

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4422033号
(P4422033)

(45) 発行日 平成22年2月24日(2010.2.24)

(24) 登録日 平成21年12月11日(2009.12.11)

(51) Int.Cl. F 1
C O 7 C 1/20 (2006.01) C O 7 C 1/20
C O 7 C 11/02 (2006.01) C O 7 C 11/02
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-557875 (P2004-557875)	(73) 特許権者	398054432
(86) (22) 出願日	平成15年10月28日(2003.10.28)		エボニック オクセノ ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2006-509016 (P2006-509016A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成18年3月16日(2006.3.16)		Evonik Oxeno GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/011919		ドイツ連邦共和国 マール パウルーバウ
(87) 国際公開番号	W02004/052809		マンーシュトラーセ 1
(87) 国際公開日	平成16年6月24日(2004.6.24)		Paul-Baumann-Strasse
審査請求日	平成17年11月29日(2005.11.29)		e 1, D-45764 Marl,
(31) 優先権主張番号	10257499.5		Germany
(32) 優先日	平成14年12月10日(2002.12.10)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-アルコキシアルカンの接触分解による1-オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般構造 $(R1) - CH_2 - CH_2 - O (R2)$ (式中、R1は1～14個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、R2は1～4個の炭素原子を有する炭化水素基を表す) を有する1-アルコキシアルカン又はtert-ブチルメチルエーテルの接触分解による3～16個の炭素元素を有する一般構造 $(R1) - CH = CH_2$ (式中、R1は上記の意味を有する) を有するα-オレフィンの製造方法において、前記分解を、少なくとも1種の塩基性アルカリ金属酸化物及び／又は塩基性アルカリ土類金属酸化物0.01～10質量%を含有する酸化アルミニウム及び／又は二酸化ジルコニウムを用いて実施することを特徴とする、α-オレフィンの製造方法。

【請求項2】

塩基性アルカリ金属酸化物として、酸化カリウム及び／又は酸化ナトリウムを使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

塩基性アルカリ土類金属酸化物として、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム及び／又は酸化バリウムを使用することを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

触媒が、更に酸化チタン、二酸化ケイ素及び／又は酸化トリウム0.01～5質量%を含有することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

10

20

接触分解を、 α -オレフィンの10～95%の転化率まで実施することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

分解を気相で実施することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

分解を100～600℃の温度で実施することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

1-メトキシオクタン、1-エトキシオクタン又はtert-ブチルメチルエーテルを相応する α -オレフィンとアルコールとに分解することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異性化しない条件下で接触アルコール分解により、1-アルコキシアリカンから1-オレフィンを製造する、特に1-アルコキシオクタンから1-オクテンを製造する方法に関する。

【0002】

オレフィンは、その反応性のために、有機化学の重要な合成基本材料と見なされている。このオレフィンは、多くの化合物、例えばアルデヒド、ケトン、アルコール、カルボン酸及びハロゲン化合物のための前駆体である。これは、ホモオリゴマー又はコオリゴマー及びホモポリマー及びコポリマー、例えばポリエチレン又はポリプロピレンの製造のために大量に使用される。

【0003】

エテン及びプロペン、炭化水素のスチームクラッキングによるか又は接触分解により世界的に大量に製造される。この場合、相当の量の C_4 -オレフィン（イソブテン、1-ブテン、2-ブテン）及び C_5 -オレフィンが生じる。

【0004】

4個よりも多いC原子を有するオレフィンは、その異性体の数が急激に増加する。例えばクラッキング法の場合により生じるこのような異性体混合物の分離は、工業的に費用がかかる。

【0005】

高級オレフィンは、線状又は分枝状であることができ、その際、二重結合の位置は末端（terminal、 α -オレフィン、1-オレフィン）又は内部（intern）であることができる。線状の α -オレフィン（LAO）は、その中でも工業的に重要なグループの生成物である。

【0006】

直鎖の α -オレフィン、例えば1-ヘキセン及び1-オクテンは、多様な化学製品の製造において大量に使用される。例えば、1-オクテンから界面活性物質、可塑剤、潤滑剤及びポリマーが製造される。経済的に重要な使用分野は、ポリマープラスチック中の、特に変性されたポリエチレン及び変性されたポリプロピレン中のモノマーとしての1-オクテンの使用である。

【0007】

線状の高級オレフィンは、例えばエテンをベースとする構築反応により、もしくはn-クロロパラフィンの脱塩酸により製造される。

【0008】

エテンはツィーグラー触媒（トリエチルアルミニウム）を用いてオリゴマー化することができ、その際に偶数のC数の非分枝の α -オレフィン混合物が生じる。 α -オレフィンの他の製造方法は、使用材料として同様にエテンをベースとするが、本質的にオリゴマー

10

20

30

40

50

化のために使用する触媒が異なる ("Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", B. Cornils, W. A. Herrmann編集, VCH Verlag Weinheim 1996, Vol. 1, p. 245-258参照)。Shell社により開発されたSHOP法 (Shell higher olefin process) において、ニッケル-ホスフィン錯体-触媒がエテンオリゴマー化のために使用される (K. Weissmermel, H. -J. Arpe著, "Industrielle Organische Chemie", VCH Verlag Weinheim 1994, 第4版, p. 95ff.参照)。

【0009】

SHOP法の改良法により、エテンから、偶数及び奇数のC数を有する非分枝の α -オレフィンを製造することができる。この方法は、3つの反応工程、つまりエテンオリゴマー化、二重結合-異性化、つまり二重結合のシフト、及びエテンを用いた内部二重結合を有するオレフィン混合物のクロスメタセシス (エテノリシス) を有する。

10

【0010】

n-パラフィンをベースとするオレフィンの製造のために、特に熱クラッキング、接触脱水素及び塩素化脱水素 (塩素化及び引き続く塩化水素脱離) が実証されている。

【0011】

この方法の場合に、ほぼ内部二重結合を有するオレフィンが生じ、この二重結合はクロスメタセシスにより α -オレフィンに変換することができる。

【0012】

高級オレフィンの上記の製造方法は、もちろん常に異なる鎖長の多数の α -オレフィンが形成されるという欠点があり、これは一方で費用をかけて分離しなければならず、他方では所望の α -オレフィンの収率を著しく低下させてしまう。

20

【0013】

1-オクテンの製造のために現在使用されている方法は、主に原料のエテンを基にしている。オレフィン混合物が得られ、このオレフィン混合物から1-オクテンが蒸留により得られる。例えば、SHOP法によると、最適な反応条件下で、最大で25質量%の1-オクテン含有量を有するオレフィン混合物を得ることができるにすぎない。

【0014】

エテンベースの方法の他に、さらにフィッシャートロプシュ合成の生成物スペクトルから1-オクテンの単離も工業的に重要である。

【0015】

文献中では、エテンをベースとする製造方法の他に、1-オクテン製造のための原料として1, 3-ブタジエンを使用する方法も公知である。

30

【0016】

原料ベースとして1, 3-ブタジエンを使用する場合に、1-オクテンは直接合成法、例えば二量化を介して得られるのではなく、複数の反応工程を介して得られる。WO 92/10450は、1, 3-ブタジエンをメタノール又はエタノールと反応させて2, 7-オクタジエニルエーテルにし、これをオクチルエーテル (例えば1-メトキシオクタン) に水素化した後に酸性 γ - Al_2O_3 で分解して1-オクテンにする方法を記載している。EP 0 440 995では、この反応を第1の方法でカルボン酸で行う類似の方法をとっている。すべての方法に対して特徴的なのは、一般にテロメリゼーションとして表される第1の方法工程である。このテロメリゼーションの場合に、一般にテロゲン (例えば水、メタノール、エタノール及びカルボン酸) をタキソゲン (1, 3-ブタジエン、2当量) と反応させてテロマーにする。

40

【0017】

例えばWO 92/10450又はEP 0 440 995に記載されているようなブタジエンをベースとする1-オクテンの公知の製造方法の場合に、1-オクテンは1位に置換されたn-オクテン (アルコキシオクテン) の分解により得られる。この工程での選択率は、この場合に不十分なことが多い。WO92/10450において、純粋な酸化アルミニウムを用いた又は酸性に変性された酸化アルミニウムを用いた1-メトキシオクタンの分解の際に80%の転化率で、オクテンに対する66%の選択率が達成されるにすぎない。1-及び2-オクタノール

50

及びC₈-アルキルエステル並びに1-アルコキシオクタンの1-オクテンへの分解も特許文献において公知である。

【0018】

tert-ブタノールの水及びイソブテンへの分解は、EP 0 726 241において酸性イオン交換体を用いて反応蒸留において実施される。この反応器構想を、メチル-tert-ブチルエーテルの水及びイソブテンへの分解のために転用することは、EP 1 149 814から推知できる。

【0019】

JP 02172924は、1, 3-ブタジエンと水とのテロメリゼーション反応及び引き続く水素化により得られた1-オクタノールを分解（脱水素）して1-オクテンと水にすることが記載されている。この分解のための触媒として、特に水酸化ナトリウムで変性されたリン酸カルシウムが使用される。

10

【0020】

EP 0 440 995は、テロメリゼーション反応及び引き続く水素化反応から得られるアルキルエステルを熱分解して1-オクテンにすることを記載している。この分解反応において触媒は使用されていない。

【0021】

アルコキシアルカン（エーテル）のオレフィンへの分解は同様に公知である。いくつかの研究が、20世紀の初頭に、例えば酸性粘土（japanese acid clay）を用いたエーテルの分解が発表されている（W.Ipatiew, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1904,37,2961 ; K. Kashima, Bull. Chem. Soc. Jpn.1930, 25）。

20

【0022】

酸化アルミニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム及びケイ酸アルミニウムと金属リン酸塩及び金属硫酸塩の存在でのメチルエーテルの分解は、特許US 2561 483の対象である。

【0023】

CN 1158277 Aには、変性された酸化ケイ素（SiO₂）、酸化トリウム（ThO₂）、アルカリ土類金属、希土類及びI V B族の金属の酸化物から選択された、アルコキシアルカン（エーテル）分解のための触媒が請求されている。

【0024】

CN 1165053は、酸化マグネシウムで変性された酸化ケイ素の存在での1-メトキシオktan（オクチルメチルエーテル）の1-オクテンへの分解が開示されている。このMgO-SiO₂-触媒を用いて、80%を上回る1-メトキシオktan-転化率で、95%を上回る1-オクテン-選択率が達成できた。

30

【0025】

1-アルコキシアルカンの分解は、液相でも気相でも実施することができる。一般に、1-アルコキシアルカンの1-オレフィンへの分解は、不均一接触気相反応として実施される。DE 101 05 751は、この目的でSiO₂及びAl₂O₃の使用が開示されていて、この両方は原料として未変性である。

【0026】

まとめると、アルコキシアルカン又はアルカノールを酸性触媒、例えばスルホン化されたイオン交換体樹脂、Al₂O₃又はSiO₂を用いて分解する公知の方法が実施されることが述べることができる。しかしながら酸性化合物は分解を触媒するだけでなく、得られた1-オレフィンの内部二重結合を有するオレフィンへの異性化も触媒する。

40

【0027】

所望の有用生成物である1-オレフィンの他に、従って副生成物として不所望な内部オレフィンが形成され、この内部オレフィンは有用生成物の1-オレフィンから分離するのが困難である。異性化条件下で、1-オレフィンは熱力学的平衡が生じるまで内部二重結合を有するオレフィンに変換することができる。1-オレフィンを製造する場合に、内部二重結合を有するオレフィン（内部オレフィン異性体）の形成が2つの理由から、つまり

50

一方では収率損失の理由から、他方では異性体のオレフィンの沸点が相互に近いために1-オレフィンを内部オレフィン異性体と分離するための工業的費用の理由から望ましくない。

【0028】

1-アルコキシアルカン又はアルカノールからの1-オレフィンの工業的製造方法の要求は、従って、形成された1-オレフィンの引き続き異性化を十分に最小化しつつ、目的生成物へ選択的分解することである。

【0029】

変性された酸化アルミニウム又は二酸化ジルコニウムをベースとする塩基性触媒の存在で、今まで使用された酸性触媒と比較して、メトキシアルカンの1-オレフィンへの分解の選択率、及び1-オレフィン対内部オレフィンとの比率が明らかに改善されることが見出された。

10

【0030】

本発明の対象は、1-アルコキシアルカンの接触分解による3~16個の炭素元素を有する α -オレフィンの製造方法において、前記分解を、少なくとも1種のアルカリ金属酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物0.01~10質量%を含有する酸化アルミニウム及び／又は二酸化ジルコニウムを用いて実施する方法である。

【0031】

本発明による方法は、一般構造 $(R1)-CH_2-CH_2-O(R2)$ を有するアルコキシアルカン、本発明による触媒で、一般構造 $(R1)-CH=CH_2$ を有する相応する1-オレフィンに変換することができる。同様に、一般式 $(R1)-CH_2CH_2-OH$ 又は $(R1)CH(OH)CH_3$ の化合物を、式 $(R1)-CH=CH_2$ を有する1-オレフィンに変換することができる。

20

【0032】

基(R1)は、この場合、有利に1~14個の炭素原子を有する炭化水素基であり、基(R2)は有利に1~4個の炭素原子を有する炭化水素基である。

本発明による方法の有利な生成物は1-オクテン、1-ペンテン、イソブテン又は1-ブテンである。

【0033】

本発明による方法により製造された α -オレフィンは、有利に4~8個の炭素原子を有する。

30

【0034】

1-アルコキシアルカンの分解の際に、特に1-メトキシオクタン、1-エトキシオクタン、tert-ブチルメチルエーテル及び／又はtert-アミルメチルエーテル、tert-アミルエチルエーテル又はtert-アミルブチルエーテルが相応する α -オレフィンとアルコールとに分解され、その際オレフィンとして、有利に1-オクテン、1-ペンテン、イソブテン又は2-メチル-1-ブテンが得られる。

【0035】

1-アルコキシアルカンの1-オレフィンへの分解は、本発明による方法において有利に不均一接触気相反応として実施される。

40

【0036】

本発明による方法の場合の触媒として、有利に塩基性の及び強塩基性の触媒が使用される。本発明により使用された触媒は、主成分として酸化アルミニウム及び／又は二酸化ジルコニウム並びにアルカリ金属酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物を含有する。他の成分として触媒中に二酸化チタン、二酸化ケイ素及び／又は酸化トリウムを0.01~3質量%、有利に0.5~5質量%で含有することができる。この触媒は、本発明の範囲内で塩基性である。

【0037】

触媒中の塩基性金属酸化物（水酸化物は酸化物として換算）の割合は、有利に0.01~10質量%、特に有利に0.1~5質量%、殊に有利に0.1~3質量%である。有利

50

なアルカリ金属酸化物は、酸化ナトリウム及び／又は酸化カリウムである。アルカリ土類金属酸化物として、有利に酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム及び／又は酸化バリウムが使用される。

【0038】

80～350 m²/g、有利に120～250 m²/gのBET表面積を有するγ-酸化アルミニウムを使用するのが有利である。この触媒は公知の方法により製造される。通常の方法は、例えばAl₂O₃ボディに相応する塩溶液を沈殿、含浸又は吹き付け、引き続き焼することである。

【0039】

この触媒は有利に球、タブレット、円柱、ストランド押出物又はリングの形状で使 10
用される。

【0040】

1-アルコキシアルカンの分解は、分解条件下で不活性であるかもしくは十分に不活性である物質の存在で行うことができる。例えば窒素又はアルゴン、さらに水、水蒸気又はアルカン、例えばメタン、プロパン又はジメチルエーテルを添加することもできる。この不活性な物質の割合は、有利に0～90体積%、特に有利に0～50、0～30、0～20、又は0～10体積%である。本発明による方法において、1-アルコキシアルカンの分解は、気相又は液相／気相-混合相中で、懸濁された触媒又は塊状で固定床中に配置された触媒で、連続的又は不連続的に実施される。有利に、連続的分解は固定床中に配置された触媒で実施される。 20

【0041】

連続的な分解の際に多様な改良法を選択することができる。この方法は、断熱性、ポリトロープ、有利に実際に等温的に、つまり一般に10℃よりも小さな温度差で、1工程又は多工程で実施することができる。後者の場合には、すべての反応器、有利に管型反応器は実際に等温的に運転することができる。有利に、この分解は直線的な通路中で運転される。しかしながら、この分解は生成物を返送しながら運転することもできる。反応器の間に、少なくとも部分的に生成物を分離することもできる。

【0042】

1-アルコキシアルカンの分解は、100～600℃、有利に200～450℃、特に有利に280～350℃の温度で実施することができる。この分解は、例えば、メチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)又はtert-アミルメチルエーテル(TAME)の分解の場合に、明らかに低い温度、例えば100～250℃、有利に100～200℃で実施することもできる。 30

【0043】

この分解を実施する圧力(絶対)は、一般に0.1～25 barである。0.2～10 barの圧力が有利であり、1～5 barの圧力が特に有利である。この重量空間速度(WHSV)は、出発物質g/触媒g/時間で表され、有利に0.01～30 h⁻¹、特に0.1～15 h⁻¹、更に特に有利に0.5～10 h⁻¹である。

【0044】

1-アルコキシアルカンの1-オレフィンへの分解は、完全な又は部分的な転化率で実施 40
することができる。未反応の出発物質は、生成された1-オレフィン及び場合により他の分解生成物の分離の後に、分解工程に返送することができる。この場合に、1-オレフィン及び場合により分解生成物の一部だけを分離し、残留物を本来の分解の前の前洗浄工程に返送することも可能である。この分解は部分的な転化率のもとで実施するのが有利である。この転化率は10～95%、有利に30～95%、特に有利に70～95%である。

【0045】

分解工程の搬出物の他の成分から目的生成物の1-オレフィンを分離することは、公知の方法、例えば相分離、抽出、洗浄又は蒸留により行う。この反応搬出物は、オレフィンフラクションと、未反応のアルコキシアルカン、アルコール、水及び場合により他の副生 50

成物を含有するフラクションとに分離される。このオレフィンフラクションの85%より高くが、有利に90%より高くが、殊に95~98%より高くが、1-オレフィンからなる。場合によりこのフラクションは更に純粋な1-オレフィンにまで後処理される。未反応の出発物質は、分解反応器中に返送することができる。

【0046】

本発明による方法により製造された1-オレフィン、モノマーとしてポリオレフィンの製造の際に使用することができる。更に、これは有機合成のための出発物質であることができる。

【0047】

本発明による方法は、次の利点を有する：分解工程の後の生成物混合物中に、有用生成物の1-オレフィンと分離できないかもしくは分離が困難な内部オレフィンの割合はわずかである。1-メトキシオクタンの分解の際のオレフィンフラクションは、91.5~98.5%まで1-オクテンからなり、1~8.4%まで2-オクテンからなり、0.1~2.0%まで3-、4-オクテン異性体からなるため、純粋な1-オクテンの経済的獲得が可能である。

10

【0048】

使用した触媒は、プロセス中で長い寿命を有する、それというのも、 SiO_2 のような酸性触媒の使用の際に観察される炭素質付着がほとんど完全に抑制されるためである。

【0049】

次の実施例は本発明を詳説するが、明細書及び特許請求の範囲から生じる本発明の適用領域を制限するものではない。

20

【0050】

実施例

実施例1：Ba変性された Al_2O_3 触媒の製造

本発明による触媒を製造するために、Axens社の $<300\text{ ppm}$ の Na_2O 含有量を有する酸性 γ -酸化アルミニウムを使用した。 $225\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積及び 0.68 ml/g の細孔容積を有する酸化アルミニウムを押出物（4~6mmの長さ及び 1.25 mm の直径を有する円柱）として存在した。酸化アルミニウムを酸化バリウム（ BaO ）で塩基性変性するためのバリウム前駆体として、硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を使用した。

30

【0051】

バリウム塩の塗布の前に、酸化アルミニウムをまず 90°C で5時間循環空気乾燥庫中で乾燥させた。この乾燥されたストランド押出物を引き続き回転ドラム（コーティングドラム）中で室温でスプレーノズルを介して硝酸ナトリウム溶液で含浸させた。

【0052】

含浸すべきストランド押出物中の所望のバリウム含有量は、Ba塩溶液の濃度を上回るように調節することができる。含浸の後に、バリウム塩を負荷された Al_2O_3 押出物はまず 110°C で5時間、循環空気乾燥庫中で乾燥させた。バリウム塩を酸化バリウムもしくはバリウム／アルミニウム／酸素化合物に変換する、引き続きか焼は、流動層反応器中で空気流中で 450°C で10時間行った。

40

【0053】

実施例2：Na変性された Al_2O_3 触媒の製造

Naで変性された Al_2O_3 触媒の製造のために、実施例1に記載された、Axens社の $<300\text{ ppm}$ の Na_2O 含有量を有する酸性 γ -酸化アルミニウムを使用した。含浸溶液として、水性苛性ソーダ液を使用した。 Al_2O_3 ストランド押出物上への苛性ソーダの塗布及び触媒の熱的後処理（乾燥及びか焼）は実施例1に記載された方法により実施した。

【0054】

実施例3：（比較例）未変性の Al_2O_3 触媒を用いた1-メトキシオクタンの分解

1-メトキシオクタジエン（1，3-ブタジエンとメタノールとのテロメリゼーション

50

生成物)の水素化により得られた1-メトキシオクタン(1-MOAN、メチル-n-オクチルエーテル)を、約98質量%の純度(高沸点物2%)で、触媒の存在で、電気加熱された貫流-固定層反応器中での分解のために使用した。触媒(Kat. 1)は、Axens社の商品名Spheralite 521Cの、市販の表面積の高い酸性 γ - Al_2O_3 (BET表面積 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$)であった。

【0055】

反応器中に導入する前に、液体の出発物質を、その前に設置された蒸発器中で 220°C で蒸発させた。反応器中で 300°C の反応温度及び1 barの圧力で、1時間当たり出発物質 75.0 g/h を、気相で押出物の形状の触媒 13.9 g を通過させた(5.4 h^{-1} のWHSV値に相当)。ガス状の生成物を冷却器中で冷却し、液状の形でガラス容器中に捕集した。

【0056】

この分解生成物のGC分析を、表1の第2列に記載した。この結果により、約84.6%の1-MOAN転化率で次の選択性が達成された：有用生成物1-オクテン選択率86.7%、副生成物の内部 C_8 -異性体：2-オクテン選択率5.7%、3/4-オクテン選択率2.1%。

【0057】

表1：未変性の γ - Al_2O_3 触媒を用いた1-メトキシオクタンの分解

【0058】

【表1】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成分	Kat.1 (比較)	Kat.2 (本発明)	Kat.3 (本発明)
1-オクテン	56,59	59,39	60,41
t-4-オクテン	0,38	0,01	0,01
3-オクテン / c-4-オクテン	0,96	0,44	0,33
t-2-オクテン	0,96	0,99	0,73
c-2-オクテン	2,75	2,97	1,75
メタノール	2,45	2,48	2,90
ジメチルエーテル	11,26	10,89	10,84
水	4,40	4,26	4,24
1-MOAN	16,38	15,84	13,16
残り	3,88	2,74	5,71

【0059】

実施例4：(本発明による)Baで変性された γ - Al_2O_3 触媒を用いた分解

1-メトキシオクタジエンの水素化の生成物の1-メトキシオクタン(1-MOAN)を、約98質量%の純度(高沸点物2%)で、実施例3に記載されたように貫流-固定層反応器中で、実施例1からのBaOで変性された酸化アルミニウム(BaO 1.0質量%を有する Al_2O_3)の存在での分解のために使用した。反応器中で 300°C の反応温度及び1 barの圧力で、1時間当たりメトキシオクタン 50 g を、気相で円柱の形状の触媒 14.1 g を通過させた(3.5 h^{-1} のWHSV値に相当)。実施例3と同様に、ガス状の生成物を冷却器中で冷却し、液状の形でガラス容器中に捕集した。

【0060】

この分解生成物のGC分析を、表1の第3列(Kat. 2)に記載した。表1から推知することができるように、1-MOANはBaで変性された酸化アルミニウムでは、未変性の酸性 γ -酸化アルミニウム(Kat. 1)と比較して、同等のMOAN転化率で、有用生成物1-オクテンに対して明らかにより選択性が高く、3-及び4-オクテン異性体のわずかな形成下で分解される。

【0061】

約83.7%の1-MOAN転化率で、本発明による触媒で次のオクテン選択率が達成された：有用生成物1-オクテン選択率94.2%、副生成物の内部C₈-異性体：2-オクテン選択率5.0%及び3/4-オクテン選択率0.7%。

【0062】

実施例5：(本発明による)Naで変性された γ -Al₂O₃触媒を用いた分解

実施例3及び4と同様に、1-メトキシオクタジエンの水素化の生成物の1-メトキシオクタン(1-MOAN、メチル-n-オクチルエーテル)を気相-分解用の出発物質として貫流-固定層反応器中で使用した。触媒として、実施例2からの苛性ソーダで変性された酸化アルミニウム(Na₂O 1.5質量%を有するAl₂O₃)を使用した。反応器中の350℃の反応温度で、1時間当たりメトキシオクタン25gを気相で押出物の形の触媒13.5gを通過させた(1.8h⁻¹のWHSV値に相当)。ガス状の生成物を冷却器中で冷却し、液状の形でガラス容器中に捕集した。この分解生成物のGC分析を、表1の第4列に記載した。表1から推知できるように、1-MOANはNaで変性された γ -酸化アルミニウム(Kat. 3)でも、3-、4-オクテンのわずかな形成下で、所望の有用生成物の1-オクテンに対して高い1-オクテン選択率で分解される。約86.2%の1-MOAN転化率で、次のオクテン選択率が達成された：有用生成物1-オクテン選択率93.8%、副生成物の内部C₈-異性体：2-オクテン選択率3.9%及び3/4-オクテン選択率0.5%。

【0063】

残りとして記載された副生成物は、同様に1-オクテンに分解することができる成分、特にジオクチルエーテルを含有する。これは場合により分解工程に返送することができる。

【0064】

実施例6：(本発明による)Naで変性された γ -Al₂O₃を用いたメチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)の分解

Oxeno社の99.94質量%の純度を有するメチル-tert-ブチルエーテル(MTBE、tert-ブチル-メチルエーテル)を、接触気相分解用の出発物質として貫流-固定層反応器中で使用した。この分解用の触媒として、実施例2からの苛性ソーダで変性された γ -酸化アルミニウム(Na₂O 1.5質量%を有するAl₂O₃)を使用した。

【0065】

反応器中に導入する前に、液体の出発物質を、その前に設置された蒸発器中で180℃で蒸発させた。235℃の反応温度及び1barの圧力で、1時間当たりメチル-tert-ブチルエーテル15gを、気相で押出物の形状の触媒20.0gを通過させた(0.75h⁻¹のWHSV値に相当)。ガス状の反応搬出物を冷却器中で冷却し、液状の形でガラス容器中に捕集した。

【0066】

GC分析により、この反応搬出物は、未反応の出発物質のメチル-tert-ブチルエーテル(MTBE 38.0質量%)の他に次の分解生成物を有していた：イソブテン38.83質量%、メタノール21.58質量%、ジメチルエーテル1.06質量%、水0.43質量%及び2, 4, 4-トリメチルペンテン0.10質量%。

【0067】

この結果により、約62%のMTBE転化率で、目的生成物のイソブテンに対する極めて高い選択率(>99.7%)が達成される。MTBE分解のメタノールに対する選択率

10

20

30

40

50

はジメチルエーテル形成により、約 95.5%である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 アルフレート カイツィーク
ドイツ連邦共和国 マール ゲンドルファー シュトラーセ 30
- (72)発明者 ディートリッヒ マシュマイアー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴィッキングシュトラーセ 5 アー
- (72)発明者 ディルク レットガー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴェスターホルター ヴェーク 67
- (72)発明者 フランツ ニールリッヒ
ドイツ連邦共和国 マール ヴィカリーシュトラーセ 16
- (72)発明者 コーネリア ボルクマン
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ライツェンシュタインシュトラーセ 8

審査官 野口 勝彦

- (56)参考文献 特開昭57-102821 (JP, A)
特開昭62-114649 (JP, A)
特開平06-198171 (JP, A)
特表平06-506189 (JP, A)
米国特許第04234752 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 1/20
C07C 11/02