

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/159371 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 5/333 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008160
- (22) 国際出願日: 2017年3月1日(01.03.2017)
- (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 2016-050887 2016年3月15日(15.03.2016) JP
- (71) 出願人: J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 一條 竜也 (ICHIJO Tatsuya); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 木村 信啓 (KIMURA Nobuhiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命

ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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 DIENE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 共役ジエンの製造方法

(57) Abstract: A conjugated diene production method according to one aspect of the present invention includes a step for obtaining a conjugated diene-containing generated gas by bringing an olefin-containing feedstock gas into contact with a dehydrogenation catalyst. In this production method, the dehydrogenation catalyst contains Al, a Group 2 metal element, a Group 14 metal element, and Pt, wherein the molar ratio A of the Group 14 metal element to Pt in the dehydrogenation catalyst is 10 to 22, and the molar ratio B of the Group 2 metal element to Al in the dehydrogenation catalyst is 0.25 to 0.7.

(57) 要約: 本発明の一側面に係る共役ジエンの製造方法は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備える。この製造方法において、脱水素触媒は、Al、第2族金属元素、第14族金属元素及びPtを含有し、脱水素触媒における、Ptに対する第14族金属元素のモル比Aが、10以上22以下であり、脱水素触媒における、Alに対する第2族金属元素のモル比Bが、0.25以上0.7以下である。



WO 2017/159371 A1

明 細 書

発明の名称：共役ジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年のアジアを中心としたモータリゼーションによって、ブタジエンをはじめとする共役ジエンは、合成ゴムの原料等として需要の増加が見込まれている。共役ジエンの製造方法としては、例えば、脱水素触媒を用いた n -ブタンの直接脱水素化反応により共役ジエンを製造する方法（特許文献1）及び n -ブテンの酸化的脱水素化反応により共役ジエンを製造する方法（特許文献2～4）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-205135号公報

特許文献2：特開昭57-140730号公報

特許文献3：特開昭60-1139号公報

特許文献4：特開2003-220335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 共役ジエンの需要増加に伴って、製造装置の要求特性、運転コスト、反応効率等の特色の異なる、多様な共役ジエンの製造方法の開発が求められている。

[0005] 本発明は、共役ジエンの新規製造方法として、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役ジエンを効率良く製造可能な共役ジエン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

[0006] 本発明者らは、特定の脱水素触媒が、オレフィンの脱水素反応において優

れた脱水素活性を示すこと及び高い脱水素活性を長期間維持し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明の一側面は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備える、共役ジエンの製造方法に関する。この製造方法において、脱水素触媒は、A l、第2族金属元素、第14族金属元素及びP tを含有し、脱水素触媒における、P tに対する第14族金属元素のモル比Aは、10以上22以下であり、脱水素触媒における、A lに対する第2族金属元素のモル比Bは、0.25以上0.7以下である。かかる製造方法によれば、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンから共役ジエンを製造することができる。

[0008] 一態様において、モル比Aが12以上21以下であり、モル比Bが0.30以上0.60以下であってよい。この場合、触媒劣化がより顕著に抑制される。

[0009] 一態様において、脱水素触媒は、A l及び第2族金属元素を含む担体に、第14族金属元素及びP tを含む担持金属が担持された触媒であってよい。このような触媒を用いることで、より効率良く共役ジエンが得られるようになる。

[0010] 一態様において、上記第14族金属元素はS nであってよい。この場合、上述の効果が一層顕著に奏される。

[0011] 一態様において、上記第2族金属元素はM gであってよい。この場合、上述の効果が一層顕著に奏される。

[0012] 一態様において、上記オレフィンは、炭素数4～10のオレフィンであってよい。

[0013] 一態様において、上記オレフィンはブテンであってよく、このとき、共役ジエンはブタジエンであってよい。上記製造方法は、ブタジエンの製造方法として特に好適に利用することができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、共役ジエンの新規製造方法として、触媒劣化が少なく、

オレフィンから共役ジエンを効率良く製造可能な共役ジエンの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。ただし、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

[0016] 本実施形態に係る製造方法は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程（以下、「脱水素工程」ともいう。）を備える。この製造方法において、脱水素触媒は、アルミニウム（Al）、第2族金属元素、第14族金属元素及び白金（Pt）を含有し、脱水素触媒における、Ptに対する第14族金属元素のモル比A（第14族金属元素のモル数／Ptのモル数）が、10以上22以下であり、脱水素触媒におけるAlに対する第2族金属元素のモル比B（第2族金属元素のモル数／Alのモル数）が、0.25以上0.7以下である。

[0017] 本実施形態に係る製造方法によれば、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンから共役ジエンを製造することができる。すなわち、本実施形態に係る製造方法では、触媒劣化が十分に抑制されるため、触媒の交換又は再生の頻度を低減することができる。また、本実施形態に係る製造方法では、脱水素反応におけるオレフィンの転化率が高く、共役ジエンの選択率が高いことから、収率良く共役ジエンを得ることができる。

[0018] なお、本明細書においてオレフィンの転化率、共役ジエンの選択率及び共役ジエンの収率は、下記式（1）、式（2）及び式（3）で定義される。

$$r_c = \{1 - (m_1 / m_0)\} \times 100 \quad (1)$$

$$r_s = \{m_2 / (m_0 - m_1)\} \times 100 \quad (2)$$

$$r_y = (m_2 / m_0) \times 100 \quad (3)$$

式（1）における r_c はオレフィンの転化率（％）である。 m_0 は、原料ガスに含まれるオレフィンのモル数である。 m_1 は、生成ガス中に残存するオレフィンのモル数である。

式（2）における r_s は共役ジエンの選択率（％）である。 m_2 は生成ガスに

含まれる共役ジエンのモル数である。

式（３）における r_Y は共役ジエンの収率（％）である。

[0019] 本実施形態に係る製造方法において、脱水素触媒の劣化が抑制される原因及び当該脱水素触媒が優れた脱水素活性を示す原因は、必ずしも明らかではないが、本発明者らは、以下のように推測している。

[0020] 本実施形態に係る脱水素触媒は、第２族金属元素及び第１４族金属元素を含有するため、ＡＩ由来の酸点が第２族金属元素及び第１４族金属元素による被覆を受ける。これにより、ＡＩの酸性質が弱められ、オレフィンのクラッキング反応、重合反応等の副反応が抑えられると考えられる。また、脱水素触媒中の第１４族金属元素とPtとがバイメタリック粒子を形成することで、Pt粒子同士の凝集が抑制されると共に、第１４族金属元素からPtへの電子供与が起こると考えられる。これにより、脱水素活性が向上すると考えられる。さらに、上記バイメタリック粒子中でPt原子が希釈され、オレフィン１分子にPt原子が多点で作用することによるC－C結合の開裂反応が抑制されることが考えられる。また、本実施形態に係る脱水素触媒では、Ptに対する第１４族金属元素のモル比A及びAIに対する第２族金属元素のモル比Bが所定の範囲であることで、過剰な第１４族金属元素によってPtの活性点が被覆されることが防止され、また、AI由来の酸点が第２族金属元素及び第１４族金属元素によって十分に被覆される。そのため、脱水素触媒が優れた脱水素活性を示すと考えられる。

[0021] 本実施形態に係る製造方法において、原料ガスはオレフィンを含む。オレフィンの炭素数は、目的とする共役ジエンの炭素数と同じであってよい。すなわち、オレフィン、生成物として想定される共役ジエン中に存在する二重結合の一つを水素化した場合に得られる炭化水素化合物であってよい。オレフィンの炭素数は、４～１０であってよく、４～６であってよい。

[0022] オレフィン、例えば、鎖状であってよく、環状であってもよい。鎖状のオレフィンとしては、例えば、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン及びデセンであってよい。鎖状のオレフィン、直鎖であつ

てもよいし、分岐状であってもよい。直鎖状のオレフィンは、例えば、*n*-ブテン、*n*-ペンテン、*n*-ヘキセン、*n*-ヘプテン、*n*-オクテン、*n*-ノネン及び*n*-デセンであってよい。分岐状のオレフィンは、例えば、イソペンテン、2-メチルペンテン、3-メチルペンテン、2、3-ジメチルペンテン、イソヘプテン、イソオクテン、イソノネン及びイソデセンであってよい。原料ガスは、上記オレフィンの一種を単独で含むものであってよく、二種以上を含むものであってもよい。

[0023] 原料ガスにおいて、オレフィンの分圧は1.0 MPa以下としてよく、0.1 MPa以下としてもよく、0.01 MPa以下としてもよい。原料ガスのオレフィン分圧を小さくすることで、オレフィンの転化率が一層向上し易くなる。

[0024] 原料ガスにおけるオレフィンの分圧は、原料流量に対する反応器サイズを小さくする観点から、0.001 MPa以上とすることが好ましく、0.005 MPa以上とすることがより好ましい。

[0025] 原料ガスは、窒素、アルゴン等の不活性ガスを更に含有していてもよく、スチームを更に含有していてもよい。

[0026] 原料ガスがスチームを含有するとき、スチームの含有量は、オレフィンに対して1.0倍モル以上とすることが好ましく、1.5倍モル以上とすることがより好ましい。スチームを原料ガスに含有させることで、触媒の活性低下がより顕著に抑制される場合がある。なお、スチームの含有量は、例えば、オレフィンに対して50倍モル以下であってよく、好ましくは10倍モル以下である。

[0027] 原料ガスは、上記以外に、水素、酸素、一酸化炭素、炭酸ガス、アルカン類、ジエン類等の他の成分を更に含有していてもよい。

[0028] 本実施形態に係る製造方法において、生成ガスは、共役ジエンを含む。本実施形態に係る製造方法により得られる共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン（1，3-ブタジエン）、1，3-ペンタジエン、イソプレン、1，3-ヘキサジエン、1，3-ヘプタジエン、1，3-オクタジエン、1，3-

ーノナジエン及び1, 3-デカジエンが挙げられる。生成ガスは、共役ジエンを一種含むものであってよく、二種以上の共役ジエンを含むものであってよい。

[0029] 本実施形態に係る製造方法は、上記の中でも、オレフィンとしてブテンを含む原料ガスを用いる方法、すなわち、1, 3-ブタジエンを製造する方法に、特に好適に利用することができる。1, 3-ブタジエンの製造に用いるブテンは、1-ブテン又は2-ブテンであってよい。ブテンは、1-ブテン及び2-ブテンの混合物であってよい。2-ブテンは、*c i s*-2-ブテン及び*t r a n s*-2-ブテンのうち一方又は両方であってよい。

[0030] 以下、本実施形態に係る脱水素触媒について詳述する。

[0031] 脱水素触媒は、オレフィンの脱水素反応を触媒する固体触媒である。脱水素触媒は、A l、第2族金属元素、第14族金属元素及びP tを含有する。ここで、第2族金属元素とは、I U P A C（国際純正応用化学連合）の規定に基づく長周期型の元素の周期表における周期表第2族に属する金属元素を意味する。第14族金属元素とは、I U P A C（国際純正応用化学連合）の規定に基づく長周期型の元素の周期表における周期表第14族に属する金属元素を意味する。

[0032] 第2族金属元素は、例えば、ベリリウム（B e）、マグネシウム（M g）、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）及びバリウム（B a）からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。これらの中でも、第2族金属元素がM gである場合、本発明の効果が一層顕著に奏される。

[0033] 第14族金属元素は、例えば、ゲルマニウム（G e）、スズ（S n）及び鉛（P b）からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。これらの中でも、第14族金属元素がS nである場合、本発明の効果が一層顕著に奏される。

[0034] 脱水素触媒において、A l、第2族金属元素、第14族金属元素及びP tは、それぞれ単一の酸化物として存在していてよく、他の金属との複合酸化物として存在していてもよく、金属塩又は0価の金属として存在していても

よい。

[0035] 脱水素触媒において、A l の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、15質量%以上であってよく、25質量%以上であってもよい。また、A l の含有量は、40質量%以下であってよい。

[0036] 脱水素触媒において、第2族金属元素の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、10質量%以上であることが好ましく、13質量%以上であることがより好ましい。第2族金属元素の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、20質量%以下であることが好ましく、16質量%以下であることがより好ましい。

[0037] 脱水素触媒において、第14族金属元素の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましい。第14族金属元素の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、15質量%以下であることが好ましく、13質量%以下であることがより好ましい。

[0038] 脱水素触媒において、P t の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。P t の含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。P t の含有量が0.1質量%以上であると、触媒量当たりの白金量が多くなり、反応器サイズを小さくできる。また、P t の含有量が5質量%以下であると、触媒上で形成されるP t 粒子が脱水素反応に好適なサイズとなり、単位白金重量あたりの白金表面積が大きくなるため、より効率的な反応系が実現できる。

[0039] 脱水素触媒において、P t に対する第14族金属元素のモル比Aは、10以上22以下であり、A l に対する第2族金属元素のモル比Bは、0.25以上0.7以下である。モル比A及びモル比Bが上記範囲であると、副反応が十分に抑制されると共に、十分な脱水素活性が得られる。本発明者らは、このような効果が得られる理由を以下のように推測している。すなわち、モル比Aが10以上であり、モル比Bが0.25以上である場合、A l、第2

族金属元素及び第14族金属元素の量が適度なバランスとなり、Alの酸性質を抑制する効果が十分となると共に、脱水素触媒中のPt及び第14族金属元素の量が適度なバランスとなり、Ptと第14族金属元素とが好適なバイメタリック粒子を形成できると考えられる。また、モル比Aが2.2以下であり、モル比Bが0.7以下である場合、第14族金属元素がPtに対して多くなりすぎず、Ptの活性点が第14族金属元素によって被覆されにくくなると共に、第2族金属元素がAlに対して多くなりすぎないため、脱水素触媒中のPtの分散性が高くなりやすいと考えられる。このような理由から、上記効果が奏されると推測される。

[0040] 脱水素触媒は、本発明の効果に一層優れる観点から、モル比Aが1.2以上2.1以下であり、モル比Bが0.30以上0.60以下であることが好ましく、モル比Aが1.4以上2.1以下であり、モル比Bが0.40以上0.55以下であることがより好ましい。

[0041] モル比Aは、触媒劣化が一層抑制され、共役ジエンの製造効率が一層向上する観点から、1.2以上であることが好ましく、1.4以上であることがより好ましい。また、モル比Aは、Ptの活性点の露出が相対的に多くなり、脱水素活性が一層向上する観点から、2.1以下であることが好ましい。

[0042] モル比Bは、副反応が一層抑制され、共役ジエンの製造効率が一層向上する観点から、0.30以上であることが好ましく、0.40以上であることがより好ましい。また、モル比Bは脱水素触媒中のPtの分散性を高くする観点から、0.60以下であることが好ましく、0.55以下であることがより好ましい。

[0043] 脱水素触媒におけるAl、第2族金属元素、第14族金属元素及びPtの含有量は、下記実施例に示す方法によって分析し、確認することができる。

[0044] 脱水素触媒は、Al、第2族金属元素、第14族金属元素及びPtの他に、他の金属元素を含有してもよい。他の金属元素としては、例えば、Li、Na、K、Zn、Fe、In、Se、Sb、Ni、Ga等が挙げられる。

[0045] 脱水素触媒は、例えば、担体（金属酸化物担体）と、該担体に担持された

金属（担持金属）とを有するものであってよい。すなわち、脱水素触媒は、担体に一種又は二種以上の金属が担持されたものであってよい。

[0046] 一態様において、脱水素触媒は、Al及び第2族金属元素を含む担体に、第14族金属元素及びPtを含む担持金属が担持された触媒であってよい。また、他の態様において、脱水素触媒は、Alを含む担体に、第2族金属元素、第14族金属元素及びPtを含む担持金属が担持された触媒であってよい。さらに他の態様において、脱水素触媒は、Al及び第14族金属元素を含む担体に、第2族金属元素及びPtを含む担持金属が担持された触媒であってもよい。さらに他の態様において、脱水素触媒は、Al、第2族金属元素及び第14族金属元素を含む担体に、Ptを含む担持金属が担持された触媒であってもよい。

[0047] 本実施形態では、担体が第2族金属元素を含まないとき、担持金属には第2族金属元素が含まれる。また、担体が第14族金属元素を含まないとき、担持金属には第14族金属元素が含まれる。換言すれば、担体が第2族金属元素及び第14族金属元素を含むとき、担持金属はPtを含んでいればよい。

[0048] 担体は、例えば、アルミナ（ Al_2O_3 ）、第2族金属元素の酸化物、第14族金属元素の酸化物、Alと第2族金属元素との複合酸化物、Alと第14族金属元素との複合酸化物、Alと第2族金属元素と第14族金属元素との複合酸化物等を含む。

[0049] 一態様において、担体はAl及び第2族金属元素を含む担体であってよい。この態様で、担体は、アルミナ及び第2族金属元素の酸化物を含む担体であってよく、Alと第2族金属元素との複合酸化物を含む担体であってもよく、Alと第2族金属元素との複合酸化物と、アルミナ及び第2族金属元素の酸化物からなる群より選択される少なくとも一種と、を含む担体であってもよい。

[0050] 上記態様において、担体におけるAlの含有量は、担体の全質量基準で、20質量%以上であってよく、30質量%以上であってもよい。また、担体

における Al の含有量は、担体の全質量基準で、70質量%以下であってよく、60質量%以下であってもよい。

[0051] 上記態様において、担体における第2族金属元素の含有量は、担体の全質量基準で、10質量%以上であってよく、15質量%以上であってもよい。また、担体における第2族金属元素の含有量は、担体の全質量基準で、30質量%以下であってよく、20質量%以下であってもよい。

[0052] 上記態様において、担体における Al と第2族金属元素との複合酸化物の含有量は、担体の全質量基準で60質量%以上であってよく、80質量%以上であってもよい。担体における Al と第2族金属元素との複合酸化物の含有量は、担体の全質量基準で100質量%以下であってよく、90質量%以下であってもよい。

[0053] 上記態様において、担体におけるアルミナの含有量は、担体の全質量基準で10質量%以上であってよく、30質量%以上であってもよい。担体におけるアルミナの含有量は、担体の全質量基準で90質量%以下であってよく、80質量%以下であってもよい。

[0054] 上記態様において、担体における第2族金属元素の酸化物の含有量は、担体の全質量基準で15質量%以上であってよく、25質量%以上であってもよい。担体における第2族金属元素の酸化物の含有量は、担体の全質量基準で50質量%以下であってよく、35質量%以下であってもよい。

[0055] 上記態様において、担体の酸性度は、副反応が抑制される観点から中性付近であることが好ましい。ここで、担体の酸性度は、一般的に、水に担体を分散させた状態における pH で評価される。すなわち、本明細書中、担体の酸性度は、担体1質量%を懸濁させた懸濁液の pH で表すことができる。担体の酸性度は、副反応が抑制される観点から、好ましくは pH 5.0～9.0であり、より好ましくは pH 6.0～8.0である。

[0056] 上記態様において、担体の比表面積は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。このような担体によれば、より高い効率で共役ジエンを製造できるという効果が奏される。また、担

体の比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。このような比表面積を有する担体は、工業的に好適に利用可能な十分な強度を有する傾向があり、より高効率で共役ジエンを製造できる傾向がある。なお、担体の比表面積は、窒素吸着法を用いたBET比表面積計で測定される。

[0057] 担体は、上述した他の金属元素を含んでいてもよい。この場合、他の金属元素は酸化物として存在していてもよいし、Al、第2族金属元素及び第14族金属元素からなる群より選択される少なくとも一種との複合酸化物として存在していてもよい。

[0058] 担体は、より具体的には、例えば、アルミナ、Mgの酸化物、AlとMgとの複合酸化物（例えば、 MgAl_2O_4 ）、AlとSnとの複合酸化物、AlとMgとSnとの複合酸化物、AlとPbとの複合酸化物、AlとZn、Se、Fe、In等との複合酸化物などの金属酸化物を含む担体であってよい。

[0059] 担体の調製方法は特に制限されず、例えば、ゾルゲル法、共沈法、水熱合成法、含浸法、固相合成法等が挙げられる。

[0060] 担体を調製する方法の一態様を以下に示す。まず、目的の金属元素の前駆体（金属前駆体）が溶媒に溶解した溶液を用意する。次に、溶液を攪拌しながら、イオン交換水を滴下する。続いて、加熱還流下で溶液を攪拌して金属前駆体を加水分解した後、減圧下で溶媒を除去して固体を得る。得られた固体を乾燥させた後、乾燥後の固体を焼成することにより目的の金属元素を含む担体を得られる。複数の金属元素を含有する担体を調製する場合、複数の金属元素それぞれについて、金属前駆体が溶媒に溶解した溶液を調製し、これらの溶液を混合して得られる混合溶液を用いればよい。また、複数の金属元素それぞれの金属前駆体を同一の溶媒に溶解して混合溶液を調製してもよい。この態様において、担体に含まれる目的の金属元素の含有量は、目的の金属元素を含む溶液における当該金属元素の濃度、当該溶液の使用量等によって調整することができる。

- [0061] 金属前駆体は、例えば、金属元素を含む塩又は錯体であってよい。金属元素を含む塩は、例えば、無機塩、有機酸塩又はこれらの水和物であってよい。無機塩は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩等であってよい。有機塩は、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩等であってよい。金属元素を含む錯体は、例えば、アルコキシド錯体、アンミン錯体等であってよい。
- [0062] 金属前駆体を溶解する溶媒としては、例えば、塩酸、硝酸、アンモニア水、エタノール、クロロホルム、アセトン等が挙げられる。
- [0063] 焼成は、例えば、空気雰囲気下又は酸素雰囲気下で行うことができる。焼成は一段階で行ってよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、金属前駆体を分解可能な温度であればよく、例えば200～1000℃であってよく、400～800℃であってもよい。なお、多段階の焼成を行う場合、少なくともその一段階が上記焼成温度であればよい。他の段階での焼成温度は、例えば上記と同じ範囲であってよく、100～200℃であってもよい。
- [0064] 攪拌時の条件としては、例えば攪拌温度0～60℃、攪拌時間10分～24時間とすることができる。また、乾燥時の条件としては、例えば乾燥温度100～250℃、乾燥時間3時間～24時間とすることができる。
- [0065] 担体を調製する方法の他の態様を以下に示す。まず、第1の金属元素の前駆体が溶媒に溶解した溶液に、第2の金属元素を含む担体前駆体を加え、溶液を攪拌する。その後、減圧下で溶媒を除去し、得られた固体を乾燥させる。乾燥後の固体を焼成することで、第1の金属元素及び第2の金属元素を含む担体を得られる。この態様では、焼成後の担体を、再度同じ工程に供してもよい。すなわち、得られた担体を再び第1の金属元素の前駆体が溶媒に溶解した溶液に加え、溶液を攪拌した後、溶媒の除去、乾燥及び焼成を行ってよい。これにより、第1の金属元素を担体前駆体上にムラなく担持することができるため、本実施形態に係る脱水素触媒を調製することが容易となる。
- [0066] 上記他の態様において複数の金属元素を含有する担体を調製する場合、複数の金属元素それぞれについて、金属前駆体が溶媒に溶解した溶液を調製し

、これらの溶液を混合して得られる混合溶液を用いて上記工程を行ってよい。この場合、複数の金属元素それぞれの金属前駆体を同一の溶媒に溶解して混合溶液を調製してもよい。また、それぞれの溶液について上記工程を順次行うことにより担体を調製してもよい。上記他の態様において、担体に含まれる目的の金属元素の含有量は、目的の金属元素を含む溶液における当該金属元素の濃度、当該溶液の使用量等によって調整することができる。

[0067] 第1の金属元素の前駆体及び第1の金属元素の前駆体を溶解する溶媒の例は、上述した金属前駆体及び金属前駆体を溶解する溶媒の例と同様である。

[0068] 第2の金属元素を含む担体前駆体としては、例えば、アルミナ（例えばγ-アルミナ）、Alと他の金属との複合酸化物等が挙げられる。担体前駆体としては、上述した担体の調製方法（例えば、ゾルゲル法、共沈法及び水熱合成法）によって得られる担体を用いてもよい。

[0069] 焼成は、例えば、空気雰囲気下又は酸素雰囲気下で行うことができる。焼成は一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、金属前駆体を分解可能な温度であればよく、例えば200～1000℃であってよく、400～800℃であってよい。なお、多段階の焼成を行う場合、少なくともその一段階が上記焼成温度であればよい。他の段階での焼成温度は、例えば上記と同じ範囲であってよく、100～200℃であってよい。

[0070] 攪拌時の条件としては、例えば攪拌温度0～60℃、攪拌時間10分～24時間とすることができる。また、乾燥時の条件としては、例えば乾燥温度100～250℃、乾燥時間3時間～24時間とすることができる。

[0071] 担持金属は、酸化物として担体に担持されていてよく、単体の金属として担体に担持されていてよい。担体に担持される担持金属としては、Pt、第2族金属元素、第14族金属元素、Li、Na、K、Zn、Fe、In、Se、Sb、Ni、Ga等が挙げられる。

[0072] 担体に金属を担持する方法は特に限定されず、例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法及びポアフィリング法が挙げられる。

- [0073] 担体に金属を担持する方法の一態様を以下に示す。まず、目的の金属（担持金属）の前駆体が溶媒に（例えばアルコール）に溶解した溶液に、担体を加え、溶液を攪拌する。その後、減圧下で溶媒を除去し、得られた固体を乾燥させる。乾燥後の固体を焼成することで、目的の金属を担体に担持させることができる。
- [0074] 上記の担持方法において、担体金属の前駆体は、例えば、金属元素を含む塩又は錯体であってよい。金属元素を含む塩は、例えば、無機塩、有機酸塩又はこれらの水和物であってよい。無機塩は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩等であってよい。有機塩は、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩等であってよい。金属元素を含む錯体は、例えば、アルコキシド錯体、アンミン錯体等であってよい。
- [0075] 攪拌時の条件としては、例えば攪拌温度 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、攪拌時間 $10 \text{分} \sim 24 \text{時間}$ とすることができる。また、乾燥時の条件としては、例えば乾燥温度 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間 $3 \text{時間} \sim 24 \text{時間}$ とすることができる。
- [0076] 焼成は、例えば、空気雰囲気下又は酸素雰囲気下で行うことができる。焼成は一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、担体金属の前駆体を分解可能な温度であればよく、例えば $200 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ であってよく、 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ であってもよい。なお、多段階の焼成を行う場合、少なくともその一段階が上記焼成温度であればよい。他の段階での焼成温度は、例えば上記と同じ範囲であってよく、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であってもよい。
- [0077] 好適な一態様において、脱水素触媒は、Al 及び第2族金属元素を含む担体（好ましくは、 MgAl_2O_4 を含む担体）に、第14族金属元素とPtとを担持させた触媒であってよく、第14族金属元素とPtとをこの順で担持させた触媒であってよい。
- [0078] 本態様において、担体に担持されるPtの量は、担体100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上であり、より好ましくは0.5質量部以上である。また、担体に担持されるPtの量は、担体100質量部に対して、

5質量部以下であってよく、3質量部以下であってもよい。Ptの量がこのような範囲であると、触媒上で形成されるPt粒子が脱水素反応に好適なサイズとなり、単位白金重量あたりの白金表面積が大きくなるため、より効率的な反応系が実現できる。また、Ptの量がこのような範囲であると触媒コストを抑制しながら、高い活性をより長期間にわたり維持できる。

[0079] 本態様において、担体に担持される第14族金属元素の量は、担体100質量部に対して、好ましくは5質量部以上であり、より好ましくは9質量部以上である。担体に担持される第14族金属元素の量は、担体100質量部に対して、11質量部以下であってよく、9質量部以下であってもよい。第14族金属元素の量が上記範囲であると、触媒劣化が一層抑制され、高い活性がより長期間にわたり維持される傾向がある。

[0080] 脱水素触媒は押出成形法、打錠成型法等の方法で成形されていてよい。

[0081] 脱水素触媒は、成形工程における成形性を向上させる観点から、触媒の物性及び触媒性能を損なわない範囲において、成形助剤を含有してよい。成型助剤は、例えば、増粘剤、界面活性剤、保水剤、可塑剤及びバインダー原料からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。脱水素触媒を成形する成形工程は、成形助剤の反応性を考慮して脱水素触媒の製造工程の適切な段階で行ってよい。

[0082] 成形された脱水素触媒の形状は、特に限定されるものではなく、触媒を使用する形態により適宜選択することができる。例えば、脱水素触媒の形状は、ペレット状、顆粒状、ハニカム状、スポンジ状等の形状であってよい。

[0083] 脱水素触媒は、前処理として還元処理が行われたものを用いてもよい。還元処理は、例えば、還元性ガスの雰囲気下、40～600℃で脱水素触媒を保持することで行うことができる。保持時間は、例えば0.05～24時間であってよい。還元性ガスは、例えば、水素、一酸化炭素等であってよい。

[0084] 還元処理を行った脱水素触媒を用いることにより、脱水素反応の初期の誘導期を短くすることができる。反応の初期の誘導期とは、触媒が含有する活性金属のうち、還元されて活性状態にあるものが非常に少なく、触媒の活性

が低い状態にある期間をいう。

[0085] 次いで、本実施形態における脱水素工程について詳述する。

[0086] 脱水素工程は、原料ガスを脱水素触媒に接触させてオレフィンの脱水素反応を行い、共役ジエンを得る工程である。

[0087] 脱水素工程は、例えば、脱水素触媒を充填した反応器を用い、当該反応器に原料ガスを流通させることにより実施してよい。反応器としては、固体触媒による気相反応に用いられる種々の反応器を用いることができる。反応器としては、例えば、固定床断熱型反応器、ラジアルフロー型反応器、管型反応器等が挙げられる。

[0088] 脱水素反応の反応形式は、例えば、固定床式、移動床式又は流動床式であってよい。これらのうち、設備コストの観点から固定床式が好ましい。

[0089] 脱水素反応の反応温度、すなわち反応器内の温度は、反応効率の観点から300～800℃であってよく、400～700℃であってもよく、500～650℃であってもよい。反応温度が300℃以上であれば、オレフィンの平衡転化率が低くなりすぎないため、共役ジエンの収率が一層向上する傾向がある。反応温度が800℃以下であれば、コーキング速度が大きくなりすぎないため、脱水素触媒の高い活性がより長期にわたって維持される傾向がある。

[0090] 反応圧力、すなわち反応器内の気圧は0.01～1MPaであってよく、0.05～0.8MPaであってもよく、0.1～0.5MPaであってもよい。反応圧力が上記範囲にあれば脱水素反応が進行し易くなり、一層優れた反応効率が得られる傾向がある。

[0091] 脱水素工程を、原料ガスを連続的に供給する連続式の反応形式で行う場合、WHSVは、例えば0.1h⁻¹以上であってよく、0.5h⁻¹以上であってもよい。また、WHSVは、20h⁻¹以下であってよく、10h⁻¹以下であってもよい。ここで、WHSVは、脱水素触媒の質量Wに対する原料ガスの供給速度（供給量／時間）Fの比（F／W）である。WHSVが0.1h⁻¹以上であると、反応器サイズをより小さくできる。WHSVが20h⁻¹以下

であると、オレフィンの転化率をより高くすることができる。なお、原料ガス及び触媒の使用量は、反応条件、触媒の活性等に応じて更に好ましい範囲を適宜選定してよく、WHSVは上記範囲に限定されるものではない。

[0092] 脱水素工程では、反応器に上記脱水素触媒（以下、「第一の脱水素触媒」ともいう。）以外の触媒を更に充填してもよい。

[0093] 例えば、本実施形態では、反応器の第一の脱水素触媒より前段に、アルカンからオレフィンへの脱水素反応を触媒する固体触媒（以下、「第二の脱水素触媒」ともいう。）を更に充填することにより、反応器内で原料ガスを得てもよい。換言すれば、脱水素工程は、第一の脱水素触媒及び第二の脱水素触媒が充填された反応器を用い、当該反応器に、アルカンを含むガスを流通させることにより実施してもよい。また、脱水素工程は、アルカンを含むガスを、第二の脱水素触媒が充填された反応器と第一の脱水素触媒が充填された反応器に順々に流通させることにより実施してもよい。

[0094] 以上説明したように、本実施形態に係る製造方法によれば、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役ジエンを効率良く製造することができる。そのため、本実施形態に係る製造方法によれば、触媒再生の頻度を少なくすることができる。このような理由から、本実施形態に係る製造方法は、共役ジエンを工業的に製造する場合に、非常に有用である。

[0095] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0096] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0097] [触媒合成例1]

<触媒前駆体の調製>

0.5～1mmに分級されたγ-アルミナ15g（ネオビードGB-13、（株）水澤化学工業製、1質量%の濃度で水に懸濁させた懸濁液のpH：7.9）と、18.8gの $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を56mLの水に溶解さ

せた溶液Aとを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、0.015 MPa Aで30分間攪拌した後、40℃、常圧で更に30分間攪拌した。その後、混合液を攪拌しながら減圧下で水を除去した。得られた固体を130℃のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃で3時間、800℃で3時間の2段階で焼成した。次に、上記溶液Aを再度調製し、得られた焼成体と溶液Aとを混合し、上記と同様の手順で攪拌、水の除去、乾燥、及び焼成の操作を繰り返した。これにより、触媒前駆体A-1を得た。

[0098] <触媒の調製>

2.5 gの触媒前駆体A-1と、0.775 gの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を39 mLのEtOHに溶解させた溶液Bとを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、常圧で1時間攪拌し、その後、混合液を攪拌しながら減圧下でEtOHを除去した。得られた固体を130℃のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃で3時間、800℃で3時間の2段階で焼成した。次に、得られた焼成体と、76.1 mgの $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を15 mLの水に溶解させた水溶液Cとを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、0.015 MPa Aで30分間攪拌し、40℃、常圧で30分間攪拌した。その後、混合液を攪拌しながら減圧下で水を除去した。得られた固体を130℃のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃で3時間焼成した後、水素による還元を行い、触媒A-1を得た。水素による還元は、水素と窒素を1:1（モル比）で混合した混合ガスの流通下、焼成後の固体を550℃で2時間保持することにより行った。

[0099] [触媒合成例2]

触媒の調製に際し、溶液Bとして、0.585 gの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を29 mLのEtOHに溶解させた溶液を用いたこと以外は触媒合成例1と同様にして触媒の調製を行い、触媒A-2を得た。

[0100] [触媒合成例 3]

触媒前駆体の調製に際し、溶液 A として、12.6 g の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 37.5 mL の水に溶解させた溶液を用いたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 A-3 を得た。

[0101] [触媒合成例 4]

触媒の調製に際し、溶液 B として、0.26 g の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 17 mL の EtOH に溶解させた溶液を用いたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 B-1 を得た。

[0102] [触媒合成例 5]

触媒の調製に際し、溶液 B として、0.974 g の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 48 mL の EtOH に溶解させた溶液を用いたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 B-2 を得た。

[0103] [触媒合成例 6]

触媒の調製に際し、溶液 B として、1.235 g の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 62 mL の EtOH に溶解させた溶液を用いたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 B-3 を得た。

[0104] [触媒合成例 7]

<触媒前駆体の調製>

0.5 ~ 1 mm に分級された γ -アルミナ 15 g (ネオビード GB-13、(株)水澤化学工業製、1 質量% の濃度で水に懸濁させた懸濁液の pH : 7.9) と、12.6 g の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 37.5 mL の水に溶解させた溶液とを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、0.015 MPa A で 30 分間攪拌した後、40℃、常圧で 30 分間攪拌した。その後、混合液を攪拌しながら減圧下で水を除去した。得られた固体を 130℃ のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃ で 3 時間、800℃ で 3 時間の 2 段階で焼成した。これにより、触媒前駆体 B-4 を得た。

[0105] 触媒前駆体 A-1 に代えて触媒前駆体 B-4 を用いたこと以外は触媒合成

例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 B-4 を得た。

[0106] [触媒合成例 8]

0.5～1 mm に分級された γ -アルミナ 15 g (ネオビード GB-13、(株)水澤化学工業製、1 質量%の濃度で水に懸濁させた懸濁液の pH : 7.9) と、7.45 g の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 300 mL の EtOH に溶解させた溶液とを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、常圧で 1 時間攪拌し、その後減圧下で EtOH を除去した。得られた固体を 130℃ のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃ で 3 時間、800℃ で 3 時間の 2 段階で焼成した。次に、得られた焼成体 7.0 g と、187.7 mg の $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 38 mL の水に溶解させた水溶液とを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、40℃、0.015 MPa で 30 分間攪拌した後、40℃、常圧で 30 分間攪拌した。その後、混合液を攪拌しながら減圧下で水を除去した。得られた固体を 130℃ のオーブン中で一晩乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、550℃ で 3 時間焼成した後、水素による還元を行い、触媒 B-5 を得た。水素による還元は、水素と窒素を 1 : 1 (モル比) で混合した混合ガスの流通下、焼成後の固体を 550℃ で 2 時間保持することにより行った。

[0107] [触媒の分析]

得られた触媒における Pt の含有量、Sn の含有量、Mg の含有量及び Al の含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) により測定した。触媒は、アルカリ融解後、希塩酸により水溶液化して測定に用いた。測定条件を以下に記す。

- ・装置 : 日立ハイテクサイエンス製 SPS-3000 型
- ・高周波出力 : 1.2 kW
- ・プラズマガス流量 : 18 L/min
- ・補助ガス流量 : 0.4 L/min
- ・ネブライザーガス流量 : 0.4 L/min

- [0108] 触媒A-1において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.94質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で11.5質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で13.5質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で30.4質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは20.2であり、Alに対するMgのモル比Bは0.49であった。
- [0109] 触媒A-2において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.93質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で8.2質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で14.6質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で31.1質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは14.4であり、Alに対するMgのモル比Bは0.52であった。
- [0110] 触媒A-3において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.94質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で11.7質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で10.3質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で33.8質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは20.5であり、Alに対するMgのモル比Bは0.34であった。
- [0111] 触媒B-1において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.89質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で4.8質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で15.3質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で32.2質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは8.9であり、Alに対するMgのモル比Bは0.52であった。
- [0112] 触媒B-2において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.93質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で13.2質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で13.5質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で29.0質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは23.2であり、Alに対するMgのモル比Bは0.52であった。
- [0113] 触媒B-3において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.92質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で16.7質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で12.4質量%であり、Alの含有量は

、触媒の全質量基準で27.5質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは29.8であり、Alに対するMgのモル比Bは0.50であった。

[0114] 触媒B-4において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.94質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で12.0質量%であり、Mgの含有量は、触媒の全質量基準で5.96質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で37.4質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは21.1であり、Alに対するMgのモル比Bは0.18であった。

[0115] 触媒B-5において、Ptの含有量は、触媒の全質量基準で0.842質量%であり、Snの含有量は、触媒の全質量基準で15.8質量%であり、Alの含有量は、触媒の全質量基準で39.2質量%であった。Ptに対するSnのモル比Aは30.8であった。

[0116] (実施例1)

0.8gの触媒A-1を管型反応器に充填し、反応器を固定床流通式反応装置に接続した。次に、水素及び窒素の混合ガス（水素：窒素＝1：1（mol比））を100mL/minで流通させながら反応器を600℃まで昇温し、当該温度で10分間保持した。続いて、2-ブテン、窒素及び水の混合ガス（原料ガス）を反応器に供給し、原料ガス中の2-ブテンの脱水素反応を行った。ここで、原料ガスにおける2-ブテン、窒素及び水のモル比は、1：5：3に調整した。反応器への原料ガスの供給速度は、48mL/minに調整した。WHSVは1h⁻¹に調整した。反応器中の原料ガスの圧力は0MPaGに調整した。

[0117] 反応開始時から1時間が経過した時点で、脱水素反応の生成物（生成ガス）を管型反応器から採取した。また、反応開始時から10時間が経過した時点で、脱水素反応の生成物（生成ガス）を管型反応器から採取した。なお、反応開始時とは、原料ガスの供給が開始された時間である。各時点において採取された生成ガスを、熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ（TCD-GC）を用いて分析した。分析の結果、生成ガスが1,3-ブタジエンを含有することが確認された。上記ガスクロマトグラフに基づき、各時点に

において採取された生成ガス中の 1-ブテンの濃度（単位：質量％）、2-ブテンの濃度（単位：質量％）及び 1, 3-ブタジエンの濃度（単位：質量％）を定量した。

[0118] 生成ガス中の 1-ブテン、2-ブテン及び 1, 3-ブタジエンの濃度から、各時点における原料転化率（ブテン転化率）、1, 3-ブタジエンの選択率（ブタジエン選択率）及び 1, 3-ブタジエンの収率（ブタジエン収率）を算出した。また、反応開始時から 10 時間が経過するまでに供給した原料ガスの量と濃度との関係、及び、反応開始時から 10 時間が経過するまでに得られた生成ガスの量と濃度との関係から、反応開始時から 10 時間が経過するまでの 1, 3-ブタジエンの収率（10 時間の平均ブタジエン収率）を算出した。結果を表 1 に示す。なお、ブテン転化率は下記式（4）により定義され、ブタジエン選択率は下記式（5）により定義され、1, 3-ブタジエン収率は下記式（6）により定義され、10 時間の平均ブタジエン収率は下記式（7）により定義される。

$$R_c = (1 - M_p / M_0) \times 100 \quad (4)$$

$$R_s = M_b / (M_0 - M_p) \times 100 \quad (5)$$

$$R_y = M_b / M_0 \times 100 \quad (6)$$

$$R_{yA} = M_{bA} / M_{0A} \times 100 \quad (7)$$

式（4）における R_c は、ブテンの転化率である。式（5）における R_s は、ブタジエンの選択率である。式（6）における R_y はブタジエンの収率である。式（7）における R_{yA} は、10 時間の平均ブタジエン収率である。式（4）～（6）における M_0 は、原料ガス中の 2-ブテンのモル数である。式（4）及び（5）における M_p は、生成ガス中の 1-ブテンと 2-ブテン（ t -2-ブテン及び c -2-ブテン）のモル数の合計である。式（5）及び式（6）における M_b は、生成ガス中の 1, 3-ブタジエンのモル数である。式（7）における M_{0A} は、反応開始時から 10 時間が経過するまでに供給した全原料ガス中の 2-ブテンのモル数である。式（7）における M_{bA} は、反応開始時から 10 時間が経過するまでに得られた全生成ガス中の 1, 3-ブタジエ

ンのモル数である。

[0119] (実施例 2 ～ 3、比較例 1 ～ 5)

触媒 A-1 を表 1 に示す触媒に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、2-ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。結果を表 1 に示す。

[0120] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
脱水素触媒	触媒の種類		A－1	A－2	A－3	B－1	B－2	B－3	B－4	B－5	
	Pt量	質量%	0.94	0.93	0.94	0.89	0.93	0.92	0.94	0.842	
	Sn量	質量%	11.5	8.2	11.7	4.8	13.2	16.7	12.0	15.8	
	Mg量	質量%	13.5	14.6	10.3	15.3	13.5	12.4	5.96	0	
	Al量	質量%	30.4	31.1	33.8	32.2	29.0	27.5	37.4	39.2	
	モル比A	－	20.2	14.4	20.5	8.9	23.2	29.8	21.1	30.8	
	モル比B	－	0.49	0.52	0.34	0.52	0.52	0.50	0.18	0.0	
反応条件	温度	℃	600	600	600	600	600	600	600	600	
	圧力	MPaG	0	0	0	0	0	0	0	0	
	WHSV	h ^{－1}	1	1	1	1	1	1	1	1	
	2－ブテン/N ₂ /H ₂ O	mol比	1:5:3	1:5:3	1:5:3	1:5:3	1:5:3	1:5:3	1:5:3	1:5:3	
反応結果	ブテン 転化率	1時間後	%	41.0	43.3	39.0	39.1	28.3	20.9	39.9	37.2
		10時間後	%	31.6	27.0	31.7	13.5	27.4	14.0	27.0	26.2
	ブタジエン 選択率	1時間後	%	86.3	83.0	83.0	71.1	91.7	82.6	80.9	86.6
		10時間後	%	90.1	89.3	88.7	90.4	92.0	90.1	89.1	90.9
	ブタジエン 収率	1時間後	%	35.4	35.9	32.4	27.8	25.9	17.3	32.2	32.2
		10時間後	%	28.5	24.1	28.1	12.2	25.2	12.6	24.1	23.8
	10時間の 平均ブタジエン収率		%	32.6	31.1	30.7	24.9	26.3	15.5	28.8	28.6

請求の範囲

- [請求項1] オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備え、
- 前記脱水素触媒が、A l、第2族金属元素、第14族金属元素及びP tを含有し、
- 前記脱水素触媒における、前記P tに対する前記第14族金属元素のモル比Aが、10以上22以下であり、
- 前記脱水素触媒における、前記A lに対する前記第2族金属元素のモル比Bが、0.25以上0.7以下である、共役ジエンの製造方法。
- [請求項2] 前記モル比Aが、12以上21以下であり、
- 前記モル比Bが、0.30以上0.60以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記脱水素触媒が、A l及び第2族金属元素を含む担体に、第14族金属元素及びP tを含む担持金属が担持された触媒である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記第14族金属元素がS nである、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記第2族金属元素がM gである、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記オレフィンが、炭素数4～10のオレフィンである、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記オレフィンがブテンであり、前記共役ジエンがブタジエンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/333(2006.01)i, B01J23/62(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)

C07C5/333, B01J23/62, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-180101 A (Chiyoda Corp.), 07 July 1998 (07.07.1998), (Family: none)	1-7
A	JP 2015-027669 A (Samsung Total Petrochemicals Co., Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), & US 2015/0038758 A1 & CN 104338531 A & KR 10-1477413 B1	1-7
A	WO 2013/098760 A1 (VERSALIS S.P.A.), 04 July 2013 (04.07.2013), & JP 2015-508397 A & US 2015/0005532 A1 & EP 2797863 A1 & CN 104024183 A & KR 10-2014-0107319 A	1-7

☒ 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
22 March 2017 (22.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

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/JP2017/008160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/098761 A2 (VERSALIS S.P.A.), 04 July 2013 (04.07.2013), & JP 2015-507534 A & US 2014/0378731 A1 & EP 2797689 A2 & CN 104023841 A & KR 10-2014-0109881 A	1-7
A	JP 07-232065 A (Institut Francais du Petrole), 05 September 1995 (05.09.1995), & US 5536695 A & GB 2284769 A & FR 2713957 A1 & CN 1109857 A	1-7
A	JP 05-194296 A (Phillips Petroleum Co.), 03 August 1993 (03.08.1993), & US 5254748 A & EP 474188 A2 & KR 10-1996-0004884 B1	1-7
A	JP 64-051145 A (Eniricerche S.p.A., Enichem Augusta S.p.A.), 27 February 1989 (27.02.1989), & KR 10-1992-0010010 B1 & CN 1033756 A	1-7
A	JP 07-206718 A (Phillips Petroleum Co.), 08 August 1995 (08.08.1995), & US 5220091 A & EP 557982 A2	1-7
A	WO 2010/069548 A1 (UHDE GMBH), 24 June 2010 (24.06.2010), & JP 2012-512015 A & US 2011/0301392 A1 & EP 2376225 A1 & CN 102256702 A & KR 10-2011-0097953 A	1-7
A	JP 2000-037626 A (Chiyoda Corp.), 08 February 2000 (08.02.2000), (Family: none)	1-7
A	JP 2000-037627 A (Chiyoda Corp.), 08 February 2000 (08.02.2000), (Family: none)	1-7
A	JP 2000-037629 A (Chiyoda Corp.), 08 February 2000 (08.02.2000), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C5/333(2006.01)i, B01J23/62(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. C07C5/333, B01J23/62, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 10-180101 A（千代田化工建設株式会社） 1998.07.07,（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2015-027669 A（サムスン トータル ペトロケミカルズ カンパニー リ ミテッド） 2015.02.12, & US 2015/0038758 A1 & CN 104338531 A & KR 10-1477413 B1	1-7

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

22.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

福山 則明

4H

4870

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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	WO 2013/098760 A1 (VERSALIS S.P.A.) 2013. 07. 04, & JP 2015-508397 A & US 2015/0005532 A1 & EP 2797863 A1 & CN 104024183 A & KR 10-2014-0107319 A	1-7
A	WO 2013/098761 A2 (VERSALIS S.P.A.) 2013. 07. 04, & JP 2015-507534 A & US 2014/0378731 A1 & EP 2797689 A2 & CN 104023841 A & KR 10-2014-0109881 A	1-7
A	JP 07-232065 A (アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 1995. 09. 05, & US 5536695 A & GB 2284769 A & FR 2713957 A1 & CN 1109857 A	1-7
A	JP 05-194296 A (フィリツプス ピトロリアム カンパニー) 1993. 08. 03, & US 5254748 A & EP 474188 A2 & KR 10-1996-0004884 B1	1-7
A	JP 64-051145 A (エニリチエルヘ・エセ・ピ・ア, エニーケム・アウグスタ・ エセ・ピ・ア) 1989. 02. 27, & KR 10-1992-0010010 B1 & CN 1033756 A	1-7
A	JP 07-206718 A (フィリツプス ピトロリアム カンパニー) 1995. 08. 08, & US 5220091 A & EP 557982 A2	1-7
A	WO 2010/069548 A1 (UHDE GMBH) 2010. 06. 24, & JP 2012-512015 A & US 2011/0301392 A1 & EP 2376225 A1 & CN 102256702 A & KR 10-2011-0097953 A	1-7
A	JP 2000-037626 A (千代田化工建設株式会社) 2000. 02. 08, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-037627 A (千代田化工建設株式会社) 2000. 02. 08, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-037629 A (千代田化工建設株式会社) 2000. 02. 08, (ファミリーなし)	1-7