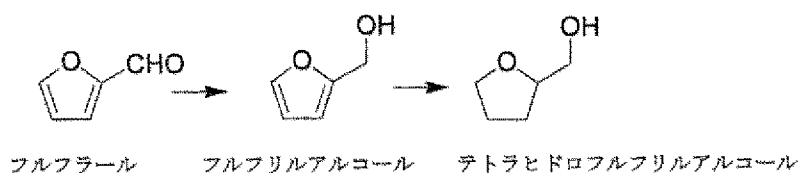
(5) 反応系に、0.1～30MPaの二酸化炭素を導入して、水素化反応を行う、前記(1)から(4)のいずれかに記載の水素化物の製造方法。

(6) 反応温度が、30～80℃、反応時間が15～120分である、前記(1)から(5)のいずれかに記載の水素化物の製造方法。

[0011] 次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、担持パラジウムを用いたフラール又はフルフリルアルコールなどのフラン類の水素化反応において、水を溶媒に用い、更に、二酸化炭素を加圧した条件で、水素化反応を実施することにより、従来の有機溶媒を用いた水素化法に比べて、環境低負荷プロセスで、かつ効率よく、高いテトラフルフリルアルコール収率が得られるフラン類の新規水素化技術を提供することを特徴とするものである。本発明によるフラン類の水素化のプロセスを、化1に示す。

[0012] [化1]



[0013] 本発明では、出発原料として、フルフラール又はフルフリルアルコールなどのフラン類が用いられる。フルフラールは、例えば、トウモロコシの穂軸などのバイオマスから得られ、フルフリルアルコールは、当該フルフラールの水素化物として得られ、これらのフラン類は、バイオマスから得られる環境調和型の溶剤として、工業的に非常に重要な物質である。

[0014] 本発明では、水素化反応の反応系において、触媒として、活性炭担持パラジウム触媒や、アルミナ担持パラジウム触媒が用いられる。これらの担持パ

ラジウム触媒としては、金属担持量（活性炭担持量を含む）5 w t %のものが好適に用いられるが、この金属担持量については、反応条件に合わせて、適宜、変更することが可能であり、本発明では、金属担持量については、任意に設定することができる。

[0015] 本発明では、水を溶媒に用い、水素を反応系に導入し、更に、必要に応じて、二酸化炭素を、加圧した条件で、反応系に導入することが好適である。二酸化炭素は、例えば、圧力0.1～30 MPa、より好ましくは、圧力0.1～15 MPaで、反応系に導入することが好適であるが、二酸化炭素を導入しないことも可能である。水素化反応は、例えば、好適には、反応時間が15～120分、反応温度が30～80℃で実施される。

[0016] 水素化反応の反応は、例えば、反応器内をアルゴンで置換し、この反応器を、好適には、30～50℃程度まで加熱した後、例えば、圧力0.1～5.0 MPaの水素を導入して、通常、15～90分間程度反応を行うが、反応器内を二酸化炭素で置換し、この反応器を、例えば、30～50℃程度まで加熱した後、水素を導入することも可能である。

[0017] 反応終了後、反応器から水素を放出させて、反応生成物を得るが、その場合、例えば、生成物をアセトンなどの溶媒を用いて回収することが可能である。生成物は、ガスクロマトグラフィーを用いて、分析する。本発明では、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5 w t %）を用いた、フルフラールの水素化反応により、例えば、フルフラールの転化率は、84～97%の結果が得られている。

[0018] 次に、フルフリルアルコールの水素化反応では、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5 w t %）を用いた場合、フルフリルアルコールの転化率は、84～95%の結果が得られており、また、アルミナ担持触媒（金属担持量5 w t %）を用いた場合、フルフリルアルコールの転化率は、98～100%の結果が得られている。

[0019] 本発明では、フルフラールの水素化反応において、溶媒を用いない場合、あるいは溶媒として、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ヘプタ

ンなどの有機溶媒を用いた場合、フルフラール転化率は、14～61%であり、溶媒として水を用いることが重要であることが分かる。また、フルフリルアルコールの水素化反応において、溶媒を用いない場合、あるいは溶媒として、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ヘプタンなどの有機溶媒を用いた場合、フルフリルアルコール転化率は、10～19%であり、溶媒として水を用いることが重要であることが分かる。

[0020] 本発明においては、水を溶媒に用い、更に、水素化反応の反応系に二酸化炭素を導入した場合、フルフリルアルコール転化率は、大幅に増加する。また、例えば、触媒量0.01g、フルフリルアルコール仕込量0.3432g、水素圧力3MPa、反応温度40℃、反応時間30分で、H₂O10mL、あるいはCO₂15MPa及びH₂O10mLで水素化反応を行った場合、フルフリルアルコール転化率%は、83.6%から95.3%に増加し、テトラヒドロフルフリルアルコールの収率も76.5%から82.2%に増加する。

[0021] フルフリルアルコールの水素化物であるテトラヒドロフルフリルアルコールは、油脂や樹脂の溶剤、あるいは1,5-ペンタンジオールや香料の原料として用いられる工業的に重要な物質である。本発明は、このような工業的に重要な物質を、環境に優しいプロセスで、高収率で合成することを可能とする、フルフリルアルコールや、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのテトラヒドロフラン誘導体の新しい製造技術を提供するものとして有用である。

[0022] 表1に、種々の溶媒を用いて、反応時間30分で、水素化反応を行った場合の水素化物の収率を示す。表1は、溶媒なし、溶媒として、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ヘプタン、CO₂なし、又はCO₂あり、の場合の結果を示す。その結果から、水を溶媒とした反応系で、フルフリルアルコールの収量が高く、水を溶媒とし、かつ二酸化炭素を導入した反応系で、テトラヒドロフルフリルアルコールの収率が高いことが分かる。

[0023] 従来、フルフラールを水素化して、フルフリルアルコールを製造する方法

は、広く知られており、例えば、固定床流通装置を用いた気相法や、有機溶媒を用いた液相法により、その水素化物を生産する方法が広く知られている。しかし、従来法は、反応温度が高く、触媒の劣化が激しいこと、副生成物が多くできてしまうこと、エネルギー高消費の蒸留工程を伴うこと、使用する溶媒の毒性の問題があること、などの問題から、当技術分野においては、これらの問題を低減し得る新しい生産技術を確立することが強く求められていた。本発明は、このような課題を解決することを可能にするもので、上述の従来法のような問題のない、環境に優しい生産技術として、従来法に代替可能な、低環境負荷型の、とりわけ、発展途上国などがその技術導入を強く求めている新しい低環境負荷の生産技術として、高い技術的意義を有するものである。

発明の効果

[0024] 本発明により、次のような効果が奏される。

(1) 工業的に非常に重要な物質であるテトラヒドロフラン誘導体を、環境に優しいプロセスで、効率的に製造することを可能とするテトラヒドロフラン誘導体の新しい製造技術を提供することができる。

(2) 水と二酸化炭素と、担持パラジウム触媒を用いることで、効率的に、テトラヒドロフラン誘導体を製造することができる。

(3) 水を溶媒に用い、更に、二酸化炭素を加圧した条件で、水素化反応を実施することにより、従来の有機溶媒を用いた水素化法に比べて、高いテトラフルフリルアルコール収率を得ることができる。

(4) 従来法に比べて、低温度条件下で、有機溶媒を使用しない、低環境負荷型のフラン類の新しい水素化技術を提供することができる。

(5) 本発明は、従来法の高環境負荷型の生産技術に代替可能な、フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体生産に関する新技術の提供を可能とするものである。

発明を実施するための形態

[0025] 次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の

実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

[0026] 内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、基質原料として、フルフラール（アルドリッチ製品）0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 wt %、和光純薬工業製品）0.020 g と、蒸留水 10 mL を入れ、次いで、該反応器内をアルゴンで置換した。この反応器を、40℃まで加熱した後、該反応器に、圧力 3.0 MPa の水素を導入して、30 分間水素化反応を行った。

[0027] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて、反応生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 97 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 38 %、フルフリルアルコールの収率は 39 % であった。

実施例 2

[0028] 内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、基質原料として、フルフラール（アルドリッチ製品）0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 wt %、和光純薬工業製品）0.020 g と、蒸留水 10 mL を入れ、次いで、該反応器内を二酸化炭素で置換した。この反応器を、40℃まで加熱した後、該反応器に、圧力 3.0 MPa の水素を導入して、30 分間水素化反応を行った。

[0029] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて、反応生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 95 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 32 %、フルフリルアルコールの収率は 40 % であった。

実施例 3

[0030] 内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、基質原料として、フルフラール（アルドリッチ製品）0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒（金属

担持量 5 w t %、和光純薬工業製品) 0. 0 2 0 g と、蒸留水 1 0 m L を入れ、次いで、該反応器内を二酸化炭素で置換した。この反応器を、4 0 °C まで加熱した後、該反応器に、圧力 3. 0 M P a の水素及び圧力 1 5 M P a の二酸化炭素を導入して、3 0 分間水素化反応を行った。

[0031] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて、反応生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 9 9 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 5 6 %、フルフリルアルコールの収率は 5 % であった。

実施例 4

[0032] 実施例 3 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水の量を、0. 5 m L に変更して、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料： フルフラール 0. 3 m L

蒸留水の量： 0. 5 m L

水素圧力： 3. 0 M P a

二酸化炭素圧力： 1 5 M P a

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、和光純薬工業製品) 0. 0 2 0 g

反応温度： 4 0 °C

反応時間： 3 0 分

[0033] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 8 4 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 2 6 %、フルフリルアルコールの収率は 4 0 % であった。

[0034] (比較例 1)

実施例 1 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水の添加を行わず、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料： フルフラール 0.3 mL

水素圧力： 3.0 MPa

触媒： 活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、和光純薬工業製品） 0.020 g

反応温度： 40 °C

反応時間： 30 分

[0035] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 14 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 2 %、フルフリルアルコールの収率は 3 % であった。

[0036] (比較例 2)

実施例 2 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水の添加を行わず、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料： フルフラール 0.3 mL

水素圧力： 3.0 MPa

二酸化炭素圧力： 1.5 MPa

触媒： 活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、和光純薬工業製品） 0.020 g

反応温度： 40 °C

反応時間： 30 分

[0037] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 26 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 3 %、フルフリルアルコールの収率は 3 % であった。

[0038] (比較例 3)

実施例 1 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、メタノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料： フルフラール 0.3 mL

メタノールの量： 10 mL

水素圧力： 3.0 MPa

触媒： 活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、和光純薬工業製品） 0.020 g

反応温度： 40 °C

反応時間： 30 分

[0039] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 61 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 13 %、フルフリルアルコールの収率は 27 % であった。

[0040] (比較例 4)

実施例 1 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、エタノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料： フルフラール 0.3 mL

エタノールの量： 10 mL

水素圧力： 3.0 MPa

触媒： 活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 %、和光純薬工業製品） 0.020 g

反応温度： 40 °C

反応時間： 30 分

[0041] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は 48 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 8 %、フルフリルアルコールの収率は 12 % であった。

[0042] (比較例 5)

実施例 1 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留

水に替えて、2-プロパノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料：フルフラール 0.3 mL

2-プロパノールの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.020 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0043] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は36%であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は5%、フルフリルアルコールの収率は7%であった。

[0044] (比較例6)

実施例1と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、ヘプタンを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料：フルフラール 0.3 mL

ヘプタンの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.020 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0045] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフラールの転化率は21%であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は4%、フルフリルアルコールの収率は5%であった。

[0046] 実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 6 におけるフルフラールの水素化の結果を、表 1 にまとめて示す。

[0047] [表1]

活性炭担持 Pd 触媒によるフルフラールの水素化

	二酸化炭素 圧力/MPa	溶媒	反応時間 /分	フルフラール 転化率/%	収率/%	
					テトラヒドロフルフリル アルコール	フルフリル アルコール
実施例 1	0	水 10mL	30	97	38	39
実施例 2	0.1	水 10mL	30	95	32	40
実施例 3	15	水 10mL	30	99	56	5
実施例 4	15	水 0.5mL	30	84	26	40
比較例 1	0	無し	30	14	2	3
比較例 2	15	無し	30	26	3	3
比較例 3	0	メタノール 10mL	30	61	13	27
比較例 4	0	エタノール 10mL	30	48	8	12
比較例 5	0	2-プロパノール 10mL	30	36	5	7
比較例 6	0	ヘプタタン 10mL	30	21	4	5

活性炭担持パラジウム触媒(金属担持量 5wt%) (和光純薬工業製品)0.020g, フルフラール 3.6mmol,
水素圧力 3MPa, 反応温度 40℃

実施例 5

[0048] 内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、基質原料として、フルフリルアルコール (和光純薬工業製品) 0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒 (金属担持量 5 wt %, 和光純薬工業製品) 0.010 g と、蒸留水 10 mL を入れ、次いで、該反応器内を二酸化炭素で置換した。この反応器を、40℃まで加熱した後、該反応器に、圧力 3.0 MPa の水素を導入して、30 分間水素化反応を行った。

[0049] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて、反応生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は 84 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 77 % であった。

実施例 6

[0050] 内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、フルフリルアルコール（和光純薬工業製品）0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 wt %、和光純薬工業製品）0.010 g と、蒸留水 10 mL を入れ、次いで、該反応器内を二酸化炭素で置換した。この反応器を、40℃まで加熱した後、該反応器に、圧力 3.0 MPa の水素及び圧力 15 MPa の二酸化炭素を導入して、30 分間水素化反応を行った。

[0051] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は 95 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 82 % であった。

[0052] （比較例 7）

内容積 50 mL のステンレス製高圧反応器に、基質原料として、フルフリルアルコール（和光純薬工業製品）0.3 mL と、活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5 wt %、和光純薬工業製品）0.010 g を入れ、次いで、該反応器内を二酸化炭素で置換した。この反応器を、40℃まで加熱した後、該反応器に、圧力 3.0 MPa の水素を導入して、30 分間水素化反応を行った。

[0053] 反応終了後、上記反応器から水素を放出させて反応生成物を得たが、その量が少ないため、アセトンを用いて生成物を回収し、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は 10 % であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は 10 % であった。

[0054] （比較例 8）

実施例 5 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、メタノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

（反応条件）

基質原料： フルフリルアルコール 0.3 mL

メタノールの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

二酸化炭素圧力：0.1 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.010 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0055] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は15.1%であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は14.5%であった。

[0056]（比較例9）

実施例5と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、エタノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

（反応条件）

基質原料：フルフリルアルコール 0.3 mL

エタノールの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

二酸化炭素圧力：0.1 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.010 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0057] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は17%であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は17%であった。

[0058]（比較例10）

実施例5と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留

水に替えて、2-プロパノールを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料：フルフリルアルコール 0.3 mL

2-プロパノールの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

二酸化炭素圧力：0.1 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.010 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0059] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は12%であり、生成物のテトラヒドロフルフリルアルコールの収率は12%であった。

[0060] (比較例11)

実施例5と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、蒸留水に替えて、ヘプタンを用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

(反応条件)

基質原料：フルフリルアルコール 0.3 mL

ヘプタンの量：10 mL

水素圧力：3.0 MPa

二酸化炭素圧力：0.1 MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）0.010 g

反応温度：40℃

反応時間：30分

[0061] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フル

フルリルアルコールの転化率は 19%であり、生成物のテトラヒドロフルリルアルコールの収率は 19%であった。

[0062] 実施例 5、6、及び比較例 7～11 におけるフルリルアルコールの水素化の結果を、表 2 にまとめて示す。

[0063] [表2]

活性炭担持 Pd 触媒によるフルリルアルコールの水素化

	二酸化炭素 圧力/MPa	溶媒	反応時間 /分	フルリルアルコール転 化率/%	テトラヒドロフルリル アルコール収率/%
実施例 5	0.1	水 10mL	30	84	77
実施例 6	15	水 10mL	30	95	82
比較例 7	0.1	無し	30	10	10
比較例 8	0.1	メタノール 10mL	30	15	14
比較例 9	0.1	エタノール 10mL	30	17	17
比較例 10	0.1	2-プロパノール 10mL	30	12	12
比較例 11	0.1	ヘプタン 10mL	30	19	19

活性炭担持パラジウム触媒(金属担持量 5wt%) (和光純薬工業製品) 0.010g, フルリルアルコール 3.5mmol, 水素圧力 3MPa, 反応温度 40°C

実施例 7

[0064] 実施例 5 と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、活性炭担持パラジウム触媒に替えて、アルミナ担持パラジウム触媒（金属担持量 5%、和光純薬工業製品）を用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

（反応条件）

基質原料： フルリルアルコール 0.3 mL

水の量： 10 mL

水素圧力： 3.0 MPa

二酸化炭素圧力： 0.1 MPa

触媒：アルミナ担持パラジウム触媒（金属担持量 5%、和光純薬工業製品）

0.010 g

反応温度： 40℃

反応時間： 30分

[0065] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は100%であり、生成物のテロラヒドロフルフリルアルコールの収率は98%であった。

実施例 8

[0066] 実施例6と同様に、基質原料を反応させて、生成物を得た。ただし、活性炭担持パラジウム触媒に替えて、アルミナ担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）を用い、以下の反応条件により水素化反応を実施した。

（反応条件）

基質原料： フルフリルアルコール 0.3 mL

水の量： 10 mL

水素圧力： 3.0 MPa

二酸化炭素圧力： 1.5 MPa

触媒：アルミナ担持パラジウム触媒（金属担持量5%、和光純薬工業製品）

0.010 g

反応温度： 40℃

反応時間： 30分

[0067] 反応生成物を、ガスクロマトグラフを用いて、分析した。その結果、フルフリルアルコールの転化率は98%であり、生成物のテロラヒドロフルフリルアルコールの収率は96%であった。

[0068] 実施例7、8におけるフルフリルアルコールの水素化の結果を、表3にまとめて示す。

[0069]

[表3]

アルミナ担持Pd触媒によるフルフリルアルコールの水素化

	二酸化炭素 圧力/MPa	溶媒	反応時間 /分	フルフリルアルコール転 化率/%	テトラヒドロフルフリル アルコール収率/%
実施例 7	0.1	水 10mL	30	100	98
実施例 8	15	水 10mL	30	98	96

アルミナ担持パラジウム触媒(金属担持量 5wt%)(和光純薬工業製品)0.010g, フルフリルアルコール 3.5mmol, 水素圧力 3MPa, 反応温度 40°C

産業上の利用可能性

[0070] 以上詳述したように、本発明は、フラン類の水素化反応によるテトラヒドロフラン誘導体の製造技術に係るものであり、本発明により、工業的に非常に重要な物質であるテトラヒドロフラン誘導体を、環境に優しいプロセスで、効率的に製造することを可能とする新しいテトラヒドロフラン類の製造技術を提供することを実現するものである。本発明により、水と二酸化炭素と、担持パラジウム触媒を用いることで、効率的に、テトラヒドロフラン誘導体を製造することが可能である。本発明は、水と二酸化炭素と、高活性の担持パラジウム触媒を用い、フラン類を、効率よく水素化することにより、その水素化物を製造することを可能とする、環境調和型プロセスによるテトラヒドロフラン誘導体の新規製造技術を提供するものとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 出発原料のフルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する方法であって、水を溶媒に用い、フルフラール又はフルフリルアルコールと、担持パラジウム触媒と、水素を用いて、あるいは、更に、これらの反応系に、二酸化炭素を導入して、水素化反応を行うことにより上記水素化物を製造することを特徴とする水素化物の製造方法。
- [請求項2] 水を溶媒とした反応系で、フルフリルアルコールの収量を高め、水を溶媒とし、かつ二酸化炭素を導入した反応系で、テトラヒドロフルフリルアルコールの収量を高める、請求項1に記載の水素化物の製造方法。
- [請求項3] 活性炭担持パラジウム触媒を用いて、フルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する、請求項1又は2に記載の水素化物の製造方法。
- [請求項4] アルミナ担持パラジウム触媒を用いて、フルフラール又はフルフリルアルコールを水素化して、その水素化物であるフルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールを製造する、請求項1又は2に記載の水素化物の製造方法。
- [請求項5] 反応系に、0.1～30MPaの二酸化炭素を導入して、水素化反応を行う、請求項1から4のいずれかに記載の水素化物の製造方法。
- [請求項6] 反応温度が、30～80℃、反応時間が15～120分である、請求項1から5のいずれかに記載の水素化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/12(2006.01) i, C07B61/00(2006.01) i

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)

C07D307/12, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MERAT, N. et al, High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1990, Vol.48, No.2, p.145-159 Table 1-3	1-4, 6 5
A	TIKE, M.A. et al, Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Ru/TiO2 Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, Vol.46, No.10, p.3275-3282 Figure 4	1-6



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
26 September, 2011 (26.09.11)

Date of mailing of the international search report
04 October, 2011 (04.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WU, X. et al, On water and in air: fast and highly chemoselective transfer hydrogenation of aldehydes with iridium catalysts, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol.45, No.40, p.6718-6722 Table 1-2	1-6
A	LUIJKX, G.C. et al, Ether formation in the hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution, Heterocycles, 2009, Vol.77, No.2, p.1037-1044 Table I	1-6
A	WO 2009/156439 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 30 December 2009 (30.12.2009), claims; table 1 & EP 2300448 A1 & CN 102089292 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D307/12(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i			
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. C07D307/12, 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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 1 年 1 9 9 6－2 0 1 1 年 1 9 9 4－2 0 1 1 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） CA/REGISTRY (STN) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)			
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 A	MERAT, N. et al, High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1990, Vol. 48, No. 2, p. 145-159 Table 1-3		1-4, 6 5
☒ 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 6 . 0 9 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 0 4 . 1 0 . 2 0 1 1	
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	

C (続き) . 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
A	TIKE, M. A. et al, Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Ru/TiO ₂ Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, Vol. 46, No. 10, p. 3275-3282 Figure 4	1-6
A	WU, X. et al, On water and in air: fast and highly chemoselective transfer hydrogenation of aldehydes with iridium catalysts, Angewandte Chemie, International Edition, 2006, Vol. 45, No. 40, p. 6718-6722 Table 1-2	1-6
A	LUIJKX, G. C. et al, Ether formation in the hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution, Heterocycles, 2009, Vol. 77, No. 2, p. 1037-1044 Table I	1-6
A	WO 2009/156439 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 2009. 12. 30, Claims, Table 1 & EP 2300448 A1 & CN 102089292 A	1-6