

(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  
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/125578 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 1/20 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 11/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051387
- (22) 国際出願日: 2016年1月19日(19.01.2016)
- (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 2015-020280 2015年2月4日(04.02.2015) JP
- (71) 出願人: 日揮株式会社 (JGC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目  
2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 本田 一規(HONDA, Kazunori); 〒2206001  
神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1  
日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 稲木 千津  
(INAKI, Chizu); 〒2206001 神奈川県横浜市西区み  
なとみらい2-3-1 日揮株式会社内  
Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階  
Tokyo (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, 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, ST, 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

(54) 発明の名称: 1, 3-ブタジエンの製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method giving a butadiene selectivity in a C4 fraction obtained from an ETB process of 98 mol% or higher so as to obviate the need for the C4 fraction to be purified by a butadiene extraction unit. The invention is characterized in that the proportion of 1,3-butadiene in the C4 fraction comprising butanes, butenes, and butadienes in the product is brought to 98 mol% or higher by bringing a raw material containing ethanol into contact with a catalyst. The above operating temperature is 260 to 450°C, and the WHSV is 1.0-40 g<sub>-(EtOH+AcH)</sub>·g<sub>-cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. The catalyst contains elements of group 4 and group 5 of the periodic table.

(57) 要約: ETBプロセスから得られるC4留分のブタジエン抽出ユニットでの精製を必要としないような、C4留分中のブタジエン選択率が98 mol%以上となる製造方法を提供する。エタノールを含む原料を触媒に接触させることにより、生成物中のブタン類、ブテン類、ブタジエン類からなるC4留分中の1, 3-ブタジエンの割合を98 mol%以上とすることを特徴とする。前記運転温度が260°Cから450°Cの範囲であり、WHSVが1.0~40 g<sub>-(EtOH+AcH)</sub>・g<sub>-cat</sub><sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>の範囲である。前記触媒が周期表第4族および第5族の元素を含有する。

WO 2016/125578 A1

## 明 細 書

発明の名称： 1， 3－ブタジエンの製造方法

### 技術分野

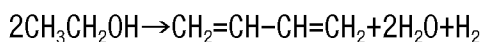
[0001] エタノールからの 1， 3－ブタジエンを製造する方法に関する。

### 背景技術

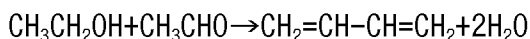
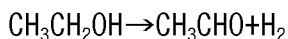
[0002] エタノールからのブタジエン製造（E T B）は、過去に工業実績のある技術であるが、ナフサクラッカーより得られた C 4 留分からのブタジエン抽出蒸留技術の完成に伴い競争力を失ったため、一部の地域を除いて現在では使用されていない。しかしながら、近年、アジアを中心とした自動車普及台数の伸びとクラッカー原料の軽質化に伴う世界的なブタジエン需給ギャップの拡大が懸念されており、ブタジエンを単産できる E T B プロセスへの関心が高まっている。

[0003] E T B プロセスには、一段でエタノールをブタジエンに変換する一段法（Lebedev法）と、まずエタノールを脱水素してアセトアルデヒドを合成し、エタノールとアセトアルデヒドからブタジエンを合成する二段法（American法）がある。

・ 一段法



・ 二段法



このような反応の際に使用される E T B 触媒について、数多くの特許文献・非特許文献が公表されている。たとえば Mg O（特許文献 1）および Mg O－Si O<sub>2</sub>（特許文献 2～4、非特許文献 1、2）がエタノールからのブタジエン製造に活性を示すことが知られていた。これに加え、エタノール脱水素能を付与する目的で Ag、Cu、Ni、Zn 等の金属を添加した Mg O－Si O<sub>2</sub> 触媒（特許文献 5、非特許文献 3～6）や、1， 3－ブタジエン選択性を向上

させる目的でタンタル等の元素を添加した $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 触媒(特許文献5)も開発されている。一方、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (特許文献6、非特許文献6)や $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (特許文献7、非特許文献6)は、エタノールおよびアセトアルデヒドからのブタジエン製造触媒として知られている。近年、これらの触媒にエタノール脱水素能を付与した $\text{Ag}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ (特許文献8)が報告されている。他に、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (非特許文献7、8)、セピオライト(非特許文献9)等の報告がある。

[0004] プロセスに関する特許として、エタノールおよびアセトアルデヒドのリサイクルに関する技術(特許文献9~11)も提案されている。しかしながら、従来技術でC4留分中の1, 3-ブタジエン濃度を向上させるべく創意工夫しているものではなく、ETBプロセスを経て製造したC4留分(粗ブタジエン)は、従来のクラッカーから得られたブテン類、ブタン類を数十%程度含んだC4留分と同様にブタジエン抽出ユニットを通して精製すると考えられていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第2374433号  
特許文献2：米国特許第2357855号  
特許文献3：米国特許第2447181号  
特許文献4：米国特許第2800517号  
特許文献5：国際公開2013/125389号  
特許文献6：米国特許第2524848号  
特許文献7：米国特許第2436125号  
特許文献8：特表2013-535465号公報  
特許文献9：米国特許第2393381号  
特許文献10：米国特許第2395057号  
特許文献11：米国特許第2403743号

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1: Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol.45, p.655-659 (1972)

非特許文献2: Applied Catalysis, vol.43, p.117-131 (1988)

非特許文献3: Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus, vol.50, p.161-166 (1966)

非特許文献4: Catalysis Today, vol. 198, p.338-344 (2012)

非特許文献5: Catalysis Letters, vol. 36, p.95 (1996)

非特許文献6: Industrial and Engineering Chemistry, vol. 42, p.359-372 (1950)

非特許文献7: Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, vol.2, p.45-51 (1963)

非特許文献8: Journal of Catalysis, vol. 7, p.152-158 (1967)

非特許文献9: International Congress of Catalysis 8th, vol. 5, p. V647-V657 (1984)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、E T B プロセスから得られるC 4 留分のブタジエン抽出ユニットでの精製を必要としないような、C 4 留分中のブタジエン選択率が9 8mol %以上となる触媒の種類、担持量、反応条件を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

[0008] このような状況のもと、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により、本発明を完成するに至った。

[ 1 ] エタノールを含む原料を触媒に接触させることにより、

生成物中のブタン類、ブテン類、ブタジエン類からなるC 4 留分中の1, 3-ブタジエンの割合を9 8mol %以上とすることを特徴とする、1, 3-ブタジエンの製造方法。

[ 2 ] 運転温度が2 6 0℃から4 5 0℃の範囲である [ 1 ] に記載の1, 3

ーブタジエンの製造方法。

[0009] [3] W H S V が原料エタノールと原料アセトアルデヒドの合計値として  $1.0 \sim 40 \text{ g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  の範囲である [1] または [2] に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[4] 前記触媒が周期表第 4 族および第 5 族の元素を含有することを特徴とする [1] ～ [3] のいずれかに記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[0010] [5] 前記触媒が周期表第 4 族および第 5 族の元素 (A) と金属酸化物 (B) からなり、(A) の割合が酸化物として 0.2 重量% から 30 重量% の範囲であることを特徴とする [4] に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[6] 金属酸化物 (B) が二酸化ケイ素を含む物質であることを特徴とする [5] に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[0011] [7] 元素 (A) がジルコニウム、ハフニウム、タンタルのうちのいずれかであることを特徴とする [4] ～ [6] のいずれかに記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[8] 元素 (A) がジルコニウムまたはタンタルであることを特徴とする [4] ～ [6] のいずれかに記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[0012] [9] 前記元素 (A) がジルコニウムであり、(A) の割合が酸化物として 0.2 ～ 10 重量% の範囲にあることを特徴とする [8] に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

[10] 前記元素 (A) がタンタルであり、(A) の割合が酸化物として 0.2 ～ 30 重量% の範囲にあることを特徴とする [8] に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、C4 留分(ブタン類、ブテン類、ブタジエン類)中の 1, 3-ブタジエン濃度が高くなることにより、ブタジエン抽出ユニットを削減できる。そのため、建設費およびブタジエン製造コストを低減することが可能となる。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0015] 本発明では、エタノールを含む原料を触媒に接触させることにより、生成物中のブタン類、ブテン類、ブタジエン類からなるC<sub>4</sub>留分中の1, 3-ブタジエンの割合を98mol%以上とする、1, 3-ブタジエンの製造方法である。

#### [原料]

本発明で使用される原料は、少なくともエタノールを含む。エタノールとしては、特に限定されることが無く、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エタノールや、石油、石炭若しくは天然ガス由来のエタノールなどを挙げることができる。なお、バイオマス由来のエタノールを使用すれば、温室効果ガス削減に貢献することができる。

[0016] 本発明の原料は、エタノール単独でもよいが、エタノールと共にアセトアルデヒドを含有していてもよい。

[0017] アセトアルデヒドを含有する場合、エタノールとアセトアルデヒドのモル比(EtOH:AcH)は、95:5~40:60、好ましくは90:10~50:50、さらに好ましくは85:15~60:40の範囲にある。

[0018] アセトアルデヒドはエタノールの脱水素反応により製造したものを使用することができる。エタノールの脱水素反応では、例えば、特開2005-342675号公報、特開2011-532号公報公報などに開示された公知の銅触媒や銀触媒が使用される。具体的には、Cu系や、Ni、Pd、Pt等の元素周期表8族の金属等を好適に用いることができ、中でもCuを含有するものが更に好ましい。例えばCu単独あるいはこれにCr、Co、Ni、Fe、Mn等の遷移金属元素を加えた2成分の金属を含むものが挙げられ、CuとNiを含有するものが好ましく用いられる。更に3成分以上の金属を含むものも好ましく用いられる。またこれらをさらに二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ゼオライト等に担持させたもの等も用いられる。

[0019] 反応条件としては特に制限されるものではなく、通常200~300℃程

度の範囲で、所定のアセトアルデヒド生成量となるような条件で反応を行う。

〔触媒〕

本発明で使用される触媒は、周期表第4族および第5族の元素（A）を含有する。

[0020] 元素（A）としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどが挙げられ、1，3－ブタジエン選択率向上、C4留分中の1，3－ブタジエン割合向上の点で、元素（A）がジルコニウム、ハフニウム、タンタルのうちのいずれかであることが好ましく、さらにジルコニウムまたはタンタルであることがより好ましい。

[0021] これらの元素（A）は、金属酸化物（B）に、金属、酸化物、水酸化物、塩などの状態で固定される。

[0022] 触媒中の元素（A）の割合は、C4留分中の1，3－ブタジエンの割合を98mol%以上となるように選択される。

[0023] 好ましくは、酸化物として元素（A）がジルコニウムの場合には0.2～10重量%の範囲、タンタルの場合には0.2～30重量%の範囲がよい。また、元素（A）はより好ましくは0.5～8.0重量%、さらに好ましくは1.0～5.0重量%の範囲にある。

この範囲で元素（A）を含むと、C4留分中の1，3－ブタジエン割合が高く、ブタジエン収率を高くできる。なお、元素（A）の含有量が多すぎると副反応であるブテン類生成反応が促進されるためにC4留分中の1，3－ブタジエン割合が低下する。一方、元素（A）含有量が少なすぎると活性点が少ないためにブタジエン収率が低下する。

[0024] 金属酸化物（B）としては、具体的には、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、ゼオライト（アルミノ珪酸塩）などを挙げることができる。これらは、単独で、または2種以上を混合して使用することができる。これらのうち、二酸化ケイ素を含むものが好ましい。

[0025] 二酸化ケイ素を含むものとしては、アモルファスシリカ、シリカゾル、シリカゲル、コロイダルシリカなどが挙げられる。また、MCM-41、FSM-16、SBA-15などのメソポーラスシリカや、ゼオライトも使用可能である。

[0026] このような触媒は、例えば、前記元素（A）を含む塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、アルコキシドを水や有機溶媒に溶解させ、金属酸化物（B）に含浸させたのち、加熱、乾燥・焼成することで調製できる。含浸方法としては、公知の手法が採用でき、噴霧法、コーティング法、またはポアフィリング法また選択吸着法などが挙げられる。また、元素（A）および金属酸化物（B）の前駆体を混合したのちに加熱や濃縮、水熱合成などの処理を施し、乾燥・焼成することで調製することもできる。元素（A）および金属酸化物（B）の前駆体としてはアルコキシドや塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物ゾルなどが挙げられる。元素（A）および金属酸化物（B）の前駆体を混合したものに、構造規定剤となる有機化合物を加えても構わない。

[0027] 触媒の形状としては特に制限されるものではなく、粒状、円柱状、円筒状、ハニカム状など公知の形状であっても使用できる。

#### [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、加熱下で、前記原料を前記触媒に接触させることを特徴とする。かかる製造方法は、回分式、半回分式、連続式等の周知の方式を採用できる。連続式を採用すると、大量合成が可能であり、運転作業負荷が軽い上に、未反応原料を反応系に再利用することにより原料の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採用することが好ましい。

[0028] 原料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が、気相法を用いることが好ましい。

- [0029] 気相で反応を行う場合、原料ガス(例えば、エタノールガス、好ましくはエタノールガスとアセトアルデヒドガスの混合物)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、水蒸気、などの不活性ガスにより適宜希釈して反応器に供給してもよい。
- [0030] 反応時に、エタノールを含む原料にアセトアルデヒドを添加してもよく、エタノールとアセトアルデヒド(添加後の総量)のモル比( $\text{EtOH} : \text{AcH}$ )が前記の比率となるようにすればよい。
- [0031] 反応温度としては、C4留分中の1, 3-ブタジエンの割合を98mol%以上となるように適宜選択される。例えば260~450℃程度、好ましくは300~400℃の範囲にある。温度が高すぎると、C4留分中の1, 3-ブタジエン割合が低下する。一方、温度が低すぎるとブタジエン収率が低下する。
- [0032] 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が、製造効率や装置構成などの観点から、1.0MPa以下に設定することが好ましい。
- [0033] 原料と触媒との接触時間は、原料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、単位触媒あたりの重量空間速度(WHSV)は1.0~40  $\text{g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、好ましくは2.0~20  $\text{g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ の範囲が好ましい。この範囲で接触させると、所定のブタジエン割合を達成でき、収率が高い。WHSVが低すぎるとC4留分中の1, 3-ブタジエン割合が低下する。一方、WHSVが高すぎるとブタジエン収率が低下する。
- [0034] 反応終了後、反応生成物は、例えば、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、軽質ガス、C4留分、重質分、水、エタノール、アセトアルデヒド等に分離精製することができる。
- [0035] 本発明では、エタノールとアセトアルデヒドとを含む原料を、特定の触媒に所定の条件で接触させることにより、生成物中のブタン類、ブテン類、ブタジエン類から成るC4留分中の1, 3-ブタジエンの割合が98mol%以上となる。このため、ブタジエン抽出ユニットによる精製を行わなくても、上

記C 4 留分を合成ゴム等の原料として使用することが出来、ブタジエン抽出ユニットの建設費・製造コストの削減につながることから、産業上の利用可能性は高い。

[0036] [実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

<触媒調製>

[0037] 調製例 1

オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 0.022 g をイオン交換水 5.0 ml に溶解させ、ポアフィリング法にてキャリアクト G-6 (富士シリシア化学(株)製) 5.0 g に担持した。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $ZrO_2/SiO_2$ (担持量 0.2 重量%)触媒を得た。

[0038] 調製例 2

オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 0.11 g をイオン交換水 5.0 ml に溶解させ、ポアフィリング法にてキャリアクト G-6 (富士シリシア化学(株)製) 5.0 g に担持した。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $ZrO_2/SiO_2$ (担持量 1.0 重量%)触媒を得た。

[0039] 調製例 3

オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 0.22 g をイオン交換水 5.0 ml に溶解させ、ポアフィリング法にてキャリアクト G-6 (富士シリシア化学(株)製) 5.0 g に担持した。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $ZrO_2/SiO_2$ (担持量 2.0 重量%)触媒を得た。

[0040] 調製例 4

オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 1.2 g をイオン交換水 5.0 ml に溶解させ、ポアフィリング法にてキャリアクト G-6 (富士シリシア化学(株)製) 5.0 g に担持した。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $ZrO_2/SiO_2$ (担持量 10 重量%)触媒を得た。

[0041] 調製例 5

オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 2.2 g をイオン交換水 5.0 ml に溶解させ、ポアフィリング法にてキャリアクト G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 g に担持した。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $ZrO_2/SiO_2$ （担持量 17 重量%）触媒を得た。

[0042] 調製例 6

塩化タンタル 0.016 g をエタノール 50 ml に溶解させ、キャリアクト G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 g を加えて 2 時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $Ta_2O_5/SiO_2$ （担持量 0.2 重量%）触媒を得た。

[0043] 調製例 7

塩化タンタル 0.066 g をエタノール 50 ml に溶解させ、キャリアクト G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 g を加えて 2 時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $Ta_2O_5/SiO_2$ （担持量 0.8 重量%）触媒を得た。

[0044] 調製例 8

塩化タンタル 0.13 g をエタノール 50 ml に溶解させ、キャリアクト G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 g を加えて 2 時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $Ta_2O_5/SiO_2$ （担持量 1.6 重量%）触媒を得た。

[0045] 調製例 9

塩化タンタル 0.67 g をエタノール 50 ml に溶解させ、キャリアクト G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 g を加えて 2 時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下 500℃で焼成し、 $Ta_2O_5/SiO_2$ （担持量 7.6 重量%）触媒を得た。

[0046] 調製例 10

塩化タンタル 1.43 g をエタノール 50 ml に溶解させ、キャリアクト

G-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 gを加えて2時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下500℃で焼成し、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (担持量15重量%)触媒を得た。

[0047] 調製例 1.1

塩化タンタル3.47 gをエタノール50 mlに溶解させ、キャリアクトG-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 gを加えて2時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下500℃で焼成し、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (担持量30重量%)触媒を得た。

[0048] 調製例 1.2

塩化タンタル5.44 gをエタノール50 mlに溶解させ、キャリアクトG-6（富士シリシア化学(株)製）5.0 gを加えて2時間攪拌したのち、エバポレーターを用いてエタノールを蒸発させた。120℃乾燥後、空気流通下500℃で焼成し、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (担持量40重量%)触媒を得た。

[0049] 調製例 1.3

硝酸マグネシウム六水和物151 gを240 mlのイオン交換水に溶解させ、スノーテックス0（ST-O）（日産化学工業(株)製）31 gと混合し、70℃で1時間保持した。その後、アンモニア水（25%）144 gを250 mlのイオン交換水に希釈したものをゆっくりと滴下し、沈殿物を得た。この沈殿物を洗浄し、120℃乾燥後、空気流通下500℃で焼成し、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 複合酸化物を得た。

[0050] <反応試験>

実施例 1-2、比較例 1

表1に記載の触媒0.38 gを固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。

[0051] 反応器に窒素を流しながら340℃まで昇温し、原料ガスとしてエタノール（12.3 Nml/min）とアセトアルデヒド（3.1 Nml/min）および窒素（6.8 Nml/min）を混合して反応器に供給した（ $\text{WHSV} = 5.0 \text{ g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）。反応開始6～15分後の反応器出口

ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

[0052] 結果を表1に示す。

[0053] [表1]

表1

|      | 触媒                                                            | 1,3-ブタジエン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%] |      |      |          |      |         |           |      |
|------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|------|------|----------|------|---------|-----------|------|
|      |                                                               |                         |                               | 1,3-ブタジエン    | ブテン類 | ブタン類 | ジエチルエーテル | エチレン | 1-ブタノール | クロトンアルデヒド | その他  |
| 実施例1 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(1.0 wt%)               | 12.2                    | 98.1                          | 70.9         | 1.4  | 0.0  | 3.5      | 1.9  | 1.8     | 2.8       | 17.7 |
| 実施例2 | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(1.6 wt%) | 15.6                    | 98.6                          | 73.1         | 1.0  | 0.0  | 3.9      | 1.1  | 0.7     | 1.6       | 18.5 |
| 比較例1 | MgO-SiO <sub>2</sub>                                          | 0.2                     | 95.9                          | 2.8          | 0.1  | 0.0  | 33.9     | 0.5  | 12.2    | 13.7      | 36.8 |

( )内は担持量

表1より、一般的なETB触媒であるMgO-SiO<sub>2</sub>のC4留分中の1,3-ブタジエン割合が98%より低いのに対し、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(1.0重量%)、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(1.6重量%)を用いた実施例1、2は98%以上である。

[0054] 実施例3～6、比較例2

表2に記載の触媒0.19gを固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。反応器に窒素を流しながら300℃まで昇温し、原料ガスとしてエタノール(12.3NmI/min)とアセトアルデヒド(3.1NmI/min)および窒素(25.0NmI/min)を混合して反応器に供給した(WHSV=10g<sub>-(EtOH+AcH)</sub>・g<sub>-cat</sub><sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>)。反応開始6～15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

結果を表2に示す。

[0055] [表2]

表2

|      | 触媒                                              | 1,3-ブタジエン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%] |      |      |          |      |         |           |      |
|------|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|------|------|----------|------|---------|-----------|------|
|      |                                                 |                         |                               | 1,3-ブタジエン    | ブテン類 | ブタン類 | ジエチルエーテル | エチレン | 1-ブタノール | クロトンアルデヒド | その他  |
| 実施例3 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(0.2 wt%) | 0.1                     | 100                           | 5.6          | 0.0  | 0.0  | 36.3     | 0.7  | 9.9     | 33.5      | 14.0 |
| 実施例4 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(1.0 wt%) | 2.4                     | 99.2                          | 51.4         | 0.4  | 0.0  | 2.4      | 0.5  | 5.7     | 19.7      | 19.9 |
| 実施例5 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(2.0 wt%) | 4.1                     | 98.8                          | 62.6         | 0.7  | 0.0  | 3.6      | 0.8  | 2.3     | 9.7       | 20.3 |
| 実施例6 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(10 wt%)  | 6.1                     | 98.3                          | 67.6         | 1.2  | 0.0  | 5.1      | 1.7  | 3.5     | 5.9       | 15.0 |
| 比較例2 | ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub><br>(17 wt%)  | 5.6                     | 97.6                          | 59.8         | 1.5  | 0.0  | 4.8      | 2.0  | 3.4     | 0.0       | 28.5 |

( )内は担持量

表2より、 $ZrO_2/SiO_2$ の $ZrO_2$ 量が少ないほどC4留分中の1, 3-ブタジエン割合は増加するが、1, 3-ブタジエン収率は低下する傾向にあった。

[0056]  $ZrO_2$ 担持量0.2～10重量%の範囲であれば、C4留分中の1, 3-ブタジエン割合が98%以上となる。

#### 実施例7～12、比較例3

表3に記載の触媒0.19gを固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。反応器に窒素を流しながら300℃まで昇温し、原料ガスとしてエタノール(12.3Nmℓ/min)とアセトアルデヒド(3.1Nmℓ/min)および窒素(25.0Nmℓ/min)を混合して反応器に供給した( $WHSV = 10 g_{-(EtOH+AcH)} \cdot g_{-cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ )。反応開始6～15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

[0057] 結果を表3に示す。

[0058] [表3]

表3

|       | 触媒                           | 1,3-ブタジエン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%] |      |      |          |      |         |           |      |
|-------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|------|------|----------|------|---------|-----------|------|
|       |                              |                         |                               | 1,3-ブタジエン    | ブテン類 | ブタン類 | ジエチルエーテル | エチレン | 1-ブタノール | クロトンアルデヒド | その他  |
| 実施例7  | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(0.2 wt%) | 0.3                     | 98.5                          | 13.0         | 0.2  | 0.0  | 6.8      | 1.2  | 1.0     | 29.3      | 48.5 |
| 実施例8  | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(0.8 wt%) | 1.7                     | 99.2                          | 36.1         | 0.3  | 0.0  | 3.1      | 0.3  | 0.0     | 19.7      | 40.5 |
| 実施例9  | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(1.6 wt%) | 3.2                     | 99.3                          | 44.7         | 0.3  | 0.0  | 2.9      | 0.3  | 0.0     | 12.1      | 39.7 |
| 実施例10 | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(7.6 wt%) | 8.5                     | 98.9                          | 68.4         | 0.8  | 0.0  | 4.1      | 0.8  | 0.7     | 3.4       | 21.8 |
| 実施例11 | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(15 wt%)  | 11.9                    | 98.8                          | 66.7         | 0.8  | 0.0  | 6.5      | 1.3  | 1.8     | 2.6       | 20.2 |
| 実施例12 | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(30 wt%)  | 11.7                    | 98.5                          | 68.5         | 1.0  | 0.0  | 11.9     | 2.9  | 1.8     | 1.2       | 12.7 |
| 比較例3  | $Ta_2O_5/SiO_2$<br>(40 wt%)  | 10.3                    | 97.9                          | 66.3         | 1.4  | 0.0  | 13.5     | 3.2  | 2.8     | 1.6       | 11.2 |

( )内は担持量

表3より、 $Ta_2O_5/SiO_2$ の $Ta_2O_5$ 量が0.2～30重量%の範囲でC4留分中の1, 3-ブタジエン割合が98%以上であったが、 $Ta_2O_5$ 量が40重量%ではC4留分中の1, 3-ブタジエン割合が98%より低かった。 $Ta_2O_5/SiO_2$ の $Ta_2O_5$ 量が少ないほど、1, 3-ブタジエン収率は低下する傾向にあった。

[0059] 実施例13～16、比較例4

$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  (1.0重量%) 0.19 g を固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。

[0060] 反応器に窒素を流しながら表4に記載の温度まで昇温し、原料ガスとしてエタノール (49.2 Nm l / min) とアセトアルデヒド (12.3 Nm l / min) および窒素 (100 Nm l / min) を混合して反応器に供給した ( $\text{WHSV} = 40 \text{ g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。反応開始6～15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

結果を表4に示す。

[0061] [表4]

表4

|       | 温度<br>[°C] | 1,3-ブタジ<br>エン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-<br>ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%]  |          |          |              |          |             |               |      |
|-------|------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|----------|----------|--------------|----------|-------------|---------------|------|
|       |            |                             |                                   | 1,3-ブタ<br>ジエン | ブテン<br>類 | ブタン<br>類 | ジエチル<br>エーテル | エチレ<br>ン | 1-ブタ<br>ノール | クロトン<br>アルデヒド | その他  |
| 実施例13 | 260        | 0.2                         | 99.1                              | 8.3           | 0.1      | 0.0      | 1.0          | 0.0      | 0.0         | 56.2          | 34.4 |
| 実施例14 | 300        | 1.1                         | 99.1                              | 36.2          | 0.3      | 0.0      | 2.1          | 0.3      | 0.1         | 30.8          | 30.2 |
| 実施例15 | 340        | 3.5                         | 98.8                              | 63.3          | 0.8      | 0.0      | 3.4          | 1.3      | 3.9         | 11.1          | 16.2 |
| 実施例16 | 380        | 5.7                         | 98.0                              | 71.4          | 1.4      | 0.0      | 5.1          | 5.4      | 2.6         | 3.6           | 10.5 |
| 比較例4  | 400        | 3.1                         | 97.5                              | 64.0          | 1.6      | 0.0      | 5.4          | 11.1     | 1.9         | 5.3           | 10.7 |

表4より、反応温度が低いほどC4留分中の1,3-ブタジエン割合は増加するが、1,3-ブタジエン収率は低くなる。260～380℃の範囲であれば、C4留分中の1,3-ブタジエン割合を98%以上とすることが可能である。

#### 実施例17～22、比較例5

$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (1.6重量%) 0.19 g を固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。

[0062] 反応器に窒素を流しながら表5に記載の温度まで昇温し、原料ガスとしてエタノール (49.2 Nm l / min) とアセトアルデヒド (12.3 Nm l / min) および窒素 (100 Nm l / min) を混合して反応器に供給した ( $\text{WHSV} = 40 \text{ g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。反応開始6～15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

[0063] 結果を表5に示す。

[0064]

[表5]

表5

|       | 温度<br>[°C] | 1,3-ブタジ<br>エン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-<br>ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%]  |          |          |              |          |             |               |      |
|-------|------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|----------|----------|--------------|----------|-------------|---------------|------|
|       |            |                             |                                   | 1,3-ブタ<br>ジエン | ブテン<br>類 | ブタン<br>類 | ジエチル<br>エーテル | エチレ<br>ン | 1-ブタ<br>ノール | クロトン<br>アルデヒド | その他  |
| 実施例17 | 260        | 0.2                         | 100                               | 5.7           | 0.0      | 0.0      | 5.7          | 0.0      | 0.0         | 51.4          | 37.1 |
| 実施例18 | 300        | 0.9                         | 99.3                              | 31.3          | 0.2      | 0.0      | 11.0         | 0.1      | 0.0         | 30.5          | 26.8 |
| 実施例19 | 340        | 2.0                         | 99.2                              | 53.6          | 0.4      | 0.0      | 11.1         | 0.8      | 0.0         | 19.9          | 14.1 |
| 実施例20 | 380        | 3.9                         | 99.1                              | 65.6          | 0.6      | 0.0      | 8.5          | 2.9      | 0.0         | 9.8           | 12.6 |
| 実施例21 | 400        | 4.3                         | 98.9                              | 64.5          | 0.7      | 0.0      | 8.7          | 5.9      | 0.1         | 7.7           | 12.4 |
| 実施例22 | 450        | 5.1                         | 98.3                              | 49.0          | 0.8      | 0.0      | 7.2          | 25.1     | 0.2         | 3.9           | 13.8 |
| 比較例5  | 500        | 4.3                         | 94.8                              | 21.1          | 1.1      | 0.0      | 6.6          | 56.5     | 0.1         | 2.1           | 12.5 |

表5より、反応温度が低いほどC4留分中の1, 3-ブタジエン割合は増加するが、1, 3-ブタジエン収率は低くなる。本発明の運転温度条件260~450°Cの範囲であれば、C4留分中の1, 3-ブタジエン割合を98%以上とすることが可能である。

#### 比較例6、実施例23~28、実施例14

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(1.0重量%)を表6に記載の量、固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。

[0065] 反応器に窒素を流しながら300°Cまで昇温し、原料ガスとしてエタノールとアセトアルデヒドおよび窒素を表6に記載の流量で混合して反応器に供給した。反応開始6~15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

[0066] 結果を表6に示す。

[0067] [表6]

表6

|       | 触媒<br>量[g] | 流量 [Nml/min] |      |                | WHSV<br>[g-(EtOH+AcH)<br>/g-cat <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] | 1,3-ブタジ<br>エン収率<br>[C-mol%] | C4留分中<br>の1,3-ブタ<br>ジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%]  |          |          |              |      |             |               |      |
|-------|------------|--------------|------|----------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------|----------|----------|--------------|------|-------------|---------------|------|
|       |            | EtOH         | AcH  | N <sub>2</sub> |                                                                  |                             |                                       | 1,3-ブタ<br>ジエン | ブテン<br>類 | ブタン<br>類 | ジエチル<br>エーテル | エチレン | 1-ブタ<br>ノール | クロトン<br>アルデヒド | その他  |
| 比較例6  | 0.95       | 3.1          | 0.8  | 15.7           | 0.5                                                              | 23.7                        | 97.7                                  | 81.0          | 1.9      | 0.0      | 0.2          | 1.1  | 0.7         | 0.0           | 15.1 |
| 実施例23 | 0.95       | 6.1          | 1.5  | 31.3           | 1                                                                | 20.3                        | 98.0                                  | 78.9          | 1.7      | 0.0      | 2.3          | 0.8  | 1.3         | 0.1           | 14.9 |
| 実施例24 | 0.63       | 6.1          | 1.5  | 31.3           | 1.5                                                              | 14.8                        | 98.2                                  | 76.8          | 1.4      | 0.0      | 1.6          | 0.6  | 2.1         | 0.7           | 16.8 |
| 実施例25 | 0.63       | 8.2          | 2.0  | 41.5           | 2                                                                | 12.7                        | 98.6                                  | 77.6          | 1.1      | 0.0      | 1.9          | 0.8  | 2.2         | 1.4           | 15.0 |
| 実施例26 | 0.32       | 12.3         | 3.1  | 62.6           | 6                                                                | 7.1                         | 98.7                                  | 74.6          | 0.9      | 0.0      | 2.0          | 0.5  | 2.4         | 4.1           | 15.5 |
| 実施例27 | 0.19       | 12.3         | 3.1  | 62.6           | 10                                                               | 3.7                         | 99.0                                  | 67.1          | 0.7      | 0.0      | 1.8          | 0.5  | 2.8         | 11.2          | 15.9 |
| 実施例28 | 0.15       | 19.4         | 4.8  | 98.4           | 20                                                               | 2                           | 99.1                                  | 52.7          | 0.5      | 0.0      | 2.0          | 0.4  | 0.4         | 19.6          | 24.4 |
| 実施例14 | 0.19       | 49.2         | 12.3 | 100            | 40                                                               | 1.1                         | 99.1                                  | 36.2          | 0.3      | 0.0      | 2.1          | 0.3  | 0.1         | 30.8          | 30.2 |

表6より、WHSVが高いほどC4留分中の1, 3-ブタジエン割合は増加するが、1, 3-ブタジエン収率は低下する傾向にあった。WHSVが1.0~40 g-(EtOH+AcH) · g<sub>-cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>の範囲で、C4留分中の1, 3-ブタジエ

ン割合が98%以上となる。

# 比較例7、実施例29～31、実施例18

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>(1.6重量%)を表7に記載の量、固定床流通型反応器に充填し、以下の反応条件で実験を行った。

[0068] 反応器に窒素を流しながら300℃まで昇温し、原料ガスとしてエタノールとアセトアルデヒドおよび窒素を表7に記載の流量で混合して反応器に供給した。反応開始6～15分後の反応器出口ガス組成をガスクロマトグラフにより求めた。

[0069] 結果を表7に示す。

[0070] [表7]

表7

|       | 触媒量 [g] | 流量 [Nml/min] |      |                | WHSV<br>[g <sub>-(EtOH+AcH)</sub> · g <sub>-cat</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> ] | 1,3-ブタジエン収率<br>[C-mol%] | C4留分中の1,3-ブタジエン割合<br>[C-mol%] | 選択率 [C-mol%] |      |      |          |      |         |            |      |
|-------|---------|--------------|------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|------|------|----------|------|---------|------------|------|
|       |         | EtOH         | AcH  | N <sub>2</sub> |                                                                                         |                         |                               | 1,3-ブタジエン    | ブテン類 | ブタン類 | ジエチルエーテル | エチレン | 1-ブタノール | クロトンアルデヒド* | その他  |
| 比較例7  | 0.95    | 3.1          | 0.8  | 15.7           | 0.5                                                                                     | 25.4                    | 97.9                          | 82.3         | 1.7  | 0.0  | 1.5      | 0.6  | 0.1     | 0.3        | 13.4 |
| 実施例29 | 0.95    | 6.1          | 1.5  | 31.3           | 1                                                                                       | 20.6                    | 98.3                          | 79.2         | 1.4  | 0.0  | 1.5      | 0.3  | 0.2     | 0.1        | 17.3 |
| 実施例30 | 0.63    | 8.2          | 2.0  | 41.5           | 2                                                                                       | 15.3                    | 98.6                          | 79.0         | 1.1  | 0.0  | 0.0      | 0.3  | 0.4     | 0.5        | 18.7 |
| 実施例31 | 0.19    | 12.3         | 3.1  | 62.6           | 10                                                                                      | 2.9                     | 99.1                          | 51.7         | 0.5  | 0.0  | 3.5      | 0.2  | 0.0     | 14.9       | 29.2 |
| 実施例18 | 0.19    | 49.2         | 12.3 | 100            | 40                                                                                      | 0.9                     | 99.3                          | 31.3         | 0.2  | 0.0  | 11.0     | 0.1  | 0.0     | 30.6       | 26.8 |

表7より、WHSVが高いほどC4留分中の1,3-ブタジエン割合は増加するが、1,3-ブタジエン収率は低下する傾向にあった。WHSVが1.0～40 g<sub>-(EtOH+AcH)</sub> · g<sub>-cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>の範囲で、C4留分中の1,3-ブタジエン割合が98%以上となる。

## 請求の範囲

- [請求項1] エタノールを含む原料を触媒に接触させることにより、  
生成物中のブタン類、ブテン類、ブタジエン類からなるC4留分の1, 3-ブタジエンの割合を98mol%以上とす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] 反応温度が260℃から450℃の範囲である請求項1に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項3] WHSVが原料エタノールと原料アセトアルデヒドの合計値として $1.0 \sim 40 \text{ g}_{-(\text{EtOH}+\text{AcH})} \cdot \text{g}_{-\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ の範囲である請求項1または2に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒が周期表第4族および第5族の元素を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項5] 前記触媒が周期表第4族および第5族の元素(A)と金属酸化物(B)からなり、(A)の割合が酸化物として0.2重量%から30重量%の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項6] 金属酸化物(B)が二酸化ケイ素を含む物質であることを特徴とする請求項5に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項7] 元素(A)がジルコニウム、ハフニウム、タンタルのうちのいずれかであることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項8] 元素(A)がジルコニウムまたはタンタルであることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項9] 前記元素(A)がジルコニウムであり、(A)の割合が酸化物として0.2～10重量%の範囲にあることを特徴とする請求項8に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項10] 前記元素(A)がタンタルであり、(A)の割合が酸化物として0

- ． 2 ～ 3 0 重量％の範囲にあることを特徴とする請求項 8 に記載の 1
- ， 3－ブタジエンの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051387

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C1/20(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)

C07C1/20, 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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | Tae-Wan Kim et.al, Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed, Chemical Engineering Journal, Volume 278, 2014.10.16, 217-223 | 1-8,10<br>1-10        |
| X<br>Y    | US 2421361 A (Carbide and Carbon Chemicals Corp.),<br>27 May 1947 (27.05.1947),<br>claims; column 2, lines 17 to 32; examples 1, 3, 4 to 7, 9 to 11<br>(Family: none)                                                          | 1-2,4-8,10<br>1-10    |
| Y         | US 2524848 A (Koppers Co., Inc.),<br>10 October 1950 (10.10.1950),<br>claims; column 3, lines 10 to 15<br>(Family: none)                                                                                                       | 1-8,10                |

☐ 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  
31 March 2016 (31.03.16)

Date of mailing of the international search report  
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C1/20(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. C07C1/20, 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 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | Tae-Wan Kim et.al., Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed, Chemical Engineering Journal, Volume 278, 2014.10.16, 217-223 | 1-8, 10        |
| Y               |                                                                                                                                                                                                                                 | 1-10           |

☒ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

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）

水島 英一郎

4 H

6 1 1 8

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                        |                 |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号  |
| X                     | US 2421361 A (Carbide and Carbon Chemicals Corporation)<br>1947. 05. 27,               | 1-2, 4-8,<br>10 |
| Y                     | Claims, 第2欄 17-32 行, Example 1, Example 3, Example 4-7,<br>Example 9-11<br>(ファミリーなし)   | 1-10            |
| Y                     | US 2524848 A (Koppers Company, Inc.) 1950. 10. 10,<br>Claims, 第3欄 10-15 行<br>(ファミリーなし) | 1-8, 10         |