

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4040375号
(P4040375)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int. Cl. F 1
C 0 7 C 1/24 (2006.01) C 0 7 C 1/24
 C 0 7 C 11/02 (2006.01) C 0 7 C 11/02
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-202463 (P2002-202463)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成14年7月11日(2002.7.11)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(65) 公開番号	特開2003-95994 (P2003-95994A)	(72) 発明者	藤 純市
(43) 公開日	平成15年4月3日(2003.4.3)		茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
審査請求日	平成16年12月7日(2004.12.7)		会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願2001-215537 (P2001-215537)	(72) 発明者	中山 修
(32) 優先日	平成13年7月16日(2001.7.16)		茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大西 孝志
			茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
			会社クラレ内
		審査官	吉住 和之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α-オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応により - オレフィンを製造する方法において、アミンを第一級アルコールまたはエーテルと予め混合し、アルミナ触媒を充填した反応器に供給することを特徴とする - オレフィンの製造方法。

【請求項2】

反応で生成するエーテル中間体、および未反応の第一級アルコールまたはエーテルを反応生成物より分離して回収し、その少なくとも一部を反応系に再び供給することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

アミンとして、その常圧における沸点が、生成物である - オレフィンの常圧における沸点よりも30 以上高いアミンを使用することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

第一級アルコールとしてn - オクタノールを用いる請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は第一級アルコールまたはエーテルから - オレフィンを製造する方法に関する。

本発明によって提供される - オレフィン はポリオレフィンの原料、可塑剤原料などとして有用である。

【0002】

【従来の技術】

第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応により - オレフィンを製造できることは公知である。しかし、多くの反応系においては - オレフィンと同時に異性体である内部オレフィンが生成し、この内部オレフィンは - オレフィンとの分離が困難であると共に、純度の高い - オレフィンを得る上で問題となる。第一級アルコールまたはエーテルから - オレフィンを比較的高純度で製造する方法として、例えば(1) J. Am. Chem. Soc., vol. 83, 2847-2852頁(1961年)では、5種類の - アルミナを用いて n-ブタノールから 1-ブテンの合成を行い、 - アルミナ中に塩基成分が多い方が生成物である全ブテン中の 1-ブテン比率が最大 97.3% と高く、また反応温度の低い方が全ブテン中の 1-ブテンの比率が高いことが示されている。また、(2) US 4,234,752号明細書では、200~500 の条件で、不活性ガスの存在下で、塩基で処理した - アルミナを触媒として用いて第一級アルコールを脱水反応する方法を開示しており、具体的には、 - アルミナを予め水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基の水溶液に浸し、 - アルミナ表面の酸成分を中和することにより、生成物である全オレフィン中の - オレフィンの比を向上させている。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応により - オレフィンを工業的に有利に製造するには、以下の3つの課題を同時に解決できることが重要である。

20

(a) 第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応では、目的物である - オレフィン以外に異性体である内部オレフィンが生成しうる。この内部オレフィンと - オレフィンとの沸点差はごく僅かであるので、蒸留によって高純度の - オレフィンを分離しようとすると、内部オレフィンの生成量が多いほど、分離の際の - オレフィンのロスがコスト的に無視できなくなるほど大きくなる。したがって、 - オレフィンを選択率よく高純度で得られること。

(b) 使用する触媒がその反応性および生成物の選択性を長期間維持できること。

(c) コストおよび環境問題の観点から廃棄物が削減できること。

30

【0004】

かかる観点から上記(1)及び(2)の方法を検討すると、それぞれ以下のような問題点が認められる。

上記(a)に関して：

(1)および(2)の方法はともに全オレフィン中の - オレフィン比率が97%程度であり、高純度の - オレフィンを分離する工程における - オレフィンのロスが大きくなってしまふ。

【0005】

上記(b)に関して：

(1)の方法は、調製時よりカリウム成分を混合して - アルミナを作成して触媒として用いており、また(2)の方法は、塩基で処理した - アルミナの実例として水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液に - アルミナを含浸させ、水洗後に乾燥して得たものを触媒として使用しており、ともにアルカリ金属水酸化物を使用して - アルミナ表面の酸点を中和することで、全オレフィン中の - オレフィンの比率の向上を達成している。しかしながら、これらの触媒は、反応時においてアルカリ金属成分の溶出等により、触媒表面に変化が生じる可能性が高い。このように触媒表面の状態が変化すると、(1)の方法では反応性および生成物の選択性が変化してしまう。また、(2)の方法でも、同様に反応性および生成物の選択性が変化してしまうことから、反応をいったん停止して触媒を再度アルカリ金属水酸化物などの塩基で処理しなければならない。また、長期間連続的に反応させる場合には前記した触媒の再処理工程が定期的に必要となる。したが

40

50

って、(1)、(2)の方法は、工業的な触媒として使用に耐えうる活性、選択性、触媒寿命を十分兼ね備えているとは言い難い。

【0006】

上記(c)に関して：

(1)および(2)の方法は、上記のように触媒の調製あるいは前処理にいずれもアルカリ金属水酸化物を使用するので、アルカリ性水溶液が廃液として発生し、かかるアルカリ性水溶液を排出する際には酸で中和する必要があり、廃液の容積が増加するという問題点を有する。

このように、従来知られている第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応による - オレフィンの製造方法には、更に改良の余地がある。

10

【0007】

しかして、本発明の目的は、第一級アルコールまたはエーテルを原料として用い、脱離反応を行なって - オレフィンを製造するにあたって、全オレフィン生成物中の - オレフィンの比率が高く、かつ触媒の反応性および生成物の選択性を長期に維持することができ、環境への負荷も少なく、工業的に有利な - オレフィンの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した。その結果、第一級アルコールまたはエーテルから - オレフィンを製造する方法において、アミン共存下でアルミナを触媒として使用することで、全オレフィン生成物中の - オレフィン比率を高くすることができる条件を見出し、さらに長期にわたって触媒の反応性および生成物の選択性を維持できることを見出した。また反応において中間体として生成するエーテル化合物および未反応の原料を反応生成物より分離して回収し、再び反応させても、同様に反応が進行して全オレフィン生成物中の - オレフィン比率が高いことを見出し、本発明を完成した。

20

【0009】

すなわち、本発明は、(i)第一級アルコールまたはエーテルの脱離反応により - オレフィンを製造する方法において、アミンを第一級アルコールまたはエーテルと予め混合し、アルミナ触媒を充填した反応器に供給することを特徴とする - オレフィンの製造方法である。また、本発明は、(ii)反応で生成するエーテル中間体、および未反応の第一級アルコールまたはエーテルを反応生成物より分離して回収し、その少なくとも一部を反応系に再び供給することを特徴とする(i)の方法を包含する。さらに、本発明は、(iii)アミンとして、その常圧における沸点が、生成物である - オレフィンの常圧における沸点よりも30以上高いアミンを使用することを特徴とする(i)または(ii)の方法を包含する。

30

【0010】

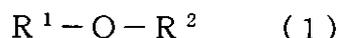
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法において用いる第一級アルコールまたはエーテルは、下記式(I)

【0011】

【化1】



【0012】

(式中、 R^1 は炭素数3~20の直鎖状または分岐状のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。)

で示される。

【0013】

50

上記式中、 R^1 が表す炭素数 3 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば n -プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。また、 R^2 が表す炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。

【0014】

第一級アルコールとしては、例えば n -ブタノール、 n -ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、 n -ヘキサノール、 n -オクタノール、 n -ノナノール、 n -デカノール、 n -ウンデカノール、 n -ドデカノール、 n -テトラデカノール、 n -ヘキサデカノールなどが挙げられ、これらの中でも n -ヘキサノール、 n -オクタノール、 n -ノナノール、 n -デカノールを用いるのが好ましい。また、エーテルとしては、例えばメチルペンチルエーテル、ヘキシルメチルエーテル、メチルオクチルエーテル、メチルノニルエーテル、デシルメチルエーテル、エチルペンチルエーテル、エチルヘキシルエーテル、エチルオクチルエーテル、メチルノニルエーテル、メチルデシルエーテル、イソプロピルペンチルエーテル、ヘキシルイソプロピルエーテル、イソプロピルオクチルエーテル、イソプロピルノニルエーテル、デシルイソプロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、ジデシルエーテルなどが挙げられる。

【0015】

本発明の方法に用いるアルミナ触媒としては、工業的に生産され、市販されている γ -アルミナ、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 、 $Al_2O_3-TiO_2$ などのアルミナ類を特に制限無く用いることができる。これらのアルミナの中でも本発明の方法においてはアルミナ触媒として γ -アルミナを用いることが特に好ましい。アルミナ触媒はリチウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、ランタンなどの希土類金属を少量含んでいても良い。アルミナ触媒の形状および大きさに特に制限はなく、粒状、ペレット状、円筒状などの任意の形状および任意の大きさのものを反応器の形状または大きさに応じて使用することができる。

【0016】

本発明の方法において第一級アルコールまたはエーテルと予め混合し、アルミナ触媒を充填した反応器に供給するアミンは特に限定されず、例えばブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミンなどの第一級アミン；ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミンなどの第二級アミン；トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、 N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどの第三級アミン；1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

【0017】

アミンの使用量は特に限定されないが、原料として使用する第一級アルコールまたはエーテルに対して通常 0.1 ~ 20 質量% の範囲であり、0.1 ~ 5 質量% の範囲がより好ましい。

【0018】

本発明の方法における反応の実施形態は特に限定されず、例えば回分式反応方法、連続式反応方法などにより行うことができる。これらの中でも、操作の簡便性、生産性などの観点から、固定床反応装置を用いた連続式反応方法が好ましい。固定床反応装置としては、例えば単管式、多管式などの通常の気相固定床反応装置を好ましく用いることができる。

【0019】

本発明の方法において、反応温度は特に限定されないが、通常、気相条件での反応となる

10

20

30

40

50

ように150 ~ 350 の範囲で実施するのが好ましく、200 ~ 320 の範囲がより好ましい。反応圧力も特に限定されないが、気相条件での反応となるように使用原料に応じて適宜設定することができ、通常、3 ~ 500 kPaの範囲が好ましく、30 ~ 300 kPaの範囲がより好ましい。

【0020】

本発明の方法において、操作、装置の簡便性などの観点から、アミンは、原料として使用する第一級アルコールまたはエーテルと予め混合し、その混合液をアルミナ触媒を充填した反応器に供給する。かかる混合液の供給速度は、アルミナ触媒の充填容積、第一級アルコールまたはエーテルの種類、反応温度、反応圧力等によって変化しうるが、生成物中の全オレフィン中の - オレフィン比率をポリオレフィン原料などとして求められる高い値に保つ観点からは、通常、液空間速度 (Liquid Hourly Space Velocity: LHSV) として0.1 ~ 50 hr⁻¹の範囲であり、0.5 ~ 10 hr⁻¹の範囲がより好ましい。

10

【0021】

なお、本発明の方法においては、アミン、原料として使用する第一級アルコールまたはエーテルとともに、ヘリウム、アルゴンなどの反応に不活性なガスを供給してもよい。反応に不活性なガスを供給する場合、その供給量は、通常、0.1 ~ 1000リットル/原料 (第一級アルコールまたはエーテル) 1 kgの範囲が好ましく、0.5 ~ 300リットル/原料 1 kgの範囲がより好ましい。

【0022】

このようにして得られた反応混合物を単蒸留することにより、目的物である - オレフィン、内部オレフィンなどの他のオレフィン類および水などを分離し、必要に応じてさらに蒸留などの手段で精製して、ポリオレフィン原料などとして求められる高純度の - オレフィンを得ることができる。

20

【0023】

本発明の方法では、反応混合物における全オレフィン生成物中の - オレフィン比率を、複数回の蒸留精製を必要としない程度に高めうる観点から、原料として使用する第一級アルコールまたはエーテルの転化率は75%以下に調整するのが好ましく、70%以下に調整するのがより好ましく、65%以下とするのがさらに好ましい。

【0024】

反応混合物中には、オレフィン生成物、水などの他、未反応の原料 (第一級アルコールまたはエーテル)、アミン、および反応の過程で生成するエーテル中間体が含まれる。

30

【0025】

ここで、反応の過程で生成するエーテル中間体とは、原料としてR¹-O-Hで表される第一級アルコールを用いた場合にはR¹-O-R¹で表されるエーテルであり、原料としてR¹-O-R²で表されるエーテルを用いた場合にはR¹-O-R¹およびR²-O-R²の2種類のエーテルである。例えば、原料としてn-オクタノールを用いた場合、ここでいうエーテル中間体とは、ジオクチルエーテルを意味する。

【0026】

これらの未反応原料およびエーテル中間体は、反応混合物からオレフィン生成物、水などの比較的低温の生成物を蒸留によって分離した後、残留物として回収し、その少なくとも一部を再び反応系へ供給することで - オレフィンを製造できる。この操作により、本発明の方法においては廃液量を極めて低減し、かつ使用原料に対する収率を高めることができる。

40

【0027】

上記した観点からは、本発明の方法においては、第一級アルコールまたはエーテルと予め混合し、アルミナ触媒を充填した反応器に供給するアミンとして、目的生成物である - オレフィンと容易に分離でき、またそのアミンが未反応原料 (第一級アルコールまたはエーテル) およびエーテル中間体と分離することなく回収できるものが好ましく、その常圧における沸点が、生成物である - オレフィンの常圧における沸点よりも30 以上高

50

いアミンを使用することが好ましく、50以上高いアミンを使用することが特に好ましい。上記のようなアミンを使用すれば、反応混合物からオレフィン生成物、水などの比較的低温の生成物を蒸留によって分離した後、未反応原料およびエーテル中間体と共にアミンを残留物中に存在させるので、かかる残留物の少なくとも一部を再び反応系へ供給する際には、アミンを新たに添加あるいは混合する必要が無く、有利である。例えば、*n*-オクタノール（沸点：196 / 常圧）を原料とした場合、生成物は1-オクテン（沸点：121 / 常圧）、エーテル中間体はジ-*n*-オクチルエーテル（沸点：287 / 常圧）であり、アミンとしては例えばオクチルアミン（沸点177 / 常圧）、トリブチルアミン（沸点：216 / 常圧）、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン（沸点：210 / 常圧）などが好ましい。

10

【0028】

本発明の - オレフィンの製造方法によれば、全オレフィン生成物中の - オレフィンの比率が高く、さらに長期にわたって触媒活性を維持できる。また、本発明の方法では、未反応原料および副生するエーテル中間体を同様の触媒を用いて反応させることが可能であり、工業的かつ環境面から見ても有利に - オレフィンを製造できる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によりなんら制限されるものではない。

20

【0030】

実施例1

ガラス製反応管（長さ1500mm、内径22mm）に日揮化学社製 - アルミナ触媒（N613N）を20ml充填し、反応管を電気炉で300に加熱した。この反応管に、*n*-オクチルアミン（沸点177）を1質量%添加した*n*-オクタノール（沸点196）を52ml/hr（LHSV=2.6hr⁻¹）で常圧にて反応器に供給した。反応の間、触媒層の中心温度を300に保った。反応管出口より得られた反応ガスを冷却管に通して凝縮させ、反応混合液を回収した。かかる反応混合液を所定の反応経過時にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。150時間同一条件下で連続的に反応を実施したところ、反応成績に変化は見られなかった。結果を表1に示す。

30

【0031】

【表1】

反応時間 (hr)	<i>n</i> -オクタノール 転化率(%)	選択率(%)		1-オクテン/オクテン類 比率(%)
		オクテン類	エーテル中間体*	
1	56	35	65	99.1
20	49	36	64	98.8
40	48	33	67	98.9
60	48	36	64	99.3
80	49	32	68	99.4
100	48	33	67	99.0
120	47	34	66	99.0
150	49	35	65	99.2

40

*ジ-*n*-オクチルエーテル

【0032】

実施例2~4

実施例1において、反応管に供給する*n*-オクタノールに添加するアミンの種類を変更する以外、実施例1と同様の条件で反応を行い、反応開始後2時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。各実施例で使用したアミンは、実施例2がジメチルアミノピリジン（沸点：162 / 6.7kPa）、実施例3が1,

50

8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン (沸点 : 8 1 / 7 9 . 8 P a) 、実施例 4 が N , N , N ' , N ' - テトラメチル - 1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン (沸点 : 2 1 0 / 常圧) であった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

実施例	n-オクタノール 転化率 (%)	選択率 (%)		1-オクテン/オクテン類 比率 (%)
		オクテン類	エーテル中間体*	
2	28.3	26.0	74.0	>99.5
3	16.6	21.5	78.5	>99.5
4	60.2	40.7	59.3	98.6

*ジ-n-オクチルエーテル

【 0 0 3 4 】

比較例 1

実施例 1 において、反応管に供給する n - オクタノールにアミンを添加しなかったこと以外、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、反応開始後 2 時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 5 】

比較例 2

実施例 1 において、触媒として、pH 9 . 9 の水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 m l に、
- アルミナ (水沢化学社製 : R N - 0 3) を 5 g の割合で 2 4 時間室温で含浸させ、水洗後、乾燥させて焼成した塩基処理アルミナを用い、かつ、反応管に供給する n - オクタノールにアミンを添加しないこととした以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、反応開始後 2 時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

比較例	n-オクタノール 転化率 (%)	選択率 (%)		1-オクテン/オクテン類 比率 (%)
		オクテン類	エーテル中間体*	
1	93.4	97.5	2.5	82.0
2	46	67.9	32.1	97.0

*ジ-n-オクチルエーテル

【 0 0 3 7 】

比較例 1 および 2 より、アミンを添加しない場合には、上記実施例と比較してオクテン類生成物中の 1 - オクテンの比率が大きく下がり、工業的に不利であることが分かる。また、塩基処理アルミナを用いた場合には、比較例 1 に比べてオクテン類生成物中の 1 - オクテンの比率は向上したが、工業的に満足できるものではない。

【 0 0 3 8 】

実施例 5

実施例 1 において、ジメチルアミノピリジン (沸点 : 1 6 2 / 6 . 7 k P a) を 1 質量 % 添加した n - オクタノール (沸点 1 9 6) を 1 8 m l / h r (L H S V = 0 . 9 h r · 1) で常圧にて反応器に供給した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、反応開始後 2 時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 6

実施例 1 において、1 , 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン (沸点 :

10

20

30

40

50

81 / 79.8 Pa) を 1 質量% 添加した n - オクタノール (沸点 196) を 26 ml / hr (LHSV = 1.3 hr⁻¹) で常圧にて反応器に供給した以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、反応開始後 2 時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果を表 4 に示す。

【0040】

実施例 7

実施例 1 において、反応管を電気炉で 280 に加熱し、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン (沸点: 210) を 1 質量% 添加した n - オクタノール (沸点 196) を 52 ml / hr (LHSV = 2.6 hr⁻¹) で常圧にて反応器に供給し、反応の間、触媒層の中心温度を 280 に保った以外は、実施例 1 と同様の条件で反応を行い、反応開始後 2 時間経過時の反応混合液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られた結果を表 4 に示す。

【0041】

【表 4】

実施例	n-オクタノール 転化率 (%)	選択率 (%)		1-オクテン/オクテン類 比率 (%)
		オクテン類	エーテル中間体*	
5	58.0	61.4	38.6	98.5
6	68.6	73.3	26.7	97.4
7	17.5	31.3	68.7	>99.5

* ジー n - オクチルエーテル

【0042】

実施例 8

実施例 1 において、n - オクタノールの代わりにメチルオクチルエーテルを用いた以外は実施例 1 と同様の条件にて反応を行った。メチルオクチルエーテルの転化率は 25.0% であり、オクテン類生成物の選択率は 72% であり、オクテン類生成物中の 1 - オクテンの比率は 98.5% であった。

【0043】

実施例 9

実施例 1 で得られた反応混合液から単蒸留によりオクテン類を留去したのち、その残留物 (組成: n - オクタノール 67 質量%、ジオクチルエーテル 32 質量%、n - オクチルアミン 1 質量%) を原料とした以外は実施例 1 と同様の条件にて反応を行った。得られた反応混合液の組成は、n - オクタノール 43.7 質量%、ジ - n - オクチルエーテル 26.0%、オクテン類 30.3 質量%、オクテン類中の 1 - オクテンの比率は 98.5% であった。このことから、反応混合液から分離し、回収した未反応原料とエーテル中間体を原料としても良好に反応が進行することが確認された。

【0044】

実施例 10

実施例 1 において、n - オクタノールの代わりに n - ノナノールを用いた以外は実施例 1 と同様の条件にて反応を行った。n - ノナノールの転化率は 38.5% であり、ノネン類生成物の選択率は 38.9% であり、ノネン類生成物中の 1 - ノネンの比率は 98.7% であった。

【0045】

実施例 11

実施例 1 において、n - オクタノールの代わりに n - デカノールを用いた以外は実施例 1 と同様の条件にて反応を行った。n - デカノールの転化率は 40.2% であり、デセン類生成物の選択率は 39.5% であり、デセン類生成物中の 1 - デセンの比率は 98.6% であった。

【 0 0 4 6 】

【 発明の効果 】

本発明の - オレフィンの製造方法によれば、全オレフィン生成物中の - オレフィンの比率が高く、さらに長期にわたって触媒活性を維持できる。また、本発明の方法では、未反応原料および副生するエーテル中間体を同様の触媒を用いて反応させることが可能であり、工業的かつ環境面から見ても有利に - オレフィンを製造できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第04234752 (U.S.A.)

Bulletin de la Societe Chimique de France, 1963年, No.8-9, p.1670-1674

触媒学会編, 触媒講座第8巻(工業触媒反応編2)工業触媒反応I, 株式会社講談社, 1985年 6月10日, 第277 - 284頁

大饗茂著, 脱離反応, 1966年10月 1日, 第1版第2刷, 第170 - 185頁

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C 1/24

CA(STN)

REGISTRY(STN)