

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4368454号
(P4368454)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日 (2009.9.4)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 27/20 (2006.01)

C O 7 C 27/20

C O 7 C 29/16 (2006.01)

C O 7 C 29/16

C O 7 C 31/125 (2006.01)

C O 7 C 31/125

C O 7 C 45/50 (2006.01)

C O 7 C 45/50

C O 7 C 47/02 (2006.01)

C O 7 C 47/02

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-150841
 (22) 出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)
 (65) 公開番号 特開2000-344695 (P2000-344695A)
 (43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)
 審査請求日 平成18年3月24日 (2006.3.24)

(73) 特許権者 000162607
 協和発酵ケミカル株式会社
 東京都中央区日本橋室町三丁目2番15号
 (72) 発明者 横森 万
 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協
 和油化株式会社 本社内
 (72) 発明者 林 司
 千葉県市原市五井南海岸11-1 協和油
 化株式会社 千葉工場内
 (72) 発明者 緒方 利明
 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協
 和油化株式会社 本社内
 (72) 発明者 山田 順一
 千葉県市原市五井南海岸11-1 協和油
 化株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコールの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モノオレフィンを原料として、該モノオレフィンよりも炭素数の1つ多い飽和脂肪族アルコールまたは飽和脂肪族アルデヒドを製造する方法において、モノオレフィンを、一酸化炭素および水素と、コバルトカルボニル系触媒の存在下、該モノオレフィンの転化率が50～90%に到達するまで反応させる工程（第一段反応工程）と、次いで、第一段反応工程で得られた反応物より未反応モノオレフィンを分離する工程（未反応モノオレフィンの分離工程）と、次いで、分離された未反応モノオレフィンを一酸化炭素および水素と、コバルトカルボニル系触媒の存在下、反応させる工程（第二段反応工程）とを含み、かつ第一段反応工程および第二段反応工程のうち第二段反応工程のみを水の存在下行うことを特徴とするアルコールまたはアルデヒドの製造法。

【請求項2】

第二段反応工程で水を加える請求項1記載の製造法。

【請求項3】

モノオレフィンが炭素数3～20の直鎖または分岐状あるいは脂環状モノオレフィンである請求項1または2記載の製造法。

【請求項4】

第一段反応工程および第二段反応工程の反応温度が120～200℃である請求項1または2記載の製造法。

【請求項5】

第一段反応工程および第二段反応工程の反応圧力が $50 \sim 350 \text{ kg/cm}^2$ である請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 6】

第二段反応工程での該モノオレフィンの転化率が 90% 以上である請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 7】

第一段反応工程終了後に、該反応組成物中からコバルトカルボニル系触媒を分解または抽出により除去する請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 8】

第二段反応工程において、水の使用量が未反応モノオレフィンに対して 0.5～30 重量 % である請求項 1 または 2 記載の製造法。

10

【請求項 9】

コバルトカルボニル系触媒がヒドロコバルトテトラカルボニルまたはジコバルトオクタカルボニルである請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 10】

第一段反応工程および第二段反応工程の水素と一酸化炭素の混合ガス比 (H_2/CO : モル比) が 0.8～2.0 である請求項 1 または 2 記載の製造法。

【請求項 11】

第二段反応工程終了後に、該反応組成物中からコバルトカルボニル系触媒を分解または抽出により除去する請求項 1 または 2 記載の製造法。

20

【請求項 12】

コバルトカルボニル系触媒の除去時に、一酸化炭素分圧を 50 kg/cm^2 以上として、0.1～4 重量 % のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物水溶液を、アルカリ金属／コバルトの原子比が 1～5、アルカリ土類金属／コバルトの原子比が 0.5～2.5 となるように使用する請求項 7 または 11 記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モノオレフィン、一酸化炭素および水素を反応させるアルコールまたはアルデヒドの製造法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

従来、モノオレフィンを一酸化炭素および水素と反応させて、該モノオレフィンよりも炭素数が 1 つ多い飽和脂肪族アルデヒドおよび飽和脂肪族アルコールを製造する（オキシ合成反応）方法は、オキシ合成プロセスとして広く用いられている。この反応により得られるアルコールは、可塑剤の原料、農薬、医薬または食品添加物等の中間原料等として有用である。

【0003】

上記のアルコールの製造法において、コバルトカルボニル系触媒を使用する方法が知られている。この方法は、反応速度も大きく、触媒回収も容易であるという長所をもっている。しかし、この方法は反応に触媒として酸性度の高いコバルトカルボニル系触媒を用いるため、副生成物が多く生成するという問題があった。反応初期に、モノオレフィンからの主生成物として該モノオレフィンより炭素数の 1 つ多い飽和脂肪族アルデヒドを生じ、さらに水素添加反応が起こって、該モノオレフィンより炭素数の 1 つ多い飽和脂肪族アルコールが生成する。さらに、該アルデヒドは、該アルコールと反応し、アセタールに変化し、さらにアセタール由来の副生成物を生成する。アセタールは、酸性水溶液中、容易に加水分解し、アルデヒドとアルコールとなる。しかしながら、アセタールから生成する飽和エーテル、エーテルアルデヒドおよびエーテルアルコールは、アルコールまたはアルデヒド等の有効成分として回収することのできない副生成物である。このため、アセタールおよびアセタールからの副生成物の生成を抑制することが、該方法の課題となっている。以

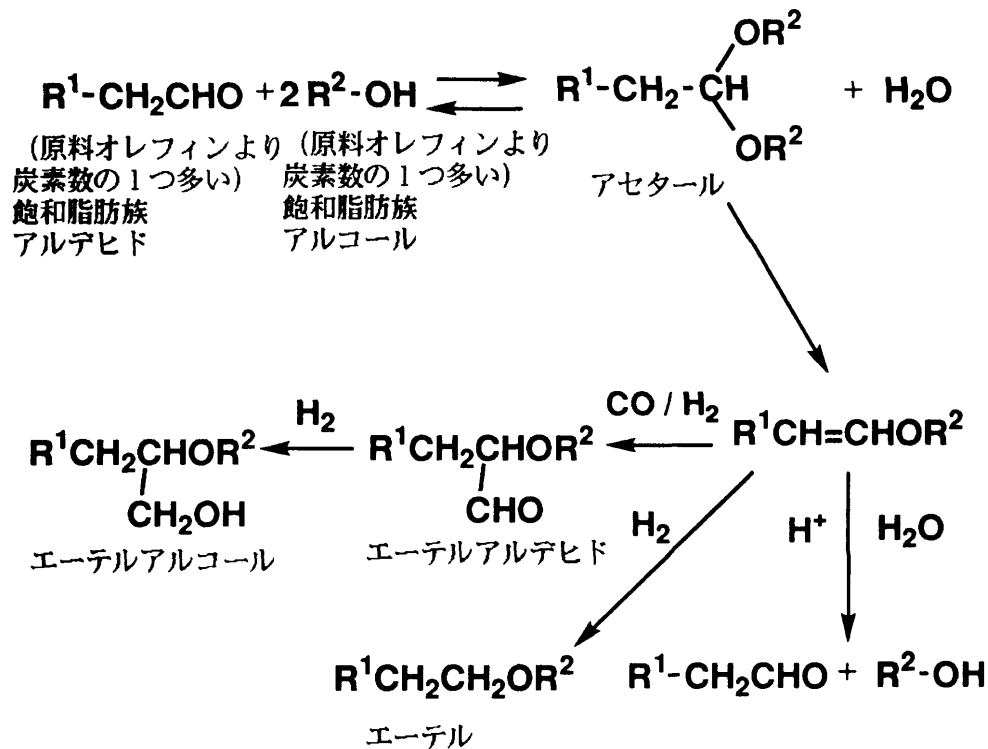
40

50

下に、前記したようなオキシ合成反応における副生成物の生成フローを示す。

【0004】

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、アルキル等を表す。ただし、 R^2 は、 R^1 より炭素数が2多いアルキル等である。)

そこで、上記の問題を解決するために、特公昭62-1930号公報は、ヒドロコバルトテトラカルボニル触媒存在下、アセタールからの副反応を抑制するために、反応系に水を共存させる方法を開示している。しかしながら、該方法も、長時間、アルデヒドとアルコールが反応系内に共存するため、アセタールおよびアセタールからの副生成物の生成量が多く、実用上、満足されるものではない。

【0005】

また、特公昭58-57414号公報記載の方法は、オキシ合成反応後の未反応モノオレフィンを、さらに高圧ガス分離器中で反応させる方法であるが、高圧ガス分離器という特殊な装置が必要である点やモノオレフィンからアルデヒドまたはアルコールへの選択率、副生成物の生成という点から実用上、満足されるものではない。

【0006】

また、英国特許702,204Bは、オレフィンと一酸化炭素と水素とを、コバルト触媒存在下、反応させ、次いで、反応物から未反応のモノオレフィンを分離し、さらに、該未反応のモノオレフィンと一酸化炭素と水素とを、コバルト触媒存在下、反応させる酸素含有化合物の製造法を開示している。しかしながら、該製造法もモノオレフィンからアルデヒドまたはアルコールへの選択率、副生成物の生成という点から実用上、満足されるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、モノオレフィン、一酸化炭素および水素を反応させるアルコールまたはアルデヒドの製造法において、副生成物の生成量が少なく、原料の目的物への選択率の高い工業的生産に適した方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明は、モノオレフィンを原料として、該モノオレフィンよりも炭素数の１つ多い飽和脂肪族アルコールまたは飽和脂肪族アルデヒドを製造する方法において、モノオレフィンを、一酸化炭素および水素と、コバルトカルボニル系触媒の存在下、該モノオレフィンの転化率が５０～９０％に到達するまで反応させる工程（第一段反応工程）と、次いで、第一段反応工程で得られた反応物より未反応モノオレフィンを分離する工程（未反応モノオレフィンの分離工程）と、次いで、分離された未反応モノオレフィンを一酸化炭素および水素と、コバルトカルボニル系触媒の存在下、反応させる工程（第二段反応工程）とを含み、かつ第一段反応工程および第二段反応工程の少なくとも一つの工程を水の存在下行うことを特徴とするアルコールまたはアルデヒドの製造法に関する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明の製造法において、原料であるモノオレフィン、炭素-炭素間の二重結合を1つもつ炭化水素のことであるが、中でも、炭素数3~20の直鎖または分岐状あるいは脂環状モノオレフィンが好ましく、さらには、炭素数3~20の直鎖または分岐状のモノオレフィンが好ましく、さらには、炭素数3~10の直鎖または分岐状のモノオレフィンがより好ましく使用される。該モノオレフィンとしては、プロピレン、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン等があげられる。また、原料であるモノオレフィン、種々の立体異性体、光学異性体を含む場合があるが、これらの混合物として用いてもよい。例えば、プロピレンジアマーとして、ヘキセン、2-メチルペンテン、3-メチルペンテン、4-メチルペンテン、2,3-ジメチルブテン等の混合物であってもよく、ブテンジアマーとして、オクテン、2-メチルヘプテン、3-メチルヘプテン、2,4-ジメチルヘキセン、3,4-ジメチルヘキセン、2,3,4-トリメチルペンテン等の混合物であってもよい。

【 0 0 1 0 】

第一段反応工程では、該モノオレフィン、水素および一酸化炭素を、コバルトカルボニル系触媒存在下、反応させるが、その反応温度は、好ましくは、 $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $140 \sim 170^{\circ}\text{C}$ であり、反応圧力は、好ましくは、 $50 \sim 350 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは、 $150 \sim 330 \text{ kg/cm}^2$ であり、水素と一酸化炭素の混合ガス比 (H_2/CO :モル比)は、好ましくは、 $0.8 \sim 2$ 、より好ましくは $1 \sim 1.6$ である。

【 0 0 1 1 】

コバルトカルボニル系触媒としては、通常のオキソ合成用に用いられるものが使用でき、例えば、ヒドロコバルトテトラカルボニルまたはジコバルトオクタカルボニルの型で反応系に供給される。該触媒は、コバルト金属がモノオレフィンに対して、好ましくは0.1～1.0重量%、より好ましくは0.2～0.6重量%となるように使用される。

【 0 0 1 2 】

第一段反応工程における反応は、該モノオレフィンの転化率が50～90%に到達した時点で終了する。モノオレフィンの転化率は、ガスクロマトグラフィー等の分析値より算出される。モノオレフィンの転化率は、以下の式より求められる値である。

【 0 0 1 3 】

【数 1】

$$\text{モノオレフィン転化率} = \frac{(X-Y)}{X} \times 100$$

(%) (%)

X: 原料のモノオレフィン (モル)

Y: 未反応のモノオレフィン (モル)

反応終了後に、反応組成物中から例えば、以下の方法にて、コバルトカルボニル系触媒を抽出または分解により除去するのが好ましい。反応組成物にアルカリ金属化合物の水溶液

またはアルカリ土類金属化合物の水溶液を加えて抽出を行い、コバルトカルボニル系触媒の除去を行う。この場合、アルカリ金属化合物の水溶液またはアルカリ土類金属化合物の水溶液は、水溶液中のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の濃度が0.1～4重量%、好ましくは1～2重量%となるように調製され、アルカリ金属／コバルト原子比（モル比）が1～5、好ましくは1～2、アルカリ土類金属／コバルト原子比（モル比）が0.5～2.5、好ましくは0.5～1になるように使用される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の水酸化物、金属塩等があげられる。前記の方法により、コバルトカルボニル系触媒の除去を行えば、反応時に生成するアセタールは、ほとんどエーテルまたはエーテルアルデヒド等に変化しない。

10

【0014】

上記の方法におけるコバルトカルボニル系触媒の除去時の圧力としては、コバルトカルボニル系触媒が安定に存在できる圧力を保つ必要があり、具体的には一酸化炭素分圧として50kg/cm²以上が好ましい。また、コバルトカルボニル系触媒の除去時の温度としては100～140℃が好ましい。

次いで、第一段反応工程で得られた反応組成物またはコバルトカルボニル系触媒の除去処理を行った該反応組成物から未反応モノオレフィンと分離する工程（未反応モノオレフィンの分離工程）を行う。

【0015】

通常、これら反応組成物からの未反応モノオレフィンの分離は、蒸留操作等によって行うことができる。蒸留操作条件は、特に限定されず、蒸留物により適宜、選択される。また、前記の分離工程において、未反応モノオレフィン留分にパラフィンが含まれていてもよく、そのまま、第二段反応工程の原料としてもよい。未反応モノオレフィンを分離された反応組成物は、目的のアルコールまたはアルデヒドを主成分とした組成物であり、さらに、この組成物を例えば、酸化銅－酸化クロムからなる銅－クロム系触媒またはラネーニッケル等のニッケル系触媒等を使用して、水素化することにより、目的のアルコールを主成分とする組成物を得ることができる。

20

【0016】

さらに、分離された未反応モノオレフィンを水素および一酸化炭素と、コバルトカルボニル系触媒の存在下、反応させる（第二段反応工程）。反応時の温度、圧力、水素と一酸化炭素の混合ガス比、コバルトカルボニル系触媒の使用量等の各条件は、前記の第一段反応工程の条件に準じて選択することができる。

30

第二段反応工程においては、該未反応モノオレフィンの転化率を90%以上に到達させることが好ましい。

【0017】

さらに、第二段反応工程終了後、前記した方法と同様にして、反応終了後の反応組成物からコバルトカルボニル系触媒の除去を行うのが好ましい。

第一段反応工程および第二段反応工程の少なくとも一つの工程において、水の存在下、反応を行う。水の使用量は、モノオレフィンに対して、好ましくは、0.5～30重量%、より好ましくは、1～10重量%である。また、水を使用する場合、必要に応じて、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒を水に対して0.1～5重量%使用してもよい。また、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等の界面活性剤を使用してもよく、該界面活性剤の使用量はモノオレフィンに対して0.01～0.5重量%が好ましい。水は反応系において、溶解しているかまたは水滴径が少なくとも0.5mm以下になっていることが好ましい。

40

【0018】

また、反応系内の副生成物の濃度がより高い第二段反応工程を水の存在下に行うのが好ましい。

また、反応器が搭型連続反応器の場合、水素と一酸化炭素の混合ガスおよびモノオレフィ

50

ンの合計の線速が0.5 m/秒以上である流路に水を供給することが好ましい。

【0019】

本発明の製造法において、反応時に目的のアルデヒド由来のギ酸エステルが生成するが、該ギ酸エステルは、公知の水素化方法、例えば、パラジウム-炭素等を触媒とした接触還元または水素化アルミニウムリチウム等の還元試薬等を用いた方法等により容易に目的のアルコールにすることができる。

本発明の製造法では、反応系内におけるアルコールとアルデヒドの共存時間が短いため、アセタールおよびアセタールからの副生成物の生成を微量に抑えることができ、また、原料のモノオレフィンから該モノオレフィンより炭素数の1つ多い飽和脂肪族アルコールまたは飽和脂肪族アルデヒドを高収率で得ることができる。

10

また、本発明の方法では、通常、目的物としてアルコールとアルデヒドが主生成物として製造されるが、アルコールのみ、またはアルデヒドのみを製造する場合も本発明の製造法の概念に含まれる。

【0020】

本発明の方法により得られるアルコールおよびアルデヒドを主成分とする反応液は、必要に応じて、水素化反応に付され、アルコールを主成分とする反応液になり、さらに、これを蒸留等の操作により精製することにより、アルコールのみが分離され、該アルコールは、可塑剤の原料、農薬、医薬または食品添加物等の中間原料等として使用される。

【0021】

また、前記以外にも、本発明の方法により得られるアルコールおよびアルデヒドを主成分とする反応液を蒸留等の操作に付すことによりアルコールとアルデヒドが分離され、該アルコールは前記と同様な用途に、該アルデヒドは、有機酸、ジオール等の原料として使用することができる。

20

以下に本発明に基づく実施例を示すが本発明は実施例に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】

実施例1 (第一段反応工程)

A. 原料として、プロピレンジイマー（組成：2-メチルペンテン-1 92%、n-ヘキセン類 2%、2,3-ジメチルブテン類 2%、4-メチルペンテン類 1%、その他のプロピレンジイマー 3%；ここで、類という表現は、二重結合を異なる位置にもつモノオレフィンの混合物を表し、例えば、n-ヘキセン類は、n-ヘキセン-1、n-ヘキセン-2およびn-ヘキセン-3の混合物、2,3-ジメチルブテン類は、2,3-ジメチルブテン-1、2,3-ジメチルブテン-2の混合物、4-メチルペンテン類は、4-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-2および4-メチルペンテン-3の混合物を表す。また、%は、重量%を表す。以下、原料のモノオレフィンの組成において、類は、同様の意味を表し、%は、重量%を表す）240 gを500 ml ステンレス製上下攪拌式オートクレーブに入れた。

30

【0023】

さらに、ジコバルトオクタカルボニル（関東化学株式会社製）0.24 gをオートクレーブ内にしこみ、窒素置換を行った。次いで、水素と一酸化炭素の混合ガス（ $H_2/CO = 1.3$ ：モル比、混合ガス比については以下、同様にモル比である）を圧力120 kg/cm²となるように供給した。このオートクレーブを電気炉にいれ、徐々に昇温した。反応液温度が約120℃となった時点からガス吸収が徐々に始まったが、このとき、オートクレーブ内の圧力が160 kg/cm²で一定となるように混合ガスの供給量を調節した。30分経過後、反応液の温度が140℃に達した時点でオートクレーブの冷却をした。反応液の温度が120℃になった時点でオートクレーブに1.2重量%水酸化ナトリウム水溶液6.91 mlを圧入した。そのままの状態、さらに30分間攪拌を続け、室温まで冷却後、脱圧し、内容物を取り出した。内容物を水洗後、以下の分析条件のガスクロマトグラフィーで分析した結果、オレフィン転化率は、75.6%であった。ガスクロマトグラフィー分析では内部標準物としてノルマルウンデカンを使用した。

40

50

【0024】

ガスクロマトグラフィー分析条件

カラム：キャピラリーカラムCP-SIL（ジーエルサイエンス社製）

カラム径0.25mm×長さ25m

温度条件：80～280℃（昇温5℃/分）

以下の実施例、比較例においても上記のガスクロマトグラフィー分析条件で分析した。

【0025】

（未反応モノオレフィンの分離工程）

B. 第一段反応工程で得られた内容物を20段蒸留塔を用いた大気圧下、蒸留塔の塔頂温度60～150℃でのバッチ蒸留に付し未反応プロピレンジアマーおよびパラフィン混合物24gを回収した。未反応モノオレフィン量はブロム価より求めた。

10

【0026】

（第二段反応工程）

C. 回収した未反応プロピレンジアマーおよびパラフィン混合物24g（未反応モノオレフィン89.2%、パラフィン10.8%）を100mlステンレス製上下攪拌式オートクレーブに仕込み、ジコバルトオクタカルボニル（関東化学株式会社製）0.08gを添加し、さらに脱酸素した水5gを加えた後、オートクレーブ内を窒素置換した。次いで、水素と一酸化炭素の混合ガス（ $H_2/CO=1.3$ ）を圧力120kg/cm²となるように供給した。このオートクレーブを電気炉に入れ、徐々に昇温を行うと、120℃付近からガス吸収が徐々に始まった。オートクレーブ内の圧力が160kg/cm²で一定となるように上記混合ガスを供給した。温度が150℃に達してから、1時間後にモノオレフィン転化率は98%に到達した。次いで、オートクレーブを120℃まで冷却し、反応液に1.2重量%水酸化ナトリウム水溶液2.3mlを圧入した。そのままの状態30分間攪拌を続け、次いで、室温まで冷却後、脱圧し、内容物を取り出した。内容物は、水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析した。

20

【0027】

比較例1

実施例1と同じ組成のプロピレンジアマー24gを100mlステンレス製上下攪拌式オートクレーブに仕込み、ジコバルトオクタカルボニル（関東化学株式会社製）0.1gを添加した後、オートクレーブ内を窒素置換した。次いで、水素と一酸化炭素の混合ガス（ $H_2/CO=1.3$ ）を圧力120kg/cm²となるように供給した。このオートクレーブを電気炉に入れ、徐々に昇温を行うと120℃付近からガス吸収が徐々に始まった。オートクレーブ内の圧力が160kg/cm²で一定となるように、上記の混合ガスを調圧弁を通して連続的に供給した。温度が150℃に達してから1時間経過後、モノオレフィン転化率は98.6%となった。次いで、オートクレーブを120℃まで冷却した後、オートクレーブに1.2重量%水酸化ナトリウム水溶液2.9mlをポンプで圧入し、そのままの状態30分間攪拌を続け、次いで、室温まで冷却後、脱圧し、内容物を取り出した。内容物は水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析した。

30

【0028】

比較例2（特公昭62-1930号公報記載の方法）

40

原料において水6gを加える以外は、比較例1と同様な操作を行った。

【0029】

比較例3（英国特許702,204B記載の方法）

第二段反応工程において、水5gを加えない以外は実施例1と同様な操作を行った。

【0030】

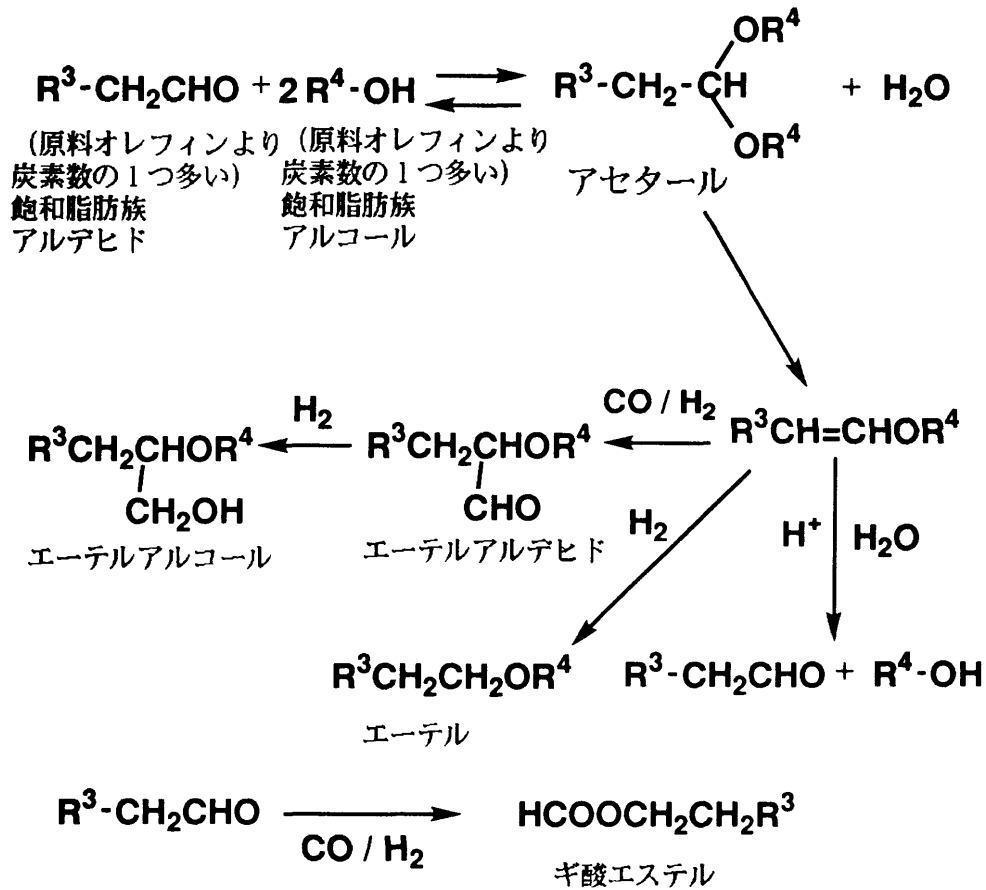
実施例1および比較例1～3で得られた反応物組成および通算成績を表1に示す。各組成は、ガスクロマトグラフィーで分析して得られたものである。表1の項目中の通算組成は、第一段反応工程と第二段反応工程とで得られた反応組成物の合計の組成を示している。また、表中の項目であるアルコール、アルデヒド、エーテル、エーテルアルデヒド、エーテルアルコール、アセタールおよびギ酸エステルは、以下の反応式（例えば、末端に二重

50

結合を有するモノオレフィンを用いた場合) に準じて、原料のモノオレフィンに対応するものを表している (以下の表 2 ~ 5 についても同様である)。

【0031】

【化 2】



(式中、 R^3 は、アルキル等を表し、 R^4 は、 R^3 より炭素数の 2 つ多いアルキル等を表す)

また、モノオレフィン選択率は、以下の式により求めた。

【0032】

【数 2】

$$\text{モノオレフィン選択率} = \frac{Z}{W} \times 100$$

(%) (%)

Z: 生成物 (モル)

W: 原料のモノオレフィン (モル)

【0033】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

表中の数字はモノオレフィン選択率%

	実施例 1			比較例 1	比較例 2	比較例 3
	第一段反応	第二段反応	通算組成			
C6H ^α ラフィン	1.67	4.45	2.76	3.05	2.96	3.06
オレフィン	24.40	2.05	0.50	1.14	1.98	0.33
アルデヒド	62.14	47.14	73.64	63.77	63.67	70.91
アルコール	4.88	29.09	11.98	17.62	18.98	10.89
キ酸エステル	2.45	8.35	4.49	5.35	5.47	5.01
エーテル	0.57	4.03	1.55	1.82	1.49	1.58
エーテルアルデヒド						
エーテルアルコール						
アセタール	3.89	4.89	5.08	7.25	5.45	8.22
高沸物 1)	4.46	8.92	6.64	9.07	6.94	9.80
収率 2)			85.62	81.39	82.65	81.80

1) 高沸物 : エーテル+エーテルアルデヒド+エーテルアルコール+アセタール

2) 収率 : アルデヒド+アルコール

本発明の製造法では、比較例の製造法と比較して、アセタール、エーテル、エーテルアルデヒド、エーテルアルコール等の副生成物の生成量が低く、モノオレフィンからのアルコールおよびアルデヒドの収率が高い。

【0034】

実施例 2

原料としてブテンダイマー（組成：3-メチルヘブテン類 65%、3,4-ジメチルヘキセン類 20%、2,4-ジメチルヘキセン類 6%、n-オクテン類 5%、2-メチルヘブテン類 2%、2,3,4-トリメチルペンテン類 1.5%、その他のブテンダイマー 0.5%）240gを使用して、第一段反応工程においては、ジコバルトオクタカルボニル 0.3g、1.2重量%水酸化ナトリウム水溶液 8.6mlを用いて、第二段反応工程においては、ジコバルトオクタカルボニル 0.1g、1.2重量%水酸化ナトリウム水溶液 2.9mlを用いて、第一段反応工程の反応条件を150℃、2時間と変更した以外は、実施例 1 に準じて操作を行った。第一段反応工程におけるモノオレフィン転化率は72%、第二段反応工程におけるモノオレフィン転化率は95%であった。

【0035】

比較例 4

原料として実施例 2 と同じ組成のブテンダイマー 24gを用い、反応条件を150℃、3時間とした以外は比較例 1 に準じて操作を実施した。

【0036】

比較例 5（特公昭62-1930号公報記載の方法）

反応において、水6gを加える以外は、比較例 4 と同様な操作を行った。

【0037】

比較例 6（英国特許702,204B記載の方法）

第二段反応工程において、水5gを加えない以外は実施例 2 と同様な操作を行った。

【0038】

実施例 3

第二段反応工程において、水を4g、さらにポリオキシエチレンラウリルエーテル4mgを使用する以外は実施例 2 と同様な操作を行なった。第一段反応工程におけるモノオレフィン転化率は、68.0%、第二段反応工程におけるモノオレフィン転化率は、96.4%であった。

【0039】

実施例 2、3 および比較例 4～6 で得られた反応物組成および通算成績を表 2 および 3 に示す。各組成は、前記と同様の分析条件によりガスクロマトグラフィーで分析して得られたものである。

【0040】

【表2】

表2

表中の数字はモノオレフィン選択率%

	実施例2			比較例4	比較例5	比較例6
	第一段反応	第二段反応	通算組成			
C8 ⁺ パラフィン	2.20	5.60	3.77	4.50	4.90	3.60
オレフィン	28.05	5.20	1.46	5.10	6.11	1.10
アルデヒド [*]	53.75	28.89	61.85	19.46	28.31	50.01
アルコール	6.50	35.09	16.34	34.00	31.54	21.09
キ [*] 酸エステル	3.00	10.60	5.97	8.33	6.30	7.99
エーテル	1.30	6.40	3.10	8.26	7.50	4.01
エーテルアルデヒド [*]						
エーテルアルコール						
アセタール	5.20	8.22	7.51	20.35	15.34	12.20
高沸物 1)	6.50	14.62	10.60	28.61	22.84	16.21
収率 2)			78.20	53.46	59.85	71.10

- 1) 高沸物 : エーテル+エーテルアルデヒド^{*}+エーテルアルコール+アセタール
 2) 収率 : アルデヒド^{*}+アルコール

【0041】

【表3】

表3

表中の数字はモノオレフィン選択率%

	実施例3		
	第一段反応	第二段反応	通算組成
C8 ⁺ パラフィン	2.18	5.33	3.88
オレフィン	31.95	3.60	1.15
アルデヒド [*]	50.80	29.57	60.25
アルコール	5.95	37.77	18.02
キ [*] 酸エステル	2.88	9.39	5.88
エーテル	1.18	6.36	3.21
エーテルアルデヒド [*]			
エーテルアルコール			
アセタール	5.06	7.61	7.61
高沸物 1)	6.24	13.97	10.82
収率 2)			78.27

- 1) 高沸物 : エーテル+エーテルアルデヒド^{*}+エーテルアルコール+アセタール
 2) 収率 : アルデヒド^{*}+アルコール

本発明の製造法では、比較例の製造法と比較して、アセタール、エーテル、エーテルアルデヒド、エーテルアルコール等の副生成物の生成量が低く、モノオレフィンからのアルコールおよびアルデヒドの収率が高い。

【0042】

実施例4

原料としてプロピレントリマー（2，2，5-トリメチルヘキセン類 0.9%、2，2，4-トリメチルヘキセン類 0.2%、2，3，5-トリメチルヘキセン類 1.9%、2，2-ジメチルヘプテン類 2.9%、2，2，3-トリメチルヘキセン類 13.4%、2，4-ジメチルヘプテン類 0.7%、2，6-ジメチルヘプテン類 3.7%、2，5-ジメチルヘプテン類 17.3%、3，5-ジメチルヘプテン類 9.3%、2-メチル-3-エチルヘキセン類 4.9%、2，3-ジメチルヘプテン類 16.1

10

20

30

40

50

％、3，4－ジメチルヘプテン類 18.1％、4－メチルオクテン類 1.7％、2－メチルオクテン類 1.3％、3－メチルオクテン類 1.6％、その他のプロピレントリマー6.0％) 240 gを用いて、第一段反応工程においては、ジコバルトオクタカルボニル0.5 g、1.2重量％水酸化ナトリウム水溶液14.3 mlを使用して、第二段反応工程においては、ジコバルトオクタカルボニル0.15 g、1.2重量％水酸化ナトリウム水溶液4.4 mlを使用して、第一段反応工程の反応条件を150℃、4時間に変更する以外は、実施例1に準じて操作を行った。第一段反応工程におけるモノオレフィン転化率は67％、第二段反応工程におけるモノオレフィン転化率は92.3％であった。

【0043】

比較例7

10

原料として実施例4と同じ組成のプロピレントリマー24 gを用いて、反応条件を150℃、5時間とした以外は、比較例1に準じて操作を行った。

【0044】

実施例4および比較例7で得られた反応物組成および通算成績を表4に示す。各組成は、前記と同様の分析条件によりガスクロマトグラフィーで分析して得られたものである。

【0045】

【表4】

表 4	表中の数字はモノレフィン選択率%			
	実施例 4			比較例 7
	第一段反応	第二段反応	通算組成	
C9 ⁺ ラフィン	2.88	6.02	4.85	4.30
オレフィン	32.80	7.71	2.53	8.30
アルデヒド	44.52	17.53	50.27	44.37
アルコール	9.43	39.16	22.27	7.08
キ酸エステル	3.79	6.70	5.99	12.08
エーテル	2.28	10.88	5.85	8.79
エーテルアルデヒド				
エーテルアルコール				
アセタール	4.30	12.00	8.24	15.08
高沸物 1)	6.58	22.88	14.08	23.87
収率 2)			72.54	51.45

20

- 1) 高沸物 : エーテル＋エーテルアルデヒド＋エーテルアルコール＋アセタール
2) 収率 : アルデヒド＋アルコール

30

【0046】

実施例5

A. 第一段反応工程および未反応モノオレフィンおよびパラフィンの分離

図1に工業的連続反応装置を用いて行う場合のフローを示す。原料としては実施例2と同様の組成のブテンダイマーを使用した。予め、ジコバルトオクタカルボニルを溶解したブテンダイマー(コバルト金属として1.5 g/kg)は配管1を通して1500 g/時間で供給された。この供給液と同時に圧縮された水素と一酸化炭素の混合ガス($H_2/CO = 1.3$)が配管2より供給された。ブテンダイマーと、水素と一酸化炭素の混合ガスの混合物は、スタティックミキサー4で十分に混合されオキシ反応塔5に上向きの流れで供給された。このときの反応帯の液の線速が上向きに1 m/秒以上になるようにガス流量を制御した。

40

【0047】

反応塔5を出た液は、熱交換器13で120℃に冷却され、脱コバルト塔6に入り、脱コバルト塔6で、配管8より供給された1.2重量％水酸化ナトリウム水溶液と接触した。

50

このときのナトリウム／コバルトの当量比が1．2～1．4となるように制御した。反応液は、脱コバルト塔6で溶解している大部分のコバルトを除去された後、気液分離器7で脱圧され、水洗塔9に供給された。次いで、水洗された液から、20段の連続蒸留塔10でパラフィンと未反応ブテンダイマーが分離された。パラフィンと未反応ブテンダイマーは、窒素で置換された受器11に蓄積された。第一段反応工程におけるモノオレフィン転化率は71．5％であった。

【0048】

B．第二段反応工程

受器11に蓄積された未反応ブテンダイマーとパラフィンの混合物は、コバルト金属として4 g／kgとなるようにジコバルトオクタカルボニルを溶解した後、第一段反応工程と同様に配管1を通して1000 g／時間で供給された。この供給液と同時に圧縮された水素と一酸化炭素の混合ガス（ $H_2/CO=1.3$ ）が配管2より供給された。ブテンダイマーとガスを混合させた後に水が60 g／時間の速度で配管3より供給された。ブテンダイマー、水素と一酸化炭素の混合ガス、および水の混合物はスタティックミキサー4で十分に混合され、反応塔5に上向きの流れで供給された。このときの反応帯の液の線速が上向きに1 m／秒以上になるようにガス流量を制御した。

【0049】

反応塔5を出た液は、熱交換器13で120℃に冷却され、脱コバルト塔6に入り、脱コバルト塔6で、配管8より供給された1．2重量％水酸化ナトリウム水溶液と接触した。このときのナトリウム／コバルトの当量比が1．2～1．4となるように制御した。反応液は、脱コバルト塔6で溶解している大部分のコバルトを除去された後、気液分離器7で脱圧され水洗工程に付された。第二段反応工程におけるモノオレフィンの転化率は、91．3％であった。実施例5の第一段反応工程および第二段反応工程で得られた反応物組成および通算成績を表5に示す。各組成は、前記と同様の分析条件によりガスクロマトグラフィーで分析して得られたものである。

【0050】

【表5】

表5 表中の数字はモノレフィン選択率％

	実施例5		
	第一段反応	第二段反応	通算組成
C8 ⁺ パラフィン	2.58	5.73	4.21
オレフィン	28.48	8.72	2.48
アルデヒド [*]	51.56	25.94	58.95
アルコール	7.80	32.20	16.97
キ [*] 酸エステル	3.27	11.89	6.66
エーテル	1.31	7.54	3.46
エーテルアルデヒド [*]			
エーテルアルコール			
アセタール	5.00	7.98	7.27
高沸物 1)	6.31	15.52	10.73
収率 2)			75.92

1) 高沸物 : エーテル＋エーテルアルデヒド^{*}＋エーテルアルコール＋アセタール

2) 収率 : アルデヒド^{*}＋アルコール

【0051】

【発明の効果】

本発明によりモノオレフィン、一酸化炭素および水素を反応させるアルコールまたはアル

デヒドの製造法において、副生成物の生成量が少なく、原料の目的物への選択率の高い工業的生産に適した方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明の製造法の工業的連続反応装置のフローである。

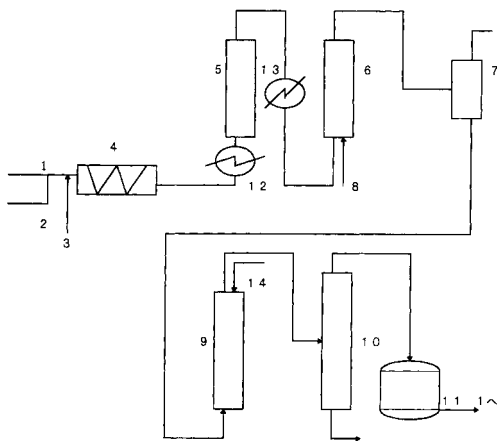
【図 1】

【符号の説明】

1：モノオレフィン供給配管、2：水素と一酸化炭素の混合ガス供給配管、3：水の供給配管、4：スタティックミキサー、5：反応塔、6：脱コバルト塔、7：気液分離器、8：水酸化ナトリウム水溶液供給配管、9：水洗塔、10：段数20段の連続蒸留塔、11：受器、12：熱交換器、13：熱交換器、14：水酸化ナトリウム水溶液供給配管

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 31/20 (2006.01) B 0 1 J 31/20 X
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 斎藤 誠司
千葉県市原市五井南海岸 1 1 - 1 協和油化株式会社 千葉工場内

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 西独国特許第 0 0 9 3 5 1 2 6 (DE, B)
特開昭 5 9 - 1 5 2 3 3 7 (JP, A)
特開昭 5 2 - 0 3 1 0 1 2 (JP, A)
特開昭 5 4 - 0 6 3 0 0 5 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 29/16
C07C 31/12-31/125
C07C 45/50
C07C 47/02