

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279334

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/125		8930-4H		
B 0 1 J 31/24				
C 0 7 C 29/158				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-309456	(71)出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)12月9日	(72)発明者	ヘルムート・パールマン ドイツ連邦共和国、ハンミンケルン、ロー シュトラーセ、48
(31)優先権主張番号	P 4 2 4 2 7 2 5 : 8	(72)発明者	グレゴール・デッカー ドイツ連邦共和国、クサンテン、レーザ シュトラーセ、23
(32)優先日	1992年12月17日	(74)代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

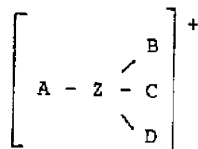
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 主として枝分かれない、高級第一アルコールの製造方法

(57)【要約】

【構成】 オレフィンを水溶性塩の存在下で水素及び一酸化炭素と反応させ、アルデヒドとしそしてそれを水素添加して主として枝分かれない高級第一アルコールを製造する方法において、上記水溶性塩のアニオンが置換された芳香族残基を含むホスフィンであり、そのカチオンが、一般式

【化1】



[式中、Z は窒素または硫黄を意味し、A はアルキルまたはアラルキル残基を表し、そしてB、C 及びD は直鎖状または分岐状アルキルである]で表されるイオンである。

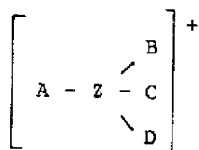
【効果】 所望のアルコールが安価な原料から出発して、簡単な方法によって高い収量で提供される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液相中で20～150℃の温度かつ0.1～20MPaの圧力において、水並びに金属の形または化合物としてのロジウム、及び触媒としての水溶性ホスフィンの存在下でオレフィンを一酸化炭素及び水素と反応させてアルデヒドにし、次いでそのアルデヒドを水素添加しアルコールにすることによって、主として枝分かれのない高級第一アルコールを製造する方法において、フィッシャー・トロプシュ合成によって得られ、分子内に6～20個の炭素原子を有するオレフィンまたは2種以上のそのようなオレフィンの混合物を水溶性塩の存在下で反応させること、その塩のアニオンがスルホン化またはカルボキシル化された少なくとも1個の芳香族残基を含むホスフィンであり、該アニオンの電荷に相当する、その塩のカチオンまたはカチオン類が、一般式

【化1】



[式中、Zは窒素または硫黄を意味し、Aは7～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアラルキル残基を表し、そしてB、C及びDは1～4個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル残基である]で表される1種以上のイオンであることを特徴とする上記方法。

【請求項2】 水溶性塩のアニオンがスルホン化またはカルボキシル化された少なくとも1個の芳香族残基を含むモノホスフィンから誘導されることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 水溶性塩のアニオンがスルホン化またはカルボキシル化された少なくとも1個の芳香族残基を含むジホスフィンから誘導されることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項4】 アニオン中のスルホン化またはカルボキシル化された芳香族残基がフェニルまたはナフチル残基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの方法。

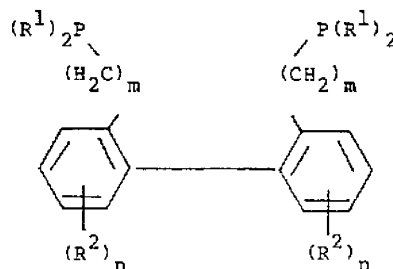
【請求項5】 スルホン化またはカルボキシル化された芳香族残基が別の原子団または原子、特にフッ素によって置換されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの方法。

【請求項6】 アニオンがトリフェニルホスフィンモノ-、-ジ-または-トリスルホネートまたは-カルボキシレートであることを特徴とする請求項1、2及び4のいずれか1つの方法。

【請求項7】 アニオンが、少なくとも1個のスルホネート-、またはカルボキシレート残基によって置換されている一般式

【化2】

2



[式中、R¹は同一のまたは異なっている、アルキル、シクロアルキル、フェニル、トリルまたはナフチル残基を表し、R²は同一かまたは異なっていて水素、1～14個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ残基、更に6～14個の炭素原子を有するシクロアルキル、アリールまたはアロキシ残基、または縮合ベンゼン環を意味し、mは同一かまたは異なっていて0～5の整数を表し、そしてnは同様に同一かまたは異なっていて0～4の整数を表す]で表されるビアリール化合物であることを特徴とする請求項1、3、4及び5のいずれか1つの方法。

【請求項8】 アニオンが2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-1,1'-ビフェニルまたは2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-1,1'-ビナフチルをスルホン化することによって得られることを特徴とする請求項7の方法。

【請求項9】 アニオンが3,4-ジメチル-2,5,6-トリス(p-スルホネートフェニル)-1-ホスファノルボルナジエンであることを特徴とする請求項1、2及び4のいずれか1つの方法。

【請求項10】 カチオンが、トリメチルセチルアンモニウム-、トリメチルドデシルアンモニウム-、トリブチルドデシルアンモニウム-、ドデシルエチルジメチルアンモニウム-、トリエチルベンジルアンモニウム-、トリメチルテトラデシルホスホニウム-またはトリブチルヘキサデシルホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1つの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、触媒としての水溶性ロジウム錯化合物の存在下でフィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)合成に基づくオレフィンをヒドロホルミル化することによって、主として枝分かれしていない高級第一アルコールを製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術】高級、つまり6～20個の炭素原子を含む、枝分かれしていない第一アルコールは化学上の技術において中間生成物として広範囲で使用されている。例えば、C₈-～C₁₂-アルコールをフタル酸でエステル化することによって、良好な耐寒性に特徴のある可塑剤が製造される。

【0003】濃硫酸と枝分かれしていない脂肪アルコー

ルとのエステル化によって得られる、*n*-アルキルスルフェートのナトリウム塩は生物的に分解され、それ故環境に調和的な合成洗剤として非常に重要になってきた。直鎖状第一アルコールと枝分かれしていないジカルボン酸とのエステルは価値の高い潤滑剤であり、これは特に航空機用原動機に使用されている。

【0004】前述に例えとして記載された、直鎖状第一アルコールの可能な用途は、低価格の原料から出発し、しかも技術的に可能な限り簡単に実施できる製造方法に興味を持たれることを表明している。更なる要求は、製造方法の過程において直鎖状原料が異性化されず、また第一アルコールの他に第二-及び/または第三アルコールが形成される可能性がある際には、第一アルコールが明らかに優勢となることである。

【0005】ドイツ特許第2,855,421号明細書によると、ジニルフタレート系可塑剤を製造するために、触媒としての有機アルミニウム化合物の存在下でブテンを二量体化して、オクテン混合物を生成し、次いでヒドロホルミル化することによって得られる C₈-アルコールが使用される。

【0006】ヨーロッパ特許出願公開第03,66,089号明細書の方法に従ってフタル酸エステルに更に加工される C₁₀-アルコールが、ブテン留分をヒドロホルミル化し、得られたアルデヒド混合物をアルドール縮合し次いで水素添加することによって得られる。

【0007】ジデシルフタレート混合物を製造するための他の方法がヨーロッパ特許出願公開第04,24,767号明細書に記載されている。このエステルの製造は、ブテン混合物を二量体化し、生じたオクテン混合をヒドロホルミル化し次いで水素添加して、ノナノール混合物を生成させ、そのノナノール混合物を脱水しノネン混合物を形成させ次いでそのノネン混合物をヒドロホルミル化し、そして水素添加してデカノール混合物を形成させる多段階式方法に従って行われる。

【0008】これら公知の方法は、工業的なスケールで行われる方法について持たれる、経済的な及び技術的な要求の全てを未だに満たしていない。例えば、出発材料を常に十分な量でまたは価格的に有利に使用できない。つまり所望の直鎖状アルコールへのそれらの転化には費用のかかる工程が供なう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】それ故本発明の課題は、所望のアルコールを安い原料から出発して、しかも簡単な方法によって高い収量で提供する方法を開発することである。

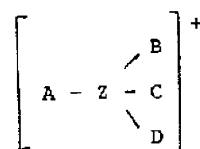
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、液相中で20~150℃の温度かつ0.1~20MPaの圧力において、水並びに金属の形のまたは化合物としてのロジウム、及び触媒としての水溶性ホスフィンの存在下でオレフィンを一酸

化炭素及び水素と反応させてアルデヒドにし、次いでそのアルデヒドを水素添加しアルコールにすることによって、主として枝分かれのない高級第一アルコールを製造する方法において、フィシャー・トロプシュ合成によって得られ、分子内に6~20個の炭素原子を有するオレフィンまたは2種以上のそのようなオレフィンの混合物を水溶性塩の存在下で反応させること、その塩のアニオンがスルホン化またはカルボキシル化された少なくとも1個の芳香族残基を含むホスフィンであり、該アニオンの電荷に相当する、その塩のカチオンまたはカチオン類が、一般式

【0011】

【化3】



[式中、Zは窒素または硫黄を意味し、Aは7~18個の炭素原子を有するアルキルまたはアラキル残基を表し、そしてB、C及びDは1~4個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル残基である]で表される1種以上のイオンであることを特徴とする。

【0012】特許請求の範囲の方法によって、主として枝分かれのない高級第一アルコールを製造する為の出発材料として使用されるオレフィンにはフィシャー・トロプシュ合成によって得られる。この合成法は脂肪族の分子鎖を形成しながら進行する、固体触媒による接触的な一酸化炭素-水素添加である。金属の鉄、コバルト、ニッケル及びルテニウムが触媒として有効であると実証されており、実施においては特に鉄が重要であった。合成を工業的に実行するため（これに関しては、例えばUllmanns Encyclopaedie der technischen Chemie 第4版、1977年、14巻、329頁以降参照）、一連の種々の方法が開発され、その内の2つは工業的に利用されている。“アルグ方法 (Arge-process)”では、固定床式反応器中で2.5MPaの圧力、220~225℃の間の温度において水素及び一酸化炭素を反応させ、“シントール方法 (synthol process)”を2.3MPaかつ320~340℃において噴流床式反応器で実施する。使用された方法に無関係に、フィシャー・トロプシュ合成は全く選択的に進行せず、異なる分子量の飽和-及び不飽和炭化水素、アルコールその上更にアルデヒド、ケトン及び酸をも含む複雑な組成の混合物を提供する。反応生成物中のオレフィンの割合は約70%まで成り得て、主として、分子内に5~18個の炭素原子及び末端の二重結合を有する枝分かれのない化合物である。反応混合物の構成成分は慣例の方法で蒸留することによって互いに分離される。個々の化合物を高純度で得るために引き続いて精製を行うことができる。例えば分岐状炭化水素を直鎖状異性体から尿素-包接化合物を経

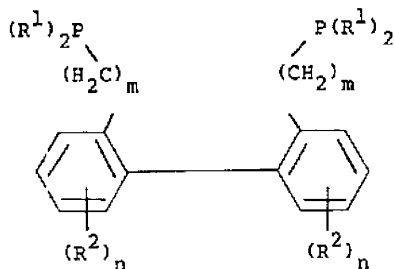
で分離することができる。

【0013】前記の通りに得られたオレフィンのヒドロホルミル化は、直鎖状アルデヒドが生じることを保証する条件下で行わなければならない。それ故、カルボニル基はオレフィン分子の末端にある炭素原子に導かれるべきであり、その上反応条件において二重結合は分子内でその位置を維持しなければならない、つまり二重結合は末端位置から分子鎖の内部に移動してはならないということである。これらの課題を解決するには、場合によっては有機溶媒中に溶解されたオレフィン、有機相としての形成した反応生成物及び水性相としての、ロジウム化合物及び水溶性ホスフィンを含む触媒溶液から成る液状2相系中で不飽和化合物を一酸化炭素及び水素と反応させるのが、特に適することが実証されている。

【0014】本発明の方法の範囲においては、スルホン化されたまたはカルボキシル化された少なくとも1個の芳香族残基を含むホスフィンからアニオンが形成された塩を水溶性ホスフィンとして使用する。ホスフィンの概念は、そのリン原子が複素環状環の構成要素であるような3価のリンの化合物をも包含する。芳香族残基は直接または他の基を介してホスフィンのリン原子に結合している。芳香族残基は、例えばフェニル及びナフチル残基である。それらは1個または複数のスルホン基またはカルボキシル基で置換されることができ、その上別の原子団または原子、例えばアルキル、ヒドロキシル、ハロゲン（好ましくはフッ素）によって置換されていてもよい。モノホスフィンの他に、少なくとも1個のスルホン化またはカルボキシル化された芳香族残基を含むポリホスフィン、特にジホスフィンもアニオンを形成することができる。適当なモノホスフィンの例には、トリフェニルホスフィン、モノ-、-ジ-または-トリスルホネートまたは-カルボキシレートである。好ましくは、ジホスフィン-アニオンは、少なくとも1個のスルホネート-(SO₃⁻)-残基またはカルボキシレート-(COO⁻)-残基によって置換されている、一般式

【0015】

【化4】



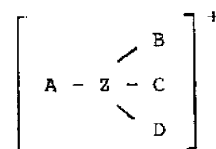
で表されるビアリーール化合物から導かれる。この一般式において、R¹は同一かまたは異なっているアルキル、シクロアルキル、フェニル、トリルまたはナフチル残基であり、R²は同一かまたは異なっていて、水素、1~14個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキ

シ残基、更に6~14個の炭素原子を有するシクロアルキル、アリーールまたはアロキシ残基または縮合ベンゼン環であり、mは同一かまたは異なっていて、0~5の整数であり、そして同様にnは同一かまたは異なっていて、0~4の整数を表す。この種の化合物の実証された代表物質は、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-1,1'-ビフェニルまたは2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-1,1'-ビナフチルをスルホン化して得られる生成物である。複素環式リン化合物のアニオンの例としては、3,4-ジメチル-2,5,6-トリス(p-スルホネートフェニル)-1-ホスファノルボルナジエンを挙げることができる。

【0016】塩は、アニオンの電荷に相当する少なくとも1個の、一般式

【0017】

【化5】



[式中、Zは窒素またはリンを意味し、Aは7~18個の炭素原子を有するアルキルまたはアラルキル残基を表し、そしてB、C及びDは1~4個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル残基である]で表されるイオンをカチオンとして含む。

【0018】この新規方法の実施に適している、上記構造を有するカチオンの例には、トリメチルセチルアンモニウム⁺、トリメチルドデシルアンモニウム⁺、トリプチルドデシルアンモニウム⁺、ドデシルエチルジメチルアンモニウム⁺、トリエチルベンジルアンモニウム⁺、トリメチルテトラデシルホスホニウム⁺、トリプチルヘキサデシルホスホニウムイオンがある。

【0019】この新規方法に従って触媒成分として使用されるオニウム化合物は水性相への有機基質の溶解を促進し、それ故転化率の向上に寄与する。有機相へのオニウム化合物の極度に低い溶解度のため、それ自身及び触媒系の金属成分が反応域からは反応生成物と一緒に全くまたは無視できるほど少量だけしか流出しない。それ故、アルデヒドからロジウムを回収するための特別の後処理は不必要である。

【0020】特許請求範囲の方法によって水溶性ホスフィンを使用する際には、本発明に従って使用されたオレフィンが高い活性及び選択率でヒドロホルミル化され、その際転化される炭化水素の構造が引き続き保たれること、つまり異性化が起こらないか、または取るに足りない量でしか異性化が生じないことが特に重要である。更に、ホスフィンは殆ど専ら末端二重結合オレフィンをヒドロホルミル化せしめる。これによって達成される分離効果が、最終生成物中の分岐状化合物の割合を結果的に

更に低減させる。

【0021】特許請求の範囲に記載の方法において使用される塩の製造法は公知である。スルホン化またはカルボキシル化されたアリール残基を含むホスフィンまたはリン複素環から出発する。スルホネート残基の導入は、実証済の方法に従って発煙硫酸で出発化合物を処理することによって行う。反応条件、特に反応時間、反応温度及びリン化合物と三酸化硫黄との比率を変化させることによって、出発化合物のスルホン化度を制御することができる。

【0022】カルボキシル化されたリン化合物は、様々な手順、例えば基礎物質とハロゲン化カルボニルとを反応させ、そして特にグリニャール化合物を経て二酸化炭素との反応によって得ることができる。

【0023】反応生成物からは、水に不溶性の、しかし有機溶剤に可溶性のアミン塩を最初に得るのが有利である。次いで、それを第4アンモニウム、場合によってはホスホニウムヒドロキsidを用いて処理することによって、スルホン化あるいはカルボキシル化トリアリールホスフィンの所望のオニウム塩に転化する。

【0024】該新規方法に従う、オレフィンと水及び一酸化炭素との反応は、20~150℃、特に50~120℃の温度かつ0.1~20MPa、特に1~10MPaの圧力において行われる。

【0025】触媒は事前に形成させて反応系に添加することができる。しかし、触媒は成分としてのロジウムまたはロジウム化合物とスルホン化またはカルボキシル化された芳香族残基を含むホスフィンの第4アンモニウムあるいは第4ホスホニウム塩の水溶液とからも同様に良好な結果を伴い反応混合物中の反応条件において、つまりオレフィンの存在下で製造することができる。ロジウム源として微細に粉碎された形の金属ロジウムの他には、水溶性ロジウム塩、例えばロジウムクロライド、ロジウムスルフェート、ロジウムアセテートまたは有機溶媒に可溶性の化合物、例えばロジウム-2-エチルヘキサノエートまたは不溶性の化合物、例えばロジウムオキシドが使用できる。

【0026】水性触媒溶液中のロジウム濃度は、その溶液を基準として、10~2000重量ppmにする。スルホン化されたまたはカルボキシル化されたホスフィンの第4アンモニウムまたは第4ホスホニウム塩は、ロジウム1molにつき、ホスフィン化合物1~1000mol、好ましくは2~300molを生じるような量で使用される。

【0027】触媒水溶液のpH値は2より下にあるべきではない。pH値は通常2~13、好ましくは4~10に調整する。合成ガスの組成、即ち一酸化炭素と水素との比率は広い範囲で変えることができる。一般に、一酸化炭素と水素との容積比率が1:1であるか、またはその比からほんのわずかにずれている合成ガスが使用される。

【0028】転化は不連続的にも、連続的にも実施する

ことができる。ヒドロホルミル化混合物は、簡単な相分離によって触媒溶液から分離される。それは更に前処理することなしに水素添加できる。しかし、随伴する副生成物からアルデヒドを前もって留出することも可能である。水素添加は触媒の存在下で公知の方法で行われる。例えば、ニッケル、クロムまたは銅を基礎とする水素添加触媒が適当である。通常、水素添加温度は100~180℃の間であり、圧力は1~10MPaの間である。アルコールは蒸留して精製される。それらは可塑剤として使用されるべきであるフタル酸エステルにおいてアルコール成分として特に適しており、並びにアルキルスルホネート及びエステル潤滑剤の製造に適している。

【0029】以下の例は本発明の方法を説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0030】

【実施例】

実験1：ヒドロホルミル化

1リットルオートクレーブ中にフィッシャー・トロプシュ合成から得られる、主にn-ノネンを含むオレフィン混合物185g、並びに触媒としてトリナトリウム-トリ(m-スルホフェニル)ホスフィン66mol%及びトリ(トリメチルテトラデシル)アンモニウム-トリ(m-スルホフェニル)ホスフィン33mol%を含む水性溶液550gを、P(III)80mmol及びRh 200重量ppmの一緒にした溶液の含有量に相当するロジウムアセテート溶液5.44ml(ロジウム濃度:21.21g Rh/リットル)と一緒にそしてpH値を約6に調整するための、溶液1リットルにつき、ナトリウムアセテート10ml及び氷酢酸1molから成る緩衝溶液27.5gを入れる。酸素を取り除くためにこのオートクレーブを何度か窒素でフラッシュ洗浄する。次いで、2.5MPaの圧力かつ125℃において、攪拌しながらこの混合物中に合成ガス(CO/H₂ - 容積比 = 1:1)を導入する。6時間後、反応を終了させ、オートクレーブを開放し、有機相(反応生成物)を浸漬管を通して取り出し、そして分析する。オレフィンの転化率は85%に達し、これは同じ触媒溶液で何度反応を繰り返しても変わらない。

実験2：水素添加

実験1に従い得られた粗生成物をオートクレーブ中で市販のニッケル触媒(担体としての珪藻土にNi60重量%担持している)2重量%(粗生成物を基準とする)の存在下で、8MPaかつ150℃において水素を用いて3時間水素添加する。反応終了後、反応容器を冷却し次いで開放して、そして反応生成物を触媒から分離する。

実験3：粗アルコールの精製

実験2からの粗アルコールを、VA-スチール製の3mmコイル状物が詰められた、1m蒸留塔中で蒸留する。93℃の頭頂部温度かつ6.7kPaの圧力の下で初留を、145℃かつ6.7kPaの圧力の下で中間留分を取り除く。主留分(使用された粗アルコールの26重量%)は147℃の頭頂温度かつ6.7MPaの圧力において得られる。粗生成物中のアルコ

ール含有量は99.7%に達する。

実験4：純粋アルコールのエステル化

実験3から生じるイソデカノール2.3molを濃硫酸6mmolの存在下、135℃で無水フタル酸1molと反応させ、それと同時に反応水をシクロヘキサンとの共沸混合物として除去する。反応が完了したら、硫酸を5%濃度の苛性ソーダ溶液で中和し、そして過剰のアルコールを135℃かつ1.5kPaにおいて水蒸気蒸留によって分離する。残留物を

135℃かつ2~3kPaの圧力において窒素を用いて乾燥し、そして次に濾過する。エステルが透明液体として得られる。

【0031】粘度(20℃において)が120~130mPa.sである市販のエステル系可塑剤に比べて、本発明のアルコールを用いて製造された可塑剤は、使用されたアルコールの高度の直鎖性を示す64.8mPa.s(20℃において)の非常に低い粘度に特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴォルフガンク・グレーブ
ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、ブ
ーヘンシュトラーセ、160
(72)発明者 ペーター・ハイマンズ
ドイツ連邦共和国、エッセン、カウルバッ
ハシュトラーセ、4
(72)発明者 ペーター・ラッペ
ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、ア
イケンホーフ、34

(72)発明者 トーマス・ミュラー
ドイツ連邦共和国、ディンスラーケン、マ
ルダーヴェーク、2
(72)発明者 ユルゲン・サマイタート
ドイツ連邦共和国、ヴェゼル、パストール
-ヴォルフ-シュトラーセ、51
(72)発明者 エルンスト・ヴィーブス
ドイツ連邦共和国、オーバーハウゼン、フ
エルディナントシュトラーセ、77