

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-225780

(P2005-225780A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 27/00	C O 7 C 27/00	4 H O O 6
C07C 29/04	C O 7 C 29/04	4 H O 3 9
C07C 31/12	C O 7 C 31/12	
C07C 45/27	C O 7 C 45/27	
C07C 49/10	C O 7 C 49/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-33984 (P2004-33984)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成16年2月10日 (2004.2.10)	(72) 発明者	角田 隆 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成 ケミカルズ株式会社内
		(72) 発明者	赤岸 賢治 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
		(72) 発明者	渡部 敦司 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成 ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコール及び／又はケトンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気相で酸化物触媒を用い、高選択率を維持しながら、反応プロセスを安定に運転できるアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンの製造方法の提供。

【解決手段】 モリブデン及びスズの酸化物を含有する酸化物触媒を用い、流動床方式で反応を行う際に、 $M o / (S n + M o)$ が $0 < X < 0.50$ の範囲の触媒を用いる。

【選択図】 選択図なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水蒸気の存在下、少なくとも 1 種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び / 又はケトンを製造する方法であって、(a) 及び (b) の要件を満たすことを特徴とする上記アルコール及び / 又はケトンの製造方法。

(a) 該酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X \{ Mo / (Sn + Mo)$; ここで Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 < X < 0.50$ の範囲であり、
(b) 該反応を流動床反応方式で行なう。

10

【請求項 2】

前記反応によって得られた反応混合物から未反応のアルケン、アルコール及び / 又はケトンを回収し、未反応のアルケンは原料の一部としてリサイクルすること特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応を、流動床反応器と再生器間を循環させる方式で行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X \{ Mo / (Sn + Mo)$; ここで Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0.01 < X < 0.24$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 5】

前記アルケンが、1 - ブテン及び / 又は 2 - ブテンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記反応を、分子状酸素を供給しない条件で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、水蒸気の存在下、酸化物触媒を用いて、気相でアルケンから対応するアルコール及び / 又はケトンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水蒸気の存在下、気相反応によりアルケンから対応するアルコール及び / 又はケトンを製造する例としては、例えば、プロピレンからのアセトンの製造、1 - ブテン又は 2 - ブテンからのメチルエチルケトン (MEK) の製造、シクロヘキセンからのシロヘキサノンの製造、イソブテンからの tert - ブタノールの製造等が挙げられる。これらの生成物はいずれも化学出発原料や溶剤として工業上極めて重要な化学物質である。

40

上記の反応の従来技術には、主として、パラジウム化合物等の貴金属触媒を用いるワッカー型の反応と、モリブデン、タングステン、スズ、コバルト等の非貴金属の複合酸化物触媒を用いる反応が挙げられる。

【0003】

前者のワッカー型反応の例としては、パラジウム及び / 又はパラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を用いて、オレフィン、酸素、水蒸気の存在下でカルボニル化合物を製造する方法がある (例えば、特許文献 1 参照。)。

特許文献 1 の実施例には塩化パラジウムと塩化銅をシリカに担持した触媒を用いて、1 - ブテンから MEK を製造する記載がある。

他に塩化物を触媒に用いない例として、オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素又は酸素

50

含有気体によって気相酸化してアセトアルデヒド又はケトン類を製造するに際し、触媒としてパラジウム塩及びバナジル塩を活性炭に担持させた触媒を使用する方法がある（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0004】

特許文献 2 の実施例には硫酸パラジウムと硫酸バナジルを活性炭に担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトン製造する記載がある。

しかしながら、これらの触媒は非常に高価な貴金属を用いる上、本発明者らの追試によれば、両触媒共に短時間で活性劣化が認められた。

一方、貴金属触媒を用いない後者の例としては、モリブデン酸化物と均一に担体に分布した微粒なスズ酸化物とから成る触媒を用いて、オレフィンと酸素とを水蒸気の存在下で反応する方法がある（例えば、特許文献 3 参照。）。

特許文献 3 の実施例には二酸化スズと三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトン製造する記載がある。

【0005】

また、類似の触媒を用いた例として、酸化モリブデン、酸化スズ、特定量のアルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属を担体に担持させた触媒を用いて、オレフィンと蒸気との混合物を反応させる方法がある。（例えば、特許文献 4 参照。）

特許文献 4 の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデン、ナトリウムをシリカに担持した触媒を用いて、トランスブテンから MEK を製造する記載がある。

他に、類似の触媒を用い、反応原料中に酸素を少量含むオレフィンと水蒸気からなるガスと、酸素を多量に含むガスとを交互に触媒に接触させる方法がある。（例えば、特許文献 5 参照。）。

【0006】

特許文献 5 の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、n-ブテンから MEK を製造する記載がある。

しかしながら、これらは多くの場合固定床反応で実施されており、流動床反応に最適化された触媒についての開示はない。

【特許文献 1】特開昭 49 - 72209 号公報

【特許文献 2】特開昭 59 - 163335 号公報

【特許文献 3】特公昭 47 - 8046 号公報

【特許文献 4】特開昭 49 - 61112 号公報

【特許文献 5】特公昭 49 - 34652 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、水蒸気の存在下に、酸化物触媒を用いて、気相でアルケンから対応するアルコール及び / 又はケトン製造する反応において、該反応を流動床方式で行う際に、流動性の良好な触媒を用いることで、安定に高活性、高選択性で目的生成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(a) 特定範囲のモリブデンとスズの原子比の触媒を用い、(b) 該反応を流動床反応方式で実施することが、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記に示された製造方法に関する。

(1) 水蒸気の存在下、少なくとも 1 種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び / 又はケトン製造する方法であって、(a) 及び (b) の要件を満たすことを特徴とする上記アルコール及び / 又はケトンの製造方法。

(a) 該酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比

10

20

30

40

50

$X \{ M_o / (S_n + M_o)$; ここで M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 < X < 0.50$ の範囲であり、(b) 該反応を流動床反応方式で行なう。

【0009】

(2) 前記反応によって得られた反応混合物から未反応のアルケン、アルコール及び/又はケトンを回収し、未反応のアルケン原料の一部としてリサイクルすること特徴とする(1)に記載の方法。

(3) 前記反応を、流動床反応器と再生器間を循環させる方式で行うことを特徴とする(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X \{ M_o / (S_n + M_o)$; ここで M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0.01 < X < 0.24$ の範囲であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

(5) 前記アルケンが、1-ブテン及び/又は2-ブテンであることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の方法。

(6) 前記反応を、分子状酸素を供給しない条件で行うことを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の方法。

【発明の効果】

【0010】

この製造方法によれば、目的物質の高選択率を維持しながら、反応プロセスを安定に運転できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる触媒は、モリブデン及びスズの酸化物を含有する触媒である。

これらの酸化物は、モリブデンとスズの酸化物を機械的混合及び/又は複合酸化物として用いることにより、触媒活性や目的生成物の選択率を向上させる効果があり好ましい。また、触媒活性や目的生成物の選択率の更なる向上のために、他元素の酸化物を添加することもできる。周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第11族、第14族、第15族に属する元素が好ましく、より好ましくは、第4族元素がチタン、ジルコニウムであり、第5族元素がバナジウム、ニオブであり、第6族元素がタングステン、クロムであり、第8族元素が鉄であり、第9族元素がコバルトであり、第10族元素がニッケルであり、第11族元素が銅であり、第14族元素が鉛であり、第15族元素がビスマス、アンチモン、リンである。ここで云う周期律表とは、化学便覧基礎編I改訂4版(日本化学会編、丸善、1993年)I-56頁記載の18族型元素周期律表のことである。微量であれば、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属やマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物を更に添加しても良い。

【0012】

また、これらの酸化物は適切な担体に担持して用いることがより好ましい。担体としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、ジルコニア、シリカジルコニア等の無機酸化物が好ましく、特に好ましくはシリカである。更に、触媒の機械的強度を増すためにカオリン、タルク等の粘土を添加しても良い。

該酸化物触媒のモリブデンとスズの原子比 $X \{ M_o / (S_n + M_o)$; ここで M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} は、触媒活性の点から0以上、また触媒の流動性の点から0.50未満の範囲であり、より好ましくは $0.01 < X < 0.24$ の範囲であり、より更に好ましくは $0.05 < X < 0.24$ の範囲であり、特に好ましくは $0.08 < X < 0.15$ の範囲である。

【0013】

実際の流動床反応プロセスでは、運転の安定性の面から触媒の流動性は非常に重要な因

10

20

30

40

50

子である。流動性が悪い触媒は、配管内での触媒の閉塞や原料ガスの片流れを引き起こす原因になる。

特に、後述する触媒を流動床反応器と再生器間で循環させる方式で反応を行う場合には、安定した運転を行うための不可欠な要因である。

以下、本発明に用いる酸化物触媒の調製方法について詳細に述べる。

触媒調製は、主に1)触媒原料溶液の調製工程、2)原料溶液の乾燥工程及び触媒前駆体の焼成工程から成る。

【0014】

1)触媒原料溶液の調製工程

触媒の活性種であるモリブデン及びスズの酸化物(以降、用語「酸化物」は複合酸化物も包含するものとする。)を形成する原料の化学的形態に特に制限はない。好ましくは、200~1000において酸化物を形成する塩、化合物を用いる。例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩、塩化物、水酸化物等である。また、市販の酸化物をそのまま用いることもできる。

通常、原料の1種以上を水又は適切な溶媒に、20~80で十分に溶解させる。この時該原料の溶解度を高めるため、溶液の液性を酸性又はアルカリ性に制御しても良い。難溶性の場合は過酸化水素等を添加する場合もある。

原料溶液はそのまま乾燥しても良いが、先述の様に適切な担体に担持させるべく、担体成分を含有する粉末、溶液、ゾル、ゲル等と十分混合することが好ましい。

この時、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等を酸化物原料として用いる場合には、後の焼成工程で腐食性ガスが発生するために、アンモニア水を添加し水酸化物に変換することが好ましい。更に粘度等を調節するために、該混合液の液性を酸性やアルカリ性に調整しても良い。

【0015】

2)触媒原料溶液の乾燥工程・触媒前駆体の焼成工程

この工程は、上記触媒原料溶液(以降、用語「触媒原料溶液」は担体成分を含む場合も包含するものとする。)から乾燥により溶媒を除去し触媒前駆体を得、その後焼成等の処理をして酸化物触媒に変換する工程より成る。

触媒原料溶液の乾燥方法に特に制限はない。真空乾燥や加熱したプレートに触媒原料溶液を吹き付けて乾燥できる。乾燥粉末は公知の造粒法を用いて球形に造粒される。工業的には乾燥と成形を同時にできるスプレードライヤー(熱風乾燥機)による乾燥が好ましい。スプレードライヤーとは乾燥室、原料液噴霧部、熱風吸気・排気部、乾燥粉末回収部からなる熱風乾燥器のことであり、好ましい噴霧乾燥条件は、該触媒原料溶液をポンプを用いて供給し、ロータリーアトマイザー(遠心式噴霧器)、加圧ノズル、二流体ノズル(ガス式噴霧器)等により乾燥室内に噴霧する。噴霧された該触媒原料溶液の液滴は、入口温度150~500に制御された熱風と向流または並流に接触され溶媒を蒸発し、乾燥粉末として回収される。

【0016】

この様にして得た乾燥触媒前駆体を焼成する方法に特に制限はない。好ましくは、電気炉中で窒素等の不活性ガス及び/又は酸素含有ガスの流通下、400~1000で0.5~48時間焼成する。

更に、モリブデンの分散性を良くするために、焼成前又は後に水蒸気で150~500で0.5~48時間処理しても良い。

後述の様に、本発明の反応は、流動床反応形式で実施されるので、触媒原料溶液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、成形された触媒前駆体を得、酸素含有ガスを流通させながら500~800で1~24時間焼成する方法が特に好ましい。

【0017】

次に、本発明の方法につき述べる。

本発明の方法とは、水蒸気の存在下、気相でアルケンを含有する原料を酸化物触媒と接触させて反応を行い、該アルケンから対応するアルコール及び/又はケトンを製造する反

10

20

30

40

50

応である。

反応の機構は明確ではないが、本発明者らは、まずアルケンと水蒸気との水和反応によりアルコールを生成し、次に生成したアルコールと気相の分子状酸素又は固相酸素（すなわち、酸化物触媒の格子酸素）とが酸化的脱水素反応を起こして、ケトンを生成するものと推定している。

【0018】

反応原料に含有されるアルケンは、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び/又はトランス）、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロオクテン等が挙げられる。更に好ましくはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び/又はトランス）、シクロヘキセンであり、特に好ましくは1-ブテン、2-ブテン（シス及び/又はトランス）である。これらは単独で用いても良いが、2種以上を混合して用いることもできる。

10

反応原料には窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス等の反応に不活性なガスを希釈ガス、キャリアーガスとして混合、同伴させても良い。

【0019】

アルケンに対する水蒸気量は、アルケン1モルに対し、反応速度の点から0.05以上、また効果の点から10.0モル以下であり、より好ましくは0.2~5.0モルであり、特に好ましくは0.5~2.0モルである。

また、反応原料には酸素は存在させても良いし、存在させなくても良い。前記の様に本発明者らは、酸素を気相に存在させない場合には、酸化物触媒の格子酸素が反応の酸素源に使用されるものと推定している。

20

アルケンに対する酸素量は、アルケン1モルに対し、好ましくは0.0~0.5モルであり、特に好ましくは0.0~0.3モルである。酸素が多くなると選択性が低下する傾向がある。0.0とは、分子状酸素を供給せず、酸化物触媒の格子酸素を反応に用いる場合である。この分子状酸素を供給しない場合が最も好ましい。

【0020】

アルケンの触媒に対する供給量（重量空間速度（WHSV））に特に制限はない。好ましくは、 $0.01 \sim 10 \text{ Hr}^{-1}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ である。特に好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ Hr}^{-1}$ である。

30

重量空間速度（WHSV）は以下の式で定義される。

$$\text{WHSV} (\text{Hr}^{-1}) = \text{アルケン供給量} (\text{Kg} / \text{Hr}) / \text{触媒量} (\text{Kg})$$

反応温度は原料により好ましい範囲が異なるが、一般には $130 \sim 500$ が好ましい。より好ましくは、 $200 \sim 450$ であり、特に好ましくは、 $230 \sim 350$ である。反応圧力には特に制限はない。好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ MPa}$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ MPa}$ であり、更に好ましくは $0.03 \sim 0.5 \text{ MPa}$ であり、特に好ましくは $0.05 \sim 0.3 \text{ MPa}$ である。

【0021】

本発明の方法に用いられる反応方式は、流動床反応方式である。特に好ましくは、該流動床反応に供した触媒を、再生器に連続的又は間欠的に抜き出し、酸素含有雰囲気下で再生した後、該触媒の全部又は一部を連続的又は間欠的に流動床反応器に戻す操作を繰り返す、いわゆる触媒循環方式の流動床反応である。

40

図1に流動床反応器と触媒再生器との概略図を示す。

触媒循環量は転化率が一定になる様に決定する。

触媒再生は、触媒再生に必要な温度、時間で酸素ガス含有雰囲気下に再生処理を行う。特に、アルケンから対応するアルコール及び/又はケトンを製造する反応を分子状酸素の存在しない条件又は極めて分子状酸素が少ない条件で行う場合には、酸化物触媒の格子酸素が酸素源として使用されるため、触媒再生時に格子酸素も同時に補充できるため好ましい。

【0022】

50

以上の様な反応により得られたアルコール及び/又はケトンを含む反応混合物から、冷却、蒸留、抽出等の公知の回収、分離、精製操作により、アルコール及び/又はケトンを回収できる。未反応のアルケンについては反応混合物から分離後、必要に応じてリサイクルして反応原料の一部として利用できる。

例えば、1-ブテン及び/又は2-ブテンからMEKを製造する場合には、反応混合物を冷却し、MEKと水蒸気を凝縮させる。これを気液分離した後、凝縮液からMEKを回収する。MEKを回収した後の酢酸等の副生物を含む回収水の全部又は一部は、再度水蒸気として反応器にリサイクルする。凝縮しなかったガス相は圧縮・冷却により、気相に同伴したMEKを液化・回収するとともに、未反応の1-ブテン及び/又は2-ブテンは必要に応じて炭酸ガス等の軽質ガスを分離し、全量または一部を再度反応器にリサイクルする。

10

【実施例】

【0023】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下に使用した分析装置と分析条件を記す。

(反応ガス分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-17A、キャピラリーカラムSPB-1(0.25×60m)、INJ温度250、FID温度250、カラム温度40×10min、5/min昇温、200×8min保持

20

(反応ガス中二酸化炭素、一酸化炭素分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-8A、充填カラムPorapakQ(3×2m)及びMS-5A(3×3m)の並列カラム、INJ温度70、TCD温度70、カラム温度70保持

(触媒化学組成分析)

EPMA(Scanning Electron Microanalyzer)日立製作所製X-650

【0024】

[参考例1](触媒Aの調製)

塩化第二スズ5水塩9380gを純水60Lに溶解し、シリカ微粉末(商品名:日本アエロジル株式会社製アエロジル200V)3040gを添加し、500rpmで攪拌しながら、8質量%アンモニア水をpHが5~7になるまで添加し、シリカとスズ水酸化物との白色沈殿を得た。この白色沈殿をろ過後、純水で十分洗浄した。このケーキにモリブデン酸アンモニウム660gを純水12.7Lに溶解した水溶液を添加し、均一なスラリーとした後、濃硝酸を添加し、スラリーのpHを2~4とした。このスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥し球形の成形体粉末を得た。得られた成形体粉末を電気炉中で空気雰囲気において650で1時間焼成した。この触媒Aの組成をEPMA組成分析装置にて分析したところ、SnO₂51質量%、MoO₃7%質量%、SiO₂42質量%であった。この触媒AのMo/(Sn+Mo)原子比は0.13であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。触媒Aの電子顕微鏡写真を図2に示す。

30

40

【0025】

[参考例2](触媒Bの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Bを調製した。この触媒Bの組成は、SnO₂48質量%、MoO₃11%質量%、SiO₂41質量%であった。この触媒BのMo/(Sn+Mo)原子比は0.19であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0026】

[参考例3](触媒Cの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Cを調製した。この触媒Cの組成は、S

50

n O₂ 65質量%、M o O₃ 5%質量%、S i O₂ 30質量%であった。この触媒CのM o / (S n + M o) 原子比は0.07であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0027】

[参考例4] (触媒Dの調製)

参考例1とほぼ同様な方法で触媒Dを調製した。この触媒Dの組成は、S n O₂ 31質量%、M o O₃ 30%質量%、S i O₂ 39質量%であった。この触媒DのM o / (S n + M o) 原子比は0.50であり、成形粉末が塊を作り焼成が均一にできなかった。電子顕微鏡による観察で、M o O₃ 結晶の成形体表面への析出が見られた。

【0028】

[参考例4] (触媒Eの調製)

参考例1とほぼ同様な方法で触媒Dを調製した。この触媒Eの組成は、S n O₂ 25質量%、M o O₃ 36%質量%、S i O₂ 39質量%であった。この触媒DのM o / (S n + M o) 原子比は0.60であり、成形粉末が塊を作り焼成が均一にできなかった。電子顕微鏡による観察で、M o O₃ 結晶の成形体表面への析出が見られた。触媒Eの電子顕微鏡写真を図3に示す。

このことから流動床触媒としては、M o / (S n + M o) は0.50未満が好ましい。

【0029】

[実施例1]

図1に示す様な流動床反応器と触媒再生器からなる反応装置に触媒Aを充填し、触媒Aを反応器と再生器間で循環させながら、反応及び触媒再生を連続的に行う触媒循環方式で流動床反応を実施した。反応器には、1-ブテン/水蒸気/N₂ = 20/40/40(容量比)の割合の原料を反応器の触媒量に対し、重量空間速度(WHSV) = 0.2で供給した。反応温度は250であった。再生器には空気とN₂の混合ガスを供給した。上記反応を約10時間連続した結果の一部を表1に示す。

以下に定義を示す。全て炭素基準で示す。

1-ブテン及び/又は2-ブテンの転化率 = $(F - L) / F \times 100$

各成分の選択率(mol%) = $P / (F - L) \times 100$

F: フィードした1-ブテン及び/又は2-ブテン量(Cmol)

L: 未反応の1-ブテン及び/又は2-ブテン量(Cmol)

P: 生成した各成分量(Cmol)

1-ブテンの異性化反応の生成物である2-ブテンは原料として再使用できるため、未反応物として扱った。

表中の副成物とは、CO₂、CO、アセトン、酢酸、ブチルアルコール、炭素数5以上のオリゴマー等である。

【0030】

[比較例1]

触媒E(本発明のM o / (S n + M o) の範囲外)を用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約10時間連続した結果の一部を表1に示す。

実施例1と比較例1の比較から、M o / (S n + M o) が $0 < X < 0.50$ の良好な流動性の触媒を用いることにより、目的物質を高選択率で、安定に製造できることが判る。

【0031】

[実施例2]

触媒Bを用いた以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約10時間連続した結果の一部を表1に示す。

【0032】

[実施例3]

触媒Cを用い、WHSVを0.1に変更した以外は実施例1とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約10時間連続した結果の一部を表1に示す

10

20

30

40

50

ほかに触媒 A を用いて、原料のアルケンを 1 - ブテンからプロピレン、シクロヘキセンに変更して実施例と同様な反応を行っても、 $Mo / (Sn + Mo)$ が $0 < X < 0.50$ の良好な流動性の触媒を用いた場合は、目的物質を高選択率で、安定に製造できることを認めた。

【0033】

【表 1】

	触媒	触媒組成 $Mo / (Sn + Mo)$ (原子比)	WHSV (Hr^{-1})	O_2 /アルケン (モル比)	水蒸気 /アルケン (モル比)	反応時間	転化率 (%)	MEK 選択率 (%)
実施例1	A	0.13	0.2	0.0	2.0	1Hr	14.9	94.0
						3Hr	16.0	94.5
						6Hr	15.8	94.5
比較例1	E	0.60	0.2	0.0	2.0	1Hr	11.2	87.0
						3Hr	12.2	85.7
						6Hr	9.9	86.4
実施例2	B	0.19	0.2	0.0	2.0	1Hr	14.7	94.4
						3Hr	16.0	94.0
実施例3	C	0.07	0.1	0.0	2.0	1Hr	18.5	93.0
						3Hr	20.1	92.5

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明の製造方法は、気相で水蒸気の存在下に酸化物触媒を用いて、アルケンから対応

50

するアルコール及び/又はケトンを製造する場合に、目的物質を高選択率で、かつ反応プロセスを安定に運転できる効果があり、上記の製造方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の反応を触媒循環方式による流動床反応で行った場合の反応器、再生器の概略図である。

【図2】実施例1で用いた $Mo / (Sn + Mo) = 0.13$ の触媒Aの電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で用いた $Mo / (Sn + Mo) = 0.60$ の触媒Eの電子顕微鏡写真である。

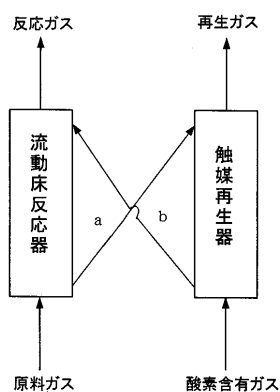
10

【符号の説明】

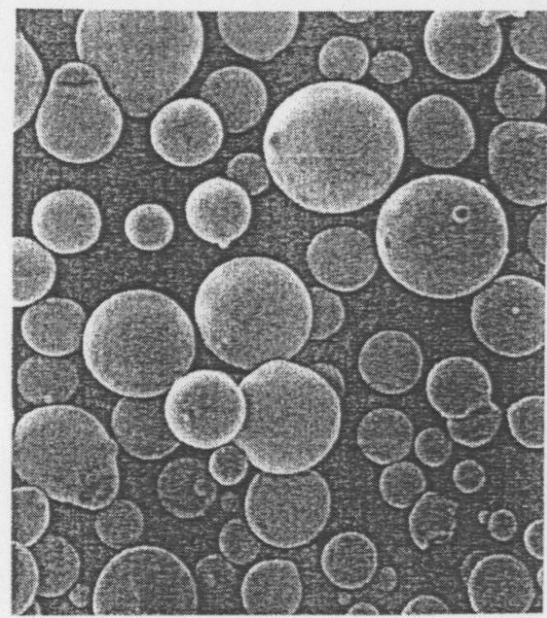
【0036】

- a 触媒抽出ライン
- b 触媒リサイクルライン

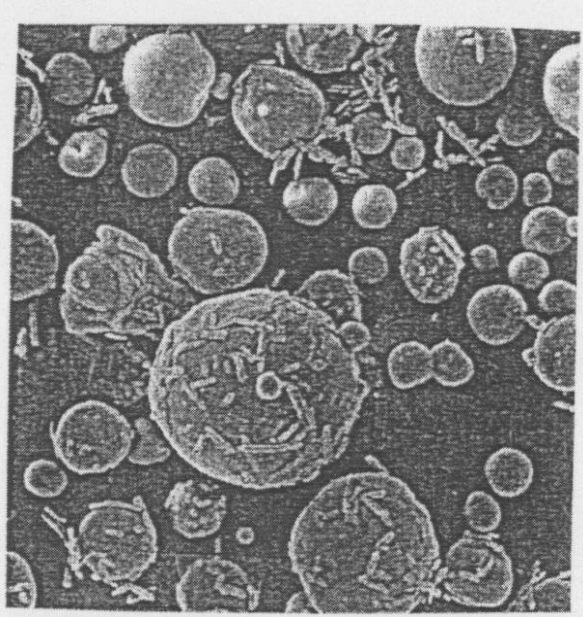
【図1】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

// C 0 7 B 61/00

C 0 7 B 61/00 3 0 0

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 AC44 BA11 BA14 BA30 BA55 BA84 BB61 BB62
BC32 BD33 BD36 BD52 BE60 BS10
4H039 CA60 CA62 CC30 CF20 CG10