

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4874501号
(P4874501)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int. Cl. F I
C07C 27/22 (2006.01) C O 7 C 27/22
C07C 29/16 (2006.01) C O 7 C 29/16
C07C 31/02 (2006.01) C O 7 C 31/02
C07C 45/50 (2006.01) C O 7 C 45/50
C07C 47/02 (2006.01) C O 7 C 47/02

請求項の数 13 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-519397 (P2002-519397)
(86) (22) 出願日 平成13年8月14日(2001.8.14)
(65) 公表番号 特表2004-506032 (P2004-506032A)
(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)
(86) 国際出願番号 PCT/IB2001/001452
(87) 国際公開番号 W02002/014248
(87) 国際公開日 平成14年2月21日(2002.2.21)
審査請求日 平成20年6月13日(2008.6.13)
(31) 優先権主張番号 2000/4131
(32) 優先日 平成12年8月14日(2000.8.14)
(33) 優先権主張国 南アフリカ(ZA)

(73) 特許権者 500159211
サソール テクノロジー (プロプライエタリー) リミテッド
南アフリカ国 ヨハネスブルグ, ローズバンク, スターデイ アベニュー 1
(74) 代理人 100066692
弁理士 浅村 皓
(74) 代理人 100072040
弁理士 浅村 肇
(74) 代理人 100107504
弁理士 安藤 克則
(74) 代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘

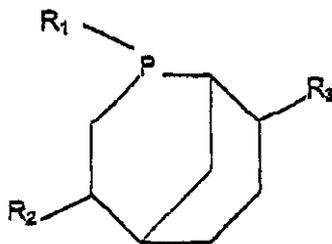
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含酸素製品の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィン原料から含酸素製品を製造する方法であって、ヒドロホルミル化反応工程において、金属M、ここで、Mはコバルト(Co)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)又はパラジウム(Pd)である；一酸化炭素；及び、結合している燐原子を含有し、式(III)：



III

ここで、

R₁はアルキル基、分岐したアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり；R₂はアルキル基であり；そして

R_3 はアルキル基である；
 で表される [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンである二環式の第三級ホスフィンの混合物又は組み合わせを含むヒドロホルミル化触媒の存在下に、100 から 300 の温度、かつ少なくとも 20 バールの圧力下で、オレフィン原料を一酸化炭素及び水素と反応させて、アルデヒド類及び（又は）アルコール類を含む含酸素製品を製造することを含む、上記含酸素製品を製造する方法。

【請求項 2】

ヒドロホルミル化触媒において M がコバルトである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ヒドロホルミル化触媒において、式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンの R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれアルキル基、メチル基及びメチル基である、請求項 1 又は 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

ヒドロホルミル化触媒において、式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンの R_1 が C_2 から C_{20} の直鎖状炭化水素である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

ヒドロホルミル化触媒において、式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンの R_1 が $C_{18}H_{37}$ である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

ヒドロホルミル化触媒において、式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンの R_1 が $C_{10}H_{21}$ である、請求項 4 記載の方法。

20

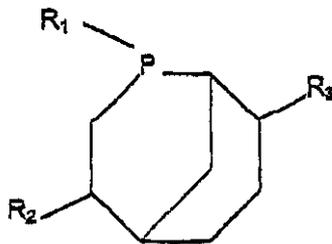
【請求項 7】

オレフィン原料がフィッシャー - トロプシュ反応から得られる C_2 から C_{20} のオレフィン流である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

第一の成分として金属 M、ここで、M はコバルト、ロジウム、ルテニウム又はパラジウムである；第二の成分として一酸化炭素；及び第三の成分として、結合している磷原子を含有し、式 (I I I) ；

30



III

40

ここで、

R_1 はアルキル基、分岐したアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり；

R_2 はアルキル基であり；そして

R_3 はアルキル基である；

で表される [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンである二環式の第三級ホスフィンの各成分を、混合物の形で含有するヒドロホルミル化触媒。

【請求項 9】

M がコバルトである、請求項 8 記載のヒドロホルミル化触媒。

【請求項 10】

式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナンの R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ

50

アルキル基、メチル基及びメチル基である、請求項 8 又は 9 記載のヒドロホルミル化触媒。

【請求項 1 1】

式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナン¹⁰の R_1 が C_2 から C_{20} の直鎖状炭化水素である、請求項 8 から 1 0 のいずれか 1 項に記載のヒドロホルミル化触媒。

【請求項 1 2】

式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナン¹⁰の R_1 が $C_{18}H_{37}$ である、請求項 1 1 記載のヒドロホルミル化触媒。

【請求項 1 3】

式 (I I I) の [3 , 3 , 1] ホスファビシクロノナン¹⁰の R_1 が $C_{10}H_{21}$ である、請求項 1 1 記載のヒドロホルミル化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

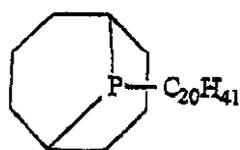
本発明は含酸素製品 (oxygenated product) の製造に関する。特に本発明はオレフィン原料から含酸素製品を製造する方法、及び、ヒドロホルミル化触媒に関する。

【0002】

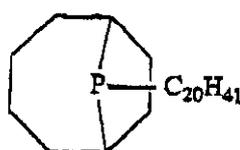
ヒドロホルミル化触媒の存在下に、高温且つ高圧でオレフィン原料を一酸化炭素及び水素と反応させることによって、含酸素製品、特にアルデヒド類及び (又は) アルコール類を製造するヒドロホルミル化プロセスは周知である。これらのプロセスで製造されるアルコール類及び (又は) アルデヒド類は、一般に、ヒドロホルミル化反応において、原料中のオレフィン型の不飽和炭素原子にカルボニル基又はカルビノール基が付加すると同時にオレフィン結合が飽和することによって得られる化合物に相当する。

【0003】

ヒドロホルミル化触媒は、ある特定のオレフィン原料から求められる特定の含酸素製品に応じて選択される。このように、ヒドロホルミル化触媒は、一般に、ホスフィン及び (又は) 亜燐酸塩配位子で修飾されたロジウム (Rh) 又はコバルト (Co) の均一触媒であってよい。このような触媒の例として、ロジウムと共に使用されるトリフェニルホスフィン配位子及びコバルトと共に使用されるアルキルホスフィン配位子がある。後者の具体的な例として、トリアルキルホスフィン、及び式 (I) 及び (I I) :



I



II

によってそれぞれ表される 9 - ホスファビシクロ [3 , 3 , 1] ノナン及び 9 - ホスファビシクロ [4 , 2 , 1] ノナンのような二環式の第三級ホスフィンがある。

【0004】

配位子 I 及び II はエイコスシルフォバン (eicosyl phoban , EP) という集合化学名で、混合物として市場で入手可能である。

【0005】

Co 触媒を用いたヒドロホルミル化プロセスの欠点は、重質分及びパラフィンのような望ましくない副産物の生成をもたらす多数の好ましくない副反応である。これらの生成物は商業プロセスの設計に悪影響を及ぼすばかりでなく、このようなプロセスからの望ましく且つ高価なアルコール及び (又は) アルデヒド製品の収率を低下させる。

【0006】

ホスフィンで修飾された Co 触媒を用いたヒドロホルミル化は、直鎖のアルコールに対し

10

20

30

40

50

ては選択性が改善されるが、反応速度が無修飾のCo触媒での反応速度よりも一般にかなり低いという別の欠点がある。

【0007】

従って、これらの問題を少なくとも軽減させる、オレフィン原料から含酸素製品を製造する方法を提供することが、本発明の目的である。

【0008】

このように、本発明の第一の態様に従えば、オレフィン原料から含酸素製品を製造する方法であって、ヒドロホルミル化反応工程において、金属M、ここで、Mはコバルト(Co)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)又はパラジウム(Pd)である；一酸化炭素；及び、橋頭(bridgehead position)に位置せず且つ架橋結合の構成原子でもない状態で結合している(ligating) 燐原子を含有する、二環式の第三級ホスフィンの混合物又は組み合わせを含むヒドロホルミル化触媒の存在下に、高温且つ過圧(superatmospheric pressure)下で、オレフィン原料を一酸化炭素及び水素と反応させて、アルデヒド類及び(又は)アルコール類を含む含酸素製品を製造することを含む、上記含酸素製品を製造する方法が提供される。

10

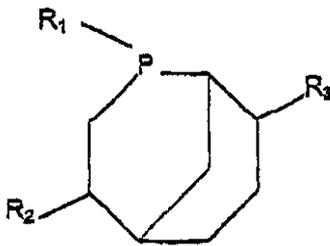
【0009】

金属Mは、コバルト、ロジウム、ルテニウム又はパラジウムのいずれか一つであってもよいが、しかし、コバルトが好ましい。

【0010】

特に、ヒドロホルミル化触媒の二環式の第三級ホスフィンが式(III)：

20



III

30

ここで、

R₁はアルキル基、分岐したアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり；

R₂はアルキル基であり；そして

R₃はアルキル基である；

で表される[3, 3, 1]ホスファビシクロノナンであってよい。

【0011】

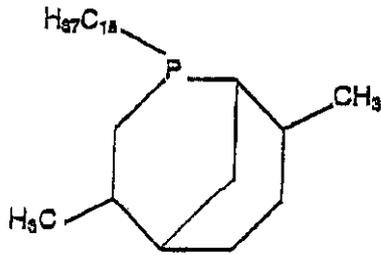
より限定すれば、式(III)の[3, 3, 1]ホスファビシクロノナンのR₁がC₂からC₂₀の直鎖状炭化水素(linear C₂ to C₂₀ hydrocarbon chain)であってよく；そしてR₂=R₃であってよい。更により限定すれば、R₂及びR₃はそれぞれメチル基であってよい。

40

【0012】

R₂=R₃=メチル基である式(III)の配位子の系統はLimと呼ばれる(これらの配位子はリモンに由来するため)。このように、個々の配位子はR₁の炭素数に相当する数字を後ろに付けて、「Lim」と表すことができる。本発明の一つの実施態様では、配位子はLim-18であってよい。このように、Lim-18は、R₁がC₁₈H₃₇である式IVによって表されるであろう。

【0013】



IV

10

【0014】

本発明の別の実施態様では、配位子はLim-10であってよい。換言すれば、式(III)の[3, 3, 1]ホスファビシクロノナン₁のR₁がC₁₀H₂₁である。

【0015】

反応温度は100 から300、一般には150 から200 であってよい。

【0016】

反応圧力は少なくとも20バール(150 psi)、好ましくは50バール(750 psi)と100バール(1,500 psi)の間、一般には約85バール(1,232 psi)であってよい。

20

【0017】

ヒドロホルミル化反応工程では、連続撹拌槽型反応器(「CSTR」)、気泡塔(bubble column)等のように、均一触媒を用いて化学変換を行うことができる反応器が用いられる。

【0018】

オレフィン原料は、特にC₂からC₂₀までのフィッシャー-トロプシュ反応から得られるオレフィン流であってよい。このように、オレフィン原料は一酸化炭素及び水素を含む合成ガスを、鉄系、コバルト系又は鉄/コバルト系のフィッシャー-トロプシュ触媒の存在下、フィッシャー-トロプシュ反応条件下で処理することによって得られるものであってよく、得られたオレフィン生成物は、次いで本発明の方法のオレフィン原料又は本発明の方法のオレフィン原料の一成分を構成する。

30

【0019】

換言すれば、フィッシャー-トロプシュ反応からのオレフィン生成物は、必要に応じて、それから望ましくない成分を除去し、そして(又は)、それから特定のオレフィン成分を分離するように処理され、次いでこの特定のオレフィン成分が本発明の方法のオレフィン原料を構成することができる。

【0020】

本発明の第二の態様に従えば、アルデヒド類及び(又は)アルコール類を含む含酸素製品の製造用に、第一の成分として金属M、ここで、Mはコバルト、ロジウム、ルテニウム又はパラジウムである；第二の成分として一酸化炭素；及び第三の成分として、橋頭に位置せず且つ架橋結合の構成原子でもない状態で結合している燐原子を含有する、二環式の第三級ホスフィンの各成分を混合物の形で含むヒドロホルミル化触媒が提供される。

40

【0021】

金属M及び二環式の第三級ホスフィン、本発明の第一の態様に関して上記したとおりであってよい。

【0022】

以後、以下の図を参照しながら本発明を例によって説明する。

【0023】

図1に関して、参照数字の10は、含酸素製品をオレフィン原料から製造するための本発明による方法の全般を示す。

50

【 0 0 2 4 】

方法 1 0 はヒドロホルミル化工程 1 2、及び工程 1 2 に至るオレフィン原料流ライン 1 4 並びに合成ガス供給ライン 1 6 を含む。製品抜き出しライン 1 8 はヒドロホルミル化工程 1 2 から出ている。

【 0 0 2 5 】

プロセス 1 0 はライン 1 8 が入っていく分離工程 2 0、及び工程 2 0 から出ていく製品抜き出しライン 2 2 を含む。製造された製品から分離される未反応原料をリサイクルするための未反応原料リサイクルライン 2 4 は、工程 2 0 から出て工程 1 2 に戻る。工程 2 0 で製品から分離される触媒を工程 1 2 にリサイクルするための触媒リサイクルライン 2 6 も、工程 2 0 から出て工程 1 2 に戻る。

10

【 0 0 2 6 】

通常、フィッシャー - トロプシュ反応から得られるオレフィン原料はライン 1 4 によって工程 1 2 に供給され、同様に一酸化炭素と水素の混合物を含む合成ガスはライン 1 6 によって工程 1 2 に入る。工程 1 2 では、コバルト、一酸化炭素、及び式 (I V) の構造を有する二環式の第三級ホスフィン、即ち前記した *L i m - 1 8* の均質な (*i n t i m a t e*) 混合物又はそれらの組み合わせを含む触媒の存在下で、オレフィン原料が一酸化炭素及び水素と反応する。ヒドロホルミル化工程 1 2 の温度は一般に約 1 7 0 であり、圧力は一般に約 8 5 パール (1 , 2 3 2 p s i) である。主にアルコール類から成る含酸素製品が製造され、更に処理するためライン 1 8 により抜き出される。

【 0 0 2 7 】

ヒドロホルミル化反応工程 1 2 は、一般に、触媒回収及び (又は) 触媒リサイクルを組み込んだヒドロホルミル化反応器システムを含む。

20

【 0 0 2 8 】

(例)

以下に記載される例においては、反応は全て、必要に応じて供給される合成ガスを用いて、1,200 rpm で回転する攪拌翼付の 300 ml のステンレス鋼製オートクレーブで所望の一定圧で行った。個々の実験では、オレフィン、パラフィン系の溶剤及び必要量の触媒原液をアルゴン雰囲気下でオートクレーブに仕込み、反応器を密閉し、合成ガス、即ち一酸化炭素と水素の混合物を含む合成ガスでパージし、次いで大気圧又は常圧下で所望の反応温度まで加熱した。合成ガスを用いて所望の反応圧まで加圧することによって、反応を開始した。使用した合成ガスは水素と一酸化炭素が 2 : 1 の、市場で入手可能な混合物であった。触媒原液は、オクタン酸コバルト (2) 及び適切な配位子 (E P、*L i m - 1 8* 又は *L i m - 1 0*) を所定の比率で使用して調製した。使用したオレフィンは、1 - ドデセン及びフィッシャー - トロプシュ反応で得られた $C_{13/14}$ オレフィン原料であった。

30

【 0 0 2 9 】

例 1 : 比較例

1 - ドデセンのヒドロホルミル化を上記の方法で行った。85 パールで、 $H_2 : CO$ が 2 : 1 の合成ガス、1,000 ppm の CO 及び配位子の金属に対するモル比が 2 : 1 という標準的な条件を使用して、異なった温度でヒドロホルミル化反応を行い、反応速度及び転換率を求めた。速度定数はガス消費量 (*u p t a k e*) データの解析から求め、転換率は二時間後に採取したサンプルの GC 分析に基づいている。結果を表 1 にまとめて示す。

40

【 0 0 3 0 】

【表 1】

表1：1-ドデセンのヒドロホルミル化における触媒反応性の比較

配位子／温度 (°C)	k' (h ⁻¹)	転換率
L i m-18 / 170°C	0.82	99%
E P / 170°C	0.46	74%
L i m-18 / 180°C	1.54	99%
E P / 180°C	0.70	87%
L i m-18 / 190°C	2.69	100%
E P / 190°C	1.14	96%

10

【0031】

例2：比較例

1-ドデセンのヒドロホルミル化を上記の方法で行った。標準的な条件の170、85バールで、H₂：COが2：1の合成ガス、1,000ppmのCoを使用して、配位子の金属に対する比を変化させた。パラフィンの生成量は二時間後に採取したヒドロホルミル化反応の混合物のGC分析によって定量した。結果を表2にまとめて示す。

【0032】

【表2】

20

表2：1-ドデセンのヒドロホルミル化におけるパラフィンの生成

配位子／L：M	パラフィン (質量%)
L i m-18 / 2：1	5.39
E P / 2：1	8.50
L i m-18 / 4：1	6.98
E P / 4：1	10.99
L i m-18 / 8：1	8.12
E P / 8：1	11.43

30

【0033】

表2から明らかのように、ヒドロホルミル化プロセスでLIM-18触媒系を使用する場合は、オレフィン原料(1-ドデセン)の一部が飽和炭化水素(ドデカン)に転換する好ましくない副反応が大幅に減少している。

【0034】

例3：比較例

170、85バールで、H₂：COが2：1の合成ガス、1,000ppmのCo及び配位子の金属に対するモル比が2：1という反応条件で、上記の方法で1-ドデセンの徹底したヒドロホルミル化を行った。反応混合物の高温GC分析によって、重質分の生成量を定量した。表3から明らかのように、LIM触媒系を使用した場合は、不必要な「重質分」(“heavies”)フラクションの生成が抑制されている。

40

【0035】

【表3】

表 3 : 1 - ドデセンのヒドロホルミル化における重質分の生成

配位子	重質分 (質量%)
EP	1.56%
Lim-18	1.36%

【0036】

例 4

配位子として Lim - 18 を使用して、170、85 パールで、 $H_2 : CO$ が 2 : 1 の合成ガス、1,000 ppm の Co 及び配位子の金属に対するモル比が 2 : 1 という反応条件で、上記の方法で、フィッシャー - トロプシュ反応から得られた $C_{13/14}$ オレフィン原料のヒドロホルミル化を行った。表 4 から明らかのように、この反応の k' の計算値は純粋な原料から得られた値に十分に匹敵している。

【0037】

【表 4】

表 4 : 原料の比較

原料	k' (h^{-1})
フィッシャー - トロプシュ反応からの $C_{13/14}$	0.81
1 - ドデセン	0.82

【0038】

例 5

配位子として Lim - 10 を使用して、170、85 パールで、 $H_2 : CO$ が 2 : 1 の合成ガス、1,000 ppm の Co 及び配位子の金属に対するモル比が 2 : 1 という反応条件で、上記の方法で、1 - ドデセンのヒドロホルミル化を行った。表 5 から明らかのように、より短いアルキル鎖を有する配位子でも、類似した反応性が得られる。

【0039】

【表 5】

表 5 : 配位子のアルキル鎖の影響

配位子	k' (h^{-1})
Lim-18	0.82
Lim-10	0.80

【0040】

例 6

配位子として Lim - 18 を使用した 1 - ドデセンのヒドロホルミル化について、サンプルを採取する実験を 600 ml のオートクレーブで行った。170、85 パールで、 $H_2 : CO$ が 2 : 1 の合成ガス、1,000 ppm の Co 及び配位子の金属に対するモル比が 2 : 1 という反応条件を用い、種々の時間間隔でサンプルを採取し、GC で分析してパラフィン生成量の経時変化を求めた。結果を図 2 に示す。

【0041】

例 7

170、85 パールで、 $H_2 : CO$ が 2 : 1 の合成ガス、1,000 ppm の Co 及び配位子の金属に対するモル比が 4 : 1 という反応条件で、上記の方法で、1 - ドデセンのヒ

10

20

30

40

50

ドホルミル化を行った。表 6 で明らかなように、本発明による配位子で、 R_1 が直鎖アルキルでない（この例ではアリール又はシクロアルキル）場合も類似の反応性が得られる。

【 0 0 4 2 】

【表 6】

表 6 : R_1 の影響

配位子 / R_1	k' (h^{-1})
I I I / フェニル	0.41
I I I / シクロペンチル	0.44
L i m - 1 8	0.36

10

【 0 0 4 3 】

このように、驚くべきことに、純粋なオレフィン原料又はフィッシャー - トロプシュプロセスから得られるオレフィン原料を用い、ヒドロホルミル化触媒として、コバルト、一酸化炭素、及び燐原子が橋頭に位置せず且つ架橋結合の構成原子でもない状態で結合している、二環式の第三級ホスフィンの複合混合物から成る新規な触媒を使用することにより、ヒドロホルミル化プロセスの反応速度が増加し、副反応の数が減少することが見出されている。配位子 (I) 及び (I I) における燐原子は架橋結合の構成原子であり、両複素環で共有されているのに対し、配位子 (I I I) 及び (I V) において結合している燐原子は二環式の一つの環のみの一部分を構成している。燐原子の両側面に二つの第三級炭素が位置している配位子 (I) 及び (I I) に対して、配位子 (I I I) / (I V) では結合燐原子は第三級並びに第二級炭素原子と結合している。このように、驚くべきことに、これらの構造上の相違が触媒系の改善をもたらし、それ故これらの構造上の相違が明らかに重要であることが見出された。

20

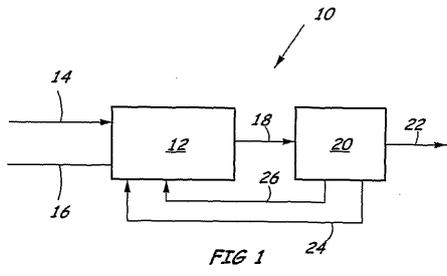
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、オレフィン原料から含酸素製品を製造するための本発明によるプロセスの簡単なフローダイヤグラムを示す。

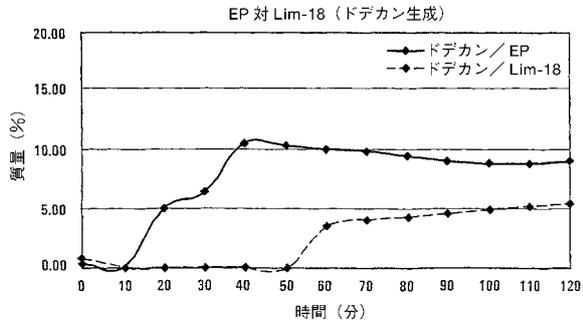
30

【図 2】 図 2 は、例 6 で L i m - 1 8 に対し、副生成物の生成の経時変化を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 31/24 (2006.01) B 0 1 J 31/24
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 ステインバーグ、ヤン、ペトリュス
 南アフリカ国 ヴァンダービュルパーク、 エイク ストリート 3、エスイー3
- (72)発明者 ゴヴェンダー、ケダレン
 南アフリカ国 ヴァンダービュルパーク、 カレー ストリート 1 2
- (72)発明者 ステインバーグ、ペトリュス、ヨハンネス
 南アフリカ国 アルバートン、ニュー レッドルース、ジーン マリ ヴィラス 3

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特表2001-518833(JP,A)
 英国特許出願公開第01109787(GB,A)
 英国特許出願公開第01254063(GB,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 27/22
 C07C 29/16
 C07C 31/02
 C07C 45/50
 C07C 47/02