

明 細 書

発明の名称：

イソブチレン製造用触媒、および、それを用いたイソブチレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イソブチレン製造用触媒、および、それを用いたイソブチレンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化学製品の大半は、石油を原料としている。しかし、近年、石油の枯渇が懸念され、また石油を燃焼させた際に発生する二酸化炭素は地球温暖化の原因とされている。そこで、石油の代替品として、カーボンニュートラルと言われるバイオマス由来の化学品が期待されている。

[0003] イソブチレンは、エチルターシャリーブチルエーテル（ETBE）、パラキシレン、メタクリル酸メチル（MMA）などに変換される重要な化学品原料の一つである。

[0004] イソブタノールは、水性ガスおよびプロピレンを原料とするオキシ反応によって2-エチルヘキサノールを製造する際、副生される。

[0005] 一方、イソブタノールはグルコースを発酵することによって製造できることが知られており、バイオマス由来原料の一つとして挙げられる。例えば、非特許文献1や特許文献1には、そのイソブタノールを脱水することで、イソブチレンを製造できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表平11-514337号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Topics in Catalysis (2010) 53, 1224-1230

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前記反応は脱水反応であるため吸熱反応であり、高温領域で反応させる場合、より多くの熱エネルギーが必要となる。省エネルギーの観点から、熱エネルギー使用量を削減するため、より低温領域での反応が求められている。非特許文献1では触媒として γ -アルミナが用いられており、選択率は高いものの、高転化率を達成するには反応温度を300℃とする必要がある。特許文献1では触媒としてニオブ酸、シリカアルミナが用いられており、高転化率を達成するのに必要な反応温度は γ -アルミナより低いものの、より低温で高転化率、かつ高選択率を達成できる触媒の開発が求められている。

[0009] 本発明は、前記課題を解決すべくなされたものである。すなわち本発明の目的は、より低温領域において高収率でイソブチレンを製造できる触媒、および、それを用いたイソブチレンの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係るイソブチレンの製造する触媒は、A群から選ばれる少なくとも一つの元素と、B群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む酸化物であって、ここでいうA群はモリブデンおよびタングステン、好ましくはタングステンであり、B群はタンタル、ニオブおよびチタンである。該酸化物は複合酸化物が好ましい。さらに、モリブデンおよびタングステンのモル数の合計Aと、タンタル、ニオブ、およびチタンのモル数の合計Bの比(A/B)は0.1～1.0が好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、より低温領域において高収率でイソブチレンを製造できる触媒、および、それを用いたイソブチレンの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]液相反応において用いる反応装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るイソブチレン製造用触媒は、A群から選ばれる少なくとも一つの元素と、B群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む酸化物である。

A群：モリブデン、タングステン

B群：タンタル、ニオブ、チタン。

[0014] 本発明に係るイソブチレン製造用触媒は、例えばイソブタノールを脱水してイソブチレンを製造する方法における触媒として用いることができる。

[0015] 本発明に係る触媒は、モリブデンおよびタングステンから選ばれる一つ以上の元素と、タンタル、ニオブおよびチタンから選ばれる一つ以上の元素とを含む酸化物である。モリブデンおよびタングステンから選ばれる一つ以上の元素は触媒構造の基本骨格を形成する機能を有し、タンタル、ニオブおよびチタンから選ばれる一つ以上の元素は活性点構造を形成する機能を有すると推測される。これにより、例えば前記触媒を用いてイソブタノールの脱水によりイソブチレンを製造した場合、より低温度領域においても高収率でイソブチレンを製造することができる。

[0016] モリブデンとタングステンとではタングステンの方が、より活性が向上するため好ましい。

[0017] 酸化物に含まれる、モリブデンおよびタングステンから選ばれる一つ以上の元素と、タンタル、ニオブおよびチタンから選ばれる一つ以上の元素との元素比 $((Mo + W) / (Ta + Nb + Ti))$ は、特に限定されないが、0.01以上、10以下が好ましい。用いられる元素の組み合わせによって最適元素比は異なり、例えば元素比 $(Mo + W) / Ta$ は1.0以上、9.0以下がより好ましい。元素比 $(Mo + W) / Nb$ は0.25以上、4.0以下がより好ましい。元素比 $(Mo + W) / Ti$ は2.0以上、8.0以下がより好ましい。元素比 $((Mo + W) / (Ta + Nb + Ti))$ を前記範囲内とすることにより、触媒活性がより良好となる。なお、酸化物がモリブデンとタングステンのいずれか一方のみ、および／または、タンタル、ニオ

ブおよびチタンのいずれか一つのみを含む場合にも、元素比は前記範囲内であることが好ましい。例えば、酸化物がタングステン及びタンタルを含み、モリブデン、ニオブおよびチタンを含まない場合にも、元素比 (W/Ta) は前記範囲内であることが好ましい。また、前記元素比は、各元素の原料仕込み量から算出した値とする。

[0018] モリブデンおよびタングステンから選ばれる一つ以上の元素と、タンタル、ニオブおよびチタンから選ばれる一つ以上の元素とを含む酸化物は、各元素の複合酸化物であってもよく、各元素の酸化物の混合物であってもよい。しかしながら、該酸化物は各元素の複合酸化物であることが好ましい。なお、該酸化物が各元素の複合酸化物であることは、X線回折により確認することができる。

[0019] モリブデンおよびタングステンから選ばれる一つ以上の元素と、タンタル、ニオブおよびチタンから選ばれる一つ以上の元素から構成される複合酸化物において、該複合酸化物の構成成分である酸素は、各成分の原子価を満足するために必要な酸素の原子比率で存在する。

[0020] 本発明に係る触媒は、担体に担持されていてもよい。担体としては特に限定されないが、例えばアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア等が挙げられる。これらは一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0021] 以下、本発明に係る触媒の製造方法の一例について説明する。

[0022] 触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、有機酸塩、ハロゲン化物等を使用することができる。モリブデン原料としては、例えばパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等を用いることができる。タングステン原料としては、例えば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等を用いることができる。タンタル原料としては、例えばタンタル酸等を用いることができる。ニオブ原料としては、例えばニオブ酸、シュウ酸水素ニオブ、シュウ酸ニオブアンモニウム等を用いることができる。チタン

原料としては、例えば硫酸チタン（ⅠⅠⅠ）等を用いることができる。触媒成分の原料は各元素に対して１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] これらの原料を液体に溶解、または分散させる。液体としては、水、メタノール、エタノール、２－プロパノールなどのアルコール類などの有機溶剤等を用いることができる。これらの液体は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0024] 得られた溶液または分散液を用い、水熱合成を行う。水熱合成はオートクレーブ内で行うことができる。水熱合成の温度は、１２５℃以上、３００℃以下が好ましく、１５０℃以上、２５０℃以下がより好ましく、１７５℃以上、２３０℃以下がさらに好ましい。水熱合成で得られた固形分は、不要な溶解成分を除去するために、水、有機溶媒等で洗浄することが好ましい。該洗浄後、固形分と溶媒とを分離するためろ過を行う。

[0025] その後、得られた固形分を熱処理する。熱処理において使用する雰囲気ガスとしては、特に限定されないが、例えば空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素、水蒸気などを用いることができる。これらの雰囲気ガスは、一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。熱処理温度は、３００℃以上、１０００℃以下が好ましく、４００℃以上、８００℃以下がより好ましく、５００℃以上、７００℃以下がさらに好ましい。熱処理時間は、１０分以上、１０時間以下が好ましく、３０分以上、５時間以下がより好ましく、１時間以上、２時間以下がさらに好ましい。これにより、触媒を得ることができる。

[0026] 得られた触媒は、必要に応じて成形して用いることができる。触媒を成形する方法としては、例えば触媒に必要なに応じて添加物を混合し、打錠成型機、押出成型機、転動造粒機等の粉体用成型機を用いて、球状、リング状、円柱状、星形状等の任意の形状に成形する方法が挙げられる。また、得られた触媒をすり潰し、粉末として用いてもよい。

[0027] 次に、前記触媒を用いて、イソブタノールからイソブチレンを製造する方

法について説明する。本発明に係るイソブチレンの製造方法は、イソブタノールを脱水してイソブチレンを製造する方法であって、前記イソブチレン製造用触媒を用いる。

[0028] イソブチレンは、例えば不活性ガス気流中で、原料である気相状態のイソブタノールを前記触媒と気相接触させ、脱水することにより製造することができる。

[0029] 原料であるイソブタノールとしては、環境保護の観点から、バイオマス由来のイソブタノールを用いることが好ましい。バイオマス由来のイソブタノールとしては、例えばグルコースの発酵により得られるイソブタノール等が挙げられる。

[0030] 原料ガス中の反応原料であるイソブタノールの濃度は、自由に選択することができる。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、水蒸気などを用いることができる。これらの不活性ガスは、一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。反応圧力は常圧から 1 MPa G が好ましく、常圧から 0.5 MPa G がより好ましい。反応温度は 100～400℃ の範囲で選ぶことができるが、本発明の効果を十分に得る観点から、100～250℃ が好ましく、100～200℃ がより好ましく、100～150℃ がさらに好ましい。

[0031] 一方、液相反応で液相状態のイソブタノールを脱水することによりイソブチレンを製造することもできる。液相原料中の反応原料であるイソブタノールは適当な溶媒で希釈することもできるが、希釈することなく 100 質量% のイソブタノールを用いて反応を行っても構わない。イソブタノールの濃度調整用として、有機溶媒を用いても良い。また、酸素を除去するために不活性ガスを供給してもよく、窒素、二酸化炭素などを用いることができる。反応圧力は特に限定されないが、減圧から 1 MPa G が好ましく、-0.001 MPa G から 0.5 MPa G がより好ましい。反応温度はイソブタノールの沸点以下から選ぶことができるが、活性向上の観点から、沸点付近が好ましい。

実施例

[0032] 以下、本発明についてイソブタノールの脱水に関する実施例を挙げて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。

[0033] 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。なお、イソブタノールの転化率並びに生成するイソブチレンの選択率及び収率は以下のように定義される。

[0034] $\text{イソブタノールの転化率 (\%)} = (\beta / \alpha) \times 100$

$\text{イソブチレンの選択率 (\%)} = (\gamma / \delta) \times 100$

$\text{イソブチレンの収率 (\%)} = (\beta / \alpha) \times (\gamma / \delta) \times 100$

$\text{イソブタノールの分解速度 (mmol/h} \cdot \text{g)} = \delta / (a \times b)$

ここで、 α は供給したイソブタノールのモル数、 β は反応したイソブタノールのモル数、 γ は生成したイソブチレンのモル数である。また、 δ はガスクロマトグラフィーで検出された反応生成物（イソブチレン、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン及びn-ブタン）の合計のモル数である。また、 a は反応時間（h）、 b は触媒量（g）である。

[0035] [実施例1]

水20mlにメタタングステン酸アンモニウムをタングステンとして2.0mmol溶解させた溶液と、水25mlにタンタル酸をタンタルとして2.0mmol分散させた分散液とをオートクレーブに入れ、175℃で72時間水熱合成した。これをろ過し、固形物を窒素気流下で、500℃、2時間熱処理して触媒を調製した。

[0036] 得られた触媒をすり潰し、粉末とした。該粉末0.2gに石英砂を加え、体積を4mlとしたものを、内径12.8mmの反応器に詰めた。原料ガスとして窒素20ml/min、及びイソブタノール（ガスとして）0.304ml/minを流し、反応温度150℃で反応させた。結果を表1に示す。

[0037] [実施例2]

水20mlにメタタングステン酸アンモニウムをタングステンとして2.

7 mmol 溶解させた溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0038] 実施例 3]

水 20 ml にメタタングスチン酸アンモニウムをタングステンとして 6.0 mmol 溶解させた溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0039] 実施例 4]

水 20 ml にメタタングスチン酸アンモニウムの代わりにパラモリブデン酸アンモニウムをモリブデンとして 2.7 mmol 溶解させた溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0040] 実施例 5]

水 20 ml にメタタングスチン酸アンモニウムの代わりにパラモリブデン酸アンモニウムをモリブデンとして 0.5 mmol 溶解させた溶液を用いた。また、水 20 ml にタンタル酸の代わりにシウ酸ニオブアンモニウムをニオブとして 2.0 mmol 分散させた分散液を用いた。これらの操作以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0041] 実施例 6]

水 20 ml にメタタングスチン酸アンモニウムをタングステンとして 5.0 mmol 溶解させた溶液と、水 25 ml に硫酸チタン (111) をチタンとして 0.814 mmol 分散させた分散液と、さらにシウ酸 5 mmol とをオートクレーブに入れ、175℃で 24 時間水熱合成した。これをろ過し、固形物を窒素気流下で、500℃、2 時間熱処理して触媒を調製した。それ以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0042] 比較例 1]

触媒として γ-アルミナ (商品名: AL3996、BAS F 製) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0043] 比較例 2]

触媒としてタンタル酸を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結

果を表 1 に示す。

[0044] [比較例 3]

触媒としてニオブ酸を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0045] [表 1]

【表 1】

	触媒	反応経過時間 (hr)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
実施例 1	WTaO(W/Ta=1)	3.5	100.0	89.6	89.6
実施例 2	WTaO(W/Ta=1.35)	2.8	76.3	80.1	61.1
実施例 3	WTaO(W/Ta=3)	3.8	100.0	87.0	87.0
実施例 4	MoTaO(Mo/Ta=1.35)	2.5	10.6	90.7	9.6
実施例 5	MoNbO(Mo/Nb=0.25)	2.5	28.8	81.8	23.6
実施例 6	WTiO(W/Ti=6.14)	5.0	100.0	82.5	82.5
比較例 1	γ-アルミナ	2.6	0.0	—	0.0
比較例 2	タンタル酸	1.5	4.3	82.1	3.5
比較例 3	ニオブ酸	1.5	1.2	61.2	0.7

[0046] [実施例 7]

図 1 に示すように、三ツ口フラスコ 1 にイソブタノール 20 ml を入れ、冷却管 2、温度計 3、および窒素導入ライン 4 を設け、窒素ガスを 20 ml/min 流し、常圧下 105℃に昇温した。実施例 6 で調製した触媒 0.2 g を加え 5 時間反応させた。冷却管出口のガスを分析した。結果を表 2 に示す。

[0047] [実施例 8]

実施例 1 で調製した触媒を用いた以外は、実施例 7 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

[0048] [比較例 4]

比較例 1 で用いた触媒を用いた以外は、実施例 7 と同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

[0049]

[表2]

【表 2】

	触媒	分解速度 (mmol/h・g)	選択率 (%)
実施例7	WTiO(W/Ti=6.14)	0.337	89.4
実施例8	WTaO(W/Ta=1)	0.027	86.9
比較例4	γ-アルミナ	0.000	-

[0050] 表1に示すように、実施例では150℃という低温度領域における反応でも、高い収率でイソブチレンを得ることが可能であった。

[0051] 表2に示すように、実施例では105℃という低温度領域における反応でも、イソブチレンを得ることが可能であった。

[0052] 本発明によれば、より低温度領域において高収率でイソブチレンを製造できる触媒を提供することができる。

[0053] この出願は、2012年9月18日に提出された日本出願特願2012-204035を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0054] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] A群から選ばれる少なくとも一つの元素と、B群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む酸化物であるイソブチレン製造用触媒。
A群：モリブデン、タングステン
B群：タンタル、ニオブ、チタン
- [請求項2] 前記酸化物が複合酸化物である請求項1に記載のイソブチレン製造用触媒。
- [請求項3] モリブデンおよびタングステンのモル数の合計Aと、タンタル、ニオブ、およびチタンのモル数の合計Bとの比（ A/B ）が0.1～1.0である請求項1または2に記載のイソブチレン製造用触媒。
- [請求項4] A群から選ばれる少なくとも一つの元素がタングステンである請求項1～3のいずれか1項に記載のイソブチレン製造用触媒。
- [請求項5] イソブタノールを脱水してイソブチレンを製造する方法であって、請求項1～4のいずれか1項に記載のイソブチレン製造用触媒を用いるイソブチレンの製造方法。
- [請求項6] 気相状態のイソブタノールとイソブチレン製造用触媒とを接触させる請求項5に記載のイソブチレンの製造方法。
- [請求項7] 液相状態のイソブタノールとイソブチレン製造用触媒とを接触させる請求項5に記載のイソブチレンの製造方法。
- [請求項8] 前記イソブタノールがバイオマス由来のイソブタノールである請求項5～7のいずれか1項に記載のイソブチレンの製造方法。