

明 細 書

発明の名称： プロピレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は触媒を用いた、プロパノールの脱水によるプロピレンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] プロピレンはポリプロピレン、プロピレンオキサイド、芳香族炭化水素、芳香族アルコール等の原料として用いられている。プロピレンの製造方法としては、イソプロパノール（IPA）、またはノルマルプロパノール（NPA）を脱水する方法等が知られている。例えば、特許文献1には、アルミニウム元素が1000～10000質量ppm担持されたシリカゲルをIPA脱水触媒として用いて、プロピレンを製造する方法が開示されている。また、非特許文献1には、シリカアルミナをIPA脱水触媒として用いて、プロピレンを製造する際に、原料であるIPA中に水が多く存在するとIPAの脱水率が低下することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014／196517

非特許文献

[0004] 非特許文献1：De Mourgues et al., JOURNAL OF CATALYSIS 7, 117-125 (1967)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] したがって、上述した従来のプロパノールの脱水方法では、原料であるプロパノールに多量の水が含まれている場合、脱水反応により効率よくプロピレンを製造することができなかった。

[0006] 本発明は上記課題を鑑みたものであり、水が多量に含まれたプロパノール

から、効率よくプロピレンを製造する方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、 Al_2O_3 および SiO_2 を特定の比率で含有するシリカアルミナを含む触媒を使用することにより、多量の水を含むプロパノールを脱水反応により効率よくプロピレンに変換できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の構成を含む。

<1>

SiO_2 の含有量が Al_2O_3 に対するモル比で 3～80 であるシリカアルミナを含む触媒を用いて、プロパノールと水とを含む原料を脱水する脱水反応工程を含み、前記シリカアルミナを含む触媒は 400℃ 以上、950℃ 以下の焼成温度で焼成する工程を含む製造方法により製造される、プロピレンの製造方法。

<2>

上記原料中の水の質量が、上記原料中のプロパノールの質量に対して、0.01～2 倍である、<1>に記載のプロピレンの製造方法。

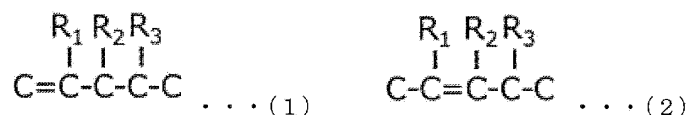
<3>

上記脱水反応工程における上記触媒を含む触媒層の温度が 450℃ 以下である、<1>または<2>に記載のプロピレンの製造方法。

<4>

上記脱水反応工程において生成される流体中に、下記一般式（1）または（2）で表されるオレフィンの内、少なくとも 1 種類が、当該流体中に含まれるプロピレンの量に対してモル比で 0.1 以下の量含まれる、<1>～<3>のいずれかに記載のプロピレンの製造方法。

[0009] [化1]



式（１）および（２）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうちいずれか一つがメチル基であり、残りが水素である。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、水が多量に含まれたプロパノールから、効率よくプロピレンを製造する方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 〔１．プロピレンの製造方法〕

本発明の一実施形態に係るプロピレンの製造方法は、 SiO_2 の含有量が Al_2O_3 に対するモル比で３～８０であるシリカアルミナを含む触媒を用いて、プロパノールと水とを含む原料を脱水する脱水反応工程を含み、前記シリカアルミナを含む触媒は４００℃以上、９５０℃以下の焼成温度で焼成する工程を含む製造方法により製造される。上記シリカアルミナ中の Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比が３～８０であるとも言える。以下、本発明の一実施形態に係るプロピレンの製造方法を、本製造方法とも称する。また、シリカアルミナを含む触媒をシリカアルミナ触媒とも称する。上記シリカアルミナ触媒は、本製造方法において、脱水触媒として使用される。

[0012] 上記シリカアルミナ触媒を使用することにより、原料となるプロパノールに多量の水が含まれている場合でも、効率よくプロパノールの脱水を行って、プロピレンを製造することができる。また、上記シリカアルミナ触媒を使用することにより、低温下のプロパノールの脱水反応が可能となるため、炭素数６個のオレフィン（ C_6 オレフィン）等の副生成物の生成が抑制され、副生成物に起因するプロピレン製造時の炭素析出を抑制することができる。さらに、上記原料が水を含むことにより、反応熱の熱媒となり、プロピレン製造時の反応系内の温度をより均一にすることができ（温度分布の緩和）、工業的な利用性も向上する。

[0013] 本製造方法における、プロパノールの脱水反応によりプロピレンが製造される過程は、具体的には、下記式（３）に示される。

[0014] $C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6 + H_2O \cdots (3)$

本製造方法において、プロパノールとして、イソプロパノール（IPA）を用いる場合は、IPAは分子内脱水、あるいは分子間脱水のいずれによってもプロピレンへと転化されてもよい。IPAの分子内脱水が行われる場合、IPAから直接プロピレンが製造される。一方、IPAの分子間脱水が行われる場合、ジイソプロピルエーテル（DIPe）を経由して、プロピレンが製造される。

[0015] （シリカアルミナ触媒）

本製造方法の脱水反応工程において使用されるシリカアルミナ触媒は、400℃以上、950℃以下の焼成温度で焼成する工程を含む製造方法によって製造される。換言すれば、プロピレンの製造方法は400℃以上、950℃以下の焼成温度で、シリカアルミナ触媒の原料の焼成を行ってシリカアルミナ触媒を得る工程を含んでもよい。また、シリカアルミナ触媒を製造する方法は、前記焼成する工程以外のその他の製造工程を含んでもよい。

[0016] 本製造方法の脱水反応工程において使用される触媒に含まれるシリカアルミナは、 SiO_2 の含有量が、 Al_2O_3 に対するモル比で、3～80であり、好ましくは4～70であり、より好ましくは4～60であり、さらに好ましくは4～50である。上記モル比は、例えば後述する実施例に記載の誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES法）によって測定することができる。

[0017] 但し、後述するように、上記触媒は成形剤（バインダー）と併せて使用することができる。バインダーとしてシリカ、および／またはアルミナが用いられた場合においては、ICP-AES法にて測定される SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は、当該バインダーとして加えられたシリカ、および／またはアルミナに含まれる SiO_2 および Al_2O_3 の量を含めた値とする。すなわち、上記触媒が上記バインダーと併せて使用される場合、上記 SiO_2 および Al_2O_3 のモル比は、上記触媒および上記バインダーに含まれる SiO_2 および Al_2O_3 の合計値に基づいて測定される。これは、助触媒としてアルミナ等がシリカアルミナ触媒と併用された場合についても同様である。

- [0018] 上記触媒に含まれるシリカアルミナにおける、 Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比が上記範囲であれば、触媒に含まれる Al_2O_3 の割合が従来のシリカアルミナと比べて大きい。そのため、プロパノールの脱水反応中に十分な酸量が確保されることにより、原料となるプロパノールに水が多量に含まれていても、触媒が高活性となり、効率的にプロピレンを製造することができる。
- [0019] 上記シリカアルミナ触媒は、 Al_2O_3 および SiO_2 以外にも、原料の不純物に由来する、微量の金属元素を含んでいてもよい。そのような金属元素としては例えば、 Ca 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ti 、 Zr 等が挙げられる。上記シリカアルミナ触媒は、 Al_2O_3 に対する SiO_2 のモル比が上記範囲であれば市販品を用いてもよいし、化学的に合成したものを使用してもよい。
- [0020] 上記シリカアルミナ触媒を化学的に合成する場合、ケイ素化合物と、アルミニウム化合物とを原料として使用することができる。上記ケイ素を含む原料としては、例えば、テトラエチルオルトシリケート、シリカゲル、およびケイ酸ナトリウム等が挙げられる。また、上記アルミニウムを含む原料としては、水溶性であることが好ましく、具体的には、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム等が挙げられる。また、これらのアルミニウムを含む化合物は、単体であってもよく、水和物であってもよい。
- [0021] 上記シリカアルミナ触媒を合成する方法としては、例えば、含浸法、ゾルゲル法のいずれであってもよい。以下に一例として、ゾルゲル法による上記シリカアルミナ触媒の合成方法を示す。まず、上述したケイ素を含む原料と、アルミニウムを含む原料とを溶媒、および有機添加物の存在下にて攪拌することにより、ゲルを得る。この反応は通常、アルミニウム化合物を含有する水溶液に対して、ケイ素化合物を添加することによって行われる。次に、得られたゲルを、大気、あるいはエバポレーター等により乾燥させて、粉末状にする。その後、得られた粉末を焼成することにより、上記シリカアルミナ触媒を得ることができる。
- [0022] 上記溶媒としては、取り扱い、および除去が容易であることから、水が好

ましい。有機添加物としては、クエン酸、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、および2-メチル-2, 4-ペンタンジオール等を用いることができる。上記粉末の焼成温度は、400℃以上、950℃以下である。焼成温度の下限は、400℃以上であり、好ましくは500℃以上であり、より好ましくは600℃以上である。焼成温度の上限は、950℃以下であり、好ましくは、900℃以下であり、より好ましくは、850℃以下である。別の実施形態において粉末の焼成温度は、200℃以上または300℃以上であってもよい。焼成時間は、好ましくは1時間～10時間、より好ましくは2時間～9時間である。粉末の焼成は、複数回に分けて行ってもよい。焼成を複数回行う場合、加熱温度、および加熱時間は同一であってもよいし、異なってもよい。加熱方法も特に限定されないが、例えば、マッフル炉、管状炉、ロータリーキルン、またはシャフトキルン等を用いることによって行うことができる。

[0023] 上記シリカアルミナ触媒の製造時に焼成を行うことにより、得られるシリカアルミナ触媒中に、 Si-O-Al の化学結合が形成される。これにより、 SiO_2 、または Al_2O_3 単独、あるいはこれらの混合物よりも、得られるシリカアルミナ触媒の酸点が強くなり、高活性となる。また、焼成温度が上記範囲であれば、得られるシリカアルミナ触媒がさらに高活性となるため、プロパノールの脱水に使用した際に、得られるプロピレンの収率が向上する。また、焼成温度が400℃以上であれば、シリカアルミナ触媒の調製に使用した有機添加物を十分に除去することができる。そのため、シリカアルミナ触媒が十分な酸点を得ることができ、また成形性も向上するため、プロパノールの脱水の触媒に好適に使用することができる。

[0024] (原料)

本製造方法において、脱水される原料（以下、本原料とも称する。）は、水とプロパノールとを含む。プロパノールはイソプロパノール（IPA）、またはノルマルプロパノール（NPA）、またはIPAとNPAを任意の割

合で混合したものを含む。

[0025] 本原料中の水の質量は、本原料中のプロパノールの質量に対して、0.01～2倍であり、好ましくは0.1～2倍であり、より好ましくは0.5～2倍であり、特に好ましくは1.0～2倍であり得る。

[0026] 本原料中の水の含有量が、プロパノールの質量に対して0.01倍以上であることによれば、脱水反応時の副生成物由来の、炭素の析出が抑制され、プロピレンをより効率的に製造可能であるという効果が得られる。また、水が反応熱の熱媒として作用するため、プロピレン製造時の反応系内の温度をより均一にすることができ（温度分布の緩和）、脱水反応を効率的に行うことができる。また、本原料中の水の含有量がプロパノールの質量に対して2倍以下であれば、本原料がプロパノールを十分に含むため、プロピレンの生成量が向上する。

[0027] 本原料は、本原料全体を100質量%としたときに、プロパノールを33～99質量%含むことが好ましく、より好ましくは33～90質量%含み、さらに好ましくは33～50質量%含む。本原料のプロパノールの含有量が99質量%以下であれば、本原料が水を含み得るため、上述した水を含む場合の効果が得られる。また、本原料のプロパノールの含有量が33質量%以上であれば、プロピレンの生成量が向上する。

[0028] 本原料は水とプロパノール以外にも、本原料を製造する過程において混入し得る不純物等の他の成分をさらに含んでもよい。そのような不純物等の他の成分としては例えば、本原料の製造に用いられた未反応原料、本原料の製造工程において副生した副生成物等が挙げられる。このような不純物としては例えば、アセトン、メタノール、エチレングリコール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルおよび炭酸ジメチル等が挙げられる。本原料における不純物の含有量は、プロピレンの製造に影響を与えない範囲であれば特に限定されないが、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下であり、理想的には全く含まない。

[0029] (脱水反応工程)

本製造方法は、上記シリカアルミナ触媒を用いて本原料を脱水する、脱水反応工程を含む。上記脱水反応工程において、上記シリカアルミナ触媒は、反応器等に充填された触媒層としてから使用されてもよい。

[0030] 上記脱水反応工程において用いられる反応器の方式は特に限定されず、例えば、バッチ式、セミバッチ式、連続流通式のいずれであってもよい。また、上記脱水反応工程の形態についても特に限定されず、液相、気相、気-液混合層のいずれの形態においても実施が可能である。さらに、触媒を触媒層とするための充填方式も特に限定されず、固定床、流動床、懸濁床、および棚段固定床等のいずれの方式によっても充填可能である。また、上記脱水反応工程を行う際、当該脱水反応工程を妨げない気体成分を添加してもよい。このような気体成分としては例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、メタン、エタンおよびプロパン等が挙げられる。

[0031] 上記触媒層とされる触媒としては、上記シリカアルミナ触媒のみを使用してもよいし、通常脱水反応に使用され得る触媒または成形剤（バインダー）等と併せて使用してもよい。上記シリカアルミナ触媒を成形剤と共に使用する場合、それらを混練して押し出し成形して機械強度を高めた成形体の形態で使用してもよい。通常脱水反応に使用され得る触媒、または成形剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、粘土、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、セリア、ランタナ、黒鉛、およびエチルセルローズ等が挙げられる。

[0032] 上記脱水反応工程時の、上記触媒層の温度は、450℃以下であることが好ましく、400℃以下であることがより好ましく、300℃以下であることがさらに好ましく、200℃以下であることが特に好ましい。上記温度の下限は脱水反応工程が実施しえる温度以上であれば特に限定されないが、得られる触媒の活性を高める観点から、160℃以上であり得るし、180℃以上でもあり得る。上記触媒層の温度は、脱水処理に使用する装置の温度の変更等によって、適宜調整することができる。

[0033] 上記触媒層の温度が上記範囲であれば、比較的低温で脱水反応が実施可能であるため、反応に要するエネルギーを低減することができる。また、プロ

ピレンのオリゴマー化、および重質化は高温環境下にて促進される。そのため、従来よりも低温で反応させることにより、副生成物の生成が抑制され、プロピレンの収率が向上する。

- [0034] 上記脱水反応工程時の反応圧力は、特に限定されないが、 $0 \sim 10000$ KPa（ゲージ圧）が好ましく、より好ましくは $0 \sim 5000$ KPa（ゲージ圧）であり、更により好ましくは $0 \sim 4000$ KPa（ゲージ圧）である。
- [0035] 上記脱水反応工程時のプロパノール流量 $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ に対する触媒重量 g の比（ W/F ）は、特に限定されないが、 $0.01 \sim 10000$ $g \cdot h \cdot \text{mol}^{-1}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5000$ $g \cdot h \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、更により好ましくは $1 \sim 200$ $g \cdot h \cdot \text{mol}^{-1}$ である。
- [0036] 上記脱水反応工程中、上記触媒の活性が低下した場合には、公知の方法を用いて当該触媒の活性を回復させてもよい。また、プロピレンの生産量を維持するために、2つ以上の反応器を並列に並べて、1つの反応器が触媒の活性回復を行っている間に、他の反応器により脱水反応を行う切り替え方式をとっても構わない。さらに、反応器が3つ以上ある場合、触媒の活性回復を行っていない2つ以上の反応器を直列に繋ぎ、生産量の変動を少なくしてもよい。また、反応器の方式が流動床流通反応方式、あるいは移動床反応方式である場合は、反応器から連続的、または断続的に一部またはすべての触媒を抜き出し、抜き出した量と同等の量の触媒を補充することにより、一定の触媒活性を維持することが可能である。上記脱水反応工程後、例えば、生成物であるプロピレンを気液分離工程にて取り出し、次いで蒸留などにより精製する工程を行ってもよい。

[0037] [2. 生成物]

本製造方法の脱水反応工程において、プロパノールを含む本原料の脱水が行われ、プロピレンを含む生成物が生成される。

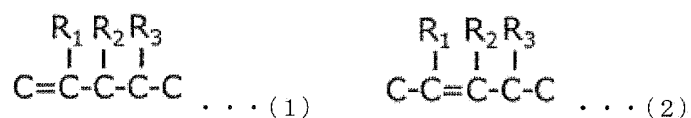
- [0038] 本製造方法における上記生成物（例えば、液体および気体等の流体）には、プロピレン以外にも不純物が含まれ得る。上記不純物としては例えば、水

、未反応のプロパノール、および副生成物等が挙げられる。上記副生成物としては例えば、C6オレフィン等が挙げられる。

[0039] 上記不純物の含有量は、上記生成物中のプロピレンの含有量に対して、モル比で0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.05以下であり、さらに好ましくは0.01以下である。上記不純物は理想的には、上記生成物中に全く含まれないことが好ましい。

[0040] 本製造方法の上記脱水反応工程において生成される流体中に、下記一般式(1)または(2)で表されるオレフィンの内、少なくとも1種類が含まれていてもよい。下記一般式(1)または(2)で表されるオレフィンは例えば、3-メチル-2-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。前記オレフィンの含有量の下限値は当該流体中のプロピレンの量に対して、モル比で0.00000001以上の量含まれてもよく、モル比で0.0000001以上の量含まれてもよく、モル比で0.000001以上の量含まれてもよい。上限値は当該流体中のプロピレンの量に対して、モル比で0.1以下の量含まれてもよく、モル比で0.05以下の量含まれてもよく、モル比で0.01以下の量含まれてもよい。下記一般式(1)または(2)で表されるオレフィンは、主鎖の炭素数が5であり、かつメチル基を有するオレフィンに該当する。上記オレフィンは理想的には、上記流体中に全く含まれないことが好ましいが、上記オレフィンが含まれる量の下限値は例えばモル比で0より大きくてもよい。上記オレフィンが上記流体中に含まれる場合は、触媒上に炭素が析出することがある。触媒上に析出した炭素は、触媒の酸点の減少を引き起こすため、触媒活性が低下することがある。

[0041] [化2]



式(1)および(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうちいずれかがメチル基であり、残りが水素である。

[0042] プロパノール脱水によるプロピレンの製造方法において、オリゴマー等が副生成物として混入し得ることが知られている。しかしながら、オリゴマーの構造については知られておらず、特に上記式（１）または（２）に示される炭素骨格内に分岐を有するC 6 オレフィン、副生成物としては知られていなかった。プロパノール脱水によるプロピレンの製造において、副生成物であるこれら分岐を有するC 6 オレフィンの生成を抑えることがプロピレン収率向上にとって重要である。これは本製造方法がもたらす、当業者が予想し得ない効果といえる。

[0043] 本製造方法によって得られたプロピレンの用途は特に限定されないが、ポリプロピレン、プロピレンオキサイド、プラスチック、芳香族炭化水素、芳香族アルコール等の原料として好適に用いることができる。

[0044] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0045] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0046] <測定方法>

実施例のプロピレンの製造において、反応器出口から出る液体成分、気体成分の分析はガスクロマトグラフィーにより行い、プロピレン収率を以下の式（４）により算出した。

[0047] プロピレン収率（％）＝〔（供給したプロパノール〔mol/min〕－未反応プロパノール〔mol/min〕）／供給したプロパノール〔mol/min〕〕×〔3×プロピレン生成量〔mol/min〕／（各生成物のカーボンベースでの生成量の総和〔mol/min〕）〕×100・・・（４）

<実施例１>

(a. シリカアルミナ触媒 (A) の製造方法)

ガラス製200mlビーカーに純水60.14g、硝酸アルミニウム9水和物23.16g、クエン酸13.05gを入れて、室温で5分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート71.90gを1時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて24時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて160hPaの減圧下、水浴温度50℃で乾燥させて95.67gの粉末を得た。この粉末43.86gをマッフル炉にて500℃、5時間焼成した後、マッフル炉から取り出し、11.35gの粉末を得た。取り出した粉末10.02gを再度マッフル炉に入れて600℃にて2時間焼成し、シリカアルミナ触媒 (A) 10.11gを得た。誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES法) による分析の結果、シリカアルミナ触媒 (A) の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比率は11であった。

[0048] (b. プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒 (A) を、プレス機を用いて60MPa (ゲージ圧) で20分間加圧して、シリカアルミナ触媒 (A) 成形体を得た。その後、得られた成形体をメノウ乳鉢で粉砕し、10メッシュ、および26メッシュの篩を通過させ、2つの篩の間から取り出すことによりシリカアルミナ触媒 (A) 成形体の粉末を得た。得られた3.08gの上記シリカアルミナ触媒 (A) 成形体の粉末を、熱電対の入った外径3mmのSUS管を含む、内径1.4cmのSUS反応管中に充填して充填体積5.77mlの触媒層を形成した。その後、窒素136.7Nml/min流通下で、触媒層の温度を反応管加熱炉にて、45分かけて室温から200℃まで昇温した。窒素流通下でIPAに対して1質量倍の水を含む含水IPA原料を送液ポンプにて、0.298ml/minの流量で110℃に加熱した気化器に導入後、気化器の後段に連結された反応管に導入した。その後、触媒層中心の温度が約200℃となるように反応管加熱炉の温度を調整した。触媒層の温度を調整してから30分経過後に、反応管からの液を26gのメタノールの入った2

つのガラス製トラップ容器に36分間捕集し、ガスクロマトグラフィーにて液体成分の分析を行った。液の捕集後35分経過後に、メタノールの入った2つのガラス製トラップ容器の出口から出る気体成分をガスバッグにて捕集し、ガスクロマトグラフィーにて気体成分の分析を行った。

[0049] <比較例1>

(a) シリカアルミナ触媒 (B) の製造方法

ガラス製ビーカー100ml内に純水19.31g、および硝酸アルミニウム9水和物0.55gの混合物を調製し、パスツールピペットを用いてガラス製ビーカー500ml内の富士シリシア製キャリアクト (Q-30) 20gに室温にて一滴ずつ滴下した。この混合物を120℃で3時間乾燥させた後、混合物19.85gをマッフル炉に入れて500℃にて6時間焼成し、シリカアルミナ触媒 (B) 19.67gを得た。ICP-AES法による分析の結果、シリカアルミナ触媒 (B) の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比率は404であった。なお、シリカアルミナ触媒 (B) は、特許文献1の実施例4に記載されている触媒に相当する。

[0050] (b) プロピレンの製造

上記シリカアルミナ触媒 (B) 2.12gを使用して充填体積5.77mlの触媒層を形成させたことを除き、実施例1と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例1と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0051] <実施例2>

(a. シリカアルミナ触媒 (C) の製造方法)

ガラス製200mlビーカーに純水59.73g、硝酸アルミニウム9水和物5.11g、クエン酸12.95gを入れて、室温で5分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート71.63gを1時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて24時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて160hPaの減圧下、水浴温度50℃で乾燥させて41.55

gの粉末を得た。この粉末35.83gをマッフル炉にて600℃、2時間焼成し、シリカアルミナ触媒(C)23.10gを得た。誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES法)による分析の結果、シリカアルミナ触媒(C)の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比率は51であった。

[0052] (b. プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒(C)から実施例1と同様にプレス機と篩を用いてシリカアルミナ触媒(C)成形体の粉末を得た。シリカアルミナ触媒(C)成形体を200℃で2時間真空乾燥した後に充填体積5.77mlの触媒層を形成したこと、および気化器の温度を210℃としたことを除き、実施例1と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例1と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0053] <実施例3>

(a. シリカアルミナ触媒(D)の製造方法)

ガラス製200mlビーカーに純水60.03g、硝酸アルミニウム9水和物3.67g、クエン酸13.06gを入れて、室温で5分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート71.54gを1時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて24時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて160hPaの減圧下、水浴温度50℃で乾燥させて47.25gの粉末を得た。この粉末46.44gをマッフル炉にて600℃、2時間焼成し、シリカアルミナ触媒(D)20.79gを得た。誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES法)による分析の結果、シリカアルミナ触媒(C)の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比率は69であった。

[0054] (b. プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒(D)から実施例1と同様にプレス機と篩を用いてシリカアルミナ触媒(D)成形体の粉末を得た。シリカアルミナ触媒(D)成形体を200℃で2時間真空乾燥した後に充填体積5.77mlの触媒層を形成したこと、および気化器の温度を210℃としたことを除き、実施

例 1 と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例 1 と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0055] <比較例 2>

(シリカアルミナ触媒 (E) の製造方法)

ガラス製 200 ml ビーカーに純水 59.88 g、硝酸アルミニウム 9 水和物 23.17 g、クエン酸 13.07 g を入れて、室温で 5 分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート 71.67 g を 1 時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて 24 時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて 160 hPa の減圧下、水浴温度 50℃ で乾燥させて 65.67 g の粉末を得た。この粉末 30.40 g をマッフル炉にて 300℃、2 時間焼成した後、マッフル炉から取り出し、シリカアルミナ触媒 (E) 12.47 g の粉末を得た。このシリカアルミナ触媒 (E) は調製原料に含まれる有機成分が除去されておらず茶色に着色していた。また、実施例 1 と同様にプレス器で成形を試みたが、成形することができなかった。

[0056] <実施例 4>

(a. シリカアルミナ触媒 (F) の製造方法)

シリカアルミナ触媒 (E) 12.30 g を再度マッフル炉に入れて 500℃ にて 2 時間焼成し、シリカアルミナ触媒 (F) 10.11 g を得た。

[0057] (b. プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒 (F) から実施例 1 と同様にプレス機と篩を用いてシリカアルミナ触媒 (F) 成形体の粉末を得た。シリカアルミナ触媒 (F) 成形体を 200℃ で 2 時間乾燥した後に充填体積 5.77 ml の触媒層を形成したこと、および気化器の温度を 210℃ としたことを除き、実施例 1 と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例 1 と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0058] <実施例 5>

(a. シリカアルミナ触媒 (G) の製造方法)

ガラス製200mlビーカーに純水60.79g、硝酸アルミニウム9水和物23.17g、クエン酸13.02gを入れて、室温で5分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート72.21gを1時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて24時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて160hPaの減圧下、水浴温度50℃で乾燥させて62.75gの粉末を得た。この粉末30.52gをマッフル炉にて900℃、1時間焼成し、シリカアルミナ触媒（G）11.35gを得た。

[0059] （b. プロピレンの製造）

上記シリカアルミナ触媒（G）から実施例1と同様にプレス機と篩を用いてシリカアルミナ触媒（G）成形体の粉末を得た。シリカアルミナ触媒（G）成形体を200℃で2時間乾燥した後に充填体積5.77mlの触媒層を形成したこと、および気化器の温度を210℃としたことを除き、実施例1と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例1と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0060] <比較例3>

（a. シリカアルミナ触媒（H）の製造方法）

シリカアルミナ触媒（A）成形体の粉末4.57gをマッフル炉に入れて1000℃にて1時間焼成し、シリカアルミナ触媒（H）成形体4.18gを得た。

[0061] （b. プロピレンの製造）

4.00gの上記シリカアルミナ触媒（H）成形体の粉末を、熱電対の入った外径3mmのSUS管を含む、内径1.4cmのSUS反応管中に充填して充填体積4.62mlの触媒層を形成した。その後、窒素110.0Nml/min流通下で、触媒層の温度を反応管加熱炉にて、45分かけて室温から200℃まで昇温した。窒素流通下でIPAに対して1質量倍の水を含む含水IPA原料を送液ポンプにて、0.237ml/minの流量で210℃に加熱した気化器に導入後、気化器の後段に連結された反応管に導入

した。その後、触媒層中心の温度が約200℃となるように反応管加熱炉の温度を調整した。触媒層の温度を調整してから30分経過後に、反応管からの液を25gのメタノールの入った2つのガラス製トラップ容器に35分間捕集し、ガスクロマトグラフィーにて液体成分の分析を行った。液の捕集後34分経過後に、メタノールの入った2つのガラス製トラップ容器の出口から出る気体成分をガスバッグにて捕集し、ガスクロマトグラフィーにて気体成分の分析を行った。

[0062] <実施例6>

(プロピレンの製造)

シリカアルミナ触媒(A)成形体の粉末を200℃で2時間真空乾燥した後に充填体積5.77mlの触媒層を形成した。その後、窒素136.7Nml/min流通下で、触媒層の温度を反応管加熱炉にて、70分かけて室温から300℃まで昇温した。窒素流通下でNPAに対して1質量倍の水を含む含水NPA原料を送液ポンプにて、0.298ml/minの流量で210℃に加熱した気化器に導入後、気化器の後段に連結された反応管に導入した。その後、触媒層中心の温度が約300℃となるように反応管加熱炉の温度を調整した。触媒層の温度を調整してから30分経過後に、反応管からの液を26gのメタノールの入った2つのガラス製トラップ容器に36分間捕集し、ガスクロマトグラフィーにて液体成分の分析を行った。液の捕集後34分経過後に、メタノールの入った2つのガラス製トラップ容器の出口から出る気体成分をガスバッグにて捕集し、ガスクロマトグラフィーにて気体成分の分析を行った。

[0063] <比較例4>

(プロピレンの製造)

シリカアルミナ触媒(B)を200℃で2時間真空乾燥した後に充填体積5.77mlの触媒層を形成したことを除き、実施例6と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例6と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0064] <実施例 7>

(a. シリカアルミナ触媒 (I) の製造方法)

ガラス製 200 ml ビーカーに純水 59.88 g、硝酸アルミニウム 9 水和物 23.17 g、クエン酸 13.07 g を入れて、室温で 5 分間攪拌した。室温でのビーカー内の混合物の攪拌を継続しつつ、テトラエチルオルトシリケート 71.67 g を 1 時間かけて滴下ビュレットから滴下し、ゲルを得た。このゲルを磁製皿に移し、室温にて 24 時間、大気中で乾燥後、エバポレーターにて 160 hPa の減圧下、水浴温度 50℃ で乾燥させて 65.67 g の粉末を得た。この粉末 30.40 g をマッフル炉にて 800℃、2 時間焼成し、シリカアルミナ触媒 (I) 10.11 g を得た。

[0065] (プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒 (I) から実施例 1 と同様にプレス機と篩を用いてシリカアルミナ触媒 (I) 成形体の粉末を得た。シリカアルミナ触媒 (I) 成形体を 200℃ で 2 時間乾燥した後に充填体積 5.77 ml の触媒層を形成したことを除き、実施例 6 と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例 6 と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0066] <比較例 5>

(プロピレンの製造)

シリカアルミナ触媒 (H) 成形体を 200℃ で 2 時間乾燥した後に充填体積 5.77 ml の触媒層を形成したことを除き、実施例 6 と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例 6 と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0067] <実施例 8>

(プロピレンの製造)

上記シリカアルミナ触媒 (A) 成形体の粉末を SUS 反応管中に充填して充填体積 5.77 ml の触媒層を形成した。その後、窒素 267.0 NmL/min 流通下で、触媒層の温度を反応管加熱炉にて、40 分かけて室温から 180℃ まで昇温した。窒素流通下で IPA に対して 0.2 質量倍の水を

含む含水IPA原料を送液ポンプにて、 0.193 ml/min の流量で 110°C に加熱した気化器に導入後、気化器の後段に連結された反応管に導入した。その後、触媒層中心の温度が約 180°C となるように反応管加熱炉の温度を調整した。触媒層の温度を調整してから30分経過後に、反応管からの液を25gのメタノールの入った2つのガラス製トラップ容器に34分間捕集し、ガスクロマトグラフィーにて液体成分の分析を行った。液の捕集後33分経過後に、メタノールの入った2つのガラス製トラップ容器の出口から出る気体成分をガスバッグにて捕集し、ガスクロマトグラフィーにて気体成分の分析を行った。

[0068] <実施例9>

(プロピレンの製造)

窒素流量を 270.0 Nml/min としたこと、およびIPAに対して0.2質量倍の水、およびオレフィンである2-メチル-1-ペンテンをIPAに対して0.058質量倍含む含水IPA原料を使用したことを除き、実施例8と同様の方法にてプロピレンの製造を実施し、実施例8と同様の方法にて液体成分、および気体成分の分析を行った。

[0069] <結果>

実施例1～5、および比較例1～3の触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率、焼成温度、液体成分、および気体成分のガスクロマトグラフィー分析によって算出したプロピレン収率を表1に示す。

[0070]

[表1]

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 4	実施例 5	比較例 3
触媒	シリカアル ミナ触媒(A) 成形体	シリカアル ミナ触媒(B)	シリカアル ミナ触媒(C) 成形体	シリカアル ミナ触媒(D) 成形体	シリカアル ミナ触媒(E)	シリカアル ミナ触媒(F) 成形体	シリカアル ミナ触媒(G) 成形体	シリカアル ミナ触媒(H) 成形体
触媒焼成温度 (°C)	600	500	600	600	300	500	900	1000
反応原料 (重量比)	IPA/水 50/50	IPA/水 50/50	IPA/水 50/50	IPA/水 50/50	茶色の着色 成形不能	IPA/水 50/50	IPA/水 50/50	IPA/水 50/50
触媒層中心温度 (°C)	200	200	200	200		200	200	200
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比) (ICP 分析値)	11	404	51	69		11	11	11
プロピレン収率 (%)	96.78	0	97.75	78.23		74.46	92.59	0

実施例 6～7、および比較例 4、5 の触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率、焼成温度、液体成分、および気体成分のガスクロマトグラフィー分析によって算出したプロピレン収率を表 2 に示す。

[0071] [表2]

	実施例 6	比較例 4	実施例 7	比較例 5
触媒	シリカアルミナ触媒(A) 成形体	シリカアルミナ触媒(B)	シリカアルミナ触媒(I)成 形体	シリカアルミナ触媒(H) 成形体
触媒焼成温度(°C)	600	500	800	1000
反応原料(重量比)	NPA/水 50/50	NPA/水 50/50	NPA/水 50/50	NPA/水 50/50
触媒層中心温度(°C)	300	300	300	300
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) (ICP 分析値)	11	404	11	11
プロピレン収率(%)	91.98	0	93.75	15.36

実施例 8、および実施例 9 のシリカアルミナ触媒 (A) 成形体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率、液体成分、および気体成分のガスクロマトグラフィー分析によって算出したプロピレン収率を表 3 に示す。

[0072] [表3]

	実施例 8	実施例 9
触媒	シリカアルミナ触媒(A)成形体	シリカアルミナ触媒(A)成形体
反応原料(重量比)	IPA/水 83.3/16.7	IPA/水/2-メチル-1-ペンテン 79.5/15.9/4.6
触媒層中心温度(°C)	180	180
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)(ICP 分析値)	11	11
プロピレン収率(%)	81.35	53.66

表 1 より、実施例 1 のシリカアルミナ触媒 (A) 成形体、および実施例 2 のシリカアルミナ触媒 (C) 成形体、実施例 3 のシリカアルミナ触媒 (D) 成形体、実施例 4 のシリカアルミナ触媒 (F) 成形体、および実施例 5 のシリカアルミナ触媒 (G) 成形体を用いた場合には IPA のほとんどがプロピレンへと転化されていることが分かる。一方、比較例 1 の SiO_2 のモル比が高いシリカアルミナ触媒 (B) を用いた場合にはプロピレンの生成量は検出限界値以下であり、IPA は全くプロピレンに転化されなかった。また、比較例 2 の焼成温度が 300°C であるシリカアルミナ触媒 (E) を用いた場合には、触媒を成形することができなかった。さらに、比較例 3 の焼成温度が 1000°C であるシリカアルミナ触媒 (H) 成形体を用いた場合にはプロピレンの生成量は実施例 1、実施例 4、実施例 5 よりも低下した。したがって、本発明の一実施形態に係るシリカアルミナ触媒を用いることにより、水を多く含む IPA 原料から、効率的にプロピレンを製造可能であることが示された。

[0073] 表 2 より、実施例 6 のシリカアルミナ触媒 (A) 成形体を用いた場合、実施例 7 のシリカアルミナ触媒 (I) 成形体を用いた場合には NPA のほとんどがプロピレンへと転化されていることが分かる。一方、比較例 4 の SiO_2 のモル比が高いシリカアルミナ触媒 (B) を用いた場合にはプロピレンの生成量は検出限界値以下であり、NPA は全くプロピレンに転化されなかった

。また、比較例5の焼成温度が1000℃であるシリカアルミナ触媒（H）成形体を用いた場合にはプロピレンの生成量は実施例6、実施例7よりも低下した。したがって、本発明の一実施形態に係るシリカアルミナ触媒を用いることにより、水を多く含むNPA原料から、効率的にプロピレンを製造可能であることが示された。

[0074] 表3より、実施例8のIPAに対して0.2質量倍の水を含む含水IPA原料を用いた場合にはプロピレン収率が81.35%であった。一方、実施例9のIPAに対して0.2質量倍の水、およびIPAに対して0.058質量倍の2-メチル-1-ペンテンを含む含水IPA原料を用いた場合には、プロピレン収率が53.66%であった。なお、実施例9で得られたプロピレンに対する2-メチル-1-ペンテンの含有量は、モル比で0.04であった。したがって、原料が2-メチル-1-ペンテンを含まない場合、プロピレン収率が向上することが示された。

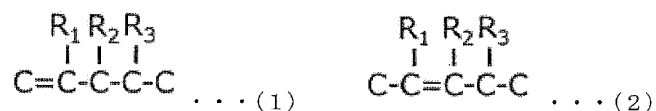
産業上の利用可能性

[0075] 本発明は、プロピレンの製造方法として好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] SiO_2 の含有量が Al_2O_3 に対するモル比で3～80であるシリカアルミナを含む触媒を用いて、プロパノールと水とを含む原料を脱水する脱水反応工程を含み、前記シリカアルミナを含む触媒は400℃以上、950℃以下の焼成温度で焼成する工程を含む製造方法により製造される、プロピレンの製造方法。
- [請求項2] 上記原料中の水の質量が、上記原料中のプロパノールの質量に対して、0.01～2倍である、請求項1に記載のプロピレンの製造方法。
- [請求項3] 上記脱水反応工程における上記触媒を含む触媒層の温度が450℃以下である、請求項1または2に記載のプロピレンの製造方法。
- [請求項4] 上記脱水反応工程において生成される流体中に、下記一般式(1)または(2)で表されるオレフィンの内、少なくとも1種類が、当該流体中のプロピレンの量に対して、モル比で0.1以下の量含まれる、請求項1または2に記載のプロピレンの製造方法。

[化1]



式(1)および(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうちいずれか一つがメチル基であり、残りが水素である。