

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6571392号  
(P6571392)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/70 (2006.01)

C O 7 C 11/08 (2006.01)

C O 7 C 5/25 (2006.01)

B O 1 J 29/40 (2006.01)

B O 1 J 29/08 (2006.01)

B O 1 J 29/70 Z

C O 7 C 11/08

C O 7 C 5/25

B O 1 J 29/40 Z

B O 1 J 29/08 Z

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-110044 (P2015-110044)  
 (22) 出願日 平成27年5月29日 (2015.5.29)  
 (65) 公開番号 特開2016-221455 (P2016-221455A)  
 (43) 公開日 平成28年12月28日 (2016.12.28)  
 審査請求日 平成29年8月22日 (2017.8.22)

(73) 特許権者 000004444  
 J X T G エネルギー株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100113435  
 弁理士 黒木 義樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100169454  
 弁理士 平野 裕之  
 (72) 発明者 木村 信啓  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J  
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異性化触媒、直鎖オレフィンの製造方法及び化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 容量 p p m 以上の分子状酸素の存在下で、第一の直鎖オレフィンを、二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化するための触媒であって、  
ゼオライトを含む、異性化触媒。

【請求項 2】

アンモニア - 昇温脱離法で測定される全酸点の量  $A_1$  が、 $0.11 \text{ mmol/g}$  以下である、請求項 1 に記載の異性化触媒。

【請求項 3】

アンモニア - 昇温脱離法で測定される全酸点の量  $A_1$  に対する、 $600$  以上の温度範囲で測定される酸点の量  $A_2$  の比  $A_2 / A_1$  が、 $0.03$  以上である、請求項 1 又は 2 に記載の異性化触媒。

【請求項 4】

$A_1$  に対する  $S_i$  のモル比 ( $S_i / A_1$ ) が  $100$  以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の異性化触媒。

【請求項 5】

第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20 容量 p p m 以上の分子状酸素の存在下で請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の異性化触媒に接触させて、前記第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する工程を備える、直鎖オレフィンの製造方法。

10

20

## 【請求項 6】

前記第一の直鎖オレフィン及び前記第二の直鎖オレフィンの炭素数が 4 ~ 8 である、請求項 5 に記載の製造方法。

## 【請求項 7】

前記工程を、気固触媒反応の条件で行う、請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

## 【請求項 8】

第一の直鎖オレフィンを含む第一の原料化合物を、20 容量 ppm 以上の分子状酸素の存在下で請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の異性化触媒に接触させて、前記第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する第一の工程と、

10

前記第二の直鎖オレフィンを含む第二の原料化合物を反応させて、前記第二の直鎖オレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、  
を備える、化合物の製造方法。

## 【請求項 9】

前記第二の工程が、前記第二の直鎖オレフィンに由来する化合物と前記第一の直鎖オレフィンを含む組成物とを得る工程であり、

前記第二の工程で得られた前記組成物を、前記第一の原料化合物の一部又は全部として再利用する、請求項 8 に記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記第二の工程が、前記第二の原料化合物を脱水素触媒と接触させて、前記第二の直鎖オレフィンの脱水素反応により共役ジエンを得る工程である、請求項 8 又は 9 に記載の製造方法。

20

## 【請求項 11】

前記第二の工程が、前記第二の原料化合物をヒドロホルミル化触媒と接触させて、前記第二の直鎖オレフィンのヒドロホルミル化反応によりアルデヒドを得る工程である、請求項 8 又は 9 に記載の製造方法。

## 【請求項 12】

第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20 容量 ppm 以上の分子状酸素の存在下で、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の異性化触媒を含む触媒群に接触させて、前記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備える、化合物の製造方法。

30

## 【請求項 13】

前記触媒群が、脱水素触媒をさらに含み、

前記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物が、共役ジエンである、請求項 12 に記載の製造方法。

## 【請求項 14】

前記触媒群が、ヒドロホルミル化触媒をさらに含み、

前記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物が、アルデヒドである、請求項 12 に記載の製造方法。

## 【請求項 15】

40

前記工程が、前記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物と、前記第一の直鎖オレフィンを含む未反応物と、を得る工程であり、

前記工程で得られた前記未反応物を、前記原料化合物の一部又は全部として再利用する、請求項 12 ~ 14 のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、異性化触媒、及びそれを用いた直鎖オレフィンの製造方法に関する。また本発明は、直鎖オレフィンから誘導される化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

分子内に二重結合を1つ有する直鎖オレフィン、石油化学工業における基礎化学原料として有用であるが、その用途は分子内の二重結合の位置によって異なる。二重結合を内部に有する内部オレフィン、例えば、水素化、アルキル化などの反応原料として利用される。一方、二重結合を末端に有する末端オレフィン、例えば、脱水素、ヒドロホルミル化、オリゴマー化などの反応に利用される。また、末端オレフィンのうち、モノマーとして、エチレンと共に線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の製造の際に使用されるC4~C8の末端オレフィン(例えば、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクタン)は、特に経済的に重要である。更に、1-ブテンは、ブタジエン、1-ポリブテン、ブテンオキシドの製造のためにも使用される。

10

## 【0003】

二重結合を末端に有する直鎖オレフィン(例えば、1-ブテン)は、例えば、二重結合を内部に有する相応する直鎖オレフィン(例えば、2-ブテン)を触媒により異性化することによって製造することができる。

## 【0004】

例えば、特許文献1~5には、内部位二重結合を有する直鎖オレフィンを、末端位二重結合を有する直鎖オレフィンに異性化する触媒反応が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

20

【特許文献1】米国特許第3642933号明細書

【特許文献2】米国特許第4229610号明細書

【特許文献3】ドイツ特許第3319171号明細書

【特許文献4】ドイツ特許第3319099号明細書

【特許文献5】米国特許第4289919号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、従来の異性化触媒を用いたオレフィンの位置異性化方法は、実質的に酸素又は水が存在する環境下で、副反応の進行により生成物純度が低下したり、収率が不十分であったり、触媒が著しく劣化する等の欠点があり、工業的に使用することが困難であった。

30

## 【0007】

本発明の目的の一つは、実質的に酸素又は水が存在する環境下であっても、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することが可能な、異性化触媒を提供することにある。また、本発明の目的の一つは、上記異性化触媒を用いた直鎖オレフィンの製造方法を提供することにある。また、本発明の目的の一つは、異性化後の直鎖オレフィンを反応させて該直鎖オレフィンに由来する化合物を得る、化合物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】

40

## 【0008】

本発明の一側面に係る異性化触媒は、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で、第一の直鎖オレフィンを、二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化するための触媒であって、Si及びAlを含む、触媒である。

## 【0009】

本発明の一側面に係る異性化触媒は、アンモニア-昇温脱離法で測定される全酸点の量 $A_1$ が、 $0.11\text{ mmol/g}$ 以下であってよい。

## 【0010】

本発明の一側面に係る異性化触媒は、アンモニア-昇温脱離法で測定される全酸点の量 $A_1$ に対する、600以上の温度範囲で測定される酸点の量 $A_2$ の比 $A_2/A_1$ が、0

50

、0.3以上であってよい。

【0011】

本発明の一側面に係る異性化触媒は、ゼオライトを含む触媒であってよい。

【0012】

本発明の一側面に係る異性化触媒は、Alに対するSiのモル比(Si/Al)が100以上であってよい。

【0013】

本発明の一側面に係る直鎖オレフィンの製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で上記異性化触媒に接触させて、上記第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する工程を備える。

10

【0014】

本発明の一側面に係る直鎖オレフィンの製造方法において、上記第一の直鎖オレフィン及び上記第二の直鎖オレフィンの炭素数は4～8であってよい。

【0015】

本発明の一側面に係る直鎖オレフィンの製造方法は、上記工程を、気固触媒反応の条件で行うものであってよい。

【0016】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む第一の原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で上記異性化触媒に接触させて、上記第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する第一の工程と、上記第二の直鎖オレフィンを含む第二の原料化合物を反応させて、上記第二の直鎖オレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、を備えるものであってよい。

20

【0017】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記第二の工程は、上記第二の直鎖オレフィンに由来する化合物と上記第一の直鎖オレフィンを含む組成物とを得る工程であってよく、上記第二の工程で得られた上記組成物は上記第一の原料化合物の一部又は全部として再利用してよい。

【0018】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記第二の工程は、上記第二の原料化合物を脱水素触媒と接触させて、上記第二の直鎖オレフィンの脱水素反応により共役ジエンを得る工程であってよい。

30

【0019】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記第二の工程は、上記第二の原料化合物をヒドロホルミル化触媒と接触させて、上記第二の直鎖オレフィンのヒドロホルミル化反応によりアルデヒドを得る工程であってよい。

【0020】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で、上記異性化触媒を含む触媒群に接触させて、上記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備えるものであってよい。

40

【0021】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記触媒群は、脱水素触媒をさらに含むものであってよく、上記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物は、共役ジエンであってよい。

【0022】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記触媒群は、ヒドロホルミル化触媒をさらに含むものであってよく、上記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物は、アルデヒドであってよい。

50

## 【 0 0 2 3 】

本発明の一側面に係る化合物の製造方法において、上記工程は、上記第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物と、上記第一の直鎖オレフィンを含む未反応物と、を得る工程であってよく、上記工程で得られた上記未反応物は、上記原料化合物の一部又は全部として再利用してよい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 4 】

本発明によれば、実質的に酸素又は水が存在する環境下であっても、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することが可能な、異性化触媒が提供される。また、本発明によれば、実質的に酸素又は水が存在する環境下であっても、触媒劣化が十分に抑制され、効率良く目的のオレフィンを製造することが可能な、直鎖オレフィンの製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、直鎖オレフィンに由来する化合物を効率良く得ることが可能な、化合物の製造方法が提供される。

10

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 5 】

以下では、本発明の好適な一実施形態について説明する。但し、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

## 【 0 0 2 6 】

本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水(水蒸気)の存在下で異性化触媒に接触させて、第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する工程を備える。

20

## 【 0 0 2 7 】

本実施形態において、異性化触媒は、Si及びAlを含む。このような異性化触媒を用いることで、反応系に20容量ppm以上の分子状酸素(以下、単に酸素ともいう。)及び/又は20容量ppm以上の水が存在している場合でも、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンの異性化反応を実施することができる。

## 【 0 0 2 8 】

直鎖オレフィンの異性化に関し、例えば、2-ブテンの1-ブテンへの異性化は、n-ブテン異性体の熱力学的平衡により限定され、高温により促進される。n-ブテン中の1-ブテンの達成可能な最大濃度は、一度の反応器通過の場合には、熱力学的平衡によって、400では約22%、500では約30%であることが知られている(例えば、特開平8-224470号公報)。本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法では、酸素及び/又は水の存在下であっても、ほぼ熱力学的に最大限可能な程度まで異性化を達成することができ、また、長期間にわたって触媒活性が維持される。

30

## 【 0 0 2 9 】

本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法では、酸素及び/又は水の存在下で実施される。従来の異性化触媒を用いた異性化反応では、酸素及び水が存在しない(特に、酸素が存在しない)環境で実施されることが通常であり、酸素が存在する場合は、完全酸化反応等の多くの副反応が生じてオレフィンの異性化を選択的に進行させることが困難である。一方、本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法では、副反応が十分に抑制されるため、効率良くオレフィンの異性化反応を進行させることができ、また、触媒の耐久性に優れるため、長期間に亘って異性化反応を実施することができる。

40

## 【 0 0 3 0 】

本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法では、上述のとおり、酸素及び/又は水の存在下であっても効率良くオレフィンの異性化反応が進行するため、例えば、前段の反応から、酸素及び水の除去をすることなく原料化合物を供給することができ、プロセス上極めて有利である。

## 【 0 0 3 1 】

また、本実施形態に係る直鎖オレフィンの製造方法は、異性化後の第二の直鎖オレフィ

50

ンを消費する他の反応と並行して行うことができる。ここで、本実施形態に係る異性化触媒は、酸素及び水の存在下であっても効率良くオレフィンの異性化反応を進行させることができるため、上記の他の反応として、酸素又は水の存在下に進行する反応を選択することができる。例えば、上記の他の反応として、オレフィンの酸化的脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応を選択することができる。

【0032】

本実施形態では、異性化触媒と上記の他の反応の触媒（例えば、脱水素触媒、ヒドロホルミル化触媒）とを混合して、異性化反応と他の反応とを同時に実施してもよい。この場合、他の反応により第二の直鎖オレフィンが消費されるとともに、熱力学的平衡に応じて異性化反応により第二の直鎖オレフィンが生成するため、見かけ上の異性化反応の反応性を向上させることができる。

10

【0033】

本実施形態において、第一の直鎖オレフィン、直鎖状のモノオレフィンであってよい。第一の直鎖モノオレフィンの炭素数は、4～8であってよく、4であってよい。

【0034】

第一の直鎖オレフィンは、内部オレフィンであってよく、末端オレフィンであってよい。

【0035】

第一の直鎖オレフィンは、例えば、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン及び4-オクテンからなる群より選択される直鎖オレフィンであってよい。また、第一の直鎖オレフィンは、一種を単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0036】

第一の直鎖オレフィンは、酸素、窒素、ハロゲン、硫黄等のヘテロ原子を含む置換基を有してよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、水酸基（-OH）、アルコキシ基（-OR）、カルボキシル基（-COOH）、エステル基（-COOR）、アルデヒド基（-CHO）及びアシル基（-C(=O)R）からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。置換基を有する直鎖オレフィンを含む原料は、例えば、アルコール類であってよく、エーテル類であってよく、バイオ燃料であってよい。

30

【0037】

第一の直鎖オレフィンは、単離した直鎖オレフィンそのものを使用する必要はなく、必要に応じて任意の混合物の形で用いることができる。第一の直鎖オレフィンがブテンの場合、例えば、原料化合物は、重油留分の流動接触分解により得られる炭素数が4の留分であってよく、ナフサの熱分解により得られる炭素数が4の留分であってもよい。

【0038】

本実施形態においては、原料化合物が、第一の直鎖オレフィン以外の他の成分を含んでもよい。他の成分は、例えば、第一の直鎖オレフィンの異性化物（第二の直鎖オレフィンを含んでもよい）、飽和炭化水素化合物、又はジエンであってよい。飽和炭化水素化合物及びジエンは、例えば、第一の直鎖オレフィンと同じ炭素数のものであってよい。飽和炭化水素化合物は、例えば、n-ブタン又はシクロブタンであってよい。ジエンは、例えば、ブタジエンであってよい。第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、水素、窒素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタン等の不純物を含んでもよい。なお、原料化合物としては、直鎖モノオレフィンのみからなる原料化合物を用いてもよい。

40

【0039】

本実施形態において、原料化合物中の第一の直鎖オレフィンの濃度は特に制限されないが、原料化合物中の直鎖モノオレフィンの濃度が高いほど経済性が良くなる傾向がある。

【0040】

50

第二の直鎖オレフィン、第一の直鎖オレフィンとは二重結合位置が異なる異性体の関係にある。第二の直鎖オレフィンとしては、例えば、第一の直鎖オレフィンとして例示した化合物が挙げられる。第二の直鎖オレフィンは、内部オレフィンであってよく、末端オレフィンであってよい。

【0041】

好適な一態様において、例えば、第一の直鎖オレフィンは内部オレフィンであってよく、第二の直鎖オレフィンは末端オレフィンであってよい。また、第一の直鎖オレフィンは、2-ブテンであってよく、第二の直鎖オレフィンは1-ブテンであってよい。

【0042】

以下に、本実施形態における異性化触媒について詳述する。

10

【0043】

異性化触媒は、直鎖オレフィンの異性化反応（オレフィンの位置異性化）を触媒する固体触媒であって、Si及びAlを含む。

【0044】

異性化触媒は、無機酸化物を含むものであってよく、Si及びAlを無機酸化物として含むものであってよい。すなわち、異性化触媒は、シリカ及びアルミナを含むものであってよい。ここで、「シリカ及びアルミナを含む」とは、Si及びAlを無機酸化物として含むことを意味し、複合酸化物（例えば、シリカ-アルミナ、ゼオライト）も含まれる。

【0045】

異性化触媒は、シリカ-アルミナ及びゼオライトからなる群より選択される一種又は二種以上の無機酸化物を含むものであってよく、当該無機酸化物からなるものであってよい。

20

【0046】

ゼオライトと総称される結晶性アルミノケイ酸塩は、一つの結晶内に分子サイズの微空間（ナノスペース）を有している。また、その結晶構造により分類され、LTA（A型）、MFI（ZSM-5型）、MOR、BEA、FER、FAU（X型、Y型）、SAPO、ALPOといった数多くの種類のゼオライトが存在する。異性化触媒はこれらのうちいずれか一種のゼオライトを含むものであってよく、二種以上のゼオライトを含むものであってよい。

【0047】

30

異性化触媒において、Alに対するSiのモル比（Si/Al）は、5.0以上であってよく、100以上であってよく、200以上であってよい。また、上記モル比（Si/Al）は、1000以下であってよく、3000以下であってよく、2000以下であってよい。このような比を有する異性化触媒は、酸素及び/又は水の存在下における触媒劣化がより顕著に抑制される傾向がある。

【0048】

異性化触媒は、上述の無機酸化物に、金属元素を担持したものであってよい。担持される金属元素（以下、担持金属元素ともいう。）は、特に限定されず、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属であってよい。

【0049】

40

担持金属元素の担持方法は、特に限定されず、例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、又はポアフィリング法であってよい。

【0050】

担持金属元素の供給源は、例えば、酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸（例えば、塩化白金酸（ $H_2PtCl_6$ ））、アセチルアセトナート及びアルコキシドからなる群より選択される少なくとも一種であってよい。

【0051】

異性化触媒における担持金属元素の含有量は、特に限定されず、例えば、無機酸化物100質量部に対して0.01~100質量部であってよく、0.1~50質量部であって

50

よい。なお、担持金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP発光分光分析法）により求めることができる。

【0052】

触媒の酸性をキャラクタリゼーションする有効な方法として、アンモニア-昇温脱離法（アンモニアTPD、 $\text{NH}_3$ -TPD、Ammonia Temperature Programmed Desorption）が広く知られている。例えば、C. V. Hidalgoら、Journal of Catalysis、85巻、362-369頁（1984年）は、アンモニアTPD法によって、ブレンステッド酸点の量やブレンステッド酸点の酸強度の分布を測定することができることを示している。

【0053】

アンモニアTPD法は、塩基プローブ分子であるアンモニアを試料の固体に吸着させ、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温度を同時測定するというものである。弱い酸点に吸着しているアンモニアが低温で脱離し（吸着熱が低い範囲での脱離に相当）、強い酸点に吸着しているアンモニアが高温で脱離する（吸着熱が高い範囲での脱離に相当）こととなる。このようなアンモニアTPD法では、酸強度が温度や吸着熱量により示され、呈色反応を利用していないため、固体酸強度および固体酸量がより正確な値となっており、異性化触媒の特性評価を適切に行うことができる。

【0054】

異性化触媒の酸点の量（酸量）は、「丹羽；ゼオライト，10，175（1993）」に記載の装置及び測定条件でアンモニアの吸着量を測定する、アンモニアTPD法により求めることができる。

【0055】

異性化触媒の全酸点の量（全酸量） $A_1$ は、 $0.11 \text{ mmol/g}$ 以下であってよく、 $0.09 \text{ mmol/g}$ 以下であってよく、 $0.03 \text{ mmol/g}$ 以下であってよく、 $0.015 \text{ mmol/g}$ 以下であってよく、 $0.010 \text{ mmol/g}$ 以下であってよい。全酸量が上記範囲であると、骨格異性化及び $\text{CO}_2$ 生成等の副反応、コーク析出による触媒の劣化などが抑制される傾向がある。また、異性化触媒の全酸量 $A_1$ は、 $0.001 \text{ mmol/g}$ 以上であってよく、 $0.003 \text{ mmol/g}$ 以上であってよい。

【0056】

異性化触媒において、全酸量 $A_1$ に対する、 $600$ 以上の温度範囲で測定される酸点の量 $A_2$ の比 $A_2/A_1$ は、 $0.03$ 以上であってよく、 $0.05$ 以上であってよく、 $0.08$ 以上であってよく、 $0.1$ 以上であってよく、 $0.15$ 以上であってよい。比 $A_2/A_1$ が上記範囲であると、骨格異性化及び $\text{CO}_2$ 生成等の副反応、コーク析出による触媒の劣化などが抑制される傾向がある。また、比 $A_2/A_1$ は、 $1.0$ 以下であってよく、 $0.7$ 以下であってよい。

【0057】

異性化触媒は、必要に応じて焼成されたものであってよい。焼成は、一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、特に限定されない。一段階で焼成を行う場合、焼成温度は、例えば、 $200 \sim 600$ であってよい。焼成時間は $1 \sim 10$ 時間であってよい。焼成は、通常、空気の流通下で行えばよいが、焼成時の雰囲気は特に制限されない。

【0058】

異性化触媒は、成形性を向上させる観点から、触媒の物性及び触媒性能を損なわない範囲において、成形助剤を含有してよい。成形助剤は、例えば、増粘剤、界面活性剤、保水剤、可塑剤及びバインダー原料からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。

【0059】

異性化触媒は、押出成形法、打錠成型法等の方法によって成形されていてよい。成形工程は、成形助剤の反応性を考慮して、異性化触媒の製造工程の適切な段階で行ってよい。

【0060】

10

20

30

40

50



異性化触媒の形状は、特に限定されるものではなく、触媒を使用する形態により適宜選択することができる。例えば、異性化触媒の形状は、ペレット状、顆粒状、ハニカム状、スポンジ状等の形状であってよい。

【0061】

次に、本実施形態における異性化反応及び他の反応について詳述する。

【0062】

本実施形態では、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20容量ppm以上の酸素及び/又は水(水蒸気)の存在下で異性化触媒に接触させることで、第一の直鎖オレフィンの異性化反応を行う。この異性化反応によって、第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部が、第二の直鎖オレフィンに異性化される。

10

【0063】

反応系における酸素の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、酸素の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

【0064】

反応系における水の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、水の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

20

【0065】

異性化反応は、本発明の効果を阻害しない限り、原料化合物、酸素及び水以外の他の成分がさらに存在する環境下を実施してもよい。ここで他の成分は、メタン、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等であってよい。

【0066】

異性化反応は、気固触媒反応であってよく、液固触媒反応であってよい。なお、気固触媒反応は、気相の原料と固相の異性化触媒とを接触させて行う反応を示し、液固触媒反応は、液相の原料と固相の異性化触媒とを接触させて行う反応を示す。

【0067】

異性化反応は、例えば、異性化触媒が充填された反応器に原料を流通させることで実施してよい。

30

【0068】

異性化反応において、反応系に存在する酸素及び水は、原料化合物とともに反応器に供給されたものであってよい。すなわち、異性化反応は、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物と、20容量ppm以上の酸素及び/又は水と、を含む原料ガスを、異性化触媒が充填された反応器に流通させて行うものであってもよい。

【0069】

原料ガス中の酸素の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、原料ガス中の酸素の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

40

【0070】

原料ガス中の水の量は、20容量ppm以上であってよく、0.01容量%以上であってよく、0.1容量%以上であってよく、0.5容量%以上であってよい。また、原料ガス中の水の量は、50容量%以下であってよく、30容量%以下であってよく、20容量%以下であってよい。

【0071】

原料ガスは、発明の効果を阻害しない範囲で、任意の不純物を含んでいてよい。このような不純物は、例えば、窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、一酸化炭素、又は二酸化炭素であってよい。

50

## 【0072】

本実施形態においては、異性化反応で生成した第二の直鎖オレフィンを、他の反応に供して、第二の直鎖オレフィンに由来する化合物を製造してもよい。

## 【0073】

すなわち、本実施形態に係る化合物の製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む第一の原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で異性化触媒に接触させて、第一の直鎖オレフィンの少なくとも一部を二重結合位置の異なる第二の直鎖オレフィンに異性化する第一の工程と、第二の直鎖オレフィンを含む第二の原料化合物を反応させて、第二の直鎖オレフィンに由来する化合物を得る第二の工程と、を備えるものであってよい。

10

## 【0074】

第一の工程は、上述の異性化反応の好適な態様に従って実施してよい。第二の工程には、第二の直鎖オレフィンを反応させる種々の反応を適用でき、その反応条件には、公知の反応条件を適用してよい。

## 【0075】

第二の工程は、例えば、第二の原料化合物を含む原料ガスを、反応触媒が充填された反応器に流通させて実施してよい。

## 【0076】

第二の工程では、第二の原料化合物として、第一の工程の異性化反応後の生成ガスを用いてよい。例えば、第一の工程は、第一の原料化合物を含む原料ガスを、異性化触媒が充填された第一の反応器に流通させて、第二の直鎖オレフィンを含む生成ガスを得る工程であってよく、第二の工程は、第一の工程で得られた生成ガスを、反応触媒が充填された第二の反応器に流通させて、第二の直鎖オレフィンを反応させる工程であってよい。

20

## 【0077】

第二の工程は、第二の直鎖オレフィンに由来する目的化合物と、第一の直鎖オレフィンを含む組成物とを得る工程であってよい。ここで、組成物中の第一の直鎖オレフィンは、例えば、第二の工程に供された第二の原料化合物（例えば、第一の工程の生成ガス）に含まれていた第一の直鎖オレフィンであってもよく、第二の工程の反応で生成した第一の直鎖オレフィンであってもよい。

## 【0078】

第二の工程で、第一の直鎖オレフィンを含む組成物が得られるとき、当該組成物は、第一の工程の第一の原料化合物の一部又は全部として再利用してよい。第一の工程では、酸素及び水の存在下であってもオレフィンの異性化反応が効率良く進行するため、このような再利用に際して、酸素及び水の除去を行う必要が無く、プロセス全体の効率に優れる。

30

## 【0079】

第二の工程は、第二の直鎖オレフィンの酸化的脱水素反応により、共役ジエンを生成する工程であってよい。このとき、第二の工程は、第二の原料化合物を脱水素触媒と接触させて共役ジエンを得る工程であってよい。

## 【0080】

酸化的脱水素反応の反応条件は、特に限定されず、公知の種々の反応条件を適用してよい。例えば、反応条件は、400、0.1MPaGであってよい。

40

## 【0081】

脱水素触媒としては、公知の脱水素反応用触媒を用いることができる。脱水素触媒としては、例えば、多成分モリブデン-ビスマス系触媒、フェライト触媒、バナジウム・マグネシウム系触媒およびコバルト・モリブデン系触媒が挙げられる。

## 【0082】

第二の工程は、第二の直鎖オレフィンのヒドロホルミル化反応により、アルデヒドを生成する工程であってよい。このとき、第二の工程は、第二の原料化合物をヒドロホルミル化触媒と接触させてアルデヒドを得る工程であってよい。

## 【0083】

50

ヒドロホルミル化反応の反応条件は、特に限定されず、公知の種々の反応条件を適用してよい。例えば、反応条件は、150、1.5 MPaであってよい。

【0084】

ヒドロホルミル化触媒としては、公知のヒドロホルミル化反応用触媒を用いることができる。ヒドロホルミル化触媒としては、例えば、ロジウム触媒、コバルト触媒が挙げられる。

【0085】

本実施形態においては、異性化後の第二の直鎖オレフィン消費する他の反応を、異性化反応と同時に実施してもよい。

【0086】

異性化触媒は、酸素及び/水の存在下であっても効率良くオレフィンの異性化反応を進行させることができるため、上記の他の反応として、酸素又は水の存在下に進行する反応を選択することができる。例えば、上記の他の反応として、オレフィンの酸化的脱水素反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応等を選択することができる。

【0087】

本実施形態では、異性化触媒と上記の他の反応の触媒(例えば、脱水素触媒、ヒドロホルミル化触媒)とを混合して、異性化反応と他の反応とを同時に実施してよい。この場合、他の反応により第二の直鎖オレフィンが消費されるとともに、熱力学的平衡に応じて異性化反応により第二の直鎖オレフィンが生成するため、見かけ上の異性化反応の反応性を向上させることができる。

【0088】

すなわち、本実施形態に化合物の製造方法は、第一の直鎖オレフィンを含む原料化合物を、20容量ppm以上の分子状酸素及び/又は水の存在下で、異性化触媒を含む触媒群に接触させて、第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する化合物を得る工程を備えるものであってよい。ここで、第一の直鎖オレフィンの異性化物は、上述の第二の直鎖オレフィンであってよい。

【0089】

所期の反応に応じて、触媒群は、異性化触媒以外の触媒を含む。例えば、上記の他の反応は、酸化的脱水素反応であってよく、このとき触媒群は、異性化触媒及び脱水素触媒を含むものであってよい。また、上記の他の反応は、ヒドロホルミル化反応であってよく、このとき触媒群は、異性化触媒及びヒドロホルミル化触媒を含むものであってよい。脱水素触媒及びヒドロホルミル化触媒としては、上記と同様のものが例示できる。

【0090】

この態様において、上記工程は、原料化合物を含む原料ガスを、触媒群が充填された反応器に流通して実施してよい。

【0091】

上記工程は、第一の直鎖オレフィンの異性化物に由来する目的化合物と、第一の直鎖オレフィンを含む未反応物と、を得る工程であってよい。このとき、当該未反応物は、上記工程の原料化合物の一部又は全部として再利用してよい。上記工程では、酸素及び水の存在下であってもオレフィンの異性化反応が効率良く進行するため、このような再利用に際して、酸素及び水の除去を行う必要が無く、プロセス全体の効率に優れる。

【0092】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0093】

以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0094】

(実施例1)

10

20

30

40

50

H - ゼオライト触媒（東ソー社製、 $\text{Si} / \text{Al} = 250 (\text{mol} / \text{mol})$ ） $0.3 \text{ cc}$ を管型反応器（SUS製チューブ）に充填した。管型反応器の内径は $14 \text{ mm}$ であり、全長は $60 \text{ cm}$ であった。触媒の上下部にガラスビーズを充填した。ガラスビーズの平均粒子径は $1 \text{ mm}$ であった。この反応器を流通反応装置に接続した後、電気炉を用いて反応器内の温度を $350$ まで昇温させた。オレフィンを含む原料（原料ガス）、酸素／窒素混合ガス（酸素濃度 $10\%$ ）及び水（スチーム）を昇温後の反応器へ供給した。以上の手順で、オレフィンの異性化反応を実施した。

【0095】

また、原料ガス、空気及び水（スチーム）の反応器への流入速度は、それぞれ下記の通りであった。なお、反応器に供給されるガス中の酸素濃度は $8.5$ 容量％であり、水濃度は $7.1$ 容量％であった。原料ガスの組成は表1に示す。

原料ガスの流入速度： $3.3 \text{ g} / \text{h}$

酸素／窒素混合ガス（酸素濃度 $10\%$ ）の流入速度： $222 \text{ cc} / \text{min}$

水（スチーム）の流入速度： $0.9 \text{ g} / \text{h}$

【0096】

【表1】

原料ガス組成	(質量％)
シス-2-ブテン	28.9
トランス-2-ブテン	43.5
1-ブテン	0.0
イソブテン	0.2
ノルマルブタン	27.4

【0097】

反応開始時間から $60$ 分及び $240$ 分が経過した時点で、異性化反応の生成物（生成ガス）をサンプリングした。なお、原料ガスの供給が開始された時間を反応開始時間（ $0$ 分）とした。サンプリングした生成ガスを水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ及び熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて分析した。生成ガス中の各成分の濃度は絶対検量線法により定量した。

【0098】

（実施例2）

異性化触媒として、H-ZSM-5のゼオライト触媒（東ソー社製、 $\text{Si} / \text{Al} = 940 (\text{mol} / \text{mol})$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0099】

（実施例3）

異性化触媒として、特開2012-91997号公報の比較例2を参考に作製したSAPO-34のゼオライト触媒を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0100】

（実施例4）

異性化触媒として、H-USYのゼオライト触媒（東ソー製、 $\text{Si} / \text{Al} = 5 (\text{mol} / \text{mol})$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0101】

（実施例5）

異性化触媒として、H- のゼオライト触媒（東ソー製、 $\text{Si} / \text{Al} = 14.5 (\text{mol} / \text{mol})$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0102】

(実施例 6)

異性化触媒として、シリカアルミナ触媒(日揮触媒化成製 IS-28N)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0103】

(実施例 7)

異性化触媒として、シリカアルミナ触媒(エヌ・イーケムキャット製 F-24X)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0104】

(比較例 1)

異性化触媒として、特開 2012-566 号公報の実施例(触媒 C)を参考に作製したシリカチタニア触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

10

【0105】

(比較例 2)

異性化触媒として、MCM-41 触媒(シグマアルドリッチ製メソポーラスシリカ)を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。60 分後及び 240 分後の生成ガスの組成は、それぞれ表 3 に示すとおりであった。

【0106】

(比較例 3)

異性化触媒として、特開平 9-103675 号公報の実施例 1 を参考に作製したシリカカルシア触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

20

【0107】

(比較例 4)

イオン交換水 1 L に 105.5 g の  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  と 54.1 g の  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を加え、激しく攪拌した。水溶液を攪拌させながら、濃アンモニア水を 2 倍に希釈した溶液を 0.1 mL/s の速さで pH 10 になるまで滴下し、30 分攪拌後、30 分静置した。沈殿物を濾過し、イオン交換水による洗浄を 2 回行った。得られた沈殿物を 130℃ で 12 時間乾燥した後、空気流通下、300℃ で 1 時間、500℃ で 2 時間、800℃ で 4 時間の 3 段階で焼成し、マグネシアアルミナ触媒を得た。

30

【0108】

異性化触媒として、このマグネシアアルミナ触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0109】

(比較例 5)

特開昭 62-197147 号公報を参考に、硝酸マグネシウム 6 水和物と水を 80:20 の重量比で調製した水溶液にアルミナ(住友化学製 NKHD-24)を浸漬した後、110℃ で 12 時間乾燥後、500℃ で 3 時間焼成する作業を 5 回繰り返し、酸化マグネシウム触媒を得た(Mg 23 質量%)。

【0110】

40

異性化触媒として、この酸化マグネシウム触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、オレフィンの異性化反応を行った。

【0111】

実施例 1~7 の異性化触媒について、Si/Al 比(モル比)、アンモニア TPD 法で全酸量  $A_1$ 、及び 600℃ 以上で測定される酸量  $A_2$  を測定したところ、結果は表 2 に示すとおりであった。また、実施例 1~7 における、60 分後及び 240 分後の生成ガスの組成は、それぞれ表 3 及び表 4 に示すとおりであった。なお、表 4 には、60 分後(1 時間後)の生成ガス中の 1-ブテンの量  $C_{1h}$  と、240 分後(4 時間後)の生成ガスの 1-ブテンの量  $C_{4h}$  の比  $C_{1h}/C_{4h}$  を、触媒の劣化度として記載した。

【0112】

50

また、比較例 1 ～ 5 における、60 分後の生成ガスの組成は、それぞれ表 5 に示すとおりであった。

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
Si/Al 比	250	940	0.1	5
全酸量 $A_1$ (mmol/g)	0.00343	0.00520	0.10587	0.12199
600°C 以上の 酸量 $A_2$ (mmol/g)	0.00108	0.00024	0.00647	0.01339
比 $A_2/A_1$	0.313	0.047	0.061	0.11

10

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
Si/Al 比	14.5	4.1	8
全酸量 $A_1$ (mmol/g)	0.08846	0.02144	0.01541
600°C 以上の 酸量 $A_2$ (mmol/g)	0.00978	0.00191	0.00412
比 $A_2/A_1$	0.111	0.089	0.268

【 0 1 1 4 】

【 表 3 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
生成物組成 (1h 後) (質量%)	シス-2-ブテン	24.3	23.7	23.9	24.8
	トランス-2-ブテン	35.6	36.4	37.4	38.8
	1-ブテン	13.0	12.4	11.0	8.7
	イソブテン	0.2	0.2	0.2	0.2
	ノルマルブタン	26.9	27.0	27.4	27.4
	C1~C3 炭化水素	0.0	0.2	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	0.0	0.1	0.1	0.1
	ブタジエン	0.0	0.0	0.0	0.0
生成物組成 (4h 後) (質量%)	シス-2-ブテン	24.2	23.9	24.3	26.2
	トランス-2-ブテン	35.3	37.1	38.4	40.8
	1-ブテン	13.5	11.8	9.6	5.4
	イソブテン	0.2	0.2	0.2	0.2
	ノルマルブタン	26.9	26.9	27.4	27.3
	C1~C3 炭化水素	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	0.0	0.1	0.1	0.1
	ブタジエン	0.0	0.0	0.0	0.0
触媒劣化度 (比 $C_1/C_4$ )		1.04	0.95	0.87	0.63

20

30

【 0 1 1 5 】

【表 4】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
生成物組成 (1h後) (質量%)	シス-2-ブテン	25.4	23.3	24.7
	トランス-2-ブテン	38.7	35.0	38.4
	1-ブテン	8.9	14.2	9.0
	イソブテン	0.2	0.3	0.2
	ノルマルブタン	26.7	27.1	27.4
	C1~C3炭化水素	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
	ブタジエン	0.0	0.0	0.1
生成物組成 (4h後) (質量%)	シス-2-ブテン	26.3	23.9	25.4
	トランス-2-ブテン	40.8	37.1	39.7
	1-ブテン	6.2	11.7	7.0
	イソブテン	0.2	0.2	0.2
	ノルマルブタン	27.5	26.9	27.4
	C1~C3炭化水素	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
	ブタジエン	0.0	0.0	0.2
触媒劣化度(比C <sub>1</sub> /C <sub>4</sub> )		0.69	0.83	0.77

10

20

【0116】

【表 5】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
生成物組成 (1h後) (質量%)	シス-2-ブテン	26.4	26.4	28.4	28.5	29.8
	トランス-2-ブテン	41.3	41.6	43.7	43.6	41.8
	1-ブテン	4.2	4.4	0.3	0.3	0.6
	イソブテン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ノルマルブタン	27.5	27.4	27.4	27.3	27.7
	C1~C3炭化水素	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO <sub>2</sub>	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
	ブタジエン	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 樋口 莊祐  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内
- (72)発明者 若林 隼二  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内
- (72)発明者 瀬川 敦司  
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 米国特許第03479415(US, A)  
特開平10-167992(JP, A)  
特開平10-167989(JP, A)  
特開2005-239651(JP, A)  
特表2010-511015(JP, A)  
特表2004-530716(JP, A)  
国際公開第2014/112522(WO, A1)  
特表2009-539747(JP, A)  
特表2008-525187(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74  
C07C 5/25; 11/08  
C07B 61/00  
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)  
CAplus/REGISTRY(STN)  
Science Direct