

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年6月24日(24.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/125322 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 29/34 (2006.01) *B01J 23/888* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 23/889* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) *C07C 31/02* (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) *C07C 31/125* (2006.01)
B01J 23/847 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/047424

(22) 国際出願日: 2020年12月18日(18.12.2020)

(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 2019-228249 2019年12月18日(18.12.2019) JP

(71) 出願人: 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14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 十時 丈典 (**TOTOKI, Takenori**);
〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
高田 慎吾 (**TAKADA, Shingo**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING GUERBET ALCOHOL

(54) 発明の名称: ゲルベアルコールの製造方法

(57) **Abstract:** [1] This manufacturing method of Guerbet alcohol involves reacting a raw alcohol with a carbon number 8-22 in the presence of a catalyst (A) that contains the first component, the second component and the third component described below. First component: copper Second component: one item selected from the group consisting of cobalt, nickel, molybdenum and rhenium Third component: at least one item selected from the group of elements that are different from the element selected as the second component and that belong to groups 3-10 or 12 of the fourth period of the periodic table or groups 3-7 or 11-12 of the fifth or sixth period of the periodic table

(57) 要約: [1] 炭素数8以上22以下の原料アルコールを、下記第1成分、第2成分、及び第3成分を含む有する触媒(A)の存在下で反応させる、ゲルベアルコールの製造方法。第1成分: 銅 第2成分: コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからなる群より選ばれる1種 第3成分: 周期表第4周期の第3~10、12族に属する元素、並びに周期表第5~6周期の第3~7族及び第11~12族に属する元素であって、前記第2成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも1種

WO 2021/125322 A1

明 細 書

発明の名称： ゲルベアルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゲルベアルコールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、脂肪族アルコールを、塩基触媒の存在下、又は塩基触媒及び共触媒の存在下で反応させ、2分子のアルコールから1分子の水が除去されて、1分子の分岐二量化アルコール（ゲルベアルコール）が得られることは広く知られており、ゲルベ反応と称されている。

[0003] 原料アルコールとして第一級アルコールを用いた場合を例にとると、ゲルベ反応の反応機構は、以下の（１）～（４）の素反応からなると推測されている。

（１）アルコールの脱水素化によるアルデヒドの生成

（２）アルデヒドのアルドール縮合による α, β -不飽和アルデヒドの生成

（３） α, β -不飽和アルデヒドの還元によるアリルアルコールの生成

（４）アリルアルコールの還元によるゲルベアルコールの生成

[0004] 上記（１）～（４）の素反応において、副反応の抑制、反応速度の向上、及び生成するゲルベアルコールの収率向上や品質向上などを目的として、使用する塩基触媒の種類や量、使用する共触媒の種類や量等について数多くの検討が行われ報告されている。

[0005] 例えば、特許文献１には、炭素数３～２６のアルコールを、（ａ）アルカリ性物質からなる触媒、及び（ｂ）銅、第４周期遷移金属元素（クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、亜鉛）、及び第８族白金族元素（白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム）である触媒の存在下で反応させる、分岐二量化アルコールの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2－286638号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に開示された分枝二量化アルコールの製造方法によれば、反応時間を短縮することができ、生成するアルコールの収率、選択率を向上させることができるものとされているが、副反応を抑制し、ゲルベアルコールの品質を向上させる観点からは改善の余地があった。

[0008] 上記(1)～(4)の素反応の副生物として、原料アルコールの2倍の炭素数、すなわち生成するゲルベアルコールと同じ炭素数を有するエステル（以下、「副生エステル」ともいう）が挙げられる。この副生エステルは、生成するゲルベアルコールと沸点が同程度であるため、蒸留により除去することが困難であり、問題となっていた。

そこで、本発明は、副生エステルの生成を抑制し、不純物が少ない高品質のゲルベアルコールを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、炭素数8以上22以下の原料アルコールを、特定の触媒（A）の存在下で反応させることにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕及び〔2〕を提供する。

〔1〕炭素数8以上22以下の原料アルコールを、下記第1成分、第2成分、及び第3成分を含有する触媒（A）の存在下で反応させる、ゲルベアルコールの製造方法。

第1成分：銅

第2成分：コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからなる群より選ばれる1種

第3成分：周期表第4周期の第3～10、12族に属する元素、並びに周期表第5～6周期の第3～7族及び第11～12族に属する元素であって、前記第2成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少

なくとも 1 種

[2] ゲルベアルコールの製造方法に用いられる、下記第 1 成分、第 2 成分、及び第 3 成分を含有する触媒。

第 1 成分：銅

第 2 成分：コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからなる群より選ばれる 1 種

第 3 成分：周期表第 4 周期の第 3 ～ 10、12 族に属する元素、並びに周期表第 5 ～ 6 周期の第 3 ～ 7 族及び第 11 ～ 12 族に属する元素であって、前記第 2 成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種

発明の効果

[0010] 本発明によれば、副生エステルの生成を抑制し、不純物が少ない高品質のゲルベアルコールを製造する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] [原料アルコール]

本発明のゲルベアルコールの製造方法では、炭素数 8 以上 22 以下のアルコール（以下、単に「原料アルコール」ともいう。）を使用する。

原料アルコールの炭素数は、収率の観点から、8 以上であり、好ましくは 9 以上、より好ましくは 10 以上、そして、22 以下であり、好ましくは 20 以下、より好ましくは 18 以下である。

原料アルコールは、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0012] 原料アルコールとしては、第一級脂肪族アルコール、第二級脂肪族アルコールが挙げられ、これらの中でも、収率の観点から、第一級脂肪族アルコールが好ましく、中でも、炭素数 8 以上 18 以下の第一級脂肪族アルコールが好ましく、炭素数 8 以上 18 以下の飽和直鎖第一級脂肪族アルコールがより好ましい。

[0013] 第一級脂肪族アルコールの具体例としては、1-オクタノール（C8）、

1-ノナノール（C 9）、1-デカノール（C 1 0）、1-ウンデカノール（C 1 1）、1-ドデカノール（C 1 2）、1-トリデカノール（C 1 3）、1-テトラデカノール（C 1 4）、1-ペンタデカノール（C 1 5）、1-ヘキサデカノール（C 1 6）、1-ヘプタデカノール（C 1 7）、1-オクタデカノール（C 1 8）、1-ノナデカノール（C 1 9）、1-エイコサノール（C 2 0）、1-ヘンエイコサノール（C 2 1）、1-ドコサノール（C 2 2）等の飽和直鎖アルコール；シクロヘキサノール（C 6）、シクロヘキサノール（C 6）、シクロヘキサノール（C 6）等の飽和脂環式アルコール；シトロネロール（C 1 0）、オレイルアルコール（C 1 8）等の不飽和アルコール；等が挙げられる。

[0014] 第二級脂肪族アルコールの具体例としては、2-オクタノール（C 8）、2-ノナノール（C 9）、2-デカノール（C 1 0）、2-ウンデカノール（C 1 1）、2-ドデカノール（C 1 2）、2-トリデカノール（C 1 3）、2-テトラデカノール（C 1 4）、2-ペンタデカノール（C 1 5）、2-ヘキサデカノール（C 1 6）、2-ヘプタデカノール（C 1 7）、2-オクタデカノール（C 1 8）、2-ノナデカノール（C 1 9）、2-エイコサノール（C 2 0）、2-ヘンエイコサノール（C 2 1）、2-ドコサノール（C 2 2）等の飽和直鎖アルコール等が挙げられる。

[0015] [触媒（A）]

本発明のゲルベアルコールの製造方法では、特定の成分を含有する触媒（A）を使用するが、特定の成分が担体に担持されてなる触媒（A）を使用してもよい。該触媒（A）を使用することで、副生エステルの生成を抑制し、かつ不純物が少ない高品質のゲルベアルコールを得ることができる。

[0016] 本発明に使用する触媒（A）は、下記第1成分、第2成分、及び第3成分が含有されてなる触媒であるが、下記第1成分、第2成分、及び第3成分が担体に担持されてなる触媒であってもよい。

第1成分：銅

第2成分：コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからなる群よ

り選ばれる 1 種

第 3 成分：周期表第 4 周期の第 3 ～ 1 0、1 2 族に属する元素、並びに周期表第 5 ～ 6 周期の第 3 ～ 7 族及び第 1 1 ～ 1 2 族に属する元素であって、前記第 2 成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種

[0017] (第 1 成分)

触媒 (A) の第 1 成分は、銅 (Cu) であれば特に限定されないが、酸化物であってもよい。

[0018] 触媒 (A) 中に含まれる第 1 成分 (Cu) の含有率は、収率の観点から、好ましくは 0.5 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上、更に好ましくは 3 質量%以上、そして、収率及び経済性の観点から、好ましくは 45 質量%以下、より好ましくは 39 質量%以下、更に好ましくは 36 質量%以下である。

なお、触媒 (A) 中に含まれる第 1 成分の含有率は、具体的には実施例に記載の方法で測定により求めることができる。

[0019] 触媒 (A) 中に含まれる第 1 成分 (Cu) の平均一次粒子径は、収率の観点から、好ましくは 0.2 nm 以上、より好ましくは 1 nm 以上、更に好ましくは 3 nm 以上、そして、好ましくは 50 nm 以下、より好ましくは 40 nm 以下、更に好ましくは 30 nm 以下である。

なお、触媒 (A) 中に含まれる第 1 成分 (Cu) の平均一次粒子径は、具体的には実施例に記載の方法で測定により求めることができる。

[0020] (第 2 成分)

触媒 (A) の第 2 成分は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、及びレニウム (Re) からなる群より選ばれる 1 種であれば特に限定されないが、酸化物であってもよい。

これらの第 2 成分の中でも、収率及び選択性の観点から、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、及びレニウム (Re) からなる群より選ばれる 1 種が好ましい。

[0021] 触媒（A）中に含まれる第2成分の含有率は、選択性の観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、そして、収率の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

なお、触媒（A）中に含まれる第2成分の含有率は、具体的には実施例に記載の方法で測定により求めることができる。

[0022] （第3成分）

触媒（A）の第3成分は、周期表第4周期の第3～10、12族に属する元素、並びに周期表第5～6周期の第3～7族及び第11～12族に属する元素であって、前記第2成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも1種であれば特に限定されないが、酸化物であってもよい。

[0023] 周期表第4周期の第3～10、12族に属する元素としては、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）が挙げられる。

周期表第5周期の第3～7族及び第11～12族に属する元素としては、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、テクネチウム（Tc）、銀（Ag）、カドミウム（Cd）が挙げられる。

周期表第6周期の第3～7族及び第11～12族に属する元素としては、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、金（Au）、水銀（Hg）が挙げられる。

[0024] これらの第3成分の中でも、収率及び選択性の観点から、好ましくはチタン (T i)、鉄 (F e)、亜鉛 (Z n)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、サマリウム (S m)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e)、及び金 (A u) からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0025] また、前記第3成分の中でも、選択性及び／又は収率の観点から、周期表第4～6周期の第3～7族に属する元素からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

周期表第4周期の第3～7に属する元素としては、スカンジウム (S c)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n) が挙げられる。

周期表第5周期の第3～7に属する元素としては、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、テクネチウム (T c) が挙げられる。

周期表第6周期の第3～7に属する元素としては、ランタン (L a)、セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、プロメチウム (P m)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m)、イッテルビウム (Y b)、ルテチウム (L u)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e) が挙げられる。

前記第3成分の中でも、選択性の観点から、チタン (T i)、イットリウム (Y)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、サマリウム (S m)、タンタル (T a)、タングステン (W)、及びレニウム (R e) からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、中でも、チタン (T i)、イットリウム (Y)、モリブデン (M o)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、サマリウム (S m)、タンタル (T

a)、及びレニウム (R e) からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

前記第3成分の中でも、収率の観点から、チタン (T i)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、サマリウム (S m)、タンタル (T a)、及びタングステン (W) からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

前記第3成分の中でも、収率及び選択性の観点から、チタン (T i)、イットリウム (Y)、ニオブ (N b)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、サマリウム (S m)、タンタル (T a)、及びタングステン (W) からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0026] 触媒 (A) 中に含まれる第3成分の含有率は、収率及び選択性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、そして、収率の観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

なお、触媒 (A) 中に含まれる第3成分の含有率は、具体的には実施例に記載の方法で測定により求めることができる。

[0027] 触媒 (A) において、第1成分の量に対する第2成分の量のモル比は、収率の観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.04以上、より更に好ましくは0.05以上、より更に好ましくは0.13以上、より更に好ましくは0.16以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは6以下、より更に好ましくは5以下、より更に好ましくは2以下、より更に好ましくは1以下である。

[0028] 触媒 (A) において、第1成分の量に対する第3成分の量のモル比は、収率の観点から、好ましくは0.0003以上、より好ましくは0.001以上、更に好ましくは0.003以上、より更に好ましくは0.007以上、より更に好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは0.8以下、

より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下である。

[0029] 触媒（A）は、本発明の効果を損なわない範囲で、第1成分、第2成分、第3成分以外の元素を含有してもよい。

[0030] （担体）

触媒（A）の担体は、第1成分、第2成分、及び第3成分を担持できるものであれば特に限定されない。

触媒（A）の担体としては、例えば、活性炭、ナノカーボン、カーボンプラック等の炭素材料；酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ゼオライト、酸化セリウム、ハイドロタルサイト等の無機材料；等が挙げられる。これらの中でも、触媒（A）の担体は、汎用性及び経済性の観点から、酸化アルミニウム、活性炭、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ゼオライト、酸化セリウム、及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

前記担体の形状は特に限定されず、通常粉末であり、そのメジアン径（ d_{50} ）は通常1～300 μm であるが、必要に応じて粉末由来の他の形状であってもよい。

[0031] 触媒（A）100質量%中、第1～3成分が担体に担持される量（担持量）は、収率の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、収率及び経済性の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

ここで、「触媒（A）100質量%中、第1～3成分が担体に担持される量（担持量）」とは、触媒（A）中に含まれる第1～3成分の含有率の合計を意味する。

[0032] 触媒（A）における第1成分に対する第2成分の質量比は、選択性の観点

から、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.12以上、更に好ましくは0.15以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは9以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは1以下である。

[0033] 触媒（A）における第1成分に対する第3成分の質量比は、収率及び選択性の観点から、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは0.60以下、より好ましくは0.50以下、更に好ましくは0.40以下である。

[0034] 前記触媒（A）の形状は特に制限されず、例えば、粉末、顆粒、ヌードル、及びペレット等が挙げられる。なお、顆粒、ヌードル、及びペレット等の形状は、粉末の触媒（A）を、公知の方法で、造粒、成形することにより製造することができる。

[0035] 前記触媒（A）が粉末である場合、触媒（A）のメジアン径（ d_{50} ）は、回収容易性の観点から、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは5 μm 以上、より更に好ましくは7 μm 以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは300 μm 以下、より好ましくは200 μm 以下、更に好ましくは100 μm 以下、より更に好ましくは30 μm 以下である。ここで、触媒（A）のメジアン径（ d_{50} ）はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-920」（株式会社堀場製作所製）によって求めることができる。測定は、測定溶媒であるイオン交換水中に0.05 gを攪拌させながら分散させて行い（攪拌速度：レベル4）、適切な相対屈折率を用いてメジアン径（ d_{50} ）を算出する。

[0036] 前記触媒（A）が顆粒である場合、触媒（A）の平均粒子径は、回収容易性の観点から、好ましくは0.2 mm以上、より好ましくは0.4 mm以上、更に好ましくは0.6 mm以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは2.0 mm以下、より好ましくは1.3 mm以下、更に好ましくは0.8 mm以下である。ここで、触媒（A）の平均粒子径は算術平均粒子径を指し、ノギスによって求めることができる。平均粒子径を求める顆粒の個数は

無作為に選択した30個であってよい。

[0037] 前記触媒（A）がヌードルである場合、触媒（A）の平均直径は、触媒強度の観点から、好ましくは1.0mm以上、より好ましくは1.2mm以上、更に好ましくは1.4mm以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは2.5mm以下、より好ましくは2.0mm以下、更に好ましくは1.5mm以下である。ここで、触媒（A）の平均直径は算術平均直径を指し、ノギスによって求めることができる。平均直径を求めるヌードルの個数は無作為に選択した30個であってよい。

[0038] 前記触媒（A）がヌードルである場合、触媒（A）の平均長さは、触媒強度の観点から、好ましくは2mm以上、より好ましくは3mm以上であり、そして、充填時の均一性及び収率の観点から、好ましくは8mm以下、より好ましくは6mm以下、更に好ましくは4mm以下である。ここで、触媒（A）の平均長さは算術平均長さを指し、ノギスによって求めることができる。平均長さを求めるヌードルの個数は無作為に選択した30個であってよい。

[0039] 前記触媒（A）がペレットである場合、触媒（A）の平均直径及び平均高さは、触媒強度の観点から、好ましくは1.5mm以上、より好ましくは2.0mm以上、更に好ましくは2.5mm以上であり、そして、収率の観点から、好ましくは5.0mm以下、より好ましくは4.0mm以下、更に好ましくは3.0mm以下である。ここで、触媒（A）の平均直径及び平均高さは算術平均直径及び算術平均高さを指し、ノギスによって求めることができる。平均直径又は平均高さを求めるペレットの個数は無作為に選択した30個であってよい。

[0040] （触媒（A）の調製）

本発明に使用する触媒（A）は、沈殿法、含浸法、イオン交換法、合金法、吸着法等の周知の方法によって調製することができる。

触媒（A）の調製としては、沈殿法により、第1成分及び第2成分を担体に担持させた後、含浸法により、該第1成分及び第2成分が担持した担体に

第3成分を担持させる方法が好適に用いることができる。

第1成分及び第2成分を担体に担持させる沈殿法としては、例えば、以下に示す方法で行うことができる。

第1成分含有水溶性塩、及び第2成分含有水溶性塩をイオン交換水に溶解させ、第1成分及び第2成分を含有する混合水溶液を調製する。一方で、炭酸ナトリウム等のアルカリ成分を含有するアルカリ水溶液、及び酸化ジルコニウム等の担体となる成分を含有するスラリーをそれぞれ調製する。次に、上記スラリーに、上記第1成分及び第2成分を含有する混合水溶液を滴下すると同時に、上記アルカリ水溶液を滴下し、該スラリー内を第1成分及び第2成分が炭酸塩又は水酸化物として不溶化して析出する所定のpHに維持しながら、所定時間滴下し、担体に第1成分及び第2成分の炭酸塩又は水酸化物が付着した固形分を得る。この固形分を、濾過し洗浄する操作を繰り返し、所定温度で所定時間焼成して、第1成分及び第2成分が担体に担持された焼成品を得ることができる。

上記第1成分及び第2成分が担持された担体に、第3成分を担持させる含浸法としては、例えば、以下に示す方法で行うことができる。

第3成分含有化合物を有機溶媒又は水に溶解させ、ここへ、上記第1成分及び第2成分が担体に担持された固形分の焼成品を加え、例えば攪拌しながら減圧や加熱により、液がなくなるまで濃縮した後、所定温度で乾燥させ、更に所定温度で所定時間焼成して、第1～3成分が担体に担持された焼成品である触媒（A）を得ることができる。

[0041] 上記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び上記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成温度は、ゲルベアルコールの収率の観点から、好ましくは300℃以上、より好ましくは350℃以上、更に好ましくは400℃以上、そして、好ましくは900℃以下、より好ましくは850℃以下、更に好ましくは800℃以下である。

[0042] 上記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び上記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成時間は、ゲルベアルコールの収率の

観点から、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上、更に好ましくは3時間以上、そして、好ましくは10時間以下、より好ましくは7時間以下、更に好ましくは5時間以下である。

[0043] 上記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び上記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成雰囲気は、特に限定されないが、例えば、窒素等の不活性ガス雰囲気、空気等の酸化雰囲気、水素等の還元雰囲気が挙げられ、これらの中でも、ゲルベアルコールの収率の観点から、空気等の酸化雰囲気が好ましい。なお、焼成雰囲気は、密閉状態であっても、流通状態であってもよい。

[0044] [塩基触媒 (B)]

本発明のゲルベアルコールの製造方法では、前記触媒 (A) と共に塩基触媒 (B) を使用することが好ましい。

前記触媒 (A) と共に塩基触媒 (B) を使用することで、副生エステルの生成を抑制し易くし、不純物が少ない高品質のゲルベアルコールを製造し易くすることができる。

[0045] 塩基触媒 (B) としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属、並びに、それらの水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコキシド等が挙げられる。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルコキシド化合物の具体例としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 等のアルカリ金属水酸化物； Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等のアルカリ金属炭酸塩； LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 RbHCO_3 、 CsHCO_3 等のアルカリ金属炭酸水素塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物； $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ土類金属水酸化物；等が挙げられる。

上記の塩基触媒 (B) の中でも、収率の観点から、強塩基である、 LiO

H、NaOH、KOH、RbOH、CsOH等のアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物が好ましく、中でも、汎用性及び経済性の観点から、NaOH、KOHがより好ましい。

塩基触媒（B）は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

塩基触媒（B）は、担体に担持されていないものであってよい。

[0046] 塩基触媒（B）の量は、原料アルコールの合計量に対して、収率の観点から、好ましくは0.05モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上、更に好ましくは0.2モル%以上、そして、選択性の観点から、好ましくは7モル%以下、より好ましくは5モル%以下、更に好ましくは3モル%以下である。

[0047] [ゲルベ反応]

本発明のゲルベアルコールの製造方法では、炭素数が8以上22以下の原料アルコールを、特定の成分が含有されてなる触媒（A）及び／又は特定の成分が担体に担持されてなる触媒（A）の存在下で反応（脱水縮合反応（ゲルベ反応））させて、ゲルベアルコールを生成する。

[0048] ゲルベ反応の反応形式は特に限定されず、懸濁床反応でも固定床反応でもよいが、触媒活性、反応スケール等に応じて適宜選択することができる。ゲルベ反応に用いる反応装置の材質はステンレス（SUS201、SUS202、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304、SUS305、SUS316、SUS317、SUS329J1、SUS403、SUS405、SUS420、SUS430、SUS430LX、SUS630）でもよく、ガラスでもよい。

[0049] 本発明のゲルベアルコールの製造方法は、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。

前記反応の反応形式が懸濁床反応の場合、操作性の観点から回分式又は半

回分式が好ましく、触媒（A）の量は、収率の観点から、原料アルコールの合計量に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、経済性の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

前記反応の反応形式が固定床反応の場合、生産性の観点から連続式が好ましく、触媒（A）の量は、収率の観点から、原料アルコールの合計量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、経済性の観点から、好ましくは4000質量%以下、より好ましくは2500質量%以下、更に好ましくは1000質量%以下、より更に好ましくは500質量%以下である。

[0050] ゲルベ反応における反応温度は、原料アルコールの沸点を考慮して適宜決定されるが、収率の観点から、好ましくは180℃以上、より好ましくは190℃以上、更に好ましくは200℃以上、より更に好ましくは220℃以上であり、そして、選択性の観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、更に好ましくは260℃以下である。

また、ゲルベ反応における反応時間は、反応温度及び原料アルコールの種類に応じて適宜決定されるが、懸濁床反応においては、収率の観点から通常1時間以上であり、生産性の観点から、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下である。固定床反応におけるLHSV（液空間速度）は、収率の観点から、好ましくは10/h r以下、より好ましくは7/h r以下、更に好ましくは5/h r以下、より更に好ましくは3/h r以下であり、そして、生産性の観点から、好ましくは0.03/h r以上、より好ましくは0.05/h r以上、更に好ましくは0.1/h r以上、より更に好ましくは0.2/h r以上である。

また、ゲルベ反応における反応時の気相の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれの状態であってもよいが、収率及び選択性の観点から、減圧であっても

よく、操作性、及び製造コストの観点から、常圧であってもよい。

[0051] ゲルベ反応は、収率及び選択性の観点から、反応系内に不活性ガスを導入し、該不活性ガスをキャリアとして流通させることが好ましい。不活性ガスとしては、特に限定されないが、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガス等が挙げられ、これらの中でも、窒素ガスが好適に用いられる。

上記不活性ガスの流通は、反応液の上方を流通させる方法、反応液中にバブリングさせる方法等により行うことができる。

反応温度に達するまでの昇温時の不活性ガスの流量は、特に制限はないが、収率及び選択性の観点から、反応液 1 k g あたり、好ましくは 0.5 L / h r 以上、より好ましくは 3 L / h r 以上、更に好ましくは 8 L / h r 以上であり、そして、経済性の観点から、好ましくは 30 L / h r 以下、より好ましくは 25 L / h r 以下、更に好ましくは 20 L / h r 以下である。

反応温度に達した反応時の不活性ガスの流量は、特に制限はないが、収率及び選択性の観点から、反応液 1 k g あたり、好ましくは 0.02 L / h r 以上、より好ましくは 0.08 L / h r 以上、更に好ましくは 0.1 L / h r 以上であり、そして、経済性の観点から、好ましくは 10 L / h r 以下、より好ましくは 5 L / h r 以下、更に好ましくは 2 L / h r 以下である。

[0052] 本発明の製造方法で生成されるゲルベアルコールは、使用する原料アルコールの種類に応じて決まるが、飽和でも不飽和でも、1 級でも 2 級でも、環状構造を有していてもよい。

また、本発明の製造方法で生成されるゲルベアルコールの炭素数は、収率の観点から、好ましくは 16 以上、より好ましくは 18 以上、更に好ましくは 20 以上であり、そして、好ましくは 44 以下、より好ましくは 40 以下、更に好ましくは 36 以下である。

[0053] 本発明の製造方法によれば、副生エステル（2 量体エステル）の副生率が低く、副生エステル（2 量体エステル）の生成を抑制する効果に優れるため、不純物が少ない高品質のゲルベアルコールを得ることができる。このため、本発明の製造方法で得られるゲルベアルコールは、そのまま各種用途に用

いることもできるが、必要に応じて蒸留操作等によって精製して用いることもできる。ゲルベアルコールは、界面活性剤、繊維油剤、柔軟剤、化粧品、医薬品、潤滑油等の原料又は中間原料として有用である。これらの用途に用いる観点から、ゲルベアルコールの純度は、好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である。

[0054] 上述した実施の形態に加え、本発明は以下のゲルベアルコールの製造方法を開示する。

＜1＞炭素数8以上22以下の原料アルコールを、下記第1成分、第2成分、及び第3成分を含有する触媒（A）の存在下で反応させる、ゲルベアルコールの製造方法。

第1成分：銅（Cu）

第2成分：コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、モリブデン（Mo）、及びレニウム（Re）からなる群より選ばれる1種

第3成分：周期表第4周期の第3～10、12族に属する元素、並びに周期表第5～6周期の第3～7族及び第11～12族に属する元素であって、前記第2成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも1種

＜2＞前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは9以上、より好ましくは10以上、そして、好ましくは20以下、より好ましくは18以下である、＜1＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜3＞前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは8以上20以下である、＜1＞又は＜2＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜4＞前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは8以上18以下である、＜1＞又は＜2＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜5＞前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは9以上20以下である、＜1＞又は＜2＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜6＞前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは9以上18以下である、＜1＞又は＜2＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<7>前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは10以上20以下である、<1>又は<2>に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<8>前記原料アルコールの炭素数が、好ましくは10以上18以下である、<1>又は<2>に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<9>前記原料アルコールが、好ましくは第一級脂肪族アルコールである、<1>又は<2>に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<10>前記原料アルコールが、好ましくは炭素数8以上18以下の第一級脂肪族アルコールである、<1>又は<2>に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<11>前記原料アルコールが、好ましくは炭素数8以上18以下の飽和直鎖第一級脂肪族アルコールである、<1>又は<2>に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<12>前記触媒（A）中に含まれる第1成分の含有率が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、そして、好ましくは45質量%以下、より好ましくは39質量%以下、更に好ましくは36質量%以下である、<1>～<11>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<13>前記触媒（A）中に含まれる第1成分の平均一次粒子径が、好ましくは0.2nm以上、より好ましくは1nm以上、更に好ましくは3nm以上、そして、好ましくは50nm以下、より好ましくは40nm以下、更に好ましくは30nm以下である、<1>～<12>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<14>前記第2成分の中でも、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、及びレニウム（Re）からなる群より選ばれる1種であることが好ましい、<1>～<13>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<15>前記触媒（A）中に含まれる第2成分の含有率が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、

更に好ましくは20質量%以下である、＜1＞～＜14＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜16＞前記第3成分の中でも、チタン（Ti）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、及び金（Au）からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい、＜1＞～＜15＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜17＞前記第3成分の中でも、周期表第4～6周期の第3～7族に属する元素からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい、＜1＞～＜15＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜18＞前記第3成分の中でも、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、及びレニウム（Re）からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、中でも、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、モリブデン（Mo）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、タンタル（Ta）、及びレニウム（Re）からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい、＜17＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜19＞前記第3成分の中でも、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、タンタル（Ta）、及びタングステン（W）からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい、＜17＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜20＞前記第3成分の中でも、チタン（Ti）、イットリウム（Y）、ニオブ（Nb）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、サマリウム（Sm）、タンタル（Ta）、及びタングステン（W）からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい、＜17＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

<21>前記触媒（A）中に含まれる第3成分の含有率が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、そして、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である、<1>～<20>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<22>前記触媒（A）において、第1成分の量に対する第2成分の量のモル比は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.04以上、より更に好ましくは0.05以上、より更に好ましくは0.13以上、より更に好ましくは0.16以上であり、そして、好ましくは1.0以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは6以下、より更に好ましくは5以下、より更に好ましくは2以下、より更に好ましくは1以下である、<1>～<21>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<23>前記触媒（A）において、第1成分の量に対する第3成分の量のモル比は、好ましくは0.0003以上、より好ましくは0.001以上、更に好ましくは0.003以上、より更に好ましくは0.007以上、より更に好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下である、<1>～<22>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<24>前記触媒（A）は、前記第1成分、第2成分、及び第3成分が担体に担持されてなる触媒であって、該担体は、酸化アルミニウム、活性炭、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ゼオライト、酸化セリウム、及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい、<1>～<23>のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

<25>前記触媒（A）100質量%中、第1～3成分が担体に担持され

る量（担持量）が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、＜24＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜26＞前記触媒（A）における第1成分に対する第2成分の質量比が、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.12以上、更に好ましくは0.15以上であり、そして、好ましくは9以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは1以下である、＜1＞～＜25＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜27＞前記触媒（A）における第1成分に対する第3成分の質量比が、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは0.60以下、より好ましくは0.50以下、更に好ましくは0.40以下である、＜1＞～＜26＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜28＞前記触媒（A）が粉末である場合、触媒（A）のメジアン径が、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは5 μm 以上、より更に好ましくは7 μm 以上であり、そして、好ましくは300 μm 以下、より好ましくは200 μm 以下、更に好ましくは100 μm 以下、より更に好ましくは30 μm 以下である、＜1＞～＜27＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜29＞前記触媒（A）が顆粒である場合、触媒（A）の平均粒子径が、好ましくは0.2 mm以上、より好ましくは0.4 mm以上、更に好ましくは0.6 mm以上であり、そして、好ましくは2.0 mm以下、より好ましくは1.3 mm以下、更に好ましくは0.8 mm以下である、＜1＞～＜27＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜30＞前記触媒（A）がヌードルである場合、触媒（A）の平均直径が、好ましくは1.0 mm以上、より好ましくは1.2 mm以上、更に好ましくは1.4 mm以上であり、そして、好ましくは2.5 mm以下、より好ま

しくは2.0 mm以下、更に好ましくは1.5 mm以下である、＜1＞～＜27＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜31＞前記触媒（A）がヌードルである場合、触媒（A）の平均長さは、好ましくは2 mm以上、より好ましくは3 mm以上であり、そして、好ましくは8 mm以下、より好しくは6 mm以下、更に好ましくは4 mm以下である、＜1＞～＜27＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜32＞前記触媒（A）がペレットである場合、触媒（A）の平均直径及び平均高さは、好ましくは1.5 mm以上、より好ましくは2.0 mm以上、更に好ましくは2.5 mm以上であり、そして、好ましくは5.0 mm以下、より好ましくは4.0 mm以下、更に好ましくは3.0 mm以下である、＜1＞～＜27＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜33＞前記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び前記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成温度が、好ましくは300℃以上、より好ましくは350℃以上、更に好ましくは400℃以上、そして、好ましくは900℃以下、より好ましくは850℃以下、更に好ましくは800℃以下である、＜24＞～＜32＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜34＞前記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び前記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成時間が、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上、更に好ましくは3時間以上、そして、好ましくは10時間以下、より好ましくは7時間以下、更に好ましくは5時間以下である、＜24＞～＜33＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜35＞前記第1～2成分が担体に担持された焼成品、及び前記第1～3成分が担体に担持された焼成品を得るための焼成雰囲気は、酸化雰囲気が好ましい、＜24＞～＜34＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜36＞前記触媒（A）と共に塩基触媒（B）を使用し、該塩基触媒（B

）は、強塩基である、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 等のアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム t -ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物が好ましく、中でも、 NaOH 、 KOH がより好ましい、＜1＞～＜35＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜37＞前記塩基触媒（B）は、担体に担持されていないものであってよい、＜36＞に記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜38＞前記塩基触媒（B）の量が、原料アルコールの合計量に対して、好ましくは0.05モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上、更に好ましくは0.2モル%以上、そして、好ましくは7モル%以下、より好ましくは5モル%以下、更に好ましくは3モル%以下である、＜1＞～＜37＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜39＞前記反応の反応形式が懸濁床反応の場合、回分式又は半回分式が好ましく、前記触媒（A）の量は、原料アルコールの合計量に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である、＜1＞～＜38＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜40＞前記反応の反応形式が固定床反応の場合、連続式が好ましく、前記触媒（A）の量は、原料アルコールの合計量に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは25質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは4000質量%以下、より好ましくは2500質量%以下、更に好ましくは1000質量%以下、より更に好ましくは500質量%以下である、＜1＞～＜38＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜41＞反応温度が、好ましくは180℃以上、より好ましくは190℃以上、更に好ましくは200℃以上、より更に好ましくは220℃以上であ

り、そして、好ましくは 300°C 以下、より好ましくは 280°C 以下、更に好ましくは 260°C 以下である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 40 \rangle$ のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 42 \rangle$ 反応時間が、懸濁床反応においては、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下であり、固定床反応におけるLHSV（液空間速度）が、好ましくは $10/\text{hr}$ 以下、より好ましくは $7/\text{hr}$ 以下、更に好ましくは $5/\text{hr}$ 以下、より更に好ましくは $3/\text{hr}$ 以下であり、そして、好ましくは $0.03/\text{hr}$ 以上、より好ましくは $0.05/\text{hr}$ 以上、更に好ましくは $0.1/\text{hr}$ 以上、より更に好ましくは $0.2/\text{hr}$ 以上である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 41 \rangle$ のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 43 \rangle$ 前記反応は、反応系内に不活性ガスを導入し、該不活性ガスをキャリアとして流通させることが好ましい、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 42 \rangle$ のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 44 \rangle$ 前記不活性ガスが、窒素ガスである、 $\langle 43 \rangle$ に記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 45 \rangle$ 反応温度に達するまでの昇温時の前記不活性ガスの流量が、反応液1kgあたり、好ましくは $0.5\text{ L}/\text{hr}$ 以上、より好ましくは $3\text{ L}/\text{hr}$ 以上、更に好ましくは $8\text{ L}/\text{hr}$ 以上であり、そして、好ましくは $30\text{ L}/\text{hr}$ 以下、より好ましくは $25\text{ L}/\text{hr}$ 以下、更に好ましくは $20\text{ L}/\text{hr}$ 以下である、 $\langle 43 \rangle$ 又は $\langle 44 \rangle$ に記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 46 \rangle$ 反応温度に達した反応時の前記不活性ガスの流量は、反応液1kgあたり、好ましくは $0.02\text{ L}/\text{hr}$ 以上、より好ましくは $0.08\text{ L}/\text{hr}$ 以上、更に好ましくは $0.1\text{ L}/\text{hr}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\text{ L}/\text{hr}$ 以下、より好ましくは $5\text{ L}/\text{hr}$ 以下、更に好ましくは $2\text{ L}/\text{hr}$ 以下である、 $\langle 43 \rangle \sim \langle 45 \rangle$ のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

$\langle 47 \rangle$ 前記ゲルベアルコールの炭素数が、好ましくは16以上、より好

ましくは18以上、更に好ましくは20以上であり、そして、好ましくは44以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは36以下である、＜1＞～＜46＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

＜48＞前記ゲルベアルコールの純度が、好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である、＜1＞～＜47＞のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

実施例

[0055] 次に実施例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、調製例、比較調製例、実施例、及び比較例における各種測定及び評価は以下のように行った。

[0056] (1) ICP発光分光分析法による測定

調製例、比較調製例で得た触媒中に含まれる元素の定量は、ICP発光分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、品名：iCAP 6500 Duo）を用いて、ICP発光分光分析法（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法：ICP-AES、ICP-OES）により行った。

[0057] (2) Cuの平均一次粒子径の測定

調製例、比較調製例で得た触媒中に含まれる担体に担持されたCuの平均一次粒子径の測定は、触媒分析装置（日本ベル株式会社製、品名：BELCAT-B）を用いて、パルス法により行った。前処理は150℃で4時間5% H_2 / Ar ガス流通下でCuOの還元を行い、その後50℃で5% N_2O / He ガスを飽和に到達するまで導入し、トータルのガス消費量からCuの平均一次粒子径を測定した。

[0058] (3) 原料アルコール転化率、及び2量体エステル副生率の測定

実施例及び比較例において、反応終了後の溶液をヘキサンにより希釈した後、ガスクロマトグラフィー〔カラム：Ultra ALLOY-1（MS/HT）キャピラリーカラム30.0m×250 μ m（Frontier Laboratories社製）、検出器：FID、インジェクション温度：300℃、ディテクター温度：300℃、 He 流量4.6mL/min、

〕にて分析し、生成物を定量した。

原料アルコール転化率、及び2量体エステル副生率は、ガスクロマトグラフィの結果からそれぞれ以下の式より算出した。その結果を表1～4に示した。

原料アルコール転化率(%) = $100 - \left[\frac{\text{残存する原料アルコールの量 (モル)}}{\text{原料アルコールの仕込み量 (モル)}} \right] \times 100$

2量体エステル副生率(%) = $\left[\frac{\text{生成2量体エステルの量 (モル)} \times 2}{\text{原料アルコールの仕込み量 (モル)}} \right] \times 100$

なお、原料アルコールとして、1-ドデカノール(C12)を用いた場合の2量体エステルはC24エステル、1-デカノール(C10)を用いた場合の2量体エステルはC20エステル、1-オクタデカノール(C18)を用いた場合の2量体エステルはC36エステルである。

[0059] (調製例A)

<沈殿法によるCuNi/ZrO₂の調製>

300 mL ビーカーに硝酸銅三水和物(関東化学株式会社製) 50 g 及び硝酸ニッケル六水和物(関東化学株式会社製) 13 g を入れ、イオン交換水 260 g を加えて溶解させ、Cu : Ni = 5 : 1 (質量比) の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の300 mL ビーカーに炭酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製) 48 g を入れ、イオン交換水 269 g を加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の2 L ビーカーに酸化ジルコニウム(第一稀元素化学工業株式会社製、品名: RC-100 酸化ジルコニウム(白色粉末、メジアン径(d50) : 1.5 ~ 4 μm)) 50 g を入れ、イオン交換水 875 g を加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pHを7(35℃)に維持しながら80分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後、担体となる酸化ジルコニウムにCu及びNiの炭酸塩又は水酸化物が付着した固形分を減圧濾過し

、得られたケーキを1 Lのイオン交換水で洗浄した。該ケーキをリスラリー、減圧濾過、水洗する操作を4回行った後、120℃で18時間乾燥させ、更に空気中において500℃で3時間焼成して、CuNi/ZrO₂焼成品を得た。

(調製例1)

<含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製>

50 mLのナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド(富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.36 gを入れ、2-プロパノール(富士フィルム和光純薬株式会社製) 4.7 gを加えて完全に溶解させた。ここへ調製例Aで得たCuNi/ZrO₂焼成品2.0 gを加え、ロータリーエバポレーターを用いて液がなくなるまで濃縮した後、120℃で18時間乾燥させ、更に空気中において500℃で3時間焼成して、触媒(A)であるCuNiTi/ZrO₂焼成品(粉末)を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は21 nmであった。

[0060] (調製例2)

<含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製>

調製例1の含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製において、チタンテトライソプロポキシド(富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.36 gを硝酸亜鉛六水和物(富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.27 gに変更し、溶媒を2-プロパノール(富士フィルム和光純薬株式会社製) 4.7 gからイオン交換水6 gに変更したこと以外は、調製例1と同様の操作を行い、触媒(A)であるCuNiZn/ZrO₂焼成品(粉末)を得た。

[0061] (調製例3)

<含浸法によるCuNiY/ZrO₂の調製>

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物(富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.27 gを硝酸イットリウムn水和物(富士フィルム和光純薬株式会社製) 0.19 gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒(A)であるCuNiY/Zr

O₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は16nmであった。

[0062] （調製例4）

<含浸法によるCuNiZr/ZrO₂の調製>

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gを硝酸ジルコニルニ水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.18gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiZr/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0063] （調製例5）

<含浸法によるCuNiNb/ZrO₂の調製>

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gをシュウ酸ニオブアンモニウム（シグマアルドリッチジャパン合同会社製）0.20gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiNb/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は16nmであった。

[0064] （調製例6）

<含浸法によるCuNiLa/ZrO₂の調製>

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gを硝酸ランタン六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.19gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiLa/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は17nmであった。

[0065] （調製例7）

<含浸法によるCuNiCe/ZrO₂の調製>

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛

六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27 g を硝酸セリウム六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.19 g に変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiCe/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は17 nmであった。

[0066]（調製例8）

＜含浸法によるCuNiSm/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27 g を塩化サマリウム六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.15 g に変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiSm/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0067]（調製例9）

＜含浸法によるCuNiTa/ZrO₂の調製＞

調製例1の含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製において、チタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.36 g を塩化タンタル（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.12 g に変更し、溶媒を2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）4.7 g からエタノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）4.7 g に変更したこと以外は、調製例1と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiTa/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0068]（調製例10）

＜含浸法によるCuNiW/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27 g をタングステン酸（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.08 g に変更し、溶媒のイオン交換水6 g を16 g に変更し、該イオン交換水16 g に28%アンモニア水溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製）をpHが8になるまで加えたこと以

外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiW/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は20nmであった。

[0069]（調製例11）

＜含浸法によるCuNiAu/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gをテトラクロロ金酸四水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.13gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiAu/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0070]（調製例12）

＜含浸法によるCuNiFe/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gを硝酸鉄九水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.43gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiFe/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0071]（調製例13）

＜含浸法によるCuNiMo/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gをモリブデン酸アンモニウム四水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.11gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiMo/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0072]（調製例14）

＜含浸法によるCuNiRe/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27gを過レンニウム酸ア

ンモニウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.09 gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiRe/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0073]（比較調製例1）

＜沈殿法によるCu/ZrO₂の調製＞

100 mL ビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）9.5 g を入れ、イオン交換水49 gを加えて溶解させ、硝酸銅水溶液を調製した。次に、別の100 mL ビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）7.5 g を入れ、イオン交換水42 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の2 L ビーカーに酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（d₅₀）：1.5～4 μm））10 g を入れ、イオン交換水175 gを加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら15分かけて、上記硝酸銅水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後、担体となる酸化ジルコニウムにCuの炭酸塩又は水酸化物が付着した固形分を減圧濾過し、得られたケーキを1 Lのイオン交換水で洗浄した。該ケーキをリスラリー、減圧濾過、水洗する操作を4回行った後、120℃で18時間乾燥させ、更に空気中において500℃で3時間焼成して、比較例用の触媒であるCu/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は26 nmであった。

[0074]（比較調製例2）

＜含浸法によるCuNiRu/ZrO₂の調製＞

調製例2の含浸法によるCuNiZn/ZrO₂の調製において、硝酸亜鉛六水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.27 gを塩化ルテニウム（エヌ・イーケムキャット株式会社製）0.12 gに変更したこと以外は、調製例2と同様の操作を行い、比較例用の触媒であるCuNiRu/ZrO₂

焼成品（粉末）を得た。

[0075] （調製例 B）

＜沈殿法による CuCo/ZrO_2 の調製＞

100 mL ビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）11.2 g 及び硝酸コバルト六水和物（関東化学株式会社製）2.7 g を入れ、イオン交換水 58.1 g を加えて溶解させ、 $\text{Cu}:\text{Co}=5:1$ （質量比）の硝酸銅、硝酸コバルトの混合水溶液を調製した。次に、別の100 mL ビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）10.7 g を入れ、イオン交換水 59.1 g を加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 L ビーカーに酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100 酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（ d_{50} ）：1.5～4 μm ））10.0 g を入れ、イオン交換水 175.0 g を加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pH を 7（35℃）に維持しながら15分かけて、上記硝酸銅、硝酸コバルト混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後、担体となる酸化ジルコニウムにCu及びCoの炭酸塩又は水酸化物が付着した固形分を減圧濾過し、得られたケーキを1 L のイオン交換水で洗浄した。該ケーキをリスラリー、減圧濾過、水洗する操作を3回行った後、120℃で18時間乾燥させ、 CuCo/ZrO_2 乾燥体を得た。

（調製例 15）

＜含浸法による $\text{CuCoTi}/\text{ZrO}_2$ の調製＞

100 mL のナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）2.4 g を入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）23.4 g を加えて完全に溶解させた。ここへ調製例 B で得た CuCo/ZrO_2 乾燥体 2.0 g を加え、ロータリーエバポレーターを用いて液がなくなるまで濃縮した後、120℃で18時間乾燥させ、更に空気中において500℃で3時間焼成して、触媒（A）である CuCoTi

i / Z r O₂ 焼成品（粉末）を得た。

[0076] （調製例 C）

<沈殿法による C u M o / Z r O₂ の調製>

50 mL のナスフラスコに七モリブデン酸六アンモニウム四水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.17 g を入れ、イオン交換水 6.0 g を加えて完全に溶解させた。ここへ比較調製例 1 で得た C u / Z r O₂ 焼成品 2.0 g を加え、ロータリーエバポレーターを用いて液がなくなるまで濃縮した後、120℃で18時間乾燥させ、C u M o / Z r O₂ 乾燥体を得た。

（調製例 16）

<含浸法による C u M o T i / Z r O₂ の調製>

50 mL のナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.4 g を入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）4.7 g を加えて完全に溶解させた。ここへ調製例 C で得た C u M o / Z r O₂ 乾燥体 1.9 g を加えた後は、調製例 15 と同様の操作を行い、触媒（A）である C u M o T i / Z r O₂ 焼成品（粉末）を得た。

[0077] （調製例 17）

<含浸法による C u R e T i / Z r O₂ の調製>

調製例 16 の含浸法による C u M o T i / Z r O₂ の調製において、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.17 g を過レンニウム酸アンモニウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.1 g に変更したこと以外は、調製例 16 と同様の操作を行い、触媒（A）である C u R e T i / Z r O₂ 焼成品（粉末）を得た。

[0078] （調製例 D）

<沈殿法による C u N i / H T の調製>

100 mL ビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）10.1 g 及び硝酸ニッケル六水和物（関東化学株式会社製）2.9 g を入れ、イオン交換水 52.0 g を加えて溶解させ、C u : N i = 5 : 1（質量比）の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の100 mL ビーカー

に炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）9.8 gを入れ、イオン交換水55.0 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 Lビーカーにハイドロタルサイト（協和化学工業株式会社製、品名：キョーワード500PL）10.0 gを入れ、イオン交換水175.0 gを加えてハイドロタルサイトのスラリーを調製した。

上記ハイドロタルサイトのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら15分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、調製例Bと同様の操作を行い、CuNi/HT乾燥体を得た。

（調製例18）

＜含浸法によるCuNiTi/HTの調製＞

100 mLのナスフラスコにチタントライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.9 gを入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）11.7 gを加えて完全に溶解させた。ここへ調製例Dで得たCuNi/HT乾燥体5.0 gを加えた後は、調製例15と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiTi/HT焼成品（粉末）を得た。

[0079] （調製例E）

＜沈殿法によるCuNi/Al₂O₃の調製＞

100 mLビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）10.4 g及び硝酸ニッケル六水和物（関東化学株式会社製）2.7 gを入れ、イオン交換水53.9 gを加えて溶解させ、Cu: Ni = 5: 1（質量比）の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の100 mLビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）10.0 gを入れ、イオン交換水55.6 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 Lビーカーに酸化アルミニウム（SAINT-GOBAIN社製、品名：SA6278）10.0 gを入れ、イオン交換水175.0 gを加えて酸化アルミニウムのスラリーを調製した。

上記酸化アルミニウムのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら

15分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、調製例Bと同様の操作を行い、 $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 乾燥体を得た。

(調製例19)

<含浸法による $\text{CuNiTi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の調製>

100mLのナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）2.4gを入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）31.7gを加えて完全に溶解させた。ここへ調製例Eで得た $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 乾燥体13.4gを加えた後は、調製例15と同様の操作を行い、触媒（A）である $\text{CuNiTi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼成品（粉末）を得た。

[0080]（比較調製例3）

<沈殿法による Cu/HT の調製>

50mLビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）4.8gを入れ、イオン交換水25.0gを加えて溶解させ、硝酸銅水溶液を調製した。次に、別の50mLビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.8gを入れ、イオン交換水21.0gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1Lビーカーにハイドロタルサイト（協和化学工業株式会社製、品名：キョーワード500PL）5.0gを入れ、イオン交換水87.5gを加えてハイドロタルサイトのスラリーを調製した。

上記ハイドロタルサイトのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら15分かけて、上記硝酸銅水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、比較調製例1と同様の操作を行い、比較例用の触媒である Cu/HT 焼成品（粉末）を得た。

[0081]（比較調製例4）

<沈殿法による $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の調製>

100mLビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）9.5gを

入れ、イオン交換水 49.0 g を加えて溶解させ、硝酸銅水溶液を調製した。次に、別の 50 mL ビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）7.5 g を入れ、イオン交換水 42.0 g を加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の 1 L ビーカーに粉碎した酸化アルミニウム（SAINT-GOBAIN 社製、品名：SA6278）10.0 g を入れ、イオン交換水 175.0 g を加えて酸化アルミニウムのスラリーを調製した。

上記酸化アルミニウムのスラリーに、pH を 7（35℃）に維持しながら 15 分かけて、上記硝酸銅水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、比較調製例 1 と同様の操作を行い、比較例用の触媒である Cu / Al₂O₃ 焼成品（粉末）を得た。

[0082]（調製例 F）

＜沈殿法による CuNi / ZrO₂ の調製＞

100 mL ビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）14.5 g 及び硝酸ニッケル六水和物（関東化学株式会社製）3.9 g を入れ、イオン交換水 77.1 g を加えて溶解させ、Cu : Ni = 5 : 1（質量比）の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の 100 mL ビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）14.3 g を入れ、イオン交換水 79.4 g を加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の 1 L ビーカーに酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100 酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（d₅₀）：1.5～4 μm））5.0 g を入れ、イオン交換水 87.5 g を加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pH を 7（35℃）に維持しながら 24 分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、調製例 B と同様の操作を行い、CuNi / ZrO₂ 乾燥体を得た。

（調製例 20）

<含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製>

100 mLのナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.6 gを入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）7.7 gを加えて完全に溶解させた。ここへ調製例Fで得たCuNi/ZrO₂乾燥体12.1 gを加えた後は、調製例15と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiTi/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品のCuの平均一次粒子径は24 nmであった。

[0083]（調製例G）

<沈殿法によるCuNi/ZrO₂の調製>

100 mLビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）12.9 g及び硝酸ニッケル六水和物（関東化学株式会社製）16.8 gを入れ、イオン交換水66.7 gを加えて溶解させ、Cu：Ni＝1：1（質量比）の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の200 mLビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）21.2 gを入れ、イオン交換水117.7 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 Lビーカーに酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（d₅₀）：1.5～4 μm））10.0 gを入れ、イオン交換水175.0 gを加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら23分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、調製例Bと同様の操作を行い、CuNi/ZrO₂乾燥体を得た。

（調製例21）

<含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製>

100 mLのナスフラスコにチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）1.0 gを入れ、2-プロパノール（富士フィルム

和光純薬株式会社製) 13.1 gを加えて完全に溶解させた。ここへ調製例 Gで得たCuNi/ZrO₂乾燥体19.2 gを加えた後は、調製例15と同様の操作を行い、触媒(A)であるCuNiTi/ZrO₂焼成品(粉末)を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は8 nmであった。

[0084] (調製例22)

＜含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製＞

調製例1の含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製において、チタントライソプロポキシド(富士フィルム和光純薬株式会社製)0.36 gを0.3 gに変更し、2-プロパノール(富士フィルム和光純薬株式会社製)4.7 gを11.7 gに変更し、CuNi/ZrO₂焼成品2.0 gを5.0 gに変更したこと以外は、調製例1と同様の操作を行い、触媒(A)であるCuNiTi/ZrO₂焼成品(粉末)を得た。

[0085] (調製例23)

＜含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製＞

調製例22の含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製において、チタントライソプロポキシド(富士フィルム和光純薬株式会社製)0.3 gを1.2 gに変更したこと以外は、調製例22と同様の操作を行い、触媒(A)であるCuNiTi/ZrO₂焼成品(粉末)を得た。

[0086] (調製例H)

＜沈殿法によるCuNi/ZrO₂の調製＞

50 mLビーカーに硝酸銅三水和物(関東化学株式会社製)1.3 g及び硝酸ニッケル六水和物(関東化学株式会社製)1.6 gを入れ、イオン交換水6.5 gを加えて溶解させ、Cu: Ni = 1: 1(質量比)の硝酸銅、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製した。次に、別の50 mLビーカーに炭酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬株式会社製)2.1 gを入れ、イオン交換水11.5 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 Lビーカーに酸化ジルコニウム(第一稀元素化学工業株式会社製、品

名：RC-100酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（ d_{50} ）：1.5～4 μm ））10.0 gを入れ、イオン交換水175.0 gを加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら2分かけて、上記硝酸銅、硝酸ニッケル混合水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、調製例Bと同様の操作を行い、CuNi/ZrO₂乾燥体を得た。

（調製例24）

＜含浸法によるCuNiTi/ZrO₂の調製＞

50 mLのナスフラスコにチタントライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製）0.6 gを入れ、2-プロパノール（富士フィルム和光純薬株式会社製）8.5 gを加えて完全に溶解させた。ここへ上記で得たCuNi/ZrO₂乾燥体8.5 gを加えた後は、調製例15と同様の操作を行い、触媒（A）であるCuNiTi/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は5 nmであった。

[0087]（比較調製例5）

＜含浸法によるCu/ZrO₂の調製＞

100 mLナスフラスコに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）15.2 gを入れ、イオン交換水30.0 gを加えて完全に溶解させた。ここへ酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（ d_{50} ）：1.5～4 μm ））10.0 gを加え、ロータリーエバポレーターを用いて液がなくなるまで濃縮した後、120℃で18時間乾燥させ、更に空気中において500℃で3時間焼成して、比較例用の触媒であるCu/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

[0088]（比較調製例6）

＜沈殿法によるCu/ZrO₂の調製＞

50 mLビーカーに硝酸銅三水和物（関東化学株式会社製）1.2 gを入れ、イオン交換水6.0 gを加えて溶解させ、硝酸銅水溶液を調製した。次

に、別の50 mLビーカーに炭酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）1.0 gを入れ、イオン交換水5.4 gを加えて溶解させ、炭酸ナトリウム水溶液を調製した。更に、別の1 Lビーカーに酸化ジルコニウム（第一稀元素化学工業株式会社製、品名：RC-100酸化ジルコニウム（白色粉末、メジアン径（d₅₀）：1.5～4 μm））10 gを入れ、イオン交換水175 gを加えて酸化ジルコニウムのスラリーを調製した。

上記酸化ジルコニウムのスラリーに、pHを7（35℃）に維持しながら2分かけて、上記硝酸銅水溶液を滴下すると同時に、上記炭酸ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後は、比較調製例1と同様の操作を行い、比較例用の触媒であるCu/ZrO₂焼成品（粉末）を得た。

得られた焼成品に含まれるCuの平均一次粒子径は5 nmであった。

[0089] [実施例1～14、比較例1～4] 第3成分の検討

（実施例1）

攪拌機、温度計、窒素吹込管、サンプリング管、及び反応副生水を分離するための凝縮器と分縮器を備えたガラス製の1 Lの5つ口フラスコに、原料アルコールとして1-ドデカノール（C₁₂）（花王株式会社製、品名：カルコール2098）を600.0 g（3.22 mol）、塩基触媒（B）として48%水酸化カリウム水溶液（関東化学株式会社製）を1.13 g（原料アルコールに対して0.3 mol%）、触媒（A）として調製例1で調製したCuNiTi/ZrO₂焼成品を0.6 g（原料アルコールに対して0.1質量%）仕込み、窒素ガスを6 L/hの流量で系内にバブリングさせて系内を昇温した。系内温度が240℃に達した時点から窒素ガスの流量を0.13 L/hに変更して3時間反応を行った。その製造条件及び結果を表1に示す。

[0090] （実施例2～14、比較例1～4）

触媒（A）の種類、及び反応時間を表1に示すとおりに変更をしたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果を表1に示す。

[0091] [実施例15～17、比較例1～3] 第2成分の検討

触媒（A）の種類、及び反応時間を表2に示すとおりに変更をしたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果を表2に示す。

[0092] [実施例18～20、比較例5～7] 原料アルコール、担体の検討

原料アルコールの種類、触媒（A）の種類、及び反応時間を表3に示すとおりに変更をしたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果を表3に示す。

[0093] [実施例21～25、比較例1、8～9] 担持量の検討

触媒（A）の種類、及び反応時間を表4に示すとおりに変更をしたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果を表4に示す。

[0094]

[表1]

表1: 第3成分の検討		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	実施例12	実施例13	比較例2	実施例14	比較例3	比較例4
塩基触媒(B)	原料アルコール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール	1-ドデカノール
	種類	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	添加量 (モル%, 対原料アルコール)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	種類	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6	調製例7	調製例8	調製例9	調製例10	調製例11	比較調製例1	調製例12	調製例13	比較調製例1	調製例14	比較調製例1	比較調製例2
	添加量 (質量%, 対原料アルコール)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	種類	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
	第1成分含有率 (質量%)	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	18.0	17.0	17.0	18.0	17.0	18.0	17.0
	種類	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	—	Ni	Ni	—	Ni	—	Ni
	第2成分含有率 (質量%)	3.0	3.1	3.0	3.1	2.9	3.0	3.1	3.0	3.0	3.1	3.1	—	3.1	3.1	—	3.1	—	3.1
	種類	Ti	Zn	Y	Zr	Nb	La	Ce	Sm	Ta	W	Au	—	Fe	Mo	—	Re	—	Ru
触媒(A)	第3成分含有率 (質量%)	2.9	2.9	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	2.9	—	2.9	2.9	—	2.9	—	2.9
	担体	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	第2成分/第1成分 (質量比)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	—	0.18	0.18	—	0.18	—	0.18
	第3成分/第1成分 (質量比)	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16	0.17	0.17	—	0.17	0.17	—	0.17	—	0.17
	反応温度 (°C)	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
反応条件	反応時間 (h)	3	8	7	8	3	6	6	5	4	2	7	3	8	3	2	7	1	6
評価	原料アルコール転化率 (%)	41	42	43	41	42	39	42	42	40	37	41	41	31	32	33	20	23	21
	2量体エステル副生率 (%)	0.5	0.8	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6	0.7	1.0	0.3	0.3	0.6	0.1	0.3	0.3

[0095] [表2]

表2: 第2成分の検討

		実施例 15	比較例 2	実施例 16	比較例 1	実施例 17	比較例 3
原料アルコール		1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール
塩基 触媒(B)	種類	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	添加量 (モル%, 対原料アルコール)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
触媒(A)	種類	調製例15	比較 調製例1	調製例16	比較 調製例1	調製例17	比較 調製例1
	添加量 (質量%, 対原料アルコール)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	第1成分	種類	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
		含有率 (質量%)	20.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	第2成分	種類	Co	—	Mo	—	Re
		含有率 (質量%)	3.3	—	4.2	—	3.5
	第3成分	種類	Ti	—	Ti	—	Ti
		含有率 (質量%)	3.2	—	2.9	—	3.1
	担体	種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	第2成分/第1成分 (質量比)	0.17	—	0.23	—	0.19	—
	第3成分/第1成分 (質量比)	0.16	—	0.16	—	0.17	—
反応条件	反応温度 (°C)	240	240	240	240	240	240
	反応時間 (h)	7	2	3	3	8	1
評価	原料アルコール転化率 (%)	31	33	44	41	19	23
	2量体エステル副生率(%)	0.2	0.6	0.6	1.0	0.1	0.3

[0096] [表3]

表3: 原料アルコール、担体の検討

		実施例 18	比較例 5	実施例 19	比較例 6	実施例 20	比較例 7
原料アルコール		1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-デカ ノール	1-デカ ノール	1-オクタ デカノール	1-オクタ デカノール
塩基 触媒(B)	種類	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	添加量 (モル%, 対原料アルコール)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
触媒(A)	種類	調製例18	比較 調製例3	調製例19	比較 調製例4	調製例1	比較 調製例1
	添加量 (質量%, 対原料アルコール)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	第1成分	種類	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
		含有率 (質量%)	25.00	28.00	20.00	17.00	18.00
	第2成分	種類	Ni	—	Ni	—	Ni
		含有率 (質量%)	4.8	—	3.4	—	3.0
	第3成分	種類	Ti	—	Ti	—	Ti
		含有率 (質量%)	3.0	—	3.1	—	2.9
	担体	種類	HT	HT	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
	第2成分/第1成分 (質量比)	0.19	—	0.17	—	0.18	—
	第3成分/第1成分 (質量比)	0.12	—	0.16	—	0.17	—
反応条件	反応温度 (°C)	240	240	240	240	240	240
	反応時間 (h)	2	2	8	4	7	2
評価	原料アルコール転化率 (%)	42	39	38	41	21	21
	2量体エステル副生率(%)	2.3	3.7	0.3	1.1	1.8	2.5

[0097]

[表4]

表4:担持量の検討

		実施例 21	比較例 8	実施例 22	実施例 23	実施例 24	比較例 1	実施例 25	比較例 9	
原料アルコール		1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	1-トデカ ノール	
塩基 触媒(B)	種類	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	
	添加量 (モル%、対原料アルコール)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
触媒(A)	種類	調製例20	比較 調製例5	調製例21	調製例22	調製例23	比較 調製例1	調製例24	比較 調製例6	
	添加量 (質量%、対原料アルコール)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	第1成分	種類	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	
		含有率 (質量%)	36.0	40.0	19.0	17.0	16.0	18.0	3.0	2.8
	第2成分	種類	Ni	—	Ni	Ni	Ni	—	Ni	—
		含有率 (質量%)	6.6	—	17.0	3.0	3.0	—	2.0	—
	第3成分	種類	Ti	—	Ti	Ti	Ti	—	Ti	—
		含有率 (質量%)	1.0	—	1.0	1.0	4.0	—	1.2	—
	担体	種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	第2成分/第1成分 (質量比)	0.18	—	0.89	0.18	0.19	—	0.67	—	
第3成分/第1成分 (質量比)	0.03	—	0.05	0.06	0.25	—	0.40	—		
反応条件	反応温度 (°C)	240	240	240	240	240	240	240	240	
	反応時間 (h)	7	5	6	3	7	3	6	6	
評価	原料アルコール転化率 (%)	52	52	43	39	40	41	40	41	
	2量体エステル副生率(%)	0.8	1.1	0.6	0.6	0.4	1.0	0.3	0.5	

[0098] (結果のまとめ 1 : 第 3 成分の検討)

実施例 1 ～ 1 4 では、本願で規定する第 3 成分の種類を変更した触媒（A）を用いて検討を行い、本願で規定する第 2 成分、第 3 成分を含有しない触媒を用いた比較例 1 ～ 3 及び本願で規定する第 3 成分ではない R u を含有する比較例 4 との比較を行った。その結果を表 1 に示した。

表 1 の結果から以下のことが分かる。

第 3 成分として T i、Z n、Y、Z r、N b、L a、C e、S m、T a、W、A u を用いた実施例 1 ～ 1 1 では、原料アルコール転化率が同程度である比較例 1 と比較して、2 量体エステル（C 2 4 エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第 3 成分として F e、M o を用いた実施例 1 2 ～ 1 3 では、原料アルコール転化率が同程度である比較例 2 と比較して、2 量体エステル（C 2 4 エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第 3 成分として R e を用いた実施例 1 4 では、原料アルコール転化率が同程度である比較例 3、4 と比較して、2 量体エステル（C 2 4 エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

[0099] (結果のまとめ2：第2成分の検討)

実施例15～17では、本願で規定する第2成分の種類を変更した触媒（A）を用いて検討を行い、本願で規定する第2成分、第3成分を含有しない触媒を用いた比較例2、1、3との比較を行い、その結果を表2にまとめた。表2の結果から以下のことが分かる。

第2成分としてC_oを用いた実施例15では、原料アルコール転化率が同程度である比較例2と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第2成分としてM_oを用いた実施例16では、原料アルコール転化率が同程度である比較例1と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第2成分としてR_eを用いた実施例17では、原料アルコール転化率が同程度である比較例3と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

[0100] (結果のまとめ3：原料アルコール、担体の検討)

実施例18～20では、原料アルコールを変更し、担体の種類を変更した触媒（A）を用いて検討を行い、実施例18～20に対応する原料アルコール及び担体を用いたが、本願で規定する第2成分、第3成分を含有しない触媒を用いた比較例5～7との比較を行い、その結果を表3にまとめた。表3の結果から以下のことが分かる。

原料アルコールとして1-ドデカノール（C₁₂）、担体としてH₂Tを用いた実施例18では、原料アルコール転化率が同程度である比較例5と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

原料アルコールとして1-デカノール（C₁₀）、担体としてAl₂O₃を用いた実施例19では、原料アルコール転化率が同程度である比較例6と比較して、2量体エステル（C₂₀エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

原料アルコールとして1-オクタデカノール（C₁₈）、担体としてZrO₂を用いた実施例20では、原料アルコール転化率が同程度である比較例7と比較して、2量体エステル（C₃₆エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

[0101] （結果のまとめ4：担持量の検討）

実施例21～25では、第1～第3成分の含有率（担持量）を変更した触媒（A）を用いて検討を行い、本願で規定する第2成分、第3成分を含有しない触媒を用いた比較例8、1、9との比較を行い、その結果を表4にまとめた。表4の結果から以下のことが分かる。

第1成分に対する第2成分の質量比が0.18、第1成分に対する第3成分の質量比が0.03である触媒（A）を用いた実施例21では、原料アルコール転化率が同程度である比較例8と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第1成分に対する第2成分の質量比が0.18～0.89、第1成分に対する第3成分の質量比が0.05～0.25である触媒（A）を用いた実施例22～24では、原料アルコール転化率が同程度である比較例1と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

第1成分に対する第2成分の質量比が0.67、第1成分に対する第3成分の質量比が0.40である触媒（A）を用いた実施例25では、原料アルコール転化率が同程度である比較例9と比較して、2量体エステル（C₂₄エステル）副生率が低く、副生エステルの生成を抑制する効果に優れることが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 8 以上 22 以下の原料アルコールを、下記第 1 成分、第 2 成分、及び第 3 成分を含有する触媒（A）の存在下で反応させる、ゲルベアルコールの製造方法。
- 第 1 成分：銅
- 第 2 成分：コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからなる群より選ばれる 1 種
- 第 3 成分：周期表第 4 周期の第 3 ～ 10、12 族に属する元素、並びに周期表第 5 ～ 6 周期の第 3 ～ 7 族及び第 11 ～ 12 族に属する元素であって、前記第 2 成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種
- [請求項2] 前記触媒（A）の第 3 成分が、チタン、鉄、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ランタン、セリウム、サマリウム、タンタル、タングステン、レニウム、及び金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のゲルベアルコールの製造方法。
- [請求項3] 前記触媒（A）の第 2 成分が、コバルト、ニッケル、及びレニウムからなる群より選ばれる 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載のゲルベアルコールの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒（A）は、前記第 1 成分、第 2 成分、及び第 3 成分が担体に担持されてなる触媒である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記触媒（A）の担体が、酸化アルミニウム、活性炭、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ゼオライト、酸化セリウム、及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載のゲルベアルコールの製造方法。
- [請求項6] 前記原料アルコールが炭素数 8 以上 18 以下の第一級脂肪族アルコールである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のゲルベアルコールの製

造方法。

[請求項7] 前記触媒（A）と共に塩基触媒（B）を使用する、請求項1～6のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項8] 前記塩基触媒（B）の量が、原料アルコールの合計量に対して0.1モル%以上7モル%以下である、請求項7に記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項9] 前記触媒（A）の量が、懸濁床反応の場合、原料アルコールの合計量に対して0.01質量%以上10質量%以下である、請求項1～8のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項10] 前記触媒（A）における前記第1成分に対する前記第2成分の質量比が0.10以上9以下である、請求項1～9のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項11] 前記触媒（A）における前記第1成分に対する前記第3成分の質量比が0.001以上0.60以下である、請求項1～10のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項12] 前記触媒（A）中に含まれる第1成分の含有率が3質量%以上39質量%以下である、請求項1～11のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項13] 前記触媒（A）中に含まれる第2成分の含有率が1質量%以上20質量%以下である、請求項1～12のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項14] 前記触媒（A）中に含まれる第3成分の含有率が0.1質量%以上10質量%以下である、請求項1～13のいずれかに記載のゲルベアルコールの製造方法。

[請求項15] ゲルベアルコールの製造方法に用いられる、下記第1成分、第2成分、及び第3成分を含有する触媒。

第1成分：銅

第2成分：コバルト、ニッケル、モリブデン、及びレニウムからな

る群より選ばれる 1 種

第 3 成分：周期表第 4 周期の第 3 ～ 10、12 族に属する元素、並びに周期表第 5 ～ 6 周期の第 3 ～ 7 族及び第 11 ～ 12 族に属する元素であって、前記第 2 成分として選ばれた元素とは異なる元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C 29/34(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 23/80(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 23/847(2006.01)i; B01J 23/883(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 23/889(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; C07C 31/02(2006.01)i; C07C 31/125(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n FI: C07C29/34; B01J23/75 Z; B01J23/755 Z; B01J23/80 Z; B01J23/83 Z; B01J23/847 Z; B01J23/883 Z; B01J23/888 Z; B01J23/889 Z; B01J23/89 Z; C07C31/02; C07C31/125; C07B61/00 300 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) C07C29/00-31/44; B01J23/00-23/96; C07B61/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	CN 103272608 A (CHINA RESEARCH INSTITUTE OF DAILY CHEMICAL INDUSTRY) 04 September 2013 (2013-09-04) claims, examples	1-15												
A	JP 2-286638 A (KAO CORP.) 26 November 1990 (1990-11-26) claims, examples	1-15												
A	WO 2018/016270 A1 (KAO CORP.) 25 January 2018 (2018-01-25) claims, examples	1-15												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
<table><tr><td>* Special categories of cited documents:</td><td>"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</td></tr><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"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</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"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</td></tr><tr><td>"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)</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td></td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 26 February 2021 (26.02.2021)		Date of mailing of the international search report 09 March 2021 (09.03.2021)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/047424

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103272608 A	04 Sep. 2013	(Family: none)	
JP 2-286638 A	26 Nov. 1990	(Family: none)	
WO 2018/016270 A1	25 Jan. 2018	US 2019/0284120 A1 claims, examples BR 112019000839 A CN 109476569 A EP 3489212 A1 JP 2018-21011 A	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/047424
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 29/34(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 23/80(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 23/847(2006.01)i; B01J 23/883(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 23/889(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; C07C 31/02(2006.01)i; C07C 31/125(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n FI: C07C29/34; B01J23/75 Z; B01J23/755 Z; B01J23/80 Z; B01J23/83 Z; B01J23/847 Z; B01J23/883 Z; B01J23/888 Z; B01J23/889 Z; B01J23/89 Z; C07C31/02; C07C31/125; C07B61/00 300		
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（IPC）） C07C29/00-31/44; B01J23/00-23/96; 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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）		
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 請求項の番号
X	CN 103272608 A (CHINA RESEARCH INSTITUTE OF DAILY CHEMICAL INDUSTRY) 04.09.2013 (2013 - 09 - 04) 特許請求の範囲, 実施例	1-15
A	JP 2-286638 A (花王株式会社) 26.11.1990 (1990 - 11 - 26) 特許請求の範囲, 実施例	1-15
A	WO 2018/016270 A1 (花王株式会社) 25.01.2018 (2018 - 01 - 25) 請求の範囲, 実施例	1-15
☐ 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抵触するものではなく、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 26.02.2021	国際調査報告の発送日 09.03.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 昌広 4H 9280 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	103272608	A	04.09.2013	(ファミリーなし)	
JP	2-286638	A	26.11.1990	(ファミリーなし)	
WO	2018/016270	A1	25.01.2018	US	2019/0284120 A1
				Claims, Examples	
				BR	112019000839 A
				CN	109476569 A
				EP	3489212 A1
				JP	2018-21011 A