

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 6 月 19 日 (19.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/072428 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 209/14 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
 B01J 23/46 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
 B01J 23/89 (2006.01) C07C 211/07 (2006.01)
 B01J 27/053 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
 B01J 37/03 (2006.01)

地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 福島 哲朗
 (FUKUSHIMA, Tetsuaki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山
 県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
 Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/071476

(22) 国際出願日:

2007 年 11 月 5 日 (05.11.2007)

(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 2006-338815

2006 年 12 月 15 日 (15.12.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株
 式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東
 京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 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): 鈴木 雄太
 (SUZUKI, Yuuta) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和
 歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内
 Wakayama (JP). 三村 泰之 (MIMURA, Yasuyuki)
 [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
 1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂ
 ストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
 BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
 SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG,
 CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
 IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
 TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
 ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF NITROGENATED COMPOUND

(54) 発明の名称: 含窒素化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing an aliphatic primary amine or an aliphatic secondary amine from an aliphatic alcohol at a high activity and at a high selectivity. Specifically disclosed is a process for producing an aliphatic amine, which comprises the step of contacting a linear, branched or cyclic aliphatic alcohol having 6 to 22 carbon atoms with ammonia and hydrogen in the presence of a catalyst comprising at least one component selected from (B) a zirconium composite oxide and (C) zirconium having a metal-treated surface and a ruthenium component produced by the hydrolysis of (A) a ruthenium compound and supported on the at least one component, thereby producing the aliphatic amine.

(57) 要約: 脂肪族アルコールから、脂肪族 1 級アミン又は脂肪族 2 級アミンを高活性で高選択に製造する方法を提供する。(A) ルテニウム化合物を加水分解して、ルテニウム成分を (B) ジルコニア複合酸化物及び (C) 金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持した触媒の存在下、直鎖状又は分岐若しくは環を有する炭素数 6 ~ 22 の脂肪族アルコールを、アンモニア及び水素と接触させて脂肪族アミンを製造する、脂肪族アミンの製造方法である。

明 細 書

含窒素化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含窒素化合物、特に脂肪族アミンの製造方法に関し、さらに詳しくは、ルテニウム系触媒を用いることにより脂肪族アミンを高活性で高選択に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 脂肪族1級アミン及び脂肪族2級アミンは、家庭用、工業用分野において重要な化合物であり、界面活性剤、繊維処理剤等の製造原料などとして用いられている。

脂肪族1級アミン及び脂肪族2級アミンの製造方法としては、様々な方法があるが、その1つとして、触媒の存在下に、脂肪族アルコールを、アンモニア及び水素と接触させる方法が知られている。この接触反応においては、触媒として、ニッケル、銅系触媒や貴金属触媒が用いられる。

貴金属系触媒の中で、特にルテニウム触媒を用いて、アルコール等からアミンを製造する方法としては、例えば、アルミナ、シリカ、アルミノケイ酸塩などの多孔性酸化物上に、ルテニウムを0.001～25重量％程度と、コバルト及び／又はニッケルを0.1～6重量％程度担持させると共に、銅を0～10重量％程度、及び各種金属からなる促進剤を0～5重量％程度担持させてなる触媒を用いる方法(特許文献1参照)、あるいはアルミナ、シリカ、アルミノケイ酸塩などの多孔性酸化物上に、ルテニウムを0.001～25重量％程度と、コバルト及び／又はニッケルを6～50重量％程度担持させると共に、銅を0.1～10重量％程度、及び各種金属からなる促進剤を0～5重量％程度担持させてなる触媒を用いる方法(特許文献2参照)等が開示されている。

[0003] 特許文献1:特開平10-174874号公報

特許文献2:特開平10-174875号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、これらの技術においては、触媒の調製法には含浸法が採用され、乾

燥後に400°Cで4時間焼成し、更に300°Cで20時間の水素還元が行われており、また、触媒の反応性、選択性は不十分であった。

本発明は、脂肪族アルコールから、脂肪族1級アミン及び／又は脂肪族2級アミンを高活性で高選択に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明は、(A)ルテニウム化合物を加水分解して、ルテニウム成分を(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持した触媒の存在下、直鎖状又は分岐若しくは環を有する炭素数6～22の脂肪族アルコールを、アンモニア及び水素と接触させて脂肪族アミンを製造する、脂肪族アミンの製造方法を提供する。

発明の効果

- [0006] 本発明の製造方法によれば、脂肪族アルコールから、脂肪族1級アミン及び／又は脂肪族2級アミンを高活性で高選択に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0007] 本発明の脂肪族アミンの製造方法においては、原料として、直鎖状又は分岐若しくは環を有する炭素数6～22、反応性及び選択性の観点から、好ましくは炭素数8～22、更に好ましくは、直鎖状の炭素数8～22の脂肪族アルコールが用いられる。該アルコールは、飽和、不飽和のいずれも使用できる。

このような脂肪族アルコールの具体例としては、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、3, 5, 5-トリメチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、3, 7-ジメチルオクチルアルコール、2-プロピルヘプチルアルコール、ラウリルアルコールなどのドデシルアルコール類、ミリスチルアルコールなどのテトラデシルアルコール類、ヘキサデシルアルコール類、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどのオクタデシルアルコール類、ベヘニルアルコール、イコシルアルコール類、ゲラニオール、シクロペンチルメタノール、シクロペンテニルメタノール、シクロヘキシルメタノール、シクロヘキセニルメタノールなどを挙げることができる。

[0008] 本発明においては、(A)ルテニウム化合物を加水分解して、ルテニウム成分を(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持した触媒(以下、「ルテニウム系触媒」ということがある)の存在下で脂肪族アミンを製造する。

[0009] 上記(B)ジルコニア複合酸化物とはジルコニアと少なくとも1種の他の金属酸化物からなる複合酸化物をいい、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、モリブデン、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン、硫黄及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分とジルコニウム成分とを含有することが好ましい。より好ましくは(B)ジルコニア複合酸化物は、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン及び硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とジルコニアとから形成される複合酸化物であり、更に好ましくは、セリウム、イットリウム、珪素、チタン及び硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とジルコニアとから形成される複合酸化物である。

[0010] ジルコニアとともに用いられる上記他の金属酸化物は、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、触媒全量に対し、該金属酸化物を構成する金属として0.01～25質量%含有され、より好ましくは0.1～15質量%含有される。また、上記他の金属酸化物とジルコニアの含有量割合は、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、他の金属酸化物を構成する金属/ジルコニア質量比として、0.001～0.2が好ましく、より好ましくは0.01～0.1である。

[0011] 上記(B)ジルコニア複合酸化物は、例えば、C.E.HoriらのAppl.Catal.B16(1998)105に記載されている一般的な沈殿法にて調製することができる。以下に(B)ジルコニア複合酸化物の調製方法の一例として、ジルコニア-酸化セリウムの調製法について説明する。

硝酸アンモニウムセリウムと硝酸ジルコニウムをイオン交換水などの媒体に溶解させた溶液に、アルカリを加えてpHを好ましくは7～12、より好ましくは9～12程度に調整して加水分解させ、熟成することで、水酸化物として沈殿させる。上記アルカリについてはその種類は特に制限はないが、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、アンモニア水、水酸化アンモニウム等が使用できる。得られた水酸化

物は、ろ過などにより固液分離し、得られた固形物を、十分に水洗した後、好ましくは400℃～800℃、より好ましくは500℃～700℃の温度にて焼成を行う。

[0012] (C)金属表面処理ジルコニアは、ジルコニアを金属成分で表面処理してなるものであり、脂肪族一級アミン選択性の観点から、モリブデン、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン、硫黄及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分で表面処理したジルコニアであることが好ましく、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン及び硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分で表面処理したジルコニアであることがより好ましい。

[0013] このような、表面処理は、前記金属成分を含浸法により、または金属塩溶液中にジルコニアを分散させることにより担持した後、焼成して行うことができる。具体的には、金属成分の表面処理は、該金属の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、酸化物等を用いて行うことができる。

上記表面処理に用いられる金属成分は、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、触媒全量に対し、金属成分としての金属で、0.01～25質量%含有されることが好ましく、より好ましくは0.1～15質量%含有される。また、上記金属成分とジルコニアの含有量割合(金属成分としての金属/ジルコニア)は、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、質量比で0.001～0.2が好ましく、より好ましくは0.01～0.1である。

[0014] 上記のような(C)金属表面処理ジルコニアは、例えば、J.YoriらのAppl.Catal.A129(1995)83に示されている一般的な手法にて調製を行うことができる。以下に(C)金属表面処理ジルコニアの調製方法の一例として、ジルコニアと硫黄の複合酸化物であるジルコニア-硫酸の調製法について説明する。

塩化酸化ジルコニウム八水和物をイオン交換水などの媒体に溶解させた溶液に、アルカリを加えてpHを好ましくは7～12、より好ましくは9～12程度に調整して加水分解させ、熟成することで、水酸化物として沈殿させる。前記アルカリについてはその種類は特に制限はないが、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、アンモニア水、水酸化アンモニウム等が使用できる。得られた水酸化物は、ろ過

などにより固液分離し、得られた固形物を、十分に水洗、乾燥後、0.5M硫酸水溶液中に分散させ、再びろ過などにより固液分離し、乾燥後、好ましくは400℃～800℃、より好ましくは500℃～700℃の温度にて焼成を行う。

[0015] 上記(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアは、各々単独で使用することもできるが、これらを2種以上組み合わせて使用することもできる。

ルテニウム系触媒は、前記(B)ジルコニア複合酸化物及び／又は(C)金属表面処理ジルコニアに、(A)ルテニウム成分、好ましくは更に(D)第VIII族金属成分を担持させる。上記(D)第VIII族金属成分としては、具体的には、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、イリジウムが挙げられ、触媒活性や選択性向上の観点から、好ましくはニッケル成分が担持される。

[0016] 本発明において用いる触媒は、上記(B)ジルコニア複合酸化物及び／又は(C)金属表面処理ジルコニアに、ルテニウム成分、好ましくは更に第VIII族金属成分を加水分解により担持させる方法を用いて得られる。

以下に当該触媒の調製法の一例について説明する。

まず、イオン交換水などの媒体に、前記の(B)ジルコニア複合酸化物及び／又は(C)金属表面処理ジルコニアを加えて懸濁させたのち、この懸濁液に(A)ルテニウム化合物、及び好ましくは(B)成分としての第VIII族金属成分源である金属化合物(I)をイオン交換水などの媒体に溶解させた溶液を加え、攪拌しながら必要に応じて加熱し、好ましくは20℃～95℃程度、より好ましくは40℃～80℃の温度に調節する。

[0017] 前記(A)ルテニウム化合物としては、例えば、ルテニウムの塩化物、硝酸塩、蟻酸塩、アンモニウム塩等が挙げられ、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、好ましくは塩化物である。(B)成分としてのVIII族金属成分源である金属化合物(I)としては、例えば、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、蟻酸塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、脂肪族一級アミン選択性の観点から、好ましくは、塩化物、硝酸塩、硫酸塩である。

次いで、上記得られた懸濁液にアルカリを加えてpHを好ましくは5～12、より好ましくは6～11に調整して加水分解させ、熟成することで、ルテニウム成分、第二金属成分をジルコニア複合酸化物及び／又は金属表面処理ジルコニアに担持させる。この

場合のアルカリについてはその種類は特に制限はないが、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、アンモニア水、水酸化アンモニウム等が使用できる。

[0018] 上記ルテニウム系触媒は、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、次に還元処理を施すことが好ましい。具体的には、例えば、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を加え、必要に応じて加熱し、好ましくは20～95℃程度、より好ましくは60℃～95℃の温度で還元処理を行う。その後、ろ過などにより固液分離し、得られた固形物を、十分に水洗後、好ましくは60℃以上の温度で常圧又は減圧下で乾燥処理する。

[0019] 上記還元剤は担持されたルテニウム成分、及び第VIII族金属成分を効果的に還元するために、金属全量に対して、通常1～50倍モル程度、好ましくは15～40倍モルの割合で用いられる。

なお、前記還元処理は、必要に応じて行うことができ、ルテニウム成分等をアルカリ加水分解で担持させた後、固液分離し、得られた固形物を十分に水洗して乾燥処理してもよい。本発明においては、(B)ジルコニア複合酸化物及び／又は(C)金属表面処理ジルコニアへのルテニウム成分、第VIII族金属成分の担持を、前記のように加水分解で行うことから、通常含浸法等において行われる高温での焼成処理、不活性ガス雰囲気下での高温還元処理等の操作を必要とせず、触媒の調製が簡易となる。

[0020] このようにして得られたルテニウム系触媒は、十分な触媒活性、選択性及び経済性などの観点から、ルテニウム成分を、担体を含めた触媒全量に対して、ルテニウム金属として好ましくは0.01～25質量%、より好ましくは0.1～20質量%、更に好ましくは1～15質量%の割合で含有する。また、同様の観点から、第VIII族金属成分を、担体を含めた触媒全量に対して、第VIII族金属として好ましくは0.01～25質量%、より好ましくは0.1～20質量%、更に好ましくは0.2～15質量%の割合で含有する。

[0021] 更に上記ルテニウム系触媒には、前記(B)成分及び(C)成分において、ジルコニアとともに用いられる前記金属酸化物を、反応性及び脂肪族一級アミン選択性の観点から、触媒全量に対し、該金属成分を構成する金属として0.01～25質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.1～15質量%含有する。

触媒中におけるルテニウム金属の含有量は触媒を硫酸水素アンモニウムで融解処理後、ICP発光分析で測定する。また、第VIII族金属成分、ジルコニアと複合酸化物を形成する金属、ジルコニアを表面処理する金属の含有量は、ジルコニア中に珪素が含まない場合は触媒を湿式分解(硫酸－過酸化水素)処理し、珪素を含む場合は触媒をアルカリ溶融処理して、ICP発光分析で測定する。

[0022] 本発明の脂肪族アミンの製造方法においては、前記のようにして調製されたルテニウム系触媒の存在下、原料の前記脂肪族アルコールを、アンモニア及び水素と接触させることにより、脂肪族アミン、好ましくは脂肪族1級アミン又は脂肪族2級アミンを製造する。

この接触反応は、バッチタイプでは密閉式、流通式のいずれで行ってもよく、又は固定床流通式で行ってもよい。触媒の使用量は、反応方式にもよるが、良好な反応性及び選択性を得る観点から、原料の脂肪族アルコールに対して、0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

[0023] また、良好な転化率や選択性及び触媒劣化の抑制の観点から、反応温度は、好ましくは100～280℃程度、より好ましくは180℃～250℃であり、反応圧力は、バッチタイプの密閉式の場合、通常、常圧乃至40MPa程度、好ましくは0.5～30MPaである。また、バッチタイプの流通式の場合は、通常、常圧乃至10MPa程度、好ましくは0.1～5MPaである。

[0024] 原料成分としてのアンモニアと脂肪族アルコールのモル比(アンモニア／脂肪族アルコール)は、バッチタイプの密閉系の場合は、通常0.1～20程度、好ましくは1～15である。また、バッチタイプの流通式や固定床流通式の場合は、流通させるアンモニアは脂肪族アルコールに対して上記モル比で0.01～10、更に0.1～8が好ましい。

[0025] 水素と脂肪族アルコールのモル比(水素／脂肪族アルコール)については、バッチタイプの密閉系の場合は、初期の仕込み時で0.01～3.0、更に0.02～2.0が好ましい。また、バッチタイプの流通式や固定床流通式の場合は、流通させる水素は脂肪族アルコールに対して上記モル比で0.01～1.0、更に0.02～0.8が好ましい。但し、いずれの反応方式においても、反応進行中は当該範囲内に限定されない。

実施例

[0026] 以下に、本発明を実施例等を挙げて更に具体的に示すが、本発明は以下の実施例、比較例によって限定されるものではない。

[0027] 調製例1

セパラブルフラスコにジルコニア粉末13.0gをイオン交換水220gに懸濁し、そこに塩化ルテニウム5水和物0.76gをイオン交換水50gに溶解させた溶液を加えて攪拌しながら60℃まで加熱した。その懸濁液(60℃)を3時間攪拌した後、沈殿剤としてアンモニア水を滴下して懸濁液のpHを11にして加水分解させ、2時間熟成した。その懸濁液に37質量%ホルマリン溶液3.2gを加えて90℃まで加熱し、1時間還元した後、得られた粉末をろ過、水洗し、60℃、13kPaで乾燥して、触媒1を約13g得た。触媒1は、ジルコニアにルテニウムを2質量%担持した触媒である。

[0028] 調製例2

調製例1において、ジルコニア粉末に代えてジルコニア-硫酸粉末を用いた以外は同様にして、触媒2を約13g得た。触媒2は、硫黄が表面に処理されたジルコニアにルテニウムを2質量%担持した触媒である。

[0029] 調製例3

セパラブルフラスコにジルコニア-硫酸粉末13.0gをイオン交換水220gに懸濁し、そこに塩化ルテニウム5水和物0.38g、硫酸ニッケル6水和物0.93gをイオン交換水50gに溶解させた溶液を加えて攪拌しながら60℃まで加熱した。その懸濁液(60℃)を3時間攪拌した後、沈殿剤としてアンモニア水を滴下して懸濁液のpHを11にして加水分解させ、2時間熟成した。その懸濁液に37質量%ホルマリン溶液3.2gを加えて90℃まで加熱し、1時間還元した後、得られた粉末をろ過、水洗し、60℃、13kPaで乾燥して、触媒3を約13g得た。触媒3は、硫黄が表面に処理されたジルコニアにルテニウムを1質量%、ニッケルを1.6質量%担持した触媒である。

[0030] 調製例4

調製例3において、ジルコニア-硫酸粉末に代えてジルコニア-酸化セリウム粉末を用いた以外は同様にして、触媒4を約13g得た。触媒4は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとセリウムの複合酸化物に、ルテニウムを1質量%、ニッケルを1

．6質量％担持した触媒である。

[0031] 調製例5

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－酸化カルシウム粉末を用いた以外は同様にして、触媒5を約13g得た。触媒5は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとカルシウムの複合酸化物にルテニウムを1質量％、ニッケルを1.6質量％担持した触媒である。

[0032] 調製例6

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして、触媒6を約13g得た。触媒6は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとランタンの複合酸化物にルテニウムを1質量％、ニッケルを1.6質量％担持した触媒である。

[0033] 調製例7

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－酸化アルミニウム粉末を用いた以外は同様にして、触媒7を約13g得た。触媒7は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとアルミニウムの複合酸化物にルテニウムを1質量％、ニッケルを1.6質量％担持した触媒である。

[0034] 調製例8

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－酸化イットリウム粉末を用いた以外は同様にして、触媒8を約13g得た。触媒8は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとイットリウムの複合酸化物にルテニウムを1質量％、ニッケルを1.6質量％担持した触媒である。

[0035] 調製例9

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－シリカ粉末を用いた以外は同様にして、触媒9を約13g得た。触媒9は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムと珪素の複合酸化物にルテニウムを1質量％、ニッケルを1.6質量％担持した触媒である。

[0036] 調製例10

調製例3において、ジルコニア－硫酸粉末に代えてジルコニア－酸化チタン粉末を

用いた以外は同様にして、触媒10を約13g得た。触媒10は、ジルコニア複合酸化物である、ジルコニウムとチタンの複合酸化物にルテニウムを1質量%、ニッケルを1.6質量%担持した触媒である。

[0037] 調製例11

調製例3において、ルテニウムを2質量%、ニッケルを0.6質量%担持した以外は同様にして、触媒11を約13g得た。

調製例1～11で用いた(B)ジルコニア複合酸化物、又は(C)金属表面処理ジルコニアの物性を第1表に示す。

[0038] [表1]

表 1

調製例	ジルコニウム以外の 金属成分含有量 (mol%)	表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)	分散pH
1	-	90.4	1.3	7.9
2, 3, 11	4.4	165	3.7	4.1
4	4.9	113	3.8	4.9
5	3.9	86.6	2.0	8.3
6	9.7	170	4.1	6.6
7	8.7	201	4.1	5.2
8	9.5	130	3.8	4.5
9	5.7	138	3.7	5.1
10	4.9	103	3.9	5.4

[0039] 実施例1

内容積500mlの電磁誘導回転攪拌式オートクレーブに、ステアリルアルコール150g(0.55mol)、調製例2で得た触媒2各3g(2.0質量%対原料アルコール)を仕込み、アンモニア47g(2.76mol)と、全圧が2.3MPa(室温)になるように水素(0.17mol)を圧入した。次いで攪拌(1000rpm)を行って反応温度220℃まで昇温した。同温度での初期最高圧力は16MPaであった。全圧力を16MPaで一定になるように水素を連続追加して反応を行った。

得られた反応生成物は触媒をろ別した後、ガスクロマトグラフィーで組成分析を行った。反応率93%における反応時間と、そのときのステアリルアミン、ジステアリルアミンの選択性を表2に示す。

[0040] 比較例1

実施例1において、調製例2で得た触媒2に代えて、調製例1で得た触媒1を用いた以外は、同様にして反応を行い、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0041] [表2]

表 2

	触媒	反応時間 (h)	ステアリアルミン (%)	ジステアリアルミン (%)
実施例 1	2	2.8	84.8	7.4
比較例 1	1	6.5	75.0	15.3

[0042] 実施例2～9

内容積500mlの電磁誘導回転攪拌式オートクレーブに、ステアリアルアルコール150g(0.55mol)、調製例3～10で得た触媒3～10各3g(2.0質量%対原料アルコール)を仕込み、アンモニア47g(2.76mol)と、全圧が2.3MPa(室温)になるように水素(0.17mol)を圧入した。次いで攪拌(1000rpm)を行って反応温度220℃まで昇温した。同温度での初期最高圧力は16MPaであった。全圧力を16MPaで一定になるように水素を連続追加して反応を行った。

得られた反応生成物は触媒をろ別した後、ガスクロマトグラフィーで組成分析を行った。反応率93%における反応時間と、そのときのステアリアルミン、ジステアリアルミンの選択性を第3表に示す。

尚、反応時間の観点からは、硫黄が表面に処理されたジルコニア(触媒3)が特に優れていることが分かる。

[0043] [表3]

表 3

実施例	触媒	反応時間 (h)	ステアリアルミン (%)	ジステアリアルミン (%)
2	3	2.4	91.8	7.1
3	4	3.3	90.9	8.2
4	5	8.0	92.5	6.9
5	6	6.1	91.4	7.7
6	7	5.8	91.1	8.2
7	8	6.1	92.6	6.5
8	9	4.8	92.4	7.0
9	10	4.2	92.0	7.2

[0044] 実施例10

内容積500mlの電磁誘導回転攪拌式オートクレーブに、ステアリルアルコール150g (0.55mol)、調製例11で得た触媒11を3g (2.0質量%対原料アルコール)仕込み、アンモニア1.0 MPa、水素 1.0MPaの分圧の混合ガスを、流量がKG-2で17から20となるように出口で流量を制御して圧入した。次いで攪拌(1000rpm)を行って反応温度220℃まで昇温した。同温度での反応圧力は2.0MPaで一定あった。得られた反応生成物は触媒をろ別した後、ガスクロマトグラフィーで組成分析を行った。結果、反応時間 6.5時間転化率100%、このときの選択率は重量%でジステアリルアミン 48.73 %、ステアリルアミン13%であった。このように、脂肪族二級アミンを選択的に製造することも可能である。尚、アンモニアに対する水素の分圧を上げることで、二級アミン選択性を向上させることが出来る。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明の脂肪族アミンの製造方法は、脂肪族アルコールから、脂肪族1級アミン及び脂肪族2級アミンを高活性で高選択に製造することができる方法であり、得られる脂肪族アミンは、家庭用、工業用分野において重要な化合物であり、例えば、界面活性剤、繊維処理剤等の製造原料などとして好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] (A)ルテニウム化合物を加水分解して、ルテニウム成分を(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持した触媒の存在下、直鎖状又は分岐若しくは環を有する炭素数6～22の脂肪族アルコールを、アンモニア及び水素と接触させて脂肪族アミンを製造する、脂肪族アミンの製造方法。
- [2] 前記触媒として(A)ルテニウム化合物と、(D)第VIII族金属化合物から選ばれる少なくとも1種以上の金属化合物とを加水分解して、ルテニウム成分及び第VIII族金属成分を(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持した触媒を用いる、請求項1記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [3] 触媒中における第VIII族金属成分の含有量が、金属として、触媒全量に対して0.01～25質量%である、請求項2に記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [4] 触媒中におけるルテニウム成分の含有量が、ルテニウム金属として、触媒全量に対して0.01～25質量%である、請求項1～3のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [5] (B)ジルコニア複合酸化物が、モリブデン、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン、硫黄及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分とジルコニウム成分とを含む複合酸化物である、請求項1～4のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [6] (C)金属表面処理ジルコニアが、モリブデン、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン、硫黄及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分で表面処理したジルコニアである、請求項1～4のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [7] (C)金属表面処理ジルコニアが、モリブデン、カルシウム、セリウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、珪素、チタン、硫黄及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属成分を含浸法により、または金属塩溶液中にジルコニアを分散させることにより担持した後、焼成して得られる金属表面処理ジルコニアである、請求項1～4及び6のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。

- [8] 触媒が、60℃以上の温度で乾燥処理したものである、請求項1～7のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [9] 調製した触媒を、ホルムアルデヒド、ヒドラジン及び水素化ホウ素ナトリウムから選ばれる少なくとも1種の還元剤の存在下で還元処理する、請求項1～8のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [10] 脂肪族アルコールとアンモニア及び水素との接触反応を、100～280℃の温度で行う、請求項1～9のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [11] 脂肪族アルコールとアンモニア及び水素との接触反応を、アンモニア／脂肪族アルコールモル比で0.1～20の条件で行う、請求項1～10のいずれかに記載の脂肪族アミンの製造方法。
- [12] (A)ルテニウム化合物が加水分解され、ルテニウム成分が(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持された、脂肪族アルコールからの脂肪族アミン製造用触媒。
- [13] (A)ルテニウム化合物が加水分解され、ルテニウム成分が(B)ジルコニア複合酸化物及び(C)金属表面処理ジルコニアから選ばれる少なくとも一種に担持された触媒の、脂肪族アルコールからの脂肪族アミンの製造への使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C209/14(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i,
B01J27/053(2006.01)i, B01J37/03(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16
(2006.01)i, C07C211/07(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C209/14, B01J23/46, B01J23/89, B01J27/053, B01J37/03, B01J37/08,
B01J37/16, C07C211/07, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CASREACT(STN), Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-243392 A (BASF AG.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0007], [0008], [0013]; examples 1 to 7 & EP 729785 A1	1-4, 8, 11-13
A	JP 10-174874 A (BASF AG.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0016], [0017], [0021]; examples 1 to 7 & US 5916838 A & EP 839574 A2	1-4, 8, 11-13
A	JP 10-174875 A (BASF AG.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0016], [0017], [0019]; examples 1, 2 & US 5958825 A & EP 839575 A2	1-4, 8, 11-13

☒ 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
20 December, 2007 (20.12.07)

Date of mailing of the international search report
08 January, 2008 (08.01.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-206788 A (Tosoh Corp.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0016] to [0022], [0026], [0027]; examples 1 to 3 (Family: none)	1, 5-8, 10-13
A	JP 9-87235 A (Kao Corp.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims 1, 2; Par. Nos. [0008], [0010] to [0012], [0020] to [0022]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-4, 8-13
A	JP 2001-151734 A (Kao Corp.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0009], [0010]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-4, 8, 11-13
P, A	JP 2007-176891 A (Kao Corp.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0010] to [0013]; preparation examples 1 to 5; examples 1 to 5 (Family: none)	1-4, 8-13
P, A	JP 2007-197422 A (Kao Corp.), 09 August, 2007 (09.08.07), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0011] to [0013]; preparation examples 1 to 6; examples 1 to 8 (Family: none)	1-4, 8-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C209/14(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J27/053(2006.01)i, B01J37/03(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C211/07(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. C07C209/14, B01J23/46, B01J23/89, B01J27/053, B01J37/03, B01J37/08, B01J37/16, C07C211/07, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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)

CASREACT(STN), Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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 請求の範囲の番号
A	JP 8-243392 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1996.09.24, 【請求項1】 - 【請求項10】、【0007】、【0008】、【0013】、実施例1 - 7 & EP 729785 A1	1-4, 8, 11-13
A	JP 10-174874 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998.06.30, 【請求項1】 - 【請求項7】、【0016】、【0017】、【0021】、実施例1 - 7 & US 5916838 A & EP 839574 A2	1-4, 8, 11-13

☒ 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

の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 0 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 1 . 2 0 0 8

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)

天野 宏樹

4 H

3 9 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 請求の範囲の番号
A	JP 10-174875 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998.06.30, 【請求項1】－【請求項7】、【0016】、【0017】、【0019】、実施例1, 2 & US 5958825 A & EP 839575 A2	1-4, 8, 11-13
A	JP 7-206788 A (東ソー株式会社) 1995.08.08, 【請求項1】、【0016】－【0022】、【0026】、【0027】、実施例1－3 (ファミリーなし)	1, 5-8, 10-13
A	JP 9-87235 A (花王株式会社) 1997.03.31, 【請求項1】、【請求項2】、【0008】、【0010】－【0012】、【0020】－【0022】、実施例1－4 (ファミリーなし)	1-4, 8-13
A	JP 2001-151734 A (花王株式会社) 2001.06.05, 【請求項1】、【請求項4】、【0009】、【0010】、実施例1－5 (ファミリーなし)	1-4, 8, 11-13
P, A	JP 2007-176891 A (花王株式会社) 2007.07.12, 【請求項1】－【請求項7】、【0010】－【0013】、調製例1－5、実施例1－5 (ファミリーなし)	1-4, 8-13
P, A	JP 2007-197422 A (花王株式会社) 2007.08.09, 【請求項1】－【請求項9】、【0011】－【0013】、調製例1－6、実施例1－8 (ファミリーなし)	1-4, 8-13