

明 細 書

発明の名称：

触媒、イソブチレンの製造方法、メタクリル酸の製造方法及びメタクリル酸メチルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒、イソブチレンの製造方法、メタクリル酸の製造方法及びメタクリル酸メチルの製造方法に関する。

本願は、2020年3月31日に日本出願された特願2020-064548号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] イソブチレンは、エチルtert-ブチルエーテル、パラキシレン、メタクリル酸メチル等に変換される重要な化学品原料の一つである。例えば、イソブチレン、又はイソブチレンを水和したtert-ブチルアルコールを気相酸化してメタクリル酸を得た後、メタノールとエステル化させることでメタクリル酸メチルを製造できる。

[0003] イソブチレンの製造方法としては、例えば、加圧下でアルミナ等の触媒にイソブタノールを接触させ、イソブタノールを脱水させてイソブチレンを製造する方法が知られている（例えば、特許文献1）。しかし、特許文献1のような従来の方法では、高い選択率でイソブチレンを製造することは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/170686号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、イソブタノールの脱水によるイソブチレンの製造において、高

い選択率でイソブチレンを製造できる触媒、及び前記触媒を用いたイソブチレンの製造方法、メタクリル酸の製造方法、及びメタクリル酸メチルの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の構成を有する。

[1] 単斜、正方、立方のいずれか1種以上の結晶相からなるアルミナを含むアルミナに、周期表第4周期～第6周期の第6族～第14族の金属元素から選択される少なくとも1種の金属を含む、触媒。

[2] 前記アルミナ1gに対して、前記金属の含有量が0.025mmol以上含まれる、[1]に記載の触媒。

[3] [1]又は[2]に記載の触媒を用いて、イソブタノールからイソブチレンを製造する、イソブチレンの製造方法。

[4] [3]に記載のイソブチレンの製造方法によって製造されたイソブチレンからメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

[5] [3]に記載のイソブチレンの製造方法によって製造されたイソブチレンからtert-ブチルアルコールを得た後、得られたtert-ブチルアルコールからメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

[6] [4]又は[5]に記載のメタクリル酸の製造方法によって製造されたメタクリル酸とメタノールとからメタクリル酸メチルを製造する、メタクリル酸メチルの製造方法。

[7] 単斜、正方、立方のいずれか1種以上の結晶相からなるアルミナを含むアルミナに、周期表第4周期～第6周期の第6族～第14族の金属元素から選択される少なくとも1種の金属を含む、触媒を用いて、イソブタノールからイソブチレンを製造する、イソブチレンの製造方法。

[8] [7]に記載のイソブチレンの製造方法によって製造されたイソブチレンを製造し、前記イソブチレンからメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

[9] [7]に記載のイソブチレンの製造方法によって製造されたイソブチ

レンから *tert*-ブチルアルコールを得た後、得られた *tert*-ブチルアルコールからメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

[10] [8] 又は [9] に記載のメタクリル酸の製造方法によって製造されたメタクリル酸とメタノールとからメタクリル酸メチルを製造する、メタクリル酸メチルの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、イソブタノールの脱水によるイソブチレンの製造において、高い選択率でイソブチレンを製造できる触媒を提供できる。本発明によれば、本発明の触媒を用いたイソブチレンの製造方法、メタクリル酸の製造方法、及びメタクリル酸メチルの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1～4、比較例1のC4ガス中のイソブチレンの選択率を示したグラフである。

[図2]実施例5～12、比較例2のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びWHSVを示したグラフである。

[図3]実施例13～17、比較例3のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びWHSVを示したグラフである。

[図4]実施例18～24のC4ブテン中のイソブチレンの選択率及びWHSVを示したグラフである。

[図5]実施例25～29、比較例4のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びイソブタノールの転化率を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [触媒]

本発明の触媒は、イソブタノールからイソブチレンを製造するための触媒である。本発明の触媒では、単斜、正方、立方のいずれか1種以上の結晶相からなるアルミナを含むアルミナに、周期表第4周期～第6周期の第6族～第14族の金属元素から選択される少なくとも1種の金属を含む。本発明の触媒を用いることで、アルミナ上において、ジイソブチルエーテルを経由し

たイソブタノールの脱水が促進されるため、高い選択率でイソブチレンを製造できる。

[0010] 本発明で用いられるアルミナの結晶系は、単斜、正方、立方のいずれか1種以上の結晶相からなるアルミナを含んでいれば、特に限定されない。結晶相としては、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 σ -アルミナ、 θ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、アルミナ水和物等の種々のアルミナを用いることができる。特に活性及び選択性の点から、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ、 η -アルミナが好ましく、 γ -アルミナ、 η -アルミナがより好ましい。これらの結晶形態のアルミナは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、異なる結晶形態のものを用いてもよく、混相の結晶状態をとっていてもよい。

[0011] 本発明の触媒に用いられるアルミナは、例えば、熱分解法、沈殿法、沈着法、混練法、又はこれら方法を併用する方法を含む公知の方法で容易に製造できる。アルミナの原料としては、例えば、硝酸塩、酢酸塩、アルコキシド、硫酸塩、塩化物、アルミン酸アルカリ、ミヨウバン等、加熱又は加水分解によってアルミナあるいはアルミナ水和物を生成する材料が挙げられる。加水分解に使用するアルカリとしては、例えば、苛性アルカリ、炭酸アルカリ、アンモニア水、炭酸アンモニウムが挙げられる。

[0012] 本発明の触媒に用いられるアルミナには、他の化合物を含んでいてもよい。イソブチレンの選択率を向上させるために、アルミナの純度は、90.0質量%以上が好ましく、95.0質量%以上がより好ましく、97.0質量%以上がさらに好ましく、98.0質量%以上が殊更好ましく、99.0質量%以上が特に好ましく、99.5質量%以上が最も好ましい。

[0013] 他の化合物としては、例えば、 SiO_2 及び Na_2O が挙げられる。

[0014] アルミナ中の SiO_2 の含有量は、アルミナの総質量に対して、1.00質量%以下が好ましく、0.75質量%以下がより好ましく、0.50質量%以下がさらに好ましく、0.40質量%以下がよりさらに好ましく、0.3

0質量%以下が殊更好ましく、0.20質量%以下が最も好ましい。アルミナ中に、 SiO_2 は含まなくてもよい。

[0015] アルミナ中の Na_2O の含有量は、アルミナの総質量に対して、0.20質量%以下が好ましく、0.15質量%以下がより好ましく、0.10質量%以下がさらに好ましく、0.075質量%以下がよりさらに好ましく、0.050質量%以下が殊更好ましく、0.025質量%以下が最も好ましい。アルミナ中に、 Na_2O は含まなくてもよい。

[0016] アルミナ、 SiO_2 及び Na_2O の含有量は、ICP発光分光分析（ICP-AES）により測定される。例えば、Perkin Elmer社製のOptima 8300 ICP-OES Spectrometerによって測定できる。

[0017] 十分な活性が得られやすい点から、アルミナのBET比表面積は、 $50.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $60.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $70.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく、 $80.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましく、 $90.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が最も好ましい。アルミナのBET比表面積について、上限は特に限定されないが、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

アルミナのBET比表面積は、 N_2 吸脱着等温線から算出される値であり、例えば、トライスター3000（製品名、島津製作所社製）を用いて測定できる。

[0018] 本発明の触媒に含まれる金属は、周期表第4周期～第6周期の第6族～第14族の金属元素から選択される少なくとも1種である。イソブチレンの選択率が高い点から、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In及びSnから選ばれる少なくとも1種が好ましく、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd及びInから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Ru、Rh、Pd及びAgから選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga及びGeから

選ばれる少なくとも1種が殊更好ましく、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びGaから選ばれる少なくとも1種が特に好ましく、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種が最も好ましい。触媒に含まれる金属は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0019] 本発明の触媒の金属含有量は、アルミナ1gに対して、0.80mmol以下が好ましく、0.70mmol以下がより好ましく、0.60mmol以下がさらに好ましく、0.50mmol以下が特に好ましく、0.40mmol以下が最も好ましい。触媒中の金属の含有率が前記上限値以下であれば、触媒活性とイソブチレン選択率を両立することができる。また、アルミナ1gに対して、0.025mmol以上が好ましく、0.050mmol以上がより好ましく、0.075mmol以上がさらに好ましく、0.10mmol以上が特に好ましく、0.15mmol以上が最も好ましい。触媒中の金属の含有率が前記下限値以上であれば、直鎖ブテン類の生成を抑制し、高いイソブチレン選択率を得ることが出来る。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、本発明の触媒の金属含有量はアルミナ1gに対して、0.025mmol以上0.80mmol以下が好ましく、0.050mmol以上0.70mmol以下がより好ましく、0.075mmol以上0.60mmol以下がさらに好ましく、0.10mmol以上0.50mmol以下が殊更好ましく、0.15mmol以上0.40mmol以下が特に好ましい。

[0020] 本発明の触媒の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を利用できる。例えば、共沈法、沈着法、含浸法、混練法、又はこれらを併用する方法によって、触媒を容易に製造できる。触媒に含有させる金属の原料としては、特に限定されず、例えば、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩が挙げられる。

[0021] 本発明の触媒は、必要に応じて成形してもよい。例えば、気相固定床反応の場合は、反応器内の圧力損失やガスの拡散を考慮して触媒の形状を決定することが好ましい。さらに、気相流動床反応及び液相反応のいずれにおいて

も、反応条件や物質移動を考慮し、触媒の形状を決定することが好ましい。

[0022] 本発明の触媒を成形する方法としては、例えば、打錠成形機、押出成形機、転動造粒機等の粉末用成形機を用いる方法が挙げられる。本発明の触媒を成形する場合の形状としては、球状、リング状、円柱状、星形状等の任意の形状を採用することができる。成形した触媒をすり潰して粉末として用いてもよい。成形の際に触媒に添加物を混合してもよい。

[0023] 「イソブチレンの製造方法」

本発明のイソブチレンの製造方法は、本発明の触媒を用いて、イソブタノールからイソブチレンを製造する方法である。

[0024] 出発原料として使用するイソブタノールとしては、特に限定されず、環境保護の点から、バイオマス由来のイソブタノールであってもよい。出発原料のイソブタノールとして、化石由来のイソブタノールとバイオマス由来のイソブタノールとを混合して用いることもできる。

[0025] 「バイオマス由来のイソブタノール」とは、バイオマスの発酵性糖を用い、その発酵プロセスを経て得られた有機化合物から精製されたイソブタノール、又は、バイオマスの触媒化学変換、熱化学変換のいずれか1つ以上含むプロセスによって得られたイソブタノールである。

バイオマスは、資源作物に由来するものと、廃棄物に由来するものに大きく分けられる。資源作物に由来するバイオマスとしては、例えば、食用作物、木材、草花が挙げられ、それらの作物の未利用部分も使用できる。廃棄物に由来するバイオマスとしては、例えば、食品廃棄物、下水等の汚泥、家畜糞尿、廃紙が挙げられる。

[0026] イソブタノールの脱水は、液相で行ってもよく、気相で行ってもよい。気相で反応を行う場合は、固定床、流動床等の形式を採用できる。以下、気相で反応を行う場合について説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0027] 例えば、蒸発器で原料を蒸発させることで、原料ガスとして反応器に供給できる。蒸発器としては、特に限定されず、例えば、ジャケット型、自然循環式水平管型、自然循環式浸管型、自然循環式垂直短管型、垂直長管上昇膜

型、水平管下降膜型、強制循環式水平管型、強制循環式垂直管型、コイル型が挙げられる。また、単に原料供給配管に加熱用コイルを巻き付け、原料供給配管内を移動する原料を反応器内に入る前に原料供給配管内で蒸発させて、気体状態で反応器内へ供給する方法も可能である。希釈ガス等の原料以外の成分を蒸発させて反応器内へ供給する場合も同様に、蒸発器は特に限定されない。

原料を気化させる際の条件は、特に限定されず、例えば、温度は108℃以上600℃以下、圧力としては絶対圧として0.05MPa以上1MPa以下とすることができる。

[0028] 原料ガスにおいては、イソブタノールを希釈ガスで希釈することによってイソブタノール濃度を調整できる。なお、原料ガスは、イソブタノールのみからなるガスであってもよい。

[0029] 希釈ガスとしては、イソブタノールの脱水に影響を及ぼさないものであればよく、例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、ラドン、アルゴン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素、五酸化二窒素、水蒸気が挙げられる。イソブタノールの脱水に影響しない範囲であれば、酸素や水素を希釈ガスとして使用してもよい。原料ガスに含まれる希釈ガスは、1種でもよく、2種以上でもよい。原料ガス中には、水分が含まれていてもよい。

[0030] 原料ガス中のイソブタノール濃度は、原料ガスの総体積に対して、1.0体積%以上が好ましく、3.0体積%以上がより好ましく、5.0体積%以上がさらに好ましく、15.0体積%以上が特に好ましく、25.0体積%以上が殊更好ましく、45.0体積%以上が最も好ましい。イソブタノール濃度が前記下限値以上であれば、異性化を抑制しやすく、イソブチレンの選択率が向上する。また、反応器を小型化しやすく設備費を低減でき、またイソブチレンの回収に要するエネルギーコストも低減できる。上限は特になく、100体積%以下である。

[0031] イソブタノールの脱水における反応温度（反応中の触媒層における温度）は、460℃以下が好ましく、440℃以下がより好ましく、420℃以下がさらに好ましく、400℃以下が特に好ましく、380℃以下が最も好ましい。反応温度が前記上限値以下であれば、異性化反応が抑制されやすく、イソブチレンへの選択性が向上する。また、イソブタノールの脱水における反応温度は、200℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましく、240℃以上がさらに好ましく、260℃以上が特に好ましく、280℃以上が最も好ましい。反応温度が前記下限値以上であれば、触媒の使用量や原料ガスの供給量を低減でき、コストや生産性の点から有利である。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、イソブタノールの脱水における反応温度は、200℃以上460℃以下が好ましく、220℃以上440℃以下がより好ましく、240℃以上420℃以下がさらに好ましく、260℃以上400℃以下が殊更好ましく、280℃以上380℃以下が特に好ましい。

[0032] 反応が定常状態になった後に確認できる反応器内の触媒層の温度のうち、最も低い温度を反応温度とする。したがって、触媒層に温度のばらつきがある場合は、測定点を増やしたり、触媒充填方向に連続的に温度を測定したりすることが好ましい。反応温度の制御方法は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。

[0033] イソブタノールの脱水における反応圧力は、特に限定されないが、絶対圧として、50kPa以上が好ましい。反応圧力は、1000kPa以下が好ましく、900kPa以下がより好ましく、800kPa以下がさらに好ましく、700kPa以下が特に好ましく、600kPa以下が最も好ましい。

反応圧力の値は、反応器の入口の圧力に対して、圧力損失の影響を無視できる位置に設置した圧力センサーで測定される値である。

[0034] [メタクリル酸の製造方法]

本発明のメタクリル酸の製造方法は、本発明のイソブチレンの製造方法に

よって製造したイソブチレンを用いてメタクリル酸を製造する方法である。
以下の方法（Ａ）と方法（Ｂ）とが挙げられる。方法（Ａ）及び方法（Ｂ）
によれば、イソブチレンから高い選択率でメタクリル酸を製造できる。

[0035] （Ａ）本発明のイソブチレンの製造方法によってイソブチレンを製造する
工程（a 1）と、イソブチレンの気相酸化によりメタクリル酸を製造する工
程（a 2）と、を含む。

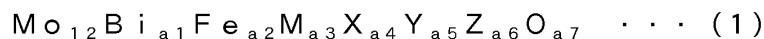
（Ｂ）本発明のイソブチレンの製造方法によりイソブチレンを製造する工
程（b 1）と、イソブチレンを水和してtert-ブチルアルコールを製造
する工程（b 2）と、イソブチレンを水和して製造したtert-ブチルア
ルアルコールの気相酸化によりメタクリル酸を製造する工程（b 3）と、を含む
。

[0036] 工程（b 2）のイソブチレンの水和は、公知の方法で行える。イソブチレ
ンの水和に用いる酸触媒としては、例えば、イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸
が挙げられる。高い収率でtert-ブチルアルコールを製造できる点から
、酸触媒としては、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましい。

[0037] 工程（a 2）のイソブチレンの気相酸化、及び工程（b 3）のtert-
ブチルアルコールの気相酸化は、一段で行ってもよく、二段で行ってもよい
。メタクリル酸の選択率が高い点から、二段の気相酸化が好ましい。

[0038] 気相酸化を二段で実施する場合、一段目の気相酸化（第一段酸化）におい
て第一段酸化用の触媒を用いることが好ましい。用いる触媒は、公知の触媒
でよい。なかでも、少なくともモリブデン及びビスマスを含む触媒が好まし
い。

[0039] このような触媒としては、式（１）で表される組成を有する触媒が好まし
い。



ただし、式（１）中、Mo、Bi、Fe及びOはそれぞれモリブテン、ビ
スマス、鉄及び酸素を示す。Mは、コバルト及びニッケルからなる群から選
ばれる少なくとも１種の元素を表す。Xは、クロム、鉛、マンガン、カルシ

ウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。Yは、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。Zは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。a1～a7は各元素の原子比率を表し、a1、a2、a3、a4、a5、a6、a7はMo12原子に対する各元素の原子比を示し、a1=0.01～3、a2=0.01～5、a3=1.0～12、a4=0～8.0、a5=0～5.0、a6=0.001～2.0であり、a7は各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0040] 第一段酸化は固定床で行うことができる。第一段酸化の触媒層は、特に限定されず、第一段酸化用の触媒のみの無希釈層でもよく、さらに不活性担体を含んだ希釈層でもよい。第一段酸化の触媒層は、単一層でもよく、複数の層からなる混合層でもよい。

[0041] 第一段酸化の原料ガス中のイソブチレン又はtert-ブチルアルコールの濃度は、1.0体積%以上が好ましく、3.0体積%以上がより好ましい。第一段酸化の原料ガス中のイソブチレン又はtert-ブチルアルコールの濃度は、20.0体積%以下が好ましく、10.0体積%以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第一段酸化の原料ガス中のイソブチレン又はtert-ブチルアルコールの濃度は、1.0体積%以上20.0体積%以下が好ましく、3.0体積%以上20.0体積%以下がより好ましく、3.0体積%以上10.0体積%以下がさらに好ましい。

[0042] 第一段酸化の分子状酸素源としては、空気を用いることが経済的であるが、必要に応じて純酸素で富化した空気を用いることもできる。反応ガス中のイソブチレン又はtert-ブチルアルコールと分子状酸素とのモル比（体積比）はイソブチレン又はtert-ブチルアルコール：分子状酸素=1：0.1～1：5の範囲が好ましく、1：0.5～1：3の範囲がより好まし

い。

[0043] 反応ガスは、イソブチレン又は *t e r t* -ブチルアルコールと分子状酸素以外に、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス、水蒸気等で希釈して用いることが経済的である。

[0044] 第一段酸化の反応圧力は、大気圧から 200 kPa の範囲が好ましい。

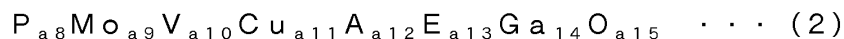
第一段酸化の反応温度は、200℃以上450℃以下が好ましく、250℃以上400℃以下がより好ましい。

第一段酸化におけるイソブチレン又は *t e r t* -ブチルアルコールと分子状酸素の接触時間は、0.5秒以上が好ましく、1.0秒以上がより好ましい。第一段酸化におけるイソブチレン又は *t e r t* -ブチルアルコールと分子状酸素の接触時間は、10.0秒以下が好ましく、6.0秒以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第一段酸化におけるイソブチレン又は *t e r t* -ブチルアルコールと分子状酸素の接触時間は、0.5秒以上10.0秒以下が好ましく、0.5秒以上6.0秒以下がより好ましく、1.0秒以上6.0秒以下がさらに好ましい。

[0045] 第一段酸化により、メタクロレイン及びメタクリル酸が得られる。メタクロレインは二段目の気相酸化（第二段酸化）によってメタクリル酸に転化される。

[0046] 第二段酸化で用いる第二段酸化用の触媒としては、公知の触媒を用いることができる。用いる触媒は、少なくともモリブデン及びリンを含有する触媒が好ましい。

[0047] このような触媒としては式（2）で表される組成を有する触媒が好ましい。



式（2）中、P、Mo、V、Cu及びOはそれぞれリン、モリブテン、バナジウム、銅及び酸素を示す。Aはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステン及びホウ

素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Eはカリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム、マグネシウム及びバリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。Gは鉄、亜鉛、クロム、カルシウム、ストロンチウム、タンタル、コバルト、ニッケル、マンガン、チタン、スズ、鉛、ニオブ、インジウム、硫黄、パラジウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を示す。 $a_8 \sim a_{15}$ は各元素の原子比率を表し、 $a_9 = 12$ のとき、 $a_8 = 0.5 \sim 3$ 、 $a_{10} = 0.01 \sim 3$ 、 $a_{11} = 0.01 \sim 2$ 、 $a_{12} = 0 \sim 3$ 、好ましくは $0.01 \sim 3$ 、 $a_{13} = 0.01 \sim 3$ 、 $a_{14} = 0 \sim 4$ であり、 a_{15} は各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

[0048] 第二段酸化は固定床で行うことができる。第二段酸化の触媒層は、特に限定されず、第二段酸化用の触媒のみの無希釈層でもよく、不活性担体を含んだ希釈層でもよい。第二段酸化の触媒層は、単一層でもよく、複数の層からなる混合層でもよい。

[0049] 第二段酸化の反応ガス中のメタクロレインの濃度には制限はなく、任意の濃度に設定できるが、1.0体積%以上が好ましく、3.0体積%以上がより好ましい。また、第二段酸化の反応ガス中のメタクロレインの濃度は、20.0体積%以下が好ましく、10.0体積%以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第二段酸化の反応ガス中のメタクロレインの濃度は、1.0体積%以上20.0体積%以下が好ましく、1.0体積%以上10.0体積%以下がより好ましく、3.0体積%以上10.0体積%以下がさらに好ましい。

[0050] 第二段酸化の分子状酸素源としては、空気を用いることが経済的であるが、必要に応じて純酸素で富化した空気を用いることもできる。

第二段酸化の反応ガス中の分子状酸素の濃度は、メタクロレイン1.0molに対して、0.5mol以上が好ましく、1.0mol以上がより好ましい。また、第二段酸化の反応ガス中の分子状酸素濃度は、メタクロレイン1.0molに対して、4.0mol以下が好ましく、3.0mol以下が

より好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第二段酸化の分子状酸素の濃度は、メタクロレイン 1.0 mol に対して、0.5 mol 以上 4.0 mol 以下が好ましく、1.0 mol 以上 4.0 mol 以下がより好ましく、1.0 mol 以上 3.0 mol 以下がさらに好ましい。

[0051] 第二段酸化の反応ガスは、メタクロレインと分子状酸素以外に、水（水蒸気）を含むことが好ましい。水の存在下で反応を行うことで、より高い収率でメタクリル酸が得られる。第二段酸化の反応ガス中の水蒸気の濃度は、0.1 体積%以上が好ましく、1.0 体積%以上がより好ましい。第二段酸化の反応ガス中の水蒸気の濃度は、50.0 体積%以下が好ましく、40.0 体積%以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第二段酸化の反応ガス中の水蒸気の濃度は、0.1 体積%以上 50.0 体積%以下が好ましく、1.0 体積%以上 50.0 体積%以下がより好ましく、1.0 体積%以上 40.0 体積%以下がさらに好ましい。

[0052] 第二段酸化の反応ガスは、メタクロレインと分子状酸素以外に、水（水蒸気）を加えてもよい。

[0053] 第二段酸化の反応圧力は、大気圧から数百 kPa までの範囲で設定されることができる。第二段酸化の反応温度は、230℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましい。また、第二段酸化の反応温度は、450℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、第二段酸化の反応温度は、230℃以上 400℃以下が好ましく、250℃以上 450℃以下がより好ましく、250℃以上 400℃以下がさらに好ましい。

[0054] [メタクリル酸メチルの製造方法]

本発明のメタクリル酸メチルの製造方法は、本発明のメタクリル酸の製造方法を用いて製造したメタクリル酸を用いてメタクリル酸メチルを製造する方法である。

本発明のメタクリル酸メチルの製造方法は、本発明のメタクリル酸の製造方法を用いて製造したメタクリル酸をメタノールとエステル化させることによりメタクリル酸メチルを製造する工程を含む。本発明の方法によれば、イソブチレンから高い選択率でメタクリル酸メチルを製造できる。

[0055] 例えば、本発明の製造方法によって製造されたメタクリル酸を、抽出、蒸留操作等によって回収し、酸触媒存在下、メタノールとエステル化させる。

エステル化には、触媒を用いることが好ましい。用いる触媒としては、酸触媒であることが好ましく、例えば、硫酸やイオン交換樹脂を用いることができる。イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、ダイヤイオン（登録商標）、PK 216、RCP12H（三菱化学社製）、レバチット（登録商標）、K2431（バイエル社製）、アンバーリスト（登録商標）15WET（ロームアンドハースジャパン社製）が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] エステル化における反応流体の流れ方向は、鉛直上向き、鉛直下向きのどちらでもよく、適宜選択できる。エステル化の酸触媒として用いるイオン交換樹脂の膨潤が大きい場合は、反応流体の流れ方向は鉛直上向きが好ましい。反応流体が不均一相を形成する場合は、反応流体の流れ方向は鉛直下向きが好ましい。

[0057] 固定床型反応器にイオン交換樹脂を充填してエステル化を行う場合、メタクリル酸及びメタノールを含む原料の通液量は、イオン交換樹脂量に対する質量比で、0.10倍以上が好ましく、0.20倍以上がより好ましい。また、原料の通液量は、イオン交換樹脂量に対する質量比で、10.0倍以下が好ましく、5.0倍以下がより好ましい。前記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、メタクリル酸及びメタノールを含む原料の通液量は、イオン交換樹脂量に対する質量比で、0.10倍以上10.0倍以下が好ましく、0.20倍以上10.0倍以下がより好ましく、0.20倍以上5.0倍以下がさらに好ましい。

[0058] 酸触媒として強酸性陽イオン交換樹脂を用いる場合、エステル化の反応温度は、40℃以上130℃以下が好ましい。

反応温度が40℃以上であれば、反応速度が大きく、効率的にエステル化できる。反応温度が130℃以下であれば、イオン交換樹脂の劣化速度が小さくなり、長時間連続的にエステル化できる。エステル化の反応温度は、化学平衡の観点から、適宜最適な温度に決定できる。

[0059] 原料組成は、化学平衡の観点から、メタクリル酸及びメタノールのいずれか一方の濃度を高くし、濃度の低い方の原料の転化率を高くすることによって、回収、精製工程のプロセスを簡略化できる。

[0060] 本発明では、イソブタノールからイソブチレンを製造するための触媒として、単斜、正方、立方のいずれか1種以上の結晶相からなるアルミナを含むアルミナに、特定の金属を含む触媒を用いる。これにより、アルミナ上においてジイソブチルエーテルを経由したイソブタノールの脱水が促進されるため、高い選択率でイソブチレンを製造できる。そのため、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルも効率よく製造できる。

実施例

[0061] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[0062] 原料ガス及び生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。イソブタノールの転化率、及び、各生成物の選択率はそれぞれ以下のように定義される。

$$\text{イソブタノールの転化率 (\%)} = (b/a) \times 100$$

$$\text{C4ガスの選択率 (\%)} = (j/b) \times 100$$

$$\text{ジイソブチルエーテルの選択率 (\%)} = (h/b) \times 2 \times 100$$

$$\text{イソブチルアルデヒドの選択率 (\%)} = (i/b) \times 100$$

$$\text{C4ガス中のイソブチレンの選択率 (\%)} = (c/j) \times 100$$

$$\text{C4ガス中のイソブタンの選択率 (\%)} = (d/j) \times 100$$

$$\text{C4ガス中の1-ブテンの選択率 (\%)} = (e/j) \times 100$$

C4 ガス中の $t r a n s - 2$ - ブテンの選択率 (%) = $(f / j) \times 100$

C4 ガス中の $c i s - 2$ - ブテンの選択率 (%) = $(g / j) \times 100$

a : 供給したイソブタノールのモル数

b : 反応したイソブタノールのモル数

c : 生成したイソブチレンのモル数

d : 生成したイソブタンのモル数

e : 生成した 1 - ブテンのモル数

f : 生成した $t r a n s - 2$ - ブテンのモル数

g : 生成した $c i s - 2$ - ブテンのモル数

h : 生成したジイソブチルエーテルのモル数

i : 生成したイソブチルアルデヒドのモル数

j : 生成した C4 ガス (イソブテン、イソブタン、1 - ブテン、 $t r a n s - 2$ - ブテン、 $c i s - 2$ - ブテン) のモル数

[0063] 原料ガスの単位時間当たりの質量空間速度 (WHSV) は、以下の式 (3) のように定義される。

$$WHSV (\text{/h}) = W1 / W2 \cdots (3)$$

ただし、式 (3) 中、W1 は、イソブタノールの単位時間当たりの供給量 (g/h) である。W2 は、使用した触媒量 (g) である。

[0064] [実施例 1]

(触媒調製方法)

酢酸コバルト (I) ・ 2 水和物 (富士フィルム和光純薬社製、純度 99.0%) 0.885 g を純水 100 mL に溶解した酢酸コバルト水溶液に、円柱形ペレット状 (直径: 3.0 mm) に成形されたアルミナ (正方結晶相を有する γ -アルミナを主成分とするアルミナ、BET 比表面積: $243 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 Na_2O 含有量: 0.050 質量%未満、 SiO_2 含有量: 0.10 質量%) 50.0 g を加えた後、ロータリーエバポレーターでかき混ぜながら溶媒を除去した。24℃で12時間乾燥させた後、電気炉を用いて600℃

で3時間焼成して、アルミナ1 gに対するCo含有量が0.10 mmol/gである触媒A1を得た。

[0065] (反応評価方法)

触媒A1 20.1 gを熱媒に浸された固定床反応器(縦型管状反応管、内径:16.3 mm、長さ:500 mm)に充填し、触媒層を形成した。熱媒温度は340℃に調整した。次に、イソブタノール(ナカライテスク社製、カールフィッシャー法によって測定された水の量:411 ppm)を、ダブルプランジャーポンプを用いて、0.341 ml/分の流量に調整し、200℃に設定した蒸発器に供給した。触媒層に供給した原料ガス中のイソブタノール濃度は100体積%であった。

原料ガスを反応器に供給して1時間経過後、反応評価を開始した。反応が定常状態に達した後、反応器出側のガスを採取し、ガスクロマトグラフィー(島津製作所社製、製品名:GC-8A)でイソブチレン、イソブタン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテンの定量を行った。また、反応器出側から排出される反応ガスを、氷冷した水にトラップし、ガスクロマトグラフィー(島津製作所(株)製、製品名:GC-2014)で未反応のイソブタノール、ジイソブチルエーテル及びイソブチルアルデヒドの定量を行った。反応圧力を測定するための圧力計は、蒸発器と反応器入り口の間に設置した。

なお、実施例1~24、比較例1~3の条件下のあらゆる流量範囲において、蒸発器から反応器入口までの圧力損失は無視できる程度小さいことを確認した。

[0066] [実施例2]

酢酸コバルト(II)・2水和物の代わりに酢酸マンガン(II)・4水和物(富士フィルム和光純薬社製、純度99.0%)1.23 gを用いた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ1 gに対するMn含有量が0.10 mmol/gである触媒B1を得た。

触媒A1の代わりに触媒B1 20.1 gを用いて、イソブタノール供給

速度を0.308 ml/分に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒B1とを接触させ、生成物を得た。

[0067] [実施例3]

酢酸コバルト(II)・2水和物の代わりに酢酸ニッケル(II)・4水和物(富士フィルム和光純薬社製、純度98.0%)1.24 gを用いた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ1 gに対するNi含有量が0.10 mmol/gである触媒C1を得た。

触媒A1の代わりに触媒C1 20.0 gを用いて、イソブタノール供給速度を0.327 ml/分に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒C1とを接触させ、生成物を得た。

[0068] [実施例4]

酢酸コバルト(II)・2水和物の代わりに酢酸亜鉛・2水和物(富士フィルム和光純薬社製、純度98.0%)1.10 gを用いた以外は、実施例1と同様にして、アルミナ1 gに対するZn含有量が0.10 mmol/gである触媒D1を得た。

触媒A1の代わりに触媒D1 20.0 gを用いて、イソブタノール供給速度を0.266 ml/分に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒D1とを接触させ、生成物を得た。

[0069] [比較例1]

円柱形ペレット状(直径:3.0 mm)に成形されたアルミナ(正方結晶相を有する γ -アルミナを主成分とするアルミナ、BET比表面積:243 m²/g、Na₂O含有量:0.050質量%未満、SiO₂含有量:0.10質量%)を600℃で3時間焼成したものを触媒E1 14.4 gとして用いて、イソブタノール供給速度を2.57 ml/分に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒E1とを接触させ、生成物を得た。

[0070] 実施例1～4、比較例1の反応条件及び評価結果を表1に示す。イソブタノールの転化率、生成物中のC4ガスの選択率、及び、C4ガス中のイソブ

チレンの選択率の測定結果を図 1 に示す。

[0071] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
原料供給量	0.341	0.308	0.327	0.266	2.570
原料ガス組成	100	100	100	100	100
触媒	種類	A1	C1	D1	E1
	担持金属	Co	Mn	Ni	Zn
	金属担持量 [mmol/g-アルミナ]	0.10	0.10	0.10	0
	触媒量 [g]	20.1	20.1	20.0	14.4
	WHSV [h]	0.82	0.82	0.82	1.14
	転化率 [%]	92.6	55.3	93.5	95.1
選択率 [%]	C4ガス	99.4	97.6	84.1	97.3
	ジイソブチルエーテル	0.4	1.5	13.7	1.4
	イソブチルアルデヒド	0.2	0.9	2.2	1.3
C4 ガス中の 選択率 [%]	イソブチレン	95.5	96.2	95.6	93.1
	イソブタン	0.2	0.4	0.1	0.1
	1-ブテン	1.9	1.6	1.7	2.6
	cis-2-ブテン	1.8	1.3	1.9	3.0
	trans-2-ブテン	0.6	0.5	0.7	1.2

[0072] 表 1 及び図 1 に示すように、アルミナに Co、Mn、Ni、Zn を含有させた触媒 A 1 ～ D 1 を用いた実施例 1 ～ 4 は、金属を含有させていない触媒 E 1 を用いた比較例 1 に比べ、イソブチレンの選択率が高かった。

[0073] [実施例 5 ～ 12]

酢酸コバルト (I) ・ 2 水和物の代わりに酢酸亜鉛 ・ 2 水和物を用い、Zn 含有量を表 2 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして触媒 D 2 ～ D 9 を得た。

触媒 A 1 の代わりに触媒 D 2 ～ D 9 を用い、反応管に充填する触媒量、反

応管へのイソブタノール供給量、WHSVを表2に示す通りに調節した以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒D2～D9とを接触させ、生成物を得た。

[0074] [比較例2]

触媒E1として用い、反応管に充填する触媒量、反応管へのイソブタノール供給量、WHSVを表2に示す通りに調節した以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒E1とを接触させ、生成物を得た。

[0075] 実施例5～12、比較例2の反応条件及び評価結果を表2に示す。また、各例のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びWHSVを示したグラフを図2に示す。

[0076]

[表2]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2
原料供給量	イソブタノール[mL/分]	0.922	0.834	0.738	0.509	0.426	0.357	0.382	0.176	1.65
原料ガス組成	イソブタノール[体積%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
触媒	種類	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	E1
	担持金属	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	-
	担持に使用した酢酸亜鉛・2水和物の量[g]	0.549	1.10	1.65	2.20	2.74	3.84	3.84	5.49	0.00
	Zn担持量[mmol/g-アルミナ]	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.35	0.35	0.50	0.00
触媒量[g]		14.4	14.5	14.5	14.4	14.5	14.4	14.4	14.5	14.4
イソブタノール供給量[g/h]		69.0	62.4	55.2	38.1	31.9	26.7	28.6	13.2	123.8
WHSV[1/h]		4.8	4.3	3.8	2.6	2.2	1.9	2.0	0.9	8.6
転化率[%]		94.5	93.7	93.3	95.6	95.3	93.5	93.1	91.3	95.1
選択率[%]	C4ガス	99.4	99.2	99.2	99.3	99.0	98.5	98.4	96.3	99.6
	ジイソブチルエーテル	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4	0.7	0.8	2.0	0.2
	イソブチルアルデヒド	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.8	0.8	1.7	0.2
C4ガス中の選択率[%]	イソブチレン	94.2	94.4	94.5	94.9	95.2	94.4	95.0	94.9	93.1
	イソブタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	1-ブテン	2.2	2.1	2.1	2.1	1.9	1.9	2.2	2.0	2.6
	cis-2-ブテン	2.7	2.6	2.5	2.1	2.1	2.9	2.0	2.2	3.0
	trans-2-ブテン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	1.2

[0077] 表2及び図2に示すように、アルミナにZnを含有させた触媒D2～D9

を用いた実施例5～12は、金属を含有させていない触媒E1を用いた比較例2に比べ、イソブチレンの選択率が高かった。また、Zn含有量が多いほどイソブチレンの選択率が高くなる傾向があった。

[0078] [実施例13～17]

酢酸コバルト(II)・2水和物の代わりに酢酸亜鉛を用い、焼成温度を700℃とし、Zn含有量を表3に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして触媒D10～D14を得た。

触媒A1の代わりに触媒D10～D14を用い、反応管に充填する触媒量、反応管へのイソブタノール供給量、WHSVを表3に示す通りに調節した以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒D10～D14とを接触させ、生成物を得た。

[0079] [比較例3]

円柱形ペレット状(直径:3.0mm)に成形されたアルミナ(正方結晶相を有するγ-アルミナを主成分とするアルミナ、BET比表面積:243 m²/g、Na₂O含有量:0.050質量%未満、SiO₂含有量:0.10質量%)を700℃で3時間焼成したものを触媒E2とした。

触媒A1の代わりに触媒E2を用い、反応管に充填する触媒量、反応管へのイソブタノール供給量、WHSVを表3に示す通りに調節した以外は、実施例1と同様にしてイソブタノールと触媒E2とを接触させ、生成物を得た。

[0080] 実施例13～17、比較例3の反応条件及び評価結果を表3に示す。また、各例のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びWHSVを示したグラフを図3に示す。

[0081]

[表3]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例3
原料供給量	1.09	0.777	0.572	0.630	0.700	1.40
原料ガス組成	100	100	100	100	100	100
触媒	種類	D10	D12	D13	D14	E2
	担持金属	Zn	Zn	Zn	Zn	-
	担持に使用した酢酸亜鉛・2水和物の量 [g]	1.10	3.30	4.40	5.50	0.00
	Zn担持量 [mmol/g-アルミナ]	0.10	0.30	0.40	0.50	0
触媒量 [g]						
イソブタノール供給量 [g/h]	14.5	14.4	14.4	14.5	14.5	14.5
WHSV [1/h]	81.4	58.1	42.8	47.1	52.4	104.7
WHSV [1/h]						
転化率 [%]	5.6	4.0	3.0	3.3	3.6	7.2
C4ガス						
選択率 [%]	ジイソブチルエーテル	99.8	99.6	99.7	99.7	99.8
	イソブチルアルデヒド	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1
	イソブチレン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C4 ガス中の 選択率 [%]	イソブタン	93.7	94.4	94.4	94.6	93.5
	1-ブテン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	cis-2-ブテン	2.4	2.3	2.3	2.2	2.5
	trans-2-ブテン	2.8	2.3	2.3	2.2	2.8
		1.0	0.9	0.9	0.9	1.1

[0082] 表3及び図3に示すように、アルミナにZnを含有させた触媒D10～D14を用いた実施例13～17は、金属を含有させていない触媒E2を用いた比較例3に比べ、イソブチレンの選択率が高かった。また、触媒の焼成温度が700℃でも、Zn含有量が多いほどイソブチレンの選択率が高くなる傾向があった。

[0083] [実施例18～24]

酢酸コバルトの代わりに酢酸亜鉛を用い、焼成温度を表4に示す通りに変

更した以外は、実施例 1 と同様にして触媒 D 1 5 ～ D 2 1 を得た。

触媒 A 1 の代わりに触媒 D 1 5 ～ D 2 1 を用い、反応管に充填する触媒量、反応管へのイソブタノール供給量、W H S V を表 4 に示す通りに調節した以外は、実施例 1 と同様にしてイソブタノールと触媒 D 1 5 ～ D 2 1 とを接触させ、生成物を得た。

[0084] 実施例 1 8 ～ 2 4 の反応条件及び評価結果を表 4 に示す。また、各例の C 4 ガス中のイソブチレンの選択率及び W H S V を示したグラフを図 4 に示す。

[0085]

[表4]

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
原料供給量	イソブタノール[ml/分]	0.331	0.430	0.478	0.560	0.834	1.09	1.14
原料ガス組成	イソブタノール[体積%]	100	100	100	100	100	100	100
触媒	種類	D15	D16	D17	D18	D19	D20	D21
	担持金属	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
	Zn担持量 [mmol/g-アルミナ]	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	焼成温度[°C]	400	450	500	550	600	700	800
	触媒量[g]	14.5	14.4	14.5	14.5	14.5	14.5	14.4
イソブタノール供給量[g/h]		24.8	32.0	35.7	41.9	62.4	81.4	85.2
WHSV[h]		1.71	2.22	2.47	2.89	4.32	5.62	5.92
	転化率[%]	94.3	93.3	94.3	95.3	93.7	97.1	94.0
選択率 [%]	C4ガス	98.4	99.0	99.1	99.2	99.2	99.7	99.5
	ジイソブチルエーテル	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3
	イソブチルアルデヒド	1.2	0.7	0.6	0.5	0.5	0.2	0.2
C4 ガス中の 選択率 [%]	イソブチレン	95.5	95.8	95.3	95.3	94.4	93.7	93.7
	イソブタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	1-ブテン	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.4	2.4
	cis-2-ブテン	2.0	1.7	2.1	1.9	2.6	2.8	2.9
	trans-2-ブテン	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	1.0	0.9

[0086] 表4及び図4に示すように、触媒D15～D21を用いた実施例18～24では、焼成温度が400～800℃の範囲において焼成温度が低い方がイソブチレンの選択率が高くなる傾向があった。

[0087] [実施例25]
(触媒調製方法)

円柱形ペレット状（直径：3.00m）に成形されたアルミナ（ γ 、 θ 、 α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μ m、BET比表面積：105m²/g、Na₂O含有量：0.0500質量%未満、SiO₂含有量：0.160質量%）を使ったこと以外は実施例4と同様に触媒を調製し、アルミナ1gに対するZn含有量が0.10mmolである触媒D22を得た。

[0088] （反応評価方法）

内径0.50cm、長さ40cmの縦型管状反応管に、触媒D22（粒子径が800～1190 μ mとなる様、破碎・整粒）1.01gを充填し、触媒層を形成した。反応器については、触媒層温度が所定温度となるように、反応管用の電気炉の設定温度を調整した。次に、イソブタノール（ナカライテスク社製、カールフィッシャー法によって測定された水の量：411ppm）をシリンジポンプで0.18ml/分、200℃で加熱された気化器に導入し、蒸発させた。希釈ガスとしての窒素ガスはマスフローメーターを用いて流量11ml（標準状態）/分として当該蒸発器内に供給し、蒸発したイソブタノールと共に反応器に供給した。触媒層に供給した原料ガス中のイソブタノール濃度は79.9体積%、反応中の触媒層の温度（反応温度）は340℃であった。

原料ガスを反応器に供給して1時間経過後、反応評価を開始した。反応が定常状態に達した後、反応器出側のガスを採取し、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製、製品名：GC-8A）でイソブチレン、イソブタン、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテンの定量を行った。また、反応器出側から排出される反応ガスを、氷冷したアセトニトリルにトラップし、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製、製品名：GC-2010）で未反応のイソブタノール、ジイソブチルエーテル及びイソブチルアルデヒドの定量を行った。

[0089] [実施例26]

円柱形ペレット状（直径：3.00m）に成形されたアルミナ（ γ 、 θ 、

α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μm 、BET比表面積：105 m^2/g 、 Na_2O 含有量：0.0500質量%未満、 SiO_2 含有量：0.160質量%)を使ったこと以外は実施例1と同様に触媒を調製し、アルミナ1gに対するCo含有量が0.10mmolである触媒A2を得た。

触媒D22の代わりに触媒A2 1.00gを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてイソブタノールと触媒A2とを接触させ、生成物を得た。

[0090] [実施例27]

円柱形ペレット状(直径：3.00m)に成形されたアルミナ(γ 、 θ 、 α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μm 、BET比表面積：105 m^2/g 、 Na_2O 含有量：0.0500質量%未満、 SiO_2 含有量：0.160質量%)と硝酸銅(II)・2水和物(富士フィルム和光純薬社製、純度99.0～104.0%)を1.18g使ったこと以外は実施例25と同様に触媒を調製し、アルミナ1gに対するCu含有量が0.10mmolである触媒F1を得た。

触媒D22の代わりに触媒F1 1.52gを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてイソブタノールと触媒F1とを接触させ、生成物を得た。

[0091] [実施例28]

円柱形ペレット状(直径：3.00m)に成形されたアルミナ(γ 、 θ 、 α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μm 、BET比表面積：105 m^2/g 、 Na_2O 含有量：0.0500質量%未満、 SiO_2 含有量：0.160質量%)を使ったこと以外は実施例2と同様に触媒を調製し、アルミナ1gに対するMn含有量が0.10mmolである触媒B2を得た。

内径0.75cm、長さ40cmの縦型管状反応管に、触媒D22の代わりに触媒B2 2.97gを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてイソブタノールと触媒B2とを接触させ、生成物を得た。

[0092] [実施例29]

円柱形ペレット状（直径：3.00mm）に成形されたアルミナ（ γ 、 θ 、 α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μ m、BET比表面積：105m²/g、Na₂O含有量：0.0500質量%未満、SiO₂含有量：0.160質量%）と硝酸鉄（III）・9水和物（富士フィルム和光純薬社製、純度99.0%）を1.46g使ったこと以外は実施例25と同様に触媒を調製し、アルミナ1gに対するFe含有量が0.10mmol/gである触媒G1を得た。

触媒D22の代わりに触媒G1 1.51gを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてイソブタノールと触媒G1とを接触させ、生成物を得た。

[0093] [比較例4]

円柱形ペレット状（直径：3.00mm）に成形されたアルミナ（ γ 、 θ 、 α -アルミナ相の結晶相からなるアルミナ、粒子径：800～1190 μ m、BET比表面積：105m²/g、Na₂O含有量：0.0500質量%未満、SiO₂含有量：0.160質量%）を、粒子径が800～1190 μ mとなる様、破碎・整粒し、E2を得た。

触媒D22の代わりに触媒E2 1.01gを用いたこと以外は、実施例25と同様にしてイソブタノールと触媒E2とを接触させ、生成物を得た。

[0094] 実施例25～29、比較例4の反応条件及び評価結果を表5に示す。また、各例のC4ガス中のイソブチレンの選択率及びイソブタノールの転嫁率を示したグラフを図5に示す。

[0095]

[表5]

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例4
原料供給量	イソブタノール[ml/分]	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	窒素[ml (標準状態)/分]	11	11	11	19	11.00
原料ガス組成	イソブタノール[体積%]	79.9	79.9	79.9	80.1	79.9
触媒	種類	D22	A2	F1	B2	E1
	担持金属	Zn	Co	Cu	Mn	Fe
	金属担持量 [mmol/g-アルミナ]	0.10	0.10	0.10	0.10	—
	焼成温度[°C]	600	600	600	600	—
イソブタノール供給量[g/h]	触媒量[g]	1.01	1.00	1.52	2.97	1.01
	WHSV[1/h]	8.66	8.66	8.66	8.66	8.66
	WHSV[1/h]	8.61	8.62	5.68	2.92	8.62
	転化率[%]	88.2	94.5	98.4	95.4	98.6
選択率[%]	C4ガス	97.7	99.0	94.6	99.6	99.6
	ジイソブチルエーテル	1.3	0.6	5.4	0.4	0.2
	イソブチルアルデヒド	1.0	0.4	0.0	0.0	0.2
C4 ガス中の 選択率[%]	イソブチレン	94.6	94.4	96.1	95.9	93.8
	イソブタン	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
	1-ブテン	2.4	2.5	1.7	1.9	2.7
	cis-2-ブテン	2.2	2.2	1.6	1.6	2.5
	trans-2-ブテン	0.7	0.8	0.6	0.5	0.9

[0096] 表5及び図5に示すように、アルミナにZn、Co、Cu、Mn、Feを含有させた触媒を用いた実施例25～29は、金属を含有させていない触媒E2を用いた比較例1に比べ、イソブチレンの選択率が高かった。