

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6698534号
(P6698534)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月1日 (2020.5.1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 1/20 (2006.01)
 C O 7 C 11/167 (2006.01)
 C O 7 C 31/08 (2006.01)
 C O 7 C 29/151 (2006.01)
 C O 7 C 45/50 (2006.01)

C O 7 C 1/20
 C O 7 C 11/167
 C O 7 C 31/08
 C O 7 C 29/151
 C O 7 C 45/50

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-548905 (P2016-548905)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月16日 (2015.9.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/076254
 (87) 国際公開番号 W02016/043209
 (87) 国際公開日 平成28年3月24日 (2016.3.24)
 審査請求日 平成30年4月24日 (2018.4.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-188263 (P2014-188263)
 (32) 優先日 平成26年9月16日 (2014.9.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-188264 (P2014-188264)
 (32) 優先日 平成26年9月16日 (2014.9.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100146835
 弁理士 佐伯 義文
 (74) 代理人 100134544
 弁理士 森 隆一郎
 (74) 代理人 100147267
 弁理士 大槻 真紀子
 (74) 代理人 100152272
 弁理士 川越 雄一郎
 (72) 発明者 西野 友章
 茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プタジエンの製造方法及びプタジエン製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを第一の触媒に接触させて、中間体としてエタノール及びアセトアルデヒドを含む一次生成物をガスとして得る第一の合成工程と、前記一次生成物をガスのまま第二の触媒に接触させて、プタジエンを得る第二の合成工程と、前記第一の合成工程と前記第二の合成工程との間に、前記一次生成物から前記中間体以外の物質を除去するための分離膜を備える装置により精製を行う第一の精製工程と、を有する、プタジエンの製造方法。

【請求項 2】

前記一次生成物は、エタノール／アセトアルデヒドで表されるモル比が、5 / 1 ~ 1 / 5 である、請求項 1 に記載のプタジエンの製造方法。

【請求項 3】

第一の触媒が充填された第一の反応管と、第二の触媒が充填された第二の反応管と、分離膜を備える第一の精製機とを備え、

前記第一の触媒は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから、中間体としてエタノール、又はエタノールとアセトアルデヒドとを含む一次生成物をガスとして合成し、

前記第二の触媒は、前記中間体からプタジエンを合成し、

前記第二の反応管は、前記第一の反応管の後段に設けられ、前記一次生成物をガスのまま前記第二の触媒に接触させ、

前記前記第一の精製機は、前記第一の反応管と前記第二の反応管の間に設けられ、前記

10

20

一次生成物から前記中間体以外の物質を除去するための装置である、ブタジエン製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブタジエンの製造方法及びブタジエン製造装置に関する。

本願は、2014年9月16日に日本に出願された特願2014-188263号及び2014年9月16日に日本に出願された2014-188264号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

10

【0002】

1, 3-ブタジエン等のブタジエンは、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等の原料として用いられている。

一般に、ブタジエンは、石油からエチレンを合成する際に副生するC4留分から精製される。

近年、バイオマス由来の原料から合成されたバイオエタノールが、石油代替原料として注目されている。

例えば、特許文献1には、エタノール(及びアセトアルデヒド)を特定の触媒に接触させて、エタノール(及びアセトアルデヒド)からブタジエンを合成するブタジエンの製造方法が提案されている。特許文献1の発明は、ブタジエンの選択率を高めることで、ブタジエンの製造効率の向上を図っている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2013/125389号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

バイオエタノール等の原料エタノールは、通常、液体で保管される。このため、特許文献1に記載された発明においては、原料エタノールをガス化し、ガス化されたエタノールを触媒に接触させる必要がある。即ち、エタノールからブタジエンを製造する際には、エタノールをガス化するためのエネルギーが必要となる。このため、エタノールからブタジエンを製造する方法には、さらなるエネルギー効率の向上が求められている。

30

また、通常、バイオマスからエタノールを製造する場合には、エタノールを含む生成物に蒸留処理等を施し、エタノールを精製している。バイオマスからアセトアルデヒドを製造する場合においても、アセトアルデヒドを含む生成物に蒸留処理等を施し、アセトアルデヒドを精製している。そして、精製されたエタノールと、精製されたアセトアルデヒドとを用いて、ブタジエンを合成する。

このため、特許文献1に記載された発明においては、精製されたエタノールを製造する工程と、精製されたアセトアルデヒドを製造する工程とが個別に潜在しており、これらの製造工程が存在する分、ブタジエンの製造効率が低い。

40

そこで、本発明は、エネルギー効率や製造効率をより高められるブタジエンの製造方法を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のブタジエンの製造方法は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを第一の触媒に接触させて、中間体としてエタノールを含む一次生成物を得る第一の合成工程と、前記一次生成物を第二の触媒に接触させて、ブタジエンを得る第二の合成工程とを有することを特徴とする。前記一次生成物は、さらに中間体としてアセトアルデヒドを含むことが好ましい。前記一次生成物は、エタノール/アセトアルデヒドで表されるモル比が、5/1～

50

1 / 5であることが好ましい。前記第一の合成工程は、前記一次生成物をガスとして得、前記第二の合成工程は、前記一次生成物をガスのまま、前記第二の触媒に接触させることが好ましく、前記第一の合成工程と前記第二の合成工程との間に、前記一次生成物から前記中間体以外の物質を除去する第一の精製工程を有してもよい。

【 0 0 0 6 】

本発明のブタジエン製造装置は、第一の触媒が充填された第一の反応管と、第二の触媒が充填された第二の反応管とを備え、前記第一の触媒は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスから、中間体としてエタノール、又はエタノールとアセトアルデヒドとを含む一次生成物を合成し、前記第二の触媒は、前記中間体からブタジエンを合成し、前記第二の反応管は、前記第一の反応管の後段に設けられ、前記一次生成物を前記第二の触媒に接触させることを特徴とする。前記第一の反応管と前記第二の反応管との間に、前記一次生成物から前記中間体以外の物質を除去する第一の精製機を備えてもよい。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明のブタジエンの製造方法によれば、エネルギー効率やブタジエンの製造効率をより高められる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】本発明の一実施形態にかかるブタジエン製造装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 0 9 】

本明細書全体を通じて、「ブタジエン」という用語は、とくに指定がない限り、1, 3-ブタジエンを意味する。

【 0 0 1 0 】

(ブタジエン製造装置)

本発明のブタジエン製造装置は、第一の反応管と、第一の反応管の後段に設けられた第二の反応管とを備える。

図 1 を用いて、ブタジエン製造装置の一実施形態について説明する。

図 1 のブタジエン製造装置 1 は、混合ガス供給源 2 と、第一の反応管 1 0 と、第一の精製機 2 0 と、第二の反応管 3 0 とを備える。

30

混合ガス供給源 2 と第一の反応管とは、配管 1 2 で接続されている。第一の反応管 1 0 と第一の精製機 2 0 とは、配管 1 4 で接続されている。配管 1 4 は、第一の圧力制御部 1 6 を備える。第一の精製機 2 0 には、排出管 2 4 が接続されている。排出管 2 4 は、図示されない回収機に接続されている。第一の精製機 2 0 と第二の反応管 3 0 とは、配管 2 2 で接続されている。第二の反応管 3 0 には、配管 3 2 が接続されている。配管 3 2 は、第二の圧力制御部 3 4 を備える。

【 0 0 1 1 】

混合ガス供給源 2 は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを供給できるものであればよい。

混合ガス供給源 2 としては、例えば、混合ガスが収容されたボンベ、水素が収容されたボンベと一酸化炭素が収容されたボンベとの組み合わせ等が挙げられる。

40

ボンベに収容される混合ガス、水素、一酸化炭素は、例えば、天然ガス、石炭から調製されたものでもよいし、バイオマスを経由して得られるバイオマスガス等でもよいし、廃プラスチック、廃紙、廃衣料等の有機性廃棄物をガス化して得られるもの（以下、リサイクルガスということがある）でもよい。バイオマスガス、リサイクルガスは、例えば、粉碎したバイオマスや有機性廃棄物を水蒸気の下で加熱（例えば、800～1000）する等、従来公知の方法で得られる。

また、例えば、混合ガス供給源 2 は、バイオマスガスやリサイクルガスを生成するガス化炉等でもよい。ガス化炉を混合ガス供給源 2 とすることで、バイオマス等から混合ガスを生成する工程と、混合ガスからブタジエンを製造する工程とを一装置で行える。

50

ガス化炉としては、例えば、バイオマスや有機性廃棄物を水蒸気の存在下で加熱して、混合ガスを生成できるものであればよい。ガス化炉としては、浮遊外熱式ガス化方式のガス化炉が好ましい。浮遊外熱式ガス化方式のガス化炉は、水素と一酸化炭素との比率を調整しやすく、水素及び一酸化炭素以外の不純物が少ない点で好ましい。

【0012】

混合ガス供給源2がガス化炉である場合、混合ガス供給源2と第一の反応管10の間には、ガス精製機が設けられることが好ましい。ガス精製機が設けられることで、バイオマスガスやリサイクルガスは、タール分、硫黄分、窒素分、塩素分、水分等の不純物が除去される。

ガス精製機としては、例えば、湿式法、乾式法等、当該技術分野で知られる各方式のガス精製機が採用される。湿式法としては、水酸化ナトリウム法、アンモニア吸収法、石灰・石膏法、水酸化マグネシウム法等が挙げられ、乾式法としては、圧力スイング吸着(PSA)法等の活性炭吸着法、電子ビーム法等が挙げられる。

【0013】

配管12は、混合ガスに対して不活性な材料が好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

【0014】

第一の反応管10は、第一の触媒が充填されて、第一の反応床11が形成されたものである。第一の反応管10は、混合ガス、エタノールやアセトアルデヒドに対して不活性な材料が好ましい。また、第一の反応管10は、100～500程度の加熱、又は10MPa程度の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。反応管1としては、例えば、ステンレス製の略円筒形の部材が挙げられる。

【0015】

第一の反応床11は、固定床、移動床、流動床等のいずれでもよい。

【0016】

第一の触媒は、水素と一酸化炭素とから、中間体としてのエタノール、又はエタノール及びアセトアルデヒドを合成できるものであればよい。第一の触媒を用いることで、混合ガスから、前記中間体を含む一次生成物(例えば、エタノールを含む含エタノールガス)を得られる。

第一の触媒としては、多孔質担体に水素化活性金属が担持された、いわゆる担持触媒が挙げられる。また、第一の触媒としては、水素化活性金属、又は水素化活性金属と後述する助活性金属(以下、第一又は第二の触媒に用いられる金属を総じて触媒金属ということがある)との集合物でもよい。第一の触媒としては、担持触媒が好ましい。担持触媒であれば、生成物中のエタノール濃度やエタノールとアセトアルデヒドとの比率を制御しやすい。

【0017】

多孔質担体の材質は、特に限定されず、例えば、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア等が挙げられ、中でも、比表面積や細孔直径が異なる種々の製品が市場で調達できることから、シリカが好ましい。

【0018】

多孔質担体の大きさは特に限定されないが、例えば、シリカの多孔質担体であれば、粒子径0.5～5000μmのものが好ましい。多孔質担体の粒子径は、篩分けにより調節される。

加えて、多孔質担体は、粒子径分布ができるだけ狭いものが好ましい。

【0019】

多孔質担体における細孔容積の合計(全細孔容積)は、特に限定されないが、例えば、0.01～1.0mL/gが好ましく、0.1～0.8mL/gがより好ましい。全細孔容積が上記下限値未満では、多孔質担体の比表面積が不十分となり、触媒金属の担持量が不十分となって、CO転化率が低下するおそれがある。全細孔容積が上記上限値超では、原料である混合ガスの拡散速度が速くなりすぎて、触媒と混合ガスとの接触時間が不十分

10

20

30

40

50

となって、エタノール等の前記中間体の選択率が低くなるおそれがある。

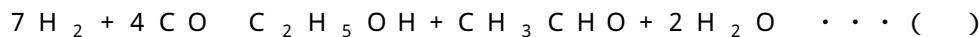
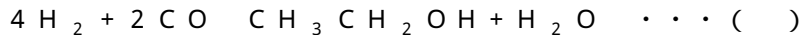
全細孔容積は、水滴定法により測定される値である。水滴定法とは、多孔質担体の表面に水分子を吸着させ、分子の凝縮から細孔分布を測定する方法である。

【0020】

なお、「CO転化率」とは、混合ガス中のCOのモル数のうち、消費されたCOのモル数が占める百分率を意味する。

「選択率」とは、混合ガス中の消費されたCOのモル数のうち、特定の化合物へ変換されたCのモル数が占める百分率である。例えば、下記()式によれば、エタノールの選択率は100モル%である。一方、下記()式によれば、エタノールの選択率は50モル%であり、アセトアルデヒドの選択率も50モル%である。

【0021】



【0022】

多孔質担体の平均細孔直径は、例えば、0.1～8nmが好ましく、3～6nmがより好ましい。平均細孔直径が上記下限値未満では、触媒金属の担持量が少なくなって、CO転化率が低下するおそれがある。平均細孔直径が上記上限値超では、混合ガスの拡散速度が速くなりすぎて、触媒金属と混合ガスとの接触時間が不十分となって、エタノール等の前記中間体の選択率が低くなる。即ち、平均細孔直径が上記範囲内であれば、触媒金属と混合ガスとの接触時間が、エタノール等の前記中間体を効率的に生成するのに適した時間となる。

平均細孔直径は、以下の手法で測定される値である。平均細孔直径が0.1nm以上10nm未満の場合、平均細孔直径は、全細孔容積とBET比表面積とから算出される。平均細孔直径が10nm以上の場合、平均細孔直径は、水銀圧入法ポロシメーターにより測定される。

ここで、全細孔容積は、水滴定法により測定される値であり、BET比表面積は、窒素を吸着ガスとし、その吸着量とその時の圧力から算出される値である。

水銀圧入法は、水銀を加圧して多孔質担体の細孔に圧入させ、その圧力と圧入された水銀量から平均細孔直径を算出するものである。

【0023】

多孔質担体の比表面積は、特に限定されないが、例えば、1～1000m²/gが好ましく、10～800m²/gがより好ましい。比表面積が上記下限値以上であれば、触媒金属の担持量が十分となって、CO転化率がより高まる。比表面積が上記上限値以下であれば、混合ガスの拡散速度がより適切になって、エタノール等の前記中間体の選択率がより高まる。

比表面積は、窒素を吸着ガスとし、BET式ガス吸着法により測定されるBET比表面積である。

【0024】

多孔質担体における全細孔容積と比表面積との積は、1～1000mL・m²/g²が好ましく、100～500mL・m²/g²がより好ましい。上記下限値以上であれば、触媒金属の担持量が十分となって、CO転化率がより高まる。上記上限値以下であれば、混合ガスの拡散速度がより適切になって、エタノール等の前記中間体の選択率がより高まる。

【0025】

水素化活性金属としては、従来、混合ガスからエタノール（及びアセトアルデヒド）を合成できる金属として知られているものであればよく、例えば、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属；マンガン、レニウム等、周期表の第7族に属する元素；ルテニウム等、周期表の第8族に属する元素；コバルト、ロジウム等、周期表の第9族に属する元素；ニッケル、パラジウム等、周期表の第10族に属する元素等が挙げられる。

これらの水素化活性金属は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられ

10

20

30

40

50

て用いられてもよい。例えば、水素化活性金属としては、CO転化率のさらなる向上、エタノール等の前記中間体の選択率のさらなる向上を図る観点から、ロジウム、マンガン及びリチウムを組み合わせたものや、ルテニウム、レニウム及びナトリウムの組み合わせたもの等、ロジウム又はルテニウムとアルカリ金属とその他の水素化活性金属とを組み合わせたものが好ましい。

【0026】

第一の触媒中の水素化活性金属の担持量は、水素化活性金属の種類や多孔質担体の材質等を勘案して決定される。

水素化活性金属としてアルカリ金属を用いる場合、水素化活性金属の担持量は、多孔質担体100質量部に対して0.001~30質量部が好ましく、0.125~10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、水素化活性金属の担持量が少なすぎてCO転化率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、水素化活性金属を均一かつ高分散状態にできず、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低下するおそれがある。

10

水素化活性金属として、周期表の第7族に属する元素を用いる場合、水素化活性金属の担持量は、多孔質担体100質量部に対して0.001~30質量部が好ましく、0.25~10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、水素化活性金属の担持量が少なすぎてCO転化率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、水素化活性金属を均一かつ高分散状態にできず、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低下するおそれがある。

水素化活性金属として、周期表の第8族~第10族に属する元素を用いる場合、水素化活性金属の担持量は、多孔質担体100質量部に対して0.1~30質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、水素化活性金属の担持量が少なすぎてCO転化率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、水素化活性金属を均一かつ高分散状態にできず、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低下するおそれがある。

20

【0027】

2種以上の水素化活性金属を組み合わせる場合、水素化活性金属の担持量は、その組成や多孔質担体の種類等を勘案して決定される。例えば、多孔質担体がシリカであれば、水素化活性金属の担持量は、多孔質担体100質量部に対して0.05~30質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、CO転化率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、水素化活性金属を均一かつ高分散状態にできず、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低下するおそれがある。

30

【0028】

第一の触媒における水素化活性金属の担持状態は、特に限定されず、例えば、粉体状の金属が多孔質担体に担持された状態でもよいし、金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態でもよく、中でも、金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態が好ましい。金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態であれば、混合ガスとの接触面積が大きくなり、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率をより高められる。

【0029】

第一の触媒には、水素化活性金属に加え、助活性金属が担持されていてもよい。

40

助活性金属としては、例えば、チタン、マグネシウム、バナジウム等が挙げられる。第一の触媒は、これらの助活性金属が担持されていることで、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率をより高められる。

【0030】

第一の触媒中の助活性金属の担持量は、助活性金属の種類や水素化活性金属の種類等を勘案して決定され、例えば、多孔質担体100質量部に対して0.01~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、助活性金属の担持量が少なすぎて、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率のさらなる向上を図りにくく、上記上限値超では、多孔質担体の表面が助活性金属で過剰に被覆されてしまい、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率の向上を図りにくい。

50

【0031】

第一の触媒における助活性金属の担持状態は、特に限定されず、例えば、粉体状の金属が多孔質担体に担持された状態であってもよいし、金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態であってもよく、中でも、金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態が好ましい。金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態であれば、混合ガスとの接触面積が大きくなり、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率をより高められる。

【0032】

第一の触媒における触媒金属の担持量は、触媒金属の種類や組成、多孔質担体の材質等を勘案して決定され、例えば、多孔質担体100質量部に対して0.05～30質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。上記下限値未満では、触媒金属の担持量が少なすぎて、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率の向上を図りにくく、上記上限値超では、助活性金属が多くなりすぎて水素化活性金属を均一かつ高分散状態にできず、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率のさらなる向上を図りにくい。

【0033】

第一の触媒としては、下記(I)式で表される組成のロジウム系触媒が好ましい。

$$aA \cdot bB \cdot cC \cdot dD \cdots (I)$$

(I)式中、Aはロジウムを表し、Bはマンガンを表し、Cはアルカリ金属を表し、Dは助活性金属を表し、a、b、c及びdはモル分率を表し、 $a + b + c + d = 1$ である。

(I)式中のaは、0.053～0.98が好ましく、0.24～0.8がより好ましく、0.32～0.67がさらに好ましい。上記下限値未満であるとロジウムの含有量が少なすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがあり、上記上限値超であると他の金属の含有量が少なくなりすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがある。

(I)式中のbは、0.0006～0.67が好ましく、0.033～0.57がより好ましく、0.089～0.44がさらに好ましい。上記下限値未満であるとマンガンの含有量が少なすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがあり、上記上限値超であると他の金属の含有量が少なくなりすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがある。

(I)式中のcは、0.00056～0.51が好ましく、0.026～0.42がより好ましく、0.075～0.33がさらに好ましい。上記下限値未満であるとアルカリ金属の含有量が少なすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがあり、上記上限値超であると他の金属の含有量が少なくなりすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがある。

(I)式中のdは、0（即ち、助活性金属を含有しない）でもよいし、0超（即ち、助活性金属を含有する）でもよい。助活性金属を含有する場合、dは、0.0026～0.94が好ましく、0.02～0.48がより好ましく、0.039～0.25がさらに好ましい。上記下限値未満であると助活性金属の含有量が少なすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがあり、上記上限値超であると他の金属の含有量が少なくなりすぎて、CO転化率を十分に高められないおそれがある。

【0034】

第一の触媒は、従来公知の担持触媒の製造方法に準じて製造される。第一の触媒の製造方法としては、例えば、含浸法、イオン交換法等が挙げられ、中でも含浸法が好ましい。

含浸法を用いることで、得られる第一の触媒は、触媒金属がより均一に分散され、混合ガスとの接触効率がより高められ、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率をより高められる。

第一の触媒の調製に用いられる触媒金属の原料化合物としては、酸化物、塩化物、硫化物、硝酸塩、炭酸塩等の無機塩、シュウ酸塩、アセチルアセトナート塩、ジメチルグリオキシム塩、エチレンジアミン酢酸塩等の有機塩又はキレート化合物、カルボニル化合物、シクロペンタジエニル化合物、アンミン錯体、アルコキシド化合物、アルキル化合物等、触媒金属の化合物として、従来、金属触媒を調製する際に用いられるものが挙げられ、中でも、塩化物又は硫化物が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

含浸法について説明する。まず、水素化活性金属、及び必要に応じて助活性金属の原料化合物を水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の溶媒に溶解し、得られた溶液（含浸液）に多孔質担体を浸漬する等して、含浸液を多孔質担体に付着させる。含浸液を多孔質担体の細孔内に十分浸透させた後、溶媒を蒸発させて触媒とする。含浸法においては、含浸液中の各触媒金属の質量比が、第一の触媒に担持された各触媒金属の質量比となる。このため、含浸法で第一の触媒を製造することで、第一の触媒中の各触媒金属の質量比を容易に制御できる。

【 0 0 3 6 】

含浸液を多孔質担体に含浸させる方法としては、全ての原料化合物を溶解した溶液を担体に含浸させる方法（同時法）、各原料化合物を別個に溶解した溶液を調製し、逐次的に担体に各溶液を含浸させる方法（逐次法）等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

逐次法としては、例えば、助活性金属を含む溶液（一次含浸液）を多孔質担体に含浸させ（一次含浸工程）、これを乾燥して助活性金属を多孔質担体に担持させた一次担持体を得（一次担持工程）、次いで水素化活性金属を含む溶液（二次含浸液）を一次担持体に含浸させ（二次含浸工程）、これを乾燥する（二次担持工程）方法が挙げられる。このように、助活性金属を多孔質担体に担持させ、次いで水素化活性金属を担体に担持させることで、第一の触媒は、触媒金属がより高度に分散されたものとなり、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率をより高められる。

【 0 0 3 8 】

一次担持工程は、例えば、一次含浸液が含浸された多孔質担体を乾燥し（一次乾燥操作）、これを任意の温度で加熱して焼成する（一次焼成操作）方法が挙げられる。

一次乾燥操作における乾燥方法は特に限定されず、例えば、一次含浸液が含浸された多孔質担体を任意の温度で加熱する方法が挙げられる。一次乾燥操作における加熱温度は、一次含浸液の溶媒を蒸発できる温度であればよく、溶媒が水であれば、80～120 とされる。一次焼成操作における加熱温度は、例えば、300～600 とされる。一次焼成操作を行うことで、助活性金属の原料化合物に含まれていた成分の内、触媒反応に寄与しない成分を十分に揮散し、触媒活性をより高められる。

【 0 0 3 9 】

二次担持工程は、例えば、二次含浸液が含浸された一次担持体を乾燥し（二次乾燥操作）、さらに任意の温度で加熱して焼成する（二次焼成操作）方法が挙げられる。

二次乾燥操作における乾燥方法は特に限定されず、例えば、二次含浸液が含浸された一次担持体を任意の温度で加熱する方法が挙げられる。二次乾燥操作における加熱温度は、二次含浸液の溶媒を蒸発できる温度であればよく、溶媒が水であれば、80～120 とされる。二次焼成操作における加熱温度は、例えば、300～600 とされる。二次焼成操作を行うことで、水素化活性金属の原料化合物に含まれていた成分の内、触媒反応に寄与しない成分を十分に揮散し、第一の触媒の触媒活性をより高められる。

【 0 0 4 0 】

上述の方法によって調製された第一の触媒は、通常、還元処理が施されて活性化される。還元処理としては、水素を含む気体に、第一の触媒を接触させる方法が簡便で好ましい。この際、処理温度は、水素化活性金属が還元される程度の温度、例えば、水素化活性金属がロジウムであれば100 以上、好ましくは200～600 とされる。加えて、水素化活性金属を十分に分散させる目的で、低温から徐々にあるいは段階的に昇温しながら水素還元を行ってもよい。また、例えば、一酸化炭素と水との存在下、又はヒドラジン、水素化ホウ素化合物もしくは水素化アルミニウム化合物等の還元剤の存在下で、第一の触媒に還元処理を施してもよい。

還元処理における加熱時間は、例えば、1～10時間が好ましく、2～5時間がより好ましい。上記下限値未満では、触媒金属の還元が不十分となり、CO転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低くなるおそれがある。上記上限値超では、触媒金属が凝集し

10

20

30

40

50

、ＣＯ転化率やエタノール等の前記中間体の選択率が低くなったり、還元処理におけるエネルギーが過剰になり経済的な不利益が生じたりするおそれがある。

【００４１】

第一の触媒は、ロジウム系触媒のみで構成されてもよいし、ロジウム系触媒と他の触媒との混合物でもよい。

他の触媒としては、銅単独又は銅と銅以外の遷移金属とが担体に担持された触媒（以下、銅系触媒ということがある）が挙げられる。銅系触媒は、エタノール以外の酸素化物をエタノールに変換できる。このため、第一の触媒は、ロジウム系触媒と銅系触媒とを含むことで、エタノールの選択率を高められる。

なお、本稿において酸素化物は、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、酢酸等のカルボン酸、アセトアルデヒド等のアルデヒド、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル等、炭素原子と水素原子と酸素原子とからなる分子を意味する。

【００４２】

銅系触媒としては、下記（ＩＩ）式で表されるものが好ましい。



（ＩＩ）式中、Ｅは銅を表し、Ｆは、銅以外の遷移金属を表し、 e 及び f はモル分率を表し、 $e + f = 1$ である。

（ＩＩ）式中、Ｆとしては、亜鉛、クロムが好ましい。Ｆは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

（ＩＩ）式中の e は、 $0.5 \sim 0.9$ が好ましく、 $0.5 \sim 0.7$ がより好ましい。上記下限値未満であると銅の含有量が少なすぎて、エタノール以外の酸素化物をエタノールに変換する効率が低下するおそれがあり、上記上限値超であるとＦの含有量が少なくなりすぎて、エタノール以外の酸素化物をエタノールに変換する効率が低下するおそれがある。

（ＩＩ）式中の f は、 $0.1 \sim 0.5$ が好ましく、 $0.3 \sim 0.5$ がより好ましい。上記下限値未満であるとＦの含有量が少なすぎて、エタノール以外の酸素化物をエタノールに変換する効率が低下するおそれがあり、上記上限値超であると銅の含有量が少なくなりすぎて、エタノール以外の酸素化物をエタノールに変換する効率が低下するおそれがある。

【００４３】

第一の触媒がロジウム系触媒と銅系触媒とを含む場合、ロジウム系触媒は銅を含まず、銅系触媒はロジウムを含まないものが好ましい。

第一の触媒がロジウム系触媒と銅系触媒とを含む場合、銅系触媒／ロジウム系触媒で表される質量比は、例えば、１以上が好ましく、１超がより好ましく、１超１０以下がさらに好ましく、 $2.5 \sim 5$ が特に好ましい。銅系触媒／ロジウム系触媒で表される比が前記下限値未満では、早期にＣＯ転化率が低下するおそれがあり、上記上限値超では、第一の触媒の単位質量当たりのエタノール等の前記中間体の生成量が少なくなり、製造効率が低下するおそれがある。

【００４４】

配管１４は、含エタノールガス等の一次生成物に対して不活性な材料が好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

【００４５】

本実施形態において、配管１４は第一の圧力制御部１６を備える。第一の圧力制御部１６は、第一の反応管１０内の圧力を任意の圧力にできるものであればよく、例えば、公知の圧力弁等が挙げられる。

【００４６】

第一の精製機２０は、一次生成物から前記中間体以外の物質（例えば、酢酸、酢酸エチル、未反応の混合ガス等）を除去するものである。

第一の精製機２０としては、例えば、分離膜を備えた装置が挙げられる。分離膜として

10

20

30

40

50

は、例えば、国際公開第2014/080670号に記載された酸性ガス含有ガス処理用分離膜、国際公開第2013/125661号に記載された多孔質支持体 - ゼオライト膜複合体等が挙げられる。

【0047】

配管22は、前記中間体に対して不活性な材料が好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

【0048】

第二の反応管30は、第二の触媒が充填されて、第二の反応床31が形成されたものである。第二の反応管30は、混合ガス、エタノールやアセトアルデヒドに対して不活性な材料が好ましい。また、第二の反応管30は、100～500程度の加熱、又は10MPa程度の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。第二の反応管30としては、例えば、ステンレス製の略円筒形の部材が挙げられる。

10

【0049】

第二の反応床31は、固定床、移動床、流動床等のいずれでもよい。

【0050】

第二の触媒は、前記中間体（エタノール、又はエタノール及びアセトアルデヒド）からブタジエンを合成できるものであればよい。第二の触媒としては、例えば、周期表の第4～13族の金属の酸化物と酸化マグネシウムとを含有するものが挙げられる。

例えば、第二の触媒としては、周期表の第4～13族の金属と酸化マグネシウムとがマグネシア及びシリカから選ばれる1種以上で接合されたものが好ましい。

20

より好ましい第二の触媒としては、タンタル酸化物がマグネシア及びシリカで接合されたもの（ $Ta_2O_5 / MgO / SiO_2$ （質量比＝2/83/15）、国際公開第2013/125389号参照）、ジルコニウム酸化物と亜鉛酸化物とが、酸化マグネシウムとシリカとの混合物に担持されたもの（ $ZrZn - MgO / SiO_2$ （ MgO / SiO_2 の質量比＝85/15）、「Matthew D. Jones, Catalysis Communications 49(2014), p. 25 - 28」参照）、及びハフニウム酸化物、銅酸化物そして亜鉛酸化物がシリカに担持されたもの（ $HfCuZn / SiO_2$ ）、「Dirk E. De Vos, Catalysis 5(2015), p. 3393 - 3397」参照）等が挙げられる。

【0051】

30

第二の触媒は、公知の方法により製造される。

第二の触媒の製造方法としては、例えば、シリカ及びマグネシアから選ばれる1種以上が分散されたゾルに、触媒金属のゾルを分散して触媒ゾルを得、この触媒ゾルを焼成する方法が挙げられる。

【0052】

配管32は、ブタジエンに対して不活性な材料が好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

【0053】

本実施形態において、配管32は第二の圧力制御部34を備える。第二の圧力制御部34は、第二の反応管30内の圧力を任意の圧力にできるものであればよく、例えば、公知の圧力弁等が挙げられる。

40

【0054】

ブタジエン製造装置1は、マスフロー等、ガスの流量を調整するガス流量制御部等の周知の機器を備えていてもよい。加えて、ブタジエン製造装置1は、第二の反応管30の後段に、ブタジエンを精製する機器（第二の精製機）を備えてもよい。ブタジエンを精製する機器としては、例えば、気液分離器等が挙げられる。

【0055】

（ブタジエンの製造方法）

本発明のブタジエンの製造方法は、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを第一の触媒に接触させて、中間体としてエタノールを含む一次生成物を得る第一の合成工程と、前記一

50

次生成物を第二の触媒に接触させて、ブタジエンを得る第二の合成工程とを有する。

【0056】

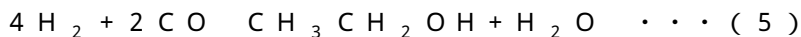
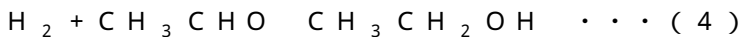
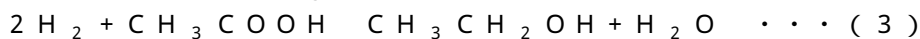
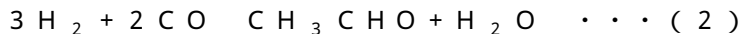
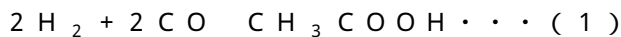
本発明のブタジエンの製造方法の一例について、図1の製造装置を用いて説明する。

まず、第一の反応床11及び第二の反応床31を任意の温度及び任意の圧力とする。混合ガスを混合ガス供給源2から配管12を経由させて、第一の反応管10に混合ガスを流入させる。

【0057】

第一の反応管10に流入した混合ガスは、第一の反応床11の第一の触媒と接触しながら通流し、その一部がエタノール（及びアセトアルデヒド）となる。

混合ガスは、第一の反応床11を通流する間、例えば、下記(1)～(5)式で表される触媒反応により、エタノール及びアセトアルデヒドを生成する。本発明においては、主に、(2)、(4)及び(5)式で表される触媒反応が進行する。



【0058】

こうして、混合ガスは、第一の反応床11を通流し、中間体としてエタノール（又はエタノール及びアセトアルデヒド）を含む一次生成物となる。本実施形態において、一次生成物は、含エタノールガス等のガスである。一次生成物は、第一の反応管10から流出する（以上、第一の合成工程）。

【0059】

混合ガスは、水素と一酸化炭素とを主成分とするもの、即ち混合ガス中の水素と一酸化炭素との合計が、50体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることがより好ましく、90体積%以上であることがさらに好ましく、100体積%であってもよい。水素と一酸化炭素との含有量が多いほど、エタノール（及びアセトアルデヒド）の生成量をより高められる。

混合ガスにおける水素／一酸化炭素で表される体積比（以下、 H_2/CO 比ということがある）は、1/5～5/1が好ましく、1/2～3/1がより好ましく、1/1～2.5/1がさらに好ましい。 H_2/CO 比が上記範囲内であれば、 CO 転化率やエタノール（及びアセトアルデヒド）の選択率をより高められる。

なお、混合ガスは、水素及び一酸化炭素の他に、メタン、エタン、エチレン、窒素、二酸化炭素、水等を含んでいてもよい。

【0060】

混合ガスと第一の触媒とを接触させる際の温度（反応温度）、即ち第一の反応床11の温度は、例えば、150～450が好ましく、200～400がより好ましく、250～350がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、触媒反応の速度を十分に高め、エタノール（及びアセトアルデヒド）をより効率的に製造できる。上記上限値以下であれば、エタノール（及びアセトアルデヒド）の合成反応を主反応とすると共に、エタノール（及びアセトアルデヒド）の選択率を高められる。

【0061】

混合ガスと第一の触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）、即ち第一の反応管10内の圧力は、例えば、0.5～10MPaが好ましく、1～7.5MPaがより好ましく、2～5MPaがさらに好ましい。上記下限値以上であれば、触媒反応の速度を十分に高め、エタノール（及びアセトアルデヒド）をより効率的に製造できる。上記上限値以下であれば、エタノール（及びアセトアルデヒド）の合成反応を主反応とすると共に、エタノール（及びアセトアルデヒド）の選択率を高められる。

【0062】

第一の反応床11における混合ガスの空間速度（単位時間当たりのガスの供給量を触媒

10

20

30

40

50

量（体積換算）で除した値）は、標準状態換算で、 $10 \sim 100000 \text{ L/L} \cdot \text{触媒/h}$ が好ましく、 $1000 \sim 50000 \text{ L/L} \cdot \text{触媒/h}$ がより好ましく、 $3000 \sim 20000 \text{ L/L} \cdot \text{触媒/h}$ がさらに好ましい。空間速度は、反応圧力、反応温度、及び原料である混合ガスの組成を勘案して、適宜調整される。

【0063】

前記一次生成物は、中間体としてエタノールに加えてアセトアルデヒドを含むことが好ましい。アセトアルデヒドをエタノールと共に第二の合成工程に付すことにより、より高い合成効率で、ブタジエンを得ることができる。

一次生成物におけるエタノール/アセトアルデヒドで表されるモル比（以下、 EtOH/AcH 比ということがある）は、 $1/5 \sim 5/1$ が好ましい。 EtOH/AcH 比が上記範囲内であれば、エタノールとアセトアルデヒドとからのブタジエンの合成効率をより高められる。

一次生成物における EtOH/AcH 比は、第一の触媒の組成、第一の触媒の担体の平均細孔直径、反応温度、反応圧力等の組み合わせにより、容易に調節される。例えば、反応温度を高めると、エタノールの選択率が高まり、 EtOH/AcH 比は大きくなる。

なお、アセトアルデヒドは、別途調整したものを使用して前記 EtOH/AcH 比を満たすようにしても良いが、製造効率上、第一の合成工程で得られたものを使用することがより好ましい。

【0064】

通常、一次生成物中には、未反応の水素及び一酸化炭素、副生物である酢酸、メタン、酢酸エチル等が含まれる。

一次生成物中の前記中間体の含有量（一次生成物中のエタノールの量又はエタノールとアセトアルデヒドとの合計量）は、特に限定されないが、例えば、 10 質量%以上が好ましく、 15 質量%以上がより好ましい。前記中間体の含有量が上記下限値以上であれば、ブタジエンの合成効率をより高められる。一次生成物中の前記中間体の含有量は、多い程、ブタジエンの合成効率を高められる。

なお、一次生成物中の前記中間体の含有量は、第一の触媒の組成、第一の触媒の担体の平均細孔直径、反応温度、反応圧力等の組み合わせにより、容易に調節される。

【0065】

第一の反応管 10 から流出した含エタノールガス等の一次生成物は、配管 14 を経由して、第一の精製機 20 に流入する。第一の精製機 20 に流入した一次生成物は、エタノール及びアセトアルデヒド以外の物質が除去されて、精製される。除去された物質は、配管 24 から第一の精製機 20 外に排出される（第一の精製工程）。

【0066】

精製された一次生成物は、配管 22 を経由して第二の反応管 30 に流入する。第二の反応管 30 に流入した一次生成物は、第二の反応床 31 の第二の触媒と接触しながら通流し、その一部がブタジエンとなる。

【0067】

こうして、一次生成物は、第二の反応床 31 を通流し、ブタジエンを含む二次生成物となる。本実施形態において、二次生成物は、ガスである。二次生成物は、第二の反応管 30 から流出する（以上、第二の合成工程）。第二の反応管 30 から流出した二次生成物は、配管 32 を経由して、貯留槽等（不図示）に流入する。

【0068】

一次生成物と第二の触媒とを接触させる際の温度（反応温度）、即ち第二の反応床 31 の温度は、例えば、 $300 \sim 500$ が好ましく、 $350 \sim 450$ がより好ましい。上記下限値以上であれば、触媒反応の速度を十分に高め、ブタジエンをより効率的に製造できる。上記上限値以下であれば、第二の触媒の劣化の抑制を図れる。

【0069】

一次生成物と第二の触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）、即ち第二の反応管 30 内の圧力は、例えば、常圧 $\sim 1 \text{ MPa}$ とされる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

第二の反応床 31 における一次生成物の空間速度は、標準状態換算で、1000～5000 L/L - 触媒/h が好ましく、200～10000 L/L - 触媒/h がより好ましく、300～5000 L/L - 触媒/h がさらに好ましい。空間速度は、反応圧力、反応温度、及び原料である混合ガスの組成を勘案して、適宜調整される。

【 0 0 7 1 】

二次生成物（含ブタジエン生成物）には、未反応のエタノール及びアセトアルデヒドや、副生物が含まれる。

このため、ブタジエンの製造方法は、第二の合成工程の後段に、二次生成物を精製する工程（第二の精製工程）を有してもよい。

10

第二の精製工程としては、二次生成物を気液分離器で処理して、ブタジエンとブタジエン以外の物質とを分離し、ブタジエンを回収する工程が挙げられる。

また、ブタジエンの製造方法は、第二の合成工程の後段に、二次生成物を液化する工程を有してもよい。

【 0 0 7 2 】

以上、説明した通り、本実施形態のブタジエンの製造方法は、第一の合成工程によって、エタノール等の中間体を含むガス状の一次生成物を生成し、このガス状の一次生成物を第二の触媒に接触させる。このため、エタノール等の中間体をガス化する工程が不要となり、ブタジエンの製造方法におけるエネルギー効率をより高められる。

また、第一の合成工程によって、中間体としてエタノール及びアセトアルデヒドを含む一次生成物を生成する場合には、エタノールとアセトアルデヒドとを個別に製造し、かつこれらを個別に精製する必要がない。このため、エタノールとアセトアルデヒドとを個別に製造し、精製するのに比べ、ブタジエンの製造方法におけるエネルギー効率をより高められる。加えて、第一の合成工程は、一次生成物の E t O H / A c H 比を第二の合成工程に適したものに調節できる。このため、第一の合成工程の後に一次生成物の E t O H / A c H 比を調節することなく、第二の合成工程に一次生成物を供給して、ブタジエンの製造効率を高められる。

20

本実施形態のブタジエンの製造方法によれば、第一の合成工程と第二の合成工程との間に第一の精製工程が設けられている。このため、第二の合成工程でブタジエンの合成効率を低減する物質が一次生成物から除去されて、第二の合成工程におけるブタジエンの合成効率のさらなる向上を図れる。

30

【 0 0 7 3 】

本発明は、上述の実施形態に限定されるものではない。

上述の実施形態では、一次生成物をガスとして得、一次生成物をガスのまま第二の反応管に流入させている。しかしながら、本発明はこれに限定されず、例えば、第一の合成工程で一次生成物をガスとして得、その後、一次生成物を凝縮して液体とし、次いで、液体の一次生成物をガス化し、ガスの一次生成物を第二の反応管に流入させてもよい。ただし、ブタジエンの製造効率を高める観点からは、ガスとして得られた一次生成物をガスのまま第二の反応管に流入させるのが好ましい。

【 0 0 7 4 】

40

上述の実施形態では、第一の精製機が膜式分離器であるが、本発明はこれに限定されない。第一の精製機は、例えば、気液分離器、蒸留塔等でもよい。ただし、一次生成物を液化することなく、第二の反応管に流入させられ、ブタジエンの製造効率のさらなる向上を図れる観点からは、第一の精製機としては、一次生成物をガスのまま精製できる、膜式分離器が好ましい。

【実施例】

【 0 0 7 5 】

（製造例 1）第一の触媒（A）の製造

チタンラクテートアンモニウム塩（ $\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]_2(\text{NH}_4^+)_2$ ）0.049 g を含む水溶液（一次含浸液）1.22 mL を調製した。一次

50

含浸液 1.22 mL を多孔質担体（材質：シリカ、粒子径：1.18 ~ 2.36 mm、平均細孔直径：5.7 nm、全細孔容積：0.61 mL / g、比表面積：430 m² / g）2.0 g に滴下し、一次含浸液を多孔質担体に含浸させた（一次含浸工程）。一次含浸液が含浸された多孔質担体を、110 °C にて3時間乾燥し（一次乾燥操作）、さらに400 °C にて4.5時間焼成して一次担持体とした（一次焼成操作、以上、一次担持工程）。塩化ロジウム三水和物（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）0.154 g と、塩化マンガン二水和物（ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）0.087 g と、塩化リチウム一水和物（ $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）0.01 g とを含む水溶液（二次含浸液）0.6 mL を調製した。二次含浸液 0.6 mL を一次担持体に滴下して含浸させ（二次含浸工程）、これを 110 °C にて3時間乾燥し（二次乾燥操作）、次いで 400 °C にて4.5時間焼成して触媒（A）を得た（二次焼成操作、以上、二次担持工程）。

10

一次含浸液と二次含浸液との合計において、水素化活性金属のモル比は、ロジウム：マンガン = 1 : 0.75、ロジウム：リチウム = 1 : 0.275、マンガン：リチウム = 1 : 0.667 である。

【0076】

（製造例2）第一の触媒（B）の製造

チタンラクテートアンモニウム塩（ $\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]_2(\text{NH}_4^+)_2$ ）0.123 g を含む水溶液（一次含浸液）2.16 mL を調製した。一次含浸液 2.16 mL を多孔質担体（材質：シリカ、粒子径：0.7 ~ 2.0 mm、平均細孔直径：13.7 nm、全細孔容積：1.1 mL / g、比表面積：310 m² / g）2.0 g に滴下して、一次含浸液を多孔質担体に含浸させた（一次含浸工程）。一次含浸液が含浸された多孔質担体を、110 °C にて3時間乾燥し（一次乾燥操作）、さらに400 °C にて4.5時間焼成して一次担持体とした（一次焼成操作、以上、一次担持工程）。塩化ロジウム三水和物（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）0.154 g と、塩化マンガン二水和物（ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）0.032 g と、塩化リチウム一水和物（ $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）0.005 g とを含む水溶液（二次含浸液）0.6 mL を調製した。二次含浸液 0.6 mL を一次担持体に滴下して含浸させ（二次含浸工程）、これを 110 °C にて3時間乾燥し（二次乾燥操作）、次いで 400 °C にて4.5時間焼成して第一の触媒（B）を得た（二次焼成操作、以上、二次担持工程）。一次含浸液と二次含浸液との合計において、水素化活性金属のモル比は、ロジウム：マンガン = 1 : 0.275、ロジウム：リチウム = 1 : 0.138、マンガン：リチウム = 1 : 0.5 である。

20

30

【0077】

（実施例1）

製造例1で得られた第一の触媒（A）0.5 g を直径 1.5 インチ（1.27 cm）、長さ 10 インチ（25.4 cm）のステンレス製の円筒型の反応管に充填して第一の反応床を形成した。

第一の反応床に、常圧で水素ガスを 30 mL / 分で通流させながら、320 °C で2.5時間加熱し、第一の触媒（A）に還元処理を施した。

次いで、反応温度 286 °C、反応圧力 2 MPa の条件下で、混合ガス（水素：60 体積%、一酸化炭素：30 体積%、窒素：10 体積%）を空間速度 14400 L / L - 触媒 / h で第一の反応床に通流させて、含エタノールガスを得た（第一の合成工程）。

40

混合ガスを第一の反応床に3時間通流させ、得られた含エタノールガス（ガス）を回収し、含エタノールガスの組成をガスクロマトグラフィーによって分析した。

得られたデータから CO 転化率（モル%）、エタノールの選択率（モル%）を求め、その結果を以下に示す。

CO 転化率：34.9 モル%。

エタノールの選択率：40.1 モル%。

アセトアルデヒドの選択率：27.7 モル%

【0078】

（実施例2）

50

製造例2で得られた第一の触媒(B)0.5gを直径1.5インチ(1.27cm)、長さ10インチ(25.4cm)のステンレス製の円筒型の反応管に充填して第一の反応床を形成した。

第一の反応床に、常圧で水素ガスを30mL/分で通流させながら、320℃で2.5時間加熱し、第一の触媒(B)に還元処理を施した。

次いで、反応温度277℃、反応圧力2MPaの条件下で、混合ガス(水素:60体積%、一酸化炭素:30体積%、窒素:10体積%)を空間速度14400L/L-触媒/hで第一の反応床に通流させて、一次生成物を得た(第一の合成工程)。

混合ガスを第一の反応床に3時間通流させ、得られた一次生成物(ガス)を回収し、一次生成物の組成をガスクロマトグラフィーによって分析した。

得られたデータからCO転化率(モル%)、エタノールの選択率(モル%)、アセトアルデヒドの選択率(モル%)を求め、その結果を以下に示す。

CO転化率:6.5モル%。

エタノールの選択率:35.9モル%。

アセトアルデヒドの選択率:15.4モル%。

【0079】

上述の通り、本発明を適用した実施例1は、エタノールとアセトアルデヒドとを含む一次生成物を得られた。加えて、得られた一次生成物のEtOH/ACH比は、ブタジエンの合成に適するものであった。

【0080】

(製造例3)ブタジエン合成触媒(C)の製造

塩化ハフニウム(HfCl_4)0.431gを含む水溶液(一次含浸液)8.351mLを調製した。一次含浸液8.351mLを多孔質担体(材質:シリカ、粒子径:1.18~2.36mm、平均細孔直径:16.3nm、全細孔容積:0.99mL/g、比表面積:195m²/g)2.0gに滴下し、一次含浸液を多孔質担体に含浸させた(一次含浸工程)。一次含浸液が含浸された多孔質担体を、110℃にて3時間乾燥し(一次乾燥操作)、さらに400℃にて4.5時間焼成して一次担持体とした(一次焼成操作、以上、一次担持工程)。硝酸銅三水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.304gと、硝酸亜鉛六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.182gとを含む水溶液(二次含浸液)8.406mLを調製した。二次含浸液8.406mLを一次担持体に滴下して含浸させ(二次含浸工程)、これを110℃にて3時間乾燥し(二次乾燥操作)、次いで400℃にて4.5時間焼成して触媒(C)を得た(二次焼成操作、以上、二次担持工程)。

一次含浸液と二次含浸液との合計において、水素化活性金属のモル比は、銅:亜鉛=1.00:0.49、銅:ハフニウム=1.00:1.07、亜鉛:ハフニウム=0.49:1.07である。

【0081】

(実施例3)

製造例1で得られた第一の触媒(A)0.5gを直径1.5インチ(1.27cm)、長さ10インチ(25.4cm)のステンレス製の円筒型の反応管に充填して第一の反応床を形成した。さらに、製造例3で得られたブタジエン合成触媒(C)3.5gを直径1.5インチ(1.27cm)、長さ10インチ(25.4cm)のステンレス製の円筒型の反応管に充填して第二の反応床を形成した。

第一の反応床に、常圧で水素ガスを30mL/分で通流させながら、320℃で2.5時間加熱し、第一の触媒(A)に還元処理を施し、第二の反応床に常圧で窒素ガスを70mL/分で通流させながら、420℃で2.5時間加熱した。

次いで、第一の反応床では反応温度275℃、反応圧力0.900MPaの条件下で、混合ガス(水素:60体積%、一酸化炭素:30体積%、窒素:10体積%)を空間速度10800L/L-触媒/hで通流させて、一次生成物を得た(第一の合成工程)。つづいて、得られた一次生成物(ガス)をそのまま常圧で第二の反応床へ通流させて二次生成

物を得た。第二の反応床に3時間通流させ、得られた二次生成物（ガス）を回収し、二次生成物の組成をガスクロマトグラフィーによって分析した。

得られたデータからCO転化率（モル％）、エタノールの選択率（モル％）、アセトアルデヒドの選択率（モル％）を求め、その結果を以下に示す。

CO転化率：17.5モル％。

BDの選択率：12.1モル％。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明によれば、エネルギー効率やブタジエンの製造効率を高めることが可能なブタジエンの製造方法及びブタジエン製造装置を提供することができる。

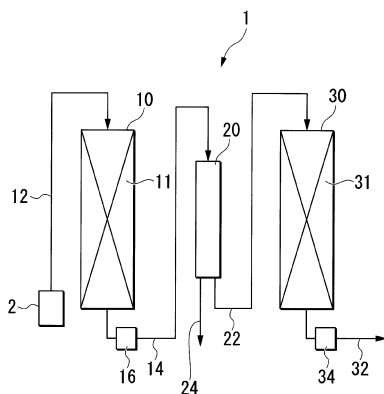
10

【符号の説明】

【0083】

- 1 ブタジエン製造装置
- 10 第一の反応管
- 20 第一の精製機
- 30 第二の反応管

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 C	47/06	(2006.01)	C 0 7 C	47/06	D
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0
B 0 1 J	23/656	(2006.01)	B 0 1 J	23/656	Z
B 0 1 J	23/80	(2006.01)	B 0 1 J	23/80	Z
B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/02	P

(72)発明者 御山 稔人
茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業株式会社内

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 特開2013-121939(JP,A)
米国特許第2506065(US,A)
国際公開第2013/125661(WO,A1)
CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, 2011年, Vol.1, No.2, p.267-272

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 1 / 2 0
C 0 7 C 1 1 / 1 6 7
C 0 7 C 2 9 / 1 5 1
C 0 7 C 3 1 / 0 8
C 0 7 C 4 7 / 0 6
B 0 1 J 2 3 / 6 5 6
B 0 1 J 2 3 / 8 0
B 0 1 J 3 5 / 0 2
C 0 7 B 6 1 / 0 0