

明 細 書

発明の名称： ジアルデヒドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジアルデヒドの製造方法に関する。詳細には、本発明は、各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物をヒドロホルミル化して直鎖状ジアルデヒド含有率が80～90質量%であるジアルデヒドを工業的に有利に製造する方法に関する。本発明の方法は、例えば、7-オクテン-1-オールから、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールのジオール混合物（1,9-ノナンジオールの含有量80～90質量%）の合成中間体となる、1,9-ノナンジオール／2-メチル-1,8-オクタンジオールのジアルデヒド混合物の製造方法として有用である。前記1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールのジオール混合物は株式会社クラレより商品名「ND15」として市販され、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタンなどの製造原料、塗料（ポリエステル塗料、エポキシ樹脂塗料）原料、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂の樹脂改質剤などとして有用である。

背景技術

[0002] 炭素-炭素二重結合を有するオレフィン性化合物を、ロジウム化合物とリン化合物からなるロジウム触媒の存在下、一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒドに変換する反応はヒドロホルミル化反応と称され、この反応を利用したアルデヒドの製造方法は工業的価値が高い。

[0003] 分子末端にエチレン性二重結合を有する化合物をヒドロホルミル化反応することにより、直鎖状アルデヒドと分岐状アルデヒドが生じる。なお、場合によっては、二重結合が異性化した異性体、この異性体がヒドロホルミル化されたアルデヒドが副生する。

[0004] ヒドロホルミル化反応における触媒活性、直鎖状アルデヒド選択率、およ

び直鎖状アルデヒドと分岐状アルデヒドの生成比は、例えば反応温度、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの組成比、混合ガスの圧力、溶媒の種類および使用量、末端オレフィン化合物の構造、ロジウム触媒を構成するリン化合物の種類などのヒドロホルミル化の反応諸条件で変化する。とりわけ、ロジウム触媒を構成するリン化合物の種類は、ロジウム触媒の中心金属たるロジウム原子の電子状態およびロジウム触媒の真の活性種であるロジウム錯体中間体におけるロジウム中心金属周りの立体構造を大きく変化させることから、触媒活性、直鎖状アルデヒド選択率および直鎖状アルデヒドと分岐状アルデヒドの生成比への影響が大きいことが知られている（非特許文献1～2参照）。

[0005] ロジウムは高価であり、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施するために、触媒活性を向上させることによるロジウム使用量の低減、アルデヒド選択率の向上、および直鎖状アルデヒドと分岐状アルデヒドの生成比を所望の範囲に制御すること、を同時に達成することがアルデヒドの工場製造原価を低減するうえで重要であり、かかる目的の達成のために様々なビスホスファイトが開発され報告されている。

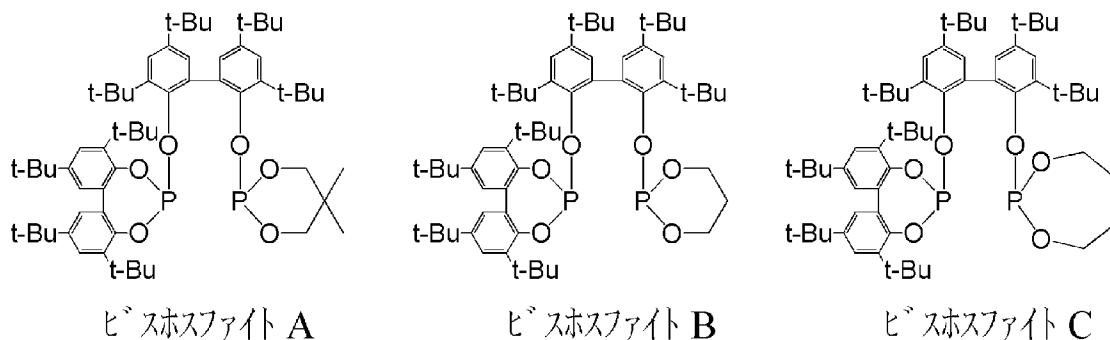
[0006] 一方、分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基を各々有する直鎖状オレフィン性化合物（以下、直鎖不飽和アルデヒドと称する場合がある。）をヒドロホルミル化することによって直鎖状ジアルデヒドを製造する方法が知られている。

例えば、特定構造のビスホスファイト、典型的には以下に示すビスホスファイトA、ビスホスファイトB、ビスホスファイトCなどを用いた7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応において、直鎖状ジアルデヒド（1, 9-ノナンジアル；以下NLと略称する）および分岐状ジアルデヒド（2-メチル-1, 8-オクタンジアル；以下MOLと略称する）の生成比およびジアルデヒド選択率が開示されている（特許文献1参照）。

具体的には、ビスホスファイトAを用いる場合には、NL/MOL = 85.1 / 14.9のジアルデヒドが選択率97.0%で、同一条件でビスホス

ファイトBを用いる場合には、NL/MOL=79.8/21.2のジアルデヒドが選択率97.0%で、同一条件でビスホスファイトCを用いる場合には、NL/MOL=79.7/20.3のジアルデヒドが選択率97.7%で得られることが示されている。

[0007] [化1]



[0008] また、特許文献1にはビスホスファイトの安定性について開示されている。具体的には、水70ppmを含むトルエン100ml（水として0.337ミリモル）にビスホスファイトA 100mg（0.102ミリモル）を加え（ビスホスファイトAに対し水が3.3モル倍存在する条件）、窒素雰囲気下で125℃処理した場合、3時間後のビスホスファイトAの残存率が70%であることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2008-31125号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー（Journal of American Chemical Society）、第114巻、1992年、5535～5543頁

非特許文献2：オルガノメタリクス（Organometallics）、第14巻、1995年、3832～3838頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献 1 の実施例においては、7-オクテン-1-オール 1 kg に対するロジウム使用量はロジウム原子換算で 0.025 ミリモルであり、ジアルデヒドの製造原価に占める触媒費用の削減の観点からは、なお改良の余地がある。

一方、工業的な観点からは、原料として用いる 7-オクテン-1-オールのような直鎖不飽和アルデヒドに水および／またはカルボン酸が含有されていることがある。かかる場合には、特許文献 1 に開示されているビスホスファイト A の安定性からは、十分な反応成績が得られないと考えられ、なお改良の余地があるといえる。

課題を解決するための手段

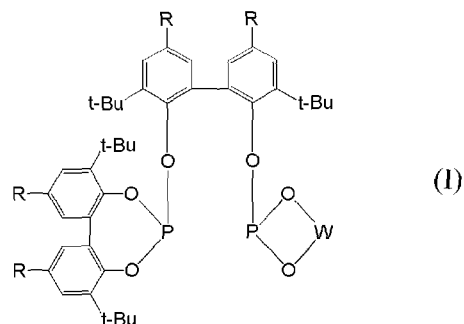
[0012] 本発明者らは、直鎖不飽和アルデヒド、とりわけ 7-オクテン-1-オールのヒドロホルミル化反応において、反応の進行に伴って一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を低下させること、例えば転化率が 70% を超えた段階において、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を反応開始時の圧力の 30～80% となるように制御することによって、意外なことに、従来開示されている方法よりも少ないロジウム使用量であっても触媒活性を維持することが可能であり、ジアルデヒド選択率および直鎖状ジアルデヒドと分岐状ジアルデヒドの生成比も制御できることを見出した。また、反応開始時に反応液が一定範囲の量まで水および／またはカルボン酸を含有している場合でも同等の反応成績が達成できることを見出し、さらに検討して本発明を完成した。

[0013] すなわち本発明は、

[1] 一般式 (I)

[0014]

[化2]



[0015] (式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、Wは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数5～18のシクロアルキレン基または炭素数7～11のアルキレンーアリーレン基を表す。)

で示されるビスホスファイト（以下、ビスホスファイト（I）と称する。）およびロジウム化合物からなるロジウム触媒の存在下、各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物（直鎖不飽和アルデヒド）を、一酸化炭素および水素と反応させてジアルデヒドを製造する方法において、反応の進行に伴って、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を低下させることを特徴とするジアルデヒドの製造方法；

〔2〕 反応開始時の反応液中の含水量が0.1～500ミリモル/kgでありかつ反応液中のカルボン酸の含有量がカルボキシル基として0.1～50ミリモル/kgであることを特徴とする、〔1〕のジアルデヒドの製造方法；

〔3〕 直鎖不飽和アルデヒドの転化率が70%を超えた段階において、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を段階的または連続的に反応開始時の圧力の30～80%となるように制御することを特徴とする〔1〕または〔2〕のジアルデヒドの製造方法；

〔4〕 反応器を複数連結し、第1反応器において直鎖不飽和アルデヒドの転化率が70%を超えるまで反応を行い、次いで第1反応器中の反応液を、一

酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力が第1反応器の30～80%である第2反応器に移送し、引続き反応を行う工程を有することを特徴とする、[3]のジアルデヒドの製造方法；

[5] 直鎖不飽和アルデヒドが5-ヘキセン-1-アール、6-ヘプテン-1-アール、7-オクテン-1-アール、8-ノネン-1-アール、9-デセン-1-アール、10-ウンデセン-1-アール、11-ドデセン-1-アールのいずれかである、[1]～[4]のいずれかのジアルデヒドの製造方法；

[6] 一般式(1)において、Rが炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、Wが炭素数1～20のアルキレン基であるビスホスファイト(1)を用いることを特徴とする、[1]～[5]のいずれかのジアルデヒドの製造方法；

[7] Rがt-ブチル基であり、Wが炭素数2～5のアルキレン基であるビスホスファイト(1)を用いることを特徴とする、[6]のジアルデヒドの製造方法；および、

[8] 反応液中のロジウム濃度がロジウム原子として $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-1}$ ミリモル/kgであり、ビスホスファイトの使用量がロジウム原子に対して1～100モル倍であり、反応温度が50～130℃であり、一酸化炭素および水素の組成比がモル比として一酸化炭素/水素=0.1/1～10/1でかつ反応開始時の圧力が0.5～10MPa（ゲージ圧）である、[1]～[7]のいずれかのジアルデヒドの製造方法；である。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、直鎖状ジアルデヒドと分岐状ジアルデヒドの生成比が80/20～90/10であるジアルデヒドを、従来よりも低減されたロジウム使用量で工業的に有利に製造できる。本発明の方法は、例えば、7-オクテン-1-アールから、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールのジオール混合物（1,9-ノナンジオールの含有量80～90質量%）の合成中間体となる、1,9-ノナンジオール/2-メチル-

1, 8-オクタジール (NL/MOL) のジアルデヒド混合物 (NL/MOL = 80/20 ~ 90/10) の製造方法として有用である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。

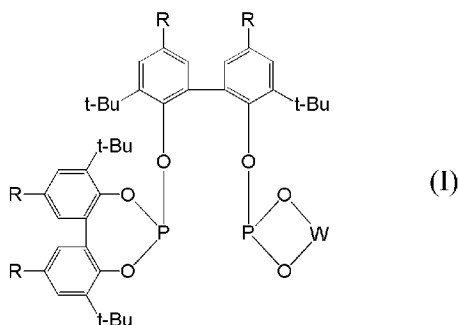
[0018] 本発明の製造方法においては、ロジウム触媒はロジウム化合物を溶媒に溶解させた溶液およびビスホスファイト (I) を溶媒に溶解させた溶液をそれぞれヒドロホルミル化反応系に供給して反応系内で形成させても、または不活性ガス雰囲気下でロジウム化合物およびビスホスファイト (I) を溶媒に溶解させ、次いで好ましくは一酸化炭素および水素からなる混合ガス雰囲気下で攪拌してロジウム触媒の溶液を別途調製し、係るロジウム触媒の溶液をヒドロホルミル化反応系に供給してもよい。触媒活性を十分に発現させる観点からは、ロジウム触媒の溶液を別途調製した後、ヒドロホルミル化反応系に供給する方法が好ましい。

[0019] 本発明の製造方法で 사용할 ことができるロジウム化合物としては、例えば、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Rh}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ 、 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $[\text{Rh}(\mu\text{-OAc})(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{Rh}(\mu\text{-OAc})(\text{COD})]_2$ 、 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ 、 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、(なお、OAcはアセチル基、acacはアセチルアセトナト基、Phはフェニル基、CODは1, 5-シクロオクタジエン、をそれぞれ表す) などが挙げられる。なかでも、一酸化炭素および水素からなる混合ガス雰囲気下で容易にロジウム触媒を調製できる観点から、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ を用いることが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法では、一般式 (I)

[0021]

[化3]



[0022] (式中、RおよびWは前記定義のとおりである。)

で示されるビスホスファイト (I) を、本発明の製造方法で用いるロジウム触媒を構成する成分として用いることが特徴である。

[0023] Rが表す炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基が挙げられ、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基が挙げられる。中でも炭素数1～4のアルキル基が好ましく、*t*-ブチル基であることがより好ましい。

[0024] Wが表す炭素数1～20のアルキレン基としては、例えばメチレン基、1, 2-エチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、1, 2-プロピレン基、2-メチルー1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1-メチルー1, 3-プロピレン基、2-メチルー1, 3-プロピレン基、1, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン基、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、2, 4-ペンチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、テトラメチルエチレン基、テトラメチレン基などが挙げられ、炭素数5～18のシクロアルキレン基としては、例えばシクロプロピレン基、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基などが挙げられ、炭素数7～11のアルキレン-アリーレン基としては、例えば置換基としてアルキル基 (メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*

s-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基)を有していてもよいベンジレン基などが挙げられる。これらの中でも炭素数2～5のアルキレン基が好ましく、1,2-エチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1,2-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、1,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基であることがより好ましい。

[0025] ロジウム触媒の調製に使用できる溶媒は、ビスホスファイト(1)の加水分解を抑制する観点から非プロトン性溶媒が好ましく、溶媒を回収利用する観点からヒドロホルミル化反応に必要なに応じて共存させる反応に不活性な溶媒と同種類の溶媒であることが好ましい。かかる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、o-エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソプロパノール、イソブタノール、ネオペンチルアルコールなどのアルコール；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル；アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトンなどのケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも、少ない溶媒使用量でロジウム化合物およびビスホスファイト(1)を均一に溶解させることが可能である観点から、トルエンまたはテトラヒドロフランを使用することが好ましい。

[0026] ロジウム触媒の溶液に含まれるロジウム原子の濃度を可能な限り高めることが使用する溶媒量を低減する点で好ましく、また、ロジウム原子1モルに

対するビスホスファイトの使用量を厳密に制御することが好ましいことから、ロジウム触媒の溶液は完全混合槽型反応器を用いて回分式もしくは半回分式で調製することが好ましい。

具体的には、別途調製したロジウム化合物溶液およびビスホスファイト（１）の溶液をそれぞれ反応器に導入する方法、いずれか一方の溶液を反応器に内在させ他方を固体として導入する方法、いずれか一方を固体として反応器に内在させ他方を溶液として導入する方法、両者を固体として反応器に内在させて溶媒を導入する方法、溶媒を反応器に内在させて両者を固体として導入する方法などが挙げられる。

[0027] ロジウム触媒の溶液の調製は、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、工業入手性および価格の点で窒素を用いることが好ましい。不活性ガスの圧力に特に制限はないが、通常、常圧～０．５ＭＰa（ゲージ圧）が好ましい。

[0028] ロジウム触媒の溶液の調製において、ビスホスファイト（１）の使用量はロジウム原子に対して１～１００モル倍であることが好ましく、２～２０モル倍であることがより好ましい。この範囲であると、触媒活性およびジアルデヒド選択率が共に向上し、本発明の効果がより一層奏される。

[0029] 本発明の製造方法で使用するロジウム触媒を調製する際の温度は１０～８０℃が好ましく、２０～５０℃がより好ましい。

[0030] 不活性ガス雰囲気下で調製したロジウム触媒の溶液は、ヒドロホルミル化反応系に供給するに先立ち、予め一酸化炭素および水素からなる混合ガス雰囲気下とすることが好ましい。一酸化炭素および水素からなる混合ガスの圧力に特に制限はないが、通常、常圧～０．５ＭＰa（ゲージ圧）であることが好ましい。

[0031] 本発明の製造方法は、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの存在下、直鎖不飽和アルデヒドにロジウム触媒を好適には溶液として導入することで実施できる。

[0032] 本発明の製造方法は、完全混合槽型反応器を用いて回分式または半回分式

で実施することができるうえ、完全混合槽型反応器または管型反応器、さらにはこれらを2～3基直列に接続したものをを用いて流通連続式で実施してもよい。

[0033] 本発明の製造方法は、ロジウム触媒が溶解した直鎖不飽和アルデヒドへの、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの溶解速度を高めることが、本発明の効果、すなわち触媒活性の向上およびジアルデヒド選択率の向上を両立させる観点から好ましい。完全混合槽型反応器または管型反応器を用いる場合には、前記混合ガスの溶解速度を高める観点から、反応器底部から混合ガスを連続的に供給してもよいし、混合室を有するエゼクタを備えた管型反応器としてのループ・ベンチュリ反応器を用いてもよい。

[0034] 直鎖不飽和アルデヒドとしては、例えば5-ヘキセン-1-アル、6-ヘプテン-1-アル、7-オクテン-1-アル、8-ノネン-1-アル、9-デセン-1-アル、10-ウンデセン-1-アル、11-ドデセン-1-アルなどが挙げられる。なかでも7-オクテン-1-アルを用いる場合に発明の効果が著しい。

[0035] なお、本発明の製造方法においては、純度が95質量%以上である7-オクテン-1-アルを使用することもできる。7-オクテン-1-アルは例えば2, 7-オクタジエン-1-オールを銅系触媒の存在下で異性化することで製造できる。このようにして製造される7-オクテン-1-アルには1-オクタナール、7-オクテン-1-オール、*trans*-6-オクテン-1-アル、*cis*-6-オクテン-1-アルなどが副生成物として含まれる。これらの副生成物は本発明の製造方法で用いるロジウム触媒を著しく被毒するものではないことから、これら不純物を含有するままで7-オクテン-1-アルをヒドロホルミル化反応することが可能である。すなわち、直鎖不飽和アルデヒドの純度によって発明の範囲が制限されるものではない。

[0036] 本発明の製造方法においては、反応開始時の反応液中の含水量が0.1～500ミリモル/kgでありかつ反応液中のカルボン酸の含有量がカルボキ

シル基として0.1～50ミリモル/kgである状態で反応を行っても、良好に反応が進行する。反応開始時の反応液中の含水量は0.1～50ミリモル/kgであることが好ましい。また反応液中のカルボン酸の含有量はカルボキシシル基として0.1～25ミリモル/kgであることが好ましい。かかる条件を満足する範囲で、本発明の製造方法において原料として用いる直鎖不飽和アルデヒドは、水および/またはカルボン酸を含有していても良い。

[0037] 本発明の製造方法は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、ロジウム触媒の溶液を調製する際に使用することができる、前記した溶媒と同じものが好ましく挙げられる。溶媒を存在させる場合、その使用量は反応液全体に対して0.1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。なお、溶媒の使用量とは、ロジウム触媒の溶液として供給される溶媒および別途反応系に供給される溶媒の合計を意味する。

[0038] 本発明の製造方法においては、反応液中のロジウム使用量は、ロジウム原子として $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-1}$ ミリモル/kgであることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-1}$ ミリモル/kgであることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ ミリモル/kgであることがさらに好ましい。反応液中のビスホスファイト(1)の使用量はロジウム原子に対して1～100モル倍であることが好ましく、2～20モル倍であることがより好ましい。これらの範囲において、高い触媒活性および高いジアルデヒド選択率を達成できる。

[0039] 本発明の製造方法において、反応温度は50～130℃が好ましく、100～120℃が好ましい。反応温度が前記の範囲であるとロジウム触媒が分解することなく、高い触媒活性および高いジアルデヒド選択率を達成できる。

[0040] 本発明の製造方法において、反応に用いる一酸化炭素および水素からなる混合ガスの組成比は、モル比として、通常、一酸化炭素/水素=0.1/1～10/1の範囲であり、0.5/1～5/1の範囲が好ましく、1/1～3/1がより好ましい。かかる混合ガスの反応時の圧力は0.5～10.0

MPa（ゲージ圧）であることが好ましく、1.0～5.0MPa（ゲージ圧）であることがより好ましい。

[0041] 本発明の製造方法の特徴は、反応開始時の一酸化炭素および水素からなる混合ガス圧力を相対的に高い値に設定して直鎖不飽和アルデヒドのヒドロホルミル化反応を行い、反応の進行に伴って、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を低下させることにある。より好適には、本発明の製造方法においては、直鎖不飽和アルデヒドの転化率が70%を超えた段階において、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を段階的または連続的に反応開始時の圧力の30～80%、好ましくは40～70%の圧力になるように制御して反応を行う。

本発明の製造方法の実施態様としては、例えば回分式もしくは半回分式反応器を用いる場合は、直鎖不飽和アルデヒドの転化率が70%を超えた段階において、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を段階的または連続的に反応開始時の圧力の30～80%、好ましくは40～70%の圧力になるように制御して反応をさらに行う。あるいは、回分式反応器を複数連結し、第1反応器において直鎖不飽和アルデヒドの転化率が70%を超えるまで反応を行い、次いで第1反応器中の反応液を、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力が第1反応器の30～80%である第2反応器に移送し、引続き反応を行う工程を有する、流通連続式の反応形式にて実施してもよい。このように反応圧力を反応の進行に伴って制御することにより、得られるジアルデヒド収率低下がなく、ロジウム使用量を削減でき、ジアルデヒドの製造原価に占める触媒費用を削減することができる。

[0042] なお、本発明の製造方法においては、必要に応じてビスホスファイト（I）以外のリン化合物をさらに共存させても良い。かかるリン化合物としては、例えばトリイソプロピルホスフィン、トリ n -ブチルホスフィン、トリ t -ブチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ p -メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（ p -N,N-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン、トリス（ p -フルオロフェニル）ホス

フィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、ビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィン、ジフェニル（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジ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、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、2-フリルジフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、4-ピリジルジフェニルホスフィン、*m*-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、*p*-ジフェニルホスフィノ安息香酸またはその金属塩、*p*-ジフェニルホスフィノフェニルホスホン酸またはその金属塩などのホスフィン；トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（*p*-メトキシフェニル）ホスファイト、トリス（*o*-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（*m*-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（*o*-エチルフェニル）ホスファイト、トリス（*m*-エチルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-エチルフェニル）ホスファイト、トリス（*o*-プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*m*-プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*o*-イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*m*-イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（*o*-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイトなどのホスファイトなどが挙げられる。リン化合物をさらに共存させる場合、その使用量はロジウム原子に対して1～100モル倍であることが好ましく、2～20モル倍であることがより好ましい。

[0043] 本発明の製造方法においては、必要に応じて含窒素化合物をさらに共存さ

せても良い。かかる含窒素化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリー n -オクチルアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルー1，2-ジアミノエタン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルー1，3-ジアミノプロパン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルー1，4-ジアミノブタン、 N 、 N -ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、 N -メチルピペリジン、 N -メチルピロリジン、 N -メチルモルホリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリンなどが挙げられる。含窒素化合物をさらに共存させる場合、その使用量はロジウム原子に対して100～3000モル倍であるのが好ましく、500～2000モル倍であることがより好ましい。含窒素化合物をさらに共存させると、目的生成物であるジアルデヒドが反応条件下においてさらに反応して高沸物となってしまうことを抑制できる。

[0044] 本発明の製造方法においては、ヒドロホルミル化反応終了後の反応液に含まれるロジウムの含有量は工業的に許容できる程度に少ないため、反応液からロジウムを回収する操作を行わずに反応液をそのまま水素化反応や還元アミノ化反応などの次の反応に直接用いることができる。もちろん、所望に応じ、反応液からジアルデヒドをロジウム触媒成分と分離して精製する工程を行っても良い。かかる反応液からのジアルデヒドの分離・精製方法に特に制限はなく、公知の方法を適用できる。例えば、ヒドロホルミル化反応液から低沸点成分を減圧下に留去し、残留物をさらに蒸留精製して未反応原料、ジアルデヒドおよびロジウム触媒を含む蒸留残渣に分離できる。未反応原料および蒸留残渣は、本発明の製造方法に再使用してもよい。また、蒸留分離に先立ち、残留物を蒸発、抽出、吸着などの方法を施してロジウム触媒を構成する成分を分離してもよい。

実施例

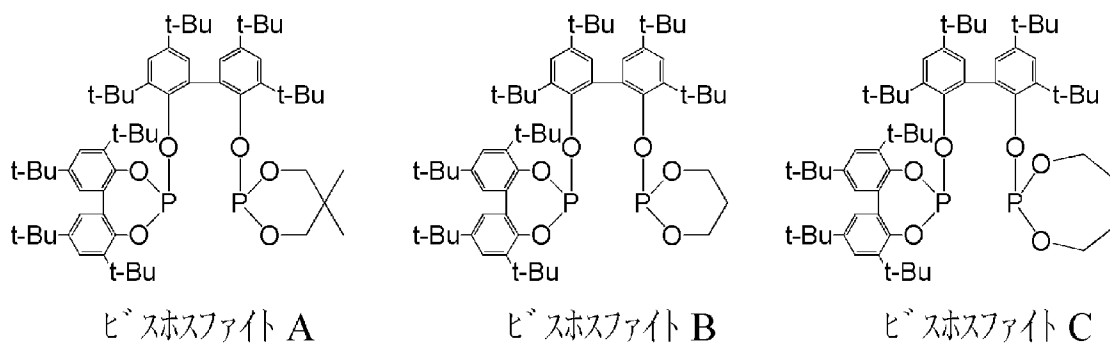
[0045] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例および比較例により何ら限定されるものではない。

各実施例および参考例において原料として用いた7-オクテン-1-ア-

ルは純度 95.4 質量%であり、主な不純物は 1-オクタナール、trans-6-オクテン-1-オール、cis-6-オクテン-1-オールである。ロジウム触媒の調製は、特に断りのない限り、室温、常圧、窒素雰囲気下で行い、原料および溶媒は予め蒸留精製後、窒素置換したものをを用いた。

ビスホスファイトとしては、下記の化学式

[0046] [化4]



[0047] に示される化合物を用いた。これらは、公知の方法に従って合成した。

反応液中の 7-オクテン-1-オールの消費量（転化率）、目的生成物である 1,9-ノナンジアル、2-メチル-1,8-オクタンジアルおよび他の生成物の生成量はガスクロマトグラフィーにより分析し、定量した。

[0048] 実施例 1

磁気回転子を備えた内容積 100 mL の三口フラスコに窒素雰囲気下、Rh(acac)(CO)₂ を 29.2 mg (0.113 ミリモル)、ビスホスファイト A を 744.7 mg (0.759 ミリモル)、トルエン 77.38 g を入れ、50℃で 30 分間攪拌して溶解させた後、室温に冷却し、一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス雰囲気に置換してからさらに 30 分間攪拌してロジウム触媒の溶液を調製した。

一方、マックスブレンド翼、ロジウム触媒溶液導入口、ガス導入口、ガス排気口、およびサンプリング口を備えた内容積 3 L のオートクレーブの内部を一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス雰囲気に置換してから、7-オクテン-1-オール（純度 95.4 質量%）717.00 g、水 5.70 g (316.41 ミリモル) およびオクタン酸 2.20 g (15.26

ミリモル)を仕込んだ。オートクレーブ内部を一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガスで2.0 MPa（ゲージ圧）に加圧し、500 rpmで十分に攪拌しながら110℃まで昇温した。次いで、先に調製したロジウム触媒溶液5.76 g（ロジウム原子を0.0084ミリモル、ビスホスファイトAを0.0559ミリモル含む）を一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガスでオートクレーブ内部に圧送した後、攪拌しながら5分以内に内温を120℃に昇温し、かつ一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガスを用いてオートクレーブ内部の全圧を5.0 MPa（ゲージ圧）にし、反応を開始した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0115ミリモル／kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.72モル倍であり、含水量は430ミリモル／kgであり、カルボン酸含有量はカルボキシル基として20.88ミリモル／kgであった。

反応液の内温が120℃に到達した時間を反応開始時間0時間とした際の、反応8時間後の7-オクテン-1-アールの転化率は85.2%であり、ジアルデヒド選択率は92.2%（1,9-ノナンジアル／2-メチルー1,8-オクタンジアル＝84.6／15.4；以下、単に直鎖／分岐比と称する）であり、異性体など（6-オクテン-1-アール、オクタナールなど）の選択率は7.8%であった。その後、30秒以内にオートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス圧力を2.0 MPa（ゲージ圧）に減じ、さらに4時間反応した（反応時間の合計は12時間である）。反応終了時の7-オクテン-1-アールの転化率は97.3%であり、ジアルデヒド選択率は91.9%（直鎖／分岐比＝85.0／15.0）であり（ジアルデヒド収率：89.4%）、異性体などの選択率は8.1%であった。

[0049] 実施例2

実施例1において、水およびオクタン酸を仕込まなかった以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム

ム原子として0.0116ミリモル/kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.72モル倍であった。

反応8時間後の7-オクテン-1-アールの転化率は85.2%であり、ジアルデヒド選択率は92.2%（直鎖/分岐比=84.6/15.4）であり、異性体などの選択率は7.8%であった。その後、30秒以内にオートクレーブ内部の一酸化炭素/水素=1/1（モル比）の混合ガス圧力を2.0MPa（ゲージ圧）に減じ、さらに4時間反応した（反応時間の合計は12時間である）。反応終了時の7-オクテン-1-アールの転化率は97.3%であり、ジアルデヒド選択率は91.9%（直鎖/分岐比=85.0/15.0）であり（ジアルデヒド収率：89.4%）、異性体などの選択率は8.1%であった。

[0050] 実施例3

実施例1において、Rh(acac)(CO)₂を29.2mg（0.113ミリモル）の代わりに15.8mg（0.061ミリモル）用いること、ビスホスファイトAを744.7mg（0.759ミリモル）の代わりに401.7mg（0.409ミリモル）用いること、水およびオクタン酸を仕込まないこと、反応開始から12時間まではオートクレーブ内部の一酸化炭素/水素=1/1（モル比）の混合ガス圧力を5.0MPa（ゲージ圧）とし、その後、30秒以内にオートクレーブ内部の一酸化炭素/水素=1/1（モル比）の混合ガス圧力を2.0MPa（ゲージ圧）に減じさらに6時間反応する（反応時間の合計は18時間である）以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0063ミリモル/kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.7モル倍であった。

反応12時間後の7-オクテン-1-アールの転化率は84.7%であり、ジアルデヒド選択率は89.4%（直鎖/分岐比=84.6/15.4）であり、異性体などの選択率は10.6%であった。その後、オートクレーブ内部の一酸化炭素/水素=1/1（モル比）の混合ガス圧力を2.0MPa

a（ゲージ圧）に減じ更に6時間反応した後の7-オクテン-1-アールの転化率は96.7%であり、ジアルデヒド選択率は89.2%（直鎖／分岐比＝84.9／15.1）であり（ジアルデヒド収率：86.3%）、異性体などの選択率は10.2%であった。

[0051] 実施例4

実施例1において、Rh(acac)(CO)₂を29.2mg（0.113ミリモル）の代わりに33.6mg（0.130ミリモル）を用いること、ビスホスファイトA744.7mg（0.759ミリモル）の代わりにビスホスファイトBを856.4mg（0.873ミリモル）を用いること、水およびオクタン酸を仕込まないこと、反応開始から8時間まではオートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス圧力を5.0MPa（ゲージ圧）とし、その後、30秒以内にオートクレーブ内部の水素／一酸化炭素＝1／1（モル比）の混合ガス圧力を2.0MPa（ゲージ圧）に減じさらに4時間反応する（反応時間の合計は12時間である）以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0134ミリモル／kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.7モル倍であった。

反応8時間後の7-オクテン-1-アールの転化率は83.8%であり、ジアルデヒド選択率は92.2%（直鎖／分岐比＝79.6／20.4）であり、異性体などの選択率は7.8%であった。その後、オートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス圧力を2.0MPa（ゲージ圧）に減じ更に4時間反応した後の7-オクテン-1-アールの転化率は96.8%であり、ジアルデヒド選択率は92.0%（直鎖／分岐比＝80.1／19.9）であり（ジアルデヒド収率：89.1%）、異性体などの選択率は8.0%であった。

[0052] 実施例5

実施例1において、Rh(acac)(CO)₂を29.2mg（0.113ミリモル）の代わりに47.3mg（0.183ミリモル）を用いること

、ビスホスファイトAを744.7mg (0.759ミリモル)の代わりにビスホスファイトCを1206.4mg (1.229ミリモル)を用いること、水およびオクタン酸を仕込まないこと、反応開始から8時間まではオートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1 (モル比)の混合ガス圧力を5.0MPa (ゲージ圧)とし、その後、30秒以内にオートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1 (モル比)の混合ガス圧力を2.0MPa (ゲージ圧)に減じさらに4時間反応する (反応時間の合計は12時間である) 以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0189ミリモル／kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.72モル倍であった。

反応8時間後の7-オクテン-1-アールの転化率は83.4%であり、ジアルデヒド選択率が92.7% (直鎖／分岐比＝79.6／20.4) であり、異性体などの選択率は7.8%であった。その後、オートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1 (モル比)の混合ガス圧力を2.0MPa (ゲージ圧)に減じ更に4時間反応した後の7-オクテン-1-アールの転化率は96.9%であり、ジアルデヒド選択率が92.4% (直鎖／分岐比＝80.0／20.0) であり (ジアルデヒド収率：89.5%)、異性体などの選択率は7.6%であった。

[0053] 参考例1 (実施例1および2との比較)

実施例1において、Rh(acac)(CO)₂を29.2mg (0.113ミリモル)の代わりに33.4mg (0.130ミリモル)を用いること、ビスホスファイトAを744.7mg (0.759ミリモル)の代わりに851.7mg (0.868ミリモル)を用いること、水およびオクタン酸を仕込まないこと、オートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1 (モル比)の混合ガス圧力を5.0MPa (ゲージ圧)一定として12時間反応を行った以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0134ミリモル／kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.67モル倍であった。

反応後の7-オクテン-1-アールの転化率は96.7%であり、ジアルデヒド選択率は92.5%（直鎖／分岐比＝84.6／15.4）であり（ジアルデヒド収率：89.4%）、異性体などの選択率は7.5%であった。

[0054] 参考例2（実施例3との比較）

実施例1において、Rh(acac)(CO)₂を29.2mg（0.113ミリモル）の代わりに17.7mg（0.069ミリモル）を用いること、ビスホスファイトAを744.7mg（0.759ミリモル）の代わりに451.0mg（0.460ミリモル）を用いること、水およびオクタン酸を仕込まないこと、オートクレーブ内部の一酸化炭素／水素＝1／1（モル比）の混合ガス圧力を5.0MPa（ゲージ圧）一定として18時間反応を行った以外は、実施例1と同様に反応を実施した。反応開始時の反応液中のロジウム濃度はロジウム原子として0.0071ミリモル／kgであり、ビスホスファイト使用量はロジウム原子に対して6.67モル倍であった。

反応後の7-オクテン-1-アールの転化率は95.3%であり、ジアルデヒド選択率は90.5%（直鎖／分岐比＝84.6／15.4）であり（ジアルデヒド収率：86.2%）、異性体などの選択率は9.5%であった。

[0055] 実施例1では、反応開始時の反応液中の含水量は430ミリモル／kg、カルボン酸含有量はカルボキシル基として20.88ミリモル／kgである。すなわち、ビスホスファイトAに対して5600モル倍以上の水および260モル倍以上のオクタン酸共存下で7-オクテン-1-アールをヒドロホルミル化反応している。特許文献1に示される、含水率70ppmのトルエン100ml中にビスホスファイト100mgを入れた際の125℃での残存率試験結果からは、ビスホスファイトの安定性が低く、触媒として機能し難いことが予想されるが、驚くべきことに、実施例1に示すとおり良好に反応が進行することがわかる。すなわち、反応開始時の反応液中の含水量が0.1～500ミリモル／kg、かつ反応液中のカルボン酸の含有量がカルボ

キシル基として0.1～50ミリモル/kgである条件であっても、本発明の製造方法は良好に実施することができる。

[0056] 実施例2および参考例1より、12時間の反応でジアルデヒドを収率89.4%で得る際のロジウム使用量（反応開始時の反応液中のロジウム原子として濃度換算）は、実施例2では0.0116ミリモル/kgであるのに対し参考例1では0.0134ミリモル/kgである。すなわち、反応の進行に伴って反応圧力を低下させる本発明の製造方法を適用した実施例2は、反応圧力を一定圧力に維持した参考例1と比べロジウム使用量を約13%削減できることがわかる。

同様に、実施例3および参考例2より、18時間の反応でジアルデヒドを収率86.3%で得る際のロジウム使用量（反応開始時の反応液中のロジウム原子として濃度換算）は、実施例3では0.0063ミリモル/kgであるのに対し参考例2では0.0071ミリモル/kgである。すなわち、本発明の製造方法を適用した実施例3は、反応圧力を一定圧力に維持した参考例2と比べロジウム使用量を約11%削減できることがわかる。

かかる実施例より、反応の進行に伴って反応圧力を低下させる本発明の製造方法により、好適には、各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物の転化率が70%を超えた段階において、圧力を段階的または連続的に反応開始時の圧力の30～80%となるように制御することにより、ロジウム使用量が削減でき、ジアルデヒドの製造単価削減に寄与することがわかる。

実施例4および5より、本発明の製造方法はビスホスファイトBおよびCでも有効に実施できることがわかる。

産業上の利用可能性

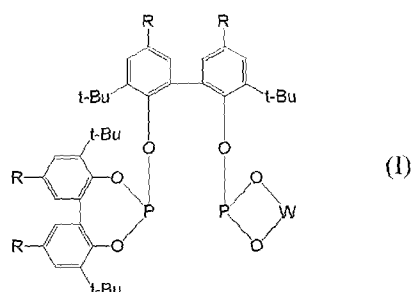
[0057] 本発明の方法によれば、直鎖状ジアルデヒドと分岐状ジアルデヒドの生成比が80/20～90/10であるジアルデヒドを工業的に有利に製造できる。本発明の方法は、例えば、7-オクテン-1-オールから、1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタンジオールのジオール混合物（

1, 9-ノナンジオールの含有量80～90質量%)の合成中間体となる、1, 9-ノナンジアル／2-メチル-1, 8-オクタンジアル (NL／MOL) のジアルデヒド混合物 (NL／MOL=80／20～90／10) の製造方法として有用である。前記ジアルデヒド混合物からは1, 9-ノナンジオールと2-メチル-1, 8-オクタンジオールのジオール混合物が得られ、かかるジオール混合物は、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタンなどの製造原料、塗料 (ポリエステル塗料、エポキシ樹脂塗料) 原料、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂の樹脂改質剤などとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I)

[化1]



(式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、Wは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数5～18のシクロアルキレン基または炭素数7～11のアルキレンーアリーレン基を表す。)

で示されるビスホスファイトおよびロジウム化合物からなるロジウム触媒の存在下、各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物を、一酸化炭素および水素と反応させてジアルデヒドを製造する方法において、反応の進行に伴って、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を低下させることを特徴とするジアルデヒドの製造方法。

[請求項2] 反応開始時の反応液中の含水量が0.1～500ミリモル/kgでありかつ反応液中のカルボン酸の含有量がカルボキシル基として0.1～50ミリモル/kgであることを特徴とする、請求項1に記載のジアルデヒドの製造方法。

[請求項3] 各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物の転化率が70%を超えた段階において、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力を段階的または連続的に反応開始時の圧力の30～80%となるように制御することを特徴とする請求項1または2に記載のジアルデヒドの製造方法。

。

- [請求項4] 反応器を複数連結し、第1反応器において各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物の転化率が70%を超えるまで反応を行い、次いで第1反応器中の反応液を、一酸化炭素および水素からなる混合ガスの反応圧力が第1反応器の30～80%である第2反応器に移送し、引続き反応を行う工程を有することを特徴とする、請求項3に記載のジアルデヒドの製造方法。
- [請求項5] 各々の分子末端にエチレン性二重結合およびアルデヒド基をそれぞれ有する直鎖状オレフィン性化合物が5-ヘキセン-1-アル、6-ヘプテン-1-アル、7-オクテン-1-アル、8-ノネン-1-アル、9-デセン-1-アル、10-ウンデセン-1-アル、11-ドデセン-1-アルのいずれかである、請求項1～4のいずれかに記載のジアルデヒドの製造方法。
- [請求項6] 一般式(1)において、Rが炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、Wが炭素数1～20のアルキレン基であるビスホスファイトを用いることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のジアルデヒドの製造方法。
- [請求項7] Rがt-ブチル基であり、Wが炭素数2～5のアルキレン基であるビスホスファイトを用いることを特徴とする、請求項6に記載のジアルデヒドの製造方法。
- [請求項8] 反応液中のロジウム使用量がロジウム原子として $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-1}$ ミリモル/kgであり、ビスホスファイトの使用量がロジウム原子に対して1～100モル倍であり、反応温度が50～130℃であり、一酸化炭素および水素の組成比がモル比として一酸化炭素/水素=0.1/1～10/1でかつ反応開始時の圧力が0.5～10MPa（ゲージ圧）である、請求項1～7のいずれかに記載のジアルデヒド化合物の製造方法。