

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4826709号  
(P4826709)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07C 29/141</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	29/141
<b>C07C 29/74</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	29/74
<b>C07C 29/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	29/80
<b>C07C 31/125</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	31/125
<b>C07B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B	61/00 300

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-69776 (P2005-69776)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成17年3月11日(2005.3.11)	(72) 発明者	大田 博文 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社内
(65) 公開番号	特開2005-298488 (P2005-298488A)	(72) 発明者	川崎 弘貴 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社内
(43) 公開日	平成17年10月27日(2005.10.27)		
審査請求日	平成19年10月11日(2007.10.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-73958 (P2004-73958)		
(32) 優先日	平成16年3月16日(2004.3.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査		審査官	安田 周史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製アルコールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルデヒドをアルドール縮合及び脱水して対応する縮合物とする縮合工程、該縮合物を水素添加して粗アルコールとする水添工程、及び該粗アルコールを蒸留して精製アルコールを得る精製工程の各工程を含むアルコールの製造方法において、水添工程を少なくとも2種類の触媒を用いて行うことで、粗アルコール中の環内に炭素-炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物の濃度を低減し、環内に炭素-炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物の濃度が200wtppm以下の粗アルコールを精製工程に供給することを特徴とする精製アルコールの製造方法。

【請求項2】

アルデヒドがノルマルブチルアルデヒドであり、縮合物が2-エチルヘキサナールであり、アルコールが2-エチルヘキサノールである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

環内に炭素-炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物の濃度が100wtppm以下の粗アルコールを精製工程に供給することを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

環内に炭素-炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物がピラン環またはジヒドロピラン環を有する化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 5】

縮合工程で得られた縮合物を蒸留して、高沸点物の含量を低減させたのち、高沸点物の濃度が低減した縮合物を水添工程に供給する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】

水添工程を気相水添工程と、これとは異なる触媒を用いた液相水添工程との 2 段階で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 7】

精製工程により得られる精製アルコールの硫酸着色試験が 3 0 A P H A 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アルデヒドの縮合及び脱水反応によりその縮合体を製造し、これを水添することによりアルコールを製造する方法に関し、より詳細には、ノルマルブチルアルデヒド ( N B D ) の縮合及び脱水反応により 2 - エチルヘキサノール ( E P A ) を製造し、これを水添することにより 2 - エチルヘキサノール ( 2 E H ) を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノルマルブチルアルデヒド ( N B D ) からの 2 - エチルヘキサノール ( 2 E H ) の製造は、工業的に大規模に実施されている。このプロセスは、N B D 2 分子をアルドール縮合及び脱水して 2 - エチルヘキサノール ( エチルプロピルアクロレイン、E P A ) を得る N B D 縮合工程、得られた E P A を水素と反応させて粗 2 E H を得る E P A 水添工程、及び粗 2 E H を所望の純度まで精製して 2 E H 製品を得る 2 E H 精製工程から構成されている。粗 2 E H の精製は主として蒸留により行われている。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

市場で取引される工業製品としての 2 E H 等のアルコールは、高純度であることが要求されることはもちろんであるが、硫酸着色試験における着色が少ないことも要求されている。

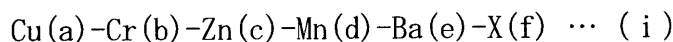
30

従来、2 E H の硫酸着色試験の成績を悪化させる物質としては、2 - エチルヘキサノール ( 2 H A ) 等のアルデヒドや 2 - エチルヘキサノール等の不飽和アルコールが知られている。例えば、特許文献 1 には、アルデヒドを気相で水素と反応させて、対応する飽和アルコールを製造する方法において、水素化触媒として、下記一般式 ( i ) で表わされる成分を含有する触媒前駆体組成物の還元物を用いることによって、2 E H 中の不飽和アルコールを低減する方法が開示されている。

## 【0004】

## 【化 1】

40



## 【0005】

( 式中、X は周期律表第 8 族又は第 4 A 族の遷移金属を表し、a ~ f は各成分を酸化物に変換した場合の含有量を表し、a は 2 0 ~ 5 0 重量%、b は 0 ~ 5 0 重量%、c は 0 ~ 5 0 重量%、d は 0 . 1 ~ 5 . 0 重量%、e は 0 . 1 ~ 5 . 0 重量%、f は 0 . 0 1 ~ 3 . 0 重量%を示す。 )

50

しかしながら、アルデヒドや不飽和アルコールが除去された 2 E H でも、硫酸着色試験の成績が不良なことがある。従って本発明は、硫酸着色試験で良好な成績をおさめる精製アルコール（特に 2 E H）の製造方法を提供しようとするものである。

【特許文献 1】特開平 8 - 3 0 8 4 号公報

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らの検討によれば、ピラン環やジヒドロピラン環のようなヘテロ環内に炭素 - 炭素二重結合を有する化合物がアルコール中に存在していると、アルコールの硫酸着色試験の成績が悪化する。これらの化合物とアルコールとは蒸留により若干の分離は可能であるものの、通常の蒸留では極めて分離が困難であり、精製処理に供する粗アルコール中に  
10  
おけるこれらの化合物の存在量を低下させておくことが重要である。硫酸着色試験において良好な成績を示すアルコールを製品として取得するには粗アルコール中のこれらの化合物濃度を 2 0 0 w t p p m 以下、特に 1 0 0 w t p p m 以下にしておくのが望ましい。本発明者らの検討によれば、粗アルコール中におけるこれらの化合物の存在量を低下させる方法の一つは、アルデヒドの縮合・脱水により得られた反応生成物を蒸留して縮合物を留  
出物として取得することにより高沸点物を分離し、水添工程に供給することである。また、縮合物の水添を接触水添とこれとは異なる触媒を用いる接触水添の 2 段階で行っても、粗アルコール中のこれらの化合物の存在量を低下させることができる。

【 0 0 0 7 】

本発明はこのような知見に基づいて達成されたもので、本発明の要旨は下記（ 1 ） ~ （  
20  
8 ）に存する。

（ 1 ） アルデヒドをアルドール縮合及び脱水して対応する縮合物とする縮合工程、  
該縮合物を水素添加して粗アルコールとする水添工程、及び  
該粗アルコールを蒸留して精製アルコールを得る精製工程  
の各工程を含むアルコールの製造方法において、環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素  
ヘテロ環を有する化合物の濃度が 2 0 0 w t p p m 以下の粗アルコールを精製工程に供給  
することを特徴とする精製アルコールの製造方法。

【 0 0 0 8 】

（ 2 ） アルデヒドがノルマルブチルアルデヒドであり、縮合物が 2 - エチルヘキセナ  
ールであり、アルコールが 2 - エチルヘキサノールである上記（ 1 ）に記載の製造方法。  
30

（ 3 ） 環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物の濃度が 1  
0 0 w t p p m 以下の粗アルコールを精製工程に供給することを特徴とする上記（ 1 ）又  
は（ 2 ）に記載の製造方法。

【 0 0 0 9 】

（ 4 ） 環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物がピラン環  
またはジヒドロピラン環を有する化合物であることを特徴とする上記（ 1 ） ~ （ 3 ）のい  
ずれかに記載の製造方法。

（ 5 ） 縮合工程で得られた縮合物から高沸点物の含量を低減させたのち水添工程に供給  
することを特徴とする上記（ 1 ） ~ （ 4 ）のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 1 0 】

（ 6 ） 水添工程を少なくとも 2 種類の触媒を用いて行うことを特徴とする上記（ 1 ）  
~ （ 5 ）のいずれかに記載の製造方法。  
40

（ 7 ） 水添工程を気相水添工程と、これとは異なる触媒を用いた液相水添工程との 2  
段階で行うことを特徴とする上記（ 1 ） ~ （ 5 ）のいずれかに記載の製造方法。

（ 8 ） 精製工程により得られる精製アルコールの硫酸着色試験が 3 0 A P H A 以下で  
あることを特徴とする上記（ 1 ） ~ （ 7 ）のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、硫酸着色試験の結果の良好な精製アルコールを製造することができる  
。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明においては、まず、アルデヒドをアルドール縮合及び脱水反応させて縮合物とする。アルデヒドとしては、特に限定されるものではなく、少なくとも炭素数が3以上であり、通常は炭素数が3～10の飽和アルデヒドが用いられる。飽和アルデヒドには直鎖状及び側鎖状アルデヒドが含まれ、具体的にはプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレリルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、ノニルアルデヒド等が挙げられ、好ましくはブチルアルデヒド、バレリルアルデヒドであり、特に好ましくはノルマルブチルアルデヒドである。また縮合物としては、前記アルデヒドの対応する縮合物が挙げられる。具体的には2-メチルペンテナール、2-エチルヘキサナール、2-プロピルヘプテナール等が挙げられ、好ましくは2-エチルヘキサナール、2-プロピルヘプテナールであり、特に好ましくは2-エチルヘキサナール(エチルプロピルアクロレイン)である。この縮合反応及び脱水は、公知の方法により行うことができ、通常は、アルカリ水溶液、例えば1～5wt%の水酸化ナトリウム水溶液を触媒とし、通常80～100℃で反応させることにより行われる。

10

## 【0013】

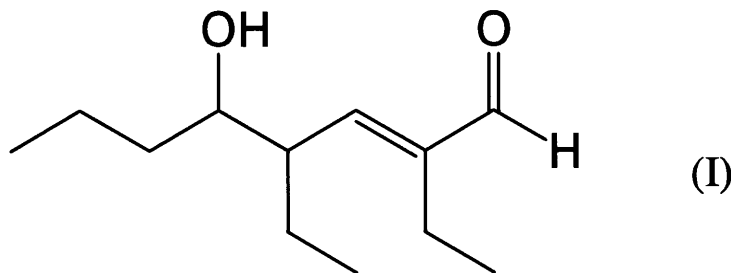
反応液はアルカリ水溶液からなる水相と縮合物からなる油相に分離し、水相は触媒として循環使用する。

本発明者らの検討によれば、縮合工程で得られたアルコール中には、環内に炭素-炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物が含まれる。具体的には、出発アルデヒドがノルマルブチルアルデヒドの場合、縮合工程で得られた2-エチルヘキサナール中には、3分子のNBDが縮合して生成したと考えられる下記(I)のアルデヒド化合物が含まれる。

20

## 【0014】

## 【化2】



30

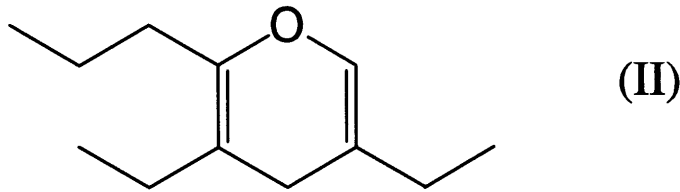
## 【0015】

この化合物は、次いで行われる水添工程において、下記(II)のピラン環を有する化合物となり、さらに(II)の化合物の一部は、水添されて下記(III)のジヒドロピラン環を有する化合物となると推察される。そして、これらの化合物は極めて微量でもアルコールの硫酸着色試験の成績を著しく悪化させる。

40

## 【0016】

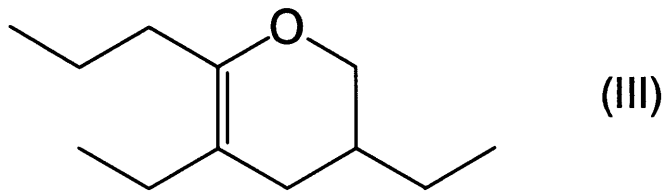
## 【化3】



10

## 【0017】

## 【化4】



20

## 【0018】

環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（上記（II）、（III）の化合物）は水添により対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物に変化させることができる。そして生成したテトラヒドロピラン環を有する化合物はアルコールの硫酸着色試験の成績を悪化させない。しかし、通常の縮合物（2 - エチルヘキサール）の水添条件では、環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（（II）、（III）の化合物）を完全にテトラヒドロピラン環を有する化合物まで水添することは困難である。従って、NBDの縮合反応及び脱水により得られた高沸物（上記（I）の化合物）を含む縮合物（2 - エチルヘキサール）をそのまま水添した場合には、生成する粗アルコール（2EH）中にはテトラヒドロピラン環にまで水添されなかった環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（上記（II）、（III）の化合物）が残留している。そしてこれらの化合物は通常の蒸留によってはアルコール（2EH）から分離されないので、製品のアルコール（2EH）に混入し、その硫酸着色試験の成績を悪化させる。従って、精製工程に供給するアルコール（2EH）中の環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環またはジヒドロピラン環を有する化合物）の合計濃度は200wtppm以下、好ましくは100wtppm以下、特に好ましくは50wtppm以下に低減しておくのが望ましい。

30

## 【0019】

粗アルコール中の環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環またはジヒドロピラン環を有する化合物）の濃度を低減させる方法としては、精留、フラッシュ蒸留、などの蒸留が挙げられる。具体的には、アルデヒドの縮合工程で得られた縮合物を蒸留して縮合により生成した高沸物（上記（I）の化合物）を他の高沸物と共に縮合物から分離し、高沸物の濃度が低減した縮合物を次の水添工程に供給する方法が挙げられる。蒸留は、例えば、段数が5～20段程度の蒸留塔を用い、塔頂温度80～200、塔頂圧力90mmHg～常圧で行うことができるが、その際、還流比0.2～1.0、好ましくは0.2～5で行い、或いは、蒸留塔塔底から供給量の3%～10%をバージすることにより、縮合工程で得られた縮合物から高沸点物の除去率を98%以上とすればよい。高沸物を含む縮合物を水添工程に供給すると、工程中において高沸物から環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（上記（II）、（III）の化合物）が生成する可能性があるが、高沸物の濃度を低減させた縮合物を水添に供給

40

50

すると、水添工程において環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（上記（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）が生成するのを回避することができる。

【 0 0 2 0 】

高沸物の濃度を低減させた縮合物の水添反応は、気相又は液相のいずれでも行うことができ、触媒としては、珪藻土、ゼオライト、アルミナ、活性炭などの担体に、ニッケル、クロム、銅、パラジウムなどの活性成分を担持したものをを用いればよい。なかでも珪藻土にニッケルおよびクロムを担持させたものや、クロム、銅、亜鉛、マンガン、バリウムなどの酸化物を還元したものをを用いるのが好ましい。反応の温度及び圧力は、40～200、常圧～15.0 MPa程度の範囲から用いる触媒や反応方式に応じて選択すればよい。

10

【 0 0 2 1 】

粗アルコール中の環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環又はジヒドロピラン環を有する化合物）の濃度を低減させる他の方法は、縮合物（2 - エチルヘキセナール）の水添に際し、縮合により生成した高沸物（前記（Ⅰ）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（前記（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物にまで水添することである。しかし、1種類の触媒を用いた水添で、縮合物（2 - エチルヘキセナール）のアルコール（2EH）への水添と、縮合により生成した高沸物（前記（Ⅰ）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（前記（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）の対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物への水添とを同時に効率よく行うのは困難である。従って、縮合物（2 - エチルヘキセナール）の水添工程で縮合により生成した高沸物（前記（Ⅰ）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（前記（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物にまで水添するには、縮合物（2 - エチルヘキセナール）の水添に適した条件と、ピラン環やジヒドロピラン環を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物にまで水添するのに適した条件になるように、それぞれ触媒、温度、圧力などの反応条件を設定すればよい。

20

【 0 0 2 2 】

上記の反応条件としては、例えば、第1段目の水添反応をCu - Cr系の触媒を用いて、100～200、常圧～15.0 MPaで行い、引続き第2段目の水添反応をNi系の触媒を用いて、50～150、2.0～5.0 MPaで行う方法や、第1段目の水添反応をNi - Cr系の触媒を用いて、100～200、常圧～15.0 MPaで行い、引続き第2段目の水添反応をPd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の触媒を用いて、50～150、2.0～5.0 MPaで行う方法が挙げられる。第一段目、第二段目の水添反応は、それぞれ独立して気相水添であっても液相水添であってもよいが、具体的には「第一段目の水添反応が気相反応であり、第二段目の水添反応が気相反応である方法」、「第一段目の水添反応が液相反応であり、第二段目の水添反応が液相反応である方法」、「第一段目の水添反応が気相反応であり、第二段目の水添反応が液相反応である方法」等が挙げられ、熱回収の観点からは第1段目の水添反応を気相で行うほうが好ましく、副生物の生成の低減という観点からは第2段目の水添反応を液相のマイルドな条件で行うほうが好ましい。

30

40

【 0 0 2 3 】

なお、第2段目の水添反応は、反応器としては固定床を有する反応器を用い、触媒層の途中まで「縮合物を水添するのに適した条件」で水添反応を行い、触媒層の途中から「縮合により生成した高沸物（前記（Ⅰ）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物へ水添するのに適した条件」で水添反応を行う必要がある。具体的には、「縮合により生成した高沸物（前記（Ⅰ）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）の化合物）を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物へ水添するのに適した条件」にしなければならない位置における温度が、必要な温度になるように第2段目の反応器への供給温度を調整した

50

り、「縮合により生成した高沸物（前記（I）の化合物）や環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（（II）、（III）の化合物）を対応するテトラヒドロピラン環を有する化合物へ水添するのに適した条件」となる部分での滞留時間が、必要な滞留時間を維持できるように触媒量を調整したりすることにより、達成できる。この操作により縮合物の水添率を上げ（具体的には98%以上）、かつ環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環またはジヒドロピラン環を有する化合物）の濃度を目標値以下にすることが可能である。

#### 【0024】

なお、上記において「触媒層の途中」とは、具体的には縮合物の水添率が98%以上となり、その位置以降での触媒との接触時間が液相水添では5分以上、気相水添では0.3秒以上となるような位置である。上記の各々の水添に適した条件へのコントロールは、反応器入口の温度を調整したり、溶剤を追加して除熱を行ったりすればよい。

また、液相水添の場合には、反応器内での偏流を抑制する為に、反応器内の空塔線速度を10m/時以上にすることが好ましい。

#### 【0025】

上記いずれの方法による場合でも、水添により得られた粗アルコール（2EH）の環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環又はジヒドロピラン環を有する化合物）の濃度は200wtppm以下、特に100wtppm以下にすることができ。本発明では、このような環内に炭素 - 炭素二重結合を有する含酸素ヘテロ環を有する化合物（ピラン環またはジヒドロピラン環を有する化合物）の含有量の少ない粗アルコール（2EH）を蒸留して製品の精製アルコール（2EH）を取得する。本発明においては、この蒸留にかけられる前のアルコールを「粗アルコール」といい、粗アルコールを蒸留して精製アルコールを得る工程が、本発明における「精製工程」であり、蒸留により得られたアルコールが本発明における「精製アルコール」である。なお、本発明における蒸留とは、精留、フラッシュ蒸留等を挙げることができる。この蒸留は常法により行えばよく、例えば、段数20～50段の蒸留塔を用い、塔頂圧力50mmHg～常圧で、留出する精製2EHの純度が99.5%以上、好ましくは99.8%以上となるように行えばよい。ただし、この蒸留の操作圧力は、蒸留塔での副生成物の生成、またより安価な低圧蒸気を使用して蒸留を行うためには、より高真空下で行われるのが望ましい。

#### 【0026】

本発明によれば、硫酸着色試験による着色が30APHA以下、特に20APHA以下の精製2EHを容易に得ることができる。なお、硫酸着色試験は下記の方法によるものとする。

乾燥した300mlの共栓付平底フラスコに試料100mlを入れる。試料を攪拌しながら30以下の室温で98wt%の濃硫酸8mlを2ml/分の速度で加えた後、フラスコに栓をして98±2の水浴中に2時間浸しておく。水で室温まで冷却した後、試料100mlを内径25mm、高さ270mmの平底のガラス製比色管に入れ、同様の比色管に100mlのAPHA色標準液を入れたものと目視により比較し、試料と同じ色を示す色標準液のAPHA値を測定値とする。

#### 【0027】

なお、APHA色標準液は、以下に示す成分を蒸留水で溶解して正確に1000mlとしたものを作製し、これをAPHA500とする。

塩化白金酸カリウム（ $K_2PtCl_6$ ） 1.245g

塩化コバルト（ $CoCl_2/6H_2O$ ） 1.000g

98%濃硫酸 100ml

蒸留水でこのAPHA500の色標準液を希釈して、種々のAPHA値の色標準液を作製する。例えば、APHA500の色標準液を蒸留水を用いて容量を2倍にすると、APHA250の色標準液が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0028】

10

20

30

40

50

実施例により本発明を具体的に説明する。

<実施例 1 >

ノルマルブチルアルデヒドを 2 w t % の水酸化ナトリウム水溶液と混合し、90 で反応させた。反応液を静置して成層分離させて 2 - エチルヘキセナールを得た。

得られた 2 - エチルヘキセナールをオルダーショー 10 段の蒸留装置を用いて塔頂圧力 200 mmHg、還流比 0.23 の条件で蒸留を行い、高沸物の 99 % を除去した。この高沸物質が除去された 2 - エチルヘキセナールを Ni - Cr 系触媒存在下、温度 120、圧力 4.0 MPa で液相水添することにより粗 2 E H を得た。この粗 2 E H には、8 w t p p m のジヒドロピラン化合物、0 w t p p m のピラン化合物が含まれていた。

【0029】

この粗 2 E H をオルダーショー 35 段の蒸留装置を用いて塔頂圧力 100 mmHg、還流比 7 の条件にて蒸留することにより粗 2 E H 中の軽沸成分を除去し、引き続いて、塔頂圧力 100 mmHg にて蒸留することにより粗 2 E H 中の高沸成分を除去し精製を行った。得られた精製 2 E H の純度は 99.9 %、ジヒドロピラン化合物の濃度は、1.4 w t p p m、ピラン化合物の濃度は 0 w t p p m であった。また、この精製 2 E H の硫酸着色試験の結果は 5 A P H A であった。

【0030】

<実施例 2 >

実施例 1 で得られた粗 2 E H を蒸留し、ジヒドロピラン化合物 0 w t p p m、ピラン化合物 0 w t p p m の精製 2 E H を得た。この精製 2 E H に種々の濃度になるように一般式 ( I I I ) で示されるジヒドロピラン化合物を添加して、硫酸着色試験を行った。その結果を表 - 1 に示す。

【0031】

【表 1】

表 - 1

2 E H 中の一般式 (IV) の濃度 (w t p p m)	硫酸着色試験 (A P H A)
0	5
50	15
80	23
310	100

【0032】

表 - 1 の結果から、図 1 を作成した。この図を用いれば 2 E H 中の一般式 ( I I I ) の化合物濃度から硫酸着色試験結果を求めることができる。

【0033】

<実施例 3 >

ノルマルブチルアルデヒドを 2 w t % の水酸化ナトリウム水溶液と混合し、90 で反応させた。反応液を静置して成層分離させて 2 - エチルヘキセナールを得た。

得られた 2 - エチルヘキセナールを Cu - Cr - Mn - Ba - Ni 系触媒 ( Ni 含有量 1 % ) 存在下、温度 190、圧力 0.45 MPa で気相水添し、約 90 % の 2 - エチルヘキセナールを反応させた。

この水添反応液を気化して、水素ガスと共に Ni - Zr 系触媒を充填した固定床反応器に供給し、触媒層の入口から 4 分の 3 の位置での温度が 140 になるように供給温度を調整し、圧力 0.45 MPa にて気相水添を行った。また、原料の供給速度は、入口から 4 分の 3 の位置以降の触媒層におけるガス空間速度 ( G H S V ) が 10000 Hr<sup>-1</sup> 以

10

20

30

40

50



下になるように調整して反応を行った。この反応によって得られた粗 2 E H 中のジヒドロピラン化合物濃度は 1 2 9 w t p p m、ピラン化合物濃度は 0 w t p p m であった。また、触媒層の入口から 4 分の 3 の位置のガスをサンプリングし、凝縮させた液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2 - エチルヘキセナールは検出されず、1 0 0 % 水素添加されていた。また、ジヒドロピラン化合物濃度は 1 3 1 0 w t p p m、ピラン化合物濃度は 0 w t p p m であった。

【 0 0 3 4 】

この粗 2 E H を実施例 1 と同一の方法によって蒸留し、精製した 2 E H を得る工程をシミュレーションし、精製した 2 E H 中のピラン化合物、ジヒドロピラン化合物の濃度を求めた。この結果、得られた精製 2 E H の純度は 9 9 . 9 %、ジヒドロピラン化合物の濃度は 6 7 w t p p m、ピラン化合物の濃度は 0 w t p p m であった。また、この精製 2 E H の硫酸着色試験の結果は、図 1 より 2 0 A P H A となる。

10

【 0 0 3 5 】

< 実施例 4 >

ノルマルブチルアルデヒドを 2 w t % の水酸化ナトリウム水溶液と混合し、9 0 ° で反応させた。反応液を静置して成層分離させて 2 - エチルヘキセナールを得た。

得られた 2 - エチルヘキセナールを Ni - Cr 系触媒存在下、温度 1 2 0 °、圧力 4 . 0 M P a で液相水添し、約 9 0 % の 2 - エチルヘキセナールを反応させた。

この水添反応液をさらに 5 % P d / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系触媒を充填した固定床反応器に供給し、触媒層の入口から 4 分の 3 の位置での温度が 1 3 0 ° になるように供給温度を調整し、圧力 5 . 0 M P a にて液相水添を行った。また、原料の供給速度は、入口から 4 分の 3 の位置以降の触媒層における滞留時間が 1 0 分以上になるように調整して反応を行った。この反応によって得られた粗 2 E H のジヒドロピラン化合物の濃度は 0 w t p p m、ピラン化合物の濃度は 0 w t p p m であった。また、触媒層の入口から 4 分の 3 の位置の液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2 - エチルヘキセナールは検出されず、1 0 0 % 水素添加されていた。また、ジヒドロピラン化合物濃度は 3 8 4 w t p p m、ピラン化合物濃度は 0 w t p p m であった。

20

【 0 0 3 6 】

この粗 2 E H を実施例 1 と同一の方法によって蒸留し、精製した 2 E H を得る工程をシミュレーションし、精製した 2 E H 中のピラン化合物、ジヒドロピラン化合物の濃度を求めた。この結果得られた精製 2 E H の純度は 9 9 . 9 %、ジヒドロピラン化合物の濃度は 0 w t p p m、ピラン化合物の濃度は 0 w t p p m であった。また、この精製 2 E H の硫酸着色試験の結果は、図 1 から 5 A P H A となる。

30

【 0 0 3 7 】

< 実施例 5 >

ジヒドロピラン化合物を 2 0 0 w t p p m、ピラン化合物 0 w t p p m を含む粗 2 E H を実施例 1 と同一の方法によって蒸留し、精製した 2 E H を得る工程をシミュレーションし、精製した 2 E H 中のピラン化合物、ジヒドロピラン化合物の濃度を求めた。この結果得られた精製 2 E H の純度は 9 9 . 9 %、ジヒドロピラン化合物の濃度は 1 0 5 w t p p m、ピラン化合物の濃度は 0 w t p p m であった。また、この精製 2 E H の硫酸着色試験の結果は、図 1 から 3 0 A P H A となる。

40

【 0 0 3 8 】

< 比較例 1 >

ノルマルブチルアルデヒドを 2 w t % の水酸化ナトリウム水溶液と混合し、9 0 ° で反応させた。反応液を静置して成層分離させて 2 - エチルヘキセナールを得た。

得られた 2 - エチルヘキセナールを Ni - Cr 系触媒存在下、温度 1 2 0 °、圧力 4 . 0 M P a で液相水添することにより粗 2 E H を得た。この粗 2 E H には、8 7 8 w t p p m のジヒドロピラン化合物、0 w t p p m のピラン化合物が含まれていた。

この粗 2 E H を実施例 1 と同一の方法によって蒸留し、精製した 2 E H を得る工程をシミュレーションし、精製した 2 E H 中のピラン化合物、ジヒドロピラン化合物の濃度を求

50

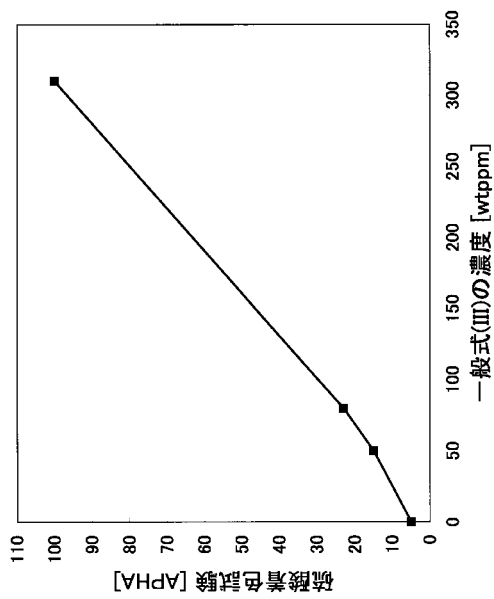
めた。この結果得られた精製 2 E H の純度は 99.9%、ジヒドロピラン化合物の濃度は 359 wtppm、ピラン化合物の濃度は 0 wtppm であった。また、この精製 2 E H の硫酸着色試験の結果は、図 1 から 100 APHA 以上となる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】実施例 2 の結果を示す図

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭42-006061(JP, B1)  
特開平03-120234(JP, A)  
特開平02-124839(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 29/141  
C07C 29/74  
C07C 29/80  
C07C 31/125