

(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 7 月 14 日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号

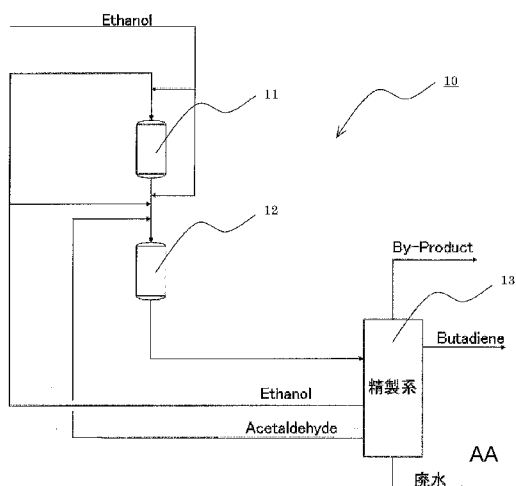
WO 2016/111203 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 1/207 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086235
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 25 日(25.12.2015)
- (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 2015-000155 2015 年 1 月 5 日(05.01.2015) 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: 海野 洋 (UMINO, Hiroshi); 〒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). 松山 広樹 (MATSUYAMA, Hiroki); 〒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 1 3 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,

[続葉有]

(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



13 Purification system  
AA Wastewater

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a production method which improves the selectivity of 1,3-butadiene in a two-stage method (American method). A method for producing 1,3-butadiene with use of a two-stage reactor, which is characterized in that when acetaldehyde is synthesized by dehydrogenating ethanol in the first stage and subsequently 1,3-butadiene is synthesized from ethanol and acetaldehyde in the second stage as shown by the reaction formulae below, the supply ratio of ethanol in the total of ethanol and acetaldehyde to be supplied to the reactor of the second stage is set to a value within the range of 60-90 mol%.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$  (First stage)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Second stage)

(57) 要約: [課題] 本発明は 2 段法 (American 法) において 1, 3-ブタジエン選択率を向上させる製造方法を提供することを課題とする。2 段の反応器を用いて、以下の反応式に示されるように 1 段目でエタノールを脱水素してアセトアルデヒドを合成したのち、2 段目でエタノールとアセトアルデヒドとから 1, 3-ブタジエンを合成するに際し、2 段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの供給割合を 60~90 mol% の範囲とすることを特徴とする 1, 3-ブタジエンの製造方法。  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$  (1 段目)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (2 段目)



WO 2016/111203 A1



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))

## 明 細 書

発明の名称： 1， 3－ブタジエンの製造方法

### 技術分野

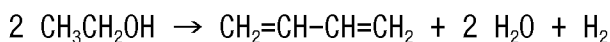
[0001] エタノールからの 1， 3－ブタジエンを製造する方法に関する。

### 背景技術

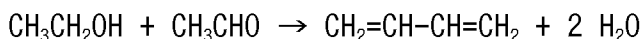
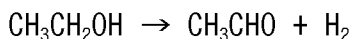
[0002] エタノールからのブタジエン製造（E T B）法は、過去に工業実績のある技術であるが、ナフサクラッカーより得られた C 4 留分のブタジエン抽出蒸留技術の完成に伴い競争力を失ったため、一部の地域を除いて現在では使用されていない。しかしながら、近年、アジアを中心とした自動車普及台数の伸びとクラッカー原料の軽質化に伴う世界的なブタジエン需給ギャップの拡大が懸念されており、ブタジエンを単産できる E T B プロセスへの関心が高まっている。

[0003] E T B 製造プロセスには、一段でエタノールからブタジエンを合成する一段法（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。なお、それぞれのプロセスに使用される触媒は異なる。

・ 一段法



・ 二段法



1940年代から現在に至るまで、E T B 反応の触媒に関する特許・文献が多数公表されているがプロセスに関する特許は少なく、1940年代の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特許(特許文献1～3)などが知られているのみである。

[0004] しかしながら、これらの特許は二段法(American法)を対象としているものではないため、各段に供給する原料比率を示唆しているものはない。また、

生成物のリサイクル量および供給する反応器を規定するものではなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第2 3 9 3 3 8 1 号

特許文献2：米国特許第2 3 9 5 0 5 7 号

特許文献3：米国特許第2 4 0 3 7 4 3 号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、1, 3-ブタジエン選択率を向上させる製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 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。その結果、2段法(American法)を採用し、反応過程を複数器で段階的に行うことが有効であることが分かった。

[0008] 上記の反応式で示されるように、1段目の反応器ではエタノールの一部がアセトアルデヒドに転換するが、この反応には平衡転化率が存在する。これを考慮し、2段の反応器を使用し、それぞれの反応器へ供給する原料組成を最適化することによって、1段目反応の平衡反応阻害を緩和することが重要であることを本発明者らは見出し、本発明を完成するに至った。

[1] 2段の反応器を用いて、以下の反応式に示されるように1段目でエタノールを脱水素してアセトアルデヒドを合成したのち、2段目でエタノールとアセトアルデヒドとから1, 3-ブタジエンを合成するに際し、

2段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの供給割合を60～90mol%の範囲とすることを特徴とする1, 3-ブタジエンの製造方法。

[0009]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$  (1段目)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (2段目)

〔２〕生成物から、未反応のエタノールとアセトアルデヒドを分離して別々にリサイクルを行うことを特徴とする〔１〕に記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔３〕分離したエタノールは１段目の反応器に供給し、アセトアルデヒドは２段目の反応器に供給することを特徴とする〔２〕に記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔４〕エタノール原料の供給を、２段目の反応器に行うことを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔５〕エタノール原料の供給を１段目および２段目の反応器に行い、分離したエタノールの供給を１段目の反応器に行うことを特徴とする〔１〕または〔２〕のいずれかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔６〕エタノール原料の供給を１段目および２段目の反応器に行い、分離したエタノールの供給を２段目の反応器に行うことを特徴とする〔１〕または〔２〕のいずれかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔７〕リサイクルするエタノール中のアセトアルデヒドの含有率が１０ｍｏｌ％以下であることを特徴とする〔２〕～〔６〕のいずれかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

〔８〕上述したプロセスに関し、１段目、２段目の反応器の間において成分分離を行わないことを特徴とする〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の１，３－ブタジエンの製造方法。

### 発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、リサイクルされるアセトアルデヒドを２段目の反応器に供給することによって１段目の反応器の転化率の抑制を回避し、さらに２段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの比率を最適化することによって、１，３－ブタジエン収率を向上させることができる。

〔００１１〕 また、生成物のうち原料であるエタノールとアセトアルデヒドをリサイクルする際に分離し、エタノールを１段目反応器、アセトアルデヒドを２段目反応器に供給することによって、２段目に必要なアセトアルデヒド量を確保し

、２段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドとの比率の最適化を図ることも可能である。

[0012] さらに、本来２段法(American法)において２段の反応器の間に分離設備が存在していたが、本発明によれば、反応器間にて成分分離を行わないことによって、建設費・製造コストの削減につなげることも可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の製造方法の概略を示す概念図である。

[図2]本発明の製造方法の概略におけるエタノールの供給態様を示す概念図である。

[図3]実施例１における、原料中のエタノール含量とエタノール平衡転化率の関係を示すグラフである。

### 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] 図１は、本発明の１，３－ブタジエンの製造方法の流れを示す説明図である。

[0016] この実施形態の１，３－ブタジエンの製造装置１０は、１段目反応器１１、２段目反応器１２、分離精製器１３を備えている。

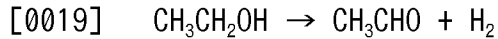
[0017] １段目反応器１１でエタノールを脱水素してアセトアルデヒドを合成したのち、エタノールとアセトアルデヒドの混合物は、２段目反応器１２に送られ、エタノールとアセトアルデヒドとから１，３－ブタジエンを合成する。

[0018] 分離精製器１３は、２段目反応器１２で得られた１，３－ブタジエンを含む反応器出口ガスを分離、精製しC4留分と、軽質ガス、重質分、水、エタノール、アセトアルデヒドなどを分離する。この内、未反応のエタノール、アセトアルデヒドは、好ましくは、別々にリサイクルされ、エタノールは１段目反応器１１または２段目反応器１２に、アセトアルデヒドは２段目反応器１２に送られる。

#### １段目反応器１１

１段目反応器内では下記式で表される反応が行われ、エタノールからアセ

トアルデヒドが合成される。



エタノール原料としては、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、石油若しくは天然ガス、石炭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。

[0020] 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。さらに触媒として CuO、ZnO、CuO/ZnO などを使用することもできる。

[0021] 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、0.1～1.0 MPa の条件で反応を行う。

[0022] 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。

気相で反応を行う場合、原料ガス(例えば、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、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。

[0023] エタノール原料は 1 段目反応器および 2 段目反応器のいずれかまたは両方に供給されることが可能である。1 段目反応器に回収した未反応エタノールを供給する場合、1 段目反応器にエタノール原料を供給しない態様も可能で

ある。

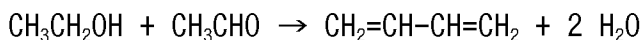
[0024] 前記のように、２段目反応器１２で得られた１，３－ブタジエンを含む反応器出口ガスから回収したエタノールを１段目反応器に供給することが好ましいが、２段目反応器に供給してもよい。１段目の反応器ではエタノールの一部がアセトアルデヒドに転換するが、この反応には平衡転化率が存在する。したがって１段目に回収した未反応エタノールを供給する場合、含まれるアセトアルデヒドを分離し、エタノールのみを供給すると、アセトアルデヒドへの転換効率を高めることができる。

[0025] １段目反応器では、リサイクルするエタノール中のアセトアルデヒドの含有率を１０mol％以下にすることが、エタノール転化率の点で好ましい。

[0026] 本発明では、副生物の水素や水の影響が少なく、１段目と２段目の反応器の間で成分分離を行わなくても、高い１，３－ブタジエン転換率を達成できる。

## ２段目反応器１２

２段目反応器では、１段目反応器で合成されたアセトアルデヒドとエタノールとの混合物から、下記式で表される反応が行われ、１，３－ブタジエンが合成される。



本発明では、２段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒド（追加した場合はそれぞれ合計）の合計の内、エタノールの割合を６０～９０mol％、さらに好ましくは７０～８０mol％の範囲とする。このような所定の範囲で供給することで、２段目の反応に必要なアセトアルデヒド量を確保し、１，３－ブタジエンの合成効率を高めることができる。回収したアセトアルデヒドをリサイクルする場合、アセトアルデヒドを２段目反応器に供給することが好ましい。また、必要に応じて、エタノール原料を、２段目反応器に追加してもよい。このようにすれば、２段目の反応器に供給するエタノール：アセトアルデヒドのmol比を最適化できる。

[0027] ２段目反応器では、たとえば、非特許文献Industrial and Engineering Ch

emistry, vol. 42, p.359-372 (1950)などに開示された $ZrO_2/SiO_2$ ,  $HfO_2/SiO_2$ ,  $Ta_2O_5/SiO_2$ や、非特許文献Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol.45, p.655-659 (1972)などに開示された $MgO-SiO_2$ 、非特許文献Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, vol.2, p.45-51 (1963)などに開示された $ZnO-Al_2O_3$ などが触媒として使用されるが、触媒の種類として特に制限されるものではない。

[0028] 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、ハニカム状のものであっても使用できる。

[0029] 上記触媒に接触させる方法としては、前記1段目反応器同様の方式を採用でき、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。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、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] 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、重量空間速度(WHSV)は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 $1.0 \sim 40 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ の範囲が好ましい。WHSVが低すぎると1,3-ブタジエン選択率が低下する。一方、WHSVが高すぎるとブタジエン収率が低下する。

[0031] 反応温度としては、例えば $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $330 \sim 360^\circ\text{C}$ の範囲にある。

[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。製造効率や装置構成などの観点から、 $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ に設定することが好ましい。

### 分離精製器 1.3

反応終了後、反応生成物は、分離精製器 13 に送られ、例えば蒸留、抽出、吸収等の分離手段や、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することができる。

[0033] 本発明では、2 段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの割合を所定の範囲とすることで、1, 3-ブタジエン収率を向上させることが可能となる。また、生成物のうち原料であるエタノールとアセトアルデヒドをリサイクルする際に分離し、別々にエタノールを 1 段目または 2 段目反応器、アセトアルデヒドを 2 段目反応器に供給することによって、2 段目の反応器に供給するエタノール：アセトアルデヒドの mol 比の最適比を達成できるため、1, 3-ブタジエンの生産効率が非常に高い。図 2 は、本発明の 1, 3-ブタジエンの製造方法の流れにおいてエタノールの供給態様について示す説明図である。1 段目反応器 11 に用いられる触媒と反応条件によって様々な副反応生成物が発生する。また、2 段目反応器 12 に用いられる触媒と反応条件によって様々な副反応生成物が発生する。これらのうち、分離精製器 13 において分離されたエタノールに同伴する副反応生成物が存在することがある。同伴する副反応生成物が 1 段目反応器 11 にてアセトアルデヒドもしくはエタノールに変換される場合は、図 2 (a) に示されるように、エタノール原料の供給を 1 段目および 2 段目の反応器に行い、分離されたエタノールは 1 段目反応器 11 に供給することが望ましい。一方、同伴する副反応生成物が 1 段目反応器 11 の触媒活性の低下に資する場合は、図 2 (b) に示されるように、エタノール原料の供給を 1 段目および 2 段目の反応器に行い、分離されたエタノールは 2 段目反応器 12 に供給することが望ましい。

[0034] また、1 段目と 2 段目の反応器の間に成分分離を行う必要がなく、建設費・製造コストの削減につながる。

#### [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。

[実施例1]

1段目反応器における平衡転化率

1段目反応器で起こるエタノールからアセトアルデヒドに転換する反応に関して、平衡転化率の検討を行った。

[0035] 固定床流通型反応器に、エタノール：アセトアルデヒドのモル（ $\text{EtOH} : \text{AcH}$ ）比が1：9、2：8、3：7、4：6、5：5、6：4、7：3、8：2、9：1、10：0で仕込んだ原料を装入し、反応温度は260℃、反応圧力は0.25MPaG（0.35MPa）で、 $\text{CuO}/\text{ZnO}$ 触媒存在下に、 $\text{WHSV} = 3.0 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ という条件で反応させ、アセトアルデヒド転化率を検討した。

[0036] 検討結果を図3に示す。

[0037] エタノール単独原料に比べて、エタノール：アセトアルデヒド=9mol：1molの割合で供給した場合、平衡転化率は約5%低下することがわかる。このことからエタノールとアセトアルデヒドを事前に分離し、エタノールのみを1段目反応器に供給することにより、効率的にアセトアルデヒドを得ることができると判明した。また1段目の反応に使用される原料中に含まれるアセトアルデヒドの量を10mol%未満にすれば、高い平衡転化率が達成できることも判明した。

[実施例2]

2段目反応器に供給するエタノール/アセトアルデヒド比

2段目反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの供給割合の影響について検討するため、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ （1.0重量%）触媒0.63g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。

[0038] 反応器に窒素を流しながら360℃まで昇温し、原料ガスとして、mol比で100/0、95/5、90/10、80/20、75/25、70/30、60/40、50/50の割合で混合したエタノールとアセトアルデヒド（計15.

4 N m l / m i n) および窒素 (6. 8 N m l / m i n) を混合して反応器に供給し、圧力を 0. 2 6 M P a G (0. 3 6 M P a) まで昇圧した (W H S  $V = 3 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。反応開始 6 ~ 1 5 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。

[0039] 結果を表 1 に示す。

[0040] [表1]

原料中エタノール供給割合の影響

| Ethanol 供給割合 [mol.%] |             | 100  | 95   | 90   | 80   | 75   | 70   | 60   | 50   |
|----------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| エタノール転化率 [mol.%]     |             | 8.5  | 13.7 | 32.7 | 32.7 | 35.0 | 38.5 | 42.9 | 88.7 |
| アセトアルデヒド転化率 [mol.%]  |             | -    | 49.2 | 67.3 | 79.9 | 82.5 | 84.3 | 80.2 | 93.8 |
| 選択率<br>[C-mol%]      | ブタジエン       | 0.3  | 44.7 | 67.7 | 70.3 | 68.9 | 71.0 | 64.1 | 60.9 |
|                      | ジエチルエーテル    | 56.2 | 30.6 | 10.8 | 7.3  | 5.2  | 3.1  | 1.3  | 0.7  |
|                      | エチレン        | 42.4 | 16.2 | 6.0  | 3.4  | 2.9  | 1.9  | 1.0  | 0.7  |
|                      | ブテン類        | 0.0  | 2.3  | 2.9  | 3.3  | 3.5  | 3.4  | 5.1  | 9.2  |
|                      | ブタノール       | 0.0  | 1.0  | 0.8  | 1.8  | 1.5  | 1.5  | 1.8  | 0.3  |
|                      | C5-C8 炭化水素類 | 0.6  | 2.5  | 7.9  | 9.3  | 12.0 | 13.0 | 18.0 | 21.5 |

[0041] エタノールの供給割合が 6 0 ~ 9 0 mol% の範囲で 1, 3 - ブタジエン選択率が高い結果となった。また、7 0 ~ 8 0 mol% の範囲でさらに高い結果となった。一方、生成物のうちリサイクルをしたとしても原料とならないエチレン、ジエチルエーテル、C5-C8 炭化水素類に関しては、アセトアルデヒドの割合が増えるほど、エチレン、ジエチルエーテルの生成量が少なくなり、C5-C8 炭化水素類の生成量が多くなる結果となった。

[0042] この結果から、2 段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの供給割合は 6 0 ~ 9 0 mol% の範囲が最適であることが明らかとなった。

### [実施例 3]

2 段目反応器において供給する原料中に水素が共存している状態で、水素が共存していない状態と比べてブタジエン収率が保たれるかどうか検討するために  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  (1. 0 重量%) 触媒 0. 6 3 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。

[0043] 反応器に窒素を流しながら360℃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(6.7NmI/min)を混合して反応器に供給し、圧力を0.26MPaGまで昇圧した( $WHSV = 3 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、エタノール/アセトアルデヒド/窒素/水素(mol比) = 56/14/30/0)。

[0044] また、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(4.5NmI/min)、水素(2.3NmI/min)を混合して反応器に供給し、圧力を0.26MPaGまで昇圧した( $WHSV = 3 \text{ g}_{-(\text{EtOH} + \text{AcH})} \cdot \text{g}_{\text{-cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、エタノール/アセトアルデヒド/窒素/水素(mol比) = 56/14/10/20)。

[0045] 各実験において反応開始3～4時間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。

[0046] 結果を表2に示す。

[0047] [表2]

水素共存の影響

|                                                       |             | H <sub>2</sub> なし | H <sub>2</sub> 共存 |
|-------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| エタノール/アセトアルデヒド/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> [mol.%] |             | 56/14/30/0        | 56/14/10/20       |
| エタノール転化率 [mol.%]                                      |             | 26.5              | 23.1              |
| アセトアルデヒド転化率 [mol.%]                                   |             | 76.6              | 78.9              |
| 選択率<br>[C-mol.%]                                      | ブタジエン       | 68.9              | 69.1              |
|                                                       | ジエチルエーテル    | 7.5               | 7.3               |
|                                                       | エチレン        | 3.3               | 3.2               |
|                                                       | ブテン類        | 3.2               | 3.1               |
|                                                       | ブタノール       | 1.8               | 1.8               |
|                                                       | C5-C8 炭化水素類 | 10.7              | 10.9              |

[0048] 原料中に水素が共存している状態と、水素が共存していない状態とでのブタジエン選択率の差は1.0%以内であり、水素が共存してもブタジエン選択率は変わらないことが明らかとなった。

[0049] この結果から、1段目反応器と2段目反応器との間で水素を分離する必要がないことが分かった。

## [実施例 4]

2 段目反応器において供給する原料中に水が共存している状態で、水が共存していない状態と比べてブタジエン収率が保たれるかどうか検討するために、 $ZrO_2/SiO_2$  (1.0 重量%) 触媒 0.63 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。

[0050] 反応器に窒素を流しながら 360℃ まで昇温し、原料ガスとしてエタノール (12.3 Nm l / m i n) とアセトアルデヒド (3.1 Nm l / m i n) および窒素 (6.7 Nm l / m i n) を混合して反応器に供給し、圧力を 0.26 MP a G まで昇圧した ( $WHSV = 3 \text{ g}_{-(EtOH + AcH)} \cdot \text{g}_{-cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、エタノール/アセトアルデヒド/窒素/水(mol比) = 56/14/30/0)。

[0051] また反応器に窒素を流しながら 360℃ まで昇温し、原料ガスとしてエタノール (12.3 Nm l / m i n) とアセトアルデヒド (3.1 Nm l / m i n) および窒素 (5.7 Nm l / m i n)、水 (1.1 Nm l / m i n) を混合して反応器に供給し、圧力を 0.26 MP a G まで昇圧した ( $WHSV = 3 \text{ g}_{-(EtOH + AcH)} \cdot \text{g}_{-cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、エタノール/アセトアルデヒド/窒素/水(mol比) = 56/14/25/5)。各実験において反応開始 3～4 時間後の反応器出口ガス組成における生成物の選択率をガスクロマトグラフにより求めた。結果を表 3 に示す。

[0052] [表3]

水共存の影響

|                                 |             | 水なし        | 水共存        |
|---------------------------------|-------------|------------|------------|
| エタノール/アセトアルデヒド/水/ $N_2$ [mol.%] |             | 56/14/30/0 | 56/14/25/5 |
| エタノール転化率 [mol.%]                |             | 26.5       | 25.0       |
| アセトアルデヒド転化率 [mol.%]             |             | 76.6       | 76.9       |
| 選択率<br>[C-mol.%]                | ブタジエン       | 68.9       | 69.1       |
|                                 | ジエチルエーテル    | 7.5        | 8.3        |
|                                 | エチレン        | 3.3        | 3.6        |
|                                 | ブテン類        | 3.2        | 3.3        |
|                                 | ブタノール       | 1.8        | 2.7        |
|                                 | C5-C8 炭化水素類 | 10.7       | 8.7        |

[0053] 原料中に水が共存している状態と、水が共存していない状態とでのブタジエン収率の差は1.0%以内であり、水が共存してもブタジエン選択率は変わらないことが明らかとなった。

[0054] この結果から、1段目反応器と2段目反応器との間で水を分離する必要がなく、リサイクルされる原料に水が含まれていても構わないことが分かった。

### 符号の説明

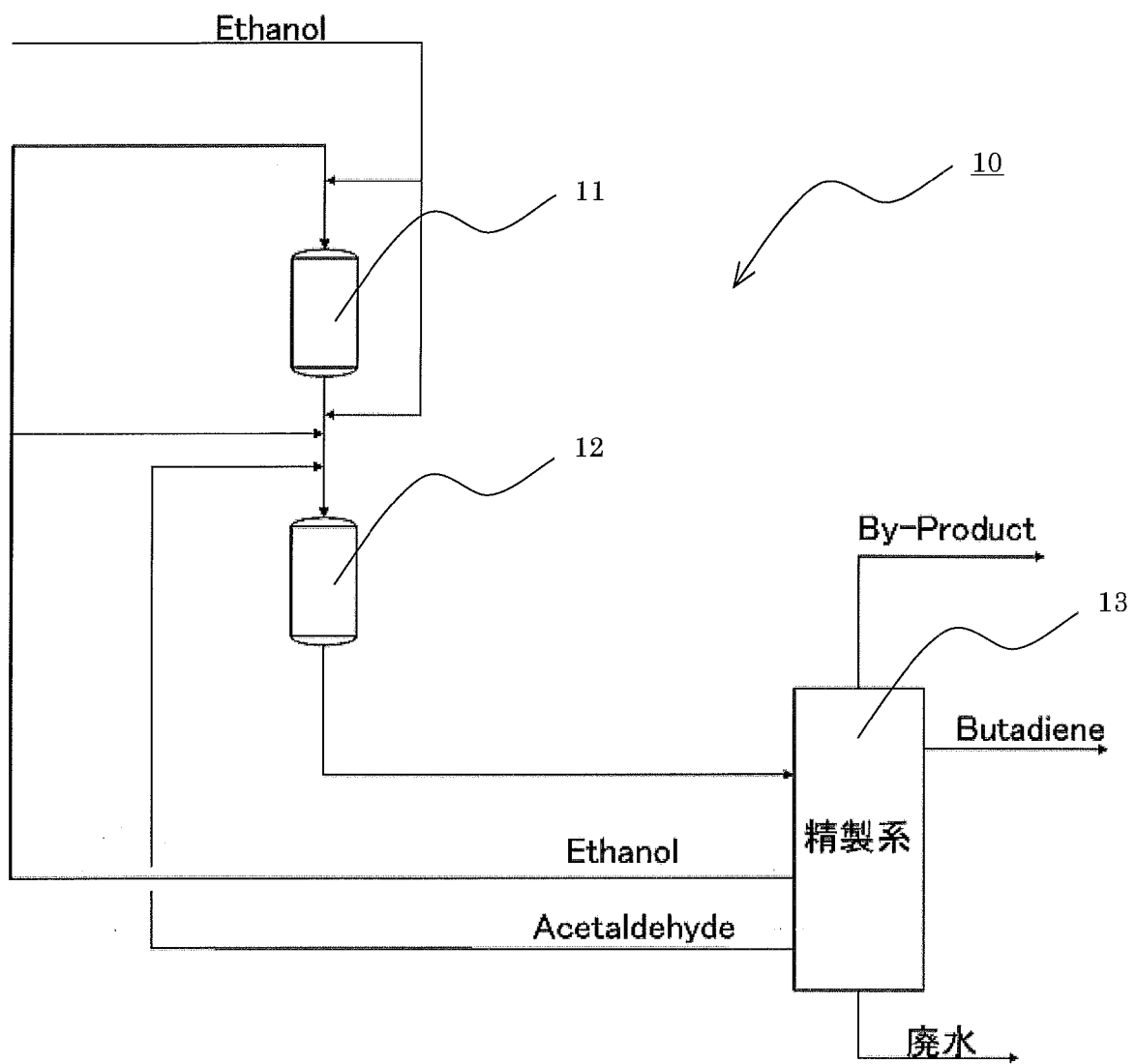
- [0055] 10・・・製造装置  
11・・・1段目反応器  
12・・・2段目反応器  
13・・・分離精製器

## 請求の範囲

- [請求項1]           2 段の反応器を用いて、以下の反応式に示されるように 1 段目でエタノールを脱水素してアセトアルデヒドを合成したのち、2 段目でエタノールとアセトアルデヒドとから 1, 3-ブタジエンを合成するに際し、
- 2 段目の反応器に供給するエタノールとアセトアルデヒドの合計の内、エタノールの供給割合を 60～90mol%の範囲とすることを特徴とする 1, 3-ブタジエンの製造方法。
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$    (1 段目)
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$    (2 段目)
- [請求項2]           生成物から、未反応のエタノールとアセトアルデヒドを分離して別々にリサイクルを行うことを特徴とする請求項 1 に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項3]           分離したエタノールは 1 段目の反応器に供給し、アセトアルデヒドは 2 段目の反応器に供給することを特徴とする請求項 2 に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項4]           エタノール原料の供給を、2 段目の反応器に行う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]           エタノール原料の供給を 1 段目および 2 段目の反応器に行い、分離したエタノールの供給を 1 段目の反応器に行うことを特徴とする請求項 1 に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項6]           エタノール原料の供給を 1 段目および 2 段目の反応器に行い、分離したエタノールの供給を 2 段目の反応器に行うことを特徴とする請求項 1 に記載の 1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項7]           リサイクルするエタノール中のアセトアルデヒドの含有率が 10mol%以下であることを特徴とする請求項 2～6 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]           上述したプロセスに関し、1 段目、2 段目の反応器の間において成

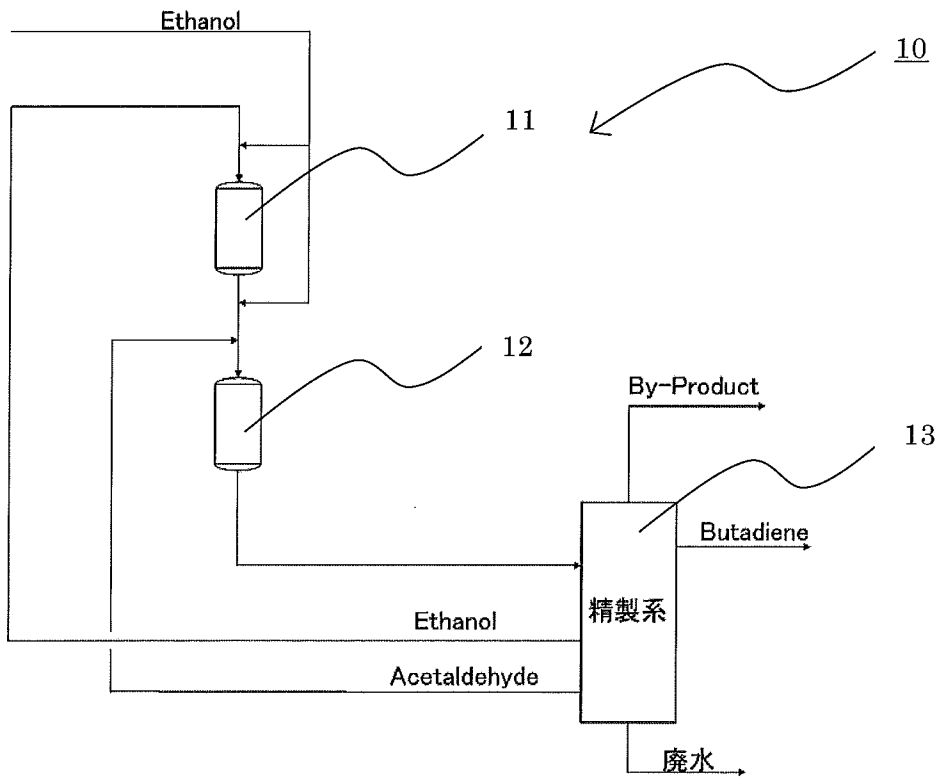
分分離を行わないことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の  
1, 3-ブタジエンの製造方法。

[図1]

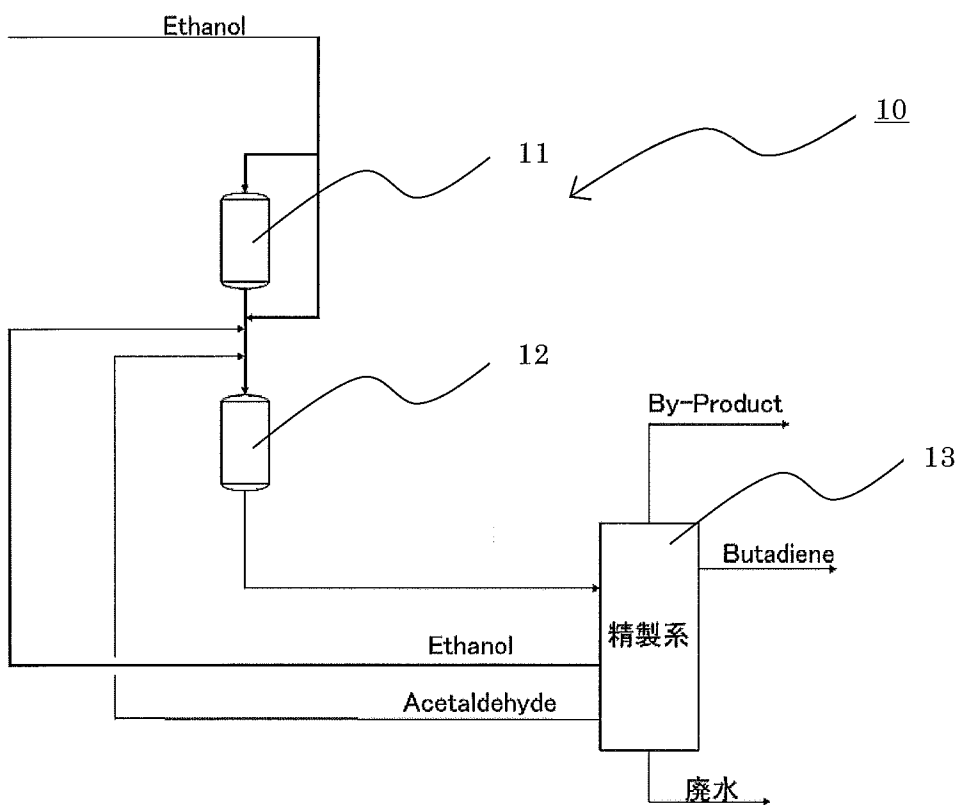


[図2]

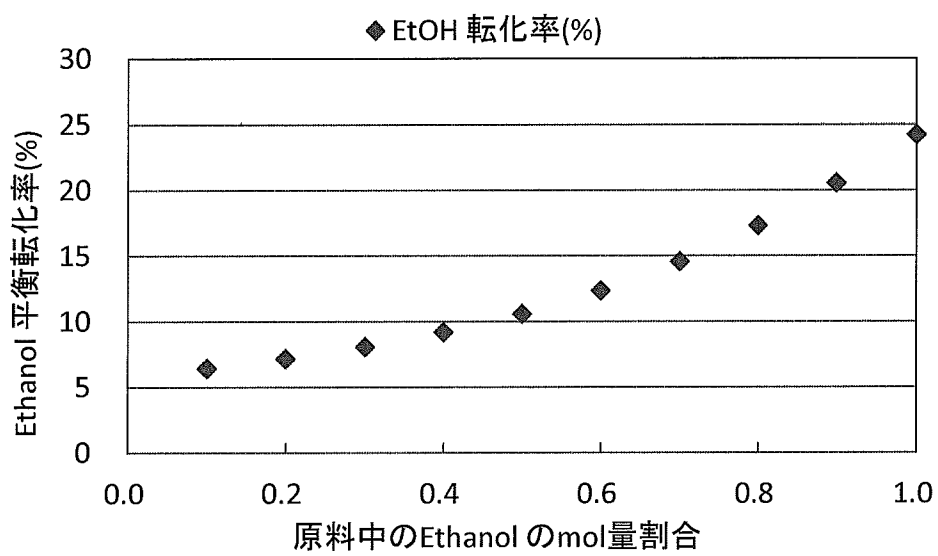
(a)



(b)



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086235

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C1/207(2006.01)i, C07C11/167(2006.01)i

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)

C07C1/207, C07C11/167

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/CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2013/125389 A1 (Daicel Corp.),                                                                                                                                                                             | 1-8                   |
| Y         | 29 August 2013 (29.08.2013),<br>claim 8; paragraphs [0019] to [0022], [0042] to [0046], [0113], [0116], [0119]<br>(Family: none)                                                                              | 1-8                   |
| Y         | JP 2012-153654 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.),<br>16 August 2012 (16.08.2012),<br>claim 14; paragraphs [0057], [0094]<br>& US 2013/0090445 A1<br>paragraphs [0110], [0155]; claim 14<br>& EP 2543654 A1 | 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

23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report

08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/086235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2013-535465 A (Obshchestvo S Ogranichennoy Otvetstvennostju "Unisit"),<br>12 September 2013 (12.09.2013),<br>claim 5; paragraph [0004]<br>& US 2013/0123554 A1<br>paragraph [0004]; claim 5<br>& EP 2598465 A1 | 1-8                   |
| Y         | JP 2014-210755 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>13 November 2014 (13.11.2014),<br>paragraph [0017]<br>(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. C07C1/207 (2006.01) i, C07C11/167 (2006.01) i

## 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. C07C1/207, C07C11/167

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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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/CASREACT (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               | WO 2013/125389 A1 (株式会社ダイセル) 2013.08.29, 請求項8、段落【0019】～【0022】、【0042】～【0046】、【0113】、【0116】、【0119】 (ファミリーなし)                   | 1-8            |
| Y               |                                                                                                                              | 1-8            |
| Y               | JP 2012-153654 A (住友ゴム工業株式会社) 2012.08.16, 請求項14、段落【0057】、【0094】 & US 2013/0090445 A1 (段落【0110】、【0155】、請求項14) & EP 2543654 A1 | 1-8            |
| Y               | JP 2013-535465 A (オブシュチェスティヴォ エス オグラニチェ                                                                                      | 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

23.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

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100-8915

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)

品川 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3554

| 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*        | 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 |
| Y                     | <p>ノイ オトヴェツヴェノスユ ” ユニジット” ) 2013.09.12, 請求項 5、段落【0004】 &amp; US 2013/0123554 A1 (段落 [0004]、請求項 5) &amp; EP 2598465 A1</p> <p>JP 2014-210755 A (昭和電工株式会社) 2014.11.13, 段落【0017】 (ファミリーなし)</p> | 1-8            |