

明 細 書

発明の名称：イソブタノールからイソブチレンを製造する方法 技術分野

[0001] 本発明は、イソブタノール、特にバイオマス由来のイソブタノールからイソブチレンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 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）モノマー等に変換される重要な化学品原料の一つである。これらの内、例えばMMAモノマーは、透明樹脂として有用なポリメタクリル酸メチルの原料として非常に利用価値の高い物質である。このMMAモノマーの製造方法の1つに、イソブチレンを出発原料として合成する方法がある。

[0003] MMAモノマーの原料としてのイソブチレンは、ナフサ分解により得られるC4留分からブタジエンを分留した残渣であるスペントBBから、イソブチレンを酸触媒による水和反応によりターシャリーブタノールとして抽出し、これを脱水することで得ている。またスペントBB中のイソブチレンとメタノールから一旦メチルターシャリーブチルエーテルを合成し、その後これを分解する方法もある。このような現状のイソブチレンの製造方法は、石油を原料としている。したがって、近年の石油の枯渇問題が懸念される状況においては、石油に依存しない新規方法の開発が望まれる。

[0004] 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、再生可能な資源であるバイオマスからのエネルギー及び化学品製造技術として、バイオリファイナリー技術が世界的な注目を集めている。バイオリファイナリーとは、各種バイオマスのガス化、糖化及び抽出により、合成ガス、グルコース等の糖類及びリグニン等の芳香族化合物等を製造し、それらを多様に変換することでエネルギー及び化学品を製造しようとするものである。バイオリファイナリーにより製造される製品としては

、エネルギーではエタノールやブタノール、ディーゼル油等が挙げられる。化学品においても、米エネルギー省が提唱する糖由来のコハク酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、アスパラギン酸等の基幹化合物（プラットフォーム化合物）からの派生によれば、非常に多くの化学品が製造可能である。

[0005] そして、イソブタノールも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、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、及び非特許文献1では、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：国際公開第2011/085223号

特許文献2：特開平4-247043号公報

特許文献3：特表2013-506717号公報

特許文献4：特表2013-516487号公報

特許文献5：特表2013-522270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] 特許文献1、特許文献3、特許文献4および特許文献5では γ -アルミナやゼオライト、非特許文献1では γ -アルミナ、特許文献2ではシリカを含有する γ -アルミナを各々脱水触媒として使用し、イソブタノールを脱水することでイソブチレンを製造している。しなしながら、反応後のガス成分中のイソブチレン選択率は必ずしも十分ではない。

[0009] イソブチレンの製造コストを抑えるには、所望のイソブチレンを得るため

に必要なイソブタノールの処理量に対する触媒の使用量を低減させることや、より高い選択率で脱水反応を進行させる必要がある。また、環境負荷の低減を目的として原料を効率的に活用する為にも、同様により高い反応効率および選択率で脱水反応を進行させる必要がある。

[0010] 本発明はこのような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、イソブタノールの脱水反応によって、高い収率、もしくは高い選択性でイソブチレンを製造でき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

[0011] 第一の発明は、イソブタノールの脱水反応によってイソブチレンを製造する方法であって、

BET比表面積が、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内である触媒を用いて、

絶対圧として 50 kPa 以上 750 kPa 以下の反応圧力でイソブタノールを反応させるイソブチレンの製造方法である。

[0012] また、第二の発明は、イソブタノールの脱水反応によりイソブチレンを製造する方法であって、

90質量%以上が粒子径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内である触媒を用いて、

供給される反応ガス中のイソブタノール濃度が30体積%以上、85体積%以下であり、

イソブタノールの質量空間速度(WHSV)が 0.175 h^{-1} 以上、 20 h^{-1} 以下であり、

絶対圧として 50 kPa 以上 750 kPa 以下の反応圧力でイソブタノールを反応させるイソブチレンの製造方法である。

[0013] また、第一の発明において、触媒の90質量%以上が粒子径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、

供給される反応ガス中のイソブタノールの質量空間速度(WHSV)が 0.175 h^{-1} 以上、 20 h^{-1} 以下であることが好ましい。

[0014] また、第二の発明において、イソブタノール濃度が55体積%以上、80体積%以下であることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、イソブタノールの脱水反応において、より高い収率または高い選択性でイソブチレンを製造できる。さらに本発明においては、特にバイオマス由来のイソブタノールを出発原料として高い選択性でイソブチレンを製造できるので、環境保護の面からも有用である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1～4及び比較例1～4（反応温度300～301℃）における反応ガス中の原料イソブタノール濃度とイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図2]実施例5～10及び比較例5～7（反応温度340～341℃）における反応ガス中の原料イソブタノール濃度とイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図3]実施例11、12及び比較例8におけるWHSVとイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図4]実施例13～15及び比較例9、10におけるBET比表面積とイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図5]実施例16及び比較例11、12におけるBET比表面積とイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図6]実施例17及び比較例13、14におけるBET比表面積とイソブチレン選択率の関係を示すグラフである。

[図7]実施例18～20における触媒粒子径（ペレット径）とイソブチレン収率の関係を示すグラフである。

[図8]実施例21～30における反応圧力とイソブチレン選択率および収率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明においては、イソブタノールの脱水反応によってイソブチレンを製

造する。出発原料であるイソブタノールは特に限定されない。ただし環境保護の面などから、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。

[0018] 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したもの、又は、バイオマスの触媒化学変換、熱化学変換の何れかを一つ以上含むプロセスにより得られる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は、例えば、食用作物、木材、草花などであり、その他、それらの作物の未利用部分も使用できる。一方、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、廃紙などが挙げられる。

[0019] イソブタノールの脱水反応は、液相及び気相の何れで行っても良い。気相で反応を行う場合は、固定床、流動床に代表される気相反応の形式を利用できる。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るものではない。

[0020] 原料は予め蒸発させて反応器へ供給することが好ましい。原料を蒸発させるための蒸発器は、特に限定されない。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、コイル型などの各種の蒸発器が使用できる。また、単に配管に加熱用コイルを巻き付け、原料供給配管内で反応器に入る前に蒸発させて、気体状態で反応器へ供給する方法も可能である。さらに、原料以外の成分を蒸発させて反応器へ供給する場合も同様に、蒸発器は特に限定されない。

[0021] 原料であるイソブタノールを反応器へ供給する場合、希釈ガスを使用して反応ガス中のイソブタノール濃度を調整できる。希釈ガスの種類は特に限定されない。例えば酸素は、爆発範囲外かつ著しく副反応が促進されない濃度であれば希釈ガスとして使用可能である。また水素は、安全に操作し得る濃度範囲内において、著しく副反応が促進されない濃度であれば希釈ガスとし

て使用可能である。さらに、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、五酸化二窒素及び水蒸気からなる群より選ばれる一種以上を希釈ガスとして好適に使用できる。

[0022] 第一の発明に係るイソブタノールの脱水反応によってイソブチレンを製造する方法の第一の実施形態としては、 N_2 吸脱着等温線から算出されるBET比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内である触媒を用いて、反応圧力を絶対圧として 50 kPa 以上 750 kPa 以下とするイソブチレンの製造方法である。

[0023] 触媒は反応器に充填して用いることが好ましい。脱水用触媒の N_2 吸脱着等温線から算出されるBET比表面積の下限は $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $69\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、反応器に充填する脱水用触媒の N_2 吸脱着等温線から算出されるBET比表面積の上限は $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $162\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。前記BET比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合は、触媒として活性が低くなる傾向があるため多量の触媒を必要とする。一方、前記BET比表面積が $175\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合は、直鎖ブテン類の副生を促進し、イソブチレンの選択率が低下する。なお、前記BET比表面積は、トライスター3000（製品名、（株）島津製作所製）を用いて測定した値である。

[0024] イソブタノールの脱水反応中の反応圧力の下限は絶対圧力として 50 kPa 以上であり、 75 kPa 以上が好ましく、 100 kPa 以上がより好ましい。一方、イソブタノールの脱水反応中の反応圧力の上限は絶対圧力として 750 kPa 以下であり、 700 kPa 以下が好ましく、 650 kPa 以下がより好ましい。通常、触媒層（反応場）の反応圧力が反応性に影響するため、触媒層の圧力をモニタリングすることが望ましいが、プロセス上センサー取り付けが困難な場合は、反応器入口に設置した圧力センサーで測定して

もよい。本願においては反応器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の数値と定義する。反応圧力が50 kPa未満の場合には、反応系内を減圧にするための設備が必要となり、設備費がかかる。また反応圧力が750 kPaを超える場合には触媒質量当たりの反応性が低下するために、触媒量を増加させる必要が生じ、それに伴い容積の大きな反応器が必要となり不利になる。なお、該反応圧力の範囲は第二の発明においても同様である。

[0025] 第二の発明に係るイソブタノールの脱水反応によってイソブチレンを製造する方法の第二の実施形態としては、90質量%以上が粒子径700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内である触媒を用いて、供給される反応ガス中のイソブタノール濃度が30体積%以上、85体積%以下であり、かつイソブタノールの質量空間速度(WHSV)が0.175 h^{-1} 以上、20 h^{-1} 以下であり、絶対圧として50 kPa以上750 kPa以下の反応圧力でイソブタノールを反応させるイソブチレンの製造方法である。

[0026] 触媒は反応器に充填して用いることが好ましい。90質量%以上の脱水用触媒が含まれる粒子径の範囲の下限は、700 μm 以上であり、800 μm 以上が好ましく、1000 μm 以上がより好ましい。一方、90質量%以上の脱水用触媒が含まれる粒子径の範囲の上限は、10000 μm 以下であり、9500 μm 以下が好ましく、9000 μm 以下がより好ましい。脱水用触媒の粒子径は篩などで整粒した場合は用いた篩の目開きの大きさを粒子径として定義する。また成形された触媒の場合は、例えば円柱形ペレットの場合は直径を粒子径として定義する。粒子径が700 μm 未満の触媒が多い場合には、反応器に充填された触媒層での圧力損失が高くなり、反応ガスを流通させるための設備費、エネルギーコストが上昇する。また、反応圧力が上昇するため反応性低下を招いてしまう。また粒子径が10000 μm を超える触媒が多い場合には、触媒有効係数が小さくなり触媒質量当たりの活性低下を招き不利になる。前記粒子径の範囲は、第一の実施形態においても満たされることが好ましい。なお、触媒の90質量%以上が粒子径700 μm 以

上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であるか否かは、成形体触媒については成形体100個の外径および長さをノギスで測定することにより判断する。また、該触媒の粒子径の範囲は、第一の発明においても満たされることが好ましい。

[0027] 反応のために供給する反応ガス中のイソブタノール濃度の下限は30体積%以上であり、50体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。一方、反応のために供給する反応ガス中のイソブタノール濃度の上限は85体積%以下であり、82.5体積%以下が好ましく、80体積%以下がより好ましい。イソブタノールの濃度が85体積%を超えると、副反応が進行し易くなりイソブタノールの脱水反応によるイソブチレンへの選択率が低下してしまう。さらに副生した水を含む未反応イソブタノールを回収し、イソブチレン濃度を高濃度にし、再利用する場合、イソブタノールと水とを分離する必要が生じ、これに係るエネルギーが必要となる。一方、イソブタノールの濃度が30体積%未満であると、異性化反応が加速されてイソブチレン選択率が低下してしまう。さらに、大きな容積をもつ反応器が必要になり設備費が増大し、かつ希薄な濃度の有効成分を回収する為のエネルギーコストも増加してしまう。また、反応器へ供給される反応ガス中には0.1体積%以上、70体積%以下の水分を含むことが好ましい。反応ガス中に水分を存在させることにより、触媒の酸強度を抑制することによる副生物の選択性を低減させる効果が期待できる。

[0028] 脱水触媒に対するイソブタノールの質量空間速度(WHSV)の下限は0.175 h^{-1} 以上であり、0.2 h^{-1} 以上が好ましく、0.25 h^{-1} 以上がより好ましい。一方、脱水触媒に対するイソブタノールの質量空間速度(WHSV)の上限は20 h^{-1} 以下であり、18 h^{-1} 以下が好ましく、16 h^{-1} 以下がより好ましい。WHSVが0.175 h^{-1} 未満である場合は、大量の触媒量が必要となり、それに伴い大きな容積の反応器が必要となり、設備の肥大化および触媒コストが上昇する。またイソブタノールの供給量を低下させた場合にもWHSVは小さくなり、0.175 h^{-1} 未満となる場合があるが

、この場合は時間当たりの処理量が少なすぎるためにイソブチレンの生産性（時間および体積当たりの収量）が低くなってしまう。一方、WHSVが 20 h^{-1} を超える場合には、触媒量に対するイソブタノールの供給量が大きくなりすぎるために、イソブタノールの転化率の低下に伴い未反応イソブタノールを回収し、反応原料としてリサイクルするコストの増大を招き不利になる。前記WHSVの範囲は、第一の実施形態においても満たされることが好ましい。なお、前記WHSVは後述する式で定義される値である。また、該WHSVの範囲は、第一の発明においても満たされることが好ましい。

[0029] 反応温度（反応中の触媒層における温度）は $108\sim500^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。本発明の効果を十分に得る観点から、反応温度の下限は 115°C 以上がより好ましく、 150°C 以上がさらに好ましい。一方、反応温度の上限は 415°C 以下がより好ましく、 400°C 以下がさらに好ましい。反応温度が 500°C 以下の場合、異性化反応の反応速度が抑制され、目的生成物であるイソブチレンへの選択性が向上する。一方、反応温度が 108°C 以上の場合、脱水触媒の量を増加させたり反応ガスの供給速度を低下させたりする必要性が少なくなり、コストや生産性の点からも有利である。イソブタノールの脱水反応は吸熱反応であり、その反応温度の制御方法には特に限定は無い。ここで反応温度とは、定常状態になった後に確認できる触媒層の温度の最も低い温度と定義する。したがって、触媒層に温度分布がある場合は、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望ましい。

[0030] イソブタノールの脱水反応は、酸触媒等の脱水触媒を用いて行うことが好ましい。酸触媒の具体例としては、アルミナ、シリカアルミナ、固体リン酸、チタニア、ジルコニアが挙げられる。これらの二種以上を併用しても良い。特にイソブチレン選択率の観点から、アルミナを用いることが好ましい。

[0031] アルミナの結晶形態は特に限定されない。その具体例としては、 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、アルミナ水和物等の種々のアルミナが挙げられる。これらの二種以

上を併用しても良い。二種以上を併用する場合は、異なる結晶形態のものを混合させても良いし、混相の結晶状態をとっていてもよく、特に限定されない。特に活性及び選択性の観点から、 γ -アルミナを含む触媒が好ましい。

[0032] アルミナは公知の方法で製造すれば良く、その製造方法は特に限定されない。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によって容易に製造できる。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り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。加水分解反応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。

[0033] 以上のような方法で得たアルミナは、必要に応じて成形して使用しても良い。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成形体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何れにおいても、反応条件や物質移動を考慮して成形体の形状を決定することが好ましい。アルミナを成形する方法としては、例えば打錠成型機、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良い。成形前にアルミナに必要なに応じて添加物を混合しても良い。また、アルミナのBET比表面積は、アルミナ前駆体を焼成する温度を変更することによって調整可能である。したがって、これにより触媒のBET比表面積を調整することができる。アルミナ前駆体の焼成温度は400～1200℃が好ましい。焼成温度を低くすることによってBET比表面積は大きくなり、焼成温度を高くすることによってBET比表面積は小さくなる。

[0034] 第一の発明に係る触媒は、アルミナ以外の化合物を含んでいてもよい。しかしながら、該触媒中のSiO₂含有量は1.0質量%未満であることが好ましく、0.75質量%未満であることがより好ましく、0.5質量%未満であることがさらに好ましい。また、第一の発明に係る触媒は、前記アルミナ

を 99.0 質量%以上含むことが好ましく、99.25 質量%以上含むことがより好ましく、99.5 質量%以上含むことがさらに好ましい。なお、触媒中の SiO_2 およびアルミナの含有量は、Perkin Elmer 社製 Optima 8300 ICP-OES Spectrometer を用い、ICP 発光分光分析 (ICP-AES) により測定した値である。

実施例

[0035] 以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036] 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、並びに、生成するイソブチレンの選択率は各々以下のように定義される。

[0037] $\text{イソブタノールの転化率 (\%)} = (\beta / \alpha) \times 100$

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

α = 供給したイソブタノールのモル数

β = 反応したイソブタノールのモル数

γ = 生成したイソブチレンのモル数

δ = 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、イソブタン、1-ブテン、シス-2-ブテン及びトランス-2-ブテン) の合計のモル数。

[0038] また、イソブタノールの単位時間当たりの質量空間速度 (WHSV) は以下のように定義される。

[0039] $\text{イソブタノールの WHSV (h}^{-1}\text{)} = e / f$

e = イソブタノールの単位時間当たりの供給量 (g/h)

f = 使用した触媒量 (g)。

[0040] [実施例 18]

触媒には、円柱形ペレット状 (直径: $1600 \mu\text{m}$) に成形された触媒 (γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET 比表面積: $105 \text{ m}^2/\text{g}$) を 16.0 g 用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 40

、1 mL／時及び40 mL（標準状態）／分に変更したこと以外は、後述する実施例17と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は80.2体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは2.01 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0041] [実施例19]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：3000 μm ）に成形された触媒（ γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積：105 m²／g）を16.0 g用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々40.1 mL／時及び40 mL（標準状態）／分に変更したこと以外は、後述する実施例17と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は80.2体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは2.01 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0042] [実施例20]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：4800 μm ）に成形された触媒（ γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積：105 m²／g）を16.0 g用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々40.1 mL／時及び40 mL（標準状態）／分に変更したこと以外は、後述する実施例17と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は80.2体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは2.01 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0043] 以上の実施例18～20（反応温度340℃）の結果を、表7及び図7に示す。

[0044] [実施例 2 1]

脱水触媒としてメノウ乳鉢で破碎した後 850~1190 μm に粒子径を整えた γ -アルミナ相 (γ 相) と θ -アルミナ相 (θ 相) を含むアルミナ (比表面積: 105 m^2/g) を 0.909 g 用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 15.8 $\text{mL}/\text{時}$ 及び 16 mL (標準状態) / 分に変更し、さらに反応ガス回収前に背圧弁を取り付けて反応圧力を調整したこと以外は、実施例 18 と同様に反応を行った。なお、該触媒の 90 質量% 以上は、粒子径が 700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 79.9 体積% であり、反応中の触媒層温度は 340 $^{\circ}\text{C}$ であった。本条件下における WHSV は 13.92 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として 105 kPa であった。

[0045] [実施例 2 2]

脱水触媒の量を 0.912 g に変更し反応圧力を絶対圧力として 140 kPa に調整したこと以外は、実施例 2 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 79.9 体積% であり、反応中の触媒層温度は 339 $^{\circ}\text{C}$ であった。本条件下における WHSV は 13.88 h^{-1} であった。

[0046] [実施例 2 3]

反応圧力を絶対圧力として 240 kPa に調整したこと以外は、実施例 2 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 79.9 体積% であり、反応中の触媒層温度は 339 $^{\circ}\text{C}$ であった。本条件下における WHSV は 13.92 h^{-1} であった。

[0047] [実施例 2 4]

反応圧力を絶対圧力として 289 kPa に調整したこと以外は、実施例 2 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 79.9 体積% であり、反応中の触媒層温度は 340 $^{\circ}\text{C}$ であった。本条件下における WHSV は 13.92 h^{-1} であった。

[0048] [実施例 2 5]

脱水触媒の量を0.912 gに変更し反応圧力を絶対圧力として339 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は339℃であった。本条件下におけるWHSVは13.88 h⁻¹であった。

[0049] [実施例26]

反応圧力を絶対圧力として392 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは13.92 h⁻¹であった。

[0050] [実施例27]

反応圧力を絶対圧力として452 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は339℃であった。本条件下におけるWHSVは13.92 h⁻¹であった。

[0051] [実施例28]

反応圧力を絶対圧力として550 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは14.04 h⁻¹であった。

[0052] [実施例29]

反応圧力を絶対圧力として600 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは14.04 h⁻¹であった。

[0053] [実施例30]

反応圧力を絶対圧力として692 kPaに調整したこと以外は、実施例21と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は

79.9体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは13.89 h⁻¹であった。

[0054] 以上の実施例21～30（反応温度339～340℃）の結果を、表8及び図8に示す。

[0055] （第一の発明の実施例）

〔実施例13〕

内径1.6cm、長さ50cmの縦型管状反応管に触媒を充填した。触媒には、円柱形ペレット状（直径：3000μm）に成形された触媒の破砕体（ θ -アルミナ、 γ -アルミナの混相アルミナ、粒子径：710～850μm、BET比表面積：69m²/g、以下、触媒Aと示す）を2.29g用いた。なお、触媒A中の前記混相アルミナの割合は99.5質量%以上であり、SiO₂含有量は0.5質量%未満であった。また、触媒Aの90質量%以上は、粒子径が700μm以上、10000μm以下の範囲内であった。原料イソブタノール（ナカライテスク（株）製、純度99.5質量%）を、200℃に設定した気化器を介して前記触媒の充填された縦型管状反応管を備える反応器に供給した。希釈ガスとしての窒素ガスを当該気化器へ供給し、気化したイソブタノールと共に、反応器へ供給した。イソブタノールのWHSV（単位時間当たりの質量空間速度）を1.37 h⁻¹、反応器温度を344℃に保持し、反応器圧力は大気圧とした。このとき触媒層に供給した原料ガス中のイソブタノールの濃度は5.3体積%であり、反応温度は344℃であった。反応器出口より排出される反応ガスを液相部と気相部とに分離した。気相部を採取し、イソブチレン、イソブタン、1-ブテン、cis-2-ブテン及びtrans-2-ブテンの定量を行った。また、液相部を採取し、イソブタノールの定量を行った。

[0056] 〔実施例14〕

触媒として円柱形ペレット状（直径：3000μm）に成形された触媒の破砕体（ θ -アルミナ、 γ -アルミナの混相アルミナ、粒子径：710～850μm、BET比表面積：105m²/g、以下、触媒Bと示す）を2.2

4 g 用い、イソブタノールのWHSVを 1.40 h^{-1} に変更した以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、触媒B中の前記混相アルミナの割合は99.5質量%以上であり、 SiO_2 含有量は0.5質量%未満であった。また、触媒Bの90質量%以上は、粒子径が $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であった。

[0057] [実施例15]

触媒として円柱形ペレット状（直径： $1000\text{ }\mu\text{m}$ ）に成形された触媒の破砕体（ δ -アルミナ、 γ -アルミナの混相アルミナ、粒子径： $710\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $162\text{ m}^2/\text{g}$ 、以下、触媒Cと示す）を1.00 g 用い、イソブタノールのWHSVを 3.14 h^{-1} に変更した以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、触媒C中の前記混相アルミナの割合は99.5質量%以上であり、 SiO_2 含有量は0.5質量%未満であった。また、触媒Cの90質量%以上は、粒子径が $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であった。

[0058] [比較例9]

触媒として円柱形ペレット状（直径： $3000\text{ }\mu\text{m}$ ）に成形された触媒の破砕体（ θ -アルミナ、 γ -アルミナの混相アルミナ、粒子径： $710\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $44\text{ m}^2/\text{g}$ 、以下、触媒Dと示す）を4.01 g 用い、イソブタノールのWHSVを 0.78 h^{-1} に変更した以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、触媒D中の前記混相アルミナの割合は99.5質量%以上であり、 SiO_2 含有量は0.5質量%未満であった。また、触媒Dの90質量%以上は、粒子径が $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であった。

[0059] [比較例10]

触媒として円柱形ペレット状（直径： $1600\text{ }\mu\text{m}$ ）に成形された触媒の破砕体（ γ -アルミナ、粒子径： $710\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $189\text{ m}^2/\text{g}$ 、以下、触媒Eと示す）を1.00 g 用い、イソブタノールのWHSVを 3.14 h^{-1} に変更した以外は、実施例13と同様に反応を行った

。なお、触媒E中の γ -アルミナの割合は99.5質量%以上であり、SiO₂含有量は0.5質量%未満であった。また、触媒Eの90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。

[0060] 以上の実施例13～15及び比較例9～10（反応温度344℃）の結果を、表4及び図4に示す。

[0061] [実施例16]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：1600 μ m）に成形された触媒（ γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積：105m²/g）を20.0g用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々23.4mL/時及び40mL（標準状態）/分に変更したこと以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は70.3体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは0.94h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104kPaであった。

[0062] [比較例11]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：1600 μ m）に成形された触媒（ γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積：189m²/g）を12.7g用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々40.9mL/時及び70mL（標準状態）/分に変更したこと以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は70.3体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは2.59h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104kPaであった。

[0063] [比較例12]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：1600 μ m）に成形された触媒（ γ -アルミナを結晶層の主成分とするアルミナ、BET比表面積：200m²

／g)を15.0g用い、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々58.4mL／時及び101mL(標準状態)／分に変更したこと以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は70.3体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは3.13h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104kPaであった。

[0064] 以上の実施例16及び比較例11～12(反応温度320℃)の結果を、表5及び図5に示す。

[0065] [実施例17]

触媒には、円柱形ペレット状(直径:1600 μ m)に成形された触媒(γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積:105m²／g)を20.0g用い、かつイソブタノールの流量を23.9mL／時に変更したこと以外は、実施例13と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は100体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは0.96h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104kPaであった。

[0066] [比較例13]

触媒には、円柱形ペレット状(直径:1600 μ m)に成形された触媒(γ -アルミナ、 θ -アルミナの混相アルミナ、BET比表面積:189m²／g)を16.1g用い、かつイソブタノールの流量を32.1mL／時に変更したこと以外は、実施例17と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μ m以上、10000 μ m以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は100体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは1.60h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104kPaであった。

[0067] [比較例14]

触媒には、円柱形ペレット状（直径：1600 μm ）に成形された触媒（ γ -アルミナを結晶層の主成分とするアルミナ、BET比表面積：200 m^2/g ）を15.1 g用い、かつイソブタノールの流量を58.4 $\text{mL}/\text{時}$ に変更したこと以外は、実施例17と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は100体積%であり、反応中の触媒層温度は320℃であった。本条件下におけるWHSVは3.11 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として103 kPaであった。

[0068] 以上の実施例17及び比較例13～14（反応温度320℃）の結果を、表6及び図6に示す。

[0069] （第二の発明の実施例）

〔実施例1〕

脱水触媒として、メノウ乳鉢で破碎した後800～2000 μm に粒子径を整えた γ -アルミナ相（ γ 相）を結晶層の主成分とするアルミナ（BET比表面積：209 m^2/g ）を0.753 g用いた。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm 以上、10000 μm 以下の範囲内であった。固定床反応器については触媒層温度が所定温度になるように電気炉を用いて触媒層の温度を調節した。そして原料イソブタノール（和光純薬製、純度99.5質量%以上、比重0.803 g/mL ）を、マイクロフィーダーを用いて4.0 $\text{mL}/\text{時}$ の流量に調節し、200℃に設定した蒸発器に供給し蒸発させた。希釈ガスとしての窒素ガスを、マスフローメータを用いて流量37 mL （標準状態）/分として当該蒸発器へ供給し、蒸発したイソブタノールと共に、反応器へ供給した。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は30.3体積%であり、反応中の触媒層温度（反応温度）は300℃であった。反応器出口側のガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いてイソブチレン、イソブタン、1-ブテン、シス-2-ブテン及びトランス-2-ブテンの定量を行った。また反応器出口側から排出される反応ガスを、氷冷したアセトニトリルを用いてトラップし、ガスクロマトグラフィーを用

いてイソブタノールの定量を行った。反応圧力計は蒸発器と反応器入口の間に設置されており、本願実施例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に小さかった。本条件下におけるWHSVは 4.27 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として 105 kPa であった。

[0070] [実施例2]

脱水触媒の量を 0.301 g に変更し、かつ窒素ガスの流量を 16 mL （標準状態）／分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 50.1 体積％であり、反応中の触媒層温度は 301°C であった。本条件下におけるWHSVは 10.67 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として 104 kPa であった。

[0071] [実施例3]

窒素ガスの流量を 7 mL （標準状態）／分に変更したこと以外は、実施例2と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 69.7 体積％であり、反応中の触媒層温度は 301°C であった。本条件下におけるWHSVは 10.67 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として 103 kPa であった。

[0072] [実施例4]

脱水触媒の量を 2.00 g に変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 8.0 mL ／時及び 6 mL （標準状態）／分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 84.3 体積％であり、反応中の触媒層温度は 300°C であった。本条件下におけるWHSVは 3.21 h^{-1} 、反応圧力は絶対圧力として 105 kPa であった。

[0073] [比較例1]

脱水触媒の量を 1.00 g に変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 3.7 mL ／時及び 280 mL （標準状態）／分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブ

タノール濃度は5.05体積%であり、反応中の触媒層温度は301℃であった。本条件下におけるWHSVは2.97 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として105 kPaであった。

[0074] [比較例2]

脱水触媒の量を1.00 gに変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々2.2 mL/時及び28 mL（標準状態）/分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は24.0体積%であり、反応中の触媒層温度は300℃であった。本条件下におけるWHSVは1.77 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0075] [比較例3]

脱水触媒の量を1.00 gに変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々2.4 mL/時及び26 mL（標準状態）/分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は27.1体積%であり、反応中の触媒層温度は300℃であった。本条件下におけるWHSVは1.93 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として103 kPaであった。

[0076] [比較例4]

脱水触媒の量を1.00 gに変更し、イソブタノールの流量を3.5 mL/時に変更し、かつ窒素ガスを供給しなかったこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は100体積%であり、反応中の触媒層温度は300℃であった。本条件下におけるWHSVは2.81 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として105 kPaであった。

[0077] 以上の実施例1～4及び比較例1～4（反応温度300～301℃）の結果を、表1及び図1に示す。

[0078] [実施例5]

脱水触媒の量を0.366 gに変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々5.0 mL/時及び16 mL（標準状態）/分に変更したこと

以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 55.7 体積%であり、反応中の触媒層温度は 340℃であった。本条件下における WHSV は 10.97 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 105 kPa であった。

[0079] [実施例 6]

脱水触媒の量を 0.603 g に変更し、イソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 8.0 mL/時及び 11 mL (標準状態)/分に変更し、かつ純水をマイクロフィーダーを用いて 0.7 mL/時の流量に調節して 200℃に設定した蒸発器に供給したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度及び水濃度は各々 55.8 体積%及び 25.2 体積%であり、反応中の触媒層温度は 340℃であった。本条件下における WHSV は 10.65 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 104 kPa であった。

[0080] [実施例 7]

脱水触媒の量を 0.345 g に変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 4.0 mL/時及び 9 mL (標準状態)/分に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 64.1 体積%であり、反応中の触媒層温度は 340℃であった。本条件下における WHSV は 9.31 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 105 kPa であった。

[0081] [実施例 8]

脱水触媒の量を 0.608 g に変更し、イソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 8.0 mL/時及び 3 mL (標準状態)/分に変更し、かつ純水をマイクロフィーダーを用いて 0.7 mL/h の流量に調節して、200℃に設定した蒸発器に供給したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度及び水濃度は各々 64.8 体積%及び 29.2 体積%であり、反応中の触媒層温度は 341℃であった。本条件下における WHSV は 10.57 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 10

4 k P aであった。

[0082] [実施例 9]

脱水触媒の量を 0. 6 0 1 g に変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 8. 0 m L / 時及び 1 1 m L (標準状態) / 分に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 7 4. 5 体積%であり、反応中の触媒層温度は 3 4 0 °C であった。本条件下における W H S V は 1 0. 6 9 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 1 0 3 k P a であった。

[0083] [実施例 1 0]

脱水触媒の量を 0. 5 7 6 g に変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 8. 0 m L / 時及び 6 m L (標準状態) / 分に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 8 4. 3 体積%であり、反応中の触媒層温度は 3 4 1 °C であった。本条件下における W H S V は 1 1. 1 5 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 1 0 5 k P a であった。

[0084] [比較例 5]

脱水触媒の量を 1. 0 0 g に変更し、イソブタノールの流量を 3. 5 m L / 時に変更し、かつ窒素ガスを供給しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は 2 1. 3 体積%であり、反応中の触媒層温度は 3 4 0 °C であった。本条件下における W H S V は 2. 8 1 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として 1 0 5 k P a であった。

[0085] [比較例 6]

脱水触媒の量を 0. 5 4 3 g に変更し、イソブタノール及び窒素ガスの流量を各々 2. 2 m L / 時及び 2 3 m L (標準状態) / 分に変更し、かつ純水をマイクロフィーダーを用いて 0. 5 m L / 時の流量に調節して 2 0 0 °C に設定した蒸発器に供給したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度及び水濃度は 2 1. 0 体積%及

び24.6体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは3.25 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0086] [比較例7]

脱水触媒の量を1.00 gに変更し、イソブタノールの流量を3.5 mL/時に変更し、かつ窒素ガスを供給しなかったこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は100体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは2.81 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として105 kPaであった。

[0087] 以上の実施例5～10及び比較例5～7（反応温度340～341℃）の結果を、表2及び図2に示す。

[0088] [実施例11]

脱水触媒としてメノウ乳鉢で破碎した後850～2000 μmに粒子径を整えたγ-アルミナ相（γ相）とθ-アルミナ相（θ相）を含むアルミナ（BET比表面積：105 m²/g）4.00 gに変更し、かつイソブタノール及び窒素ガスの流量を各々1.0 mL/時及び4 mL（標準状態）/分に変更したこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。なお、該触媒の90質量%以上は、粒子径が700 μm以上、10000 μm以下の範囲内であった。触媒層に供給したイソブタノール濃度は50.0体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは0.20 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0089] [実施例12]

脱水触媒の量を4.50 gに変更したこと以外は、実施例11と同様に反応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は50.0体積%であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは0.18 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として105 kPaであった。

[0090] [比較例8]

脱水触媒の量を5.00 gに変更したこと以外は、実施例11と同様に反

応を行った。このとき触媒層に供給したイソブタノール濃度は50.0体積％であり、反応中の触媒層温度は340℃であった。本条件下におけるWHSVは0.16 h⁻¹、反応圧力は絶対圧力として104 kPaであった。

[0091] 以上の実施例11～12及び比較例8（反応温度340℃）の結果を、表3及び図3に示す。

[0092] [表1]

【表1】

		反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA 濃度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
		℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
実施例	1	300	105	800-2000	30.3	4.27	98.97	0.03	1.10	97.19	1.17	0.52
	2	301	104	800-2000	50.1	10.67	95.11	0.06	1.03	97.77	0.60	0.55
	3	301	103	800-2000	69.7	10.67	98.40	0.06	1.02	98.25	0.40	0.28
	4	300	105	800-2000	84.3	3.21	98.82	0.04	0.91	97.94	0.74	0.37
比較例	1	301	105	800-2000	5.05	2.97	98.14	0.01	1.55	95.10	2.24	1.09
	2	300	104	800-2000	24.0	1.77	97.89	0.04	1.42	95.04	2.35	1.15
	3	300	103	800-2000	27.1	1.93	98.20	0.03	1.33	95.56	2.10	0.98
	4	300	105	800-2000	100	2.81	96.00	0.06	1.05	96.66	1.22	1.01

[0093] [表2]

【表2】

		反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA 濃度	供給水 濃度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
		℃	kPa	μm	vol%	vol%	h ⁻¹	%	イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
実施例	5	340	105	800-2000	55.7	-	10.97	98.17	0.02	1.35	96.16	1.78	0.68
	6	340	104	800-2000	55.8	25.20	10.65	95.23	0.03	1.22	96.98	1.18	0.59
	7	340	105	800-2000	64.1	-	9.31	97.57	0.02	1.31	96.66	1.38	0.62
	8	341	104	800-2000	64.8	29.20	10.57	96.56	0.03	1.17	97.23	1.03	0.54
	9	340	103	800-2000	74.5	-	10.69	95.44	0.03	1.29	96.77	1.27	0.65
	10	341	105	800-2000	84.3	-	11.15	99.47	0.07	1.30	96.52	1.46	0.65
比較例	5	340	105	800-2000	21.3	-	2.81	99.80	0.03	2.15	94.09	2.57	1.14
	6	340	104	800-2000	21.0	24.60	3.25	95.56	0.02	1.72	94.53	2.30	1.44
	7	340	105	800-2000	100	-	2.81	100	0.03	1.08	94.48	1.94	2.47

[0094]

[表3]

【表 3】

		反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA 濃度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
								イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
		℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	%	%	%	%	%
実施例	11	340	104	850-2000	50.0	0.20	99.99	0.04	1.96	95.31	2.08	0.62
	12	340	105	850-2000	50.0	0.18	99.90	0.05	1.98	95.14	2.13	0.71
比較例	8	340	104	850-2000	50.0	0.16	100	0.07	2.33	94.24	2.58	0.78

[0095] [表4]

【表 4】

		比表面 積	反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA 濃度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
									イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
		m ² /g	℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	%	%	%	%	%
実施例	13	69	344	104	710-850	5.3	1.37	100	0.25	4.13	87.10	4.53	3.96
	14	105	344	104	710-850	5.3	1.40	100	0.26	4.06	87.60	4.58	3.51
	15	162	344	103	710-850	5.3	3.14	100	0.36	4.05	87.00	4.70	3.92
比較例	9	44	344	103	710-850	5.3	0.78	100	0.37	4.57	84.00	5.35	5.67
	10	189	344	104	710-850	5.3	3.14	100	0.34	4.57	83.00	5.98	6.09

[0096] [表5]

【表 5】

		比表面 積	反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA濃 度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
									イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
		m ² /g	℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	%	%	%	%	%
実施例	16	105	320	104	1600	70.3	0.94	99.30	0.10	2.09	94.89	2.06	0.86
比較例	11	189	320	104	1600	70.3	2.59	100	0.11	2.20	94.13	2.51	1.05
	12	200	320	104	1600	70.3	3.13	97.45	0.14	2.14	94.27	2.5	0.96

[0097] [表6]

【表 6】

		比表面 積	反応温 度	反応 圧力	触媒 粒子径	IBA 濃度	WHSV	イソブタ ノール 転化率	選択率				
									イソ ブタン	1- ブテン	イソブ チレン	シス-2 -ブテン	トランス- 2-ブテン
		m ² /g	℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	%	%	%	%	%
実施例	17	105	320	104	1600	100	0.96	98.12	0.10	1.73	95.60	1.98	0.59
比較例	13	189	320	104	1600	100	1.60	97.66	0.13	2.01	93.40	2.96	1.50
	14	200	320	103	1600	100	3.11	97.43	0.13	2.01	93.60	2.88	1.34

[0098] [表7]

【表 7】

		比表面	反応温	反応	触媒	IBA	WHSV	イソプタ	選択率					イソブ
		積	度	圧力	粒子径	濃度		ノール	イソ	1-	イソブ	シス-2	トランス-	チレン
		m ² /g	°C	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	転化率	ブタン	ブテン	チレン	-ブテン	2-ブテン	収率
実施例	18	105	340	104	1600	80.2	2.01	99.70	0.11	2.23	94.64	2.23	0.80	94.35
実施例	19	105	340	104	3000	80.2	2.01	96.88	0.12	4.11	90.14	4.11	1.51	87.33
実施例	20	105	340	104	4800	80.2	2.01	87.97	0.11	2.36	94.22	2.36	0.95	82.89

[0099]

[表8]

【表 8】

実施例	比表面積	反応温度	反応圧力	触媒粒子径	IBA濃度	WHSV	イソブタノール 転化率	選択性					イソブチレン 収率	
								イソブタン	1-ブテン	イソブチレン	シス-2-ブテン	トランス-2-ブテン		
	m ² /g	℃	kPa	μm	vol%	h ⁻¹	%	%	%	%	%	%	%	
21	SA-3177	105	340	105	850-1190	79.9	13.92	82.42	0.04	2.10	94.96	2.23	0.67	78.27
22	SA-3177	105	339	140	850-1190	79.9	13.88	78.87	0.04	1.99	95.36	1.99	0.62	75.21
23	SA-3177	105	339	240	850-1190	79.9	13.92	74.41	0.05	1.90	95.59	1.90	0.55	71.13
24	SA-3177	105	340	289	850-1190	79.9	13.92	74.58	0.05	1.87	95.64	1.90	0.54	71.33
25	SA-3177	105	339	339	850-1190	79.9	13.88	66.92	0.06	1.84	95.73	1.84	0.53	64.07
26	SA-3177	105	340	392	850-1190	79.9	13.92	69.57	0.06	1.84	95.73	1.85	0.52	66.60
27	SA-3177	105	339	452	850-1190	79.9	13.92	65.91	0.06	1.82	95.79	1.82	0.52	63.14
28	SA-3177	105	340	550	850-1190	79.9	14.04	59.90	0.06	1.75	96.02	1.71	0.53	57.52
29	SA-3177	105	340	600	850-1190	79.9	14.04	60.87	0.06	1.72	96.04	1.70	0.53	58.46
30	SA-3177	105	340	692	850-1190	79.9	13.89	58.72	0.07	1.91	95.55	1.90	0.65	56.11

表 1 ～ 6 に示すように、実施例 1 ～ 17 においてはイソブタノールから高い選択率でイソブチレンを製造できた。一方、比較例 1 ～ 14 ではイソブチレン選択率が実施例 1 ～ 17 よりも劣っていた。また表 7、8 に示すように実施例 18 ～ 30 においてはイソブタノールから高い収率でイソブチレンを製造できた。

[0100] この出願は、2014 年 5 月 7 日に提出された日本出願特願 2014-095675 および 2014 年 8 月 20 日に提出された日本出願特願 2014-167032 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。

[0101] 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。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明により得られるイソブチレンは、例えば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）モノマー等に変換される重要な化学品原料の一つである。これらの内、特に MMA モノマーは、透明樹脂として有用なポリメタクリル酸メチルの原料として非常に利用価値の高い物質である。

請求の範囲

- [請求項1] イソブタノールの脱水反応によってイソブチレンを製造する方法であって、
 B E T比表面積が、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内である触媒を用いて、
 絶対圧として 50 kPa 以上 750 kPa 以下の反応圧力でイソブタノールを反応させるイソブチレンの製造方法。
- [請求項2] イソブタノールの脱水反応によりイソブチレンを製造する方法であって、
 90 質量%以上が粒子径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内である触媒を用いて、
 供給される反応ガス中のイソブタノール濃度が 30 体積%以上、 85 体積%以下であり、
 イソブタノールの質量空間速度（W H S V）が 0.175 h^{-1} 以上、 20 h^{-1} 以下であり、
 絶対圧として 50 kPa 以上 750 kPa 以下の反応圧力でイソブタノールを反応させるイソブチレンの製造方法。
- [請求項3] 触媒の 90 質量%以上が粒子径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、
 供給される反応ガス中のイソブタノールの質量空間速度（W H S V）が 0.175 h^{-1} 以上、 20 h^{-1} 以下である請求項1記載のイソブチレンの製造方法。
- [請求項4] イソブタノール濃度が 55 体積%以上、 80 体積%以下である請求項2記載のイソブチレンの製造方法。