

(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2017-206456

(P2017-206456A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C</b> 1/207 (2006.01)	C07C 1/207	4H006
<b>C07C</b> 11/167 (2006.01)	C07C 11/167	4H039
<b>C07B</b> 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	
	C07B 61/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-99498 (P2016-99498)  
 (22) 出願日 平成28年5月18日 (2016.5.18)

(71) 出願人 504258527  
 国立大学法人 鹿児島大学  
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号  
 (74) 代理人 100095407  
 弁理士 木村 満  
 (74) 代理人 100168114  
 弁理士 山中 生太  
 (74) 代理人 100133592  
 弁理士 山口 浩一  
 (74) 代理人 100162259  
 弁理士 末富 孝典  
 (72) 発明者 五島 崇  
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号  
 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

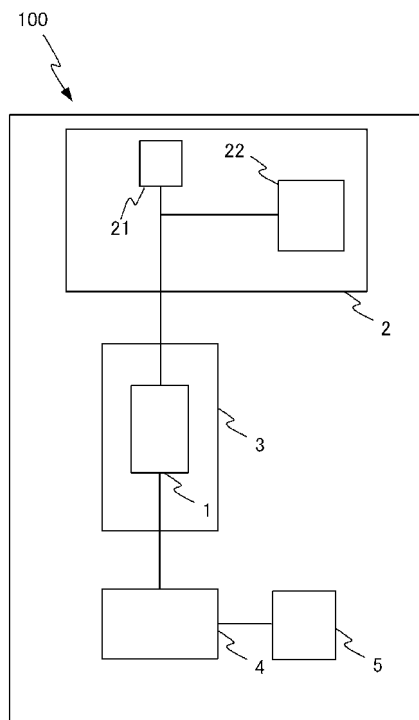
(54) 【発明の名称】 ジオレフィン製造方法及びジオレフィン製造装置

(57) 【要約】

【課題】 製造コストを抑えつつ、簡便にジオレフィンを製造できるジオレフィン製造方法及びジオレフィン製造装置を提供する。

【解決手段】 ジオレフィン製造方法は、ゼオライトを触媒として、化学式において1個の二重結合及び1個のカルボキシル基を含む炭素数が5個以上の直鎖の含酸素炭化水素を、ジオレフィンに転換する転換ステップを含む。前記含酸素炭化水素は、分解産物である、こととしてもよい。また、前記ゼオライトは、シリコアルミノフォスフェート-11である、こととしてもよい。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ゼオライトを触媒として、化学式において 1 個の二重結合及び 1 個のカルボキシル基を含む炭素数が 5 個以上の直鎖の含酸素炭化水素を、ジオレフィンに転換する転換ステップを含む、

ジオレフィン製造方法。

**【請求項 2】**

前記含酸素炭化水素は、  
分解産物である、

請求項 1 に記載のジオレフィン製造方法。

10

**【請求項 3】**

前記ゼオライトは、  
シリコアルミノフォスフェート - 11 である、  
請求項 1 又は 2 に記載のジオレフィン製造方法。

**【請求項 4】**

前記含酸素炭化水素は、  
ペンテン酸である、  
請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のジオレフィン製造方法。

**【請求項 5】**

ゼオライトを担持する反応器と、  
化学式において 1 個の二重結合及び 1 個のカルボキシル基を含む炭素数が 5 個以上の直鎖の含酸素炭化水素、又は分解産物が前記含酸素炭化水素である物質を、前記反応器に供給する供給部と、

20

前記反応器における前記ゼオライトと前記含酸素炭化水素との反応温度を制御する温度制御部と、  
を備えるジオレフィン製造装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ジオレフィン製造方法及びジオレフィン製造装置に関する。

30

**【背景技術】****【0002】**

アジア諸国を中心とした急速な経済発展を背景に、低級オレフィン等の基礎化学原料の需要が高まっている。低級オレフィンの中でも、共役ジオレフィンは特徴的な付加反応や重合反応に供されるため、合成ゴムの原料に用いられる。特に、ブタジエンは、合成ゴムや ABS 等の樹脂原料であるため、極めて重要な基礎化学原料として今後も需要の拡大が見込まれる。

**【0003】**

ブタジエンは、主にナフサのスチームクラッキングの副産物として生産される。しかし、ナフサの原料である原油の供給力が相対的に低下しつつあることに加えて、低級オレフィンの製造がナフサの熱分解から天然ガス随伴成分の分解法に移行している。このため、ナフサを原料として製造されるブタジエンの今後の不足が懸念される。

40

**【0004】**

ブタジエンは、エタノールを金属触媒下で高温に加熱することでも製造できる。また、特許文献 1 には、微生物を利用して発酵性炭素源からブタジエンを生成する方法が開示されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特表 2015 - 501659 号公報

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかし、金属触媒は高価であるため、ブタジエンの需要の拡大に対応するには製造コストが増大してしまう。また、上記特許文献1に開示の微生物を利用する方法では、アセチル-COA等の出発物質から中間体を経て最終生成物としてのブタジエンを得るまでに、複数の変換反応を要し、時間がかかる。さらに、各変換反応を触媒する酵素を個別の微生物で発現させるため、複数の微生物を培養する必要がある。微生物の培養条件は各微生物で異なることもあるため、長期に渡って複数種の微生物を培養するのは培地の調製と交換、温度管理、及び微生物の形質の確認等で煩雑である。

10

**【0007】**

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、製造コストを抑えつつ、簡便にジオレフィン製造できるジオレフィン製造方法及びジオレフィン製造装置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】****【0008】**

本発明の第1の観点に係るジオレフィン製造方法は、ゼオライトを触媒として、化学式において1個の二重結合及び1個のカルボキシル基を含む炭素数が5個以上の直鎖の含酸素炭化水素を、ジオレフィンに転換する転換ステップを含む。

20

**【0009】**

この場合、前記含酸素炭化水素は、分解産物である、こととしてもよい。

**【0010】**

また、前記ゼオライトは、シリコアルミノフォスフェート-11である、こととしてもよい。

**【0011】**

また、前記含酸素炭化水素は、ペンテン酸である、こととしてもよい。

30

**【0012】**

本発明の第2の観点に係るジオレフィン製造装置は、ゼオライトを担持する反応器と、化学式において1個の二重結合及び1個のカルボキシル基を含む炭素数が5個以上の直鎖の含酸素炭化水素、又は分解産物が前記含酸素炭化水素である物質を、前記反応器に供給する供給部と、

前記反応器における前記ゼオライトと前記含酸素炭化水素との反応温度を制御する温度制御部と、を備える。

40

**【発明の効果】****【0013】**

本発明によれば、製造コストを抑えつつ、簡便にジオレフィンを製造できる。

**【図面の簡単な説明】****【0014】**

【図1】実施の形態に係るジオレフィン製造装置の構成を示す図である。

【図2】実施例に係る触媒反応装置の構成を示す図である。

**【発明を実施するための形態】****【0015】**

50

本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本発明は下記の実施の形態および図面によって限定されるものではない。

【0016】

(実施の形態)

まず、実施の形態について説明する。本実施の形態に係るジオレフィン製造方法は、ゼオライトを触媒として、含酸素炭化水素をジオレフィンに転換する転換ステップを含む。

【0017】

ゼオライトは、特に限定されないが、例えばシリコアルミノフォスフェート(SAPO)及びアルミノシリケート等である。SAPOとしては、SAPO-34(Si:P:Al=0.44:0.67:1)及びSAPO-11(Si:P:Al=0.13:0.89:1)等が挙げられる。アルミノシリケートとしては、Si/Al原子比が27、75、140、750又は1000のZSM-5及びSi/Al原子比が850のBetaが挙げられる。

10

【0018】

ゼオライトのh-ピーク酸量が大きいと水素移行反応によるBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン類の総称)が生じやすい。また、h-ピーク酸量が大きいと転換されたジオレフィンがさらに反応してしまう傾向があると考えられる。したがって、本実施の形態におけるゼオライトとしては、h-ピーク酸量が小さいゼオライトが好適である。ゼオライトのh-ピーク酸量は、例えば、1.000~0.005mmol/g、好ましくは0.250~0.005mmol/g、より好ましくは0.150~0.005mmol/gである。

20

【0019】

ゼオライトのh-ピーク酸量は、公知の方法で測定できる。ゼオライトのh-ピーク酸量を測定する方法としては、例えば、昇温離脱法(Temperature-Programmed Desorption、以下「TPD」ともいう)が挙げられる。TPDにおけるプローブ塩基としてアンモニアを用いるNH<sub>3</sub>-TPDでは、アンモニアをゼオライトに吸着させ、温度を連続的に上昇させることによって脱離するアンモニアの量及び脱離温度を測定すればよい。例えば、NH<sub>3</sub>-TPDで得られたTPD曲線をガウス分布により2つのピークに分け、NH<sub>3</sub>の脱離温度が高いピークをh-ピーク酸量として測定できる。

30

【0020】

転換ステップで用いる含酸素炭化水素は、化学式において炭素数が5個以上かつ直鎖で、1個の二重結合及び1個のカルボキシル基を含む。上記含酸素炭化水素は、炭素数が5個以上かつ直鎖の不飽和脂肪酸であってもよい。例えば、上記含酸素炭化水素は、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸及びウンデセン酸等である。

【0021】

上記含酸素炭化水素は、分解産物であってもよい。この場合、転換ステップには、分解産物が上記含酸素炭化水素である物質が用いられる。当該物質としては、熱、水又はゼオライト等の影響で分解され、分解産物として上記含酸素炭化水素を生じるものであれば限定されない。当該物質は、例えば分解産物として2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸若しくはウンデセン酸等が得られるモノグリセリド、ジグリセリド又はトリグリセリド等を含む油脂及び微細藻類等の天然資源である。

40

【0022】

転換ステップでは、脱カルボニルと脱水によって上記含酸素炭化水素が、炭素数が1個減少したジオレフィンに転換される。例えば、上記含酸素炭化水素として4-ペンテン酸を用いた場合、ブタジエンが生成する。

【0023】

転換ステップにおけるゼオライトと含酸素炭化水素との反応温度は、含酸素炭化水素の

50

転化反応が進行する温度であれば特に限定されない。反応温度は、例えば、400 以上 700 以下、好ましくは450 以上600 未満である。

【0024】

転換ステップにおけるゼオライトと含酸素炭化水素との接触時間は、使用するゼオライト及び反応温度に応じて、設定するのが好ましい。反応温度を500 にした場合、接触時間は、例えば、0.1秒以上1.5秒以下、好ましくは0.3秒以上1.5秒以下、特に好ましくは、0.5秒以上1.0秒以下である。

【0025】

次に、本実施の形態に係るジオレフィンの製造方法に好適なジオレフィン製造装置の一例を説明する。図1は、ジオレフィン製造装置100の機能ブロックを示す。ジオレフィン製造装置100は、反応器1と、供給部2と、電気炉3と、冷却トラップ4と、気体容器5と、を備える。

10

【0026】

反応器1は、ゼオライトを担持する。例えば、反応器1は、ゼオライトが充填された管である。ゼオライトを充填し、管の両端の開口部からシリカウール等を充填することで、ゼオライトを管内に固定してもよい。管の内径及び長さは、反応規模に応じて任意に調整すればよい。

【0027】

供給部2は、フィードポンプ21と、キャリアガスポンベ22と、を備える。フィードポンプ21は、含酸素炭化水素溶液を内部に貯留する。含酸素炭化水素溶液の濃度は特に限定されないが、例えば30~70重量%、40~60重量%、又は45~55重量%である。キャリアガスポンベ22は、キャリアガスとして、例えば窒素ガスを保持する。フィードポンプ21及びキャリアガスポンベ22は、反応器1に管を介して接続されている。含酸素炭化水素溶液は、フィードポンプ21によって管内を輸送され、キャリアガスポンベ22から供給される窒素ガスと混合される。窒素ガスと混合された含酸素炭化水素は、反応器1に供給される。

20

【0028】

電気炉3は温度制御部として機能する。電気炉3は、反応器1におけるゼオライトと含酸素炭化水素との反応温度を制御する。例えば、電気炉3は、反応器1の外周を包囲することで、反応器1内の温度を制御する。反応器1内の温度を一定に保つため、電気炉3の頂部と底部に、管の外周面と電気炉3との間の隙間に断熱材を配設してもよい。

30

【0029】

反応器1の出口から排出された未反応物及び生成物等は、冷却トラップ4に導入される。冷却トラップ4は、例えば、水槽の氷水に浸かった2個の容器内で未反応物及び生成物等を冷却して回収する。

【0030】

冷却トラップ4を通過した生成物を含む気体は、気体容器5に集められる。気体容器5に集められた気体には生成物としてジオレフィンが含まれる。気体中のジオレフィンは、公知の方法で分離精製できる。

【0031】

以上詳細に説明したように、本実施の形態に係るジオレフィン製造方法によれば、高い選択率で上記含酸素炭化水素からジオレフィンを製造することができる。ゼオライトは、金属触媒よりも安価で、工業触媒として広く利用されているため、製造コストを抑えることができる。また、該ジオレフィン製造方法によれば、培養操作及び管理等で煩雑な微生物を用いる製造方法よりも簡便にジオレフィンを製造できる。

40

【0032】

また、上記含酸素炭化水素として4-ペンテン酸を用いる場合、4-ペンテン酸は、廃糖蜜を酸発酵させることで得られるアセチルCoA又はプロピオニルCoAをさらに発酵させることで得ることができる。このため、バイオマスを有効に利用してブタジエンを製造することができる。

50

## 【 0 0 3 3 】

なお、ジオレフィン製造装置 1 0 0 において、供給部 2 は、反応器 1 におけるゼオライトと含酸素炭化水素との接触時間を制御する接触時間制御部を備えてもよい。例えば、接触時間制御部は、キャリアガスの供給速度を制御することで接触時間を制御できる。この際、接触時間制御部は、キャリアガスの供給速度を測定し、供給速度を制御するようにしてもよい。接触時間制御部が、原料転化率が 1 0 0 % になるように接触時間を制御することで、さらに効率よくジオレフィンを製造できる。

## 【 0 0 3 4 】

なお、フィードポンプ 2 1 は、分解産物が上記含酸素炭化水素である物質の溶液を内部に貯留してもよい。この場合、該物質は反応器 1 において熱、水又はゼオライトの影響で分解され、分解産物として上記含酸素炭化水素が生じる。生じた含酸素炭化水素は転換ステップでジオレフィンに転換される。

10

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 5 】

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

## 【 0 0 3 6 】

図 2 は、本実施例で用いた固定層型触媒反応装置を示す。内径 1 8 m m 、長さ 4 0 0 m m の S U S 3 1 6 製の配管を反応器とした。反応器外周に、任意の温度に設定できる電気炉を配置した。所定量の触媒を反応器内に充填し、シリカウールによって触媒を反応器内に固定した。反応器内の温度を一定に保つため、電気炉の頂部と底部における反応器と電気炉との間の隙間に断熱材を設置した。

20

## 【 0 0 3 7 】

反応器の上端に 4 - ペンテン酸水溶液をシリンジポンプで供給し、キャリアガスとしての窒素ガスと混合した。フィードメーターで流速を測定することで触媒への原料供給の速度を調整した。反応器の出口を、水槽内の水に浸かった 2 個の冷却トラップに接続した。冷却トラップ各々によって、液状生成物及び未転化の 4 - ペンテン酸を回収した。ガス生成物は、ガスバッグに回収した。

## 【 0 0 3 8 】

回収された液状生成物はガスクロマトグラフィー - 水素炎イオン化検出器 ( G a s C h r o m a t o g r a p h y - F l a m e I o n i z a t i o n D e t e c t o r 、 G C - F I D ) 及びガスクロマトグラフィー質量分析 ( G C - M S ) で分析した。なお、G C - F I D のガスクロマトグラフとしてヒューレットパッカード 6 8 9 0 を使用した。G C - M S のガスクロマトグラフとしてアジレント・テクノロジー 7 8 9 0 A を使用した。

30

## 【 0 0 3 9 】

G C - F I D の分析結果に基づいて、以下のように液状生成物の各成分の収率を求めた。含酸素化合物のピークをトルエンのピークと比較した値を含酸素物補正值とし、次の式でピーク面積からエリア補正值を求めた。

## 【 0 0 4 0 】

$$\text{ピーク面積 [ A r e a ] } \times \text{含酸素物補正值} = \text{エリア補正值 [ A r e a ] } \quad (\text{式 1})$$

40

## 【 0 0 4 1 】

続いて、エリア補正值と内部標準としての 2 - プロパノールのピーク面積とから内部標準との比を求めた。

## 【 0 0 4 2 】

$$\text{エリア補正值 [ A r e a ] } / \text{内部標準のピーク面積 [ A r e a ] } = \text{内部標準との比} \quad (\text{式 2})$$

## 【 0 0 4 3 】

次の式で内部標準との比及び内部標準投入量から生成物の量を求めた。

## 【 0 0 4 4 】

50

内部標準との比 × 内部標準投入量 [ C m o l ] = 生成物 [ C m o l ] (式 3)

【 0 0 4 5 】

さらに、生成物の量と原料供給量とから生成物の収率を求めた。

【 0 0 4 6 】

生成物 [ C m o l ] / 原料供給量 [ C m o l ] × 1 0 0 = 生成物 [ C % ] (式 4)

【 0 0 4 7 】

なお、液状生成物の各成分は G C / M S で同定した。

【 0 0 4 8 】

一方、コールドトラップにより回収されるガス状生成物はガスクロマトグラフィー - 熱伝導度検出器 ( G C - T h e r m a l C o n d u c t i v i t y D e t e c t o r 、 G C - T C D ) 及び G C - F I D で分析した。なお、G C - T C D のガスクロマトグラフとして G C - 8 A ( 島津製作所製 ) を使用した。触媒に付着したコークの炭素量は全有機体炭素計 T O C - V ( 島津製作所製 ) で分析した。

10

【 0 0 4 9 】

G C - T C D 及び G C - F I D の分析結果に基づいて、以下のようにガス生成物の各成分の収率を求めた。標準ガスにて分析した値をファクターとし、次の式でピーク面積から生成物のモル%を求めた。

【 0 0 5 0 】

ピーク面積 [ A r e a ] × ファクター [ m o l % / A r e a ] = 生成物 [ m o l % ]

(式 5)

20

【 0 0 5 1 】

求めた生成物のモル%と回収したガスの体積とに基づいて、次の式で生成物の物質量を求めた。

【 0 0 5 2 】

生成物 [ m o l % ] × 回収ガス体積 [ m l ] / 2 2 4 0 0 [ m l ] × 2 7 3 . 1 5 [ K ] / ( 2 7 3 . 1 5 + 分析時外気温 ) [ K ] / 1 0 0 = 生成物 [ m o l ] (式 6)

【 0 0 5 3 】

次に、次式で物質量を生成物の炭素量に換算した。

【 0 0 5 4 】

生成物 [ m o l ] × 各生成物の炭素数 = 生成物 [ C m o l ] (式 7)

30

【 0 0 5 5 】

最後に、生成物の炭素量と原料供給量とから生成物の収率を求めた。

【 0 0 5 6 】

生成物 [ C m o l ] / 原料供給量 [ C m o l ] × 1 0 0 = 生成物 [ C % ] (式 8)

【 0 0 5 7 】

以下、上述の固定層型触媒反応装置及び分析方法を用いて検討した。

【 0 0 5 8 】

触媒として h - ピーク酸量が 0 . 2 5 0 m m o l / g である S A P O - 1 1 を用いた実施例 1 における反応条件を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

40

【表 1】

実施例 1	
4-ペンテン酸水溶液の濃度(重量%)	49.8
触媒	SAPO-11 (Si:Al:P=0.13:0.89:1)
触媒/フィード油(g/g)	0.92
反応温度(°C)	500
反応時間(時間)	1
原料供給速度(ml/時間)	3
キャリアガスの流速(ml/分)	10
接触時間(秒)	0.84
4-ペンテン酸モル分率	0.12
水モル分率	0.69

10

20

## 【 0 0 6 0 】

表 2 は、実施例 1 における各生成物の収率及び転化率を示す。収率 12.9 C % でブタジエンを得ることができた。

## 【 0 0 6 1 】



【表 2】

		実施例1	
メタン (C%)		0.65	
エチレン (C%)		0.77	
エタン (C%)		0.41	
プロピレン (C%)		3.6	10
プロパン (C%)		0.16	
ブタジエン (C%)		12.9	
ブテン (C%)		19.3	
ブタン (C%)		0.17	
BTX類 (C%)		9.32	
ナフタレン類 (C%)		2.26	
軽質油 (C%)		5.03	20
重質油 (C%)		2.78	
含酸素化合物 (C%)		11.46	
触媒付着コーク (C%)		11.82	
一酸化炭素 (C%)		8.14	
二酸化炭素 (C%)		5.14	
転化率 (%)		98.97	30

## 【0062】

ゼオライトの種類、反応温度、反応時間及び接触時間等を調整することで、理論的にはブタジエンの収率を80.0C%へ高めることができる。

## 【0063】

上述した実施の形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内およびそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

## 【産業上の利用可能性】

40

## 【0064】

本発明は、ジオレフィンの製造に好適である。

## 【符号の説明】

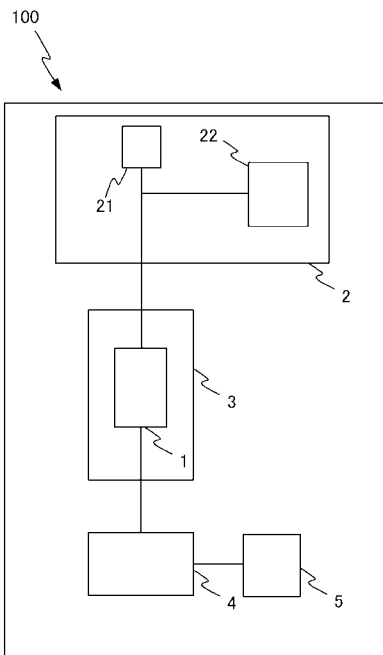
## 【0065】

- 1 反応器
- 2 供給部
- 3 電気炉
- 4 冷却トラップ
- 5 気体容器
- 21 フィードポンプ

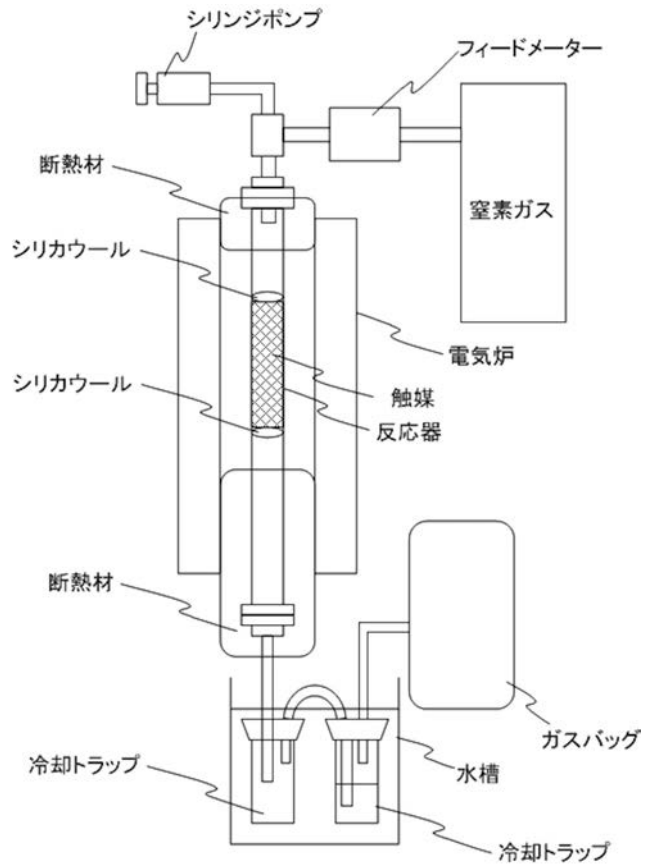
50

2 2 キャリアガスポンベ  
1 0 0 ジオレフィン製造装置

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 福留 健太

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 田中 秀茂

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC26 BA09 BA35 BA71 BB31 BC10 BC13 BC18  
BC19 BC34 BC35 DA10 DA25  
4H039 CA21 CG40