

(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 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140264 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/887 (2006.01) *C07C 5/48* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056415
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (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 2015-041831 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
特願 2015-041832 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
特願 2015-041833 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中澤 佑太(NAKAZAWA Yuuta); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡 2 3 0 0 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 奥村 成喜(OKUMURA Shigeki); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡 2 3 0 0 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 元村 大樹(MOTOMURA Hiroki); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡 2 3 0 0 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 西沢 文吾(NISHIZAWA Bungo); 〒7570002 山口県山陽小野田市大字郡 2 3 0 0 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP). 中山 幸治(NAKAYAMA Koji); 〒

7570002 山口県山陽小野田市大字郡 2 3 0 0 日本化薬株式会社 厚狭工場内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人川口国際特許事務所(KAWAGUTI & PARTNERS); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町 7 番 1 号 上智紀尾井坂ビル 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: CONJUGATED-DIOLEFIN-PRODUCING CATALYST, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 共役ジオレフィン製造用触媒と、その製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a catalyst which is capable of inhibiting the formation of a coke-like substance and improving long-term reaction stability in a reaction which produces, by way of catalytic oxidative dehydrogenation, a conjugated diolefin from a mixed gas including molecular oxygen and a monoolefin having four or more carbon atoms; and a production method for said catalyst. [Solution] A composite metal oxide catalyst, which is for producing, by way of a gas-phase catalytic oxidative dehydrogenation reaction, a conjugated diolefin from a mixed gas including molecular oxygen and a monoolefin having four or more carbon atoms, has a solid acid content of 35-172 $\mu\text{mol/g}$, and includes molybdenum (Mo), bismuth (Bi), and an alkali metal (AM). The molar ratio Bi/AM of the alkali metal to bismuth is at least 3.4, but not more than 11.0.

(57) 要約: 【課題】 炭素原子数 4 以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素により共役ジオレフィンを製造する反応において、コーク状物質の生成を抑制し反応の長期安定性を改善できる触媒とその製造方法を提供する。【解決手段】 炭素原子数 4 以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから気相接触酸化的脱水素反応により共役ジオレフィンを製造するための複合金属酸化物触媒であって、固体酸量が 35～172 $\mu\text{mol/g}$ であり、かつ、モリブデン (Mo)、ビスマス (Bi) およびアルカリ金属 (AM) を含有し、ビスマスに対するアルカリ金属のモル比 Bi/AM が 3.4 以上 11.0 以下である複合金属酸化物触媒。

WO 2016/140264 A1

明 細 書

発明の名称： 共役ジオレフィン製造用触媒と、その製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを製造する複合金属酸化物触媒（以降、触媒とも記載する）とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、合成ゴム等の原料であるブタジエンは、工業的にはナフサ留分の熱分解および抽出により製造されているが、近年、今後市場への供給が不安定になることが懸念されており、新たなブタジエンの製造方法が求められている。そこで、*n*-ブテンと分子状酸素を含む混合ガスから、触媒の存在下で *n*-ブテンを酸化脱水素する方法が注目されている。しかし、反応生成物および／または反応副生成物によるコーク状物質が触媒表面、イナーート物質、反応管内や後工程設備内に析出または付着することによって、工業プラントにおいて反応ガスの流通の阻害、反応管の閉塞やそれらに伴うプラントのシャットダウンや収率の低下等のさまざまなトラブルを引き起こすことが懸念される。前記トラブルを回避する目的で、工業プラントでは一般的に閉塞が生じる前に反応を中止し反応浴温度の昇温等により前記コーク状物質を燃焼除去する再生処理を行うが、定常運転である反応を中止して再生処理を行うことは工業プラントにおける経済性の悪化につながるため、前記コーク状物質の生成は可能な限り抑制されることが望まれる。ここで、前記コーク状物質の抑制を目的に、以下に示すような触媒組成や反応条件等の改良が既に公知である。

[0003] 触媒組成に関する特許文献として、特許文献1ではコーク状物質の副生を抑制し安定に反応を継続できる触媒組成や、特許文献3では高い共役ジオレフィン収率を示す触媒組成及び触媒の酸量、さらに特許文献4ではコーク状物質の発生を抑制できる触媒のX線回折ピーク比が規定されている。また、

反応条件に関する特許文献として、特許文献2ではコーク状物質が触媒上に蓄積するのを防止する反応条件が規定されている。これら特許文献はいずれも、工業プラントでの経済性すなわち反応継続時間に対するコーク状物質の析出量及び再生頻度等を考慮すると、コーク状物質の生成を十分抑制できたとは言い難く、よりコーク状物質の生成を抑制し、反応の長期安定性を改善できる触媒組成およびその反応条件の提示が望まれていた。

[0004] また、工業プラントでの経済性の観点からは、目的生成物である共役ジオレフィンが高い収率で得られる点も当然重要である。共役ジオレフィン収率が低いことは相対的に副生成物の収率が高いことを意味するが、この場合工業プラントにおける最終製品として純度の高い共役ジオレフィンを得るためには、より高い性能の精製系が必要となり、それらの設備コストが高くなる点が懸念される。

[0005] 更に、工業プラントにおける反応の長期安定性の観点からは、触媒そのものの機械的強度が高い点も重要である。触媒に機械的強度が不足すると、前記コーク状物質の生成による触媒の破損および／または前記再生処理における燃焼ガスによる触媒の破損および／または触媒の劣化等のトラブルが考えられ、さらに破損した触媒が反応器内に蓄積し圧力損失の増大、反応器内に局所的に蓄積した触媒による望ましくない反応、および後段の精製系への混入等のトラブルに繋がる点が懸念される。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2013-100244号公報
特許文献2：特開2011-148765号公報
特許文献3：特開2013-146655号公報
特許文献4：特開2013-202459号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを製造する反応において、コーク状物質の生成を抑制し反応の長期安定性を改善できる触媒とその製造方法を提供することを目的とする。

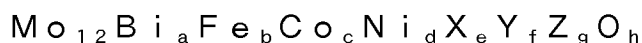
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意研究の結果、触媒の単位重量あたりの酸量が、特定の範囲を満たすことによって前記コーク状物質の生成を大きく抑制でき、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明は以下の(1)から(8)の特徴を単独または組み合わせて有するものである。即ち、本発明は、以下の態様を含みうる。

(1) 炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから気相接触酸化的脱水素反応により共役ジオレフィンを製造するための複合金属酸化物触媒であって、固体酸量が $35 \sim 172 \mu\text{mol/g}$ であり、かつ、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)およびアルカリ金属(AM)を含有し、ビスマスに対するアルカリ金属のモル比 Bi/AM が3.4以上11.0以下である、複合金属酸化物触媒、

(2) 次の組成式を満たす、上記(1)に記載の複合金属酸化物触媒：



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Coはコバルト、Niはニッケルを示し、Xはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも1種の元素を示し、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1種の元素を示し、Zはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Oは酸素を示し、a、b、c、d、e及びfは各々モリブデン12に対するビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、アルカリ金属、アル

カリ土類金属及びZの原子比を示し、 $0.3 < a < 3.5$ 、 $0.6 < b < 3.4$ 、 $5 < c < 8$ 、 $0 < d < 3$ 、 $0 < e < 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0 \leq g \leq 2.0$ の範囲にあり、hは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。

)、

(3) モリブデンを含有する化合物；ビスマスを含有する化合物；少なくとも1種のアルカリ金属を含有する化合物；必要により；少なくとも1種のアルカリ土類金属を含有する化合物を含有するスラリーを調製し、乾燥して乾燥粉体とする工程、および前記乾燥粉体を 200°C 以上 600°C 以下の温度で焼成する工程を含む、上記(1)に記載の共役ジオレフィン製造用複合金属酸化物触媒の製造方法、

(4) モリブデンを含有する化合物；ビスマスを含有する化合物；鉄を含有する化合物；コバルトを含有する化合物；ニッケルを含有する化合物；リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも1種の元素を含有する化合物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1種の元素を含有する化合物；ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素Zを含有する化合物を含有するスラリーを調製する工程、

ここで、a、b、c、d、e及びfは各々モリブデン12に対するビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びZの原子比を示し、 $0.3 < a < 3.5$ 、 $0.6 < b < 3.4$ 、 $5 < c < 8$ 、 $0 < d < 3$ 、 $0 < e < 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0 \leq g \leq 2.0$ の範囲にあり、

前記スラリーを乾燥して乾燥粉体とする工程、および

前記乾燥粉体を 200°C 以上 600°C 以下の温度で焼成する工程、

を含む、上記(2)に記載の共役ジオレフィン製造用複合金属酸化物触媒の製造方法、

(5) 上記(1)または(2)に記載の複合金属酸化物触媒を担体に担持

した、共役ジオレフィン製造用担持触媒、

(6) 担体が球状担体である、上記(5)に記載の担持触媒、

(7) 平均粒径が3.0 mm以上10.0 mm以下であり、複合金属酸化物触媒の担持率が20重量%以上80重量%以下である、上記(5)または(6)に記載の担持触媒、

(8) 担体に複合金属酸化物触媒をバインダーとともにコーティングする成形工程を有する、上記(5)～(7)のいずれか一項に記載の共役ジオレフィン製造用担持触媒の製造方法、
に関する。

発明の効果

[0010] 炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素により共役ジオレフィンを製造する反応において、コーク状物質の生成を抑制し反応の長期安定性を改善できる触媒とその製造方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0011] 固体酸点の発現は、一般に複合金属酸化物触媒において金属元素の存在価数や隣接する元素間の酸化度の違いによって結晶構造の欠陥が生じること起因する場合や、金属酸化物の性状そのものに起因する場合などが知られているが、本発明に記載の複合金属酸化物触媒においては、固体酸量が35～172 $\mu\text{mol/g}$ であり、好ましくは59～138 $\mu\text{mol/g}$ であり、より好ましくは79～117 $\mu\text{mol/g}$ である。

本発明においては、複合金属酸化物触媒がモリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)およびアルカリ金属(AM)を含有し、ビスマスに対するアルカリ金属のモル比Bi/AMが3.4以上11.0以下となるよう組成を調節し、上記固体酸量とする。前記において、Bi/AMの上限は8.5以下が好ましく、7.0以下がより好ましい。

[0012] 次に、本発明における固体酸量の測定方法を説明する。固体酸量の測定には、一般的に実施されている方法の一つであるアンモニア昇温脱離法を用い

る。プローブ分子には塩基性を有するアンモニア分子を用い、複合金属酸化物触媒の表面に存在している酸点に吸着させ、その後に昇温することで吸着したアンモニア量を脱離させ、吸着していたアンモニアの量を測定することで、アンモニアと対となる固体酸量を測定することが可能となる方法である。

[0013] 本発明において固体酸量が特定の範囲を満たす複合金属酸化物触媒が、何故に炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから共役ジオレフィンを製造する反応において前記コーク状物質の生成を抑制できるのか、その詳細は不明であるが、原因の一つとして以下が考えられる。前記コーク状物質生成の一因として、主生成物である共役ジオレフィンおよび／または副生成物である炭素数2～4の酸またはアルデヒド、あるいは炭素数6以上の環構造を有する酸化生成物等が化学的に結合し、それが連鎖的に反応せしめ、分子量が過大となってポリマー状となった後、熱や触媒による脱水素反応が進行することでコーク状物質が生成することが考えられる。その際に、化学的な結合を促進させる活性点として考えられるのが固体酸点である。固体酸点の量、すなわち固体酸量は、目的とする化学反応を遂行させるためにある程度必要となるが、特定の範囲を逸脱した場合には、副反応の反応速度が加速し、前述のようなコーク状物質の生成に向かって化学反応が進行しやすいと考えられる。

[0014] 本発明の触媒は、式(1)で表される組成式を満たすものが好ましい。



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Coはコバルト、Niはニッケルを示し、Xはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも1種の元素を示し、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1種の元素を示し、Zはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1

種の元素を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 及び f は各々モリブデン12に対するビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び Z の原子比を示し、 O は酸素を示し、 $0.3 < a < 3.5$ 、 $0.6 < b < 3.4$ 、 $5 < c < 8$ 、 $0 < d < 3$ 、 $0 < e < 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0 \leq g \leq 2.0$ の範囲にあり、 h は他の元素の酸化状態を満足させる数値である。
）。

なお、アルカリ土類金属は添加しない方が好ましい。

[0015] 本発明の触媒を得るための各金属元素の原料としては特に制限はないが、各金属元素を少なくとも一種含む硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、酢酸塩、炭酸塩、次炭酸塩、塩化物、無機酸、無機酸の塩、ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸の塩、水酸化物、酸化物、金属、合金等、またはこれらの混合物を用いることができる。このうち好ましいのは硝酸塩原料である。

[0016] 本発明の触媒の調製法としては特に制限はないが、大別すると以下の通り2種類の調製法があり、便宜的に本発明において（A）法および（B）法とする。（A）法は触媒の活性成分を粉末として得た後、これを成形する方法であり、（B）法は予め成形された担体上に、触媒の活性成分の溶解した溶液を接触させて担持させる方法である。以下で（A）法および（B）法の詳細を記載する。

[0017] 以下では（A）法による触媒調製方法を記載する。以下で各工程の順を好ましい例として記載しているが、最終的な触媒製品を得るための各工程の順番、工程数、各工程の組み合わせについて制限はないものとする。

[0018] 工程（A1） 調合と乾燥

原料化合物の混合溶液またはスラリーを調製し、沈殿法、ゲル化法、共沈法、水熱合成法等の工程を経た後、乾燥噴霧法、蒸発乾固法、ドラム乾燥法、凍結乾燥法等の公知の乾燥方法を用いて、本発明の乾燥粉体を得る。ここで前記混合溶液または前記スラリーは、溶媒として水、有機溶剤、またはこれらの混合溶液のいずれでも良く、触媒の活性成分の原料濃度も制限はなく

、更に、前記混合溶液または前記スラリーの液温、雰囲気等の調合条件および乾燥条件について特に制限はないが、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において好ましいのは、20～90℃の温度範囲で触媒の活性成分の原料のスラリーを形成させ、これを噴霧乾燥器に導入して乾燥器出口温度が70～150℃、得られる乾燥粉体の平均粒径が10～700μmとなるよう熱風入口温度、噴霧乾燥器内部の圧力、および混合溶液またはスラリーの流量を調節する方法である。

[0019] 工程（A2） 予備焼成

こうして得られた前記乾燥粉体を200～600℃で予備焼成し、本発明の予備焼成粉体を得ることができる。ここで、前記予備焼成の条件に関しても、焼成時間や焼成時の雰囲気について特に制限はなく、焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において好ましいのは、トンネル焼成炉において300～600℃の温度範囲で1～12時間、空気雰囲気下による方法である。

[0020] 工程（A3） 成形

こうして得られた前記予備焼成粉体をそのまま触媒として使用することもできるが、成形して使用することもできる。成形品の形状は球状、円柱状、リング状など特に制限されないが、一連の調製で最終的に得られる触媒における機械的強度、反応器、調製の生産効率等を考慮して選択すべきである。成形方法についても特に制限はないが、以下段落に示す担体や成形助剤、強度向上剤、バインダー等を前記予備焼成粉体に添加して円柱状、リング状に成形する際には打錠成形機や押出成形機などを用い、球状に成形する際には造粒機などを用いて成形品を得る。このうち本発明において好ましいのは、不活性な球状担体に前記予備焼成粉体を転動造粒法によりコーティングさせ担持成形する方法である。

[0021] 前記担体の材質としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ニオブ、シリカアルミナ、炭化ケイ素、炭化物、およびこれらの混合物など公知の物を使用でき、さらにその粒径、吸水率、機械的強度、各結晶相の結晶化度や混合割合なども特に制限はなく、最終的な触媒の性能、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。前記担体と前記予備焼成粉体の混合の割合は、各原料の仕込み重量により、下記式より担持率として算出される。

$$\text{担持率（重量％）} = \left(\text{成形に使用した前記予備焼成粉体の重量} \right) / \left\{ \left(\text{成形に使用した前記予備焼成粉体の重量} \right) + \left(\text{成形に使用した前記担体の重量} \right) \right\} \times 100$$

[0022] 前記成形に使用する前記予備焼成粉体以外の原料として、前記予備焼成粉体と結晶性セルロースなどの成形助剤、またはセラミックウィスカーなどの強度向上剤、バインダーとしてアルコール、ジオール、トリオール、およびそれらの水溶液等を任意の種類および混合割合で用いて成形することができ、特に制限はない。また、このバインダーに前記触媒原料の溶液を使用することで、前記工程（A1）とは異なる態様で触媒の最表面に元素を導入することも可能である。

[0023] 工程（A4） 本焼成

このようにして得られた前記予備焼成粉体または前記成形品は、反応に使用する前に200～600℃で再度本焼成することが好ましい。本焼成に関しても、焼成時間や焼成時の雰囲気について特に制限はなく、焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明において好ましいのは、トンネル焼成炉において300～600℃の温度範囲で1～12時間、空気雰囲気下による方法である。

[0024] 次に、以下では（B）法による触媒調製方法を記載する。以下では各工程を順に記載しているが、最終的な触媒を得るための各工程の順番、工程数、

各工程の組み合わせについて制限はないものとする。

[0025] 工程（Ｂ１） 含浸

触媒の活性成分が導入された混合溶液またはスラリーを調製し、ここに成形担体または（Ａ）法で得た触媒を含浸させ、成形品を得る。ここで、含浸による触媒の活性成分の担持手法はディップ法、インシピエントウェットネス法、イオン交換法、ＰＨスイング法など特に制限はなく、前記溶液または前記スラリーの溶媒として水、有機溶剤、またはこれらの混合溶液のいずれでも良く、触媒の活性成分の原料濃度も制限はなく、更に、前記混合溶液または前記スラリーの液温、液にかかる圧力、液の周囲の雰囲気についても特に制限はないが、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。また、前記成形担体および前記（Ａ）法で得た触媒のいずれも形状は球状、円柱状、リング状、粉末状など特に制限はなく、さらに材質、粒径、吸水率、機械的強度も本特許の請求の範囲内において特に制限はない。

[0026] 工程（Ｂ２） 乾燥

こうして得られた前記成形品を、蒸発乾固法、ドラム乾燥法、凍結乾燥法等の公知の乾燥方法を用いて２０～２００℃の範囲において熱処理を行い、本発明の触媒成形乾燥体を得る。焼成時間や焼成時の雰囲気について特に制限はなく、焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。

[0027] 工程（Ｂ３） 本焼成

こうして得られた前記成型品を、蒸発乾固法、ドラム乾燥法、凍結乾燥法等の公知の乾燥方法を用いて２００～６００℃の範囲において熱処理を行い、本発明の触媒を得る。ここで、焼成時間や焼成時の雰囲気について特に制限はなく、焼成の手法も流動床、ロータリーキルン、マッフル炉、トンネル焼成炉など特に制限はなく、最終的な触媒の性能、機械的強度、成形性や生産効率等を考慮して適切な範囲を選択されるべきである。このうち本発明に

において好ましいのは、トンネル焼成炉において300～600℃の温度範囲で1～12時間、空気雰囲気下による方法である。

[0028] 以上の方法により得られた触媒は、その形状や大きさに特に制限はないが、反応管の充填の作業性と充填後の反応管内の圧力損失等を勘案すると、形状は球形状、平均粒径は3.0～10.0mm、また複合金属酸化物触媒の担持率は20～80重量%が好ましい。

[0029] 本発明の触媒は以下に示すように、少なくとも反応開始前において一定の機械的強度を有することが好ましい。前述の通り、炭素原子数4以上のモノオレフィンから共役ジオレフィンを製造する反応を、特に工業プラントで実施する場合にはコーク状物質の生成およびコーク状物質の燃焼のための再生処理を行う場合が多く、触媒に機械的強度が不足すると、それぞれ触媒内部でコーク状物質が生成することによる触媒の破損および再生処理における燃焼ガスによる触媒の破損および／または触媒の劣化が考えられ、さらには破損した触媒が反応器内に蓄積し圧力損失の増大、反応器内に局所的に蓄積した触媒による望ましくない反応および／または収率の低下、および後段の精製系への混入等、諸々のトラブルに繋がる点が懸念される。ここで、触媒の機械的強度は成形時に添加した各種強度向上剤やバインダーの種類や量、またはそれらの組み合わせや、触媒組成の原子比や各結晶相の相形態およびそれらの割合、更に調合工程や乾燥工程で形成される複合金属酸化物触媒の二次粒子の直径、幾何学的構造、および凝集形態等さまざまな調製工程で影響を受け、触媒の性能とも密接な関係がある。すなわち、本発明の課題はより詳細には、炭素原子数4以上のモノオレフィンから共役ジオレフィンを製造する反応において、前記コーク状物質の生成の抑制、高い共役ジオレフィンの収率、および高い機械的強度を同時に満たす触媒が求められていたと言える。

[0030] 本発明において機械的強度を表す指標である磨損度は、たとえば以下方法により算出される。装置として林理化学社製錠剤磨損度試験器を用い、回転数を25rpm、処理時間を10分間として触媒サンプル50gを処理した

後、目開きが1.70mmの標準ふるいで摩損した分をふるい、前記ふるい上に残った触媒重量を測定し、下記式により算出する。磨損度の値は小さいほど機械的強度が優れており、好ましい範囲としてはたとえば3重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。

磨損度（重量%）＝100×〔（触媒重量－ふるい上に残った触媒重量）／触媒重量〕

[0031] 本発明の触媒による炭素原子数4以上のモノオレフィンから共役ジオレフィンを製造する反応の条件は、原料ガス組成として1～20容量%のモノオレフィン、5～20容量%の分子状酸素、0～60容量%の水蒸気及び0～94容量%の不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガスを含む混合ガスを用い、反応浴温度としては200～500℃の範囲であり、反応圧力としては常圧～10気圧の圧力下、本発明の触媒成形品に対する前記原料ガスの空間速度（GHSV）は350～7000h⁻¹の範囲となる。反応の形態として固定床、移動床、および流動床の中で制約はないが、固定床が好ましい。

[0032] 本発明の触媒は、炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを製造する反応に使用できる。より狭義には、本発明の触媒はn-ブテンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素反応によりブタジエンを製造する反応に使用できる。

[0033] 本発明においてn-ブテンとは1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、イソブチレンのうち、単一成分のガス、もしくは少なくとも一つの成分を含む混合ガスを意味するものとし、ブタジエンとはより厳密には1,3-ブタジエンを意味するものとする。

[0034] 本発明においてコーク状物質とは前記共役ジオレフィンを製造する反応において、反応原料または反応生成物または反応副生成物の少なくともいずれかにより生じるものであり、その化学的組成や生成メカニズムの詳細は不明であるが、触媒表面、イナート物質、反応管内や後工程設備内に析出または

付着することによって、特に工業プラントにおいては反応ガスの流通の阻害、反応管の閉塞やそれらに伴う反応のシャットダウン等さまざまなトラブルを引き起こす原因物質であるものとする。さらに、前記トラブルを回避する目的で、工業プラントでは一般的に閉塞が生じる前に反応を中止し反応浴温度の昇温等により前記コーク状物質を燃焼除去する再生処理を行う。また、前記コーク状物質の生成メカニズムとしては、たとえば以下が想定される。すなわち、モリブデンを含む複合金属酸化物触媒の使用の際には昇華し反応器内に析出したモリブデン化合物を起点とした各種オレフィン類の重合および高沸点化合物の凝縮によるもの、触媒および反応器内の異常酸塩基点やラジカル生成点を起点とした各種オレフィン類の重合および高沸点化合物の凝縮によるもの、共役ジエンおよびその他オレフィン化合物によるディールスアルダー反応による高沸点化合物の生成および反応器内で局所的に温度が低い点における凝縮によるもの、などが挙げられ、前記以外にも種々のメカニズムが想定され既に公知である。

[0035] 本発明により、炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから接触酸化脱水素により共役ジオレフィンを製造する反応において、コーク状物質の生成を抑制し反応の長期安定性を改善できる触媒とその製造方法、および前記触媒の使用による共役ジオレフィンの製造方法を得ることができる。

実施例

[0036] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、％は特に断りがない限りmol％を意味する。また、以下においてn-ブテン転化率、ブタジエン収率、TOSの定義とは、以下の通りである。

[0037] n-ブテン転化率（モル％）

＝（反応したn-ブテンのモル数／供給したn-ブテンのモル数）×100

ブタジエン収率（モル％）

＝（生成したブタジエンのモル数／供給したn-ブテンのモル数）×100

T O S = 混合ガス流通時間（時間）

[0038] 実施例 1

（触媒 1 の調製）

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 80℃ に加温した純水 3000 重量部に完全溶解させた（母液 1）。次に、硝酸セシウム 11 重量部を純水 124 ml に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 275 重量部、硝酸コバルト 769 重量部及び硝酸ニッケル 110 重量部を 60℃ に加温した純水 612 ml に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 165 重量部を 60℃ に加温した純水 175 ml に硝酸（60 重量%）42 重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液 1 に加えた。この母液 1 をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 440℃、5 時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 33 重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が 50 重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5 時間の条件で焼成し、本発明の触媒 1 を得た。仕込み原料から計算される触媒 1 の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} = 12 : 0.9 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15$ であり、磨損度は 0.41 重量%であった。また、触媒 1 の固体酸量は、 $98 \mu\text{mol} / \text{g}$ であった。

[0039] 実施例 2

（触媒 4 の調製）

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 80℃ に加温した純水 3000 重量部に完全溶解させた（母液 1）。次に、硝酸セシウム 11 重量部を純水 124 ml に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 275 重量部、硝酸コバルト 769 重量部及び硝酸ニッケル 110 重量部を 60℃ に加温した純水 612 ml に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 165 重量部を 60℃ に加温した純水 175 ml に硝酸（60 重量%）42 重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液 1 に加えた。さらに

、硝酸カルシウム 45 重量部を純水 50 重量部に溶解させ、母液 1 に加えた。この母液 1 をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 440℃、5 時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 33 重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が 50 重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5 時間の条件で焼成し、本発明の触媒 4 を得た。仕込み原料から計算される触媒 4 の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} : \text{Ca} = 12 : 0.9 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15 : 0.5$ であり、触媒 4 の固体酸量は、 $68 \mu\text{mol/g}$ であった。

[0040] 実施例 3

(触媒 5 の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 80℃に加温した純水 3000 重量部に完全溶解させた（母液 1）。次に、硝酸セシウム 11 重量部を純水 124 ml に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 275 重量部、硝酸コバルト 769 重量部及び硝酸ニッケル 110 重量部を 60℃に加温した純水 612 ml に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 165 重量部を 60℃に加温した純水 175 ml に硝酸（60 重量%）42 重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液 1 に加えた。さらに、硝酸マグネシウム 48 重量部を純水 50 重量部に溶解させ、母液 1 に加えた。この母液 1 をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 440℃、5 時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 33 重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が 50 重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5 時間の条件で焼成し、本発明の触媒 5 を得た。仕込み原料から計算される触媒 5 の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} : \text{Mg} = 12 : 0.9 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15 : 0.5$

であり、触媒5の固体酸量は、 $47\mu\text{mol/g}$ であった。

[0041] 実施例4

(触媒6の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を80℃に加温した純水3000重量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸セシウム6.6重量部を純水75mlに溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄275重量部、硝酸コバルト769重量部及び硝酸ニッケル110重量部を60℃に加温した純水612mlに溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス165重量部を60℃に加温した純水175mlに硝酸(60重量%)42重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液1に加えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、5時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5時間の条件で焼成し、本発明の触媒6を得た。仕込み原料から計算される触媒6の原子比は、 $\text{Mo}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Cs}=12:0.9:1.8:7.0:1.0:0.09$ であり、触媒6の固体酸量は、 $49\mu\text{mol/g}$ であった。

[0042] 実施例5

(触媒7の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を80℃に加温した純水3000重量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸セシウム11重量部を純水124mlに溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄275重量部、硝酸コバルト769重量部及び硝酸ニッケル110重量部を60℃に加温した純水612mlに溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス238重量部を60℃に加温した純水252mlに硝酸(60重量%)61重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液1に加えた。この母

液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、5時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5時間の条件で焼成し、本発明の触媒7を得た。仕込み原料から計算される触媒7の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} = 12 : 1.3 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15$ であり、触媒7の固体酸量は、 $39 \mu\text{mol/g}$ であった。

[0043] 実施例6

(触媒8の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を80℃に加温した純水3000重量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸セシウム11重量部を純水124mlに溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄275重量部、硝酸コバルト769重量部及び硝酸ニッケル110重量部を60℃に加温した純水612mlに溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス275重量部を60℃に加温した純水291mlに硝酸(60重量%)70重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液1に加えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、5時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5時間の条件で焼成し、本発明の触媒8を得た。仕込み原料から計算される触媒8の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} = 12 : 1.5 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15$ であり、触媒8の固体酸量は、 $42 \mu\text{mol/g}$ であった。

[0044] 比較例1

(触媒 2 の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 80℃ に加温した純水 3000 重量部に完全溶解させた (母液 1)。次に、硝酸セシウム 11 重量部を純水 124 ml に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 275 重量部、硝酸コバルト 769 重量部及び硝酸ニッケル 110 重量部を 60℃ に加温した純水 612 ml に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 311 重量部を 60℃ に加温した純水 330 ml に硝酸 (60 重量%) 79 重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液 1 に加えた。この母液 1 をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を 440℃、5 時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して 5 重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして 33 重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が 50 重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、520℃、5 時間の条件で焼成し、比較用の触媒 2 を得た。仕込み原料から計算される触媒 2 の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} = 12 : 1.7 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.15$ であり、磨損度は 0.31 重量%であった。また、触媒 2 の固体酸量は、 $173 \mu\text{mol/g}$ であった。

[0045] 比較例 2

(触媒 3 の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム 800 重量部を 80℃ に加温した純水 3000 重量部に完全溶解させた (母液 1)。次に、硝酸セシウム 5.5 重量部を純水 62 ml に溶解させて、母液 1 に加えた。次に、硝酸第二鉄 229 重量部、硝酸コバルト 769 重量部及び硝酸ニッケル 110 重量部を 60℃ に加温した純水 587 ml に溶解させ、母液 1 に加えた。続いて硝酸ビスマス 183 重量部を 60℃ に加温した純水 194 ml に硝酸 (60 重量%) 47 重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液 1 に加えた。さらに水酸化カルシウム 28 重量部、硝酸マグネシウム 97 重量部を母液 1 へ加え

た。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、5時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、560℃、5時間の条件で焼成し、比較用の触媒3を得た。仕込み原料から計算される触媒3の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} : \text{Ca} : \text{Mg} = 12 : 1 : 1.5 : 7.0 : 1.0 : 0.075 : 1 : 1$ であり、磨損度は0.48重量%であった。また、触媒3の固体酸量は、 $34 \mu\text{mol/g}$ であった。

[0046] 比較例3

(触媒9の調製)

ヘプタモリブデン酸アンモニウム800重量部を80℃に加温した純水3000重量部に完全溶解させた(母液1)。次に、硝酸セシウム13.2重量部を純水150mlに溶解させて、母液1に加えた。次に、硝酸第二鉄275重量部、硝酸コバルト769重量部及び硝酸ニッケル110重量部を60℃に加温した純水612mlに溶解させ、母液1に加えた。続いて硝酸ビスマス110重量部を60℃に加温した純水117mlに硝酸(60重量%)28重量部を加えて調製した硝酸水溶液に溶解させ、母液1に加えた。さらに硝酸マグネシウム97重量部を母液1へ加えた。この母液1をスプレードライ法にて乾燥し、得られた乾燥粉体を440℃、5時間の条件で予備焼成した。こうして得られた予備焼成粉体に対して5重量%分の結晶性セルロースを添加し、十分混合した後、転動造粒法にてバインダーとして33重量%グリセリン溶液を用い、不活性の球状担体に、担持率が50重量%となるように球状に担持成形した。こうして得られた球状成形品を、500℃、5時間の条件で焼成し、比較用の触媒9を得た。仕込み原料から計算される触媒9の原子比は、 $\text{Mo} : \text{Bi} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{Ni} : \text{Cs} : \text{Mg} = 12 : 0.6 : 1.8 : 7.0 : 1.0 : 0.18 : 1$ であり、触媒9の固体酸量は、

30 $\mu\text{mol/g}$ であった。

[0047] 試験例 1

(コーク析出反応)

得られた本発明の触媒 1 を以下の方法により反応評価した。触媒 53 ml をステンレス鋼反応管に充填し、ガス体積比率が 1-ブテン：酸素：窒素：水蒸気 = 1 : 1 : 7 : 1 の混合ガスを用い、常圧下、GHSV 1200 hr^{-1} の条件で、1-ブテン転化率 = 98.0 $\pm$ 1.0% を保持できるように反応浴温度を変化させて TOS 290 時間まで反応し、コーク状物質を触媒上に析出させた。反応管出口で、コンデンサーにより液成分とガス成分を分離し、ガス成分中の各成分を各々水素炎イオン化検出器と熱伝導検出器が装着されたガスクロマトグラフで定量分析した。ガスクロマトグラフにより得られた各データはファクター補正し、1-ブテン転化率およびブタジエン収率を算出した。TOS 260 時間におけるブタジエン収率は 86.2% であった。

[0048] (コーク燃焼反応)

前記コーク析出反応の後、触媒上に析出したコーク状物質を燃焼させる目的で、反応浴温度を 400°C としてガス体積比率が酸素：窒素 = 1 : 3 の混合ガスを用い、常圧下、空間速度 400 hr^{-1} で TOS 10 時間程度燃焼反応させた。前記コーク析出反応と同様の定量分析を行い、反応管出口ガス中の CO₂ および CO の累積生成量よりコーク状物質量を、充填した触媒の重量に対する百分率で算出した。

[0049] 試験例 2

試験例 1 において、コーク析出反応の TOS を 360 時間とした以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。TOS 260 時間におけるブタジエン収率は 86.2% であった。

[0050] 試験例 3

試験例 1 において、評価する触媒を触媒 4 へ変更した以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0051] 試験例 4

試験例 1 において、評価する触媒を触媒 5 へ変更した以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0052] 試験例 5

試験例 1 において、評価する触媒を触媒 6 へ変更した以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0053] 試験例 6

試験例 1 において、評価する触媒を触媒 7 へ変更した以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0054] 試験例 7

試験例 1 において、評価する触媒を触媒 8 へ変更した以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0055] 比較試験例 1

試験例 1 において、評価する触媒を比較用の触媒 2 とした以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。T O S 2 6 0 時間におけるブタジエン収率は 8 7 . 5 % であった。

[0056] 比較試験例 2

比較試験例 1 において、コーク析出反応の T O S を 3 6 0 時間とした以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。T O S 2 6 0 時間におけるブタジエン収率は 8 5 . 5 % であった。

[0057] 比較試験例 3

試験例 1 において、評価する触媒を比較用の触媒 3 とした以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。T O S 2 6 0 時間におけるブタジエン収率は 8 5 . 4 % であった。

[0058] 比較試験例 4

試験例 1 において、評価する触媒を比較用の触媒 9 とした以外は、同じ反応条件で析出したコーク状物質量の評価を行った。

[0059] 以上の試験例、比較試験例によるコーク析出反応の結果を表 1 に示す。表 1 に明らかなように本発明の触媒において、固体酸量が本発明で規定した範

囲内にあれば、前記コーク状物質の生成を大幅に抑制できることが分かる。

[0060] [表1]

	触媒	固体酸量	コーク析出反応のTOS	コーク状物質質量	Bi/AMの原子比
		[μ mol/g]	[hr]	[wt%]	
試験例1	触媒1	98	290	0.01	6.0
試験例2	触媒1	98	360	0.35	6.0
試験例3	触媒4	68	290	0.13	6.0
試験例4	触媒5	47	290	0.25	6.0
試験例5	触媒6	49	290	0.05	10.0
試験例6	触媒7	39	290	0.16	8.7
試験例7	触媒8	42	290	0.15	10.0
比較試験例1	触媒2	173	290	0.60	11.3
比較試験例2	触媒2	173	360	1.89	11.3
比較試験例3	触媒3	34	290	1.05	13.3
比較試験例4	触媒9	30	290	0.40	3.3

請求の範囲

[請求項1] 炭素原子数4以上のモノオレフィンと分子状酸素を含む混合ガスから気相接触酸化的脱水素反応により共役ジオレフィンを製造するための複合金属酸化物触媒であって、固体酸量が $35 \sim 172 \mu\text{mol/g}$ であり、かつ、モリブデン(Mo)、ビスマス(Bi)およびアルカリ金属(AM)を含有し、ビスマスに対するアルカリ金属のモル比Bi/AMが3.4以上11.0以下である、複合金属酸化物触媒。

[請求項2] 次の組成式を満たす、請求項1に記載の複合金属酸化物触媒：



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Coはコバルト、Niはニッケルを示し、Xはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも1種の元素を示し、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1種の元素を示し、Zはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Oは酸素を示し、a、b、c、d、e及びfは各々モリブデン12に対するビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びZの原子比を示し、 $0.3 < a < 3.5$ 、 $0.6 < b < 3.4$ 、 $5 < c < 8$ 、 $0 < d < 3$ 、 $0 < e < 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0 \leq g \leq 2.0$ の範囲にあり、hは他の元素の酸化状態を満足させる数値である。)

[請求項3] モリブデンを含有する化合物；ビスマスを含有する化合物；少なくとも1種のアルカリ金属を含有する化合物；必要により；少なくとも1種のアルカリ土類金属を含有する化合物を含有するスラリーを調製し、乾燥して乾燥粉体とする工程、および前記乾燥粉体を 200°C 以上 600°C 以下の温度で焼成する工程を含む、請求項1に記載の共役

ジオレフィン製造用複合金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項4]

モリブデンを含有する化合物；ビスマス含有する化合物；鉄含有する化合物；コバルト含有する化合物；ニッケル含有する化合物；リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属の少なくとも1種の元素含有する化合物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれるアルカリ土類金属の少なくとも1種の元素含有する化合物；ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、アンチモン、タングステン、鉛、亜鉛、セリウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素Z含有する化合物含有するスラリーを調製する工程、

ここで、a、b、c、d、e及びfは各々モリブデン12に対するビスマス、鉄、コバルト、ニッケル、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びZの原子比を示し、 $0.3 < a < 3.5$ 、 $0.6 < b < 3.4$ 、 $5 < c < 8$ 、 $0 < d < 3$ 、 $0 < e < 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 4.0$ 、 $0 \leq g \leq 2.0$ の範囲にあり、

前記スラリーを乾燥して乾燥粉体とする工程、および

前記乾燥粉体を200℃以上600℃以下の温度で焼成する工程、を含む、請求項2に記載の共役ジオレフィン製造用複合金属酸化物触媒の製造方法。

[請求項5]

請求項1または請求項2に記載の複合金属酸化物触媒を担体に担持した、共役ジオレフィン製造用担持触媒。

[請求項6]

担体が球状担体である、請求項5に記載の担持触媒。

[請求項7]

平均粒径が3.0mm以上10.0mm以下であり、複合金属酸化物触媒の担持率が20重量%以上80重量%以下である、請求項5または6に記載の担持触媒。

[請求項8]

担体に複合金属酸化物触媒をバインダーとともにコーティングする成形工程を有する、請求項5～7のいずれか一項に記載の共役ジオレ

フィン製造用担持触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/887(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C5/48(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)

B01J23/887, B01J35/08, B01J37/02, B01J37/08, C07C5/48, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-146655 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0051] to [0072] (Family: none)	1-8
A	JP 2014-198334 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 October 2014 (23.10.2014), claims 1 to 5; paragraphs [0053] to [0069] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-177616 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1 to 4; paragraphs [0035] to [0037] (Family: none)	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

24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-100244 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims 1 to 7 (Family: none)	1-8
A	JP 63-077827 A (Keishitsu Ryubun Shin Yoto Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 08 April 1988 (08.04.1988), claims 1 to 16 (Family: none)	1-8
A	WO 2014/061711 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1 to 6; paragraph [0063] & US 2015/0210614 A1 claims 9 to 21; paragraph [0074]	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J23/887(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C5/48(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（IPC））

Int.Cl. B01J23/887, B01J35/08, B01J37/02, B01J37/08, C07C5/48, 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	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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-146655 A（三菱化学株式会社）2013.08.01, 請求項 1-5, 段落[0051]-[0072]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2014-198334 A（三菱化学株式会社）2014.10.23, 請求項 1-5, 段落[0053]-[0069]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2011-177616 A（株式会社日本触媒）2011.09.15, 請求項 1-4, 段落[0035]-[0037]（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）
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）

森坂 英昭

4G

4760

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-100244 A (三井化学株式会社) 2013. 05. 23, 請求項 1-7 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 63-077827 A (軽質留分新用途開発技術研究組合) 1988. 04. 08, 特許請求の範囲 1-16 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/061711 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014. 04. 24, 請求の範囲 1-6, 段落[0063] & US 2015/0210614 A1, 請求項 9-21, 段落[0074]	1-8