

明 細 書

アクリル酸 *sec*-ブチルの製造方法

5 技術分野

本発明は高選択率、高転化率でアクリル酸 *sec*-ブチルを製造することができ、しかも触媒の劣化を抑制することのできるアクリル酸 *sec*-ブチルの製造方法に関する。

10 背景技術

アクリル酸と1-ブテンをスルホン基を含むイオン交換樹脂の存在下で反応させてアクリル酸 *sec*-ブチルを製造する方法は特公平6-104645号公報に記載されている。ここに記載されている方法は、選択率、転化率に優れた方法ではあるが、更に選択率、転化率に優れたアクリル酸 *sec*-ブチルを製造する

15 方法が要望されている。

発明の開示

本発明は、前記の方法を改良したもので、より高選択率、より高転化率でアクリル酸 *sec*-ブチルを製造することができ、しかも触媒の劣化を抑制すること
20 のできるアクリル酸 *sec*-ブチルの製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸基を含むイオン交換樹脂及び反応系内の0.01~1.50wt%の水分の存在下、アクリル酸と特定のブテンとを液相で反応させることによりアクリル酸 *sec*-
25 ブチルを高選択率、高転化率で製造することができ、しかも触媒の劣化を抑制することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はアクリル酸とブテン-1、トランス-2-ブテン及びシス-2-ブテンから選ばれる少なくとも1種のブテンとをスルホン酸基を含むイオン交換樹脂の存在下で反応させるにあたり、反応系内の水分を反応系全体に対して0.01~1.50wt%とし、反応温度が40~120℃、ブテン/アクリ

ル酸のモル比が1～6で液相で反応させることを特徴とするアクリル酸sec-ブチルの製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明で用いられるブテンは、ブテン-1、トランス-2-ブテン及びシス-2-ブテンから選ばれ、これらは単独で用いてもよいし、2種又は3種の混合物として用いてもよい。

ブテンとアクリル酸のモル比（ブテン／アクリル酸）は1～6、好ましくは2～5とし、更に好ましくは3～4とする。

- 10 本発明で触媒として用いられるスルホン酸基を含むイオン交換樹脂としては、スルホン酸基を有するものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、スチレン等の高分子モノマーとジビニルベンゼン等の2官能以上の架橋剤の共重合体や、フェノールとホルマリンとの縮合物等の縮合系高分子などの高分子基体に、スルホン酸基を導入したものなどが挙げられる。また、市販のスルホン
- 15 酸基を含むイオン交換樹脂を使用することができ、具体的には、ロームアンドハース社製のアンバーリスト15、アンバーリスト16等、バイエル社製のK2441、K2461、K2661等、ダウケミカル社製のダウエックス88、ダウエックスMSC-1等が挙げられる。

- これらのイオン交換樹脂は多孔性であり、 $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 $1000 \text{ \AA}$ の最大細孔直径、 $20 \sim 80\%$ の気孔率及び0.5～3ミリ当量／リットルのイオン交換容量を有するものが好適に用いられる。

スルホン酸基を含むイオン交換樹脂の使用量は、通常、アクリル酸に対して2～20wt%、好ましくは4～15wt%である。

- この反応は液相中で行われ、固定床、攪拌槽のいずれの方式でも行われる。また、回分式、連続式のいずれの方式も採用可能である。

25 本発明においては、反応系に水分を0.01～1.50wt%存在させて反応を行うことが肝要である。本発明において、反応系とは、アクリル酸とブテンとの反応混合物、水及び必要に応じて添加される重合禁止剤からなる系をいい、触媒であるイオン交換樹脂の量は、反応系の量には含まれない。水分が0.

0.1 wt %未満であったり、1.50 wt %を超えるとアクリル酸sec-ブチルへの選択率、転化率が低下し、また、触媒の劣化抑制に対しても大きな効果は期待できない。工業用のアクリル酸と上記ブテン及びイオン交換樹脂を使用すると反応系中には約0.008 wt %の水分が存在することになるが、本発明の方法では水を反応系に添加することにより反応系の水分が0.01~1.50 wt %、好ましくは0.01~1.00 wt %、更に好ましくは0.01~0.50 wt %となるようにする。イオン交換樹脂中の水分は反応に使用する前に水分が0.001 wt %以下になるように脱水して使用することが好ましい。アクリル酸と前記ブテンの水分はカールフィッシャー水分測定器で、イオン交換樹脂の水分は熱天秤により測定することができる。

反応は、反応温度が40~120℃、好ましくは50~120℃、更に好ましくは70~90℃、反応圧力が好ましくは3.0~40 kg/cm²G、更に好ましくは5.0~15 kg/cm²Gの条件で行う。反応温度、反応圧力がこの範囲外であると高い選択率、転化率が得られないことがある。反応時間は通常1~10時間である。

反応を連続方式で行う場合も、反応温度が40~120℃、好ましくは50~120℃、更に好ましくは70~90℃、反応圧力が好ましくは3.0~40 kg/cm²G、更に好ましくは5.0~15 kg/cm²Gの条件で行う。反応温度、反応圧力がこの範囲外であると高い選択率、転化率が得られないことがある。また、連続方式の場合、アクリル酸と触媒であるイオン交換樹脂との接触時間(SV)、即ち[アクリル酸体積流量(cc/hr)]/[乾燥触媒樹脂充填量(cc)]が0.01~10 hr⁻¹となる条件で行うことが好ましい。

また、本発明の反応系にはアクリル酸及びアクリル酸エステルの重合禁止剤をアクリル酸に対して10~2,000 wt ppm添加することが好ましい。これらの重合禁止剤としては、ヒドロキノン、フェノチアジン、酸素、ヒドロキノンモノメチルエーテル等を挙げることができる。重合禁止剤を添加することによりアクリル酸及びアクリル酸エステルの重合を防止することができる。

以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～6、比較例 1～3

100 ml オートクレープに表 1 に示す触媒 1. 1 g、アクリル酸 16. 0 g (0. 222 mol) 及びヒドロキノン (重合禁止剤) 0. 016 g を入れ、表 1 に示す液体のブテン 37. 4 g (0. 66 mol) を導入し、更に反応系内の水分が表 1 に示す量になるように水を添加し、加熱を開始した。反応温度は表 1 に示す温度で 3 時間反応を行った。反応圧力は 10. 5～5. 5 kg/cm² G の範囲内であった。

反応終了後、室温に冷却し、未反応のブテンを除去し、反応液をガスクロマトグラフィーにて分析し、アクリル酸の転化率、アクリル酸 sec-ブチルの選択率、収率を求めた。選択率、転化率を表 2 に、収率を表 1 に示す。

表 1

	触媒	水分 (wt %)	反応温度 (℃)	ブテン	アクリル酸 sec-ブチル 収率 (%)	
15	実施例 1	K2441	0.02	90	1-ブテン	95.1
	実施例 2	アンバーリスト15	0.05	90	トランス- 2-ブテン	94.0
	実施例 3	アンバーリスト16	0.20	90	1-ブテン	91.8
	実施例 4	ダウエックス88	0.05	80	シス-2- ブテン	95.8
20	実施例 5	K2661	0.40	85	1-ブテン	90.2
	実施例 6	K2661	1.2	90	1-ブテン	85.2
	比較例 1	K2441	0.008 (水分添加せず)	80	1-ブテン	77.5
	比較例 2	アンバーリスト15	2.5	90	トランス- 2-ブテン	37.3
25	比較例 3	ダウエックス88	5.0	90	1-ブテン	10.4

表 2

	選択率 (%)	転化率 (%)
5 実施例 1	99.2	95.9
実施例 2	99.1	94.9
実施例 3	98.8	92.9
10 実施例 4	99.1	96.7
実施例 5	98.9	91.2
実施例 6	98.2	86.8
比較例 1	97.2	79.7
比較例 2	95.1	39.2
15 比較例 3	91.5	11.4

実施例 7 及び比較例 4

水の添加による触媒劣化の抑制効果を確認するために、固定床連続反応方式に
 20 より、反応系中の水分量を 0.12 wt % (実施例 7) 及び 0.009 wt %
 (比較例 4) に調節し、表 3 に示す反応条件でアクリル酸 *sec*-ブチルの製造
 を行った。各反応系には、アクリル酸に対して 200 wt. ppm のヒドロキノ
 ンモノメチルエーテルを重合禁止剤として添加した。なお、これらの反応は、反
 25 応開始時の初期反応速度が同一になるように、表 3 に示す異なる接触時間
 (SV) 条件のもとで行った。触媒の比活性を、次式によって計算し、

$$\text{比活性} = [\text{連続反応中の反応速度}] / [\text{連続反応開始時の反応速度}]$$

触媒活性が半減するまでの単位触媒量当たりのアクリル酸通油量を表 3 に示し
 た。

表 3 に示した結果から、反応系中の水分濃度を本願の範囲内とすることによ

り、触媒の劣化が抑制されることがわかる。

表 3

	触媒	水分 (wt%)	反応温度 (°C)	ブテン	ブテン/アクリル酸 供給モル比	反応圧力 kg/cm ² G	SV hr ⁻¹	活性半減期* cc-AA/cc-Cat
5 実施例 7	アソバリスト 16	0.12	75	MTBE - BBS	4	15	0.5	250
比較例 4	アソバリスト 16	0.009	75	MTBE - BBS	4	15	2.5	100

MTBE-BBS： 接触分解による石油精製で生成するC₄留分をMTBE装置
10 にフィードし、イソブテンのみを除去した残りのC₄留分であり、n-ブテン
35wt%及びブタン65wt%からなる混合物である。

*： 触媒活性が半減するまでの単位触媒量当たりのアクリル酸通油量

産業上の利用可能性

15 本発明によれば、粘着剤、接着剤、塗料等の原料として有用なアクリル酸
sec-ブチルを、例えば85～98%という高転化率で、98.0～99.5
%という高選択率で製造することができ、且つ触媒の劣化抑制も可能である。

請 求 の 範 囲

1. アクリル酸とブテン-1、トランス-2-ブテン及びシス-2-ブテンから選ばれる少なくとも1種のブテンとをスルホン酸基を含むイオン交換樹脂の存在下で反応させるにあたり、反応系内の水分を反応系全体に対して0.01~1.50wt%とし、反応温度が40~120℃、ブテン/アクリル酸のモル比が1~6で液相で反応させることを特徴とするアクリル酸sec-ブチルの製造方法。
2. アクリル酸とブテンとの反応を、アクリル酸に対して2~20wt%の該イオン交換樹脂の存在下、反応圧力3.0~40kg/cm²Gにおいて回分方式で行う請求の範囲1記載の方法。
3. アクリル酸とブテンとの反応を、アクリル酸のイオン交換樹脂との接触時間SV=0.01~10hr⁻¹、反応圧力3.0~40kg/cm²Gにおいて連続方式で行う請求の範囲1記載の方法。
4. アクリル酸とブテンとの反応を、アクリル酸に対して10~2,000wt.ppmのアクリル酸及びアクリル酸エステルの重合禁止剤の存在下で行う請求の範囲1記載の方法。
5. 重合禁止剤がヒドロキノン、フェノチアジン、酸素及びヒドロキノンモノメチルエーテルからなる群から選ばれるものである請求の範囲4記載の方法。

