

アリルアルコールを原料とする 1,4-ブタンジオールの製造法 (第2報)

荒 井 昭 治
 斉 藤 寿 広
 松 永 秀 秋
 住 田 誠
 堤 幸 弘

A New Process for Producing 1, 4-Butanediol from Allyl Alcohol (Part II)

Shoji ARAI
 Toshihiro SAITO
 Hideaki MATSUNAGA
 Makoto SUMIDA
 Yukihiro TSUTSUMI

In the preceding paper of this series, we have reported some basic aspects of a new procedure for the production of 1, 4-butanediol from allyl alcohol. Further investigation of this route proved our process to be highly promising from industrial point of view.

Separation of the hydroformylation products from the reaction mixture followed by recovery of rhodium catalyst was carried out continuously using "direct hydrogenation" and "solvent extraction" methods. The results were similar to those obtained from the semi-batch process and the selectivity for γ -hydroxy butyraldehyde was as high as 82% at 99% conversion.

Availability of allyl alcohol at low cost and efficient recycling of rhodium catalyst are the important factors that determine the prospects of this new process. In this connection, the hydrolysis of allyl acetate, easily obtainable from the acetoxylation of propylene, has been studied using as reaction vessel a distillation column packed with ion-exchange resin. Pure ester as well as a crude mixture containing acetic acid was readily converted into allyl alcohol under the conditions used.

1. はじめに

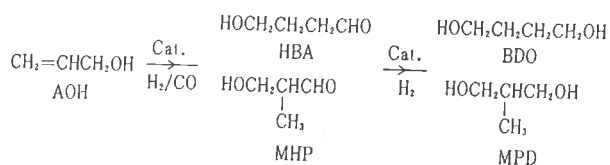
1,4-ブタンジオール (BDO) はテトラヒドロフランやその誘導体であるポリテトラメチレングリコールエーテル, エンジニアリングプラスチックであるPBT樹脂, 溶剤, その他の用途に用いられる工業的に重要な製品である。

海外では, アセチレンとホルマリンより Reppe 反応

を利用して製造されているが, 国内においては, 原料アセチレンの入手, BDOの市場規模の問題からジクロロブテン法のみが稼動してきた¹⁾。

著者らは前報において, アセチレン法に代わるべきBDO製造法としてアリルアルコール (AOH) を原料とするBDO製造法^{2,3)}に着目し基礎的な知見を報告した。

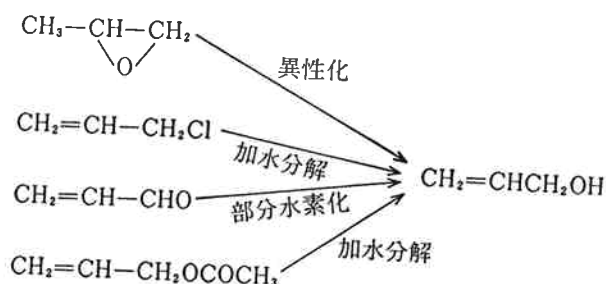
本報告ではAOH法について半回分法から連続法として検討したので, その概略を報告する。



一方、AOH法において、BDO原単位は0.8~0.85 AOHトン/BDOトンであり、AOHを安価に製造することもAOH法の経済性を左右する重要な因子である。そこでAOHの製造法についても検討し、プロピレンのオキシアセトキシ化反応で得られる酢酸アリル(AA)の加水分解法について知見を述べる。

2. AOHの製造

これまで、AOHの製造法としてプロピレンオキッド(PO)異性化法、塩化アリルの加水分解法、アクロレイン部分水素化法、AAの加水分解法などが知られている⁴⁾。

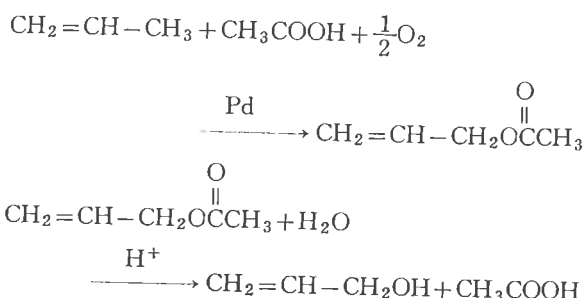


PO異性化法⁵⁾は、高沸点溶媒中にリン酸トリリチウム触媒を懸濁させ1~7気圧下、225~300°Cで液相下にPOを異性化する。副生物としてプロピオンアルデヒド(Pald)、アセトンを生ずるため、AOH収率は約90%程度となる。AOH価格は原料PO価格で決定されるため高価となりやすいが、この異性化反応の設備費が小さいため、小規模生産によりAOHを得るためには、経済的に最も効率よいプロセスとなる。

塩化アリルの加水分解法⁶⁾は、原材料費が高く、副生物としてジアリルエーテルや廃棄処理の困難な含塩素高沸物も生成することから、AOHの経済的な製造法となりにくいと考えられる。その他、アクロレインの部分水

素化法⁷⁾も知られているが、Paldやn-プロパノール(PrOH)を副生するため選択性が低く、AOH製造法としては、やはり問題がある。

AAは現在工業的に製造されていないが、酢酸ビニルと同様にPd触媒の存在下に、100~250°C、数atmの加圧下に、気相オキシアセトキシ化により容易に製造しうる⁸⁾。



AAの加水分解には、通常の加水分解と同様に鉍酸、固体酸¹⁰⁾、固体塩基等¹¹⁾が触媒として用いられる。この方法でAOHを得るためには比較的高い設備費が必要となるが、原材料費が安価であることから大規模生産に適した方法と考えられる。

AAの通常液相均一系加水分解では、反応が平衡組成までしか進まず、原料を分離回収してリサイクルする必要が生ずる。さらに、AAの加水分解で生ずる生成物はTable 1に示すように複雑な共沸関係があり、AOHを分離精製するには多大のエネルギーが必要となる。このため、AAの加水分解ではH₂OやAcOH量を減らしたり、エステル交換法¹²⁾によるAOH取得方法が提案されている。著者らは、この中で触媒にイオン交換樹脂を用いて反応蒸留塔で加水分解を行う方法¹³⁾に着目し基礎的な検討を行った。

AAの加水分解において、イオン交換樹脂を蒸留塔の適当な位置に設置すると、原料AAとH₂Oが共沸蒸留により次々にイオン交換樹脂の位置に供給されるので、平衡組成がずれることになる。その結果、加水分解が進み、生成物は速やかに塔底へ移動することが期待される。

[1] AAの加水分解および分析

(1) 原料

イオン交換樹脂 Amberlite 200C (MR型)

Table 1 Azeotropic data on the hydrolysis products of AA

compound	m. w.	bp(°C)	azeotropic data		
			system	bp(°C)	wt%
AOH	58.1	97.0	AA : H ₂ O	83.0	83.3 : 16.7
H ₂ O	18.0	100.0	AOH : H ₂ O	88.9	72.3 : 27.7
AA	100.1	104.0	AA : AOH	95.1	37.0 : 63.0
AcOH	60.1	117.8	AA : AOH : H ₂ O	82.6	78.6 : 5.1 : 16.3

Dowex 50W (H型)

常法により予備処理を行って使用した。

AA 和光純薬製 試薬1級および当室合成品
酢酸 (AcOH) 和光純薬製 試薬特級

内径 25 mmφ, 長さ 1.5 m のガラス製カラムに 5 mmφ のガラス製単環ヘリックス 490 ml を充てんした。次に, あらかじめ予備処理をしたイオン交換樹脂 100 ml を充てんし反応蒸留塔とした。この充てん塔に還流冷却器と平底フラスコを備えて, 回分および連続加水分解装置とした (Fig. 1)。

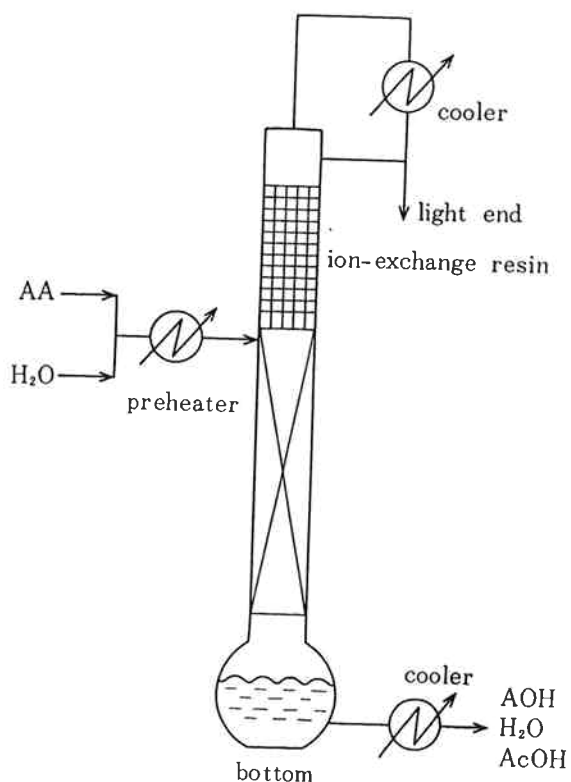


Fig. 1 Experimental apparatus for the hydrolysis of AA

column; 25 mmφ×1.5 m in height, packed with 100 ml ion-exchange resin and 490 ml single turn helix, bottom; 300 ml flask

加水分解は缶液を Oil Bath で加熱し, 原料AA, H₂O を蒸留して全還流下にイオン交換樹脂と接触させて行った。缶液の経時組成変化をガスクロマトグラフィーにより調べ, AAの転化率を求めた。また必要に応じて塔頂の還流液も分析した。

(3) ガスクロマトグラフの条件

機種 島津GC-6 AM

カラム Chromosorb 101 3 mmφ×3 m (ガラス)

カラム温度 150~170°C, 4°C/min. 昇温

Detector 200°C, Injection 200°C

Carrier He 40 ml/min., Current 90 mA

[2] AAの加水分解の結果と考察

(1) 回分法の結果

予備実験として回分法でAAの加水分解を実施した。当重量の H₂O とAAを缶液とし, 激しく攪拌しながら全還流させた。その結果, 加水分解が進み, 缶液は不均一溶液から均一溶液に変化した。約2時間後に, AA転化率は約99%となり, 加水分解能力としてAOH 5 mol/l resin·h の高い値が得られた。

単位量のAAを加水分解するとき, 蒸留塔の塔頂還流量が小さいと缶液より加える熱量が少くなるので, 通常 of 液相均一系加水分解に必要なとされるエネルギーと比較すると, きわめて効率的な方法となる可能性を示している。

(2) 塔頂還流量の影響

AAの加水分解を連続法で実施した。所定量のAA, H₂O を予熱して供給し, 加水分解された缶液をオーバーフローさせて系が定常状態になったとき, AA転化率と塔頂還流量の関係を求め Table 2 に示した。その結果, 塔頂還流量が 70~200 ml/h の範囲では反応が再現性よく進み, AA転化率は97%以上の値を示した。この還流量は通常の加水分解と比較するとエネルギー効率の著しく優れた方法である。したがって, これ以降は還流量をこの範囲として加水分解を行った。なお, 還流液

Table 2 Effect of reflux on the AA conversion in the continuous hydrolysis

H ₂ O (g/h)	feed AA	H ₂ O/AA	temperature (°C)			reflux (ml/h)	AA conv. (%)
			preheater	top	bottom		
40	40	1	83	83	97.4	200	99.0
40	40	1	83	82	96.0	70	98.7
24	40	0.6	83	82	97.0	150	97.1

ion-exchange resin; Dowex 50 W (H type, 100 ml)

AA conv. (%) = AcOH / (AcOH + AA) × 100

中にアセトン、アクロレイン等¹⁹⁾の低沸点成分は認められなかった。

(3) H₂O/AA 重量比の影響

AAの供給量を一定としながら H₂O 量を変え、AA 転化率に対する H₂O の影響を求めた (Fig. 2)。

AAに対する H₂O 重量比が大きい程、AAは高転化率となるが、H₂O/AA が0.5重量比でも96%のAA転化率が得られた。なお、平衡定数⁹⁾から計算される理論AA転化率は、0.5重量比のとき58.1%である。

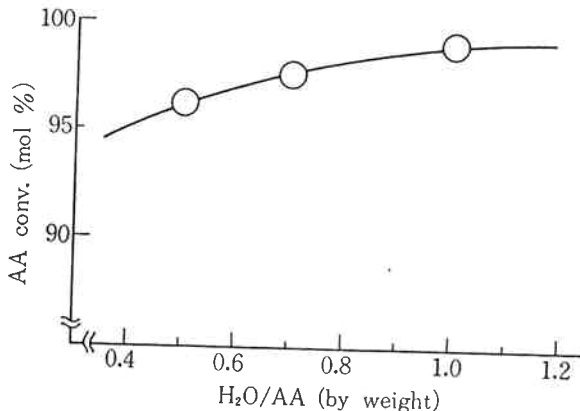


Fig. 2 Effect of H₂O/AA weight ratio on the hydrolysis of AA ion-exchange resin; Amberlite 200C (MR type) 100 ml, AA feed; 4 mol/l resin·h AA conv. (%) = AcOH/(AcOH+AA) × 100

(4) 加水分解能

H₂O/AA を0.7重量比とし、AAの供給量を増して、イオン交換樹脂の加水分解能 (AOH STY mol/l resin·h) を調べた。Fig. 3 に示すように AA 供給量が 4 mol/l resin·h 以下ではAA転化率は97.7%を示すが、これ以上では低下した。

(5) イオン交換樹脂の位置

AAの加水分解塔におけるイオン交換樹脂の位置は、AAと H₂O の共沸系蒸気が滞留し、缶液成分である AOH, AcOH と分離される段数にあることが必要であ

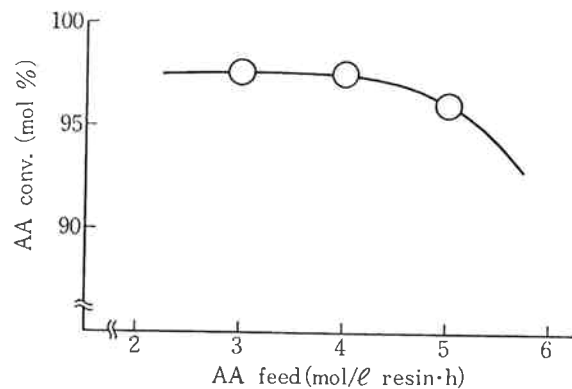


Fig. 3 Effect of AA feed on the AA conversion ion-exchange resin; Amberlite 200 C (MR type) 100 ml, H₂O/AA; 0.7 by weight AA conv. (%) = AcOH/(AcOH+AA) × 100

る。イオン交換樹脂下部より蒸発缶までの段数、すなわち、回収部の長さを変えて必要段数を測定した。その結果、回収部は約20段必要であり、これ以下ではAA転化率が低下した。なお、この沸騰した缶液中でAOHとAcOHよりAAを生ずる逆反応速度は、5 mol AA%/hより小さい値であった。

(6) 粗AA液の加水分解

プロピレンのオキシアセトキシル化において、反応液はAA、未反応AcOHと反応により生成した水を含む混合液で得られる。通常は、この粗AA液を分離精製しAAを得て、これを加水分解の原料とする。プロセスの効率化をはかるため、この粗AA液を直接加水分解することが可能かどうか検討した。

粗AA液組成はAA製造において、AcOH転化率に応じた組成を求め調整した。なおH₂O量はオキシアセトキシル化反応に供給する¹⁹⁾量と、反応から生成する量の和とした。実験結果をTable 3に示す。

AAの製造では、AcOHの転化率が25~80%程度であるから、この範囲で粗AA液に含まれるAAは90%以上の転化率で容易に加水分解されることが明らかとなった。これは粗AAを精製する工程が省略できる可能性

Table 3 Hydrolysis of crude AA

AcOH conv.* (%) in acetoxylation	crude AA (g/h)			temperature (°C)			AA conv. (%)
	AA	H ₂ O	AcOH*	preheater	top	bottom	
40	21	11.7	19.2	83	80	100.0	92.4
60	21	11.8	9.0	83	80	97.8	95.0
80	21	12.5	3.4	83	80	97.3	96.0
100	21	11.5	0	83	81	96.5	96.9

AA feed; 2.1 mol/l resin·h, H₂O/AA; 0.55 by weight, ion-exchange resin; Amberlite 200 C 100 ml
* AcOH in the crude AA is calculated on the AcOH conversion in the acetoxylation of propylene.

を示している。

(7) まとめ

AAの加水分解反応において、イオン交換樹脂を用いた反応蒸留型装置を用いると効率よくAOHを得ることができる。粗AA液の加水分解も効率よく進行することから、反応蒸留型加水分解ではイオン交換樹脂表面の濡れ膜中の分子移動と蒸気移動速度が支配的な因子と考えられる。なお、この実験でイオン交換樹脂を長期に使用したが、耐久性について特に問題は認められなかった。

これらの結果は、きわめて基礎的なデータであり、工業的には、いくつかの解決されるべき問題を残している。しかし、最近イオン交換樹脂の改良が進み、通常の比表面積や交換容量を保ちながら、耐高温性を有し、種々の形状にできる新しいタイプの樹脂が開発されてきている。複雑な共沸関係を考慮するとAAの加水分解には、この方法が効率よく適用できる系であると考えられる。

3. 連続ヒドロホルミル化反応

著者らはAOHを Rh 錯体の存在下にヒドロホルミル化し、直鎖ヒドロキシアルデヒド (HBA) を選択的に得る反応条件および反応液より触媒液を分離回収し、リサイクルするための手段について前報に報告した。

これらの結果を基に、連続法でヒドロホルミル化反応を実施し、工業的に実現可能なプロセスであることを確認した。本報では触媒の分離回収のより容易な溶媒抽出

法と直接水素化法について述べ、連続実験から得られた知見について述べる。

[1] 実験

原料および分析等の方法はすべて前報と同一である。Fig. 4 に示すように前報に記した半回分法装置を連続装置として、AOHおよび触媒液を連続供給し、ヒドロホルミル化反応を2段で実施した。

溶媒抽出法では H_2O を用いてヒドロホルミル化反応液より反応生成物を連続抽出したのち、セパレーターで分離した触媒液をリサイクルさせた。

直接水素化法ではヒドロホルミル化反応留出液に所定量の H_2O とラネー Ni を加え、そのまま水素化反応を実施した。水素化反応が終了したのち、2層に分離した有機層の触媒液を再供給した。

[2] 連続ヒドロホルミル化反応の結果と考察

(1) 溶媒抽出法

溶媒抽出法¹⁵⁾による連続ヒドロホルミル化反応を約20時間実施し、系全体とほぼ定常状態とした。その後、 H_2/CO 比を変えHBAの選択率を高めた。連続反応の結果の一部を Fig. 4 に示す。

半回分法で得られた結果が連続反応でも、ほぼ再現され、AOH転化率99%、各生成物の選択率はHBA82%、MHP10%、Pald 5%、PrOH 3%であった。このとき H_2/CO 比は半回分法の最適比2.1よりも高い値3.0となった。これは反応生成物の未抽出部分が触媒液に含ま

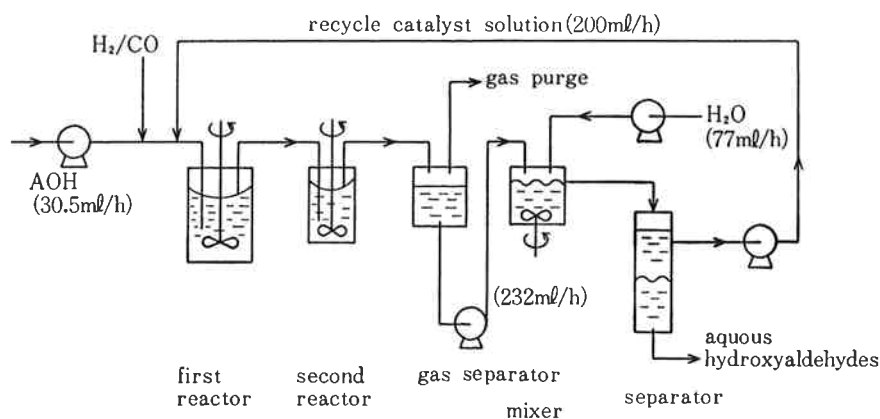


Fig. 4 Flow diagram of the continuous hydroformylation of AOH Apparatus

First and second reactors; 500 and 300 ml stainless outclaves respectively, mixer 250 ml, separator 300 ml

Extraction

The reaction mixture was extracted with twice as much water as hydroxyaldehydes at room temperature in an atmosphere of synthesis gas.

residence time, mixer 0.6 h, separator organic layer 0.8 h, water layer 2.2 h

れてリサイクルするため、溶媒の性質が変化したためであると考えられる。

$H_2O/HBA+MHP$ が2倍重量となるように、あらかじめ計算された H_2O でヒドロホルミル化反応液を連続的に抽出し、静置槽に導き触媒層と水層に分離した。この触媒液を未抽出の反応生成物を含んだままリサイクルしたが触媒活性に影響は認められなかった。

one pass あたり水層に抽出される生成物の割合はヒドロホルミル化反応液に含まれる生成物の量と、リサイクルされた触媒液に含まれる量の差を求め、水層に抽出された量とした。各生成物の抽出される割合はHBA 91%, MHP 91%, Pald 32%, PrOH 71%であった。これより Pald は抽出されにくい傾向が認められるが、他の生成物は容易に抽出されることを示している²⁾。

これまでとは逆に、MHPの選択率を高めることを目的として、反応圧力と H_2/CO 比を変えて反応を実施した。ヒドロホルミル化反応を一段とし、抽出溶媒量を変えて Rh 溶出量を測定した (Table 4)。

一段反応で滞留時間が短いため、AOH転化率は約87%に低下した。分枝ヒドロキシアルデヒドであるMHP選択率は約37%に増加したが、これを更に高めることは困難であった。この条件下では、Pald と PrOH の生成が抑制されるため、ヒドロキシアルデヒド類の合計選択率は、ほぼ98%の非常に高い値を示した。

水層中に溶出する Rh 濃度は Fig. 5 の条件下ではほとんど変化なく 0.03 ppm であった¹⁶⁾。これは半回

分法の結果と比較して約1/10の値となっている。一方 Table 4 の条件下で Rh 濃度は 0.20~0.28 ppm と増加した。この原因は水層の静置時間を約半分としたこと、MHP濃度が増加したこと、未反応AOH量が多いことおよび抽出温度の相違が考えられる。

(2) 直接水素化法

連続ヒドロホルミル化反応およびこれを直接原料とした回分式による水素化反応の結果を Table 5 に示した。ヒドロホルミル化の溶媒と反応圧の相違より、HBA選択率が抽出法に比較してわずかに低い値となっているが半回分法の結果が良く再現されている。

この水素反応では Rh 錯体を変質させない温度下に、ヒドロホルミル化反応生成物が水層に抽出されながら温和に還元されるものと考えられる。生成したMPD, BDOおよびほとんどの PrOH は水層に移動するので、反応生成物が触媒液に含まれてリサイクルされる量はきわめて小さい。

Rh 錯体は $-CH_2OH$ 基よりも $-CHO$ 基をもつ化合物に溶解しやすい。直接水素化ではアルデヒド類が対応するアルコール類に変わるため、水層への溶出 Rh 量を低減できる¹⁷⁾。この実験結果では静置時間が少ないにもかかわらず水層中への Rh 溶出量は 0.02~0.05 ppm であった。しかし工業的に、この方法は全体の Rh 触媒液量が多くなる欠点が生ずる。

(3) 界面生成物の発生と防止

溶媒抽出法、直接水素化法ともに、ヒドロホルミル化

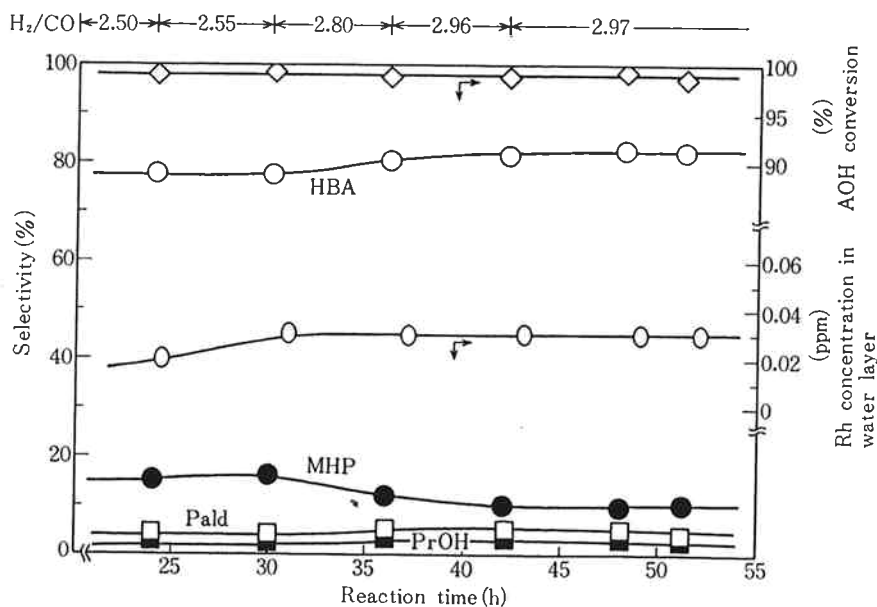


Fig. 5 Continuous hydroformylation of AOH ("solvent extraction" method)
Reaction conditions; reaction press. 1.0 kg/cm² atm, reaction temp. 72°C, AOH feed 30.5 ml/h, residence time 2.3 h, catalyst solution toluene 1900 ml, Rh complex 2 g/1,000 ml, PPh₃/Rh; 75 mol/mol

Table 4 Continuous hydroformylation of AOH ("solvent extraction" method)

reaction time (h)	molar ratio (H ₂ /CO)	AOH conversion (%)	selectivity (%)				HBA/MHP	Rh (ppm)
			HBA	MHP	PalD	PrOH		
20	1.04	86.0	60.1	36.8	2.2	0.9	1.6	0.25
35	1.02	86.3	60.4	37.5	1.3	0.8	1.6	0.20
61	1.03	87.3	61.3	36.8	1.2	0.7	1.7	0.28

Reaction conditions; reaction press. 8.0 kg/cm² atm, AOH feed 60 ml/h, residence time 1.5 h, Other reaction conditions are the same as Fig. 5.

Extraction; used water H₂O/hydroxyaldehydes; 2.7 by weight, at room temperature and in an atmosphere of synthetic gas mixture.

residence time, mixer 0.5 h, separator organic layer 0.8 h, water layer 1.3 h

Table 5 Continuous hydroformylation of AOH ("direct hydrogenation" method)

recycle number	hydroformylation				hydrogenation				Rh (ppm)
	H ₂ /CO	AOH conversion (%)	HBA	selectivity (%) MHP	PalD	PrOH	HBA/MHP	yield (mol%) MPD BDO	
1	1.26	99.2	78.6	13.1	6.9	1.4	6.0	99.9 100	0.05
2	1.28	99.3	78.0	11.6	7.5	2.7	6.7	100 99.8	0.03
3	1.25	98.9	73.6	17.3	6.3	2.6	4.3	100 99.9	0.05
4	1.28	99.0	76.7	10.4	9.6	3.2	7.4	100 100	0.02

Hydroformylation; AOH feed 30.5 ml/h, catalyst solution feed 200 ml/h, reaction press. 5.3 kg/cm² atm, reaction temp. 67°C, catalyst solution DOP 1,000 ml, Rh complex 2 g/1,000 ml, PR₃/Rh; 60 mol/mol

Hydrogenation; hydroformylated reaction solution 940 ml, addition of water H₂O/hydroxyaldehydes; 2 by weight, Raney-Ni 20 wet weight % against hydroxyaldehydes, reaction press. 20 kg/cm²G, reaction temp. and time; 1 h at 60°C and 1 h 80°C

Separation; Aqueous diol layer was separated from DOP layer at room temp. in a hydrogen atmosphere.

や水素化反応の後、触媒液を分離回収するとき、触媒液である有機層と水層の界面に、いずれの層にも不溶な物質(界面生成物)が生成する場合が認められた。界面生成物は黄褐色の薄い膜状物質であり、アルコールに溶解しやすいがトルエン、DOPに難溶、水に不溶である。これは触媒液を分離し難くしたり、直接触媒の損失に繋がる場合も考えられることから、この界面生成物について検討した。

IR分析の結果、この界面生成物はRh錯体に類似した吸収も認められるが、Rh錯体に配位したCO吸収がなく、フェニル(Ph)基を持つアモルファス物質であった。さらにTable 6に示す元素分析値から触媒であるRhヒドリド錯体と比較するとRh含有量が約2倍、Ph基が約1/2量、配位COを持たない化合物であることが明らかとなった。

この界面生成物が生成する原因を究明した結果、Rh錯体触媒の合成時に、すなわちRhCl(CO)(Ph)₃を還元

しRhH(CO)(Ph)₃とするとCO分圧が不足すると錯体に変質して生ずる化合物であることを確認した。したがって、この問題は触媒調整時に微量のO₂を除き、一貫してCO雰囲気下に調整する¹⁸⁾ことによって解決された。

一方ヒドロホルミル化反応中には、CO分圧と触媒液中に過剰のPh₃Pが存在するため、主として原料ガス中に含まれる微量のO₂があっても、上記界面生成物が新たに発生したり、増加することは認められなかった。しかしPh₃PはO₂によりPh₃P=Oを生成する¹⁹⁾ので、

Table 6 Elemental analysis of the interfacial compound

compound	Rh	C	H	ash(P)
interfacial compound	22.0	36.8	3.5	39
RhH(Co)(PPh ₃) ₃ *	11.2	71.9	5.0	11.9

* calculated value

原料中の O_2 濃度を低減し、系全体を空気より遮断することが触媒寿命を長くするのに必要である。なお上記連続ヒドロホルミル化反応において、ガスクロマトグラフによる分析の結果 Ph_3P の減少はほとんど認められなかった。

(4) 含水AOHの使用

AAの加水分解で得られたAOH中には、AcOH 分離工程において逆反応により生ずるAAが含まれるが、これはAA : AOH : H_2O の3成分系共沸蒸留で分離できる。しかしAOHはなお含水状態であり、通常は蒸留または抽出によりAOHを精製する。ところがヒドロホルミル化反応後もう一度水の添加が必要となるので、

工程上含水AOHをヒドロホルミル化反応に使用できることが望ましい。

含水AOHを用いて半回分法によりヒドロホルミル化反応を実施し、結果を Table 7 に示した。これよりAOH転化率がわずかに低いこと、および分子量158で構造の不明確な物質A、B (生成アルデヒド類の分子間アルドールであると推定される) が生成することが明らかとなった。

このA、Bは別に分離したHBAとMHPの混合物を水の存在下に加温すると生成すること、およびヒドロキシアルデヒド類の水素化と同条件下に水素化するとAよりMPD、BよりBDOが容易に誘導された (Table 6)

Table 7 Hydroformylation products from aqueous AOH and their hydrogenation

hydroformylation		AOH conversion 94%					
products	Pald	PrOH	HBA	MHP	A*	B*	
mmol	24.0	8.6	166.9	19.6	(11.6)	(45.6)	
selectivity (%)	8.7	3.1	60.4	7.1	(4.2)	(16.5)	
hydrogenation							
products	PrOH	HBA	MHP	BDO	MPO	A	B
mmol	50.2	0.8	0.2	211.7	31.0	0	0
conversion (%)	—	(99.6)*	(99.4)*	—	—	100	100

* in parentheses; calculated value regarding A and B as MHP and HBA respectively

Hydroformylation; Rh complex 0.2 mmol, Ph_3Rh ; 80 mol/mol, solvent toluene 100 ml, reaction press. 2.0 kg/cm² atm., reaction temp. 70°C, AOH feed 16 ml/h, H_2O feed 32 ml/h, H_2/CO ; 2.0

Hydrogenation; Hydroformylation products were separated from the catalyst solution as water layer, and then, the water layer was hydrogenated. H_2 pressure 20 kg/cm²G, Raney-Ni 5 wt % against hydroxyaldehydes, reaction temp. and time; 1 h at 60°C 1 h at 80°C

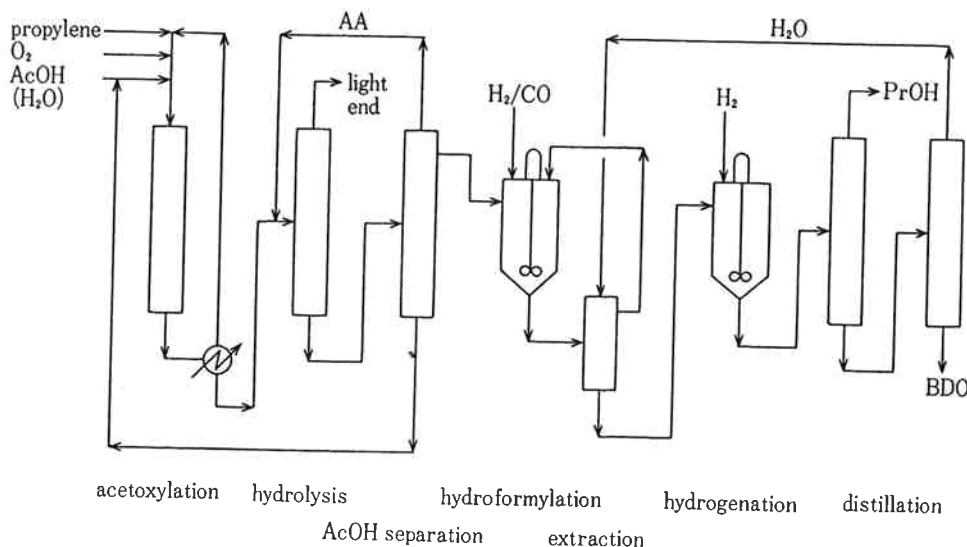


Fig. 6 Schematic process flow of BDO from propylene ("solvent extraction" method)

ことから、HBAよりB, MHPよりAが生成しているものである。

Table 7 に示したように、水素化反応の結果ジオール収率は通常の水を含まないAOHを用いた場合とほぼ同一となった。この結果から工業的には確認すべき点も残るが、含水AOHを直接ヒドロホルミル化の原料として使用できる可能性を示すものと考えられる。

4. BDOプロセスの概略

Fig. 6 にAOHを原料としてBDOを精製するプロセスの一例として溶媒抽出法による方法を示した。原料AOHはプロピレンのオキシアセトキシル化によりAAを製造し、加水分解によりAOHを製造するものとした。

5. 結 語

BDOを安価に製造するルートとして、Rh 錯体触媒を用いAOHをヒドロホルミル化し、得られたヒドロキシブチルアルデヒドを水素化する方法について検討した結果、工業的に可能性の高いプロセスであることが明らかとなった。

このルートを工業的に実現するためには、Rh 触媒をリサイクルする問題と共に、経済的にはAOHを安価に製造することも大きな因子となる。AOHを安価に製造するため、プロピレンをオキシアセトキシル化してAAを製造し、次いでこれを加水分解する方法において、加水分解をイオン交換樹脂の存在下に反応蒸留で行いうる可能性を明らかとした。

本研究を発表するにあたり、Rh 分析を担当していただいた分析室の田辺豊和氏、プロセス上の問題について援助していただいた賀谷良寛氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 竹平勝臣, 石川敏夫: *Petrotech*, 4, 36 (1981).
- 2) M. Tamura, S. Kumano; *CEER* 12, (9), 32 (1981).
- 3) C. U. Pittman, Jr., W. D. Honnick; *J. Org. Chem.*, 45, 2132 (1980).
- 4) 石 利治; “有機合成協会誌”, 34, 179 (1976).
- 5) *Brit. Pat.*, 1, 057, 137. “特公昭39-12751”.
- 6) A. W. Fairbairn et al; *Chem. Eng. Progr.*, 43, 280 (1947).
- 7) *U. S. Pat.*, 4, 083, 882.
- 8) “特公昭42-13081”. “特公昭44-29046”. “特公昭50-5685”. “特公昭52-29294”.
- 9) “特公昭50-22015”.
- 10) “特開昭50-131913”. “特公昭48-10767”. “特公昭48-23408”. “特公昭50-28934”. “特公昭49-4203”. “特公昭50-2489”. “特公昭52-128308”.
- 11) “特公昭50-131912”.
- 12) “特公昭52-12167”.
- 13) “特公昭49-24888”. “特公昭45-16087”.
- 14) 中村征四郎; “触媒” 15, 35 (1973).
- 15) “特公昭19563”.
- 16) “特公昭53-68715”.
- 17) “特公昭54-58580”.
- 18) “特公昭55-94390”.
- 19) J. Kiji, J. Furukawa; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 977 (1970).