

(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2016-172721

(P2016-172721A)

(43) 公開日 平成28年9月29日(2016.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 5/48 (2006.01)</b>	C07C 5/48	4G169
<b>C07C 11/167 (2006.01)</b>	C07C 11/167	4H006
<b>C07C 7/14 (2006.01)</b>	C07C 7/14	4H039
<b>B01J 23/887 (2006.01)</b>	B01J 23/887 Z	
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2016-44238 (P2016-44238)  
 (22) 出願日 平成28年3月8日 (2016.3.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-46057 (P2015-46057)  
 (32) 優先日 平成27年3月9日 (2015.3.9)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-56589 (P2015-56589)  
 (32) 優先日 平成27年3月19日 (2015.3.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 (72) 発明者 日石 宏樹  
 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内  
 (72) 発明者 岩貝 和幸  
 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内  
 (72) 発明者 亀尾 広志  
 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内  
 Fターム(参考) 4G169 AA02 BB06B BC02B BC03B BC25B  
 BC59B BC66B BC67B BC68B BD03B  
 BD05B CB07 CB20 CB63 DA05  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】炭素原子数4以上のモノオレフィンの酸化脱水素反応により共役ジエンを製造するにあたり、高沸点副生成物の析出による配管等の閉塞に至らせることなく、より安定的に共役ジエンを製造する方法を提供することにある。

【解決手段】触媒存在下、炭素原子数4以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、前記冷却工程では、冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷却して、前記冷却剤中に溶存した析出物を前記熱交換器内に析出させて回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる、共役ジエンの製造方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

触媒存在下、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷却して、前記冷却剤中に溶存した析出物を前記熱交換器内に析出させて回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる、共役ジエンの製造方法。

**【請求項 2】**

前記冷却剤が水である請求項 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 3】**

前記析出物が 9 - フルオレノンである請求項 1 又は 2 に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 4】**

前記熱交換器が 2 以上である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 5】**

前記熱交換器が並列及び直列の少なくとも一方に並んでいる請求項 4 に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 6】**

前記析出物を析出させる熱交換器における液線速が 1 . 0 m / 秒以下である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 7】**

前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノンの濃度が 3 0 w t p p m 以下である請求項 3 から 6 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 8】**

前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン若しくはトランス - 2 - ブテン又はこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分、あるいは重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスである請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 9】**

触媒存在下、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、前記冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を冷却器により冷却した後、前記冷却により析出した析出物を分離装置により回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる、共役ジエンの製造方法。

**【請求項 10】**

前記冷却剤が水である請求項 9 に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 11】**

前記析出物が 9 - フルオレノンである請求項 9 又は 10 に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 12】**

前記分離装置が 2 以上である請求項 9 から 11 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

**【請求項 13】**

前記冷却器が熱交換器であり、前記冷却器における液線速が 1 . 0 m / 秒より速い請求項 9 から 12 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノン濃度が 30 w t p p m 以下である請求項 11 から 13 のいずれか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

## 【請求項 15】

前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン、トランス - 2 - ブテン若しくはこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素若しくは酸化脱水素反応により生成するブテン留分、又は重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスである請求項 9 から 14 の何れか 1 項に記載の共役ジエンの製造方法。

## 【請求項 16】

触媒存在下、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、水を冷却剤とし、

前記冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷却して前記冷却塔に循環させるに際し、

前記熱交換器を通過する前記冷却剤の液線速を 1.0 m / 秒以下として前記熱交換器内に 9 - フルオレノンを堆積させることにより前記冷却剤から 9 - フルオレノンを分離すること、又は前記熱交換器を通過する前記冷却剤の液線速を 1.0 m / 秒より速くして前記熱交換器を通過した後に分離装置により前記冷却剤から 9 - フルオレノンを分離すること、を特徴とする共役ジエンの製造方法。

## 【請求項 17】

前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノン濃度が 30 w t p p m 以下である請求項 16 に記載の共役ジエンの製造方法。

## 【請求項 18】

前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン若しくはトランス - 2 - ブテン又はこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分、あるいは重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスであることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の共役ジエンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、共役ジエンの製造方法にかかり、特に n - ブテン等の炭素原子数 4 以上のモノオレフィンの接触酸化脱水素反応により、ブタジエン等の共役ジエンを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、n - ブテン等のモノオレフィンの接触酸化脱水素反応により、ブタジエン等の共役ジエンを製造する方法が知られている。また、生成ガス中の高沸点副生成物の分離についても、種々検討がなされている。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 には、生成ガス中に含まれる微量の高沸点副生成物を、塔内壁面温度を特定温度に保温されているクエンチ搭（冷却塔）に導入して噴霧水と接触させることで高沸点副生成物を分離する発明が開示されている。

## 【0004】

特許文献 2 には、反応生成ガスを急冷塔（冷却塔）に送入し、急冷塔塔頂に供給する冷水にアルカリ性物質を注入することによって有機酸を主成分とする高沸点の副生成物を水相に溶解させる事で除去する方法が開示されている。

## 【0005】

10

20

30

40

50

特許文献3には、反応生成ガスを急冷塔（冷却塔）に送入し、有機アミン水溶液や芳香族系有機溶媒を急冷剤（冷却剤）として用いることにより昇華性高沸点反応副生物を除去することが開示されている。

【0006】

特許文献4には、反応生成ガスの冷却工程が2区画以上を有する急冷塔を用いて、アルカリ化合物を含む循環液を使用する製造方法が示されている。特許文献5には、反応生成ガスを予備冷却した後、クエンチ塔（冷却塔）に供給する方法が示されている。特許文献6には、冷却塔の塔底液を壁面に沿って旋回流動させる方法が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

- 【特許文献1】日本国特開昭60-115531号公報
- 【特許文献2】日本国特開昭61-5030号公報
- 【特許文献3】国際公開第2012/157495号公報
- 【特許文献4】日本国特開2012-67048号公報
- 【特許文献5】日本国特開2011-1341号公報
- 【特許文献6】日本国特開2014-198707号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

20

しかしながら、高沸点副生成物はアルカリ水溶液や有機溶媒等の冷却剤に溶解させて反応ガスから除去されたとしても冷却剤を循環させると高沸点副生成物もまた冷却塔に循環され、結果として冷却塔内に堆積して汚れ、閉塞を引き起こすことになる。

【0009】

したがって、本発明の課題は、炭素原子数4以上のモノオレフィンの酸化脱水素反応により共役ジエンを製造するにあたり、高沸点副生成物、なかでも結晶性が高く配管等の閉塞の原因となる可能性の高い、9-フルオレンオン等を冷却塔において反応ガスから除去し、更に、冷却剤からも除去することにより、高沸点副生成物の析出による配管や設備の閉塞に至らせることなく、より安定的にブタジエン等の共役ジエンを製造する方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記課題を解決すべく反応ガスに含まれる高沸点副生成物について詳細に検討を行なった結果、水を循環水とする冷却塔で従来不可能と考えられていた高沸点副生成物が除去できることを見出した。

【0011】

更に、n-ブテン等のモノオレフィンの接触酸化脱水素反応によりブタジエン等の共役ジエンを製造する方法において、反応生成ガスを、水を冷却剤とする冷却塔に送入し冷却するに際し、反応ガスの冷却塔を特定な操作条件で操作すること、特に冷却剤の冷却条件を特定のものとするすることで、高沸点副生成物の除去が可能であること、その結果、高沸点副生成物の析出による配管や設備の閉塞に至らせる事なく、より安定的にブタジエン等の共役ジエンの製造を行うことができることを見出した。

40

【0012】

すなわち、本発明は次の[1]～[18]に存する。

[1] 触媒存在下、炭素原子数4以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷却して、前記冷却剤中に溶存した析出物を前記熱交換器内に析出させて回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる、

50

共役ジエンの製造方法。

[ 2 ] 前記冷却剤が水である前記 [ 1 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 3 ] 前記析出物が 9 - フルオレノンである前記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 4 ] 前記熱交換器が 2 以上である前記 [ 1 ] から [ 3 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 5 ] 前記熱交換器が並列及び直列の少なくとも一方に並んでいる前記 [ 4 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 6 ] 前記析出物を析出させる熱交換器における液線速が 1 . 0 m / 秒以下である前記 [ 1 ] から [ 5 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 7 ] 前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノンの濃度が 3 0 w t p p m 以下である前記 [ 3 ] から [ 6 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 8 ] 前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン若しくはトランス - 2 - ブテン又はこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分、あるいは重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスである前記 [ 1 ] から [ 7 ] の何れか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 9 ] 触媒存在下、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、前記冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を冷却器により冷却した後、前記冷却により析出した析出物を分離装置により回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる、共役ジエンの製造方法。

[ 1 0 ] 前記冷却剤が水である前記 [ 9 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 1 ] 前記析出物が 9 - フルオレノンである前記 [ 9 ] 又は [ 1 0 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 2 ] 前記分離装置が 2 以上である前記 [ 9 ] から [ 1 1 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 3 ] 前記冷却器が熱交換器であり、前記冷却器における液線速が 1 . 0 m / 秒より速い前記 [ 9 ] から [ 1 2 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 4 ] 前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノン濃度が 3 0 w t p p m 以下である前記 [ 1 1 ] から [ 1 3 ] のいずれか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 5 ] 前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン、トランス - 2 - ブテン若しくはこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素若しくは酸化脱水素反応により生成するブテン留分、又は重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスである前記 [ 9 ] から [ 1 4 ] の何れか 1 に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 6 ] 触媒存在下、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスを分子状酸素含有ガスにより酸化脱水素反応させて共役ジエンを含む反応生成ガスを得る反応工程と、前記反応生成ガスを冷却する冷却工程とを有する共役ジエンの製造方法であって、

前記冷却工程では、水を冷却剤とし、

前記冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷却して前記冷却塔に循環させるに際し、

前記熱交換器を通過する前記冷却剤の液線速を 1 . 0 m / 秒以下として前記熱交換器内に 9 - フルオレノンを堆積させることにより前記冷却剤から 9 - フルオレノンを分離すること、又は前記熱交換器を通過する前記冷却剤の液線速を 1 . 0 m / 秒より速くして前記熱交換器を通過した後に分離装置により前記冷却剤から 9 - フルオレノンを分離すること、を特徴とする共役ジエンの製造方法。

[ 1 7 ] 前記冷却塔に循環させる冷却剤中の 9 - フルオレノン濃度が 3 0 w t p p m 以下

10

20

30

40

50

である前記 [ 1 6 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

[ 1 8 ] 前記原料ガスが、エチレンの 2 量化により得られる 1 - ブテン、シス - 2 - ブテン若しくはトランス - 2 - ブテン又はこれらの混合物を含有するガス、n - ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分、あるいは重油留分を流動接触分解する際に得られる炭素原子数が 4 の炭化水素を含むガスであることを特徴とする前記 [ 1 6 ] 又は [ 1 7 ] に記載の共役ジエンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンの酸化脱水素反応により共役ジエンを製造するにあたり、高沸点副生成物の析出による配管や設備の閉塞に至らせる事なく、より安定的にブタジエン等の共役ジエンの製造が可能になる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の共役ジエンの製造方法の実施の形態を示すプロセス図である。

【図 2】図 2 は、本発明の共役ジエンの製造方法の実施の形態で用いられる冷却塔の一例を概略的に示す図である。

【図 3】図 3 は、本発明の共役ジエンの製造方法の実施の形態で用いられる冷却塔の一例を概略的に示す図である。

【図 4】図 4 は、本発明の共役ジエンの製造方法の実施の形態で用いられる冷却塔の一例を概略的に示す図である。

20

【図 5】図 5 は、本発明の共役ジエンの製造方法の確認試験に用いられる汚れ評価熱交換器ユニットである。

【図 6】図 6 は、確認試験における汚れ抵抗と液線速を示す図である。

【図 7】図 7 は、確認試験における汚れ抵抗と液線速を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下に本発明の共役ジエンの製造方法の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はこれらの内容に限定されない。

【 0 0 1 6 】

30

#### 1. 反応工程

本発明では、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと分子状酸素含有ガスとを触媒層を有する反応器に供給し、酸化脱水素反応により対応する共役ジエンを製造する。

【 0 0 1 7 】

< 炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガス >

本発明の原料ガスは、炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む。炭素原子数 4 以上のモノオレフィンとしては、例えば、ブテン（例えば、1 - ブテン及び 2 - ブテン等の n - ブテン、並びにイソブテン）、ペンテン、メチルブテン及びジメチルブテン等の炭素原子数 4 以上、好ましくは炭素原子数 4 ~ 6 のモノオレフィンが挙げられ、接触酸化脱水素反応による対応する共役ジエンの製造に有効に適用することができる。この中でも、n - ブテン（例えば、1 - ブテン及び 2 - ブテン等の n - ブテン）からのブタジエンの製造に最も好適に用いられる。

40

【 0 0 1 8 】

また、前記の炭素原子数 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスとしては、単離した炭素原子数 4 以上のモノオレフィンそのものを使用する必要はなく、必要に応じて任意の混合物の形で用いることができる。

【 0 0 1 9 】

例えばブタジエンを得ようとする場合には高純度の n - ブテン（1 - ブテン及び 2 - ブテンの少なくとも一方）を原料ガスとすることもできるが、前述のナフサ分解で副生する

50

C4留分(BB)からブタジエン及びi-ブテン(イソブテン)を分離して得られるn-ブテン(1-ブテン及び2-ブテンの少なくとも一方)を主成分とする留分(BBSS)やn-ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分を使用することもできる。

【0020】

また、エチレンの2量化により得られる高純度の1-ブテン、シス-2-ブテン若しくはトランス-2-ブテン又はこれらの混合物を含有するガスを原料ガスとして使用しても差し支えない。

【0021】

なお、このエチレンは、エタン脱水素、エタノール脱水又はナフサ分解などの方法で得られるエチレンを使用することができる。更に、石油精製プラントなどで原油を蒸留した際に得られる重油留分を、流動層状態で粉末状の固体触媒を使って分解し、低沸点の炭化水素に変換する流動接触分解(Fluid Catalytic Cracking)から得られる炭素原子数4の炭化水素類を多く含むガス(以下、「FCC-C4」と略記することがある)をそのまま原料ガスとする、又は、FCC-C4からリン又は砒素などの不純物を除去したものを原料ガスとして使用しても差し支えない。

10

【0022】

なお、ここでいう、主成分とは、原料ガスに対して、通常40体積%以上、好ましくは60体積%以上、より好ましくは75体積%以上、特に好ましくは99体積%以上含む成分を示す。

20

【0023】

また、本発明の原料ガス中には、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意の不純物を含んでいてもよい。n-ブテン(1-ブテン及び2-ブテン)からブタジエンを製造する場合、含んでいてもよい不純物として、具体的には、例えば、イソブテンなどの分岐型モノオレフィン；プロパン、n-ブタン、i-ブタン及びペンタンなどの飽和炭化水素；プロピレン、ペンテンなどのオレフィン；1,2-ブタジエンなどのジエン；メチルアセチレン、ビニルアセチレン及びエチルアセチレンなどのアセチレン類等が挙げられる。

【0024】

前記不純物の量は、通常40%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは1%以下である。この量が多すぎると、主原料である1-ブテンや2-ブテンの濃度が下がって反応が遅くなったり、目的生成物であるブタジエンの収率が低下する傾向にある。

30

【0025】

また、本発明では、原料ガス中の炭素原子数4以上の直鎖型モノオレフィンの濃度は、特に限定されないが、通常は50.00~99.99vol%であり、好ましくは55.00~99.9vol%、更に好ましくは60.00~99.9vol%である。

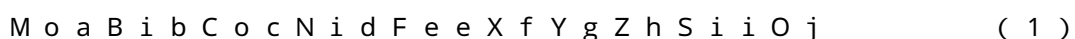
【0026】

<酸化脱水素反応触媒>

次に、本発明で好適に用いられる酸化脱水素反応触媒について説明する。本発明で用いる酸化脱水素触媒は、少なくともモリブデン、ピスマス及びコバルトを含有する複合酸化物触媒であることが好ましい。そして、この中でも、下記一般式(1)で表される複合酸化物触媒であることがより好ましい。

40

【0027】



なお、式中、Xはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、セリウム(Ce)及びサマリウム(Sm)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。Yはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)及びタリウム(Tl)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。Zはホウ素(B)、リン(P)、砒素(As)及びタンゲステン(W)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

50

## 【0028】

さらに、 $a \sim j$  はそれぞれの元素の原子比を表し、 $a = 12$  のとき、 $b = 0.5 \sim 7$ 、 $c = 0 \sim 10$ 、 $d = 0 \sim 10$  (但し  $c + d = 1 \sim 10$ )、 $e = 0.05 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.04 \sim 2$ 、 $h = 0 \sim 3$ 、 $i = 5 \sim 48$  の範囲にあり、また  $j$  は他の元素の酸化状態を満足させる数値である。

## 【0029】

また、この複合酸化物触媒は、この複合酸化物触媒を構成する各成分元素の供給源化合物を水系内で一体化して加熱する工程を経て製造する方法がよい。例えば、前記各成分元素の供給源化合物の全部を水系内で一体化して加熱してもよい。なお、供給源化合物とは、所定の成分元素を含む化合物であり、後述する熟成処理によって、触媒としてその元素を供給できる化合物をいう。

10

## 【0030】

その中でも、モリブデン化合物、鉄化合物、ニッケル化合物及びコバルト化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種とシリカとを含む原料化合物の水溶液若しくは水分散液、又はこれを乾燥して得た乾燥物を加熱処理して触媒前駆体を製造する前工程と、該触媒前駆体、モリブデン化合物及びビスマス化合物を水性溶媒とともに一体化し、乾燥、焼成する後工程とを有する方法で製造するのが好ましい。

## 【0031】

前記方法を用いると、得られた複合酸化物触媒は、高い触媒活性を発揮するので、高収率でブタジエン等の共役ジエンを製造することができ、アルデヒド類含有量の少ない反応生成ガスを得ることができる。なお、水性溶媒とは、水、又はメタノール若しくはエタノール等の水と相溶性を有する有機溶媒、あるいはこれらの混合物をいう。

20

## 【0032】

次に、本発明に好適な複合酸化物触媒の製造方法について説明する。

## 【0033】

まず、この複合酸化物触媒の製造方法においては、前記前工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比 ( $a$ ) の内の一部の原子比 ( $a_1$ ) 相当のモリブデンであり、前記後工程で用いられるモリブデンが、モリブデンの全原子比 ( $a$ ) から  $a_1$  を差し引いた残りの原子比 ( $a_2$ ) 相当のモリブデンであることが好ましい。そして、前記  $a_1$  が  $1 < a_1 / (c + d + e) < 3$  を満足する値であることが好ましく、さらに、前記  $a_2$  が  $0 < a_2 / b < 8$  を満足する値であることが好ましい。

30

## 【0034】

前記成分元素の供給源化合物としては、例えば、成分元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸、アセチルアセトナート及びアルコキシド等が挙げられ、その具体例としては、下記のようなものが挙げられる。

## 【0035】

$Mo$  の供給源化合物としては、例えば、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム及びリンモリブデン酸等が挙げられる。

40

## 【0036】

$Fe$  の供給源化合物としては、例えば、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄及び酢酸第二鉄等が挙げられる。 $Co$  の供給源化合物としては、例えば、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、炭酸コバルト及び酢酸コバルト等が挙げられる。

## 【0037】

$Ni$  の供給源化合物としては、例えば、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル及び酢酸ニッケル等が挙げられる。 $Si$  の供給源化合物としては、例えば、シリカ、粒状シリカ、コロイダルシリカ及びヒュームドシリカ等が挙げられる。

## 【0038】

$Bi$  の供給源化合物としては、例えば、塩化ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス及

50

び次炭酸ビスマス等が挙げられる。また、X成分(Mg、Ca、Zn、Ce及びSmの1種又は2種以上)やY成分(Na、K、Rb、Cs及びTlの1種又は2種以上)を固溶させた、BiとX成分やY成分との複合炭酸塩化合物として供給することもできる。

【0039】

例えば、Y成分としてNaを用いた場合、BiとNaとの複合炭酸塩化合物は、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液等に、硝酸ビスマス等の水溶性ビスマス化合物の水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。

【0040】

また、BiとX成分との複合炭酸塩化合物は、炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの水溶液等に、硝酸ビスマス及びX成分の硝酸塩等の水溶性化合物からなる水溶液を滴下混合し、得られた沈殿を水洗、乾燥することによって製造することができる。

10

【0041】

前記炭酸アンモニウム又は重炭酸アンモニウムの代わりに、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムを用いると、Bi、Na及びX成分との複合炭酸塩化合物を製造することができる。その他の成分元素の供給源化合物としては、下記のもの挙げられる。

【0042】

Kの供給源化合物としては、例えば、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、炭酸カリウム及び酢酸カリウム等を挙げることができる。Rbの供給源化合物としては、例えば、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、塩化ルビジウム、炭酸ルビジウム及び酢酸ルビジウム等を挙げることができる。

20

【0043】

Csの供給源化合物としては、例えば、硝酸セシウム、硫酸セシウム、塩化セシウム、炭酸セシウム及び酢酸セシウム等を挙げることができる。Tlの供給源化合物としては、例えば、硝酸第一タリウム、塩化第一タリウム、炭酸タリウム及び酢酸第一タリウム等を挙げることができる。

【0044】

Bの供給源化合物としては、例えば、ホウ砂、ホウ酸アンモニウム及びホウ酸等を挙げることができる。Pの供給源化合物としては、例えば、リンモリブデン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸及び五酸化リン等を挙げることができる。

30

【0045】

Asの供給源化合物としては、例えば、ジアルセノ十八モリブデン酸アンモニウム及びジアルセノ十八タングステン酸アンモニウム等を挙げることができる。Wの供給源化合物としては、例えば、パラタングステン酸アンモニウム、三酸化タングステン、タングステン酸及びリントングステン酸等を挙げることができる。

【0046】

Mgの供給源化合物としては、例えば、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム及び酢酸マグネシウム等が挙げられる。Caの供給源化合物としては、例えば、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム及び酢酸カルシウム等が挙げられる。

40

【0047】

Znの供給源化合物としては、例えば、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛及び酢酸亜鉛等が挙げられる。Ceの供給源化合物としては、例えば、硝酸セリウム、硫酸セリウム、塩化セリウム、炭酸セリウム及び酢酸セリウム等が挙げられる。

【0048】

Smの供給源化合物としては、例えば、硝酸サマリウム、硫酸サマリウム、塩化サマリウム、炭酸サマリウム及び酢酸サマリウム等が挙げられる。

【0049】

前工程において用いる原料化合物の水溶液又は水分散液は、触媒成分として少なくともモリブデン(全原子比aの内のa/1相当)、鉄、ニッケル及びコバルトの少なくとも一方

50

並びにシリカを含む水溶液、水スラリー又はケーキである。

【0050】

この原料化合物の水溶液又は水分散液の調製は、供給源化合物の水性系での一体化により行われる。ここで各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化とは、各成分元素の供給源化合物の水溶液若しくは水分散液を一括に、または段階的に混合及び熟成処理のうち少なくとも一方を行うことをいう。

【0051】

即ち、(イ)前記の各供給源化合物を一括して混合する方法、(ロ)前記の各供給源化合物を一括して混合し、そして熟成処理する方法、(ハ)前記の各供給源化合物を段階的に混合する方法、(ニ)前記の各供給源化合物を段階的に混合・熟成処理を繰り返す方法、及び(イ)～(ニ)を組み合わせる方法のいずれもが、各成分元素の供給源化合物の水性系での一体化という概念に含まれる。

10

【0052】

ここで、熟成とは、工業原料もしくは半製品を、一定時間又は一定温度等の特定条件のもとに処理して、必要とする物理性、化学性の取得、上昇又は所定反応の進行等を図る操作をいい、一定時間とは、通常10分～24時間の範囲であり、一定温度とは通常室温～水溶液又は水分散液の沸点範囲をいう。

【0053】

前記の一体化の具体的な方法としては、例えば、触媒成分から選ばれた酸性塩を混合して得られた溶液と、触媒成分から選ばれた塩基性塩を混合して得られた溶液とを混合する方法等が挙げられ、具体例としてモリブデン化合物の水溶液に、鉄化合物とニッケル化合物及びコバルト化合物のうち少なくとも一方との混合物を加温下添加し、シリカを混合する方法等が挙げられる。

20

【0054】

このようにして得られたシリカを含む原料化合物の水溶液又は水分散液を60～90に加熱し、熟成する。この熟成とは、前記触媒前駆体用スラリーを所定温度で所定時間、攪拌することをいう。この熟成により、スラリーの粘度が上昇し、スラリー中の固体成分の沈降を緩和し、とりわけ次の乾燥工程での成分の不均一化を抑制するのに有効となり、得られる最終製品である複合酸化物触媒の原料転化率や選択率等の触媒活性がより良好となる。

30

【0055】

前記熟成における温度は、60～90が好ましく、70～85がより好ましい。熟成温度が60以上とすることにより、熟成の効果が十分となり、良好な活性が得られる。一方、90以下とすることにより、熟成時間中の水の蒸発を抑制し、工業的な実施に有利である。また100以下であることにより、溶解槽に耐圧容器が不要となり、また、ハンドリングが複雑になるのを抑制し、経済性及び操作性の面で著しく不利となるのを防ぐことができる。

【0056】

前記熟成にかける時間は、2～12時間が好ましく、3～8時間がより好ましい。熟成時間が2時間以上であることにより、触媒の活性及び選択性が十分に発現する。一方、12時間以下であることにより熟成効果が増大し、工業的な実施に有利である。

40

【0057】

前記攪拌方法としては、任意の方法を採用することができ、例えば、攪拌翼を有する攪拌機による方法、及びポンプによる外部循環による方法等が挙げられる。

【0058】

熟成されたスラリーは、そのまま、又は乾燥した後、加熱処理を行う。乾燥する場合の乾燥方法及び得られる乾燥物の状態については特に限定はなく、例えば、通常のスプレードライヤー、スラードライヤー又はドラムドライヤー等を用いて粉体状の乾燥物を得てもよいし、また、通常の箱型乾燥器、トンネル型焼成炉を用いてブロック状又はフレーク状の乾燥物を得てもよい。

50

## 【0059】

前記の原料塩水溶液又はこれを乾燥して得た顆粒若しくはケーキ状のものは、空気中で通常200～400、好ましくは250～350の温度域で短時間の熱処理を行う。その際の炉の形式及びその方法については特に限定はなく、例えば、通常の箱型加熱炉、トンネル型加熱炉等を用いて乾燥物を固定した状態で加熱してもよいし、また、ロータリーキルン等を用いて乾燥物を流動させながら加熱してもよい。

## 【0060】

加熱処理後に得られた触媒前駆体の灼熱減量は、0.5～5重量%であることが好ましく、1～3重量%であるのがより好ましい。灼熱減量をこの範囲とすることで、原料転化率や選択率が高い触媒を得ることができる。

10

## 【0061】

なお、灼熱減量は、次式により与えられる値である。

$$\text{灼熱減量}(\%) = [(W0 - W1) / W0] \times 100$$

- ・ W0：触媒前駆体を150で3時間乾燥して付着水分を除いたものの重量(g)。
- ・ W1：付着水分を除いた前記触媒前駆体を更に500で2時間熱処理した後の重量(g)。

## 【0062】

前記の後工程では、前記の前工程において得られる触媒前駆体とモリブデン化合物(全原子比aからa1相当を差し引いた残りのa2相当)とビスマス化合物の一体化を、水性溶媒下で行う。この際、アンモニア水を添加するのが好ましい。X、Y、Z成分の添加もこの後工程で行うのが好ましい。

20

## 【0063】

また、本発明のビスマス供給源化合物は、水に難溶性ないし不溶性のビスマスである。この化合物は、粉末の形態で使用することが好ましい。触媒製造原料としてのこれら化合物は粉末より大きな粒子のものであってもよいが、その熱拡散を行わせるべき加熱工程を考えれば小さい粒子である方が好ましい。従って、原料としてのこれらの化合物がこのように粒子の小さいものでなかった場合は、加熱工程前に粉砕を行うべきである。

## 【0064】

次に、得られたスラリーを十分に攪拌した後、乾燥する。このようにして得られた乾燥品を、押出し成型、打錠成型又は担持成型等の方法により任意の形状に賦形する。次に、このものを、好ましくは450～650の温度条件にて1～16時間程度の最終熱処理に付す。以上のようにして、高活性で、かつ目的とする酸化生成物を高い収率で与える複合酸化物触媒が得られる。

30

## 【0065】

<分子状酸素含有ガス>

本発明の分子状酸素含有ガスとは、分子状酸素が、通常10容量%以上、好ましくは15容量%以上、更に好ましくは20容量%以上含まれるガスのことであり、具体的に好ましくは空気である。なお、分子状酸素含有ガスを工業的に用意するのに必要なコストが増加するという観点から、分子状酸素の含有量の上限としては、通常50容量%以下であり、好ましくは30容量%以下、更に好ましくは25容量%以下である。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、分子状酸素含有ガスには、任意の不純物を含んでいてもよい。

40

## 【0066】

<ガス供給>

本発明では、反応器に原料ガスを供給するにあたり、原料ガスと分子状酸素含有ガスとを混合し、その混合されたガス(以下、「混合ガス」呼ぶことがある)を反応器に供給する必要がある。なお、本発明の混合ガス中の、原料ガスの割合としては、通常3.0容量%以上であり、好ましくは5.0容量%以上、更に好ましくは6.0容量%以上である。この下限値が大きくなるほど、反応器のサイズを小さくでき、建設費および運転に要するコストが低減する傾向にある。また、一方、上限は、通常25.0容量%以下であり、好ましくは20.0容量%以下、更に好ましくは18.0容量%以下である。この上限値が

50

小さくなるほど、高沸点副生成物の生成が減少する傾向があり好ましい。

【0067】

また、前記混合ガス中のn-ブテン(1-ブテン及び/又は2-ブテン等のn-ブテン)等の炭素数4以上の直鎖状モノオレフィンの割合としては、通常1.0容量%以上であり、好ましくは3.0容量%以上であり、更に好ましくは5.0容量%以上である。一方で、上限は、通常20.0容量%以下であり、好ましくは16.0容量%以下であり、より好ましくは14.0容量%以下である。この割合が1.0容量%を下回ると得られる共役ジエンの量が下がるため、好ましくない。また、この割合が大きくなるほど、得られる共役ジエンの量が増えるが、コーキングが発生しやすくなり、その上限は14.0容量%以下がより好ましい。

10

【0068】

<反応器>

本発明の酸化脱水素反応に用いられる反応器は特に限定されないが、具体的には、例えば、管型反応器、槽型反応器及び流動床反応器が挙げられる。好ましくは固定床反応器であり、より好ましくは固定床の多管式反応器やプレート式反応器であり、最も好ましくは固定床の多管式反応器である。

【0069】

<反応条件>

本発明の酸化脱水素反応は発熱反応であり、反応により温度が上昇するが、本発明では、通常、反応温度は通常250~450、好ましくは320~420の範囲に調整される。この温度が大きくなるほど、触媒活性が急激に低下しやすい傾向にあり、小さくなるほど、目的生成物である共役ジエンの収率が低下する傾向にある。反応温度は、熱媒体(例えば、ジベンジルトルエン及び亜硝酸塩など)を使用して制御することができる。なお、ここでいう反応温度は熱媒体の温度のことである。

20

【0070】

また、本発明における反応器内温度は、特に限定されないが、通常250~450、好ましくは320~450、更に好ましくは340~440である。触媒層の温度が450以下であることにより、反応を継続するに従って、急激に触媒活性が低下するのを防ぐことができる。一方、触媒層の温度が250以上であることにより、目的生成物である共役ジエンの収率が低下するのを抑制することができる。反応器内温度は、反応条件によって決定されるが、触媒層の希釈率や混合ガスの流量等で制御することができる。なお、ここでいう反応器内温度とは、反応器出口での生成ガスの温度、又は触媒層を有する反応器の場合は、その触媒層の温度のことである。

30

【0071】

本発明の反応器内の圧力は、特に限定されないが、下限は、通常0MPaG以上、好ましくは0.001MPaG以上、更に好ましくは0.01MPaG以上である。この値が大きくなるほど、反応器に反応ガスを多量に供給できるというメリットがある。一方、上限は、通常0.5MPaG以下であり、好ましくは0.3MPaG以下、更に好ましくは0.1MPaGである。この値が小さくなるほど、爆発範囲が狭くなる傾向にある。

【0072】

本発明における反応器の滞留時間は、特に限定されないが、下限は、通常0.36秒以上、好ましくは0.80秒以上、更に好ましくは0.90秒以上である。この値が大きくなるほど、原料ガス中のモノオレフィンの転化率が高くなるというメリットがある。一方、上限は、通常3.60秒以下であり、好ましくは2.80秒以下、更に好ましくは2.50秒以下である。この値が小さくなるほど、反応器が小さくなる傾向にある。

40

【0073】

2.冷却工程(「急冷工程」と称することもある)

本発明における第1の発明について説明する。第1の発明では、上記反応工程で得られた反応生成ガスを冷却する冷却工程を有するが、前記冷却工程では、冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器により冷

50

却して、前記冷却剤中に溶存した析出物を前記熱交換器内に析出させて回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させる。冷却剤としては、水が好ましい。

【0074】

<冷却塔>

本発明の冷却塔は、冷却剤を用いて反応生成ガスを急速に冷却することを目的としている。そのため、本発明の冷却塔は、急冷塔又はクエンチ塔と称することがある。また、冷却剤を急冷剤と称することもある。

【0075】

本発明においては反応生成ガスを冷却塔に送入し、冷却剤としての水を冷却塔に供給し、通常、これらに向流接触させてガス温度を低下させるが、この際、反応生成ガスを好ましくは40以下、より好ましくは30以下まで冷却する。換言すれば、冷却塔の塔頂温度を好ましくは40以下、より好ましくは30以下とする。

10

【0076】

こうすることにより、フルオレノン等の高沸点副生成物が配管や冷却塔に続く設備内に析出する等の問題を生じ難くすることができる。例えば、冷却塔の塔頂排出管内に汚れが蓄積したり、冷却された生成ガスを吸収塔に供給する際の圧縮機内部に汚れが蓄積すれば、圧縮機の吐出圧力が低下する等の問題を生じることがある。

【0077】

尚、反応生成ガスを冷却塔に送入するに際して、あらかじめ、ガス冷却熱交換器により冷却して温度を下げておくのが好ましい。反応ガスの温度が高いと冷却塔でガスを冷却するのに必要な冷凍機等の負荷が大きくなりコストアップとなる傾向がある。一方、反応ガス温度を下げ過ぎるとガス冷却熱交換器で高沸点副生成物が析出する恐れがある。冷却塔に導入するガスの温度は好ましくは300～130であり、より好ましくは280～221である。

20

【0078】

冷却塔は冷却区画が2区画以上であることが好ましく、3区画以上がより好ましい。区画数の上限は特に限定されないが、プロセスコストや冷却効果等を考慮して決めればよい。冷却塔に供給される冷却剤としての水の温度は、生成ガス温度、生成ガスと水の割合等により決定されるが、通常10～90、好ましくは10～70、さらに好ましくは10～60である。

30

【0079】

本発明の方法では、複数の冷却区画について、水を冷却剤として冷却塔に供給し、それぞれの区画の最下段から抜き出された冷却剤としての水は、通常、拔出位置より上部に循環され（循環水）、反応生成ガスの冷却と反応副生成物の除去を行った後、必要により各区画の抜き出し液となるが、本発明では、冷却塔の複数の区画の最下部以外の冷却区画については、該冷却剤を熱交換器で適切な温度、通常10～90、好ましくは10～70、さらに好ましくは10～60に冷却して循環される。

【0080】

尚、冷却塔の最下部の冷却区画から抜き出した冷却剤としての水（微量のフルオレノンが溶解している）は、その一部を冷却することなく冷却塔に循環し、残部を系外にパージするのが、高沸点副生成物の析出を抑制する観点から好ましい。

40

【0081】

冷却剤としての水及び循環水は、pH3～11であることが好ましく、pH6～8であることがより好ましい。また、水であることが好ましく、pH6～8の水であることがより好ましい。冷却塔の循環水の流量は反応生成ガスを冷却する温度、除去すべき副生物の量、冷却塔のサイズや段数に応じて適切に設定すればよい。

【0082】

前記循環水を冷却する熱交換器としては、例えば、多管式熱交換器、プレート式熱交換器及びスパイラル式熱交換器等が挙げられるが、この中でも多管式熱交換器が好ましい。多管式熱交換器を用いた場合には、管側に循環水（冷却剤）を、胴側に冷却媒体（例えば

50

水又はブライン)を流すのが好ましい。多管式熱交換器における管側の循環水と胴側の冷却媒体との温度差は70~20が好ましい。

【0083】

高沸点副生成物、特に9-フルオレノンは通常、水に難溶性であるが、その生成量が僅かであり、また、全く水に不溶というわけではないため、冷却剤と反応生成ガスとを接触させることにより、9-フルオレノンを冷却剤としての水に溶解させることができる。その後、前記冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器等により冷却することにより、冷却剤中に溶存した9-フルオレノンを析出物として析出させることができる。析出した9-フルオレノンは、前記熱交換器等により、冷却剤から分離することができる。

【0084】

即ち、高沸点副生成物の水への溶解度差を用いて分離することが可能である。具体的には、冷却晶析を想定するなら液の流量 $F$ (kg/h)と晶析器の入り口-出口の溶解度差 $C$ (wt%)を掛け合わせた $F \times C / 100$ が単位時間当たりの析出量となる。

【0085】

第1の発明の好ましい態様としては、前記熱交換器を並列に2以上有することである。これにより前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンを前記熱交換器の伝熱面に析出させ、該熱交換器を交換使用し、使用していない熱交換器を清掃することにより、効率よく前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンを除去することができる(図2参照)。

【0086】

また別の好ましい態様としては、前記熱交換器を1基及びバイパス配管を有し、冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器に通し、あるいは場合によっては熱交換器及びバイパス配管に通し、9-フルオレノンを熱交換器内に析出させ回収する。前記熱交換器の清掃中は、バイパス配管に通液する(図3参照)。

【0087】

これらの場合、該熱交換器を通過する該冷却剤(循環水)の液線速を好ましくは1.0m/秒以下、より好ましくは0.5m/秒以下、更に好ましくは0.2m/秒以下とする。こうすることにより、該熱交換器内に析出する前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンの量が増加し、前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンの除去効率が向上する。なお、前記液線速を変える方法としては、例えば、熱交換器のチューブ径を変える等の公知の方法を用い得る。

【0088】

循環水の液線速が1.0m/秒以下であることにより、循環水が懸濁しにくく、高沸点副生成物が熱交換器内に析出し易くなり、循環水中に浮遊して冷却塔に循環されるのを防ぐことができる。このことにより、冷却塔に循環される高沸点副生成物が増加して配管又は冷却塔内に堆積するのを抑制し、汚れや閉塞を防止することができる。

【0089】

冷却塔の冷却区画としては2~3区画有することが好ましく、最下部以外の冷却区画において、前記熱交換器を2以上有することが好ましく、並列及び直列の少なくとも一方に2以上有することがより好ましい。また、反応生成ガスを冷却工程で40以下に冷却することが好ましい。より好ましくは35~10、更に好ましくは30~20である。

【0090】

これにより、前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンが冷却塔の塔頂から蒸散することを低減させることができ、冷却塔の塔頂からの流出ガスが通過する配管やポンプ等に堆積することを抑制することができる。

【0091】

熱交換器内で析出させた高沸点副生成物は、微量であるため、熱交換器の伝熱係数を著しく低下させることなく、通常の定修まで稼働させてもよい。この場合、熱交換器内で析出させた高沸点副生成物は、運転を停止した際に除去する。

【0092】

あるいは、熱交換器内で析出させた高沸点副生成物により熱交換器の伝熱係数が低下し

10

20

30

40

50

た場合は、並列に設置した予備の熱交換器を設置して切り替えるか又は、バイパス配管に通液する間に熱交換器を洗浄することで連続運転を行うことが可能である。停止した熱交換器は高沸点副生成物を除去し、次の切り替えまで待機する態様も好ましい。

【0093】

また、第1の発明においては、反応生成ガスとの接触後に冷却塔から排出された冷却剤を熱交換器等の冷却器により予備冷却し、その後、予備冷却した冷却器とは別の熱交換器内に冷却剤中に溶存していた析出物を析出させることも好ましい。予備冷却用の冷却器内を通過する冷却剤の線速度は、析出物の堆積抑制のため1.0m/秒より速いことが好ましい。

【0094】

第1の発明は、熱交換器を低液線速で用いる事で循環水を冷却し、且つ高沸点副生成物を熱交換器で析出させ、循環水から分離する発想を得た所から高沸点副生成物の分離を可能としたものである。

【0095】

熱交換器で析出させる高沸点副生成物の、循環水（冷却塔に循環させる冷却剤）中の濃度は、反応での生成量、冷却塔の条件により変わるので一概には規定は出来ないが、本発明者らの検討によれば、循環水（冷却塔に循環させる冷却剤）中の9-フルオレノン濃度を好ましくは30wtppm以下とすることで冷却塔の汚れを効率的に防止できる。

【0096】

第1の発明の好ましい態様を図2を参照しながら以下に具体的に説明するがこれに限られるものではない。

【0097】

図2は、本実施形態の共役ジエンの製造方法に使用される冷却塔3の一例を示す。この冷却塔3は3区画を有する例であり、中段にチムニー22Aが設けられている。トレイ20Aで1区画、トレイ20Bで1区画、水噴霧装置23下部の空間で1区画となる。チムニー22Aは中央部で開口しており、該開口部には上に突出した堰が設けられている。図2に示す通り、循環された循環水はチムニー22A上に一体となって設置されたトレイに溜まり、循環路へ流出する。

【0098】

流出した循環水は熱交換器21Aに供給され、所望の温度まで冷却された後、循環使用される。この際、反応生成ガス中に含まれる水分が冷却塔で冷却される事で凝縮し、チムニー堰内の液位が高くなっていくので、液位を一定に保つように連続的に抜出を行い、抜き出された水はチムニーの下区画に送液する（図示せず）、または液循環流路の途中にタンク等（図示せず）を設置して、タンク等の液位を一定にする様に廃水処理設備等の系外に抜き出してもよい。

【0099】

熱交換器21Aで循環水を冷却する事で9-フルオレノン等の高沸点副生成物が熱交換器冷却面に析出する。析出量が多くなってくると冷却効率が低下したり、循環水が流れにくくなったりするので、熱交換器21Aから21Bに循環水の流路を変更する。

【0100】

熱交換器21Aの冷却面に析出した高沸点副生成物は公知の方法で取り除く事が可能である。例えば、冷却面の付着物をブラシでかき取る、高圧水洗、及び付着物の融点以上に加温して溶解させる事等が挙げられる。また、例えば、適切な溶媒を用いて洗浄する事も可能である。そして、熱交換器21Bの冷却面に高沸点副生成物が蓄積してきたら、熱交換器21Aに循環水の流路を変更して、熱交換器21Bで析出した高沸点副生成物を取り除いておく。

【0101】

この様に、複数の熱交換器を順次切り替えて使用する事で、反応で生成する高沸点副生成物を熱交換器の冷却面析出除去する事が出来、冷却塔が汚れたり、後工程に汚れ物質が流出し運転に支障が出る事を防止する事が出来る。

10

20

30

40

50

## 【0102】

本発明における第2の発明について説明する。上記反応工程で得られた反応生成ガスを冷却する冷却工程では、前記冷却剤を冷却塔に供給し反応生成ガスと接触させた後、前記冷却塔から排出された冷却剤を冷却器により冷却した後、前記冷却により析出した析出物を分離装置により回収し、前記析出物回収後の冷却剤を前記冷却塔に循環させるものである。こうすることにより、前記高沸点副生成物、特に9-フルオレノンが循環水に析出し、循環水中に浮遊した状態で分離装置により捕捉される。

## 【0103】

冷却塔は第1の発明と同様である。冷却剤としては水が好ましい。第2の発明における冷却器としては特に限定されるものではないが熱交換器が好ましい。当該熱交換器を通して冷却剤の液線速は1.0m/秒より速くする(1.0m/秒超である)ことが好ましい。より好ましくは1.5m/秒以上、更に好ましくは2.0m/秒以上である。

10

## 【0104】

循環水の液線速が1.0m/秒より速くすることで、析出した高沸点副生成物が熱交換器内の伝熱面に付着しにくくなり、熱交換器の使用時間をより長くすることができる。また、前記と同様の理由で反応生成ガスを冷却工程で40以下に冷却すること、冷却区画として2区画以上を有する冷却塔を使用すること、最下部以外の冷却区画において前記本発明の第2の方法を実施することが好ましい。

## 【0105】

上記分離装置は、高沸点副生成物分離装置とも称し、後述の高沸点副生成物を分離するために設置される。分離装置は2以上であることが好ましい。当該分離装置としては、例えば、スクリーン、重力沈降、重力ろ過、フローテーション、真空ろ過、圧力ろ過、サイクロン、遠心沈降機及び遠心ろ過機等が挙げられる。これらの中でもスクリーン、遠心ろ過機が好ましく、スクリーンがより好適に使用される。特に、スクリーンを内蔵したストレーナが好ましい。

20

## 【0106】

分離装置がスクリーンを内蔵したストレーナの場合、スクリーンは100~200メッシュが好ましく、材質としては金属製または樹脂製が挙げられ、金属製が好ましい。こうすることにより特に9-フルオレノンの除去が効率よく行える。

## 【0107】

分離装置内で分離した高沸点副生成物は、微量であるため、分離装置の圧力損失を著しく増加させることはなく、通常の設定まで稼働させてもよい。この場合、分離装置内で分離した高沸点副生成物は、運転を停止した際に除去する。

30

## 【0108】

あるいは、分離装置内で分離した高沸点副生成物により分離装置の圧力損失が増加した場合は、予備の分離装置を設置して切り替えることで連続運転を行うことが可能である。その一方で、停止した分離装置は高沸点副生成物を除去し、次の切り替えまで待機する態様も好ましい。

## 【0109】

即ち、第2の発明は、熱交換器で冷却剤を高液線速で冷却した後、析出した高沸点副生成物を熱交換器に付着させることなく、後流の分離装置で循環水から分離する発想を得た所から高沸点副生成物の分離を可能としたものである。

40

## 【0110】

熱交換器で析出させる高沸点副生成物の、循環水(冷却塔に循環させる冷却剤)中の濃度は、反応での生成量、冷却塔の条件により変わるので一概には規定は出来ないが、本発明者らの検討によれば、循環水(冷却塔に循環させる冷却剤)中の9-フルオレノン濃度が30wtppm以下とすることで冷却塔の汚れを効率的に防止できる傾向がある。

## 【0111】

第2の発明について、図4を参照しながら以下に具体的に説明するがこれに限られることはない。図4は、本実施形態の共役ジエンの製造方法に使用される冷却塔3の一例を示

50

す。この冷却塔 3 は 3 区画を有する例であり、中段にチムニー 2 2 が設けられている。チムニー 2 2 は中央部で開口しており、該開口部には上に突出した堰が設けられている。

【 0 1 1 2 】

図 4 に示す通り、循環された循環水はチムニー 2 2 上に一体となって設置されたトレイに溜まり、循環路へ流出する。流出した循環水は熱交換器 2 1 に供給され、所望の温度まで冷却された後、循環使用される。この際、反応生成ガス中に含まれる水分が冷却塔で冷却される事で凝縮し、チムニー堰内の液位が高くなっていくので、液位を一定に保つように連続的に排出を行い、抜き出された水はチムニーの下の区画に送液する（図示せず）、または液循環流路の途中にタンク等（図示せず）を設置して、タンク等の液位を一定にする様に廃水処理設備等の系外に抜き出してもよい。

10

【 0 1 1 3 】

熱交換器 2 1 で循環水を冷却する事で 9 - フルオレノン等の高沸点副生成物が循環水中に固体となって析出する。熱交換器 2 1 を出た析出した 9 - フルオレノン等を含む高沸点副生成物を含む循環水は、分離装置 2 4 A で循環水と析出した 9 - フルオレノン等を含む高沸点副生成物とに分離される。析出した 9 - フルオレノン等を含む高沸点副生成物を分離した循環水は冷却塔に循環される。

【 0 1 1 4 】

分離した量が増加してくると循環水が流れにくくなり分離装置 2 4 A の圧力損失が増加するので、分離装置 2 4 A から分離装置 2 4 B に循環水の流路を変更する。分離装置 2 4 A の分離面に付いた高沸点副生成物は公知の方法で取り除く事が可能である。分離面の付着物をブラシでかき取る、高圧水洗、あるいは付着物の融点以上に加温して溶解させる事等が例示される。また適切な溶媒を用いて洗浄する事も可能である。

20

【 0 1 1 5 】

そして、高沸点物分離装置 2 4 B の分離面に高沸点副生成物が蓄積してきたら、高沸点物分離装置 2 4 A に循環水の流路を変更して、高沸点物分離装置 2 4 B に蓄積した高沸点副生成物を取り除いておく。この様に、複数の高沸点物分離装置を順次切り替えて使用する事で、反応で生成する高沸点副生成物を熱交換器の冷却面に析出させることなく高沸点物分離装置で分離除去する事が出来、冷却塔が汚れたり、後工程に汚れ物質が流出し運転に支障が出る事を防止する事が出来る。

【 0 1 1 6 】

< プロセスの実施形態 >

以下に、図面を参照して、本発明の共役ジエンの製造方法に関するプロセスの実施形態について、ブタジエンを製造する例を挙げて説明する。

30

【 0 1 1 7 】

図 1 は、本発明プロセスの実施の態様の一つである。図 1 において、1 : 反応器、2 : ガス冷却熱交換器、3 : 冷却塔、4 : 圧縮機、5 : 吸収塔、6 : 脱気塔、7 : 溶媒分離塔を示す。

【 0 1 1 8 】

図 2 及び図 3 は、冷却塔 3 の態様の一つであり、2 0 A、2 0 B、3 0 A 及び 3 0 B は、トレイまたは充填層を示し、2 1 A、2 1 B、3 1 A 及び 3 1 B は、熱交換器を示し、2 2 A 及び 3 2 は、チムニーを示し、2 3 は水噴霧装置を示す。図 1、図 2 及び図 3 において、1 0 0 ~ 1 1 1、3 0 2、3 0 3、3 1 0 は配管を示す。

40

【 0 1 1 9 】

図 4 は冷却塔 3 の態様の一つであり、2 0 A 及び 2 0 B はトレイまたは充填層を示し、2 1 は熱交換器を示し、2 2 はチムニーを示し、2 3 は水噴霧装置を示し、2 4 A 及び 2 4 B は分離装置（高沸点副生成物分離装置）を示す。図 4 において、1 0 2 ~ 1 0 3、1 1 0、1 1 1 は配管を示す。

【 0 1 2 0 】

図 1 を用いて原料ガスとしてナフサ分解で副生する C 4 留分からのブタジエンの抽出分離プロセスから排出された成分である B B S S を用い、得られる共役ジエンとしてブタジ

50

エンを用いた共役ジエンの製造方法を示す。原料となる n - ブテンまたは前述の B B S S 塔の n - ブテンを含む混合物を、気化器（図示せず）でガス化して、窒素ガス、空気（分子状酸素含有ガス）、及び水（水蒸気）の混合ガスを予熱器（図示せず）で 150 ~ 400 程度に加熱した後、配管 100 より触媒が充填された多管式の反応器 1（酸化脱水素反応器）に供給する。

【0121】

反応器 1 からの反応生成ガスは配管 101 で抜き出され、ガス冷却熱交換器 2 で冷却した後、配管 102 を通して冷却塔 3 へ塔底部から導入され、循環水と向流接触し高沸点副生成物を水に溶解させて分離する。高沸点副生成物を除去した後の反応ガスは配管 103 から排出される。

10

【0122】

排出されたガスは圧縮機 4 で圧縮され吸収塔 5 に供給され、配管 104 からの吸収溶媒と向流接触される。これにより、反応生成ガス中の共役ジエンや未反応の原料ガスが吸収溶媒に吸収される。

【0123】

吸収溶媒に吸収されなかった成分（off ガス）は、吸収塔の塔頂より配管 105 で抜き出され、少なくともその一部が反応器へ循環される。この際、off ガス中の有機物質や一酸化炭素の少なくとも一部を二酸化炭素へ変換した後に反応器へ循環してもよい。

【0124】

共役ジエンや原料ガスを溶解した吸収溶媒は吸収塔 5 の底部から抜き出され、配管 106 を経て脱気塔 6 に送液される。脱気塔では吸収溶媒中に微量溶解した酸素、窒素、二酸化炭素等をガス化させて除去する。この際、ブタジエンや原料ガス、吸収溶媒の一部がガス化する事がある為、脱気塔の塔頂に設けたコンデンサー（図示せず）で液化して、配管 107 を経て吸収溶媒中に回収するのが良い。

20

【0125】

脱気塔の塔底部から抜き出された共役ジエンや原料ガスを溶解した吸収溶媒は、配管 108 を経て溶媒分離塔 7 へ供給される。溶媒分離塔 7 では共役ジエンの蒸留分離が行われ、塔頂より配管 109 を経て粗ブタジエン留分が抜き出される。

【0126】

分離された吸収溶媒は塔底より配管 104 を経て抜き出され、吸収塔 5 の吸収溶媒として循環使用される。また循環に際して、溶媒中に蓄積した不純物を蒸留等の方法で分離した後（図示せず）、循環するのが好ましい。

30

【0127】

以下実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下に記載の実施例によって制限させるものではない。

【実施例】

【0128】

[調製例 1]（複合酸化物触媒の調製）

パラモリブデン酸アンモニウム 54 g を純水 250 ml に 70 に加温して溶解させた。次に、硝酸第二鉄 7.18 g、硝酸コバルト 31.8 g 及び硝酸ニッケル 31.8 g を純水 60 ml に 70 に加温して溶解させた。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合した。

40

【0129】

次に、シリカ 64 g を加えて、十分に攪拌した。このスラリーを 75 に加温し、5 時間熟成した。その後、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300、1 時間の熱処理に付した。

【0130】

得られた触媒前駆体の粒状固体（灼熱減量：1.4 重量%）を粉碎し、パラモリブデン酸アンモニウム 40.1 g を純水 150 ml にアンモニア水 10 ml を加え溶解した溶液に分散した。次に、純水 40 ml にホウ砂 0.85 g 及び硝酸カリウム 0.36 g を 25

50

の加温下に溶解させて、上記スラリーに加えた。

【0131】

次に、Naを0.45%固溶した次炭酸ビスマス58.1gを加えて、攪拌混合した。このスラリーを130、12時間加熱乾燥した後、得られた粒状固体を、小型成形機にて径5mm、高さ4mmの錠剤に打錠成型し、次に500、4時間の焼成を行って、触媒を得た。

【0132】

仕込み原料から計算される触媒は、次の原子比を有する複合酸化物であった。

Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2.5 : 2.5 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 24

10

また、調製の際のモリブデンの原子比a1とa2は、それぞれ6.9と5.1であった。

【0133】

[実施例1]

内径27mm、長さ3500mmの反応管を113本備えた反応器1内の反応管に、反応管1本当たり、製造例1で製造された複合酸化物触媒309mlとイナートボール(Tipton Corp.製)398mlとを充填した。このとき触媒層は3層で構成されており、各層の希釈率は反応器の入口から反応器の生成ガス出口の方向に向かって、80体積%、60体積%、25体積%であった。

20

【0134】

原料ガスとしてナフサ分解で副生するC4留分からのブタジエンの抽出分離プロセスから排出された下記表-1に示される成分組成の原料ガス、空気、窒素及び水蒸気をそれぞれ15.9Nm<sup>3</sup>/h、87.5Nm<sup>3</sup>/h、55.9Nm<sup>3</sup>/h及び17.7Nm<sup>3</sup>/hの流量で予熱器に供給し、217に加熱した後、原料ガス入口から多管式反応器に供給した。

【0135】

反応器の胴側には温度380の冷媒を流して、反応管内部の最高温度を412~415に調整した。反応器から抜き出した生成ガスを冷却塔に供給し、生成ガスの組成は冷却塔出口で測定し、下記表-2に示す通りであった。

【0136】

なお、冷却塔は図2に示す内径304mm、30段のシーブトレイ塔であり、上から20段と21段の間にチムニーが設置してある。

30

【0137】

【表1】

表-1

成分名	組成(mol%)
n-ブタン	12.2
i-ブタン	2.2
1-ブテン	45.4
シス-2-ブテン	15.9
トランス-2-ブテン	19.9
その他成分	4.4

40

【0138】

【表 2】

表 - 2

成分名	組成(mol%)
ブタジエン	5.77
窒素	66.6
酸素	5.42
H <sub>2</sub> O	17
その他成分	5.21

10

## 【0139】

冷却塔塔頂からの流出ガスを2段式の往復動式圧縮機4で0.35MPaG(ゲージ圧を示す。以下同じ。)まで昇圧し吸収塔5へ送入了。冷却塔塔底からの流出液の一部を1,000kg/hで水噴霧装置23へ循環させた。また更に1,000kg/hでチムニーの下段へ循環させた。

## 【0140】

チムニーからの流出水は1,000kg/hで熱交換器21Aへ送液した。熱交換器21Aは外径19mm、厚さ1.65mm、長さ4mのチューブ18本で構成されており、チューブの中に循環水を、チューブの外側(胴側)に5の冷却水を流した。熱交換器21Aの循環水入口温度は50であり、出口温度は25になるように冷却水量で調節した。チューブ内の液線速は8cm/秒(0.08m/秒)であった。

20

## 【0141】

熱交換器21Aの冷却水量は運転開始時に460kg/hであったが、2週間後に1,600kg/hに上昇したので、熱交換器21Aと全く同じ構造の熱交換器21Bに流路を切り替え、熱交換器21Bを用いて循環水の冷却を行い2週間の運転を継続した。この間に熱交換器21Aを開放し、チューブ内に付着した析出物をブラシで掃除しておいた。

## 【0142】

この様に21Aと21Bの2週間毎の切り替え運転を2ヶ月間行った。この間、循環水中の9-フルオレノンの濃度は17wtppmであり、冷却塔の塔頂温度は25一定で推移した。また圧縮機4の1段吐出圧は0.15MPaG、2段吐出圧は0.35MPaGで安定して推移した。また、熱交換器の洗浄で回収された析出物の重量は平均で485g/2週間であった。

30

## 【0143】

## [実施例2]

内径27mm、長さ6000mmの反応管1本に、製造例1で製造された複合酸化物触媒309mlとイナーボール(Tipton Corp.製)398mlとを充填した。このとき触媒層は3層で構成されており、各層の希釈率は反応器の入口から反応器の生成ガス出口の方向に向かって、80体積%、60体積%、25体積%であった。

## 【0144】

原料ガスとしてナフサ分解で副生するC4留分からのブタジエンの抽出分離プロセスから排出された上記表-1に示される成分組成の原料ガス、空気、窒素及び水蒸気をそれぞれ0.14Nm<sup>3</sup>/h、0.77Nm<sup>3</sup>/h、0.49Nm<sup>3</sup>/h及び0.16Nm<sup>3</sup>/hの流量で混合器に供給し、120に加熱した後、原料ガス入口から多管式反応器に供給した。

40

## 【0145】

反応器の胴側には温度380の冷媒を流して、反応管内部の最高温度を412~415に調整した。反応器から抜き出した生成ガスを冷却塔に供給し、生成ガスの組成は冷却塔出口で測定したところ、上記表-2と同じ値であった。

## 【0146】

なお、冷却塔は図3に示す内径54mm、19段のデュアルフロートレイ塔であり、上

50

から 9 段と 10 段の間にチムニーが設置してある。図 3 の冷却塔塔頂からの流出ガスはフレアへ送った。冷却塔塔底からの流出液は 12 kg/h でチムニーの下段へ循環させた。

【0147】

チムニーからの流出水は 12 kg/h で熱交換器 31A へ送液し、6 kg/h を熱交換器 31B へ送液した。熱交換器 31A は外径 10 mm、厚さ 1 mm、長さ 0.8 m のチューブ 1 本で構成されており、チューブの中に循環水を、チューブの外側（胴側）に 5 の冷却水を流した。熱交換器 31A の循環水入口温度は 70 であり、出口温度は 50 になるように冷却水量で調節した。熱交換器 31A のチューブ内の液線速は 0.066 m/秒であった。

【0148】

熱交換器 31B は外径 10 mm、厚さ 1 mm、長さ 1.4 m のチューブ 1 本で構成されており、チューブの中に循環水を、チューブの外側（胴側）に 5 の冷却水を流した。熱交換器 31B の循環水入口温度は 50 であり、出口温度は 30 になるように冷却水量で調節した。熱交換器 31B のチューブ内液線速は 0.033 m/秒であった。

【0149】

熱交換器 31A、31B を 144 hr 稼働させた後に熱交換器 31B を開放し、チューブ内に付着した析出物をブラシで掃除した。12.0 mg/h で 9-フルオレノンが析出していた。

【0150】

[参考例 1 ~ 5 : 高沸点副生成物の析出確認試験]

水を冷却剤として用い、該冷却剤を熱交換器により冷却して冷却塔に循環させる上記実施例において、熱交換器を通過する冷却剤の液線速と、冷却剤に含まれる高沸点副生成物の熱交換器冷却伝面への析出（冷却伝面の汚れ）との関係を検証するため、以下の試験を行った。

【0151】

即ち、図 5 に示す汚れ評価熱交換器ユニットを用いて高沸点副生成物の冷却伝面への析出速度を測定した。テスト用熱交換器 41 は、外径 12.7 mm、厚み 1.2 mm、長さ 500 mm のチューブ 411 を用いた単管二重管式の熱交換器であり、チューブ 411 には SUS 316 の引抜管を用いた。テスト用熱交換器 41 のシェル 412 は、外径 34 mm、厚み 3.4 mm の配管で製作し、内部に螺旋状パツフル設けた。

【0152】

また、汚れ除去効果の確認をする冷却塔の循環水は、実施例 1 において熱交換器 21A より回収された析出物を 1,500 ppm の濃度で水に添加しスラリー W とした。そして、スラリータンク 42 に貯蓄したスラリー W を、スラリー循環ポンプ 43 によりテスト用熱交換器 41 のチューブ 411 側にフィードし、再加熱器 44 を経てスラリータンク 42 に循環した。

【0153】

汚れ評価方法としては、テスト用熱交換器 41 に対するテスト用冷熱媒体 H の入口 401 と出口 402 との温度差と、冷熱媒体 H の流量とから求めた熱量  $Q$  [ kcal/hr ]、スラリー W の温度と冷熱媒体 H の温度との対数平均温度差  $t$  [ K ]、及びテスト用熱交換器 41 の伝熱面積  $A$  [  $m^2$  ] を用いて、総括伝熱係数  $U$  を求めた [  $U = Q / (A \cdot t)$  ]。

【0154】

また、総括伝熱係数  $U$  の値は、冷却運転時間経過とともに伝熱面の汚れによる伝熱抵抗の上昇により低下する。そして、 $U$  の逆数は時間経過とともに上昇するため、 $U$  の逆数の初期からの増分を汚れ抵抗  $R_f$  [ hr ·  $m^2$  · K / kcal ] とした。ここで、 $R_f = 1 / U - 1 / U_0$  であり、 $U_0$  は、運転初期の汚れが付着していない時の  $U$  を示す。

【0155】

なお、熱量  $Q$  [ kcal/hr ] は、冷熱媒体 H (温水) の流量  $W_c$  [ kg/hr ]、冷熱媒体 H の比熱  $C$  [ kcal / ( kg · K ) ]、テスト用熱交換器 41 に対する冷熱媒

10

20

30

40

50

体 H の出口 4 0 2 と入口 4 0 1 との温度差  $T_c$  [ K ] を用いて、 $Q = W_c \cdot C \cdot T_c$  から求めた。

【 0 1 5 6 】

また、対数平均温度差  $t$  [ K ] は、冷熱媒体 H の入口 4 0 1 の温度とスラリー W の出口 4 2 2 の温度との温度差  $t_1$ 、冷熱媒体 H の出口 4 0 2 の温度とスラリー W の入口 4 2 1 の温度との温度差  $t_2$  を用いて、 $t = (t_1 - t_2) / \ln(t_1 / t_2)$  から求めた。

【 0 1 5 7 】

具体的な測定条件と結果を表 - 3 に示した。また汚れ抵抗  $R_f$  と液線速の関係を図 6 に示した。

【 0 1 5 8 】

【表 3】

実験番号		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
スラリー-W	流量	37	113	236	319	478
	線速	0.12	0.35	0.74	1.0	1.5
	入口温度(401)	45	45	45	45	45
	出口温度(402)	37	41	42	42	43
冷熱媒体H	流量	77	76	76	76	76
	入口温度(421)	20	20	20	20	20
	出口温度(422)	24	26	28	32	33
Rf(5時間後)	0.002	0.0008	0.0002	0.00008	0.00001	

表 - 3

【0159】

表 - 3 より、液線速の違いで汚れ成分の付着の程度（Rf：汚れ係数）が変わり、参考例 4～5 に対し、参考例 1～3 は付着が著しく多いことがわかる。この結果より、液線速が大きくなると汚れ抵抗 Rf が小さくなり、熱交換器の冷却伝面に高沸点副生成物を析出

10

20

30

40

50

させる方法では、液線速を 1.0 m / 秒以下とすることが好ましいことがわかる。

【0160】

液線速が 1.0 m / 秒よりも大きくなると汚れ抵抗  $R_f$  は極端に小さくなり、析出させた高沸点副生成物が剥離するか、または析出せず熱交換器を通り抜けると考えられる。つまり、液線速が 1.0 m / 秒を超え、なんら対策を講じない場合は、高沸点副生成物が冷却塔内に循環されることを示しており、いずれ冷却塔内に蓄積して溶解度以上の濃度になり、各所で析出し運転阻害要因となることを示している。

【0161】

[比較例1]

熱交換器 21A、熱交換器 21B の冷却水として 25 の水を用いる事で冷却塔 3 の塔頂温度を 45 に調整した他は実施例 1 と同じく操作した。2 週間を経過した所で圧縮機 4 の 1 段吐出圧が 0.3 MPa G、2 段吐出圧が 0.1 MPa G まで低下し、吸収塔 5 に送入するのに十分な圧力が得られず運転を停止せざるを得なかった。

10

【0162】

圧縮機 4 を点検した所、吸入、吐出弁に汚れが付着しているのが発見された。また冷却塔 3 の塔頂抜き出し配管 103 にも黄色の固体が多量に付着していた。分析の結果 9 - フルオレノン を主体とする固形物である事が解った。熱交換器 21A を洗浄して析出物を回収したが微量であり、定量するまでに至らなかった。

【0163】

上記の結果から、冷却塔 3 の塔頂温度を高くしたことで 9 - フルオレノン が冷却塔 3 から蒸散する事が解り、熱交換器で循環水を冷却して 9 - フルオレノン 等の高沸点副生成物を析出させて除去する必要性が示された。

20

【0164】

[実施例3]

内径 27 mm、長さ 3500 mm の反応管を 113 本備えた反応器 1 内の反応管に、反応管 1 本当たり、製造例 1 で製造された複合酸化物触媒 309 ml とイナートボール (Tipton Corp. 製) 398 ml とを充填した。このとき触媒層は 3 層で構成されており、各層の希釈率は反応器の入口から反応器の生成ガス出口の方向に向かって、80 体積%、60 体積%、25 体積%であった。

【0165】

原料ガスとしてナフサ分解で副生する C4 留分からのブタジエンの抽出分離プロセスから排出された前記表 - 1 に示される成分組成の原料ガス、空気、窒素及び水蒸気をそれぞれ 15.9 Nm<sup>3</sup> / h、87.5 Nm<sup>3</sup> / h、55.9 Nm<sup>3</sup> / h 及び 17.7 Nm<sup>3</sup> / h の流量で予熱器に供給し、217 に加熱した後、原料ガス入口から多管式反応器に供給した。

30

【0166】

反応器の胴側には温度 380 の冷媒を流して、反応管内部の最高温度を 412 ~ 415 に調整した。反応器から抜き出した生成ガスを冷却塔に供給し、生成ガスの組成は冷却塔出口で測定し、前記表 - 2 に示す通りであった。

【0167】

なお、冷却塔は図 4 に示す内径 304 mm、30 段のシーブトレイ塔であり、上から 20 段と 21 段の間にチムニーが設置してある。

40

【0168】

冷却塔塔頂からの流出ガスを 2 段式の往復動式圧縮機 4 で 0.35 MPa G まで昇圧し吸収塔 5 へ送入した。冷却塔塔底からの流出液の一部を 1,000 kg / h で水噴霧装置 23 へ循環させた。また更に 1,000 kg / h でチムニーの下段へ循環させた。

【0169】

チムニーからの流出水は 1,500 kg / h で熱交換器 21 へ送液した。熱交換器 21 は外径 19 mm、厚さ 1.65 mm、長さ 4 m のチューブ 2 本で構成されており、チューブの中に循環水を、チューブの外側 (胴側) に 5 の冷却水を流した。熱交換器 21 の循

50

環水入口温度は50 であり、出口温度は25 になるように冷却水量で調節した。チューブ内の液線速は1.08 m / 秒であった。

【0170】

熱交換器で冷却され析出物を含む循環水は、分離装置24Aへ送液した。分離装置24AはSUS製200メッシュのスクリーンを内蔵したストレーナとした。分離装置24Aに堆積した9-フルオレノン等を含む高沸点副生成物の量を確認するため、分離装置24Aと同仕様の分離装置24Bに切り替え、運転を継続した。この間に分離装置24Aを開放し、ストレーナ内に堆積した析出物をブラシで清掃しておいた。以後、分離装置24Aと24Bを約1週間毎の切り替え運転を2ヶ月間行った。

【0171】

この間、循環水中の9-フルオレノンの濃度は17wtppmであり、冷却塔の塔頂温度は25 一定で推移した。また圧縮機4の1段吐出圧は0.15MPaG、2段吐出圧は0.35MPaGで安定して推移した。また、分離装置24A及び24Bの清掃で回収された析出物の重量は平均で218g / 1週間であった。

【0172】

[参考例6]

図4に示すチムニー22から抜き出した循環水111に、分離装置24Aから回収した9-フルオレノン等を含む高沸点副生成物を100ppmの濃度で添加しスラリー液を調製した。このスラリー液を、遠心ろ過器(三陽理化学器械製作所製、型式:SYK-3800、ろ紙(アドバンテック製、品番:No.4A)を装着)に約50ml入れて、回転数調整目盛(0~5まで調整可能、最高回転数4500rpm)を2として遠心ろ過を行った。この遠心ろ過器から流出したろ液を回収し分析した結果、9-フルオレノンの濃度は19wtppmであり、高沸点物分離装置を遠心ろ過器とすることができることが示された。

【0173】

[参考例7~11](高沸点副生成物の析出確認試験)

実施例3において熱交換器21より回収された析出物を1,500ppmの濃度で水に添加しスラリーWとした以外、参考例1~5と同様に実施した。

【0174】

具体的な測定条件と結果を表-4に示し、汚れ抵抗Rfと液線速の関係を図7に示した。

【0175】

10

20

30

【表 4】

表 1-4

実験番号		参考例7	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11
スラリー-W	流量	37	113	236	319	478
	線速	0.12	0.35	0.74	1.0	1.5
	入口温度(401)	45	45	45	45	45
	出口温度(402)	37	41	42	42	43
冷熱媒体H	流量	77	76	76	76	76
	入口温度(421)	20	20	20	20	20
	出口温度(422)	24	26	28	32	33
Rf(5時間後)		0.002	0.0008	0.0002	0.00008	0.00001

10

20

30

40

## 【0176】

この結果より、液線速が大きくなると汚れ抵抗 Rf が著しく小さくなり、液線速を 1.0 m/秒より速くすると、熱交換器の冷却伝面に析出する高沸点副生成物が著しく少なくなることが確認された。

50

## 【 0 1 7 7 】

## [ 比較例 2 ]

分離装置 2 4 A も 2 4 B も使用せず、熱交換器 2 1 から出た循環水をそのまま冷却塔に戻した以外は、実施例 3 と同じ操作とした。運転開始直後から、チムニーから流出し熱交換器を経て冷却塔に循環される循環水の流量 1 , 5 0 0 k g / h を制御する制御弁（図示せず）の開度が次第に大きくなり、制御弁（図示せず）の開度が全開となった。

## 【 0 1 7 8 】

運転開始から 2 週間で循環水の流量 1 , 5 0 0 k g / h が維持できなくなったので運転を停止し、熱交換器 2 1 の出口から冷却塔 3 の入口までの配管を開放した。その結果、配管の内壁面に析出物の付着が認められ、特に配管の折れ曲がり部分（エルボー部分）に多

10

## 【 0 1 7 9 】

## [ 比較例 3 ]

熱交換器 3 1 B を外径 4 m m 、厚さ 1 m m 、長さ 5 . 7 m のチューブとし、内液線速は 1 . 0 6 m / 秒とした以外は実施例 2 と同じ操作とした。熱交換器 3 1 A 、 3 1 B を 1 4 4 h r 稼働させた後に熱交換器 3 1 B を開放し、チューブ内に付着した析出物をブラシで掃除した。熱交換器 3 1 B に 9 - フルオレノン は析出せず、配管 3 0 3 に 9 - フルオレノン が析出していた。

## 【 0 1 8 0 】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2 0 1 5 年 3 月 9 日付で出願された日本特許出願（特願 2 0 1 5 - 0 4 6 0 5 7 ）および 2 0 1 5 年 3 月 1 9 日付で出願された日本特許出願（特願 2 0 1 5 - 0 5 6 5 8 9 ）に基づいており、その全体が引用により援用される。

20

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 8 1 】

- 1 反応器
- 2 ガス冷却熱交換器
- 3 冷却塔
- 4 圧縮機
- 5 吸収塔
- 6 脱気塔
- 7 溶媒分離塔
- 2 0 A 、 2 0 B トレイまたは充填層
- 2 1 、 2 1 A 、 2 1 B 熱交換器
- 2 2 、 2 2 A チムニー
- 2 3 水噴霧装置
- 2 4 A 、 2 4 B 分離装置
- 3 0 A 、 3 0 B トレイまたは充填層
- 3 1 A 、 3 1 B 熱交換器（単管）
- 3 2 チムニー（単管）
- 4 1 テスト用熱交換器
- 4 2 スラリータンク
- 4 3 スラリー循環ポンプ
- 4 4 再加熱器
- 1 0 0 ~ 1 1 1 、 3 0 2 ~ 3 1 0 配管
- 4 0 1 テスト用冷熱媒体入口配管
- 4 0 2 テスト用冷熱媒体出口配管
- 4 1 1 テスト用熱交換器チューブ

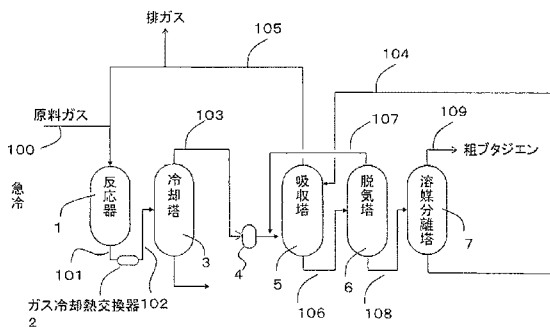
30

40

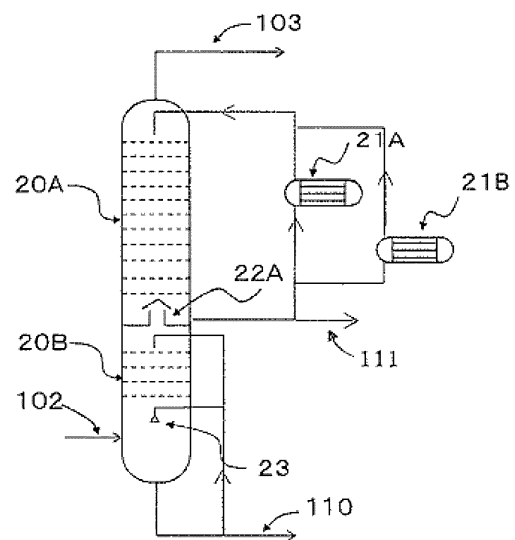
50

- 4 1 2 テスト用熱交換器シェル
- 4 2 1 スラリー入口
- 4 2 2 スラリー出口
- W スラリー配管

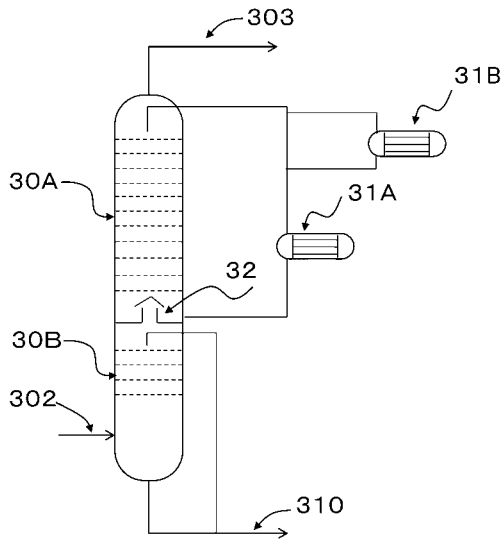
【図1】



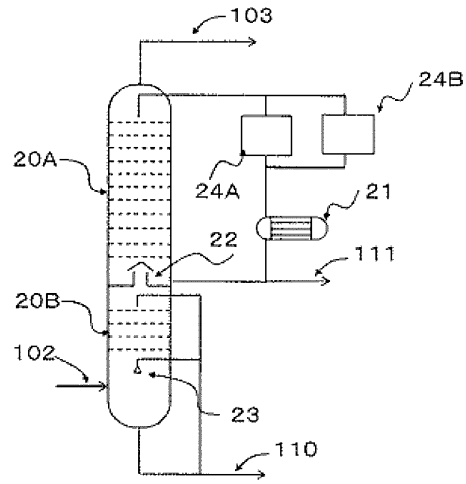
【図2】



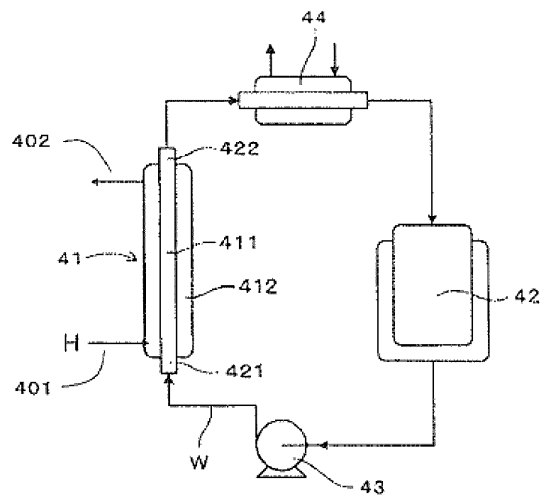
【 図 3 】



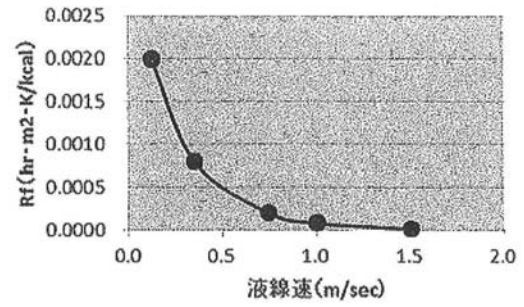
【 図 4 】



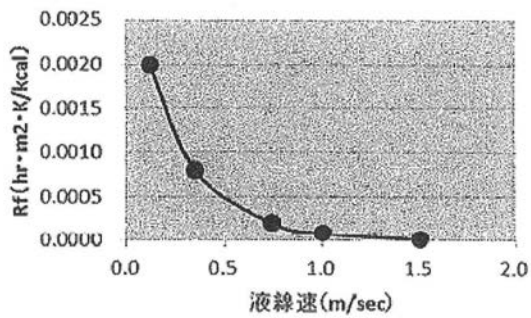
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC12 AD15 AD17 BA02 BA13 BA14 BA19 BA20 BA21  
BA30 BA31 BA55 BA81 BD34 BD42 BD53 BD82 BD84 BE30  
4H039 CA29 CC10