



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118660869 A

(43) 申请公布日 2024.09.17

(21) 申请号 202380020884.4

(22) 申请日 2023.04.06

(30) 优先权数据

2022-073646 2022.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014269 2023.04.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210296 JA 2023.11.02

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 藤部聪 井上玄 高桥勇太

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int.Cl.

C07C 29/36 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/10 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

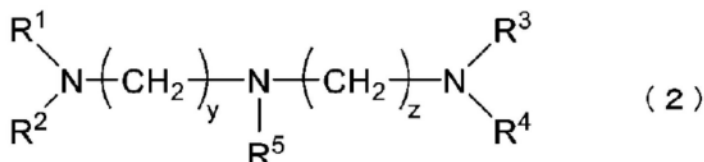
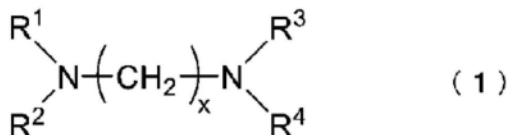
醇的制造方法

(57) 摘要

提供可以由烯烃化合物以改善了的选择率制造醇,并且,将催化剂容易地再利用的醇的制造方法。一种醇的制造方法,其包含:使用第9族过渡金属配位化合物作为催化剂,使烯烃化合物、一氧化碳和氢分子在包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30mol%以上的有机溶剂中进行反应。

1. 一种醇的制造方法,其包含:使用第9族过渡金属配位化合物作为催化剂,使烯烃化合物、一氧化碳和氢分子在包含30mol%以上的具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的有机溶剂中进行反应。

2. 根据权利要求1所述的醇的制造方法,所述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物由通式(1)或通式(2)表示,



式中, $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示碳原子数1~10的烷基, $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地表示2~10的整数。

3. 根据权利要求2所述的醇的制造方法,在通式(1)或通式(2)中, $R^1 \sim R^5$ 全部为甲基、或全部为乙基, $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为2~6的整数。

4. 根据权利要求1所述的醇的制造方法,所述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物为选自N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺和N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的醇的制造方法,所述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,所述第9族过渡金属配位化合物为由乙酰丙酮二羰基和第9族过渡金属形成的金属配位化合物。

7. 根据权利要求6所述的醇的制造方法,所述第9族过渡金属为铈。

8. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,所述包含30mol%以上的具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的有机溶剂为包含所述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物与选自甲苯、二甲苯、和正丁醇中的至少一种的有机溶剂。

9. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,所述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物相对于所述第9族过渡金属的摩尔比为500~10,000。

10. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,所述烯烃化合物为碳原子数2~4的单烯烃。

11. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,所述烯烃化合物为乙烯,生成物为1-丙醇。

12. 根据权利要求1~5中任一项所述的醇的制造方法,其包含:在反应后将作为生成物的醇分离而回收包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂,向回收了的有机溶剂中加入烯烃化合物、一氧化碳和氢分子使其反应。

13. 根据权利要求12所述的醇的制造方法,其包含:通过小于200℃的温度下的蒸馏将作为生成物的醇蒸馏除去,回收包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂。

## 醇的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由烯烃化合物通过一个工序制造醇的方法。

### 背景技术

[0002] 使一氧化碳和氢分子与烯烃化合物作用而制造醛的加氢甲酰基化反应的工业上的利用价值高。特别是由乙烯、丙烯分别获得的丙醛、丁醛进一步被衍生为1-丙醇、丁醇等醇,作为工业用的溶剂和医药农药品等各种制品的原料而被广泛地利用。

[0003] 在加氢甲酰基化反应中,一般而言,使用钴羰基配位化合物催化剂、钴膦配位化合物催化剂、铑羰基配位化合物催化剂和铑膦配位化合物催化剂等,在使这些配位化合物催化剂均匀地溶解在溶剂中的状态下进行反应。钴和铑都是产出量少且昂贵的金属,从制造成本的观点考虑,要求回收而重复利用。

[0004] 烯烃化合物的加氢甲酰基化反应中的主要生成物为由烯烃化合物增加了一个碳而得的醛,为了制造有用的醇,需要将醛还原。通常该还原由于设置与加氢甲酰基化不同的反应器,并且,使用不同种类的催化剂而进行,因此为了由烯烃化合物制造醇,需要2个催化剂和2个反应工序。进一步,在加氢甲酰基化工序后,需要加氢甲酰基化催化剂的回收、用于防止还原工序所使用的催化剂的失活的一氧化碳的除去等复杂的工序。因此,要求使用1个催化剂,并且,通过一个工序而由烯烃化合物制造醇的技术。

[0005] 针对于此,已知通过在钴配位化合物催化剂中加入三烷基膦,从而由烯烃化合物通过一个工序而生成醇(专利文献1;美国专利第3420898号说明书)。然而,在该方法中,由于大量使用膦化合物,因此担心具有毒性,并且为了提高醇选择率,需要超过180°C的高温。因此,如果使用乙烯、丙烯等碳原子数小的烯烃化合物作为原料,则在高温条件下压力变得非常高,具有制造变得困难的课题。

[0006] 作为可以在更温和的条件下反应的催化剂,已知铑配位化合物催化剂。已知例如使乙烯、一氧化碳和氢与使钴化合物和铑化合物承载于氧化铝的催化剂接触而制造1-丙醇的气相反应(专利文献2;日本特公平8-790号公报),但由于基于乙烯的氢化的乙烷生成同时进行,因此具有1-丙醇选择率低的课题。作为液相中的反应,也已知使用铑三乙基膦配位化合物催化剂而获得1-丙醇的反应(非专利文献1;J.Chem.Soc.,Dalton Trans.1996,1161),但使用膦配体担心具有毒性。

[0007] 作为不使用膦配体的铑配位化合物催化剂,已知以 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 作为催化剂使己烯、辛烯在水与胺的混合溶剂中进行反应的体系(非专利文献2;Chem. Ing. Tech.1972,44(11),708)。然而,由于作为溶剂而使用的水,因此具有不能提升所得的醇的纯度的问题。

[0008] 作为有机溶剂中的反应,已知在 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 中添加叔胺的体系中的辛烯的反应(非专利文献3;J.Catal.2021,400,234)。然而,相对于醇的生成的每单位时间的Rh催化剂的转换频率(Turnover Frequency, TOF)低达 $93\text{h}^{-1}$ ,工业上的醇制造需要大量昂贵的Rh催化剂。虽然也研究了添加了分子内具有2个构成叔胺的氮原子的N,N,N',N'-四甲基乙二胺或N,N,N',N'-四甲基丁二胺的体系,但是醇收率小于10%。在非专利文献3中报告了,虽然

也研究了使用了溶剂量的三乙胺的反应体系,但醇的收率停留在23%,要求在温和的条件下具有高活性的催化剂体系的开发。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:美国专利第3420898号说明书

[0012] 专利文献2:日本特公平8-790号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:J.Chem.Soc.,Dalton Trans.1996,1161.

[0015] 非专利文献2:Chem.Ing.Tech.1972,44(11),708.

[0016] 非专利文献3:J.Catal.2021,400,234.

### 发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明的课题是提供能够由烯烃化合物以改善了的选择率制造醇,并且,将催化剂容易地再利用的醇的制造方法。

[0019] 用于解决课题的方法

[0020] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使烯烃化合物、一氧化碳和氢分子在包含第9族过渡金属配位化合物催化剂和一定浓度以上的特定的胺化合物的有机溶剂中进行反应,从而能够以改善了的选择率制造醇,将催化剂容易地再利用,从而完成了本发明。

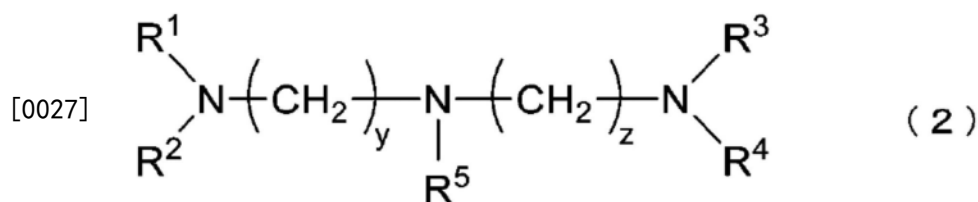
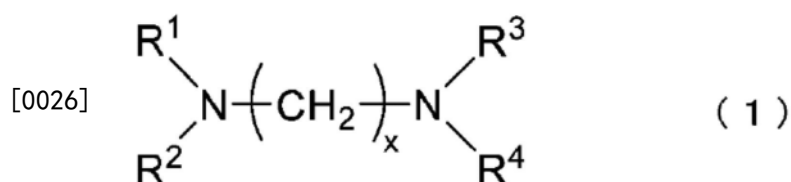
[0021] 即,本发明涉及以下[1]~[13]。

[0022] [1]

[0023] 一种醇的制造方法,其包含:使用第9族过渡金属配位化合物作为催化剂,使烯烃化合物、一氧化碳和氢分子在包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30mol%以上的有机溶剂中进行反应。

[0024] [2]

[0025] 根据[1]所述的醇的制造方法,上述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物由通式(1)或通式(2)表示。



[0028] (式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 各自独立地表示碳原子数1~10的烷基, $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地表示2~10的整数。)

[0029] [3]

[0030] 根据[2]所述的醇的制造方法,在通式(1)或通式(2)中, $R^1 \sim R^5$ 全部为甲基、或全部为乙基, $x$ 、 $y$ 和 $z$ 各自独立地为2~6的整数。

[0031] [4]

[0032] 根据[1]所述的醇的制造方法,上述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物为选自 $N,N,N',N'$ -四甲基乙二胺、 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,3-丙二胺、 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,4-丁二胺、 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,6-己二胺和 $N,N,N',N'',N''$ -五甲基二亚乙基三胺中的至少一种。

[0033] [5]

[0034] 根据[1]所述的醇的制造方法,上述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物为 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,3-丙二胺。

[0035] [6]

[0036] 根据[1]~[5]中任一项所述的醇的制造方法,上述第9族过渡金属配位化合物为由乙酰丙酮二羰基和第9族过渡金属形成的金属配位化合物。

[0037] [7]

[0038] 根据[1]~[6]中任一项所述的醇的制造方法,上述第9族过渡金属为铈。

[0039] [8]

[0040] 根据[1]~[7]中任一项所述的醇的制造方法,上述包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30mol%以上的有机溶剂为包含上述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物、与选自甲苯、二甲苯、和正丁醇中的至少一种的有机溶剂。

[0041] [9]

[0042] 根据[1]~[8]中任一项所述的醇的制造方法,上述具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物相对于上述第9族过渡金属的摩尔比为500~10,000。

[0043] [10]

[0044] 根据[1]~[9]中任一项所述的醇的制造方法,上述烯烃化合物为碳原子数2~4的单烯烃。

[0045] [11]

[0046] 根据[1]~[10]中任一项所述的醇的制造方法,上述烯烃化合物为乙烯,生成物为1-丙醇。

[0047] [12]

[0048] 根据[1]~[11]中任一项所述的醇的制造方法,其包含:在反应后将作为生成物的醇分离而回收包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂,向回收了的有机溶剂中加入烯烃化合物、一氧化碳和氢分子使其反应。

[0049] [13]

[0050] 根据[12]所述的醇的制造方法,其包含:通过小于200°C的温度下的蒸馏将作为生成物的醇蒸馏除去,回收包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂。

[0051] 发明的效果

[0052] 根据本发明,可以提供能够由烯烃化合物以改善了的选择率制造醇,并且,将所使用的催化剂容易地再利用的醇的制造方法。

## 具体实施方式

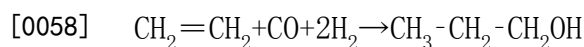
[0053] 在本说明书中,在关于数值范围而使用“~”的情况下,两端的数值分别为上限值和下限值,包含于数值范围。

[0054] 一实施方式的醇的制造方法为通过使烯烃化合物、一氧化碳和氢分子在第9族过渡金属配位化合物的存在下,在包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30mol%以上的有机溶剂中进行反应,从而可以高选择性地制造醇,并将催化剂容易地再利用的制造方法。

[0055] [醇生成反应]

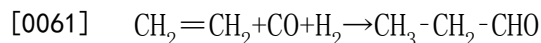
[0056] 通过烯烃化合物、一氧化碳和氢分子的反应,从而由作为原料的烯烃化合物生成碳原子数多1个的醇。作为催化剂,使用第9族过渡金属配位化合物。作为溶剂,使用包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30mol%以上的有机溶剂。

[0057] 以下显示烯烃化合物为乙烯、生成的醇为1-丙醇的情况下的反应式。



[0059] 该反应如以下那样以二个阶段进行反应。

[0060] (第1阶段)



[0062] (第2阶段)



[0064] 一般而言,第9族过渡金属配位化合物虽然对于第1阶段的反应作为催化剂起作用,但对于第2阶段的反应不作为催化剂起作用。然而,虽然不期望被理论束缚,但在本发明的方法中,通过具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物以一定浓度以上存在,从而虽然作用机制不清楚,但第9族过渡金属配位化合物被活化,第9族过渡金属配位化合物在第1阶段和第2阶段中都作为催化剂起作用。因此,可以使用1个催化剂,并且,通过一个工序而由烯烃化合物高选择性地制造醇。另外,在烯烃化合物的碳原子数为3以上的情况下,根据一氧化碳加成的位置,有时关于生成的醇而生成异构体。

[0065] [烯烃化合物]

[0066] 一实施方式的烯烃化合物为具有1个碳-碳双键的单烯烃。作为烯烃化合物,优选为碳原子数2~20的单烯烃,更优选为碳原子数2~4的单烯烃。具体而言,可举出乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯等非环式脂肪族烯烃化合物、环丁烯、环戊烯、环己烯等脂环式烯烃化合物、苯乙烯、茚等芳香族烯烃化合物等。一实施方式的烯烃化合物从提升收率的观点考虑,优选为 $\alpha$ -烯烃。从制造工业上有用的醇的观点考虑,优选为乙烯、丙烯、和丁烯。在烯烃化合物的碳原子数为3以上的情况下,在生成的醇中存在异构体。从不生成异构体醇这样的观点考虑,特别优选为乙烯。

[0067] [第9族过渡金属配位化合物]

[0068] 在一实施方式的第9族过渡金属配位化合物中,第9族过渡金属为钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、或钨(Mt),优选为钴(Co)、铑(Rh)或铱(Ir)。从醇选择率的提高的观点考虑,特别优选为铑(Rh)。

[0069] 作为构成第9族过渡金属配位化合物的配体,可举出例如,乙酰丙酮、卤素、羰基、环辛二烯基、三苯基膦、和氢化物,优选为乙酰丙酮、卤素、羰基、和环辛二烯基,从配位化合

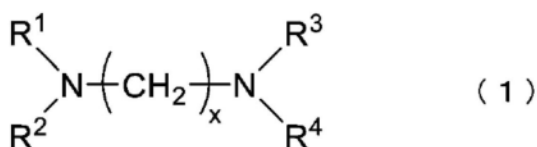
物的稳定性提高的观点考虑,更优选为乙酰丙酮、和羰基。从抑制毒性的观点考虑,优选不使用膦。

[0070] 作为第9族过渡金属配位化合物的具体的例子,可举出乙酰丙酮二羰基铑( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ )、十六羰基六铑( $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ )、环辛二烯氯化铑二聚体( $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ )、乙酰丙酮三苯基膦羰基铑( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ )、三(三苯基膦)羰基氢化铑( $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ )、乙酰丙酮二羰基铱( $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ )、三(三苯基膦)羰基氢化铱( $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ )等。从醇选择率的提高与抑制毒性的观点考虑,作为第9族过渡金属配位化合物,优选为由乙酰丙酮二羰基和第9族过渡金属形成的金属配位化合物,更优选为乙酰丙酮二羰基铑。第9族过渡金属配位化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

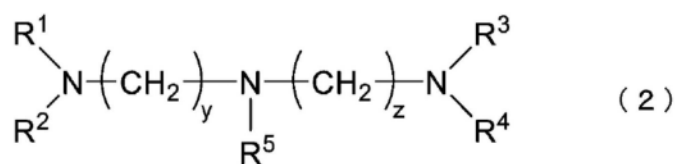
[0071] [具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物]

[0072] 一实施方式的具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物(以下,有时称为“胺化合物”)只要是具有2个以上构成叔胺的氮原子的化合物,就没有特别限定。在化合物中存在的构成叔胺的氮原子数优选为2~4个,更优选为2个或3个。所谓构成叔胺的氮原子,为与3个烃基共价键合的氮原子。烃基可以为由脂肪族基、芳香族基、或它们的组合构成的基团。构成叔胺的氮原子可以构成二烷基氨基( $-\text{NRR}'$ ;R、R'为烷基)、或烷基亚氨基( $-\text{NR}''$ ;R''为烷基)。二烷基氨基的2个烷基可以相同也可以不同,但从获得的容易性考虑,优选为相同。在胺化合物中存在2个以上二烷基氨基的情况下,二烷基氨基可以相同也可以不同,但从获得的容易性考虑,优选为相同。二烷基氨基和烷基亚氨基的烷基的碳原子数优选为1~10。具体而言,甲基和乙基从醇收率提高的观点考虑是优选的。具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0073] 具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物优选为通式(1)或通式(2)所示的化合物。



[0074]



[0075] (式中,R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>各自独立地表示碳原子数1~10的烷基,x、y和z各自独立地表示2~10的整数。)

[0076] R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>各自独立地优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为甲基或乙基,特别优选为甲基。R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>优选全部为甲基、或全部为乙基。x为2~10的整数,优选为2~6的整数,更优选为3。y和z各自独立地为2~10的整数,优选为2~6的整数,更优选为2。特别优选的胺化合物为在通式(1)或通式(2)中,R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>全部为甲基、或全部为乙基,x、y和z各自独立地为2~6的整数的化合物。

[0077] 从与生成的醇的分离的容易性的观点考虑,具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物优选在20~150℃,并且,1~200atm的范围内为液体。

[0078] 作为具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的具体的例子,作为具有2个氮原

子的物质,可举出N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N',N'-二乙基-N,N'二甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-2-甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四乙基-2,2-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-N,N'二甲基-3-甲基-2,4-丁二胺等。

[0079] 作为具有3个氮原子的物质,可举出N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、N,N''-二乙基-N,N',N''-三甲基二亚乙基三胺等。

[0080] 它们之中,从获得的容易性的观点考虑,优选为N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、和N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺,更优选为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、和N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺,特别优选为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺。

[0081] [醇的制造方法]

[0082] 在一实施方式的醇的制造方法中,使用包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物30~100mol%的有机溶剂。有机溶剂优选仅由具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物构成。有机溶剂可以为胺化合物与其它有机溶剂的混合溶剂。

[0083] 其它有机溶剂优选为对反应不造成影响的有机溶剂。具体而言,可举出己烷、辛烷、癸烷、十二烷等非环式脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷、环十二烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃;氯仿、1,2-二氯乙烷等卤代烃;乙酸乙酯、乙酸正丙酯等酯;二乙基醚、茴香醚等醚;甲基乙基酮、环己酮等酮;乙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇等醇;丙醛、正丁醛、异丁醛等醛等。它们之中,优选为非环式脂肪族烃、芳香族烃、和醇,更优选为癸烷、甲苯、二甲苯、和正丁醇,特别优选为甲苯、二甲苯、和正丁醇。也优选使用包含具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物与选自甲苯、二甲苯、和正丁醇中的至少一种的有机溶剂。也优选将由反应所使用的烯烃化合物、一氧化碳和氢分子获得的醇和醛进行混合。其它有机溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。另外,从提升所得的醇的纯度的观点考虑,在醇的制造方法中使用的有机溶剂优选不包含水等无机溶剂。有机溶剂中的无机溶剂的含量可以为1mol%以下、0.5mol%以下、或0.1mol%以下。

[0084] 在一实施方式的醇的制造方法中,有机溶剂中的具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的含量(胺化合物(mol)/有机溶剂(mol)×100)为30~100mol%,优选为60~100mol%,更优选为80~100mol%。如果小于30mol%,则醇的选择率可能降低。

[0085] 在一实施方式的醇的制造方法中,具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物相对于第9族过渡金属的摩尔比(胺化合物(mol)/第9族过渡金属(mol))优选为500~10,000,更优选为500~5,000,特别优选为500~2,000。如果为500~10,000,则醇的选择率不降低。

[0086] 在一实施方式的醇的制造方法中,一氧化碳相对于烯烃化合物的摩尔比(一氧化碳(mol)/烯烃化合物(mol))例如为1~5,优选为1.2~4,更优选为1.5~3。如果为1以上,则醛与醇的合计收率变高,如果为5以下,则醇的选择率变高。

[0087] 在一实施方式的醇的制造方法中,氢分子相对于烯烃化合物的摩尔比(氢分子(mol)/烯烃化合物(mol))例如为2~10,优选为2~5,更优选为2~3。如果为2以上,则醛与醇的合计收率变高,如果为10以下,则醇的选择率变高。

[0088] 在一实施方式的醇的制造方法中,烯烃化合物相对于第9族过渡金属配位化合物的摩尔比(烯烃化合物(mol)/第9族过渡金属配位化合物(mol))例如为100~100,000,优选为200~20,000,更优选为500~10,000。如果为100以上,则可以抑制醇的制造成本,如果为100,000以下,则可以提高醇的收率。

[0089] 在一实施方式的醇的制造方法中,反应温度例如为20℃~200℃,优选为50℃~130℃,更优选为70℃~110℃。如果反应温度为20℃以上,则醛与醇的合计收率变高,如果为200℃以下,则醇的选择率变高。

[0090] 在一实施方式的醇的制造方法中,反应压力例如为20~200atm,优选为50~150atm,更优选为70~130atm。如果反应压力为20atm以上,则醇的收率变高,如果反应压力为200atm以下,则醇的选择率变高。在反应中补充一氧化碳和氢分子的情况下,可以以更低的压力进行反应。在该情况下,反应压力例如为10~150atm,优选为30~120atm,更优选为50~100atm。

[0091] 在一实施方式的醇的制造方法中,反应时间只要考虑反应温度、反应压力、原料转化率等来适当选择即可。具体而言,可以为0.1~10hr。

[0092] 醇的制造可以通过间歇式、半间歇式、连续式中的任意一方法进行。

[0093] 对于醇的制造方法,可以通过将反应后的反应液进行蒸馏,将作为目标物质的醇蒸馏除去、取得这样的简便的操作,从而容易地将作为生成物的醇分离,回收包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂。回收了的有机溶剂可以直接作为以下反应的溶剂而使用。即,通过在醇蒸馏除去后的反应液中加入烯烃化合物、一氧化碳和氢分子使其反应,从而可以进行第二次的醇生成反应。此时,根据需要,可以新追加包含第9族过渡金属配位化合物的有机溶剂。

[0094] 蒸馏方法只要将作为生成物的醇和副生醛从反应液中蒸馏除去,就可以为间歇式和连续式中的任意一者。蒸馏方法可以为简单蒸馏、闪蒸、连续蒸馏中的任意一者。蒸馏可以在常压下进行,也可以在减压下进行。

[0095] 进行蒸馏的温度可以根据作为目标物质的醇和所使用的有机溶剂来适当选择。进行蒸馏的温度例如为小于200℃。进行蒸馏的温度的范围优选为50℃以上且小于200℃,更优选为70~180℃,特别优选为80~150℃。如果为200℃以上的温度,则溶剂也馏出,醇的纯度可能降低,如果为低于50℃的温度,则作为生成物的醇的馏出可能变慢。

[0096] 作为反应所使用的有机溶剂,在仅使用了具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的情况下,催化剂液由于仅由第9族过渡金属配位化合物和胺化合物构成,因此在醇的蒸馏除去前后催化剂液的组成基本上不变动。除此以外,由于由胺化合物带来的稳定化,因此催化剂的活性也基本上不降低。因此,即使在使用了多次催化剂液的情况下,也可以稳定地制造醇。从该观点考虑,有机溶剂中的具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的含量优选为100mol%。

[0097] 在常压下,乙烯、氢分子、和-一氧化碳为气体,1-丙醇的沸点为97℃,丙醛的沸点为47℃,N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺的沸点为约145℃。因此,在烯烃化合物为乙烯,生成的醇为1-丙醇,具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺的情况下,例如通过在120~130℃左右进行常压蒸馏,从而可以不将胺化合物蒸馏除去,仅将1-丙醇和丙醛蒸馏除去、取得,回收由第9族过渡金属配位化合物和胺化合物构成的催

化剂液。通过在回收了的催化剂液中加入乙烯、氢分子、和一氧化碳,从而可以再次制造1-丙醇。1-丙醇和丙醛可以通过公知的方法来容易地分离,也可以将丙醛加入到催化剂液中而转化为1-丙醇。

[0098] [用途]

[0099] 通过醇的制造方法而获得的醇作为溶剂和医药农药中间体是有用的。

[0100] 实施例

[0101] 以下,举出实施例和比较例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。另外,实施例中的份和%只要没有特别指明,就为质量基准。

[0102] 实施例和比较例中的分析、试验和评价通过以下方法而进行。

[0103] (1) 反应液的气相色谱分析

[0104] 反应后的反应液的分析通过气相色谱而进行。

[0105] • 气相色谱条件

[0106] 柱温箱:在60℃下保持12分钟后,以10℃/分钟升温直到80℃而保持12分钟,然后以20℃/分钟升温直到150℃而保持10分钟,然后以30℃/分钟升温直到230℃而保持5分钟,然后以30℃/分钟升温直到235℃而保持10分钟

[0107] 载气:氦气

[0108] 气化室温度:230℃

[0109] 检测器温度:260℃

[0110] • 毛细管柱

[0111] J&W Ultra 2(アジレント(Agilent)・テクノロジー株式会社制,长度50m,内径0.32mm,膜厚0.52μm)

[0112] • 检测器

[0113] FID

[0114] (实施例1):从乙烯的1-丙醇合成

[0115] 在50mL的SUS制高压釜中加入乙酰丙酮二羧基铑(Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>,Aldrich公司制)5mg(0.019mmol)、作为具有2个以上构成叔胺的氮原子的胺化合物的N,N,N',N'-四甲基丙烷-1,3-二胺(TMPDA,Aldrich公司制)3.9g(30mmol),用氩气将高压釜内部进行了吹扫。接着用合成气体(CO:H<sub>2</sub>=1:1摩尔比)将内部进行了吹扫后,将乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)0.91g(32mmol)、和CO与H<sub>2</sub>的混合气体以成为C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub>=1mol:2.5mol:2.5mol的方式以总压90atm加入,一边搅拌一边在110℃下加热了3小时。根据反应后的反应液的气相色谱分析结果,确认到仅生成了1-丙醇和丙醛,1-丙醇与丙醛的合计收率为88%,1-丙醇的选择率为97%,丙醛的选择率为3%。在反应后,将反应液加热到130℃在常压下进行蒸馏而将1-丙醇和丙醛蒸馏除去,回收了由Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>和TMPDA构成的催化剂液(4.1g)。将结果示于表1中。

[0116] (实施例2~4):从乙烯的1-丙醇合成

[0117] 将反应温度和压力如表1所记载的那样进行了变更,除此以外,与实施例1同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0118] (实施例5):从乙烯的1-丙醇合成

[0119] 将溶剂变更为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺(30mmol)和甲苯(19mmol)的混合溶剂(胺化合物61mol%),除此以外,与实施例1同样地进行了反应。根据反应后的反应液的气

相色谱分析结果,1-丙醇与丙醛的合计收率为89%,1-丙醇的选择率为96%,丙醛的选择率为4%。将结果示于表1中。

[0120] (实施例6~7):从乙烯的1-丙醇合成

[0121] 代替甲苯,而分别使用正癸烷(10mmol)和正丁醇(22mmol),分别将胺化合物的含量变更为75mol%和58mol%,除此以外,与实施例5同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0122] (实施例8):从乙烯的1-丙醇合成

[0123] 将溶剂变更为N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺(12mmol)与甲苯(28mmol)的混合溶剂(胺化合物30mol%),除此以外,与实施例5同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0124] (实施例9):从乙烯的1-丙醇合成

[0125] 将胺化合物变更为N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺(TMBDA),将胺化合物的含量变更为31mol%,除此以外,与实施例8同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0126] (实施例10):从乙烯的1-丙醇合成

[0127] 将胺化合物变更为N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMEDA),将胺化合物的含量变更为34mol%,除此以外,与实施例8同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0128] (实施例11):从乙烯的1-丙醇合成

[0129] 将胺化合物变更为N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),将胺化合物的含量变更为34mol%,除此以外,与实施例8同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0130] (实施例12)

[0131] 使用在实施例1中回收了的催化剂液,未加入TMPDA和Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>,除此以外,与实施例1同样地操作而进行了反应。获得了与实施例1几乎同样的反应结果。将结果示于表1中。

[0132] (实施例13)

[0133] 在50mL的SUS制高压釜中加入Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>的甲苯溶液(3.88mmol/L)3mL(作为Rh而为0.012mmol)和2.3g的TMPDA(18.0mmol),用氩气将高压釜内部进行了吹扫。接着用合成气体(CO:H<sub>2</sub>=1:1摩尔比)将内部进行了吹扫后,将5atm的乙烯(0.27g,9.6mmol)、和CO与H<sub>2</sub>的混合气体以成为C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub>=5mol:12.5mol:12.5mol的方式以总压30atm加入了。然后,一边搅拌一边加热3小时,在此期间,以总压保持30atm的方式继续供给CO与H<sub>2</sub>的混合气体(CO:H<sub>2</sub>=1:1摩尔比)。根据反应后的反应液的气相色谱分析结果,确认到仅生成了1-丙醇和丙醛,1-丙醇与丙醛的合计收率为100%,1-丙醇的选择率为96%,丙醛的选择率为4%。

[0134] (比较例1):从乙烯的1-丙醇合成

[0135] 将胺化合物变更为N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA),将胺化合物的含量变更为28mol%,除此以外,与实施例8同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0136] (比较例2):从乙烯的1-丙醇合成

[0137] 将胺化合物的含量变更为7mol%,除此以外,与实施例8同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0138] (比较例3)

[0139] 将三-正丁基膦(P(nBu)<sub>3</sub>)607mg(3.0mmol)溶解于甲苯而制成了5mL的溶液作为溶剂使用,除此以外,与实施例1同样地进行了反应。将结果示于表1中。根据反应后的反应液

的气相色谱分析结果,确认到仅生成了丙醛,1-丙醇的选择率为0%。

[0140] (比较例4)

[0141] 作为溶剂,使用了三异辛基胺(TIOA) 4.2g (12mmol),除此以外,与实施例1同样地进行了反应。将结果示于表1中。

[0142] [表1]

[0143]

表 1

	溶剂			反应条件							酯、醇合计 收率 [%]	1-丙醇 选择率 [%]	丙醛 选择率 [%]	TOF <sup>1)</sup> [h]
	胺溶剂	其它溶剂	溶剂中胺 溶剂浓度 [mol%]	胺溶剂/金属 配位化合物 摩尔比	烯烃/金属 配位化合物 摩尔比	温度 [°C]	压力 [atm]	时间 [h]						
实施例1	乙炔	-	100	1579	1684	110	90	3	88	97	3	479		
实施例2	乙炔	-	100	-	-	70	2	1	81	98	2	446		
实施例3	乙炔	-	100	-	-	110	50	1	96	87	13	469		
实施例4	乙炔	-	100	-	-	110	110	1	83	74	26	345		
实施例5	乙炔	甲苯	61	-	-	-	90	1	89	96	4	480		
实施例6	乙炔	癸烷	75	-	-	-	-	1	87	93	7	454		
实施例7	乙炔	正丁醇	58	-	-	-	-	1	90	95	5	480		
实施例8	乙炔	甲苯	30	632	-	-	-	1	88	97	3	479		
实施例9	乙炔	TMEDA	31	-	-	-	-	1	90	93	7	470		
实施例10	乙炔	TMEDA	34	-	-	-	-	1	88	96	4	474		
实施例11	乙炔	PMDETA	34	-	-	-	-	1	92	88	12	455		
实施例12	乙炔	TMEDA	100	1579	-	-	-	1	86	98	2	473		
实施例13	乙炔	甲苯	49	1497	800	-	30	1	100	96	4	256		
比较例1	乙炔	甲苯	28	632	1684	110	90	3	98	49	51	270		
比较例2	乙炔	甲苯	7	150	-	-	-	1	84	26	74	123		
比较例3	乙炔	P(nBu) <sub>3</sub>	0	158 <sup>2)</sup>	-	-	-	1	60	0	100	0		
比较例4	乙炔	TIOA	100	632	-	-	-	1	69	9	91	35		

1) TOF=生成了醇的醇的摩尔数[mol]/第9族过渡金属的摩尔数[mol]/反应时间[h]

2) 代替胺溶剂/金属配位化合物摩尔比而显示膦配体/金属配位化合物摩尔比

[0144] 表中的TOF表示第9族过渡金属配位化合物催化剂的转换频率 (Turnover Frequency), 由下式计算。

[0145]  $TOF = \frac{\text{生成的醇的摩尔数}[\text{mol}]}{\text{第9族过渡金属的摩尔数}[\text{mol}] \times \text{反应时间}[\text{h}]}$

[0146] TOF越高, 则表示每单位时间的催化活性越高。实施例的TOF为200以上, 可以用比较少量的催化剂进行工业上的醇制造。对于实施例的反应, 有时也生成了丙醛, 但1-丙醇和丙醛可以通过蒸馏而容易地分离。所得的丙醛也作为食品添加剂、药品原料是有用的, 此外也可以投入到催化剂液而作为1-丙醇的原料。