



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104203879 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201280071236. 3

(22) 申请日 2012. 03. 13

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 09. 05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/056388 2012. 03. 13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/136434 JA 2013. 09. 19

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 高垣和弘 矢野浩之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07C 7/10(2006. 01)

C07C 7/11(2006. 01)

C07C 11/167(2006. 01)

C07B 61/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0244349 A1, 2007. 10. 18,

US 4595788 A, 1986. 06. 17,

CN 101084174 A, 2007. 12. 05,

US 2007/0244349 A1, 2007. 10. 18,

审查员 路畅

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

共轭二烯的制造方法

(57) 摘要

[课题] 本发明目的在于提供制造高纯度的共轭二烯的方法。[解决手段] 本发明的共轭二烯的制造方法具有如下工序 : 将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器, 使之与催化剂接触, 将通过氧化脱氢反应生成的包含共轭二烯的气体压缩制成液化气体, 将前述液化气体用水洗涤。

1. 一种共轭二烯的制造方法,其具有如下工序:将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,将通过氧化脱氢反应生成的包含共轭二烯的气体压缩制成液化气体,将所述液化气体在水洗塔内通过水与所述液化气体的对流接触,提取所述液化气体中所包含的水溶性的成分。

2. 根据权利要求 1 所述的共轭二烯的制造方法,其进一步具有:

将所述包含共轭二烯的气体冷却的工序;

用溶剂吸收所述包含共轭二烯的气体,接着从所述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共轭二烯的制造方法,其按顺序具有以下工序 (1) ~ (6) 的工序:

工序 (1):将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应生成包含共轭二烯的气体的工序;

工序 (2):将包含共轭二烯的气体在骤冷塔中冷却的工序;

工序 (3):用溶剂吸收包含共轭二烯的气体,接着从所述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体,然后压缩制成液化气体的工序;

工序 (4):将所述液化气体在水洗塔内通过水与所述液化气体的对流接触,提取所述液化气体中所包含的水溶性的成分的工序;

工序 (5):从所述液化气体中去除水的工序;

工序 (6):从所述液化气体中去除高沸点成分的工序。

4. 根据权利要求 3 所述的共轭二烯的制造方法,其中,

工序 (3) 中得到的液化气体包含乙醛,

工序 (4) 中,所述乙醛溶解在所述水中。

5. 根据权利要求 3 所述的共轭二烯的制造方法,其在工序 (4) 之前和 / 或工序 (6) 之后进一步具有:

用与工序 (3) 的溶剂相比极性高的溶剂吸收所述液化气体,接着从所述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

6. 根据权利要求 5 所述的共轭二烯的制造方法,其中,所述极性高的溶剂含有选自由 N- 烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求 4 所述的共轭二烯的制造方法,其在工序 (4) 之前和 / 或工序 (6) 之后进一步具有:

用与工序 (3) 的溶剂相比极性高的溶剂吸收所述液化气体,接着从所述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

8. 根据权利要求 7 所述的共轭二烯的制造方法,其中,所述极性高的溶剂含有选自由 N- 烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物组成的组中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的共轭二烯的制造方法,其中,所述原料气体含有正丁烯。

10. 根据权利要求 9 所述的共轭二烯的制造方法,其按顺序具有以下工序 (1) ~ (6) 的工序:

工序 (1):将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应生成包含共轭二烯的气体的工序;

工序(2):将包含共轭二烯的气体在骤冷塔中冷却的工序;

工序(3):用溶剂吸收包含共轭二烯的气体,接着从所述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体,然后压缩制成液化气体的工序;

工序(4):将所述液化气体在水洗塔内通过水与所述液化气体的对流接触,提取所述液化气体中所包含的水溶性的成分的工序;

工序(5):从所述液化气体中去除水的工序;

工序(6):从所述液化气体中去除高沸点成分的工序。

11. 根据权利要求10所述的共轭二烯的制造方法,其中,

工序(3)中得到的液化气体包含乙醛,

工序(4)中,所述乙醛溶解在所述水中。

12. 根据权利要求10所述的共轭二烯的制造方法,其在工序(4)之前和/或工序(6)之后进一步具有:

用与工序(3)的溶剂相比极性高的溶剂吸收所述液化气体,接着从所述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

13. 根据权利要求12所述的共轭二烯的制造方法,其中,所述极性高的溶剂含有选自由N-烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物组成的组中的至少一种。

14. 根据权利要求11所述的共轭二烯的制造方法,其在工序(4)之前和/或工序(6)之后进一步具有:

用与工序(3)的溶剂相比极性高的溶剂吸收所述液化气体,接着从所述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

15. 根据权利要求14所述的共轭二烯的制造方法,其中,所述极性高的溶剂含有选自由N-烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物组成的组中的至少一种。

共轭二烯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭二烯的制造方法。

背景技术

[0002] 作为工业上制造共轭二烯例如 1, 3- 丁二烯（以下，也称为“丁二烯”）的方法，可以采用用溶剂提取通过石脑油的裂解而得到的 BBP（主要是碳原子数为 3 ~ 5 的烃的混合物），选择性去除丁烷、丁烯、乙炔类、高沸点成分和低沸成分等的方法。

[0003] 与此相对，专利文献 1 和 2 中公开了由丁烯制造丁二烯的方法。这些方法中，将丁烯氧化脱氢之后，骤冷并去除水分之后，用溶剂吸收丁二而进行回收。作为去除水分的简便的方法，常用蒸馏、吸附等。另外，专利文献 3 和 4 中记载有如下方法：使正丁烯在固定床中气相催化氧化脱氢，将生成气体冷却，去除高沸点副产物之后，将冷却气体中包含的醛类去除。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1：日本特开 2010-90082 号公报

[0007] 专利文献 2：日本特开 2010-90083 号公报

[0008] 专利文献 3：日本特开昭 60-115532 号公报

[0009] 专利文献 4：日本特开昭 60-126235 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 通过氧化脱氢反应由丁烯制造丁二烯的现有的方法中，如果假设从通过氧化脱氢反应生成的气体中用蒸馏分离出水分，则存在反应生成气体中除了作为蒸馏对象的丁二烯以外，大量地存在氮气、氧气、二氧化碳这样的非活性气体的问题。另外，反应生成气体的蒸馏时，为了压缩该生成气体使之液化，也必须使水分等应该去除的对象成分液化，需要极高的压缩率，即便考虑到压缩所需要的能效，也是没有效率的。另一方面，为了利用吸附脱水，使用适合于水分捕捉的吸附剂，进行吸附操作时，吸附剂不仅吸附水还吸附反应中生成的成分、特别是高沸点的成分。因此，存在吸附剂的脱水能力显著降低、由于高沸点成分的吸附使吸附剂在短时间内吸附转效的问题。为了避免这些问题，可以设置收纳有吸附剂的多个脱水器，定期地再生脱水能力降低或者闭塞的脱水器而进行脱水器的切换运转。然而，该情况下工艺变得复杂，另外从进行长期运转的角度考虑，难以避免没有效率。

[0012] 在丁烯的氧化脱氢反应中，除了目标产物丁二烯以外，生成各种副产物。作为副产物，可列举出呋喃、丙烯醛、丙烯酸、乙醛、醋酸、苯酚、苯甲醛、苯甲酸等氧化物、高沸点成分。其中，作为去除丙烯酸、醋酸等酸性成分的方法，可列举出提取。专利文献 3 和 4 所述的醛去除工序为使用有机酸水溶液作为提取剂的方法。然而，使用水的提取方法为利用酸性成分于水中的溶解特性这样的物理相互作用的去除方法，所以存在去除对象成分不能去除

至水中的分配平衡浓度以上、或者不能使去除对象成分为其蒸汽分压以下的浓度的缺点。另外,用水提取冷却了的生成气体中的杂质的气液提取法本质上是没效率的,所以为了确保与液液提取法相当的每单位时间的提取量,不得不增大水提取塔的塔径,导致建设费的增加,经济上也是不利的。

[0013] 因此,上述专利文献所述的方法并不能够有效地制造高纯度的共轭二烯。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供如下方法:对包含碳原子数为 4(以下也记作“C4”)以上的单烯烃的原料通过氧化脱氢反应制造的包含共轭二烯例如丁二烯的气体进行精制的工序中,效率良好地去除乙醛,得到高纯度的共轭二烯例如丁二烯。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了达到上述的目的进行深入研究,结果发现将通过氧化脱氢反应生成的包含共轭二烯例如丁二烯的反应生成气体液化之后,进行水洗,从而效率良好地去除乙醛而得到高纯度的共轭二烯例如丁二烯。

[0017] 即,本发明如下所述。

[0018] [1] 一种共轭二烯的制造方法,其具有如下工序:将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,将通过氧化脱氢反应生成的包含共轭二烯的气体压缩制成液化气体,将前述液化气体用水洗涤。

[0019] [2] 根据 [1] 所述的共轭二烯的制造方法,其进一步具有:

[0020] 将前述包含共轭二烯的气体冷却的工序;

[0021] 用溶剂吸收前述包含共轭二烯的气体,接着从前述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

[0022] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的共轭二烯的制造方法,其按顺序具有以下工序 (1) ~ (6) 的工序:

[0023] 工序 (1):将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应生成包含共轭二烯的气体的工序;

[0024] 工序 (2):将包含共轭二烯的气体在骤冷塔中冷却的工序;

[0025] 工序 (3):用溶剂吸收包含共轭二烯的气体,接着从前述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体,然后压缩制成液化气体的工序;

[0026] 工序 (4):将前述液化气体用水洗涤的工序;

[0027] 工序 (5):从前述液化气体中去除水的工序;

[0028] 工序 (6):从前述液化气体中去除高沸点成分的工序。

[0029] [4] 根据 [3] 所述的共轭二烯的制造方法,其中,

[0030] 工序 (3) 中得到的液化气体包含乙醛,

[0031] 工序 (4) 中,前述乙醛溶解在前述水中。

[0032] [5] 根据 [3] 或 [4] 所述的共轭二烯的制造方法,其在工序 (4) 之前和 / 或工序 (6) 之后进一步具有:

[0033] 用与工序 (3) 的溶剂相比极性高的溶剂吸收前述液化气体,接着从前述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

[0034] [6] 根据 [5] 所述的共轭二烯的制造方法,其中,前述极性高的溶剂含有选自由 N- 烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物组成的组中的至少一种。

[0035] [7] 根据 [1] ~ [6] 的任一项所述的共轭二烯的制造方法,其中,前述原料气体含有正丁烯。

[0036] 发明的效果

[0037] 通过本发明的制造方法,可以从包含 C4 以上的单烯烃的原料通过氧化脱氢反应制造的包含共轭二烯例如丁二烯的气体中效率良好地去除乙醛而得到高纯度的共轭二烯例如丁二烯。

具体实施方式

[0038] 以下,详细说明用于实施本发明的方式(以下为本实施方式)。需要说明的是,本发明不限于以下的实施方式,可以在其要旨范围内进行各种变形来实施。以下,记载了关于制造将丁二烯精制而成的丁二烯所需要的方法。

[0039] 《共轭二烯的制造方法》

[0040] 本实施方式的共轭二烯的制造方法具有如下工序:将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,将通过氧化脱氢反应生成的包含共轭二烯的气体压缩制成液化气体,将前述液化气体用水洗涤。

[0041] 另外,本实施方式的共轭二烯的制造方法优选进一步具有:将所述包含共轭二烯的气体冷却的工序;以及用溶剂吸收所述包含共轭二烯的气体,接着从所述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

[0042] 进而,本实施方式的共轭二烯的制造方法更优选按照顺序具有以下工序(1)~(6)的工序。

[0043] 工序(1):将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应生成包含共轭二烯的气体的工序。

[0044] 工序(2):将包含共轭二烯的气体在骤冷塔中冷却的工序。

[0045] 工序(3):用溶剂吸收包含共轭二烯的气体,接着从前述溶剂中解吸包含共轭二烯的气体,然后压缩制成液化气体的工序。

[0046] 工序(4):将前述液化气体用水洗涤的工序。

[0047] 工序(5):从前述液化气体中去除水的工序。

[0048] 工序(6):从所述液化气体中去除高沸点成分的工序。

[0049] 另外,本实施方式的共轭二烯的制造方法还优选工序(3)中得到的液化气体包含乙醛,工序(4)中前述乙醛溶解在前述水中。

[0050] 另外,本实施方式的共轭二烯的制造方法在工序(4)之前和/或工序(6)之后优选进一步具有:用与工序(3)的溶剂相比极性高的溶剂吸收前述液化气体,接着从前述极性高的溶剂中解吸包含共轭二烯的气体的工序。

[0051] 通过具有如上述的工序,能够更有效地去除乙醛而得到高纯度的共轭二烯。

[0052] 以下,对于本实施方式的共轭二烯的制造方法,以丁二烯的制造方法为例详细地进行说明。

[0053] [a] 得到包含丁二烯的气体的工序

[0054] 本实施方式的制造方法具有如下工序:将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应得到包含丁二烯的气体。

[0055] (1) 原料气体

[0056] 原料气体含有 C4 以上的单烯烃。作为 C4 以上的单烯烃的例子,可列举出正丁烯、异丁烯、正戊烯、甲基丁烯、正己烯、甲基己烯、二甲基丁烯及它们的混合物。从丁二烯的生成效率的观点出发,原料气体优选含有正丁烯(具体而言,1-丁烯和/或 2-丁烯)。工业上,优选利用从 BBP 中分离出丁二烯和异丁烯之后得到的 BBSS 作为正丁烯源。对于 1-丁烯与 2-丁烯的比率,没有特别的限制,可以在 1-丁烯为 0~100 重量%、2-丁烯为 100~0 重量%的范围内任意地使用。另外,2-丁烯存在反式异构体和顺式异构体。该反式异构体和顺式异构体的比率可以在各为 100~0 重量%、0~100 重量%的范围内任意使用。该原料气体也可以少量地含有丁二烯和异丁烯。丁二烯相对于正丁烯优选为 5 重量%以下,更优选为 3 重量%以下,进一步优选为 1 重量%以下。另外,异丁烯相对于正丁烯优选为 10 重量%以下,更优选为 0.1~6 重量%,进一步优选为 0.5~3 重量%。该原料气体也可以含有正丁烷、异丁烷、碳原子数为 3 以下的烃、碳原子数为 5 以上的烃。原料气体中,正丁烯的浓度优选为 40 重量%以上,更优选为 50 重量%以上,进一步优选为 60 重量%以上。

[0057] 将原料气体供给至反应器之前,通过使用溶剂的提取蒸馏,从碳原子数为 4 的馏分中分离出丁烷也是优选的方法之一。作为用于分离丁烷的提取蒸馏的溶剂,可以使用沸点 100~210℃的溶剂。作为这样的溶剂的具体例,可列举出辛烷、壬烷、癸烷、乙基环己烷、辛烯、壬烯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、混合二甲苯、异丙苯、乙烯基环己烯。其中,优选使用辛烷、壬烷、癸烷、乙基环己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、假枯烯。

[0058] 原料气体不必要是高纯度的,可以使用任意的混合物或工业等级。例如,可以使用从石脑油热裂解中副产的 BBP 中抽提出丁二烯而获得的残余成分(BBS)或进一步分离出异丁烯而获得的残余成分 BBSS、重油馏分的流化催化裂解(FCC)中副产的 C4 馏分或进一步分离出异丁烯而获得的残余成分、通过正丁烷的脱氢反应或氧化脱氢反应而获得的 C4 成分、将乙烯二聚而获得的 1-丁烯、通过乙烯或乙醇的催化转化反应而副产的 C4 馏分或进一步分离出异丁烯而获得的残余成分。异丁烯可以通过向叔丁醇、甲基-叔丁基醚、乙基-叔丁基醚、正丁烯的骨架异构化、选择吸附、二聚反应而制成碳原子数为 8 的化合物的方法而分离。乙烯可以使用通过石脑油热裂解、乙烷热裂解、乙醇的脱水反应而获得的乙烯,乙醇可以使用工业用乙醇、生物质乙醇。生物质乙醇是由植物资源获得的乙醇,具体而言可列举出通过甘蔗、玉米等的发酵而获得的乙醇或者由废木材、间伐木材、稻秸、农作物等木质资源获得的乙醇。

[0059] 上述的包含 C4 以上的单烯烃的原料气体及含氧气体被供给至反应器。将原料气体和含氧气体归纳记作“原料混合气体”。

[0060] 对于含氧气体,在后述的(3)反应条件的段落中详细地进行说明。

[0061] 从丁二烯的生产率的观点来看,供给至反应器的原料混合气体中的正丁烯浓度,相对于 100 体积%的至少包含正丁烯和氧气的原料混合气体优选为 2 体积%以上,从抑制对于催化剂的负荷的观点考虑,优选为 30 体积%以下。该正丁烯浓度更优选为 3~25 体积%,进一步优选为 5~20 体积%。如果该正丁烯的浓度在前述范围内,则能够抑制催化剂中反应产物的蓄积、焦炭的析出,有催化剂寿命变长的倾向,另外丁二烯的制造量也良好。

[0062] 原料混合气体还可以含有链烷烃、水、蒸汽、氢气、氮气、二氧化碳、一氧化碳等。作为链烷烃的例子,可列举出甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷。此外,从反

应产物中分离出目标产物丁二烯之后,还可以将至少一部分回收的未反应丁烯再循环到反应器中。

[0063] 优选的方法之一还有原料混合气体中优选包含水 30 体积%以下、更优选 20 体积%以下、进一步优选 10 体积%以下。

[0064] (2) 反应器

[0065] 利用 C4 以上的单烯烃的氧化脱氢反应制造丁二烯,可以采用流化床反应方式/固定床反应方式/移动床反应方式的任一者进行。从除去产生的反应热的观点及排出、追加催化剂的观点出发,该丁二烯的制造优选采用流化床反应方式进行。流化床反应器的结构如下:在反应器内具有气体分散器/内插物/旋风分离器作为其主要构成要素,使催化剂流动并且与作为原料的气体接触。流化层手册(流动層ハンドブック、株式会社培风馆刊发、1999 年)等中记载的流化床反应器就可以使用。鼓泡流化床方式的反应器是特别适合的。去除所产生的反应热可以使用设置于反应器中的冷却管来进行。

[0066] 冷却管配置于反应器内的浓厚层和稀薄层,为了实现目标温度而进行操作。

[0067] (3) 反应条件

[0068] 将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体和含氧气体供给至反应器,使之与催化剂接触,通过氧化脱氢反应生成包含丁二烯的气体。以下,对于该氧化脱氢反应的条件进行说明。

[0069] 该氧化脱氢反应中,C4 以上的单烯烃和氧气供于反应。作为该氧源的含氧气体,通常使用空气,但也可以使用将氧气与空气进行混合等提高了氧气浓度的气体;另外,还可以使用空气与氮气、氦气、从反应生成气体中分离出丁二烯、正丁烯、正丁烷、异丁烷等烃化合物后的气体等混合而降低了氧气浓度的气体;此外,也可以使用应用了氧分离膜等的分离方法而制造的提高了氧气浓度的气体、或者还可以使用降低了氧气浓度的气体等。

[0070] 原料混合气体中,氧气与正丁烯的摩尔比优选为 0.5~1.5(以空气/正丁烯比计为 2.5~7.5)、更优选为 0.6~1.3(以空气/正丁烯比计为 3.0~6.5)的范围。

[0071] 对于 C4 以上的单烯烃和氧气的导入方法没有限定,优选供于反应的气体为上述比率的导入方法。可以将包含 C4 以上的单烯烃的原料气体以及含氧气体(例如:空气、提高了氧气浓度的气体或降低了氧气浓度的气体等)预先混合再导入到填充了催化剂的反应器中,也可以分别独立地导入。供于反应的气体也可以在导入到反应器中之后升温至规定的反应温度,但为了连续且有效地反应,通常预热后再导入到反应器中。例如,常温(5~35℃)下为液态的正丁烯优选使用蒸汽或具有电热线圈等加热部的气化装置气化之后供给反应。

[0072] 反应使用流化床反应器的情况下,流化床反应器的浓厚层的温度优选为 320~400℃,稀薄层的温度优选控制在相对于浓厚层的温度的 -50~+20℃。通过将浓厚层温度设为 320℃以上,能够容易地维持浓厚层温度、确保单烯烃的转化率而稳定地持续运转。通过将浓厚层温度设为 400℃以下,能够抑制生成的共轭二烯的燃烧分解。流化床反应器的浓厚层的温度优选为 330~390℃,更优选为 340~380℃。丁二烯的制造反应为放热反应,所以为了使流化床反应器的浓厚层和稀薄层的温度处于上述的范围,通过利用冷却管的反应热的去除或者利用加热装置的给热、供给的原料气体的余热等进行控制。

[0073] 反应压力优选为 0.01~0.4MPaG,更优选为 0.02~0.3MPaG,进一步优选为

0.03 ~ 0.2MPaG。原料混合气体与催化剂的接触时间优选为 0.5 ~ 20g·秒/cc,更优选为 1 ~ 10g·秒/cc。此处所述的接触时间用下式来定义。

[0074]

$$\text{接触时间 (g} \cdot \text{秒/cc)} = \frac{W \times 60 \times 273.15 \times (P \times 1000 + 101.325)}{F \times (273.15 + T) \times 101.325}$$

[0075] W:催化剂填充量(g);F:原料混合气体流量(cc/分钟、NTP换算);T:反应温度(°C);P:反应压力(MPaG)

[0076] 通过催化剂与原料混合气体在反应器内接触,由正丁烯生成丁二烯,生成的包含丁二烯的气体从反应器出口流出。反应器出口气体中的氧气浓度优选维持在 0.01 ~ 3.0 体积%,更优选维持在 0.05 ~ 2.0 体积%。通过将反应器出口气体中的氧气浓度维持在前述范围内,能够有效地防止反应器内的催化剂的还原及目标产物的分解,能够稳定地制造丁二烯。反应器出口气体中的氧气浓度影响反应器内的丁二烯的分解、二次反应,所以优选方式是维持在 2.0 体积%以下。反应器出口气体中的氧气浓度可以通过变更供给至反应器的原料气体所包含的正丁烯的量、作为氧供给源的含氧气体的量、反应温度、反应器内的压力、催化剂量、供给至反应器的气体总量等来调整。优选通过控制供给至反应器的作为氧供给源的含氧气体例如空气的量来调整。

[0077] 反应器出口气体中的氧气浓度可以用具备导热型检测器(TCD)的气相色谱仪、原电池式氧浓度计测定。

[0078] (4) 催化剂

[0079] 以下,对于本实施方式中使用的催化剂,详细地进行说明。

[0080] (4-1) 结构

[0081] 从通过流化床反应以比较高的收率得到丁二烯的观点出发,本实施方式中使用的催化剂优选为载体上负载了氧化物的催化剂且含有 Mo、Bi 和 Fe。调节 Mo、Bi 和 Fe 的组成以形成合乎目标的氧化物,认为由于该氧化物中的晶格氧而进行从正丁烯向丁二烯的氧化脱氢反应。通常,催化剂中的晶格氧被氧化脱氢反应所消耗时,氧化物中生成氧空穴,结果氧化物的还原也伴随着反应的进行而进行,催化活性逐渐丧失,为了维持催化活性,优选将被还原的氧化物迅速地再氧化。认为含有 Mo、Bi 和 Fe 的氧化物除了对于从正丁烯向丁二烯的氧化脱氢反应的反应性优异,在将气相中的氧离解吸附而摄取至氧化物内进行被消耗的晶格氧的再生的再氧化方面也是优异的。因此,认为即便长期进行反应的情况下,晶格氧的再氧化作用也会被维持、催化剂不失活而能够由正丁烯稳定地制造丁二烯。

[0082] 如果将含有 Mo、Bi 和 Fe 的氧化物负载于载体上而成的催化剂应用于利用流化床方式的丁二烯的制造,则对于抑制由产物丁二烯的燃烧分解、二次反应导致的含氧化合物的生成是有利的,能够以高的收率得到丁二烯。具体细节虽然不明确,究其原因为:(1) 由于催化剂的酸度是合适的,所以催化剂上的丁二烯的燃烧分解、二次反应低;(2) 反应活性点对于生成的丁二烯的吸附能小,丁二烯生成之后,在反应活性点被分解或反应之前迅速地脱离;等。

[0083] 为了易于形成合乎目标的氧化物,认为 Mo、Bi 和 Fe 的组成比是相对于 Mo 的原子比 12 的 Bi 的原子比 p、Fe 的原子比 q 为 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 。

[0084] 氧化物含有 Mo、Bi 和 Fe 以外的金属的情况下,优选如下经验式表示。

[0085] $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_p\text{Fe}_q\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_x$

[0086] (式中, A 表示选自由镍和钴组成的组中的至少一种元素, B 表示选自由碱金属元素组成的组中的至少一种元素, C 表示选自由镁、钙、锶、钡、锌和锰组成的组中的至少一种元素, D 表示至少一种稀土元素, E 表示选自由铬、铟和镓组成的组中的至少一种元素, O 表示氧, p、q、a、b、c、d、e 和 x 分别表示相对于 12 个钼原子的铋、铁、A、B、C、D、E 和氧的原子比, $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$, x 是满足所存在的其它元素的化合价要求所需的氧原子数。)

[0087] 本说明书中,“经验式”是表示由该式中所含有的金属的原子比以及根据该原子比和氧化价的总计所需的氧构成的组成的式子。对于含有能取多种氧化价的金属的氧化物,基本上不可能特定氧的原子数,因此形式上用“x”表示氧的数目。例如,制备包含 Mo 化合物、Bi 化合物和 Fe 化合物的浆料并将其干燥和 / 或烧成而获得氧化物时,可认为所得氧化物中的金属的原子比与浆料中含有的金属的原子比实质上相同,因此在浆料的进料组成式中加入 O_x 即为所得氧化物的经验式。需要说明的是,在本说明书中,如上述浆料的进料组成那样,将表示有意控制的成分及其比率的式子称为“组成式”,因此为上述例子的情况下,从经验式中除去 O_x 即为“组成式”。

[0088] 对于 A、B、C、D 和 E 所示的成分的作用没有限制,在以 Mo、Bi 和 Fe 为必需成分的氧化物催化剂的领域中,大致推定如下。即,认为 A 和 E 提高催化剂的活性, B 和 C 使含有 Mo、Bi 和 Fe 的合乎目标的氧化物的结构稳定, D 对氧化物的再氧化有影响。p、q、a、b、c、d、e 处于优选的范围时,预期它们的效果更高。在上述组成式中,作为更优选的组成, $0.1 \leq p \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq q \leq 3.5$ 、 $1.7 \leq a \leq 9$ 、 $0.02 \leq b \leq 1$ 、 $0.5 \leq c \leq 4.5$ 、 $0.02 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 4.5$; 作为进一步优选的组成, B 是铷、钾或铯、C 是镁、D 是铈, $0.15 \leq p \leq 0.4$ 、 $1.7 \leq q \leq 3$ 、 $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.5$ 、 $1 \leq c \leq 3.5$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 3.5$ 。A 是镍、B 是铷、钾或铯、C 是镁、D 是铈的情况下,共轭二烯例如丁二烯的收率更高、并且其燃烧分解被良好地抑制,另外趋向于能够赋予催化剂以耐还原劣化性。

[0089] 载体可以在相对于载体和氧化物的总量为 30 ~ 70 重量%、优选为 40 ~ 60 重量%的范围内有效地使用。包含含有 Mo、Bi 和 Fe 的氧化物的负载催化剂可以通过公知的方法例如包括下述工序的方法来获得:制备原料浆料的第一工序;将该原料浆料喷雾干燥的第二工序;以及将第二工序中获得的干燥品烧成的第三工序。载体优选为二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆,更优选的载体为二氧化硅。二氧化硅与其它载体相比是惰性载体,具有与催化剂良好结合的作用而不降低催化剂对目标产物的活性、选择性。在此基础上,通过在载体上负载氧化物,可以赋予颗粒形状 / 大小 / 分布、流动性、机械强度之类的适合于流化床反应的物理特性。

[0090] (4-2) 催化剂的制备方法

[0091] 作为本实施方式中使用的催化剂的制备方法,优选包括如下工序的方法:制备原料浆料的第一工序、将该原料浆料喷雾干燥的第二工序、以及将第二工序中得到的干燥品烧成的第三工序。以下,对于该催化剂的制备方法优选的方式,以含有 Mo、Bi 和 Fe 的催化剂为例进行说明。

[0092] 在第一工序中,制备催化剂原料,获得原料浆料。作为构成催化剂的各元素例如钼、铋、铁、镍、钴、碱金属元素、镁、钙、锶、钡、锌、锰、稀土元素、铬、铟、镓的各元素的元素

源,可列举出可溶于水或硝酸的铵盐、硝酸盐、盐酸盐、硫酸盐、有机酸盐等。特别是,作为钼源优选铵盐;作为铋、铁、镍、碱性元素、镁、锌、锰、稀土元素、各元素的元素源,优选各自的硝酸盐。如上所述,作为氧化物的载体,可以使用二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆等氧化物。作为适合的载体使用二氧化硅,作为二氧化硅源优选硅溶胶。关于硅溶胶的杂质,优选使用相对于 100 个硅原子含 0.04 个铝原子以下的硅溶胶,进一步优选使用相对于 100 个硅原子含 0.02 个铝原子以下的硅溶胶。原料浆料的制备例如可以如下地进行:将水中溶解的钼的铵盐添加到硅溶胶中,接着添加将铋、稀土元素、铁、镍、镁、锌、锰、碱性元素的各元素的硝酸盐溶解在水或硝酸水溶液中而形成的溶液。如此可以制备原料浆料。此过程中还可以改变上述添加顺序。

[0093] 在第二工序中,将上述的第一工序中获得的该原料浆料喷雾干燥,获得球状颗粒。原料浆料的喷雾化可以采用通常工业上实施的离心方式、双流体喷嘴方式和高压喷嘴方式等方法来进行,特别优选离心方式进行。接着,将所得颗粒干燥。作为该干燥热源,优选使用蒸汽、通过电热器等加热了的空气。干燥机入口的温度优选为 100 ~ 400℃,更优选为 150 ~ 300℃。

[0094] 在第三工序中,通过将第二工序中获得的干燥颗粒烧成来获得所需的催化剂。干燥颗粒的烧成优选根据需要在 150 ~ 500℃ 下进行预烧成,之后在 500 ~ 700℃、优选 520 ~ 700℃ 的温度范围下进行 1 ~ 20 小时。烧成可以使用回转炉、隧道炉、马弗炉等烧成炉来进行。催化剂的平均粒径优选为 40 ~ 70 μm,优选催化剂颗粒的 90% 以上的颗粒分布于 20 ~ 100 μm 的范围。

[0095] [b] 将包含丁二烯的气体在骤冷塔中骤冷的工序

[0096] 本实施方式的制造方法优选包括将上述 [a] 中得到的包含丁二烯的气体、反应生成气体在骤冷塔中骤冷的工序。该工序中,反应生成气体从塔底送入到骤冷塔中,在骤冷塔内上升,骤冷塔内喷雾骤冷液,所以反应生成气体与骤冷液接触而被冷却/洗涤,从塔顶馏出。冷却/洗涤中,可以将反应生成气体中所包含的去除对象成分不是通过提取等物理吸收而是通过化学吸收有效地去除,所述化学吸收是通过与骤冷液中所包含的去除剂接触、即去除对象成分与去除剂的反应而转化成为蒸汽压极低的成分。从使反应生成气体与骤冷液有效地接触的观点出发,骤冷塔优选是具有 2 分区以上的多段骤冷塔,更优选具有 3 段以上的分区。在骤冷塔内,各分区中排出的骤冷液作为循环液(以下,称为“循环液”)在排出位置的上部进行喷雾,进行反应生成气体的冷却和去除对象成分的去除之后,成为各分区的排出液。另一方面,从骤冷塔塔顶馏出的包含丁二烯的反应生成气体输送到后续的工序中。排出的骤冷液优选在冷却之后再度喷雾。另外,为了实现减轻精制工序中的非活性气体的脱气操作的负载,骤冷塔的出口气体温度优选控制为合适的温度,对于该控制来说有效的是,在将骤冷液再喷雾之前冷却至适当的温度,供给到骤冷塔的上段。此时,骤冷液的温度优选控制在 80℃ 以下,更优选控制在 0 ~ 70℃ 的范围;骤冷塔的出口气体温度优选控制在 70℃ 以下,更优选控制在 30 ~ 60℃ 的范围。

[0097] 骤冷塔的压力优选为 0.01 ~ 0.4MPaG,更优选为 0.02 ~ 0.3MPaG,进一步优选为 0.03 ~ 0.2MPaG。

[0098] 可以使用水溶液和有机溶剂作为骤冷液。使用水溶液作为骤冷液的情况下,从反应生成气体中所包含的酸性杂质的去除、稳定运转的观点出发,从骤冷塔的罐部的上方分

区排出的排出液的 pH 优选控制在 7 ~ 12。此时,通过向骤冷塔的循环液中添加包含选自 Ia 族和 IIa 族所组成的组中的至少一种元素或化合物的水溶液,能够将排出液的 pH 控制在 7 ~ 12。作为该添加优选的方式,可列举出将设置于骤冷塔的罐部的上方分区的上部的分区段的循环液的 pH 控制在 7.2 ~ 10、优选为 7.5 ~ 9。作为该用于控制循环液的 pH 所添加的水溶液所包含的、选自由 Ia 族和 IIa 族所组成的组中的至少一种元素或化合物,优选为选自由钠、钾、镁所组成的组中的至少一种元素或化合物,进而更优选为钠。

[0099] 骤冷塔中使用水溶液的情况下,还优选使用含氮化合物特别是有机胺的水溶液。采用有机胺水溶液的情况下,排出的废有机胺水溶液具有能够直接焚烧处理的优点。作为该水溶液所使用的有机胺,可列举出:氨、甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、仲丁胺、叔丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、三甲胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-叔丁基乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺、吡啶、苯胺、吡唑、嘧啶、胍等胺;其中,优选单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺,更优选单乙醇胺。

[0100] 使用有机溶剂作为骤冷液的情况下,也可以使用脂肪族和/或芳香族烃溶剂。作为脂肪族和/或芳香族烃溶剂,可列举出 C6 以上的饱和烃、C6 以上的烷基取代芳香族烃等。其中,作为脂肪族烃,优选使用庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷及其结构异构体。作为芳香族烃类,优选使用苯、环己烷、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、混合二甲苯、乙苯、三甲苯、枯烯、假枯烯,更优选单独使用甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、混合二甲苯、乙苯或者以混合物的形式使用。

[0101] 除了有机胺水溶液和芳香族溶剂,也可以在骤冷塔的各分区独立地使用水作为骤冷液进行骤冷。

[0102] 对于各分区,以调整气液接触效率为目的,可以填充空塔、塔板或者填料。循环液的喷雾使用喷嘴,可以考虑液体与气体的接触而适宜决定其个数和配置。

[0103] [c] 吸收包含丁二烯的气体的工序

[0104] 另外,本实施方式的制造方法优选包括使溶剂吸收包含丁二烯的反应生成气体的工序。通过用合适的溶剂吸收包含丁二烯的气体,可以得到在此后的提取蒸馏中容易分离成分的溶液。另外,在吸收过程中,反应生成气体中所包含的非活性气体被去除。

[0105] 作为吸收包含丁二烯的气体的溶剂(以下,也记为“吸收溶剂”),优选为直链或环状饱和烃、芳香族烃。作为这样的溶剂的具体例子,可列举出:辛烷、壬烷、癸烷、乙基环己烷、辛烯、壬烯、甲苯、乙苯、二甲苯、枯烯、乙烯基环己烯、糠醛。其中,优选使用辛烷、壬烷、癸烷、乙基环己烷、甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、混合二甲苯、乙苯、三甲苯。

[0106] 该工序 [c] 中,例如,在工序 [b] 中将包含丁二烯的反应生成气体冷却之后导入至吸收塔的塔底,在吸收塔内与吸收溶剂对流接触,使吸收溶剂从反应生成气体中吸收丁二烯及其他的以 C4 成分作为主体的烃。该工序 [c] 也可以在将包含丁二烯的反应生成气体压缩、冷却之后进行。

[0107] 吸收溶剂与反应生成气体中所包含的 C4 成分的重量的比(吸收溶剂比)为 1 ~ 30 重量%,优选为 2 ~ 20 重量%。几乎不含丁二烯等烃的吸收溶剂被导入至吸收塔的塔顶。吸收塔在压力优选为 0.1 ~ 1.5MPaG、更优选为 0.2 ~ 1.0MPaG 且温度优选为 5 ~ 60℃、更

优选为 10 ~ 50℃ 下进行操作。

[0108] 作为吸收塔,可以使用填充塔、板式塔等塔。

[0109] 为了进一步提高吸收效率,优选的方式之一为通过将吸收塔内的一部分液体用冷却器冷却而抑制吸收塔内部的发热。

[0110] 从吸收塔的塔底排出的包含丁二烯的吸收溶剂优选导入至工序 (d) 的回收丁二烯的工序中。

[0111] [d] 解吸工序

[0112] 本实施方式的制造方法优选在上述工序 [c] 之后进行解吸工序。解吸工序中,从包含丁二烯的吸收溶剂中使包含丁二烯的气体成分气化,进行吸收溶剂的分离回收。包含丁二烯的吸收溶剂优选导入至解吸塔的中段。解吸塔在压力优选为 0.01 ~ 0.5MPaG、更优选为 0.03 ~ 0.3MPaG 且塔顶温度优选为 0 ~ 90℃、塔底温度优选为 100 ~ 190℃、更优选为 110 ~ 180℃ 下进行操作。通过将塔底温度设为 100℃ 以上,容易充分地解吸丁二烯等烃;通过设为 190℃ 以下,能够防止丁二烯的热聚合、污垢、焦炭的生成。作为解吸塔,可以使用填充塔、板式塔。包含丁二烯的气体从解吸塔的塔顶被回收,从塔底排出几乎不含丁二烯等烃的吸收溶剂。由于被排出的吸收溶剂能够继续利用,优选供给至吸收塔的塔顶。吸收溶剂中由于长时间的使用而蓄积了源于反应生成气体中被去除的高沸点成分、污垢、焦炭等的情况下,连续地或间歇地进行吸收溶剂的精制也是优选的方式之一。特别是从防止污垢、焦炭的生成的观点出发,优选预先向吸收溶剂中添加阻聚剂。作为阻聚剂,可列举出氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基氢醌、4-叔丁基邻苯二酚、双酚 A 等。

[0113] [e] 将液化气体用水洗涤的工序

[0114] 本实施方式的制造方法具有将液化气体用水洗涤的工序。具体而言,例如将由上述解吸工序导入的包含丁二烯的气体压缩得到液化气体之后,使该液化气体与水接触,由此提取包含丁二烯的液化气体中的水溶性成分,进行液化气体的洗涤。通过使液化气体与水接触而将水溶性成分、特别是乙醛提取去除之后,将得到的液化气体供于后述的 [f] 去除水的工序。通过将包含丁二烯的气体压缩制成液化气体之后用水洗涤,能够将该液化气体所包含的乙醛降低至优选痕量为止。相比于将气态的包含丁二烯的气体水洗,将液化了的包含丁二烯的气体水洗的乙醛的去除效率高,对于其理由本发明人等推定与以下相关:水洗的对象接触水滴的面积(液体接触面积)相同的情况下,相比于以气态接触,液态的情况下能够接触水滴的物质质量多,向水相侧移动(提取)的乙醛量更多,从而水提取效率高。以气态进行洗涤和液化之后进行洗涤中哪一者杂质的去除效率(水提取效率)高,气体或液化气体中的想要提取至水相侧的物质的浓度和/或水中的溶解性或许也有影响,但至少以由 C4 以上的单烯烃通过氧化脱氢反应生成的气体中去除乙醛为目的,发现将液化气体洗涤一者更有效,对于本发明的完成是有帮助的。

[0115] 从提取塔的下部供给被压缩液化了的包含丁二烯的气体(以下也简称为“液化丁二烯”),从塔顶供给水,在塔内通过水与液化丁二烯的对流接触,提取液化丁二烯中所包含的水溶性的成分,之后从塔顶排出水与液化丁二烯的混合液,接着将该混合液静置分离,得到水洗了的液化丁二烯,供于后续的工序。溶解于提取水的水溶性成分通过蒸馏或解吸而分离,去除了水溶性成分的水再次被供给至 [e] 水洗涤工序。

[0116] 该 [e] 水洗涤工序在压力优选为 0.25 ~ 0.7MPaG、更优选为 0.3 ~ 0.6MPaG 且运转温度优选为 0 ~ 45℃、更优选为 5 ~ 30℃、进一步优选为 5 ~ 20℃下进行操作。

[0117] [e] 水洗涤工序中可以使用填充塔、板式塔等塔。

[0118] 另外, [e] 水洗涤工序中, 优选将阻聚剂添加至液化气体相中。作为阻聚剂, 可列举出氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基氢醌、4-叔丁基邻苯二酚、双酚 A 等。通常阻聚剂为固体, 以溶解于溶剂等的状态起到阻聚效果, 所以通过预先将包含丁二烯的气体液化并添加阻聚剂, 与丁二烯为气态的情况相比较, 还有易于得到阻聚效果的优点。

[0119] [f] 从液化丁二烯中去除水的工序

[0120] 本实施方式的制造方法优选具有从液化丁二烯中去除水的工序。具体而言, 例如为了从由上述 [e] 水洗涤工序导入的液化丁二烯中去除水, 将该液化丁二烯供给至蒸馏塔的上部, 从塔顶排出水。将去除了水的液化丁二烯从塔底排出。该蒸馏在压力优选为 0.3 ~ 0.7MPaG、更优选为 0.4 ~ 0.6MPaG 且塔顶温度优选为 40 ~ 60℃、塔底温度优选为 45 ~ 65℃下进行操作。

[0121] [f] 去除水的工序中可以使用填充塔、板式塔等塔。

[0122] 在塔顶, 通过促进水与丁二烯的最低共沸物的形成, 将水从塔顶蒸馏去除。在塔底, 将丁二烯及沸点高于丁二烯的成分浓缩。然后, 通过增大塔底与塔顶的温度差而形成促进共沸成分蒸馏去除的蒸馏条件, 能够从塔底排出降低了水分的包含丁二烯的成分。

[0123] 另外, [f] 去除水的工序中, 优选添加阻聚剂。作为阻聚剂, 可列举出氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基氢醌、4-叔丁基邻苯二酚、双酚 A 等。

[0124] [g] 从液化丁二烯中去除高沸点成分的工序

[0125] 本实施方式的制造方法优选具有从液化丁二烯中去除高沸点成分的工序。具体而言, 例如为了从通过上述 [f] 去除水的工序由塔底排出的液化丁二烯中去除高沸点成分, 将该液化丁二烯供给至蒸馏塔的中段, 将精制了的液化丁二烯从塔顶排出。将 2-丁烯等高沸点成分从塔底排出。该蒸馏在压力优选为 0.25 ~ 0.7MPaG、更优选为 0.3 ~ 0.6MPaG 且塔顶温度优选为 40 ~ 60℃、塔底温度优选为 50 ~ 70℃下进行操作。

[0126] 作为该高沸点成分分离塔, 可以使用填充塔、板式塔等塔。

[0127] [g] 去除高沸点成分的工序中, 优选添加阻聚剂。作为阻聚剂, 可列举出氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基氢醌、4-叔丁基邻苯二酚、双酚 A 等。

[0128] [h] 将丁二烯以外的 C4 成分去除的工序

[0129] 本实施方式的制造方法优选进一步进行从上述得到的液化丁二烯中去除丁二烯以外的 C4 成分的工序。例如, 向上述得到的液化丁二烯中加入使包含丁二烯和丁二烯以外的 C4 成分的混合物各自的相对挥发度极大地变化的其他成分作为溶剂而进行提取蒸馏, 能够从液化丁二烯中去除丁二烯以外的 C4 成分。具体而言, 将上述得到的液化丁二烯导入至吸收塔的中段, 使之与吸收溶剂对流接触而吸收以丁二烯为主体的烃。此处, 应用使对应于丁二烯和丁二烯以外的 C4 成分主要是丁烷类、丁烯类的相对挥发度极大地变化的溶剂进行提取蒸馏, 分离丁二烯。通过该工序 [h], 能够将上述得到的液化丁二烯中微量包含的相对挥发度高于丁二烯的 C3 以下的成分及其衍生物与丁烷类、丁烯类一起蒸馏去除。

[0130] 作为工序 [h] 中使用的提取溶剂,使用了极性溶剂。此处所说的极性是指分子极化比例,作为表示其的参数,通常用分子构成原子的电负性、介电常数或者偶极矩表现。偶极矩是用单位为德拜 (D) 表示的物理量,该数值高的分子通常极性高的关系成立。例如,体现在水为 1.85D、甲酰胺为 3.4D、丙酮为 2.7D、甲苯为 0.4D、邻二甲苯为 0.7D、间二甲苯为 0.4D、对二甲苯为 0D。

[0131] 作为工序 [h] 中使用的提取溶剂,优选为水、醇、乙二醇、丙酮、甲乙酮、甲基乙烯基酮、二噁烷、二甲基亚砷、丙腈、吡啶、哌啶、嘧啶、苯胺、乙腈、丙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、吗啉、呋喃、四氢呋喃、糠醛、苯酚、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯及它们的衍生物,更优选为 N-烷基取代低级脂肪酸酰胺、腈化合物和杂环化合物,进一步优选为 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈,还优选选自它们中的一种成分、或者两种以上的混合物。如果使用显示出比较高的极性的提取溶剂、特别是含氮化合物中 N-烷基取代低级脂肪酸酰胺或者杂环化合物进行工序 [h] 中的提取蒸馏,则丁二烯以外的 C4 成分更容易去除。除了极性之外,沸点也是溶剂选择的基准。对于工序 [h] 中使用的提取溶剂的沸点,优选的是在后述吸收塔的优选压力下表现出与液化气体的沸点有明显差别以保证液化气体不易夹带溶剂、且不使蒸馏塔的热负荷过高以保证不促进丁二烯的聚合等副反应的沸点。

[0132] 工序 [h] 中的利用极性溶剂的提取蒸馏的结果,丁二烯以外的 C4 成分在提取蒸馏塔的塔顶被蒸馏去除。几乎不含丁二烯等烃的吸收溶剂优选被导入至吸收塔的塔顶。为了在溶剂与液化气体间设置蒸汽压差从而在塔顶将溶剂与液化气体充分地分离,吸收塔优选压力设为 0.25MPaG 以上,更优选设为 0.30MPaG 以上。为了使蒸馏塔的热负荷恰当、抑制丁二烯的聚合等副反应,压力的上限优选为 1.5MPaG 以下,更优选为 1.0MPaG 以下。虽然也取决于溶剂的沸点等,但从分离和热负荷的观点出发,在温度优选为 50 ~ 200℃、更优选为 80 ~ 180℃ 下进行操作。

[0133] 将该工序 [h] 设置于“[e] 用水洗涤的工序”之前也是优选的方式之一。通过设置成这样的工序顺序,能够将提取蒸馏工序 [h] 中丁二烯中夹带的含氮化合物的提取溶剂、其热分解产物(例如二甲胺、甲酸)在紧接其后的 [e] 水洗涤工序中提取或者蒸馏分离。

[0134] 副产的氧化物中,羰基化合物例如乙醛与丁二烯形成在低于两成分的沸点的温度下发生共沸的最低共沸物。该共沸物的共沸点为 -5℃,与丁二烯的沸点 -4℃ 非常接近。因此,乙醛为丁二烯的高纯度精制的妨碍成分之一。为了将与精制对象成分沸点非常接近的最低共沸物用通常的蒸馏操作分离,需要过大的蒸馏板,在工业规模上难以实现。

[0135] 与此相对,通过在 [e] 用水洗涤的工序之前进行 [h] 将液化气体用极性溶剂洗涤的工序,能够进一步降低乙醛的浓度。另外,通过设置成这样的工序顺序,能够成为乙醛几乎不共存的状态,对于从蒸馏塔塔顶排出丁二烯、排除上述共沸现象的影响而回收纯度高的丁二烯来说是合适的。需要说明的是,也考虑了不是由塔顶而是由塔的中段、所谓的侧线排出丁二烯,但该情况下,果然难以将乙醛与丁二烯完全地分离,因而从进一步降低乙醛的观点出发,优选的方式是从塔顶排出。

[0136] 另外,在“[g] 从液化丁二烯中去除高沸点成分的工序”之后设置“[h] 将丁二烯以外的 C4 馏分去除的工序”的情况下,有容易直接利用现有的丁二烯提取蒸馏装置、即来源于石脑油裂解的 C4 成分的 DMF 提取蒸馏装置的优点。

[0137] [i] 解吸工序

[0138] 本实施方式的制造方法优选在上述工序 [h] 之后使包含丁二烯的气体成分从包含丁二烯的吸收溶剂中气化, 进行吸收溶剂的分离回收。包含丁二烯的吸收溶剂优选导入至解吸塔的中段。解吸塔在压力优选为 0.03 ~ 0.5MPaG、更优选为 0.05 ~ 0.3MPaG 且塔顶温度优选为 0 ~ 90℃、塔底温度优选为 100 ~ 190℃、更优选为 110 ~ 180℃ 下进行操作。通过将塔底温度设为 100℃ 以上, 容易充分地解吸丁二烯等烃; 通过设为 190℃ 以下, 能够防止聚合物、焦炭的生成。吸收溶剂中由于长时间的使用而蓄积了源于反应生成气体中被去除的高沸点成分、污垢、焦炭等的情况下, 连续地或间歇地进行吸收溶剂的精制也是优选的方式之一。特别是从防止污垢、焦炭的生成的观点出发, 优选预先向吸收溶剂中添加阻聚剂。作为阻聚剂, 可列举出氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基氢醌、4-叔丁基邻苯二酚、双酚 A 等。

[0139] 作为解吸塔, 可以使用填充塔、板式塔。包含丁二烯的气体从解吸塔的塔顶被回收, 几乎不含丁二烯等烃的吸收溶剂从塔底被排出。塔底液经过换热器被调节至规定的温度之后, 能够再次作为吸收溶剂利用, 所以优选被导入至吸收塔的塔顶。该吸收溶剂由于长时间的使用而渐渐被高沸物、焦炭等污染, 因而可以连续或间歇地进行溶剂的精制。从防止污垢的观点出发, 优选在吸收溶剂中添加阻聚剂。

[0140] 该工序 [h] 和 [i] 优选设置于工序 [d] 至工序 [e] 之间、或者工序 [g] 之后。供于该工序 [h] 和 [i] 的包含丁二烯的 C4 成分中丁烷、丁烯等 C4 成分的含量少的情况下, 也可以省略该工序 [h] 和 [i]。

[0141] 实施例

[0142] 以下给出实施例来进一步详细说明本发明, 但本发明不受以下记载的实施例限制。

[0143] (反应成绩)

[0144] 用来表示反应成绩的正丁烯转化率、丁二烯选择率和收率用下式定义。

[0145]

$$\text{正丁烯转化率 (\%)} = \frac{(\text{反应的正丁烯的摩尔数})}{(\text{供给的正丁烯的摩尔数})} \times 100$$

[0146]

$$\text{丁二烯选择率 (\%)} = \frac{(\text{生成的丁二烯的摩尔数})}{(\text{反应的正丁烯的摩尔数})} \times 100$$

[0147]

$$\text{丁二烯收率 (\%)} = \frac{(\text{生成的丁二烯的摩尔数})}{(\text{供给的正丁烯的摩尔数})} \times 100$$

[0148] (接触时间)

[0149] 接触时间用下式来定义。

[0150]

$$\text{接触时间 (g} \cdot \text{秒/cc)} = \frac{W \times 60 \times 273.15 \times (P \times 1000 + 101.325)}{F \times (273.15 + T) \times 101.325}$$

[0151] 式中, W 表示催化剂填充量 (g), F 表示原料混合气体流量 (cc/ 分钟, NTP 换算值 (换算为 0℃、1 个大气压的值)), T 表示反应温度 (℃), P 表示反应压力 (MPa)。

[0152] (氧气的分析)

[0153] 反应器出口的氧气的分析使用与反应器直接连接的气相色谱仪 (GC-8A (岛津制作所制); 分析柱: ZY1 (信和化工制); 载气: 氦气; 柱温度: 恒定 75℃; TCD 设定温度: 80℃) 进行。

[0154] (未反应物和反应产物的分析)

[0155] 未反应的正丁烯和丁二烯、甲基丙烯醛等反应产物的分析使用与反应器直接连接的气相色谱仪 (GC-2010 (岛津制作所制); 分析柱: HP-ALS (J&W 制); 载气: 氦气; 柱温度: 气体注入后, 在 100℃ 下保持 8 分钟之后, 以 10℃ / 分钟升温至 195℃, 之后在 195℃ 下保持 40 分钟; TCD/FID (氢火焰离子检测器) 设定温度: 250℃) 进行。

[0156] (实施例 1)

[0157] (a) 催化剂的制备

[0158] 将组成用 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}\text{Mg}_{2.6}\text{Ce}_{0.75}$ 表示的氧化物负载在 50 重量%的二氧化硅上, 如下所述制备催化剂。取含有 30 重量%的 SiO_2 的硅溶胶 1835.4g, 添加在 16.6 重量%的硝酸 413.3g 中溶解有 58.7g 的硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、65.7g 的硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、146.7g 的硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、293.4g 的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、103.5g 的硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.8g 的硝酸钾 (KNO_3) 和 1.5g 的硝酸铷 (RbNO_3) 的液体, 最后添加在 860.9g 水中溶解有 427.4g 的仲钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的液体。将由此获得的原料调合液送入到并流式的喷雾干燥器中, 在入口温度约 250℃、出口温度约 140℃ 下干燥。该调合液的喷雾化使用具有在干燥器上部中央设置有盘形转子的喷雾化装置来进行。所得粉体在电炉中在空气气氛下在 350℃ 下预烧成 1 小时之后, 在空气气氛下在 590℃ 下烧成 2 小时, 获得催化剂。

[0159] (b) 丁二烯的制造反应

[0160] 将 1300g 上述 (a) 催化剂的制备工序中得到的催化剂投入到管径 3 英寸、高度 950mm 的 SUS304 制反应器中。向该反应管中作为碳原子数为 4 的成分 (以下, 也称为“C4 原料”) 以 405.9g/ 小时供给正丁烯: 正丁烷: 异丁烷: 异丁烯 = 53.9: 37.0: 8.4: 0.7 (重量比) 的原料、氧气和氮气分别以 106.56g/ 小时和 816.3g/ 小时供给, 在反应温度 $T = 360^\circ\text{C}$ 、反应压力 $P = 0.05\text{MPa}$ 的条件下进行反应, 得到反应生成气体。此时, 催化剂与混合气体 (C4 原料、氧气和氮气) 的接触时间为 2.9 (g · 秒 / cc)。

[0161] 自反应开始 24 小时后, 分析所得反应生成气体, 结果反应成绩如下: 正丁烯的转化率为 95.5%, 丁二烯的选择率为 83.1%, 丁二烯收率为 79.4%。

[0162] (c) 反应气体的骤冷

[0163] 将上述的工序 (b) 中得到的反应生成气体导入至骤冷塔 (在塔底 (管径 200mm、高度 300mm) 的上部具有骤冷部 (管径 100mm、高度 1000mm) 的 SUS304 制) 的下段, 从该骤冷塔的塔顶得到排出气体。该骤冷塔的骤冷部制成为 3 段式。对于该 3 段式的骤冷部的上

段、中段和下段,分别以 90、180、180L/ 小时喷洒由塔底排出的液体。边在向中段喷洒的喷洒液中添加 10 重量%氢氧化钠水溶液边进行调整以使底部排出液的 pH 为 7.6。另外,向上段喷洒的喷洒液经过换热器冷却至 47℃进行喷洒。此时,从骤冷塔塔顶排出的排出气体温度为 53℃。

[0164] (d) C4 成分的吸收工序

[0165] 将上述的工序 (c) 中得到的排出气体用压缩机加压至 0.5MPaG,通过换热器控制在 50℃并导入至吸收塔(管径 2.5 英寸、高度 3300mm、塔的内部填充有 5mm ϕ *5mm 的拉西环的 SUS304 制)的下段。向该吸收塔的上段以 5.0kg/ 小时供给冷却至 10℃的间二甲苯(沸点:139.1℃),使之与由下段导入的前述排出气体对流接触,使间二甲苯吸收该排出气体中的包含 99.8%的丁二烯的 C4 成分。将该吸收了 C4 成分的 50℃的间二甲苯从塔底排出。

[0166] (e-1) C4 成分的回收工序

[0167] 将上述的工序 (d) 中得到的吸收了 C4 成分的间二甲苯导入至回收塔(管径 2.5 英寸、高度 3000mm、塔的内部填充了 5mm ϕ *5mm 的拉西环的 SUS304 制)的中段。该回收塔以压力为 0.11MPaG、塔底液温度为 110℃、塔顶的气体温度为 25℃的方式运转。从该回收塔的塔顶得到包含 50.2 重量%的丁二烯的气体。将得到的包含丁二烯的气体压缩至 0.6MPaG 而制成的液化气体以 332g/ 小时排出。从该回收塔的塔底将不含丁二烯的间二甲苯以 5.0kg/ 小时排出,作为上述工序 (d) 的吸收液进行供给。

[0168] (f) 水洗工序

[0169] 将上述工序 (e-1) 中得到的包含丁二烯的液化气体以 332g/ 小时的比例供给至水洗塔(管径 3 英寸、高度 2500mm、塔的内部填充有拉西环的 SUS304 制)的塔底。该水洗塔以压力为 0.6MPaG、塔底和塔顶的温度为 25℃的方式运转。本工序中,供给至该水洗塔前的液化气体中含有乙醛 6500 重量 ppm。从该水洗塔的塔顶以 4.0kg/ 小时比例供给水,与由塔底供给的前述液化气体进行对流接触,将该液化气体用水洗涤。进行从该水洗塔的塔顶排出的液体的油水分离,以 329g/ 小时的比例得到液化气体。该包含丁二烯的液化气体中含有的乙醛的含量为 12 重量 ppm。

[0170] (比较例 1)

[0171] 实施例 1 所述的工序 (e-1) 中,不将得到的包含丁二烯的气体压缩,实施例 1 所述的工序 (f) 中,将该没有压缩的包含丁二烯的气体供给至水洗塔(管径 600mm、高度 2500mm、SUS304 制)的塔底,从该水洗塔的塔上部以 4kg/ 小时喷洒地供给水,除此以外,与实施例 1 同样地进行运转。从该水洗塔的塔顶排出的气体中含有的乙醛为 2800 重量 ppm。

[0172] (实施例 2)

[0173] 在实施例 1 所述的工序 (a) ~ (f) 之后,进而进行以下工序 (g) 和 (h)。

[0174] (g) 去除水的工序

[0175] 将实施例 1 所述的工序 (f) 中从塔顶排出的包含丁二烯的液化气体暂时保存于罐中,以 329g/ 小时导入至脱水塔(具有 36 阶塔板的管径 2.5 英寸、高度 3000mm 的 SUS304 制)的上段。该脱水塔以压力为 0.60MPaG、塔底液温度为 53℃、塔顶的气体温度为 51℃的方式运转。该脱水塔中,由塔顶将水和包含丁二烯的液化气体通入油水分离器,以 0.2g/ 小时排出至体系外,从塔底将几乎不含水而包含丁二烯的液化气体以 329g/ 小时排出。

[0176] (h) 去除高沸点成分的工序

[0177] 将上述工序 (g) 中从塔底排出的包含丁二烯的液化气体导入至蒸馏塔 (具有 52 阶塔板的管径 2.5 英寸、高度 3300mm 的 SUS304 制) 的中段。该蒸馏塔以压力为 0.60MPaG、塔底液温度为 61℃、塔顶的气体温度为 52℃ 的方式运转。从该蒸馏塔的塔顶将包含丁二烯等 C4 成分的液化气体以 326g/ 小时的比例排出。该液化气体中,丁二烯的纯度为 51.1 重量%,包含丁二烯的液化气体中的乙醛浓度为 12 重量 ppm、C3 以下的低沸点成分为 30 重量 ppm。另外,从塔底将包含 41 重量%的高沸点成分且包含丁二烯的液化气体以 6g/ 小时排出。

[0178] (比较例 2)

[0179] 实施例 1 所述的工序中,在工序 (a) ~ (c) 之后,进行与去除水的工序相当的以下的运转。

[0180] 将实施例 1 所述的工序 (c) 中得到的排出气体加压至 0.5MPaG,通过换热器控制在 50℃ 并供给至填充有 1.5kg 分子筛 3A 的脱水塔 (管径 3 英寸),从前述排出气体中去除水。

[0181] 之后,按照实施例 1 所述的 (d) C4 成分的吸收工序、实施例 1 所述的 (e-1) C4 成分的回收工序、实施例 2 所述的 (h) 去除高沸点成分的工序的顺序,进行回收包含丁二烯的 C4 成分的运转。该运转能够没有大问题地持续 9 小时以上。但是,该运转开始后经过 10 小时,经过工序 (h) 之后,所回收的包含丁二烯的 C4 成分中的水分量开始上升、增加至 770 重量 ppm,运转开始后经过 23 小时,结果填料中高沸点的成分堆积 / 堵塞,不能控制压力而变得难以稳定运转,从而停止运转。

[0182] (实施例 3)

[0183] 实施例 1 所述的工序 (f) 中,将供给至水洗塔的塔顶的水的供给量设为 8.0kg/ 小时,除此以外,设为与实施例 1 同样的条件,从前述水洗塔的塔顶得到液化气体。进而,实施运转至实施例 2 所述的 (g) 去除水的工序以及 (h) 去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 324g/ 小时回收包含丁二烯 50.8 重量%、乙醛 3 重量 ppm 的液体。

[0184] (实施例 4)

[0185] 实施例 1 所述的工序 (f) 中,将供给至水洗塔的塔顶的水的供给量设为 2.5kg/ 小时,除此以外,设为与实施例 1 同样的条件,从前述水洗塔的塔顶得到液化气体。进而,实施运转至实施例 2 所述的 (g) 去除水的工序以及 (h) 去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 326g/ 小时回收包含丁二烯 51.1 重量%、乙醛 31 重量 ppm 的液体。

[0186] (实施例 5)

[0187] 按照实施例 1 所述的工序 (a) ~ (e-1) 进行运转,得到包含丁二烯的液化气体。

[0188] (e-2) 丁二烯成分的吸收工序

[0189] 将实施例 1 所述的工序 (e-1) 中得到的包含丁二烯的液化气体导入至吸收塔 (管径 2.5 英寸、高度 3200mm、塔的内部填充有 6mm ϕ *6mm 的拉西环的 SUS304 制) 的下段。将该吸收塔的塔顶压力设为 0.45MPaG。在该吸收塔的上段以 4.5kg/ 小时供给冷却至 15℃ 的 N, N- 二甲基甲酰胺 (以下也记作“DMF”,沸点:153℃),使之与由下段导入的前述液化气体

对流接触,进行提取蒸馏。该吸收塔中,边将塔顶的温度控制在 55℃、将塔底的温度控制在 140℃,边从塔顶以 161g/ 小时排出包含丁烷(正丁烷和异丁烷)、低沸点化合物的气体,将溶解有包含丁二烯的 C4 成分的 DMF 从塔底排出。

[0190] (e-3) 丁二烯成分的回收工序

[0191] 将上述工序(e-2)中得到的含有丁二烯的 DMF 导入至回收塔(管径 2.5 英寸、高度 3500mm、塔的内部填充有 6mm Φ *6mm 的拉西环的 SUS304 制)的中段。该回收塔以压力为 0.15MPaG、塔底液温度为 140℃、塔顶的气体温度为 30℃的方式运转。从塔顶以 166g/ 小时排出包含 96.5 重量%的丁二烯的液化气体,从塔底以 4.5kg/ 小时排出不含丁二烯的 DMF,作为上述工序(e-2)的吸收液进行供给。

[0192] 使用从该塔顶得到的包含丁二烯的液化气体,与实施例 1 所述的(f)水洗工序、实施例 2 所述的(g)去除水的工序以及(h)去除高沸点成分的工序的运转进行同样的运转,从蒸馏塔的塔顶以 169g/ 小时将包含丁二烯 98.0 重量%、乙醛 9 重量 ppm 的液体排出。该被排出的包含丁二烯的液体中没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0193] (实施例 6)

[0194] 工序(c)中使用单乙醇胺代替 10 重量%氢氧化钠水溶液,工序(f)中将供给的水的比例设为 2.0kg/ 小时,除此以外,与实施例 5 同样地实施运转至工序(h)去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序(h)中,从蒸馏塔的塔顶以 168g/ 小时排出包含丁二烯 98.0 重量%、乙醛 5 重量 ppm 的液体。该被排出的包含丁二烯的液体中,没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0195] (实施例 7)

[0196] 工序(e-2)中将塔底温度设为 155℃,除此以外,与实施例 5 同样地实施运转至工序(h)去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序(h)中,从蒸馏塔的塔顶以 167g/ 小时回收包含丁二烯 99.4 重量%、乙醛 8 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中,没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0197] (实施例 8)

[0198] 工序(e-2)中将塔底温度设为 120℃,除此以外,与实施例 5 同样地实施运转至工序(h)去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序(h)中,从蒸馏塔的塔顶以 169g/ 小时回收包含丁二烯 97.8 重量%、乙醛 9 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中含有 5 重量 ppm 碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0199] (实施例 9)

[0200] 工序(e-2)中将 DMF 的供给量设为 2.5kg/ 小时,工序(e-3)中将从塔底排出的不含丁二烯的 DMF 的量设为 2.5kg/ 小时,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序(h)去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序(h)中,从蒸馏塔的塔顶以 169g/ 小时回收包含丁二烯 98.2 重量%、乙醛 9 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中含有 10 重量 ppm 碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0201] (实施例 10)

[0202] 工序(e-2)中将 DMF 的供给量设为 6kg/ 小时,工序(e-3)中将从塔底排出的不含丁二烯的 DMF 的量设为 6kg/ 小时,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序(h)去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序(h)中,从蒸馏塔的塔顶以

168g/ 小时回收包含丁二烯 98.7 重量%、乙醛 9 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中,没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0203] (实施例 11)

[0204] 工序 (e-2) 中将供给的 DMF 改为 N,N- 二甲基乙酰胺,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序 (h) 去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 169g/ 小时回收包含丁二烯 98.0 重量%、乙醛 6 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中,没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0205] (实施例 12)

[0206] 工序 (e-2) 中将供给的 DMF 改为 N- 甲基吡咯烷酮,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序 (h) 去除高沸点成分的工序,进行丁二烯的回收。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 170g/ 小时回收包含丁二烯 97.7 重量%、乙醛 8 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中,没有检测到碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0207] (实施例 13)

[0208] 工序 (e-2) 中将供给的 DMF 改为乙腈,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序 (h) 去除高沸点成分的工序,回收丁二烯。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 169g/ 小时回收包含丁二烯 95.4 重量%、乙醛 10 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中含有 5 重量 ppm 碳原子数为 3 以下的低沸点成分。

[0209] (实施例 14)

[0210] 工序 (e-2) 中将供给的 DMF 改为乙醇,除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,实施运转至工序 (h) 去除高沸点成分的工序,回收丁二烯。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 165g/ 小时回收包含丁二烯 91.2 重量%、乙醛 14 重量 ppm 的液体。该回收的包含丁二烯的液体中含有 12 重量 ppm C3 以下的低沸点成分。

[0211] (实施例 15)

[0212] 将实施例 2 的工序 (g) 中得到的包含丁二烯的液化气体供于实施例 5 的工序 (e-2),除此以外,设为与实施例 5 同样的条件,进行 12 小时运转,回收丁二烯。此时,工序 (h) 中,从蒸馏塔的塔顶以 166g/ 小时排出包含丁二烯 98.1 重量%、乙醛 8 重量 ppm 的液体。该排出的包含丁二烯的液体中含有碳原子数为 3 以下的低沸点成分 11 重量 ppm、二甲胺 3 重量 ppm。

[0213] 产业上的可利用性

[0214] 根据本发明的制造方法,将 BBSS 所代表的包含正丁烯的 C4 成分和含分子态氧的气体通过使用金属氧化物催化剂的氧化脱氢反应来制造丁二烯等共轭二烯的情况下,即便反应生成气体中包含有例如对于反应没有帮助的 C4 成分、非活性气体成分、未反应正丁烯类、乙醛等含氧化合物为代表的副反应产物,也能够制造出可作为合成橡胶或树脂的原料使用的高纯度的共轭二烯。