

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-186177

(P2020-186177A)

(43) 公開日 令和2年11月19日(2020.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 5/333 (2006.01)</b>	C07C 5/333	4D006
<b>B01J 29/14 (2006.01)</b>	B01J 29/14 Z	4G169
<b>B01J 29/76 (2006.01)</b>	B01J 29/76 Z	4H006
<b>C07C 11/09 (2006.01)</b>	C07C 11/09	4H039
<b>B01D 71/02 (2006.01)</b>	B01D 71/02 500	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-89804 (P2019-89804)

(22) 出願日 令和1年5月10日 (2019.5.10)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 899000068

学校法人早稲田大学

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 110002837

特許業務法人アスフィ国際特許事務所

(72) 発明者 松方 正彦

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学

校法人早稲田大学内

(72) 発明者 酒井 求

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学

校法人早稲田大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソブチレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたものであり、低温高活性の脱水素触媒を用いて比較的低温でイソブタンからイソブチレンを経済的に有利な条件下で製造できる方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明に係るイソブタンの直接脱水素によるイソブチレンの製造方法は、白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する脱水素触媒が充填された触媒層に、イソブタンを含有する気体原料を流通させる工程を含むことを特徴とする。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

イソブタンの直接脱水素によるイソブチレンの製造方法であって、白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する脱水素触媒が充填された触媒層に、イソブタンを含有する気体原料を流通させる工程を含むことを特徴とするイソブチレンの製造方法。

**【請求項 2】**

反応温度を 400 以上、550 以下とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

脱水素触媒の白金含有率が 0.2 質量% 以上、1 質量% 以下、鉄含有率が 0.5 質量% 以上、4 質量% 以下である請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 4】**

ゼオライトが結晶構造中に 12 員環を含むゼオライトである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

イソブチレン選択率 95% 以上でイソブタンの直接脱水素を行う請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 6】**

イソブタンの直接脱水素で生成した水素を水素分離膜により反応系外に除去しながらイソブタンの直接脱水素を行う請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

20

**【請求項 7】**

水素分離膜における水素透過率 / イソブタン透過率の比が 5 以上である請求項 6 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、イソブタンから直接脱水素により高選択率でイソブチレンを製造するための方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

イソブチレンは、ガソリンの高オクタン価用添加剤として有用な M T B E (メチル - t - ブチルエーテル) や E T B E (エチル - t - ブチルエーテル) の他、P M M A (ポリメチルメタクリレート) の原料となるメタクリル酸の出発原料となる重要な基幹化学原料である。特に P M M A の需要は順調な拡大を続けており、その結果、イソブチレンに対する需要も拡大を続けている。従来、イソブチレンは、ガソリン製造のための石油の流動床式接触分解やエチレン製造のためのナフサの熱分解の副生物として得られてきた。しかし、近年のシェールガス革命を背景とした安価なエタンを原料とするエタンクラッカーが台頭し、従来のエチレン生産法であるナフサを原料とするナフサクラッカーの製造は縮小傾向にある。また、シェールオイル増産に伴いガソリン製造のための石油の流動床式接触分解も縮小傾向にある。このような状況から、ナフサクラッカーや石油の流動床式接触分解より得られる副生イソブチレンの生産能力は減少傾向にある。そのため、将来的に増加が見込まれるイソブチレン需要に対し、十分な生産が行えない供給不安状態となることが懸念されている。

30

40

**【0003】**

そこで、従来の副生イソブチレンに依存しない他の製造方法を確立することが望まれている。副生イソブチレンに依存しないイソブチレン製造法として、イソブタンの直接脱水素によるイソブチレン製造法が提案されている。イソブタンは、資源的に豊富であるものの、現状では用途が少なく、主に燃料としての利用に留まっている。これまで利用されてこなかったイソブタンからイソブチレンを製造できれば、イソブチレン供給不安は解消され、かつ、経済性にも有利なイソブチレン製造法となり得ると期待される。

50

## 【0004】

イソブタン脱水素によるイソブチレン製造法としては、クロミナ系触媒（非特許文献1）や白金-スズ系触媒（非特許文献2）を用いたイソブタンの直接脱水素によるイソブチレンの製造法が知られている。クロミナ系触媒は白金系触媒と比較すると安価で経済的であるが、白金系触媒と比べると脱水素活性が低いため、通常、600 から650 での運転が必要となる。さらに、炭素質析出による活性低下が著しく短時間で急激に活性低下するため、炭素質の燃焼除去を目的とする再生操作が必須となる。そのため、連続的に安定してイソブタン脱水素を行うためには、流動層反応器、あるいは切替え反応器（スイッチ・リアクター）を採用する必要がある、運転操作が煩雑となり、装置サイズもその分、大きくなる問題があった。ここで、流動層反応器とは、流動状態の触媒層から一部の触媒を連続的に抜き出して再生し、再生後の触媒を触媒層に戻しながら反応を行うものである。切替え反応器（スイッチ・リアクター）とは、例えば、2器の触媒反応器を一組とし、片方が脱水素反応を行っている間に、他方を再生することで、見かけ上、連続的に脱水素反応を行うものである。また、炭素質析出は、原料であるイソブタン、あるいは生成物であるイソブチレンに由来するものであるため、クロミナ系触媒でのイソブチレン選択率は炭素質生成成分だけ低下する。通常、クロミナ系触媒によるイソブタン直接脱水素反応におけるイソブチレン選択率は95%以下である。

10

## 【0005】

白金-スズ系触媒は、クロミナ系触媒より高活性であり、より低温から脱水素反応を進行させ得るが、それでも550 から600 の温度が必要であった。また、白金-スズ系触媒では、炭素質析出による活性低下を抑制するため、原料イソブタンとともに、水素、あるいは水蒸気と水素を供給する必要がある、これら入口ガス濃度を精密に制御する必要がある。さらに、特に多量の水蒸気を追加する場合には、多量の水蒸気を含む反応ガスを反応温度に維持する熱量も極めて高いものとなる。

20

## 【0006】

加えて、これまで提案されているイソブタン脱水素によるイソブチレン製造法では、化学平衡の制約を受けるため、どのように反応条件を最適化しても平衡転化率を超える運転は不可能であった。

## 【0007】

クロミナ系触媒や白金-スズ系触媒に見られる問題点、すなわち、所定のイソブタン反応率を得るには550 以上の高温が必要であり、さらに、どのように反応条件を最適化しても化学平衡の制約から平衡転化率以上のイソブタン反応率を得ることができないという課題に対し、低温高活性の脱水素触媒と水素透過性に優れた分離膜を組み合わせることにより、比較的低温でプロパンやイソブタンなどの炭化水素類からプロピレンやイソブチレンなどの不飽和炭化水素類を安価に大量に得る炭化水素類の製造方法が提案されている（特許文献1）。ここで、低温高活性の脱水素触媒として、酸化亜鉛を担体として白金を担持させてなる脱水素触媒が提案されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開平5-194281号公報

## 【非特許文献】

## 【0009】

【非特許文献1】Bert M Weckhuysenら, Catalysis Today, 51(1), pp. 223-232 (1999)

【非特許文献2】Randy D Cortrightら, Catalysis Today, 55(3), pp. 213-223 (2000)

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

50

上述したように、クロミナ系触媒や白金 - スズ系触媒の欠点を補う触媒として、酸化亜鉛に白金を担持した触媒が開発されていた。しかし当該触媒の単位質量あたりのイソブタン脱水素活性は十分ではない。触媒単位質量あたりのイソブタン脱水素活性が不十分であると、所定のイソブタン転化率を得るために必要となる触媒量が増大し、触媒コストが高くなり、さらに反応器体積が大きいため経済性に劣るものとなるため、実用的でない。

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたものであり、低温高活性の脱水素触媒を用いて比較的低温でイソブタンからイソブチレンを経済的に有利な条件下で製造できる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】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、白金および鉄が担持されたゼオライトを主成分とする脱水素触媒を用いることにより、比較的低温でもイソブタンの直接脱水素によりイソブチレンを効率的に製造できることを見出して、本発明を完成した。

以下、本発明を示す。

【0012】

[1] イソブタンの直接脱水素によるイソブチレンの製造方法であって、

白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する脱水素触媒が充填された触媒層に、イソブタンを含有する気体原料を流通させる工程を含むことを特徴とするイソブチレンの製造方法。

[2] 反応温度を400以上、550以下とする上記[1]に記載の方法。

[3] 脱水素触媒の白金含有率が0.2質量%以上、1質量%以下、鉄含有率が0.5質量%以上、4質量%以下である上記[1]に記載の方法。

[4] ゼオライトが結晶構造中に12員環を含むゼオライトである上記[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5] イソブチレン選択率95%以上でイソブタンの直接脱水素を行う上記[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6] イソブタンの直接脱水素で生成した水素を水素分離膜により反応系外に除去しながらイソブタンの直接脱水素を行う上記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7] 水素分離膜における水素透過率/イソブタン透過率の比が5以上である上記[6]に記載の方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、低温高活性を示す脱水素触媒を用いてイソブタン脱水素反応を行うことができるため、比較的低温でイソブタンからイソブチレンを効果的に得ることができ、且つ、炭素質析出が少ない。その結果、触媒の活性低下も抑制されており、長期に渡ってイソブチレンを安定的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、後記の実施例6で用いた二重管型メンブレンリアクターの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明では、白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する脱水素触媒が充填された触媒層に、イソブタンを含有する気体原料を流通させることにより、イソブタンから直接脱水素してイソブチレンを製造する。

【0016】

本発明方法で用いる脱水素触媒は、白金および鉄が担持されたゼオライトを主成分として含有する。

【0017】

10

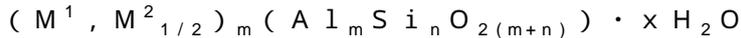
20

30

40

50

ゼオライトは、その結晶構造に由来する規則的な細孔と空洞を有する剛直な陰イオン性の骨格を有し、且つアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む含水アルミノケイ酸塩であり、以下の化学式を有する。



[式中、 $M^1$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等であり、 $M^2$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 等であり、 $n$ 、 $m$ である。]

#### 【0018】

ゼオライトとしては、少なくとも一部の酸点が中和されたものが好ましく、少なくとも一部の酸点が $Na^+$ により中和されたものがより好ましく、全ての酸点が $Na^+$ により中和されたものがより更に好ましい。また、ゼオライトは、結晶の頂点に存在するT原子（*tertrahedral*原子）で囲まれた環を有する。例えば、8員環を有するA型ゼオライト（LTA）、10員環を有するZSM5（MFI）、12員環を有するUSY（*ultrastable Y*）型ゼオライト（FAU）があり、14員以上のT原子からなる環を有するゼオライトもある。8員環、10員環、12員環、および14員以上の環からなる細孔は、それぞれ小細孔、中細孔、大細孔、超大細孔と呼ばれる。本発明で用いるゼオライトとしては、その結晶構造中に12員環を含むゼオライトが好ましい。12員環を含むゼオライトが有効な担体となる理由は必ずしも明らかではないが、0.5nm程度の分子径を有する原料イソブタンのゼオライトの細孔内への拡散や、細孔内で生成したイソブチレンの細孔外への拡散の面で、8員環や10員環を含むゼオライトよりも有利となるためと推定される。

10

20

#### 【0019】

結晶構造中に12員環を含むゼオライトとしては、AFI、AFR、AFS、AFY、ASV、ATO、ATS、BEA、BEC、BOG、BPH、BSV、CAN、CON、CZP、DFO、EMT、EON、EZT、FAU、GME、GON、IFR、IFU、IRR、ISV、ITG、ITN、IWR、IWS、IWV、IWW、LTF、LTL、MAZ、MEI、MOR、MOZ、MSE、MTW、NPO、OFF、OKO、OSI、PCR、PCS、POS、PUN、RON、RWY、SAF、SAO、SBE、SBS、SBT、SEW、SFE、SFO、SFS、SFV、SOF、SOR、SOS、SSF、SSY、STO、UOV、USI、UTL、UWY、VET、YFIを挙げることができる。中でも、AFI、ATO、BEA、CON、EMT、FAU、GME、LTL、MOR、OFFが好ましく、BEA、EMT、FAU、LTLがより好ましい。

30

40

#### 【0020】

本発明で使用する脱水素触媒は、白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する。脱水素触媒において白金および鉄が担持されたゼオライトの成分としては、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩を形成する成分である限り特に制限されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが挙げられる。脱水素触媒において白金および鉄が担持されたゼオライトの割合としては、70質量%以上または80質量%以上が好ましく、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上がより好ましく、99質量%以上、99.5質量%以上、99.8質量%以上がより更に好ましい。また、不可避的不純物や不可避的混入物以外、脱水素触媒は白金および鉄が担持されたゼオライトからなることが好ましい。

#### 【0021】

脱水素触媒における白金および鉄が担持されたゼオライト以外の成分としては、反応を阻害しない限り特に制限されないが、例えば、触媒成型体を製造する際に用いられる無機バインダー成分が挙げられる。無機バインダー成分としては、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ガラス繊維などを挙げることができる。

#### 【0022】

本発明で用いる脱水素触媒において、白金の含有率としては0.2質量%以上、1質量%以下が好ましく、鉄の含有率としては0.5質量%以上、4質量%以下が好ましい。白金含有率が0.2質量%以上であり、鉄含有率が0.5質量%以上である場合は、高いイ

50

ソブタン脱水素活性がより確実に得られ、且つイソブチレンをより高選択的に製造できる可能性がある。また、白金含有率が1質量%以下であり、鉄含有率が4質量%以下である場合は、イソブタンを良好に脱水素してイソブチレンが得られる範囲で触媒の製造コストを抑制できる。白金の含有率としては0.2質量%以上がより好ましく、また、0.8質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下がより更に好ましい。鉄の含有率としては0.8質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上がより更に好ましく、また、3質量%以下または2質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がより更に好ましい。なお、脱水素触媒が白金および鉄が担持されたゼオライト以外の成分を含む場合には、上記の白金および鉄の好適含有率は、白金、鉄およびゼオライトの合計に対する白金または鉄の割合をいうものとする。

10

**【0023】**

触媒の大きさは、使用する反応器などに応じて適宜調整すればよいが、例えば、0.1mm以上、50mm以下の範囲とすることができる。触媒の大きさが0.1mm以上、50mm以下であれば、触媒充填層における圧力損失を現実的な範囲に抑えながらイソブタン脱水素反応をより確実にを行うことができる。ここでの触媒の大きさは触媒の最大径を表す。また、触媒の形状も適宜選択すればよく、例えば、球状、円柱状、ペレット状、リング状、ハニカム状、顆粒状などが挙げられる。

**【0024】**

本発明では、白金および鉄が担持されたゼオライトを含有する脱水素触媒が充填された触媒層に、イソブタンを含有する気体原料を流通させる。

20

**【0025】**

本発明で使用する反応器は、触媒を充填することができ、触媒層にイソブタンを含有する気体原料を流通させることができ、且つ温度制御が可能なものであれば特に制限されない。例えば、多管式反応器を用いることができる。多管式反応器は、内径1~5cmの反応管を1,000~100,000本含み、反応管の内側には気体原料を流通させることができ、反応管の外側には熱媒を流して触媒層内の温度分布を均質化することにより、反応温度を適切に制御できるものである。

**【0026】**

触媒層へ導入する気体原料は、少なくともイソブタンを含む。混合ガス中のイソブタン濃度は、適宜調整すればよいが、例えば10モル%以上、100モル%以下とすることができる。

30

**【0027】**

気体原料には、イソブタンの他、不活性ガスを配合することもできる。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、二酸化炭素を挙げることができ、混合ガス中のイソブタンの濃度を調整する役割を有する。

**【0028】**

なお、気体原料は、プロセスの開始時に触媒層へ導入するガスであってもよいが、本発明に係るイソブチレン製造プロセスを連続的に実施するに当たり、反応後ガスからイソブチレンを回収し、未反応のイソブタンにイソブタンや不活性ガスを所定の組成となるよう添加した混合気体であってもよい。

40

**【0029】**

本発明の反応条件は、適度なイソブタン転化率、イソブチレン選択率、イソブチレン収率が得られるよう調整することが好ましい。例えば、触媒質量/イソブタン供給速度(W/F)を1kg・秒/m<sup>3</sup>以上、500kg・秒/m<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。ここで、Wは触媒質量(kg)、Fはイソブタン供給速度(m<sup>3</sup>/秒)である。

**【0030】**

反応条件は、イソブチレン選択率が95%以上となるよう調整することが好ましい。イソブタン転化率を高めるためであれば、例えば反応温度を高めればよい。しかし反応温度が過剰に高いと、たとえイソブタン転化率が高くなっても、イソブタンの分解反応が促進されたり、また、炭化物生成量が増加してイソブチレン選択率が低下するおそれがある。

50

イソブタンやイソブチレンが炭化する場合には、触媒に吸着されて触媒を不活性化するおそれがある。イソブチレン選択率としては、96%以上または97%以上がより好ましく、98%以上または99%以上がより更に好ましい。イソブチレン選択率の上限としては、当然に100%が好ましい。

【0031】

イソブチレン選択率を高めるためには、例えば反応温度を比較的低温に設定することが考えられる。反応温度を比較的低温に設定することにより、イソブタン分解反応や炭化物析出による触媒の不活性化を抑制することも可能になる。具体的には、反応温度を400以上、550以下とすることが好ましい。本発明の触媒を用いれば、400以上の反応温度でもイソブタンを良好にイソブチレンへ脱水素することができる。一方、反応温度が550以下であれば、イソブチレン選択率を高めることができ、且つ触媒の失活を抑制することができる。反応温度としては、イソブタン転化率の観点から450以上がより好ましい。

10

【0032】

触媒層における気体原料の圧力は適宜調整すればよいが、イソブタン脱水素反応が分子数増加反応であるので、化学平衡の観点からは低圧が有利であり、常圧または減圧下での反応が好ましい。

【0033】

なお、気体原料を触媒層に流通させる前には、前処理を行うことが好ましい。具体的には、気体原料を触媒層に流通させる前に、例えば、反応温度の±50の温度範囲で、空気、不活性ガス、水素を流通させる。まず、空気を流通させて触媒層の温度を安定化させる。次に、不活性ガスにより触媒層から酸素を除去する。最後に水素により触媒を活性化する。

20

【0034】

本発明方法では、イソブタンの直接脱水素によりイソブチレンが生成する以下の反応が進行する。



【0035】

よって、触媒層において、イソブタンの直接脱水素で生成した水素を水素分離膜により反応系外に除去しながらイソブタンの直接脱水素を行うことにより、化学平衡を右辺に傾けて反応を促進することが好ましい。具体的には、反応器の側壁を水素分離膜により形成し、反応器に触媒を充填する。

30

【0036】

上記式の通り、反応の進行によりイソブタンが脱水素されてイソブチレンと水素が生成する。水素はイソブタンおよびイソブチレンに比べて分子サイズが小さいため、水素分離膜の孔径を、水素を透過することができ且つイソブタンおよびイソブチレンが透過されない範囲で調整する。具体的には、例えば、水素分離膜の孔径を0.2nm以上、1nm以下とすることが好ましく、水素分離膜は0.2nm未満の孔も有していてもよく、また、イソブタンおよびイソブチレンの透過率が十分低く維持される限り1nm超の孔を有していても構わない。細孔径分布測定結果において、50%以上の孔の径が0.25nm以上、0.45nm以下であることが好ましい。当該割合としては、60%以上または70%以上が好ましく、80%以上または90%以上が好ましい。なお、当該孔径は、例えば、液体アルゴン温度でのアルゴン吸着等温線を測定し、得られたアルゴン吸着等温線にHK法やSF法等のマイクロ細孔解析法を適用することで求めることができる。また、水素分離膜の気孔率は、20%以上、50%以下が好ましい。水素分離膜の膜厚としては、0.01μm以上、100μm以下が好ましく、10μm以下がより好ましい。

40

【0037】

所望の孔径を有する水素分離膜は、常法により作製することができる。例えば、所望の孔径よりも大きな孔径を有する多孔質基材をシリカやゼオライト等でコーティングし、コーティングの回数により孔径を調整すればよい。多孔質基材の材質は、アルミナなど腐食

50

し難いものが好ましい。また、多孔質基材の平均粒子径としては、50 nm以上、500 nm以下程度が好ましい。多孔質基材の形状は、使用する反応器の形状に合わせればよく、例えば円筒状とすることができる。

#### 【0038】

水素分離膜の膜厚や孔径は、水素が透過し且つイソブタンおよびイソブチレンが透過しない範囲で調整することが好ましい。具体的には、イソブタン透過率に対する水素透過率の比、すなわち水素透過率/イソブタン透過率の値が5以上であることが好ましい。当該比としては、10以上がより好ましく、20以上がより更に好ましい。一方、当該比を過剰に大きくするためには、分離膜の孔径を通常よりも精緻に制御しなければならずコスト高になるおそれがあり得るため、当該比としては10000以下が好ましい。なお、化合物の透過率は、 $[(\text{単位面積の水素分離膜を透過して排出されたガスにおける化合物のモル流速}) / (\text{水素分離膜を介した当該化合物の分圧差})]$ で計算できる。

10

#### 【0039】

触媒層を経た反応後ガスには、目的化合物であるイソブチレンの他、未反応のイソブタン、気体原料に含まれている不活性ガス等、水素などが含まれている。よって、反応後ガスからイソブチレンを精製し、また、再利用のためにイソブタンを回収することが好ましい。例えば、以下のようにして、目的物イソブチレンを精製・取得するとともに、未反応イソブタンを回収・再利用することができる。

#### 【0040】

脱水素反応器出口からは、未反応イソブタン、イソブチレン、水素、不活性ガスに加えて、メタンやプロピレン等、微量のイソブタン分解生成物や、高沸点化合物が得られる。これらガスを冷却、加圧した後、気液分離装置に導入して主に水素、メタン、不活性ガスからなる気体成分と、主に未反応イソブタン、イソブチレン、プロピレン、高沸点化合物からなる液体成分に分離する。得られた液体成分は高沸点成分分離塔に送られ、沸点差を利用して高沸点成分を除去する。高沸点成分除去後には、主にイソブタン、イソブチレン、プロピレンからなるガスとなるので、C3分離装置(C3スプリッター)に導入してプロピレンを分離する。そのようにして得られた主にイソブタンとイソブチレンからなる混合物からのイソブチレン分離は、イソブチレンと水との反応によるターシャリーブチルアルコール生成を利用した方法、フルフルール水溶液を用いたイソブチレン吸収を利用した方法などを利用することができる。ここで、ターシャリーブチルアルコールは適当な酸触媒による脱水により容易にイソブチレンとすることができる。また、フルフルール水溶液に吸収されたイソブチレンは、適当な条件下での放散処理により容易に気体のイソブチレンとして回収することができる。

20

30

#### 【0041】

主にイソブタンとイソブチレンからなる混合物から上記方法などによりイソブチレンを分離した後のガスは主にイソブタンとなるので、これを脱水素反応器にリサイクルすることができる。

#### 【実施例】

#### 【0042】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

40

#### 【0043】

##### 実施例 1

(1) 触媒 1 (0.4 Pt 1.5 Fe - NaY 触媒) の調製

NaY 型ゼオライト (「HSZ-320NAA」東ソー社製、Si/Al 比: 2.35) 3 g を 1 L ビーカーに計り取り、純水 400 g を加えて 20 で 1 時間攪拌した。別途、テトラアンミン硝酸白金 0.0238 g と硝酸鉄・九水和物 0.332 g を純水 80 g に加えて均一水溶液とした。このテトラアンミン硝酸白金と硝酸鉄・九水和物を含む水溶

50

液を、攪拌下、NaY型ゼオライト分散水中に追加し、20 で3時間攪拌してNaY型ゼオライトに白金と鉄をイオン交換担持させた。その後、白金と鉄がイオン交換担持されたNaY型ゼオライトをろ過回収した。

得られた固形物を100 で一晚乾燥させ、粉末状に砕いたのち、空気流通下、500 で3時間焼成した。

焼成後、油圧プレス機で圧縮し、得られたディスクを破碎して0.71から1.18mmに篩い分けして触媒1とした。蛍光X線分析装置により触媒1の白金と鉄の含有率を測定したところ、白金0.4質量%、鉄1.5質量%であった。

#### 【0044】

##### (2) イソブタンの脱水素反応

反応前に、触媒を活性化した。具体的には、触媒0.25gを、内径6mm、外径8mmのSUS316製流通管型反応装置に充填した。500 の温度下、空気100mL/分(標準状態)を20分間流通し、次いで窒素100mL/分(標準状態)に切替えて10分間流通後、水素100mL/分(標準状態)に切替えて30分間流通した。

触媒を活性化した後、同じく500 の温度下、反応装置にイソブタン10mL/分(標準状態)とアルゴン210mL/分(標準状態)を流通した。反応圧力は常圧とした。

イソブタンとイソブチレンのモル流速を、石鹼膜流量計で計測した反応前後のガスの流速と、水素炎検出器を使ったガスクロマトグラフで定量した反応前後のガス中のイソブタンとイソブチレンの濃度から算出した。

また、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を、以下の式により算出した。

イソブタン転化率(%) =  $100 - [100 \times \{ (未反応イソブタンのモル流速) / (入口供給イソブタンのモル流速) \}]$

イソブチレン収率(%) =  $100 \times [ (生成イソブチレンのモル流速) / (入口供給イソブタンのモル流速) ]$

イソブチレン選択率(%) =  $100 \times [ イソブチレン収率 / イソブタン転化率 ]$

反応時間、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を表1に示す。

#### 【0045】

##### 【表1】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	50.1%	34.1%	28.4%	24.2%	21.3%
イソブチレン収率(%)	49.5%	33.9%	28.4%	24.2%	21.9%
イソブチレン選択率(%)	93.7%	97.8%	99.1%	99.1%	99.1%

#### 【0046】

##### 実施例2

##### (1) 触媒2(0.4Pt1.5Fe-NaBEA触媒)の調製

Hベータ型ゼオライト(「HSZ-940HOA」東ソー社製、Si/Al比:18.5)10gを純水400gに加えて攪拌により分散させた。次いで、硝酸ナトリウム10gを純水40gに溶解した水溶液を追加後、80 で3時間攪拌した。その後、ろ過により固形物を回収した。上記操作を合計3回繰返してHベータ型ゼオライトのHイオンをNaイオンに交換してNaBEAゼオライトを得た。以下、NaY型ゼオライト(東ソー株式会社製HSZ-320NAA ケイ素/アルミ比2.35)をNaBEAゼオライトに変更した以外は、実施例1(1)と同様にして触媒2を調製した。蛍光X線分析装置により触媒2の白金および鉄の含有率を測定したところ、白金0.4質量%、鉄1.5質量%であった。

#### 【0047】

## (2) イソブタンの脱水素反応

触媒2を使った以外は実施例1(2)と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	45.1%	31.1%	26.4%	22.2%	20.1%
イソブチレン収率(%)	44.7%	30.9%	26.4%	22.2%	20.1%
イソブチレン選択率(%)	94.0%	98.1%	99.1%	99.3%	99.3%

10

【0049】

## 実施例3

## (1) 触媒3(0.4Pt1.5Fe-NaEMT触媒)の調製

テフロン製ビーカーに純水25.965gと構造規定剤18-crown-6(Sigma-Aldrich社製)2.3857gを加えて室温で10分間攪拌した。次いで、水酸化ナトリウム1.4263gとアルミン酸ナトリウム6.2449gを追加し、室温で10分間攪拌した後、コロイダルシリカ43.979gを追加して室温で24時間熟成した。熟成後に得られたゲルをオートクレーブ内に仕込み、110で8日間水熱合成を行った。その後、ろ過により生成した固体を回収し、十分に水洗した後、120で一晩乾燥させた。得られた固体生成物の結晶構造をX線回折により確認したところ、NaEMT型ゼオライトであることが確認された。ICPにより測定したSi/Al比は2.8であった。

20

このようにして得たNaEMT型ゼオライト3gを1Lビーカーに計り取った。次いで、純水400gを加えて20で1時間攪拌した。別途、テトラアンミン硝酸白金0.0238gと硝酸鉄・九水和物0.332gを純水80gに加えて均一水溶液とした。このテトラアンミン硝酸白金と硝酸鉄・九水和物を含む水溶液を、攪拌下、NaEMT型ゼオライト分散水中に追加し、20を保って3時間攪拌してNaEMT型ゼオライトに白金と鉄をイオン交換担持させた。その後、白金と鉄がイオン交換担持されたNaEMT型ゼオライトをろ過回収した。

30

得られた固形物を100で一晩乾燥させ、粉末状に砕いたのち、空気流通下、500で3時間焼成した。

焼成後、油圧プレス機で圧縮し、得られたディスクを破碎して0.71mmから1.18mmに篩い分けして触媒3とした。蛍光X線分析装置により触媒3の白金と鉄の含有率を測定したところ、白金0.4質量%、鉄1.5質量%であった。

【0050】

## (2) イソブタンの脱水素反応

触媒3を使った以外は実施例1(2)と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表3に示す。

40

【0051】

【表3】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	51.3%	30.4%	18.4%	13.4%	11.3%
イソブチレン収率(%)	45.0%	29.1%	18.1%	13.4%	11.3%
イソブチレン選択率(%)	87.7%	95.8%	98.5%	99.4%	100%

【0052】

50

表 1 ~ 3 に示す結果の通り、白金と鉄をゼオライトに担持した本発明の脱水素触媒である触媒 1 ~ 3 では、反応開始 5 分時点で、イソブタン転化率 50.1%、45.1%、51.3%、イソブチレン選択率 98.8%、99.1%、87.8% と高い数値を示した。反応時間経過と共にイソブタン転化率は低下したが、60 分以降の低下は緩やかとなった。120 分反応後のイソブタン転化率はそれぞれ 21.3%、20.1%、11.3% を維持した。イソブチレン選択率はそれぞれ 99.1%、99.3%、100% と優れた選択率を与えることがわかった。

## 【0053】

## 実施例 4

(1) 触媒 4 (0.4 Pt 1.5 Fe - KLT L 触媒) の調製

NaY 型ゼオライトを KL 型ゼオライト (「HSZ-500KOA」東ソー社製, Si/Al 比: 3.0) に変更した以外は実施例 1 (1) と同様にして、触媒 4 を調製した。蛍光 X 線分析装置により触媒 4 の白金と鉄の含有率を測定したところ、白金 0.4 質量%、鉄 1.5 質量% であった。

10

## 【0054】

(2) イソブタンの脱水素反応

触媒 4 を使った以外は実施例 1 (2) と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表 4 に示す。

## 【0055】

## 【表 4】

20

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	28.5%	20.6%	17.8%	16.6%	15.6%
イソブチレン収率(%)	28.5%	20.6%	17.8%	16.6%	15.6%
イソブチレン選択率(%)	100%	100%	100%	100%	100%

## 【0056】

白金と鉄をゼオライトに担持した本発明の脱水素触媒である触媒 4 では、反応開始 5 分時点でイソブタン転化率が 28.5% と触媒 1 ~ 3 より低位であったが、反応時間経過による活性低下度合いが小さく、120 分反応後のイソブタン転化率が 15.6%、イソブチレン選択率が 100% と、触媒 1 ~ 3 と同程度の性能を示すことが分かった。

30

## 【0057】

## 比較例 1

(1) 触媒 5 (0.4 Pt - NaY 触媒) の調製

テトラアンミン硝酸白金を 0.023 g とし、硝酸鉄・九水和物を加えなかった以外は実施例 1 (1) と同様にして、白金のみが担持された触媒 5 を調製した。蛍光 X 線分析装置により触媒 5 の白金含有率を測定したところ、白金 0.4 質量% であった。

## 【0058】

(2) イソブタンの脱水素反応

触媒 5 を使った以外は実施例 1 (2) と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表 5 に示す。

40

## 【0059】

【表 5】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	29.8%	18.4%	12.2%	10.1%	9.5%
イソブチレン収率(%)	23.0%	15.6%	10.6%	8.9%	8.5%
イソブチレン選択率(%)	77.3%	84.7%	87.0%	88.5%	89.0%

## 【0060】

表 5 に示す結果の通り、NaY 型ゼオライトに白金のみを担持した触媒 5 によるイソブタン転化率は、NaY 型ゼオライトに白金と鉄を担持した触媒 1 より低くなった。また、イソブチレン選択率も触媒 1 より低下した。今回の試験条件においては、イソブチレン選択率が 90% を超えなかった。

10

## 【0061】

## 比較例 2

## (1) 触媒 6 (1.5 Fe - NaY 触媒) の調製

テトラアンミン硝酸白金を使用せず、硝酸鉄・九水和物の量を 0.331 g に変更した以外は実施例 1 (1) と同様にして、鉄のみが担持された触媒 6 を調製した。蛍光 X 線分析装置により触媒 6 の鉄含有率を測定したところ、鉄 0.4 質量%であった。

20

## 【0062】

## (2) イソブタンの脱水素反応

触媒 6 を使った以外は実施例 1 (2) と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表 6 に示す。

## 【0063】

## 【表 6】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	0.7%	0.7%	0.5%	0.5%	0.5%
イソブチレン収率(%)	0.7%	0.7%	0.5%	0.5%	0.5%
イソブチレン選択率(%)	94.4%	93.7%	93.5%	95.2%	94.0%

30

## 【0064】

表 6 に示す結果の通り、NaY 型ゼオライトに鉄のみを担持した触媒 6 によるイソブタン脱水素活性は著しく低位であった。

## 【0065】

## 比較例 3

(1) 触媒 7 (0.4 Pt 1.5 Fe - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒) の調製

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (「NGa150」Sasol 社製) 3 g を蒸発皿に入れ、純水 10 g を加えた。別途、テトラアンミン硝酸白金 0.0238 g と硝酸鉄・九水和物 0.332 g を純水 10 g に加えて均一水溶液とした。このテトラアンミン硝酸白金と硝酸鉄・九水和物を含む水溶液を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の入った蒸発皿に添加し、攪拌しながら蒸発乾固させた。得られた乾燥物を 100 °C で一晩乾燥させ、粉末状に砕いたのち、空気流通下、500 °C で 1 時間焼成した。焼成後、油圧プレス機で圧縮し、得られたディスクを破碎して 0.71 mm から 1.18 mm に篩い分けして触媒 7 とした。蛍光 X 線分析装置により触媒 7 の白金と鉄の含有率を測定したところ、白金 0.4 質量%、鉄 1.5 質量%であった。

40

## 【0066】

## (2) イソブタンの脱水素反応

触媒 7 を使った以外は実施例 1 (2) と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表 7 に示す。

50

【 0 0 6 7 】

【表 7】

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	14.1%	7.3%	5.1%	4.3%	3.5%
イソブチレン収率(%)	13.5%	7.1%	4.8%	4.2%	3.4%
イソブチレン選択率(%)	95.5%	96.9%	94.2%	97.6%	98.0%

【 0 0 6 8 】

10

表 7 に示す結果の通り、白金と鉄をアルミナに担持した触媒 7 でもイソブタン脱水素反応は進行したが、そのイソブタン転化率は、白金と鉄をゼオライトに担持した本発明の脱水素触媒より明らかに低位であった。

【 0 0 6 9 】

比較例 4

( 1 ) 触媒 8 ( 0 . 5 P t / Z n O 触媒 ) の調製

塩基性炭酸亜鉛・一水和物を、空气中、500 で 1 時間焼成して酸化亜鉛とした。このようにして得た酸化亜鉛 7 g を蒸発皿に入れ、純水 20 g を加えた。次いで、25 質量%の塩化白金(VI)酸水溶液 0.296 g を酸化亜鉛の入った蒸発皿に添加し、攪拌しながら蒸発乾固させた。得られた乾燥物を 100 で一晩乾燥させ、粉末状に砕いたのち、窒素流通下、500 で 1 時間焼成した。焼成後、油圧プレス機で圧縮し、得られたディスクを破砕して 0.71 mm から 1.18 mm に篩い分けして触媒 8 とした。蛍光 X 線分析装置により触媒 8 の白金と鉄の含有率を測定したところ、白金 0.5 質量%であった。

20

【 0 0 7 0 】

( 2 ) イソブタンの脱水素反応

触媒 8 を使った以外は実施例 1 ( 2 ) と同様にして、イソブタン転化率、イソブチレン収率、およびイソブチレン選択率を求めた。結果を表 8 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 8】

30

反応温度(°C)	500°C	500°C	500°C
反応時間(分)	5分	15分	30分
イソブタン転化率(%)	3.9%	1.8%	1.0%
イソブチレン収率(%)	3.9%	1.8%	1.0%
イソブチレン選択率(%)	100%	100%	100%

【 0 0 7 2 】

表 8 に示す結果の通り、特許文献 1 記載の触媒 8 ( 0 . 5 質量%白金担持酸化亜鉛 ) でもイソブタン脱水素は進行したが、本発明触媒と比較してその脱水素活性は著しく低位であることがわかった。

40

【 0 0 7 3 】

実施例 5 : 反応温度の影響

触媒 1 を使用して、反応温度を 450 または 400 に変更した以外は実施例 1 ( 2 ) と同様にしてイソブタン脱水素反応を行った。測定結果を表 9 および表 10 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 9】

反応温度(°C)	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	28.0%	17.7%	14.8%	13.5%	13.1%
イソブチレン収率(%)	27.6%	17.7%	14.8%	13.5%	13.1%
イソブチレン選択率(%)	98.4%	100%	100%	100%	100%

【0075】

【表 10】

反応温度(°C)	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C
反応時間(分)	5分	30分	60分	90分	120分
イソブタン転化率(%)	18.7%	12.3%	10.8%	9.8%	9.6%
イソブチレン収率(%)	17.5%	12.0%	10.8%	9.8%	9.6%
イソブチレン選択率(%)	98.8%	99.3%	100%	100%	100%

【0076】

表 9, 10 に示す結果の通り、本発明に係る触媒 1 を使った場合、450 および 400 という比較的低い反応温度でもイソブタン脱水素反応が進行した。500 での反応と同様、反応開始初期より徐々に活性は低下したが、60分以降の活性低下度合いは小さく、短時間で安定活性に到達することがわかった。

本発明触媒を用いることで400 から500 といった低温度域でイソブタン脱水素反応を効果的に進行させることが可能となることが分かった。さらに、本発明触媒は、反応開始初期からの活性低下も小さく、かつ、短時間で安定活性に到達するため、従来のクロミナ触媒のように短時間での再生処理も不要であり、工業使用の観点から非常に有効である。

【0077】

実施例 6： 水素分離膜反応器を使った反応

(1) 水素分離膜反応器の調製

(1-1) 種晶の調製

純水 5.834 g にケイ酸テトラエチル (TEOS) 13 g と N, N, N - トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物 (TMAdOH) の 25% 水溶液 25.35 g を室温で加えて 1 時間攪拌した。当該混合水溶液を 60 で水分を留去した後、フッ酸 (HF) 1.33 g を加えた。得られたゲルの組成は、HF : TEOS : TMAdOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.5 : 0.5 : 2.8 であった。このゲルを攪拌しつつ、150 で 41 時間水熱合成を行った。合成後の溶液をろ過して不溶分を得、水洗し、回収した粉末を 110 で一晩乾燥することで種晶を得た。

【0078】

(1-2) 種晶付多孔質支持体の調製

準備した種晶粉末を純水中に分散させ、スラリー中の種晶の濃度が 10 g/L となるように種晶懸濁液を調製した。次に多孔質支持体として、直径 1 cm、長さ 2 cm の円筒型の - アルミナ支持体を準備した。支持体の平均孔径は 150 nm であり、気孔率は 37% であった。 - アルミナ支持体を種晶スラリーに 1 分間浸漬し、種晶付多孔質支持体を得た。多孔質支持体の表面及び断面を SEM にて観察したところ、種晶は支持体上に主に担持されていた。

【0079】

(1-3) ゼオライト膜の形成

純水 44.57 g にアルミン酸ナトリウム 0.597 g を加えて室温で 5 分間攪拌した。次いで、N, N, N - トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物 (TMAdOH)

10

20

30

40

50

)の25%水溶液90.32gを加えて室温で5分間攪拌した。その後、ケイ酸テトラエチル(TEOS)44.52gを追加して室温で24時間攪拌した。得られたゲルの組成は、 $SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : TMAO : H_2O = 15 : 0.15 : 0.22 : 7.5 : 438$ であった。得られたゲル溶液に種晶付多孔質支持体を浸漬し、150で24時間水熱反応した後、室温まで冷却した。次いで、沸騰水で十分に水洗を行った後、110で一晩乾燥した。その後、450で60時間焼成を行い、ゼオライト膜複合体を得た。かかるゼオライト膜複合体のゼオライトの構造は、XRD測定におけるピークパターンからChabaziteと決定した。

#### 【0080】

(2)水素分離膜反応器でのイソブタンの脱水素反応

Chabaziteを分離膜として有する水素分離膜反応器に0.25gの触媒1を充填し、内径2.1mm、長さ4cm、厚さ2mmのステンレス管で被覆し、図1に模式的に示す二重管型メンブレンリアクターを作製した。この二重管型メンブレンリアクターを用い、下記反応条件でイソブタンの脱水素反応を行った。得られた結果を表11に示す。

<反応条件>

反応温度： 500

反応圧力： 常圧

触媒： 触媒1

触媒量： 0.25g

反応時間： 2時間

原料ガス： 100体積%イソブタン

原料ガス供給量： 3.0ml/分(標準状態換算)

スweepガス： 窒素

スweepガス供給量： 100ml/分

比較のため、Chabaziteを分離膜として有する水素分離膜反応器に代えて、水素透過能を持たない内径1cm、長さ2cmのSUS316製反応管に同量の触媒1を充填して同様にイソブタンの脱水素反応を実施した。得られた結果を表11に示す。

#### 【0081】

#### 【表11】

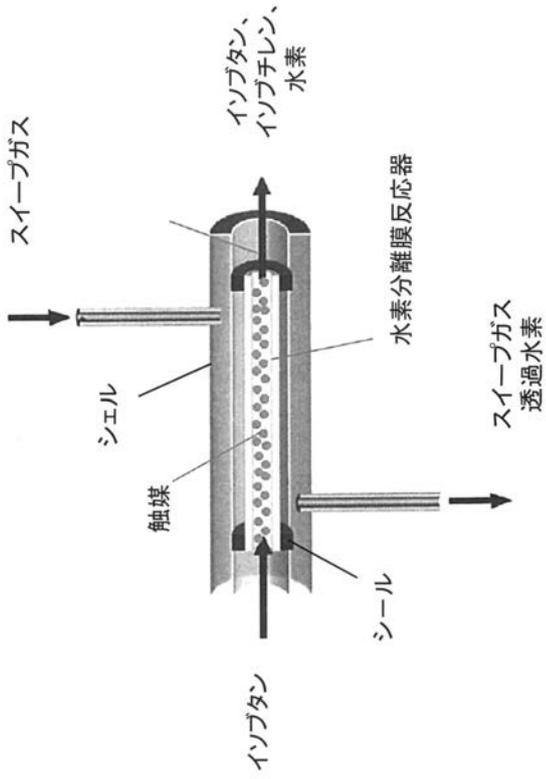
	イソブタン転化率(%)	イソブチレン収率(%)	イソブチレン選択率(%)
水素分離膜反応器	49.4%	48.9%	99.0%
SUS316製反応管	30.9%	30.6%	99.1%

#### 【0082】

表11に示す結果の通り、水素透過能を持たない通常のSUS316製反応管での反応では、イソブタン転化率が30.9%、イソブチレンが収率30.6%であった。

一方、Chabaziteを分離膜として有する水素分離膜反応器を用いた場合は、イソブタンが転化率49.4%、イソブチレン収率が48.9%であり、反応効率が大幅に向上した。その理由としては、反応生成した水素が水素透過膜を透過して系外排出されて平衡が生成側有利となるためイソブタン脱水素反応がより促進されたことが考えられる。また、水素分離膜を透過したイソブタンは極少量であった。

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 69/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	69/02	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(72)発明者 牛木 涼友

東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 岡村 淳志

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA21 MA02 MA06 MA21 MB03 MC03X NA45 NA49 NA50  
 NA62 PB66 PB68 PC80  
 4G169 AA03 BA07A BA07B BB02A BB02B BC02B BC66A BC66B BC75A BC75B  
 CB07 CB63 DA06 DA10 EA02Y EB18Y EC17Y FA01 FA02 FB30  
 FB44 FB64 FB77 FC08 ZA04B ZA19B ZA32B ZF05A ZF05B  
 4H006 AA02 AB84 AC12 AD19 BA18 BA26 BA55 BC10 BC32  
 4H039 CA29 CC10