

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5367578号
(P5367578)

(45) 発行日 平成25年12月11日 (2013. 12. 11)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013. 9. 20)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 29/16 (2006. 01)	C O 7 C 29/16
C O 7 C 31/135 (2006. 01)	C O 7 C 31/135
C O 7 C 31/125 (2006. 01)	C O 7 C 31/125
C O 7 C 31/27 (2006. 01)	C O 7 C 31/27
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-534242 (P2009-534242)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成20年8月21日 (2008. 8. 21)		日立化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/064861		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02009/041192	(73) 特許権者	301021533
(87) 国際公開日	平成21年4月2日 (2009. 4. 2)		独立行政法人産業技術総合研究所
審査請求日	平成23年6月30日 (2011. 6. 30)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(31) 優先権主張番号	特願2007-246792 (P2007-246792)	(74) 代理人	100086759
(32) 優先日	平成19年9月25日 (2007. 9. 25)		弁理士 渡辺 喜平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	亀井 淳一
			千葉県市原市五井南海岸1-4番地 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	菊地 宣
			茨城県日立市東町四丁目1-3番1号 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素を原料とするアルコールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム化合物、コバルト化合物及びハロゲン化物塩を組み合わせた触媒系を用いて

、
不飽和炭素結合を有する有機化合物を、二酸化炭素と水素によりヒドロホルミル化してアルコールを製造する、アルコールの製造方法。

【請求項 2】

前記触媒系に、酸を併用する請求項 1 記載のアルコールの製造方法。

【請求項 3】

前記酸が、ブレンステッド酸である請求項 2 記載のアルコールの製造方法。

【請求項 4】

前記ブレンステッド酸が、リンを含む酸である請求項 3 記載のアルコールの製造方法。

【請求項 5】

ヒドロホルミル化反応を温度 1 0 0 ~ 2 0 0 、圧力 1 ~ 5 0 M P a で行なう請求項 1 ~ 4 いずれか記載のアルコールの製造方法。

【請求項 6】

前記有機化合物が分子末端ではなく分子内部に不飽和炭素結合を有する化合物である請求項 1 ~ 5 いずれか記載のアルコールの製造方法。

【請求項 7】

前記有機化合物が二以上の不飽和炭素結合を有する化合物であり、この有機化合物を用

10

20

いて、多価アルコールを製造する請求項 1 ~ 6 いずれか記載の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、アルコールの製造方法に関し、特に二酸化炭素を原料としてヒドロホルミル化することによりアルコールを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、アルコールを製造する一般的な方法としては、不飽和炭素結合を有する原料有機化合物を水和する方法とヒドロホルミル化する方法が知られている。しかし、前者はマルコフニコフ則により二級又は三級アルコールの生成が優先するため、一級アルコールを製造するにはヒドロホルミル化反応を用いる必要がある。このため、ヒドロホルミル化反応は化学産業の中でも重要なプロセスの一つとなっており、世界中で年間 600 万トン以上もの化成品製造に用いられている。

【0003】

しかしながら、ヒドロホルミル化反応は原料として極めて有毒な一酸化炭素を大量に用いるため、この反応を工業化するには安全管理及び環境保全のため多大の投資を余儀なくされている。

【0004】

この問題を解消するための解決策として、本発明者らはルテニウム化合物を触媒として用いることにより一酸化炭素に比べて人体にもまた環境にもはるかに安全な二酸化炭素を原料として用いることができる新規なヒドロホルミル化法を開発した(特許文献1)。また、本発明者らは室温付近で液体となる有機・無機塩から構成される非水系イオン性液体中にルテニウム化合物を分散したものを触媒として用いることにより、一般的な原料化合物に対しても選択的に二酸化炭素によりヒドロホルミル化し、アルコールを製造する方法を開発した(特許文献2)。加えて本発明者らは特願 2006-087788 に記載した通り、上記の製造方法において酸を併用することにより反応速度と収率を著しく改良した方法を開発した。

【0005】

これまで知られている二酸化炭素を原料として用いるヒドロホルミル化反応では、二酸化炭素を活性化するために触媒としてルテニウムを含む化合物を使用することが不可欠であった。ルテニウムは一般に白金を含む鉱石中に存在し、白金と共に併産される金属であるが、その量は白金に比べて非常に少ない希少な金属である。地殻中の白金の存在量が 0.01 ppm であるのに対し、ルテニウムの存在量はその 4% にあたる 0.0004 ppm に過ぎない(The Merck Index 12th Edition)。さらに、従来においてはルテニウムは需要量が少なかったために白金族の中で最も価格が低い金属であったが、近年、チップレジスター、プラズマディスプレイパネル、ハードディスク等電子材料に用いられるようになり、価格が高騰している(Johnson Matthey 社報告書 Platinum 2007)。

【特許文献1】特開 2001-233795 号公報

【特許文献2】特開 2004-091331 号公報

【発明の開示】

【0006】

本発明は、少ないルテニウム使用量で、炭素不飽和結合を有する有機化合物、二酸化炭素及び水素から、効率良くアルコールを製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

本発明者は、鋭意研究した結果、ルテニウム化合物とコバルト化合物からなる触媒系を用いることにより、従来よりも少ないルテニウム量で収率良く目的とするアルコールを製造できる方法を見いだした。

【0008】

本発明によれば、以下のアルコールの製造方法が提供される。

1. ルテニウム化合物とコバルト化合物を組み合わせた触媒系を用いて、
不飽和炭素結合を有する有機化合物を、二酸化炭素と水素によりヒドロホルミル化して
アルコールを製造する、アルコールの製造方法。
2. 前記触媒系に、ハロゲン化物塩を併用する 1 記載のアルコールの製造方法。
3. 前記触媒系に、酸を併用する 1 又は 2 記載のアルコールの製造方法。
4. 前記酸が、ブレンステッド酸である 3 記載のアルコールの製造方法。
5. 前記ブレンステッド酸が、リンを含む酸である 4 記載のアルコールの製造方法
6. ヒドロホルミル化反応を温度 100 ~ 200、圧力 1 ~ 50 MPa で行なう 1 ~
5 いずれか記載のアルコールの製造方法。
7. 前記有機化合物が分子末端ではなく分子内部に不飽和炭素結合を有する化合物である
1 ~ 6 いずれか記載のアルコールの製造方法。
8. 前記有機化合物が二以上の不飽和炭素結合を有する化合物であり、この有機化合物を
用いて、多価アルコールを製造する 1 ~ 7 いずれか記載のアルコールの製造方法。

10

【0009】

本発明によれば、不飽和炭素結合を有する有機化合物、二酸化炭素及び水素を原料として、少ないルテニウム量で効率良くアルコールを製造する方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のアルコールの製造方法においては、不飽和炭素結合を有する有機化合物を二酸化炭素と水素によりヒドロホルミル化し、このヒドロホルミル化の際に、ルテニウム化合物とコバルト化合物を組み合わせた触媒系を用いる。この触媒系には、さらにハロゲン化物塩及び / 又は酸を組み合わせてもよい。

20

【0011】

本発明で用いる不飽和炭素結合を有する有機化合物としては、不飽和炭素結合を有する化合物であれば特に制限されず、脂肪族鎖状不飽和化合物、脂肪族環状不飽和化合物、芳香族鎖状不飽和化合物、芳香族環状不飽和化合物等が用いられる。このとき不飽和炭素結合は分子末端に存在しても、また分子内部に存在してもよい。また、複数の不飽和炭素結合を有するものも用いることができる。複数の不飽和炭素結合を有するものを原料とすることにより、複数のヒドロキシメチル基 ($-CH_2OH$) を持つ多価アルコールを製造することが可能である。これらの有機化合物は、分子内の水素原子がアルキル基、環状脂肪族基、芳香族基、複素環式基、カルボニル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、ハロゲン、含リン置換基から選ばれる 1 種以上の基で置換されていてもよい。

30

【0012】

脂肪族鎖状不飽和化合物としては例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、デカデセン、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、ヘキサントリエン、ヘプタトリエン、オクタトリエン、及びこれらの異性体と誘導体等が挙げられる。また脂肪族環状不飽和化合物としては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、及びこれらの異性体と誘導体等が挙げられる。芳香族鎖状不飽和化合物としては、スチレン、スチルベン、トリフェニルエチレン、テトラフェニルエチレンとその誘導体等が挙げられる。芳香族環状不飽和化合物としてはインデン、ジヒドロナフタレン、インドールとその誘導体等が挙げられる。

40

【0013】

50

本発明のヒドロホルミル化反応には水素と二酸化炭素を用いるが、これらは混合ガスの形で供給してもよく、また別々に供給してもよい。混合ガスは、水素と二酸化炭素を主成分とする混合ガス（原料ガス）であり、二酸化炭素の含有量は、好ましくは10～95 vol %、より好ましくは50～80 vol %、水素の含有量は、好ましくは5～90 vol %、より好ましくは20～50 vol %である。水素の含有量が90 %を超えると原料の水素化が顕著に起こり、また5 %未満では反応速度が著しく低下する場合がある。原料ガス中に一酸化炭素が混入している必要はないが、混入していたとしても差し支えない。

【0014】

本発明で用いるルテニウム化合物は、ルテニウムを含むのであれば特に制限はない。好ましくは $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_4$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$ 、 $\text{H}_2\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$ 等のカルボニル配位子を有するルテニウム化合物等が挙げられる。また、これらのカルボニル配位子を有するルテニウム化合物は原料となる RuCl_3 、 $\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 等のルテニウム化合物を反応前又は反応中にカルボニル化処理して用いることもできる。カルボニル化の一般的な方法としては、一酸化炭素を加えて加熱する方法、又はギ酸を加えて加熱する方法等が知られている。

【0015】

ルテニウム化合物の使用量は原料化合物に対して、好ましくは1/10000～1当量、より好ましくは1/1000～1/50当量である。ルテニウム化合物が少なすぎると反応が遅くなる傾向にあり、また多すぎると二酸化炭素が反応する前に原料化合物が水素化される恐れがある。

【0016】

本発明で用いられるコバルト化合物は、コバルトを含むのであれば特に制限はない。好ましくは $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 等カルボニル配位子を有するコバルト化合物や、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、安息香酸コバルト、クエン酸コバルト等カルボン酸を配位子に有するコバルト化合物が適している。

【0017】

コバルト化合物の使用量はルテニウム化合物に対して好ましくは1/100～10当量、より好ましくは1/10～5当量である。コバルト化合物の比率が1/100より低い場合はヒドロホルミル化の促進効果も低く、コバルト化合物の比率が10より高い場合は副反応である原料の水素化反応が促進されやすい。

【0018】

本発明の触媒系には、好ましくはハロゲン化物塩が加えられる。ハロゲン化物塩に用いるカチオンとしては無機物イオン及び有機物イオンのいずれでもよい。

好適なハロゲン化物塩は、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩である。

ハロゲン化物塩の添加量は、例えば、ルテニウム化合物に対して1～1000当量、好ましくは2～100当量である。添加量が1当量未満の場合反応速度が遅くなる場合があり、添加量が1000当量を超えるとそれ以上の反応促進の効果は得られない。

【0019】

ハロゲン化物塩に用いる無機物イオンとしては例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム等が挙げられる。また有機物イオンとしては例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、プロピルトリメチルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、オクチルトリメチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリ

10

20

30

40

50

ブチルアンモニウム、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、ビス(トリフェニルホスフィン)イミニウム等が挙げられる。

【0020】

ハロゲン化物塩は、固体の塩である必要はなく、好ましくは室温付近又は100 以下の温度領域で液体となるハロゲン化物イオンを含む非水系イオン性液体である。

【0021】

非水系イオン性液体として用いられるカチオンの例としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘプチル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチルピリジニウム、1-ブチルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウム、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-エチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-プロピル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-ブチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-ペンチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-ヘキシル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-ヘプチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、8-オクチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる。これらのハロゲン化物塩は単独で用いても複数組み合わせ用いてもよい。

【0022】

本発明に用いる触媒系には酸を加えることができる。酸は、ルイスの定義にあてはまるあらゆる酸を用いることができる。この定義によれば、ある物質Aが別の物質Bより電子対を供与されるとき、Aを酸、Bを塩基と定義されるが、電子対を受容するAにあてはまるもの全てを用いることができる。

【0023】

上述の酸としては、好ましくはAがプロトンとなる酸、即ちブレンステッド酸である。ブレンステッド酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、メチルリン酸、アルキルリン酸、フェニルリン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ホウ酸、フェニルホウ酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パラトルエンルホン酸、フェノール、タングステン酸、リントングステン酸、及びギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸に代表されるアルキルカルボン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸に代表される芳香族カルボン酸等が用いられ、好ましくはリン酸、アルキルリン酸、フェニルリン酸等のリンを含む酸である。

【0024】

酸の添加量は、例えば、ルテニウム化合物に対して0.1~100当量、好ましくは1~10当量である。酸の添加量がルテニウム化合物に対して0.1当量未満の場合は酸の添加による反応促進効果はほとんど見られず、また100当量を超える場合は生産性が著しく低下する場合がある。

【0025】

ヒドロホルミル化反応は、好ましくは約100 ~ 200 の範囲で行う。より好ましくは120 ~ 180 の範囲である。100 より低い温度域では二酸化炭素は反応しない恐れがあり、200 より高い温度域では不飽和結合の水素化のみが優先して起こる恐れがある。

【0026】

ヒドロホルミル化反応は、好ましくは圧力が1～50 MPaの加圧下で行われる。より好ましくは2～15 MPaである。圧力が1 MPa未満の場合、反応が遅くなる場合があり、50 MPaを超える場合、それ以上の反応促進の効果は得られない。

【0027】

また、本発明の製造方法では、例えば、反応系中に溶媒を使用することができる。使用できる溶媒は反応原料を溶解するものであれば特に限定はないが、好ましくはn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、p-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、クメン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が使用できる。溶媒を使用する場合、その好適な使用量としては原料化合物の濃度が0.1 vol %以上、好ましくは1.0 vol %以上である。

【0028】

[実施例]

本発明者らは、既にルテニウム化合物と酸からなる触媒系を用いたアルコールの製造方法を開発し、特願2006-087788として出願した。本発明は、その発明をさらに改良しルテニウム化合物の使用量を減らしたものである。以下の比較例2, 3は、先願の発明に対応するものである。

【0029】

実施例1

[触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、塩化物塩からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化]

内容積50 mlのステンレス製加圧反応装置に、室温で、ルテニウム化合物として $Ru_2(CO)_6Cl_4$ を0.05 mmol、コバルト化合物として $Co_2(CO)_8$ を0.05 mmol、ハロゲン化物塩としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを2.5 mmol、原料有機化合物としてシクロヘキセンを10.0 mmol、溶媒としてトルエンを10.0 mL入れ、攪拌して溶解させたのち、二酸化炭素を4 MPa、水素を4 MPaを圧入し、140℃で15時間保持した。その後反応装置を室温まで冷却し、放圧して残存有機相を抜き取り、ガスクロマトグラフにて分析した。シクロヘキセンの転換率は54%であり、ヒドロホルミル化生成物として、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率20%、シクロヘキサンメタノールが収率24%生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率2%生成した。

【0030】

実施例2

[触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、塩化物塩、フェニルリン酸からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化]

フェニルリン酸を0.25 mmol加えた以外は実施例1と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は86%であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率1%、シクロヘキサンメタノールが収率71%生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率2%生成した。

【0031】

実施例3

[触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、塩化物塩、安息香酸からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化]

フェニルリン酸を安息香酸に代えた以外は実施例2と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は57%であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率17%、シクロヘキサンメタノールが収率28%生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率2%生成した。

【0032】

10

20

30

40

50

実施例 4

〔触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、臭化物塩、フェニルリン酸からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化〕

ハロゲン化合物としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドをヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドに代えた以外は実施例 2 と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は 48 % であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率 2 %、シクロヘキサンメタノールが収率 30 % 生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率 1 % 生成した。

【0033】

比較例 1

〔触媒系がルテニウム化合物、塩化物塩からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化〕

ルテニウム化合物として $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を用い、コバルト化合物を加えなかった以外は実施例 1 と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は 73 % であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率 14 %、シクロヘキサンメタノールが収率 44 % 生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率 3 % 生成した。

【0034】

比較例 2

〔触媒系がルテニウム化合物、塩化物塩、フェニルリン酸からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化〕

ルテニウム化合物として $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を用い、コバルト化合物を加えなかった以外は実施例 2 と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は 82 % であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率 2 %、シクロヘキサンメタノールが収率 60 % 生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率 2 % 生成した。

【0035】

以上の結果より、触媒系のルテニウム化合物を一部コバルト化合物で置換することにより、従来よりも少ないルテニウム量でも反応が進行すること、さらに酸を添加することにより、少ないルテニウム量で高いアルコール収率が得られることが分かる。また、酸の中でも特にリンを含む酸の効果が高いことも分かる。

【0036】

実施例 5

〔触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、塩化物塩、フェニルリン酸からなる 1 - ヘキセンのヒドロホルミル化〕

原料有機化合物として 1 - ヘキセンを用いた以外は実施例 2 と同様に反応を行なった結果、転換率は 91 % であり、ヘプタナールが収率 1 % 生成し、ヘプタノールが収率 68 % 生成し、水素化生成物としてヘキサンが 8 % 生成した。

【0037】

比較例 3

〔触媒系がルテニウム化合物、塩化物塩、フェニルリン酸からなる 1 - ヘキセンのヒドロホルミル化〕

原料有機化合物として 1 - ヘキセンを用いた以外は比較例 2 と同様に反応を行なった結果、転換率は 90 % であり、ヘプタナールが収率 1 % 生成し、ヘプタノールが収率 64 % 生成し、水素化生成物としてヘキサンが 7 % 生成した。

【0038】

以上の結果より、原料有機化合物が環状であっても鎖状であっても、触媒のルテニウム化合物を一部コバルト化合物で置換することにより、少ないルテニウム量で収率よく目的とするアルコールを得ることができることが分かる。

【0039】

実施例 6

〔触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、非水系イオン性液体である塩化物塩、安息香酸からなるシクロヘキセンのヒドロホルミル化〕

ハロゲン化物塩として非水系イオン性液体である 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを 2 . 5 m m o l 用いた以外は実施例 3 と同様に反応を行なった結果、シクロヘキセンの転換率は 3 6 % であり、シクロヘキサンカルボアルデヒドが収率 4 %、シクロヘキサメタノールが収率 2 5 % 生成し、水素化生成物としてシクロヘキサンが収率 2 % 生成した。

【 0 0 4 0 】

以上の結果より、ハロゲン化物塩として非水系イオン性液体を用いても同様に目的とするアルコールを得ることができることが分かる。

【 0 0 4 1 】

実施例 7

[触媒系がルテニウム化合物、コバルト化合物、塩化物塩、亜リン酸ジフェニルからなる多価アルコールの製造]

原料有機化合物としてジシクロペンタジエンを 5 . 0 m m o l 用い、酸としてフェニルリン酸の代わりに亜リン酸ジフェニルを用い、反応を 1 4 0 ° で 5 時間、続けて 1 6 0 ° で 1 0 時間行なった以外は実施例 2 と同様に反応を行なった結果、ジシクロペンタジエンの転換率は 1 0 0 % であり、ジシクロペンタジエンジメタノールが収率 7 1 %、ジヒドロジシクロペンタジエンメタノールが収率 1 7 % 生成し、水素化生成物としてジヒドロジシクロペンタジエンが収率 5 % 生成した。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 2 】

本発明の方法により、少ないルテニウム量でアルコールを収率よく得ることができる。これにより、一酸化炭素に代えてより安全で安価な二酸化炭素を原料とする環境調和型のアルコール合成を低コストで実用化するための一助となる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 富永 健一

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内

(72)発明者 佐藤 一彦

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開昭 5 5 - 1 1 8 4 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 3 3 7 9 5 (J P , A)

Applied Catalysis A:General , 2 0 0 3 年 , 247 , 95 - 100

Journal of MolecularCatalysis A:Chemical , 2 0 0 4 年 , 220 , 159 - 165

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 2 9 / 1 6

C 0 7 C 3 1 / 1 2 5

C 0 7 C 3 1 / 1 3 5

C 0 7 C 3 1 / 2 7

C 0 7 B 6 1 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

C A S R E A C T (S T N)