



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109476569 B

(45) 授权公告日 2022.06.24

(21) 申请号 201780044147.2
(22) 申请日 2017.06.26
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109476569 A
(43) 申请公布日 2019.03.15
(30) 优先权数据
 2016-143644 2016.07.21 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.01.16
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2017/023401 2017.06.26
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/016270 JA 2018.01.25
(73) 专利权人 花王株式会社
 地址 日本东京都

(72) 发明人 原田修士 小笠原由一 高田慎吾
 十时丈典
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
 专利代理师 龙淳 尹明花
(51) Int.Cl.
 C07C 29/34 (2006.01)
 C07C 31/02 (2006.01)
 C07C 31/125 (2006.01)
 C07B 61/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 1436762 A, 2003.08.20
 CN 1939886 A, 2007.04.04
 CN 101659597 A, 2010.03.03
 审查员 尹晓娟

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

格尔伯特醇的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种无需使用溶剂且转化率及收率提高的格尔伯特醇的制造方法。该格尔伯特醇的制造方法依次具有下述工序1~工序3。工序1:制备含有脂肪族醇及碱的液体组合物;工序2:将该液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%;工序3:使该液体组合物的温度超过180℃。

1. 一种格尔伯特醇的制造方法,其中,
依次具有下述工序1~工序3,
工序1:制备含有碳原子数为8以上且16以下的饱和脂肪族伯醇、碱及助催化剂的液体组合物的工序;
工序2:将该液体组合物保持在100℃以上且150℃以下,并使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%的工序;
工序3:使该液体组合物的温度成为190℃以上且250℃以下的工序,
在所述工序1中,使用所述碱的水溶液来制备所述液体组合物,
作为所述助催化剂,单独使用选自铝、铁、钴、铜、钕、铈、钇、银及铂中的金属,或将这些混合或复合后使用,
相对于所述饱和脂肪族伯醇,所述助催化剂的使用量为0.001质量%以上且0.3质量%以下,
相对于所述饱和脂肪族伯醇,所述碱的使用量为0.3摩尔%以上且6.0摩尔%以下。
2. 根据权利要求1所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
所述碱是选自碱金属氢氧化物及碱金属醇盐化合物的成分。
3. 根据权利要求1所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
所述碱为选自氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠及叔丁醇钾中的一种以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
相对于所述饱和脂肪族伯醇,所述碱的使用量为0.3摩尔%以上且4.5摩尔%以下。
5. 根据权利要求1所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
所述水溶液中的碱的浓度为30质量%以上且70质量%以下。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
所述工序1中制备的液体组合物的水分含量为0.28质量%以上且3.3质量%以下。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
在所述工序2中,将液体组合物的温度保持在100℃以上且150℃以下的温度范围内的时间为70分钟以上且6.2小时以下。
8. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
相对于所述饱和脂肪族伯醇的使用量,溶剂的使用量为5质量%以下。
9. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
在所述工序1中,制备液体组合物时的温度为5℃以上且低于100℃。
10. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
在所述工序1中,制备液体组合物时的压力为常压。
11. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
所述饱和脂肪族伯醇所含的水分含量为10质量%以下。
12. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
在所述工序2中,在气流条件下,将液体组合物保持在100℃以上且150℃以下。
13. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,
在所述工序2中,在气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且150℃以下,并且,气体的流量为0.00001m/秒以上且1m/秒以下。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,将液体组合物在100℃以上且150℃以下保持时的压力为常压。
15. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序3中的反应时间为1小时以上且20小时以下。
16. 根据权利要求1~3中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序3中的液体组合物所接触的气相的压力为常压。

格尔伯特醇的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及格尔伯特醇的制造方法。

背景技术

[0002] 格尔伯特醇是通过脂肪族醇的脱水缩合而得到的支链醇。在表面活性剂、纤维油剂、柔软剂、化妆品、医药品、润滑油等领域,格尔伯特醇是用作直接原料或中间原料的有用的物质。

[0003] 作为格尔伯特醇的制备方法,目前,已知有在以碱金属氢氧化物为代表的强碱存在下,在200℃以上的高温下使脂肪族醇自缩合的方法(例如,参见Compt.Rend.128,511(1899)(非专利文献1))。但是,在现有方法中,反应速度较慢,在反应效率方面不理想。格尔伯特反应是指如下反应:首先,由原料醇和强碱产生醇化物,该醇化物发挥作为催化剂的作用,通过原料醇的脱氢而生成醛,该醛的两个分子在进行醛醇缩合之后脱水,从而提供不饱和醛,接着,所生成的不饱和醛被还原,从而生成格尔伯特醇。一般认为,在现有方法中反应速度较慢的理由在于,由于产生醇化物的过程及醛醇的脱水过程中副产的水,作为催化剂的强碱与醛或不饱和醛发生皂化反应而失活。因此,通常,一边在溶剂回流条件下除去副产的水,一边进行反应(例如,参见日本特开平3-279336号公报(专利文献1))。

发明内容

[0004] 本发明涉及格尔伯特醇的制造方法,其中,依次具有下述工序1~工序3,

[0005] 工序1:制备含有脂肪族醇及碱的液体组合物的工序;

[0006] 工序2:将该液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,并使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%的工序;

[0007] 工序3:使该液体组合物的温度超过180℃的工序。

具体实施方式

[0008] 在专利文献1的方法中,存在反应结束后必须分离除去溶剂的缺点。由于如上所述的理由,期待一种不使用溶剂而制造格尔伯特醇的方法。

[0009] 本发明提供一种无需使用溶剂且转化率及收率提高的格尔伯特醇的制造方法。

[0010] 本发明者们发现,在碱存在下使脂肪族醇反应时,通过在升温工序中保持在特定温度范围并降低水分含量,可以解决上述技术问题。

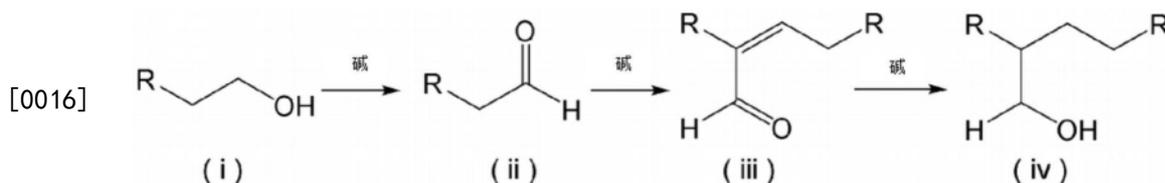
[0011] 本发明的格尔伯特醇的制造方法依次具有下述工序1~工序3。

[0012] 工序1:制备含有脂肪族醇及碱的液体组合物(下面,也称为“反应液”)的工序;

[0013] 工序2:将该液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,并使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%的工序;

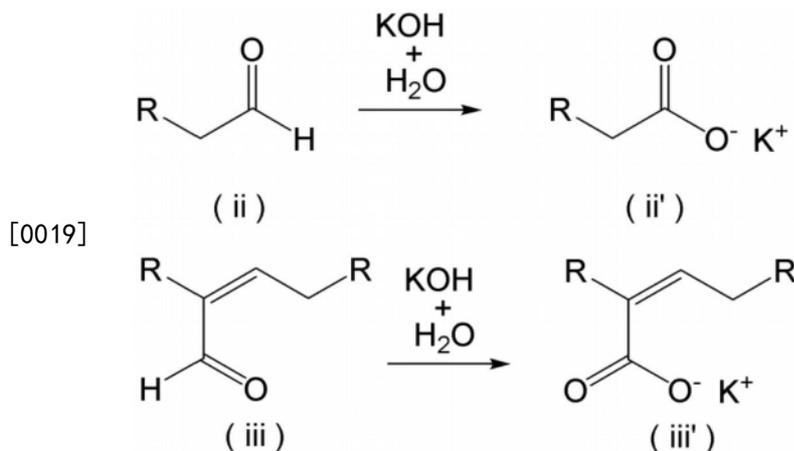
[0014] 工序3:使该液体组合物的温度超过180℃的工序。

[0015] 当用 $R-CH_2-CH_2-OH$ 表示脂肪族醇时,格尔伯特醇的生成反应如下所示。



[0017] 在碱的存在下脂肪族醇(i)被氧化成醛(ii),该醛(ii)通过醛醇缩合形成醛化合物(iii),并通过碱被还原,生成格尔伯特醇(iv)。

[0018] 主反应为上述(i)→(iv)的反应,但存在如下问题:例如,在使用KOH作为碱的情况下,由于反应体系中存在水,式(ii)或式(iii)所表示的醛形成羧酸,并发生皂化反应,形成式(ii')或式(iii')所表示的化合物,其结果,造成碱失活。



[0020] 在专利文献1中记载的发明中,反应结束后必须分离除去溶剂,从经济性及生产性的观点考虑,仍然具有改善的空间。

[0021] 在本发明中,在碱存在下使脂肪族醇发生反应时,使100℃以上且180℃以下时的水分含量低于0.28质量%。即,在本发明中,在超过180℃的温度下使用脂肪族醇及碱来制造格尔伯特醇时,在升温工序中将含有脂肪族醇及碱的液体组合物(反应液)保持在100℃以上且180℃以下,使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%,然后使其超过180℃。本发明者们发现,由此能够提供一种抑制碱的失活且不使用溶剂并且提高了转化率及收率的格尔伯特醇的制造方法。

[0022] 获得上述效果的详细机理尚不明确,但一般认为其部分原因如下。在KOH等的碱和水存在的情况下,若使温度超过180℃,则存在因发生皂化反应而导致碱失活的问题,但是,在本发明中,将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下、优选100℃以上且160℃以下,由此,使由KOH等的碱到醇化物的反应顺利地进行了,另外,通过使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%,体系内存在的KOH等碱本身及体系内存在的水的量被充分地降低,而碱和水是引起上述问题的主要原因,从而抑制了碱性催化剂的失活,其结果,转化率及收率得到了提高。

[0023] [工序1]

[0024] 工序1是制备含有脂肪族醇及碱的液体组合物的工序。关于液体组合物的制备,只要将构成液体组合物的各成分混合即可,没有特别的限定。

[0025] 在工序1中,优选在搅拌条件下制备液体组合物,搅拌所需动力的优选方式与下述工序2相同。

[0026] 在工序1中,从反应装置、操作性及制造成本的观点考虑,制备液体组合物时的温度优选为5℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为15℃以上,更进一步优选为20℃以上,并且,优选低于100℃,更优选为80℃以下,进一步优选为60℃以下,更进一步优选为50℃以下,进一步优选为40℃以下,更进一步优选为30℃以下。

[0027] 在工序1中,对于制备液体组合物时的压力没有特别的限制,而从反应装置、操作性及制造成本的观点考虑,优选为常压。

[0028] 下面,对构成液体组合物的各成分进行说明。

[0029] <脂肪族醇>

[0030] 在本发明中,作为格尔伯特醇的原料的脂肪族醇,可以是饱和的、也可以是不饱和的,可以为直链的、也可以为支链的,还可以具有环状结构,但从反应性的观点考虑,优选为饱和脂肪族醇。另外,优选为直链脂肪族醇,更优选为直链饱和脂肪族醇。该脂肪族醇可以为伯醇,也可以为仲醇,但从反应性的观点考虑,优选为伯醇,更优选为直链脂肪族伯醇,另外,更优选为饱和脂肪族伯醇,进一步优选为在烃链的末端具有羟基的直链饱和脂肪族伯醇。

[0031] 从反应性的观点考虑,本发明中使用的脂肪族醇的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上,并且,优选为22以下,更优选为18以下,进一步优选为16以下。

[0032] 关于该脂肪族醇,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0033] 作为脂肪族醇,从反应性的观点考虑,优选为选自1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十一烷醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十七烷醇、1-十八烷醇、1-十九烷醇、1-二十烷醇、1-二十一烷醇及1-二十二烷醇中的一种或两种以上,更优选为选自1-辛醇、1-壬醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十五烷醇、1-十六烷醇、1-十七烷醇及1-十八烷醇中的一种或两种以上,进一步优选为选自1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十五烷醇及1-十六烷醇中的一种或两种以上。

[0034] 从生产性的观点考虑,本发明中使用的脂肪族醇的使用量(所述液体组合物中的脂肪族醇的含量)优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为后述碱以及任意所述液体组合物中所含的水及/或溶剂的合计量的余量。

[0035] 本发明中使用的脂肪族醇可以含有水,但从降低液体组合物中的水分的观点考虑,脂肪族醇所含的水分含量优选为10质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下,更进一步优选为实质上不含水,更进一步优选为0质量%。

[0036] 需要说明的是,“实质上不含水”是指水的含量为0.001质量%以下。

[0037] <碱>

[0038] 在本发明中,液体组合物含有碱。

[0039] 作为碱,可举出:无机碱、有机碱等。

[0040] 作为无机碱的具体例,可举出:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯等碱金属氢氧化物;碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯等碱金属碳酸盐;碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷、碳酸氢铯等碱金属碳酸氢盐。关于这些无机碱,可以直接使用,也可以以水溶液形态使用。

一步优选为0.5质量%以上,更进一步优选为0.6质量%以上,更进一步优选为0.7质量%以上,从抑制副反应的观点考虑,优选为3.3质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.8质量%以下,更进一步优选为1.2质量%以下。

[0054] <溶剂>

[0055] 在本发明中,液体组合物可以进一步含有除上述脂肪族醇及水以外的溶剂。

[0056] 作为溶剂,优选可溶于上述脂肪族醇且难溶于水的溶剂。在此,“可溶于脂肪族醇”是指,在25℃下,相对于脂肪族醇的溶解度为10g/100g以上。本发明中使用的溶剂相对于脂肪族醇的溶解度优选为30g/100g以上,更优选为50g/100g以上,进一步优选为100g/100g以上。

[0057] 另外,“难溶于水”是指,在25℃下,相对于水的溶解度为3g/100g以下,优选为1g/100g以下,更优选为0.1g/100g以下,进一步优选为0.01g/100g以下。

[0058] 另外,优选为常压下的沸点为75℃以上且200℃以下的烃溶剂,优选与水共沸的溶剂或沸点与作为原料的脂肪族醇的沸点接近的溶剂。需要说明的是,“溶剂的沸点与脂肪族醇的沸点接近”是指,两个沸点的差的绝对值优选为20℃以下,更优选为10℃以下,进一步优选为5℃以下。

[0059] 作为溶剂,进一步优选相对于碱稳定且与作为原料的脂肪族醇的反应性低的溶剂。

[0060] 具体而言,可举出:苯、二甲苯、甲苯等芳香族类烃溶剂,辛烷、癸烷等的脂肪族类烃溶剂等。

[0061] 关于溶剂,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0062] 从生产性的观点考虑,相对于原料醇,溶剂的使用量(所述液体组合物中的溶剂的含量)优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下,更进一步优选实质为0质量%,更进一步优选为0质量%。

[0063] [工序2]

[0064] 工序2是,将工序1中制备的液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,并使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%的工序。

[0065] <水分含量>

[0066] 在本发明中,从抑制碱失活的观点考虑,在100℃以上且180℃以下时,液体组合物(反应液)中的水分含量低于0.28质量%,优选为0.25质量%以下,更优选为0.20质量%以下。在100℃以上且180℃以下时,反应液中的水分含量优选实质上为0质量%,例如,可以为0.001质量%以上。

[0067] 在工序2中,在100℃以上且180℃以下内的任意一点温度条件下,液体组合物中的水分含量低于0.28质量%即可,但优选在180℃下低于0.28质量%。

[0068] 需要说明的是,在本发明中,从有效地制造格尔伯特醇的观点考虑,在工序3中使液体组合物的温度超过180℃,但是,也可以在工序2中,在即将达到(180℃)时,使液体组合物中的水分含量低于0.28质量%。

[0069] <保持温度及保持小时>

[0070] 为了使液体组合物中的水分含量低于0.28质量%,将该液体组合物保持在100℃以上且180℃以下。从有效地降低液体组合物中的水分含量的观点考虑,优选将液体组合物

加热至100℃以上且180℃并保持(加热并保持)。

[0071] 在此,“将液体组合物保持在X℃以上且Y℃以下($100 \leq X \leq Y \leq 180$)”是指,在自液体组合物的温度达到X℃以上之后至超过Y℃为止,保持在X℃以上且Y℃以下的温度范围内。作为保持液体组合物的温度的方式,没有特别的限制,可以是在将液体组合物的温度升温至X℃以上且Y℃以下的温度Z℃($X \leq Z \leq Y$)之后,在规定温度Z℃下保温,并在此后升温至Y℃;也可以是将液体组合物逐渐从X℃加热至Y℃,同时将液体组合物的温度保持在X℃以上且Y℃以下的温度范围内;另外,还可以是在X℃以上且Y℃以下的温度范围内,进行一次以上的升温及降温。其中,从操作性的观点考虑,优选将液体组合物的温度保持在上述温度范围内的一定温度、或者、将液体组合物逐渐加热同时将液体组合物的温度保持在X℃以上且Y℃以下,更优选保持在上述温度范围内的一定温度。需要说明的是,为了将液体组合物的温度控制在X℃以上且Y℃以下的温度范围内,而进行升温、降温或保持时,温度可能会相对于目标温度产生波动,例如,会出现过度升温等,但将该波动也看作目标温度。对于该温度波动范围,没有特别的限制,但作为波动的绝对值,优选为5℃以下,更优选为4℃以下,进一步优选为3℃以下,更进一步优选为2℃以下,更进一步优选为1℃以下。

[0072] 从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,所保持的液体组合物的温度为100℃以上,优选为120℃以上,更优选为140℃以上,进一步优选为145℃以上,从抑制碱失活的观点考虑,该温度为180℃以下,优选为170℃以下,更优选为160℃以下,进一步优选为155℃以下,更进一步优选为150℃以下。

[0073] 在将液体组合物保持在一定温度的情况下,从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,所保持的一定温度优选为100℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为140℃以上,更进一步优选为145℃以上,从抑制碱失活的观点考虑,优选为180℃以下,更优选为170℃以下,进一步优选为160℃以下,进一步优选为155℃以下,更进一步优选150℃以下。

[0074] 在本发明中,优选使保持在100℃以上且180℃以下之后的水分含量低于0.28质量%。在100℃以上且180℃以下未进行格尔伯特醇的生成反应的情况下,不会从液体组合物生成水,因此认为,在保持期间,水分含量减少。

[0075] 更优选工序2为如下工序:保持在100℃以上且150℃以下,并使保持后的水分含量低于0.28质量%。

[0076] 在保持在上述温度范围之后的水分含量为0.28质量%以上的情况下,优选进一步保持至水分含量低于0.28质量%为止。另外,在保持在上述温度范围之后的水分含量超过所述优选范围的情况下,更优选进一步予以保持以至达到所述优选范围内。

[0077] 关于将液体组合物的温度保持在100℃以上且180℃以下的温度范围内的时间,将根据所保持的温度范围及下述气流的使用等而决定,但从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,优选为70分钟以上,更优选为90分钟以上,进一步优选为110分钟以上,从生产性的观点考虑,优选为6.2小时以下,更优选为4.2小时以下,进一步优选为2.2小时以下。在此,“将液体组合物的温度保持在所述温度范围内的时间”是指,液体组合物的温度位于所述温度范围的时间的总和,在存在温度波动的情况下,也包含该波动时间。

[0078] 在将液体组合物的温度保持在100℃以上且180℃以下的温度范围内的一定温度的情况下,关于在一定温度保持的时间,将根据所保持的温度范围及下述气流的使用等而决定,从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,优选为10分钟以上,更优选为30分钟

以上,进一步优选为50分钟以上,从生产性的观点考虑,优选为5小时以下,更优选为3小时以下,进一步优选为1小时以下。

[0079] <其它>

[0080] 在工序2中,为了促进从液体组合物中除去水分,优选积极地将水分排出至体系外部。为了将水分排出至体系外部,优选在气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,更优选在氮气气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下。

[0081] 在气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下的情况下,从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,气体的流量优选为0.00001m/秒以上,更优选为0.0001m/秒以上,进一步优选为0.001m/秒以上,从经济性的观点考虑,优选为1m/秒以下,更优选为0.1m/秒以下。在此,“气体的流量”是指,反应槽内的气体的体积速度除以反应槽的截面积而得到的值,即由此定义的空塔速度。

[0082] 在工序2中,将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下时的压力可以为常压,但为了将液体组合物中的水向体系外部除去,也可以在减压下进行。

[0083] 从反应装置、操作性及制造成本的观点考虑,优选在常压下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下。

[0084] 在工序2中,从促进液体组合物中的水分的除去的观点考虑,优选在搅拌条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,搅拌所需动力优选为0.01kW/m³以上,更优选为0.1kW/m³以上,进一步优选为0.3kW/m³以上,更进一步优选为0.5kW/m³以上,从设备成本的观点考虑,优选为10kW/m³以下,更优选为5kW/m³以下。在此,可以通过《化学工学便览》第七版338页~342页中记载的永田公式来计算搅拌所需动力。

[0085] [工序3]

[0086] 工序3是,使已在工序2中将在180℃下的水分含量调节为低于0.28质量%的液体组合物的温度超过180℃的工序。在工序3中,由两个分子的脂肪族醇生成一个分子的格尔伯特醇和一个分子的水。

[0087] <液体组合物的温度>

[0088] 关于工序3中的液体组合物的温度,将会考虑原料脂肪族醇的沸点而适当地决定,从确保充分的反应速度、获得较高的反应效率的观点考虑,使温度超过180℃,优选为190℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为220℃以上,从抑制副反应的观点考虑,优选为290℃以下,更优选为270℃以下,进一步优选为250℃以下。

[0089] 需要说明的是,从获得较高反应效率的观点考虑,在包括工序1及工序2的工序3之前的工序中,液体组合物的温度优选为180℃以下。

[0090] <与液体组合物接触的气相的压力>

[0091] 在工序3中,与液体组合物接触的气相的压力可以为常压,但为了将液体组合物中的水向体系外部除去,也可以在减压下进行。

[0092] 从反应装置、操作性及制造成本的观点考虑,反应优选在常压下进行。

[0093] <反应时间>

[0094] 工序3中的反应时间根据液体组合物的温度及原料脂肪族醇等而决定,通常为1小时以上,从生产性的观点考虑,优选为20小时以下,更优选为10小时以下。

[0095] 在工序3中,从有效地进行反应的观点考虑,优选在搅拌条件下进行,搅拌所需动

力的优选范围与工序2相同。

[0096] <反应装置>

[0097] 反应装置优选为分批式,材质可以为不锈钢(SUS201、SUS202、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304、SUS305、SUS316、SUS317、SUS329J1、SUS403、SUS405、SUS420、SUS430、SUS430LX、SUS630),也可以为玻璃。

[0098] <格尔伯特醇>

[0099] 通过本发明的格尔伯特醇的制造方法获得的格尔伯特醇可以是饱和的、也可以是不饱和的,可以为伯醇、也可以为仲醇,也可以具有环状结构,从反应性的观点考虑,优选 β -支链醇。

[0100] 从反应性的观点考虑,本发明的格尔伯特醇的碳原子数优选为12以上,更优选为16以上,进一步优选为20以上,并且,优选为44以下,更优选为36以下,进一步优选为32以下。

[0101] 作为本发明中生成的格尔伯特醇,例如,可举出:2-癸基-1-十四烷醇、2-己基-1-癸醇、2-十四烷基-1-十八烷醇等。

[0102] 通过本发明的方法得到的格尔伯特醇可以根据需要通过蒸馏操作等进行精制,但也可以直接用于各种用途。格尔伯特醇可以用作表面活性剂、纤维油剂、柔软剂、化妆品、医药品、润滑油等的原料或中间原料等。从用于各种用途的观点考虑,格尔伯特醇的纯度优选为95质量%以上。

[0103] 关于上述实施方式,本发明进一步公开下面的格尔伯特醇的制造方法。

[0104] <1>一种格尔伯特醇的制造方法,其中,依次具有下述工序1~工序3,

[0105] 工序1:制备含有脂肪族醇及碱的液体组合物的工序;

[0106] 工序2:将该液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,并使该液体组合物中的水分含量低于0.28质量%的工序;

[0107] 工序3:使该液体组合物的温度超过180℃的工序。

[0108] <2>根据<1>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序1中,制备液体组合物时的温度优选为5℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为15℃以上,更进一步优选为20℃以上,并且,优选低于100℃,更优选为80℃以下,进一步优选为60℃以下,更进一步优选为50℃以下,进一步优选为40℃以下,更进一步优选为30℃以下。

[0109] <3>根据<1>或<2>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序1中,制备液体组合物时的压力优选为常压。

[0110] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述脂肪族醇优选为脂肪族伯醇,另外,优选为饱和脂肪族醇,另外,优选为直链脂肪族醇,更优选为直链饱和脂肪族醇,另外,更优选为直链脂肪族伯醇,另外,更优选为饱和脂肪族伯醇,进一步优选为烃链的末端具有羟基的直链饱和脂肪族伯醇。

[0111] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述脂肪族醇的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上,优选为22以下,更优选为18以下,进一步优选为16以下。

[0112] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述脂肪族醇优选为碳原子数6以上且22以下的饱和脂肪族醇。

[0113] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,可以单独使用一种所述脂肪族醇,或并用两种以上的所述脂肪族醇。

[0114] <8>根据<1>~<7>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述脂肪族醇所含的水分含量优选为10质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下,更进一步优选实质上不含有水,更进一步优选为0质量%。

[0115] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述碱优选为可以推进脱氢反应及醛醇缩合反应的强碱性的碱,更优选为选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷及氢氧化铯等碱金属氢氧化物、以及、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾及叔丁醇钾等碱金属醇盐化合物中的一种以上,进一步优选为选自氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠及叔丁醇钾中的一种以上。

[0116] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,相对于脂肪族醇,所述碱的使用量优选为0.3摩尔%以上,更优选为1.0摩尔%以上,进一步优选为2.0摩尔%以上,更进一步优选为2.5摩尔%以上,更进一步优选为2.8摩尔%以上,优选为6.0摩尔%以下,更优选为4.5摩尔%以下,进一步优选为4.0摩尔%以下,更进一步优选为3.2摩尔%以下。

[0117] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序1中,优选使用碱的水溶液来制备所述液体组合物。

[0118] <12>根据<11>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述水溶液中的碱的浓度优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上,进一步优选为40质量%以上,更进一步优选为45质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下,更进一步优选为55质量%以下。

[0119] <13>根据<1>~<12>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述液体组合物优选进一步含有助催化剂。

[0120] <14>根据<13>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,作为所述助催化剂,优选单独使用选自铝、铁、钴、镍、铜、钨、铈、钡、银及铂中的金属(金属催化剂),或将这些混合或复合后使用。

[0121] <15>根据<14>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,复合后的金属催化剂优选为选自铜-铬铁矿、铜-镍、铜-镍-钨、铜-镍-钨、铜-钨、铜-钨-钨、钨-铬铁矿、铜-铁-铝中的一种以上。

[0122] <16>根据<13>~<15>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述助催化剂优选为将所述金属催化剂担载于载体上而成的产物。

[0123] <17>根据<16>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述载体优选为选自氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、硅藻土、碳、活性炭、氧化锆、氧化铈、二氧化钛、天然沸石及合成沸石。

[0124] <18>根据<16>或<17>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,相对于载体及金属催化剂的合计,所述载体上的所述金属催化剂的担载量优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为10质量%以下。

[0125] <19>根据<16>~<18>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,相对于作为

原料的脂肪族醇,所述助催化剂的使用量优选为0.001质量%以上,更优选为0.002质量%以上,进一步优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,优选为0.5质量%以下,更优选为0.3质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.05质量%以下。

[0126] <20>根据<1>~<19>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序1中制备的液体组合物的水分含量优选为0.28质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.4质量%以上,更进一步优选为0.5质量%以上,更进一步优选为0.6质量%以上,更进一步优选为0.7质量%以上,优选为3.3质量%以下,更优选为2.0质量%以下,进一步优选为1.8质量%以下,更进一步优选为1.2质量%以下。

[0127] <21>根据<1>~<20>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,在100℃以上且180℃以下时,液体组合物中的水分含量低于0.28质量%,优选为0.25质量%以下,更优选为0.20质量%以下,进一步优选实质上为0质量%,例如,可以为0.001质量%以上。

[0128] <22>根据<1>~<21>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,优选使液体组合物保持在X℃以上且Y℃以下($100 \leq X \leq Y \leq 180$)以下的一定温度Z℃($X \leq Z \leq Y$)、或、一边逐渐加热至X℃以上且Y℃以下一边保持在X℃以上且Y℃以下、或、在X℃以上且Y℃以下的温度范围进行一次以上的升温及降温,更优选为将液体组合物保持在一定温度Z℃、或、一边逐渐加热液体组合物一边保持在X℃以上且Y℃以下,进一步优选将液体组合物保持在一定温度Z℃。

[0129] <23>根据<1>~<22>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中所保持的液体组合物的温度为100℃以上,优选为120℃以上,更优选为140℃以上,进一步优选为145℃以上,且,为180℃以下,优选为170℃以下,更优选为160℃以下,进一步优选为155℃以下,更进一步优选为150℃以下。

[0130] <24>根据<1>~<23>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,将液体组合物的温度保持在100℃以上且180℃以下的温度范围内的时间优选为70分钟以上,更优选为90分钟以上,进一步优选为110分钟以上,优选为6.2小时以下,更优选为4.2小时以下,进一步优选为2.2小时以下。

[0131] <25>根据<1>~<24>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中将液体组合物的温度保持在100℃以上且180℃以下的温度范围内的一定温度的情况下,在一定温度保持的时间优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上,进一步优选为50分钟以上,优选为5小时以下,更优选为3小时以下,进一步优选为1小时以下。

[0132] <26>根据<1>~<25>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,优选将水分积极地向体系外部排出,更优选在气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,进一步优选在氮气气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下。

[0133] <27>根据<1>~<26>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,在气流条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,并且,气体的流量优选为0.00001m/秒以上,更优选为0.0001m/秒以上,进一步优选为0.001m/秒以上,优选为1m/秒以下,更优选为0.1m/秒以下。

[0134] <28>根据<1>~<27>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下时的压力为常压或减压,优选为常压。

[0135] <29>根据<1>~<28>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序2中,优选在搅拌条件下将液体组合物保持在100℃以上且180℃以下,搅拌所需动力优选为0.01kW/m³以上,更优选为0.1kW/m³以上,进一步优选为0.3kW/m³以上,更进一步优选为0.5kW/m³以上,优选为10kW/m³以下,更优选为5kW/m³以下。

[0136] <30>根据<1>~<29>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序3中的液体组合物的温度超过180℃,优选为190℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为220℃以上,优选为290℃以下,更优选为270℃以下,进一步优选为250℃以下。

[0137] <31>根据<1>~<30>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序3中的液体组合物所接触的气相的压力可以为常压或减压,优选为常压。

[0138] <32>根据<1>~<31>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序3中的反应时间可以为1小时以上,优选为20小时以下,更优选为10小时以下。

[0139] <33>根据<1>~<32>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,在所述工序3中,优选在搅拌条件下使液体组合物的温度超过180℃,搅拌所需动力优选为0.01kW/m³以上,更优选为0.1kW/m³以上,进一步优选为0.3kW/m³以上,更进一步优选为0.5kW/m³以上,优选为10kW/m³以下,更优选为5kW/m³以下。

[0140] <34>根据<1>~<33>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述工序2及工序3中所使用的反应装置优选为分批式,材质为不锈钢或玻璃。

[0141] <35>根据<34>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述不锈钢选自SUS201、SUS202、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304、SUS305、SUS316、SUS317、SUS329J1、SUS403、SUS405、SUS420、SUS430、SUS430LX及SUS630。

[0142] <36>根据<1>~<35>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,格尔伯特醇优选为β-支链醇。

[0143] <37>根据<1>~<36>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,格尔伯特醇的碳原子数优选为12以上,更优选为16以上,进一步优选为20以上,优选为44以下,更优选为36以下,进一步优选为32以下。

[0144] <38>根据<1>~<37>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述液体组合物进一步含有溶剂。

[0145] <39>根据<38>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述溶剂可溶于脂肪族醇且难溶于水。

[0146] <40>根据<38>或<39>所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述溶剂是常压下的沸点为75℃以上且200℃以下的烃溶剂。

[0147] <41>根据<38>~<40>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述溶剂为与水共沸的溶剂或沸点接近脂肪族醇的沸点的溶剂。

[0148] <42>根据<38>~<41>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,所述溶剂选自苯、二甲苯、甲苯、辛烷及癸烷。

[0149] <43>根据<38>~<42>中任一项所述的格尔伯特醇的制造方法,其中,溶剂相对于所述脂肪族醇的使用量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%

以下,更进一步优选为0.01质量%以下,更进一步优选实质上为0质量%,更进一步优选为0质量%。

[0150] [实施例]

[0151] 在下面的实施例及比较例中,若无特别说明,则“%”表示“质量%”。

[0152] 实施例1

[0153] 工序1:向具备一根中管和四根侧管的玻璃制1L五口烧瓶中装入1-十二烷醇(花王株式会社制造、商品名:KALCOL2098) 600.0g (3.22mol)、作为碱催化剂的48%氢氧化钾水溶液(关东化学株式会社制造) 11.3g (氢氧化钾0.16mol/kg·1-十二烷醇、相对于1-十二烷醇为3.0摩尔%)、作为助催化剂的Cu-Fe-Al(日挥触媒化成株式会社制造、商品名:N2A3) 0.06g (相对于1-十二烷醇为0.01质量%),在搅拌条件下,以70°C/小时开始升温。升温开始时的温度为25°C。

[0154] 在此,所述五口烧瓶的中管中插入有带有搅拌叶片的搅拌棒,通过电机使搅拌棒转动,从而进行搅拌。另外,在四根侧管中的一根中,向烧瓶内的液体中插入温度传感器,在另一根侧管中安装有用于导入氮气的导入管,另一根侧管中安装有用于将氮气和水排出至体系外部的软管,另一根侧管中安装有取样管。另外,使用覆套式电阻加热器(mantle heater)升温。

[0155] 工序2:当反应液的温度达到150°C时,暂时中止升温,在氮气气流条件下,在150°C搅拌30分钟,由此将反应液中的水向体系外部除去。需要说明的是,刚刚暂时中止升温之后,液温由于过度升温而上升至151°C,但之后保持在150°C。在此,将中止升温并搅拌规定时间的温度称为“一定保持温度”,将规定搅拌时间称为“一定保持时间”。在此,一定保持温度为150°C,一定保持时间为30分钟。此时,测定反应液中的水分含量,结果如表1中在一定温度下保持之后的水分含量一栏中所记载。然后,在氮气气流条件下,以70°C/小时开始重新升温,达到180°C时,测定反应液中的水分含量,结果如表1中的180°C时的水分含量一栏所记载。

[0156] 工序3:接着,在氮气气流条件下,以70°C/小时重新升温,达到240°C时,开始进行3小时的反应。

[0157] 需要说明的是,在工序1、工序2及工序3中,搅拌所需动力为1.2kW/m³。另外,工序2中的空塔速度为5.4×10⁻⁴m/秒。另外,工序3中的空塔速度为3.1×10⁻⁶m/秒。

[0158] 关于反应溶液中的水分含量,依据JIS K 0068:2001,通过870KF Titorino plus (Metrohm公司制造)分析并定量。

[0159] 利用己烷稀释反应结束后的溶液,然后,通过气相色谱(色谱柱:Ultra-alloy毛细管气相色谱柱30.0m×250μm (Frontier Laboratories公司制造)、检测器:FID、注射温度:300°C、检测器温度:300°C、He流量4.6mL/分钟)进行分析,并对生成物定量。

[0160] 其结果,将得到的原料醇的转化率(原料醇转化率)和格尔伯特醇的收率(格尔伯特醇收率)示于表1中。

[0161] 需要说明的是,原料醇转化率和格尔伯特醇收率是由气相色谱的结构通过以下式子算出的。

[0162] 原料醇转化率(%) = 100 - [残留醇的量(摩尔)/原料醇的装料量(摩尔)] × 100

[0163] 格尔伯特醇收率(%) = [生成的格尔伯特醇的量(摩尔) × 2 / 原料醇的装料量(摩

尔)]×100

[0164] 比较例1-1

[0165] 没有使升温暂时中止,即,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为0分钟,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表1中。

[0166] 比较例1-2

[0167] 使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为10分钟,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表1中。

[0168] [表1]

	实施例 1	比较例 1-1	比较例 1-2
原料醇	1-十二烷醇	1-十二烷醇	1-十二烷醇
助催化剂	Cu-Fe-Al	Cu-Fe-Al	Cu-Fe-Al
助催化剂的量(质量%)	0.01	0.01	0.01
一定保持温度(°C)	150	-	150
一定保持时间(分钟)	30	0	10
在一定温度下保持之后的水分含量(质量%)	0.15	-	0.32
在 100°C 以上且 180°C 以下的保持时间(分钟)	98.6	68.6	78.6
180°C 时的水分含量(质量%)	0.12	0.34	0.28
反应温度(°C)	240	240	240
反应时间(小时)	3	3	3
原料醇转化率(%)	38	22	27
格尔伯特醇收率(%)	32	18	22

[0169] 实施例2-1

[0171] 在工序2中,使一定保持温度为100°C,并使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为120分钟,在工序3中,使反应时间为4小时,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0172] 实施例2-2

[0173] 在工序2中,使一定保持温度为120°C,在工序3中,使反应时间为4小时,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0174] 实施例2-3

[0175] 在工序3中,使反应时间为4小时,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0176] 实施例2-4

[0177] 在工序2中,使一定保持温度为160°C,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0178] 实施例2-5

[0179] 在工序2中,使一定保持温度为170℃,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0180] 比较例2-1

[0181] 使反应时间为4小时,除此之外,与比较例1-1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0182] 比较例2-2

[0183] 当反应液的温度达到200℃时,暂时中止升温,在氮气气流条件下,在200℃搅拌30分钟,由此来代替实施例2-3的工序2,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表2中。

[0184] [表2]

	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	实施例 2-5	比较例 2-1	比较例 2-2
原料醇	1-十二烷醇						
助催化剂	Cu-Fe-Al						
助催化剂的量(质量%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
一定保持温度(℃)	100	120	150	160	170	-	200
一定保持时间(分钟)	120	30	30	30	30	0	30
在一定温度下保持之后的水分含量(质量%)	0.23	0.30	0.15	0.14	0.05	-	0.03
在100℃以上且180℃以下的保持时间(分钟)	188.6	98.6	98.6	98.6	98.6	68.6	68.6
180℃时的水分含量(质量%)	0.16	0.25	0.12	0.15	0.05	0.34	0.39
反应温度(℃)	240	240	240	240	240	240	240
反应时间(小时)	4	4	4	4	4	4	4
原料醇转化率(%)	53	55	48	41	36	29	25
格尔伯特醇收率(%)	47	51	42	36	31	24	20

[0185] 实施例3

[0187] 作为助催化剂,使用含水率50%的5%Pd担载碳(N.E.CHEMCAT制)0.60g(相对于1-十二烷醇,包含载体的催化剂量为0.05质量%)来代替Cu-Fe-Al,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表3中。

[0188] 比较例3

[0189] 没有使升温暂时中止,即,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为0分钟,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表3中。

[0190] [表3]

	实施例3	比较例3
原料醇	1-十二烷醇	1-十二烷醇
助催化剂	Pd/C	Pd/C
助催化剂的量(质量%)	0.05	0.05
一定保持温度(℃)	150	-
一定保持时间(分钟)	30	0

在一定温度下保持之后的水分含量(质量%)	0.21	-
在100℃以上且180℃以下的保持时间(分钟)	98.6	68.6
180℃时的水分含量(质量%)	0.26	0.36
反应温度(℃)	240	240
反应时间(小时)	4	4
原料醇转化率(%)	72	62
格尔伯特醇收率(%)	52	43

[0192] 需要说明的是,在实施例3中,助催化剂的反应性高,当保持在150℃期间或升温至150℃以上且180℃以下时,反应略有进展,生成水,因此推断,与在一定温度下保持之后的水分含量相比,180℃时的水分含量是增加的。即使是在这样的情况下,通过在100℃以上且180℃以下的任意一点温度条件下,使液体组合物的水分含量低于0.28质量%,也能够提高原料醇转化率及格尔伯特醇收率。在本发明中,优选使180℃时的水分含量低于0.28质量%。

[0193] 实施例4

[0194] 使用与实施例1相同的装置,装入1-辛醇(花王株式会社制造、商品名:KALCOL0898)600.0g(4.61mol)、作为碱催化剂的48%氢氧化钾水溶液(关东化学株式会社制造)16.2g(氢氧化钾0.23mol/kg·1-辛醇、相对于1-辛醇为3.0摩尔%)、作为助催化剂的Cu-Fe-Al(日挥触媒化成株式会社制造、商品名:N2A3)0.30g(相对于1-十二烷醇为0.05质量%),在工序2中,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为60分钟,并且在工序3中将反应温度设为190℃,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表4中。

[0195] 比较例4

[0196] 没有使升温暂时中止,即,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为0分钟,除此之外,与实施例4相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结构示于表4中。

[0197] [表4]

[0198]

	实施例4	比较例4
原料醇	1-辛醇	1-辛醇
助催化剂	Cu-Fe-Al	Cu-Fe-Al
助催化剂的量(质量%)	0.05	0.05
一定保持温度(℃)	150	-
一定保持时间(分钟)	60	0
在一定温度下保持之后的水分含量(质量%)	0.16	-
100℃以上且180℃以下的保持时间(分钟)	128.6	68.6
180℃时的水分含量(质量%)	0.05	0.45
反应温度(℃)	190	190
反应时间(小时)	4	4
原料醇转化率(%)	25	14
格尔伯特醇收率(%)	15	8

[0199] 实施例5

[0200] 使用与实施例1相同的装置,装入1-十六烷醇(花王株式会社制造、商品名:KALCOL6098)600.0g(2.47mol)、作为碱催化剂的48%氢氧化钾水溶液(关东化学株式会社制造)8.7g(0.12mol/kg·1-十六烷醇、相对于1-十六烷醇为3.0摩尔%)、作为助催化剂的Cu-Fe-Al(日挥触媒化成株式会社制造、商品名:N2A3)0.30g(相对于1-十二烷醇为0.05质量%),在工序2中,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为30分钟,除此之外,与实施例2-3相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表5。

[0201] 比较例5

[0202] 没有使升温暂时中止,即,使一定温度下的保持时间(一定保持时间)为0分钟,除此之外,与实施例5相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表5。

[0203] [表5]

[0204]

	实施例5	比较例5
原料醇	1-十六烷醇	1-十六烷醇
助催化剂	Cu-Fe-Al	Cu-Fe-Al
助催化剂的量(质量%)	0.05	0.05
一定保持温度(°C)	150	-
一定保持时间(分钟)	30	0
在一定温度下保持之后的水分含量(质量%)	0.26	-
在100°C以上且180°C以下的保持时间(分钟)	98.6	68.6
180°C时的水分含量(质量%)	0.10	0.28
反应温度(°C)	240	240
反应时间(小时)	4	4
原料醇转化率(%)	37	10
格尔伯特醇收率(%)	15	6

[0205] 实施例6

[0206] 在工序2中,以25°C/小时从100°C升温至150°C,以70°C/小时从150°C升温至180°C,除此之外,与实施例1相同地进行反应,并对原料醇转化率和格尔伯特醇收率进行定量。将其结果示于表6中。

[0207] [表6]

[0208]

	实施例6
原料醇	1-十二烷醇
助催化剂	Cu-Fe-Al
助催化剂的量(质量%)	0.01
在100°C以上且180°C以下的保持时间(分钟)	164.4
180°C时的水分含量(质量%)	0.10
反应温度(°C)	240
反应时间(小时)	3
原料醇转化率(%)	46

格尔伯特醇收率(%)	40
------------	----

[0209] 产业上的可利用性

[0210] 本发明的格尔伯特醇的制造方法无需使用溶剂,并且提高了转化率及收率。通过本发明得到的格尔伯特醇能够良好地用于表面活性剂、纤维油剂、柔软剂、化妆品、医药品、润滑油等的原料或中间原料等。