

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7639833号  
(P7639833)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C	45/50	(2006.01)	C 0 7 C	45/50	
C 0 7 C	47/02	(2006.01)	C 0 7 C	47/02	
B 0 1 J	31/22	(2006.01)	B 0 1 J	31/22	Z
C 0 7 C	29/14	(2006.01)	C 0 7 C	29/14	
C 0 7 C	31/12	(2006.01)	C 0 7 C	31/12	

請求項の数 9 (全44頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-575409(P2022-575409)  
 (86)(22)出願日 令和4年12月6日(2022.12.6)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2022/044805  
 (87)国際公開番号 WO2023/112762  
 (87)国際公開日 令和5年6月22日(2023.6.22)  
 審査請求日 令和4年12月7日(2022.12.7)  
 (31)優先権主張番号 特願2021-202681(P2021-202681)  
 (32)優先日 令和3年12月14日(2021.12.14)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)  
 前置審査

(73)特許権者 000006035  
 三菱ケミカル株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 (74)代理人 110002000  
 弁理士法人栄光事務所  
 (72)発明者 三宅 将士  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 三菱ケミカル株式会社内  
 (72)発明者 佐藤 崇  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 三菱ケミカル株式会社内  
 審査官 石田 傑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルデヒドの製造方法及びアルコールの製造方法、並びに触媒組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させることを含む、アルデヒドの製造方法であって、

反応帯域から抜き出した反応液の一部又は全部に、前記触媒の貧溶媒を混合槽で混合して、前記触媒を含み、粘着性を有する凝集物を析出させ、

析出させた前記凝集物を、該混合槽の内部表面に付着させること、又は、該混合槽内に凝集状態で沈殿させること、

前記混合槽内の前記析出した凝集物を、前記触媒の良溶媒に溶解し、ヒドロホルミル化反応帯域に供給することを含み、

前記反応液中に含まれる高沸点副生物の総質量を100質量%としたときに、前記凝集物中に含まれる高沸点副生物の分配割合が4.0質量%以上である、アルデヒドの製造方法。

【請求項2】

前記析出を中性～酸性条件下で行う、請求項1に記載のアルデヒドの製造方法。

【請求項3】

前記触媒が、長周期型周期表第8～10族金属-有機リン系錯体触媒である、請求項1に記載のアルデヒドの製造方法。

【請求項4】

前記触媒が、長周期型周期表第8～10族金属-ホスファイト系錯体触媒である、請求項3に記載のアルデヒドの製造方法。

**【請求項 5】**

前記長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属が、ロジウムである、請求項 3 に記載のアルデヒドの製造方法。

**【請求項 6】**

前記貧溶媒が、水及びアルコールを含む、請求項 1 に記載のアルデヒドの製造方法。

**【請求項 7】**

前記貧溶媒が、水及びアルコールの混合物であり、前記水の含有割合が、前記混合物の総質量 100 質量% に対して、12 ~ 40 質量% である、請求項 6 に記載のアルデヒドの製造方法。

**【請求項 8】**

温度 0 以上 70 以下の条件下で前記凝集物を析出させる、請求項 1 に記載のアルデヒドの製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 に記載の方法によりアルデヒドを製造し、該アルデヒドからアルコールを製造する、アルコールの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルデヒドの製造方法及びアルコールの製造方法、並びに触媒組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

オレフィン性不飽和有機化合物を、長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属 - ホスフィン系錯体触媒の存在下、一酸化炭素及び水素によりヒドロホルミル化してアルデヒドを製造する方法は、アルデヒドの製造法としてよく知られている。

このヒドロホルミル化反応は「オキソ反応」とも称される。反応に使用される水素 ( $H_2$ ) と一酸化炭素 ( $CO$ ) の混合ガスは「オキソガス」と呼称されている。

**【0003】**

オレフィンのヒドロホルミル化反応に用いられる触媒は、ロジウム等の高価な長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属を含むため、触媒は半永久的に使用するのが理想的である。従って通常は、反応液から反応生成物を分離し、蒸留残渣である触媒を含む反応液を反応帯域に循環して再使用方法や、反応生成物をガストリップングにより反応帯域から留去させて分離し、触媒を含む反応液を反応帯域に残留させたままで連続的に反応する方法が用いられている。

**【0004】**

ヒドロホルミル化反応においては、アルデヒド縮合副生物等の高沸点副生物が生成して蓄積するので、反応液の一部を連続的に又は間欠的に反応帯域外（反応帯域を反応系ということがある）へ抜き出すことが必要である。抜き出された反応液には高沸点副生物の他に触媒、特に高価な長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属が含まれているので、これを効率よく回収することは経済的にも環境汚染防止上も極めて重要である。

**【0005】**

特許文献 1 には、反応帯域から抜き出された高沸点副生物が蓄積したヒドロホルミル化反応液にアルコールと水と混合し、30 で水素ガスと接触させた後、0 に冷却し、水素原子が配位したロジウム - ホスフィン系錯体触媒を晶出・回収する方法が開示されている。

**【0006】**

特許文献 2 には、反応帯域から抜き出された高沸点副生物が蓄積したヒドロホルミル化反応液にアルコール、水及び水素を混合し、10 ~ 30 で保持して、水素が配位したロジウム - ホスフィン系錯体触媒を析出・回収する方法が開示されている。

**【0007】**

10

20

30

40

50

特許文献 3 には、トリアリルホスフィン等の配位子が部分的に - オレフィンのアルキル基により置換されて生じたアルキルホスフィンを約 20 ~ 80 で十分量の酸素又は酸素含有ガスによって処理し、対応するホスフィンオキシドへ転化することにより、失活した触媒を再活性化する方法が開示されている。

【0008】

特許文献 4 には、反応帯域から抜き出された高沸点副生物が蓄積したヒドロホルミル化反応液にアルコールと水と混合し、30 で水素ガスと接触させた後、0 に冷却し、水素原子が配位したロジウム - ホスフィン系錯体触媒を晶出・回収する方法が開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0009】

【文献】国際公開第 2019 - 098242 号

【文献】特開 2006 - 151826 号公報

【文献】特開昭 57 - 87845 号公報

【文献】特開昭 57 - 122948 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献 1 ~ 4 が開示されている方法では、まず、ロジウム - ホスフィン系錯体触媒を、高沸点副生物を可能な限り除いた状態で晶出させ、粘着性を有さない結晶として回収し、次いで、回収した結晶を濾過処理して、ロジウム - ホスフィン系錯体触媒の結晶を晶析母液から分離する必要がある。特許文献 1 ~ 4 では、この濾過処理におけるロジウム - ホスフィン系錯体触媒のロス分が多いため、ロジウム - ホスフィン系錯体触媒を十分に回収できない。

20

【0011】

本発明はこれらの問題点を解決することを目的とする。

本発明の目的は、ヒドロホルミル化反応液から、高価な錯体触媒、特に錯体触媒中の高価な長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属を、高収率で回収することが可能なアルデヒドの製造方法を提供することにある。

30

また、本発明は、前記アルデヒドの製造方法によりアルデヒドを製造し、該アルデヒドからアルコールを製造するアルコールの製造方法を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、ヒドロホルミル化反応等の反応に用いられる、高価な錯体触媒、特に錯体触媒中の高価な長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属を高収率で回収することが可能な、触媒組成物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】

【0012】

本発明者は、ヒドロホルミル化反応後の反応液に触媒の貧溶媒を混合して、触媒及び高沸点副生物を含む状態で凝集処理して、粘着性を有する凝集物として回収することにより、従来の方法に比べて錯体触媒を高収率で回収できることを見出した。

40

【0013】

発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

【0014】

[ 1 ] 触媒存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させることを含む、アルデヒドの製造方法であって、

反応帯域から抜き出した反応液の一部又は全部に、前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒を含み、粘着性を有する凝集物を析出させることを含む、アルデヒドの製造方法。

【0015】

[ 2 ] 前記反応液中に含まれる高沸点副生物の総質量を 100 質量%としたときに、前記凝集物中に含まれる高沸点副生物の分配割合が 4 . 0 質量%以上である、[ 1 ] に記載

50

のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 1 6 】

[ 3 ] 前記反応液の一部又は全部に前記触媒の貧溶媒を混合槽で混合し、析出させた前記凝集物を、該混合槽の内部表面に付着させること、又は、該混合槽内に凝集状態で沈殿させることを含む、[ 1 ] 又は [ 2 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 1 7 】

[ 4 ] 触媒存在下で、オレフィンの水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させることを含む、アルデヒドの製造方法であって、

反応帯域から抜き出した反応液の一部又は全部に、前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒を含む凝集物を析出させることを含む、

前記反応液中に含まれる前記高沸点副生物の総質量を 1 0 0 質量%としたときに、前記凝集物中への高沸点副生物の分配割合が 4 . 0 質量%以上である、アルデヒドの製造方法。

【 0 0 1 8 】

[ 5 ] 前記反応液の一部又は全部に前記触媒の貧溶媒を混合槽で混合し、析出させた前記凝集物を、該混合槽の内部表面に付着させること、又は、該混合槽内に凝集状態で沈殿させることを含む、[ 4 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 1 9 】

[ 6 ] 触媒の存在下で、オレフィンの水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させることを含む、アルデヒドの製造方法において、

高沸点副生物が蓄積した反応液の一部又は全部を反応帯域から抜き出し、

抜き出した反応液に、混合槽内で前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒及び前記高沸点副生物を含む凝集物を析出させ、

析出させた凝集物を、前記混合槽の内部表面に付着させ、回収することを含む、アルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 0 】

[ 7 ] 前記凝集物が、前記析出条件下において粘着性を有する、[ 6 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 1 】

[ 8 ] 前記抜き出した反応液中に含まれる前記高沸点副生物の総質量を 1 0 0 質量%としたときに、前記凝集物中への高沸点副生物の分配割合が 4 . 0 質量%以上である、[ 6 ] 又は [ 7 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 2 】

[ 9 ] 前記析出した凝集物を、ヒドロホルミル化反応帯域に供給する、[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 3 】

[ 1 0 ] 前記析出した凝集物を、前記触媒の良溶媒に溶解し、ヒドロホルミル化反応帯域に供給する、[ 9 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 4 】

[ 1 1 ] 前記析出を中性～酸性条件下で行う、[ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 5 】

[ 1 2 ] 前記触媒が、長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属 - 有機リン系錯体触媒である、[ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 6 】

[ 1 3 ] 前記触媒が、長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属 - ホスファイト系錯体触媒である、[ 1 2 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 7 】

[ 1 4 ] 前記長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属が、ロジウムである、[ 1 2 ] 又は [ 1 3 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

[ 1 5 ] 前記貧溶媒が、水及びアルコールを含む、[ 1 ] ~ [ 1 4 ] のいずれかに記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 2 9 】

[ 1 6 ] 前記貧溶媒が、水及びアルコールの混合物であり、前記水の含有割合が、前記混合物の総質量 1 0 0 質量% に対して、1 2 ~ 4 0 質量% である、[ 1 5 ] に記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 3 0 】

[ 1 7 ] 温度 0 以上 7 0 以下の条件下で前記凝集物を析出させる、[ 1 ] ~ [ 1 6 ] のいずれかに記載のアルデヒドの製造方法。

【 0 0 3 1 】

[ 1 8 ] [ 1 ] ~ [ 1 7 ] のいずれかに記載の方法によりアルデヒドを製造し、該アルデヒドからアルコールを製造する、アルコールの製造方法。

【 0 0 3 2 】

[ 1 9 ] 触媒及び高沸点副生物を含む触媒組成物であって、前記触媒が、長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属 - 有機リン系錯体触媒であり、前記高沸点副生物の含有割合が、前記触媒組成物の総質量 1 0 0 % として、3 0 質量% 以上である、触媒組成物。

【 0 0 3 3 】

[ 2 0 ] 前記触媒組成物が粘着性を有する、[ 1 9 ] に記載の触媒組成物。

【 0 0 3 4 】

[ 2 1 ] 前記触媒が、オレフィンをヒドロホルミル化反応させてアルデヒドを製造するための触媒である、[ 1 9 ] 又は [ 2 0 ] に記載の触媒組成物。

【 0 0 3 5 】

[ 2 2 ] 前記触媒が、長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属 - ホスファイト系錯体触媒である、[ 1 9 ] ~ [ 2 1 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

【 0 0 3 6 】

[ 2 3 ] 前記長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属が、ロジウムである、[ 1 9 ] ~ [ 2 2 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

【 0 0 3 7 】

[ 2 4 ] [ 1 9 ] ~ [ 2 3 ] のいずれかに記載の触媒組成物を、前記触媒の良溶媒に溶解して、触媒溶液を得ること、及び、前記触媒溶液の存在下で、オレフィンをヒドロホルミル化反応させることを含む、アルデヒドの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 8 】

本発明によれば、ヒドロホルミル化反応液から、錯体触媒、特に錯体触媒中の高価な長周期型周期表第 8 ~ 1 0 族金属を、高収率で回収することが可能な、アルデヒドの製造方法を提供することができる。

本発明によればまた、このアルデヒドの製造方法により製造されたアルデヒドを用いるアルコールの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、上述したアルデヒドの製造方法において回収された、触媒組成物を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 9 】

【 図 1 】 図 1 は、実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 における凝集物又は晶析物中への高沸点副生物の分配割合とロジウム回収率との関係を示すグラフである。

【 図 2 】 図 2 の ( a ) 図は実施例 2 で得られた凝集後の混合槽の外観写真であって、凝集物が混合槽の内部表面に付着して、反応後の反応液が固液分離した状態の一例である。図 2 の ( b ) 図は比較例 1 で得られた晶析後の混合槽の外観写真であって、晶析物が混合槽の内部表面に付着せず、反応後の反応液が固液分離せず均一なスラリーを形成している状

10

20

30

40

50

態の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

【0041】

特に断らない限り、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。例えば、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

【0042】

#### 1. アルデヒドの製造方法

本発明のアルデヒドの製造方法の第一の実施態様は、触媒存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させること（以下、この工程を「ヒドロホルミル化反応工程」と称す場合がある。）を含む、アルデヒドの製造方法であって、反応帯域から抜き出した（以下、この工程を「反応液抜き出し工程」と称す場合がある。）反応液の一部又は全部に、前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒を含み、粘着性を有する凝集物を析出させること（以下、この工程を「凝集工程」と称す場合がある。）を含む、アルデヒドの製造方法である。

【0043】

さらに、本発明の第一の実施態様のアルデヒドの製造方法においては、前記反応液中に含まれる高沸点副生物の総質量を100質量%としたときに、前記凝集物中に含まれる高沸点副生物の分配割合が4.0質量%以上であることが好ましい。

さらに、本発明の第一の実施態様のアルデヒドの製造方法においては、前記反応液の一部又は全部に前記触媒の貧溶媒を混合槽で混合し、析出させた前記凝集物を、該混合槽の内部表面に付着させること、又は、該混合槽内に凝集状態で沈殿させることができる。

【0044】

本発明のアルデヒドの製造方法の第二の実施態様は、触媒存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させること（以下、この工程を「ヒドロホルミル化反応工程」と称す場合がある。）を含む、アルデヒドの製造方法であって、反応帯域から抜き出した（以下、この工程を「反応液抜き出し工程」と称す場合がある。）反応液の一部又は全部に、前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒を含む凝集物を析出させること（以下、この工程を「凝集工程」と称す場合がある。）を含み、前記反応液中に含まれる前記高沸点副生物の総質量を100質量%としたときに、前記凝集物中への高沸点副生物の分配割合が4.0質量%以上である、アルデヒドの製造方法である。

【0045】

さらに、本発明の第二の実施態様のアルデヒドの製造方法においては、前記反応液の一部又は全部に前記触媒の貧溶媒を混合槽で混合し、析出させた前記凝集物を、該混合槽の内部表面に付着させること、又は、該混合槽内に凝集状態で沈殿させることができる。

【0046】

本発明のアルデヒドの製造方法の第三の実施態様は、触媒の存在下で、オレフィンを水素及び一酸化炭素を含むガスとヒドロホルミル化反応させること（以下、この工程を「ヒドロホルミル化反応工程」と称す場合がある。）を含む、アルデヒドの製造方法において、高沸点副生物が蓄積した反応液の一部又は全部を反応帯域から抜き出し（以下、この工程を「反応液抜き出し工程」と称す場合がある。）、抜き出した反応液に、混合槽内で前記触媒の貧溶媒を混合して、前記触媒及び前記高沸点副生物を含む凝集物を析出させ（以下、この工程を「凝集工程」と称す場合がある。）、析出させた凝集物を、混合槽の内部表面に付着させ、回収すること（以下、この工程を「回収工程」と称す場合がある。）を含む、アルデヒドの製造方法である。

【0047】

なお、本発明において、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出した反応液に、触媒の貧

10

20

30

40

50

溶媒を混合すると、後述の実施例に示されるように、触媒と高沸点副生物を含む粘着性の析出物が析出する。この析出物は粘着性であり、結晶状態ではないため、「晶析物」という文言では十分に表現できないことから、本発明においては、この析出物を「凝集物」と称し、従来法や後述の比較例で析出させた非粘着性の析出物とは区別する。一方、従来法や後述の比較例における非粘着性の析出物は「晶析物」と称す。

また、上記の通り、反応液と触媒の貧溶媒とを混合する槽は、「混合槽」と称し、この「混合槽」内で「凝集物」を「析出」させることを「凝集処理」と称し、この工程を「凝集工程」と称す。

これに対して、従来法や後述の比較例のように、「晶析物」を「析出」させることを「晶析処理」と称す。

10

#### 【0048】

本明細書において「混合槽の内部表面」とは、混合槽内において反応液の流れが遅い部分、反応液の凝集物が攪拌中に押し付けられる部分、又は、混合槽内の突起物の形状を有している部分であり、具体的には、混合槽の底面や内壁、バツフル、攪拌翼や攪拌軸、側管表面等が挙げられる。

また、本明細書において、「反応帯域」及び「ヒドロホルミル化反応帯域」とは、ヒドロホルミル化反応を行うための反応器、及び前記反応器に付随した気液分離器などの反応器周辺機器を含む帯域のことをいう。

#### 【0049】

本発明の触媒組成物は、触媒及び高沸点副生物を含む触媒組成物であって、前記触媒が、長周期型周期表第8～10族金属-有機リン系錯体触媒であり、前記高沸点副生物の含有割合が、前記触媒組成物の総質量100%として、30質量%以上である、触媒組成物である。

20

#### 【0050】

まず、本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様（以下、これらをまとめて「本発明」と称す場合がある。）に係るヒドロホルミル化反応について説明し、続いて反応液抜き出し工程、凝集工程及び回収工程について、各工程毎に説明する。

#### 【0051】

〔ヒドロホルミル化反応〕

〔触媒〕

本発明において、ヒドロホルミル化反応に用いる触媒としては、オレフィンのヒドロホルミル化反応に触媒作用を有するものであればよく、特に制限はない。反応活性に優れることから、ヒドロホルミル化反応に用いる触媒としては、長周期型周期表第8～10族金属（以下、「第8～10族金属」という。）-有機リン系錯体触媒を用いることが好ましい。

30

#### 【0052】

本発明において、第8～10族金属とは、長周期型周期表において、8～10族に属する金属である。なかでも、ルテニウム、コバルト、ロジウム、パラジウム及び白金が触媒にした際に活性が高いため好ましく、特にロジウムは活性が高いためより好ましく用いられる。

40

#### 【0053】

第8～10族金属-有機リン系錯体触媒を形成するための有機リン系配位子化合物としては、第8～10族金属に対して単座配位子又は多座配位子として機能常用の任意の3価有機リン系化合物を用いることができる。このうち、単座配位子となる有機リン系化合物としては、下記式（I）で表される第三トリオルガノホスフィンが挙げられる。

#### 【0054】

50

## 【化 1】



## 【0055】

(式(I)中、Rはそれぞれ独立して、置換又は非置換の1価の炭化水素基を表す。)

## 【0056】

Rで示される1価の炭化水素基としては、通常炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数3~12のアリール基、炭素数6~24のアルキルアリール基、炭素数6~24のアリールアルキル基等が挙げられる。即ち、上記トリオルガノホスフィン、例えばトリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン、アルキルアリールホスフィン、シクロアルキルアリールホスフィン、アルキルシクロアルキルホスフィン等である。

## 【0057】

1価の炭化水素基が有し得る置換基としては、限定されるものではないが、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

## 【0058】

トリオルガノホスフィンの具体例としては、例えば、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン、モノブチルジフェニルホスフィン、ジプロピルフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィンなどが挙げられる。これらの中でも、活性が低いため化学的に安定で、かつ入手し易いことから、トリフェニルホスフィンが好ましい。

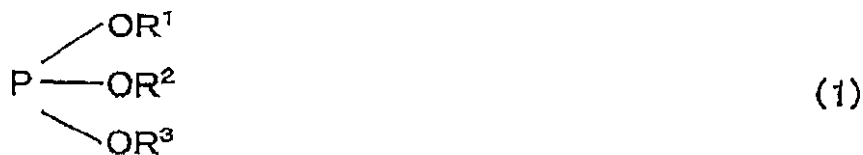
## 【0059】

3価有機リン系化合物のその他の例としては、例えば、下記の式(1)~(10)で表される3価のホスファイト化合物を用いることができる。

## 【0060】

<式(1)で表される3価のホスファイト化合物>

## 【化 2】



## 【0061】

(式(1)式中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有してもよい1価の炭化水素基を表す。)

## 【0062】

R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>で示される置換基を有してもよい1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などが挙げられる。

## 【0063】

式(1)で示される化合物の具体例としては、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、n-ブチルジエチルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリ-n-プロピルホスファイト、トリ-n-オクチルホスファイト、トリ-n-ドデシルホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリナフチルホスファイト等のトリアリールホスファイト；ジメチルフェニルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト等のアルキルアリールホスフ

10

20

30

40

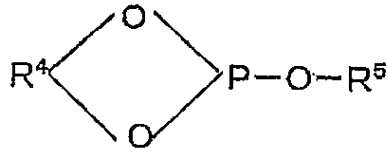
50

アイトなどが挙げられる。また、例えば、特開平 6 - 1 2 2 6 4 2 号公報に記載のビス ( 3 , 6 , 8 - トリ - t - ブチル - 2 - ナフチル ) フェニルホスファイト、ビス ( 3 , 6 , 8 - トリ - t - ブチル - 2 - ナフチル ) ( 4 - ビフェニル ) フェニルホスファイトなどを用いてもよい。これらの中で最も好ましいのはトリフェニルホスファイトである。

【 0 0 6 4 】

< 式 ( 2 ) で表される 3 価のホスファイト化合物 >

【 化 3 】



(2)

10

【 0 0 6 5 】

( 式 ( 2 ) 中、 $R^4$  は置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基を表す。 $R^5$  は置換基を有してもよい 1 価の炭化水素基を表す。 )

【 0 0 6 6 】

$R^4$  の置換基を有してもよい 2 価の炭化水素基としては、炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでもよいアルキレン基；炭素鎖の中間に酸素、窒素、硫黄原子などを含んでもよいシクロアルキレン基；フェニレン、ナフチレンなどの 2 価の芳香族基；2 価の芳香環が直接、又は中間にアルキレン基や酸素、窒素、硫黄などの原子を介して結合した 2 価の芳香族基；2 価の芳香族基とアルキレン基とが直接、又は中間に酸素、窒素、硫黄などの原子を介して結合したものなどが挙げられる。

20

【 0 0 6 7 】

$R^5$  の 1 価の炭化水素基としては、アルキル基、アリアル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

【 0 0 6 8 】

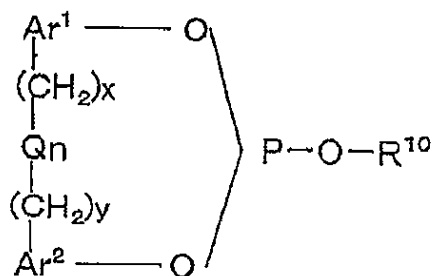
式 ( 2 ) で表される化合物としては、例えば、ネオペンチル ( 2 , 4 , 6 - t - ブチル - フェニル ) ホスファイト、エチレン ( 2 , 4 , 6 - t - ブチル - フェニル ) ホスファイト等の米国特許第 3 4 1 5 9 0 6 号公報記載の化合物などが挙げられる。

30

【 0 0 6 9 】

< 式 ( 3 ) で表される 3 価のホスファイト化合物 >

【 化 4 】



(3)

40

【 0 0 7 0 】

( 式 ( 3 ) 中、 $R^{10}$  は上記式 ( 2 ) における  $R^5$  と同義である。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリアル基を表す。 $x$  及び  $y$  は、それぞれ独立して、0 又は 1 を表す。 $Q$  は  $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-SiR^{14}R^{15}$  及び  $-CO-$  よりなる群から選ばれる架橋基である。 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、フェニル基、トリル基又はアニシル基を表す。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表す。 $n$  は 0 又は 1 を表す。 )

50

## 【 0 0 7 1 】

式(3)で表される3価のホスファイト化合物としては、具体的には1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル-(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト等の米国特許第4599206号公報記載の化合物、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル(2-t-ブチル-4-メトキシフェニル)ホスファイト等の米国特許第4717775号公報記載の化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 7 2 】

<式(4)で表される3価のホスファイト化合物>

## 【化5】



10

## 【 0 0 7 3 】

(式(4)中、R<sup>6</sup>は環状又は非環状の置換基を有してもよい3価の炭化水素基を表す。)

## 【 0 0 7 4 】

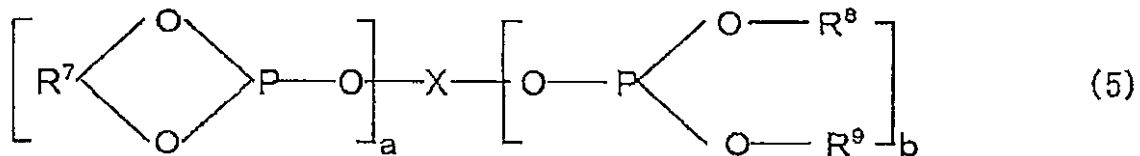
式(4)で表される化合物としては、例えば、4-エチル-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ-[2,2,2]-オクタン等の米国特許第4567306号公報記載の化合物などが挙げられる。

20

## 【 0 0 7 5 】

<式(5), (6)で表される3価のホスファイト化合物>

## 【化6】



30

## 【 0 0 7 6 】

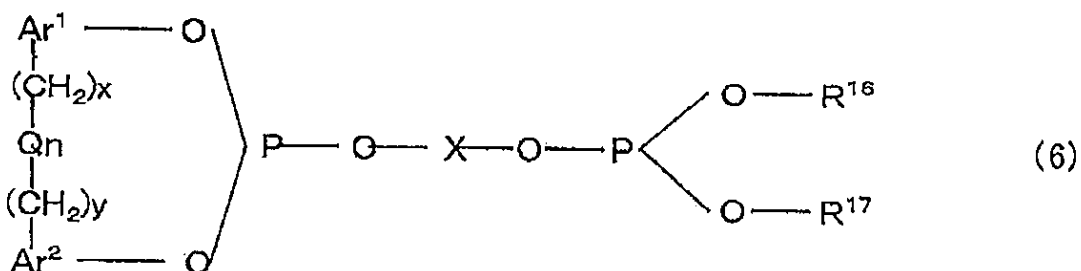
(式(5)中、R<sup>7</sup>は上記式(3)におけるR<sup>4</sup>と同義である。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有してもよい炭化水素基を表す。a及びbはそれぞれ0~6の整数を表す。aとbの和は2~6である。Xは(a+b)価の炭化水素基を表す。)

## 【 0 0 7 7 】

式(5)で表される化合物のうち、好ましいものとしては、例えば、下記式(6)で表される化合物が挙げられる。また、特開昭62-116535号公報および特開昭62-116587号公報に記載の化合物が含まれる。

## 【 0 0 7 8 】

## 【化7】



40

## 【 0 0 7 9 】

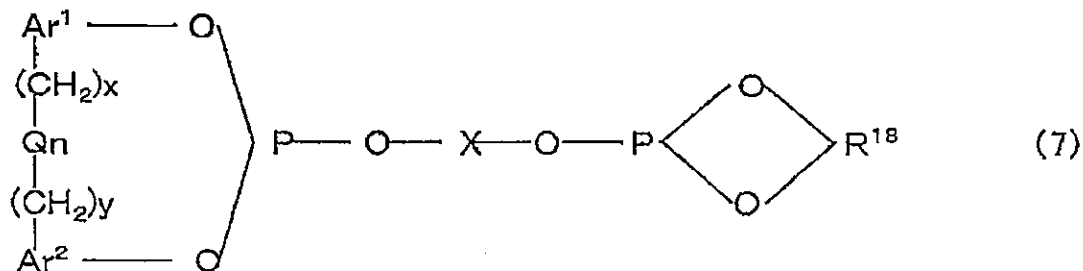
50

(式(6)中、Xはアルキレン、アリーレンおよび  $-Ar^1-(CH_2)_x-Qn-(CH_2)_y-Ar^2-$  からなる群から選ばれる2価の基を表す。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Q、x、y、nは上記式(3)におけるAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Q、x、y、nと同義である。)

【0080】

<式(7)で表される3価のホスファイト化合物>

【化8】



10

【0081】

(式(7)中、X、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Q、x、y、nは上記式(3)におけるX、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Q、x、y、nと同義である。R<sup>18</sup>は上記式(2)におけるR<sup>4</sup>と同義である。)

【0082】

<式(8)で表される3価のホスファイト化合物>

【化9】



20

【0083】

(式(8)中、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基を表し、かつ少なくとも一方の芳香族炭化水素基は、酸素原子が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に炭化水素基を有している。mは2~4の整数を表す。各-O-P(OR<sup>19</sup>)(OR<sup>20</sup>)基は互いに異なっていてもよい。Xは置換基を有してもよいm価の炭化水素基を表す。)

30

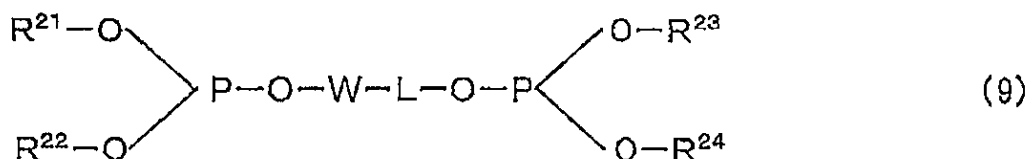
【0084】

式(8)で表される化合物の中で、例えば、特開平5-178779号公報に記載の化合物が好ましい。

【0085】

<式(9)で表される3価のホスファイト化合物>

【化10】



40

【0086】

(式(9)中、R<sup>21</sup>~R<sup>24</sup>は、それぞれ独立して置換基を有してもよい炭化水素基を表す。R<sup>21</sup>とR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>は互いに結合して環を形成していてもよい。Wは置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。Lは置換基を有していてもよい飽和又は不飽和の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

50



3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。それらの中でも、6 ~ 14 個の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましく、6 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基がより好ましい。

## 【0095】

$R^{31}$  及び  $R^{41}$  としては、4 ~ 20 個の炭素原子を有する第3級アルキル基が好ましく、4 ~ 7 個の炭素原子を有する第3級アルキル基がより好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。 $R^{31}$  及び  $R^{41}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

## 【0096】

$R^{31}$  及び  $R^{41}$  が *t*-ブチル基であれば、*t*-ブチル基の高さにより、式(11)で表される化合物の加水分解に対する安定化効果が十分に得られる。以上の理由より、 $R^{31}$  及び  $R^{41}$  は *t*-ブチル基が特に好ましい。

## 【0097】

$R^{32}$  及び  $R^{42}$  は、それぞれ独立に、水素原子、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基及びアルコキシ基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基及びシクロアルコキシ基、2 ~ 20 個の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基及びアリールオキシ基、7 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基及びアリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基並びにハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表す。

## 【0098】

1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

## 【0099】

1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。それらの中でも、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基が好ましい。

3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基としては、例えばシクロペンチルオキシ基等が挙げられる。

## 【0100】

2 ~ 20 個の炭素原子を有するジアルキルアミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。

6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

7 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルアリール基としては、例えば *p*-トリル基、*o*-トリル基等が挙げられる。

## 【0101】

7 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルアリールオキシ基としては、例えば 2, 3-キシレノキシ基等が挙げられる。

7 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル基としては、例えばベンジル基等が挙げられる。

7 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルコキシ基としては、例えば 2-(2-ナフチル)エトキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0102】

$R^{32}$ 及び $R^{42}$ は、水素原子であることが好ましい。この位置における置換基は、ヒドロホルミル化反応に対する反応性の改善効果や式(11)で表される化合物自体の安定化効果に対する寄与が小さい。そのため、該化合物の製造コストを抑える観点から、最も単純な置換基である水素原子であることが好ましい。

## 【0103】

$R^{33}$ 及び $R^{43}$ は、それぞれ独立に、水素原子、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、6~20個の炭素原子を有するアリール基並びに7~20個の炭素原子を有するアルキルアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選ばれるものを表す。

10

## 【0104】

1~20個の炭素原子を有するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基が挙げられる。中でも4~20個の炭素原子を有するものが好ましく、4~10個の炭素原子を有するものが特に好ましい。更に芳香環と結合する炭素原子が第3級のもものが好ましく、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等が例示される。

## 【0105】

3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。それらの中でも、6~14個の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましく、6~10個の炭素原子を有するシクロアルキル基がより好ましい。

20

6~20個の炭素原子数を有するアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

7~20個の炭素原子数を有するアルキルアリール基としては、例えば*p*-トリル基、*o*-トリル基等が挙げられる。

7~20個の炭素原子数を有するアリールアルキル基としては、例えばベンジル基等が挙げられる。

## 【0106】

$R^{33}$ 及び $R^{43}$ は、それぞれ独立に、4~20個の炭素原子を有する第3級アルキル基であることが好ましく、4~7個の炭素原子を有する第3級アルキル基であることがより好ましく、*t*-ブチル基であることが特に好ましい。

30

## 【0107】

$R^{34}$ 及び $R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、1~12個の炭素原子を有するアルキル基、3~12個の炭素原子を有するシクロアルキル基、1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基、シリル基、シロキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表す。

## 【0108】

1~12個の炭素原子を有するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、デシル基のような直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられる。

40

3~12個の炭素原子を有するシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

1~12個の炭素原子を有するアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

## 【0109】

シリル基としては、例えばトリメチルシリル基等が挙げられる。

シロキシ基としては、例えばシリル基及びトリメチルシロキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

50

## 【0110】

これらの内、 $R^{34}$ 及び $R^{44}$ が、それぞれ独立に、メチル基やエチル基のような1~3個の炭素原子を有するアルキル基、メトキシ基やエトキシ基のような1~3個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、1~3個の炭素原子を有するアルキル基であることがより好ましく、 $R^{34}$ 及び $R^{44}$ がメチル基であることが特に好ましい。

## 【0111】

$R^{34}$ 及び $R^{44}$ として1~3個の炭素原子を有するアルキル基といった小さな基、特にメチル基が好ましい。その理由としては、ヒドロホルミル化反応をスムーズに進行させ、かつ、式(11)で表される化合物の安定性向上が両立できる点が挙げられる。

## 【0112】

$Z^1 \sim Z^4$ は、それぞれ独立に、6~20個の炭素原子を有するアリール基である。該アリール基は置換基を有していてもよい。 $Z^1$ と $Z^2$ 及び $Z^3$ と $Z^4$ のいずれも、互いに結合していない。

## 【0113】

特に、 $Z^1 \sim Z^4$ としては、それぞれ独立に、酸素原子と結合する炭素原子に隣接する芳香環炭素原子に置換基を有さないか、または該芳香環炭素原子に置換基を有していても、該置換基の炭素原子数が0~2個であるものが好ましい。

## 【0114】

$Z^1 \sim Z^4$ が、酸素原子と結合する炭素原子に隣接する芳香環炭素原子に置換基を有する場合、該置換基は、それぞれメチル基及びエチル基等の1~2個の炭素原子を有する基、トリフルオロメチル基、シアノ基及びニトロ基並びに塩素原子及びフッ素原子等のハロゲン原子等からなる群から選ばれることが好ましい。

## 【0115】

$Z^1 \sim Z^4$ が、上記芳香環炭素原子以外の他の位置に置換基を有する場合、該置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18、好ましくは6~10のアリール基等が挙げられる。該置換基としては、その他に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオルメチル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、チオニル基等が挙げられる。 $Z^1 \sim Z^4$ はそれぞれ、これらの置換基を1~5個有してもよい。

## 【0116】

$Z^1 \sim Z^4$ として好適なものとしては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,3-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-フェニルフェニル基、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル基、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、4-クロロ-1-ナフチル基、2-ニトロ-1-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基等が挙げられる。

## 【0117】

中でも1-ナフチル基または2-ナフチル基が、配位子の熱的安定性の向上およびヒドロホルミル化反応によってアルデヒド類を製造する際の直鎖型アルデヒド類製造の選択率

10

20

30

40

50

向上という観点で好ましい。

【0118】

式(11)で表されるビスホスファイト化合物としては、 $R^{31}$ 及び $R^{41}$ が、それぞれ独立に、4～20個の炭素原子を有する第3級アルキル基であり、 $R^{32}$ 及び $R^{42}$ が水素原子であり、 $R^{33}$ 及び $R^{43}$ が、それぞれ独立に、4～20個の炭素原子を有する第3級アルキル基であり、並びに $R^{34}$ 及び $R^{44}$ が、それぞれ独立に、1～3個の炭素原子を有するアルキル基、1～3個の炭素原子を有するアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるものであるビスホスファイト化合物が好ましい。その中でも $Z^1 \sim Z^4$ が、それぞれ独立に、酸素原子と結合する炭素原子に隣接する芳香環炭素原子に置換基を有さないか、または該芳香環炭素原子に、1～2個の炭素原子を有する置換基を有し、かつ、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれもが互いに結合していないビスホスファイト化合物が好ましい。

10

【0119】

更に式(11)で表されるビスホスファイト化合物としては、 $R^{31}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{33}$ 及び $R^{43}$ が、それぞれ独立に、4～7個の炭素原子を有する第3級アルキル基であり、 $R^{32}$ 及び $R^{42}$ が水素原子であり、並びに $R^{34}$ 及び $R^{44}$ が、それぞれ独立に、1～3個の炭素原子を有するアルキル基であるビスホスファイト化合物がより好ましい。その中でも $Z^1 \sim Z^4$ が、それぞれ独立に、1-ナフチル基または2-ナフチル基であるビスホスファイト化合物がより好ましく、 $R^{31}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{33}$ 及び $R^{43}$ がt-ブチル基であり、並びに $R^{34}$ 及び $R^{44}$ がメチル基であるビスホスファイト化合物が特に好ましい。







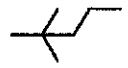



20

【0120】

上記した式(11)で表されるビスホスファイト化合物の例を以下に示す。以下の各式における符号の意味は次の通りである。

【0121】

【化13】

	: メチル基
	: エチル基
	: n-プロピル基
	: i-プロピル基
	: t-ブチル基
	: t-ペンチル基
	: t-ヘキシル基
	: 1, 1, 2-トリメチルプロピル基
	: メトキシ基
	: アダマンチル基

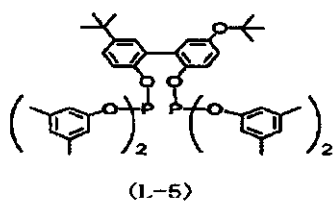
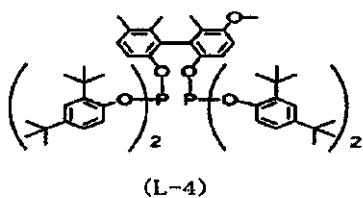
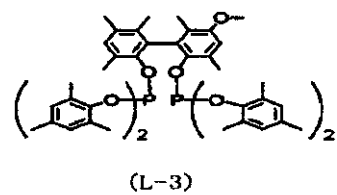
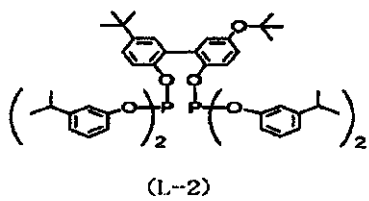
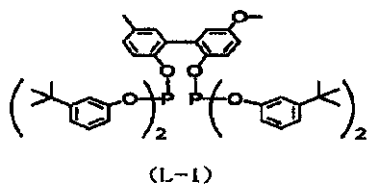
30

40

【0122】

50

【化 1 4】



【 0 1 2 3】

10

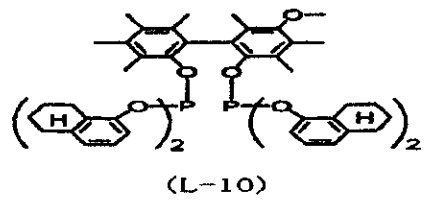
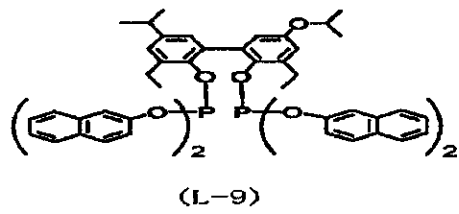
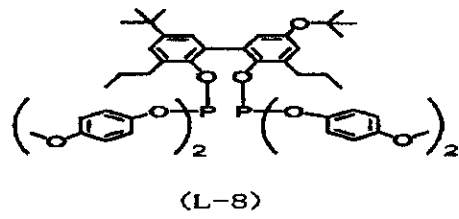
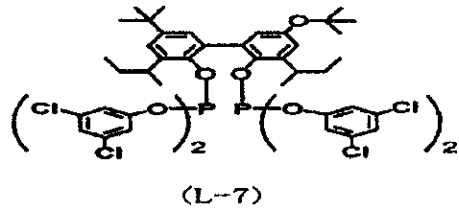
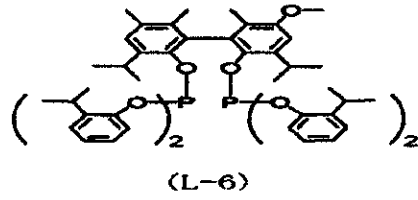
20

30

40

50

【化 1 5】



【 0 1 2 4】

10

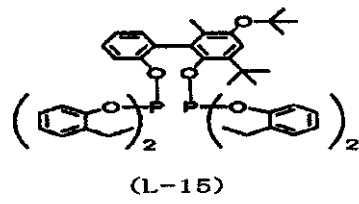
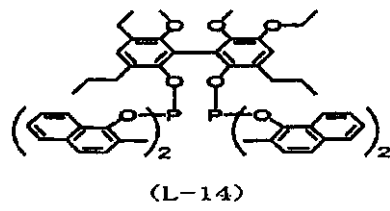
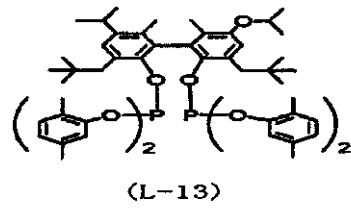
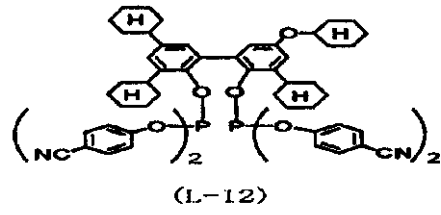
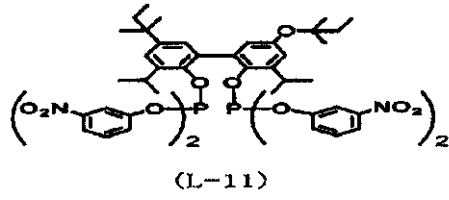
20

30

40

50

【化 1 6】



【 0 1 2 5】

10

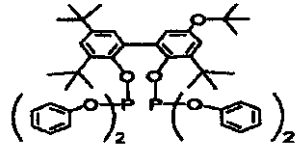
20

30

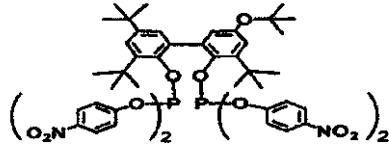
40

50

【化 1 7】

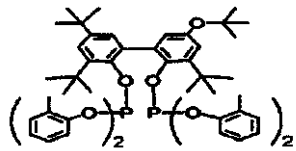


(L-26)



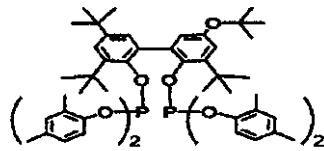
(L-27)

10

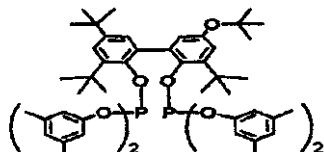


(L-28)

20



(L-29)



(L-30)

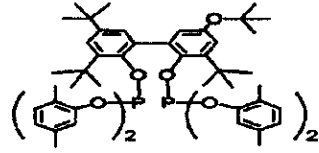
30

【 0 1 2 6】

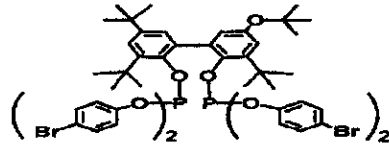
40

50

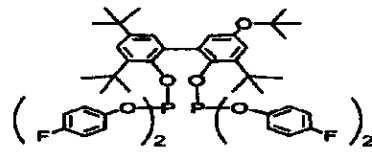
【化 1 8】



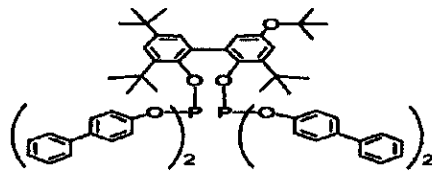
(L-31)



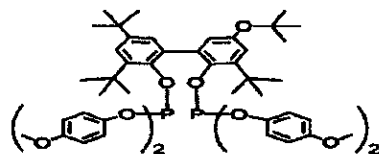
(L-32)



(L-33)



(L-34)



(L-35)

【 0 1 2 7】

10

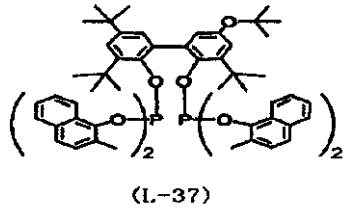
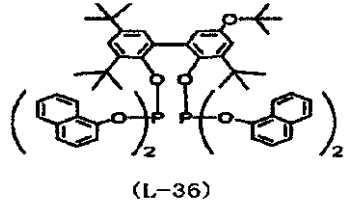
20

30

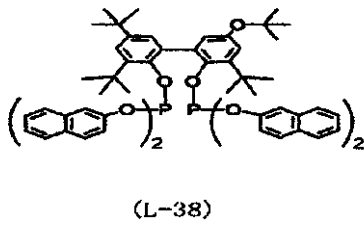
40

50

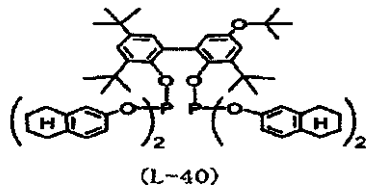
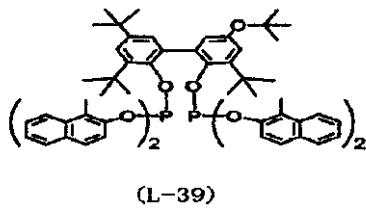
【化 1 9】



10



20



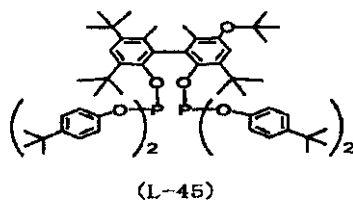
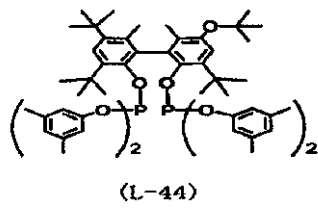
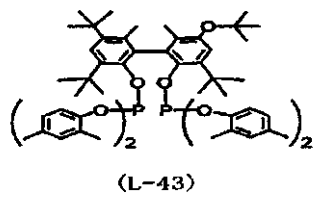
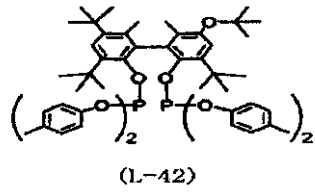
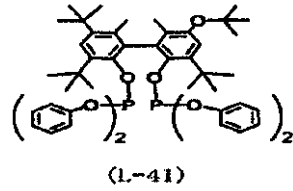
30

【 0 1 2 8】

40

50

【化 2 0】



【 0 1 2 9】

10

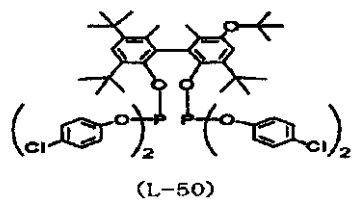
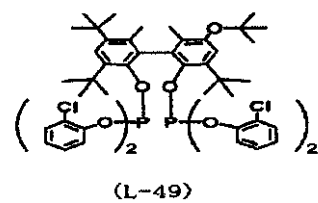
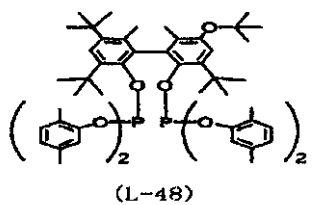
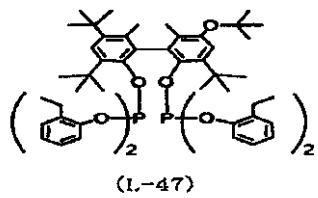
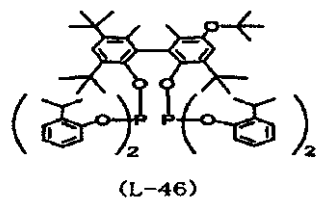
20

30

40

50

【化 2 1】



10

20

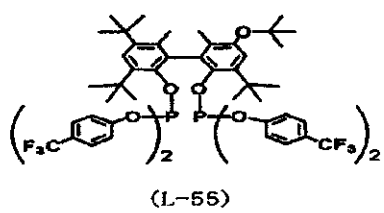
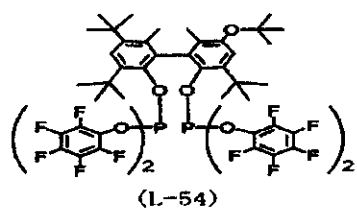
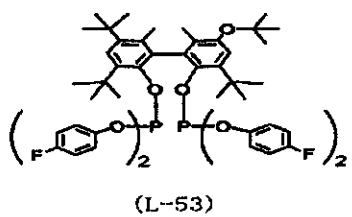
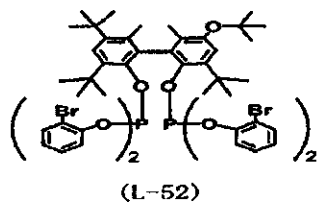
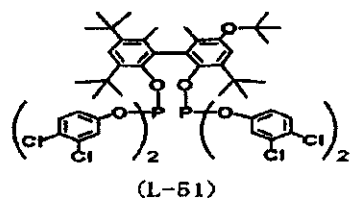
30

【 0 1 3 0 】

40

50

【化 2 2】



【 0 1 3 1】

10

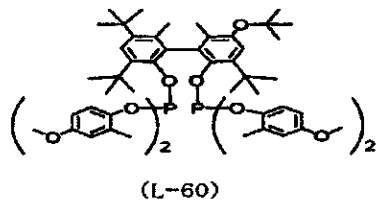
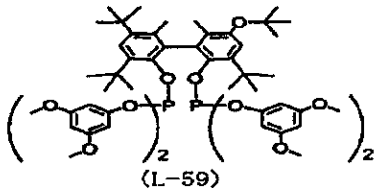
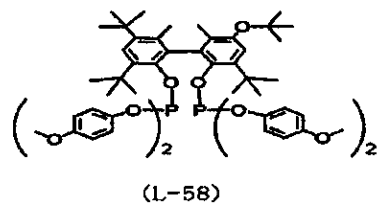
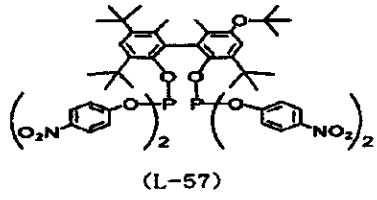
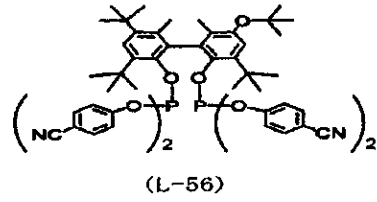
20

30

40

50

【化 2 3】



10

20

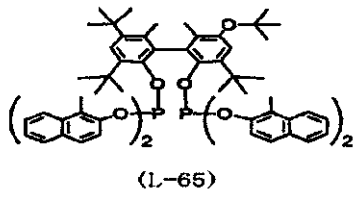
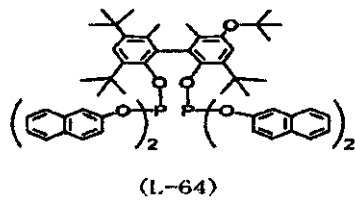
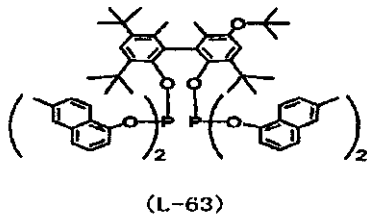
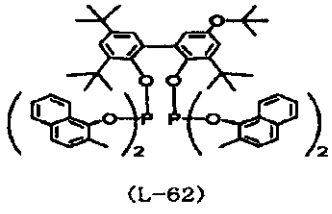
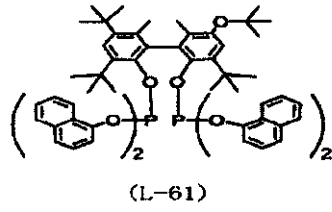
30

【 0 1 3 2】

40

50

【化 2 4】



10

20

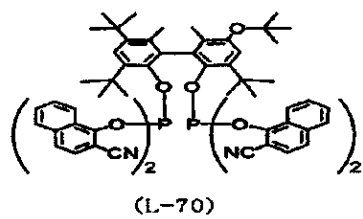
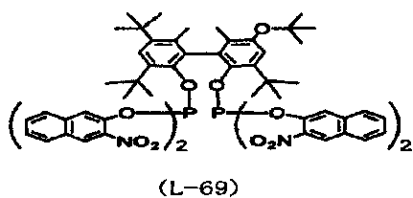
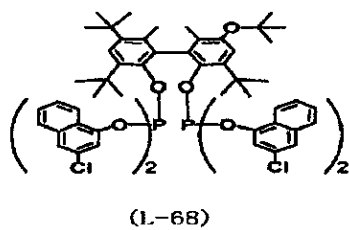
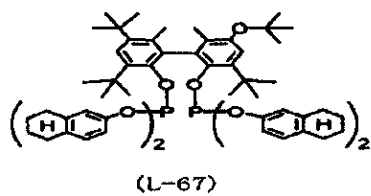
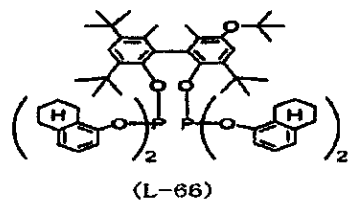
30

【 0 1 3 3】

40

50

【化 2 5】



【 0 1 3 4】

10

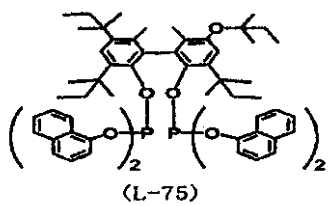
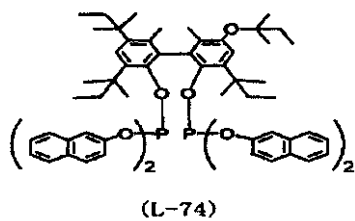
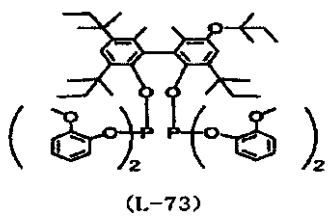
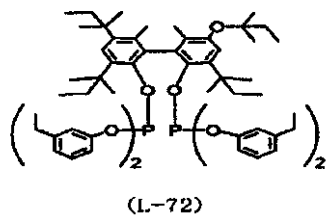
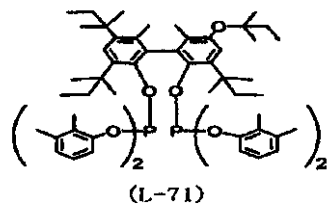
20

30

40

50

【化 2 6】



10

20

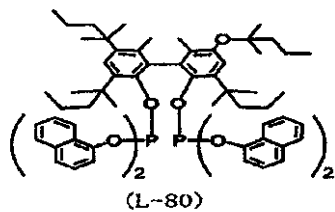
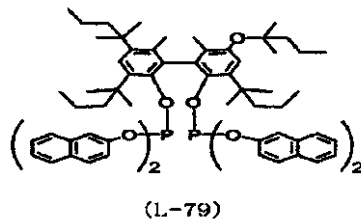
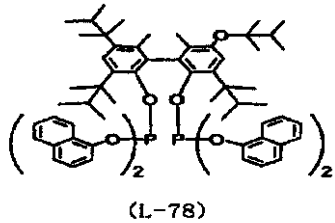
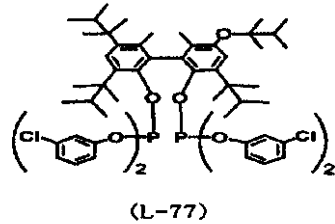
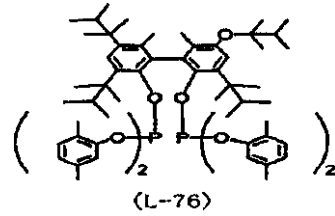
30

【 0 1 3 5】

40

50

## 【化 27】



10

20

30

## 【0136】

式(11)で表されるビスホスファイト化合物は、国際公開第2019/039565号に記載の方法で製造することができる。

## 【0137】

これらの有機リン系配位子化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよいが、通常は1種のみが用いられる。

## 【0138】

有機リン系配位子化合物としては、特に限定されるものではないが、ヒドロホルミル化反応における触媒の反応活性と耐熱分解性に優れる観点から、前記式(10)で表されるホスファイト化合物又は前記式(11)で表されるビスホスファイト化合物が好ましく、特に式(11)で表されるビスホスファイト化合物が好ましい。

即ち、本発明で用いる第8～10族金属-有機リン系錯体触媒は、第8～10族金属-ホスファイト系錯体触媒であることが好ましい。

## 【0139】

第8～10族金属-有機リン系錯体触媒は、長周期型周期表第8～10族金属化合物(以下、「第8～10族金属化合物」という。)と有機リン系配位子化合物とから公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。第8～10族金属化合物と有機リン系配

40

50

位子化合物とを反応帯域に供給して反応帯域内で錯体を形成させてもよい。この場合、有機リン系配位子化合物はそのまま反応帯域に導入してもよいが、取扱やすさ等を考慮すると、反応媒体に溶解させて導入するのが好ましい。

【0140】

第8～10族金属化合物としては、例えば塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化ルテニウム、塩化白金、臭化ロジウム、沃化ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸ロジウム、硝酸パラジウム、塩化ロジウムアンモニウム、塩化ロジウムナトリウム等の水溶性の無機塩又は無機錯化合物；ギ酸ロジウム、酢酸ロジウム、酢酸パラジウム、プロピオン酸ロジウム、プロピオン酸パラジウム、オクタン酸ロジウム等の水溶性有機酸塩；等を挙げることができる。また、それぞれの金属の錯体種を用いてもよい。その中でも反応活性及び触媒コストに優れる観点から、酢酸ロジウムを用いるのが好ましい。

10

【0141】

[ヒドロホルミル化反応工程]

ヒドロホルミル化反応は、第8～10族金属-有機リン系錯体触媒等の触媒の存在下に、オレフィンの水素及び一酸化炭素と反応させることにより行われる。

該オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、炭素数が2～20のオレフィンが挙げられる。炭素数が2～20のオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテン等のα-オレフィン、2-ブテン、2-ペンテン、3-ヘキセン、4-オクテン等の内部オレフィンが挙げられる。

【0142】

ヒドロホルミル化反応の反応媒体としては、原料のオレフィン及び第8～10族金属-有機リン系錯体触媒等の触媒を溶解し、生成するアルデヒドより高沸点で反応阻害作用のない溶媒が好ましい。ヒドロホルミル化反応で使用できる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；酢酸ブチル及び酪酸ブチルエステル等のエステル類；あるいはケトン類等が挙げられる。

20

【0143】

反応媒体中の触媒の濃度は、第8～10族金属等の金属原子換算で、通常1質量ppm～10質量%であり、配位子として用いられるホスファイト化合物等の有機リン系配位子化合物は、錯体触媒の安定性を増大させる等のために通常は過剰量を反応媒体中に存在させる。

30

【0144】

ヒドロホルミル化反応は公知の条件で行うことができる。例えば、第8～10族金属-有機リン系錯体触媒の中でも特にロジウム-ホスファイト系錯体触媒を用いた場合には、反応条件は、通常以下の範囲内で適宜選択される。

水素分圧：0.01～20MPaG

一酸化炭素分圧：0.01～20MPaG

全圧：0.02MPaG～30MPaG

水素分圧/一酸化炭素分圧：0.1～10

反応温度：60～200

Rh(ロジウム)濃度：数質量ppm～数質量%

P(遊離有機リン配位子)/Rh：2～10000(モル比率)

反応時間：数分～10数時間

40

【0145】

ヒドロホルミル化反応では、炭素数がn(nは、例えば、2～20の整数)の原料オレフィンから、炭素数がn+1のアルデヒドを得ることができる。このようなアルデヒドとしては、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド及びデシルアルデヒド等が挙げられる。通常、アルデヒドは、直鎖体と分岐鎖体の混合物として得られる。

【0146】

50

ヒドロホルミル化反応は、通常、流通式の反応器を用いて上記反応条件で行われるが、回分式の反応器を使用することもできる。

【0147】

流通反応（上記流通式の反応器を用いた場合の反応）の方式として主なものに、ストリッピング方式と液循環方式がある。

【0148】

ストリッピング方式は、触媒を含む反応液を反応器内に保持し、オレフィン及びオキソガスを連続的に供給し、反応によって生成したアルデヒドを反応器内で気化させ、系外に取り出す方法である。

【0149】

液循環方式は、オレフィン及びオキソガス並びに触媒を含む反応媒体を連続的に反応器に供給する方法で、生成したアルデヒド、触媒及び反応媒体等を含む反応液が連続的に反応器外に抜き出される方法である。この反応器から抜き出された反応液は、例えば未反応ガスによるストリッピングや蒸留等の分離操作によって、生成アルデヒドと触媒を含む反応液とに分離される。得られた生成アルデヒドは系外に抜き出され、触媒を含む反応液（本発明において、この反応液が反応液抜き出し工程で抜き出す反応液に該当する。）は、通常は反応液中の高沸点副生物を、蒸留等の公知の分離操作を用いて除去した後に、反応器内に戻されリサイクルされる。

本発明においては、後述する凝集工程において、反応液中の高沸点副生物の含有量を調整することにより、得られる凝集物の粘着性を制御することができる。

【0150】

ストリッピング方式の場合、反応器内に保持されている触媒を含む反応液中にヒドロホルミル化反応の副生物である高沸点副生物が蓄積する。このため、通常、高沸点副生物と触媒を含む反応液（本発明において、この反応液が反応液抜き出し工程で抜き出す反応液に該当する。）の一部を間欠的に反応帯域外に抜き出す。

液循環方式の場合、触媒を含む反応液のリサイクルを続けると反応帯域に副生物である高沸点副生物が蓄積する。このため、連続的または間欠的に、高沸点副生物と触媒を含む反応液（本発明において、この反応液が反応液抜き出し工程で抜き出す反応液に該当する。）の一部を反応帯域外に抜き出す。

反応帯域、即ち、反応器から抜き出す反応液の量は、高沸点副生物の生成量に応じて適宜決めればよい。

【0151】

通常、反応帯域外に反応液を抜き出した場合には、抜き出された反応液に含まれる触媒に対応する量の触媒を新たに反応帯域に供給する。本発明では、抜き出した反応液に凝集工程を行って反応帯域に戻すことで、新たに供給する触媒量を低減することができる。特に第8～10族金属については殆ど補給なしで反応を維持することもできる。

【0152】

前記高沸点副生物の構成成分は多岐にわたり複雑であるが、主としてヒドロホルミル化反応の目的生成物であるアルデヒドが縮合することにより生成するアルデヒド縮合物等であり、生成アルデヒドよりも高沸点のものであり、単なるアルデヒドの蒸留工程では除去し得ない高沸点物である。このような高沸点副生物として、具体的には、生成アルデヒドの二量体であるアルドール、生成アルデヒドの二量体であり該生成アルデヒドのティシチエンコ反応等で生成するエステル系化合物、該アルドールの脱水生成物である不飽和アルデヒド、該不飽和アルデヒドの水添生成物である飽和アルデヒドおよび飽和アルコール、生成アルデヒドとその水添物であるアルコールとの反応により得られるヘミアセタールの脱水生成物である不飽和エーテル、該ヘミアセタールと生成アルデヒドとの反応により得られるアセタール、生成アルデヒドの三量体等が挙げられる。

【0153】

触媒として第8～10族金属-ホスファイト系錯体触媒を用いた場合、上記高沸点副生物が蓄積した反応液中には、ホスファイトやホスファイトが分解して生成したホスホネー

10

20

30

40

50

ト、亜リン酸等が存在する。

【 0 1 5 4 】

第 8 ~ 1 0 族金属としてロジウムを用いた場合を例にとると、上記高沸点副生物が蓄積した反応液中には、以下の ( a ) ~ ( b ) 等のロジウム錯体が存在する。

( a ) ロジウム ( R h ) に一酸化炭素及び前記式 ( 1 1 ) で表されるビスホスファイトが配位した錯体：例えば  $RhH(CO)_2$  (ビスホスファイト) や  $RhH(CO)$  (ビスホスファイト)

( b ) ロジウムが複数結合し、これに一酸化炭素及び前記式 ( 1 1 ) で表されるビスホスファイトが配位したロジウムクラスター錯体：例えば  $[Rh(CO)(\text{ビスホスファイト})]_2$  や  $[Rh(CO)_2(\text{ビスホスファイト})]_2$

以上ではロジウムを例に説明したが、他の第 8 ~ 1 0 族金属でも同様である。

【 0 1 5 5 】

[ 反応液抜き出し工程 ]

反応液抜き出し工程は、高沸点副生物が蓄積した反応液の一部又は全部をヒドロホルミル化反応帯域から抜き出す工程であり、具体的には、上記のようなヒドロホルミル化反応を行いながら、ヒドロホルミル化反応により生成したアルデヒド、触媒及び反応媒体等を含む反応液を、反応器外に抜き出す工程である。

【 0 1 5 6 】

ヒドロホルミル化反応帯域における反応液には 4 0 ~ 8 0 質量 % 程度の高沸点副生物が含まれている。この高沸点副生物を含有する反応液に対して、凝集工程で触媒の貧溶媒を添加混合して触媒及び高沸点副生物を含む凝集物を晶析させる。これにより、前掲の特許文献 1 ~ 4 に開示されているように、高沸点副生物を可能な限り除いた状態で晶析を行って析出した結晶を濾過処理して、触媒の結晶を晶析母液から分離する方法に比べて、濾過処理における触媒のロス分をなくし、触媒を高い回収率で回収することができる。

【 0 1 5 7 】

反応液抜き出し工程では、必要に応じて、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出したヒドロホルミル化反応液を、該反応液中の軽沸点成分を除去した後に、凝集工程に供給してもよい。反応液から軽沸点成分を除去するには、蒸留等の公知の分離操作を用いることができる。

【 0 1 5 8 】

触媒としてロジウム - ホスファイト錯体触媒を用いた場合、反応液抜き出し工程で抜き出された反応液、即ち、凝集処理前の反応液は、通常、以下のような組成であり、この反応液に対して次の凝集工程を行う。

【 0 1 5 9 】

( 反応液抜き出し工程で抜き出された反応液の組成 )

錯体触媒中のロジウム原子： 5 0 ~ 2 0 0 0 質量 p p m

ホスファイト化合物： 1 0 0 0 質量 p p m ~ 3 質量 %

n - アルデヒド： 1 ~ 3 0 質量 %

その他の成分 ( 各種錯体、高沸点副生物等 )： 4 0 ~ 8 0 質量 %

【 0 1 6 0 】

なお、「その他の成分」に含まれる「各種錯体」とは、上述した [ ヒドロホルミル化反応工程 ] の項において挙げた、高沸点副生物が蓄積した反応液中に含まれる種々のロジウム錯体のことをいう。

【 0 1 6 1 】

[ 凝集工程 ]

凝集工程では、反応液抜き出し工程で抜き出した反応液に触媒の貧溶媒 ( 以下、単に「貧溶媒」と称す場合がある。 ) を添加混合して触媒及び高沸点副生物を含む凝集物を析出させる。

【 0 1 6 2 】

具体的には、抜き出した反応液と貧溶媒を混合槽に投入して凝集物を析出させる。

10

20

30

40

50

## 【0163】

貧溶媒とは、反応液よりも第8～10族金属化合物の溶解度が小さいものである。貧溶媒は、反応液と均一相を保つものであり、かつ反応帯域で反応に関与しないものが好ましい。

## 【0164】

貧溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール(n-、i-)、ブタノール(n-、i-、t-)、アセトン及びそれらと水の混合物が挙げられる。

第8～10族金属-ホスファイト系錯体触媒の回収率の観点から、水とアルコールとの混合物が好ましく、特に水と炭素数1～3のアルコールとの混合物が好ましい。この混合物中の水の含有割合は、混合物100質量%に対して12～40質量%であることが好ましく、13～25質量%であることがより好ましく、15～22質量%であることがさらに好ましい。水の含有割合が、下限以上であると錯体の溶解度の理由から錯体触媒の回収率が高くなる。水の含有割合が上限以下であると反応液が均一相になりやすく、錯体触媒の回収率を良好に維持できる。

10

## 【0165】

貧溶媒と反応液の混合比(質量比)は、貧溶媒の種類、反応液の組成にもよるが、貧溶媒：反応液が5：1～15：1が好ましく、6：1～10：1がより好ましく、7：1～9：1がさらに好ましい。貧溶媒の比率が上限以下であると貧溶媒に溶解する錯体触媒の溶解量が低下して触媒の回収率が高くなり、凝集物回収装置を小さくできる。貧溶媒の比率が下限以上であると反応液が均一相になりやすく、錯体触媒の回収率を良好に維持できる。

20

## 【0166】

抜き出した反応液は、そのまま貧溶媒と混合してもよいし、蒸留などにより反応媒体の少なくとも一部を除去してから貧溶媒と混合してもよい。

## 【0167】

反応液と貧溶媒との混合は、攪拌下に行うことが好ましい。

## 【0168】

凝集工程の温度は、好ましくは0～70℃、より好ましくは0～40℃、さらに好ましくは5～20℃が好ましい。凝集時の温度が上記上限以下であれば触媒の回収率に優れる。凝集時の温度が上記下限以上であれば貧溶媒を液体状態のまま保て、冷却エネルギーを抑えられる。

30

## 【0169】

凝集時間は、特に限定されるものではない。通常は10分～10時間であり、より好ましくは30分から5時間である。

## 【0170】

凝集工程は、反応液中及び凝集物中に含まれる錯体触媒が、酸化され、失活することを防ぐ観点から、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

## 【0171】

凝集工程は、前記反応液と貧溶媒とを中性～酸性の条件下で攪拌して行うことが、凝集後の凝集物を含む液をヒドロホルミル化反応帯域に供給する際に、洗浄や中和処理などの操作を行う必要がなく、好ましい。通常、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出した反応液は弱酸性であり、この反応液に水とアルコールの混合液からなる貧溶媒を混合した液はpH4～7程度である。このため、そのまま、特段のpH調整を行うことなく、凝集操作を行うことができる。

40

## 【0172】

このように不活性ガス雰囲気中で上記好適温度範囲にて所定の時間反応液と貧溶媒を攪拌することで、凝集物を析出させる。このため、凝集工程で用いる混合槽としては、密閉可能な攪拌機付きガラス容器又はステンレス製容器、SUS製容器等を用いることが好ましい。

## 【0173】

50

ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出した反応液に貧溶媒を混合することで析出する凝集物は、凝集条件において粘着性を有するものである。ここで「粘着性を有する」とは、本発明における凝集工程において、析出した凝集物が、混合槽の内部表面に固着するに足る程度の粘着力を持つことをいう。このように凝集物が粘着性を有することから、析出した凝集物は、混合槽内の液とは分離した状態となり、その粘着性により、混合槽の内部表面、即ち、混合槽の底面や内壁、攪拌翼等に付着した状態となる。

【0174】

即ち、本発明では、高沸点副生物を含む反応液をヒドロホルミル化反応帯域から抜き出して凝集を行うため、凝集により析出する凝集物中には錯体触媒と共に高沸点副生物を含むものとなり、この高沸点副生物の存在により凝集物は粘着性を有するものとなる。また、このように粘着性を有する凝集物中に錯体触媒を取り込むことで、錯体触媒を高回収率で回収することができる。

10

【0175】

本発明の製造方法においては、このように粘着性を有する凝集物を析出させ、析出させた凝集物を、前記混合槽の内部表面に付着させ、回収して錯体触媒の回収率を上げるために、凝集物中に高沸点副生物がある程度の分配割合で移行するような条件で凝集を行うことが好ましい。具体的には、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出した反応液中に含まれる高沸点副生物の総質量を100質量%としたときに、凝集物中への高沸点副生物の分配割合の下限は、好ましくは4.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、さらに好ましくは6.0質量%以上となるように凝集を行うことが好ましい。一方、凝集物中への高沸点副生物の分配割合が過度に多いと、凝集物の収率が低下することから、凝集物中への高沸点副生物の分配割合の上限は、通常30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下となるように凝集を行うことが好ましい。

20

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。即ち、凝集物中への高沸点副生物の分配割合は、ヒドロホルミル化反応帯域から抜き出した反応液中に含まれる高沸点副生物の総質量を100質量%としたときに、4.0質量%以上30質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上20質量%以下がより好ましく、6.0質量%以上10質量%以下がさらに好ましい。

【0176】

この分配割合は、貧溶媒の組成、貧溶媒と反応液の比率、凝集温度等の凝集条件を調整することで制御することができる。

30

「分配割合」の測定方法の詳細については、実施例の項で後述する。

【0177】

[回収工程]

回収工程では、凝集工程で析出し、混合槽の内部表面に付着した凝集物を回収する。回収した凝集物はヒドロホルミル化反応帯域に供給することが好ましい。

【0178】

凝集物の回収方法としては特に制限はないが、凝集物中の錯体触媒の良溶媒に凝集物を溶解させて回収することが、操作が簡便であり、また錯体触媒の回収率も高くすることができることから好ましい。具体的には、混合槽内の液を抜き出して凝集物のみを残し、ここへ錯体触媒の良溶媒を添加して凝集物を溶解させる。

40

【0179】

この場合に用いる錯体触媒の良溶媒としては特に制限はない。良溶媒としては、ヒドロホルミル化反応で用いる反応媒体として前述したもの、或いはヒドロホルミル化反応で得られる生成物であるアルデヒドが、凝集物溶解液をそのままヒドロホルミル化反応帯域に供給することができ、好ましい。

【0180】

良溶媒としては、具体的には、原料オレフィンがプロピレンである場合には、*n*-ブチルアルデヒドや*i*-ブチルアルデヒド等のアルデヒド類や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

50

## 【0181】

凝集物の溶解に用いる良溶媒の量は、特に限定されるものではなく、凝集物が溶解する量において、少ない方が混合槽の容量を小さくすることができる観点から好ましい。良溶媒の量は用いる良溶媒に対する触媒の溶解性や凝集物中の高沸点化合物の含有量によっても異なるが、通常凝集物に対して5～100質量倍程度とすることが好ましい。

## 【0182】

良溶媒に凝集物を溶解させるときの温度条件としては、5～60程度とすることが好ましい。

## 【0183】

凝集物溶解液はこれをそのままヒドロホルミル化反応帯域に供給することができるが、必要に応じて、蒸留等の公知の分離操作で不要な成分を除去したり、溶媒又は触媒活性の高い錯体触媒を添加した後、ヒドロホルミル化反応帯域に供給してもよい。

10

## 【0184】

本発明では、このように錯体触媒と高沸点副生物を含む反応液をヒドロホルミル化反応帯域から抜き出し、混合槽内で貧溶媒を添加混合することにより、錯体触媒と高沸点副生物を含む粘着性の凝集物を析出させ、析出した凝集物を混合槽の内部表面に付着させて、回収する。このような方法を用いることで、従来 of 晶析法のように、高沸点副生物を極力除去した状態で錯体触媒を、粘着性を有さない結晶として析出させ、母液中に晶析物が均一に分散したスラリーを得る従来法に比べて、本発明の製造方法では、スラリーの濾過操作等による錯体触媒のロスをなくし、錯体触媒を高い回収率で回収して再利用することができる。このため、本発明の製造方法では、錯体触媒中のロジウム等の高価な第8～10族金属の無駄をなくし、生産性の向上を図ることができる。

20

## 【0185】

## 2. アルコールの製造方法

本発明のアルコールの製造方法は、本発明のアルデヒドの製造方法により製造されたアルデヒドを用いる。

アルデヒド類をそのまま水素と反応させる、すなわち水素添加反応に供するか、または二量化した後に水素添加反応に供することにより、アルコールを製造することができる。該水素添加反応には、ニッケル、クロム、銅等の金属を担体に担持させた公知の固体触媒が使用できる。反応条件は、通常、温度が60～200、水素圧力が0.1～2.0 MPa程度である。

30

## 【0186】

## 3. 触媒組成物

本発明の触媒組成物は、触媒及び高沸点副生物を含む触媒組成物であって、前記触媒が、長周期型周期表第8～10族金属-有機リン系錯体触媒であり、前記高沸点副生物の含有割合が、前記触媒組成物の総質量100%に対して、30質量%以上である、触媒組成物である。

## 【0187】

本発明の触媒組成物は、上記の構成を満たすことより、粘着性を有するようになり、該触媒組成物を混合槽等の反応装置の内部表面に付着させて回収することで、前記触媒の回収率が良好なものとなる。

40

## 【0188】

本発明の触媒組成物を得る方法は、特に限定されるものではなく、例えば、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様のいずれの方法における凝集物として得る方法が挙げられる。

## 【0189】

本発明の触媒組成物において、前記触媒は、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様において用いられる触媒と同じ触媒を採用できる。

本発明の触媒組成物において、前記高沸点副生物は、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様において挙げた高沸点副生物と同じものを採用

50

できる。

【0190】

本発明の触媒組成物において、長周期型周期表第8～10族金属-有機リン系錯体触媒は、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様において挙げた長周期型周期表第8～10族金属-有機リン系錯体触媒と同じものを採用できる。

【0191】

本発明の触媒組成物において、前記高沸点副生物の含有割合の下限は、触媒組成物が粘着性を有するようになり、該触媒組成物を混合槽等の反応装置の内部表面に付着させて回収することで、前記錯体触媒等の触媒の回収率を高めることができる観点から、前記触媒組成物の総質量100%に対して、30質量%以上であり、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。一方、前記高沸点副生物の含有割合の上限は、特に限定されるものではなく、該触媒組成物が凝集物として析出しやすくなる観点から、前記触媒組成物の総質量100%に対して、好ましくは97質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下とすることもできる。

10

【0192】

本発明の触媒組成物において、前記触媒の含有割合の下限は、特に限定されるものではなく、該触媒組成物が凝集物として析出しやすくなる観点から、前記触媒組成物の総質量100%に対して、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上とすることもできる。一方、前記触媒の含有割合の上限は、媒組成物が粘着性を有するようになり、該触媒組成物を混合槽等の反応装置の内部表面に付着させて回収することで、前記錯体触媒等の触媒の回収率を高めることができる観点から、前記触媒組成物の総質量100%に対して、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。

20

【0193】

本発明の触媒組成物は、上記の高沸点副生物及び触媒以外は、反応溶媒やヒドロホルミル化反応の目的生成物であるアルデヒド等のその他の成分を、触媒組成物の総質量100%に対して、10質量%以下、好ましくは5質量%以下の含有割合で含有していてもよい。

【0194】

4. アルデヒドの製造方法

本発明のアルデヒドの製造方法は、上述した本発明の触媒組成物を、前記触媒の良溶媒に溶解して、触媒溶液を得ること、及び、前記触媒溶液の存在下で、オレフィンにヒドロホルミル化反応させ、前記オレフィンに対応するアルデヒドを得ることを含む、アルデヒドの製造方法である。

30

【0195】

本発明の触媒組成物を、前記触媒の良溶媒に溶解して、触媒溶液を得る方法は、特に限定されず、例えば、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様のいずれの方法における回収工程で、凝集物の代わりに本発明の触媒組成物を用いて凝集物溶解液を得る方法と同じ方法及び条件を採用できる。

40

【0196】

また、前記触媒溶液の存在下で、オレフィンにヒドロホルミル化反応させ、前記オレフィンに対応するアルデヒドを得る方法は、特に限定されず、例えば、上述した本発明のアルデヒドの製造方法の第一及び第二及び第三の実施態様のいずれの方法におけるヒドロホルミル化反応工程で例示した条件と同じ条件を採用できる。

【実施例】

【0197】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0198】

50

実施例及び比較例で使用した化合物は以下のとおりである。

酢酸ロジウム水溶液（酢酸ロジウム濃度 2.8 質量％）（商品名：酢酸ロジウム L、エヌ・イ・ケムキャット株式会社製）

n - ブチルアルデヒド（純度 99% 以上、三菱ケミカル株式会社製）

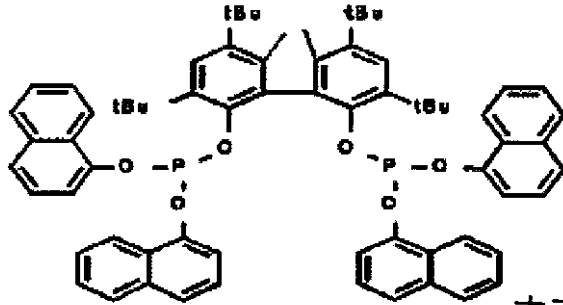
メタノール（商品名：試薬特級メタノール、富士フイルム和光純薬株式会社製）

脱塩水（三菱ケミカル株式会社製）

【0199】

ホスファイト配位子 A（下記に示すビスホスファイト系配位子化合物、国際公開第 2019/039565 号に記載の方法により合成）

【化 28】



ホスファイト配位子 A

【0200】

(1,5 - シクロオクタジエン) アセテートロジウムダイマ - (商品名：Rh<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>、エヌ・イ・ケムキャット株式会社製)

【0201】

[実施例 1]

長周期型周期表第 8 ~ 10 族金属化合物として酢酸ロジウム、有機リン系系配位子としてホスファイト配位子 A を用いたプロピレンのヒドロホルミル化反応を行なった。次いで、ヒドロホルミル化反応帯域から反応液を抜き出し、蒸留法を用いて軽沸点成分を留去した。蒸留後の、凝集処理に供する前の反応液の組成は、下記の通りであった。

なお、該反応液中の錯体触媒中のロジウム原子の量は蛍光 X 線分析法により定量した。n - ブチルアルデヒドの量はガスクロマトグラフィ - 内部標準法により定量した。ホスファイト配位子 A の量は高速液体クロマトグラフィ - 外部標準法により定量した。

【0202】

(凝集処理前の反応液組成)

錯体触媒中のロジウム原子	373 質量 ppm
ホスファイト配位子 A	12006 質量 ppm
n - ブチルアルデヒド	10.6 質量%
その他成分 (各種錯体、高沸点副生物等)	88.2 質量%

【0203】

混合槽として、容量 0.5 L の電磁誘導攪拌機付きガラス容器を用いた。

抜き出した反応液と、貧溶媒として、メタノールと水の混合溶媒 (メタノール : 水 = 80 : 20 (質量比)) を、貧溶媒 / 反応液の質量比率が 9.00 となる割合で、不活性ガス (窒素ガス) 雰囲気にて、前記混合槽に投入した。混合槽を密閉した後、500 rpm で攪拌しつつ、温度 10 で、2 時間保持し、凝集処理を行い、高沸点副生物と共にロジウム錯体を析出させた。

【0204】

(凝集処理液の形態、及び、凝集物の性状)

凝集処理液を、目視観察したところ、析出した凝集物が混合槽内部の内壁や攪拌翼等に付着して、凝集物と母液が固液分離された形態を呈していた。また、付着した凝集物は、

10

20

30

40

50

粘着性物質の性状を有していた。

【0205】

(凝集物中への高沸点副生物の分配割合)

この後、混合槽から母液を抜き出した後、混合槽内に n - ブチルアルデヒドを 400 mL 投入して、常温下で混合槽内部に付着した凝集物を溶解させ、凝集物溶解液を回収した。

前記凝集物溶解液に含まれる高沸点副生物の含有量 M1 (単位: mg)、及び、混合槽から抜き出した母液に含まれる高沸点副生物の含有量 M2 (単位: mg) を、ガスクロマトグラフィ - 内部標準法により測定し、以下の式を用いて凝集物中への高沸点副生物の分配割合を算出した。その結果、該分配割合は 9.2 質量%であった。

$$\text{高沸点副生物の分配割合 (質量\%)} = M1 / (M1 + M2) \times 100$$

10

【0206】

(ロジウム回収率)

錯体触媒の回収率として、ロジウム回収率を下記の手順に従い測定した。

前記凝集物溶解液に含まれるロジウム錯体触媒の量 R1 (ロジウム原子換算、単位: mg)、及び、混合槽から抜き出した母液に含まれるロジウム錯体触媒の量 R2 (ロジウム原子換算、単位: mg) を、蛍光 X 線分析法により測定し、以下の式を用いてロジウム回収率 (ロジウム原子換算、質量%) を算出した。その結果、該回収率は 96.6 質量%であった。

$$\text{ロジウム回収率 (質量\%)} = R1 / (R1 + R2) \times 100$$

【0207】

(アルデヒドの製造)

前記凝集物溶解液、及び溶剤としてトルエンを混合し、得られた混合液 54 mL を窒素雰囲気にて 0.2 L の容量を持つ上下攪拌型のオ - トクレ - プに入れ、オ - トクレ - プを密閉した。ヒドロホルミル化反応前の反応液の組成は、下記の通りであった。

【0208】

(ヒドロホルミル化反応前の反応液組成)

錯体触媒中のロジウム原子	152 質量 ppm
ホスファイト配位子 A	5929 質量 ppm
トルエン	45.0 質量%
その他成分 (各種錯体、高沸点副生物等)	54.4 質量%

30

【0209】

次いで、プロピレン 3.6 g をオ - トクレ - プに供給し、温度を 70 °C まで昇温した後、水素と一酸化炭素の混合ガス (水素: 一酸化炭素 = 1:1 (体積比)) をオ - トクレ - プ内の全圧が 1.0 MPa となるように圧入し、この圧力及び温度を維持したまま、2 時間、ヒドロホルミル化反応を行った。プロピレンのヒドロホルミル化反応を行った際の、プロピレンの転化率、プロパン選択率、アルデヒドの選択率、目的生成物であるブチルアルデヒドの N/I 比 (n - ブチルアルデヒドと i - ブチルアルデヒドの比)、プロピレンの半減期、及び、ヒドロホルミル化反応中の一酸化炭素の減少割合から算出するヒドロホルミル化反応の見かけの反応速度 (速度定数) を求めた。評価結果を表 2 に示す。

【0210】

[参考例 1]

実施例 1 のアルデヒドの製造実験と対比するため、市販のロジウム触媒を用いて、下記の手順でアルデヒドの製造実験を行った。

市販のロジウム触媒としては、(1,5 - シクロオクタジエン) アセテートロジウムダイマー (商品名: Rh<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>、エヌ・イ・ケムキャット株式会社製) を用いた。

Rh<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>、ビスホスファイト配位子 A、及び溶剤としてトルエンを混合し、得られた混合液 54 mL を窒素雰囲気にて 0.2 L の容量を持つ上下攪拌型のオートクレーブに入れ、オートクレーブを密閉した。ヒドロホルミル化反応前の反応液の組成を表 2 に示す。

40

50

## 【 0 2 1 1 】

次いで、表 2 記載の反応条件とした以外は、実施例 1 と同様の条件でアルデヒドを製造した。評価結果を、表 2 に示す。

## 【 0 2 1 2 】

## [ 実施例 2 ~ 1 0 ]

凝集処理前の反応液の組成又は貧溶媒（水/メタノール）の組成を表 1 記載のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で凝集処理を行ない、ロジウム錯体触媒を含む凝集物を得た。さらに、得られた凝集物を用いて、実施例 1 と同様の条件でアルデヒドの製造を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 2 1 3 】

なお、実施例 2 で得られた凝集後の混合槽の外観写真を、図 2 ( a ) に示した。目視で観察したところ、凝集物が混合槽内部に付着して、反応後の反応液が固液分離した状態を呈していた。

## 【 0 2 1 4 】

## [ 比較例 1 ]

晶析処理前の反応液の組成及び貧溶媒（水/メタノール）の組成を表 1 記載のとおりに変更した以外は、実施例 1 の凝集処理と同様の条件で晶析処理を行ない、ロジウム錯体触媒を含む晶析物を得た。

## 【 0 2 1 5 】

（晶析処理液の形態、及び、晶析物の性状）

比較例 1 で得られた晶析処理後の混合槽の外観写真を、図 2 ( b ) に示した。目視で観察したところ、晶析処理液は固液分離せず、均一なスラリーを形成していた。また、混合槽内部への晶析物の付着は確認されなかった。

## 【 0 2 1 6 】

（晶析物中への高沸点副生物の分配割合）

この後、得られたスラリーを、孔径 0 . 5 μ m の市販のポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルタを用いて固液分離した。実施例 1 と同様に、晶析物の溶解液に含まれるロジウム錯体触媒の量 R 1 （ロジウム原子換算、単位：m g ）、及び回収した晶析物中のロジウム錯体触媒の量 R 2 （ロジウム原子換算、単位：m g ）を、蛍光 X 線分析法により測定し、以下の式を用いてロジウム回収率を算出したところ、該回収率は 9 . 3 質量 % であった。

$$\text{ロジウム回収率 ( 質量 \% )} = R 1 / ( R 1 + R 2 ) \times 1 0 0$$

## 【 0 2 1 7 】

実施例 1 ~ 1 0 の凝集物及び比較例 1 の晶析物において、高沸点副生物の分配割合とロジウム回収率の関係を図 1 に示した。

## 【 0 2 1 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	単位	実施例										比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
反応液の組成	結晶触媒中のロジウム原子	373	379	367	386	386	400	345	372	372	381	345
	結晶触媒中のホスファイト系配位子	12006	12749	10130	12007	12007	11753	9547	10514	10514	9943	9547
	n-ブチルアルテロド	10.6	10.1	10.9	9.9	9.9	9.9	10.0	10.2	10.2	8.6	10.0
	凝集又は晶析温度	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	凝集又は晶析時間	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
凝集又は晶析条件	貧溶媒の組成(水/メタノール)	20/80	20/80	20/80	20/80	15/85	20/80	25/75	30/70	41/59	20/80	10/90
	貧溶媒/反応液の質量比率	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	凝集物又は晶析物中の高沸点副生物の分配割合	5.4	6.2	9.1	9.2	5.7	6.5	13.9	22.9	20.3	6.9	2.3
	凝集処理液又は晶析処理液の形態(目視)	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	固液分離	均一なスラリー
結果	凝集物又は晶析物の性状	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	粘着性物質	結晶(粘着性無し)
	ロジウム回収率(Rh換算)	93.8	97.0	97.4	98.2	62.7	91.4	99.7	98.6	97.0	96.6	9.3
	凝集物又は晶析物中の高沸点副生物含有率	56.9	57.4	72.2	94.4	73.5	62.0	88.7	64.5	35.6	54.6	25.3

【 0 2 1 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		単位	実施例	参考例
			1	1
反応液の 液組成	錯体触媒中の ロジウム原子	質量ppm	152	138
	錯体触媒中の ホスファイト配位子A	質量ppm	5929	6454
	トルエン	質量%	45.0	45.6
	その他成分(各種錯体、 高沸点副生物等)	質量%	54.4	53.8
反応条件	反応温度	℃	70	70
	全圧	MPaA	1.0	1.0
	初期オキソガス分圧	MPaA	0.50	0.48
	水素/一酸化炭素比率	体積比	1/1	1/1
	反応時間	hr	2.5	2.5
結果	プロピレン転化率	%	96.3	96.4
	プロパン選択率	%	1.1	1.2
	アルデヒド選択率	%	98.9	98.8
	N/I比率	-	78	80
	プロピレンの半減期	min	14.0	15.0
	見かけの速度定数	1/hr	2.97	2.77

## 【0220】

以上の結果から次のことが分かる。

実施例1～10においては、凝集物中への高沸点副生物の分配割合を有意に高くして、粘着性を有する凝集物が析出するように凝集条件を制御したため、凝集処理後は固液分離が進み、析出した凝集物はほぼ全量が混合槽内部に、具体的にはガラス容器内の攪拌翼及び導入管に付着した。さらに、混合槽から前記付着物を溶解して回収することで、ロジウム錯体触媒を高い収率で回収できた。

表2に示す結果より、実施例1で回収されたロジウム錯体触媒は、アルデヒドの製造において、市販のロジウム系触媒を用いた錯体触媒と同等の触媒性能を有していた。

## 【0221】

一方、比較例1においては、晶析物中への高沸点副生物の分配割合が低いため、得られた晶析物は粘着性を有さない結晶として晶出した。晶析処理液の形態は、均一なスラリーの状態であった。濾過法を用いて晶析物を回収したところ、ロジウム錯体触媒の回収率は低位であった。

## 【0222】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2021年12月14日付で出願された日本特許出願2021-202681に基づいており、その全体が引用により援用される。

10

20

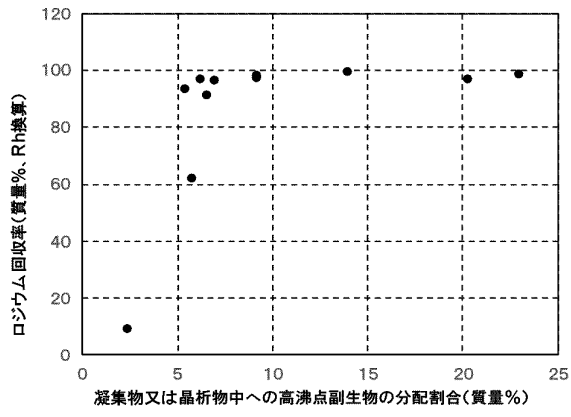
30

40

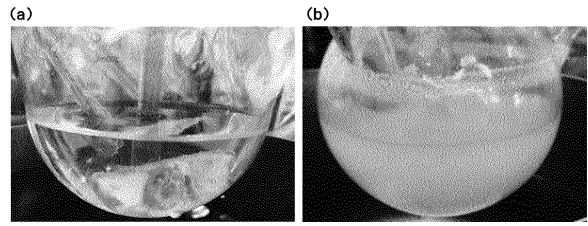
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

F I

C 0 7 B 61/00 3 0 0

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 9 / 0 9 8 2 4 2 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 1 - 1 1 4 7 9 4 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 9 2 0 2 ( W O , A 1 )

特開平 0 8 - 3 3 7 5 5 0 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 C

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )