

(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2005-200364

(P2005-200364A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 5/25

C07C 11/08

// C07B 61/00

F I

C O 7 C 5/25

C O 7 C 11/08

C O 7 B 61/00 3 0 0

テーマコード (参考)

4 H 0 0 6

4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2004-9136 (P2004-9136)
 (22) 出願日 平成16年1月16日 (2004.1.16)

(71) 出願人 000231682
 新日本石油化学株式会社
 東京都港区虎ノ門一丁目2番6号
 (74) 代理人 100062225
 弁理士 秋元 輝雄
 (72) 発明者 木村 信啓
 神奈川県川崎市中原区上平間612-2-509号
 (72) 発明者 柳川 真一郎
 神奈川県横浜市磯子区汐見台2-4-2-2403-1333
 Fターム(参考) 4H006 AA02 AC14 BA71 BC31 DA15
 4H039 CA29 CJ10

(54) 【発明の名称】 イソブテンの異性化によりn-ブテン類を製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 イソブテンの異性化反応において、重質物およびコークの生成を抑え、高選択的にn-ブテン類を製造する方法を提供する。

【解決手段】 イソブテンと炭素数1～10の飽和炭化水素とを含む供給原料を固体酸触媒と接触させ、イソブテンを骨格異性化させることによりn-ブテン類を製造する。供給原料中のイソブテンの濃度が10～90体積%、供給原料中の前記飽和炭化水素の濃度が10～90体積%であることが好ましい。また、固体酸触媒がシリカアルミナまたは活性アルミナであることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソブテンと炭素数 1 ～ 10 の飽和炭化水素とを含む供給原料を固体酸触媒と接触させ、イソブテンを骨格異性化させることにより n-ブテン類を製造する方法。

【請求項 2】

供給原料中のイソブテンの濃度が 10 ～ 90 体積%であることを特徴とする請求項 1 に記載の n-ブテン類の製造方法。

【請求項 3】

供給原料中の前記飽和炭化水素の濃度が 10 ～ 90 体積%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の n-ブテン類の製造方法。

【請求項 4】

前記飽和炭化水素がブタン類であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の n-ブテン類の製造方法。

【請求項 5】

固体酸触媒がシリカアルミナまたは活性アルミナであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の n-ブテン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソブテンの骨格異性化による n-ブテン類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、イソブテンとメタノールとを反応させて得られるメチル-tert-ブチルエーテル (MTBE) のガソリン用オクタン価向上剤としての需要が多かったため、イソブテンの増産を目的として、n-ブテン類からイソブテンへの異性化方法が数多く提案されている。

一方、n-ブテンは、ポリオレフィンの共重合成成分等として有用である。また、需要が増大しているプロピレンの増産を目的として、エチレンと n-ブテンとのメタセシス反応によるプロピレン製造に関する研究が盛んに行われており、n-ブテンの需要が増している。そのため、n-ブテンの増産を目的とするイソブテンから n-ブテン類への異性化も重要な反応である。

【0003】

イソブテンを n-ブテン類に骨格異性化する方法としては、純粋なイソブテンを用いアルミナの表面を有機ケイ素化合物で前処理した触媒による方法が提案されているが (例えば特許文献 1 参照)、触媒製造工程において特殊な処理を要するなど工業的に問題がある。

また、アルミニウムと、チタン、タングステン、ジルコニウム、ケイ素、ビスマス及びバリウムのいずれか 1 種又は 2 種の元素からなる酸化物と塩素及び／又は弗素を含む触媒を用いてイソブチレンを n-ブテン類に異性化する方法が提案されているが (例えば特許文献 2 参照)、塩素や弗素を含むことから装置の腐食や環境汚染等の問題がある。

また、触媒としてフェリエライトを用い、7 ～ 20 kPa の低い圧力かつ 260℃ 程度の低い温度で、純粋なイソブテンの異性化反応を行う方法が開示されているが (例えば非特許文献 1 参照)、n-ブテン類の収率が約 6% と低く実用性に乏しい。

さらには、MFI 型ゼオライト、フェリエライト、アルミナ、フッ化アルミナなどの触媒を用いて、30 kPa 程度の低い圧力かつ 450℃ で、純粋なイソブテンから n-ブテン類への異性化反応を検討している例もあるが (例えば非特許文献 2 参照)、転化率と選択率のどちらか一方が低いために収率が 1 ～ 20% 程度と低く、工業的に問題となる重質物やコークの生成が避けられず、これらを抑制するための具体的方法は何ら開示されていない。

【特許文献 1】 特開昭 51-39605 号公報 (実施例 9)

【特許文献 2】 特開昭 59-123538 号公報 (参考例 1 ～ 8)

10

20

30

40

50

【非特許文献1】「ジャーナル・オブ・キャタリシス (Journal of Catalysis)」, (アメリカ), 2000年, vol.191, p.1-11

【非特許文献2】「キャタリシス・トゥデイ (Catalysis Today)」, (オランダ), 1998年, vol.44, p.215-222

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、イソブテンの異性化反応において、特殊な処理を施した触媒を用いることなく、重質物およびコークの生成を抑え、高転化率・高選択率で収率よくn-ブテン類を製造する方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1は、イソブテンと炭素数1~10の飽和炭化水素とを含む供給原料を固体酸触媒と接触させ、イソブテンを骨格異性化させることによりn-ブテン類を製造する方法である。

【0006】

本発明の第2は、本発明の第1において、供給原料中のイソブテンの濃度が10~90体積%であることを特徴とするn-ブテン類の製造方法である。

【0007】

本発明の第3は、本発明の第1または第2において、供給原料中の前記飽和炭化水素の濃度が10~90体積%であることを特徴とするn-ブテン類の製造方法である。

20

【0008】

本発明の第4は、上記本発明の第1から第3のいずれかにおいて、飽和炭化水素がブタン類であることを特徴とする記載のn-ブテン類の製造方法である。

【0009】

本発明の第5は、上記本発明の第1から第4のいずれかにおいて、固体酸触媒がシリカアルミナまたは活性アルミナであることを特徴とするn-ブテン類の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、イソブテンからn-ブテン類への異性化反応において、特殊な処理を施した触媒を用いることなく、重質物およびコークの生成が抑えられ、高転化率・高選択率で収率よくn-ブテン類を製造し、触媒寿命を向上させることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、イソブテンを供給原料として骨格異性化反応を行う際、供給原料中に飽和炭化水素を共存させることを特徴とする。イソブテンのみを供給原料とする場合に比べて、重質物およびコークの生成が抑えられ、n-ブテン類の選択性および触媒寿命が向上する。

【0012】

本発明に用いることができる飽和炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなど数多くあるが、炭素数が多くなると熱分解による副生物が多くなるため、炭素数1~10、さらには5以下が好ましい。特に、ナフサ等の石油類の熱分解または接触分解などから生成するC4留分中にイソブテンと共存しているブタン類(n-ブタン、イソブタン)は、特別な操作や装置を必要とせず、分離せずにそのまま用いることができるため好ましい。さらに、イソブタンは高温においてもクラッキングなどを起こしにくいことから、軽質等の副生物を生成しにくく、単離・精製工程が複雑にならないため特に好ましい。

40

【0013】

共存させる飽和炭化水素の量は供給原料中の10~90体積%が好ましい。10体積%

50

未満では、重質物の副生やコーキングを抑制する効果が低下する。一方、90体積%を超えると、反応効率が低下する。さらに好ましくは40～80体積%である。供給原料中のイソブテンの濃度は10～90体積%が好ましい。イソブテンの濃度が高すぎると、重質物およびコークの生成が激しく、*n*-ブテン類の選択性が低下し、濃度が低すぎると、収率が低くなり生産性が低下するのでいずれも好ましくない。さらに好ましくは20～60体積%である。

供給原料中に、*n*-ブテン、プロピレン、ペンテン類等のイソブテン以外の不飽和成分が多いと、該成分による異性化、不均化、重合等の副反応が起こり、効率が低下して好ましくない。供給原料中の他の不飽和成分の濃度を20体積%以下、さらには10体積%以下に抑制するのが好ましい。また、本発明においては、飽和炭化水素とともに水蒸気を共存させてもよい。 10

【0014】

本発明で用いる固体酸触媒は、工業的に入手可能なものを使用することができるが、シリカアルミナや活性アルミナが好ましく、特にシリカアルミナが好ましい。それらは使用する際に焼成等の処理をすることが好ましい。シリカアルミナ触媒としては、フェリエライト、MFI型ゼオライト、AEL型ゼオライト、TON型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、ヒューランダイト、チャバサイト、エリオナイトなどのゼオライト触媒、を例示することができる。これらの触媒は場合によって前処理が行われる。特に好ましくは、細孔径が八員環もしくは十員環のゼオライトであり、さらには八員環と十員環の二次元構造から成るフェリエライトが好ましい。ゼオライトの細孔径が大きいとイソブテンの重合体や環構造をもつ化合物などが容易に入り込みやすくなるため、副生物が多くなり*n*-ブテン類の選択性が低下する。逆に細孔径が小さすぎるとイソブテンが入り込むことができなくなるため、骨格異性化反応が進行しにくくなる。また、活性アルミナ触媒としては、特に γ -アルミナが好ましい。 20

【0015】

イソブテンから*n*-ブテン類への異性化反応は、逆反応と平衡の関係にあり、平衡に到達すると最大収率となる。平衡組成は温度とともに変化し、高温になるにつれイソブテンの割合は減少し*n*-ブテン類の割合が増加する。例えば、100℃ではイソブテン：*n*-ブテン類＝74：26であり、600℃ではイソブテン：*n*-ブテン類＝37：63である。 30

生成する*n*-ブテン類は、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテンである。これらの生成割合は反応温度での平衡組成によって決まる。反応混合物に含まれる*n*-ブテン類は、蒸留等の公知の方法により分離することができる。なお、1-ブテンとイソブテンとは沸点が近接しているため、1-ブテンの2-ブテンへの異性化やイソブテンの重合を行うことによって分離することができる。

【0016】

本発明の骨格異性化反応における反応温度は、300℃～600℃、好ましくは400～550℃である。600℃より高温では、平衡に到達しやすく平衡組成における*n*-ブテン類の比率が高くなるが、コークの生成が著しく、触媒の寿命が極端に低下するため好ましくない。また300℃未満では平衡に到達しにくいというのに平衡組成におけるイソブテンの比率が高く、イソブテンダイマーを生成しやすいため、*n*-ブテン類の収率が低下し好ましくない。 40

【0017】

反応圧力は、3MPa以下、好ましくは0.5MPa以下、さらに好ましくは0.1MPa以下である。特に大気圧(0.1MPa)が好ましい。高圧にすると、分子同士の衝突頻度が高まり、重質物やコークの生成の要因となり好ましくない。

【0018】

重量空間速度(WHSV)は、供給原料基準で、 $0.1 \sim 100 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $0.2 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ h}^{-1}$ である。WHSVが高い領域では、イソブテンの転化率が低下するため好ましくない。WHSVが低い領域では、イソブテンダイマーが生成しやすく、 50

重質物等の副生物が多くなり、*n*-ブテン類の選択性が低下するとともにコークが生成しやすくなるため好ましくない。

【0019】

反応形式は特に限定されず、固定床、移動床、流動床などいずれでもよいが、固定床流通反応式が特に好ましい。

【0020】

[実施例]

以下の実施例1～6および比較例1～2のようにして、イソブテンの異性化反応を行い、*n*-ブテンの製造を行った。結果は、表1にまとめて示した。なお、*n*-ブテンの組成は、いずれにおいても、1-ブテン/*cis*-2-ブテン/*trans*-2-ブテン=約25%/約30%/約45%であった。

10

【実施例1】

【0021】

固体酸触媒としてシリカアルミナ系であるZeolist社製のフェリエライト（0.425～1.0mmに粉砕、500℃で3時間焼成）を長さ60cm、内径10mmの反応管に3.0g充填した固定床流通反応装置に、イソブテン/イソブタン=5/95（体積比）の原料を12g/h、ダウンフローで供給して3時間運転した。反応温度は400℃、圧力は大気圧として、*n*-ブテン類を製造した。

【実施例2】

【0022】

原料をイソブテン/イソブタン=20/80（体積比）とした他は例1と同様の反応を行った。

20

【実施例3】

【0023】

原料をイソブテン/イソブタン=50/50（体積比）とした他は実施例1と同様の反応を行った。

【実施例4】

【0024】

原料をイソブテン/イソブタン=80/20（体積比）とした他は実施例1と同様の反応を行った。

【実施例5】

【0025】

原料をイソブテン/*n*-ブタン=50/50（体積比）とした他は実施例1と同様の反応を行った。

30

【0026】

[比較例1]

原料をイソブテン100%とした他は実施例1と同様の反応を行った。

【実施例6】

【0027】

固体酸触媒としてγ-アルミナ（0.425～1.0mmに粉砕、500℃で3時間焼成）を長さ60cm、内径10mmの反応管に6.0g充填した固定床流通反応装置に、イソブテン/イソブタン=50/50（体積比）の原料を6g/h、ダウンフローで供給して3時間運転した。反応温度は400℃、圧力は大気圧として、*n*-ブテン類を製造した。

40

【0028】

[比較例2]

原料をイソブテン100%とした他は実施例6と同様の反応を行った。

【0029】

表1に示すように、触媒としてフェリエライト（実施例1～4、比較例1）またはγ-アルミナ（実施例6、比較例2）を使用し、飽和炭化水素を共存させた実施例1～6と共存させない比較例1、2とでは、*n*-ブテン収率が同等もしくは改良されているのみならず、C5以上の重質分の生成量、C5以上の重質分の生成量/イソブテンの供給量、コークの

50

生成量およびコークの生成量／イソブテンの供給量・触媒量が著しく改良されていることが明らかである。

【0030】

【表1】

表 1

実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	実施例 6	比較例 2
固体酸触媒							
供給原料の組成：							
イソブテン／飽和炭化水素（体積比）							
5/95	20/80	50/50	80/20	50/50	100/0	50/50	100/0
飽和炭化水素							
原料の供給速度（g/h）							
イソブタン							
イソブテンの供給量（g）							
1.74	7.0	17.7	28.6	17.7	36.0	8.8	18.0
C5以上の重質分の生成量（g）							
0.0009	0.014	0.09	0.9	0.03	3.6	0.05	2.2
C5以上の重質分の生成量／イソブテン供給量×10 ³ （g/g）							
0.5	2.0	5.1	31.5	1.7	100	5.7	122
コークの生成量（g）							
0.012	0.075	0.213	0.522	0.222	1.113	0.048	0.360
コークの生成量／イソブテン供給量・触媒量×10 ³ （g/g・g）							
2.3	3.6	4.0	6.1	4.2	10.3	0.9	3.3
イソブテンの転化率（％）							
78	76	73	74	78	79	29	30
n-ブテンの生成量（g）							
0.3	1.8	4.5	8.7	4.8	7.2	2.1	3.2
n-ブテンの選択率（％）							
22	34	35	41	35	25	82	59
n-ブテンの収率（％）							
17	26	25	30	27	20	24	18