

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7668352号
(P7668352)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 7 C 29/145 (2006.01)	C 0 7 C 29/145	
C 0 7 C 31/10 (2006.01)	C 0 7 C 31/10	
C 0 7 C 45/00 (2006.01)	C 0 7 C 45/00	
C 0 7 C 49/08 (2006.01)	C 0 7 C 49/08	A
B 0 1 J 23/42 (2006.01)	B 0 1 J 23/42	Z
請求項の数 10 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-522691(P2023-522691)	(73)特許権者	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
(86)(22)出願日	令和4年5月18日(2022.5.18)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/020634	(72)発明者	岡村 淳志 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
(87)国際公開番号	WO2022/244797	審査官	鳥居 福代
(87)国際公開日	令和4年11月24日(2022.11.24)		
審査請求日	令和5年11月16日(2023.11.16)		
(31)優先権主張番号	特願2021-84791(P2021-84791)		
(32)優先日	令和3年5月19日(2021.5.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イソプロピルアルコールの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エタノールと水を触媒存在下で反応させてアセトンを得る工程(1)と、アセトンを精製する工程(2)とアセトンを還元してイソプロピルアルコールを得る工程(3)と、を含み、

工程(3)で用いる還元剤に、工程(2)で得られた水素を含み、

工程(3)に導入される全成分中の二酸化炭素の含有率が10モル%未満である、イソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項2】

工程(3)で用いる還元剤に、工程(1)で得られた水素を含む、請求項1に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項3】

工程(3)で用いる還元剤に、工程(2)で得られた水素を含む、請求項1または2に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項4】

工程(3)に導入される全成分中の二酸化炭素の含有率が10モル%未満である、請求項1または2に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項5】

エタノールが、バイオマスを原料に由来する、請求項1または2に記載のイソプロピルア

ルコールの製造方法。

【請求項 6】

アセトン還元してイソプロピルアルコールを得る工程(3)が、金属元素を、活性炭、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、マグネシア、珪藻土から選択される担体に担持した触媒の存在下で行われる、請求項 1 または 2 に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項 7】

エタノールと水を触媒存在下で反応させてアセトンを得る工程(1)が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄、マンガン、亜鉛、銅、アルミニウム、ジルコニウムから選択される 1 種以上の元素を含む触媒存在下で行われる、請求項 1 または 2 に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

10

【請求項 8】

エタノールと水を触媒存在下で反応させてアセトンを得る工程(1)が、鉄とジルコニウムを含む触媒の存在下で行われ、該触媒は、鉄 1 モルに対してジルコニウムを 0.2 ~ 2.0 モル含む、請求項 1 または 2 に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項 9】

工程(3)で用いる触媒は、Ru を含む触媒である、請求項 1 または 2 に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

【請求項 10】

工程(2)で得られた気相成分に含まれる水素を精製する工程(4)を含み、
工程(4)で得られた水素リッチの組成物における水素/二酸化炭素のモル比は、90 : 10 以上である、請求項 1 または 2 に記載のイソプロピルアルコールの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソプロピルアルコールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イソプロピルアルコールは様々な工業用途において溶剤、希釈剤等として広く使用されている基幹化学品である。

30

【0003】

従来、イソプロピルアルコールの製造には、主に、石油の熱分解で得られるプロピレンへの水和反応を利用する方法(特許文献 1)や、ベンゼンとプロピレンからのフェノール製造時に副生するアセトン水素化する方法(特許文献 2)が用いられてきた。

【0004】

しかし、近年の脱炭素社会構築に向けた全世界的取組みの中で、従来の化石資源由来イソプロピルアルコールの、カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールへの置き換えが強く要望されている。

【0005】

カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールの製造方法としては、イソプロピルアルコール生産細菌を用いた植物由来原料からのイソプロピルアルコール生産方法が提案されている(特許文献 3)。特許文献 3 で提案されている方法によれば、得られるイソプロピルアルコール中の全炭素がグルコース等の植物由来のものとなり、カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールとなる。

40

しかし、イソプロピルアルコール生産細菌を用いたイソプロピルアルコール生産には数十時間の反応時間を要し、さらにイソプロピルアルコール蓄積濃度も不十分で生産効率は満足なものでなかった。加えて、イソプロピルアルコール生産時には、培養液 pH を所定範囲に制御するために、アンモニア水や NaOH 水溶液のような pH 調節剤の添加が不可欠である等、煩雑な操作や追加試薬が必要となる等の問題もあった。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平8 - 291092号公報

【文献】特開平2 - 270829号公報

【文献】国際公開第2009/008377号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述の通り、従来の製造法で得られるイソプロピルアルコールは化石資源由来であるため、脱炭素社会構築のために不可欠と考えられるカーボンニュートラルなイソプロピルアルコールを提供することができなかった。イソプロピルアルコール生産細菌を用いたイソプロピルアルコール生産では、カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールの生産が可能となるが、イソプロピルアルコール生産速度が遅い、pH調節のような操作を要する等、工業生産を行う上で問題点が残されていた。

10

【0008】

本発明は、これら事情に鑑みてなされたものであり、カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールの製造に適用可能な、効率的、かつ、簡便な操作でイソプロピルアルコールを生産することが可能となる製造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】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。すなわち、本発明は、エタノールと水を触媒存在下で反応させてアセトンを得る工程(1)と、アセトンを精製する工程(2)と、アセトンを還元してイソプロピルアルコールを得る工程(3)と、を含む、イソプロピルアルコールの製造方法である。

20

【0010】

上記製造方法は、工程(3)で用いる還元剤に、工程(1)で得られた水素を含むことが好ましい。

【0011】

上記製造方法は、工程(3)で用いる還元剤に、工程(2)で得られた水素を含むことが好ましい。

30

【0012】

上記製造方法は、工程(3)に導入される全成分中の二酸化炭素の含有率が10モル%未満であることが好ましい。

【0013】

上記製造方法は、エタノールが、バイオマスを原料に由来することが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、カーボンニュートラルなイソプロピルアルコールを効率的、かつ、簡便な操作で生産することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

40

【0015】

【図1】本開示のイソプロピルアルコールの製造プロセスの好ましい実施形態の一例である。

【図2】本開示のイソプロピルアルコールの製造プロセスの好ましい実施形態の一例である。

【図3】本開示のイソプロピルアルコールの製造プロセスの好ましい実施形態の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本開示を詳細に説明する。なお、以下において記載する本開示の個々の好ましい

50

形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本開示の好ましい形態である。

【0017】

[本開示のイソプロピルアルコールの製造方法]

<工程(1)>

本開示のイソプロピルアルコール(イソプロパノールという場合もある)の製造方法は、エタノールと水を触媒存在下で反応させてアセトンを得る工程(以下、工程(1)という)を含む。

【0018】

(触媒)

工程(1)において使用する触媒(アセトン合成触媒ともいう。)としては、特に限定されないが、各種金属元素を含有すればよく、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄、マンガン、亜鉛、銅、アルミニウム、ジルコニウムから選択される1種以上の元素を含むことが好ましい。

10

【0019】

工程(1)において使用する触媒に含まれる金属元素の状態は特に限定されず、例えば、前記金属元素を含む金属酸化物、前記金属元素を含む担体、前記金属元素の単体又は化合物を担持した担体などが挙げられる。金属酸化物を担体に担持してもよい。金属酸化物は、複合金属酸化物であってもよい。

【0020】

複合金属酸化物として、例えば、スピネル型、ペロブスカイト型、マグネトブランバイト型、ガーネット型などが挙げられるが、好ましくは、スピネル型である。

20

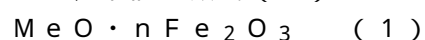
【0021】

工程(1)において使用する触媒としては、触媒活性の観点から、鉄を含有することが好ましい。より好ましくは、鉄(Fe)に加えて、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)および亜鉛(Zn)からなる群より選ばれる1種以上の金属(Me)を含むことである。

【0022】

上記鉄(Fe)に加えて、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)および亜鉛(Zn)からなる群より選ばれる1種以上の金属(Me)を含む触媒としては、下記一般式(1)：

30



(式(1)中、Meは、Mg、Ca、MnおよびZnからなる群より選ばれる1種以上の金属を表し、nは1~6の数を表す)で表される、鉄複合酸化物(フェライトという場合がある)が好ましい。

鉄複合酸化物として具体的には、例えば、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。

【0023】

上記鉄(Fe)に加えて、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)および亜鉛(Zn)からなる群より選ばれる1種以上の金属(Me)を含む触媒は、鉄1モルに対し、マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる群より選ばれる1種以上の金属(Me)は、0.4~0.7モルであることが好ましく、より好ましくは0.4~0.6モルであり、さらに好ましくは、0.45~0.55モルである。すなわち、上記式(1)におけるnは、1.43~2.5であることが好ましく、より好ましくは、1.67~2.5であり、更に好ましくは、2~2.22である。上記範囲とすることで、良好な触媒活性が得られる。

40

【0024】

工程(1)において使用する触媒が、金属元素や金属酸化物を担体に担持したものである場合、担体としては、活性炭、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、シリカ-カルシア、セリア、マグネシア、珪藻土等が挙げられる。

【0025】

50

工程(1)において使用する触媒が、金属元素や金属酸化物を担体に担持したものである場合、触媒全体100質量%に対して、担体の質量割合は20~70質量%であることが好ましい。このような割合であることで、触媒を効果的に分散担持することができ、触媒が高い活性を発揮することができる。担体の質量割合はより好ましくは、触媒全体100質量%に対して、25~67質量%であり、更に好ましくは、30~60質量%である。

【0026】

工程(1)において使用する触媒が、金属元素としてアルミニウム(Al)を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

アルミニウムを含む触媒がアルミニウムを単一に含む化合物である場合、例えば、酸化アルミニウムが挙げられる。アルミニウムを含む触媒が他の金属元素を含む複合金属酸化物である場合、アルミニウムとSn、Pb、Zn、Fe、In等との複合金属酸化物が挙げられる。工程(1)において使用する触媒が担体にアルミニウムを含む場合、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ-アルミナなどが挙げられる。触媒の性能の観点から、 Al_2O_3 であることがより好ましい。

【0027】

工程(1)において使用する触媒が鉄とアルミニウムとを含む場合、鉄1モルに対し、アルミニウムは、0.01~0.5モルであることが好ましく、より好ましくは0.05~0.5モルであり、さらに好ましくは、0.1~0.4モルである。上記範囲とすることで、触媒が良好な耐久性を発現することができる。

【0028】

工程(1)において使用する触媒が、金属元素としてジルコニウム(Zr)を含むこともまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

ジルコニウムを含む触媒がジルコニウムを単一に含む化合物である場合、例えば、酸化ジルコニウムが挙げられる。

【0029】

工程(1)において使用する触媒が鉄とジルコニウムとを含む場合、鉄1モルに対し、ジルコニウムは、0.2~2.0モルであることが好ましく、より好ましくは0.3~1.8モルであり、さらに好ましくは、0.4~1.5モルである。上記範囲とすることで、触媒が良好な耐久性を発現することができる。

【0030】

工程(1)において使用する触媒において、触媒に含まれる、マグネシウム、カルシウム、マンガンおよび亜鉛からなる群より選ばれる一種以上の金属(Me)、鉄、アルミニウム、並びにジルコニウムの合計量は、触媒100質量%に対し、50~100質量%が好ましく、より好ましくは、80~100質量%である。

【0031】

工程(1)において使用する触媒について、その製法は特に制限はなく、例えば、含浸法、沈澱法、共沈法などによって製造することができる。より好ましくは、共沈法である。共沈法で製造することで、触媒構成成分である金属元素が均一に高分散された共沈物(触媒前駆体という場合もある)を取得することができ、結果、優れた性能を有する触媒を製造することができる。

【0032】

共沈法では、触媒に含まれる金属元素の化合物の水溶液を混合した後、これらの金属元素に塩基性水溶液を添加して難溶性の塩を同時に沈殿させることで触媒を製造することができる。

金属元素の化合物としては水に溶解するものであれば特に制限されず、例えば、塩化物、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等から金属元素の種類に合わせて選択すればよい。

金属元素の難溶性の塩を沈殿させるために添加するアルカリは特に制限されず、水酸化ナトリウム、アンモニア水、水酸化カリウム等を用いることができる。

【0033】

共沈法では、金属元素の化合物を含む溶液に、塩基性水溶液を加えて共沈物を得る工程

10

20

30

40

50

の他、共沈物をろ過する工程、取得した共沈物を乾燥する工程、乾燥物を焼成する工程を含んでいてもよい。

【0034】

共沈法で触媒を製造する場合、溶液中の金属元素の量は適宜変更することができる。

【0035】

また触媒として金属元素が担体に担持したものを製造する場合には、含浸法を用いることができる。

含浸法では、金属元素の化合物の溶液と担体を混合した後、混合物を乾燥することで金属元素が担体に担持した触媒を製造することができる。

金属元素の化合物としては水等の溶媒に溶解するものであれば特に制限されず、例えば、塩化物、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等から金属元素の種類に合わせて選択すればよい。

10

【0036】

含浸法では、金属元素の化合物の溶液と担体を混合する工程、混合物を乾燥する工程、乾燥物を焼成する工程を含んでいてもよい。

【0037】

含浸法で触媒を製造する場合、溶液中の金属元素の量は適宜変更することができる。

【0038】

製造した触媒中における各触媒成分の分散状態は、例えばエレクトロン・マイクロプロブアナライザー（EPM A）を用いて評価することができる。EPM Aを用いる場合、触媒に含有される金属成分、例えばアルミニウムの分散性は、触媒表面におけるX軸・Y軸方向に各900 μmの平面内でX線量を測定し、測定した任意の点から平均値（S）とその標準偏差（ ）を求め、平均値（S）に対する標準偏差（ ）の比率（ / S ）により、触媒に含有されるアルミニウムの分散性を評価することができる。

20

比率（ / S ）の値は、0.25未満が好ましく、より好ましくは0.2未満であり、さらに好ましくは0.15未満である。

【0039】

（エタノールと水との反応）

本発明のイソプロピルアルコールの製造方法の工程（1）において、原料であるエタノールと水とを触媒と接触させることにより、アセトン、水素および二酸化炭素を含む反応生成物を得ることができる。

30

【0040】

工程（1）において原料であるエタノールと水とを触媒と接触させる前に、触媒に付着している成分を除去する工程を行ってもよい。これにより触媒の機能をより十分に発揮させることができる。触媒に付着している成分を除去する方法は特に制限されないが、加温下で不活性ガスを触媒に流通させる方法等を用いることができる。

【0041】

工程（1）の反応は、特に限定されず、バッチ式、連続式のいずれの方式であってもよいが、生産性の観点から連続式であることが好ましい。

【0042】

工程（1）の反応は、気相反応であることが好ましい。気相反応による反応形式としては、固定床、移動床、流動床などが挙げられるが、より簡便な固定床形式が好ましい。

40

【0043】

工程（1）の反応が、固定床形式である場合、ガス状のエタノールとガス状の水（水蒸気という場合もある）を混合したものを原料ガスとして反応器へ供給して触媒と接触させてもよく、原料ガスとしてガス状のエタノールと水蒸気を別々に反応器へ供給して触媒と接触させてもよい。

ガス状のエタノールは、例えば、気化装置にて、液体のエタノールを加熱することにより得られる。ガス状の水は、例えば、気化装置にて、水を加熱することにより得られる。

【0044】

上記原料ガスには、窒素やヘリウムなどの不活性ガスを含んでいてもよい。ここで原料

50

ガスとは、反応器へ供給するガス全てを含む。

【0045】

上記原料ガスに含まれるエタノール濃度は、3～66モル%であることが好ましい。このような割合であることで、高い生産性でイソプロピルアルコールを生産することができる。原料ガスに含まれるエタノール濃度は、より好ましくは5～50モル%である。また、原料ガスに含まれるエタノールに対する水のモル比率は、0.5～10であることが好ましい。このような割合であることで、エタノールと水との反応がより効率的に行われる。原料ガスに含まれるエタノールに対する水のモル比率は、1～5であることがより好ましい。

【0046】

原料ガスに用いるエタノールは特に限定されず、いずれの方法で得られたものであってもよい。例えば、エチレンの水和反応により得られるエタノールや、バイオマス原料、例えば、サトウキビ等の糖質系、穀物等のでんぷん系、草木などのセルロース系などを原料にしたバイオエタノールなどが挙げられるが、原料ガスに用いるエタノールには、バイオエタノールが含まれていることが好ましい。

エタノール100質量%に含まれるバイオエタノールの含有量は、50質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、75質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。

【0047】

工程(1)における反応は、減圧、常圧、加圧のいずれでも実施できるが、反応圧力は0.07MPa～0.2MPaであることが好ましく、より好ましくは、0.1MPa～0.15MPaである。

【0048】

工程(1)における反応温度は、250～600℃が好ましく、より好ましくは300～550℃であり、さらに好ましくは330～500℃である。

【0049】

工程(1)の反応を気相反応で行う場合の原料ガスの空間速度は、300～10000(1/h)であることが好ましく、より好ましくは400～8000(1/h)であり、さらに好ましくは、500～6000(1/h)である。

【0050】

<工程(2)>

本開示のイソプロピルアルコールの製造方法は、アセトンを含む混合物(以下、アセトン含有混合物ともいう)からアセトンを分離し、及び/又はアセトンを精製する工程(以下、工程(2)という)を含む。

【0051】

工程(2)において使用するアセトン含有混合物は、少なくとも工程(1)で得られたアセトンを含む。工程(2)において使用するアセトン含有混合物は、工程(1)で得られた生成物をそのまま使用したものであってもよく、工程(1)で得られた生成物を使用して工程(3)を行って得られた生成物であってもよい。またこれらの両方を含むものであってもよい。

すなわち、本開示のイソプロピルアルコールの製造方法において工程(2)は、工程(1)と工程(3)の間に行ってもよく、工程(1)と工程(3)とを行った後に行ってもよく、工程(3)の前と後の両方において行ってもよい。

【0052】

工程(2)において使用するアセトン含有混合物に占める上記工程(1)で得られたアセトン含有混合物の割合は、任意であるが、例えば工程(2)において使用するアセトン含有混合物100質量%に対して、25質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

【0053】

工程(2)において、使用するアセトン含有混合物が気体を含む場合は、公知の気液分

10

20

30

40

50

離方法により、水素や二酸化炭素などを主体とする気体と、アセトンなどを主体とする液体混合物に分離（気液分離という場合もある）してもよい。ここで、気体とは、気液分離操作における加圧・冷却条件下で気体として存在する物質をいう。

【0054】

工程（2）において、気液分離操作における圧力は、0.1 MPa ~ 2 MPaであることが好ましく、より好ましくは、0.2 MPa ~ 1 MPaである。

工程（2）において、気液分離操作における温度は、0 ~ 50 であることが好ましく、より好ましくは、5 ~ 40 である。

【0055】

工程（2）においては、水素や二酸化炭素などを主体とする気体から、アセトンを吸収する操作を行ってもよい。アセトンを吸収する方法は特に限定されないが、気体を吸収塔に導入し、塔頂から供給した吸収液により気体中のアセトンを吸収し、塔底よりアセトン含有液として回収してもよい。塔頂から供給する吸収液としては、アセトンを効果的に吸収できるものであればどのようなものでも使用できるが、中でも水が好ましい。吸収塔底から得られるアセトンを含有する吸収液は、気液分離で得られるアセトンを主体とする液体混合物と合流させてもよい。これにより、アセトンの回収率を向上させることができる。

10

【0056】

工程（2）において、アセトンを主体とする液体混合物であるアセトン含有混合物を蒸留することにより、精製したアセトンを得ることができる。蒸留は公知の方法により行うことができる。公知の蒸留方法としては例えば、薄膜蒸留や精留が挙げられる。蒸留は連続式でもバッチ式であってもよい。

20

【0057】

工程（2）では、気液分離だけを行ってもよく、気液分離および蒸留を行ってもよく、蒸留だけを行ってもよいが、工程（2）は、気液分離工程と蒸留工程とをこの順番で含むことがより好ましい。これにより、より十分に精製されたアセトン（精製アセトンという場合もある）を取得することができる。この場合、蒸留による留出液として、精製アセトンが得られる一方、ボトム液は、水を主体とする液体となる。

工程（2）は、1回のみ行ってもよく、2回以上行ってもよい。

【0058】

工程（2）で取得した精製アセトンは、下記工程（3）の導入物として使用することができる。上述したとおり、工程（2）は、工程（1）と工程（3）の間に行ってもよく、工程（1）と工程（3）とを行った後に行ってもよい。工程（3）の後に工程（2）を行う場合、工程（2）で取得した精製アセトンは工程（3）を行う反応器に戻して工程（3）の原料として使用することができる。

30

【0059】

工程（2）で取得した精製アセトンに含まれるアセトンの含有量は、精製アセトン100質量%に対し、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。前記範囲にした高純度アセトンを原料として、下記工程（3）でのアセトン還元反応を実施し、取得された生成物に含まれるイソプロピルアルコールと気体を気液分離することで、容易に高い純度のイソプロピルアルコールが得られる。

40

【0060】

<工程（3）>

本開示のイソプロピルアルコールの製造方法は、アセトンを還元してイソプロピルアルコールを得る工程（以下、工程（3）という）を含む。

【0061】

工程（3）において使用するアセトンの少なくとも一部は、上記工程（1）で得られたアセトンである。工程（3）において上記工程（1）で得られたアセトンを使用する場合、工程（1）の生成物（アセトン含有混合物）をそのまま使用しても良いが、工程（2）において精製されたアセトンを使用することが好ましい。精製された高純度のアセトンを

50

アセトン還元反応の原料として使用すると、工程（３）での生成物に含まれるイソプロピルアルコールと気体を気液分離することで、容易に高い純度のイソプロピルアルコールが得られる。

したがって、工程（３）の前に工程（２）を行うことは、本開示のイソプロピルアルコールの製造方法の好適な実施形態の１つである。

【００６２】

工程（３）において、還元するための物質（還元剤という場合もある）としては、水素、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどが挙げられる。好ましくは水素である。

【００６３】

工程（３）において、還元剤として使用する水素は、特に制限されず、工業的に生産されている水素を用いてもよいが、工程（３）において使用される水素の一部または全部として上記工程（１）で得られた水素を用いることが好ましい。また、工程（１）の生成物をそのまま使用して、水素化をおこなってもよい。

【００６４】

工程（３）において還元を使用する水素は、工程（２）においてアセトン含有混合物から分離することにより得られた水素を含んでいてもよい。工程（３）において、工程（２）においてアセトン含有混合物から分離した水素を還元剤として精製アセトンと接触させることで、容易に高い純度のイソプロピルアルコールを取得することができる。

【００６５】

工程（３）においては、導入される全成分に含まれる、二酸化炭素の含有量が少ないことが好ましい。工程（３）に導入される全成分中の二酸化炭素の含有率は１０モル％未満であることが好ましく、５モル％未満であることがより好ましく、２モル％未満であることがさらに好ましい。上記範囲であると、工程（３）で用いる触媒の触媒活性が向上する傾向にある。

したがって、工程（３）の前に工程（２）を行って、工程（１）で得られたアセトン含有混合物から二酸化炭素を分離した後に工程（３）を行う反応器に導入して工程（３）を行うことは、本開示のイソプロピルアルコールの製造方法の好適な実施形態の１つである。

【００６６】

工程（３）で用いる触媒としては特に限定はなく、ラネー触媒などが挙げられる。他の触媒としては、例えば、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pd、Pt、Zn、Zr、Ru、Rh等の金属元素を含む固体触媒が挙げられる。中でも、Pt、Ru、Ni、FeおよびCoからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属元素を含む固体触媒が好ましく、Ru触媒、Ni-Pt触媒、Ru-Pt触媒、Ni-Ru触媒からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の固体触媒を用いることがより好ましい。これら金属元素を含む固体触媒を用いることで、工程（３）での水素によるアセトン還元反応における二酸化炭素による活性阻害効果が抑制され、効率的にアセトン水素化が進行してイソプロピルアルコールを製造することができる。

【００６７】

前記触媒としては、金属元素の単体、合金、酸化物等の形態のものを用いることができる。また金属単体の混合物、金属単体と金属酸化物との混合物、金属酸化物の混合物、混合金属酸化物であってもよい。

【００６８】

また前記触媒としては、金属元素を、活性炭、シリカ（SiO₂）、アルミナ（Al₂O₃）、チタニア（TiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）、セリア（CeO₂）、マグネシア（MgO）、珪藻土等の担体に担持したものを用いてもよい。これらの中でも、シリカ（SiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）が好ましい。

これらの触媒の形状は、リング状、球状等のいずれの形状のものでもよく特に限定されない。

【００６９】

10

20

30

40

50

工程(3)では、触媒を一種単独で用いても、二種以上用いてもよい。

工程(3)に用いる触媒として、アセトン還元してイソプロピルアルコールを製造する公知の触媒を使用してもよい。

【0070】

工程(3)において使用するアセトンを含む導入物は、液体であっても気体であってもよい。

【0071】

工程(3)においては、反応溶媒を用いてもよい。例えば、アルコール類、エーテル類、炭化水素類などが挙げられる。水を用いてもよい。

【0072】

工程(3)の反応は、特に限定されず、バッチ式、連続式のいずれで行われてもよいが、生産性の観点から連続式で行われることが好ましい。

【0073】

工程(3)の反応は、気相反応であることが好ましい。気相反応による反応形式は特に限定されず、固定床、流動床などが挙げられるが、より簡便な固定床形式が好ましい。

【0074】

工程(3)の反応の反応圧力は、0.1 MPa ~ 2 MPaであることが好ましく、より好ましくは、0.1 MPa ~ 1 MPaである。

【0075】

工程(3)の反応の反応温度は20 ~ 200 であることが好ましく、より好ましくは25 ~ 150 である。反応温度が低くなると、平衡的には有利となるが、水素化が進行しにくく、一方反応温度が高くなると、平衡制約のためにアセトン水素化転化率が上がらず、加えて、アセトンやイソプロピルアルコールの水素化分解が併発し、収率が低下する傾向にある。

【0076】

工程(3)の反応を気相反応で行う場合のアセトンを含む導入物の空間速度は、200 ~ 50000 (1/h)であることが好ましく、より好ましくは1000 ~ 20000 (1/h)であり、さらに好ましくは、2000 ~ 10000 (1/h)である。

【0077】

<その他工程>

(イソプロピルアルコール回収工程)

本開示のイソプロピルアルコールの製造方法は、イソプロピルアルコールを回収する工程含む。

【0078】

本回収工程に供されるイソプロピルアルコールは、上記工程(3)で得られた生成物であればよく、工程(3)を行って得られた生成物をそのまま回収工程に使用してもよく、工程(3)で得られた生成物に工程(2)を行ってアセトンを分離した後の生成物を回収工程に使用してもよい。また、これら両方の生成物を回収工程に使用してもよい。

【0079】

本回収工程に供されるイソプロピルアルコールが、イソプロピルアルコールと気体を含有する気液混合物である場合は、公知の気液分離の方法により、例えば水素などの気体主体とする気体と、イソプロピルアルコールを含む液体混合物に分離した後にイソプロピルアルコールを回収してもよい。ここで、気体とは、気液分離操作における加圧・冷却条件下で気体として存在する物質をいう。

【0080】

本回収工程において、気液分離操作における圧力は、0.1 MPa ~ 2 MPaであることが好ましく、より好ましくは、0.2 MPa ~ 1 MPaである。

【0081】

本回収工程において、気液分離操作における温度は、0 ~ 50 であることが好ましく、より好ましくは、5 ~ 40 である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

本回収工程における気液分離操作によって得られるイソプロピルアルコールを含む液体混合物を蒸留することにより、精製したイソプロピルアルコールを得ることができる。前記イソプロピルアルコールを含む液体混合物の蒸留操作は、公知の蒸留法により行うことができる。公知の蒸留法としては例えば、薄膜蒸留や精留が挙げられる。蒸留操作は連続式で行ってもバッチ式で行ってもよい。

【 0 0 8 3 】

本回収工程においては、蒸留操作として共沸蒸留を行ってもよい。イソプロピルアルコールは水と共沸混合物を形成するため、前記イソプロピルアルコールを含む液体混合物が水を有する場合、共沸蒸留をおこなうことで、高純度のイソプロピルアルコールを取得することもできる。

10

【 0 0 8 4 】

(ガス分離工程)

本開示のイソプロピルアルコールの製造方法は、ガスを分離する工程を含んでいてもよい。ガスを分離する工程としては、例えば、工程(2)のアセトンを経る工程(気液分離工程)で得られた気相成分に含まれる水素を精製する工程が挙げられる。以下、工程(2)で得られた気相成分に含まれる水素を精製する工程を工程(4)とも言う。

【 0 0 8 5 】

工程(4)で得られた水素リッチの組成物は、そのまま回収されてもよく、その一部又は全部が工程(3)でのアセトンの還元で使用されてもよい。

20

【 0 0 8 6 】

工程(4)で得られた水素リッチの組成物における水素/二酸化炭素のモル比は、90:10以上であることが好ましく、95:5以上であることがより好ましく、98:2以上であることがさらに好ましい。

このように二酸化炭素の含有量の少ない水素リッチの組成物を工程(3)に導入することで、触媒活性が向上する傾向にある。

【 0 0 8 7 】

工程(4)においてガスを分離する方法(水素を精製する方法)としては、物理吸収法、化学吸収法、膜分離法、深冷分離法、圧縮液化法などの公知の方法が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

物理吸収法とは、二酸化炭素を、化学反応を行うことなしに、吸着、溶解など物理的作用により混合ガスから分離回収する方法であり、特に好ましくはPSA(Pressure Swing Adsorption)法が挙げられる。

30

【 0 0 8 9 】

化学吸収法とは主にアミンやアルカリなど塩基性物質に二酸化炭素を反応させ、炭酸水素塩などの形に変換して吸収させるものである。一方、吸収液は加熱あるいは減圧することで二酸化炭素が分離され回収することができる。

膜分離法は、選択的に水素又は二酸化炭素を透過させる分離膜を用いる方法が好ましい。この時使用する膜は特に限定されないが、高分子素材膜、 dendritic membrane、アミン基含有膜、ゼオライト膜を始めとする無機素材膜、などを挙げることができる。分離膜には金属原子を含んでいてもよい。金属原子は特に限定されないが、例えば、Pd等が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

工程(4)は、膜分離工程、塩基性物質や有機溶剤への吸収工程、及び、PSA、活性炭等の吸着剤への吸着工程から選択される少なくとも1種の工程を含むことが好ましい。

【 0 0 9 1 】

<イソプロピルアルコールの製造方法の実施形態>

本開示のイソプロピルアルコールの製造プロセスとして、好ましい実施形態の一例を示す。図1と図3のプロセスでは、工程(1) 工程(2) 工程(3)の順でおこなった後に、さらにイソプロピルアルコール回収工程を有するプロセスの一例である。図2のプ

50

プロセスでは、工程（１） 工程（３） 工程（２）の順でおこなった後に、さらにイソプロピルアルコール回収工程を有するプロセスの一例である。なお、図１のプロセスは、ガス分離工程も含む一例である。

高純度のイソプロピルアルコールを取得する場合、図２のプロセスでは、イソプロピルアルコール回収工程においてイソプロピルアルコールの共沸蒸留工程を行うことが考えられる。

【 0 0 9 2 】

これら図１～３の製造プロセスの中でも、製造における簡便性の観点から、図１と図３に示したプロセスがより好ましい。さらに、触媒の活性の観点から、工程（３）に導入される二酸化炭素の含有量が少ない、図１のプロセスがより好ましい。

10

【 0 0 9 3 】

（触媒再生工程）

本開示のイソプロピルアルコールの製造方法において、触媒の活性に変化が見られた場合は、触媒を再生する工程を含んでもよい。

再生する方法は特に限定されないが、酸素などの酸化性ガスと高温で接触させる方法を用いることができる。例えば、原料ガスを固定床形式の反応器に供給してイソプロピルアルコールの製造を行う場合には、原料ガスを酸化性ガスに変更して触媒の再生を行ってもよく、反応器から触媒を抜き出して触媒の再生を行ってもよい。

【 0 0 9 4 】

〔本開示のイソプロピルアルコールの製造装置〕

本開示のイソプロピルアルコールの製造に用いる製造装置としては、バッチ式であっても連続式であってもよいが、生産性の観点から、連続式が好ましい。

20

工程（１）を行う連続式の反応装置としては、固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器等の公知の反応器を用いることができる。これらの中でも、設備面、操作面でより容易となる固定床反応器を用いることが好ましい。

工程（２）を行う装置のうち、気液分離装置としては、特に限定されず、加圧・冷却機構を有する通常の気液分離装置を用いることができる。蒸留装置としては、特に限定されないが、理論段として、４～４０段を有する蒸留塔を用いた蒸留装置が好ましい。

【 0 0 9 5 】

工程（３）を行う連続型の反応装置としては、固定床反応器、流動床反応器、移動床反応器等の公知の反応器を用いることができる。これらの中でも、設備面、操作面でより容易となる固定床反応器を用いることが好ましい。

30

【 0 0 9 6 】

〔本開示の製造方法で得られるイソプロピルアルコール〕

本開示の製造方法で得られるイソプロピルアルコールは、不純物としてのエタノール、水、アセトンの濃度が、それぞれ１００００ppm以下であることが好ましい。このように不純物の濃度が低いことで、様々な工業的用途に好適に使用することができる。不純物としてのエタノール、水、アセトンの濃度は、より好ましくは、それぞれ１００００ppm以下であり、更に好ましくは、それぞれ５０００ppm以下である。

不純物を低減するという観点では、前記図１や図３のプロセスがより好ましい。工程数の観点から、図１のプロセスがさらに好ましい。

40

【 0 0 9 7 】

〔本開示の製造方法で得られるイソプロピルアルコールの用途〕

本開示の製造方法で得られるイソプロピルアルコールの用途は特に限定されないが、プロピレンの製造原料用途に好適に用いることができる。本開示のイソプロピルアルコールは、例えば公知の方法により脱水することにより、プロピレンを製造することが可能である。

【実施例】

【 0 0 9 8 】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに

50

限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0099】

<触媒の合成>

(触媒調製A1 / アセトン合成用触媒)

硝酸亜鉛六水和物(富士フイルム和光純薬(株)製、純度99.0%以上)12.3g、硝酸アルミニウム六水和物(富士フイルム和光純薬(株)製、純度97.0%以上)4.7g、硝酸鉄九水和物(ナカライテスク社製、純度98.0%以上)33.4gを純水400mLに溶解し、硝酸亜鉛、硝酸鉄、および、硝酸アルミニウムからなる混合水溶液を調製した。マグネティックスターラーで当該混合水溶液を攪拌しながら、室温でアンモニア水(富士フイルム和光純薬(株)製、純度28.0%)を滴下してpHを8とした。得られた沈殿をろ過により回収し、120℃で10時間乾燥後、450℃で2時間焼成して触媒A1を得た。

10

【0100】

(触媒調製B1 / アセトン水素化用触媒)

純水4.0gにジニトロジアンミン白金硝酸溶液(田中貴金属工業社、白金含有量100g/L)0.4mLを加え、白金含有水溶液を作成した。磁性皿に計り取った酸化セリウム粉末(Rhodia社製、3CO)4.0gに前記白金含有水溶液を追加してガラス棒で均一に混合した。次いで、120℃で10時間乾燥後、400℃で1時間焼成して触媒B1を得た。

20

【0101】

<実施例1>

(工程(1):アセトン合成反応)

アセトン合成反応は、SUS316製管型反応器を用いて行った(外径10mm、内径8mm)。メノウ乳鉢で均一に粉碎した触媒A1の粉末を塩化ビニルのディスクに充填し、圧縮成型機により30MPaGで圧縮してディスク化後、破碎して0.71~1.18mmに分級し、その顆粒状触媒2.0gをSUS製管型反応管に充填した。触媒A1を充填した反応管を環状電気炉内に設置し、窒素を50.0mL/min.(0.1気圧換算)で供給し、電気炉加熱により400℃まで昇温して30min.保持した。その後、窒素を停止し、56.1重量%エタノール水溶液をフィーダーにより0.08g/min.で供給し、常圧で反応を行った。

30

【0102】

フィーダーによる反応系内へのエタノール水溶液供給は、反応管入口側に設けたエタノール水溶液気化部に行った。エタノール水溶液気化部を外部加熱により100℃に加熱した。フィーダーにより液体状態でエタノール水溶液気化部に供給されたエタノール水溶液は直ちに気化してSUS316製管型反応器に導入された。

反応管出口ガスを分析した結果、エタノール転化率は100%、アセトン選択率は69%であった。

【0103】

ここで、エタノール転化率、アセトン収率は、式(1)、(2)により算出した。

40

【0104】

エタノール転化率

$$= 100 - 100 \times (\text{反応器出口エタノール流速} / \text{反応器入口エタノール流速}) \quad (1)$$

【0105】

アセトン収率

$$= 100 \times \text{反応器出口アセトン流速} \times 3 / (\text{反応器入口エタノール流速} \times 2) \quad (2)$$

【0106】

なお、エタノールと水からのアセトン合成反応は、以下反応式(3)で表される。



【0107】

50

式(2)でのアセトン収率は、反応器入口より供給されたエタノール中に含まれる全炭素に対する生成アセトン中の炭素量で評価したものである。したがって、アセトン収率の最大値は75%となる。

【0108】

(工程(2):アセトン精製工程)

工程(1)で得られた反応器出口ガスを氷温に冷却したガラス製吸収瓶に導入した。ガラス製吸収瓶内には純水が入っており、氷温の純水中を通気バブリングすることで反応器出口ガス中のアセトン、水からなる凝縮成分を捕集した。捕集液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、水以外で捕集された成分の大部分はアセトンであり、構造不明成分が極微量存在する程度であった。

10

【0109】

アセトン水溶液からのアセトン分離、精製は、通常の蒸留操作により行うことができる。したがって、ここで得られたアセトン水溶液を適切な条件で蒸留することで、蒸留装置塔頂より高純度アセトンを得ることができる。

【0110】

吸収瓶で凝縮、捕集されない成分は吸収瓶より気体成分として排出させた。気体成分は主に水素、二酸化炭素からなり、その他の成分として反応で副生したメタン、エチレン、エタン等の炭化水素が少量検出された。気体成分中のアセトンは極微量であり、先の吸収操作では、反応工程で生成したアセトンのほぼ全量が捕集されたことがわかった。

この気体成分を室温で10重量%水酸化ナトリウム水溶液を入れた吸収瓶に通気して気体中の二酸化炭素を吸収した。次いで、活性炭充填カラムに通気してメタン、エチレン、エタン等の炭化水素を吸着除去することで、純度の高められた水素ガスを得た。

20

【0111】

(工程(3):アセトン水素化反応)

アセトン合成反応器出口ガスの吸収操作で得られるアセトン水溶液を蒸留することで得られる精製アセトンを試薬アセトン(ナカライテスク社製、純度99.5%以上)で代替し、水素についても、アセトン合成反応器出口ガスを処理することで純度を高めた水素でなく、水素ボンベ(日鉄ケミカル&マテリアル社製、純度99.999%以上)から供給してアセトン水素化反応を実施した。

【0112】

アセトン水素化反応は、SUS316製管型反応器を用いて行った(外径10mm、内径8mm)。メノウ乳鉢で均一に粉碎した触媒B1の粉末を塩化ビニルのディスクに充填し、圧縮成型機により30MPaGで圧縮してディスク化後、破碎して0.71~1.18mmに分級し、その顆粒状触媒1.4gをSUS製管型反応管に充填した。

30

触媒B1を充填した反応管を環状電気炉内に設置し、水素を10.0mL/min.(0、1気圧換算)、窒素を40.0mL/min.(0、1気圧換算)で供給し、電気炉加熱により300℃まで昇温して30min.保持して触媒B1を還元した。その後、400℃まで降温後、窒素を停止して水素60mL/min.(0、1気圧換算)、フィーダーによりアセトンを0.08g/min.で供給し、常圧で反応を行った。入口ガスのモル比は、水素/アセトン=2であった。

40

フィーダーによる反応系内へのアセトン供給は、反応管入口側に設けたアセトン気化部に行った。アセトン気化部を外部加熱により400℃に加温し、その気化部に上流側より水素を供給した。フィーダーにより液体状態でアセトン気化部に供給されたアセトンは直ちに気化し、水素に同伴、混合されSUS316製管型反応器に導入された。

【0113】

反応管出口ガスを分析した結果、アセトン転化率98.9%、イソプロピルアルコール選択率99.9%であった。

【0114】

ここで、アセトン転化率、イソプロピルアルコール選択率は、式(4)、(5)により算出した。

50

【 0 1 1 5 】

アセトン転化率

$$= 100 - 100 \times (\text{反応器出口アセトン流速} / \text{反応器入口アセトン流速}) \quad (4)$$

【 0 1 1 6 】

イソプロピルアルコール選択率 = $100 \times \text{反応器出口イソプロピルアルコール流速} / (\text{反応器入口アセトン流速} - \text{反応器出口アセトン流速})$ (5)

【 0 1 1 7 】

アセトン水素化反応器出口ガスの成分は、水素、イソプロピルアルコールと微量アセトンからなるため、加圧、冷却下での通常の気液分離操作により容易にイソプロピルアルコールと水素を分離することができる。

10

【 0 1 1 8 】

以上の結果より、図 1 に示したプロセスによってエタノールと水から効率的にイソプロピルアルコール製造ができることが分かった。

【 0 1 1 9 】

< 実施例 2 >

(工程 (3) : アセトン水素化反応)

実施例 1 の (アセトン水素化反応) で用いた水素を、アセトン捕集後の吸収瓶より排出される、主に水素、二酸化炭素からなる気体に変更した場合に相当する条件でアセトン水素化反応を実施した。

アセトン捕集後の吸収瓶より排出されるガスの組成は、主に水素、二酸化炭素からなり、ほぼ水素 / 二酸化炭素 = 4 / 1 (モル比) であるので、同モル比となるように水素ボンベ (日鉄ケミカル & マテリアル社製、純度 99.999% 以上)、液化二酸化炭素ボンベ (住友精化社製、純度 99.9% 以上) を使用して模擬ガスを作成してアセトン水素化反応に使用した。

20

【 0 1 2 0 】

アセトン水素化反応は、実施例 1 での水素 60 mL / min. (0.1 気圧換算) を、水素 48 mL / min. (0.1 気圧換算) と二酸化炭素 12 mL / min. (0.1 気圧換算) の合計 60 mL / min. (0.1 気圧換算) に変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。

【 0 1 2 1 】

反応管出口ガスを分析した結果、アセトン転化率 9.4%、イソプロピルアルコール選択率 99.3% であった。

30

【 0 1 2 2 】

実施例 2 では、実施例 1 での水素 60 mL / min. (0.1 気圧換算) を水素 48 mL / min. (0.1 気圧換算) と二酸化炭素 12 mL / min. (0.1 気圧換算) に変更しているため、入口ガスのモル比が、実施例 1 の水素 / アセトン = 2 から、実施例 2 では水素 / アセトン = 1.6 と低下している。この水素 / アセトンモル比の低下がアセトン転化率を著しく低下させた要因となったことが考えられるが、水素 48 mL / min. (0.1 気圧換算) と窒素 12 mL / min. (0.1 気圧換算) の合計 60 mL / min. (0.1 気圧換算) として同様にアセトン水素化反応を実施した場合、実施例 1 と同様の反応成績が得られたことから、実施例 2 でのアセトン転化率低下は水素 / アセトンモル比低下によるものでなく、共存二酸化炭素によりアセトン水素化反応が著しく阻害されたためであることが分かった。

40

【 0 1 2 3 】

実施例 1、2 より、1 質量 % Pt / CeO₂ 触媒を用いたアセトン水素化反応において、二酸化炭素が共存することでアセトン水素化反応が著しい阻害を受けることが分かった。そこで、二酸化炭素共存下でも有効に機能するアセトン水素化触媒を調査することを目的として触媒 B 2 ~ B 10 を調製し、15 体積 % の二酸化炭素共存下でのアセトン水素化活性を比較、評価した (実験例 1 ~ 9) 。

【 0 1 2 4 】

50

(触媒調製 B 2 / アセトン水素化触媒)

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(田中貴金属社製、Pt含有率8.19質量%)0.49gをビーカーに秤取り、純水を加えて白金含有水溶液を調製した。磁性皿に入れた4gのZrO₂粉末(第一稀元素化学社製、EP-L、比表面積102m²/g)に前記白金含有水溶液を加えた後、ガラス棒で混ぜながら加熱して水分を蒸発させた。得られた粉体を120で10時間乾燥後、400で1時間焼成して触媒B2を調製した。得られた触媒B2の組成は、1質量%Pt/ZrO₂(すなわち、1質量%のPtに対し、99質量%のZrO₂)であった。

【0125】

(触媒調製 B 3 / アセトン水素化触媒)

触媒調製B2におけるジニトロジアンミン白金硝酸溶液0.49gを硝酸ルテニウム溶液(田中貴金属社製、Ru含有率3.92質量%)1.03gに変更した以外は触媒調製B2と同様にして触媒B3を調製した。得られた触媒B3の組成は、5質量%Ru/ZrO₂であった。

【0126】

(触媒調製 B 4 / アセトン水素化触媒)

触媒調製B2におけるジニトロジアンミン白金硝酸溶液0.49gを硝酸ルテニウム溶液(田中貴金属社製、Ru含有率3.92質量%)11.3gに変更した以外は触媒調製B2と同様にして触媒B4を調製した。得られた触媒B4の組成は、10質量%Ru/ZrO₂であった。

【0127】

(触媒調製 B 5 / アセトン水素化触媒)

触媒調製B2におけるジニトロジアンミン白金硝酸溶液0.49gを硝酸ニッケル・六水和物(ナカライテスク社製、特級)1.24gに変更した以外は触媒調製B2と同様にして触媒B5を調製した。得られた触媒B5の組成は、5.9質量%Ni/ZrO₂であった。

【0128】

(触媒調製 B 6 / アセトン水素化触媒)

触媒調製B2におけるジニトロジアンミン白金硝酸溶液0.49gを硝酸ニッケル・六水和物(ナカライテスク社製、特級)0.36gおよびジニトロジアンミン白金硝酸溶液(田中貴金属社製、Pt含有率8.19質量%)0.49gに変更した以外は触媒調製B2と同様にして触媒B6を調製した。得られた触媒B6の組成は、1.8質量%Ni-1質量%Pt/ZrO₂であった。

【0129】

(触媒調製 B 7 / アセトン水素化触媒)

硝酸ニッケル・六水和物(ナカライテスク社製、特級)1.10gおよび硝酸ルテニウム溶液(田中貴金属社製、Ru含有率3.92質量%)5.67gを秤取り、純水を加えてニッケルとルテニウムを含む混合水溶液を調製した。磁性皿に入れた4gのZrO₂粉末(第一稀元素化学社製、EP-L、比表面積102m²/g)に前記混合水溶液を加えた後、ガラス棒で混ぜながら加熱して水分を蒸発させた。得られた粉体を120で10時間乾燥後、400で1時間焼成して触媒B7を調製した。得られた触媒B7の組成は、5質量%Ni-5質量%Ru/ZrO₂であった。

【0130】

(触媒調製 B 8 / アセトン水素化触媒)

触媒調製B7におけるZrO₂粉末(第一稀元素化学社製、EP-L、比表面積102m²/g)をZrO₂粉末(第一稀元素化学社製、RC-100、比表面積118m²/g)に変更した以外は触媒調製B7と同様にして触媒B8を調製した。得られた触媒B8の組成は、5質量%Ni-5質量%Ru/ZrO₂であった。

【0131】

(触媒調製 B 9 / アセトン水素化触媒)

10

20

30

40

50

触媒調製 B 7 における ZrO_2 粉末（第一稀元素化学社製、EP-L、比表面積 $102 m^2/g$ ）を CeO_2 粉末（Rhodia 社製 3CO、比表面積 $171 m^2/g$ ）に変更した以外は触媒調製 B 7 と同様にして触媒 B 9 を調製した。得られた触媒 B 9 の組成は、5 質量% Ni - 5 質量% Ru / CeO_2 であった。

【0132】

（触媒調製 B 10 / アセトン水素化触媒）

触媒調製 B 7 における ZrO_2 粉末（第一稀元素化学社製、EP-L、比表面積 $102 m^2/g$ ）を SiO_2 粉末（富士シリシア化学社製 Cariact Q-6、比表面積 $113 m^2/g$ ）に変更した以外は触媒調製 B 7 と同様にして触媒 B 10 を調製した。得られた触媒 B 10 の組成は、5 質量% Ni - 5 質量% Ru / SiO_2 であった。

10

【0133】

< 実験例 1 >

アセトン水素化反応は、SUS316 製管型反応器を用いて行った（外径 $10 mm$ 、内径 $8 mm$ ）。メノウ乳鉢で均一に粉碎した触媒 B 2 の粉末を塩化ビニルのディスクに充填し、圧縮成型機により $30 MPa$ で圧縮してディスク化後、破碎して $0.71 \sim 1.18 mm$ に分級し、その顆粒状触媒 $0.35 g$ を SUS 製管型反応管に充填した。窒素 (N_2) $20 cm^3/分$ （標準状態： 0 、 1 気圧での流量）および水素 (H_2) $15 cm^3/分$ （標準状態： 0 、 1 気圧での流量）を流通しながら 300 で 1 時間前処理を行った。

次いで、反応温度に設定後、二酸化炭素 (CO_2) $7.5 cm^3/分$ （標準状態： 0 、 1 気圧での流量）を追加し、窒素、水素、二酸化炭素からなる混合ガス流を調製した。この混合ガス流を 25 とした純水入りバブラーに導入して飽和水蒸気に相当する水蒸気を同伴させた。バブラーを出た窒素、水素、二酸化炭素および水からなる混合ガス流中に、マイクロシリンジフィーダーによりアセトン（ナカライテスク社製、特級）を $19.4 mg/分$ で追加導入することで二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。

20

反応器出口ガスは氷水浴に配置されたトラップに導入し、ここで未反応原料、生成物を捕集した。トラップで捕集された液体成分は GC-FID（Agilent 社、7890B / キャピラリーカラム HP plot Q）により定量分析を行った。トラップで捕集されなかった気体生成物については直接 GC-FID に導入して分析した。これらの分析結果から、数 3、4 によりアセトン転化率とイソプロピルアルコール選択率を算出した。電気炉温度 100 で得られた反応結果を表 1 に示す。

30

【0134】

< 実験例 2 >

触媒 B 2 を触媒 B 3 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 100 で得られた反応結果を表 1 に示す。

【0135】

< 実験例 3 >

触媒 B 2 を触媒 B 4 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 100 で得られた反応結果を表 1 に示す。

40

【0136】

< 実験例 4 >

触媒 B 2 を触媒 B 5 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 100 で得られた反応結果を表 1 に示す。

【0137】

< 実験例 5 >

触媒 B 2 を触媒 B 6 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 100 で得ら

50

れた反応結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

< 実験例 6 >

触媒 B 2 を触媒 B 7 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 1 0 0 で得られた反応結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

< 実験例 7 >

触媒 B 2 を触媒 B 8 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 1 0 0 で得られた反応結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 4 0 】

< 実験例 8 >

触媒 B 2 を触媒 B 9 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 1 0 0 で得られた反応結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

< 実験例 9 >

触媒 B 2 を触媒 B 1 0 に変更した以外は実験例 1 と同様にして二酸化炭素共存下でのアセトン水素化によるイソプロピルアルコール製造反応を開始した。電気炉温度 1 0 0 で得られた反応結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 4 2 】

【表 1】

	触媒	転化率 (%)	IPA選択率 (%)
実験例1	触媒B2	24.2	91.7
実験例2	触媒B3	55.1	98.5
実験例3	触媒B4	69.0	98.8
実験例4	触媒B5	14.7	77.2
実験例5	触媒B6	40.6	99.5
実験例6	触媒B7	66.8	99.9
実験例7	触媒B8	84.9	99.9
実験例8	触媒B9	58.9	99.9
実験例9	触媒B10	80.5	99.9

30

【 0 1 4 3 】

実施例 1、2 で試験した 1 質量 % Pt / CeO₂ 触媒の CeO₂ 担体を ZrO₂ に変更しても (触媒 B 2)、二酸化炭素による活性阻害効果は大きく変わらず、転化率 24.2% であった (実験例 1)。一方、金属成分としてルテニウムを 5 質量 % 含有する触媒 B 3 (5 質量 % Ru / ZrO₂) を用いるとアセトン転化率 55.1% が得られた。ルテニウム担持量を 10 質量 % に増加させた触媒 B 4 (10 質量 % Ru / ZrO₂) では、アセトン転化率が 69.0% に増加した。

40

一方、ニッケルのみを 5.9 質量 % 含有する触媒 B 5 (5.9 質量 % Ni / ZrO₂) ではアセトン転化率が 14.7% と低位であった。

ニッケルと白金をそれぞれ 1.8 質量 %、1 質量 % 含有する触媒 B 6 のアセトン転化率も 40.6% と不十分であった。

ルテニウムとニッケルをそれぞれ 5 質量 % ZrO₂ (E P - L) に担持した触媒 B 7 では

50

、ルテニウムのみを5質量%担持した触媒B3、ニッケルのみを5.9質量%担持した触媒B5よりも優れたアセトン水素化活性を与え、アセトン転化率は66.8%となった。ルテニウムとニッケル担持量をそれぞれ5質量%に固定し、担体をZrO₂(RC-100)、CeO₂、SiO₂とした触媒B8、B9、B10でも高いアセトン転化率が得られた。

【0144】

次に、エタノールからアセトン合成するアセトン合成触媒について、触媒A2~A4を調製し、375℃でアセトン合成反応を連続的に実施して触媒の安定性を試験した(実験例10~12)。

【0145】

<触媒調製例A2/アセトン合成触媒>

硝酸亜鉛六水和物(富士フイルム和光純薬(株)製、純度99.0%以上)12.3g、オキシ硝酸ジルコニウム水和物(アルドリッチ社製、technical grade)22.3g、硝酸鉄九水和物(ナカライテスク社製、純度98.0%以上)33.4gを純水400mLに溶解し、硝酸亜鉛、硝酸鉄、および、オキシ硝酸ジルコニウムからなる混合水溶液を調製した。マグネティックスターラーで当該混合水溶液を攪拌しながら、室温でアンモニア水(富士フイルム和光純薬(株)製、純度28.0%)を滴下してpHを8とした。得られた沈殿をろ過により回収し、120℃で10時間乾燥後、450℃で2時間焼成して触媒A2を得た。

触媒A2の組成は、Fe₂O₃/ZnO/ZrO₂=32.6/16.6/50.8(質量%)であった。

【0146】

<触媒調製例A3/アセトン合成触媒>

触媒調製例A2におけるオキシ硝酸ジルコニウム水和物(アルドリッチ社製、technical grade)22.3gを3.32gに変更した以外は触媒調製例A2と同様にして触媒A3を得た。触媒A3の組成は、Fe₂O₃/ZnO/ZrO₂=57.4/29.3/13.3(質量%)であった。

【0147】

<触媒調製例A4/アセトン合成触媒>

触媒調製例A2におけるオキシ硝酸ジルコニウム水和物(アルドリッチ社製、technical grade)22.3gを11.1gに変更した以外は触媒調製例A2と同様にして触媒A4を得た。触媒A4の組成は、Fe₂O₃/ZnO/ZrO₂=43.8/22.3/33.9(質量%)であった。

【0148】

<実験例10>

アセトン合成反応は、SUS316製管型反応器を用いて行った(外径10mm、内径8mm)。メノウ乳鉢で均一に粉碎した触媒A2の粉末を塩化ビニルのディスクに充填し、圧縮成型機により30MPaGで圧縮してディスク化後、破碎して0.71~1.18mmに分級し、その顆粒状触媒1.4gをSUS製管型反応管に充填した。触媒A2を充填した反応管を環状電気炉内に設置し、窒素を11.0mL/min.(0.1気圧換算)で供給し、電気炉加熱により375℃まで昇温して30min.保持した。その後、56.1重量%エタノール水溶液をフィーダーにより0.056g/min.で追加供給し、常圧で反応を行った。

フィーダーによる反応系内へのエタノール水溶液供給は、反応管入口側に設けたエタノール水溶液気化部に行った。エタノール水溶液気化部は外部加熱により100度に加温した。フィーダーにより液体状態でエタノール水溶液気化部に供給されたエタノール水溶液は直ちに気化して窒素とともにSUS316製管型反応器に導入された。

連続試験では、反応温度を375℃としたため、アセトン以外に中間生成物であるアセトアルデヒドの生成も確認された。連続試験における安定性評価は、エタノール転化率、アセトン選択率、アセトアルデヒド選択率の経時変化を追跡することで評価した。アセトン

10

20

30

40

50

選択率、アセトアルデヒド選択率は以下により計算した。エタノール転化率は実施例 1 記載の式 (1) により計算した。528 時間反応を行った結果を表 2 にまとめた。

アセトン選択率

$$= 100 \times \text{反応器出口アセトン流速} \times 3 / (\text{反応器入口エタノール流速} \times 2 \times \text{エタノール転化率} \times 0.01)$$

アセトアルデヒド選択率

$$= 100 \times \text{反応器出口アセトアルデヒド流速} / (\text{反応器入口エタノール流速} \times \text{エタノール転化率} \times 0.01)$$

【0149】

【表 2】

反応時間 (h)	エタノール転化率 (%)	アセトン選択率 (%)	アセトアルデヒド選択率 (%)
1	49.0	41.8	18.3
20	38.6	32.3	27.7
144	37.5	32.8	30.3
168	39.3	31.9	28.7
192	37.5	34.1	29.8
216	40.3	35.2	27.7
312	38.1	35.1	27.8
384	38.9	36.2	27.2
504	39.5	36.3	26.0
528	38.3	34.6	26.6

【0150】

< 実験例 1 1 >

実験例 1 0 における触媒 A 2 を触媒 A 3 に変更した以外は実験例 1 0 と同様にアセトン合成反応を実施した。284 時間反応を行った結果を表 3 にまとめた。

【0151】

【表 3】

反応時間 (h)	エタノール転化率 (%)	アセトン選択率 (%)	アセトアルデヒド選択率 (%)
1.5	54.0	53.6	7.8
43.5	46.1	47.5	13.7
115.5	40.2	48.4	15.2
188	36.6	46.4	16.9
284	33.1	43.3	19.4

【0152】

< 実験例 1 2 >

実験例 1 0 における触媒 A 2 を触媒 A 4 に変更した以外は実験例 1 0 と同様にアセトン合成反応を実施した。312 時間反応を行った結果を表 4 にまとめた。

【0153】

10

20

30

40

50

【表 4】

反応時間 (h)	エタノール 転化率 (%)	アセトン 選択率 (%)	アセトアルデヒド 選択率 (%)
1	51.6	47.1	14.5
24	43.4	38.7	22.4
72	45.4	42.1	21.0
144	47.9	44.8	17.1
240	49.5	47.7	15.0
312	49.2	47.2	14.7

10

【 0 1 5 4 】

触媒 A 3 では、 ZrO_2 含有量が少ないため触媒活性が短時間で低下したが、より ZrO_2 含有量を増加させた触媒 A 2、A 4 では触媒活性の経時低下が抑制されることが分かった。触媒 A 4 では、反応開始初期に転化率が 51.6% から 43.4% に低下したが、その後、活性が回復する様子が観察された。この挙動は、再度、同条件で試験した際も再現された。これらより、所定量の ZrO_2 を含有する $Fe_2O_3 / ZnO / ZrO_2$ 触媒を使用することで、安定してエタノールからアセトンを合成できることが分かった。

20

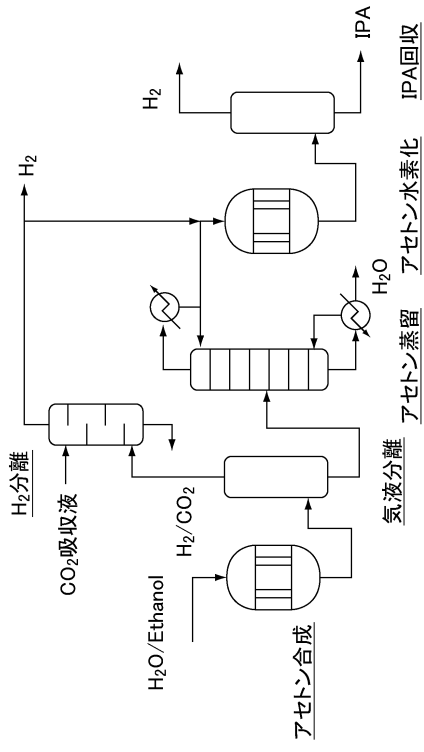
なお、ここでの試験では連続試験による触媒性能変化挙動を追跡するため、中程度での転化率となるように反応を行ったため、中間生成物のアセトアルデヒドが多く検出されているが、触媒を増量する、あるいは、反応温度を上昇させる、等の条件変更により、高エタノール転化率、高アセトン選択率で運転することができる。

30

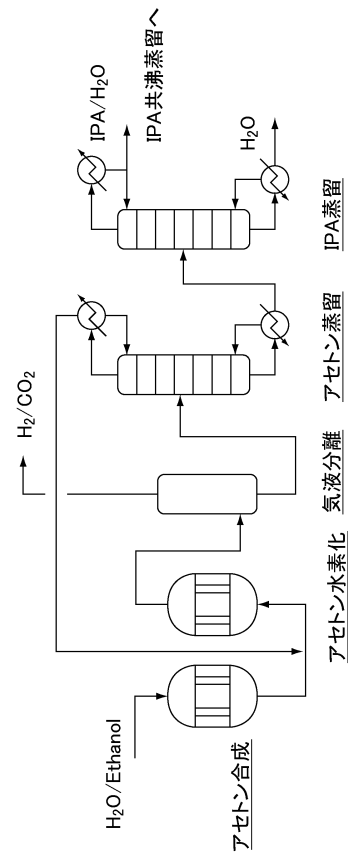
40

50

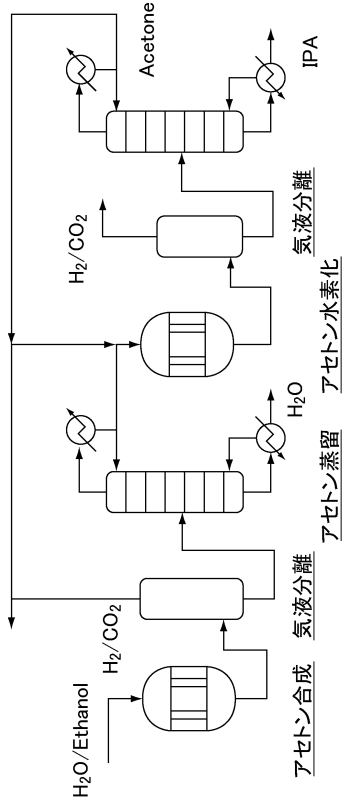
【図面】
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
B 0 1 J	23/46 (2006.01)	B 0 1 J	23/46	3 0 1 Z
B 0 1 J	23/63 (2006.01)	B 0 1 J	23/63	Z
B 0 1 J	23/755 (2006.01)	B 0 1 J	23/755	Z
B 0 1 J	23/80 (2006.01)	B 0 1 J	23/80	Z
B 0 1 J	23/89 (2006.01)	B 0 1 J	23/89	Z
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (56)参考文献
- 特開 2 0 1 2 - 2 4 0 9 1 3 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 2 - 1 2 8 7 1 6 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 0 - 1 0 3 7 5 1 (J P , A)
 - 特表 2 0 0 4 - 5 2 6 6 8 6 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 2 - 2 4 0 9 1 4 (J P , A)
 - 特開 2 0 0 9 - 2 0 9 0 5 9 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 7 C
 - B 0 1 J
 - C 0 7 B