

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6215686号  
(P6215686)

(45) 発行日 平成29年10月18日 (2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日 (2017.9.29)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 1/24 (2006.01)

C O 7 C 1/24

C O 7 C 11/02 (2006.01)

C O 7 C 11/02

C O 7 C 309/20 (2006.01)

C O 7 C 309/20

C O 7 C 303/06 (2006.01)

C O 7 C 303/06

B O 1 J 23/30 (2006.01)

B O 1 J 23/30

Z

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-263099 (P2013-263099)  
 (22) 出願日 平成25年12月19日 (2013.12.19)  
 (65) 公開番号 特開2014-141466 (P2014-141466A)  
 (43) 公開日 平成26年8月7日 (2014.8.7)  
 審査請求日 平成28年9月8日 (2016.9.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-282969 (P2012-282969)  
 (32) 優先日 平成24年12月26日 (2012.12.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
 〇号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100089185  
 弁理士 片岡 誠  
 (72) 発明者 高田 慎吾  
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株  
 式会社研究所内

審査官 安藤 倫世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸触媒の存在下、炭素数が8以上22以下であるアルコールの脱水反応によりオレフィンを製造する方法であって、前記脱水反応が液相反応であり、且つ、前記固体酸触媒が、酸化アルミニウムに対して、硫黄、タングステン、及びリンから選ばれる1種又は2種以上の元素の酸化物を担持させたものであるオレフィンの製造方法。

【請求項 2】

前記酸化アルミニウムに対する前記元素の酸化物の担持量が0.01質量%以上、10質量%以下である、請求項1に記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 3】

前記酸化アルミニウムが - アルミナである、請求項1又は2に記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 4】

前記アルコールが第一級アルコールである、請求項1～3のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 5】

前記脱水反応を150以上、350以下で行う、請求項1～4のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 6】

前記元素の酸化物を酸化アルミニウムに担持させる調製方法が、酸化アルミニウムの水

10

20

性懸濁液又は含水固体、前記元素の酸化物源となる化合物又は前記元素の酸化物、及びイオン交換水を混合して含浸物を調製し、得られた含浸物を乾燥及び焼成する調製方法である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 7】

前記元素の酸化物源となる化合物が、水溶性アンモニウム塩、金属アルコキシド、オキソ酸又はその塩である、請求項 6 に記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 8】

前記脱水反応で生成する水を系外に除去しながら行う、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 9】

前記脱水反応を不活性ガスを導入して行う、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法により製造さ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、オレフィンスルホン酸塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は長鎖オレフィンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルコールの脱水反応によるオレフィン化合物の製造方法として種々の方法が知られている。例えば、特許文献 1 には、固体触媒としてのアルミノ珪酸塩の存在下、反応温度 200 ~ 400、気相での第三級アルコールの脱水反応によるオレフィン化合物の製造方法が開示されている。

また、特許文献 2 には、活性アルミナにリン酸塩を添加して調製した触媒の存在下、気相でのエタノールの脱水反応によるエチレンの製造方法が開示されている。

一方、本発明者らは、特定の弱酸点を有する - アルミナ等の触媒を用いて長鎖アルコールの液相脱水反応を行うことにより、短時間で収率よくオレフィンが得られることを見出し、先に特許出願をしている（特許文献 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 56671 号公報

【特許文献 2】特公昭 59 - 40057 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2011 / 052732 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 又は 2 に記載の方法に代表される気相反応では、原料を全て気化させる必要があり、特に高沸点である長鎖脂肪族アルコールに関してはエネルギーの消費が大きく、コスト的にも不利である。更に、特許文献 1 で用いられるシリカアルミナ触媒においてはアルキル転位による分岐化及びオレフィンの多量体化を併発しやすく、生成物の収率低下が問題となる。また、特許文献 2 ではカーボン質の析出の抑制について記載があるのみで、アルキル転移による分岐化又はオレフィンの多量体化の抑制については何ら記載がない。

【0005】

特許文献 3 に記載の方法で得られるオレフィンは、多量体化や分岐化等による副生成物が少ないものであるが、更に効率的な製造方法の開発が望まれている。

本発明は、長鎖脂肪族アルコールの脱水反応において、短い反応時間で高収率に長鎖オレフィンを製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、特定の触媒の存在下に長鎖脂肪族アルコールの脱水反応を行うことにより、短い反応時間で高収率に長鎖オレフィンを製造することが可能となることを見出した。

すなわち、本発明のオレフィンの製造方法は、固体酸触媒の存在下、アルコールの脱水反応によりオレフィンを製造する方法であって、前記固体酸触媒が、酸化アルミニウムに対して、アルミニウムよりも電気陰性度が高い元素の酸化物を担持させたものである。

【発明の効果】

10

【0007】

本発明の製造方法は、長鎖脂肪族アルコールの脱水反応において、短い反応時間で高収率、高選択的に長鎖オレフィンを製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のオレフィンの製造方法は、固体酸触媒として、酸化アルミニウムに対してアルミニウムよりも電気陰性度が高い元素の酸化物を担持させたものを用いてアルコールの脱水反応によりオレフィンを製造する方法である。

【0009】

〔触媒〕

20

本発明においては、酸化アルミニウムに対して、アルミニウムよりも電気陰性度が高い元素の酸化物を担持させたものを固体酸触媒として用いる。なお、本発明における電気陰性度の値は、Paulingの電気陰性度の値をいう。

電気陰性度は、副反応抑制の観点から、好ましくは1.6以上、より好ましくは1.7以上、更に好ましくは1.8以上であり、また、好ましくは2.6以下、より好ましくは2.0以下である。

【0010】

アルミニウム(A1:1.5)よりも電気陰性度が高い元素としては、硫黄(S:2.5)、タングステン(W:1.7)、リン(P:2.1)、ケイ素(Si:1.8)、モリブデン(Mo:1.8)、鉄(Fe:1.8)、コバルト(Co:1.8)、ニッケル(Ni:1.8)、銅(Cu:1.9)、亜鉛(Zn:1.6)、ホウ素(B:2.0)、ガリウム(Ga:1.6)、インジウム(In:1.7)、ゲルマニウム(Ge:1.8)、スズ(Sn:1.8)、アンチモン(Sb:1.9)、ビスマス(Bi:1.9)、セレン(Se:2.4)が挙げられ、これらの中では、副反応抑制の観点から、硫黄(S)、タングステン(W)、リン(P)、ケイ素(Si)が好ましい。なお、括弧内の値は、Paulingの電気陰性度の値を示す。

30

【0011】

前記元素の酸化物源となる化合物としては、触媒活性の観点から、水溶性アンモニウム塩、金属アルコキシド、オキソ酸及びその塩から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、具体的には、硫酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム等の水溶性アンモニウム塩、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート等の加水分解して水に溶解する金属アルコキシド、ケイタングステン酸、リンタングステン酸などのオキソ酸及びその塩が挙げられる。なお、触媒活性とは、本発明に係る脱水反応に前記触媒を用いた場合の反応速度である。

40

より具体的な化合物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸カルシウム、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンタングステン酸カリウム、コロイ

50

ダルシリカ、シリカゲル、水ガラス、テトラメチルアンモニウムシリケート、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、リン酸、リン酸アンモニウム、リン酸水素ニアンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウムから選ばれる１種又は２種以上が好ましい。

これらの中では、触媒活性の観点から、硫酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、リン酸水素ニアンモニウム、テトラエチルオルトシリケートを酸化物源として用いることが好ましい。かかる触媒を用いることにより、長鎖アルコールの脱水反応が速やかに進行し、目的とする長鎖オレフィンを高収率で得ることが可能である。

【００１２】

酸化アルミニウムに対する前記元素の酸化物の担持量は、触媒活性の観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、更に好ましくは０．５質量％以上、より更に好ましくは０．８質量％以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは９質量％以下、更に好ましくは８質量％以下、より更に好ましくは７質量％以下、より更に好ましくは２質量％以下である。

10

前記元素の酸化物の担持量が前記範囲内であれば、反応を短時間で終了させることが可能である。

【００１３】

本発明において使用する触媒は、蒸発乾固法、吸着法、平衡吸着法、ポアフィリング法、噴霧法、沈殿法等により調製することが可能である。

具体的な調製方法としては、触媒活性の観点から、酸化アルミニウムの水性懸濁液又は含水固体、前記元素の酸化物源となる化合物又は前記元素の酸化物、及びイオン交換水を混合して含浸物を調製し、得られた含浸物を乾燥、焼成する方法が挙げられる。なお、担体となる酸化アルミニウムは、例えば、沈殿法、ゾルゲル法、アルコキシド法より得ることができ、触媒活性の観点から、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５００以上であり、そして、同様の観点から、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以下で焼成した酸化アルミニウムが好ましい。本発明においては、触媒活性の観点から、 $\gamma$ -アルミナが好ましい。

20

【００１４】

前記元素の酸化物源となる化合物又は前記元素の酸化物を酸化アルミニウムに含浸させる際の温度は、担持速度と得られる触媒の均一性の観点から、好ましくは０以上、より好ましくは２０以上、更に好ましくは５０以上、より更に好ましくは６０以上であり、そして、好ましくは１００以下、より好ましくは９５以下、更に好ましくは９０以下、より更に好ましくは８０以下である。

30

含浸させる時間は、担持速度と得られる触媒の均一性の観点から、好ましくは０．１時間以上、より好ましくは０．２時間以上、更に好ましくは０．５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５時間以下、更に好ましくは２時間以下である。

【００１５】

含浸後の焼成温度は、触媒活性の観点から、好ましくは３００以上、より好ましくは４００以上、更に好ましくは４５０以上であり、そして、触媒の表面積低下防止や担持元素の分散度の観点から、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、より更に好ましくは７００以下、より更に好ましくは６００以下である。

40

焼成時間は、触媒活性の観点から、好ましくは１時間以上、より好ましくは２時間以上であり、そして、触媒の表面積低下防止や担持元素の分散度の観点から、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。

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、空気あるいは酸素の気流下が好ましい。

このようにして得られた触媒は凝集状態にあるので、適当に粉碎して粉末、粒状とした

50

り、ヌードル、ペレット状等に成形して用いることができる。

【0016】

触媒が粉末である場合、粉末の平均粒子径は、反応終了後の触媒回収の容易性の観点から、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、そして、触媒活性の観点から、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

触媒のBET比表面積は、触媒活性の観点から、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、そして、触媒の耐久性及び強度の観点から、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

10

触媒の平均細孔径は、触媒活性の観点から、好ましくは $5\text{ nm}$ 以上、より好ましくは $7\text{ nm}$ 以上、更に好ましくは $9\text{ nm}$ 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは $50\text{ nm}$ 以下、より好ましくは $40\text{ nm}$ 以下、更に好ましくは $25\text{ nm}$ 以下、より更に好ましくは $20\text{ nm}$ 以下、より更に好ましくは $15\text{ nm}$ 以下である。

触媒の細孔容量は、触媒活性の観点から、好ましくは $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

20

【0017】

平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-920((株)HORIBA製作所製)を用いて、測定溶媒であるエタノール(関東化学(株)製、鹿1級)中に $0.05\text{ g}$ を攪拌させながら分散させて測定し(攪拌速度;レベル4)、屈折率を $1.10$ としてメジアン径を算出する。

なお、BET比表面積、平均細孔径、及び細孔容量の測定は次のように行うことができる。Micromeritics社製、比表面積・細孔分布測定装置「ASAP2020」を使用し、試料を $250^\circ\text{C}$ 、5時間の加熱前処理を行った後、液体窒素を用いて多点法でBET比表面積を測定し、パラメータCが正になる範囲で値を導出する。

30

細孔容量は、BJH法(Barrett-Joyner-Halenda法)により算出することができ、更に細孔分布のピークトップを平均細孔径とする。ここで、BJH法とは、他の細孔と連結していない円筒形の細孔をモデルとして計算したもので、窒素ガスの毛管凝縮と多分子層吸着から細孔分布を求める方法である。その詳細は、「島津評論」(第48巻、第1号、第35~44頁、1991年発行)に記載されている。

【0018】

触媒の使用量は、懸濁床反応の場合、原料アルコールに対して、好ましくは $0.1$ 質量%以上、より好ましくは $0.3$ 質量%以上、更に好ましくは $0.5$ 質量%以上、より更に好ましくは $2$ 質量%以上であり、そして、好ましくは $30$ 質量%以下、より好ましくは $20$ 質量%以下、更に好ましくは $15$ 質量%以下、より更に好ましくは $12$ 質量%以下である。触媒の使用量が前記範囲内であると、反応温度を低く抑えることができるため経済的である。

40

【0019】

前記触媒を用いた場合の反応メカニズムの詳細は明らかになっていないが、以下のように反応が進行しているものと考えられる。すなわち、電気陰性度の高い担持元素により酸化アルミニウムの酸強度が適度に向上し、反応活性が向上したものと考えられる。

【0020】

[原料アルコール]

本発明において原料として用いられるアルコールの炭素数は、オレフィンの有用性の観

50

点から、8以上、好ましくは12以上、より好ましくは14以上であり、そして、22以下、好ましくは20以下、より好ましくは18以下であり、また同様の観点から、8以上22以下、好ましくは12以上20以下、より好ましくは14以上18以下であり、これらの第一級アルコールがより好ましい。

原料アルコールの具体例としては、オレフィンの有用性の観点から、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノール、1 - ペンタデカノール、1 - ヘキサデカノール、1 - ヘプタデカノール、1 - オクタデカノール、1 - ノナデカノール、1 - エイコサノールから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

【0021】

[有機溶媒]

本発明の製造方法においては、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、基質及び生成物と相溶し、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、不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。

【0022】

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。

【0023】

不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。

不飽和脂肪族炭化水素の具体例としては、エイコセン、ヘンイコセン、ドコセン、トリコセン、スクアレン等の炭素数が好ましくは15以上、より好ましくは30以上であり、そして、好ましくは35以下、より好ましくは30以下の化合物が挙げられる。不飽和脂肪族炭化水素は混合物であってもよい。

【0024】

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を挙げられる。

【0025】

[脱水反応(オレフィン化反応)]

本発明の方法における反応はアルコールの脱水反応であり、副生した水が系内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、反応速度向上の観点から、攪拌下、通常0.03MPa以上0.09MPa以下の減圧下又は常圧で反応系内に窒素、アルゴン等の不活性ガスを導入し、生成する水を系外に除去しながら反応を行うことが好ましい。

反応温度は、反応速度の観点及びアルキル転位や多量体化等の副反応抑制の観点から、好ましくは原料アルコールの沸点以下である。具体的な反応温度は、副反応抑制及び反応速度の観点から、好ましくは150以上、より好ましくは200以上、更に好ましくは220以上、より更に好ましくは230以上であり、より更に好ましくは270以上であり、そして、エネルギー効率及び設備負荷の観点から、好ましくは350以下、より好ましくは310以下、更に好ましくは295以下、より更に好ましくは290以下である。

## 【 0 0 2 6 】

本発明においては、前記オレフィン化反応を液相反応とすることが好ましい。なお、液相反応とは、原料アルコールの沸点以下、すなわち液相が存在する温度以下での反応のことを指す。液相反応とした場合には、原料を全て気化させる必要がないため、製造コストを抑制することができる。また、アルキル転位による分岐化及びオレフィンの多量体化を抑制することもできるため、高収率で目的とする生成物を得ることができる。

## 【 0 0 2 7 】

反応時間としては、目的とするオレフィンの収率の観点から、アルコール反応率が好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上、更に好ましくは98%以上になるような時間であることが好ましい。そのような反応時間は、反応温度、有機溶媒の種類、並びに触媒の種類やその使用量等によって変動し得るが、懸濁床バッチ反応においては、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.5時間以上、更に好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下、更に好ましくは7時間以下である。

10

固定床反応におけるLHSV（液空間速度）は、収率の観点から、好ましくは0.05/h以上、より好ましくは0.1/h以上、更に好ましくは0.2/h以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは10/h以下、より好ましくは7/h以下、更に好ましくは5/h以下である。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の製造方法によれば、アルコール反応率が通常80%以上、好ましくは90%以上に達し、しかもオレフィンの収率は、通常90%以上となる。またオレフィンに含まれる分岐オレフィン及び二量化体の生成率は、それぞれ通常5%以下となる。さらに、本発明の製造方法によって得られるオレフィンは、内部異性化したものの割合が高く、全オレフィン中30%以上が内部異性化したものが容易に得られる。

20

## 【 0 0 2 9 】

本発明においては、上記のようにして得られた反応生成物から、オレフィンのみを蒸留精製してもよい。蒸溜精製により得られた純度が高いオレフィンは、界面活性剤、有機溶剤、柔軟剤、サイズ剤等の原料又は中間原料として有用である。

## 【 0 0 3 0 】

## [ オレフィンスルホン酸塩の製造方法 ]

本発明の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オレフィンスルホン酸塩の製造方法である。

30

## 【 0 0 3 1 】

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0℃以上、40℃以下である。

40

無水硫酸を用いる場合の、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、より好ましくは0℃以上、20℃以下、更に好ましくは0℃以上、10℃以下である。

## 【 0 0 3 2 】

前記中和物を加水分解処理する工程において、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、4時間以下反応させることにより行うことができる。

50

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。

【 0 0 3 3 】

上述した実施の形態に加え、本発明は以下のオレフィンの製造方法を開示する。

< 1 > 固体酸触媒の存在下、アルコールの脱水反応によりオレフィンを製造する方法であって、前記固体酸触媒が、酸化アルミニウムに対して、アルミニウムよりも電気陰性度が高い元素の酸化物を担持させたものであるオレフィンの製造方法。

< 2 > 前記元素の酸化物の電気陰性度が、好ましくは 1 . 6 以上、より好ましくは 1 . 7 以上、更に好ましくは 1 . 8 以上であり、また、好ましくは 2 . 6 以下、より好ましくは 2 . 0 以下である、前記 < 1 > に記載のオレフィンの製造方法。

10

【 0 0 3 4 】

< 3 > 前記酸化アルミニウムに対する前記元素の酸化物の担持量が、好ましくは 0 . 0 1 質量% 以上、より好ましくは 0 . 1 質量% 以上、更に好ましくは 0 . 5 質量% 以上、より更に好ましくは 0 . 8 質量% 以上であり、そして、好ましくは 1 0 質量% 以下、より好ましくは 9 質量% 以下、更に好ましくは 8 質量% 以下、より更に好ましくは 7 質量% 以下、2 質量% 以下である、前記 < 1 > 又は < 2 > に記載のオレフィンの製造方法。

【 0 0 3 5 】

< 4 > 前記元素が、硫黄、タングステン、リン、及びケイ素から選ばれる 1 種又は 2 種以上である、前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 5 > 前記元素の酸化物を酸化アルミニウムに担持させる調製方法が、酸化アルミニウムの水性懸濁液又は含水固体、前記元素の酸化物源となる化合物又は前記元素の酸化物、及びイオン交換水を混合して含浸物を調製し、得られた含浸物を乾燥及び焼成する方法である、前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

20

【 0 0 3 6 】

< 6 > 前記元素の酸化物源となる化合物が、好ましくは水溶性アンモニウム塩、金属アルコキシド、オキソ酸又はその塩であり、より好ましくは硫酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、テトラエチルオルトシリケート、リン酸水素二アンモニウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上であり、更に好ましくは硫酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、テトラエチルオルトシリケートである、前記 < 5 > に記載のオレフィンの製造方法。

30

【 0 0 3 7 】

< 7 > 前記元素の酸化物源となる化合物又は前記元素の酸化物を酸化アルミニウムに含浸させる際の温度が、好ましくは 0 以上、より好ましくは 2 0 以上、更に好ましくは 5 0 以上、より更に好ましくは 6 0 以上であり、そして、好ましくは 1 0 0 以下、より好ましくは 9 5 以下、更に好ましくは 9 0 以下、より更に好ましくは 8 0 以下である、前記 < 5 > 又は < 6 > に記載のオレフィンの製造方法。

【 0 0 3 8 】

< 8 > 含浸後の焼成温度が、好ましくは 3 0 0 以上、より好ましくは 4 0 0 以上、更に好ましくは 4 5 0 以上であり、そして、好ましくは 9 0 0 以下、より好ましくは 8 5 0 以下、更に好ましくは 8 0 0 以下、より更に好ましくは 7 0 0 以下、より更に好ましくは 6 0 0 以下である、前記 < 5 > ~ < 7 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

40

< 9 > 焼成時間が、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上であり、そして、好ましくは 1 0 時間以下、より好ましくは 5 時間以下である、前記 < 5 > ~ < 8 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【 0 0 3 9 】

< 1 0 > 焼成を不活性ガス下、酸化雰囲気下又は還元雰囲気下で行う、前記 < 5 > ~ < 9 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 1 1 > 焼成を好ましくは密閉状態又は気体の流通状態で、より好ましくは空気又は酸素の気流下で行う、前記 < 5 > ~ < 1 0 > のいずれかでを行うオレフィンの製造方法。

50



## 【 0 0 4 0 】

< 1 2 > 前記酸化アルミニウムが - アルミナである、前記 < 1 > ~ < 1 1 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

## 【 0 0 4 1 】

< 1 3 > 前記触媒が、蒸発乾固法、吸着法、平衡吸着法、ポアフィリング法、噴霧法、及び沈殿法から選ばれる 1 種又は 2 種以上の方法により調製されるものである、前記 < 1 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 1 4 > 前記触媒の平均粒子径が、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以上、更に好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以上、より更に好ましくは  $20 \mu\text{m}$  以上、より更に好ましくは  $30 \mu\text{m}$  以上であり、そして、好ましくは  $300 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $250 \mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以下、より更に好ましくは  $150 \mu\text{m}$  以下、より更に好ましくは  $100 \mu\text{m}$  以下、より更に好ましくは  $50 \mu\text{m}$  以下である、前記 < 1 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

10

## 【 0 0 4 2 】

< 1 5 > 前記触媒の B E T 比表面積は、好ましくは  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、より好ましくは  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、更に好ましくは  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、そして、好ましくは  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、より好ましくは  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、更に好ましくは  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、より更に好ましくは  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である、前記 < 1 > ~ < 1 4 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 1 6 > 前記触媒の平均細孔径は、好ましくは  $5 \text{ nm}$  以上、より好ましくは  $7 \text{ nm}$  以上、更に好ましくは  $9 \text{ nm}$  以上であり、そして、好ましくは  $50 \text{ nm}$  以下、より好ましくは  $40 \text{ nm}$  以下、更に好ましくは  $25 \text{ nm}$  以下、より更に好ましくは  $20 \text{ nm}$  以下、より更に好ましくは  $15 \text{ nm}$  以下である、前記 < 1 > ~ < 1 5 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

20

## 【 0 0 4 3 】

< 1 7 > 触媒の細孔容量は、好ましくは  $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、より好ましくは  $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、更に好ましくは  $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、そして、好ましくは  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下、より好ましくは  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下、更に好ましくは  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下、より更に好ましくは  $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下、より更に好ましくは  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下である、前記 < 1 > ~ < 1 6 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

30

## 【 0 0 4 4 】

< 1 8 > 前記アルコールが第一級アルコールである、前記 < 1 > ~ < 1 7 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 1 9 > 前記アルコールの炭素数が、好ましくは 8 以上、より好ましくは 12 以上、更に好ましくは 14 以上であり、そして、好ましくは 22 以下、より好ましくは 20 以下、更に好ましくは 18 以下である、前記 < 1 > ~ < 1 8 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

## 【 0 0 4 5 】

< 2 0 > 前記アルコールの炭素数が、8 以上 22 以下、好ましくは 12 以上 20 以下、より好ましくは 14 以上 18 以下である、前記 < 1 > ~ < 1 9 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

40

< 2 1 > 前記脱水反応で生成する水を系外に除去しながら行う、前記 < 1 > ~ < 2 0 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

## 【 0 0 4 6 】

< 2 2 > 前記脱水反応を不活性ガスを導入して行う、前記 < 1 > ~ < 2 1 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

< 2 3 > 前記脱水反応を、好ましくは  $0.03 \text{ MPa}$  以上、 $0.09 \text{ MPa}$  以下の減圧下又は常圧で行う、前記 < 1 > ~ < 2 2 > のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

## 【 0 0 4 7 】

< 2 4 > 前記脱水反応を好ましくは原料アルコールの沸点以下、具体的には、好ましくは

50

150 以上、より好ましくは200 以上、更に好ましくは220 以上、より更に好ましくは230 以上、より更に好ましくは270 以上で、そして、好ましくは350 以下、より好ましくは310 以下、更に好ましくは295 以下、より更に好ましくは290 以下で行う、前記<1>~<23>のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

<25>前記脱水反応を液相で行う、前記<1>~<24>のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

#### 【実施例】

#### 【0048】

##### 触媒調製例1

500mLナスフラスコに、酸化アルミニウム「GP-20」（水澤化学工業株式会社製、BET比表面積 $189\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $33\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $12.1\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.44\text{ cm}^3/\text{g}$ ） $10.0\text{ g}$ 、硫酸アンモニウム $0.69\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{SO}_4$ 換算で酸化アルミニウムに対して5質量%）、イオン交換水 $100\text{ g}$ を仕込み、ロータリーエバポレーター（70、 $30\text{ mmHg}$ ）にて水を蒸発、乾固させた。得られた粉末を120 で12時間乾燥させ、空気下、500 で3時間焼成することにより、固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET比表面積 $162\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $36\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $11.8\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

#### 【0049】

##### 触媒調製例2

硫酸アンモニウムにかえて、タングステン酸アンモニウム $0.56\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{WO}_3$ 換算で酸化アルミニウムに対して5質量%）を使用したこと以外は、触媒調製例1と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET比表面積 $159\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $34\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $11.7\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

#### 【0050】

##### 触媒調製例3

硫酸アンモニウムにかえて、燐酸水素二アンモニウム $0.65\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{PO}_4$ 換算で酸化アルミニウムに対して5質量%）を使用したこと以外は、触媒調製例1と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET比表面積 $154\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $33\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $11.9\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

#### 【0051】

##### 触媒調製例4

硫酸アンモニウムにかえて、テトラエチルオルトシリケート $1.73\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{SiO}_2$ 換算で酸化アルミニウムに対して5質量%）及び $0.1$ 規定硝酸水溶液 $0.2\text{ g}$ を使用したこと以外は、触媒調製例1と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET比表面積 $158\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $38\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $11.8\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.42\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

#### 【0052】

##### 触媒調製例5

硫酸アンモニウムの添加量を $0.14\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{SO}_4$ 換算で酸化アルミニウムに対して1質量%）を使用した以外は、触媒調製例1と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET比表面積 $164\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $11.9\text{ nm}$ 、細孔容量 $0.42\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

#### 【0053】

##### 触媒調製例6

硫酸アンモニウムにかえて、タングステン酸アンモニウム $0.12\text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{WO}_3$ 換算で酸化アルミニウムに対して1質量%）を使用したこと以外は、触

10

20

30

40

50

媒調製例 1 と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET 比表面積  $152 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径  $36 \text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径  $12.0 \text{ nm}$ 、細孔容量  $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。

【0054】

触媒調製例 7

硫酸アンモニウムにかえて、テトラエチルオルトシリケート  $0.35 \text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{SiO}_2$  換算で酸化アルミニウムに対して 1 質量%）及び  $0.1$  規定硝酸水溶液  $0.1 \text{ g}$  を使用したこと以外は、触媒調製例 1 と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET 比表面積  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径  $35 \text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径  $11.9 \text{ nm}$ 、細孔容量  $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。

10

【0055】

比較触媒調製例 1

硫酸アンモニウムにかえて、硝酸セリウム  $1.25 \text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{CeO}_2$  換算で酸化アルミニウムに対して 5 質量%）を使用したこと以外は、触媒調製例 1 と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET 比表面積  $154 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径  $35 \text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径  $11.9 \text{ nm}$ 、細孔容量  $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。

【0056】

比較触媒調製例 2

硫酸アンモニウムにかえて、硝酸ランタン  $1.33 \text{ g}$ （和光純薬工業株式会社製、 $\text{La}_2\text{O}_3$  換算で酸化アルミニウムに対して 2.5 質量%）を使用したこと以外は、触媒調製例 1 と同様の方法により固体酸触媒を調製した。得られた固体酸触媒は、BET 比表面積  $159 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径  $34 \text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔径  $11.9 \text{ nm}$ 、細孔容量  $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$  であった。

20

【0057】

実施例 1 [オレフィン化反応]

$100 \text{ mL}$  攪拌装置付き四つ口フラスコに、1-オクタデカノール「カルコール 8098」（花王株式会社製） $50.0 \text{ g}$ （ $0.19 \text{ mol}$ ）、触媒調製例 1 にて調製した固体酸触媒  $1.5 \text{ g}$ （アルコールに対して 3 質量%）を仕込み、攪拌下、 $280^\circ\text{C}$  にて窒素を系内に流通させながら（窒素流通量： $50 \text{ mL}/\text{min}$ ）、1 時間反応を行った。

30

反応終了後の溶液は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「HP 6890」（HEWLETT PACKARD 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  $30.0 \text{ m} \times 250 \text{ }\mu\text{m}$ ）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： $300^\circ\text{C}$ 、ディテクター温度： $350^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2$  流量： $4.6 \text{ mL}/\text{min}$  の条件で分析し、生成物を定量した。結果を表 1 に示す。

なお、オレフィン収率は以下の式により算出した。

オレフィン収率（%）＝[オレフィン量（mol）/原料アルコール仕込み量（mol）]  
 $\times 100$

【0058】

実施例 2～9、比較例 1～4 [オレフィン化反応]

40

用いる触媒及び反応条件を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にし、反応を行い、反応終了後の溶液の測定を行った。反応条件及び結果を表 1 にまとめて示す。なお、比較例 1 は、触媒調製例 1 で使用した酸化アルミニウムのみを触媒として使用した。

【0059】

【表 1】

表 1

	実施例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
触媒	触媒調製例1	触媒調製例2	触媒調製例3	触媒調製例4	触媒調製例5	触媒調製例6	触媒調製例7	触媒調製例8	触媒調製例9	酸化アルミニウム	比較触媒調製例1	比較触媒調製例2	シリカアルミナ <sup>*3</sup>
担持元素	硫黄	タンクステン	リン	ケイ素	硫黄	タンクステン	ケイ素	タンクステン	ケイ素	—	セリウム	ランタン	—
電気陰性度	2.5	1.7	2.1	1.8	2.5	1.7	1.8	1.7	1.8	—	1.1	1.1	—
担持量 <sup>*1</sup> (質量%)	5	5	5	5	1	1	1	1	1	—	5	5	—
原料 アルコール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	テトラデカノール	テトラデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール	オクタデカノール
触媒量 <sup>*2</sup> (質量%)	3	3	3	3	3	3	3	10	10	3	3	3	3
反応温度 (℃)	280	280	280	280	280	280	280	240	240	280	280	280	280
反応時間 (h)	1	5	5	3	5	5	4	8	6	5	5	5	2
オレフィン収率 (%)	89	80	76	94	94	98	96	97	94	57	10	6	84
二量体生成率 (%)	6.8	4.3	5.0	6.1	4.3	1.5	3.5	2.1	3.9	3.4	1.0	0.0	16.0
単量体オレフィン 選択率 (%)	93	95	94	94	96	98	96	98	96	94	91	100	84

\*1:酸化アルミニウムに対し、酸化物で換算した値

\*2:原料アルコールに対する量

\*3:日揮触媒化成株式会社製 Si/Al=81/19(モル比)

## 【0060】

表1の結果より、アルミニウムよりも電気陰性度が高い元素の酸化物を担持させた触媒を用いた場合にオレフィンの収率が非常に高いことがわかる。

以上のとおり、本発明の製造方法は、長鎖脂肪族第一級アルコールの脱水反応において、短い反応時間で高収率に長鎖オレフィンを製造することができる。

## 【0061】

## 実施例10〔スルホン化反応〕

## スルホン化生成物を得る工程

3000mL四つ口フラスコにメカニカルスターラー、温度計を取り付け、更に滴下漏斗を2本取り付け付けた。この四つ口フラスコ内を減圧状態にした後、窒素で大気圧に戻して窒素置換したうえで、1,4-ジオキサン（和光純薬工業株式会社製）211gとクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）975gとを投入して、四つ口フラスコ内の溶液の温度が5℃以下になるように氷浴にて冷却した。冷却後、無水硫酸「日曹サルファン」（日曹金属化学株式会社製）56.8gを滴下漏斗から1時間かけて滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌した。その後、実施例5にて調製したオレフィン152gを、滴下漏斗から1時間かけて滴下した。

## 【0062】

## 中和、及び加水分解処理する工程

3000mLSUSピーカーに48質量%水酸化ナトリウム水溶液119gとイオン交換水302gとを入れて、氷浴にて冷却した。十分に冷却後、氷浴で冷却しながら、反応工程にて得られた液を徐々に加えながら、ホモミキサーで攪拌した。前記反応工程で得られた液を前記ピーカーに全量投入した後、5000rpmにて3時間攪拌した。

## 【0063】

中和工程にて得られた液をナス型フラスコに充填し、55℃の湯浴で加熱しながらロータリーエバポレーターにてクロロホルム、1,4-ジオキサン、及び水を留去した。得られた濃縮物に670gのイオン交換水を加えて40質量%濃度のオレフィンスルホン酸ナトリウムを含有する水溶液を調製した。前記水溶液のうち400gを1Lオートクレーブに入れて160℃で3時間反応させることにより、オレフィンスルホン酸ナトリウム水溶液385gを得た。

得られたオレフィンスルホン酸ナトリウム水溶液の有効成分は16質量%であった。な

10

20

30

40

50

お、前記有効成分の量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 J I S K 3 3 6 2 ）。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>27/053</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>27/053</b>	<b>Z</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>27/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>27/18</b>	<b>Z</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>37/02</b>	<b>1 0 1 Z</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>37/04</b>	<b>1 0 2</b>
<b>C 0 7 B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 7 B</b>	<b>61/00</b>	<b>3 0 0</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>21/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>21/12</b>	<b>Z</b>

- (56)参考文献 米国特許第04207424 (US, A)  
 特開平10-167993 (JP, A)  
 国際公開第2011/161045 (WO, A1)  
 米国特許第03246045 (US, A)  
 特表平11-514337 (JP, A)  
 特開平02-306956 (JP, A)  
 特公昭53-033602 (JP, B1)  
 特開2001-114749 (JP, A)  
 米国特許第03888918 (US, A)  
 特開2013-234139 (JP, A)  
 特開2013-203704 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2011/0098519 (US, A1)  
 特開平08-143497 (JP, A)  
 国際公開第2007/144473 (WO, A1)  
 VYSKUMNY USTAV PRE PETROCHEMIU, S. P., SK 234692 A3, 1995年 2月 8日, 要約、請求項1, & SK 280789 B6  
 Burtron H. Davis, The olefin selectivity for the dehydration of 2-octanol by alumina and thoria, THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 1972年, 37 (8), pp 1240-1244  
 J. K. Weil, Sulfonation of hexadecane-1 and octadecene-1, JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1965年, 42(10), pp 873-875  
 化学便覧基礎編第5版, 元素の周期表(2001), Paulingの電気陰性度

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C

B 0 1 J

CAplus / CASREACT / REGISTRY (STN)