

(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
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/112522 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 5/25 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050572
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 15 日(15.01.2014)
- (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 2013-004958 2013 年 1 月 15 日(15.01.2013) 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 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 仙田 良孝 (SENDA, Yoshitaka); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 唐須 幸子 (KARASU, Sachiko); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INTERNAL OLEFIN

(54) 発明の名称: 内部オレフィンの製造方法

(57) Abstract: A method for producing an internal olefin that carries out the following steps (1)-(3) using a primary aliphatic alcohol having from 8 to 24 carbon atoms as a raw material. Step (1): A step for dehydrating a primary aliphatic alcohol having from 8 to 24 carbon atoms in the presence of a solid catalyst. Step (2): A step for adjusting the water content of the water-containing olefin obtained by dehydration to from 0.001 to 7 mass%. Step (3): A step for carrying out internal isomerization of the water-containing olefin adjusted to a water content of from 0.001 to 7 mass%, in the presence of a solid catalyst.

(57) 要約: 炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールを原料とし、下記工程 (1) ~ (3) を行う内部オレフィンの製造方法。工程 (1): 固体触媒の存在下、炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う工程。工程 (2): 脱水反応で得られた水分含有オレフィンの水分含有量を 0.001 質量%以上 7 質量%以下に調整する工程。工程 (3): 固体触媒の存在下、水分含有量が 0.001 質量%以上 7 質量%以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させる工程。



WO 2014/112522 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] 本発明は第一級脂肪族アルコールを原料とした内部オレフィンの製造方法、及び内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 内部オレフィン、石油掘削油基油、洗浄剤原料、紙サイズ剤原料、潤滑油の基油又は原料、化成品原料などに用いられている。内部オレフィンの製造方法としては、例えば、エチレン等を重合することにより得た α -オレフィンを用いて、ゼオライト及び／又はモンモリロナイト触媒の存在下、水分含有量を低下させた α -オレフィンを接触させる内部オレフィンの製造方法が記載されている（特許文献1）。

また、水の存在下で、かつ、触媒として結晶性メタロシリケートを用いて内部オレフィンを得る方法が記載されている（特許文献2）。

また、内部オレフィンの原料となる α -オレフィンの製造方法としては、第一級脂肪族アルコールの脱水反応により、 α -オレフィンを得る方法がある（特許文献3、及び特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-239651号公報

特許文献2：特開平10-167989号公報

特許文献3：特開2003-95994号公報

特許文献4：国際公開公報WO2011/052732

発明の概要

[0004] 本発明は、次の[1]、[2]に関する。

[1] 炭素数8以上24以下の第一級脂肪族アルコールを原料とし、下記工程(1)～(3)を行う内部オレフィンの製造方法。

工程（１）：固体触媒の存在下、炭素数８以上２４以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う工程

工程（２）：脱水反応で得られた水分含有オレフィンの水分含有量を０．００１質量％以上７質量％以下に調整する工程

工程（３）：固体触媒の存在下、水分含有量が０．００１質量％以上７質量％以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させる工程

〔２〕前記〔１〕に記載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ことによりスルホン化生成物を得る工程と、前記スルホン化生成物を中和した後、中和物を加水分解処理する工程とを含む、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

発明を実施するための形態

〔０００５〕 内部オレフィンには、流動性の観点からは、高い二重結合移動度が求められ、また、生分解性の観点からは、高い直鎖率が求められる。

特許文献１では、エチレン等を重合することにより得た α -オレフィンを用いて、内部オレフィンを製造する方法が開示されているが、直鎖内部オレフィン収率が高いとは言えず、また、内部オレフィンの二重結合位置移動度に関しては検討されていない。

特許文献２には、 α -オレフィンに対して大過剰の水の存在下、結晶性メタロシリケートを触媒として、内部オレフィンを製造する方法が開示されているが、直鎖内部オレフィン収率が高いとはいえず、また、内部オレフィンの二重結合位置移動度に関しては記載されていない。

特許文献３には、第一級脂肪族アルコールの脱水反応による α -オレフィンの製造方法が開示されているが、内部オレフィンを製造する技術については、具体的な検討がなされていない。また、特許文献４にも、第一級脂肪族アルコールの脱水反応によるオレフィン類の製造方法が開示されているが、水を系外に除去しながら脱水反応を行う場合において異性化反応を効率的に行う方法については検討されていない。

〔０００６〕 内部オレフィンの原料となる α -オレフィンの製造方法として、第一級脂

脂肪族アルコールの脱水反応により α -オレフィンを得る場合、同時に等モルの水を生成するため、得られる α -オレフィンは水分含有量が多く、この α -オレフィンを原料として用いると得られる内部オレフィンの二重結合移動度が低下するという問題が生じる。

なお、特許文献1においては、アルコールの脱水反応に由来する水分含有量が多い原料を使用することは想定していないため、異性化反応における水分量については詳細な検討がなされていない。

また、特許文献2において開示されている方法は、アルコールの脱水反応に由来する水分量よりも水分量が多い条件で反応を行う方法であり、アルコールの脱水反応の直後に行う異性化工程に応用する方法としては現実的ではない。また、異性化反応における水分量の影響については具体的な開示がなされていない。

[0007] 本発明は、第一級脂肪族アルコールの脱水反応で得られる水分含有量が多いオレフィンを原料として用いる場合でも、二重結合移動度の高い直鎖内部オレフィンを簡便に、かつ高収率に得ることができる方法、及び前記製造方法により得られた内部オレフィンを用いた内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法に関する。

[0008] 本発明は、下記[1]、[2]に関する。

[1] 炭素数8以上24以下の第一級脂肪族アルコールを原料とし、下記工程(1)～(3)を行う内部オレフィンの製造方法。

工程(1)：固体触媒の存在下、炭素数8以上24以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う工程

工程(2)：脱水反応で得られた水分含有オレフィンの水分含有量を0.001質量%以上7質量%以下に調整する工程

工程(3)：固体触媒の存在下、水分含有量が0.001質量%以上7質量%以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させる工程

[2] 前記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ことによりスルホン化生成物を得る工程と、前記スルホン化生成物を中和した後

、中和物を加水分解処理する工程とを含む、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

[0009] 本発明の製造方法は、第一級脂肪族アルコールの脱水反応で得られる水分含有量が多いオレフィンを原料として用いる場合でも、二重結合移動度の高い直鎖内部オレフィンを簡便に、かつ高収率に得ることができる方法、及び前記製造方法により得られた内部オレフィンを用いた内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法を提供する。

[0010] 本発明の内部オレフィンの製造方法は、工程（１）として、固体触媒の存在下、炭素数８以上２４以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行い、工程（２）として、工程（１）により生じた水を分離し、水分含有オレフィンの水分含有量を０．００１質量％以上７質量％以下に調整し、工程（３）として、固体触媒の存在下、水分含有量が０．００１質量％以上７質量％以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させるものである。

[0011] 本発明においては、工程（３）において、オレフィンの内部異性化反応を行う際のオレフィンの水分含有量を０．００１質量％以上７質量％以下にすることにより、内部異性化の反応を速やかに進行させることができ、かつ、副生物、すなわち分岐オレフィンや二量体化オレフィンの生成量を抑えることができる。この理由については、定かではないが、以下のように考えられる。

従来、オレフィンの内部異性化反応における反応速度の低下は、原料オレフィンに含まれる水分が触媒を失活させることに起因すると考えられていた。

しかしながら、これまでの考え方ではあり得ない量の水分が反応系内に存在していたとしても触媒が失活することはなく、むしろ、その水分が副反応を生じさせる触媒表面の活性点に吸着することにより、副反応が生じにくくなっていると考えられる。その結果、内部異性化の反応速度が向上し、且つ副反応も抑制されていると考えられる。

[0012] [工程（１）]

工程（１）においては、固体触媒の存在下、炭素数８以上２４以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う。

<原料>

工程（１）においては、原料として炭素数８以上２４以下の第一級脂肪族アルコールを用いる。

前記第一級脂肪族アルコールは、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。

天然由来の第一級脂肪族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。

前記第一級脂肪族アルコールの炭素数は、工程（２）において水を簡便に分離する観点から、８以上であり、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、原料の入手容易性の観点から、２４以下であり、好ましくは２２以下、より好ましくは１８以下である。

前記天然由来の第一級脂肪族アルコールとしては、例えば、*n*-オクタノール、*n*-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、*n*-オクタデカノール、*n*-エイコサノール、*n*-ドコサノール、*n*-テトラコサノール等が挙げられる。

[0013] <触媒>

工程（１）は、固体触媒の存在下で反応を行う。

固体触媒としては、脱水反応の反応速度を高める観点から、固体酸触媒が好ましい。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、並びに内部オレフィンの収率を向上させる観点から、好ましくは７０％以上、より好ましくは８０％以上、更に好ましくは９０％以上、更に好ましくは９２％以上であり、平均二重結合移動度を高める観点から、好ましくは１００％以下、

より好ましくは99%以下、更に好ましくは95%以下、更に好ましくは94%以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、内部オレフィンの収率を向上させる観点、並びに平均二重結合移動度を高める観点から、好ましくは70%以上100%以下、より好ましくは80%以上100%以下、更に好ましくは90%以上100%以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、並びに内部オレフィンの収率を向上させる観点から、更に好ましくは92%以上100%以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、平均二重結合移動度を高める観点から、更に好ましくは90%以上99%以下、更に好ましくは90%以上98%以下、更に好ましくは90%以上95%以下、更に好ましくは90%以上94%以下である。

本明細書において弱酸量の割合とは、アンモニア昇温脱離法（NH₃-TPD）により測定された全酸量のうち、脱離温度300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である。

NH₃-TPDとは、固体触媒にアンモニアを吸着させた後、一定の昇温速度に制御して連続的に昇温させて、脱離するアンモニア量及び脱離温度を測定する方法である。固体触媒の酸点のうち弱い酸点に吸着しているアンモニアは低温で脱離し、強い酸点に吸着しているアンモニアは高温で脱離することから、触媒の酸量や酸強度を測定することができる。アンモニア昇温脱離法による測定は、例えば触媒分析装置「全自動昇温脱離装置TPD-1At」（日本ベル株式会社製）を用いて行うことができる。

前記弱酸量は、ZSM-5型ゼオライト「JRC-Z5-25H」（エクソンモービルカタリスト社製）のhighピーク（観測される2種のピークのうち、高温側のピーク）を0.99mmol/gとして、これに対する相

対的な量として測定する。ピークの検出は、質量スペクトルにおけるアンモニアの $m/e = 17$ のフラグメントでアンモニアを定量することにより行う。

[0014] 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°C まで 20 分で昇温、 1 時間保持

NH_3 吸着処理 : 50°C 、 2.7 kPa で 10 分間 NH_3 を吸着

真空処理 : 50°C 、 4 時間処理。真空度 2.7 kPa

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

[0015] 本発明では、測定開始から脱離温度 300°C までの温度範囲におけるアンモニア脱離量から弱酸量を算出し、脱離温度 300°C を超え、すべてのアンモニアが脱離するまでの温度範囲におけるアンモニア脱離量から強酸量を算出し、その合計を全酸量と定義している。全酸量に対する弱酸量の割合は次式により計算される。

$$\text{弱酸量の割合(\%)} = \text{弱酸量 (mmol/g)} / \text{全酸量 (mmol/g)} \times 100$$

[0016] また、固体酸触媒における弱酸量は、副反応を抑制する観点から、好ましくは 0.01 mmol/g 以上、より好ましくは 0.05 mmol/g 以上、更に好ましくは 0.1 mmol/g 以上である。

[0017] 工程(1)に用いることができる固体酸触媒は、脱水反応の反応速度を高める観点から、アルミニウム、鉄、及びガリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、アルミニウムを含むことがより好ましい。

工程(1)に用いる具体的な固体酸触媒としては、 γ -アルミナやリン酸アルミニウムが好ましい。

[0018] <反応温度>

工程(1)における反応温度は、反応速度を向上させる観点から、好まし

くは140℃以上、より好ましくは200℃以上、更に好ましくは240℃以上であり、更に好ましくは270℃以上である。

また、工程（1）における反応温度は、副反応を抑制する観点から、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290℃以下である。

[0019] <反応圧力>

工程（1）における反応容器内の圧力は、反応速度の観点から、絶対圧力で0.14MPa以下であることが好ましい。

簡便な設備で反応を行う観点から、容器内の圧力は、絶対圧力で好ましくは0.03MPa以上、より好ましくは0.05MPa以上、更に好ましくは0.1MPa以上であり、同様な観点から、好ましくは0.14MPa以下である。

工程（1）における反応容器内の圧力は絶対圧力で、好ましくは0.03MPa以上0.14MPa以下、より好ましくは0.05MPa以上0.14MPa以下、更に好ましくは大気圧である。

[0020] <不活性ガス>

工程（1）における反応は、アルコールの脱水反応であることから、副生した水が反応容器に滞留すると反応速度が低下するおそれがある。したがって、反応速度を向上させる観点から、反応容器内に不活性ガスを導入することが好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、及び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。

不活性ガスの導入量は、反応速度を向上させる観点から、原料の第一級脂肪族アルコール1モルに対して、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは0.2モル以上である。また、不活性ガスの導入量は、生産性を向上させる観点から、好ましくは10モル以下、より好ましくは1モル以下である。

[0021] <反応形態>

工程（1）における反応形態は、例えば、固体触媒を充填した反応容器に

原料を供給して反応を行う固定床反応、又は固体触媒を原料に懸濁させて反応を行う懸濁床反応が挙げられる。生産効率の観点から、工程（１）における反応形態は固定床反応が好ましい。同様の観点から、固定床反応において固体触媒を充填する反応容器は管型反応器であることが好ましい。

[0022] 固定床反応において工程（１）を行う場合、 $WHSV$ （触媒単位質量に対する１時間当たりの原料供給質量）は、脱水反応を効率良く行う観点から、好ましくは $0.1/hr$ 以上、より好ましくは $0.15/hr$ 以上、更に好ましくは $0.2/hr$ 以上であり、好ましくは $6/hr$ 以下、より好ましくは $4/hr$ 以下、更に好ましくは $2/hr$ 以下、更に好ましくは $1/hr$ 以下である。

[0023] 固定床反応により工程（１）を行う場合、 $LHSV$ （液空間速度）は、脱水反応を効率よく行う観点から、好ましくは $0.1/hr$ 以上、より好ましくは $0.15/hr$ 以上、更に好ましくは $0.2/hr$ 以上であり、好ましくは $5/hr$ 以下、より好ましくは $3.5/hr$ 以下、更に好ましくは $1.5/hr$ 以下、更に好ましくは $0.5/hr$ 以下である。

[0024] 懸濁床反応により工程（１）を行う場合、固体酸触媒の使用量は、反応速度を向上させる観点から、原料アルコールに対して、好ましくは 0.1 質量%以上 200 質量%以下、より好ましくは 0.5 質量%以上 100 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以上 50 質量%以下である。

懸濁床反応における反応時間は、脱水反応を効率よく行う観点から、好ましくは 0.1 時間以上 20 時間以下、より好ましくは 0.5 時間以上 10 時間以下、更に好ましくは 1 時間以上 5 時間以下である。

[0025] 工程（１）終了時の直鎖オレフィンの収率は、工程（３）での反応速度を向上させる観点から、好ましくは 90 モル%以上、より好ましくは 93 モル%以上、更に好ましくは 94 モル%以上である。

[0026] [工程（２）]

工程（２）は、炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応で得られる水分含有オレフィンの水分含有量を、 0.001 質量%以上 7

質量%以下に調整する工程である。

工程（２）終了時の水分含有オレフィンの水分含有量は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、内部オレフィンの収率を向上させる観点、並びに平均二重結合移動度を高める観点から、０．００１質量%以上であり、好ましくは０．００５質量%以上、より好ましくは０．００８質量%以上であり、二量体化オレフィンの生成を抑制する観点、内部オレフィンの収率を向上させる観点、及び平均二重結合移動度を高める観点から、７質量%以下であり、好ましくは１質量%以下、より好ましくは０．３質量%以下、更に好ましくは０．１質量%以下、更に好ましくは０．０７質量%以下、更に好ましくは０．０５質量%以下であり、更に好ましくは０．０２質量%以下、更に好ましくは０．０１質量%以下である。

工程（２）終了時の水分含有オレフィンの第一級脂肪族アルコールの含有量は、工程（３）での反応速度を向上させる観点から、好ましくは１質量%以下、より好ましくは０．１質量%以下、更に好ましくは０．０１質量%以下である。

水分含有オレフィン中の水分は、カールフィッシャー試験法（ＪＩＳ Ｋ ２２７５に準拠）で測定することができる。

[0027] <水分含有量の調整方法>

工程（２）における水分含有オレフィンの水分含有量を低下させる方法としては、工程（１）において反応容器内の圧力を低下させる方法、不活性ガスの流量を大きくする方法、及び反応容器内の圧力を低下させると共に不活性ガスの流量を大きくする方法、工程（１）において生成した水を水分含有オレフィンから分離する方法を挙げることができる。工程（２）における水分含有オレフィンの水分含有量を低下させる方法としては、設備負荷の観点から、工程（１）において生成した水を水分含有オレフィンから分離する方法が好ましい。

工程（１）において生成した水を水分含有オレフィンから分離する方法と

しては、水分含有オレフィンを水層と油層とに分層した後、水層を油層から分離する方法、及び工程（１）で得られた水分含有オレフィンを、蒸気圧差を利用して気相と液相とに分相した後、水層を気相として油層から分離する方法で行うことができる。

これらの中では、工程（２）を簡便な設備で実施する観点から、水分含有オレフィンを水層と油層とに分層した後、水層を油層から分離する方法、及び工程（１）で得られた水分含有オレフィンを、蒸気圧差を利用して気相と液相とに分相した後、水層を気相として油層から分離する方法が好ましく、中でも、水分含有オレフィンを水層と油層とに分層した後、水層を油層から分離する方法が好ましい。

[0028] 工程（２）において、水分含有オレフィンを水層と油層とに分層させた後、水層を油層から分離する方法としては、静置分離、遠心分離等が挙げられる。水層を油層から分離する方法としては、工程（２）を簡便な設備で実施する観点から、静置分離が好ましい。

静置分離で行う場合の水分含有オレフィンの静置時間は、水層と油層とを確実に分離する観点から、好ましくは１分間以上、より好ましくは１０分間以上であり、更に好ましくは１時間以上、更に好ましくは３時間以上である。

また、静置時間は、生産効率を向上させる観点から好ましくは１０時間以下、より好ましくは５時間以下である。

また、静置分離で行う場合、水分含有オレフィンの静置時の温度は、油層の水分含有量を低減する観点から、好ましくは１００℃以下、より好ましくは８０℃以下である。また、生産効率を向上させる観点から、好ましくは０℃以上、より好ましくは２０℃以上である。

本発明においては、工程（１）で得られた水分含有オレフィンから水を分離する前、又は分離した後、工程（１）で得られた水分含有オレフィンに水を添加して水分含有量を調整することができる。

なお、工程（１）を、管型反応器を用いた固定床反応で行う場合、生成し

た水、反応生成物及び未反応原料が混合された状態で反応容器中を流通するため生成水のみを抜き出すことは難しい。したがって、工程（１）を、管型反応器を用いた固定床反応で行う場合は工程（１）を行った後、工程（２）を行う必要がある。

[0029] [工程（３）]

工程（３）では、固体触媒の存在下、水分含有量が０．００１質量％以上７質量％以下に調整された水分含有オレフィンに内部異性化させる。

<触媒>

工程（３）において用いる固体触媒は、異性化反応の反応速度を向上させる観点から、酸触媒が好ましい。

固体触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、並びに内部オレフィンの収率を向上させる観点から、好ましくは７０％以上、より好ましくは８０％以上、更に好ましくは９０％以上、更に好ましくは９２％以上であり、平均二重結合移動度を高める観点から、好ましくは１００％以下、より好ましくは９９％以下、更に好ましくは９５％以下、更に好ましくは９４％以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、内部オレフィンの収率を向上させる観点、並びに平均二重結合移動度を高める観点から、好ましくは７０％以上１００％以下、より好ましくは８０％以上１００％以下、更に好ましくは９０％以上１００％以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、並びに内部オレフィンの収率を向上させる観点から、更に好ましくは９２％以上１００％以下、更に好ましくは９５％以上１００％以下である。

固体酸触媒の弱酸量の割合は、平均二重結合移動度を高める観点から、更に好ましくは９０％以上９９％以下、更に好ましくは９０％以上９８％以下

、更に好ましくは90%以上95%以下、更に好ましくは90%以上94%以下である。

固体酸触媒における弱酸量は、副反応を抑制する観点から、好ましくは0.01 mmol/g以上、より好ましくは0.05 mmol/g以上、更に好ましくは0.1 mmol/g以上である。

[0030] 工程(3)に用いることができる固体酸触媒は、平均二重結合移動度を高める観点から、アルミニウム、鉄、及びガリウムから選ばれる1種以上の元素を含むことが好ましく、アルミニウムがより好ましい。

工程(3)に用いることができる固体酸触媒としては、 γ -アルミナやリン酸アルミニウム等が好ましい。

なお、工程(3)に用いる固体触媒は、製造コストを抑える観点から、工程(1)で使用したものと同一の固体触媒を用いることが好ましい。

[0031] <反応温度>

工程(3)における反応温度は、平均二重結合移動度を高める観点及び二量体化オレフィンの生成を抑制する観点から、好ましくは140℃以上、より好ましくは180℃以上、更に好ましくは200℃以上、更に好ましくは230℃以上、更に好ましくは240℃以上であり、更に好ましくは270℃以上である。

工程(3)における反応温度は、分岐オレフィン及び二量体化オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィン収率の観点並びに内部オレフィンの収率の観点から、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290℃以下、更に好ましくは280℃以下、更に好ましくは250℃以下である。

工程(3)における反応温度は、二量体化オレフィン及び分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、内部オレフィンの収率を向上させる観点、並びに平均二重結合移動度を高める観点から、好ましくは140℃以上350℃以下、より好ましくは180℃以上300℃以下、更に好ましくは200℃以上300℃以下、更に好ましくは2

30℃以上290℃以下である。

工程（３）における反応温度は、分岐オレフィンの生成を抑制する観点、直鎖オレフィンの収率を向上させる観点、及び内部オレフィンの収率を向上する観点から、更に好ましくは230℃以上280℃以下、更に好ましくは230℃以上250℃以下である。

工程（３）における反応温度は、二量体化オレフィンの生成を抑制する観点及び平均二重結合移動度を高める観点から更に好ましくは240℃以上290℃以下、更に好ましくは270℃以上290℃以下である。

[0032] ＜反応圧力＞

工程（３）における反応容器内の圧力に特に制限はなく、簡便な設備で反応を行う観点から、工程（３）における圧力は、絶対圧力で好ましくは0.03MPa以上、より好ましくは0.05MPa以上、更に好ましくは0.1MPa以上であり、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0.2MPa以下であり、具体的に好ましくは大気圧である。

[0033] ＜不活性ガス＞

工程（３）では、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。

不活性ガスの導入量は、反応速度を向上させる観点から、原料のオレフィン1モルに対して、好ましくは0.1モル以上、より好ましくは0.2モル以上である。また、不活性ガスの導入量は、生産性を向上させる観点から、好ましくは10モル以下、より好ましくは1モル以下である。

[0034] ＜反応形態＞

工程（３）における反応形態は、例えば、固定床反応、及び懸濁床反応が挙げられる。工程（３）においては、生産効率の観点から、固定床反応が好ましい。同様の観点から、固定床反応において固体触媒を充填する反応容器は管型反応器であることが好ましい。

工程（３）及び工程（１）のいずれも固定床反応で行う場合には、それぞれを別の反応容器で反応を行ってもよく、同一の反応容器で反応を行ってもよい。

前述のとおり、工程（１）を固定床反応により行う場合は、工程（２）を工程（１）とは独立して行う必要がある。したがって、工程（３）と工程（１）とを同一の反応容器で行う場合は、工程（１）で得られた水分含有オレフィンに対して工程（２）を行った後、工程（１）の反応容器に水分含有オレフィンを供給し、工程（３）を行う。

[0035] 固定床反応においては、 $WHSV$ （触媒単位質量に対する１時間当たりの原料供給質量）は反応効率の観点から、好ましくは $0.5/h\ r$ 以上、より好ましくは $0.8/h\ r$ 以上、更に好ましくは $1/h\ r$ 以上であり、好ましくは $30/h\ r$ 以下、より好ましくは $20/h\ r$ 以下、更に好ましくは $10/h\ r$ 以下である。

[0036] 固定床反応により工程（３）を行う場合、 $LHSV$ （液空間速度）は反応効率の観点から好ましくは $0.5/h\ r$ 以上、より好ましくは $0.8/h\ r$ 以上、更に好ましくは $1/h\ r$ 以上、更に好ましくは $1.2/h\ r$ 以上であり、好ましくは $25/h\ r$ 以下、より好ましくは $18/h\ r$ 以下、更に好ましくは $10/h\ r$ 以下、更に好ましくは $2/h\ r$ 以下である。

[0037] 懸濁床反応により工程（３）を行う場合、固体酸触媒の使用量は、反応速度の観点から、原料アルコールに対して、好ましくは 0.1 質量％以上 200 質量％以下、より好ましくは 0.5 質量％以上 100 質量％以下、更に好ましくは 1 質量％以上 50 質量％以下である。

懸濁床反応における反応時間は、反応効率の観点から、好ましくは 0.1 時間以上 20 時間以下、より好ましくは 0.5 時間以上 10 時間以下、更に好ましくは 1 時間以上 5 時間以下である。

[0038] <収率>

工程（３）における直鎖オレフィンの収率は、工程（１）で供給した原料の第一級脂肪族アルコールのモル数に対して、好ましくは 90 モル％以上、

より好ましくは93モル%以上、より好ましくは94モル%以上であり、好ましくは100%以下である。

工程(3)における分岐単量体オレフィンの収率は、工程(1)で供給した原料の第一級脂肪族アルコールのモル数に対して、好ましくは5モル%以下、より好ましくは4モル%以下である。

工程(3)における2量化オレフィンの収率は、工程(1)で供給した原料の第一級脂肪族アルコールのモル数に対して、好ましくは2モル%以下、より好ましくは1.5モル%以下である。

[0039] <α-オレフィンの分率>

工程(3)により得られるオレフィン中のα-オレフィンの分率は、好ましくは2.0モル%以下、より好ましくは1.5モル%以下、更に好ましくは1.0モル%以下である。

[0040] 本発明においては、内部異性化反応による二重結合移動度は、以下に示す平均二重結合移動度で表す。

[0041] [数1]

$$n \text{ が奇数であるとき } (\text{平均二重結合移動度}) = \sum_{m=1}^{m=(n-1)/2} (m-1) \times (Y/100) \quad (1-1)$$

[0042] [数2]

$$n \text{ が偶数であるとき } (\text{平均二重結合移動度}) = \sum_{m=1}^{m=n/2} (m-1) \times (Y/100) \quad (1-2)$$

[0043] (式中、nはオレフィンの炭素数、mはオレフィン中での二重結合の位置、Yは工程(3)終了時における、炭素数がnであるオレフィン中のm-オレフィンの百分率を表す。)

[0044] 工程(3)で得られる内部オレフィンの平均二重結合移動度は好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上である。

本発明においては、上記のようにして得られた水分含有内部オレフィンから、単量体の内部オレフィン類のみを蒸留等により分離することにより、高純度の内部オレフィン類を得ることができる。

[0045] [内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法]

本発明の内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法は、前記本発明の製造方法により得られたオレフィンをスルホン化することによりスルホン化生成物を得る工程と、前記スルホン化生成物を中和した後、中和物を加水分解処理する工程とを含む、内部オレフィンスルホン酸塩の製造方法である。

[0046] 前記スルホン化生成物を得る工程におけるスルホン化反応は、オレフィン 1 モルに対し三酸化硫黄ガスを、好ましくは 0.8 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、好ましくは 0℃以上 80℃以下である。

[0047] 前記スルホン化生成物の中和は、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。

中和に用いることができ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、アンモニア水溶液、2-アミノエタノール水溶液等が挙げられる。

加水分解反応は、水の存在下 90℃以上 200℃以下で 30 分以上 3 時間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及び中和反応は、連続して行うことができる。前記中和反応の終了後は、抽出、洗浄等により精製することができる。

[0048] 上記に加え、以下の態様を開示する。

<1>炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールを原料とし、下記工程 (1) ~ (3) を行う内部オレフィンの製造方法。

工程 (1) : 固体触媒の存在下、炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う工程

工程 (2) : 脱水反応で得られた水分含有オレフィンの水分含有量を 0.001 質量%以上 7 質量%以下に調整する工程

工程 (3) : 固体触媒の存在下、水分含有量が 0.001 質量%以上 7 質

量%以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させる工程

<2>炭素数8以上24以下の第一級脂肪族アルコールの炭素数が8以上であり、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、24以下であり、好ましくは22以下、より好ましくは18以下である、<1>に記載の内部オレフィンの製造方法。

[0049] <3>工程(2)終了時の水分含有オレフィンの水分含有量が0.001質量%以上であり、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.008質量%以上であり、そして、7質量%以下、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.3質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.07質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以下であり、更に好ましくは0.02質量%以下、更に好ましくは0.01質量%以下である、<1>又は<2>に記載の内部オレフィンの製造方法。

[0050] <4>工程(2)が、工程(1)で得られた水分含有オレフィンから水を分離する工程である、<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(2)における水分を分離する方法が、好ましくは工程(1)で得られた水分含有オレフィンの水層を油層から分離する方法、工程(1)で得られた水分含有オレフィンを減圧条件下で水分を蒸発させる方法、及び工程(1)で得られた水分含有オレフィンを、蒸気圧差を利用して気相と液相とに分相した後、水層を気相として油層から分離する方法であり、より好ましくは工程(1)で得られた水分含有オレフィンの水層を油層から分離する方法、又は工程(1)で得られた水分含有オレフィンを、蒸気圧差を利用して気相と液相とに分相した後、水層を気相として油層から分離する方法であり、より好ましくは工程(1)で得られた水分含有オレフィンの水層を油層から分離する方法である、<1>~<4>のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0051] <6>水分含有オレフィンの水層を油層から分離する方法が静置分離である

、＜５＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜７＞静置分離における水分含有オレフィンの静置時の温度が、好ましくは１００℃以下、より好ましくは８０℃以下であり、好ましくは０℃以上、より好ましくは２０℃以上である、＜６＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

[0052] ＜８＞静置分離における水分含有オレフィンの静置時間が、好ましくは１分間以上、より好ましくは１０分間以上であり、好ましくは１０時間以下、より好ましくは５時間以下である、＜６＞又は＜７＞に記載の内部オレフィンの製造方法。

＜９＞工程（１）を固定床反応で行う、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0053] ＜１０＞工程（３）を固定床反応で行う、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜１１＞工程（１）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度３００℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が好ましくは７０％以上、より好ましくは８０％以上、更に好ましくは９０％以上、更に好ましくは９２％以上であり、好ましくは１００％以下、より好ましくは９９％以下、更に好ましくは９５％以下である、＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0054] ＜１２＞工程（１）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度３００℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が好ましくは７０％以上１００％以下、より好ましくは８０％以上１００％以下、更に好ましくは９０％以上１００％以下である、＜１＞～＜１０＞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）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度３００℃以下におけるアンモニア

脱離量から算出された酸量である弱酸量が更に好ましくは92%以上100%以下である、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜14＞工程（1）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が更に好ましくは90%以上99%以下、更に好ましくは90%以上98%以下、更に好ましくは90%以上95%以下、更に好ましくは90%以上94%以下である、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜15＞工程（3）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であり、好ましくは100%以下、より好ましくは99%以下、更に好ましくは95%以下、更に好ましくは94%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（3）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が好ましくは70%以上100%以下、より好ましくは80%以上100%以下、更に好ましくは90%以上100%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。

＜17＞工程（3）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPDにより測定された全酸量のうち、脱離温度300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が更に好ましくは92%以上100%以下、更に好ましくは95%以上100%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。

＜18＞工程（3）における固体触媒が固体酸触媒であって、 NH_3 -TPD

により測定された全酸量のうち、脱離温度 300℃以下におけるアンモニア脱離量から算出された酸量である弱酸量が更に好ましくは 90%以上 99%以下、更に好ましくは 90%以上 98%以下、更に好ましくは 90%以上 95%以下、更に好ましくは 90%以上 94%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。

＜19＞工程（1）の反応温度が好ましくは 140℃以上、より好ましくは 200℃以上、更に好ましくは 240℃以上であり、更に好ましくは 270℃以上であり、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 290℃以下である、＜1＞～＜18＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0055] ＜20＞工程（3）の反応温度が、好ましくは 140℃以上、より好ましくは 180℃以上、更に好ましくは 200℃以上、更に好ましくは 230℃以上、更に好ましくは 240℃以上であり、更に好ましくは 270℃以上であり、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 290℃以下、更に好ましくは 280℃以下、更に好ましくは 250℃以下である、＜1＞～＜19＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜21＞工程（3）の反応温度が、好ましくは 140℃以上 350℃以下、より好ましくは 180℃以上 300℃以下、更に好ましくは 200℃以上 300℃以下、更に好ましくは 230℃以上 290℃以下である、＜1＞～＜19＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜22＞工程（3）の反応温度が、好ましくは 230℃以上 280℃以下、より好ましくは 230℃以上 250℃以下である、＜1＞～＜19＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜23＞工程（3）の反応温度が、好ましくは 240℃以上 290℃以下、より好ましくは 270℃以上 290℃以下である、＜1＞～＜19＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜24＞工程（1）の反応圧力が、好ましくは 0.03 MPa 以上、より好

ましくは0.05 MPa以上、更に好ましくは0.1 MPa以上であり、好ましくは0.14 MPa以下であり、より好ましくは0.03 MPa以上0.14 MPa以下、より好ましくは大気圧である、＜1＞～＜23＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0056] ＜25＞工程（3）の反応圧力が、好ましくは0.03 MPa以上、より好ましくは0.05 MPa以上、更に好ましくは0.1 MPa以上であり、好ましくは1 MPa以下、より好ましくは0.5 MPa以下更に好ましくは0.2 MPa以下であり、具体的に好ましくは大気圧である、＜1＞～＜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WHSVが、好ましくは0.1/h r以上、より好ましくは0.15/h r以上、更に好ましくは0.2/h r以上であり、好ましくは6/h r以下、より好ましくは4/h r以下、更に好ましくは2/h r以下、更に好ましくは1/h r以下である、＜9＞～＜25＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0057] ＜27＞工程（1）のLHSVが、好ましくは0.1/h r以上、より好ましくは0.15/h r以上、更に好ましくは0.2/h r以上であり、好ましくは5/h r以下、より好ましくは3.5/h r以下、更に好ましくは1.5/h r以下、更に好ましくは0.5/h r以下である、＜9＞～＜26＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

[0058] ＜28＞工程（3）のLHSVが、好ましくは0.5/h r以上、より好ましくは0.8/h r以上、更に好ましくは1/h r以上、更に好ましくは1.2/h r以上であり、好ましくは25/h r以下、より好ましくは18/h r以下、更に好ましくは10/h r以下、更に好ましくは2/h r以下である、＜10＞～＜27＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

＜29＞工程（3）で得られる内部オレフィンの平均二重結合移動度が、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上である、＜1＞～＜28＞のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。

実施例

[0059] <測定条件>

下記実施例及び比較例で得られた試料のオレフィンの定量は以下のように行った。

(アルコール転化率、オレフィン収率および水の定量)

試料をヘキサンにより希釈した後、ガスクロマトグラフ分析装置「H P 6 8 9 0」(HEWLETT PACKARD社製、カラム: Ultra ALLOY-1キャピラリーカラム 30.0 m × 250 μm (フロンティア・ラボ株式会社製)、検出器: 水素炎イオン検出器 (F I D)) 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: 4.6 mL/分の条件で分析することにより原料のアルコール及び生成したオレフィンを定量した。

アルコール転化率、生成物の収率、工程 (3) における分岐単量体オレフィンの生成量、工程 (3) における二量体化オレフィンの生成量、及び α-オレフィンの分率は、以下の式により算出した。

[0060] [数3]

$$\text{アルコール転化率 (モル\%)} = 100 - \frac{\text{残存アルコール量 (モル)}}{\text{原料アルコール供給量 (モル)}} \times 100$$

[0061] [数4]

$$\text{直鎖単量体オレフィンの収率 (モル\%)} = \frac{\text{直鎖単量体オレフィン量 (モル)}}{\text{原料アルコール供給量 (モル)}} \times 100$$

[0062] [数5]

$$\text{分岐単量体オレフィンの収率 (モル\%)} = \frac{\text{分岐単量体オレフィン量 (モル)}}{\text{原料アルコール供給量 (モル)}} \times 100$$

[0063] [数6]

$$\text{二量体化オレフィンの収率 (モル\%)} = \frac{\text{二量体化オレフィン量 (モル)} \times 2}{\text{原料アルコール供給量 (モル)}} \times 100$$

[0064] 工程 (3) における分岐単量体オレフィンの生成量 (モル%) = [工程 (3) 実施後の分岐単量体オレフィンの収率 (モル%) - 工程 (2) 実施後の分岐単量体オレフィンの収率 (モル%)]

[0065] 工程（３）における二量体化オレフィンの生成量（モル％）＝[工程（３）実施後の二量体化オレフィンの収率（モル％）－工程（２）実施後の二量体化オレフィンの収率（モル％）]

[0066] α -オレフィンの分率（モル％）＝ $[\alpha$ -オレフィン量（モル）／（直鎖単量体オレフィン量（モル）＋分岐単量体オレフィン量（モル）＋二量体化オレフィン量（モル））] $\times 100$

試料中の水分含有量については、カールフィッシャー水分分析装置「タイランド８５２」（メトロームジャパン株式会社製）を用いて測定した。

[0067] （オレフィン二重結合位置の定量）

試料１質量部にジメチルジスルフィド２５質量部、ヨウ素１質量部を加え常温で１時間混合し、３０質量％チオ硫酸ナトリウム水溶液２５質量部を加えて、無色透明になるまで激しく振り混ぜた。その後、エタノール２５質量部、ヘキサン２１質量部の順に加え混合した。静置して分層後、得られたヘキサン層を、ガスクロマトグラフ分析装置「ＨＰ６８９０」（HEWLETT PACKARD社製、カラム：Ultra ALL0Y-1キャピラリーカラム３０．０ｍ×２５０ μ ｍ（フロンティア・ラボ株式会社製）、検出器：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：４．６ｍＬ／分の条件で分析することによりオレフィン二重結合位置を定量した。

[0068] 実施例１

工程（１）

内径３５ｍｍ、長さ５００ｍｍの反応管を鉛直方向に設置した。反応管に、触媒として γ -アルミナ触媒「NeobeadGB１３」（水沢化学化学工業株式会社製、弱酸量：０．２８ｍｍｏｌ／ｇ、弱酸量の割合：９２．５％、）を（３３５ｇ）充填した。

触媒層の温度を２８０℃とし、第一級脂肪族アルコールとしてステアリルアルコール「カルコール８０９８」（花王株式会社製、２０℃での密度０．８３ｇ／ｃｍ³）を毎時０．１５Ｌ（ＬHSV＝０．３０／ｈｒ、WHSV＝

0.37/h r)、及び窒素を標準状態の体積換算で毎時3.2 L (窒素の導入量=ステアリルアルコール1モルに対して0.3モル)を反応容器の上部より大気圧で72時間供給した。反応管出口液を80℃に冷却して水分含有オレフィン回収した。アルコール転化率は100モル%、直鎖単量体オレフィンの収率は98.5モル%、分岐単量体オレフィンの収率は0.33モル%、二量体化オレフィンの収率は1.22モル%であった。1-オクタデセンの収率は4.9モル%、平均二重結合移動度は2.1であった。

[0069] 工程(2)

工程(1)で得られた水分含有オレフィンの静置時の温度を40℃とし、静置時間を4時間として油層及び水層に分層させた。得られた油層は工程(3)の原料として用い、水層は廃棄した。油層の水分含有量は0.0044質量%であった。

[0070] 工程(3)

内径35 mm、長さ500 mmの反応管を鉛直方向に設置し、反応管に工程(1)で用いた触媒と同一種類で同一ロットの γ -アルミナを0.5 L (335 g)充填した。

触媒層の温度を280℃とし、工程(2)で得られた油層を毎時0.75 L (LHSV=1.50/h r)、及び窒素を標準状態の体積換算で毎時3.2 Lを反応容器の上部より大気圧で14時間供給した。反応管出口液を40℃に冷却して回収した。

直鎖単量体オレフィン収率は94.2モル%であった。工程(3)における分岐単量体オレフィンの生成量は4.17モル%、二量体化オレフィンの生成量は0.11モル%であった。1-オクタデセンの収率は1.63モル%、平均二重結合移動度は4.1であった。結果を表1に示す。

[0071] 実施例2

実施例1の工程(2)における静置時の温度を80℃としたこと以外は、実施例1と同じ条件で、同じ操作を行った。工程(2)で得られた油層の水分含有量は0.0090質量%であり、工程(3)で得られた直鎖単量体オ

レフィン収率は94.9モル%であった。工程（3）における分岐単量体オレフィンの生成量は3.58モル%であり、工程（3）における二量体化オレフィンの生成は確認されなかった。1-オクタデセンの収率は0.88モル%、平均二重結合移動度は4.3であった。結果を表1に示す。

[0072] 実施例3

実施例1の工程（2）で得られた油層に脱イオン水を添加し、水分含有量を0.1481質量%に調節した油分を用いて工程（3）を行ったこと以外は、実施例1と同じ条件で、同じ操作を行った。

工程（3）で得られた直鎖単量体オレフィン収率は96.1モル%であった。工程（3）における分岐単量体オレフィンの生成量は1.97モル%であった。1-オクタデセンの収率は2.00モル%、平均二重結合移動度は3.7であった。結果を表1に示す。

[0073] 実施例4

実施例1の工程（1）で第1級脂肪族アルコールとしてパルミチルアルコール（花王株式会社性、カルコール6098）を用い、工程（2）で得られた油層に脱イオン水を添加し、水分含有量を0.0570質量%に調節した油分を用いて工程（3）を行ったこと以外は、実施例1と同じ条件で、同じ操作を行った。

工程（1）で得られた水分含有オレフィンのアルコール転化率は100モル%、直鎖単量体オレフィンの収率は98.8モル%、分岐単量体オレフィンの収率は0.25モル%、二量体化オレフィンの収率は0.93モル%であった。1-ヘキサデセンの収率は3.41モル%、平均二重結合移動度は2.2であった。

工程（3）で得られた直鎖単量体オレフィン収率は96.0モル%であった。工程（3）における分岐単量体オレフィンの生成量は2.47モル%であり、工程（3）における二量体化オレフィンの生成量は0.35モル%であった。1-ヘキサデセンの収率は0.70モル%、平均二重結合移動度は4.4であった。結果を表1に示す。

[0074] 実施例 5

実施例 1 の工程 (1) で第 1 級脂肪族アルコールとして、パルミチルアルコールとステアリルアルコールを質量比が 80 : 20 となるように混合したアルコールを用い、工程 (2) で得られた油層に脱イオン水を添加し、水分含有量を 0.0570 質量% に調節した油分を用いて工程 (3) を行ったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で、同じ操作を行った。

工程 (1) で得られた水分含有オレフィンのアルコール転化率は 100 モル%、直鎖単量体オレフィンの収率は 98.7 モル%、分岐単量体オレフィンの収率は 0.27 モル%、二量体化オレフィンの収率は 0.94 モル% であった。1-オレフィンの収率は 3.54 モル%、平均二重結合移動度は 1.97 であった。

工程 (3) で得られた直鎖単量体オレフィン収率は 95.6 モル% であった。工程 (3) における分岐単量体オレフィンの生成量は 2.85 モル% であり、工程 (3) における二量体化オレフィンの生成量は 0.31 モル% であった。1-オレフィンの収率は 0.80 モル%、平均二重結合移動度は 4.3 であった。結果を表 1 に示す。

[0075] 実施例 6

(触媒製造例 1)

エチルホスホン酸 9.9 g と、85% オルトリン酸 27.7 g、硝酸アルミニウム (9 水和物) 112.5 g を水 1000 g に溶解させた。室温にて、この混合溶液にアンモニア水溶液を滴下し、pH を 5 まで上昇させたところ、ゲル状の白色沈殿が生成した。沈殿をろ過し、水洗後、110℃ で 15 時間乾燥し、60 メッシュ以下に粉砕した。粉砕した触媒 100 質量部に対し、10 質量部のアルミナゾルを添加し、直径が 2.5 mm となるように押出成形を行った。これを 250℃ で 3 時間焼成して、固体酸触媒の成形触媒 (以下、触媒 1 という) を得た。得られた触媒の弱酸量は 1 mmol/g、弱酸量の割合は 96% であった。

(反応)

実施例 1 の工程 (3) で、反応管に触媒として触媒調製例 1 で得られた触媒を 0.5 L (270 g) 充填し、触媒層の温度を 240℃として、工程 (2) で得られた油層に脱イオン水を添加し、水分含有量を 0.0570 質量%に調節した油分を用いて工程 (3) を行ったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で、同じ操作を行った。

工程 (3) で得られた直鎖単量体オレフィン収率は 95.8 モル%であった。工程 (3) における分岐単量体オレフィンの生成量は 2.47 モル%であり、工程 (3) における二量体化オレフィンの生成量は 0.24 モル%であった。1-オクタデセンの収率は 0.24 モル%、平均二重結合移動度は 3.1 であった。結果を表 1 に示す。

[0076] 比較例 1

実施例 1 の工程 (2) で得られた油層に脱イオン水を添加し、水分含有量を 7.1 質量%に調節した油水懸濁液を、毎時 0.42 L、及び窒素を標準状態の体積換算で毎時 1.8 L を供給し、工程 (3) を行ったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で、同じ操作を行った。

工程 (3) で得られた直鎖単量体オレフィン収率は 98.4 モル%であった。工程 (3) で分岐単量体オレフィンおよび二量体化オレフィンの生成は確認されなかった。1-オクタデセンの収率は 2.53 モル%、平均二重結合移動度は 2.9 であった。結果を表 1 に示す。

[0077] 実施例 7

(内部オレフィンスルホン酸ナトリウムの製造)

反応装置として、外部にジャケットを有する薄膜式スルホン化反応器を使用した。この反応器に実施例 7 の工程 (3) で得られた内部オレフィンを入れ、三酸化硫黄ガス (SO_3) を流通させることによりスルホン化反応を行った。なお、反応中は、反応器外部のジャケットに 20℃の冷却水を通液した。スルホン化反応の際の三酸化硫黄ガスと内部オレフィンとのモル比 (SO_3 / 内部オレフィン) は 1.01 に設定した。

理論酸価に対し 1.5 モル倍量の水酸化ナトリウムを用いて調製したアル

カリ水溶液に対して、前記スルホン化反応で得られたスルホン化物を添加し、攪拌しながら30℃、1時間中和した。中和物をオートクレーブ中で160℃、1時間加熱することにより加水分解を行い、内部オレフィンスルホン酸ナトリウム粗生成物を得た。得られた内部オレフィンスルホン酸ナトリウム粗生成物中のオレフィンスルホン酸ナトリウム濃度は35質量%であった。なお、オレフィンスルホン酸ナトリウム濃度は塩化ベンゼトニウム溶液を使用した電位差滴定法により求めた（合成洗剤試験法JIS K3362）。

[0078] [表1]

表 1

		実施例						比較例
		1	2	3	4	5	6	1
条件	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	触媒製造例1	γ -アルミナ
	原料アルコールの炭素数	18	18	18	16	16/18(混合)	18	18
	工程(2)終了時の水分量[質量%]	0.0044	0.0090	0.1481	0.0570	0.0570	0.0570	7.1000
	液空間速度[1/hr]	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	0.83
工程(3)選択性	分岐オレフィンの生成量[モル%]	4.17	3.58	1.97	2.47	2.85	2.47	0.00
	二量体化オレフィンの生成量[モル%]	0.11	0.00	0.40	0.35	0.31	0.24	0.00
内部オレフィン	直鎖オレフィンの収率[モル%]	94.2	94.9	96.1	96.0	95.6	95.8	98.4
	1-オレフィン収率[モル%]	1.63	0.88	2.00	0.70	0.80	0.24	2.53
	平均二重結合移動度	4.1	4.3	3.7	4.4	4.3	3.1	2.9

[0079] 本発明によれば、第一級脂肪族アルコールの脱水反応で得られるオレフィンを用いて、二重結合移動度の高い直鎖内部オレフィンを簡便に、かつ高収率に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールを原料とし、下記工程（1）～（3）を行う内部オレフィンの製造方法。
- 工程（1）：固体触媒の存在下、炭素数 8 以上 24 以下の第一級脂肪族アルコールの脱水反応を行う工程
- 工程（2）：脱水反応で得られた水分含有オレフィンの水分含有量を 0.001 質量%以上 7 質量%以下に調整する工程
- 工程（3）：固体触媒の存在下、水分含有量が 0.001 質量%以上 7 質量%以下に調整された水分含有オレフィンを内部異性化させる工程
- [請求項2] 工程（3）で得られる内部オレフィンの平均二重結合移動度が 2 以上である、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）における水分含有量の調整が、水分含有オレフィンから水を分離することにより行われる、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] 工程（1）を固定床反応で行う、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] 工程（3）を固定床反応で行う、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）における反応温度が 140℃以上 350℃以下である、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] 工程（3）における反応温度が 140℃以上 350℃以下である、請求項 1～6 のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項8] 工程（1）の固体触媒が固体酸触媒である、請求項 1～7 のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項9] 工程（3）の固体触媒が固体酸触媒である、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）の固体触媒の弱酸量が 70%以上である、請求項 8 に記

載の内部オレフィンの製造方法。

- [請求項11] 工程（３）の固体酸触媒の弱酸量が７０％以上である、請求項９に記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項12] 工程（１）の固体酸触媒がアルミニウム、鉄、及びガリウムから選ばれる１種以上の元素を含む、請求項１０に記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項13] 工程（３）の固体酸触媒がアルミニウム、鉄、及びガリウムから選ばれる１種以上の元素を含む、請求項１１に記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項14] 工程（３）で用いる固体触媒が、工程（１）で用いる固体触媒と同一である、請求項１～１３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] 固体触媒を充填する反応容器が管型反応器である、請求項４～１４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] 工程（１）での $LHSV$ が $0.1/h\ r$ 以上 $5/h\ r$ 以下である請求項４～１５のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項17] 工程（３）での $LHSV$ が $0.5/h\ r$ 以上 $25/h\ r$ 以下である請求項５～１６のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項18] 工程（１）において反応容器内に不活性ガスを導入する請求項１～１７のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項19] 工程（３）において、反応容器内に不活性ガスを導入する請求項１～１８のいずれかに記載の内部オレフィンの製造方法。
- [請求項20] 請求項１～１９のいずれかに記載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ことによりスルホン化生成物を得る工程と、前記スルホン化生成物を中和した後、中和物を加水分解処理する工程とを含む、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/JP2014/050572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/25(2006.01)i, C07C1/24(2006.01)i, C07C11/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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, C07C1/24, C07C11/02, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2005-239651 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims; paragraphs [0009] to [0011], [0014] to [0015]; example 1 & US 2007/0173677 A1 & EP 1719747 A1 & WO 2005/082818 A	1-20
Y	JP 2012-232944 A (Kao Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims; paragraphs [0014] to [0016], [0024]; example 1 (Family: none)	1-20
Y	JP 2003-081935 A (Lion Corp.), 19 March 2003 (19.03.2003), paragraphs [0002] to [0003] (Family: none)	20

☒ 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
27 February, 2014 (27.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-095994 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims & US 2003/0065233 A1 & EP 1277719 A1 & CA 2391143 A & KR 10-2003-0007164 A & CN 1397536 A & SG 118141 A & CA 2391143 A1	1-20
A	WO 2011/052732 A1 (Kao Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), claims & US 2012/0220808 A1 & EP 2495227 A1 & WO 2011/052732 A1 & CN 102596858 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C5/25(2006.01)i, C07C1/24(2006.01)i, C07C11/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C07C5/25, C07C1/24, C07C11/02, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2005-239651 A（出光興産株式会社）2005.09.08, 特許請求の範囲, [0009]-[0011], [0014]-[0015], 実施例 1 & US 2007/0173677 A1 & EP 1719747 A1 & WO 2005/082818 A	1 - 2 0
Y	JP 2012-232944 A（花王株式会社）2012.11.29, 特許請求の範囲, [0014]-[0016], [0024], 実施例 1（ファミリーなし）	1 - 2 0
Y	JP 2003-081935 A（ライオン株式会社）2003.03.19, [0002]-[0003]（ファミリーなし）	2 0

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 7 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 直裕

4 H

3 0 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 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
A	JP 2003-095994 A (株式会社クラレ) 2003.04.03, 特許請求の範囲 & US 2003/0065233 A1 & EP 1277719 A1 & CA 2391143 A & KR 10-2003-0007164 A & CN 1397536 A & SG 118141 A & CA 2391143 A1	1 - 2 0
A	WO 2011/052732 A1 (花王株式会社) 2011.05.05, 特許請求の範囲 & US 2012/0220808 A1 & EP 2495227 A1 & WO 2011/052732 A1 & CN 102596858 A	1 - 2 0