

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-518341

(P2005-518341A)

(43) 公表日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/04	C O 7 C 67/04	4 H O O 6
C07C 69/14	C O 7 C 69/14	4 H O 3 9
C07C 69/145	C O 7 C 69/145	
// C07B 61/00	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-524953 (P2003-524953)	(71) 出願人	503180155 ザ ユニバーシティ オブ サザン ミシ シッピ リサーチ ファンデーション アメリカ合衆国、ミシシッピ 39406 、ハッティズバーグ、ウエスト フォース ストリート 2609
(86) (22) 出願日	平成14年8月28日 (2002. 8. 28)	(74) 代理人	100064012 弁理士 浜田 治雄
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月2日 (2004. 3. 2)	(72) 発明者	グレイシー、ベンジャミン、パトリック イギリス国、エイチユー12 8エイジェ イ、ハル、ポール、アンスン ピラス 5
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/003930	(72) 発明者	ヘーゼル、ニコラス、ジョン イギリス国、エイチユー17 7ジェイキ ュー、イースト ヨークシャー、ペバリー 、ディーンズウェイ 31
(87) 国際公開番号	W02003/020681		
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003. 3. 13)		
(31) 優先権主張番号	0120989. 9		
(32) 優先日	平成13年8月30日 (2001. 8. 30)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸C4-エステルの製造方法

(57) 【要約】

イソ-ブテン及び1, 3-ブタジエンからなる混合C₄流を(a)流れを酢酸と付加反応器中にて反応させ、(b)イソ-ブテン、sec-ブテニルアセテート、n-ブテニルアセテート及びt-ブチルアセテートからなる生成物を引き出し、そして、n-ブテニルアセテートを生成物から回収し、分離し、そして付加反応器へt-ブチルアセテートを再循環することによって処理する方法。本方法は例えばn-ブテニル及びsec-ブテニルアセテートのような有用な生成物と共に酢酸の利用の効率向上を提供する、これらは分離されそれ自体又は他の生成物へ加工されて販売されることが可能である。未反応イソブテンはそれ自体分離され使用されることが可能であり、或いは再循環されそして別の有用な生成物であるジ-イソブテンへ二量化されることが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンからなる混合 C₄ 流を処理する方法であって、前記方法が、

- a) 酢酸を前記流れと付加反応器中にて反応させ、
- b) 付加反応器からイソ - ブテン、sec - ブテニルアセテート、n - ブテニルアセテート及び t - ブチルアセテートからなる生成物流を引き出し、そして、
- c) n - ブテニルアセテートを生成物流から回収することからなり、
- d) t - ブチルアセテートが前記付加反応器へ再循環されることを特徴とするイソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンからなる混合 C₄ 流を処理する方法。

10

【請求項 2】

イソブテンが生成物流から回収される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

イソブテンが蒸留によって回収される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

イソブテンが付加反応器へ再循環される請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

混合 C₄ 流がブタン又はブテンの脱水素化又はナフサのスチームクラッキングによって得られる請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

イソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンに加えて更に、混合 C₄ 流がイソブタン、n - ブタン、1 - ブテン、トランス - 2 - ブテン、シス - 2 - ブテン、1, 2 - ブタジエン、プロパジエン、メチルアセチレン、エチルアセチレン、ジメチルアセチレン、ビニルアセチレン、ジアセチレン及び C₅ アセチレンの一つ以上からなる請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

付加反応器中において混合 C₄ 流中のブタジエンの酢酸に対する相対モル比率が 1 : 1 乃至 1 : 10 の範囲である請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

付加反応が 40 乃至 90 の範囲の温度にて実施される請求項 1 乃至 7 の何れか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

付加反応が不均一触媒を用いて実施される請求項 1 乃至 8 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

不均一触媒がゼオライト又は強酸イオン - 交換樹脂からなる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

水が反応器の総装填量に基づき 0.5 乃至 20 重量% の間の量にて付加反応において存在する請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 12】

付加反応が高剪断の条件の下実施される請求項 9 又は 10 に記載の方法。

40

【請求項 13】

ポリマー化阻害剤が付加反応混合物へ添加される請求項 1 乃至 12 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 14】

生成物流から回収された n - ブテニルアセテートが水素化されブチルアセテートを生成する請求項 1 乃至 13 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 15】

t - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及び sec - ブテニルアセテートからなる生成物流の成分が前記生成物流から共沸分離方法によって分離される請求項 1 乃至 14 の何れか一項に記載の方法。

50

【請求項 16】

ジ - イソブテンが生成物流から回収される請求項 1 乃至 15 の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はイソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンからなる混合 C₄ 流を処理する方法に関する。

【0002】

ナフサスチーム - クラッキングにおいて、ナフサはスチーム希釈剤の存在下 700 乃至 900 の間の温度にて分解される。この工程は異性体のブタン、1, 3 - ブタジエン及び異性体のブテン（例えば、1 - ブテン、2 - ブテン及びイソ - ブテン）を含む多数の生成物を生成する。これらの化合物は混合 C₄ 流として分離され得る。

【0003】

国際公開第 00 / 26175 号パンフレット（特許文献 1）に記載されているように、混合 C₄ 流は触媒の存在下酢酸と接触され得る。この反応条件の下、C₄ 流中のブタジエンは酢酸と反応し n - ブテニル（butenyl）及び sec - ブテニルアセテートを生成する。sec - 異性体は反応器へ再循環され得る。一方、n - 異性体は回収され水素化され溶媒として有用な n - ブチルアセテートを生成する。

【0004】

最初に反応器へ供給された全ての酢酸がブタジエン / 酢酸付加反応中にて消費されるわけではない。それどころか酢酸の一部は混合 C₄ 供給原料中に存在するイソ - ブテンと反応して t - ブチルアセテートを生成する。この副産物は生成混合物から分離されイソ - ブテン及び酢酸にクラックバックされる。イソ - ブテンは蒸留によって回収され例えばポリイソブテン（PIB）生成のための供給原料として販売される。酢酸は反応器へ再循環され、その中で起こる付加反応のひとつにおいて再 - 消費され得る。

【特許文献 1】国際公開第 00 / 26175 号パンフレット

【0005】

国際公開第 00 / 26175 号パンフレット（特許文献 1）の工程において必要とされるクラッキング及び蒸留装置は全過程におけるコストを引き上げ複雑化する可能性がある。従って、そのような混合 C₄ 流を処理する別の方法を提供することが本発明の目的である。

【0006】

本発明によると、イソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンからなる混合 C₄ 流を処理する方法であって、前記方法が、

- a) 酢酸を前記流れと付加反応器中にて反応させ、
- b) 付加反応器からイソ - ブテン、sec - ブテニルアセテート、n - ブテニルアセテート及び t - ブチルアセテートからなる生成物流を引き出し、そして、
- c) n - ブテニルアセテートを生成物流から回収することからなり、
- d) t - ブチルアセテートが前記付加反応器へ再循環されることを特徴とするイソ - ブテン及び 1, 3 - ブタジエンからなる混合 C₄ 流を処理する方法が提供される。

【0007】

懸念を回避するために、sec - ブテニルアセテート及び n - ブテニルアセテートは以下の構造を有する：

【0008】

sec - ブテニルアセテート

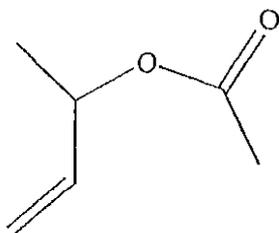
10

20

30

40

【化 1】

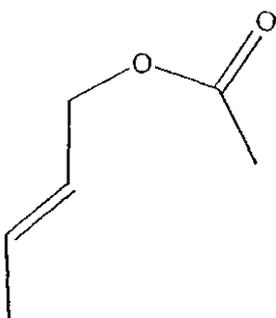


【0009】

n - ブチルアセテート

10

【化 2】



20

【0010】

付加反応器の稼動条件の下、イソブテン及び酢酸は共に可逆的に反応し、t - ブチルアセテートを形成し、そしてそれ故、イソブテンの安定な稼動条件の下、酢酸及び第三ブチルアセテートは実質的に平衡である。従って、t - ブチルアセテートを再循環して反応器へ戻すことによって、反応ループにおけるt - ブチルアセテートの量は最終的には実質的に一定値に達する。このように生成されたt - ブチルアセテートの量を制御することによって、イソ - ブテン及び酢酸の間の反応中に消費された酢酸の量は実質的に一定の量にて維持される。これは1, 3 - ブタジエンとの付加反応のような望ましい反応が可能な初めの酢酸供給原料をかなりの割合で残す。国際公開第00/26175号パンフレット(特許文献1)に記載されているように本発明においてイソ - ブテンはt - ブチルアセテートをクラッキングすることによってなるべくなら生成されないが、初めの混合C₄流中に存在する如何なる未反応イソ - ブテンも例えば蒸留又はフラッシュ分離技法によって回収され得る。

30

【0011】

本方法において供給原料として採用される混合C₄流は、例えば、ブタン又はブテンの脱水素化又はナフサのスチームクラッキングのような反応の副産物であることが可能である。そのような混合C₄流はたびたびイソブテン及び1, 3 - ブタジエンからなる。混合C₄流はまたイソブタン、n - ブタン、1 - ブテン、トランス - 2 - ブテン、シス - 2 - ブテン、1, 2 - ブタジエン、プロパジエン、メチルアセチレン、エチルアセチレン、ジメチルアセチレン、ビニルアセチレン、ジアセチレン及びC₅アセチレンの一つ以上からなっていてよい。本発明の一つの実施の形態において、混合C₄流はイソブタン(例えば1 - 2容量%)、n - ブタン(例えば2 - 4容量%)、イソブテン(例えば25 - 29容量%)、1 - ブテン(例えば8 - 10容量%)、トランス - 2 - ブテン(例えば6 - 8容量%)、シス - 2 - ブテン(例えば3 - 5容量%)、1, 3 - ブタジエン(例えば43 - 48容量%)、1, 2 - ブタジエン(例えば0 - 2容量%)、プロパジエン(例えば0 - 1容量%)、メチルアセチレン(例えば0 - 1容量%)、エチルアセチレン(例えば0 - 1容量%)、ジメチルアセチレン(例えば0 - 1容量%)、ビニルアセチレン(例えば0 - 1容量%)、ジアセチレン(例えば0 - 微量)及びC₅アセチレン(例えば0 - 微量)

40

50

からなるナフサスチームクラッキングの副産物である。後者の流れの正確な組成物はナフサ供給組成物及び如何なるクラッカーが稼動するかといった要因に依存して変化してもよい。

【0012】

ステップa)に記載されているように、混合C₄流は酢酸と付加反応器中にて反応する。付加ステップにおいて採用される反応条件は国際公開第00/26175号パンフレット(特許文献1)に詳細に記載されている。混合C₄流中のブタジエンの酢酸に対する相対モル比は5:1乃至1:50、望ましくは1:1乃至1:10であってよい。

【0013】

付加反応は20乃至140、望ましくは40乃至90の温度にて実施され得る。反応は均質な又は非均質な触媒を用いて実施され得、後者が好ましい。好適な触媒としてはゼオライト及び強酸イオン-交換樹脂のような酸性触媒が挙げられる。好適なイオン-交換樹脂としてはアンパーリスト15(登録商標)及びアンパーライトIR120(登録商標)が挙げられる。そのような樹脂の酸性部位の部分はアルキルピリジニウム、第四アルキルアンモニウム、第四アルソニウム及び第四ホスホニウム化合物のような嵩高の反イオンで変換されてもよい。例えば、テトラ-フェニルホスホニウム対イオンが採用されてもよい。これらの対イオンは利用可能な酸性部位の10%までを占めてもよい。

10

【0014】

水は総装填量に基づき0.05及び50重量%、望ましくは0.5及び20重量%の量の量にて付加ステップにおいて存在し得る。

20

【0015】

ある場合において、非均質な触媒の活性は長期の使用後に減少し得る。これは1,3-ブタジエンオリゴマー化及びポリマー化生成物による活性部位の閉塞に起因する可能性がある。そのような場合、高剪断速度がそのようなオリゴマー化及びポリマー化生成物の形成による活性部位の閉塞を減少させると思われるので、高剪断の条件下付加反応を実施するのが好都合であり得る。もう一つの方法として又は追加の方法として、ポリマー化阻害剤が反応混合物へ添加されても良い。そのような阻害剤は当技術分野で周知である。しかしながら、オリゴマー化及びポリマー化生成物が生成物流中に存在する場合、これらは回収され反応器へ再循環され得る。

【0016】

付加反応は如何なる好適な反応器を用いて実施されてもよい。例えば、固定床、スラリー、細流床、パスループ又は流動床反応器が採用され得る。

30

【0017】

混合C₄流及び酢酸の間の反応は生成物流を生成し、これは付加反応器からステップb)において引き抜かれる。この生成物流はとりわけn-ブテニルアセテート、sec-ブテニルアセテート及びt-ブチルアセテートを含む付加生成物からなる。望ましくは、生成物流の1乃至99重量%、例えば5乃至50重量%がそのような付加生成物で占められている。n-ブテニル及びsec-ブテニルアセテートは酢酸のブタジエンへの付加の結果として生じ、一方t-ブチルアセテートは酢酸及びイソ-ブテンの間の反応の結果として生じる。そのような付加反応は、しかしながら一般的に完了まで進まず、如何なる反応が実行されるか(例えばLHSV)、反応速度論及び平衡定数を含む多数の要因によって制御される。そういうわけで、未反応イソブテン及び、状況に応じて未反応1,3-ブタジエンはまた生成物流中に存在する。これらの未反応C₄成分は比較的揮発し易く、そして例えばフラッシュドラムのようなあらゆる好適な分離ユニットを用いたガス遊離によって分離され得る。そのような分離ステップの間に、未反応で異性体のブタン、1-ブテン及び2-ブテンのような生成物流中のその他の揮発性C₄成分もまた分離され得る。ブタジエンが分離された混合物中に存在する場合、分離された混合物は選択的に水素化され得る。この選択的水素化ステップは主にブタジエンを1-ブテンに転換する。加えて、更なるブタンへの水素化のみならず、2-ブテンへのいくつかの異性化が起こる可能性がある。

40

50

【0018】

未反応 C_4 成分の分離された混合物は例えばアルキル化又はスチームクラッキングのための供給原料として使用されてもよい。別の方法として、未反応 C_4 成分の混合物は販売又は使用のための一つ以上の成分に（例えば物理的及び/又は化学的方法によって）分離されてもよい。例えば、イソブテンは回収されポリマー化されポリイソブテン（PIB）を生成してもよい。1-ブテン及び/又は2-ブテンは例えば混合物として分離されてもよいし、燃料添加剤として使用されてもよい。

【0019】

上記の化合物に加えて更に、生成物流はまた C_8 オレフィン（例えばイソブテン由来のジ-イソブテン）、オクタトリエン（例えばブタジエン+ブタジエン由来）及びオクタジエン（例えばブタジエン及びイソブテン由来）、 C_{12} オレフィン（例えばビニルシクロヘキセン+ブタジエン、又は C_8 オレフィン+ブタジエン）、 C_8 アセテート、 C_{12} アセテート及び高オリゴマー物質のようなポリマー化副産物からなってもよい。一つ以上のそのような化合物を生成物流から例えば蒸留によって除去することが望ましいであろう。生成物流から回収されたジ-イソブテンは、必要とあらば、多様な燃料添加剤であるイソ-オクタンへ水素化されることによって転換されることが可能である。

10

【0020】

ステップc)において、n-ブテニルアセテートは生成物流から回収される。これはあらゆる好適な分離ユニット、例えば一つ以上の蒸留カラムを用いて実施されてもよい。そのような分離ステップを達成するために好適な装置の例は国際公開第00/26175号パンフレット（特許文献1）に記載されており、特にその文書の図2に参照されている。国際公開第00/26175号パンフレット（特許文献1）の全ての開示は参照としてここに組み込まれる。ひとたび回収されると、n-ブテニルアセテートは、必要に応じて、ブタジエン及び酢酸ヘクラックバックされるか又は反応器へ再循環されてもよい。n-ブテニルアセテートがブタジエン及び酢酸ヘクラックバックされる場合、これらの成分の少なくとも一つが反応器へ再循環されてもよい。

20

【0021】

望ましくは、回収されたn-ブテニルアセテートは水素化されブチルアセテートを生成する。水素化は例えば非均質な条件の下あらゆる好適な触媒を介して実行され得る。好適な触媒の例としてはルテニウム、プラチナ、ニッケル（例えばラネーニッケル）及びパラジウムが挙げられる。これらの金属は元素金属又は金属化合物として採用され得る。担持されていない触媒は採用してもよいが、炭素又はケイ質担体のような不活性担体に担持された触媒を用いることが好ましい。望ましい触媒としては担持されたラネーニッケル及び炭素に担持されたルテニウムが挙げられる。

30

【0022】

水素化は、例えば20乃至250、望ましくは40乃至200にて実施され得る。水素化は、例えば1乃至100barg、望ましくは5乃至50bargにて実施され得る。水素化は、例えばスラリー及び/又は流動反応器において実施されることが可能である。

【0023】

ステップd)に記載されているように、t-ブチルアセテートは生成物流から回収され反応器へ再循環される。回収ステップはあらゆる好適な分離ユニット、例えば蒸留カラムを用いて実施され得る。回収されたt-ブチルアセテート流はまた他の反応生成物及び/又は例えば水及び未反応 C_4 化合物を含む未反応の反応物質も含有してよい。

40

【0024】

状況に応じて、sec-ブテニルアセテートは生成物流から回収されてもよい。分離されたsec-ブテニルアセテートは反応器へ再循環されるか又は例えば販売、直接使用（例えば溶媒として）又は更なる工程のために分離され得る。ある実施の形態において、sec-ブテニルアセテートは熱によってブタジエン及び酢酸にクラックバックされる。これらの出発原料のうちの一つ又は両方が反応器へ再循環され得るか、或いはそれ自体販売

50

される。

【0025】

上記のように、t - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及びsec - ブテニルアセテートは生成物流から回収可能である。これは従来の方法例えば蒸留によって達成し得る。ある場合において、しかしながら、生成物流の成分は比較的同じような沸点を有している。これは従来蒸留を困難にし得る。

【0026】

好ましい実施の形態において、t - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及びsec - ブテニルアセテートからなる生成物流の成分は前記生成物流から共沸分離方法例えば共沸カラムによって分離され得る。この技法は例えば生成物流を水の存在下共沸カラムへ導入することを伴う。これらの条件の下、水 / t - ブチルアセテート / n - ブテニルアセテート / sec - ブテニル共沸物を形成することが可能である。共沸物は工程流として望ましくは共沸カラムの上部から、より望ましくはオーバーヘッド流として回収される。この工程流が沈降した場合、共沸物の有機化合物、すなわちt - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及びsec - ブテニルが水から分かれた層を形成しそれからデカントされ得る。

10

【0027】

如何なる残留水も混合物を更に乾燥することにより、例えば分子篩処理又は共沸乾燥を用いてデカントされた混合物から除去され得る。必要に応じて、共沸技法は有機共沸剤例えばシクロヘキセンを採用することにより改造されることが可能である。このように分離された水は共沸カラムへ再循環され得る。t - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及びsec - ブテニルの混合物は次に従来蒸留技法によってタイミングよく分離される。必要に応じて、t - ブチルアセテート及びsec - ブテニルアセテートの混合物は反応器へ再循環され、それゆえ互いに分離できないようになる。

20

【0028】

未反応酢酸及び状況に応じて水及び / 又は反応副産物からなる流れは共沸カラムの底部から回収され得る。この流れは反応器へ再循環され得る。そのような流れを再循環ステップ前に精製することは特にタールが存在する場合望ましい。これは沈降タンク中へ流れを導入し、分離相として流れの残留物からタールを分離することによって達成される。この沈降ステップは水の添加によって促進される。

30

【0029】

当然のことながら、上記の共沸蒸留手順はt - ブチルアセテート、n - ブテニルアセテート及びsec - ブテニルアセテートからなる如何なる工程流に対しても適用され得る。

【0030】

本発明は付加反応器において酢酸と処理するとき生成物の除去及び再循環なしにC4流の組成物がどのように変化するかを示す以下の試験を参照することによって例証されている。従って、試験は副産物の生成を例示しており、それらのいくつかはそれら自身の有用な物質であり（例えばジ - イソブテン）そしてそれらのいくつかは不揮発性の副産物の必要以上の蓄積を防止するために工業的な工程から隔たっており実用性が劣っているとみなされる。

40

【0031】

試験1及び2 - 酢酸の粗C4流との反応

2699gの酢酸及び28gの水にデカン（65g - 続くガスクロマトグラフィ分析のための内部標準として作用する）及びブチル化ヒドロキシルエン（2.4g - ポリマー化阻害剤）を加えた。冷却コイルを備え電気バンド・ヒータ及び内部制御熱電対の搭載された7.5lのステンレス製のパール社製オートクレーブへ混合物を注入した。採用された触媒は冷却コイルの周りに固定されたステンレス製の網の袋の内側に閉じ込めて保持した独自のスルホン酸イオン交換樹脂であった。攪拌器の作用は触媒「床」を通過して液体を流動させることが可能である。容器を密閉し窒素で数回（10barまで）圧力パージし空気を除去した。混合物を次に1000rpmで攪拌しながら60に加熱し（試験

50

1)、70 で繰り返した(試験2)。その温度で、約886gの粗C4を窒素で過度の圧力をかけた容器へ添加した。過度の窒素を目的とする40 bargに昇圧するために使用した。これは酢酸をブタジエンに対して4.34:1の比率にした。

【0032】

粗C4流の組成物は以下の表1に示される。

【0033】

反応時間ゼロをC4付加の瞬間として、混合物を所定の温度に4日間の間維持し、その間液体サンプルを定期的に取り出しガスクロマトグラフィで分析した。結果は生成混合物の動的特徴を示しており；この生成混合物は未反応ブタジエン及び酢酸と共に、より少ない量の第三ブタノール、C8オレフィン及びアセテート、C12オレフィン、4-ビニルシクロヘキサン及びオリゴマー副産物を備えた、第三-ブチルアセテート、第二ブチルアセテート及びクロチル(crotyl)アセテート主生成物である。

10

【0034】

以下の表2は試験1からの生成組成物(ガスクロマトグラフィによる分析)を示す。

【0035】

いくつかの組成物を用いた試験2(70にて実施)の結果を以下の表3に示す。

【0036】

これらの静止テストから第三ブチルアセテートが反応条件において迅速に形成することを予想することが可能である。従って、本発明によるC4流を処理するための好適な作動条件の下、第三ブチルアセテートは付加反応へ望ましい反応性生物ではない他の生成物と状況に応じて一緒に再循環されることが可能であることは明らかである。試験1及び2の静的条件の下ピークに到達した後第三ブチルアセテートの濃度は徐々に減少することも明らかである。これは第三ブチルアセテート自身又は平衡であるイソブテンの何れかからの二量体又は他の生成物の形成によると考えられる。そのような有用な生成物例えば第二ブチルアセテート及びクロチル(crotyl)アセテート(これは出発原料から容易に分離される)に加えて、いくつかの他の生成物、例えばC8ブタジエン二量体、C8アセテート及びC12ブタジエン三量体、これらもまた有用な分離可能な生成物である、が徐々に蓄積されることも試験から明らかである。

20

【0037】

【表1】

30

表1：ナフサクラッカーから得られた粗C4流の組成物	
成分	パーセント(重量)
ブタジエン	63.2
ブテン-1	11.1
ブテン-2	6.9
C3物質	0.1
C5物質	0.015
イソブタン	1.9
イソブテン	5.7
N-ブタン	8.9
総計	97.815

40

【0038】

【表 2】

表 2 : 60℃で得られた生成組成物の特徴									
時間 (分)	C8BD 二量体	C8 アセテート	C12BD 三量体	オリゴマー	t-BuOAc	secBuOAc	クロチル (crotyl) アセテート	4VCH	t-BuOH
0	0.32	0.03	0.03	0.01	3.99	1.34	2.07	0.00	9.41
29	0.55	0.05	0.07	0.01	113.14	5.25	3.35	0.06	44.04
64	1.25	0.27	0.23	0.02	209.38	15.84	9.19	0.06	74.01
93	2.16	0.43	0.45	0.03	208.85	25.33	15.14	0.08	74.54
142	2.92	0.74	0.71	0.04	203.24	37.26	23.07	0.11	72.73
202	3.12	1.20	1.14	0.10	193.07	50.94	32.51	0.17	69.93
269	3.70	1.65	1.55	0.23	180.62	64.80	43.12	0.20	67.37
322	4.17	2.11	1.99	0.45	169.08	75.83	52.79	0.25	64.74
425	4.65	2.69	2.53	0.78	157.52	89.71	64.66	0.31	62.17
1369	7.31	5.21	5.67	3.98	102.14	155.93	140.23	0.84	48.82
1515	7.50	8.34	6.39	4.80	91.69	167.49	154.81	0.92	45.92
1645	8.07	8.86	6.68	5.23	87.95	171.96	161.12	1.01	44.74
1740	8.28	6.56	6.82	5.40	85.32	174.08	164.92	1.03	43.96
2803	9.79	8.16	7.83	7.23	68.96	185.73	183.16	1.34	38.40
2966	10.19	11.81	8.14	7.66	64.96	186.57	187.96	1.40	37.03
3326	10.61	9.03	8.37	8.23	60.94	186.65	189.67	1.45	35.53
4292	11.48	9.74	8.74	9.44	53.40	185.73	188.66	1.59	32.45
4464	11.79	10.07	8.94	9.82	50.97	183.80	188.66	1.62	31.56
4614	11.91	13.64	8.98	9.44	50.08	184.25	186.96	1.62	31.17
4759	12.08	13.63	8.94	9.26	49.27	184.86	186.59	1.65	30.89
5692	12.59	14.33	9.28	10.11	43.77	176.20	182.88	1.65	28.43
5816	12.86	14.55	9.40	10.50	42.56	176.04	180.45	1.68	27.90
5928	12.91	14.56	9.36	11.24	41.95	175.12	169.92	1.68	27.65

10

20

30

【 0 0 3 9 】

【表 3】

表 3 : 70℃で得られた生成組成物の特徴									
時間 (分)	C8BD 二量体	C8 アセテート	C12BD 三量体	オリゴマー	t-BuOAc	secBuOAc	クロチル (crotyl) アセテート	4VCH	t-BuOH
0	0.12	0.05	0.06	0.01	1.83	1.29	1.52	0.00	2.64
12	0.39	0.10	0.05	0.10	122.36	4.36	3.04	0.08	45.02
25	0.91	0.06	1.14	0.10	195.98	11.70	6.78	0.14	58.69
36	1.24	0.08	0.28	0.10	203.69	18.22	10.57	0.14	58.47
60	1.84	0.45	0.61	0.12	195.05	30.60	18.56	0.17	55.96
117	3.10	1.15	1.36	0.23	173.51	55.88	36.28	0.22	52.14
149	3.66	1.61	1.77	0.38	161.98	68.70	46.49	0.25	49.75
176	4.56	2.49	2.79	1.06	141.45	92.44	67.01	0.31	46.06
307	5.45	3.61	3.99	1.85	120.45	117.69	92.52	0.37	41.76
1312	8.93	6.94	7.57	5.75	70.92	170.84	158.47	0.62	29.67
1434	16.20	7.80	8.38	6.58	61.98	177.00	169.52	0.65	27.11
1711	10.96	8.20	8.85	7.60	56.36	177.79	172.44	0.67	25.42
1775	10.60	8.44	8.76	7.48	54.84	179.11	173.48	0.70	24.89
2770	11.60	9.42	9.68	9.17	43.79	173.63	170.31	0.73	21.18
2892	11.92	9.77	9.66	9.55	41.06	172.13	168.51	0.76	20.16
3095	13.00	9.94	10.55	9.89	39.34	170.17	169.60	0.73	19.63
3209	12.91	10.04	10.18	9.91	38.33	169.21	168.99	0.76	19.21
4163	13.77	10.49	10.78	10.77	33.07	162.04	160.75	0.76	17.30
4196	13.91	10.67	10.63	11.37	31.86	159.76	158.58	0.76	16.76
4224	13.86	9.08	10.89	11.01	31.89	159.99	159.14	0.76	16.82

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/03930
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C67/04 C07C69/145		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 31 05 399 A (ERDOELCHEMIE GMBH) 21 October 1982 (1982-10-21) page 35 -page 37; example 12	1-16
A	WO 00 26175 A (GRACEY BENJAMIN PATRICK ;KAMP NORBERT WALTER JOSEF (GB); BP CHEM I) 11 May 2000 (2000-05-11) cited in the application claims 1-8; examples 2,21-25	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 November 2002		Date of mailing of the international search report 02/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/GB 02/03930

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3105399	A	21-10-1982	DE 3105399 A1	21-10-1982
WO 0026175	A	11-05-2000	AU 6222199 A	22-05-2000
			CN 1332715 T	23-01-2002
			EP 1124784 A1	22-08-2001
			WO 0026175 A1	11-05-2000
			JP 2002528525 T	03-09-2002
			US 2002049351 A1	25-04-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA71 BA72 BA82 BD34 BD40 BD52 KA11
4H039 CA66 CF10