

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年6月10日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064652 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/207 (2006.01) C07C 11/09 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070234
- (22) 国際出願日: 2009年12月2日(02.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-308479 2008年12月3日(03.12.2008) JP
特願 2009-220952 2009年9月25日(25.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地 Hokkaido (JP). 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 増田 隆夫(MASUDA, Takao) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北

海道大学大学院工学研究科内 Hokkaido (JP). 多湖 輝興(TAGO, Teruoki) [JP/JP]; 〒0608628 北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学大学院工学研究科内 Hokkaido (JP). 二宮 航(NINOMIYA, Wataru) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 内藤 啓幸(NAITOU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).

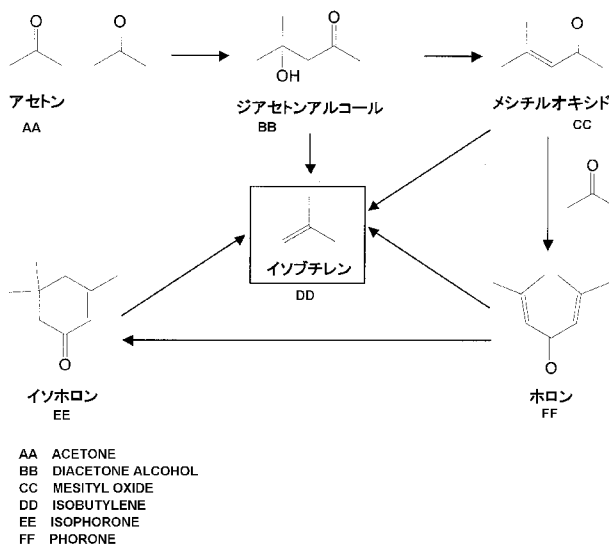
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ISOBUTYLENE FROM ACETONE

(54) 発明の名称: アセトンからイソブチレンを製造する方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a process for producing isobutylene from acetone with high selectivity from the early stage of the reaction. Biomass-derived isobutylene is produced by converting acetone that is produced from a biomass to isobutylene. The process for producing isobutylene from acetone is characterized by using at least one compound selected from a zeolite having an acid site that is ion-exchanged by a cation, a zeolite-like substance having an acid site that is ion-exchanged by a cation and mesoporous silica as a catalyst. Alternatively, the process is characterized by using, as a catalyst, a zeolite or a zeolite-like substance in which an acid site is inactivated with an organosilicon compound having a smaller molecular size than the pore diameter of the zeolite or the zeolite-like substance.

(57) 要約: アセトンからイソブチレンを反応初期から高選択率に製造する方法を提供する。また、バイオマスから製造されるアセトンをイソブチレンに変換することで、バイオマス由来イソブチレンを製造する。本発明に係るアセトンからイソブチレンを製造する方法は、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト類似物質及びメソ多孔性シリカより選ばれる少なくとも一つの化合物を触媒として用いることを特徴とする。

徴とする。また、ゼオライト又はゼオライト類似物質のうち、該ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも小さな分子サイズを有する有機ケイ素化合物により酸点を不活性化処理したゼオライト又はゼオライト類似物質を触媒として用いることを特徴とする。

WO 2010/064652 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : アセトンからイソブチレンを製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、アセトンからイソブチレンを製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] アセトンは、溶剤あるいは化学品製造の原料などに広く用いられている基幹化合物である。アセトンは、クメン法（クメンヒドロペルオキシドからフェノールを製造する際の副生物）あるいはプロピレンのワッカー酸化法などにより得られる。また、アセトンから製造される化学品としては、アセトンに青酸を反応させて製造したアセトンシアンヒドリン（ACH）に、濃硫酸とメタノールを反応させて製造されるメタクリル酸メチル（MMA）が挙げられる。MMAは、透明樹脂として有用なポリメタクリル酸メチル（PMMA）のモノマー（MMAモノマー）である。

[0003] MMAモノマー製造については、日本を中心としたアジア地域では、イソブチレンを出発原料としたMMAモノマー製造法（イソブチレン直接酸化法）が主に採用されており、イソブチレンは、アセトンとともにPMMA製造には不可欠な原料である。現在、MMAモノマー原料としてのイソブチレンは、主に、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た後、これを脱水することで得ている。

[0004] 前述のACH法は、世界的には最もMMAモノマー生産量が多いプロセスであるが、濃硫酸の使用による装置腐食や廃酸の処理が不可避である。そこで、ACH法の原料であるアセトンをイソブチレンへ変換させた後、該イソブチレンからイソブチレン直接酸化法によりMMAモノマーを製造できれば、ACH法での課題を回避してアセトンをMMAモノマーの原料として使用することができる。アセトンは比較的安価な化学品であり、アセトンをイソ

ブチレンへと高効率で変換することができる触媒及び製造方法が見出せれば、アセトンも有望なイソブチレンソースとして期待できる。

[0005] アセトンをイソブチレンに変換する研究としては、ベータ (β) ゼオライト、H-Yゼオライト及びH-ZSM-5ゼオライトを用いて、アセトンからイソブタンやイソホロンを経由してイソブチレンが生成することが報告されている（非特許文献1）。

[0006] また、近年、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、糖化及び抽出などにより、合成ガス、グルコースなどの糖類及びリグニンなどの芳香族化合物などを製造し、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。

[0007] バイオリファイナリーの原料となるバイオマスは、資源作物に由来するもの、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とは、食用作物、木材、草花などの他、それらの作物の未利用部分も含まれる。一方、廃棄物に由来するバイオマスとしては、食品廃棄物、下水などの汚泥、家畜糞尿、廃紙などが挙げられる。

[0008] 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、ディーゼル油などが挙げられる。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、アスパラギン酸などの基幹化合物（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。

[0009] アセトンもバイオマスから製造することが可能であり、汚泥をはじめとする有機廃棄物を原料とし、ジルコニウムを担持した鉄酸化物系触媒を用いて製造することができる（特許文献1）。

[0010] イソブチレンをさらに安定して入手するために、石油精製由来のスペントBB以外のイソブチレンソースを確保しておくことは、イソブチレン直接酸化法の多様性、競争力の面からも非常に重要である。したがって、バイオマ

スあるいはバイオマス誘導品からイソブチレンを製造する方法に期待がかかる。アセトン、イソブチレンともに、化学産業において非常に有用な化合物であり、バイオマスからそれらを製造する技術の意義は大きい。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2006-61852号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Graham J. Hutchings 著、ジャーナル オブ キャタリシス (Journal of Catalysis)、147 巻、177-185 頁、1994 年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 非特許文献 1 において報告されているプロトン型の β ゼオライト (H- β) や H-ZSM-5 ゼオライトを用いたアセトンからイソブチレンへの変換反応では、反応初期のイソブチレン選択率が低いことが記載されている。反応初期においては、イソブタンが高選択的に生成し、反応時間が長くなると、炭素析出 (コーキング) による触媒活性低下を伴って、イソブチレンが高選択的に生成するようになる。イソブチレンは、主に図 1 に示すようにアセトンが自己縮合した化合物 (ジアセトンアルコール、メシチルオキシド、ホロン、イソホロンなど) が分解することにより生成すると推定されている。

[0014] 非特許文献 1 の H- β や H-ZSM-5 の場合のように、ゼオライトの酸点にプロトンが多く存在する場合には、炭素析出により活性点の酸性質がある程度弱められ、触媒の活性が低下するまでは、高選択的にイソブチレンが生成することは期待できない。したがって、プロトン型のゼオライトでは、反応初期から高選択的にイソブチレンを製造することは困難である。一般的に、炭素析出は強い酸点で起こりやすい。このため、反応初期からイソブチレンを製造するためには、酸点の強さを適度に調節したゼオライト触媒を用

いる、あるいはゼオライトよりも弱い酸点を有する触媒を用いることが有効であると考えられる。同時に、この場合炭素析出抑制の効果から、触媒寿命の延長も期待される。

[0015] また、特許文献1の方法などによりバイオマスから製造したアセトンはバイオマス由来のアセトンであり、さらにそのアセトンをイソブチレンへ変換すれば、バイオマス由来イソブチレンが製造可能となる。そのバイオマス由来イソブチレンをもとにして、イソブチレン直接酸化法などによるバイオマス由来MMAの製造も可能である。

[0016] 本発明の目的は、アセトンからイソブチレンを反応初期から高選択率で収率よく製造する方法を提供することである。また、バイオマスから製造されるアセトンをイソブチレンに変換することで、バイオマス由来イソブチレンを製造することも本発明の目的である。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト類似物質及びメソ多孔性シリカより選ばれる少なくとも一つの化合物を触媒として用いることを特徴とするアセトンからイソブチレンを製造する方法である。

[0018] また本発明は、ゼオライト又はゼオライト類似物質のうち、該ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも小さな分子サイズを有する有機ケイ素化合物により酸点を不活性化処理したゼオライト又はゼオライト類似物質を触媒として用いることを特徴とする、アセトンからイソブチレンを製造する方法である。

[0019] さらに本発明は、前記アセトンが、バイオマスを原料として製造されたアセトンであることを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、アセトンからイソブチレンを反応初期から高選択率で収率よく製造できる触媒を提供することができる。また、炭素析出抑制により触媒寿命を延長させることができる。また、バイオマスから製造可能なアセ

トン为原料としてイソブチレンを製造する新たな製造方法を実現し、バイオマス由来イソブチレンの供給が可能となる。さらに、得られたバイオマス由来イソブチレンを用いて、MMAモノマーなどの化学品を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]アセトンからイソブチレンへの変換反応において推測される反応機構を示した図である。

[図2]アルミノケイ酸塩におけるB酸点の形成機構を示した図である。

[図3]本実施例において用いた反応装置の概略を示す図である。

[図4]本実施例において調製した触媒のアンモニアTPDによる酸点分布を示した図である。

[図5]実施例1における（a）反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、（b）反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図6]実施例2における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図7]実施例3における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図8]実施例4における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図9]実施例5における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図10]実施例6における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図11]実施例7における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図12]実施例8における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図13]実施例9における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及

び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図14]実施例10における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図15]実施例11における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図16]実施例12における（a）反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、（b）反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図17]比較例1における（a）反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、（b）反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図18]比較例2における反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率を示した図である。

[図19]比較例3における反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を示した図である。

[図20]有機ケイ素化合物による酸点不活性化処理（シラン接触分解法）の概略を示した図である。

[図21]Space-Fillingモデルにおけるベータ型ゼオライトの細孔構造を示した図である。

[図22]Space-Fillingモデルにおけるフェニルシランの分子構造を示した図である。

[図23]Space-Fillingモデルにおけるビス（3，5-ジメトキシフェニル）シランの分子構造を示した図である。

[図24]Space-Fillingモデルにおけるトリス（3，5-ジメチルフェニル）シランの分子構造を示した図である。

[図25]各種有機ケイ素化合物によるMFI型ゼオライトの酸点不活性化度の相違を示した模式図である。

[図26]本実施例において用いた有機ケイ素化合物処理装置の概略を示した図である。

[図27]本実施例において調製した触媒のアンモニア-TPDによる酸点分布

を示した図である。

[図28]実施例13における(a)反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、(b)反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図29]実施例14における(a)反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、(b)反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図30]実施例15における(a)反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、(b)反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図31]比較例4における(a)反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、(b)反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

[図32]参考例1における(a)反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率、(b)反応時間に対するオレフィン組成を示した図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係るアセトンからイソブチレンを製造する方法において、用いる触媒は、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト類似物質及びメソ多孔性シリカより選ばれる少なくとも一つの化合物である。

[0023] ゼオライトとは一般的に結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、四面体構造である $(\text{SiO}_4)^{4-}$ と $(\text{AlO}_4)^{5-}$ を基本構造単位とし、これらが3次元的に連結することで結晶を形成する。また、アルミニウムイオン以外の3価あるいは4価の元素をケイ酸塩骨格に組み込んだメタロケイ酸塩もゼオライトに含まれる。ゼオライトの細孔の入口径は0.4~0.8nm程度であるため、入口径よりも小さな分子は細孔内に進入できるが、大きな分子は進入できない分子ふるい作用を有する。これらは、構造及び組成が多様であるため、構造コード、生成過程、鉱物学、細孔径、細孔の次元、アルミニウム濃度、他のカチオン濃度及び構成元素などのさまざまな観点から異なる分類がなされている(ゼオライトの科学と工学、小野嘉夫・八嶋建明／編、講談社サイエンティフィック参照)。ゼオライト類似物質とは、ケイ酸塩のゼオライトと類似の構造及び酸点を有する化合物であり、リン酸塩系多

孔質結晶が代表的である。

- [0024] 本発明におけるゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点は、ブレンステッド酸点であることが好ましい。一般的に、固体酸触媒における酸点の種類は、ブレンステッド酸点とルイス酸点に大きく分類される。ブレンステッドローリーの酸・塩基の定義によれば、ブレンステッド酸（B酸）とはプロトン（ H^+ ）を放出する酸であり、ルイス酸（L酸）とは H^+ の授受を伴わず、電子対の受容により酸反応を媒介する酸である。
- [0025] ゼオライトのようなアルミノケイ酸塩においては、4 価の Si の一部が 3 価の Al に置換されており、その電気的中性を保つために、 Si と Al を架橋する O へのプロトン付加と Al 上への負電荷生成が起こり、図 2 に示すように架橋 OH 基による B 酸点が形成される。この B 酸点の性質は、ゼオライトの構造、導入される金属あるいは金属イオンあるいは含有される Al の量などによって異なる。ゼオライトにおける Al 含有量は、 ^{29}Si の MAS-NMR から、 Si に対する Al の比（ Si/Al ）を算出することで求めることができる。本発明における Si/Al には制限はないが、5～500 であることが好ましい。
- [0026] 本発明におけるゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点は、カチオンによりイオン交換された酸点である。カチオン交換により発現する酸強度は、カチオンの種類や価数によって異なる。カチオンの価数により、カチオン 1 つにつき交換される酸点の数が増減し、 n 価のカチオンを用いるとカチオン 1 つにつき n 個の酸点のプロトンを交換することができる。即ち、1 価のカチオンでは、カチオン／酸点＝1／1 で、2 価のカチオンでは、カチオン／酸点＝1／2 で交換される。イオン交換に用いられるカチオンは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウム、鉄、コバルト、銅、ニッケル、亜鉛、パラジウム、銀など、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素及び遷移金属から選ばれる、少なくとも一つの金属のイオンである。本発明においては、この中でも、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マ

グネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウムが好ましい。また、カチオンによりイオン交換されたゼオライト又はゼオライト類似物質は格子酸素イオンに由来する塩基性を示す場合もあり、強い酸点が必要でない一般的な酸・塩基触媒反応においては、酸点と塩基点とが協奏的に働いて触媒作用を示す。

[0027] ゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点プロトンのカチオンによるイオン交換手法には制限はない。例えば、ゼオライト又はゼオライト類似物質を蒸留水に分散させた溶液に、交換に用いるカチオンの硝酸塩を添加し、加熱還流を行う。加熱還流終了後、蒸留水で洗浄して風乾することで、カチオン交換ゼオライト又はゼオライト類似物質を得ることができる。必要に応じて該操作を繰り返し、カチオン交換の度合いを調節することも可能である。また、テンプレート含有ゼオライト又はゼオライト類似物質から調製する場合には、まず、焼成によりテンプレートを除去後、テンプレート除去ゼオライト又はゼオライト類似物質を蒸留水に分散させる。該分散溶液に硝酸アンモニウムを添加して加熱還流を行い、蒸留水で洗浄、風乾することにより、一度アンモニウムイオン交換ゼオライト又はゼオライト類似物質を調製する。その後、該アンモニウムイオン交換ゼオライト又はゼオライト類似物質を前述した方法と同様の方法で目的のカチオンとイオン交換することにより、カチオン交換ゼオライト又はゼオライト類似物質を調製することができる。

[0028] また、本発明に係るアセトンからイソブチレンを製造する方法において、用いる触媒は、その細孔径よりも小さな分子サイズを有する有機ケイ素化合物により酸点を不活性化処理したゼオライト又はゼオライト類似物質である。

[0029] 本発明におけるゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点は、有機ケイ素化合物により不活性化処理された酸点である。ゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点は、結晶外表面、細孔入口付近及び細孔内部のいずれにも存在し、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径に対する有機ケイ素化合物の分子サイズを選択することにより、酸点の位置による不活性化処理の有無

を制御可能である。一般的に、空間的制限のない結晶外表面の酸点では、芳香族生成、オレフィン消費、炭素析出などが顕著に起こると考えられる。また、細孔内部の酸点のうち、ゼオライトのクロスセクションに存在する酸点では、その酸点密度の高さから前記反応が起こりやすいと考えられる。本発明においては、これらのイソブチレン生成に好適でない外表面及び細孔内部の酸点を、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも小さい分子サイズを有する有機ケイ素化合物により適切に不活性化することで、アセトンからイソブチレンを反応初期から高選択率で収率よく製造できる。

[0030] なお、本発明においてゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径とは、ケイ素およびアルミニウムと酸素からなる環構造の解析から求められる細孔開口部のアパーチャー径を基に、各原子のファンデルワールス半径を考慮して算出して得られる細孔径を示す。

[0031] また、本発明における分子サイズとは、ファンデルワールス半径をもとに算出した分子サイズを示す。本発明における代表的な原子のファンデルワールス半径は、水素（H）：0.12 nm、炭素（C）：0.17 nm、酸素（O）：0.152 nm、ケイ素（Si）：0.21 nmである。

[0032] 図21に、The International Zeolite Associationのゼオライト構造データベースに記載のBEA型ゼオライトの結晶構造をもとにして、各原子のファンデルワールス半径を用いたSpace-Fillingモデルにより示した構造を示す。占有体積を表わすファンデルワールス半径を用いると、BEAの細孔径は、一般的に用いられるBEAのアパーチャー径（0.64×0.76 nm）よりも小さく表現される。また、図21においては、T原子は全てケイ素（Si）とした。図22～24には、フェニルシラン（図22）、ビス（3,5-ジメトキシフェニル）シラン（図23）およびトリス（3,5-ジメチルフェニル）シラン（図24）の有機ケイ素化合物について、各原子のファンデルワールス半径を用いたSpace-Fillingモデルによる構造を示す。

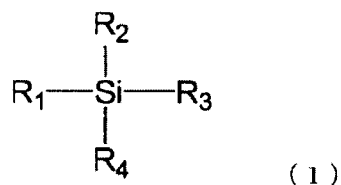
[0033] 有機ケイ素化合物が細孔開口部に対する分子サイズを最小にする方向で細

孔に接近したとき、その分子サイズが細孔径よりも小さい場合には、細孔内へ侵入（拡散）することができる。図 2 1 の B E A 型ゼオライトの細孔径と図 2 2 ～ 2 4 の有機ケイ素化合物の分子サイズを比較する。1 つのベンゼン環を有するフェニルシラン（図 2 2）は B E A 型ゼオライトの細孔内へ侵入（拡散）することが可能であるが、2 つおよび 3 つのベンゼン環を有するビス（3，5－ジメトキシフェニル）シラン（図 2 3）およびトリス（3，5－ジメチルフェニル）シラン（図 2 4）では、細孔内への侵入（拡散）が困難である。一方、ベンゼン環を有さず、ベンゼン環よりも小さなメチル基、エチル基、メトキシ基およびエトキシ基などのアルキル基やアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物は、細孔内への侵入（拡散）が容易である。したがって、有機ケイ素化合物の分子サイズによって、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔内への侵入（拡散）挙動が異なり、細孔内部の酸点まで不活性化できるかどうかが決定的である。

[0034] また、細孔径よりも小さい分子サイズとは開口部の細孔径よりも小さいサイズを示し、非等方的な細孔においては長軸方向の開口部細孔径よりも小さいサイズを示す。

[0035] 本発明における有機ケイ素化合物としては、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも小さい分子サイズを有し、下記式（1）に示す化合物を用いることができる。

[0036] [化1]



（前記式（1）中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基及び水素からなる群から選択される 1 種を表す。また、 R_4 は水素を表す）。

[0037] ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径にもよるが、前記アルキル基

としては、メチルプロピオキシ基、*n*-ブトキシ基等が挙げられる。また、前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、前記アリール基としては、フェニル基、メチルフェニル等が挙げられる。

[0038] 前記有機ケイ素化合物としては、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径にもよるが、具体的にはジエトキシメチルシラン、フェニルシラン、テトラメチルシラン等が挙げられる。しかし、有機ケイ素化合物はこれらに限定されない。

[0039] これら有機ケイ素化合物の種類は、ゼオライト及びゼオライト類似物質の細孔径、不活性化する酸点の位置、有機ケイ素化合物の物性及び入手の容易性などを考慮して、適宜選択することが可能である。例えば、 $0.64 \times 0.76 \text{ nm}$ のアパーチャー径 (Aperture size) を有する β ゼオライトでは、フェニルシラン ($R_1 = C_6H_5$ 、 $R_2 = R_3 = R_4 = H$)、ジエトキシメチルシラン ($R_1 = R_2 = C_2H_5O$ 、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_4 = H$) などが好適である。

[0040] 有機ケイ素化合物によるゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点を不活性化する方法には制限はない。例えば、有機ケイ素接触分解法（以下、シラン接触分解法）が挙げられる。該手法ではまず、ゼオライト又はゼオライト類似物質と、加熱により気化させた有機ケイ素化合物とを物理接触させることで有機ケイ素化合物をゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点に化学吸着させる。その後、高温で焼成することで、化学吸着した有機ケイ素化合物の有機物部分を除去しシリカ (SiO_2) へと変性させる。これにより、ゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点は不活性化される。不活性化により生じた SiO_2 は反応中においても安定に存在する上、炭素析出などによる触媒劣化も抑制されるため、選択性の向上のみならず触媒寿命の延長を達成することもできる。有機ケイ素化合物の化学吸着温度及びその後の焼成温度は、該有機ケイ素化合物の沸点や熱分解特性などを考慮して適宜選択される。

[0041] シラン接触分解法概念図を図20に示す。図20では有機ケイ素化合物

としてメチルジエトキシシラン（DEMS）を用いている。まず、ゼオライト又はゼオライト類似物質の外表面及び細孔内に存在する酸点にDEMSが化学吸着する。その後、 N_2 雰囲気下で加熱されることにより、揮発性の炭化水素が気化し、不揮発性のSi含有物が酸点上に残存する。さらに空気中で焼成することによりSi含有物が SiO_2 となり安定化し、酸点上に SiO_2 を選択的に形成することができる。

[0042] また、MFI型ゼオライト（アパーチャー径： $0.54 \times 0.56 \text{ nm}$ ）を例としたときの有機ケイ素化合物の種類による酸点不活性化度の相違を図25に示す。図25では有機ケイ素化合物として、DEMS、フェニルシラン（PS）、ジフェニルメチルシラン（DPMS）、トリフェニルシラン（TPS）を用いている。前記ゼオライトの細孔径よりも小さい分子サイズを有するDEMS及びPSについては、図25に示すようにゼオライトの外表面に存在する酸点、細孔内に存在する酸点いずれも不活性化される。一方、前記ゼオライトの細孔径よりもやや大きい分子サイズを有するDPMSについては、ゼオライトの外表面に存在する酸点及び細孔入口付近に存在する酸点については不活性化されるが、細孔内部に存在する酸点是不活性化されない。さらに、前記ゼオライトの細孔径よりも大きい分子サイズを有するTPSについては、ゼオライトの外表面に存在する酸点のみが不活性化され、細孔内に存在する酸点是不活性化されない。本発明においては、酸点の不活性化にゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも分子サイズが小さい有機ケイ素化合物を用いるため、図25のDEMS及びPSを用いた例のようにゼオライト又はゼオライト類似物質の外表面に存在する酸点、細孔内に存在する酸点の両者を不活性化することができる。

[0043] 前記有機ケイ素化合物による酸点の不活性化処理は、脱アルミニウム処理やカチオン交換したゼオライト及びゼオライト類似物質に対しても適用可能であり、脱アルミニウム処理により生じるネストシラノールに対しても適用可能である。

[0044] ゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点の性質（量、強度）は、アンモ

ニアなどの塩基性分子をプローブとして用いた昇温脱離法（TPD）や吸着熱法によって求めることができる。本発明においては、ゼオライト又はゼオライト類似物質の酸性OH基のプロトンが、カチオンによりイオン交換されることにより、アンモニアTPDにおける573K以上に現れるアンモニア脱離ピークが減少する。一般的に、アンモニアTPDでの573K以上のアンモニア脱離ピークは、ゼオライト又はゼオライト類似物質の強い酸点に起因するものであり、本発明においては、より強い酸点のプロトンの一部あるいは全てがカチオン交換されることによって、アセトンからイソブチレンを製造するために好適な酸点が形成される。これにより、反応初期からイソブチレンを高選択的に製造可能となる。

- [0045] 本発明におけるゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔構造及び細孔径には制限はないが、酸素10員環以上の細孔を有するゼオライト又はゼオライト類似化合物が好ましい。酸素10員環よりも小さな細孔を有するゼオライト又はゼオライト類似化合物を用いると、イソブチレンの細孔外への拡散が阻害されることによる分解や逐次酸化が増加し、イソブチレンの選択性が低下する。酸素10員環以上を有するゼオライト又はゼオライト類似化合物としては、 AlPO_4-11 （AEL）、EU-1（EUO）、フェリエライト（FER）、ヒューランダイト（HEU）、ZSM-11（MEL）、ZSM-5（MFI）、NU-87（NES）、シーター1（TON）、ウェイネベアイト（WEI）、 AlPO_4-5 （AFI）、 AlPO_4-31 （ATO）、ベータ（BEA）、CIT-1（CON）、X、Y、ホージャサイト（FAU）、グメリナイト（GME）、L（LTL）、モルデナイト（MOR）、ZSM-12（MTW）、オフタイト（OFF）、STA-1（SAO）、SAPO-37（FAU）、クローバライト（CLO）、VPI-5（VFI）、 AlPO_4-8 （AET）、CIT-5（CFI）及びUTD-1（DON）などが挙げられる。カッコ内は構造コードである。この中でも、細孔径や酸強度の観点からMFI、X、Y、BEAおよびFAUが好ましい。しかし、本発明におけるゼオライト及びゼオライト類似物質はこれ

らに限定されない。これらのゼオライト又はゼオライト類似物質の酸点プロトン、カチオンによりイオン交換する、もしくは、有機ケイ素化合物により不活性化処理することで、好適な触媒が得られる。

[0046] ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔は、1次元、2次元あるいは3次元に規則的に発達した細孔径が2 nmよりも小さいミクロ細孔である。規則性ミクロ細孔の有無は、透過型電子顕微鏡（TEM）などによる観察により確認することができる。

[0047] また、本発明の製造方法における触媒は、メソ多孔性シリカである。メソ多孔性シリカとは、メソポーラスシリカとも呼ばれ、細孔径2～50 nmの細孔が、1次元、2次元あるいは3次元に均一な大きさかつ規則的に発達したSi-O骨格からなる化合物である。規則性メソ細孔の有無は、TEMによる観察の他、窒素吸着法及びX線回折法によっても確認することができる。代表的なメソ多孔性シリカとしては、FSM-16、MCM-41、MCM-48、MCM-50及びSBA-15などが挙げられる。これらはシラノール基由来のOH基（Si-OH）を有しており、ゼオライト又はゼオライト類似物質よりも弱い酸性を示すことが知られている。メソ多孔性シリカが有する弱い酸点は、本発明における反応の進行には好適である。

[0048] 本発明においては、主にアセトンの二量化反応あるいは三量化反応を経由して、イソブチレンが生成される（図1）。アセトンのアルドール縮合によって生成するジアセトンアルコール及びメシチルオキシド、メシチルオキシドとアセトンとのアルドール縮合によって生成するホロン、及びホロンの1,6-マイケル付加によって生成するイソホロンの分解反応により、イソブチレンが生成する。このアセトンの自己縮合反応及び引き続く分解反応は非常に複雑であり、種々の反応経路が考えられるため、図1ではイソブチレン生成への寄与が大きいと考えられる経路を挙げた。

[0049] 本発明における酸点は、カチオンによりイオン交換されている、もしくは、有機ケイ素化合物により不活性化処理されている。アセトンのアルドール縮合反応はカチオン交換されたB酸点によって特に促進される。一般的に、

アルドール縮合反応は比較的弱い酸の他、塩基によっても進行し、強い酸が必須ではない。本発明におけるアセトンのアルドール縮合反応は、二量化及び三量化のどちらの反応経路においても鍵となる反応であり、イソブチレン生成にはカチオン交換されたB酸点は不可欠である。一方、L酸点では芳香族化や炭素析出などが促進される場合も多く、B酸点が存在せず、L酸点のみ存在する触媒を用いた場合には、イソブチレンはほとんど生成しない。

[0050] 本発明においては、規則的に発達したミクロ細孔あるいはメソ細孔という制御された空間内で反応が進行することにより、アセトンの縮合反応が三量化までに抑制され、それ以上の縮合による副反応が抑制されることにより、イソブチレン選択性及び収率の向上が可能となる。規則的な細孔空間を有さない触媒では、アセトン縮合度の制御が不十分であり、イソブチレン選択性及び収率は高くない。

[0051] 本発明においては、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔内に存在する酸点で反応が進行することが好ましく、細孔外に存在する酸点を除去することも性能向上には有効である。具体的には、シラン化剤を用いて、細孔外に存在する酸点を選択的に修飾する。さらに、本発明においては、ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔内において、イソブチレンの酸化、2量化などの好ましくない逐次反応を抑制するために、ゼオライト又はゼオライト類似物質の結晶の大きさを小さくすることで、細孔内での拡散を制御することも可能である。

[0052] 本発明におけるゼオライト又はゼオライト類似物質、メソ多孔体の製造方法には、特に制限はなく、一般的な金属酸化物や酸触媒の合成手法が適用できる。また、触媒の結晶性や粒子径を制御するために、水熱合成や常圧合成を適宜使い分けることができる。一般的に、ゼオライトやメソポーラスシリカのように規則性細孔を有する触媒は、pH、温度及び圧力などを制御して、テンプレートである界面活性剤と無機種（触媒前駆体）が自己組織的に集合した構造体を構築させた後、熱処理によりテンプレートが除去され、洗浄、イオン交換及び乾燥を適宜行なうことで調製される。この場合の細孔の大

きさや形状は、集合体生成条件、界面活性剤の炭素鎖長などで制御可能である。

[0053] 本発明におけるアセトンは、各種バイオマス原料から製造されたアセトンを原料として用いることができる。また、石油精製、化学工業で得られるクメン法フェノール製造の副生アセトンなどを用いても差し支えない。

[0054] 本発明におけるアセトンからイソブチレンを製造する方法は、気相反応が好適であり、反応器としては、固定床流通式反応器が用いられる。バッチ式及び連続式のいずれもが使用可能であるが、生産性を考慮すれば、連続式が好ましい。

[0055] 反応に用いる触媒の質量を W (kg-cat)、アセトンの流量を F (kg-アセトン/h) とする。 W/F は0.01h以上が好ましく、より好ましくは0.05h以上、さらに好ましくは0.1h以上である。また、 W/F は20以下が好ましく、より好ましくは15以下であり、さらに好ましくは10以下である。

[0056] 同伴させる流通ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン、空気、酸素及びこれらの混合ガスを用いることができる。

[0057] 反応温度は250℃以上が好ましく、より好ましくは300℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。また、反応温度は650℃以下が好ましく、より好ましくは600℃以下、さらに好ましくは550℃以下である。

[0058] 反応圧力は常圧で差し支えないが、背圧弁などを用いて、必要に応じて加圧することも可能である。

実施例

[0059] 以下、本発明において、実施例及び比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0060] (反応装置)

本実施例において、反応装置には固定床流通式触媒反応器を用いた。本実施例で使用した反応装置の概略を図3に示す。原料であるアセトンはマイクロフィーダー1から、同伴ガスである窒素(N_2)は N_2 ボンベ3から流量計

2を介して供給した。供給したアセトン、テープヒーター4による加熱部分（100℃）において気化し、触媒を充填した固定床流通式反応器5に導入した。固定床流通式反応器5には、電気炉6及び熱電対7を備え付けた。固定床流通式反応器5の出口部分もテープヒーター8により加熱し（100℃）、ガス状の原料及び生成物を恒温槽9（140℃）及びガスクロマトグラフ10に導入して分析した。分析ガス以外はパージバルブ11から排気した。

[0061] （有機ケイ素化合物処理装置）

本実施例において使用した有機ケイ素化合物処理装置の概略を図26に示す。N₂ポンプ12と空気ポンプ13は三方バルブ14を介して連結されて、流量計15により流量を調節した。気化装置16には有機ケイ素化合物（液体）が充填された。気化装置16及び有機ケイ素化合物の流路にはテープヒーター19が巻かれ、気化装置16の加熱と有機ケイ素化合物の流路内での凝縮防止に用いられた。流量計15及び気化装置16と、熱電対20及び電気炉21を備え付けた管型焼成炉とは、六方バルブ17を介して連結された。管型焼成炉内にはガラス製焼成管が保持され、ゼオライト層22が充填された。また、管型焼成炉は断熱材23により覆われている。六方バルブ17を切り替えることで、管型焼成炉に導入されるガスが気化装置16を経由するか否かを選択可能となる。本処理はN₂ガス流通下で行われ、N₂ガスを気化装置16に経由させ、該N₂ガスで加熱された有機ケイ素化合物（80℃）をバブリングすることで、有機ケイ素化合物がN₂ガスに同伴された。該有機ケイ素化合物を伴うN₂ガスは管型焼成炉内のガラス製焼成管に導入され、100℃に加熱されたゼオライト層22への化学吸着（30分）が行われた。その後放冷し、六方バルブ17を切り替えてN₂ガスを気化装置16不経由で流通させ系内をパージした。

[0062] その後、再びゼオライト層22を100℃に保持して、2度目の化学吸着を行った。なお、2度目の化学吸着の前にゼオライト層22をかき混ぜ、より均一に化学吸着が行われるようにした。2度の化学吸着の後、六方バルブ

17を気化装置16不経由に切り替え、N₂流通下でゼオライト層22を550℃まで昇温し、そのまま1.5時間焼成処理を行い、有機ケイ素化合物を酸点上で分解した。さらに、六方バルブ17はそのまま三方バルブ14を空気側に切り替え、500℃のまま1.5時間焼成処理を行い、分解したケイ素化合物に含まれる炭素分を除去した。これら一連の操作をさらに2回繰り返した。

[0063] (原料及び生成物の分析)

原料及び生成物の分析は、ガスクロマトグラフ(GC)法で行った。

[0064] 原料であるアセトンをA(モル)、GC法により求められた残存アセトンをB(モル)とした場合、アセトンの転化率C(%)は以下のように表される。

[0065] $C(\%) = 100 \times (A - B) / A$

また、GCにより検出された各生成物のモル数をD(n)(モル)とした場合、各生成物の選択率S(n)(%)は以下のように表される。D(n)は、目的生成物であるイソブチレンの炭素数4を基準として換算した。

[0066] $S(n)(\%) = 100 \times D(n) / (A - B)$

GC法により検出され同定された生成物は、オレフィン(エチレン、プロピレン、イソブチレン)の他、酢酸、パラフィン、芳香族化合物(ベンゼン、トルエン、キシレン)であり、不明成分は合算しその他とした。

[0067] 炭素析出反応により析出し、反応後の触媒上に残存する炭素成分(コーク)の分析は、熱重量分析(TG)により行った。

[0068] [実施例1]

(触媒調製)

・テンプレート除去

テンプレート含有Na型ベータ型ゼオライト(商品名:「HSZ-930 NHA」、東ソー株式会社製、略号:BEA、SiO₂/Al₂O₃=27)を、空气中で、350℃まで毎分0.9℃で昇温して7時間保持した後、引き続いて500℃まで毎分0.83℃で昇温し、48時間保持して、テンプレ

ートを除去した。

[0069] ・イオン交換処理

テンプレートを除去したNa型ベータ型ゼオライト（Na型BEA）10 gを、蒸留水150 mlに分散し、硝酸アンモニウム（ NH_4NO_3 ）10 gを添加して、100℃で3時間加熱還流した。還流終了後、蒸留水で洗浄し風乾した。この操作を合計3回行い、アンモニア型BEA（ $\text{NH}_4\text{-BEA}$ ）を得た。ここで、2回目及び3回目の操作における NH_4NO_3 量はそれぞれ15 g及び20 gとした。さらに、得られた $\text{NH}_4\text{-BEA}$ 5 gを蒸留水50 mlに分散し、硝酸ナトリウム（ NaNO_3 ）を添加して、100℃で3時間加熱還流し、イオン交換処理を合計3回行った。ここで、用いた NaNO_3 の量は、1回目：2.5 g、2回目：3.0 g及び3回目：5.0 gとした。

[0070] ・触媒焼成

500℃で2時間空気焼成し、Na型BEA（ Na-BEA ）を得た。アンモニアTPDにより求めた Na-BEA の酸点の量及び強度分布を図4に示した。

[0071] （反応評価）

前記 Na-BEA 0.7 gを触媒とし、 $W/F=0.5$ （h）でアセトン进行供給し、同伴ガスとして N_2 ガスを毎分60 cc（ $0.0036\text{ m}^3/\text{h}$ ）で供給し、500℃において反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図5（a）に示した。また、反応時間に対するオレフィン組成を図5（b）に示した。

[0072] [実施例2]

（触媒調製）

・イオン交換処理

実施例1の $\text{NH}_4\text{-BEA}$ 5 gを蒸留水50 mlに分散し、硝酸カリウム（ KNO_3 ）を添加して、イオン交換処理を合計3回行った。ここで、用いた KNO_3 の量は、1回目：2.5 g、2回目：3.0 g及び3回目：5.0 gとした。硝酸カリウム（ KNO_3 ）を用いたこと以外は実施例1と同様にして行

った。

[0073] ・触媒焼成

実施例 1 と同様にして焼成し、K 型 B E A (K-B E A) を得た。アンモニア T P D により求めた K-B E A の酸点の量及び強度分布を図 4 に示した。

[0074] (反応評価)

K-B E A を触媒として用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率(カッコ内)を図 6 に示した。

[0075] [実施例 3]

(反応評価)

反応温度を 550℃としたこと以外は、実施例 2 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率(カッコ内)を図 7 に示した。

[0076] [実施例 4]

(反応評価)

W/F を 0.75 としたことは、実施例 2 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率(カッコ内)を図 8 に示した。

[0077] [実施例 5]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸セシウム(CsNO_3)を用いたことは実施例 2 と同様にして行った。

[0078] ・触媒焼成

実施例 2 と同様にして焼成し、C s 型 B E A (C s-B E A) を得た。アンモニア T P D により求めた C s-B E A の酸点の量及び強度分布を図 4 に示した。

[0079] (反応評価)

Cs-BEAを触媒として用いたこと以外は実施例1と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物収率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率（カッコ内）を、図9に示した。

[0080] [実施例6]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸マグネシウム6水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いたこと以外は実施例2と同様にして行った。

[0081] ・触媒焼成

実施例2と同様にして焼成し、Mg型BEA (Mg-BEA) を得た。

[0082] (反応評価)

Mg-BEAを触媒として用いたこと以外は実施例1と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率（カッコ内）を図10に示した。

[0083] [実施例7]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸カルシウム4水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用いたこと以外は実施例2と同様にして行った。

[0084] ・触媒焼成

実施例2と同様にして焼成し、Ca型BEA (Ca-BEA) を得た。

[0085] (反応評価)

Ca-BEAを触媒として用いたこと以外は実施例1と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率（カッコ内）を図11に示した。

[0086] [実施例 8]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして行った。

[0087] ・触媒焼成

実施例 2 と同様にして焼成し、 Sr 型 BEA (Sr-BEA) を得た。

[0088] (反応評価)

Sr-BEA を触媒として用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率 (カッコ内) を図 12 に示した。

[0089] [実施例 9]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸ランタン 6 水和物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして行った。

[0090] ・触媒焼成

実施例 2 と同様にして焼成し、 La 型 BEA (La-BEA) を得た。

[0091] (反応評価)

La-BEA を触媒として用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率 (カッコ内) を図 13 に示した。

[0092] [実施例 10]

(触媒調製)

・イオン交換処理

硝酸セリウム 6 水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いたこと以外は実

施例 2 と同様にして行った。

[0093] ・触媒焼成

実施例 2 と同様にして焼成し、Ce 型 BEA (Ce-BEA) を得た。

[0094] (反応評価)

Ce-BEA を触媒として用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率 (カッコ内) を図 14 に示した。

[0095] [実施例 11]

(触媒調製)

・イオン交換処理

市販の H-ZSM-5 (ズードケミー触媒株式会社製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$)、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、イオン交換を行い、Na 型 ZSM-5 (Na-ZSM-5) を得た。

[0096] (反応評価)

Na-ZSM-5 0.5 g を用いて、 $W/F = 0.35$ 、反応温度を 450°C としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときのアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率 (カッコ内) を図 15 に示した。

[0097] [実施例 12]

(触媒調製)

臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 5.45 g を蒸留水 300 g に加え、 35°C で溶解させ、 0.05 mol/L の CTAB 水溶液とした。該溶液に、28 質量% アンモニア水 21.0 g を加えた。この溶液を攪拌しながら、テトラエトキシシラン (TEOS) 17.5 g を 10 分かけて添加した。TEOS 添加終了後、45 分間攪拌した。該溶液をオートクレーブに入れて、 100°C で 72 時間、水熱合成を行った。水熱合成終了後、オ

ートクレーブを1時間、室温で放置した。内容物を取り出し、遠心分離により固形分であるCTAB含有MCM-41を沈降させた後、蒸留水を用いて洗浄した。さらに、得られたCTAB含有MCM-41を、10質量%の硝酸アンモニウム水溶液100gに分散し、70～80℃で1時間ほど処理した。この操作を3回繰り返した後、蒸留水により洗浄し、風乾した。CTAB含有MCM-41の粒径を300～500 μ mにそろえた後、540℃で24時間焼成（540℃までは12時間かけて昇温）を行い、MCM-41を得た。

[0098] (反応評価)

前記MCM-41を触媒として用いたこと以外は実施例2と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図16(a)に示した。また、反応時間に対するオレフィン組成を図16(b)に示した。

[0099] [比較例1]

(触媒調製)

・テンプレート除去

実施例1と同様にして行った。

[0100] ・イオン交換処理

テンプレートを除去したNa型BEA10gを、蒸留水150mlに分散し、硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)10gを添加して、100℃で3時間加熱還流した。還流終了後、蒸留水で洗浄し風乾した。この操作を合計3回行い、アンモニア型BEA(NH_4 -BEA)を得た。ここで、2回目及び3回目の操作における NH_4NO_3 量はそれぞれ15g及び20gとした。

[0101] ・触媒焼成

NH_4 -BEAを500℃で2時間空気焼成し、プロトン型BEA(H-BEA)を得た。アンモニアTPDにより求めたH-BEAの酸点の量及び強度分布を図4に示した。

[0102] (反応評価)

H-BEAを触媒として用いたこと以外は実施例1と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図17(a)に示した。また、反応時間に対するオレフィン組成を図17(b)に示した。

[0103] [比較例2]

(反応評価)

実施例11のH-ZSM-5を触媒として用いたこと以外は、実施例11と同様にして反応評価を行った。このときのアセトン転化率、生成物選択率及び生成オレフィン中のイソブチレン選択率(カッコ内)を図18に示した。

[0104] [比較例3]

(反応評価)

市販のチタニア(TiO_2 、アナターゼ型、和光純薬工業株式会社製)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして反応評価を行った。このときのアセトン転化率と生成物選択率を図19に示した。

[0105] [実施例13]

(触媒調製)

・テンプレート除去

テンプレート含有Na型ベータ型ゼオライト(商品名:「HSZ-930 NHA」、東ソー株式会社製、略号:BEA、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=27$)を、空气中で、350℃まで毎分0.9℃で昇温して7時間保持した後、引き続いて500℃まで毎分0.83℃で昇温し、48時間保持して、テンプレートを除去した。

[0106] ・イオン交換処理

テンプレートを除去したNa型ベータ型ゼオライト(Na型BEA)10gを、蒸留水150mlに分散し、硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)10gを添加して、100℃で3時間加熱還流した。還流終了後、蒸留水で洗浄し風乾した。この操作を合計3回行い、アンモニア型BEA(NH_4 -BEA)

を得た。ここで、2回目及び3回目の操作における NH_4NO_3 量はそれぞれ15 g及び20 gとした。

[0107] ・触媒焼成

前記 $\text{NH}_4\text{-BEA}$ を500°Cにおいて2時間空気焼成することで、プロトン型BEA（H-BEA）を得た。アンモニアTPDにより求めたH-BEAの酸点の量及び強度分布を図27に示す。

[0108] ・有機ケイ素化合物による酸点の不活性化処理

前記処理で得られたH-BEA 1.0 gを前記図26に示す有機ケイ素化合物処理装置のガラス製焼成管に充填し、石英ウールで固定した。40 ml/minの空気流通下、550°Cまで昇温し、550°Cで1時間保持した。その後、流通ガスを N_2 ガスに切り替えて100°Cまで放冷した。焼成炉が100°Cに安定した後、 N_2 ガスにジエトキシメチルシラン（東京化成工業株式会社製、略号：DEMS）を80°Cで気化装置16から同伴させ、H-BEAにDEMSを化学吸着させた。30分後気化装置16を放冷し、40°C以下になった時点で焼成管も放冷した。焼成管を取り出し、軽く振とうしてゼオライト層22をかき混ぜた後、再び焼成管を焼成炉に保持し、 N_2 ガスを流通して100°Cに加熱し、DEMSの化学吸着を繰り返した。その後、550°Cで1.5時間 N_2 ガス下焼成の後、引き続いて550°Cで1.5時間空気焼成した。さらに、これら一連の処理を2回繰り返して、DEMS処理したBEAゼオライト（DEMS-BEA）を得た。アンモニアTPDにより求めたDEMS-BEAの酸点の量及び強度分布を図27に示す。

[0109] （反応評価）

前記DEMS-BEAを触媒として用いたこと以外は実施例1と同様にし、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図28（a）に示した。また、反応時間に対するオレフィン組成を図28（b）に示した。TGから求めた反応後のDEMS-BEA上に残存する析出コーク量は、反応に用いたDEMS-BEAの質量に対して、10%であった。

[0110] [実施例 1 4]

(触媒調製)

有機ケイ素化合物として、フェニルシラン（東京化成工業株式会社製、略号：PS）を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして触媒を調製し、PS 処理した BEA ゼオライト（PS-BEA）を得た。アンモニア-TPD により求めた PS-BEA の酸点の量及び強度分布を図 2 7 に示す。

[0111] (反応評価)

触媒として PS-BEA を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図 2 9 (a) に示す。また、反応時間に対するオレフィン組成を図 2 9 (b) に示す。TG から求めた反応後の PS-BEA 上に残存する析出コーク量は、反応に用いた PS-BEA の質量に対して、7.4% であった。

[0112] [実施例 1 5]

(触媒調製)

実施例 1 3 と同様の方法で得られた H-BEA を 40 ml/min の N₂ 流通条件で水蒸気を分圧 10.1 kPa で供給し、500℃ で 3 時間水蒸気処理した。その後、ゼオライト骨格外に存在するアルミニウムを除去するために、実施例 1 3 と同様の方法で NH₄-BEA へとイオン交換した後、500℃ で 2 時間空気焼成を行い、脱アルミニウム (Al) 処理した BEA ゼオライト (脱 Al-BEA) を得た。得られた脱 Al-BEA に実施例 1 と同様の方法で DEMS 処理を行い、DEMS 処理した脱 Al-BEA ゼオライト (DEMS-脱 Al-BEA) を得た。

[0113] (反応評価)

触媒として DEMS-脱 Al-BEA を用いたこと以外は実施例 1 3 と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図 3 0 (a) に示す。また、反応時間に対するオレフィン組成を図 3 0 (b) に示す。TG から求めた反応後の DEMS-脱 Al-BEA 上に残存する析出コーク量は、反応に用いた DEMS-脱 Al-BEA

の質量に対して、10%であった。

[0114] [比較例4]

(触媒調製)

有機ケイ素化合物として、ジフェニルメチルシラン（東京化成工業株式会社製、略号：DPMS）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして触媒を調製し、DPMS処理したBEAゼオライト（DPMS-BEA）を得た。アンモニア-TPDにより求めたDPMS-BEAの酸点の量及び強度分布を図27に示す。

[0115] (反応評価)

触媒としてDPMS-BEAを用いたこと以外は実施例1と同様にして、反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図31(a)に示す。また、反応時間に対するオレフィン組成を図31(b)に示す。TGから求めた反応後のDPMS-BEA上に残存する析出コーク量は、用いたDPMS-BEAの質量に対して、36%であった。

[0116] [参考例1]

(反応評価)

触媒として実施例1の方法で調製したH-BEAを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応評価を行った。このときの反応時間に対するアセトン転化率と生成物選択率を図32(a)に示す。また、反応時間に対するオレフィン組成を図32(b)に示す。TGから求めた反応後のH-BEA上に残存する析出コーク量は、用いたH-BEAの質量に対して、53%であった。

[0117] 前記実施例13～15、比較例4、参考例1における析出コーク量の結果を表1に示す。

[0118]

[表1]

	触媒	ゼオライト		有機ケイ素化合物	析出コーク量 (%)
		種類	アパーチャー径(nm)		
実施例13	DEMS-BEA	BEA	0.64 × 0.76	DEMS	10
実施例14	PS-BEA			PS	7.4
実施例15	脱Al-DEMS-BEA			DEMS	10
比較例4	DPMS-BEA			DPMS	36
参考例1	H-BEA			-	53

符号の説明

- [0119] 1 マイクロフィーダー（アセトン供給用）
- 2 流量計
- 3 N₂ポンベ
- 4 テープヒーター
- 5 固定床流通式触媒反応器（触媒充填）
- 6 電気炉
- 7 熱電対
- 8 テープヒーター
- 9 恒温槽
- 10 ガスクロマトグラフ（GC）
- 11 パージバルブ
- 12 N₂ポンベ
- 13 空気ポンベ
- 14 三方バルブ
- 15 流量計
- 16 気化装置（有機ケイ素化合物供給用）
- 17 六方バルブ
- 18 排気口
- 19 テープヒーター
- 20 熱電対
- 21 電気炉

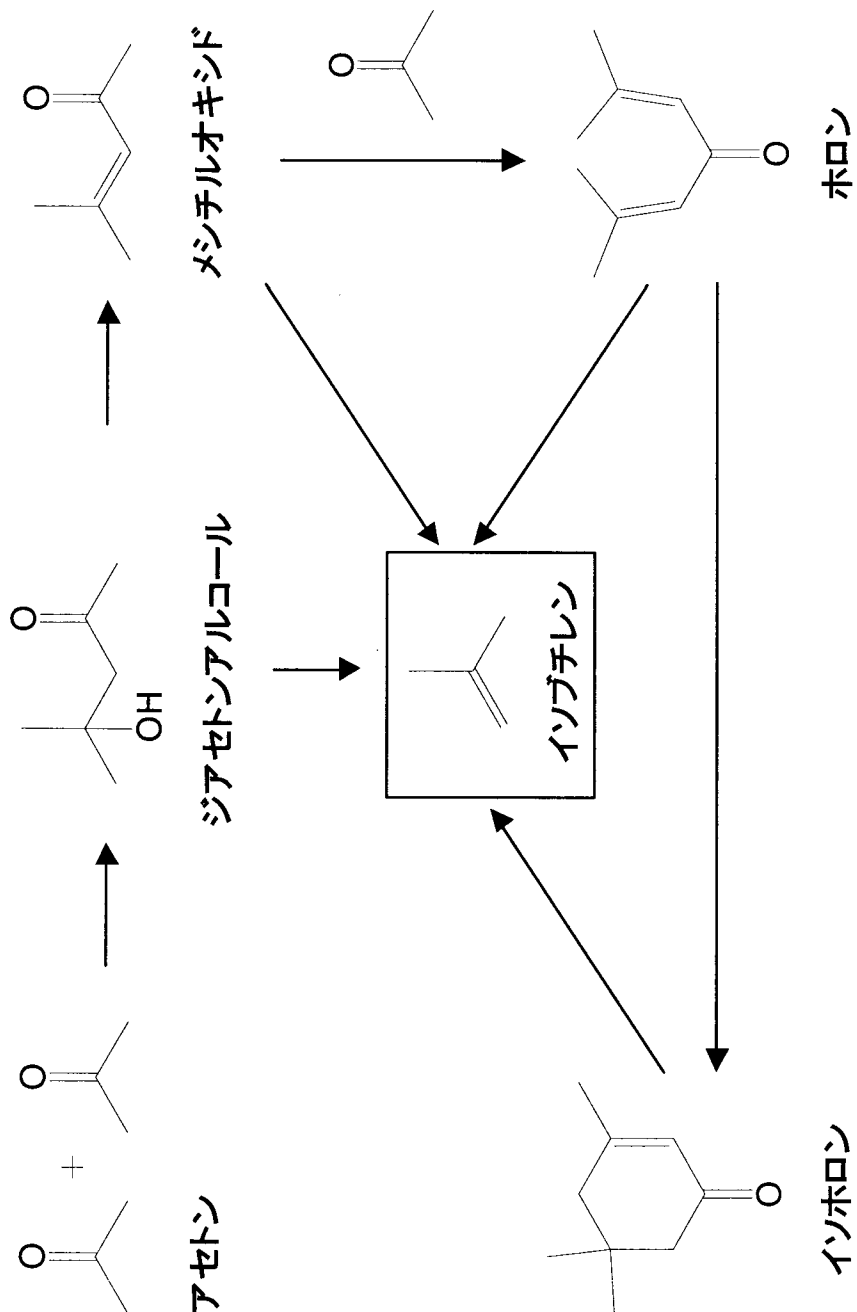
2 2 ゼオライト層（ガラス製焼成管内）

2 3 断熱材

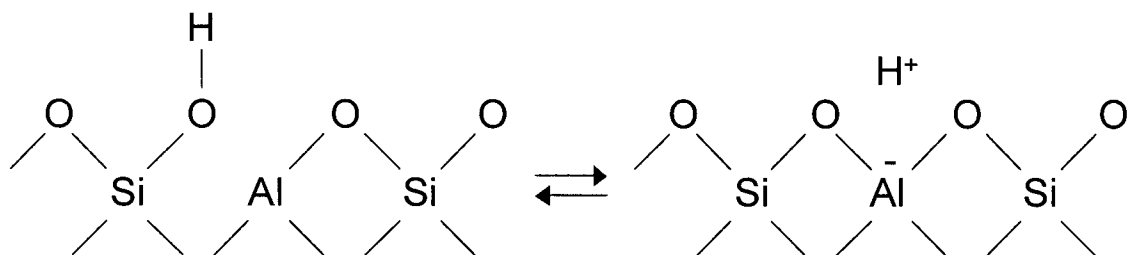
請求の範囲

- [請求項1] カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト、カチオンによりイオン交換された酸点を有するゼオライト類似物質及びメソ多孔性シリカより選ばれる少なくとも一つの化合物を触媒として用いることを特徴とするアセトンからイソブチレンを製造する方法。
- [請求項2] ゼオライト又はゼオライト類似物質のうち、該ゼオライト又はゼオライト類似物質の細孔径よりも小さな分子サイズを有する有機ケイ素化合物により酸点を不活性化処理したゼオライト又はゼオライト類似物質を触媒として用いることを特徴とするアセトンからイソブチレンを製造する方法。
- [請求項3] 前記有機ケイ素化合物がメチルジエトキシシラン又はフェニルシランであることを特徴とする請求項2に記載のアセトンからイソブチレンを製造する方法。
- [請求項4] 前記ゼオライトがベータ型ゼオライト又はMFI型ゼオライトであることを特徴とする請求項1から3いずれか1項に記載のアセトンからイソブチレンを製造する方法。
- [請求項5] 前記アセトンがバイオマスを原料として製造されたアセトンであることを特徴とする請求項1から4いずれか1項に記載のアセトンからイソブチレンを製造する方法。

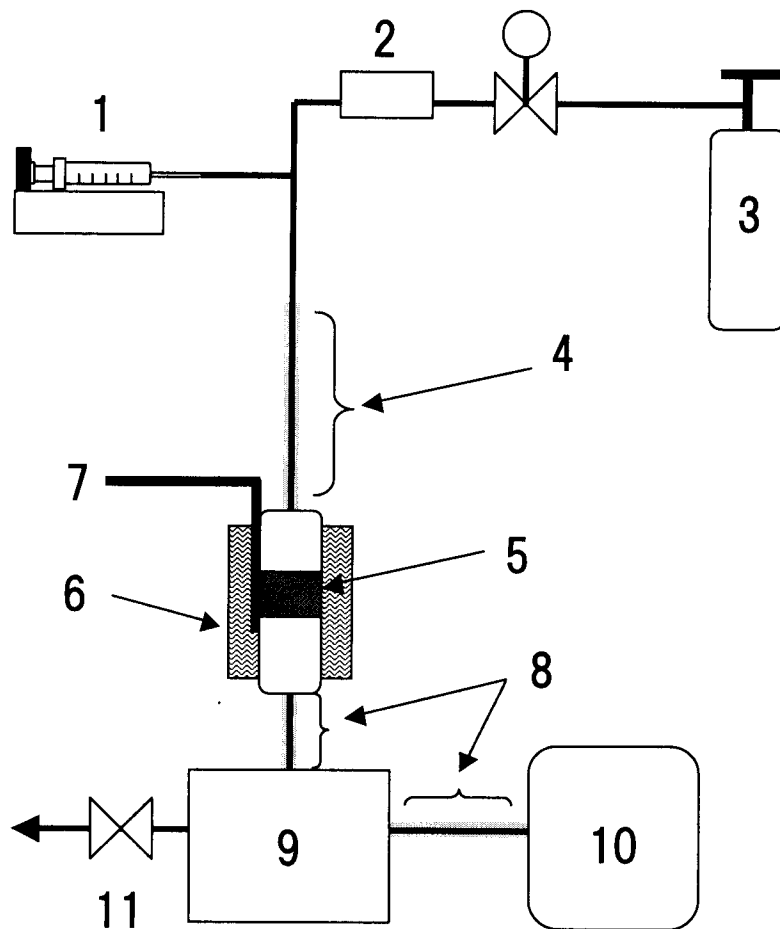
[図1]



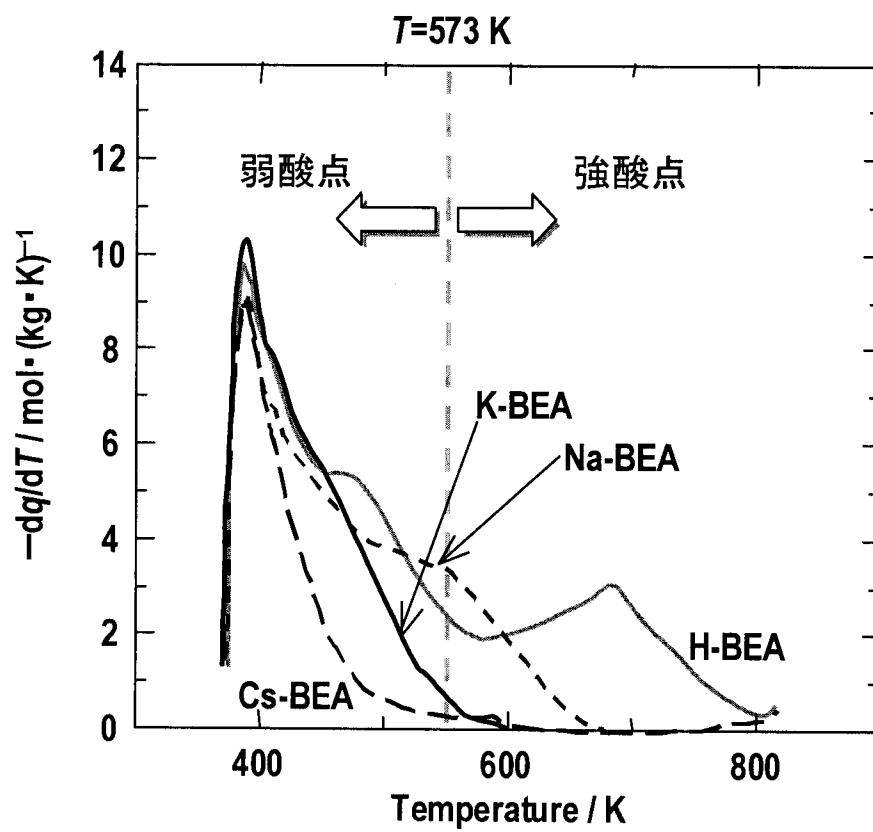
[図2]



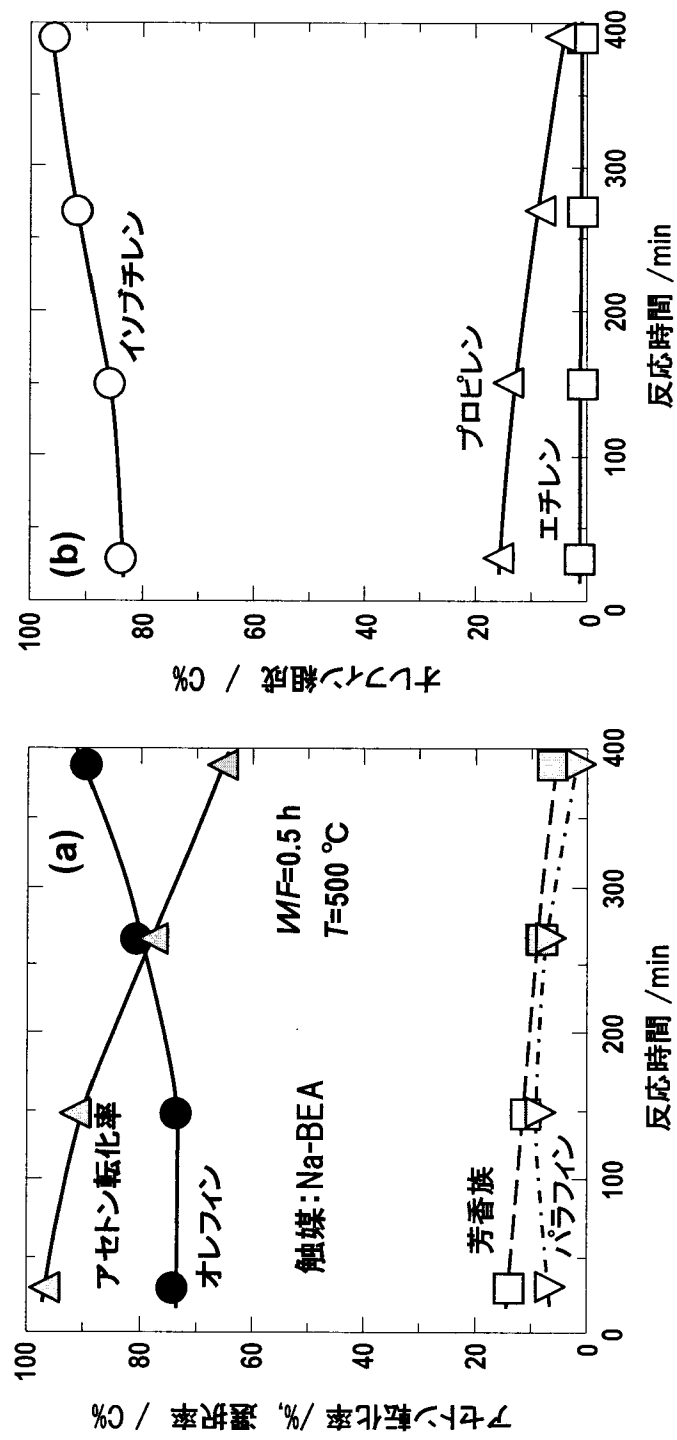
[図3]



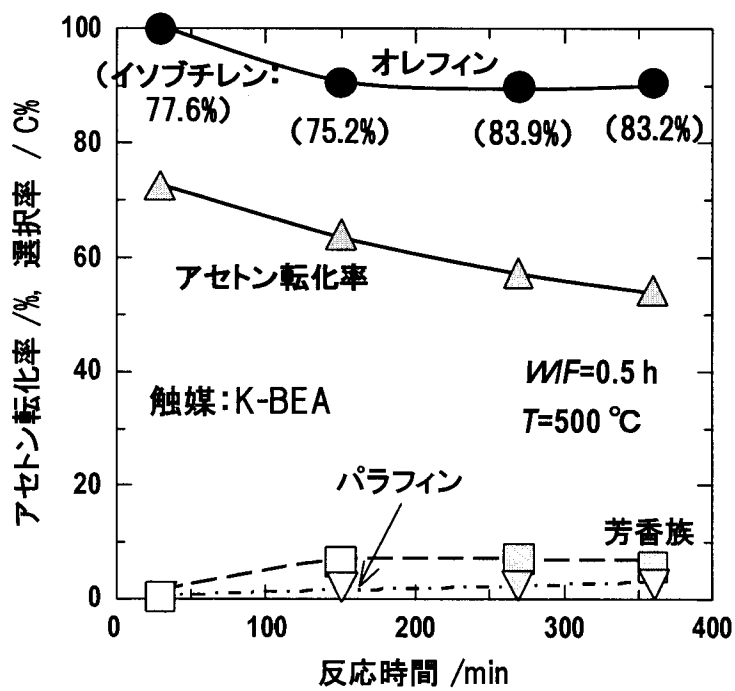
[図4]



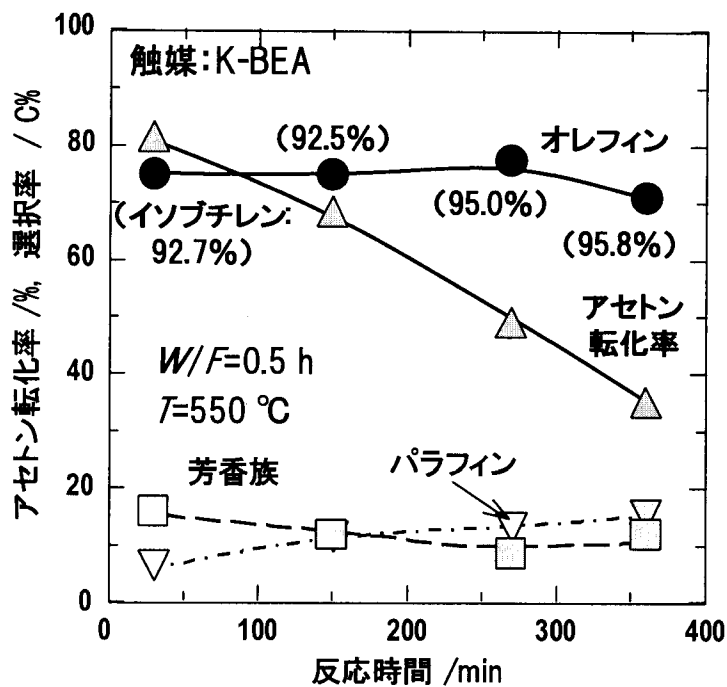
[図5]



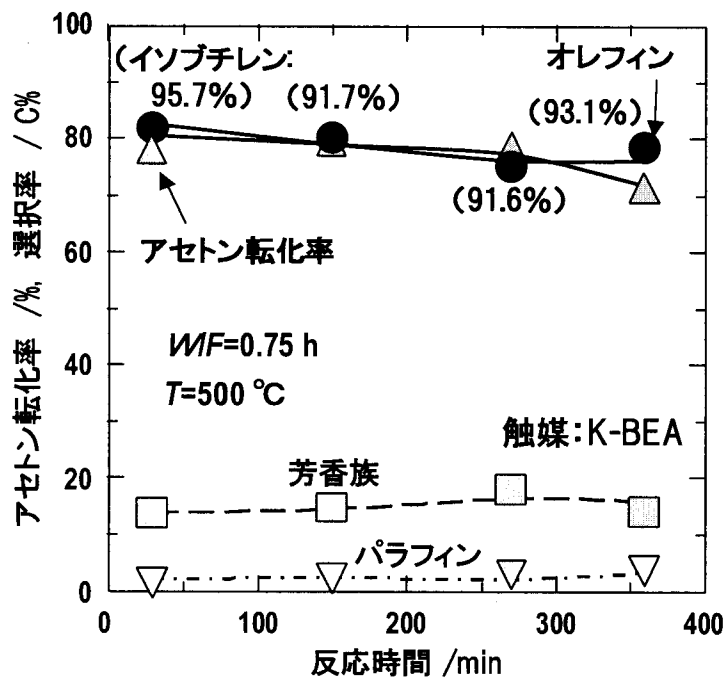
[図6]



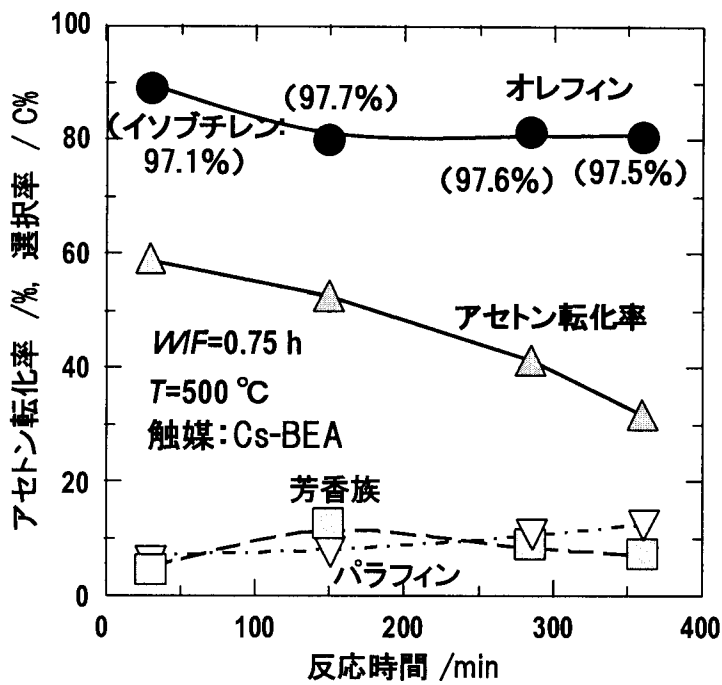
[図7]



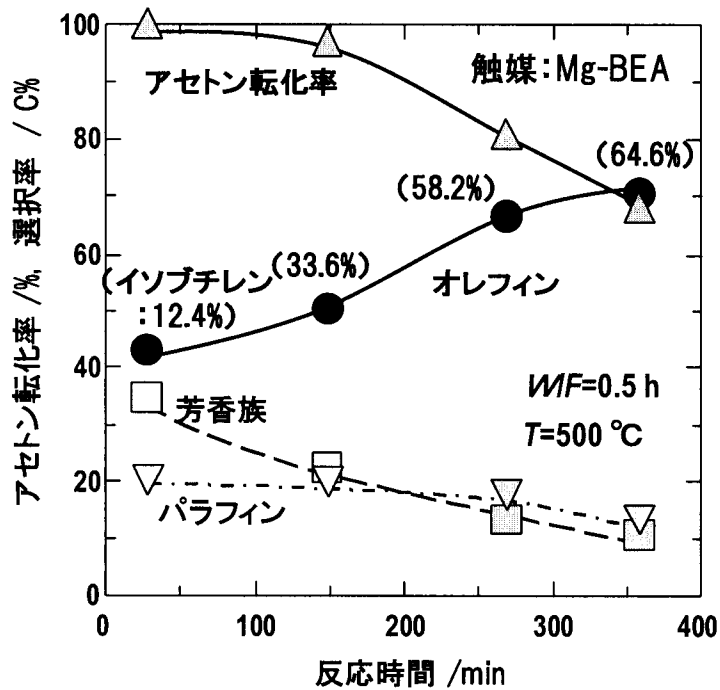
[図8]



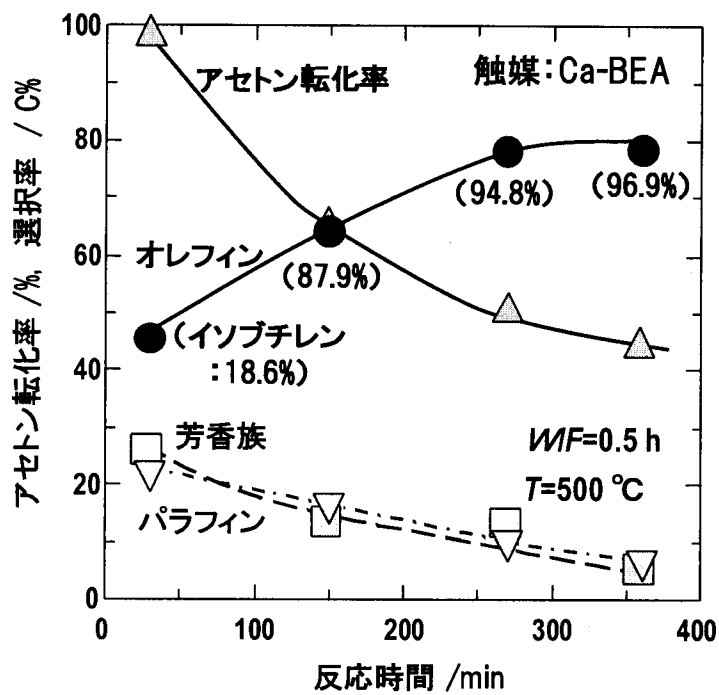
[図9]



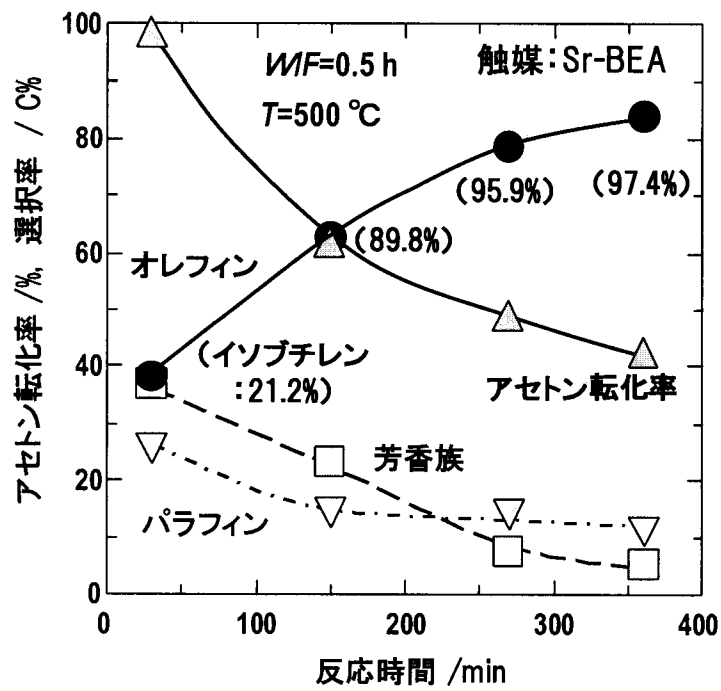
[図10]



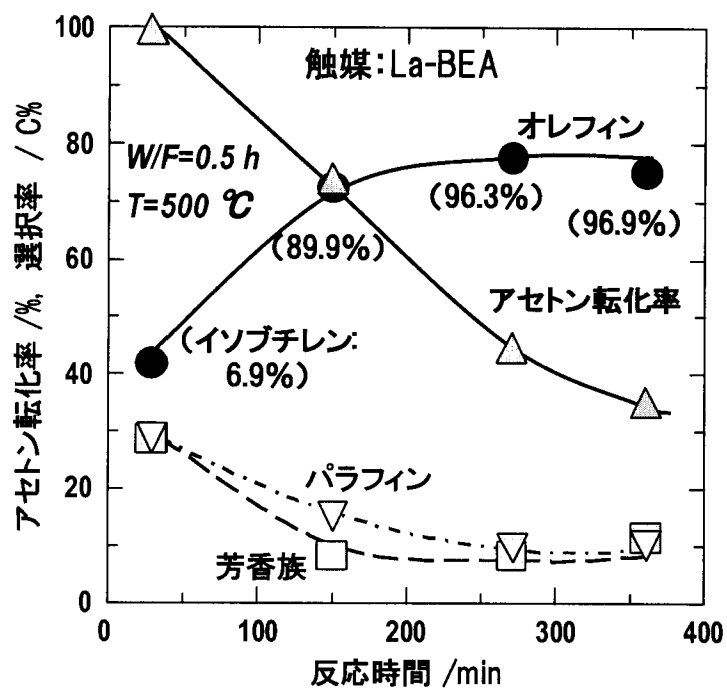
[図11]



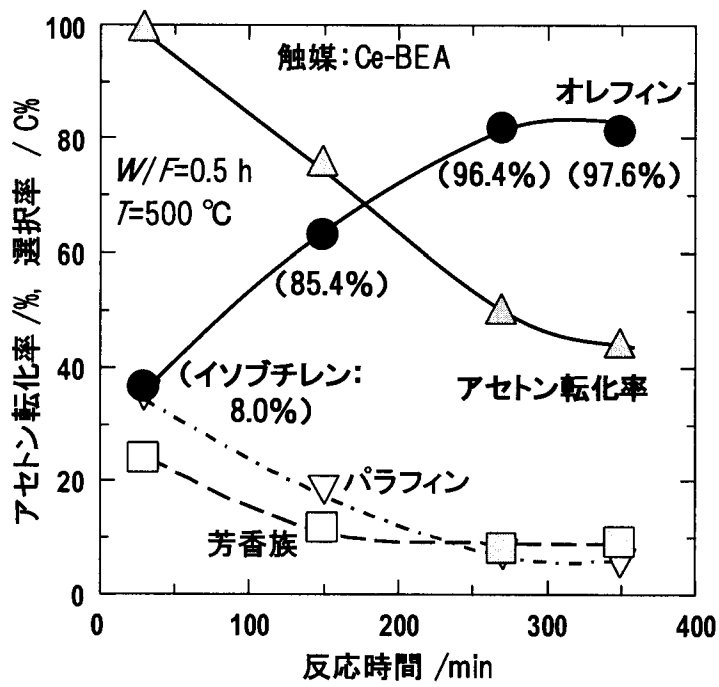
[図12]



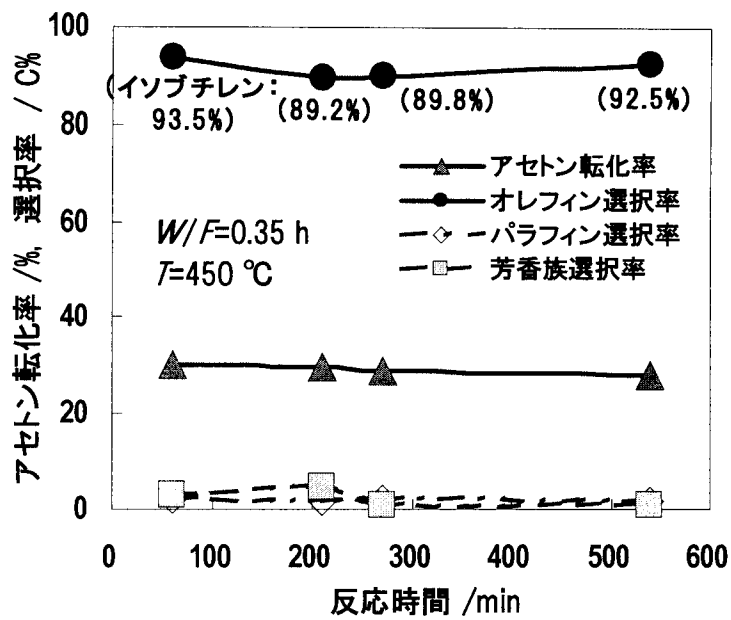
[図13]



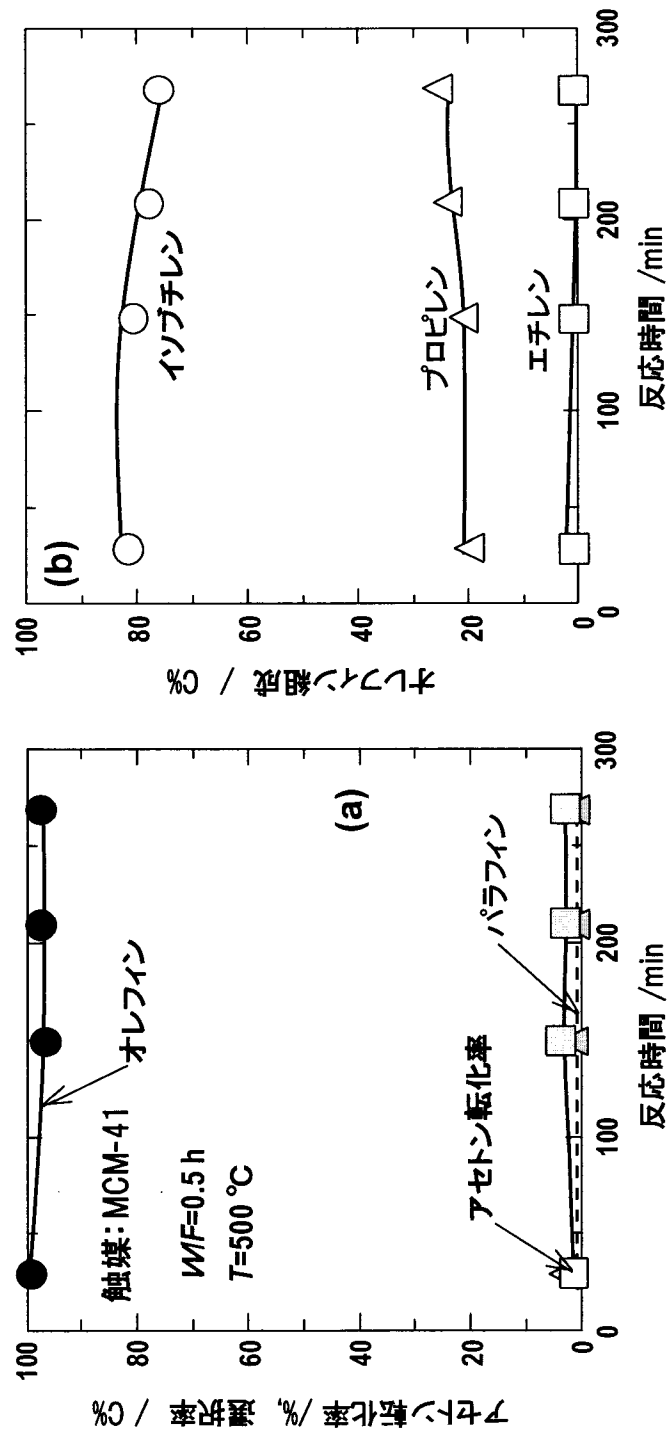
[図14]



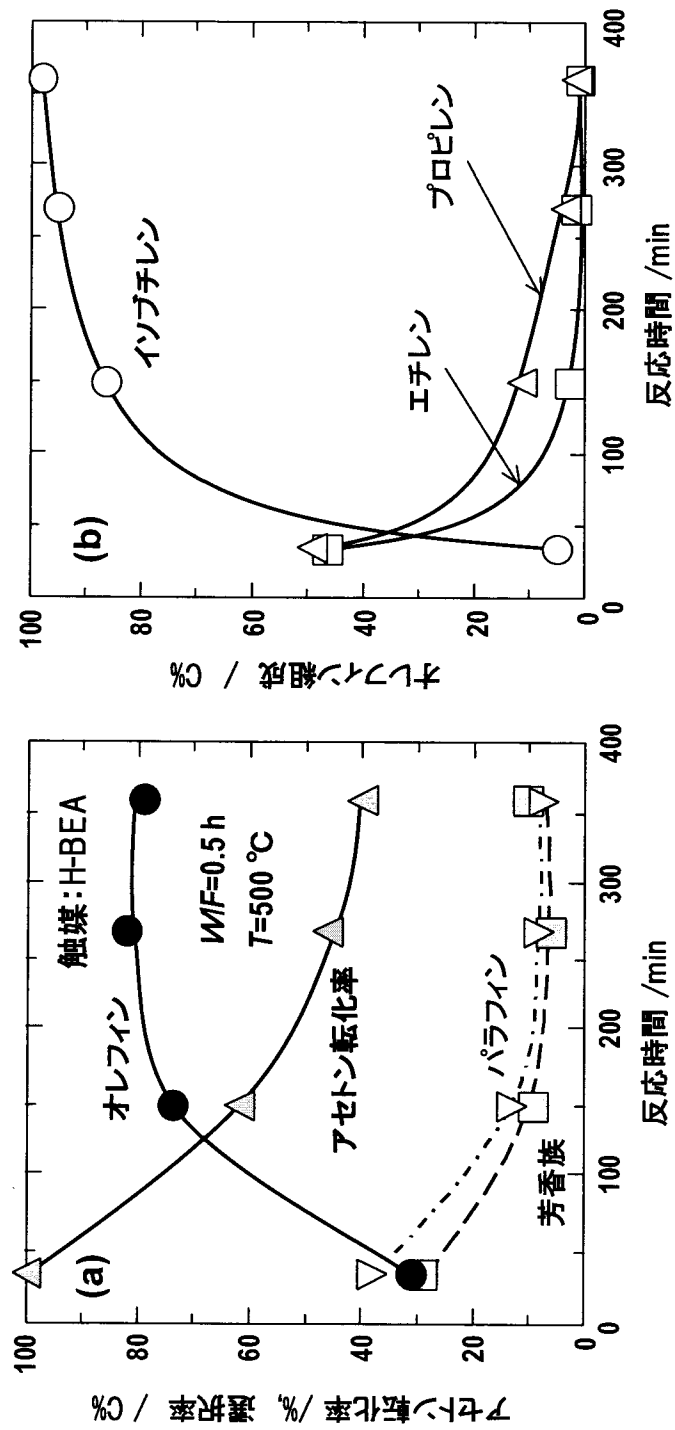
[図15]



[図16]

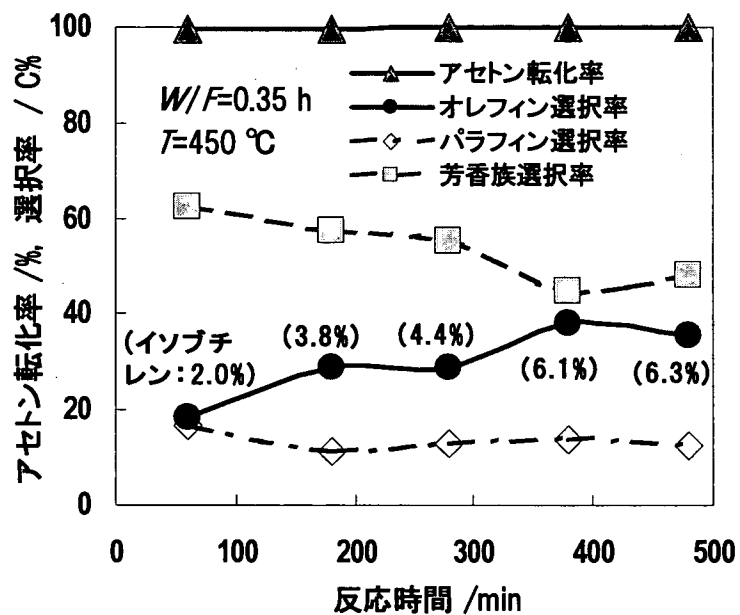


[図17]

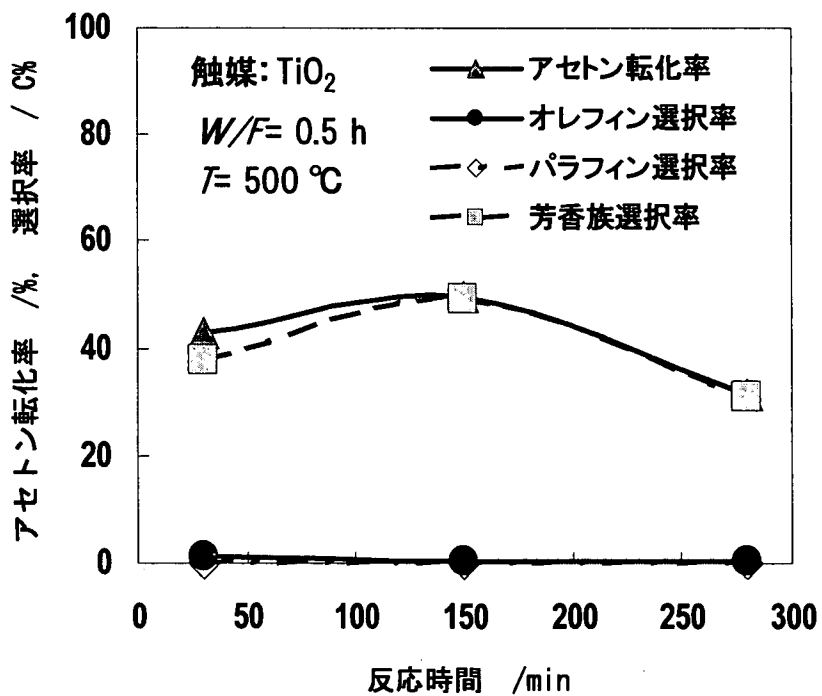


11/21

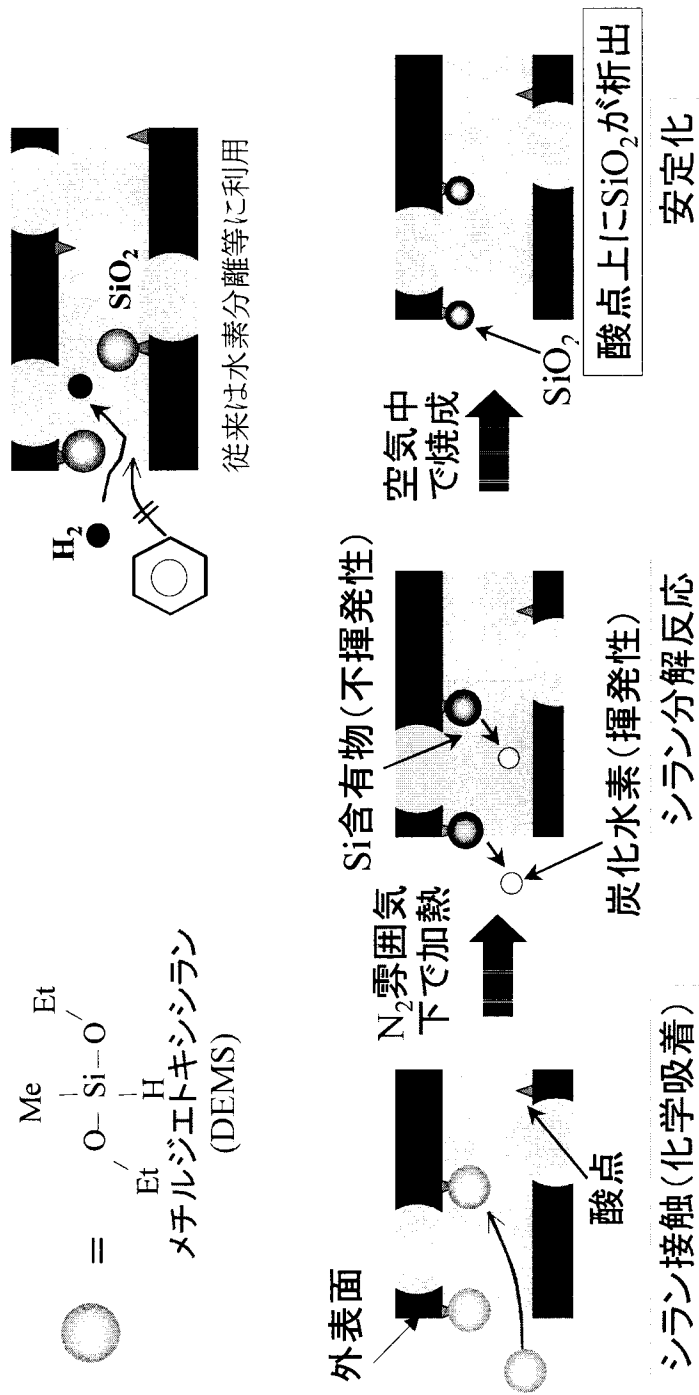
[図 18]



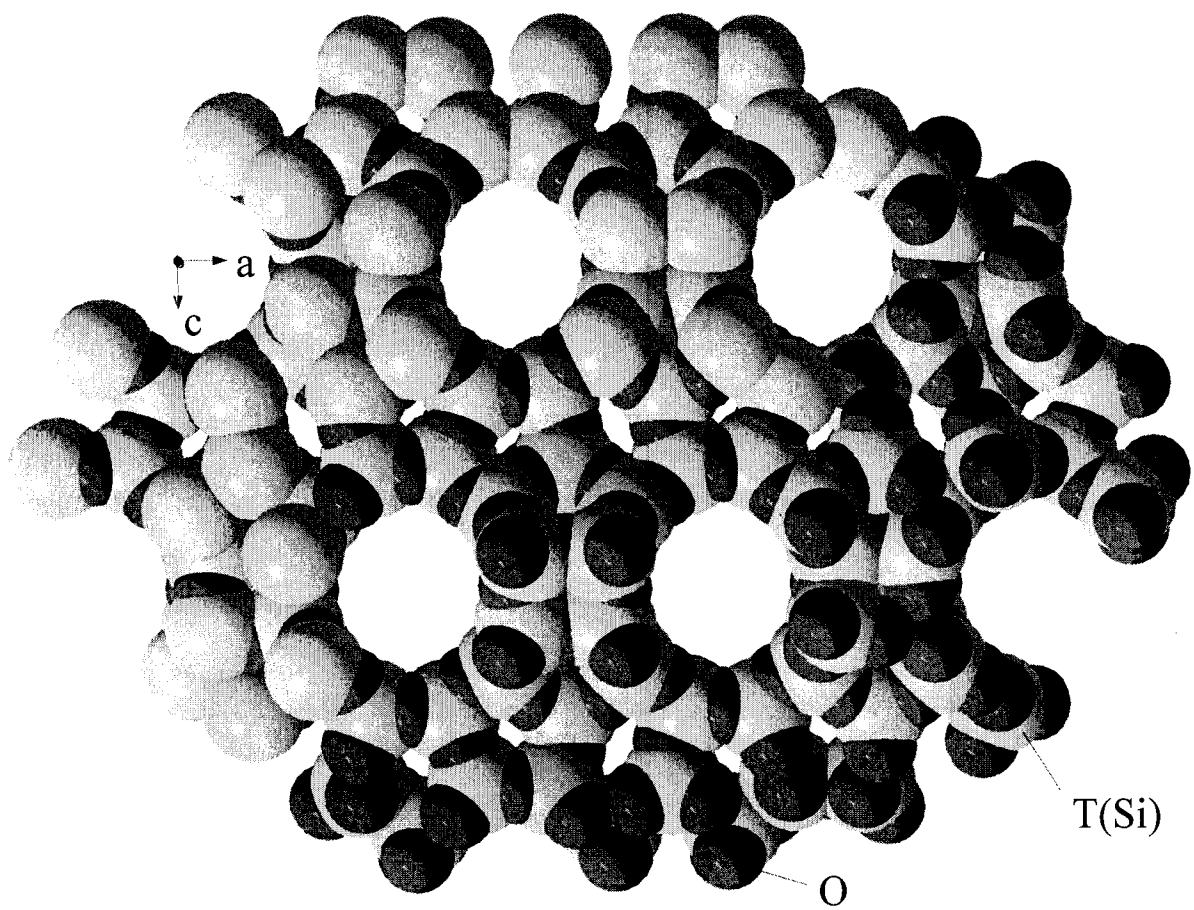
[図 19]



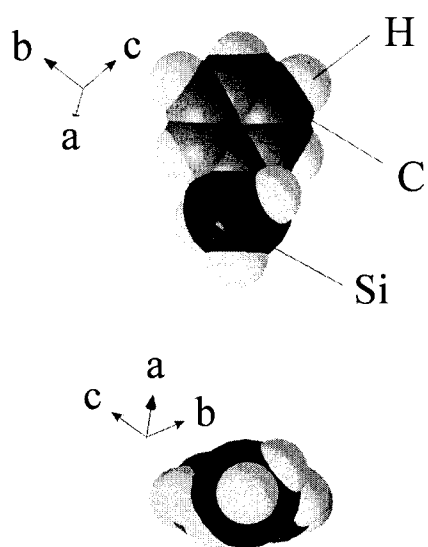
[図20]



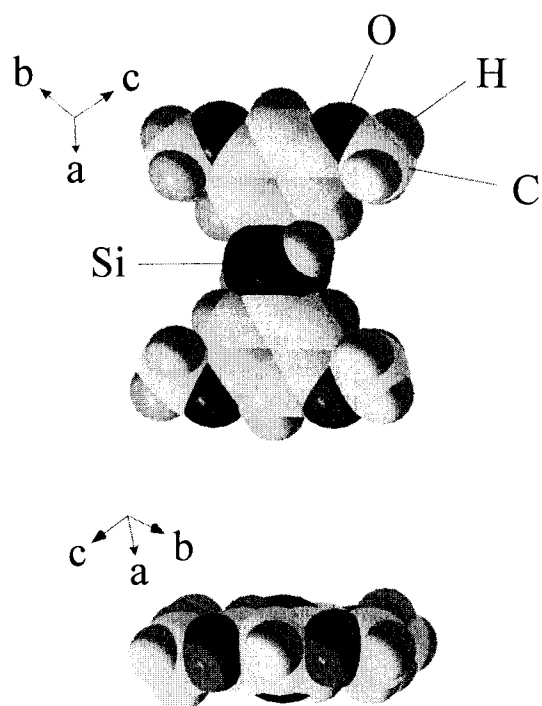
[図21]



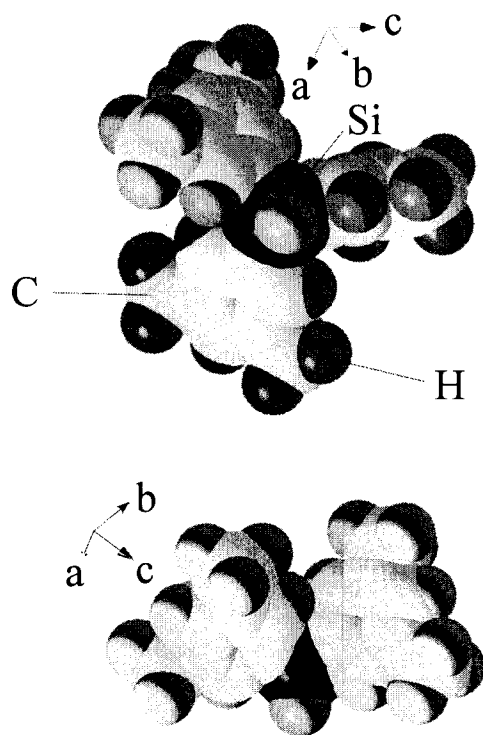
[図22]



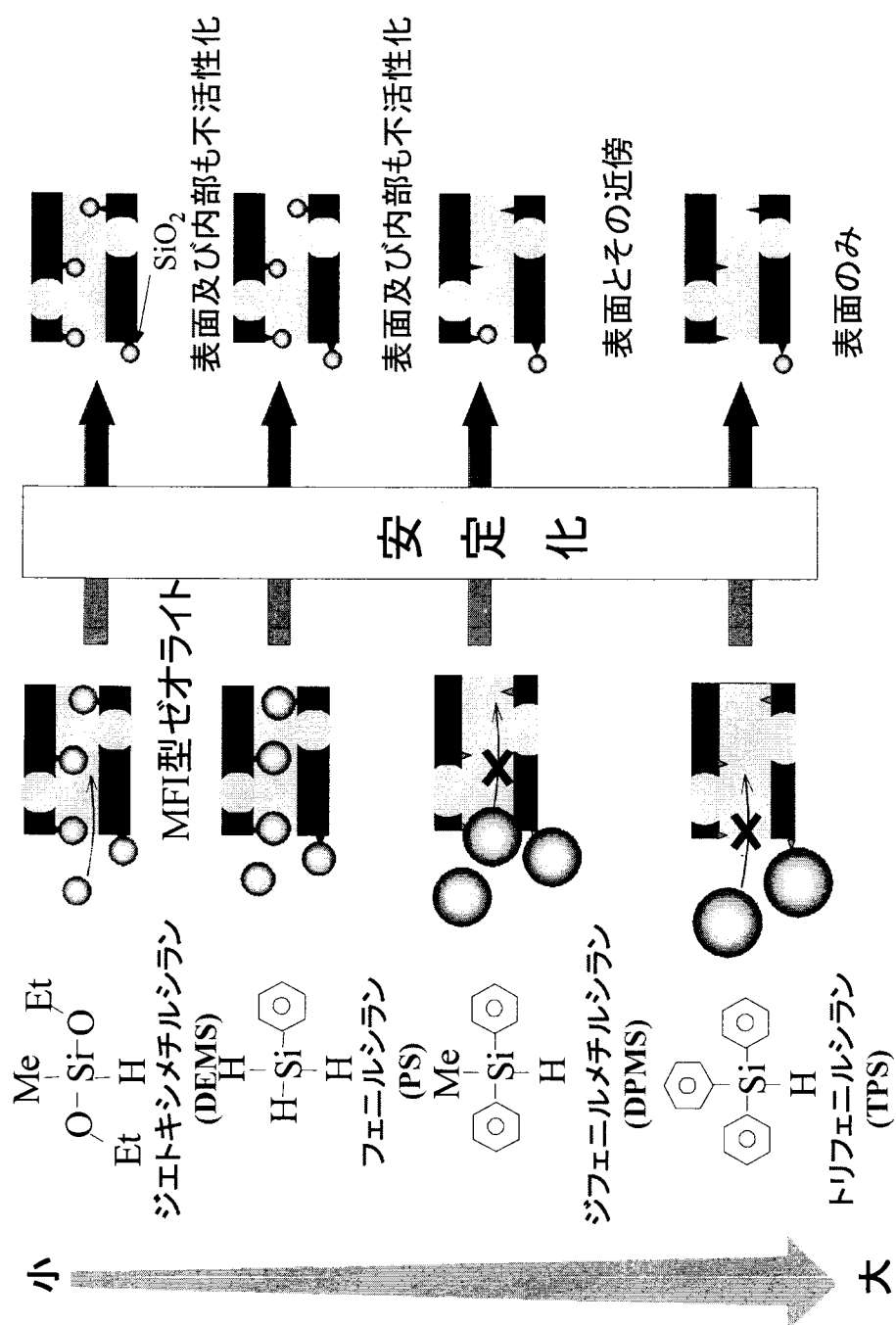
[図23]



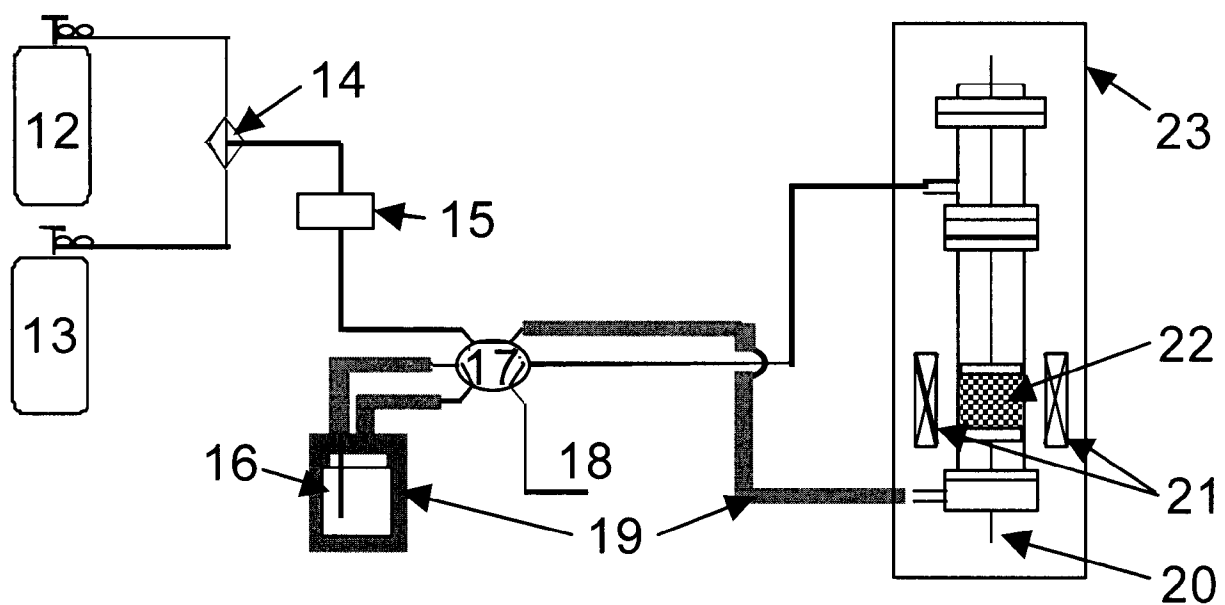
[図24]



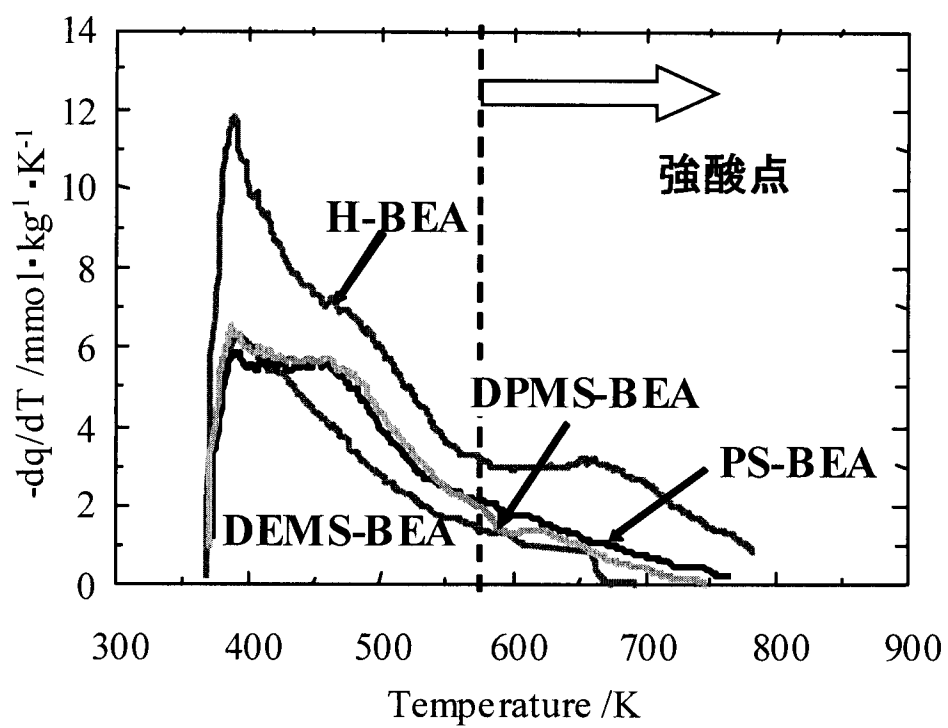
[図25]



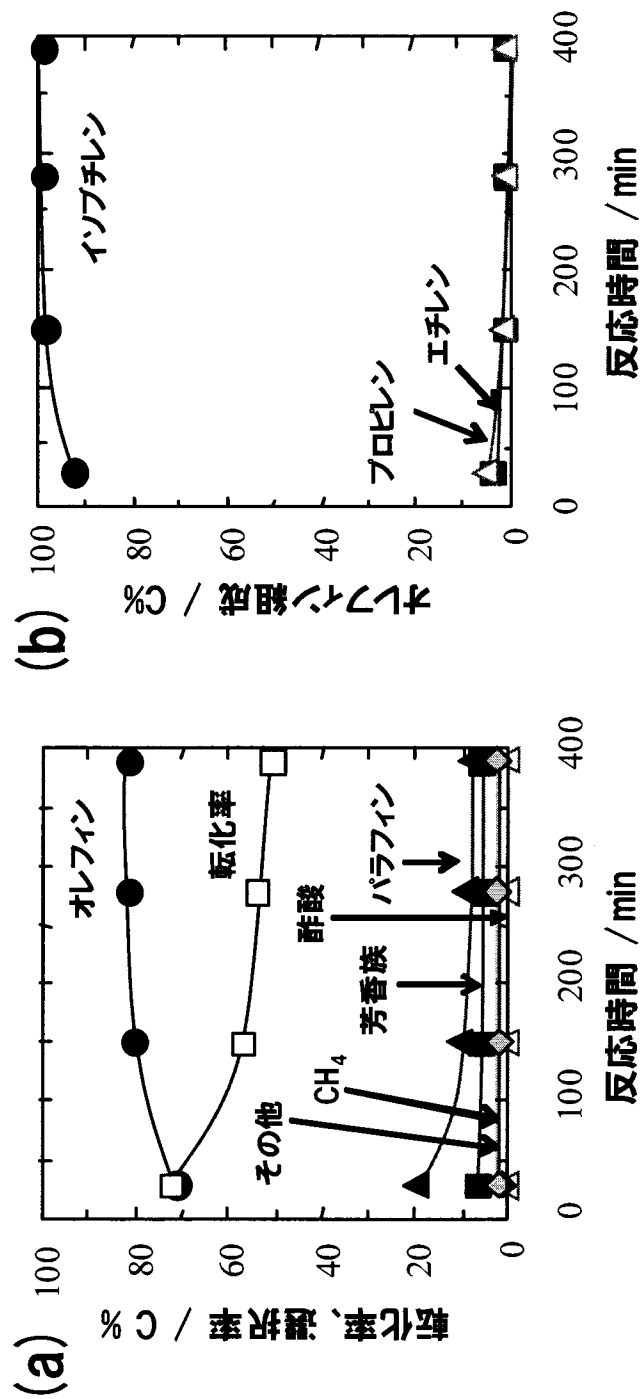
[図26]



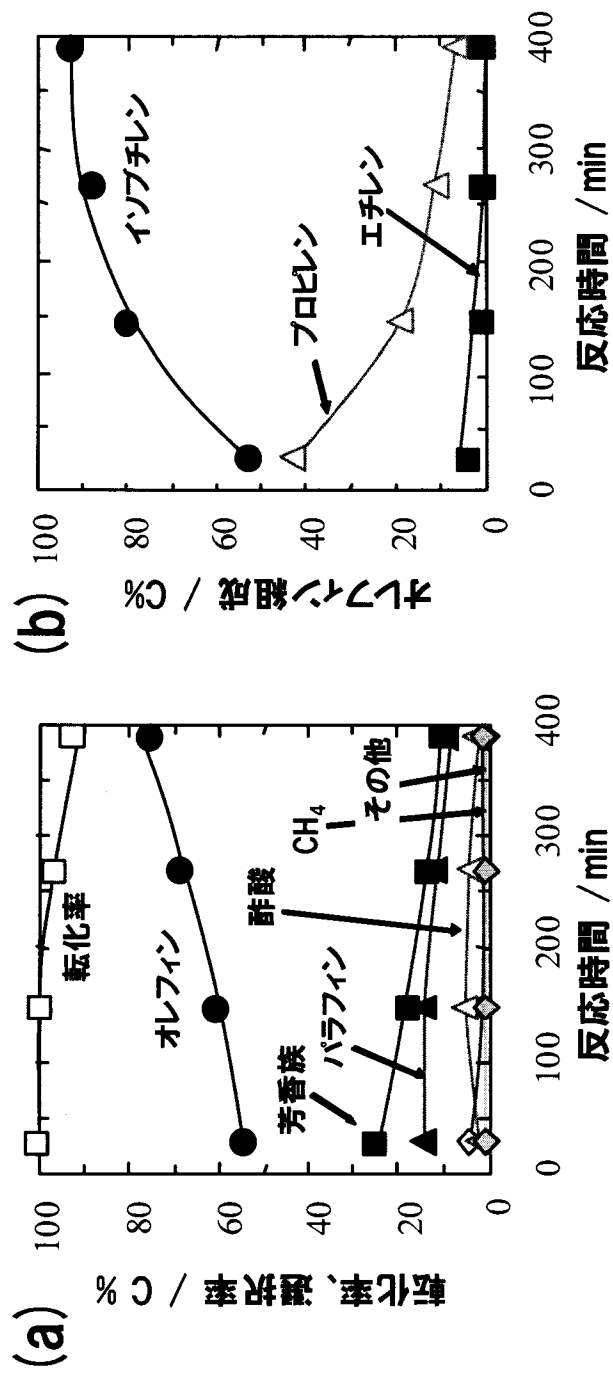
[図27]



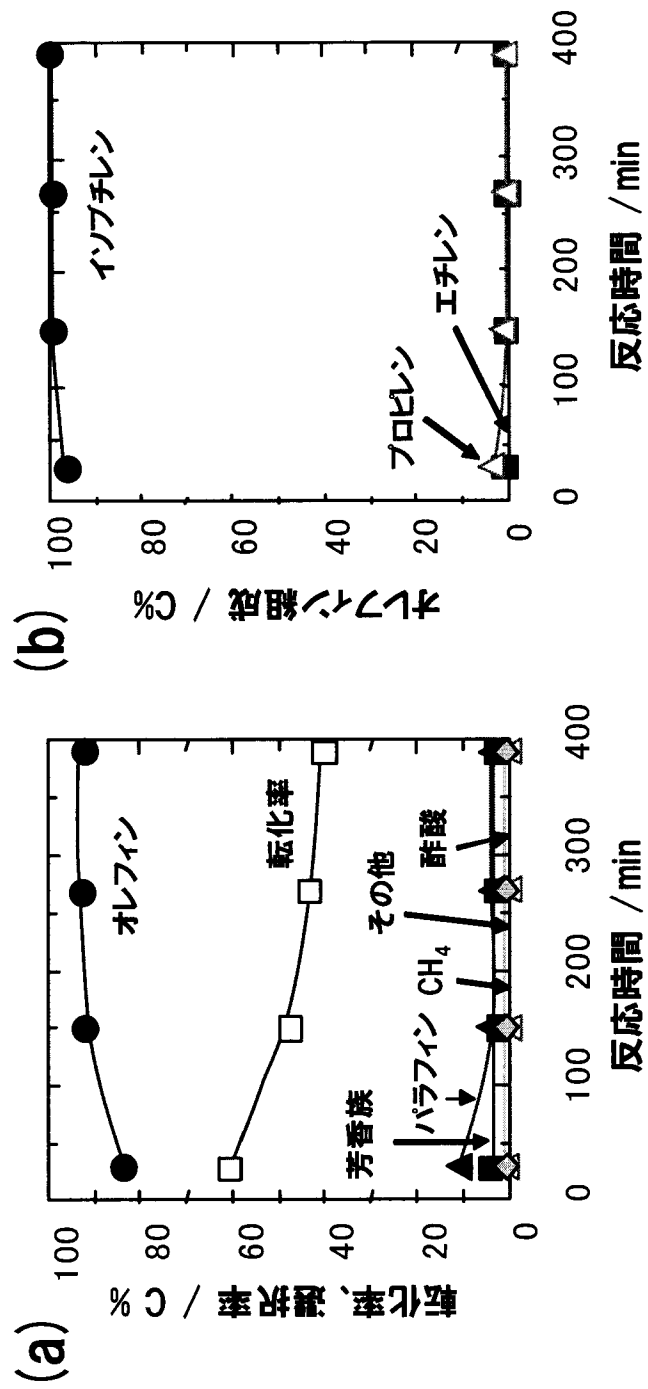
[図28]



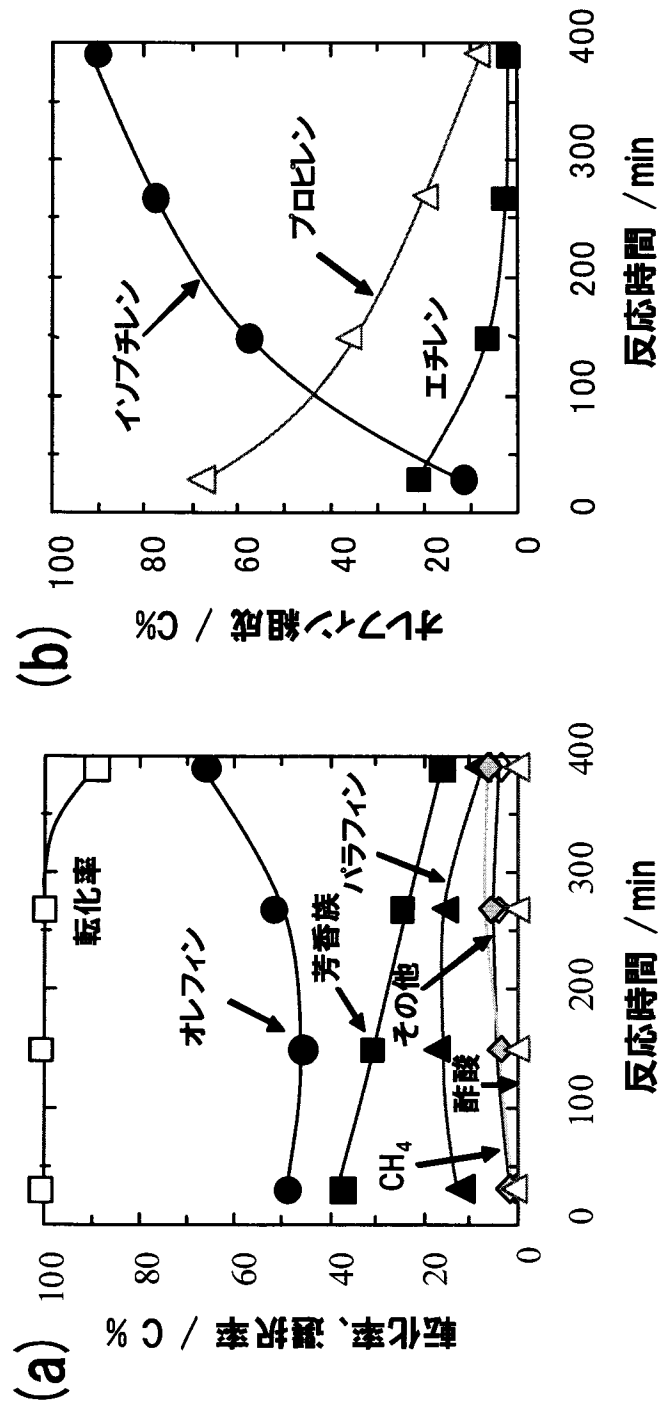
[図29]



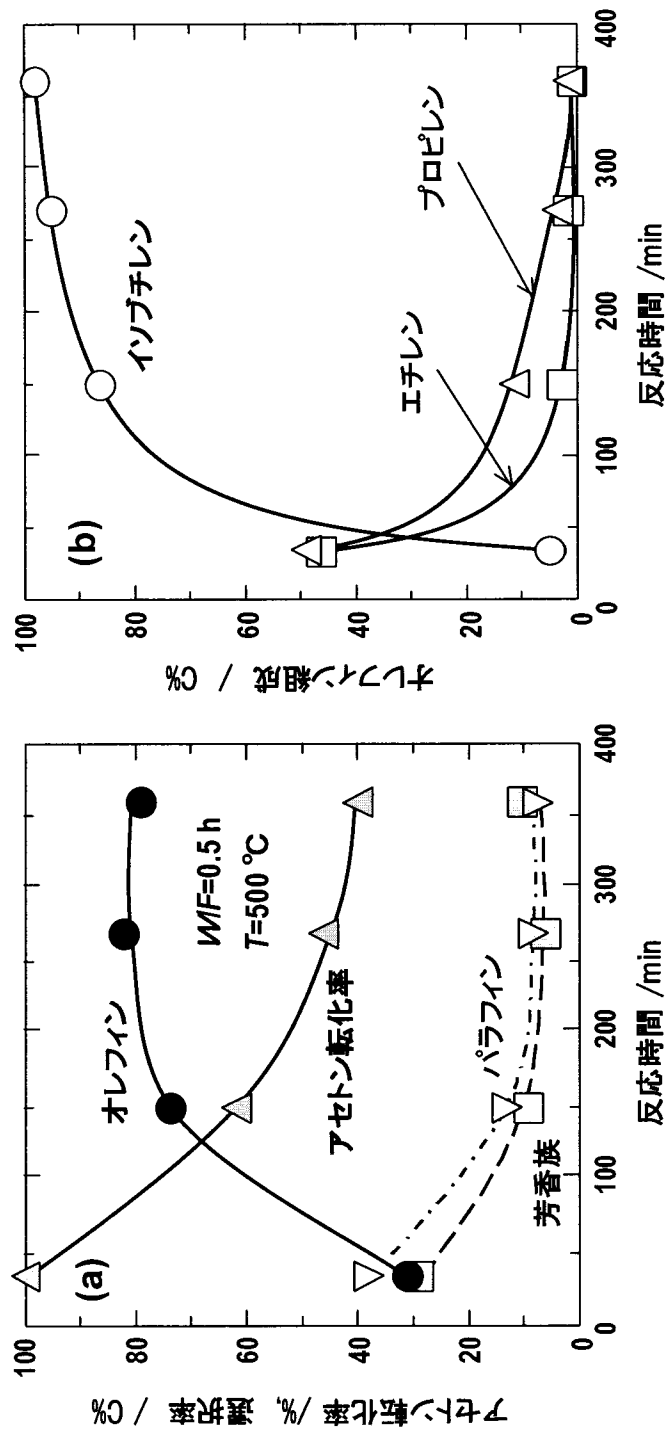
[図30]



[図31]



[図32]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C1/207(2006.01)i, B01J29/40(2006.01)i, B01J29/70(2006.01)i, C07C11/09(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C1/207, B01J29/40, B01J29/70, C07C11/09, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VELOSO, C. O. et al., Aldol condensation of	1
Y	acetone over alkali cation exchanged zeolites,	5
A	Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84 (PT. C), 1913-1920	2-4
Y	JP 2006-61852 A (NGK Insulators, Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims (Family: none)	5
A	HUTCHINGS, G. J. et al., Acetone conversion to isobutene in high selectivity using zeolite β catalyst, Catalysis Letters, 1993, 21(1-2), 49-53	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January, 2010 (15.01.10)

Date of mailing of the international search report

26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/070234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HUTCHINGS, G. J. et al., The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite β , Journal of Catalysis, 1994, 147(1), 177-185	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C1/207(2006.01)i, B01J29/40(2006.01)i, B01J29/70(2006.01)i, C07C11/09(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C1/207, B01J29/40, B01J29/70, C07C11/09, C07B61/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	VELOS0, C. O. et al., Aldol condensation of acetone over alkali	1	
Y	cation exchanged zeolites, Studies in Surface Science and	5	
A	Catalysis, 1994, 84 (PT. C), 1913-1920	2-4	
Y	JP 2006-61852 A（日本碍子株式会社）2006.03.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	5	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 5 . 0 1 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 1 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 藤森 知郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 3 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	HUTCHINGS, G. J. et al., Acetone conversion to isobutene in high selectivity using zeolite β catalyst, Catalysis Letters, 1993, 21(1-2), 49-53	1-5
A	HUTCHINGS, G. J. et al., The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite β , Journal of Catalysis, 1994, 147(1), 177-185	1-5