

明 細 書

発明の名称：

多価アルコールの水素化分解用触媒、及び該触媒を使用する 1，3－プロパンジオールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリセロール等の多価アルコールからその水素化分解物を選択的且つ高収率に得ることができる多価アルコールの水素化分解用触媒、及び該触媒を使用する 1，3－プロパンジオールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化石燃料の供給不安や二酸化炭素排出による温暖化問題が深刻化するなか、それらの問題を解決する方法として生物資源由来のバイオディーゼル燃料の利用が普及し始めている。しかし、バイオディーゼル燃料の製造過程ではグリセロールが大量に副生するが、グリセロールの有効な利用法は未だ確立されていない。そのため、グリセロールを有用な化合物に変換して利用する方法が強く求められている。

[0003] グリセロールの変換反応の 1 つとして水素化分解反応が知られている。水素化分解反応では、グリセロールから 1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、エチレングリコール、及びエタノール等が混ざりあった状態で生成される。ここで、1，3－プロパンジオールは、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）等の高分子化合物の製造原料として特に有用である。そのため、グリセロールから 1，3－プロパンジオールを選択的且つ高収率に得る方法が求められている。

[0004] グリセロールから 1，3－プロパンジオールを選択的且つ高収率に得る方法としては、イリジウムとレニウムとをシリカに担持した触媒と、収率を向上させるための硫酸などの液体酸触媒を併せて使用する方法が知られている（非特許文献 1）。しかし、硫酸などの液体酸触媒を使用する場合は、反応器の材質に制約がかかり、設備費が増大することが問題であった。更に、反

応後、生成物から硫酸などの液体酸触媒を除去する必要があるため、製造工程が複雑になることも問題であった。

- [0005] 硫酸などの液体酸触媒を使用しない例としては、白金とタングステン酸とをアルミナに担持した触媒を使用する方法が知られている（特許文献 1、2、非特許文献 2、3）。しかし、触媒の活性が十分ではない、選択率が低い、寿命が短い等の問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開 2008-143798 号公報
特許文献2：特開 2007-326849 号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Applied Catalysis B. Environmental 105, 117 (2011)
非特許文献2：Catalysis Communications 9, 1360 (2008)
非特許文献3：Green Chemistry 12, 1466 (2010)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 従って、本発明の目的は、液体酸触媒を使用しなくても、多価アルコールからその水素化分解物を選択的且つ高収率に製造することができ、再利用が可能で長寿命の多価アルコールの水素化分解用触媒、及び該触媒を使用してグリセロールから 1, 3-プロパンジオールを製造する 1, 3-プロパンジオールの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、白金成分とタングステン成分をベーマイトに担持した触媒は、液体酸触媒を使用しなくても多価アルコールからその水素化分解物を効率よく製造することができることを見いだした。更に、前記触媒を使用するとグリセロールから 1, 3-プロパンジオールを選択的且つ高収率に製造することができることを見いだした。

。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0010] すなわち、本発明は担体としてのペーマイト $[AlO(OH)]$ に、白金成分及びタングステン成分が担持されてなる多価アルコールの水素化分解用触媒を提供する。

[0011] 前記白金成分とタングステン成分〔前者：後者（金属換算：重量比）〕は 1 : 0.05 ~ 1 : 50 の割合で含有されることが好ましい。

[0012] 前記多価アルコールの水素化分解用触媒としては、担体としてのペーマイト $[AlO(OH)]$ に、白金成分及びタングステン成分を担持した後、200 ~ 1000℃で1 ~ 5時間焼成して得られるものが好ましい。

[0013] 本発明は、また、前記多価アルコールの水素化分解用触媒及び水素の存在下で、グリセロールを水素化分解して1, 3-プロパンジオールを得る1, 3-プロパンジオールの製造方法を提供する。

[0014] 前記水素化分解は、水を少なくとも含有する溶媒の存在下で行うことが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の多価アルコールの水素化分解用触媒（以後、「本発明の触媒」と称する場合がある）は上記構成を有するため、優れた多価アルコールの水素化分解促進作用を有し、硫酸等の液体酸触媒を併用せずとも、多価アルコールを効率よく水素化分解することができ、例えばグリセロールを水素化分解することにより、極めて高い収率で1, 3-プロパンジオールを選択的に製造することができる。更に、本発明の触媒は再利用可能であり、繰り返し使用してもその高い触媒作用を維持することができる。そのため、水素化分解物の製造コストを削減することができ、工業化に極めて有利である。

そして、前記多価アルコールの水素化分解用触媒を使用する本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法では、反応器として周知慣用の反応器を使用することができ、耐酸性を有する材質の反応器を選択して使用する必要がない。更に、硫酸などの酸触媒を使用しない場合は、反応後、反応生成物から硫酸などの酸触媒を除去する工程を省くことができ、製造工程を簡略化する

ることができる。更に、本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法によれば、バイオディーゼル燃料の製造過程で副生するグリセロールから、有用な1, 3-プロパンジオールを効率よく且つ選択的に製造することができ、生物資源を有効利用することにより、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量を低減することができる。

発明を実施するための形態

[0016] [多価アルコールの水素化分解用触媒]

本発明の触媒は、担体としてのベーマイト $[AlO(OH)]$ に、白金成分及びタングステン成分が担持されてなる。

[0017] 白金成分の担持量（金属換算）としては、ベーマイト1gに対して、例えば0.005～0.3ミリモル程度、好ましくは0.01～0.2ミリモル、特に好ましくは0.05～0.15ミリモルである。白金成分の担持量が上記範囲を下回ると、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。一方、白金成分の担持量が上記範囲を上回ると、不経済となる場合がある。

[0018] タングステン成分の担持量（金属換算）としては、ベーマイト1gに対して、例えば0.05～1.5ミリモル程度、好ましくは0.1～1.0ミリモル、特に好ましくは0.4～5ミリモル、最も好ましくは0.4～3ミリモルである。タングステン成分の担持量が過剰となると、ベーマイトの表面がタングステン成分により覆い隠され、ベーマイトの効果（例えば、グリセロールの吸着効果）が発揮できなくなり、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。一方、タングステン成分の担持量が少なすぎると、タングステン成分の効果（例えば、反応の促進効果）が得難くなる傾向がある。

[0019] 白金成分とタングステン成分の担持量（金属換算）としては、例えば、前者：後者（重量比）が1：0.05～1：50、好ましくは1：0.1～1：10、特に好ましくは1：3～1：5である。白金成分とタングステン成分の担持割合が上記範囲を外れると、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。

[0020] ベーマイトは $AlO(OH)$ の化学組成で示されるアルミナ1水和物であ

る。ベーマイトは、例えば、アルミナ3水和物を空气中で加熱処理又は水熱処理することにより製造することができる。

[0021] ベーマイトの形状としては、例えば、粉末状、粒状、成型体状等を挙げることができる。本発明においては、なかでも粉末状のベーマイトを使用することが好ましい。また、ベーマイトの平均細孔径は、例えば1～20 nm程度、好ましくは5～10 nmである。ベーマイトの比表面積は、例えば100～400 m²/g程度、好ましくは150～300 m²/gである。

[0022] 本発明におけるベーマイトとしては、例えば、商品名「ベーマイト」（和光純薬工業（株）製）、商品名「ベーマイト」（大明化学工業（株）製）、商品名「boehmite」（Aldrich社製）等の市販品を使用してもよい。

[0023] ベーマイトに担持される白金成分及びタングステン成分の態様としては、特に限定されることがなく、例えば、金属単体、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属錯体の状態等を挙げることができる。本発明においては、白金成分は金属単体の状態で担持されることが、反応が効率良く進行する点で好ましい。白金成分の平均粒子径は、例えば0.9～10 nm程度、好ましくは1～5 nmである。白金成分の平均粒子径が上記範囲を上回ると、反応性が低下する傾向がある。また、タングステン成分は酸化物（特に、三酸化タングステン）の状態で担持されることが、高い触媒活性を発現させる点で好ましい。尚、本発明において「平均粒子径」は、透過型電子顕微鏡像から求めた円相当径の平均値を意味する。

[0024] 白金成分及びタングステン成分のベーマイトへの担持方法としては、特に限定されず、公知乃至慣用の担持方法により行うことができる。本発明においては、なかでも、例えば、白金化合物（例えば、H₂PtCl₆、(NH₄)₂PtCl₆、K₂PtCl₆等）を含有する溶液、及びタングステン化合物（例えば、パラタングステン酸アンモニウム [(NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆ · xH₂O]、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム等）を含有する溶液をベーマイトに含浸させた後、乾燥させ、次いで焼成する方法（いわゆる含浸法）により行うことが好ましい。また、白金化合物及びタングス

テン化合物を含有する溶液の濃度や、ベーマイトへの含浸時間を調整することにより、白金成分及びタングステン成分の担持量を制御することが好ましい。尚、白金化合物及びタングステン化合物を含有する溶液を含浸させる際の温度、該溶液を含浸させた担体を乾燥させる際の温度は、特に限定されない。

[0025] 前記白金化合物を含有する溶液とタングステン化合物を含有する溶液のベーマイトへの含浸は、同時に行ってもよく、順次行ってもよい。すなわち、タングステン化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させ、その後、白金化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させてもよく、白金化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させ、その後、タングステン化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させてもよく、白金化合物を含有する溶液とタングステン化合物を含有する溶液を同時にベーマイトに含浸させてもよい。

[0026] 本発明においては、なかでも、触媒活性物質である白金成分がより多く表面に露出することにより、グリセロールを効率よく転化することができ、且つ、1, 3-プロパンジオールを選択的に生成することができる点で、タングステン化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させ、その後、白金化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させる方法により得られる触媒が好ましく、タングステン化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させ、乾燥、焼成を行い、その後、白金化合物を含有する溶液をベーマイトに含浸させ、乾燥、焼成を行う方法により得られる触媒が特に好ましい。

[0027] 前記白金化合物を含む溶液の濃度は、例えば0.5～20 mmol/L程度であり、好ましくは1～10 mmol/L、特に好ましくは1～5 mmol/Lである。白金化合物を含む溶液の濃度が上記範囲を下回ると、白金成分の担持量が減少し、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。一方、白金化合物を含む溶液の濃度が上記範囲を上回ると、不経済となる場合がある。

[0028] ベーマイトを白金化合物を含む溶液へ含浸する時間は、例えば1～24時間程度、好ましくは10～20時間である。含浸時間が上記範囲を下回ると

、白金成分の担持量が減少し、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。

[0029] 前記タングステン化合物を含む溶液の濃度は、例えば1～100 mmol/L程度であり、好ましくは1～50 mmol/L、特に好ましくは1～20 mmol/Lである。タングステン化合物を含む溶液の濃度が上記範囲を下回ると、タングステンの担持量が低下する傾向がある。一方、タングステン化合物を含む溶液の濃度が上記範囲を上回ると、不経済となる場合がある。

[0030] ベーマイトをタングステン化合物を含む溶液へ含浸する時間は、例えば1～24時間程度、好ましくは10～20時間である。含浸時間が上記範囲を上回ると、ベーマイトの表面がタングステン成分により覆い隠され、ベーマイトの効果（例えば、グリセロールの吸着効果）が発揮できなくなり、グリセロールの転化率が低下する傾向がある。一方、含浸時間が上記範囲を下回るとタングステン成分の担持量が低下し、タングステン成分の効果（例えば、反応の促進効果）が得難くなる傾向がある。

[0031] 白金化合物を含有する溶液を含浸する前の段階において、タングステン化合物を含有する溶液を含浸させ、乾燥させた後のベーマイトを焼成する際の温度としては、例えば、大気中において100～1000℃程度、好ましくは500～1000℃、特に好ましくは700～900℃である。焼成時間としては、例えば0.5～10時間程度、好ましくは1～5時間である。また、焼成する際の雰囲気は、大気中に限定されず、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元性ガス雰囲気等で焼成することもできる。

[0032] 白金化合物及びタングステン化合物を含有する溶液を含浸させ、乾燥させた後のベーマイトを焼成する際の温度としては、例えば、大気中において200～1000℃程度、好ましくは200～600℃、特に好ましくは200～400℃である。焼成温度が高すぎると、担持されている白金成分が凝集して分散性が低下し、反応性が低下する傾向がある。焼成時間としては、

例えば1～5時間程度である。また、焼成する際の雰囲気は、大気中に限定されず、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元性ガス雰囲気等で焼成することもできる。

[0033] また、本発明の触媒は、焼成後、更に、還元処理を施してもよい。触媒の還元処理に使用する還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ホウ素リチウム (LiBH_4)、水素化ホウ素カリウム (KBH_4) 等の水素化ホウ素錯化合物、ヒドラジン、水素 (H_2)、ジメチルフェニルシラン等のシラン化合物、ヒドロキシ化合物等を挙げることができる。前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、第1級アルコール、第2級アルコール等のアルコール化合物を挙げることができる。また、ヒドロキシ化合物は、1価アルコール、2価アルコール、多価アルコール（例えば、グリセロール）等の何れであってもよい。

[0034] 本発明の触媒の還元処理に使用する還元剤としては、なかでも、グリセロールの水素化分解反応と同時に還元処理を行うことができる点で、水素 (H_2) 及びグリセロールを使用することが好ましい。

[0035] 還元処理温度及び時間としては、例えば100～600℃（好ましくは、150～400℃）の温度で、0.5～5時間程度（好ましくは、2～4時間）である。

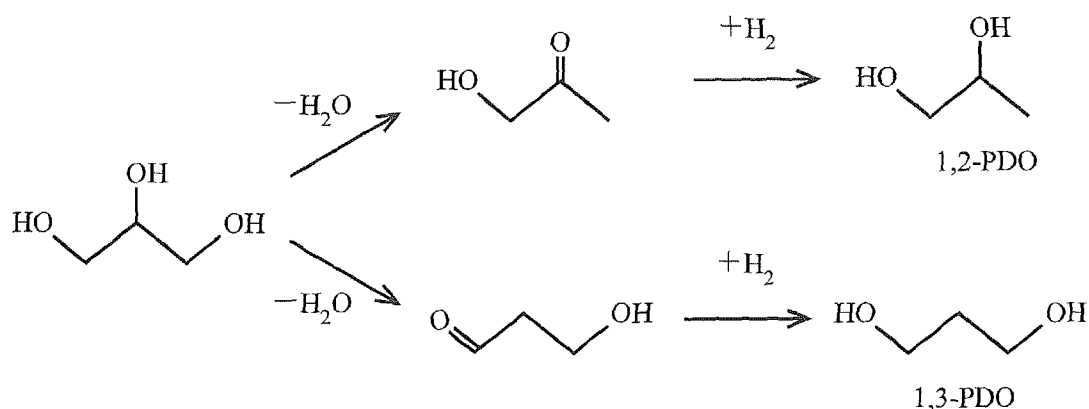
[0036] 上記製造方法により得られた触媒は、その後、洗浄処理（水や有機溶媒等により洗浄）、乾燥処理（真空乾燥等により乾燥）等を施してもよい。

[0037] 本発明の触媒は多価アルコールの水素化分解用触媒として有用である。前記多価アルコールとしては、例えば、グリセロール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール等を挙げることができる。本発明の触媒は、なかでも、グリセロール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール（より好ましくはグリセロール及び1,2-プロパンジオール、特に好ましくはグリセロール）の水素化分解用触媒として使用することが好ましい。

[0038] 本発明の触媒を使用してグリセロールを水素化分解する反応は、下記のよ

うに進行すると考えられる。1, 3-プロパンジオールを選択的に生成するには、2級ヒドロキシル基において選択的に脱水反応を進行させる必要がある。本発明の触媒は、ベーマイトに白金成分と共にタングステン成分が担持されているため、担体の酸性度のばらつきを制御することができ、それにより2級ヒドロキシル基において、より選択的に脱水反応を進行させることを可能とし、1, 3-プロパンジオールの選択的生成を可能にすると考えられる。

[0039] [化1]



[0040] また、本発明の触媒を使用すると、1, 2-プロパンジオールを水素化分解する反応においても2級ヒドロキシル基を選択的に脱水することができ、1-プロパノールを選択的に生成することができる。

[0041] [1, 3-プロパンジオールの製造方法]

本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法は、上記多価アルコールの水素化分解用触媒及び水素の存在下で、グリセロールを水素化分解して1, 3-プロパンジオールを得ることを特徴する。

[0042] 上記触媒は、予め還元処理を施したものを使用してもよく、反応系内で還元処理を行ってもよい。

[0043] 上記触媒の使用量としては、例えば、グリセロール1 mmolに対して、例えば0.01～1 g程度、好ましくは0.03～0.5 g、特に好ましくは0.05～0.2 gである。

[0044] また、水素の供給方法としては、例えば、水素中（すなわち、水素雰囲気下）で反応を行う方法や、水素ガスをバブリングする方法等を挙げることができる。前記水素（水素ガス）は、実質的に水素のみの状態でもよく、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス等により希釈された状態でもよい。更に、本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法により得られる反応混合物から回収された水素を再利用することもできる。

[0045] 水素中で反応を行う場合、反応時の水素圧力は、例えば10～80 atm程度、好ましくは30～60 atmである。

[0046] 反応に付す水素とグリセロールのモル比〔水素（mol）／グリセロール（mol）〕としては、例えば、1～200程度、好ましくは50～150、特に好ましくは60～120である。上記水素とグリセロールのモル比が上記範囲を下回ると、グリセロールの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、上記水素とグリセロールのモル比が上記範囲を上回ると、未反応水素回収のための用役コストが増加する傾向がある。

[0047] 上記反応は、回分形式、半回分形式、連続流通形式等を任意に選択して実施することができる。また、所定量のグリセロールから得られる1, 3-プロパンジオールの量を増加させたい場合には、水素化分解実施後の未反応グリセロールを分離回収してリサイクルするプロセスを採用することが好ましい。

[0048] また、上記反応は溶媒の存在下で行うことが好ましい。無溶媒下で反応させると、基質となるグリセロールが触媒に吸着してダマになり反応の進行が阻害される場合があるためである。溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール類；1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のエーテル類；アセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル；これらの混合物等を挙げることができる。

- [0049] 本発明の溶媒としては、なかでも、水を少なくとも含有する溶媒を使用することが、選択的且つ優れた収率で1, 3-プロパンジオールを生成することができる点で好ましく、水、若しくは水1 mLに対してアルコール類を1 mL未満の割合（特に、水1 mLに対してアルコール類を0.5 mL以下の割合）で混合して得られる溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の使用量は、例えば、回分式で反応させる場合はグリセロールの初期濃度が1～60重量％程度となる範囲内が好ましい。
- [0050] 反応温度としては、例えば50～250℃程度、好ましくは100～220℃、特に好ましくは150～200℃である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて適宜調整することができ、例えば1～24時間程度、好ましくは5～15時間である。反応時間が上記範囲を下回ると、グリセロールの反応率（転化率）が低下する場合がある。一方、反応時間が上記範囲を上回ると、グリセロールが完全に水素化分解された炭化水素の生成が急激に増える場合がある。
- [0051] 反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。
- [0052] 本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法によれば、グリセロールを水素化分解することにより、優れた転化率でグリセロールを転化して、選択的に1, 3-プロパンジオールを製造することができる。グリセロールの転化率としては、例えば10％以上、好ましくは25％以上、より好ましくは40％以上、更に好ましくは50％以上、特に好ましくは70％以上、最も好ましくは80％以上である。1, 3-プロパンジオールの選択率は、例えば20％以上、好ましくは40％以上、より好ましくは50％以上、更に好ましくは60％以上、特に好ましくは65％以上である。
- [0053] 本発明の1, 3-プロパンジオールの製造方法によれば、グリセロールの水素化分解反応を温和な条件下で行うことができ、硫酸等の液体酸触媒を実質的に使用しなくとも（硫酸などの液体酸触媒の使用量は、例えば100 ppm以下）、優れた転化率でグリセロールを転化して、選択的に1, 3-プ

ロパンジオールを製造することができる。そのため、反応器としては、周知慣用の反応器を使用することができ、耐酸性を有する材質の反応器を選択して使用する必要がない。更に、硫酸などの液体酸触媒を使用しない場合は、反応後、反応生成物から硫酸などの液体酸触媒を除去する工程を省くことができ、製造工程を簡略化することができる。

- [0054] 更にまた、本発明の触媒は、使用－再生を繰り返しても高い触媒活性を維持することができる。反応に使用した触媒は、反応液から濾過、遠心分離等の物理的な分離手法により容易に回収することができ、回収された触媒はそのまま、又は洗浄、乾燥、焼成処理（例えば、300℃程度で焼成）等を施した後、再利用される。洗浄処理は、適宜な溶媒（例えば、水）により数回（2～3回程度）洗浄する方法により行うことができる。そのため、高価な触媒を繰り返し利用することができ、1, 3－プロパンジオールの製造コストを大幅に削減することができる。

実施例

- [0055] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、表中、「G l y」はグリセロール、「1, 3－PDO」は1, 3－プロパンジオール、「1, 2－PDO」は1, 2－プロパンジオール、「2－PO」は2－プロパノール、「1－PO」は1－プロパノールを示す。

- [0056] 調製例1（触媒の調製）

触媒は含浸法により調製した。すなわち、200 mLの水に $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （アルドリッチ社製）2 g（0.65 mmol）を溶解したパラタングステン酸アンモニウム水溶液（1）中に20 gのベーマイト（商品名「ベーマイト」、和光純薬工業（株）製、平均細孔径：77 nm、比表面積：214 m²/g）を加え、16時間攪拌して、エバポレーターで水を留去し、乾燥後、800℃で3時間焼成することにより、タングステン担持ベーマイトを得た。

100 mLの脱イオン水に2重量%塩化白金酸水溶液4 mL（ H_2PtCl_6

: 0.2 mmol) を溶解した塩化白金酸水溶液 (1) 中に得られたタングステン担持ペーマイトを 2 g 加え、12 時間攪拌した。

攪拌終了後、エバポレーターで水を留去し、乾燥後、300℃で3時間焼成することにより、ペーマイトに白金成分とタングステン成分が担持された触媒 (1) (Pt : 2 重量%、白金成分平均粒子径 : 2 nm、W : 8 重量%) を得た。尚、白金成分平均粒子径は、透過型電子顕微鏡像から求めた円相当径の平均値である。

触媒 (1) の X 線回折分析を行ったところ、白金及び三酸化タングステンのピークは検出されなかった。そのことから、白金と三酸化タングステンは担体表面に高分散状態で担持されていることがわかる。

[0057] 調製例 2 (触媒の調製)

塩化白金酸水溶液 (1) に代えて、100 mL の脱イオン水に 2 重量%塩化白金酸水溶液 2 mL (H_2PtCl_6 : 0.1 mmol) を溶解した塩化白金酸水溶液 (2) を使用した以外は調製例 1 と同様にして触媒 (2) (Pt : 1 重量%、W : 8 重量%) を得た。

[0058] 調製例 3 (触媒の調製)

含浸後の焼成条件を 300℃で3時間から、500℃で3時間に変更した以外は調製例 2 と同様にして触媒 (3) (Pt : 1 重量%、W : 8 重量%) を得た。

[0059] 調製例 4 (触媒の調製)

塩化白金酸水溶液 (1) に代えて、100 mL の脱イオン水に 2 重量%塩化白金酸水溶液 10 mL (H_2PtCl_6 : 0.5 mmol) を溶解した塩化白金酸水溶液 (3) を使用した以外は調製例 1 と同様にして触媒 (4) (Pt : 5 重量%、W : 8 重量%) を得た。

[0060] 調製例 5 (触媒の調製)

パラタングステン酸アンモニウム水溶液 (1) に代えて、100 mL の水に $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (アルドリッチ社製) 0.998 g (0.326 mmol) を溶解したパラタングステン酸アンモニウム水溶液 (2

）を使用し、5 g のベーマイトを加え、含浸後の焼成条件を 300℃で3時間から、500℃で3時間に変更した以外は調製例1と同様にして触媒（5）（Pt：2重量%、W：10重量%）を得た。

[0061] 調製例6（触媒の調製）

パラタングステン酸アンモニウム水溶液（1）に代えて、100 mLの水に $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （アルドリッチ社製）2.495 g（0.815 mmol）を溶解したパラタングステン酸アンモニウム水溶液（3）を使用し、含浸後の焼成条件を300℃で3時間から、500℃で3時間に変更した以外は調製例1と同様にして触媒（6）（Pt：2重量%、W：24重量%）を得た。

[0062] 調製例7（触媒の調製）

パラタングステン酸アンモニウム水溶液（1）に代えて、100 mLの水に $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （アルドリッチ社製）24.819 g（8.1 mmol）を溶解したパラタングステン酸アンモニウム水溶液（4）を使用し、5 g のベーマイトを加え、含浸後に300℃で3時間焼成した以外は調製例1と同様にして触媒（7）（Pt：2重量%、W：64重量%）を得た。

[0063] 調製例8（触媒の調製）

含浸後の焼成条件を300℃で3時間から、500℃で3時間に変更した以外は調製例7と同様にして触媒（8）（Pt：2重量%、W：64重量%）を得た。

[0064] 調製例9（触媒の調製）

パラタングステン酸アンモニウム水溶液（1）に代えて前記パラタングステン酸アンモニウム水溶液（2）を使用し、塩化白金酸水溶液（1）に代えて前記塩化白金酸水溶液（2）を使用した以外は調製例1と同様にして触媒（9）（Pt：1重量%、W：10重量%）を得た。

[0065] 調製例10（触媒の調製）

含浸後の焼成条件を300℃で3時間から、500℃で3時間に変更した

以外は調製例 9 と同様にして触媒 (10) ($Pt : 1$ 重量%、 $W : 10$ 重量%) を得た。

[0066] 調製例 11 (触媒の調製)

パラタングステン酸アンモニウム水溶液 (1) に代えて前記パラタングステン酸アンモニウム水溶液 (2) を使用し、塩化白金酸水溶液 (1) に代えて前記塩化白金酸水溶液 (3) を使用し、含浸後の焼成条件を 300°C で 3 時間から、 500°C で 3 時間に変更した以外は調製例 1 と同様にして触媒 (11) ($Pt : 5$ 重量%、 $W : 10$ 重量%) を得た。

[0067] 実施例 1

テフロン (登録商標) 製内筒をいれた 50 mL のステンレス製オートクレーブに、調製例 1 で得られた触媒 (1) ($Pt-W/AIO(OH)$ 、 $Pt : 2$ 重量%、 $W : 8$ 重量%) 0.1 g 、グリセロール 1 mmol 、水 3.0 mL を加え、水素雰囲気下 (50 atm : グリセロール 1 モルに対して H_2 を 120 モル)、 180°C で 12 時間攪拌して生成物を得た。尚、転化率、選択率、及び収率の測定にはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を使用した。

[0068] 実施例 2 ~ 11

調製例 1 で得られた触媒 (1) に代えて、下記表 1 に記載の触媒を使用した以外は実施例 1 と同様にして生成物を得た。

[0069]

[表1]

表1

	Catalyst No.	Gly Conv (%)	Yield (%) (Selectivity (%))				
			1,3-PDO	1,2-PDO	2-PO	1-PO	Others
実施例1	触媒(1)	100	65.7 (65.7)	2.2 (2.2)	5.5 (5.5)	10.7 (10.7)	15.9
実施例2	触媒(2)	31.27	23.42 (74.92)	2.82 (9.38)	1.69 (5.62)	1.06 (3.52)	1.69
実施例3	触媒(3)	83.37	43.53 (52.22)	5.59 (6.73)	4.02 (4.83)	13.98 (16.81)	16.26
実施例4	触媒(4)	86.79	41.2 (47.47)	3.53 (4.08)	7.65 (8.83)	22.57 (26.07)	11.84
実施例5	触媒(5)	49.6	26.2 (52.9)	4.0 (8.2)	4.7 (9.6)	10.7 (21.9)	3.99
実施例6	触媒(6)	25.78	18.72 (72.59)	3.17 (12.82)	1.51 (6.1)	4.68 (18.92)	—
実施例7	触媒(7)	12.6	6.9 (54.6)	—	—	—	5.7
実施例8	触媒(8)	17.1	10.3 (60.3)	1.67 (10.5)	0.85 (5.3)	2.62 (16.42)	1.66
実施例9	触媒(9)	46.97	19.35 (41.2)	2.81 (5.98)	2.04 (4.34)	10.03 (21.35)	12.74
実施例10	触媒(10)	36.96	21.82 (70.49)	3.74 (12.53)	2.42 (8.11)	4.03 (13.51)	4.95
実施例11	触媒(11)	57.28	31.37 (54.77)	5.39 (9.54)	3.21 (5.67)	16.88 (29.8)	0.46

[0070] 実施例12、13

水に代えて下記表2に記載の溶媒を使用した以外は実施例1と同様にして生成物を得た。

[0071]

[表2]

表2

	Solvent	Gly Conv (%)	Yield (%) (Selectivity (%))					1,3-PDO /1,2-PDO (Molar ratio)
			1,3-PDO	1,2-PDO	2-PO	1-PO	Others	
実施例1	Water	100	65.7 (65.7)	2.2 (2.2)	5.5 (5.5)	10.7 (10.7)	15.9	29.85
実施例12	Ethanol	32	1.7 (5.3)	4.0 (12.5)	3.4 (10.6)	17.2 (53.75)	5.7	0.425
実施例13	Water - Ethanol (2mL:1mL)	45	10.2 (22.7)	3.1 (6.89)	4.0 (8.89)	25.9 (57.6)	1.8	3.3

[0072] 参考例1、2

グリセロールに代えて下記表3に記載の反応基質を使用した以外は実施例1と同様にして生成物を得た。

[0073] [表3]

表3

	Substrate	Gly Conv (%)	Yield (%) (Selectivity (%))				
			1,3-PDO	1,2-PDO	2-PO	1-PO	Others
実施例1	Glycerol	100	65.7 (65.7)	2.2 (2.2)	5.5 (5.5)	10.7 (10.7)	15.9
参考例1	1,2-PDO	99.5	-	-	17.9 (17.9)	79.9 (80.2)	1.7
参考例2	1,3-PDO	27	-	-	-	20.9 (77.4)	6.1

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の多価アルコールの水素化分解用触媒は上記構成を有するため、優れた多価アルコールの水素化分解促進作用を有し、硫酸等の液体酸触媒を併用せずとも、多価アルコールを効率よく水素化分解することができ、例えばグリセロールを水素化分解することにより、極めて高い収率で1, 3-プロパンジオールを選択的に製造することができる。更に、本発明の触媒は再利用可能であり、繰り返し使用してもその高い触媒作用を維持することができ

る。そのため、水素化分解物の製造コストを削減することができ、工業化に極めて有利である。

そして、前記多価アルコールの水素化分解用触媒を使用する本発明の 1, 3-プロパンジオールの製造方法では、反応器として周知慣用の反応器を使用することができ、耐酸性を有する材質の反応器を選択して使用する必要がない。更に、硫酸などの酸触媒を使用しない場合は、反応後、反応生成物から硫酸などの酸触媒を除去する工程を省くことができ、製造工程を簡略化することができる。更に、本発明の 1, 3-プロパンジオールの製造方法によれば、バイオディーゼル燃料の製造過程で副生するグリセロールから、有用な 1, 3-プロパンジオールを効率よく且つ選択的に製造することができ、生物資源を有効利用することにより、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出量を低減することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 担体としてのベーマイト $[Al_2O_3(OH)]$ に、白金成分及びタングステン成分が担持されてなる多価アルコールの水素化分解用触媒。
- [請求項2] 白金成分とタングステン成分〔前者：後者（金属換算：重量比）〕を1：0.05～1：50の割合で含有する請求項1に記載の多価アルコールの水素化分解用触媒。
- [請求項3] 担体としてのベーマイト $[Al_2O_3(OH)]$ に、白金成分及びタングステン成分を担持した後、200～1000℃で1～5時間焼成して得られる請求項1又は2に記載の多価アルコールの水素化分解用触媒。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか1項に記載の多価アルコールの水素化分解用触媒及び水素の存在下で、グリセロールを水素化分解して1，3－プロパンジオールを得る1，3－プロパンジオールの製造方法。
- [請求項5] 水を少なくとも含有する溶媒の存在下で水素化分解する請求項4に記載の1，3－プロパンジオールの製造方法。