

(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
2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/129248 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 1/24 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
B01J 21/14 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051094
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 21 日(21.01.2014)
- (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 2013-031930 2013 年 2 月 21 日(21.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中谷 哲(NAKATANI, Tetsu); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 馬場俊秀(BABA, Toshihide); 〒2268503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 - G 1 - 1 4 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,3-BUTADIENE FROM ETHANOL IN SELECTIVE MANNER

(54) 発明の名称: エタノールから 1, 3-ブタジエンを選択的に製造する方法

(57) Abstract: Provided is a 1,3-butadiene production method for producing 1,3-butadiene from ethanol in a selective manner utilizing a simple and industrially advantageous process. The 1,3-butadiene production method according to the present invention is a method for producing 1,3-butadiene from ethanol in a selective manner, and is characterized in that a raw material as mentioned below is brought into contact with a catalyst as mentioned below while heating. The raw material: a raw material containing ethanol. The catalyst: a catalyst comprising germanium oxide and magnesium oxide.

(57) 要約: 簡便且つ工業的に有利な方法を用いて、エタノールから選択的に 1, 3-ブタジエンを得る 1, 3-ブタジエンの製造方法を提供する。本発明の 1, 3-ブタジエンの製造方法は、エタノールから選択的に 1, 3-ブタジエンを得る 1, 3-ブタジエンの製造方法であって、加熱下で、下記原料を下記触媒に接触させることを特徴とする。原料: エタノールを含む 触媒: 酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒



WO 2014/129248 A1

明 細 書

発明の名称：

エタノールから 1，3－ブタジエンを選択的に製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、自動車産業分野、電子材料分野を含む多くの産業分野において重要な合成ゴムの原料である 1，3－ブタジエンをエタノールからワンパスで製造する新規な 1，3－ブタジエンの製造方法に関する。本願は、2013 年 2 月 21 日に日本に出願した特願 2013－031930 号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、1，3－ブタジエンは主に石油からエチレンを合成する際に副生する C4 留分を精製することにより製造されてきた。しかし、近年、石油由来の化学工業原料に代わって、バイオマス由来原料から化学工業原料を誘導しようとする試みが注目されており、例えば、サトウキビやトウモロコシなどのバイオマス由来のバイオエタノールを 1，3－ブタジエンに変換する技術が切望されている。

[0003] アルコールを原料として 1，3－ブタジエンを得る方法としては、触媒として MgO を使用する方法（特許文献 1）、 Al_2O_3 と ZnO の混合物（混合比：60／40）を使用する方法（非特許文献 1）等が知られている。しかし、製造技術がナフサクラッキングに比べ繊細で確立されていないこと、触媒が熱により劣化し易くリサイクルが困難であるためコストが嵩むこと、アルコールの変換効率が低く、1，3－ブタジエンの収率が悪いこと等から、石油由来の化学工業原料を使用した製造方法に対抗できる利点を見出すことができず、実用化が進まないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：米国特許第 2423681 号明細書

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ジャーナル・オブ・キャタリスト第5巻152頁（1967年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、簡便且つ工業的に有利な方法でエタノールから1，3－ブタジエンを得る1，3－ブタジエンの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、加熱環境下でエタノールを特定の触媒に接触させると、極めて優れた選択率で1，3－ブタジエンが得られることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0008] すなわち、本発明は、エタノールから1，3－ブタジエンを得る1，3－ブタジエンの製造方法であって、加熱下で、エタノールを酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムと含有する触媒に接触させることを特徴とする1，3－ブタジエンの製造方法を提供する。

[0009] 本発明では、触媒（100重量％）における各成分の含有量が下記範囲内であることが好ましい。

酸化ゲルマニウムの含有量：0.1～90重量％

酸化マグネシウム含有量：10～90重量％

[0010] また、本発明では、触媒における酸化マグネシウム／酸化ゲルマニウムの重量比率としては、0.1～200が好ましい。

[0011] また、本発明では、前記酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒が、さらに比表面積が10 m²/g以上である上記以外の無機酸化物を含有することが好ましい。

[0012] また、本発明では、触媒（100重量％）における各成分の含有量が下記

範囲内であることが好ましい。

酸化ゲルマニウムの含有量：0.1～30重量%

酸化マグネシウム含有量：10～90重量%

前記以外の無機酸化物含有量：0.1～89.9重量%

[0013] また、本発明では、前記酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物が、二酸化珪素であることが好ましい。

[0014] また、本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、水素条件下で原料を触媒に接触させることが好ましい。

[0015] また、本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、固定床式気相連続流通反応装置を使用することが好ましい。

[0016] すなわち、本発明は以下に関する。

(1) エタノールから1, 3-ブタジエンを得る1, 3-ブタジエンの製造方法であって、加熱下で、エタノールを酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒に接触させることを特徴とする1, 3-ブタジエンの製造方法。

(2) 触媒(100重量%)における各成分の含有量が下記の通りである(1)に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

酸化ゲルマニウムの含有量：0.1～90重量%

酸化マグネシウム含有量：10～90重量%

(3) 触媒における酸化マグネシウム／酸化ゲルマニウムの重量比率が0.1～200である(1)又は(2)に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(4) 触媒の比表面積が、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である(1)～(3)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(5) 前記酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒が、さらに比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記以外の無機酸化物を含有する触媒である(1)～(4)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(6) 触媒(100重量%)における各成分の含有量が下記の通りである(

５）に記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

酸化ゲルマニウムの含有量：０．１～３０重量％

酸化マグネシウム含有量：１０～９０重量％

前記以外の無機酸化物含有量：０．１～８９．９重量％

（７）触媒が、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物を担体もしくはバインダーとして用い、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを接合した触媒である（５）又は（６）に記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（８）酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物が、二酸化珪素である（５）～（７）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（９）酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物の比表面積（ＢＥＴ比表面積）が１０～１０００ m^2/g である（５）～（８）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（１０）酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物が、コロイダルシリカ（シリカゾル）、シリカゲル、フュームドシリカ、珪藻土、雲母、メソポーラスシリカ（ＭＣＭ－４１）、ゼオライト、及びシリコアルミノリン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも１つである（５）～（９）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（１１）前記触媒の調製方法が、混練法、含浸法、気相蒸着法、又は担持錯体分解法である（１）～（１０）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（１２）前記触媒の調製方法が、混練法である（１）～（１１）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

（１３）前記触媒の調製方法が、酸化ゲルマニウムとマグネシウム化合物と前記以外の無機酸化物とを混合して、溶媒中に懸濁させ、オートミルを使用して混練し、乾燥、焼成（加熱処理）を経て酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムが該無機酸化物を含むバインダーにより接合される方法である（１）～（１２）の何れかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

(14) エタノールが、バイオマス由来のバイオエタノールである(1)～(13)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(15) 1, 3-ブタジエンの製造方法が、回分式、半回分式、又は連続式の方法である(1)～(14)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(16) 水素条件下で原料を触媒に接触させる(1)～(15)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(17) 触媒に接触させる原料と水素のモル比〔前者／後者〕が10／90～90／10である(16)に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(18) 固定床式気相連続流通反応装置を使用して反応を行う(1)～(17)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(19) 反応温度が300～500℃、反応圧力が1MPa以下である(1)～(18)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(20) 連続式の場合、エタノールと触媒との接触時間が1～50秒であり、エタノールガス空間速度が50～5000h⁻¹の範囲内である(15)～(19)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

(21) 反応温度400℃、空間速度360h⁻¹の条件で反応させた際の反応開始後75分後の1, 3-ブタジエンの選択率が55%以上であり、反応温度400℃、空間速度360h⁻¹の条件で反応させた際の反応開始後75分後のエタノールの転化率が40%以上である(1)～(20)の何れかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明に係る1, 3-ブタジエンの製造方法によれば、簡便な方法でエタノールから1, 3-ブタジエンを選択的に製造することができる。また、本発明において使用する触媒は熱により劣化し難く、且つ繰り返し利用することができる。そのため、本発明に係る1, 3-ブタジエンの製造方法は、エタノールから、多くの産業分野において重要な合成ゴムの原料である1, 3-ブタジエンを工業的に製造する方法に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明に係る 1, 3-ブタジエンの製造方法は、加熱下で、エタノールを酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒に接触させることを特徴とする。

[0019] [触媒]

本発明の触媒は、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムを含有することを特徴としており、特に接合された触媒であることが好ましい。

[0020] 酸化マグネシウムは、エタノールから 1, 3-ブタジエンを得る触媒反応における活性種である。

[0021] 酸化ゲルマニウムは、助触媒として作用し、1, 3-ブタジエンの選択率を向上させる効果を発揮するものである。

[0022] 触媒の比表面積としては、例えば $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、上限は特に制限はないが、例えば $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0023] また、本願の触媒は、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機酸化物を含有していてもよい。また、表面積を向上させるために、該無機酸化物を担体もしくはバインダーとして用い、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを接合した触媒を用いることが好ましい。

[0024] 酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物としては、二酸化珪素を好適に使用することができる。

[0025] 前記無機酸化物の比表面積（BET比表面積）としては、例えば $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。該無機酸化物の比表面積が上記範囲を外れると、活性種である酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムの混合酸化物を微粒子安定化することが困難となる傾向がある。例えば、該無機酸化物の比表面積が上記範囲を上回ると、細孔径が極端に小さくなる為、炭素析出による細

孔閉塞を起こし易くなり、活性点への基質の拡散を阻害するため、失活速度が速くなる傾向がある。

[0026] また、前記無機酸化物の形状は特に制限はなく、粉粒体や塊状物、層状、多孔質形状、いわゆるハニカム構造物など、各種形状のものを利用できる。

[0027] 前記無機酸化物としては、例えば、コロイダルシリカ（シリカゾル）、シリカゲル、フュームドシリカ、珪藻土、雲母、メソポーラスシリカ（MCM-41）、ゼオライト、シリコアルミノリン酸塩等を挙げることができる。これらは、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0028] 本発明においては、前記無機酸化物として、例えば、商品名「スノーテックス30」（二酸化珪素含有割合：30重量%、比表面積：300±100 m²/g、日産化学工業（株）製）、商品名「スノーテックスXS」（二酸化珪素含有割合：20重量%、比表面積：800±200 m²/g、日産化学工業（株）製）、商品名「AEROSIL 380 PE」（二酸化珪素含有割合：99.9重量%、比表面積：380±30 m²/g、日本アエロジル（株）製）等の市販品を使用してもよい。

[0029] すなわち、本発明の触媒としては、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを接合して得られる触媒、または、上記触媒をさらに上記以外の無機酸化物に接合して得られる触媒が好ましい。

[0030] 本発明の触媒（100重量%）における各成分の含有量としては、下記の範囲が好ましい。

酸化ゲルマニウム含有量：例えば0.1～90重量%、好ましくは5～80重量%、特に好ましくは30～70重量%

酸化マグネシウム含有量：例えば10～90重量%、好ましくは20～80重量%、特に好ましくは30～70重量%

また、触媒における酸化マグネシウム／酸化ゲルマニウムの重量比率としては、例えば0.1～200、好ましくは0.3～20、さらに好ましくは0.5～5である。

[0031] 本発明の触媒において、酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムを含有し、

さらに、前記以外の無機酸化物含有量を含む場合、触媒（１００重量％）における各成分の含有量としては、下記の範囲が好ましい。

酸化ゲルマニウム含有量：例えば０．１～３０重量％、好ましくは０．５～２０重量％、特に好ましくは５～１０重量％

酸化マグネシウム含有量：例えば１０～９０重量％、好ましくは６５～８７重量％、特に好ましくは７０～８５重量％

前記以外の無機酸化物含有量：例えば０．１～８９．９重量％、好ましくは３～２５重量％、特に好ましくは５～２０重量％

また、触媒における酸化マグネシウム／酸化ゲルマニウムの重量比率としては、例えば０．１～２００、好ましくは１～１７０、さらに好ましくは６～１８である。

[0032] 触媒における酸化ゲルマニウム含有量が上記範囲を下回ると、１，３－ブタジエン選択性を向上させる効果が得られにくくなる傾向がある。一方、酸化ゲルマニウム含有量が上記範囲を上回ると、うまく触媒上に分散せず、むしろ活性点を塞ぐことにより触媒活性を低下させる傾向がある。

[0033] 触媒における酸化マグネシウム含有量が上記範囲を下回ると、活性点が減少するため、ブタジエン収率が大きく低下する傾向がある。一方、酸化マグネシウム含有量が上記範囲を上回ると、触媒の塩基性度が増加し、*n*－ブタノール選択性が増加する傾向がある。

[0034] 酸化ゲルマニウム、酸化マグネシウム及び前記以外の無機酸化物を含有する触媒を反応に用いる場合、触媒における該無機酸化物含有量が上記範囲を下回ると、酸化ゲルマニウムや酸化マグネシウム結晶の凝集により表面積が低下し、エタノール転化率が低下する傾向がある。一方、該無機酸化物含有量が上記範囲を上回ると、酸点が増加し、エタノールの脱水によるエチレンの生成量が増加する傾向がある。

[0035] 触媒の調製方法としては、例えば、混練法、含浸法、気相蒸着法、担持錯体分解法等を挙げることができる。本発明においては、なかでも、１，３－ブタジエンを優れた選択率で生成する触媒を調製できる点で、混練法を採用

することが好ましい。混練法では、例えば、酸化ゲルマニウムとマグネシウム化合物（例えば、水酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、蓚酸マグネシウム等）と前記以外の無機酸化物（例えば、二酸化珪素）とを混合して、溶媒（例えば、水、アセトン、アルコール、又はこれらの混合液等）中に懸濁させ、オートミル等を使用して混練し、乾燥、焼成（加熱処理）を経て酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムが該無機酸化物を含むバインダーにより接合された触媒を調製することができる。

[0036] [1, 3-ブタジエンの製造方法]

本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、エタノールから1, 3-ブタジエンを得る1, 3-ブタジエンの製造方法であって、加熱下で、エタノールを上記触媒（酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを接合して得られる触媒、または前記触媒を前記以外の無機酸化物と接合して得られる触媒）に接触させることを特徴とする。

[0037] 原料エタノールとしては、特に限定されることが無く、サトウキビやトウモロコシなどのバイオマス由来のバイオエタノールや、石油若しくは天然ガス由来の合成エタノールなどを挙げることができる。本発明においては、特に、バイオマス由来のバイオエタノールを使用すると、合成ゴムの原料として有用な1, 3-ブタジエンを、従来の石油由来の化学工業原料に代えてバイオエタノールから工業的に製造することができ、温室効果ガス削減に大いに貢献することができる点で好ましい。

[0038] 本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、回分式、半回分式、連続式等の慣用の方法により行うことができる。回分式又は半回分式を採用した場合は、原料エタノールの使用率を極めて高くすることができる。また、本発明に係る1, 3-ブタジエンの製造方法は上記触媒を使用するため、連続式を採用しても、従来に比べて高い転化率で原料エタノールを転化することができ、未反応原料エタノールを反応系に再利用することにより原料エタノールの使用率を極めて高いレベルに向上させることができる。そのため、簡便且つ効率的に1, 3-ブタジエンを分離、回収することができる連続式を好適

に採用することができる。

[0039] また、エタノールを上記触媒に接触させる方法としては、例えば、懸濁床方式、流動床方式、固定床方式等を挙げることができる。また、本発明は、気相法、液相法のいずれであってもよい。本発明では、特に、大量合成が可能な点、運転作業負荷の低い点、及び触媒の回収、再生処理が簡便な点で、上記触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、原料エタノールガスを流通させて気相にて反応させる固定床式気相連続流通反応装置を用いることが好ましい。

[0040] 気相で反応を行う場合、原料エタノールガスは、希釈することなく反応器に供給してもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガスや部分的に反応に関与する水素により適宜希釈して反応器に供給してもよい。

[0041] また、本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法においては、水素存在下で原料を触媒に接触させることが、反応工程において、クロトンアルデヒドのクロチルアルコールへの選択的水素化反応が促進され、クロトンアルデヒドの縮合や分解が抑制されるため、1, 3-ブタジエンの選択性を向上することができる点で好ましい。

[0042] 触媒に接触させる原料と水素のモル比〔前者／後者〕としては、例えば10／90～90／10程度、好ましくは20／80～80／20、特に好ましくは40／60～60／40である。

[0043] 触媒に接触させる原料と水素のモル比〔前者／後者〕が上記範囲を上回ると、クロトンアルデヒドの縮合や分解が促進され、上記範囲を下回るとエタノールからアルデヒドへの脱水素反応が抑制されて、エタノールからエチレンへの脱水反応が促進されるため、1, 3-ブタジエンの選択性が低下する傾向がある。

[0044] 反応温度としては、例えば、300～500℃程度、好ましくは350～450℃である。反応温度が上記範囲を下回ると、触媒活性が十分に得られなくなって反応速度が低下し製造効率が低下するおそれがある。一方、反応

温度が上記範囲を上回ると、触媒活性の劣化を生じる恐れがある。

[0045] 反応圧力は、常圧から高圧までの広い範囲で適宜設定できる。なお、製造効率や装置構成などの観点から、1 MPa以下に設定することが好ましい。

[0046] 連続式の場合、原料エタノールと触媒との接触時間は、例えば1～50秒程度、好ましくは5～30秒である。接触時間が短すぎると、エタノールがブタジエンまで転化せず、反応器出口において、未反応エタノール、及び中間体であるアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド等が増加する傾向がある。一方、触媒との接触時間が長くなりすぎると、アセトアルデヒドやブタジエン等の縮合や重合が進行し、高沸点成分が多量に生成する傾向がある。原料エタノールと触媒との接触時間は、原料エタノールの供給速度を調整することによりコントロールすることができ、例えば、エタノールガス空間速度を50～5000 h r⁻¹（好ましくは100～1000 h r⁻¹、特に好ましくは200～500 h r⁻¹）の範囲内に調整することが好ましい。

[0047] 反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製することができる。

[0048] 本発明の触媒は、触媒活性成分である酸化マグネシウムと酸化ゲルマニウムとが接合された構造を有するため、有機合成反応においても前記触媒活性成分が反応溶液中に溶出しにくく、反応液から濾過、遠心分離等の物理的な分離手法により容易に回収することができる。また、未反応原料エタノールは回収し、再利用してもよい。

[0049] また、本発明の触媒は、反応器内において、例えば、350～500℃程度、好ましくは450～500℃の加熱下において、空気を流通させ、例えば、1～24時間、好ましくは2～4時間の再生処理を行うことで、触媒活性が未使用の触媒に対して90%以上まで回復し、そのまま反応に再利用することができる。

[0050] 本発明に係る1, 3-ブタジエンの製造方法は、加熱下で、エタノールを上記触媒に接触させるため、エタノールの転化率に優れ、且つ、優れた選択率で1, 3-ブタジエンを製造することができる。

[0051] 本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、1, 3-ブタジエンを選択的に製造することができ、例えば反応温度400℃、空間速度360 h r⁻¹の条件で反応させた際の反応開始後75分後の1, 3-ブタジエンの選択率は、例えば55%以上、好ましくは60%以上、さらに好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上である。また、本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法はエタノールの転化率に優れ、例えば反応温度400℃、空間速度360 h r⁻¹の条件で反応させた際の反応開始後75分後のエタノールの転化率は、例えば40%以上、好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。

[0052] 本発明の1, 3-ブタジエンの製造方法は、上記のように1, 3-ブタジエンの選択率が非常に高いので、未反応エタノールを反応系に再利用することにより、エタノール使用率を向上することができ、工業的に効率よく1, 3-ブタジエンを製造することができる。

実施例

[0053] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0054] 調製例1

硝酸マグネシウム六水和物（関東化学（株）製）30.41 gを水に溶解し、攪拌下で酸化ゲルマニウム（関東化学（株）製、4 N）5.27 gを少量ずつ添加した。さらに攪拌下で10%アンモニア水溶液57.05 gを滴下し、60分攪拌後、得られた懸濁液を濾過し、洗浄液のpHが8になるまで洗浄を行った。得られた沈殿を、110℃で一晩乾燥後、1℃/minで400℃まで昇温し、400℃で5時間焼成してケーキを得た。得られたケーキを破碎し、10-20メッシュで分級して触媒（1）（MgO/GeO₂）を得た（MgO/GeO₂（重量比）=47/53）。

[0055] 調製例2

ゲルマニウムエトキシド0.48 g、水酸化マグネシウム（関東化学（株）製）12.05 g、コロイダルシリカ（商品名「スノーテックスXS」、

日産化学工業（株）製、14.5%）10.13gを水に懸濁し、オートミルにて4時間混練してゾルを得た。得られたゾルを、80℃で16時間、その後110℃で4時間乾燥した後に1℃/minで500℃まで昇温し、500℃で2時間焼成してケーキを得た。得られたケーキを破砕し、10-20メッシュで分級して触媒（2）（MgO/GeO₂/SiO₂）を得た（MgO/GeO₂/SiO₂（重量比）=83.3/2.0/14.7）。

[0056] 調製例3

ゲルマニウムエトキシドを使用しなかった以外は調製例2と同様にして、触媒（3）（MgO/SiO₂）を得た（MgO/SiO₂（重量比）=85/15）。

[0057] 調製例4

ゲルマニウムエトキシドを0.05gとした以外は調製例2と同様にして、触媒（4）（MgO/GeO₂/SiO₂）を得た（MgO/GeO₂/SiO₂（重量比）=84.6/0.5/14.9）。

[0058] 調製例5

ゲルマニウムエトキシドを0.52gとした以外は調製例2と同様にして、触媒（5）（MgO/GeO₂/SiO₂）を得た（MgO/GeO₂/SiO₂（重量比）=80.7/5.0/14.3）。

[0059] 調製例6

ゲルマニウムエトキシドを1.09gとした以外は調製例2と同様にして、触媒（6）（MgO/GeO₂/SiO₂）を得た（MgO/GeO₂/SiO₂（重量比）=76.5/10.0/13.5）。

[0060] 調製例7

ゲルマニウムエトキシドを2.45gとした以外は調製例2と同様にして、触媒（7）（MgO/GeO₂/SiO₂）を得た（MgO/GeO₂/SiO₂（重量比）=68.0/20.0/12.0）。

[0061] 実施例1～2、比較例1

表1中に記載の触媒を、固定床式気相連続流通反応装置（反応器）に接続

した10mmφのSUS製反応管に充填し、100mL/minのN₂流通下で電気炉により500℃に加熱した。

1時間の前処理を行った後に電気炉温度を表中に400℃に保持し、表1中に記載の組成のエタノール/N₂ガスをGHSV=360~1565hr⁻¹の速度で反応器に流通させて、反応させた（エタノールの触媒接触時間：表1中に記載）。反応器出口ガスは気液分離した後にクーラーにて冷却し凝縮液を回収した。

反応開始後60~75分の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフおよびカルフィッシャー水分計にて分析した。

尚、触媒としては、実施例1はそれぞれ調製例1、実施例2は調製例2、比較例1は調製例3で得られた触媒を使用した。

[0062]

[表1]

表 1

	触媒 (重量比)	比表面積 (m^2/g)	仕込ガス組成 (モル比)	接触時間 (Sec)	エタノール 転化率 (%)	1, 3- ブタジエン 選択率 (%)	1, 3- ブタジエン 収率 (%)	アセト アルデヒド 選択率 (%)	エチレン 選択率 (%)	ブテン 選択率 (%)	1- ブタノール 選択率 (%)
実施例 1	MgO/GeO ₂ (47/53)	68	エタノール/窒素 (90/10)	2.3	81.0	57.2	46.4	6.2	11.7	16.3	0.1
実施例 2	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (83.3/2.0/14.7)	104	エタノール/窒素 (85/15)	10	40.7	57.6	23.4	2.7	13.1	5.2	5.6
比較例 1	MgO/SiO ₂ (85/15)	105	エタノール/窒素 (85/15)	10	41.2	43.2	17.8	3.6	24.6	7.1	5.3

[0063] 実施例 3 ～ 7

表 2 中に記載の触媒を用い、表 2 中に記載の組成のエタノール／水素ガスを $GHSV = 360 \text{ h}^{-1}$ の速度で反応器に流通させて、反応させた（エタノールの触媒接触時間：表 1 中に記載）以外は実施例 1 ～ 2、比較例 1 と同様にした。

なお、触媒としては、実施例 3 はそれぞれ調製例 4、実施例 4 は調製例 2、実施例 5 ～ 7 はそれぞれ調製例 5 ～ 7 で得られた触媒を使用した。

[0064]

[表2]

表2

	触媒 (重量比)	比表面積 (m^2/g)	仕込ガス組成 (モル比)	接触時間 (Sec)	エタノール 転化率 (%)	1,3- ブタジエン 選択率 (%)	1,3- ブタジエン 収率(%)	アセト アルデヒド 選択率 (%)	エチレン 選択率 (%)	ブテン 選択率 (%)	1- ブタノール 選択率 (%)
実施例3	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (84.6/0.5/14.9)	134	エタノール/水素 (50/50)	10	69.4	65.3	45.3	1.0	11.3	5.9	1.9
実施例4	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (83.3/2.0/14.7)	104	エタノール/水素 (50/50)	10	57.1	64.1	36.6	3.8	14.8	6.3	3.3
実施例5	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (80.7/5.0/14.3)	119	エタノール/水素 (50/50)	10	80.0	68.5	54.8	1.5	11.4	7.9	1.8
実施例6	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (76.5/10.0/13.5)	98	エタノール/水素 (50/50)	10	69.9	72.1	50.4	3.0	8.7	5.7	1.4
実施例7	MgO/GeO ₂ /SiO ₂ (68.0/20.0/12.0)	119	エタノール/水素 (50/50)	10	68.3	63.9	43.6	7.9	10.4	7.4	2.3

産業上の利用可能性

[0065] 本発明に係る 1, 3-ブタジエンの製造方法によれば、簡便な方法でエタノールから 1, 3-ブタジエンを選択的に製造することができる。また、本発明において使用する触媒は熱により劣化し難く、且つ繰り返し利用することができる。そのため、本発明に係る 1, 3-ブタジエンの製造方法は、エタノールから、多くの産業分野において重要な合成ゴムの原料である 1, 3-ブタジエンを工業的に製造する方法に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エタノールから1, 3-ブタジエンを得る1, 3-ブタジエンの製造方法であって、加熱下で、エタノールを酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒に接触させることを特徴とする1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項2] 触媒（100重量%）における各成分の含有量が下記の通りである請求項1に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
酸化ゲルマニウムの含有量：0.1～90重量%
酸化マグネシウム含有量：10～90重量%
- [請求項3] 触媒における酸化マグネシウム／酸化ゲルマニウムの重量比率が0.1～200である請求項1又は2に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項4] 前記酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウムとを含有する触媒が、さらに比表面積が10 m²/g以上である上記以外の無機酸化物を含有する触媒である請求項1～3の何れか1項に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項5] 触媒（100重量%）における各成分の含有量が下記の通りである請求項4に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
酸化ゲルマニウムの含有量：0.1～30重量%
酸化マグネシウム含有量：10～90重量%
前記以外の無機酸化物含有量：0.1～89.9重量%
- [請求項6] 酸化ゲルマニウムと酸化マグネシウム以外の無機酸化物が、二酸化珪素である請求項4又は5に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項7] 水素条件下で原料を触媒に接触させる請求項1～6の何れか1項に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項8] 固定床式気相連続流通反応装置を使用して反応を行う請求項1～7の何れか1項に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C1/24(2006.01)i, B01J21/14(2006.01)i, B01J23/14(2006.01)i, C07C11/167(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)

C07C1/24, B01J21/14, B01J23/14, C07C11/167, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene, Catalysis Today, 2012, Vol.198, pp.338-344	1-8
A	Yoshie KITAYAMA, et al., Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion, Catalysis Letters, 1996, Vol.36, pp.95-97	1-8
A	S. K. BHATTACHARYYA, et al., Catalytic production of butadiene from ethyl alcohol by single-step process in fixed bed, Journal of Scientific & Industrial Research, 1960, Vol. 19B, pp.33-34	1-8

☒ 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
26 February, 2014 (26.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-059928 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 09 April 1983 (09.04.1983), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C1/24(2006.01)i, B01J21/14(2006.01)i, B01J23/14(2006.01)i, C07C11/167(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. C07C1/24, B01J21/14, B01J23/14, C07C11/167, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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
A	E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene, Catalysis Today, 2012, Vol.198, pp.338-344	1 - 8
A	Yoshie KITAYAMA, et al., Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion, Catalysis Letters, 1996, Vol.36, pp.95-97	1 - 8

☒ 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

2 6 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

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）

吉田 直裕

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 0 2 8

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	S. K. BHATTACHARYYA, et al., Catalytic production of butadiene from ethyl alcohol by single-step process in fixed bed, Journal of Scientific & Industrial Research, 1960, Vol.19B, pp.33-34	1 - 8
A	JP 58-059928 A (武田薬品工業株式会社) 1983.04.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8