

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5825981号  
(P5825981)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 5/48 (2006. 01)

C O 7 C 5/48

C O 7 C 11/167 (2006. 01)

C O 7 C 11/167

B O 1 J 23/88 (2006. 01)

B O 1 J 23/88 Z

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-244461 (P2011-244461)  
 (22) 出願日 平成23年11月8日 (2011. 11. 8)  
 (65) 公開番号 特開2013-100244 (P2013-100244A)  
 (43) 公開日 平成25年5月23日 (2013. 5. 23)  
 審査請求日 平成26年11月4日 (2014. 11. 4)

(73) 特許権者 000005887  
 三井化学株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
 (74) 代理人 110001070  
 特許業務法人 S S I N P A T  
 (72) 発明者 林 利生  
 千葉県袖ヶ浦長浦580-32 三井化学  
 株式会社内  
 (72) 発明者 川原 潤  
 千葉県袖ヶ浦長浦580-32 三井化学  
 株式会社内  
 (72) 発明者 池永 裕一  
 千葉県袖ヶ浦長浦580-32 三井化学  
 株式会社内

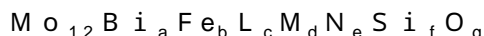
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジオレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを、複合酸化物の存在下で、気相で酸化脱水素して共役ジオレフィンを製造する方法であって、当該複合酸化物が次の組成式で表されることを特徴とする共役ジオレフィンの製造方法。



(式中、L はコバルト、ニッケル、マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、M はナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、N はタングステン、クロム、亜鉛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、L、M、N およびケイ素の原子比を示し、 $0 < a < 2.0$ 、 $2.0 < b < 4.0$ 、 $4.0 < c < 10$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $0 < e < 1.0$ 、 $3 < f < 5.0$  の範囲にあり、g は他の元素の酸化状態を満足させるゼロではない数値である。)

【請求項 2】

前記組成式において、モリブデン 12 に対するビスマスの原子比 a が  $0.05 < a < 1.0$  であることを特徴とする請求項 1 記載の共役ジオレフィンの製造方法。

【請求項 3】

前記複合酸化物が、ビスマス源として酸化ビスマス、硝酸ビスマス、及び炭酸ビスマスから選ばれる少なくとも1種を用いて調製された複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

## 【請求項 4】

前記複合酸化物が、ビスマス源として酸化ビスマスを用いて調製された複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

## 【請求項 5】

製造に用いる反応装置の反応形式を固定床方式とすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

## 【請求項 6】

前記複合酸化物が担体に担持されていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

## 【請求項 7】

炭素数 4 以上のモノオレフィンが 1 - ブテン、2 - ブテン、またはイソペンテンであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は共役ジオレフィンの製造方法にかかわり、特に n - ブテン等の炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを分子状酸素を用いて酸化的に脱水素してブタジエンの如き共役ジオレフィンを製造する方法にかかわる。

## 【背景技術】

## 【0002】

共役ジオレフィンの代表例であるブタジエンは、SBR（スチレンブタジエンゴム）あるいは NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）などの合成ゴムの原料、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂およびナイロン 66 などの原料として利用される重要な化学品である。現在、ブタジエンのほとんどは、石油のナフサ留分を熱分解して得られる、イソブテン、n - ブテン、ブタジエンなどからなる C4 留分から抽出して製造されている。しかし、ブタジエンの需要量が C4 留分の生産量を大きく上回っていることから、産業界から新たなブタジエン製造法が切望されている。

## 【0003】

n - ブテンの如きモノオレフィンをブタジエンの如き共役ジオレフィンに化学変換する酸化脱水素反応においては、モリブデン、ビスマス系の複合酸化物が触媒として有効であり、また、モリブデン、ビスマス、鉄およびコバルトからなる複合酸化物がより効果的な触媒であることが知られている（例えば、特許文献 1 ～ 4）。ところが、これら特許文献に記載された製造方法によってブテンからブタジエンを製造する場合、触媒活性およびブタジエン選択性において十分に工業的に完成されたプロセスとは言い難く多くの解決課題をもつ。最も大きな問題は、触媒上にコークが蓄積することによって、触媒活性が経時的に劣化したり、触媒層で圧力損失や閉塞が発生して安定運転に支障をきたす可能性があることである。生成したコークは、触媒再生処理（酸素含有ガスによる燃焼除去）によって除去可能であるが、連続反応を停止して触媒再生を頻繁に行う操作は、工業的には煩雑であり経済的にも不利となる。また酸化脱水素反応で得られる生成ガス中には、原料ガスに含まれる不純物などに起因した高沸点副生物、あるいは生成物であるブタジエンの重合がさらに進んで副生するコーク状炭素が混入し、後段の冷却工程においてこれらが塊状になって析出し運転継続できなくなるといった別の問題もあった。これまでも同様課題に対して、反応条件や設定反応性能などの面から対策を講じる提案がなされている（特許文献 3、4）が、本発明は、触媒としての複合酸化物自体、特にはその組成からの対策を提案するものである。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特公昭 49 - 3498 号

【特許文献 2】特開 2010 - 120933 号

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2011-6395号

【特許文献4】特開2011-148764号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上で述べたように、これまでに開示された触媒を用いる酸化脱水素反応では、触媒活性、ブタジエン選択性、触媒の安定性、触媒寿命（以下の説明では、これら性能をまとめて「触媒性能」と呼ぶ場合がある）の点で、まだ工業的規模に耐えられるレベルに到達しておらず、その改良が望まれていたのである。本願発明はこのような状況に鑑み、コーク状物質の副生を抑制し、安定的に酸化脱水素運転が継続できる工業的に有利な共役ジオレフィンの製造方法を提供することを目的としている。

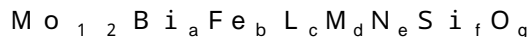
10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、炭素数4以上のモノオレフィンを含む原料ガスを、下記一般式で示される特定の複合酸化物の存在下で、気相で酸化脱水素することによってコーク状物質の副生量が極めて少なく、高い活性と共役ジオレフィン選択性をもって酸化脱水素反応が進行することを見出し本発明に到達した。

【0007】



（式中、Lはコバルト、ニッケル、マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Mはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Nはタングステン、クロムおよび亜鉛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、L、M、Nおよびケイ素の原子比を示し、 $0 < a < 2.0$ 、 $2.0 \leq b \leq 4.0$ 、 $4.0 \leq c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 1.0$ 、 $0 < f < 1.0$ の範囲にあり、gは他の元素の酸化状態を満足させるゼロではない数値である。）

20

【発明の効果】

【0008】

コークなどの炭素析出を抑制し、安定的に酸化脱水素運転が継続できる工業的に有利な共役ジオレフィンの製造方法が提供される。

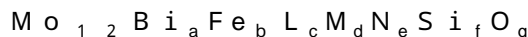
30

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の共役ジオレフィンの製造方法は、炭素数4以上のモノオレフィンを含む原料ガスを、複合酸化物の存在下で、気相で酸化脱水素して共役ジオレフィンを製造する方法であって、当該複合酸化物が次の組成式で表されることを特徴とする共役ジオレフィンの製造方法である。

【0010】



（式中、Lはコバルト、ニッケル、マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Mはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Nはタングステン、クロムおよび亜鉛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、L、M、Nおよびケイ素の原子比を示し、 $0 < a < 2.0$ 、 $2 \leq b \leq 4$ 、 $4 \leq c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 1.0$ 、 $0 < f < 1.0$ の範囲にあり、gは他の元素の酸化状態を満足させるゼロではない数値である。）

40

【0011】

本発明の製造方法においては、モリブデン12に対するビスマスの原子比aが $0 < a \leq 2.0$ を満たすと同時に、原子比fが $0 < f \leq 5.0$ を満たす態様が好ましい態様であり、原子比aが $0.05 \leq a \leq 1.0$ を満たすと同時に、原子比fが $1.0 \leq f \leq 5.0$ を満たす態様がより好ましい態様であり、原子比aが $0.05 \leq a < 1.0$ を満たすと同時に

50

、原子比  $f$  が  $1.0 \leq f \leq 5.0$  を満たす態様が特に好ましい態様である。さらに本発明においては、前記組成式において、モリブデン 12 に対する元素  $N$  (タングステン、クロムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の元素) の原子比  $e$  は好ましくは  $0 \leq e \leq 1$ 、特に好ましくは 0 である。なお、本発明に係る組成式とは当該式に含まれる金属の原子比と、その原子比及び酸化数の総計に応じて要求される酸素とからなる組成を表す。様々な酸化数を取りうる金属を含む酸化物において、酸素の原子数を特定することは実質的に不可能であるため、本発明では酸素の数は形式的に「 $g$ 」で表している。例えば、 $Mo$  化合物、 $Bi$  化合物及び  $Fe$  化合物を含むスラリーを調製し、それを乾燥及び/又は焼成して酸化物を得る場合、スラリーに含まれる金属の原子比と、得られる酸化物中の金属の原子比とは実質的に同じと考えてよいので、スラリーの仕込み組成式に  $O_g$  を付加したものを、得られる複合酸化物の組成式としている。

10

#### 【0012】

本発明は、前記複合酸化物中の  $Bi$  及び  $Si$  の量がコークの副生量と相関があることを見出したことに端を発する。特に、 $Bi$  量とコーク副生量との間に相関があることが重要である。 $Bi$  量は、少なければ少ないほどコーク副生が抑制されるが、一方で、触媒性能自体も同時に低下してしまうので最適値が存在するのである。本発明においては、コーク副生面からは複合酸化物中の  $Mo_{12}$  に対して  $Bi$  は上述のように 2.0 未満の量である必要があり、触媒性能面からは 0 を超える量である必要がある。 $Bi$  酸化物は、一般に、ラジカル機構にて、二量化やオリゴメリ化反応を促進すると言われており、そうした炭素炭素結合形成が起こることによって、最終的にコーク生成につながるものが想定される。複合酸化物中に含まれる  $Bi$  量が  $Mo_{12}$  比で 2 以上になると、遊離の  $Bi$  酸化物が増加することでコーク生成が増大し、一方で触媒中に含まれる  $Bi$  量が  $Mo_{12}$  比で 2 未満と少なくなるに従って、遊離の  $Bi$  酸化物が減少することでコーク生成が抑制されと考えられる。一般に、 $Bi-Mo$  からなる酸化物が本発明に係る酸化脱水素反応の触媒活性点と言われているが、 $Bi$  量を少なくしても高い酸化脱水素活性が発揮される事実は想定外の結果である。なお、触媒上にコークが蓄積されていることは、使用済み触媒が黒く変色していること、その黒く変色した使用済み触媒の空气中  $TG-DTA$  (示差熱・熱天秤) 測定により、 $400 \sim 500$  に発熱を伴う重量減少が認められること、また、偶に触媒層直下や下流の配管内に同様黒色固形物の生成が認められること等により確認することが出来るが、本発明においては実施例でも後述するように  $TG$  測定によってコーク生成量を定量している。

20

30

#### 【0013】

また、本発明においては従来、酸化脱水素触媒として開示されている多くの複合酸化物に共通した、タングステン、クロム及び亜鉛から選ばれる一種以上の元素を包含させてもよいが包含させなくても所望の触媒性能を十分に発現するのである。中程度の毒性が疑われ、またレアメタルとして供給安定性に不安のある金属であるタングステンをいなくとも効率的な酸化脱水素を遂行できる環境調和型技術といえる。

#### 【0014】

本発明における酸化脱水素反応に用いられる触媒としての前記複合酸化物は、この分野の公知のいろいろな調製方法、例えば、蒸発乾固法、共沈法、熱分解法、混練法等によって得ることができる。

40

#### 【0015】

例えば、適当なモリブデン酸塩、例えばモリブデン酸アンモニウムを純水に加熱溶解して得られた溶液に、 $Fe$ 、 $Co$  および/または  $Ni$  の化合物の水溶液を加え、得られるスラリー液に  $70$  前後の加熱下で、さらにカリウム等の金属塩、シリカゾルおよびビスマス化合物を加え、更に得られたスラリーを蒸発乾固した後、乾燥し、仮焼し、必要に応じて成形し、 $400 \sim 650$ 、好ましくは、 $450 \sim 600$ 、更に好ましくは、 $500 \sim 600$  の温度範囲で  $1 \sim 20$  時間程度、空气中で焼成することで本発明の触媒を調製することができる。

#### 【0016】

50

金属源を混合してスラリー溶液を得る際の金属源の添加順は特に限定されない。最終的に均質なスラリーを得ることが重要である。均質なスラリー溶液が得られれば触媒性能等は問題なくその潜在性能が発現される。乾燥及び焼成過程における酸化物への変換時に有効な酸化物結晶相を形成することができるかどうかの方がより重要である。

【 0 0 1 7 】

ただし、ビスマスについては、均質なスラリーを経る必要がなく、例えば、ビスマス以外のモリブデン等を含む金属酸化物をあらかじめ得た後、得られた金属酸化物と粉体状の酸化ビスマスとを混練して混合し、その後、乾燥・焼成することによっても同様の触媒を得ることができる。これは、ビスマス源が固体状で添加されても、乾燥・焼成過程において、ビスマスが触媒中の構成成分として十分に均質化されうることにより起因していると考えられる。

10

【 0 0 1 8 】

乾燥方法は、特に限定されず、エバポレーター等を用いた蒸発乾固法やスプレードライなどの噴霧乾燥法が好ましく適用できる。乾燥時の雰囲気ガスは、特に限定されず、空気や窒素などの不活性ガスが使用できる。また、焼成方法は、特に限定されず、通常の電気炉やガス炉が使用できる。焼成時の雰囲気ガスは、特に限定されず、空気や窒素などの不活性ガスが使用できるが、空気雰囲気下で実施するのがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の触媒の原料としては、最終的に酸化物になるものであれば特に制限されないが、触媒の調製過程を経て酸化物となるものが望ましい。上記複合酸化物を調製するための各種原料物質としては、金属塩、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩、金属酸、金属酸アンモニウム塩などが挙げられる。ただし本発明においては、ビスマス源としては、酸化ビスマス、硝酸ビスマス、炭酸ビスマスなど特定のビスマス源を用いることが好ましく、酸化ビスマス及び硝酸ビスマスを用いることがコーク生成抑制の観点からより好ましく、酸化ビスマスの使用が特に好ましい。本発明は、酸化ビスマスを用いる前記複合酸化物の製造方法をも包含するものである。

20

【 0 0 2 0 】

本発明においては前記組成式で表される特定の複合酸化物そのもので、本発明に係る触媒性能を発揮するが、別途担体を調製して、当該担体に本発明に係る複合酸化物を担持して用いることも任意である。担体を用いる場合、担体と複合酸化物の合計に対して担体量を30～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲で用いることができる。本発明に係る複合酸化物を含む担持触媒は、公知の方法、例えば当該複合酸化物を含むスラリーを調製する第1の工程、該スラリーを担体に噴霧乾燥する第2の工程、および第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程を包含する方法によって得ることができる。担体は、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアからなる群より選択された少なくとも一種が好ましく、より好適な担体はシリカである。

30

【 0 0 2 1 】

反応形式を固定床方式とする場合の成型方法としては、押出し成型、打錠成型、担体上へのコーティング法などが挙げられる。それぞれに適した一般的な成型助剤を用いることができる。また、その際の成型触媒の形状としては、球、円柱、リング状などが適用可能である。成型触媒の大きさは2～6mm程度の通常のサイズが適している。

40

【 0 0 2 2 】

本発明の共役ジオレフィンの製造方法は、上記した本発明に係る複合酸化物および分子状酸素を用いて、炭素数4以上のモノオレフィンを気相接触酸化する。

【 0 0 2 3 】

本発明による気相接触酸化は、具体的には、上記本発明の触媒の存在下に、好ましくは250～450、より好ましくは280～400の温度範囲、及び、好ましくは0.01～1.0気圧（ゲージ圧）、より好ましくは常圧～5気圧（ゲージ圧）の圧力下で、モノオレフィンと分子状酸素とを含む混合ガスを、触媒の単位体積当たりの空間速度が好ましくは300～5000/hr、より好ましくは500～3500/hrで導入すること

50

で実施される。

【0024】

上記混合ガスとしては、該混合ガス100容量%に対して、前記モノオレフィンを、好ましくは1~20容量%、より好ましくは5~15容量%含有し、分子状酸素を、好ましくは3~20容量%、より好ましくは5~15容量%含有し、および、希釈ガスを、好ましくは60~96容量%、より好ましくは70~90容量%含有してなるものが挙げられる。

【0025】

炭素数4以上のモノオレフィンは、炭素 炭素二重結合を一つのみ有するもので、通常は官能基を有しない有機化合物であって、直鎖及びノ又は分岐鎖の炭化水素である。炭素数の上限は厳密ではないが、反応性の観点で6以下が好ましい。炭素数4以上のモノオレフィンの例としては、n-ブテン(1-ブテン、2-ブテン)、1-ペンテン、2-ペンテン、イソペンテン(2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン)、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2,3-ジメチルブテンが挙げられる。1種のモノオレフィンを原料としても良いし、2以上のモノオレフィンを原料としても良い。本発明では、モノオレフィンとしては、n-ブテン(1-ブテン、2-ブテン)、またはイソペンテンが好ましい。常温(5~35℃)で液状のモノオレフィンは、スチームや伝熱コイルなどの加熱部を有するガス化装置を用いてガス化した後、反応に供することが好ましい。

【0026】

モノオレフィンは必ずしも高純度である必要はなく、任意の混合物や工業グレードを使用することができる。例えばn-ブテンの場合、1-ブテン、trans-2-ブテン、または、cis-2-ブテンのいずれか単独、あるいは、いずれか1種以上を含む混合ブテンが使用できる。また、原料としては、ナフサ分解炉や石油の流動接触分解設備(FCC設備)からのn-ブテンを含むブテン類、さらには、n-ブタンを脱水素して得られるn-ブテンを含むブテン類も使用できる。

分子状酸素としては通常空気が使用されるが、純酸素を使用してもよい。

【0027】

希釈ガスとしては窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスが使用される。また、スチームや反応に関与しない飽和炭化水素なども使用できる。反応ガスに含まれる非凝縮性ガスの一部を循環して希釈ガスとして使用してもよい。希釈ガスにスチーム(水蒸気)が含まれていることが触媒の寿命を長くするという点において好ましい。原料ガス中のスチーム量は通常60容量%までの量で含まれる。飽和炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの低級の飽和炭化水素が使用できる。特に、ブテン類とともに原料に含まれるn-ブタンやイソブタンが好ましい。原料ガス中の飽和炭化水素の量は通常40容量%までの量で含まれる。

【0028】

本発明において、共役ジオレフィンを製造する反応装置の形式は、流動床、移動床、固定床のいずれの形式でも良いが、触媒性能の視点、特に高反応性の目的物質である共役ジエンと触媒との接触時間が短く出来、結果的にコーク状炭素の析出を抑制できる固定床方式が好んで用いられる。

【実施例】

【0029】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお実施例中に示した転化率、選択率、収率は次の通り定義される。

転化率(%) = [(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

選択率(%) = [(生成したブタジエンのモル数) / (反応したn-ブテンのモル数)] × 100

収率(%) = [(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

尚、表中に示したコーク量は触媒に対する重量%を表している。

【0030】

[実施例1]

硝酸コバルト6水和物9.31gと硝酸鉄9水和物4.85gを蒸留水30ccに溶解した水溶液を、モリブデン酸アンモニウム8.47gを含む水溶液50ccに、攪拌下に70℃で約10分間で添加した。得られたスラリー溶液に、70℃攪拌下、硝酸カリウム0.032g、アエロジル200（日本アエロジル（株）製）1.20g、酸化ビスマス0.465gを順に添加した。さらに、30分間同温度で攪拌を続けた後、エバポレーターを用いて濃縮・乾固した。得られた固形物を空气中120℃にて12時間乾燥し、さらに空气中350℃で1時間、さらに540℃で6時間焼成した。得られた複合酸化物中の酸素原子を除く組成（原子比）は、Bi/Mo/Co/Fe/K/Si=0.5/12/3/8/0.08/5であった。

#### 【0031】

上で得られた、触媒としての複合酸化物1.5gを内径20mmのステンレス製反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成がトランス-2-ブテン/空気/スチーム/窒素=1/4/1/4（体積比）からなる混合ガスを流量78.6mL/分で内温360℃にて流通させた。一定時間後に触媒を反応管から抜き出し、空气中で熱天秤（TG）を測定することによって触媒に付着生成したコーク量を測定した。結果を表1に示す。なお、以降の表中においては「トランス-2-ブテン」をt2Bと表記する。また、反応成績については、トランス-2-ブテンの転化率は70%以上、1,3-ブタジエンの選択率は90%以上であった。

#### 【0032】

〔実施例2～3〕、〔比較例1～3〕

実施例1と同様にして、実施例1記載の複合酸化物のBi量及びSi量のみが異なる5種の複合酸化物を調製した。乾燥・焼成も同じ条件である。得られた、触媒としての複合酸化物各1.5gを触媒として内径20mmのステンレス反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成がトランス-2-ブテン/空気/スチーム/窒素=1/4/1/4（体積比）からなる混合ガスを流量78.6mL/分で内温360℃にて流通させた。反応性能を出口ガスの分析により求めると同時に、一定時間後に触媒を反応管から抜き出し、空气中で熱天秤（TG）を測定することによって触媒に付着生成したコーク量を測定した。結果を表1に示す。なお、反応成績については、トランス-2-ブテンの転化率はいずれも70%以上、1,3-ブタジエンの選択率はいずれも90%以上であった。

#### 【0033】

#### 【表1】

No.	触媒組成*		反応条件				
	Bi	Si	フィードガス組成 （体積比）	反応 温度 ℃	SV ml/g·cat/hr	反応 時間 hr	コーク量 重量%
			t2B/Air/STM/N <sub>2</sub>				
実施例1	0.5	5	1/4/1/4	360	3144	159	0
実施例2	1	5	同上	同上	同上	159	0
比較例1	2	5	同上	同上	同上	129	0.6
比較例2	3	3	同上	同上	同上	153	1.4
実施例3	0.5	1	同上	同上	同上	159	0
比較例3	0.5	10	同上	同上	同上	157	0.8

\*Moを12としたときの原子比

#### 【0034】

〔実施例4～7〕、〔比較例4～5〕

実施例1記載の複合酸化物、または実施例1と同様にして実施例1記載の複合酸化物のBi量及びSi量のみが異なるようにして調製した、触媒としての複合酸化物各1.5gを内径20mmのステンレス反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成がト

ランス - 2 - ブテン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 4 / 4 / 1 (体積比) からなる混合ガスを流量 78.6 mL / 分で内温 360 にて流通させた。反応性能を出口ガスを分析することにより求めると同時に、一定時間後に触媒を反応管から抜き出し、空気中で熱天秤 (TG) を測定することによって触媒に付着生成したコーク量を測定した。結果を表 2 に示す。なお、反応成績については、ランス - 2 - ブテンの転化率はいずれも 70 % 以上、1,3 - ブタジエンの選択率はいずれも 90 % 以上であった。また、実施例 6 のみ、Bi 原料として、酸化ビスマススの代わりに炭酸ビスマススを使用した。

【0035】

【表 2】

No.	触媒組成 <sup>*1</sup>		反応条件				
	Bi	Si	フィードガス組成 (体積比) t2B/Air/STM/N <sub>2</sub>	反応 温度 ℃	SV ml/g·cat/hr	反応 時間 hr	コーク量 重量%
実施例 4	0.5	5	1/4/4/1	360	3144	159	0
実施例 5	1	5	同上	同上	同上	159	0.01
実施例 6	1 <sup>*2</sup>	5	同上	同上	同上	159	0.13
比較例 4	2	3	同上	同上	同上	142	2.3
実施例 7	0.5	1	同上	同上	同上	160	0
比較例 5	0.5	10	同上	同上	同上	160	4.5

<sup>\*1</sup> Mo を 12 としたときの原子比

<sup>\*2</sup> Bi 原料として、酸化ビスマススの代わりに炭酸ビスマススを使用

【0036】

〔実施例 8 ~ 11〕

実施例 1 記載の複合酸化物、または実施例 1 と同様にして実施例 1 記載の複合酸化物の Bi 量及び Si 量のみが異なるようにして調製した、触媒としての複合酸化物 各 1.0 g を用いて、ランス - 2 - ブテン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 4 / 4 / 1 (体積比) からなる混合ガスを流量 78.6 mL / 分で内温 380 で行った結果を表 3 に示す。なお、反応成績については、ランス - 2 - ブテンの転化率はいずれも 70 % 以上、1,3 - ブタジエンの選択率はいずれも 90 % 以上であった。

【0037】

【表 3】

No.	触媒組成 <sup>*</sup>		反応条件				
	Bi	Si	フィードガス組成 (体積比) t2B/Air/STM/N <sub>2</sub>	反応 温度 ℃	SV ml/g·cat/hr	反応 時間 hr	コーク量 重量%
実施例 8	0.5	1	1/4/4/1	380	4716	162	0
実施例 9	0.5	5	同上	同上	同上	158	0
実施例 10	1	3	同上	同上	同上	161	0.23
実施例 11	1	5	同上	同上	同上	150	0.45

<sup>\*</sup> Mo を 12 としたときの原子比

【0038】

〔実施例 12 ~ 15〕、〔比較例 6 ~ 9〕

実施例 1 記載の複合酸化物、または実施例 1 と同様にして実施例 1 記載の複合酸化物の Bi 量及び Si 量のみが異なるようにして調製した、触媒としての複合酸化物 各 0.5 g を内径 20 mm のステンレス製反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成が



1, 3 - ブタジエン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 1 / 4 / 2 (体積比) からなる混合ガスを流量 62.9 mL / 分で内温 360 °C にて流通させた。一定時間後に触媒を反応管から抜き出し、空气中で熱天秤 (TG) を測定することによって触媒に付着生成したコーク量を測定した。結果を表 4 に示した。なお、1, 3 - ブタジエンの回収率はいずれも 95 % 以上であった。

【0039】

【表 4】

No.	触媒組成 <sup>*1</sup>		反応条件				
	Bi	Si	フィードガス組成 (体積比) BD/Air/STM/N <sub>2</sub>	反応 温度 °C	SV ml/g·cat/hr	反応 時間 hr	コーク量 重量%
実施例 12	0.5	5	1/1/4/2	360	7548	67	0.2
実施例 13	1	5	同上	同上	同上	80	0.7
比較例 6	2	5	同上	同上	同上	67	1.6
比較例 7	3	5	同上	同上	同上	65	2
実施例 14	1	1	同上	同上	同上	68	0.1
実施例 15	1	5 <sup>*2</sup>	同上	同上	同上	70	0.9
比較例 8	1	10	同上	同上	同上	62	3.1
比較例 9	1	10 <sup>*2</sup>	同上	同上	同上	70	9

<sup>\*1</sup> Mo を 12 としたときの原子比

<sup>\*2</sup> Si 源として、スノーテクス N (日産化学㈱製) を使用

【0040】

〔実施例 16 ~ 19〕、〔比較例 10 ~ 11〕

実施例 1 と同様にして実施例 1 記載の複合酸化物の Bi 量及び Si 量のみが異なるようにして調製した触媒としての複合酸化物 各 1.5 g を内径 20 mm のステンレス反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成がトランス - 2 - ブテン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 4 / 4 / 1 (体積比) からなる混合ガスを流量 78.6 mL / 分で内温 360 °C にて流通させた。反応開始後 24 時間後の出口ガスを分析することにより反応性能を求めた。結果を表 5 に示す。

【0041】

【表 5】

No.	触媒組成 <sup>*</sup>		反応条件			反応成績		
	Bi	Si	フィードガス組成 (体積比) t2B/Air/STM/N <sub>2</sub>	反応 温度 °C	SV ml/g·cat/hr	t-2-ブテン 転化率 %	ブタジエン 選択率 %	ブタジエン 収率 %
比較例 10	0	3	1/4/4/1	360	3144	12.3	62.6	7.7
実施例 16	0.05	3	同上	同上	同上	68	90.6	61.6
実施例 17	0.1	3	同上	同上	同上	79.5	93.1	74
実施例 18	0.25	3	同上	同上	同上	79.1	92.2	72.9
実施例 19	1	3	同上	同上	同上	80.2	93.1	74.7
比較例 11	2	3	同上	同上	同上	85.5	91.8	78.5

<sup>\*1</sup> Mo を 12 としたときの原子比

【0042】

〔実施例 20〕

まず、あらかじめ、硝酸ピスマス 5 水和物 0.98 g と濃硝酸 0.3 g を蒸留水 5 cc に溶解した水溶液と、硝酸コバルト 6 水和物 9.31 g と硝酸鉄 9 水和物 4.85 g を蒸留水 3

0 c c に溶解した水溶液とを混合しておき、これを、モリブデン酸アンモニウム 8 . 4 7 g を含む水溶液 5 0 c c に、攪拌下に 7 0 で約 1 0 分間で添加した。得られたスラリー溶液に、7 0 攪拌下、さらに、硝酸カリウム 0 . 0 3 2 g、スノーテクス N (日産化学 (株) 製、2 0 重量%) 7 . 2 0 g を順に添加した。さらに、3 0 分間同温度で攪拌を続けた後、エバポレーターを用いて濃縮・乾固した。得られた固形物を空气中 1 2 0 にて 1 2 時間乾燥し、さらに空气中 3 5 0 で 1 時間、さらに 5 4 0 で 6 時間焼成した。これらの複合酸化物中の酸素原子を除く組成 (原子比) は、B i / M o / C o / F e / K / S i = 0 . 5 / 1 2 / 3 / 8 / 0 . 0 8 / 3 であった。

#### 【0043】

上で得られた触媒 1 . 5 g を内径 2 0 m m のステンレス製反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成が 1 - ブテン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 5 / 2 / 2 (体積比) からなる混合ガスを流量 2 6 . 2 m L / 分で内温 3 4 0 にて流通させた。反応開始 2 4 時間後の出口ガス組成を分析することにより反応性能を求めた。結果を表 6 に示す。

#### 【0044】

##### 〔実施例 2 1〕

実施例 2 0 において、1 - ブテンの代わりにトランス - 2 - ブテンを用い、混合ガスの流量を 5 2 . 4 m L / 分で流通させたこと以外は同様にして、反応性能を求めた。結果を表 6 に示す。

#### 【0045】

##### 〔実施例 2 2〕

実施例 2 0 において、1 - ブテンの代わりに混合ブテン (1 - ブテン / トランス - 2 - ブテン / シス - 2 - ブテン = 2 0 / 4 7 / 3 3 (体積比)) を用い、混合ガスの流量を 5 2 . 4 m L / 分で流通させたこと以外は同様にして、反応性能を求めた。結果を表 6 に示す。

#### 【0046】

##### 【表 6】

No.	反応条件				反応性能		
	原料 ブテン*1	フィードガス組成 (体積比)	反応 温度 ℃	SV ml/g·cat/hr	ブテン類 転化率 %	ブタジエン 選択率 %	ブタジエン 収率 %
		ブテン/Air/STM/N <sub>2</sub>					
実施例 2 0	1 B	1/5/2/2	340	2096	98.9	96.3	95.2
実施例 2 1	t 2 B	同 上	同 上	1048	92.2	91.6	84.5
実施例 2 2	混合ブテン	同 上	同 上	1048	94.2	91.8	86.5

\*1 1 B: 1 - ブテン、t 2 B: トランス - 2 - ブテン、

混合ブテン: 1 - ブテン / トランス - 2 - ブテン / シス - 2 - ブテン = 2 0 / 4 7 / 3 3 (体積比)

#### 【0047】

##### 〔実施例 2 3〕

硝酸コバルト 6 水和物 9 . 3 1 g と硝酸鉄 9 水和物 4 . 8 5 g を蒸留水 3 0 c c に溶解した水溶液を、モリブデン酸アンモニウム 8 . 4 7 g を含む水溶液 5 0 c c に、攪拌下に 7 0 で約 1 0 分間で添加した。得られたスラリー溶液に、7 0 攪拌下、硝酸カリウム 0 . 0 3 2 g、アエロジル 2 0 0 (日本アエロジル (株) 製) 0 . 7 2 g、酸化ビスマス 0 . 2 3 3 g を順に添加した。さらに、3 0 分間同温度で攪拌を続けた後、エバポレーターを用いて濃縮・乾固した。得られた固形物を空气中 1 2 0 にて 1 2 時間乾燥し、さらに空气中 3 5 0 で 1 時間、さらに 5 4 0 で 6 時間焼成した。得られた複合酸化物中の酸素原子を除く組成 (原子比) は、B i / M o / C o / F e / K / S i = 0 . 2 5 / 1 2 / 3 / 8 / 0 . 0 8 / 3 であった。

#### 【0048】

上で得られた触媒 1 . 5 g を内径 2 0 m m のステンレス製反応管に充填し、その反応管を電気炉に装着し、組成がトランス - 2 - ブテン / 空気 / スチーム / 窒素 = 1 / 4 / 1 /

4（体積比）からなる混合ガスを流量 78.6 mL / 分で内温 360 にて 2000 時間の連続反応実験を行った後、空気中で熱天秤（TG）を測定することによって触媒に付着生成したコーク量を測定した。その結果を表 7 に示す。

【0049】

〔比較例 12〕

酸化ビスマス 0.93 g を用いたこと以外は実施例 23 と同様の操作にて触媒を調製した。得られた複合酸化物中の酸素原子を除く組成（原子比）は、Bi / Mo / Co / Fe / K / Si = 2 / 12 / 3 / 8 / 0.08 / 3 であった。得られた触媒を用いて、実施例 26 と同様にして長期の連続反応実験を行った。途中で触媒層での圧力上昇が確認されたので反応を停止し、実施例 23 と同様にして触媒に付着生成したコーク量を測定した。その結果を表 7 に示す。

【0050】

【表 7】

No.	反応条件				反応性能			コーク量 重量%
	フィードガス組成 t2B/Air/STM/N <sub>2</sub>	反応 温度 ℃	SV	反応 時間 hr	ブテン類 転化率 %	ブタジエン 選択率 %	ブタジエン 収率 %	
			ml/g·cat/hr					
実施例 2 3	1/4/1/4	360	2096	24	89	93	83	—
				2000	88	93	82	0.1
比較例 1 2	同 上	同 上	同上	24	90	92	83	—
				890	87	91	79	3.8

【産業上の利用可能性】

【0051】

特定の複合酸化物をモノオレフィンの酸化脱水素反応触媒として用いることによって、コークなどの炭素析出を抑制し、安定的に酸化脱水素運転が継続できる工業的に有利な共役ジオレフィンの製造方法が提供される。

---

フロントページの続き

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平10-114689(JP,A)  
特公昭49-003498(JP,B1)  
特表2005-536498(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 5/48  
C07C 11/167  
C07C 11/12