(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月23日(23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/042898 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 5/25 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034661

(22) 国際出願日： 2022年9月16日(16.09.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-152297 2021年9月17日(17.09.2021) JP

(71) 出願人: 花王株式会社(**KAO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木 島 崇 宏 (**KISHIMA, Takahiro**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 高田 慎吾 (**TAKADA, Shingo**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 池端 秀仁 (**IKEBATA, Hidehito**); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: INTERNAL OLEFIN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 内部オレフィンの製造方法

(57) Abstract: Provided is an internal olefin production method comprising Step 1 and Step 2 in this order. Step 1: A step for obtaining an internal olefin containing 1-olefin by isomerizing a raw olefin having a carbon number of 8-36. Step 2: A step for isomerizing the 1-olefin contained in the internal olefin obtained in Step 1 at a temperature lower than the reaction temperature in Step 1.

(57) 要約：工程１及び工程２をこの順で有する、内部オレフィンの製造方法。 工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程 工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

WO 2023/042898 A1

明　細　書

発明の名称 ： 内部オレフィンの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、内部オレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　内部オレフィンは、石油掘削油基油、化成品原料などに広く使用されている。

内部オレフィンは、１－オレフィンなどを原料として、二重結合異性化やメタセシス反応などにより製造されている。

例えば、特表２００８－５１７０６２号公報（特許文献１）には、１－アルケンを内部アルケンに異性化する方法であって：

ａ）液相中で、約５０℃～約２００℃の温度で、少なくとも１種の１－アルケンと触媒とを組合せること、ここで、該触媒は、（ｉ）少なくとも１種の第８族遷移金属塩、及び、（ｉｉ）少なくとも１種のアルキルアルミニウム化合物を接触させて、第一混合物を得ることによって形成され；及び、

ｂ）約１００℃～約３００℃の温度で、工程ａ）の第一混合物と、少なくとも１種の酸洗浄した粘土とを組合せて、最終混合物を形成すること、を含む、方法が記載されている。

発明の概要

[0003]　本発明は、下記の工程１及び工程２をこの順で有する、内部オレフィンの製造方法に関する。

工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程

工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

発明を実施するための形態

[0004]　特許文献１に記載されたオレフィンの異性化方法は、内部アルケンと低レ

ベルのオリゴマーとを含む最終生成物を得るためのアルファオレフィン（１－オレフィン）を異性化する方法を考慮したものであり、残存するアルファオレフィン量については検討されていない。

本発明は、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンの製造方法に関する。

[0005] 本発明者は、特定の炭素数を有する原料オレフィンを異性化して１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得た後、より低い反応温度で内部異性化することにより、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量の低下した内部オレフィンを得られることを見出した。

本発明は、以下の〔１〕に関する。

〔１〕 工程１及び工程２をこの順で有する、内部オレフィンの製造方法。

工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程

工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

[0006] 本発明によれば、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンの製造方法が提供される。

[0007] ［内部オレフィンの製造方法］

本発明の内部オレフィンの製造方法は、工程１及び工程２をこの順で有する。

工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程

工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

本発明の製造方法によれば、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンの製造方法が提供される。

[0008] 内部オレフィンは、原料オレフィンを異性化、すなわち、二重結合位置を

転位することで生成する。ここで、異性化（異性化反応）は、内部異性化（内部異性化反応）であってよい。

通常、内部オレフィンの二重結合は、その位置に分布を有する。内部オレフィンは、その二重結合位置の分布によって、流動性や融点、曇点などの物性が異なり、そのため、内部オレフィンには、用途に応じて適切な二重結合分布が存在する。また、内部オレフィン中の１－オレフィン量は、上記の物性に大きな影響を与える。例えば、国際公開第２０１９／１１８２２６号によると、内部オレフィン中の１－オレフィン量を１０％程度から３％程度に低減することで、流動点を－１０℃程度から－２２℃に低下できる（少なくとも１種のＣ１４－Ｃ２４オレフィンを含む系）。このように、内部オレフィン中の１－オレフィン量が大きいと、流動性が低下するなど、品質が低下する傾向がある。

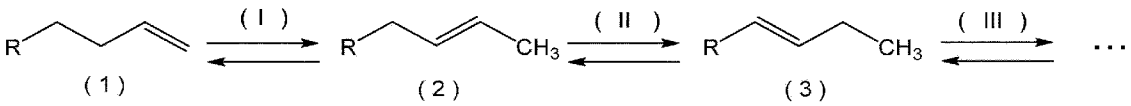
以上のように、内部オレフィンの製造に当たっては、用途に応じた二重結合分布まで異性化を行い、かつ、１－オレフィンの含有量を可能な限り低下させることが重要である。

特許文献１に記載されているような従来の異性化方法では、１－オレフィンを選択的に異性化することは困難である。異性化により１－オレフィン含有量の低減を行う場合には、内部二重結合の転位を併発するため、二重結合分布に変化が生じる。

本発明では、工程２を採用することにより、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量を低減する方法が提供される。

本発明において、炭素数８以上３６以下の１－オレフィンを原料として異性化し、内部オレフィンを得る場合、反応は以下のように進行する。

[0009] [化1]



[0010] ここで、Ｒは炭素数４以上３２以下のアルキル基を表す。

炭素数８以上の１－オレフィン（原料オレフィン）（１）は、（Ⅰ）で表される内部異性化反応により内部オレフィン（２）を生成する。また、内部オレフィン（２）は、更に、（II）で表される二重結合位置の転位反応（内部異性化反応）により、内部オレフィン（３）を生成する。このような、オレフィンの二重結合の異性化は、逐次平衡反応により進行する。

内部オレフィン（２）から内部オレフィン（３）への異性化反応（II）では、平衡定数$K_{(2-3)}$は約１であり、その後の異性化反応（III）以降についても、平衡定数は約１である。一方、１－オレフィン（１）から２－オレフィン（２）への異性化反応（Ⅰ）では、平衡定数$K_{(1-2)}$は、温度が低いほど大きい傾向があることを見出した。すなわち、１－オレフィン（１）から２－オレフィン（２）への異性化反応は、その後の内部二重結合の異性化反応と比べて、低温である方が有利に進むと考えられる。

本発明において、工程１において、目的とする平均二重結合位置を有する内部オレフィンを得た後、工程２において、工程１の反応温度（異性化反応温度）よりも低い温度で異性化することにより、工程２では、１－オレフィンから２－オレフィンへの内部異性化が優先的に生じることで、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンが得られたものと推定される。

なお、本発明の効果に関する上記のメカニズムは推定であり、これに限定されるものではない。

以下、本発明で使用する原料オレフィン及び触媒について説明した後、工程１及び工程２について詳述する。

[0011] 〔原料オレフィン〕

原料オレフィンは、反応性の観点から、炭素数８以上３６以下のオレフィンである。原料オレフィンの炭素数は、得られる内部オレフィンの有用性の観点から、好ましくは８以上、より好ましくは１０以上、更に好ましくは１２以上、更に好ましくは１４以上、更に好ましくは１６以上であり、そして、好ましくは２４以下、より好ましくは２２以下、更に好ましくは２０以下

、更に好ましくは１８以下である。

原料オレフィンとしては、例えば、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、エイコセン、ヘンエイコセン、ドコセン、トリコセン、テトラコセン等が挙げられ、入手性の観点から、ヘキサデセン、オクタデセンが好ましい。

[0012] 原料オレフィンの二重結合位置は、特に限定されないが、入手性の観点から、好ましくは１以上４以下、より好ましくは１以上３以下、更に好ましくは１又は２である。すなわち、原料オレフィンは、好ましくは１－オレフィン、２－オレフィン、３－オレフィン、又は４－オレフィン、より好ましくは１－オレフィン、２－オレフィン、又は３－オレフィン、更に好ましくは１－オレフィン又は２－オレフィンである。なお、原料オレフィンは、二重結合位置の異なる２種以上のオレフィンの混合物であってもよい。

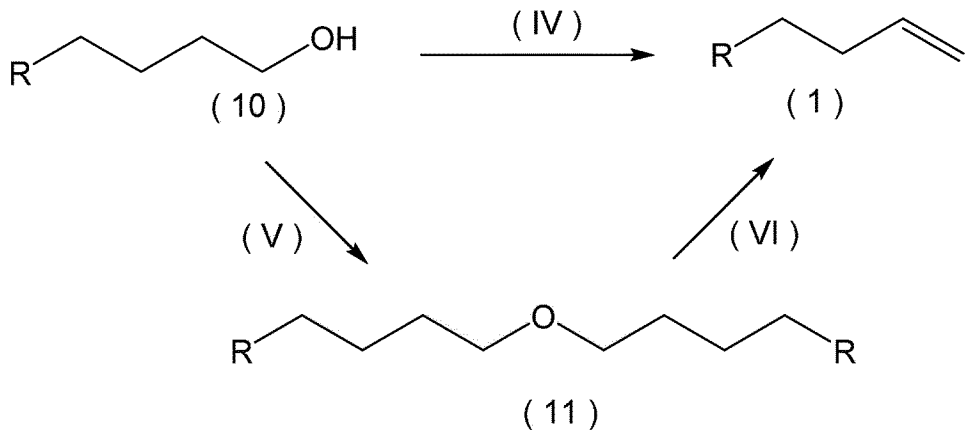
原料オレフィンは、入手性の観点から、少なくとも１－オレフィンを含有することが好ましく、前記１－オレフィンは、直鎖１－オレフィンであることが好ましい。

原料オレフィンの平均二重結合位置は、入手性の観点から、好ましくは３．０以下、より好ましくは２．０以下、更に好ましくは１．８以下であり、そして、１．０以上である。

[0013] 原料オレフィンは、いずれの方法により得てもよく、市販されている炭素数８以上３６以下のオレフィン、好ましくは炭素数８以上３６以下の１－オレフィンを原料オレフィンとして使用してもよく、炭素数８以上３６以下の脂肪族第一級アルコール（炭素数８以上３６以下の直鎖脂肪族第一級アルコール）を原料（原料アルコール）として、脱水反応により製造してもよい。反応式は、以下のように表される。

[0014]

[化2]



[0015] ここで、Ｒは炭素数４以上のアルキル基を表し、有用性の観点から、炭素数４以上の直鎖アルキル基であることが好ましい。

脂肪族第一級アルコール（原料アルコール）（１０）は、（IV）で表される分子内脱水により１－オレフィン（１）を生成すると共に、（Ｖ）及び（VI）に示されるように、分子間脱水により反応中間体ジアルキルエーテル（１１）を経て１－オレフィン（１）を生成する。生成した１－オレフィン（１）の一部は、異性化反応により２－オレフィンなどの二重結合位置が末端寄りの内部オレフィンとなる。

[0016] 原料アルコールは、石油由来のアルコール、及び天然原料由来のアルコールのいずれでもよい。

天然由来の脂肪族第一級アルコールとしては、ヤシ油、パーム油、パーム核油、大豆油、なたね油、牛脂、豚脂、トール油、及び魚油等を原料としたものが挙げられる。

脂肪族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、ｎ－ヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、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－トリデカノール、ｎ－テトラデカノール、ｎ－ペンタデカノール、ｎ－ヘキサデカノール、ｎ－ヘプタデカノール、ｎ－オクタデカノール、ｎ－ノナデカノール、ｎ－エイコサノール、ｎ－ヘンエイコサノール、ｎ－ドコサノール、ｎ－トリコサノール、ｎ－テトラコサノール等が挙げられ、これらの中

でもｎ－ヘキサデカノール、ｎ－オクタデカノールが好ましい。

[0017] 原料アルコールから原料オレフィンを製造する方法は特に限定されず、公知の方法により製造すればよいが、固体触媒の存在下、好ましくは固体酸触媒の存在下、液相脱水反応により製造することが好ましく、固体触媒としては、アルミニウムを含む金属酸化物が好ましい。

また、液相脱水反応の反応温度は、２５５℃以上３００℃以下であることが好ましい。また、反応圧力は、常圧であることがより好ましい。

[0018] 〔触媒〕

本発明においては、工程１及び工程２は、異性化反応の反応性の観点から、触媒の存在下で反応を行うことが好ましい。工程１及び工程２の触媒として、異性化反応の反応性の観点から、好ましくは第３周期～第５周期の元素を含み、より好ましくはアルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、亜鉛（Ｚｎ）、イットリウム（Ｙ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、及び錫（Ｓｎ）から選ばれる少なくとも１つを含み、更に好ましくは少なくともアルミニウムを含む。

触媒は、反応性や操作容易性の観点から、好ましくは固体触媒が好ましく、より好ましくは固体酸触媒である。

具体的には、触媒は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは酸化アルミニウム触媒（以下、単に「酸化アルミニウム」ともいう）、リン酸アルミニウム触媒、及びゼオライト（アルミノケイ酸塩）触媒から選ばれる少なくとも１種、より好ましくは酸化アルミニウム触媒である。

なお、上記「反応性」とは、内部異性化反応において、触媒活性が高いことを意味し、「反応選択性」とは、内部異性化反応以外の反応、例えば、二量化反応などが生じにくく、内部異性化反応が選択的に生じることを意味する。

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の結晶形としては、γ、δ、θなどが例示され、高い触媒活性を得る観点から、酸化アルミニウムは、γ－アルミナであることが好ましい。

酸化アルミニウム触媒中の酸化アルミニウムの純度は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、更に好ましくは９８質量％以上であり、そして、上限は特に限定されず、１００質量％である。

[0019] 触媒の平均細孔径は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは０．６ｎｍ以上、より好ましくは３ｎｍ以上、更に好ましくは６ｎｍ以上であり、そして、好ましくは２０ｎｍ以下、より好ましくは１５ｎｍ以下、更に好ましくは１２．３ｎｍ以下である。

固体触媒の平均細孔径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0020] 触媒の細孔容量は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは０．１ｍＬ／ｇ以上、より好ましくは０．１５ｍＬ／ｇ以上、更に好ましくは０．２ｍＬ／ｇ以上、更に好ましくは０．３ｍＬ／ｇ以上であり、そして、好ましくは２．０ｍＬ／ｇ以下、より好ましくは１．８ｍＬ／ｇ以下、更に好ましくは１．６ｍＬ／ｇ以下、更に好ましくは０．８ｍＬ／ｇ以下、更に好ましくは０．６ｍＬ／ｇ以下である。

[0021] 触媒のＢＥＴ比表面積は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは８０m^2／ｇ以上、より好ましくは１００m^2／ｇ以上、更に好ましくは１２０m^2／ｇ以上であり、そして、好ましくは７００m^2／ｇ以下、より好ましくは６００m^2／ｇ以下、更に好ましくは３００m^2／ｇ以下、更に好ましくは２８０m^2／ｇ以下、更に好ましくは２５０m^2／ｇ以下である。

固体触媒の細孔容量及びＢＥＴ比表面積は、実施例に記載の方法により測定される。

[0022] 触媒は、いずれの方法により調製してもよいが、所望の物性を有する触媒を調製し、高い触媒活性を得る観点から、好ましくは沈殿法、含浸法、ゾルゲル法、アルコキシド法、ｐＨスイング法等が例示される。

本実施形態において好適な触媒である酸化アルミニウムの調製法としては、同様の観点から、好ましくは沈殿法、ゾルゲル法、アルコキシド法、ｐＨスイング法等が例示され、より好ましくはｐＨスイング法が例示される。

得られた酸化アルミニウムは、焼成することが好ましく、高い触媒活性を得る観点から、焼成温度は、好ましくは４００℃以上、より好ましくは４５０℃以上、更に好ましくは４８０℃以上であり、そして、好ましくは９００℃以下、より好ましくは８５０℃以下、更に好ましくは８００℃以下である。

また、焼成時間は、高い触媒活性を得る観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは２時間以上、更に好ましくは３時間以上であり、そして、好ましくは１０時間以下、より好ましくは７時間以下、更に好ましくは５時間以下である。

焼成の雰囲気は特に限定されず、不活性ガス下、酸化雰囲気下又は還元雰囲気下で行うことができる。また、密閉状態でも、気体の流通状態でもよい。本発明においては、触媒活性の観点から、空気又は酸素の気流下であることが好ましい。

[0023] 酸化アルミニウム触媒の平均細孔径を制御する方法の一例として、ｐＨスイング法による方法が挙げられる。ｐＨスイング法は沈殿法の１種であり、アルミニウム塩と無機塩基を原料として用いる沈殿法において、両原料の水溶液を交互に添加してｐＨを上下させながら沈殿を形成させる方法である。

例えば、塩化アルミニウムとアンモニアを原料として用いる場合、塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を徐々に加え続けるとｐＨが上昇し９を超える。その後、塩化アルミニウム水溶液を徐々に加え続けるとｐＨが下降し４未満になる。

このようにｐＨ変化をアルミニウムの沈殿形成ｐＨである４～９の範囲から外れる振り幅とすることで、沈殿形成ｐＨである４～９の範囲で生じたアルミニウムの微細結晶が溶解し、ｐＨが沈殿形成ｐＨ内に収まった際に結晶成長に使われ、徐々に結晶粒子径を大きくすることができる。その際の温度、保持時間、原料濃度、ｐＨの振り幅、スイング回数等の調整により結晶粒子径、比表面積、細孔構造を調整でき、焼成後の結晶粒子径やその結晶粒子の間隙である細孔径、細孔容量、比表面積等を調整することができる。

ｐＨスイング法による酸化アルミニウム（アルミナ）の合成については、例えば特公平１－１６７７３号公報、特公平２－５６２８３号公報、特公昭５６－１２０５０８号公報、特公昭５７－４４６０５号公報、特開２００３－２９２８２０号公報、特開昭５６－１１５６３８号公報、「セラミックス」Ｖｏｌ．３３、Ｎｏ．４、ｐ．２９９－３０２（１９９８年）等の文献に詳細に記載されており、これらが参照される。

[0024] 本発明において、例えば、上述のようにして得られた触媒は、凝集状態にあるので、適当に粉砕して粉末状又は球状としたり、顆粒状としたり、ヌードル状、ペレット状等に成形して用いることが好ましい。

なお、ヌードル状に成形する場合には、押し出し成形によってヌードル状の成形体にすることが好ましく、ペレット状に成形する場合には、打錠成形によってペレット状の成形体にすることが好ましい。なお、顆粒状、ヌードル状、ペレット状等に成形する場合には、少量のバインダーと共に混練後、得られた混合物を必要に応じて乾燥後に成形し、更に焼成することにより製造してもよい。

ここで使用されるバインダーとしては、高分子化合物又は無機化合物が例示される。高分子化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂；ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ウレタン樹脂；エポキシ樹脂；ポリエステル樹脂；フェノール樹脂；メラミン樹脂；シリコーン樹脂；ポリカルボチタン；ポリチタノカルボシラン等が例示される。また、無機化合物としては、シリカ、アルミナ等の無機化合物ゾル等が挙げられる。バインダーとしては、触媒の生産性の観点から高分子化合物が好ましい。

[0025] 固体触媒が粉末である場合、粉末の平均粒子径は、反応性の観点から、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは３μｍ以上、更に好ましくは５μｍ以上、更に好ましくは８μｍ以上であり、そして、好ましくは３００μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以下、更に好ましくは１００μｍ以下、更に好ましくは３０μｍ以下である。

平均粒子径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0026] 固体触媒が顆粒である場合、顆粒の平均粒子径は、触媒回収の容易性の観点、及び反応性の観点から、好ましくは０．２ｍｍ以上、より好ましくは０．４ｍｍ以上、更に好ましくは０．６ｍｍ以上であり、そして、好ましくは２．０ｍｍ以下、より好ましくは１．３ｍｍ以下、更に好ましくは０．８ｍｍ以下である。

固体触媒が顆粒である場合、顆粒の平均粒子径は、以下のように測定される。すなわち、ＪＩＳＺ８８０１－１（２０００年５月２０日制定、２００６年１１月２０日最終改正）規定の２０００、１４００、１０００、７１０、５００、３５５、２５０、１８０、１２５、９０、６３、４５μｍの篩を用いて５分間振動させた後、篩分け法による篩下質量分布について５０％平均径を算出し、これを平均粒子径とする。具体的には、ＪＩＳＺ８８０１－１（２０００年５月２０日制定、２００６年１１月２０日最終改正）規定の２０００、１４００、１０００、７１０、５００、３５５、２５０、１８０、１２５、９０、６３、４５μｍの篩を用いて受け皿上に目開きの小さな篩から順に積み重ね、最上部の２０００μｍの篩の上から１００ｇの顆粒を添加し、蓋をしてロータップ型ふるい振とう機（ＨＥＩＫＯ製作所製、タッピング１５６回／分、ローリング：２９０回／分）に取り付け、５分間振動させたあと、それぞれの篩及び受け皿上に残留した当該顆粒の質量を測定し、各篩上の当該顆粒の質量割合（％）を算出する。受け皿から順に目開きの小さな篩上の当該顆粒の質量割合を積算していき合計が５０％となる粒子径を平均粒子径とする。

[0027] 固体触媒がヌードル状である場合、触媒強度及び反応性の観点から、平均直径は、好ましくは０．３ｍｍ以上、より好ましくは０．５ｍｍ以上、更に好ましくは０．７ｍｍ以上であり、そして、好ましくは２．５ｍｍ以下、より好ましくは２．３ｍｍ以下、更に好ましくは２．０ｍｍ以下である。

また、固体触媒がヌードル状である場合、充填時の均一性の観点及び触媒強度の観点から、平均長さは、好ましくは８ｍｍ以下、より好ましくは６ｍ

ｍ以下、更に好ましくは５ｍｍ以下であり、好ましくは２ｍｍ以上、より好ましくは３ｍｍ以上、更に好ましくは４ｍｍ以上である。

上記平均直径及び平均長さは、ノギスにより測定される。

[0028] 固体触媒がペレット状である場合、触媒強度及び反応性の観点から、平均直径及び平均高さは、好ましくは１．５ｍｍ以上、より好ましくは２．０ｍｍ以上、更に好ましくは２．５ｍｍ以上であり、そして、好ましくは５．０ｍｍ以下、より好ましくは４．０ｍｍ以下、更に好ましくは３．０ｍｍ以下である。

上記平均直径及び平均高さは、ノギスにより測定される。

[0029] 固体触媒が球状である場合、回収容易性及び反応性の観点から、平均直径は、好ましくは１．０ｍｍ以上、より好ましくは１．５ｍｍ以上、更に好ましくは２．０ｍｍ以上であり、そして、好ましくは５．０ｍｍ以下、より好ましくは４．０ｍｍ以下、更に好ましくは３．０ｍｍ以下である。

上記平均直径は、ノギスにより測定される。

[0030] 触媒が固体酸触媒である場合、固体酸触媒の酸量は、反応性及び反応選択性の観点から、好ましくは０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．１５ｍｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、そして、好ましくは１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、より好ましくは１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは０．９ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは０．８５ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは０．８ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

固体酸触媒の酸量は、アンモニア昇温脱離法（NH_3－ＴＰＤ）等、一般に酸量を求める方法により測定することができる。

[0031] NH_3－ＴＰＤの測定法としては、一般的に行われる測定法を用いることができる。例えば、以下のような条件で前処理、NH_3吸着処理、真空処理を順に行った後、ＴＰＤ測定を行う。

前処理　　：ヘリウム中２００℃まで２０分で昇温、１時間保持

NH_3吸着処理　：５０℃、２．７ｋＰａで１０分間NH_3を吸着

真空処理　　：５０℃、４時間処理。真空度２．７ｋＰａ

ＴＰＤ測定　　：ヘリウムガスを５０ｍＬ／ｍｉｎで流通、昇温速度５℃／ｍｉｎで６００℃まで昇温

[0032]　固体触媒の圧壊強度は、触媒強度の観点から、好ましくは１ｄａＮ以上、より好ましくは１．５ｄａＮ以上、更に好ましくは２ｄａＮ以上であり、そして、好ましくは１１ｄａＮ以下、より好ましくは１０ｄａＮ以下、更に好ましくは９ｄａＮ以下である。

圧壊強度は、例えば、破壊試験装置等を用いて、造粒又は成形等をした触媒に圧縮させる力を加えることによって測定することができる。本明細書における圧壊圧力は、造粒又は成形等をした触媒に圧縮させる力を加えていった際に、触媒に亀裂が生じ始めた時の力の大きさで示される。

[0033]　反応形式がバッチ式の場合、触媒の使用量は、反応性の観点から、原料オレフィン１００質量部に対して、好ましくは０．５質量部以上、より好ましくは１質量部以上、更に好ましくは２質量部以上であり、そして、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下、更に好ましくは３５質量部以下である。

[0034]〔有機溶媒〕

本発明の製造方法においては、生産性の観点から、有機溶媒を実質的に用いないことが望ましい。しかし、本発明の製造方法において、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。本発明に用いることができる有機溶媒としては、反応温度において液体であり、原料オレフィン及び生成物である内部オレフィンと相溶し、かつ反応を阻害しないものであれば特に限定されず、混合物であってもよい。また、反応後、沸点差を利用して生成物と分離できるものが好ましい。

本発明に使用することができる有機溶媒としては、飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系有機溶媒が好ましい。

[0035]　飽和脂肪族炭化水素としては、直鎖状又は分岐状のいずれでもよい。

飽和脂肪族炭化水素の具体例としては、トリデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、ドコサン、トリアコンタン、スクアラン等の炭素数

１０以上３５以下の化合物が挙げられる。

また、飽和脂肪族炭化水素としては、流動パラフィンや、ナフテン系炭化水素、イソパラフィン系炭化水素のような混合物であってもよい。また、固形パラフィンのように、常温において固体であるが反応温度において液体であるものも使用することができる。

また、飽和脂肪族炭化水素としては、プロピレン、イソブテン等のオリゴマーを使用することもできる。

[0036] 芳香族炭化水素の具体例としては、ｎ－ドデシルベンゼン、ｎ－トリデシルベンゼン、ｎ－テトラデシルベンゼン、ｎ－ペンタデシルベンゼン、ｎ－ヘキサデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン等のアルキルベンゼン及びアルキルナフタレンが挙げられる。

[0037] 〔工程１〕

工程１は、炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程である。本発明において、工程１における異性化（異性化反応）は、内部異性化反応が主反応であることが好ましいが、２－オレフィンが１－オレフィンとなる異性化反応などを含んでいてもよい。

[0038] （反応形式）

工程１における反応系は特に限定されず、不均一系でも均一系でもよく、生成した１－オレフィンを含む内部オレフィンを効率よく回収する観点から、不均一系が好ましい。

内部オレフィンの製造方法において、反応形式は特に限定されず、バッチ式、連続式を適宜選択できる。

また、反応形式が連続式の場合、固定床法、及び懸濁床法のいずれを採用してもよい。これらの中でも、操作容易性の観点から、固定床法であることが好ましい。

[0039] （反応温度）

反応性の観点及び反応選択性の観点から、液相反応とすることが好ましく

、反応温度は、同様の観点から、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、更に好ましくは１４０℃以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下である。

触媒が酸化アルミニウム触媒である場合、反応温度は、反応性の観点及び反応選択性の観点から、好ましくは１２０℃以上、より好ましくは１４０℃以上、更に好ましくは１６０℃以上、更に好ましくは１８０℃以上、更に好ましくは２００℃以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下である。

また、触媒がゼオライト触媒である場合、反応温度は、反応性の観点及び反応選択性の観点から、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１６０℃以下である。

[0040] 工程１における反応温度（T_1）が変動する場合、反応温度（T_1）は平均値であってよい。

工程１において、安定に製造する観点から、工程１における反応温度（T_1）は、一定の温度で保持されていることが好ましい。すなわち、工程１における反応温度（T_1）の変動幅が、一定の範囲内にあることが好ましい。

工程１における反応温度（T_1）の変動幅は、安定に製造する観点から、好ましくは１０℃以下、より好ましくは５℃以下、更に好ましくは３℃以下、更に好ましくは１℃以下である。変動幅は０℃以上、又は０℃超であってよい。

[0041] （反応圧力）

反応時の反応容器内の圧力に特に制限はなく、反応操作の容易性の観点から、絶対圧力で、好ましくは１ＭＰａ以下、より好ましくは０．５ＭＰａ以

下、更に好ましくは０．１ＭＰａ以下、すなわち大気圧であることが更に好ましい。

[0042]（反応雰囲気）

反応時には、反応容器に不活性ガスを導入することができる。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられ、入手容易性の観点から、窒素が好ましい。

[0043]（反応時間）

反応形式がバッチ式の場合、反応時間は、反応性の観点及び副反応を抑制する観点から、好ましくは０．２５ｈｒ以上、より好ましくは０．５ｈｒ以上、更に好ましくは１．０ｈｒ以上であり、そして、好ましくは２０ｈｒ以下、より好ましくは１６ｈｒ以下、更に好ましくは１２ｈｒ以下、更に好ましくは８ｈｒ以下、更に好ましくは５ｈｒ以下である。

[0044]（撹拌の回転数）

反応形式がバッチ式の場合、系内を均一に保つために、反応時に撹拌を行うことが好ましく、反応時における撹拌の回転数は、反応のスケールにも依存するが、反応操作の容易性の観点から、好ましくは８００ｒｐｍ以下、より好ましくは７００ｒｐｍ以下、更に好ましくは６００ｒｐｍ以下である。また、撹拌の回転数は、反応効率の観点から、好ましくは１０ｒｐｍ以上、より好ましくは５０ｒｐｍ以上、更に好ましくは２００ｒｐｍ以上である。

[0045]（ＬＨＳＶ（液空間速度））

反応形式が連続式の場合、反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）は、反応効率の観点から、好ましくは０．０５／ｈｒ以上、より好ましくは０．１／ｈｒ以上、更に好ましくは０．１５／ｈｒ以上、更に好ましくは０．５／ｈｒ以上、更に好ましくは１．０／ｈｒ以上、更に好ましくは２．０／ｈｒ以上であり、そして、好ましくは５．０／ｈｒ以下、より好ましくは３．０／ｈｒ以下である。

[0046]（内部オレフィンの平均二重結合位置）

工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置は、原料

オレフィンの平均二重結合位置よりも深い（内部よりである）ことが好ましい。

反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置は、原料オレフィンに比べて深く（内部よりに）なっていてもよく、内部オレフィンの有用性の観点から、好ましくは１．５以上、より好ましくは２．０以上、更に好ましくは２．５以上、更に好ましくは３．０以上、更に好ましくは３．３以上であり、そして、好ましくは８．０以下、より好ましくは６．０以下、更に好ましくは５．５以下、更に好ましくは５．０以下、更に好ましくは４．６以下である。

[0047]（内部オレフィンの分離）

工程１で得られた内部オレフィンは、反応物と触媒とを分離することにより、得ることができる。

なお、本明細書における工程１で得られた内部オレフィン（以下、「反応物」ともいう）は、原料オレフィンを異性化反応した後の、反応物のことであり、少なくとも１－オレフィン及び内部オレフィンを含み、副反応生成物である分岐オレフィンや二量化オレフィンなどを含んでいてもよい。

[0048]（１－オレフィンの含有量）

工程１で得られた１－オレフィンを含有する内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量は、有用性の観点から、１－オレフィン及び内部オレフィンの合計量１００モル部に対し、好ましくは２０モル部以下、より好ましくは１５モル部以下、更に好ましくは１２モル部以下、更に好ましくは１０モル部以下、更に好ましくは５モル部以下、更に好ましくは３モル部以下である。また、下限は特に限定されないが、製造容易性の観点から０モル部を超え、好ましくは０．５モル部以上、より好ましくは１．０モル部以上である。

[0049]〔工程２〕

工程２は、工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程である。異性化（異性化反応）は、内部異性化（内部異性化反応）であってよい。

[0050] （異性化反応形式）

工程２における反応系は特に限定されず、不均一系でも均一系でもよく、生成した内部オレフィンを効率よく回収する観点から、不均一系が好ましい。

内部オレフィンの製造方法において、反応形式は特に限定されず、バッチ式、連続式を適宜選択できる。

また、反応形式が連続式の場合、固定床法、及び懸濁床法のいずれを採用してもよい。これらの中でも、操作容易性の観点から、固定床法であることが好ましい。

また、工程１がバッチ式である場合には、同一の反応槽において、工程１及び工程２を行ってもよい。

[0051] （反応温度）

１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、工程１よりも低い温度にて、反応を行う。

工程２の反応温度は、１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、工程１の反応温度より、好ましくは３０℃以上低い温度、より好ましくは３５℃以上低い温度、更に好ましくは５０℃以上低い温度、更に好ましくは８０℃以上低い温度である。すなわち、工程１における反応温度をT_1（℃）、工程２における反応温度をT_2（℃）とすると、T_1-T_2（以下、ΔＴともいう）は、好ましくは３０℃以上、より好ましくは３５℃以上、更に好ましくは５０℃以上、更に好ましくは８０℃以上であり、そして、好ましくは２４０℃以下、より好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１５０℃以下である。

[0052] 工程２における反応温度（T_2）は、ΔＴが上記範囲内となるように、工程１における反応温度（T_1）との関係で適宜選択すればよいが、１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、反応温度T_2は、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは

２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下である。

触媒が酸化アルミニウム触媒である場合、反応温度T_2は、１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上、更に好ましくは６０℃以上、更に好ましくは８０℃以上、更に好ましくは１２０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下である。

また、触媒がゼオライト触媒である場合、反応温度T_2は、同様の観点から、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下、更に好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１５０℃以下、更に好ましくは１００℃以下、更に好ましくは６０℃以下である。

[0053] 工程２における反応温度（T_2）が変動する場合、反応温度（T_2）は平均値であってよい。また、ΔＴは反応温度（T_1）と反応温度（T_2）のそれぞれの平均値の差であってよい。

[0054] 工程２における反応温度（T_2）は、１－オレフィンを低減する観点から、一定の温度で保持されていることが好ましい。すなわち、工程２における反応温度（T_2）の変動幅が、一定の範囲内にあることが好ましい。

工程２における反応温度（T_2）の変動幅は、１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは３０℃以下、更に好ましくは２０℃以下、更に好ましくは１０℃以下、更に好ましくは５℃以下、更に好ましくは３℃以下、更に好ましくは１℃以下である。変動幅は０℃以上、又は０℃超であってよい。

[0055] （反応圧力）

反応時の反応容器内の圧力に特に制限はなく、反応操作の容易性の観点から、絶対圧力で、好ましくは１ＭＰａ以下、より好ましくは０．５ＭＰａ以

下、更に好ましくは０．１ＭＰａ以下、すなわち大気圧であることが更に好ましい。

[0056]（反応雰囲気）

反応時には、反応容器に不活性ガスを導入することができる。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられ、入手容易性の観点から、窒素が好ましい。

[0057]（反応時間）

反応形式がバッチ式の場合、反応時間は、１－オレフィンを低減する観点及び平均二重結合位置の変化を抑制する観点から、好ましくは０．０５ｈｒ以上、より好ましくは０．１ｈｒ以上、更に好ましくは０．１５ｈｒ以上、更に好ましくは０．２５ｈｒ以上、更に好ましくは０．５ｈｒ以上、更に好ましくは０．８ｈｒ以上、更に好ましくは１．２ｈｒ以上、更に好ましくは１．７ｈｒ以上であり、そして、好ましくは６０ｈｒ以下、より好ましくは５０ｈｒ以下、更に好ましくは４５ｈｒ以下、更に好ましくは４０ｈｒ以下である。

[0058]（撹拌の回転数）

反応形式がバッチ式の場合、系内を均一に保つために、反応時に撹拌を行うことが好ましく、反応時における撹拌の回転数は、反応のスケールにも依存するが、反応操作の容易性の観点から、好ましくは８００ｒｐｍ以下、より好ましくは７００ｒｐｍ以下、更に好ましくは６００ｒｐｍ以下である。また、撹拌の回転数は、反応効率の観点から、好ましくは２０ｒｐｍ以上、より好ましくは１００ｒｐｍ以上、更に好ましくは３００ｒｐｍ以上である。

[0059]（ＬＨＳＶ（液空間速度））

反応形式が連続式の場合、反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）は、１－オレフィンを低減する観点及び反応効率の観点から、好ましくは０．０５／ｈｒ以上、より好ましくは０．１／ｈｒ以上、更に好ましくは０．１５／ｈｒ以上であり、そして、好ましくは５．０／ｈｒ以下、より好ましくは３．０／

ｈｒ以下、更に好ましくは１．５／ｈｒ以下、更に好ましくは０．７／ｈｒ以下、更に好ましくは０．５／ｈｒ以下、更に好ましくは０．３／ｈｒ以下である。

[0060]（内部オレフィンの平均二重結合位置の変化）

工程２において、平均二重結合位置（ＡＤＢＰ、Ａｖｅｒａｇｅ　Ｄｏｕｂｌｅ　Ｂｏｎｄ　Ｐｏｓｉｔｉｏｎ）の変化を抑制しつつ、１－オレフィン量を低減する観点から、工程２における反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置を$ＡＤＢＰ_2$、工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置を$ＡＤＢＰ_1$、$ＡＤＢＰ_2$と$ＡＤＢＰ_1$との差の絶対値（$|ＡＤＢＰ_2－ＡＤＢＰ_1|$）をΔＡＤＢＰとしたとき、ΔＡＤＢＰは、好ましくは０．１以下、より好ましくは０．０８以下、更に好ましくは０．０６以下、更に好ましくは０．０４以下、更に好ましくは０．０３以下である。

下限は特に限定されず、０以上である。

なお、工程２では１－オレフィンが内部異性化されるため、一般には$ＡＤＢＰ_2＞ＡＤＢＰ_1$である。

[0061]（１－オレフィンの含有量の変化）

工程１で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量（ｍｏｌ％）から、工程２で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィン含有量（ｍｏｌ％）への減少量（Δ（１－Ｏｌｅ））が大きい程、工程２において１－オレフィン量が低下したことを意味するので好ましく、Δ（１－Ｏｌｅ）は、好ましくは０．１ｍｏｌ％以上、より好ましくは０．２ｍｏｌ％以上である。

なお、Δ（１－Ｏｌｅ）は、工程１で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量にも依存する。

[0062]（内部オレフィンの分離）

工程２で得られた内部オレフィンは、反応物と触媒とを分離することにより、得ることができる。

工程２で得られた内部オレフィンは、工程１で得られた内部オレフィンが含有する１－オレフィンの含有量に比べて、１－オレフィン含有量が低下していると共に、平均二重結合位置の変化が抑制されている。

[0063] 〔内部オレフィンの用途〕

内部オレフィンは、界面活性剤、有機溶媒、柔軟剤、サイズ剤等の原料又は中間原料として有用であり、界面活性剤の原料として有用である。

[0064] また、本発明の製造方法により得られた内部オレフィンに、イオン性基を導入することにより、イオン性化合物を製造してもよい。具体的には、得られた内部オレフィンをスルホン化して、内部オレフィンスルホン酸塩を得ることが例示される。

内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法は、反応性及び反応選択性の観点から、下記の工程Ａ～Ｃを有することが好ましい。

工程Ａ：本発明の内部オレフィンの製造方法により製造された内部オレフィンをスルホン化する工程

工程Ｂ：工程Ａにより得られたスルホン化生成物を中和する工程

工程Ｃ：工程Ｂにより得られた中和物を加水分解処理する工程

前記工程Ａはすなわち、次の工程でもある。

本発明の内部オレフィンの製造方法により内部オレフィンを製造した後、該内部オレフィンをスルホン化する工程

[0065] （工程Ａ；スルホン化工程）

工程Ａは、本発明の内部オレフィンの製造方法により製造された内部オレフィンをスルホン化する工程であり、本工程Ａによりスルホン化生成物が得られる。

工程Ａにおけるスルホン化反応は、内部オレフィン１モルに対し三酸化硫黄ガス又は無水硫酸を、好ましくは１モル以上、１．２モル以下反応させることにより行うことができる。

前記スルホン化反応における反応温度は、収率の観点から、好ましくは２０℃以上、４０℃以下である。

また、スルホン化反応は、反応温度が０℃以上１０℃以下の条件下では、三酸化硫黄ガスの代わりに液体の無水硫酸を用いて行うこともできる。

[0066] （工程Ｂ；中和工程）

工程Ｂは、工程Ａにより得られたスルホン化生成物を中和する工程であり、本工程Ｂによりスルホン化生成物の中和物が得られる。

工程Ｂにおける中和はスルホン酸基の理論値に対し１モル倍量以上、１．５モル倍量以下のアルカリを含有するアルカリ水溶液を反応させることにより行うことができる。

中和に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が好適に挙げられる。

[0067] （工程Ｃ；加水分解工程）

工程Ｃは、工程Ｂにより得られた中和物を加水分解処理する工程であり、本工程Ｃによりオレフィンスルホン酸塩が得られる。

工程Ｃにおける加水分解処理は、水の存在下９０℃以上２００℃以下で、３０分以上４時間以下反応させることにより行うことができる。

[0068] 得られた内部オレフィンスルホン酸塩は、界面活性剤として、有用である。

[0069] 上述した実施の形態に加え、本発明は以下の内部オレフィンの製造方法を開示する。

＜１＞ 工程１及び工程２をこの順で有する、内部オレフィンの製造方法。

工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程

工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

[0070] ＜２＞ 工程１における反応温度が、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、更に好ましくは１４０℃以上であり、そして、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下である、＜１＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３＞　工程１における反応温度が、１００℃以上３００℃以下である、＜１＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４＞　工程１における反応温度の変動幅が、好ましくは１０℃以下、より好ましくは５℃以下、更に好ましくは３℃以下、更に好ましくは１℃以下であり、そして、０℃以上、又は０℃超である、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜５＞　工程１の反応時の反応容器内の圧力が、絶対圧力で、好ましくは１ＭＰａ以下、より好ましくは０．５ＭＰａ以下、更に好ましくは０．１ＭＰａ以下、すなわち大気圧であることが更に好ましい、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜６＞　工程１の反応時に、反応容器に不活性ガスを導入する、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜７＞　前記不活性ガスが、好ましくは、窒素、アルゴン又はヘリウムであり、より好ましくは、窒素である、＜６＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜８＞　工程１の反応形式がバッチ式である、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜９＞　工程１の反応時間が、好ましくは０．２５ｈｒ以上、より好ましくは０．５ｈｒ以上、更に好ましくは１．０ｈｒ以上であり、そして、好ましくは２０ｈｒ以下、より好ましくは１６ｈｒ以下、更に好ましくは１２ｈｒ以下、更に好ましくは８ｈｒ以下、更に好ましくは５ｈｒ以下である、＜８＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１０＞　工程１の反応時に撹拌を行う、＜８＞又は＜９＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１１＞　工程１の反応時における撹拌の回転数が、好ましくは８００ｒｐｍ以下、より好ましくは７００ｒｐｍ以下、更に好ましくは６００ｒｐｍ以下であり、また、好ましくは１０ｒｐｍ以上、より好ましくは５０ｒｐｍ以上、更に好ましくは２００ｒｐｍ以上である、＜１０＞に記載の内部オレフ

ィンの製造方法。

＜１２＞　工程１の反応形式が連続式である、＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１３＞　工程１の反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）が、好ましくは０．０５／ｈｒ以上、より好ましくは０．１／ｈｒ以上、更に好ましくは０．１５／ｈｒ以上、更に好ましくは０．５／ｈｒ以上、更に好ましくは１．０／ｈｒ以上、更に好ましくは２．０／ｈｒ以上であり、そして、好ましくは５．０／ｈｒ以下、より好ましくは３．０／ｈｒ以下である、＜１２＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１４＞　工程２の反応温度が、工程１の反応温度より、３０℃以上低い温度である、＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１５＞　工程１における反応温度T_1（℃）と、工程２における反応温度T_2（℃）の差T_1-T_2（以下、ΔＴともいう）が、好ましくは３５℃以上、より好ましくは５０℃以上、更に好ましくは８０℃以上であり、そして、好ましくは２４０℃以下、より好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１５０℃以下である、＜１＞～＜１４＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１６＞　工程２における反応温度T_2は、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下である、＜１＞～＜１５＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１７＞　工程２における反応温度の変動幅が、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは３０℃以下、更に好ましくは２０℃以下、更に好ましくは１０℃以下、更に好ましくは５℃以下、更に好ましくは３℃以下、更に好ましくは１℃以下であり、そして、０℃以上、又は０℃超である、＜１＞～＜１６＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方

法。

[0071] ＜１８＞　原料オレフィンの炭素数が、好ましくは１０以上、より好ましくは１２以上、更に好ましくは１４以上、更に好ましくは１６以上であり、そして、好ましくは２４以下、より好ましくは２２以下、更に好ましくは２０以下、更に好ましくは１８以下である、＜１＞～＜１７＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１９＞　原料オレフィンが、１－オレフィンを含有する、＜１＞～＜１８＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２０＞　前記１－オレフィンが、直鎖１－オレフィンである、＜１９＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２１＞　工程１及び工程２を触媒の存在下にて行う、＜１＞～＜２０＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２２＞　前記触媒が、好ましくは第３周期～第５周期の元素を含み、より好ましくはアルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、亜鉛（Ｚｎ）、イットリウム（Ｙ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、及び錫（Ｓｎ）から選ばれる少なくとも１つを含み、更に好ましくは少なくともアルミニウムを含む、＜２１＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２３＞　前記触媒が、固体触媒である、＜２１＞又は＜２２＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２４＞　前記触媒が、固体酸触媒である、＜２１＞～＜２３＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２５＞　前記触媒が、酸化アルミニウム触媒である、＜２１＞～＜２４＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２６＞　工程１の反応温度が、好ましくは１２０℃以上、より好ましくは１４０℃以上、更に好ましくは１６０℃以上、更に好ましくは１８０℃以上、更に好ましくは２００℃以上であり、そして、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下である、＜２５＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２７＞　工程２における反応温度が、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上、更に好ましくは６０℃以上、更に好ましくは８０℃以上、更に好ましくは１２０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下である、＜２５＞又は＜２６＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２８＞　工程２における反応温度の変動幅が、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは３０℃以下、更に好ましくは２０℃以下、更に好ましくは１０℃以下、更に好ましくは５℃以下、更に好ましくは３℃以下、更に好ましくは１℃以下であり、そして、０℃以上、又は０℃超である、＜２５＞～＜２７＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜２９＞　前記触媒が、ゼオライト触媒である、＜２１＞～＜２４＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３０＞　工程１における反応温度が、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上であり、そして、好ましくは４００℃以下、より好ましくは３５０℃以下、更に好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１６０℃以下である、＜２９＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３１＞　工程２における反応温度が、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上であり、そして、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３００℃以下、更に好ましくは２５０℃以下、更に好ましくは２２５℃以下、更に好ましくは２００℃以下、更に好ましくは１５０℃以下、更に好ましくは１００℃以下、更に好ましくは６０℃以下である、＜２９＞又は＜３０＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３２＞　工程２における反応温度の変動幅が、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは３０℃以下、更に好ましくは２０℃以下、更に好ましくは１０℃以下、更に好ましくは５℃以下、更に好まし

くは３℃以下、更に好ましくは１℃以下であり、そして、０℃以上、又は０℃超である、＜２９＞～＜３１＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0072] ＜３３＞　工程１で得られた内部オレフィンの平均二重結合位置と、工程２で得られた内部オレフィンの平均二重結合位置との差の絶対値が、好ましくは０．１以下、より好ましくは０．０８以下、更に好ましくは０．０６以下、更に好ましくは０．０４以下、更に好ましくは０．０３以下である。下限は特に限定されず、０以上である、＜１＞～＜３２＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３４＞　工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置が、原料オレフィンの平均二重結合位置よりも内部よりである、＜１＞～＜３３＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３５＞　工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置が、好ましくは１．５以上、より好ましくは２．０以上、更に好ましくは２．５以上、更に好ましくは３．０以上、更に好ましくは３．３以上であり、そして、好ましくは８．０以下、より好ましくは６．０以下、更に好ましくは５．５以下、更に好ましくは５．０以下、更に好ましくは４．６以下である、＜１＞～＜３４＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３６＞　工程１で得られた１－オレフィンを含有する内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量が、１－オレフィン及び内部オレフィンの合計量１００モル部に対し、好ましくは２０モル部以下、より好ましくは１５モル部以下、更に好ましくは１２モル部以下、更に好ましくは１０モル部以下、更に好ましくは５モル部以下、更に好ましくは３モル部以下であり、そして、０モル部を超え、好ましくは０．５モル部以上、より好ましくは１．０モル部以上である、＜１＞～＜３５＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0073] ＜３７＞　工程２の反応時に、反応容器に不活性ガスを導入する、＜１＞～＜３６＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３８＞　前記不活性ガスが、好ましくは、窒素、アルゴン、又はヘリウムであり、より好ましくは、窒素である、＜３７＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜３９＞　工程２の異性化の反応形式がバッチ式である、＜１＞～＜３８＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４０＞　工程２の反応時間が、０．０５ｈｒ以上６０ｈｒ以下である、＜３９＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４１＞　工程２の反応時間が、好ましくは０．０５ｈｒ以上、より好ましくは０．１ｈｒ以上、更に好ましくは０．１５ｈｒ以上、更に好ましくは０．２５ｈｒ以上、更に好ましくは０．５ｈｒ以上、更に好ましくは０．８ｈｒ以上、更に好ましくは１．２ｈｒ以上、更に好ましくは１．７ｈｒ以上であり、そして、好ましくは６０ｈｒ以下、より好ましくは５０ｈｒ以下、更に好ましくは４５ｈｒ以下、更に好ましくは４０ｈｒ以下である、＜３９＞又は＜４０＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４２＞　工程２の反応時に撹拌を行う、＜３９＞～＜４１＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４３＞　工程２の反応時における撹拌の回転数が、好ましくは８００ｒｐｍ以下、より好ましくは７００ｒｐｍ以下、更に好ましくは６００ｒｐｍ以下であり、また、好ましくは２０ｒｐｍ以上、より好ましくは１００ｒｐｍ以上、更に好ましくは３００ｒｐｍ以上である、＜４２＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４４＞　工程２の異性化の反応形式が連続式である、＜１＞～＜３８＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４５＞　工程２の反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）が、０．０５／ｈｒ以上５．０／ｈｒ以下である、＜４４＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４６＞　工程２の反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）が、好ましくは０．０５／ｈｒ以上、より好ましくは０．１／ｈｒ以上が、更に好ましくは０．１５／ｈｒ以上であり、そして、好ましくは５．０／ｈｒ以下、より好ましく

は３．０／ｈｒ以下、更に好ましくは１．５／ｈｒ以下、更に好ましくは０．７／ｈｒ以下、更に好ましくは０．５／ｈｒ以下、更に好ましくは０．３／ｈｒ以下である、＜４４＞又は＜４５＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４７＞　工程１で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量（ｍｏｌ％）から、工程２で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィン含有量（ｍｏｌ％）への減少量が、好ましくは０．１ｍｏｌ％以上、より好ましくは０．２ｍｏｌ％以上である、＜１＞～＜４６＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜４８＞　＜１＞～＜４７＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法により製造された内部オレフィンをスルホン化する、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

＜４９＞　＜１＞～＜４８＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法により内部オレフィンを製造した後、該内部オレフィンをスルホン化する、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

実施例

[0074]　以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。各性状値は、次の方法により、測定、評価した。

[0075] 実施例１

［工程１、異性化反応］

３，０００ｍＬ四つ口フラスコに、原料オレフィンとして１－ヘキサデセンを１，５６２．６ｇ（富士フイルム和光純薬株式会社製）、触媒としてγ－アルミナを７８．１ｇ（水澤化学工業株式会社製、商品名「ＧＰ－２０」、γ－Al_2O_3）（原料オレフィンに対して５質量％）を仕込み、５００ｒｐｍ撹拌下、２６０℃にて窒素を系内に流通させながら（窒素流通量：１００ｍＬ／ｍｉｎ）、２．６時間反応を行った。この時の工程１における反応温度の変動幅は、１℃以下であった。

反応液を室温まで冷却後、触媒を濾別し、内部オレフィンを得た。

[0076] また、反応終了後、採取した反応液を約２滴サンプル管に入れ、ジメチルジスルフィド１ｍＬ（東京化成工業株式会社）、ヨウ素３０ｍｇ（富士フイルム和光純薬株式会社）を加え、充分に混合後、６５℃にて１５分静置した。次に、３０質量％チオ硫酸ナトリウム水溶液１ｍＬ（富士フイルム和光純薬株式会社）、エタノール１ｍＬ（富士フイルム和光純薬株式会社）、ヘキサン２ｍＬを加えて混合後、上相を採取し、ガスクロマトグラフ分析装置「Ａｇｉｌｅｎｔ　６８９０Ａ」（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製）にカラム「Ｕｌｔｒａ　ＡＬＬＯＹ－１」（フロンティア・ラボ株式会社製：キャピラリーカラム３０．０ｍ×２５０μｍ）を装着し、水素炎イオン検出器（ＦＩＤ）を用い、インジェクション温度：３００℃、ディテクター温度：３５０℃、Ｈｅ流量：０．８ｍＬ／ｍｉｎの条件で分析し、生成物を定量した。

[0077] ［工程２］

３００ｍＬセパラブルフラスコに、工程１で得られた内部オレフィンを１００．０ｇ、触媒としてγ－アルミナを５．０ｇ（水澤化学工業株式会社製、商品名「ＧＰ－２０」、γ－Al_2O_3）（オレフィンに対して５質量％）を仕込み、５００ｒｐｍ撹拌下、１６０℃にて窒素を系内に流通させながら（窒素流通量：１００ｍＬ／ｍｉｎ）、２７時間反応を行った。この時の工程２における反応温度の変動幅は、１℃以下であった。反応終了後、工程１と同様の方法で生成物を定量した。

[0078] 実施例２～８、比較例１

使用した触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、原料オレフィンを表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にして内部オレフィンを得た。

なお、実施例４及び実施例７で使用した触媒であるゼオライトは、Ｚｅｏｌｙｓｔ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ社製、商品名「ＣＰ８１４Ｅ」である。

また、実施例８で原料オレフィンとして使用した１－オクタデセンは、富士フイルム和光純薬株式会社製である。

[0079] また、使用した触媒の物性は以下の方法で測定した。

比表面積、細孔径、細孔容積：ＡＳＡＰ　２０２０（株式会社島津製作所製）にて比表面積及び細孔径分布解析を行った。

酸量：ＢＥＬＣＡＴ（日本ベル株式会社製）で、１０℃／ｍｉｎで５００℃まで昇温した後、５００　℃にて１時間保持し、その後、１００℃にて５％NH_3－ＨｅによるＮH_3吸着を行った。物理吸着したＮH_3は、１００℃で１５分間Ｈｅを流すことで除去した。昇温脱離は１０℃／ｍｉｎで６１０℃まで昇温して、ＴＣＤ及びＭＳにて脱離したＮH_3を観測した。

[0080] ＧＰ－２０（水澤化学工業株式会社製、γ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）の物性は以下の通りである。

・平均粒子径：２６μｍ

・ＢＥＴ比表面積：１８９ｍ^2／ｇ

・平均細孔径：１２．１ｎｍ

・細孔容量：０．５０ｍＬ／ｇ

・酸量：０．２８ｍｍｏｌ／ｇ

また、ＣＰ８１４Ｅ（Ｚｅｏｌｙｓｔ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ社製、ゼオライト）の物性は以下の通りである。

・平均粒子径：９．９μｍ

・ＢＥＴ比表面積：６５６ｍ^2／ｇ

・平均細孔径：＜１ｎｍ

・細孔容量：＞０．６２ｍＬ／ｇ

・酸量：０．７６ｍｍｏｌ／ｇ

[0081] 実施例９

［工程１：異性化反応］

触媒連続評価装置に、触媒としてγ－アルミナ触媒（水澤化学工業株式会社製、製品名「Ｎｅｏｂｅａｄ　ＧＢ－１３」、γ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、ビーズ形状

、直径２．０ｍｍ、比表面積１８０ｍ^2／ｇ、平均細孔径１１．１ｎｍ、細孔容量０．５０ｍＬ／ｇ、酸量０．２８ｍｍｏｌ／ｇ、圧壊強度２．６ｄａＮ）を４００ｍＬ充填し、原料オレフィンとして１－ヘキサデセン（富士フイルム和光純薬株式会社製）をＬＨＳＶ２．９／ｈｒで送液し、窒素を２７ＮＬ／ｈｒで流通させながら、圧力０．０ＭＰａＧ、反応温度２８０℃の条件で連続反応を行った。この時の工程１における反応温度の変動幅は、１℃以下であった。反応液を冷却後回収し、内部オレフィンを得た。実施例１と同様の方法で、反応液中の生成物を定量した。

[0082] ［工程２］

触媒連続評価装置に、触媒としてγ－アルミナ触媒（水澤化学工業株式会社製、製品名「Ｎｅｏｂｅａｄ　ＧＢ－１３」、γ－Al_2O_3、ビーズ形状、直径２．０ｍｍ、比表面積１８０ｍ^2／ｇ、平均細孔径１１．１ｎｍ、細孔容量０．５０ｍＬ／ｇ、酸量０．２８ｍｍｏｌ／ｇ、圧壊強度２．６ｄａＮ）を４５０ｍＬ充填し、原料オレフィンとして工程１で得られた内部オレフィンをＬＨＳＶ０．０９／ｈｒで送液し、窒素を０．９ＮＬ／ｈｒで流通させながら、圧力０．１ＭＰａＧ、反応温度１６０℃の条件で連続反応を行った。この時の工程２における反応温度の変動幅は、１℃以下であった。実施例１と同様の方法で、反応液中の生成物を定量した。

[0083] 実施例１０

［工程１：異性化反応］

実施例９の工程１と同様の方法でオレフィンの異性化反応を行った。

[0084] ［工程２］

触媒連続評価装置に、触媒としてγ－アルミナ触媒（水澤化学工業株式会社製、製品名「Ｎｅｏｂｅａｄ　ＧＢ－１３」、γ－Al_2O_3、ビーズ形状、直径２．０ｍｍ、比表面積１８０ｍ^2／ｇ、平均細孔径１１．１ｎｍ、細孔容量０．５０ｍＬ／ｇ、酸量０．２８ｍｍｏｌ／ｇ、圧壊強度２．６ｄａＮ）を４５０ｍＬ充填し、原料オレフィンとして工程１で得られた内部オレフィンをＬＨＳＶ０．５５／ｈｒで送液し、窒素を５．７ＮＬ／ｈｒで流通さ

せながら、圧力０．１ＭＰａＧ、反応温度１６０℃の条件で連続反応を行った。この時の工程２における反応温度の変動幅は、１℃以下であった。実施例１と同様の方法で、反応液中の生成物を定量した。

[0085] [表1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
	炭素数	16	16	16	16	16	16	16	18	16	16	16
工程1 条件	原料オレフィン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-オクタデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン	1-ヘキサデセン
	触媒	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	ゼオライト	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	ゼオライト
	温度 [℃]	260	260	260	260	260	260	150	220	280	280	150
	時間 [hr or min]	2.6 hr	2.6 hr	2.6 hr	2.6 hr	40 min	8.5 hr	50 min	10 hr	–	–	50 min
	LHSV [/hr]	–	–	–	–	–	–	–	–	2.9	2.9	–
工程2 条件	触媒	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	ゼオライト	γ-アルミナ	γ-アルミナ	ゼオライト	γ-アルミナ	γ-アルミナ	γ-アルミナ	ゼオライト
	触媒量 wt% or mL	5 wt%	30 wt%	2.5 wt%	5 wt%	30 wt%	30 wt%	5 wt%	5 wt%	450 mL	450 mL	0.5 wt%
	温度 [℃]	160	130	220	50	130	130	50	160	160	160	175
	時間 [hr or min]	27 hr	37 hr	1.8 hr	7 hr	37 hr	37 hr	7 hr	16 hr	–	–	1 min
	LHSV [/hr]	–	–	–	–	–	–	–	–	0.09	0.55	–
工程1 反応後組成 組成 [mol%]	1-オレフィン	2.7	2.7	2.7	2.7	11.1	1.8	1.5	2.3	2.3	2.3	1.5
	2-オレフィン	31.3	31.1	31.3	31.3	66.0	18.2	32.5	31.0	22.4	22.4	32.5
	3-オレフィン	24.3	24.2	24.3	24.2	18.1	16.2	22.5	24.2	18.6	18.6	22.6
	4-オレフィン	17.9	18.0	17.9	18.0	3.6	17.5	18.6	18.1	18.3	18.3	18.5
	5-オレフィン	10.5	10.6	10.5	10.5	0.6	15.4	11.8	10.6	14.2	14.2	11.8
	6-オレフィン	6.7	6.8	6.7	6.7	0.5	13.7	7.2	6.5	11.2	11.2	7.2
	7-オレフィン	3.3	3.3	3.3	3.3	0.0	8.6	3.0	3.5	6.5	6.5	2.9
	8-オレフィン	3.3	3.3	3.3	3.3	0.0	8.6	3.0	1.8	6.5	6.5	2.9
	9-オレフィン	–	–	–	–	–	–	–	1.8	–	–	–
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	$ADBP_1$	3.52	3.53	3.52	3.52	2.18	4.45	3.55	3.58	4.12	4.12	3.55
工程2 反応後組成 組成 [mol%]	1-オレフィン	2.1	2.3	2.5	2.2	9.6	1.5	1.3	1.9	1.5	1.8	1.6
	2-オレフィン	31.2	31.3	30.9	31.4	67.0	18.2	32.3	31.3	22.7	22.6	31.6
	3-オレフィン	24.3	24.3	24.0	24.0	18.6	16.1	22.4	24.0	18.5	18.5	22.0
	4-オレフィン	18.2	18.0	18.2	18.1	3.8	17.6	18.7	18.2	18.4	18.4	18.5
	5-オレフィン	10.7	10.6	10.8	10.8	0.7	15.5	11.9	10.8	14.3	14.3	12.1
	6-オレフィン	6.8	6.8	6.8	6.9	0.1	13.7	7.3	6.5	11.4	11.3	7.6
	7-オレフィン	3.4	3.3	3.3	3.3	0.1	8.7	3.0	3.3	6.6	6.6	3.3
	8-オレフィン	3.4	3.3	3.3	3.3	0.1	8.7	3.0	2.0	6.6	6.6	3.3
	9-オレフィン	–	–	–	–	–	–	–	2.0	–	–	–
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	$ADBP_2$	3.55	3.53	3.55	3.54	2.20	4.46	3.57	3.59	4.15	4.14	3.60
Δ (1-Ole)		0.6	0.4	0.2	0.5	1.5	0.3	0.2	0.4	0.8	0.5	-0.1
ΔADBP		0.03	0.00	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.05

[0086] 本発明の実施例の結果より、本発明の内部オレフィンの製造方法では、内

部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンの製造方法が提供される。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、内部オレフィンの二重結合分布の変化を抑制しつつ、１－オレフィン含有量が低減された内部オレフィンの製造方法が提供される。本発明の内部オレフィン尾製造方法で得られる内部オレフィンは、界面活性剤、有機溶媒、柔軟剤、サイズ剤等の原料又は中間原料として有用であり、界面活性剤の原料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 工程１及び工程２をこの順で有する、内部オレフィンの製造方法。

工程１：炭素数８以上３６以下の原料オレフィンを異性化し、１－オレフィンを含有する内部オレフィンを得る工程

工程２：工程１で得た内部オレフィンが含有する１－オレフィンを、工程１の反応温度より低い温度で異性化する工程

[請求項2] 工程１における反応温度が１００℃以上３００℃以下である、請求項１に記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項3] 工程２の反応温度が、工程１の反応温度より、３０℃以上低い温度である、請求項１又は２に記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項4] 原料オレフィンが、１－オレフィンを含有する、請求項１～３のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項5] 前記１－オレフィンが、直鎖１－オレフィンである、請求項１～４のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項6] 工程１及び工程２を触媒の存在下にて行う、請求項１～５のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項7] 前記触媒が、固体触媒である、請求項６に記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項8] 前記触媒が、固体酸触媒である、請求項６又は７に記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項9] 工程１で得られた内部オレフィンの平均二重結合位置と、工程２で得られた内部オレフィンの平均二重結合位置との差の絶対値が、０．１以下である、請求項１～８のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項10] 工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置が、原料オレフィンの平均二重結合位置よりも内部よりである、請求項１～９のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項11] 工程１の反応終了時における内部オレフィンの平均二重結合位置が

、１．５以上である、請求項１～１０のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項12] 工程１で得られた１－オレフィンを含有する内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量が、１－オレフィン及び内部オレフィンの合計量１００モル部に対し、２０モル部以下である、請求項１～１１のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項13] 工程２の異性化の反応形式がバッチ式であり、工程２の反応時間が、０．０５時間以上６０時間以下である、請求項１～１２のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項14] 工程２の異性化の反応形式が連続式であり、工程２の反応時のＬＨＳＶ（液空間速度）が、０．０５／ｈｒ以上５．０／ｈｒ以下である、請求項１～１２のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項15] 工程１で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィンの含有量（ｍｏｌ％）から、工程２で得られた１－オレフィン及び内部オレフィン中の１－オレフィン含有量（ｍｏｌ％）への減少量が、０．１ｍｏｌ％以上である、請求項１～１４のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法により製造された内部オレフィンをスルホン化する、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 5/25(2006.01)i; ***C07C 11/02***(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i
FI: C07C5/25; C07C11/02; C07B61/00 300

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)

C07C5/25; C07C11/02; C07B61/00, C08F8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-144945 A (KAO CORP.) 14 August 2014 (2014-08-14) claims, paragraphs [0004], [0015], [0016], examples	1-16
Y	JP 2004-285000 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 14 October 2004 (2004-10-14) claims, paragraphs [0002]-[0004], [0011]	1-16
Y	JP 2014-224107 A (KAO CORP.) 04 December 2014 (2014-12-04) claims, paragraphs [0042]-[0045]	16
A	JP 2011-006711 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 January 2011 (2011-01-13) entire text, all drawings	1-16
A	EP 0139774 A1 (CONOCO INC.) 08 May 1985 (1985-05-08) entire text, all drawings	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family 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 application or patent 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 or 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	Date of mailing of the international search report
11 October 2022	**08 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034661

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-144945 A	14 August 2014	(Family: none)	
JP 2004-285000 A	14 October 2004	(Family: none)	
JP 2014-224107 A	04 December 2014	EP 2990395 A1 claims, paragraphs [0085]-[0096] CN 105143151 A BR 112015026608 A	
JP 2011-006711 A	13 January 2011	WO 2001/019513 A1 EP 1136122 A1 whole document CN 1321111 A KR 10-2001-0089455 A	
EP 0139774 A1	08 May 1985	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034661

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 5/25(2006.01)i; C07C 11/02(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i
FI: C07C5/25; C07C11/02; C07B61/00 300

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C5/25; C07C11/02; C07B61/00, C08F8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2014-144945 A (花王株式会社) 14.08.2014 (2014-08-14) 特許請求の範囲、段落[0004]、[0015]、[0016]、実施例	1-16
Y	JP 2004-285000 A (出光石油化学株式会社) 14.10.2004 (2004-10-14) 特許請求の範囲、段落[0002]～[0004]、[0011]	1-16
Y	JP 2014-224107 A (花王株式会社) 04.12.2014 (2014-12-04) 特許請求の範囲、段落[0042]～[0045]	16
A	JP 2011-006711 A (出光興産株式会社) 13.01.2011 (2011-01-13) 全文、全図	1-16
A	EP 0139774 A1 (Conoco Inc.) 08.05.1985 (1985-05-08) 全文、全図	1-16

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.10.2022	08.11.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

柳本　航佑 4H 5080

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/034661

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-144945 A	14.08.2014	（ファミリーなし）	
JP 2004-285000 A	14.10.2004	（ファミリーなし）	
JP 2014-224107 A	04.12.2014	EP 2990395 A1 Claims,paragraph[0085]～[0096] CN 105143151 A BR 112015026608 A	
JP 2011-006711 A	13.01.2011	WO 2001/019513 A1 EP 1136122 A1 whole document CN 1321111 A KR 10-2001-0089455 A	
EP 0139774 A1	08.05.1985	（ファミリーなし）	