

(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
2016年12月8日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/194983 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/24 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 11/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066297
- (22) 国際出願日: 2016年6月1日(01.06.2016)
- (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 2015-113006 2015年6月3日(03.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 雄高(SUZUKI, Yutaka); 〒1008115 東京都千代田区大手町1丁目1番3号 株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 清水 将貴(SHIMIZU, Masaki); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/194983 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE

(54) 発明の名称: 共役ジエンの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a conjugated diene having a step A for producing a γ,δ -unsaturated alcohol by reacting an α -olefin and formaldehyde in the presence of an alcohol and a step B for inducing a dehydration reaction of the γ,δ -unsaturated alcohol at 135-210°C in the presence of an aqueous solution of an acidic catalyst.

(57) 要約: α -オレフィンとホルムアルデヒドとをアルコールの存在下で反応させて γ, δ -不飽和アルコールを製造する工程Aと、酸性触媒水溶液の存在下、 γ, δ -不飽和アルコールを135~210°Cにて脱水反応させる工程Bを有する、共役ジエンの製造方法。

明 細 書

発明の名称： 共役ジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとから γ , δ -不飽和アルコールを製造し、得られた γ , δ -不飽和アルコールを脱水反応させて共役ジエンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 共役ジエンの製造法の一つとして、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとから1段の反応で合成する方法が挙げられる。例えば、イソブテン、ホルムアルデヒドおよび水を酸性水溶液中に連続的または断続的に供給し、生成するイソプレンを反応系外に留出させながら反応させるイソプレンの製造方法が知られている（特許文献1参照）。しかし、この製造方法では、イソプレンの選択率が73%程度と低いことや、高沸点副生成物の生成量が多いことが問題となる。

[0003] 選択率に関して、反応を各々高選択率な複数段に分けることで、1段の反応で合成するよりもトータルの選択率が向上する可能性がある。例えば、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとから γ , δ -不飽和アルコールを製造し、得られた γ , δ -不飽和アルコールを脱水反応させて共役ジエンを製造することで、反応は2段になるが、各反応の選択率が高ければ1段の反応で製造したときの選択率を上回る可能性がある。

[0004] α -オレフィンとホルムアルデヒドとから γ , δ -不飽和アルコールを製造する方法としては、触媒非存在下、炭素数3~10のアルコール類を溶媒とし、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとの反応を150~350℃、30~500気圧の下で実施する方法が開示されている（特許文献2参照）。当該方法によって、最高で約91%の選択率で3-メチル-3-ブテン-1-オールが得られている。

[0005] 一方、 γ , δ -不飽和アルコールの脱水反応については、例えば、3-メ

チル-3-ブテン-1-オールを、磷酸を軽石に担持させた触媒や磷酸カルシウムの存在下で気相脱水させる方法が開示されている（特許文献3、4参照）。これらの方法では原料を気化させるために高温で反応を行うか、場合によっては減圧下で気化させる必要がある。いずれの場合も、原料を気化させるためには多量の熱源を使用しなければならない等、経済的に不利であり、また、高温に加熱された γ , δ -不飽和アルコールの分解も懸念される。

[0006] これらの問題を解決する方法としては、より反応温度の低い液相系で脱水反応させる方法が挙げられる。当該方法としては、イソブレンモノオールまたはその酸エステルを触媒存在下、反応温度100~180℃で液相加圧下に反応させる方法が開示されており、具体的には3-メチル-3-ブテン-1-オールを使用した例が記載されている（特許文献5参照）。しかし、当該文献には工業的かつ連続的な反応方法について何ら説明がない上、攪拌開始と共に触媒を封じたガラス管を破壊して反応を開始する方法が記載されており、工業的観点からは直ちに適用できない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2004/087625号

特許文献2：特開平7-285899号公報

特許文献3：特開昭47-1571号公報

特許文献4：特公昭50-1003号公報

特許文献5：特開昭47-14105号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかして本発明の課題は、工業的かつ安定的に高選択率で共役ジエンを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとを

反応させることにより得られた γ , δ -不飽和アルコールを、酸性触媒存在下において高温で脱水反応させることにより、共役ジエンの選択率を安定的に高めることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明は、下記 [1] ~ [8] を提供するものである。

[1] α -オレフィンとホルムアルデヒドとを反応させて γ , δ -不飽和アルコールを製造する工程Aと、酸性触媒水溶液の存在下、 γ , δ -不飽和アルコールを135~210℃にて脱水反応させる工程Bを有する、共役ジエンの製造方法。

[2] 前記工程Aにおいて、溶媒を共存させる、[1]の製造方法。

[3] 前記溶媒がアルコールである、[2]の製造方法。

[4] 前記 α -オレフィンがイソブテンであり、かつ前記 γ , δ -不飽和アルコールが3-メチル-3-ブテン-1-オールである、[1]~[3]のいずれかの製造方法。

[5] 前記工程Bにおいて、 γ , δ -不飽和アルコールと水を共に反応器へ連続的または断続的に供給し、かつ生成した共役ジエンおよび水を連続的または断続的に反応系外へ取り出すことを特徴とする、[1]~[4]のいずれかの製造方法。

[6] {水の供給速度 (モル/時) / γ , δ -不飽和アルコールの供給速度 (モル/時)} が0.5~1.2である、[5]の製造方法。

[7] 前記酸性触媒が燐酸である、[1]~[6]のいずれかの製造方法。

[8] 前記脱水反応における反応圧力が0.35~1.6MPaである、[1]~[7]のいずれかの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、工業的かつ安定的に、高選択率で共役ジエンを製造する方法を提供できる。

発明を実施するための形態

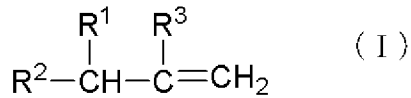
[0012] 本発明の共役ジエンの製造方法は、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとから γ , δ -不飽和アルコールを製造する工程（以下、「工程A」と称する

) と、工程 A で得られた γ , δ -不飽和アルコールを酸性触媒存在下で脱水反応させる工程 (以下、「工程 B」と称する) を含む。

[0013] [工程 A]

工程 A は、下記一般式 (I)

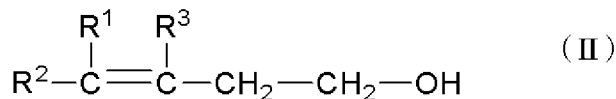
[0014] [化1]



[0015] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。 R^1 と R^3 は互いに連結して環を形成していてもよい。)

で示される α -オレフィン (以下、 α -オレフィン (I) と称する) とホルムアルデヒドとを反応させ、下記一般式 (II)

[0016] [化2]



[0017] (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記定義のとおりである。)

で示される γ , δ -不飽和アルコールを製造する工程である。

[0018] (α -オレフィン (I))

R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ独立して表す炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、各種プロピル基 (「各種」とは、直鎖状およびあらゆる分岐鎖状を含むことを示し、以下同様である。) 各種ブチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基などが挙げられる。中でも炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 R^1 と R^3 が互いに連結して環を形成している場合の環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環などの炭素数 5 ~ 10 の飽和脂肪族環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましい。

R¹、R²およびR³としては、R¹およびR²のうちの少なくとも一方が水素原子であり、且つR³が炭素数1～10のアルキル基であることがさらに好ましく、R¹およびR²がいずれも水素原子であり、且つR³が炭素数1～10のアルキル基であることが特に好ましい。アルキル基としてより好ましいものは前述の通りである。

[0019] α -オレフィン(1)の具体例としては、

- (1) R¹、R²およびR³がいずれも水素原子であるプロピレン、
- (2) R¹およびR²が水素原子、且つR³が炭素数1～10のアルキル基である例としてのイソブテン、
- (3) R¹およびR²のうち的一方が水素原子、且つR³が炭素数1～10のアルキル基である例としての2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、
- (4) R¹、R²およびR³がいずれも炭素数1～10のアルキル基である例としての2,3-ジメチル-1-ブテン、
- (5) R²が水素原子、且つR¹とR³とが互いに連結して環を形成している例としてのメチレンシクロヘキサンなどが挙げられる。

[0020] 工程Aにおける α -オレフィン(1)の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して1～50モルが好ましく、3～30モルがより好ましく、3～20モルがさらに好ましい。 α -オレフィン(1)の使用量がホルムアルデヒド1モルに対して1モル以上であれば、目的とする γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率が向上し、50モル以下であれば、 α -オレフィン(1)の回収に要する設備が小さくなって工業的価値が向上するとともに、容積効率が向上し、生産性が向上する。

[0021] (ホルムアルデヒド)

工程Aにおいて、ホルムアルデヒドはそのまま用いてもよく、溶媒に溶解して使用してもよい。ホルムアルデヒドを溶解させる溶媒は特に限定されないが、入手容易性から水であること、つまりホルムアルデヒド水溶液を用い

ることが好ましい。この場合、容積効率の観点からホルムアルデヒドの濃度は高いことが好ましいが、濃度が高すぎると析出の問題が生じて取り扱いが難しくなることから、ホルムアルデヒド溶液のホルムアルデヒドの濃度は、通常10～70質量%、好ましくは30～60質量%である。

[0022] (溶媒)

工程Aの反応は、溶媒の存在下または非存在下に実施することができるが、溶媒の存在下に実施するのが好ましい。反応に悪影響を与えない限り用いる溶媒に特に制限はなく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、tert-ブチルアルコール等のアルコール；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテルなどの有機溶媒が挙げられる。

前述したホルムアルデヒドを水溶液として用いる場合、溶媒としてはアルコールが好ましく、炭素数3～10のアルコールがより好ましい。炭素数3～10のアルコールとしては、例えば、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブチルアルコール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、tert-アミルアルコール、ヘキサノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール等の脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロペンタノール等の脂環式アルコール；ベンジルアルコール等の芳香族アルコールなどが挙げられるが、これらに限定されない。 α -オレフィン(1)とホルムアルデヒドとを均一に溶解する観点から、前記の中でもイソプロパノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソアミルアルコール、tert-アミルアルコールが好ましく、tert-ブチルアルコールがより好ましい。

溶媒は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、本反応に悪影響を及ぼさない限りその他の溶媒を併用してもよい。

[0023] 溶媒の使用量は、ホルムアルデヒド1モルに対して0.5~20モルであることが好ましく、1~10モルであることがより好ましい。ホルムアルデヒド1モルに対して溶媒の使用量が0.5モル以上であれば、アルキルメージオキサンが副生するのを抑制でき、20モル以下であれば、分離回収するための蒸留設備の規模および熱源とするスチームや電力などの使用量を簡素化できるので工業的価値が向上する。

[0024] (反応条件等)

工程Aにおける反応温度は150~350℃が好ましく、200~330℃がより好ましく、240~310℃がさらに好ましい。150℃以上であれば反応速度が大きく、反応時間が短縮でき、350℃以下であれば、ホルムアルデヒドおよび生成した γ , δ -不飽和アルコールの分解反応が抑制され、目的とする γ , δ -不飽和アルコールの収率が向上する。

反応時間は反応温度により適宜決定されるが、通常1分~30分で反応は完結する。よって、後述するように連続式にて反応を行なう場合でも、反応管内の滞留時間は1分~30分でよい。

[0025] 工程Aにおける反応圧力は、通常 α -オレフィン(1)の反応温度における蒸気圧以上とすればよいが、所定温度において臨界条件を超える α -オレフィン(1)を用いる場合は、必要に応じて圧力の制御をすることが推奨される。反応圧力は、3~50MPaが好ましく、3~30MPaがより好ましく、5~30MPaがさらに好ましく、10~30MPaが特に好ましい。反応圧力が所定温度における α -オレフィン(1)の蒸気圧以上であれば、反応液中の α -オレフィン(1)の濃度が高くなり、反応速度および γ , δ -不飽和アルコールの選択率の向上をもたらす。また、反応圧力を50MPa以下に制御することによって、耐圧設備の建設コストが抑えられ、また、反応装置の破裂の危険性も低下する。

[0026] 工程Aでは、上記の反応温度、反応時間および反応圧力を制御できる反応

器を使用することが好ましい。また工程Aの反応は、バッチ式、セミバッチ式および連続式などのいかなる方法でも実施できる。中でも、ホルムアルデヒドの転化率、 γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率が高くなる連続式で反応を行なうことが好ましい。

連続式で反応を行なう場合の具体的且つ好ましい実施形態は次の通りである。所定温度に加熱した反応管に、 α -オレフィン(1)、ホルムアルデヒド水溶液および溶媒を所定比率で含有する混合溶液を所望の流速で送液する。反応管の出口につないだ冷却管の出口を所定圧力に保つように反応圧力を調整しておき、前記混合溶液を反応管内に所定時間滞留させ、反応管の出口から反応液を流出させながら反応を行なう。得られた反応液中に α -オレフィン(1)が残存している場合には、 α -オレフィン(1)を分取し、再度、原料として使用することが好ましい。

[0027] [工程A' (洗浄)]

本発明の製造方法では、工程Aの後、得られた反応液を洗浄する工程(工程A')を有してもよい。工程A'における洗浄方法は特に限定されないが、アルカリ水溶液と接触させる工程を有するアルカリ洗浄を行うことが好ましい。得られた反応液とアルカリ水溶液を接触させた後に分離することにより、副生成物として発生するギ酸およびギ酸エステルの除去と γ 、 δ -不飽和アルコールの収率向上を同時に達成できる。これは、得られた反応液中のギ酸およびギ酸エステルがいずれもギ酸塩となって除去されて γ 、 δ -不飽和アルコールの純度が高まること、また、反応液中のギ酸エステルはギ酸と γ 、 δ -不飽和アルコールとの縮合物であるため、分解により目的物である γ 、 δ -不飽和アルコールが形成されることによるものと推測される。ギ酸は、蒸留精製の際にその存在によって γ 、 δ -不飽和アルコールが高沸点化合物化し易くなること、およびギ酸エステルは、蒸留によって γ 、 δ -不飽和アルコールから分離することが困難であることが判明しており、本工程にてギ酸およびギ酸エステルの混入量を十分に低減できることの意義は大きい。

反応液をアルカリ水溶液と接触させる方法に特に制限はなく、例えば、（
i）攪拌装置を備えた容器に反応液とアルカリ水溶液とを導入し、両者を攪拌する方法（バッチ式）、（ii）塔内で反応液とアルカリ水溶液とを向流方式（好ましくは完全向流方式）にて連続的に接触させる方法（連続式）などを採用できる。

[0028] アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の酢酸塩、アルカリ金属の燐酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の酢酸塩およびアルカリ土類金属の燐酸塩から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。中でも、入手容易性、ギ酸およびギ酸エステルの除去効率、並びに γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

アルカリは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] 工程A'においてアルカリ洗浄を行う場合は、ギ酸およびギ酸エステルの除去効率、並びに γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率の観点から、アルカリの「水溶液」を用いる。アルカリ水溶液中のアルカリの濃度に特に制限はないが、取り扱い容易性の観点、並びにギ酸およびギ酸エステルの除去効率、並びに γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率の観点から、0.01~20モル/Lが好ましく、0.1~20モル/Lがより好ましく、0.1~10モル/Lがさらに好ましく、0.1~5モル/Lが特に好ましい。このようなアルカリ水溶液を前記反応液と接触することにより、得られる溶液中の水溶液のpHを9~13とするが、好ましくは10~13、より好ましくは11~13、さらに好ましくは12~13に調整する。このように、アルカリ水溶液と前記反応液とを接触させて得られる溶液中の水溶液のpHは、ギ酸およびギ酸エステルの除去効率、並びに γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率の観点からpH9未満では不十分であり、それより強いアルカリ性を示す必要がある。

[0030] 反応液とアルカリ水溶液とを接触させる際の温度に特に制限はないが、ギ酸およびギ酸エステルの除去効率、並びに γ 、 δ -不飽和アルコールの選択率および収率の観点から、 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $35\sim 85^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

反応液とアルカリ水溶液との接触時間は、十分に原料液中のギ酸とそのギ酸由来のエステルを取り除くことができればどのような長さであってもよいが、好ましくは2分～600分、より好ましくは5分～500分である。なお、前述の完全向流方式を採用する場合には、塔内に存在する時間が2分～600分（好ましくは5分～500分、より好ましくは30分～500分）となるように調整するのが好ましい。

[0031] アルカリ洗浄を経た反応液は、不純物であるギ酸の含有量が極めて少ないため、ギ酸による装置の腐食の心配がなく、且つ、例えば蒸留精製する際に γ 、 δ -不飽和アルコールがギ酸によって高沸点化合物化するおそれもなく、収率を高く維持できる。

[0032] (精製)

工程Aおよび必要に応じて工程A'を経た後、精製によってより高純度の γ 、 δ -不飽和アルコールが得られる。

[0033] 該精製方法に特に制限はなく、有機層を分取した後にカラムクロマトグラフィなどによって精製してもよいが、工業的に連続的に実施する場合には、蒸留精製が好ましい。蒸留精製する場合、蒸留塔の理論段数は、好ましくは $10\sim 60$ 、より好ましくは $10\sim 40$ 、さらに好ましくは $10\sim 30$ である。また、還流比は、好ましくは $0.5\sim 1.5$ 、より好ましくは $0.7\sim 1.2$ である。蒸留精製する際の加熱温度や圧力に特に制限はないが、例えば、 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ で $3\sim 10\text{ kPa}$ にて蒸留精製することが好ましく、 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ で $3\sim 7\text{ kPa}$ にて蒸留精製することがより好ましい。

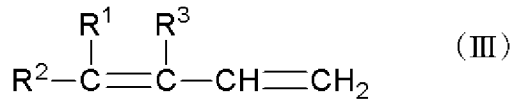
[0034] 蒸留精製は、1本の蒸留塔を用いた1回の蒸留操作によって高純度の γ 、 δ -不飽和アルコールを得ることもできるし、2本以上の蒸留塔を用いた複数回の蒸留操作によって2回以上に分けて段階的に不純物を分離し、徐々に

γ , δ -不飽和アルコールの純度を高めていってもよい。

[0035] [工程B]

工程Bは、工程Aおよび場合により工程A'により得られた γ , δ -不飽和アルコールを、酸性触媒の存在下で脱水させて、下記一般式(III)

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記定義のとおりである。)

で示される共役ジエンを製造する工程である。

[0036] (酸性触媒)

酸性触媒としては、燐酸、亜燐酸、硝酸、硫酸、塩化水素、臭化水素、フッ化水素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、ホウ酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸などが挙げられる。これらの中でも、共役ジエンの選択率の観点から、燐酸、硫酸、ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸が好ましく、燐酸がより好ましい。

[0037] 酸性触媒は、反応系内に高沸点副生成物が発生することを抑制する観点から、水溶液として使用することが好ましい。反応系内の酸性触媒の濃度は、好ましくは0.2~10質量%、より好ましくは0.5~8質量%、より好ましくは1~5質量%、さらに好ましくは1~4質量%である。反応系内の酸性触媒の濃度がこの範囲であれば、高沸点副生成物の生成が抑制され、共役ジエンの選択率を高くすることができるとともに、 γ , δ -不飽和アルコールの転化率を高く維持することができる。なお、酸性触媒水溶液は、通常、反応開始前に反応器へ仕込んでおくことが好ましく、その時の酸性触媒水溶液の酸性触媒濃度が前記範囲であることが好ましい。

[0038] (水)

工程Bにおける反応では、 γ , δ -不飽和アルコールと共に水を反応器へ

供給することが好ましい。これによって、反応系内の酸性触媒の濃度の変動を抑制し、同時に、反応系内の圧力を一定値に維持し易くすることができる。反応器への水の供給速度は、工業的に安定して生産する観点から、 γ 、 δ -不飽和アルコールの供給速度に対して一定範囲の比率になるよう調整することが好ましい。この観点から、{水の供給速度 (モル/時) / γ 、 δ -不飽和アルコールの供給速度 (モル/時)} は通常 0.8~1.2 であり、好ましくは 0.8~1.0 であり、より好ましくは 0.9~0.9 であり、さらに好ましくは 1~0.8 であり、特に好ましくは 2~0.7 であり、最も好ましくは 4~0.6 である。

使用する水としては特に制限は無く、例えばイオン交換水や蒸留水を好適に用いることができる。また、反応で生成する水を回収して用いても良い。

[0039] (反応条件等)

工程 B における反応温度は、135~210℃である。135℃以上であれば反応速度が大きく、共役ジエンを高い選択率で得ることができ、210℃以下であれば、生成した共役ジエンの副反応が抑制され収率低下を防げること、また熱源の使用量を抑制できることから工業的価値が向上する。反応温度は 135~200℃が好ましく、135~195℃がより好ましい。

[0040] 反応温度を上記高温状態に保持するため、反応圧力は通常 0.35~1.6 MPa とする。反応圧力は、好ましくは 0.5~1.4 MPa、より好ましくは 0.5~1.2 MPa、さらに好ましくは 0.5~1.0 MPa である。反応圧力が 0.35 MPa 未満であると、反応温度を 135℃以上にすることが困難となる。

[0041] 工程 B における反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下に実施することが好ましく、不活性ガスによってある程度反応系内を加圧しておくことが好ましい。反応が始まると、生成した共役ジエンおよび水の影響により反応器内の圧力が高まり続ける。そこで、適宜、ガスを放出することによって、反応圧力が前記範囲内になるように調整する。

[0042] 工程 B において γ 、 δ -不飽和アルコールと水は、反応圧力および反応成

績を安定させる観点から、前記所定比率にて反応器へ連続的に供給し、かつ、生成した共役ジエンおよび水を連続的に反応系外へ留出させることが好ましい。なお、水としては、(i) 酸性触媒水溶液の水、(ii) 脱水反応によって生じる水、(iii) γ , δ -不飽和アルコールと共に反応器へ供給する水、そして(iv) 反応器から留出させる水があるが、反応成績を安定化させる観点から、反応系内の水の量が常時ほぼ一定となるように種々の反応条件を調節することが好ましい。

[0043] 反応開始時は、反応器内の圧力が所定値になるまで反応系内を密閉しておき、目的の圧力になった時点で、その圧力を保持するようにガス（窒素、共役ジエンおよび水蒸気を含むガス）を反応系外へ放出して調整することにより、反応器内の圧力を所定値に保持することができる。

[0044] 反応器から留出する共役ジエンおよび水の合計留出速度（但し、留出後に冷却して得られる液体状のものに換算した値。）は、反応器へ供給する γ , δ -不飽和アルコールおよび水の合計供給速度の0.8~1.2倍質量であることが好ましく、0.9~1.1倍質量であることがより好ましい。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されない。

なお、各例において、ガスクロマトグラフィー分析は以下の条件にて実施した。

[ガスクロマトグラフィー分析条件]

分析機器：GC14A（株式会社島津製作所製）

検出器：FID（水素炎イオン化型検出器）

使用カラム：DB-1（30m，膜厚5 μ m）（J&W Scientific社製）

分析条件：注入口温度280 $^{\circ}$ C、検出器温度280 $^{\circ}$ C

昇温条件：〈 γ , δ -不飽和アルコール〉70 $^{\circ}$ C（0分保持）→（5 $^{\circ}$ C/分で昇温）→250 $^{\circ}$ C（4分保持）、〈共役ジエン〉40 $^{\circ}$ C（10分保持）

→ (5°C/分で昇温) → 250°C (4分保持)

[0046] <実施例1>

[工程A]

280°Cに加熱した内径2mm、長さ3180mm (内容量10mL) のステンレス製反応管に、ホルムアルデヒド2.4質量%、水2.4質量%、イソブテン66.1質量%およびtert-ブチルアルコール (有機溶媒) 29.1質量%からなる混合溶液を1mL/分で送液した。ここで、該混合溶液中のイソブテン : tert-ブチルアルコール : ホルムアルデヒド (モル比) は、15 : 5 : 1であり、混合溶液の滞留時間は10分間である。反応管の出口を内径2mmおよび長さ2,000mmの冷却管につなぎ、冷却管の出口圧力を20MPaに保ち、反応液を流出させた。

得られた反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、ホルムアルデヒドの転化率は81.6%、3-メチル-3-ブテン-1-オールの選択率は90.5%であった。また、副生成物であるギ酸は1.4%、ギ酸エステルは0.8%であった。

[0047] [工程A']

工程Aで得られた反応液100gに1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を12mL (水酸化ナトリウム12mmol相当) 加えて、70°Cで5分攪拌した。有機層 (上層) についてガスクロマトグラフィー分析を行なったところ、ギ酸、および3-メチル-3-ブテン-1-オールのギ酸エステルは、いずれも有機層には残存していなかった。

アルカリ洗浄後の有機層 (上層) を、理論段数20、還流比1、バス温度140°Cおよび圧力5.3kPaの条件で蒸留精製を行なったところ、純度99.4質量%の3-メチル-3-ブテン-1-オールが蒸留収率95.0%で得られた。

[0048] [工程B]

ハステロイ製の500mLオートクレーブに1.8質量%燐酸水溶液300gを入れ、オートクレーブ内を窒素置換した後に、窒素にて0.7MPa

に加圧し、加熱と攪拌（1000回/分）を開始した。内温が170℃になったところで、工程A'で得られた3-メチル-3-ブテン-1-オールを75.9g/時、水を79.4g/時〔水/3-メチル-3-ブテン-1-オール=5.0/1.0（モル比）〕にてオートクレーブ内へ供給した。

内圧が0.85MPaになったところで、当該圧力を保つようにオートクレーブ内のガスの放出を開始した。放出したガスを、オートクレーブに付属しているコンデンサで連続的に冷却して反応生成物を凝集し、該反応生成物をタンクに受け入れながら、4時間連続で運転を行った。

タンク内の有機層および反応器内の反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、3-メチル-3-ブテン-1-オールの転化率は98.2%、イソプレンの選択率は93.1%であった。また、副生成物であるイソブテンの選択率は1.9%、2-メチル-3-ブテン-2-オールの選択率は0.6%、3-メチル-1,3-ブタンジオールの選択率は0.3%、メチルイソプロピルケトンの選択率は0.9%、イソプレン二量体の選択率は2.8%であった。結果を表1に示す。

[0049] <実施例2～7および比較例1>

実施例1の工程Bにおいて、燐酸濃度、反応温度、反応圧力、水と3-メチル-3-ブテン-1-オールの比率、3-メチル-3-ブテン-1-オールおよび水の供給速度を表1に示すとおりに変更したこと以外は同様に操作を行なった。結果を表1に示す。

[0050]

[表1]

			実施例							比較例
			1	2	3	4	5	6	7	1
反応条件	酸性触媒	磷酸濃度(質量%)	1.8	1.8	1.8	2.8	4.5	1.8	1.8	1.8
		使用量(g)	300	300	300	300	300	300	300	300
	水/3-メチル-3-ブテン-1-オール (モル比)		5.0	3.0	3.5	3.1	3.1	3.1	0.0	3.0
	3-メチル-3-ブテン-1-オール 供給速度(g/時)		75.9	78.0	74.2	75.1	75.9	73.4	75.1	75.1
	水供給速度(g/時)		79.4	49.0	54.0	48.0	49.0	47.4	0.0	47.4
	反応温度(°C)		170	170	160	160	140	190	170	120
	反応圧力(MPa)		0.85	0.82	0.65	0.66	0.36	1.10	0.82	0.20
反応成績	3-メチル-3-ブテン-1-オール転化率(%)		98.2%	98.0%	98.7%	99.0%	97.0%	99.3%	99.0%	93.0%
	選択率	イソブレン	93.1%	91.3%	91.7%	91.5%	83.5%	89.8%	85.4%	72.3%
		イソブチレン	1.9%	2.1%	2.0%	1.7%	1.3%	2.5%	2.1%	1.1%
		2-メチル-3-ブテン-2-オール	0.6%	0.8%	0.6%	0.6%	1.4%	0.6%	0.8%	0.5%
		3-メチル-1,3-ブタジオール	0.3%	0.3%	0.7%	0.4%	5.0%	0.1%	0.2%	12.3%
		メチルイソプロピルケトン	0.9%	0.8%	0.9%	0.7%	0.3%	0.9%	0.8%	0.5%
		イソブレン二量体	2.8%	3.1%	2.7%	3.6%	4.3%	4.0%	5.3%	3.9%

[0051] <実施例 8 ~ 10>

実施例 1 の工程 B において、酸性触媒の種類を表 2 に示すとおりに変更した
こと以外は同様に操作を行なった。結果を表 2 に示す。

[0052] [表2]

			実施例			
			8	9	10	11
反応条件	酸性触媒	種類	硫酸	ホウ酸	p-トルエン スルホン酸	メタン スルホン酸
		濃度(質量%)	1.8			
	水/3-メチル-3-ブテン-1-オール (モル比)		5.0			
	3-メチル-3-ブテン-1-オール 供給速度(g/時)		75.9			
	水供給速度(g/時)		79.4			
	反応温度(°C)		170			
	反応圧力(MPa)		0.85			
反応成績	3-メチル-3-ブテン-1-オール転化率(%)		98.2%	97.5%	97.7%	97.1%
	選択率	イソブレン	90.9%	90.8%	90.3%	90.0%
		イソブチレン	1.8%	1.9%	2.0%	2.1%
		2-メチル-3-ブテン-2-オール	0.5%	0.7%	0.8%	0.7%
		3-メチル-1,3-ブタジオール	0.3%	0.3%	0.3%	0.4%
		メチルイソプロピルケトン	0.8%	0.9%	0.8%	0.9%
イソブレン二量体	3.9%	4.0%	3.9%	4.2%		

[0053] 本発明の製造方法により、 α -オレフィンとホルムアルデヒドとから γ 、 δ -不飽和アルコールを90.5%の選択率で得られ、蒸留収率95.0%で精製し、続く脱水反応では最高で93.1%の選択率で共役ジエンが得られた。トータルの選択率は80.0%であり、高選択率で目的の共役ジエンを製造することが可能であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の製造方法により得られる共役ジエンは、各種化学品およびポリマー原料などとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] α -オレフィンとホルムアルデヒドとを反応させて γ , δ -不飽和アルコールを製造する工程Aと、酸性触媒水溶液の存在下、 γ , δ -不飽和アルコールを135～210℃にて脱水反応させる工程Bを有する、共役ジエンの製造方法。
- [請求項2] 前記工程Aにおいて、溶媒を共存させる、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記溶媒がアルコールである、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記 α -オレフィンがイソブテンであり、かつ前記 γ , δ -不飽和アルコールが3-メチル-3-ブテン-1-オールである、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記工程Bにおいて、 γ , δ -不飽和アルコールと水を共に反応器へ連続的または断続的に供給し、かつ生成した共役ジエンおよび水を連続的または断続的に反応系外へ取り出すことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] {水の供給速度(モル/時) / γ , δ -不飽和アルコールの供給速度(モル/時)} が0.5～1.2である、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記酸性触媒が燐酸である、請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記脱水反応における反応圧力が0.35～1.6MPaである、請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C1/24(2006.01)i, C07C11/18(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)
C07C1/24, C07C11/18, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-14105 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 August 1972 (04.08.1972), claims; page 1, lower left column, line 10 to lower right column, line 20; page 3, upper right column, line 6 to page 4, upper left column, line 8; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 7-285899 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), claims; paragraphs [0001], [0009]; examples (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 July 2016 (13.07.16)	Date of mailing of the international search report 26 July 2016 (26.07.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 47-1714 A (Badische Anilin-& Soda-Fabrik AG.), 28 January 1972 (28.01.1972), claims; page 1, lower left column, line 16 to page 2, lower left column, line 1; page 3, upper left column, lines 2 to 12; page 3, upper right column, lines 3 to 15; examples (Family: none)	1-8
A	JP 59-184137 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 October 1984 (19.10.1984), claims; examples & US 4511751 A claims; examples	1-8
A	WO 2004/087625 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims; examples & JP 3917163 B & US 2007/0106104 A1 claims; examples & US 7442844 B2 & EP 1614671 A1 & CN 1768020 A & RU 2005133453 A	1-8
A	JP 2013-75877 A (Kuraray Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; examples (Family: none)	1-8
P,A	WO 2015/186699 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 December 2015 (10.12.2015), claims; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C07C1/24(2006.01)i, C07C11/18(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（IPC））
 Int.Cl. C07C1/24, C07C11/18, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）
 CPlus (STN), REGISTRY (STN)

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 47-14105 A（住友化学工業株式会社）1972.08.04, 特許請求の範囲、1頁左下欄10行目-右下欄20行目、3頁右上欄6行目-4頁左上欄8行目、実施例（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 7-285899 A（株式会社クラレ）1995.10.31, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0009】、実施例（ファミリーなし）	1-8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.07.2016	国際調査報告の発送日 26.07.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 水島 英一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3443
	4H 3968

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
Y	JP 47-1714 A (バーデイツシエ・アニリン・ウント・ソーダ・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト) 1972.01.28, 特許請求の範囲、1頁左下欄16行目－2頁左下欄1行目、3頁左上欄2行目－12行目、3頁右上欄3行目－15行目、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-184137 A (株式会社クラレ) 1984.10.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 4511751 A, Claims, Examples	1-8
A	WO 2004/087625 A1 (株式会社クラレ) 2004.10.14, 請求の範囲、実施例 & JP 3917163 B & US 2007/0106104 A1, Claims, Examples & US 7442844 B2 & EP 1614671 A1 & CN 1768020 A & RU 2005133453 A	1-8
A	JP 2013-75877 A (株式会社クラレ) 2013.04.25, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2015/186699 A1 (株式会社クラレ) 2015.12.10, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8