

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4123525号

(P4123525)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 D 307/33 (2006.01) C O 7 D 307/32 F
B O 1 J 23/80 (2006.01) B O 1 J 23/80 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 13 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-521596	(73) 特許権者	ポリント エッセ・ピー・アー
(86) (22) 出願日	平成7年2月17日(1995.2.17)		イタリア国 1 T-24020 ベルガモ
(65) 公表番号	特表平9-508918		スカンゾロスチ アーテ ヴィア エン
(43) 公表日	平成9年9月9日(1997.9.9)		リコ フェルミ 51
(86) 国際出願番号	PCT/EP1995/000589	(74) 代理人	弁理士 須賀 総夫
(87) 国際公開番号	W01995/022539		
(87) 国際公開日	平成7年8月24日(1995.8.24)	(72) 発明者	ランチア, ロサ
審査請求日	平成14年1月23日(2002.1.23)		イタリア国 1-24020 スカンゾロ
(31) 優先権主張番号	MI94A000317		シアテ 66 チー・エッセオー エウロ
(32) 優先日	平成6年2月22日(1994.2.22)		パ
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(72) 発明者	ヴァッカリ, アンジェロ
			イタリア国 1-40131 ボローニャ
			24 ヴィア マルヴァシア

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガンマーブチロラクトンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無水マレイン酸および(または)無水コハク酸を、水素含有ガスとの気相混合物の状態で、触媒的に活性な酸化物からなる触媒、また場合によってはそれに本質的に不活性な支持体を加えてなる触媒と接触させて触媒的に水素化することからなるガンマ-ブチロラクトンの製造方法において、触媒的に活性な酸化物が、銅、亜鉛およびジルコニウムの混合酸化物からなり、この混合酸化物の金属含有率が10-40%の銅、10-40%の亜鉛および30-70%のジルコニウムからなることを特徴とするガンマ-ブチロラクトンの製造方法。

【請求項 2】

銅、亜鉛およびジルコニウムの混合酸化物の金属含有率が20-30%の銅、20-30%の亜鉛および40-60%のジルコニウムからなる請求項1の製造方法。

【請求項 3】

触媒的に活性な酸化物が、銅、亜鉛およびジルコニウムの水溶性塩の混合溶液から触媒前駆体を共沈させること、共沈した触媒前駆体を洗浄および乾燥すること、乾燥した触媒前駆体を300-500において仮焼すること、およびこのようにして得られた触媒を水素含有ガス中で、次第に上昇して最終的には約350に達する温度において、活性化条件下に活性化することにより調製されたものである請求項1または2の製造方法。

【請求項 4】

銅、亜鉛およびジルコニウムの水溶性塩が、塩化第二銅、塩化亜鉛およびジルコニウムオ

キシクロライドである請求項 3 の製造方法。

【請求項 5】

触媒前駆体が、銅、亜鉛およびジルコニウムの水溶性塩の混合溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加することにより共沈させられる請求項 3 または 4 の製造方法。

【請求項 6】

水素含有ガスと無水マレイン酸および（または）無水コハク酸との気相混合物中の水素対酸無水物のモル比が、50対1から500対1の間にある請求項 1 ないし 5 のいずれかの製造方法。

【請求項 7】

水素対酸無水物のモル比が、80対1から250対1の間にある請求項 6 の製造方法。

10

【請求項 8】

水素化を200 から300 の温度で実施する請求項 1 ないし 7 のいずれかの製造方法。

【請求項 9】

水素化を230 から280 の温度で実施する請求項 8 の製造方法。

【請求項 10】

水素化を大気圧から80気圧の圧力下を実施する請求項 1 ないし 9 のいずれかの製造方法。

【請求項 11】

水素化を1気圧から20気圧の圧力下を実施する請求項 10 の製造方法。

20

【請求項 12】

水素含有ガスと酸無水物との気相混合物の調製を、熱い水素ガスの流れの中で酸無水物を蒸発させることにより行なう請求項 1 ないし 11 のいずれかの製造方法。

【請求項 13】

蒸発に先立って酸無水物をガンマ - ブチロラクトンに溶解しておく請求項 12 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、銅 - 亜鉛 - およびジルコニウムの酸化物からなる三元系触媒を用いた触媒的気相水素化により、無水マレイン酸をガンマ - ブチロラクトンにする方法に関する。

ガンマ - ブチロラクトン (GBL) は、1940年代に、W. R e p p e の研究の結果、工業的に入手可能になった。

30

レッベ法は、アセチレンとフォルムアルデヒドから出発して1,4 - ブタンジオール (BDO) を生成し、これを脱水素化してGBLにする。

GBLの主な用途は、ピロリジン、N - メチルピロリドン、N - ビニルピリリドン、農薬、医薬およびゴム添加剤を製造するための中間体である。

少量ではあるが、この物質は、ポリマーの分野で、溶剤としても使用される。

ベンゼンに代えてブタンを供給原料として使用し、流動床と非水系の生成物回収法を採用した新しい無水マレイン酸 (MA) 製造プロセスが開発された結果、無水マレイン酸の価格が低下したので、この化合物は、若干の誘導体の構成ブロックとみなされるようになった。

40

MAまたはそのエステルを水素化してGBL、テトラヒドロフラン (THF) およびBODとすることは、ひろく研究されている。

MAのGBLへの水素化は、すでに商業生産に採用されているが、工業的な重要性を得ていない。MAまたはそのエステルを気相において触媒的に水素化してGBLとすることは、多数の特許に開示されてはいるが、工業的に実施されるには至っていない。

工業的に実施されている唯一のプロセスは、WO 86 / 03189に開示されているような、マレイン酸ジエチルを水素化してBDOとすることである。

これに類似したGBL製造のプロセスがWO 86 / 07358に開示されているが、経済的な観点からいえば、MAを直接水素化してその誘導体とすることが好ましい。

ダンロップは、US 特許 3065243に、マレイン酸もしくはコハク酸の無水物または

50

それらのエステルを、気相で銅クロマイトを触媒に使用して水素化することによりG B Lとするプロセスを開示しているが、その転化率および選択率は満足なものではない。これに似た結果が、イギリス特許1168220に開示されているように、銅-亜鉛酸化物触媒を使用して得られている。ミラーは、US特許4001282において、水を添加してタール形成を減少させ、触媒寿命を改善することを示唆しているが、転化率または選択率の改善には言及していない。

貴金属系の触媒たとえばCu/PdやCu/Ptが、デ・トーマスにより、US特許4105674に開示されている。

Cu/Zn/Cr触媒が、ミヤによりUS特許3580930に開示され、またCu/Zn/Cr/Al触媒が、アティッヒによりEP332140に開示されている。これらのプロセスはいずれも、おそらくはG B L収率、生産性または副生成物の点で完全に満足できないためと思われるが、工業的な実施に至っていない。

しかも、クロムを含有する触媒の使用は、環境的な理由から、避けなければならない。最近、テイラーにより、WO91/16132中で、400-525において活性化したCu/Zn/Al触媒上でのMAの気相触媒的水素化に関するプロセスが開示された。工業的な実施をするためのプロセス条件も記述されているが、高温で活性化を行なう必要があることが、プラントデザインおよび運転の点で不利である。

本発明の目的は、無水マレイン酸または無水コハク酸からのガンマ-ブチロラク톤の製造方法であって、貴金属または有害な化合物を必要とせず、出発物質からの本質的に定量的な転化率において、きわめて高い選択率を示す製造方法を提供することにある。本発明のさらなる目的は、このプロセスに使用する触媒であって、調製が容易であり、その活性を長い運転時間の後においても維持しているものを提供することにある。

本発明は、マレイン酸またはコハク酸の無水物をCu/Zn/Zr触媒上で水素化してG B Lにするプロセスを提供する。Cu/Zn/Zr触媒は、触媒的に活性な酸化物からなり、場合により本質的に不活性な担体をも含む。触媒的に活性な酸化物は、銅、亜鉛およびジルコニウムの混合酸化物からなり、その金属含有率が10-40%の銅、10-40%の亜鉛および30-70%のジルコニウムからなる。好ましくは、上記組成物は、20-30%の銅、20-30%の亜鉛および40-60%のジルコニウムからなる。活性状態においては、触媒的に活性な酸化物は、活性化段階で、または水素化の間に生成した若干の金属状態の成分（たとえば金属銅）を含有する。触媒組成は、それゆえ、酸化数によって影響されない元素の重量比の形で与えられる。

この触媒は、銅、亜鉛およびジルコニウムの水溶性塩の混合溶液からの、触媒前駆体の共沈により調製することができる。好ましくは、混合溶液は、銅および亜鉛の水溶性塩を含有する水性溶液を、水溶性ジルコニウム塩の水性溶液と混合することにより調製する。共沈は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、炭酸アンモニウム、またはその他の適当なアルカリ化合物の溶液を攪拌下に加えることによって、好適に行なうことができる。出発物質として使用される銅、亜鉛およびジルコニウムの水溶性塩の実例は、ハロゲン化物、硝酸塩および酢酸塩を包含する。好ましくは、対応する塩化物（すなわち塩化第二銅、塩化亜鉛およびジルコニウムオキシクロライド）を、出発物質として使用する。共沈した触媒前駆体は濾過により回収され、十分に水洗され、典型的には約100で乾燥される。

乾燥後、触媒前駆体は、好ましくは大気中で、温度300-500で仮焼される。代表的な仮焼温度は、約380である。

仮焼の間に、銅、亜鉛およびジルコニウムの混合酸化物が生成し、本質的に、または部分的にアモルファスな状態に保たれる。

このようにして得られた混合酸化物は、水素含有ガスの存在下において次第に温度を上昇させることからなる、活性化処理に付される。この活性化処理に使用する水素含有ガスとしては、たとえば水素と窒素との混合ガスを使用することができる。活性化処理の後、触媒は使用可能になる。活性化は、反応器のサイズとデザインによって異なる、10時間から数日の間にわたる時間を必要とする。

10

20

30

40

50

触媒的還元は発熱反応であるため、反応器が効率のよい熱除去のできるものでない場合は、水素含有ガスを適当に希釈するか、または空間速度を増大させて、発熱のピークをコントロールしなければならない。水素を希釈することは、活性化における発熱段階の時間を長くする。大きな断熱的な反応器は、通常、最長の活性化時間を必要とする。

水素含有ガスと、無水マレイン酸もしくは無水コハク酸またはそれらの混合物との蒸気の混合物を、上述の触媒を充填した反応器に供給する。場合によっては、触媒は、本質的に不活性な担体物質に担持されていてもよい。本質的に不活性な担体物質は、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ化合物（たとえばムライト）、炭化珪素、ステアタイト、チタニアおよびジルコニアである。

供給原料中の水素と無水物とのモル比は、好ましくは50対1から500対1の間にあり、より好ましくは80対1から250対1の間にある。無水物に対する H_2 の比が低いと、タールを生成する結果となり、触媒の寿命が短くなる。

反応温度は、好ましくは約200および300の間であって、より好ましくは約230から280の間である。

反応圧力は、好ましくはほぼ大気圧から80バールであり、より好ましくは約1から20バールである。

反応器に供給される蒸気状態の混合物は、溶融状態の酸無水物を熱い水素ガスの流れによって蒸発させることにより、用意することができる。適当な溶媒中の酸無水物の溶液を使用することもまた、可能である。有利には、ガンマ-ブチロラクトンを使用して酸無水物を溶解する。

当業者に知られているように、水素下反応の温度および圧力の範囲は、所望する生成物混合物によって異なる。より高い温度はより多くのTHFを含有する混合物を与え、一方、より高い圧力は実質的に多量のBDOをもたらす。

以下の実例は、本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

塩化銅二水和物、塩化亜鉛およびジルコニウムオキシクロライドを水に溶解して、Cu : Zn : Zrの金属重量比が25 : 25 : 50である混合溶液を用意した。攪拌下にNaOH溶液を添加し、金属塩化物溶液中のClの1モルに対し、1モルより僅かに過剰のNaOHを使用した。生じたスラリーをフィルタプレスで濾過し、フィルタケーキを濾過装置中で直接洗浄し、オープン中で12時間、100で乾燥した。触媒を、380に24時間、空气中で仮焼した。

実施例 2

Cu : Zn : Zrの金属重量比が30 : 30 : 40である溶液を使用して、実施例1の触媒調製を繰り返した。

実施例 3

Cu : Zn : Zrの金属重量比が35 : 35 : 30である溶液を使用して、実施例1の触媒調製を繰り返した。

実施例 4

Cu : Zn : Zrの金属重量比が20 : 20 : 60である溶液を使用して、実施例1の触媒調製を繰り返した。

実施例 5

仮焼の条件を温度500、3時間として、実施例1の触媒調製を繰り返した。

実施例 6

3mlのマイクロリアクターに、実施例1で得た触媒2mlを粉碎したものを充填した。触媒の活性化を、5容量%の水素を含む窒素との混合ガスを使用して、下記の表1に記載の温度プログラムに従って行なった。

10

20

30

40

表 1

温 度	時 間
25℃から175℃	2時間
175℃において	1時間
175℃から225℃	2時間
225℃において	1時間
225℃から275℃	2時間
275℃において	1時間
275℃から325℃	2時間
325℃において	5時間

触媒の還元後、リアクターに、ガンマ - ブチロラクトン (GBL) 中 60 重量 % の無水マ
レイン酸 (MA) 溶液を、熱い H_2 の流れ (標準状態で 8.5 ml/min.) により蒸発させた
ものを供給した。収率を、オンラインガスクロマトグラフィーにより測定した。

0.08 g/h の MA を 245 で供給したとき、転化率は 100 %、GBL のモル収率
は 98 % で、THF のモル収率は 2 % であった。

実施例 7 - 19

実施例 6 を、異なる触媒、供給速度および温度において繰り返した。結果を表 2 に示す。

10

20

表 2

実施 例No.	触 媒 製造例	MA供給 (g/h)	温 度 (°C)	GBL 収 率	S A 収 率	THF 収 率	その他 収 率	MA 転化率
7	1	0.19	245	56	42	2	—	100
8	1	0.19	275	97	1	2	—	100
9	2	0.08	245	99	—	1	—	100
10	2	0.19	245	50	40	—	—	90
11	2	0.19	275	94	5	1	—	100
12	3	0.08	245	76	24	—	—	100
13	3	0.19	245	45	35	—	—	80
14	3	0.19	275	85	15	—	—	100
15	4	0.19	275	95	2	2	—	99
16	5	0.08	245	56	43	1	—	100
17	5	0.08	275	99	—	1	—	100
18	5	0.19	245	48	13	1	—	62
19	5	0.19	275	78	19	1	2	100

10

20

THF = テトラヒドロフラン

SA = 無水コハク酸

その他 = C₃ - C₄ アルコールおよび酸

収率および転化率はモル%で表示されている。

30

フロントページの続き

(72)発明者 フマガッリ, カルロ
イタリア国 I - 2 4 0 6 1 アルバノ エッセ アレッサンドロ 2 /アー ヴィア チー ア
ルバニ

(72)発明者 アームブルスター, エーリッヒ
スイス国 CH - 3 9 0 4 ナーテアス フルカシュトラース 6 4

審査官 井上 明子

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 5 5 2 9 6 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 1 8 6 3 6 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 0 9 7 8 5 (J P , A)
特公昭 4 3 - 0 1 4 4 6 3 (J P , B 1)
特開平 0 4 - 1 5 4 7 7 6 (J P , A)
「化学大辞典 5 縮刷版」, 共立出版株式会社, 1 9 8 7 年, 第 3 0 刷, 「担体」の項

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D307/33

CAOLD(STN)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)