

明 細 書

発明の名称：

1， 3－ブタジエン及び／又は3－ブテン－2－オールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス資源由来物質を原料として1， 3－ブタジエン及び／又は3－ブテン－2－オールを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 1， 3－ブタジエンは様々な化学製品の原料として使われる、化学工業における極めて重要な基幹物質である。1， 3－ブタジエンを原料として、例えば、スチレン・ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、クロロプレンゴム等の合成ゴムの他、ABS樹脂、アジポニトリル、1， 4－ブタンジオール等の化学製品が製造されている。1， 3－ブタジエンの工業的な製造方法としては、ナフサ分解で生成するB－B留分（炭素数4のオレフィンを主体とする混合物）から1， 3－ブタジエンを分離して製造する方法、又はブタン若しくはブテンの脱水素によって製造する方法等が知られている（非特許文献1）。

[0003] 3－ブテン－2－オールは、脱水によって1， 3－ブタジエンに変換可能な有用な物質である。3－ブテン－2－オールを1， 3－ブタジエンに変換する方法としては、非特許文献2に開示されている、シリカーアルミナ触媒の存在下に3－ブテン－2－オールを脱水する方法等が挙げられる。3－ブテン－2－オールは、1， 3－ブタジエンに変換可能である他、医薬品等の原料としても使用できる有用な物質である（非特許文献3、非特許文献4）。3－ブテン－2－オールの製造方法として、非特許文献5にはアクロレインにヨウ化メチルマグネシウムを作用させて製造する方法、2－ブタノールを部分酸化して製造する方法、特許文献1にはメチルビニルケトン還元して製造する方法が開示されている。

[0004] 一方、近年、化石資源から発生する二酸化炭素等の温室効果ガスによる地

球温暖化問題や、化石資源の枯渇の問題が深刻化している。このため、地球温暖化を阻止し、持続可能な循環型社会に転換する必要性が高まっている。化学産業では、再生可能資源であるバイオマス資源に由来する物質から、各種化学製品を製造する技術の構築が急務となっている。上述した1, 3-ブタジエン及び3-ブテン-2-オールは、いずれも化石資源を原料として製造されており、その原料をバイオマス資源に転換することは、地球環境保護及び化石資源節減の観点で非常に重要である。

[0005] 2, 3-ブタンジオールは、糖を原料として微生物発酵により製造することができたため、バイオマス資源から誘導可能な物質である（非特許文献6）。従って、2, 3-ブタンジオールを1, 3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールに変換することができれば、1, 3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールの原料をバイオマス資源に転換することが可能となる。

[0006] 2, 3-ブタンジオールを1, 3-ブタジエンに変換する反応は、2, 3-ブタンジオールから水分子を2分子脱離させる脱水反応であり、2, 3-ブタンジオールを3-ブテン-2-オールに変換する反応は、2, 3-ブタンジオールから水分子を1分子脱離させる脱水反応である。2, 3-ブタンジオールの脱水反応は、酸触媒によって進行することが知られているが、多くの場合、主生成物はメチルエチルケトンである。

[0007] 2, 3-ブタンジオールを1, 3-ブタジエンに変換する方法としては、酸化トリウムを触媒に用いて脱水反応によって変換する方法（非特許文献7）、セシウム酸化物-シリカ複合体を触媒に用いて脱水反応によって変換する方法（特許文献2）、2, 3-ブタンジオールを酢酸と反応させて2, 3-ジアセトキシブタンとした後、これを熱分解して1, 3-ブタジエンに変換する方法（非特許文献8）等が知られている。

[0008] 2, 3-ブタンジオールを3-ブテン-2-オールに変換する方法としては、酸化トリウムを触媒に用いて脱水反応により変換する方法（非特許文献7）、ヒドロキシアパタイトを含む触媒を用いて脱水反応により変換する

方法（特許文献3）が知られている。

[0009] 2, 3-ブタンジオールを脱水して3-ブテン-2-オールを生成させる反応は、二級アルコールを脱水して1-アルケンを生成させる反応に属する。非特許文献9には、二級アルコールから2-アルケンに優先して1-アルケンを生成させる反応の例として、4-メチル-2-ペンタノールを脱水して4-メチル-1-ペンテンを選択的に生成させる方法が開示されている。この反応を進行させる触媒として、酸化スカンジウム、酸化セリウム、酸化イッテルビウム、酸化サマリウム等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭63-222135

特許文献2：大韓民国公開特許2012-0099818

特許文献3：大韓民国公開特許2012-0107353

非特許文献

[0011] 非特許文献1：K. Weissermel、H. -J. Arpe 著、向山光昭監訳、「工業有機化学—主要原料と中間体— 第5版」、東京化学同人、2004年12月16日発行、p. 114-119.

非特許文献2：Journal of Molecular Catalysis A: Chemical、256巻、1-2号、p. 106-112 (2006年) .

非特許文献3：Journal of Medicinal Chemistry、40巻、17号、p. 2762-2769 (1997年) .

非特許文献4：Journal of Medicinal Chemistry、33巻、3号、p. 999-1009 (1990年) .

非特許文献5：化学大辞典、9巻、共立出版、1962年、p. 183.

非特許文献6：Biotechnology Advances、27巻、p. 715-725 (2009年) .

非特許文献7：Journal of the Council of In

dustrial Research、18巻、p. 412-423 (1945年)。

非特許文献8: Industrial and Engineering Chemistry、37巻、9号、p. 905-908 (1945年)。

非特許文献9: Journal of Organic Chemistry、32巻、11号、p. 3386-3389 (1967年)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述したように、2, 3-ブタンジオールはバイオマス資源から誘導可能であり、化学変換により1, 3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールに変換可能である。しかしながら、非特許文献7に開示されている、2, 3-ブタンジオールを酸化トリウムの存在下に1, 3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールに変換する方法は、酸化トリウムが放射性物質であるため、これを工業生産に適用することは非常に困難である。また、非特許文献8に開示されている、2, 3-ブタンジオールを酢酸と反応させて2, 3-ジアセトキシブタンとした後、これを熱分解して1, 3-ブタジエンに変換する方法は、工程数が多く、酢酸の回収、再利用が必要であり、非常に煩雑なプロセスである。また、特許文献2に開示されている、2, 3-ブタンジオールをセシウム酸化物-シリカ複合体の存在下に1, 3-ブタジエンに変換する方法は、1, 3-ブタジエンの選択率が低いという欠点を有する。さらに、特許文献3に開示されている、ハイドロキシアパタイトを含む触媒を用いて2, 3-ブタンジオールを3-ブテン-2-オールに変換する方法は、3-ブテン-2-オールの選択率が極めて低いという欠点を有する。

[0013] 非特許文献9には、二級アルコールから1-アルケンを選択的に生成させる方法の一例として、4-メチル-2-ペンタノールを脱水して4-メチル-1-ペンテンを選択的に生成させる方法が開示されている。しかし、この方法が2, 3-ブタンジオールの脱水による3-ブテン-2-オールの生成

反応に適用可能であるとは限らない。比較例 2～16 に示すように、非特許文献 9 に開示されている、4-メチル-2-ペンタノールを脱水して 4-メチル-1-ペンテンを選択的に生成させる触媒は、そのほとんどが 2, 3-ジタンジオール脱水による 3-ペンテン-2-オールの生成には適用できなかった。

[0014] 以上のように、2, 3-ジタンジオールから 1, 3-ブタジエン及び/又は 3-ペンテン-2-オールを製造する方法はいくつか知られているが、放射性物質を使わず、高い選択率で製造する方法が切望されている。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、放射性物質を使わず、高い選択率で 2, 3-ジタンジオールから 1, 3-ブタジエン及び/又は 3-ペンテン-2-オールを製造する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は、酸化スカンジウム存在下に 2, 3-ジタンジオールを脱水する工程を含む、1, 3-ブタジエン及び/又は 3-ペンテン-2-オールの製造方法を提供する。

[0017] 本発明の一つの態様では、2, 3-ジタンジオールを脱水する工程の反応温度が 270℃以上 420℃以下である。

[0018] 本発明の一つの態様では、酸化スカンジウムが、500℃以上 1000℃以下の範囲で焼成して調製された酸化スカンジウムである。

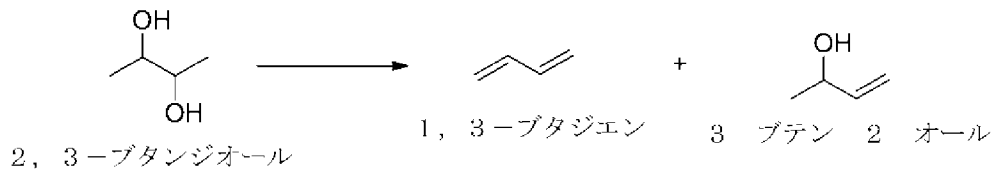
[0019] 本発明の一つの態様では、酸化スカンジウム存在下に 2, 3-ジタンジオールを脱水する工程で生成した 3-ペンテン-2-オールを、酸触媒の存在下に脱水して 1, 3-ブタジエンを製造する工程が含まれる。

[0020] 本発明の一つの態様である、酸化スカンジウムの存在下に 2, 3-ジタンジオールを脱水することによって 1, 3-ブタジエン及び/又は 3-ペンテン-2-オールを製造する反応は、下記反応式によって記述することができる。

[0021]

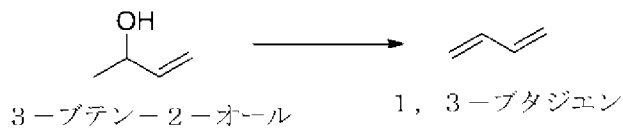
。

[化1]



[0022] 本発明の一つの態様である、酸触媒の存在下に3-ブテン-2-オールを脱水して1, 3-ブタジエンを製造する反応は、下記反応式によって記述することができる。

[0023] [化2]



発明の効果

[0024] 本発明により、2, 3-ブタンジオールから、放射性物質を使用すること無く、高い選択率で1, 3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の製造方法において用いることができる連続式反応器の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明においてバイオマス資源とは、再生可能な生物由来の有機性資源を意味し、植物が太陽エネルギーを用いて二酸化炭素を固定化して生成した有機物を起源とする資源を指す。具体的には、トウモロコシ、サトウキビ、イモ類、小麦、米、大豆、パルプ、ケナフ、稲藁、麦藁、バガス、コーンストーバー、スイッチグラス、雑草、木材、古紙、木炭、天然ゴム、綿花等の他、サフラワー油、ヒマワリ油、大豆油、コーン油、ナタネ油、オリーブ油、パーム油、ヒマシ油、牛脂、豚脂、魚油、鯨油等の動植物油脂等が挙げられる。

[0027] 本発明において、バイオマス資源に由来する物質（バイオマス資源由来物

質)とは、上記のバイオマス資源から発酵や化学変換等により誘導される物質、誘導され得る物質又は誘導された物質を意味する。

[0028] 本発明の原料である2, 3-ブタンジオールは、非特許文献3に記述されているように、微生物の発酵によってバイオマス資源由来のものを入手することができる。糖類を炭素源として発酵する微生物では、*Klebsiella pneumoniae*、*Klebsiella oxymora*、*Paenibacillus polymyxa*は天然に存在し、(2R, 3R)-2, 3-ブタンジオールや、(2S, 3R)-2, 3-ブタンジオール(meso-2, 3-ブタンジオール)を生産することができる。また、国際公開2007/094178号に示されるような*Ochrobactrum*属では、(2S, 3S)-2, 3-ブタンジオールが選択的に生産されることが知られている。その他、国際公開第2009/151342号に記載されるように一酸化炭素を炭素源として発酵する微生物として*Clostridium autoethanogenum*も知られており、このような微生物から生産される2, 3-ブタンジオールも本発明の対象となりうる。

[0029] これらの他、遺伝子組み換えにより、2, 3-ブタンジオール生産能を付与した微生物を用いる方法であってもよく、具体例として、「*Applied Microbiology and Biotechnology*、87巻、6号、p. 2001-2009 (2010年)」に記載の方法が挙げられる。

[0030] 微生物による2, 3-ブタンジオールの発酵に用いられる糖は、デンプン由来グルコース、セルロース由来グルコース、ショ糖、糖蜜、ブドウ糖、ガラクトース、キシロース、フルクトース、アラビノース、マンノース等、微生物が利用できる糖であればよい。また、グリセロールを2, 3-ブタンジオールの発酵に用いても良い。発酵液中の2, 3-ブタンジオールは、膜分離、イオン交換、蒸留等の分離操作を一つ又は複数組み合わせることによって精製することができる。例えば、特開2010-150248号公報、国

際公開 2013-054874 号に開示されている方法により、発酵液から高純度の 2, 3-ブタンジオールを単離することができる。

[0031] 前述のとおり、微生物の発酵によって製造される 2, 3-ブタンジオールには、(2R, 3R)-2, 3-ブタンジオール、(2S, 3S)-2, 3-ブタンジオール、(2S, 3R)-2, 3-ブタンジオール (meso-2, 3-ブタンジオール) の 3 つの異性体が存在する。本発明の原料としてはいずれの異性体でもよく、又は複数の異性体の混合物であってもよい。また、2, 3-ブタンジオールは、精製品でもよく、未精製品でもよい。なお、本発明は、バイオマス資源由来物質として調達可能な 2, 3-ブタンジオールを原料として用いることができることを特徴とするが、石油等の化石資源に由来する 2, 3-ブタンジオールを原料として用いることを排除するものではない。

[0032] 本発明には、2, 3-ブタンジオールを脱水する工程が含まれ、また、本発明の一つの態様では 3-ブテン-2-オールを脱水する工程も含まれる。これら脱水工程は連続式反応器を用いて進行させることができる。連続式反応器は管状の反応器に固体触媒を充填し、触媒層に原料を通過させて反応を進行させる反応器である。触媒層を充填する形式としては、触媒を静置する固定床、触媒を移動させる移動床、触媒を流動させる流動床等が挙げられるが、2, 3-ブタンジオール又は 3-ブテン-2-オールを脱水する工程ではこれらいずれの形式も適用できる。

[0033] 2, 3-ブタンジオール又は 3-ブテン-2-オールを脱水する工程で用いられる反応装置は特に限定されないが、例えば図 1 に例示する装置を用いることができる。図 1 の装置は、反応管 4、原料導入口 1 及びキャリアーガス導入口 2 を備えた気化器 3、反応液捕集容器 (冷却器) 7、管状炉 5 によって構成されており、触媒層 6 は、反応管 4 の内部に固定することができる。管状炉 5 によって反応管 4 を所望の温度に加熱することができる。図 1 の装置を用いた気相流通反応は、原料を原料導入口 1 から気化器 3 に供給し、気化した原料を反応管 4 に導入して行うことができる。原料をキャリアーガ

スと共に反応管4に導入することもできる。生成物は、反応液捕集容器7に液体として捕集するか、ガス開放口8からガスとして捕集することができる。

[0034] 2, 3-ブタンジオール又は3-ブテン-2-オールを脱水する工程では、反応器内の圧力は特に限定されないが、0.001MPa以上、0.5MPa以下が好ましく、減圧又は加圧用の装置や操作が不要な大気圧下において簡便に行うことができる。

[0035] 2, 3-ブタンジオール又は3-ブテン-2-オールを脱水する工程では、反応器内に反応原料と共にキャリアガスを流通することもできる。キャリアガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスの他、水素が好ましく用いられ、これらのガスを単独で用いることもできるが、複数のガスが任意の割合で混合したものも用いることができる。脱水反応に用いる触媒の活性劣化を抑制するためには、キャリアガスに水素が含まれていることが好ましい。キャリアガスには水蒸気、空気、酸素などが混入していても良い。反応原料とキャリアガスの混合比率は適宜選択することができる。例えば、2, 3-ブタンジオール又は3-ブテン-2-オール1g/時間当りキャリアガスの流量を20mL/分~120mL/分とすることができるがこれに限定されるものではない。

[0036] 2, 3-ブタンジオール又は3-ブテン-2-オールを脱水する工程では、反応原料の供給速度をF (g/時間)、触媒重量をW (g) としたとき、 W/F (時間) で与えられる物理量である接触時間は特に限定されないが、0.01時間以上10時間以下が好ましく、0.05時間以上5時間以下がより好ましい。

[0037] 本発明では、2, 3-ブタンジオールを脱水する工程において、酸化スカンジウム (Sc_2O_3) を触媒として使用することを特徴としている。酸化スカンジウムとしては市販品を用いることができ、また、スカンジウムの硝酸塩、炭酸塩等から調製することもできる。酸化スカンジウム触媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定できるが、2, 3-ブタンジオールの供給速度

1 g／時間に対して通常0.01 g以上、好ましくは0.05 g以上である。酸化スカンジウム触媒の使用量の上限は特にないが、コストの観点から、2,3-ブタンジオールの供給速度1 g／時間に対して通常10 g以下である。

[0038] 本発明の酸化スカンジウムの存在下に2,3-ブタンジオールを脱水する工程の反応温度は、転化率を良好に保つためには270℃以上が好ましく、1,3-ブタジエン及び／又は3-ブテン-2-オールの選択率を良好に保つためには420℃以下が好ましい。なお、270℃以上420℃以下の温度範囲において、反応温度が低いほど3-ブテン-2-オールの選択率が高くなり、反応温度が高いほど1,3-ブタジエンの選択率が高くなり、これらの中間の温度ではこれらの混合物が生成する。下記実施例（焼成温度800℃の酸化スカンジウムを用いた場合）では、反応温度が350℃以下の場合に1,3-ブタジエンの選択率が10%未満であり主として3-ブテン-2-オールが生成し、一方、反応温度が400℃以上の場合には1,3-ブタジエンの選択率が74%以上となり主として1,3-ブタジエンが生成する。従って、反応温度を適宜選択することにより、主として1,3-ブタジエンを製造するか、3-ブテン-2-オールを製造するか、これらの混合物を製造するかを選択することが可能になる。なお、後述の通り、触媒層中の下流側の部分に酸触媒を含めておくことにより、生成した3-ブテン-2-オールを脱水して1,3-ブタジエンを生成させることができるので、この方法によっても1段階の操作で主として1,3-ブタジエンを製造することができる。

[0039] 本発明で用いられる酸化スカンジウムは、焼成して調製したものが好ましく用いられる。焼成温度としては、500℃以上1000℃以下が好ましく、特に700℃以上1000℃以下が好ましい。酸化スカンジウムの焼成は、電気炉等を用い、炉内に酸素を含む気体を流通させながら加熱することにより行うことができる。酸素を含む気体の流通量、焼成時間は適宜調整することができる。例えば、内容量2Lの電気炉を用いる場合、空気を10～60

mL／分程度の流量で流通させながら、1時間～12時間程度焼成することができるが焼成条件はこれに限定されるものではない。

[0040] 本発明は、上記の酸化スカンジウムの存在下に2, 3-ブタンジオールを脱水する工程で生成した3-ブテン-2-オールを、酸触媒の存在下で脱水して1, 3-ブタジエンを製造する工程を含むことができる。酸触媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定できるが、3-ブテン-2-オールの供給速度1 g／時間に対して通常0.01 g以上、好ましくは0.05 g以上である。酸触媒の使用量の上限は特にないが、コストの観点から、3-ブテン-2-オールの供給速度1 g／時間に対して通常10 g以下である。

[0041] 3-ブテン-2-オールの脱水工程は、2, 3-ブタンジオールの脱水工程と同じ反応管内で進行させることができる。この場合、原料の流路の上流側に2, 3-ブタンジオールの脱水に用いる触媒を、下流側に3-ブテン-2-オールの脱水に用いる触媒を充填することにより、2, 3-ブタンジオールの脱水及び3-ブテン-2-オールの脱水を逐次的に進行させ、1, 3-ブタジエンを生成させることができる。

[0042] また、2, 3-ブタンジオールの脱水工程と3-ブテン-2-オールの脱水工程を別個の反応装置によって進行させることもできる。この場合、2, 3-ブタンジオールの脱水工程で生成する3-ブテン-2-オールは、精製されていても、精製されていなくてもよい。

[0043] 3-ブテン-2-オールの脱水工程に用いる酸触媒としては、特に限定されず、気相脱水反応で一般に用いられる固体酸を用いることができる。酸触媒としては、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、チタニア、ゼオライト、珪藻土、粘土、リン酸、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

[0044] 2, 3-ブタンジオールの脱水で得られる3-ブテン-2-オールは、常温、常圧では液体として存在し、脱水反応の生成物のうち液体成分として回収することができる。回収した3-ブテン-2-オールは、例えば、蒸留によって他の成分と分離することができる。蒸留で水との混合物として得られた場合は、共沸蒸留、ゼオライト膜等の分離膜等によって3-ブテン-2-

オールと水を分離し、高純度の 3-ブテン-2-オールを得ることができる。

[0045] 2, 3-ブタンジオールの脱水又は 3-ブテン-2-オールの脱水によって生成する 1, 3-ブタジエンは、蒸留、抽出蒸留等によって精製することができる。

[0046] 2, 3-ブタンジオールの脱水において、転化率が 100%未満の場合は、未反応の 2, 3-ブタンジオールは液体成分として回収することができる。回収した 2, 3-ブタンジオールは、例えば蒸留によって他の成分と分離することができる。分離された 2, 3-ブタンジオールを再利用することによって、1, 3-ブタジエン及び／又は 3-ブテン-2-オールの収量を増大させることができる。

実施例

[0047] 以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0048] 以下の実施例において示される転化率及び選択率は、それぞれ下記の計算式（式 1）、（式 2）によって算出した。

[0049] （式 1）転化率（%）＝（（供給原料の物質質量－反応後の原料の物質質量）／供給原料の物質質量）×100

（式 2）収率（%）＝（生成物の物質質量）／供給原料の物質質量×100

[0050] 実施例、比較例では、図 1 に示す固定床流通式の反応装置を用いた。内径 20 mm、全長 400 mm の石英製反応管 4 を備え、該反応管の上部には、キャリアーガス導入口 2 と原料導入口 1 を備えた気化器 3 があり、下端には、ガス開放口 8 を有する反応液捕集容器（冷却器）7 を有するものを用いた。反応管の中央部に触媒を固定して充填し、触媒層 6 をセラミックス電気管状炉 5（アサヒ理化製作所、ARF-30KC、炉内長 300 mm）で反応温度まで加熱し、該温度で保持した。反応中、反応液捕集容器 7 を氷浴で冷却した。

[0051] 反応は 3 時間又は 5 時間継続して行った。1 時間おきに、捕集された反応

液、及びガス開放口から漏出したガスをガスクロマトグラフィ分析に供した。各化合物の基準試料を用いて作成した検量線と各化合物のピーク面積値から各化合物の含有量を算出し、原料の転化率、生成物の選択率を求めた。反応時間全体での転化率、選択率として、1時間おきに求めた転化率、選択率の平均値を算出した。

[0052] 参考例 1 酸化スカンジウム の焼成

酸化スカンジウム (Sc₂O₃、関東化学株式会社) を、空気を流通 (流量 30 mL/分) させた電気炉 (内容量 2L) 内に静置し、100℃/h の速度で焼成温度 (600℃、700℃、800℃、900℃又は1000℃) ま で昇温し、該焼成温度で3時間保持することにより焼成した。

[0053] 実施例 1～8 2, 3-ブタンジオールの脱水反応

反応管に800℃で焼成した酸化スカンジウム (1.0g) を充填し、キヤリアーガス導入口から水を45 mL/分の流量で流通した。反応温度は表1に示す温度とした。2, 3-ブタンジオール (東京化成工業株式会社、立体異性体混合物) をシリンジボンプにて1.06 g/時間の流量で原料導入口から気化器に供給し、キヤリアーガスと共に反応管に導入した。反応は5時間継続して行った。転化率及び選択率の5時間の平均値は表1に示す通りであった。

[表1] [0054]

	反応温度 (℃)	転化率 (mol%)	選択率 (mol%)			
			MEK	3B20	13BD	その他
実施例 1	275	19.5	1.63	89.8	0.00	8.52
実施例 2	300	47.9	3.15	86.0	0.00	10.8
実施例 3	325	99.9	2.01	87.1	3.50	7.36
実施例 4	350	99.8	3.32	76.6	7.62	12.4
実施例 5	375	100	4.23	52.0	31.8	12.0
実施例 6	400	100	3.36	10.7	74.5	11.4
実施例 7	411	100	0.90	0.88	90.4	7.85
実施例 8	425	100	11.0	2.30	63.3	23.4

MEK=メチルエチルケトレン、3B20=3-ブテン-2-オール、13BD=1, 3-ブタジエレン

[0055] 実施例 9～11 2, 3-ブタンジオールの脱水反応

キヤリアーガスとして窒素を用いて、反応温度を表2に示す温度とし、反

応時間を3時間として、他の条件は実施例1と同様にして脱水反応を行った。転化率及び選択率の3時間の平均値は表2に示す通りであった。

[0056] [表2]

	反応温度 (°C)	転化率 (mol%)	選択率(mol%)				
			MEK	3B20	13BD	その他	3B20+13BD
実施例 9	325	97.3	6.50	74.4	6.94	12.2	81.3
実施例 10	375	100.0	4.23	49.4	34.3	12.1	83.7
実施例 11	411	100.0	4.94	2.84	78.7	13.5	81.5

MEK=メチルエチルケトン、3B20=3-ブテン-2-オール、13BD=1, 3-ブタジエン

[0057] 実施例 12～21 2, 3-ブタンジオールの脱水反応

表3に示す温度で焼成した酸化スカンジウムを用いて、反応温度を表3に示す温度として、他の条件は実施例1と同様にして脱水反応を行った。転化率及び選択率の5時間の平均値は表3に示す通りであった。

[0058] [表3]

	焼成温度 (°C)	反応温度 (°C)	転化率 (mol%)	選択率(mol%)				
				MEK	3B20	13BD	その他	3B20+13BD
実施例 12	1000	325	96.4	3.66	88.4	1.17	6.76	89.6
実施例 13	900	325	97.3	3.26	87.5	1.35	7.90	88.8
実施例 3	800	325	99.9	2.01	87.1	3.50	7.36	90.6
実施例 14	700	325	98.1	3.32	86.0	1.30	9.35	87.3
実施例 15	600	325	99.3	3.94	81.2	2.10	12.8	83.3
実施例 16	焼成なし	325	74.9	7.99	60.1	0.00	31.9	60.1
実施例 17	1000	411	100	6.61	3.12	68.2	22.1	71.3
実施例 18	900	411	100	12.0	2.10	64.2	21.7	66.3
実施例 7	800	411	100	0.90	0.88	90.4	7.85	91.3
実施例 19	700	411	100	1.79	1.24	85.2	11.8	86.5
実施例 20	600	411	100	7.07	0.99	71.4	20.5	72.4
実施例 21	焼成なし	411	100	10.4	5.54	55.7	28.4	61.2

MEK=メチルエチルケトン、3B20=3-ブテン-2-オール、13BD=1, 3-ブタジエン

[0059] 比較例 1 2, 3-ブタンジオールの脱水反応

特許文献2に従い、以下の手順でセシウム酸化物-シリカ複合体を調製した。炭酸セシウム（和光純薬工業株式会社、4.65g）を超純粋（50mL）に溶解し、シリカゲル（Sigma-Aldrich、Davisil（登録商標）、35-60メッシュ、10g）を加えた。得られた混合物を80℃で24時間攪拌することにより、水を蒸発させた。得られた粉末を空気流通下、600℃で焼成することにより、セシウム酸化物-シリカ複合体（13.1g）を調製した。

[0060] 反応管にセシウム酸化物-シリカ複合体 (5.0 g) を充填し、キャリアーガス導入口から窒素を 45 mL/分の流量で流通した。反応温度は 400℃とした。2, 3-ブタンジオール (東京化成工業株式会社、立体異性体混合物) をシリンジボンブにて 2 mL/時間の流量で原料導入口から気化器に供給し、キャリアーガスと共に反応管に導入了。反応は 5 時間継続して行った。転化率及び選択率の 5 時間の平均値は表 4 に示す通りであった。

[0061] 比較例 2~16 2, 3-ブタンジオールの脱水反応

触媒として酸化スカンジウムに、表 4 に示す金属酸化物を用いて、反応温度を表 4 に示す温度として、他の条件は実施例 1 と同様にして脱水反応を行った。各金属酸化物は、参考例 1 に示す方法により 800℃で焼成したものを用いた。転化率及び選択率の 5 時間の平均値は表 4 に示す通りであった。

[0062] 比較例 17 2, 3-ブタンジオールの脱水

触媒としてアルミナ (Catalysis Society of Japan、触媒学会参照触媒、JRC-ALO-6) を用い、反応温度を 350℃として、他の条件は実施例 1 と同様にして反応を行った。転化率及び選択率の 5 時間の平均値は表 4 に示す通りであった。

[0063]

[表4]

	触媒	反応温度 (°C)	転化率 (mol%)	選択率(mol%)				
				MEK	3B20	13BD	その他	3B20+13BD
比較例 1	セシウム酸化物-シリカ複合体	400	86.4	7.60	23.9	18.4	50.1	42.3
比較例 2	酸化イットリウム (Y ₂ O ₃)	325	8.91	3.64	14.4	0.00	81.9	14.4
比較例 3	酸化ランタン (La ₂ O ₃)	325	5.37	9.70	9.45	0.00	80.9	9.45
比較例 4	酸化セリウム (CeO ₂)	325	36.2	41.3	2.05	0.14	56.5	2.19
比較例 5	酸化プラセオジウム (Pr ₆ O ₁₁)	325	5.96	8.62	2.70	0.00	88.7	2.70
比較例 6	酸化サマリウム (Sm ₂ O ₃)	325	6.69	3.86	11.0	0.00	85.2	11.0
比較例 7	酸化ユウロピウム (Eu ₂ O ₃)	325	8.65	5.69	8.12	0.00	86.2	8.12
比較例 8	酸化ガドリニウム (Gd ₂ O ₃)	325	8.11	6.03	23.1	0.00	70.9	23.1
比較例 9	酸化テルビウム (Tb ₄ O ₇)	325	7.27	4.52	7.83	0.00	87.7	7.83
比較例 10	酸化ジスプロシウム (Dy ₂ O ₃)	325	9.86	4.58	33.9	0.00	61.5	33.9
比較例 11	酸化ジスプロシウム (Dy ₂ O ₃)	425	99.1	29.8	18.3	0.65	51.3	18.9
比較例 12	酸化ホルミウム (Ho ₂ O ₃)	325	5.92	21.6	7.03	0.00	71.4	7.03
比較例 13	酸化エルビウム (Er ₂ O ₃)	325	11.2	3.10	26.9	0.05	70.0	26.9
比較例 14	酸化ツリウム (Tm ₂ O ₃)	325	1.41	8.56	0.00	0.00	91.4	0.00
比較例 15	酸化イッテルビウム (Yb ₂ O ₃)	325	16.0	2.01	44.8	0.00	53.2	44.8
比較例 16	酸化イッテルビウム (Yb ₂ O ₃)	425	97.3	2.74	8.50	28.3	60.5	36.8
比較例 17	アルミナ (Al ₂ O ₃)	350	100	34.0	0.36	40.4	25.3	40.7

MEK=メチルエチルケトン、3B20=3-ブテン-2-オール、13BD=1, 3-ブタジエン

[0064] 実施例 22 3-ブテン-2-オールの脱水反応

原料として3-ブテン-2-オール (Sigma-Aldrich) を用い、触媒としてアルミナ (Catalysis Society of Japan、触媒学会参照触媒、JRC-ALO-6) を用い、反応温度を350℃として、他の条件は実施例1と同様にして脱水反応を行った。転化率及び選択率の5時間の平均値は下記の通りであった。

転化率 (mol%) : 100

1, 3-ブタジエン選択率 (mol%) : 94.9

[0065] 実施例 23 2, 3-ブタンジオール及び3-ブテン-2-オールの脱水反応

触媒として、触媒層の上部に800℃で焼成した酸化スカルム(1, 0g)、下部にアルミナ(Catalysis Society of Japan、触媒学会参照触媒、JRC-ALO-6、1.0g)を充填し、反応温度を318℃とし、水素の流量を80mL/分として、他の条件は実施例1と同様にして反応を行った。転化率及び選択率の5時間の平均値は下記の通りであった。

転化率(mol%) : 100

1, 3-ブタジエン選択率(mol%) : 94.2

[0066] 参考例 2 2, 3-ブタンジオールの回収

実施例1で生成した反応液の組成に合わせ、擬似反応液を調製した。すなわち、2, 3-ブタンジオール(東京化成工業株式会社、立体異性体混合物、97%、46.45g)、メチルエチルケトン(関東化学株式会社、99%、144mg)、イソブチルアルデヒド(東京化成工業株式会社、97%、219mg)、イソブタノール(関東化学株式会社、99%、81mg)、3-ブテン-2-オール(Sigma-Aldrich、97%、8.09g)、蒸留水(2.18g)を混合し、擬似反応液を調製した。得られた擬似反応溶液を、減圧下で蒸留することにより、2, 3-ブタンジオール(44.96g)を単離した。単離した2, 3-ブタンジオールの純度をガスクロマトグラフィーによって測定したところ、98.2%であった。2, 3-ブタンジオールの回収率は98%であった。

[0067] 実施例 1乃至21から、酸化スカルムの存在下に2, 3-ブタンジオールを脱水することにより、1, 3-ブタジエン及び又は3-ブテン-2-オールが高い選択率で製造可能であることが示された。

[0068] 実施例 12乃至21から、酸化スカルムを焼成することにより、1, 3-ブタジエン及び又は3-ブテン-2-オールの選択率が向上する傾向にあることが示された。

- [0069] 実施例 1 乃至 21、及び比較例 1 から、酸化スカンジウムを用いる方が、先行技術であるセシウム酸化物－シリカ複合体を用いるより、1, 3－ブタジエン及び／又は 3－ブテン－2－オールを選択率が高いことが示された。
- [0070] 比較例 2 乃至 16 から、非特許文献 9 に開示されている、4－メチル－2－ペンタノールを脱水して 4－メチル－1－ペンテンを選択的に生成させる触媒は、そのほとんどが 2, 3－ブタンジオールの脱水による 3－ブテン－2－オールの生成には適用できないことが示された。
- [0071] 比較例 17 から、一般的な酸触媒であるアルミナでは、2, 3－ブタンジオールの脱水によってメチルエチルケトンが多く生成し、1, 3－ブタジエン及び／又は 3－ブテン－2－オールの選択率は低いことが示された。
- [0072] 実施例 22 から、酸触媒の存在下に 3－ブテン－2－オールを脱水することによって、1, 3－ブタジエンが高い選択率で製造可能であることが示された。
- [0073] 実施例 23 から、1 段階目に酸化スカンジウムの存在下に 2, 3－ブタンジオールを脱水し、2 段階目に 1 段階目で生成した 3－ブテン－2－オールを酸触媒の存在下に脱水することにより、1, 3－ブタジエンが高い選択率で製造可能であることが示された。
- [0074] 参考例 2 から、2, 3－ブタンジオールの脱水反応における未反応の 2, 3－ブタンジオールは、反応液から蒸留によって、高い回収率、高い純度で回収可能であることが示された。

産業上の利用可能性

- [0075] 本発明により、2, 3－ブタンジオールから放射性物質を使用すること無く、高い選択率で 1, 3－ブタジエン及び／又は 3－ブテン－2－オールを製造することができる。1, 3－ブタジエンは合成ゴム、ナイロンの原料となる基幹化学製品であり、3－ブテン－2－オールは 1, 3－ブタジエンに容易に変換できる他、医薬品等の原料となるため、本発明は産業上極めて有用である。

符号の説明

- [0076] 1 原料導入口
- 2 キャリアーガス導入口
- 3 気化器
- 4 反応管
- 5 管状炉
- 6 触媒層
- 7 反応液捕集容器（冷却器）
- 8 ガス開放口

請求の範囲

- [請求項1] 酸化スカンジウムが存在下に、2，3－ブタンジオールを脱水する工程を含む、1，3－ブタジエン及び／又は3－ブテン－2－オールの製造方法。
- [請求項2] 2，3－ブタンジオールを脱水する工程の反応温度が270℃以上420℃以下である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 酸化スカンジウムが、500℃以上1000℃以下の範囲で焼成して調製された酸化スカンジウムである、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 2，3－ブタンジオールを脱水する工程で生成した3－ブテン－2－オールを、酸触媒の存在下で脱水して1，3－ブタジエンを製造する工程をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。