

明 細 書

発明の名称：多価アルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は多価アルコールの製造方法に関する。さらに詳しくはヘミアセタールの還元による多価アルコールの製造において不純物含量の少ない高純度多価アルコールの製造方法に関する。

背景技術

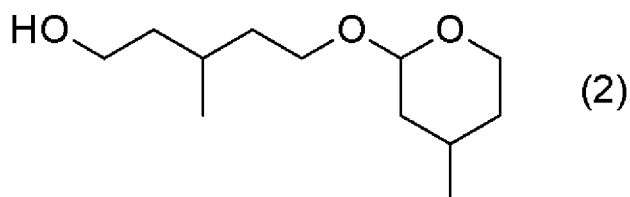
[0002] 多価アルコールは、合成樹脂や界面活性剤の原料、高沸点溶剤、不凍液の素材として利用されており、保湿性、抗菌性に優れ、髪のカューティクルを補修する作用を有することから、保湿剤や化粧品の伸びやすさを良くする感触改良剤としても広く使用されている。

[0003] このような多価アルコールの用途において、不純物の混入による着色や性能の低下、臭気の発生といった問題を防ぐため、より高純度のものが望まれている。

[0004] 多価アルコールの合成例は非常に多くの方法が知られているが、そのひとつとして、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロキシピランや2-ヒドロキシテトラヒドロフランなどのヘミアセタールを還元する方法が知られている（特許文献1～5参照）。

[0005] 特許文献1では、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応により3-メチルペンタン-1, 5-ジオールを合成しているが、このとき下式（2）

[0006] [化1]

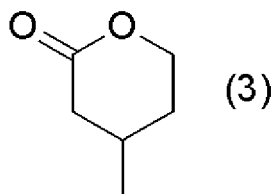


[0007] で示されるアセタール化合物（以下、「MPAE」と称する）が副生することが知られている。MPAEは3-メチルペンタン-1, 5-ジオールと沸

点が近接しているため蒸留による分離が困難であり、3-メチルペンタン-1, 5-ジオールを分離する観点からは収率の低下の原因となる。そのため、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応に際し、水素化触媒としてモリブデン変性ラネーニッケルを使用する方法（特許文献2）や、塩基性化合物存在下で水素化する方法（特許文献3）により、MPAEの副生量を抑制する方法が提案されている。

[0008] また、特許文献2や3では、2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応において、下式（3）

[0009] [化2]



[0010] で示される β -メチル- δ -バレロラクトン（以下、「MVL」と称する）が副生することが示されており、その生成抑制法が提案されている。

[0011] 一方、特許文献4や5では、アリルアルコールのヒドロホルミル化生成物（2-ヒドロキシテトラヒドロフラン）の水素化反応による1, 4-ブタンジオール製造の際に副生し、1, 4-ブタンジオールとの蒸留分離が困難なアセタール化合物である2-(4-ヒドロキシブトキシ)テトラヒドロフランを除去するために、水の存在下で水素化を行う方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：日本国特開昭50-106910号公報

特許文献2：日本国特開平1-100139号公報

特許文献3：国際公開第2007/125909号

特許文献4：日本国特開昭58-167532号公報

特許文献5：日本国特表2000-507566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] しかし、特許文献2の方法では、MPAEの副生量が1%であり、生成抑制効果としてはなお改良の余地がある。また特許文献3の方法では、得られる多価アルコール（3-メチルペンタン-1, 5-ジオール）の純度は最高で99.1%であった。
- [0014] 特許文献4の方法では、水素化反応に高価な貴金属触媒を使用しなければならず、また、特許文献5の方法ではアセタール化合物（2-（4-ヒドロキシブトキシ）テトラヒドロフラン）の除去は行えるものの、目的物のブタンジオールの副反応による収率の低下や、十分な高純度化が達成されていないという問題があった。
- [0015] また、特許文献2または3においてMVLは蒸留によって不検出となるまで蒸留操作を継続できることがわかるが、それには十分な蒸留設備が必要であり、設備費が大きくなる懸念がある。
- [0016] そこで、本発明の課題は、ヘミアセタールの還元によって高純度の多価アルコールを収率よく、工業的に有利に製造し得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

- [0017] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定構造のヘミアセタールの水素化によって得られた多価アルコールを含有する反応液に水を加えて、さらに水素化条件で反応させることによって高純度の多価アルコールを製造することに成功した。

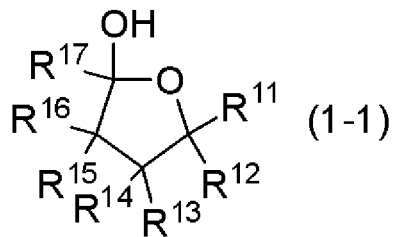
即ち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

下記一般式（1-1）または下記一般式（1-2）で表されるヘミアセタール（以下、ヘミアセタール（1）と称する。）を水素化し、反応液（1）を得る工程（1）、および

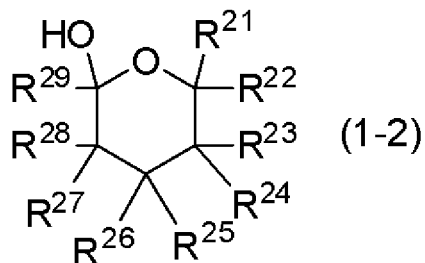
前記工程（1）で得られた反応液（1）に水を加え、さらに水素化を行う工程（11）を含む、多価アルコールの製造方法。

[化3]



(一般式(1-1)中、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。)

[化4]



(一般式(1-2)中、 $R^{21} \sim R^{29}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。)

[2]

前記工程(11)における水の添加量が反応液(1)中の副生成物に対して1mol倍以上かつ反応液(1)に対して20質量%以上100質量%以下である、[1]に記載の多価アルコールの製造方法。

[3]

前記工程(11)における水素化が水素化触媒の存在下に行われ、該水素化触媒が不均一触媒であり、かつ金属の担体がシリカ、アルミナ、珪藻土から選ばれる、[1]または[2]に記載の多価アルコールの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法によれば、不純物の少ない高純度の多価アルコールを収率よく、工業的に有利に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0019] <工程 (1)>

工程 (1) は、ヘミアセタール (1) を水素化し、反応液 (1) を得る工程である。

[0020] [ヘミアセタール (1)]

ヘミアセタール (1) について説明する。

一般式 (1-1) 中の $R^{11} \sim R^{17}$ 、および一般式 (1-2) 中の $R^{21} \sim R^{29}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、一般式 (1-1) において、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。

アルキル基としては炭素数 1～8 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

アリール基としては、フェニル基、トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。

官能基としては、例えば水酸基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、フリル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基などのエーテル基；アセチル基、ベンゾイル基などのケトン基；ホルミル基などのアルデヒド基；カルボン酸基およびその金属塩；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などの炭酸エステル基；シアノ基；メチルスルファニル基、フェニルスルファニル基などのスルフィド基；メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基などのスルホキシド基；メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基などのスルホニル基；スルホン酸基およ

びその金属塩；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；ジメチルホスフィノ基、ジブチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などのホスフィノ基；オキシジメチルホスフィノ基、オキシジブチルホスフィノ基、オキシジフェニルホスフィノ基などのホスフィンオキシド基；ホスホン酸基およびその金属塩；クロル基、ブロモ基などのハロゲン基などが挙げられる。

[0021] 本発明では、ヘミアセタール（１）として、２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロフランまたは２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロピランが特に好ましい。

[0022] [工程（１）中の水素化]

ヘミアセタール（１）の水素化は、水素化触媒の存在下で行われることが好ましい。

水素化触媒としては特に制限はなく、公知の水素化触媒を用いることができるが、工程（１１）において反応液（１）に水を加えることから、不均一触媒が好ましい。

不均一触媒の例としては、パラジウム／炭素、パラジウム／アルミナ、パラジウムブラック等のパラジウム触媒；ルテニウム／炭素、ルテニウム／アルミナ、酸化ルテニウム等のルテニウム触媒；白金／炭素、白金／アルミナ、酸化白金等の白金触媒；ロジウム／炭素、ロジウム／アルミナ等のロジウム触媒；ラネーニッケル、ニッケル／珪藻土、ニッケル／アルミナ、ニッケル／シリカ等のニッケル触媒；ラネー銅等の銅触媒、ラネーコバルト、コバルト／アルミナ等のコバルト触媒等を挙げることができる。

これらのうち、反応成績や価格の観点から、ニッケル触媒が好ましい。

また、不均一触媒の金属の担体としては、シリカ、アルミナ、および珪藻土から選ばれることが好ましい。

水素化触媒は１種類を単独で使用しても、２種類以上を併用してもよい。水素化触媒の使用量は、必ずしも限られるものではないが、通常、使用するヘミアセタール（１）全量に対して０．１～１０質量％の範囲であることが

好ましく、1～5質量%の範囲であるのがより好ましい。水素化触媒の使用量が0.1質量%以上の場合、十分な反応速度で反応が進行するため有利である。一方、10質量%以下の場合、急激な反応による発熱や暴走反応を抑えることができるため、有利である。

[0023] 不均一触媒の金属は、クロム、モリブデン、アルミニウム、タングステンなどの異種金属により変性されていてもよい。

[0024] 本発明において水素化の形式はバッチ形式でも連続形式でもよい。

[0025] 本発明において水素の反応系への供給方法に特に制限はないが、連続的に供給するのが好ましい。水素は不活性な気体で希釈されていてもかまわない。また、本発明における反応圧力に特に制限はないが、水素分圧として0.1～10MPaであるのが好ましく、0.2～2.0MPaであるのがより好ましい。水素分圧が0.1MPa以上の場合、十分な反応速度が得られるために有利であり、水素圧力が10MPa以下の場合、耐圧能力を有する高価な反応器を必要としないため、経済的に有利である。

[0026] 工程(1)の水素化における反応温度に特に制限はないが、通常、60～180℃の範囲が好ましく、90～150℃の範囲であるのがより好ましい。反応温度が60℃以上の場合、十分な反応速度が得られるため有利であり、反応温度が180℃以下の場合、副反応の進行を十分抑制できるために有利である。

[0027] 工程(1)で得られる反応液(1)には、本発明の目的物である多価アルコールの他に、アセタール化合物およびラクトン化合物などの副生成物が含有されている。ここで、本明細書においてアセタール化合物とは、典型的には目的生成物の多価アルコールとヘミアセタール(1)とが反応して生成する化合物であり、例えば後述する実施例および比較例におけるMF AEが該当し、2-ヒドロキシー-4-メチルテトラヒドロピランの水素化反応ではMP AEが該当し、アリルアルコールのヒドロホルミル化生成物(2-ヒドロキシテトラヒドロフラン)の水素化反応では2-(4-ヒドロキシブトキシ)テトラヒドロフランが該当する。また、本明細書においてラクトン化合物

とは、典型的にはヘミアセタール（１）が水素化反応条件下で一部脱水素することによって生成する化合物であり、例えば後述する実施例および比較例におけるMBLが該当し、２-ヒドロキシ-４-メチルテトラヒドロピランの水素化反応ではMVLが該当する。

[0028] <工程（１１）>

工程（１１）は、前記工程（１）で得られた反応液（１）に水を加え、さらに水素化を行う工程である。

[0029] 工程（１１）では、前記工程（１）で得られた反応液（１）をそのまま用いてもよいし、工程（１）の後にいったん精製したものをを用いてもよい。

[0030] [水の添加]

反応を連続形式で行う場合、水はあらかじめ反応液（１）中に混合してフィードしてもよいし、反応液（１）と水を別々にフィードしてもよい。

水は普通水でもよいが、純水または蒸留水がより望ましい。水の形態としては液体（水）でもよいし、気体（水蒸気）でもよい。気体（水蒸気）は常圧の水蒸気、加圧状態の水蒸気でもかまわない。

[0031] 添加する水の量は前記した副生成物の含有量によって決定されるが、反応液（１）中の副生成物に対して１ｍｏｌ倍以上かつ反応液（１）に対して２０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、２０質量％以上９０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以上８０質量％以下であることがさらに好ましい。水の量が２０質量％以上だと十分な効果が現れ、蒸留分離の難しいアセタール化合物やラクトン化合物が反応し、多価アルコールの収率が増加する。また、多価アルコールの脱水反応によるエーテル体の生成が起こらないため好ましい。水の使用量が１００質量％以下だとリボイラーにかかる熱負荷が大きくなりすぎないため好ましい。

[0032] [工程（１１）中の水素化]

工程（１１）における水素化の条件、水素化触媒の具体例および好ましい範囲は、前記工程（１）において記載したものと同様である。

[0033] 反応液（１）に水を加えることにより、反応液（１）に含まれている副生

成物であるアセタール化合物が加水分解し、目的物である多価アルコールと、原料であるヘミアセタールが生成する。そして、さらなる水素化により、原料であるヘミアセタールから多価アルコールが生成する。これにより目的物である多価アルコールの純度を高くすることができる。また、ラクトン化合物も水素化により目的物である多価アルコールに変換されるため、同様に純度が高くなる。さらに、水が存在することにより、多価アルコールの脱水反応が抑制されることでエーテル体の生成が抑えられ、収率が高く維持できる。

[0034] 本発明において、溶媒の使用は必須ではないが使用してもかまわない。溶媒としては、原料や生成物と反応を起こさず、原料や生成物とも混和して均一になるものが好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテルが挙げられる。溶媒を使用する場合、その使用量について制限は特に無いが、ヘミアセタール(1)に対して、通常、100質量%以下であることが好ましい。溶媒使用量が100質量%以下であれば、反応熱の除去や、副生物の抑制、溶媒の回収に要するエネルギーの抑制の観点で有利である。

[0035] 得られた反応液からの多価アルコールの分離は通常の蒸留で行うことができる。蒸留塔は、多孔板塔、泡鐘塔などでもよいが、好ましくは低圧損失の充填塔を用いて減圧蒸留による分離精製を行うと、高純度の多価アルコールを容易に得ることができる。

実施例

[0036] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、本実施例において、ガスクロマトグラフィー分析は以下の条件で行い、収率は検量線法による内部標準法により求めた。

[0037] [ガスクロマトグラフィー分析条件]

分析機器：GC-2014（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）

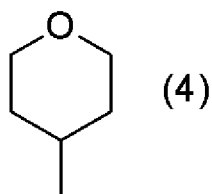
使用カラム：DB-1（長さ30m、膜厚0.25 μ m、内径0.25mm）（アジレント・テクノロジー株式会社製）

分析条件：Injection Temp. 250 $^{\circ}$ C、Detection Temp. 250 $^{\circ}$ C

昇温条件：60 $^{\circ}$ C（5分保持） $\rightarrow$ （5 $^{\circ}$ C／分で昇温） $\rightarrow$ 210 $^{\circ}$ C（5分保持）

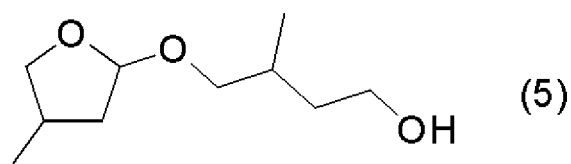
[0038] 以下実施例、比較例において、下記式（4）で表される化合物を「MTHP」と称する。

[0039] [化5]

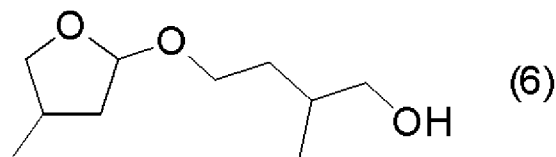


[0040] 以下実施例、比較例において、下記式（5）で表されるアセタール化合物および下記式（6）で表されるアセタール化合物をまとめて「MFAE」と称する。

[0041] [化6]

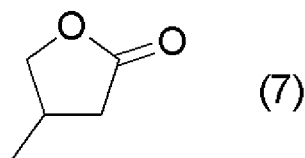


[0042] [化7]



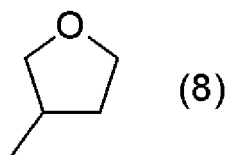
[0043] 以下実施例、比較例において、下記式（7）で表されるラクトン化合物を「MBL」と称する。

[0044] [化8]



[0045] 以下実施例、比較例において、下記式（８）で表される化合物を「MTHF」と称する。

[0046] [化9]



[0047] <参考例１>

３－メチルー３－ブテンー１－オール（３３２５ｍＬ、２８４０ｇ）に、（アセチルアセトナト）ジカルボニルロジウム（３６．１ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ）およびトリ（２－ｔｅｒｔブチルー４－メチルフェニル）ホスファイト（１１．９ｇ、２２．８ｍｍｏｌ）を溶解させたトルエン溶液（１７５ｍＬ）、ならびにトリエチルアミン（１．０ｇ）を加えて８０℃に加熱し、一酸化炭素：水素＝１：１（モル比）の混合ガスで反応器内部の圧力を５ＭＰａに保ち、オフガス流量２０Ｌ／ｈｒで反応を行った。６時間で３－メチルー３－ブテンー１－オールの転化率は１００％となり、得られた反応液を単蒸留することで、純度９６．３％の２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロピランを得た（収率９２．４％）。

[0048] <参考例２>

３－メチルー３－ブテンー１－オール（３３２５ｍＬ、２８４０ｇ）の代わりに、メタリルアルコール（３３２５ｍＬ、２８４０ｇ）を用いる以外は参考例１と同様にして反応を行った。得られた反応液を単蒸留することで、純度９０．１％の２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロフランを得た（収率８８．０％）。

[0049] <実施例１>

（工程１）

参考例１で得た２－ヒドロキシ－４－メチルテトラヒドロピラン（１０００ｍＬ、８５５ｇ）に水素化触媒としてラネーニッケル（ＢＫ１１３ＡＷ、エボニックデグサジャパン株式会社製、３０ｇ）を使用し、３０％水酸化ナ

トリウム水溶液を0.67 g 添加して、反応温度120℃、反応圧力0.8 MPa になるように水素を導入した。温度が120℃に達してから1時間後に30%水酸化ナトリウム水溶液1.33 g を含んだ2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン2000 mL を4時間かけて反応器にフィードした。フィード終了後、2時間攪拌して反応を行った。2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランは完全に消費され、得られた反応液を単蒸留することで、3-メチルペンタン-1,5-ジオール(92.3%)、MPAE(0.2%)、MVL(2.0%)を含む反応液(1-1)を1972 mL 得た。

(工程11)

前記工程1で得た、3-メチルペンタン-1,5-ジオール(92.3%)、MPAE(0.2%)、MVL(2.0%)を含む反応液(1-1)(1130 g)に、蒸留水(440 g)、ニッケル/珪藻土(N103LK、日揮触媒化成株式会社製、47 g)を加えて、150℃、0.8 MPa になるように水素を用いて水素化を行った。5時間後、3-メチルペンタン-1,5-ジオールは純度93.0%となり、MPAEの含有量は0.1%未満、MVLの含有量は1.4%であった。脱水反応によるエーテル体(MTHP)の生成は見られなかった。3-メチルペンタン-1,5-ジオールの収率は101%であった(収率が100%を超えているのは、MPAEやMVLから3-メチルペンタン-1,5-ジオールが生成したためである)。これをヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1.2 Torrで蒸留した結果、蒸留収率95.0%で純度99.7%の3-メチルペンタン-1,5-ジオールを得た。MPAE、MVL、MTHPの含有量は0.1%未満であった。

[0050] <実施例2>

実施例1で得た反応液(1-1)をヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数20段の蒸留塔を用い、還流比6、3 Torrで減圧蒸留による精製を行い反応液(1-1')を得た。蒸留収率は93.

0%で、反応液(1-1')は、3-メチルペンタン-1, 5-ジオールの純度が99.1%であり、MPAEは0.2%が含まれていた。

反応液(1-1)に替えて、反応液(1-1')を用いる以外は実施例1の工程11と同様に反応と精製を行った。

すなわち、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール(99.1%)、MPAE(0.2%)を含む反応液(1-1')(1130g)に、蒸留水(440g)、ニッケル／珪藻土(N103LK、日揮触媒化成株式会社製、47g)を加えて、150℃、0.8MPaになるように水素を用いて水素化を行った。5時間後、3-メチルペンタン-1, 5-ジオールは純度99.6%となり、MPAEの含有量は0.1%未満であった。脱水反応によるエーテル体(MTHP)の生成は見られなかった。3-メチルペンタン-1, 5-ジオールの収率は100%であった。これをヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、2 Torrで蒸留した結果、蒸留収率95.0%で純度99.8%の3-メチルペンタン-1, 5-ジオールを得た。MPAEの含有量は0.1%未満、MVL、MTHPは未検出であった。

[0051] <実施例3>

2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランに替えて、参考例2で得た2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロフランを使用する以外は実施例1の工程1と同様に反応と精製を行い、2-メチルブタン-1, 4-ジオール(88.0%)、MFAE(1.9%)、MBL(0.3%)を含む反応液(3-1)を1985mL得た。

反応液(3-1)をヘリパックNo. 2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数20段の蒸留塔を用い、還流比6、3 Torrで減圧蒸留による精製を行い反応液(3-1')を得た。蒸留収率は92%で、反応液(3-1')は、2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度が98.0%であり、MFAEが1.9%、MBLが0.1%含まれていた。

反応液(1-1)に替えて、2-メチルブタン-1, 4-ジオール(98

、0%)、MFAE (1.9%)、MBL (0.1%)を含む反応液(3-1') (1130g)を用いる以外は実施例1の工程11と同様に反応を行った。その結果、2-メチルブタン-1,4-ジオールを純度99.8%、収率102%で得た。MFAEの含有量は0.2%であった(収率が100%を超えているのは、MFAEから2-メチルブタン-1,4-ジオールが生成したためである)。脱水反応によるエーテル体(MTHF)の生成は見られなかった。これをヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、3 Torrで蒸留した結果、蒸留収率96.0%で純度99.8%の2-メチルブタン-1,4-ジオールを得た。MFAEの含有量は0.2%、MTHF、MBLは未検出であった。

[0052] <実施例4>

実施例1の工程1において、水酸化ナトリウムを使用しない以外は同様の反応と精製を行い、3-メチルペンタン-1,5-ジオール(90.0%)、MPAE (3.6%)、MVL (6.0%)を含む反応液(4-1)を得た。

反応液(1-1)に替えて、3-メチルペンタン-1,5-ジオール(90.0%)、MPAE (3.6%)、MVL (6.0%)を含む反応液(4-1) (1130g)を用いる以外は実施例1の工程11と同様に反応と精製を行った。その結果、反応収率103%、蒸留収率95.0%で純度99.7%の3-メチルペンタン-1,5-ジオールを得た(収率が100%を超えているのは、MPAEやMVLから3-メチルペンタン-1,5-ジオールが生成したためである)。脱水反応によるエーテル体(MTHP)の生成は見られなかった。MPAEの含有量は0.2%、MVL、MTHPは未検出であった。

[0053] <実施例5>

蒸留水の添加量を250gにする以外は実施例4と同様に反応を行った。その結果、反応収率98%で、新しく検出された生成物としてMTHPが0

、3%含まれていた。この反応液を実施例4と同様の方法にて精製し、蒸留収率92.0%で純度99.5%の3-メチルペンタン-1,5-ジオールを得た。MPAEの含有量は0.2%、MVLとMTHPは未検出であった。

[0054] <比較例1>

反応液(1-1)をヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数20段の蒸留塔を用い、還流比6、3 Torrで減圧蒸留による精製を行った。その結果、蒸留収率93%で3-メチルペンタン-1,5-ジオールの純度は99.1%であり、MPAEの含有量は0.2%、MVLは0.1%、MTHPは0.1%であった。

[0055] <比較例2>

反応液(3-1)をヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数20段の蒸留塔を用い、還流比6、3 Torrで減圧蒸留による精製を行った。その結果、蒸留収率92%で2-メチルブタン-1,4-ジオールの純度は98.0%であり、MFAEの含有量は1.9%、MTHFが0.1%であった。MBLは未検出であった。

[0056] <比較例3>

蒸留水を加えない以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率95%で、2-メチルブタン-1,4-ジオールの純度は95.0%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが3.0%混入していた。MFAEの含有量は1.9%であった。MBLは未検出となった。これをヘリパックNo.2(トウトクエンジニア株式会社製)を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1、3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1,4-ジオールの純度は97.8%であり、MFAEの含有量は1.9%、MTHFは0.1%であった。

[0057] <実施例6>

蒸留水を55gに減らす以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率96%で、2-メチルブタン-1,4-ジオールの純度は95.

5%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが2.5%混入していた。MFAEの含有量は1.5%であった。MBLは未検出となった。これをヘリパックNo. 2（トウトクエンジ株式会社製）を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1.3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は98.4%であり、MFAEの含有量は1.5%、MTHFは0.1%未満であった。

[0058] <実施例7>

蒸留水を110gに減らす以外は実施例3と同様に反応を行った。その結果、反応収率97%で、2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は96.2%に低下した。新しく検出された副生成物として、MTHFが1.8%混入していた。MFAEの含有量は1.2%だった。MVLは未検出となった。これをヘリパックNo. 2（トウトクエンジ株式会社製）を充填した段数5段の蒸留塔を用い、還流比1.3 Torrで蒸留したところ、蒸留収率95.0%で2-メチルブタン-1, 4-ジオールの純度は98.7%であり、MFAEの含有量は1.2%、MTHFは0.1%未満であった。

[0059] <比較例4>

参考例1で得た2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン（1000 mL、855 g）に蒸留水（250 g）、水素化触媒としてニッケル／珪藻土（N103LK、日揮触媒化成株式会社製、47 g）を加え、反応温度120℃、反応圧力0.8 MPaになるように水素を導入した。温度が120℃に達してから1時間後に蒸留水500 gを含んだ2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピラン2000 mLを4時間かけて反応器にフィードした。フィード終了後、2時間攪拌して反応を行った。2-ヒドロキシ-4-メチルテトラヒドロピランは完全に消費され、得られた反応液を単蒸留したところ、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール（78.3%）、MTHP（3.0%）、MPAE（10.2%）、MVL（3.0%）を含む反応液（6-1）を1950 mL得た。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の製造方法により得られる多価アルコールは、合成樹脂や界面活性剤の原料、高沸点溶剤、不凍液の素材、保湿剤や化粧品の伸びやすべりを良くする感触改良剤のうち、高純度品が求められる用途において広く利用できる。

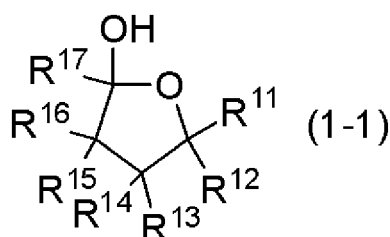
[0061] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年6月4日出願の日本特許出願（特願2013-117882）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

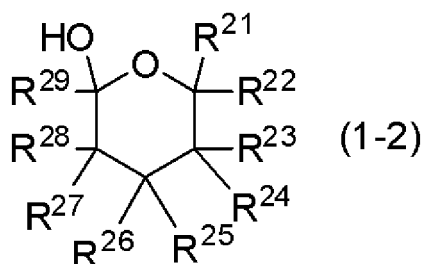
- [請求項1] 下記一般式（1－1）または下記一般式（1－2）で表されるヘミアセタールを水素化し、反応液（1）を得る工程（1）、および
前記工程（1）で得られた反応液（1）に水を加え、さらに水素化を行う工程（11）を含む、多価アルコールの製造方法。

[化1]



（一般式（1－1）中、 $R^{11} \sim R^{17}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。ただし、 $R^{11} \sim R^{17}$ すべてが同時に水素原子を表すことはない。）

[化2]



（一般式（1－2）中、 $R^{21} \sim R^{29}$ は、各々独立に水素原子または官能基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を表す。）

- [請求項2] 前記工程（11）における水の添加量が反応液（1）中の副生成物に対して1 m o l 倍以上かつ反応液（1）に対して20質量%以上100質量%以下である、請求項1に記載の多価アルコールの製造方法。

- [請求項3] 前記工程（11）における水素化が水素化触媒の存在下に行われ、該水素化触媒が不均一触媒であり、かつ金属の担体がシリカ、アルミナ、および珪藻土から選ばれる、請求項1または2に記載の多価アル

コールの製造方法。