(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/114306 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 1/20 (2006.01)　*C07B 61/00* (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)　*C07C 11/167* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)　*C10K 3/00* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050844

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 13 日(13.01.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-004460 2015 年 1 月 13 日(13.01.2015) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小間　聡(KOMA Satoshi); 〒1058450 東京都港区虎ノ門２丁目３番１７号　積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯　義文, 外(SAEKI Yoshifumi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

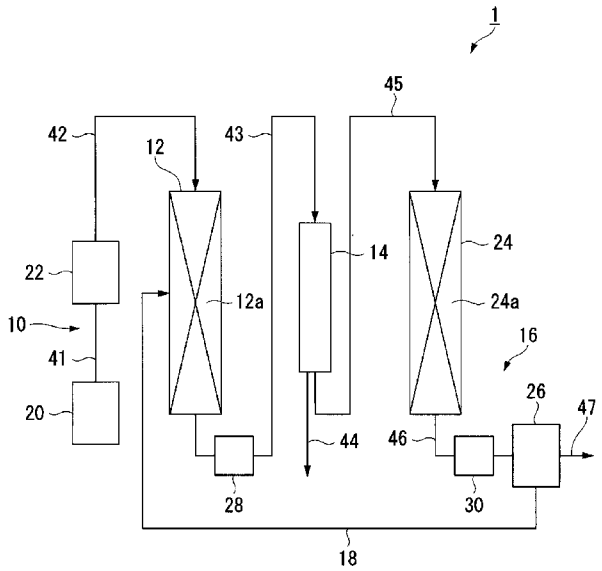
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: BUTADIENE PRODUCTION SYSTEM AND BUTADIENE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : ブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a butadiene production system and butadiene production method which make high-yield butadiene production possible. A butadiene production system (1) equipped with: a gas preparation device (10) for heating a starting material and preparing a gas mixture containing hydrogen and carbon monoxide; an ethanol production device (12) for obtaining ethanol by contacting a first catalyst and the gas mixture containing hydrogen and carbon monoxide with one another, and provided after the gas preparation device (10); a butadiene production device (16) for obtaining butadiene by contacting the ethanol and a second catalyst with one another, and provided after the ethanol production device (12); and a return means (18) for returning hydrogen produced as a byproduct by the butadiene production device (16) to the ethanol production device (12). Also, a butadiene production method using the butadiene production system (1).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/114306 A1

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)）

高い収率でブタジエンを製造できるブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法を提供することを目的とする。原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製装置（１０）と、ガス調製装置（１０）の後段に設けられ、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化装置（１２）と、エタノール化装置（１２）の後段に設けられ、エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化装置（１６）と、ブタジエン化装置（１６）において副生した水素をエタノール化装置（１２）に返送する返送手段（１８）と、を備える、ブタジエン製造システム（１）。また、ブタジエン製造システム（１）を用いたブタジエンの製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： ブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法に関する。

本願は、２０１５年１月１３日に、日本に出願された特願２０１５－４４６０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

[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。

[0003] ところで、近年では、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、触媒を用いてエタノールからブタジエンを製造する方法が提案されている。

しかし、特許文献１のように触媒を用いてエタノールからブタジエンを得る方法では、工業的には収率が充分に高くない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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

[0005] 本発明は、高い収率でブタジエンを製造できるブタジエン製造システム及びブタ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] 本発明の一実施形態のブタジエン製造システム（装置）は、原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製装置と、前記ガス調製装置の後段に設けられ、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化装置と、前記エタノール化装置の

後段に設けられ、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化装置と、前記ブタジエン化装置において副生した水素を前記エタノール化装置に返送する返送手段と、を備える。

[0007] 本発明の他の一実施形態のブタジエン製造システム（装置）は、原料を加熱して水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製装置と、前記ガス調製装置の後段に設けられ、水素と二酸化炭素を含む混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化装置と、前記エタノール化装置の後段に設けられ、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化装置と、前記ブタジエン化装置において副生した水素を前記エタノール化装置に返送する返送手段と、を備える。

[0008] 前記返送手段は、前記ブタジエン化装置と前記エタノール化装置とを接続する配管を備えることが好ましい。

[0009] 本発明の一実施形態のブタジエンの製造方法は、原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製工程と、前記混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化工程と、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化工程と、前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記エタノール化工程に返送する返送工程と、を有する。

[0010] 本発明の他の一実施形態のブタジエンの製造方法は、原料を加熱して水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製工程と、前記混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化工程と、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化工程と、前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記エタノール化工程に返送する返送工程と、を有する。

発明の効果

[0011] 本発明のブタジエン製造システムでは、高い収率でブタジエンを製造できる。

本発明のブタジエンの製造方法によれば、高い収率でブタジエンを製造で

きる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のブタジエン製造システムの一例を示した模式図である。

[図2]本発明のブタジエン製造システムの他の例を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「水素をエタノール化装置に返送する」とは、エタノール化装置の前段において、$CO_2+H_2 \Leftrightarrow CO+H_2O$で表される平衡反応によって返送された水素が消費されない部分に返送する態様も含むものとする。例えば、ガス調製装置とエタノール化装置に接続された配管における、混合ガスの温度が、前記平衡反応が一酸化炭素寄りである温度（例えば１０００～１２００℃）よりも低い温度（例えば２００～８００℃）になっている部分に水素を返送する態様も含まれる。

「水素をエタノール化工程に返送する」とは、エタノール化工程の前段における、混合ガスの温度が、前記平衡反応が一酸化炭素寄りである温度よりも低くなっている段階（例えば混合ガスの温度が２００～８００℃の段階）に水素を返送する態様も含むものとする。

「原料」とは、加熱することで水素と一酸化炭素を含む混合ガスが得られる有機物であり、バイオマス、有機性廃棄物等の原料固形物と、天然ガス、廃ガス等の原料ガスの両方を含む。

「エタノール化工程に供給する水素と一酸化炭素のH_2／ＣＯ比」とは、ガス調製工程からエタノール工程に送られる混合ガスと、返送工程によってエタノール化工程に返送される水素を合わせた状態における水素と一酸化炭素の比率を意味する。「エタノール化工程に供給する水素と一酸化炭素のH_2／CO_2比」についても同様である。

「ＣＯ転化率」とは、混合ガス中の一酸化炭素のモル数のうち、反応で消費された一酸化炭素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一酸化炭素のモル数のうち、特定の化合物へ変換された一酸化炭素のモル数が占める百分率を意味する。

[0014] ［第１実施形態］

（ブタジエン製造システム）

本発明のブタジエン製造システムは、原料を加熱して水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを調製し、該混合ガスからエタノールを得た後、該エタノールからブタジエンを製造するためのシステムである。以下、本発明のブタジエン製造システムの一例を示して説明する。

[0015] 本実施形態のブタジエン製造システム１は、図１に示すように、ガス調製装置１０と、ガス調製装置１０の後段に設けられたエタノール化装置１２と、エタノール化装置１２の後段に設けられた精製装置１４と、精製装置１４の後段に設けられたブタジエン化装置１６と、ブタジエン化装置１６からエタノール化装置１２に水素を返送する返送手段１８とを備えている。ガス調製装置１０は、ガス化炉２０と、ガス化炉２０の後段に設けられた改質炉２２とを備えている。ブタジエン化装置１６は、反応管２４と、反応管２４の後段に設けられた気液分離器２６とを備えている。

[0016] ガス化炉２０と改質炉２２とは配管４１で接続されている。改質炉２２とエタノール化装置１２とは配管４２で接続されている。エタノール化装置１２と精製装置１４とは配管４３で接続されている。精製装置１４には排出管４４が接続されている。精製装置１４とブタジエン化装置１６の反応管２４とは配管４５で接続されている。反応管２４と気液分離器２６とは配管４６で接続されている。気液分離器２６には、配管４７が接続されている。

この例では、エタノール化装置１２とブタジエン化装置１６の気液分離器２６とが、返送手段１８が備える配管で接続されている。

[0017] ガス調製装置１０は、原料を加熱して、任意の比率で水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製する装置であって、ガス化炉２０と改質炉２２とを備える。

ガス化炉２０は、バイオマス、有機性廃棄物（廃プラスチック、廃紙、廃

衣料等。）、石炭等の原料固形物を熱分解させて、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを発生させる炉である。ガス化炉２０としては、例えば、バイオマスや有機性廃棄物を酸素の存在下で一部を燃焼することにより熱分解して、混合ガスを生成できるものを採用できる。ガス化炉としては、流動床式ガス化方式のガス化炉が好ましい。流動床式ガス化方式のガス化炉は、原料の形態の影響が少なく、補助燃料の使用量が少ない点で好ましい。

[0018] 改質炉２２は、混合ガス中の炭化水素を水と反応させることにより水素と一酸化炭素に改質する炉である。改質炉２２においては、ガス化炉２０で発生した混合ガス中の一酸化炭素濃度が高められ、水素と一酸化炭素の比率が所望の比率に調整される。例えば、改質炉２２において水素と一酸化炭素のH_2／ＣＯ比を１／２～４／１とする。

改質炉２２としては、例えば、水蒸気の存在下においてガス化炉２０における熱分解のための温度よりも高い温度で混合ガスを加熱できる筒状体からなるものを採用できる。

[0019] 配管４１は、混合ガスに対して不活性な材料からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

[0020] ガス調製装置１０では、ガス化炉２０において原料固形物が熱分解されることで水素と一酸化炭素を含む混合ガスが発生し、該混合ガス中の炭化水素が改質炉２２において水と反応することにより、一酸化炭素濃度がより高い混合ガスへと改質される。

[0021] 配管４２は、配管４１と同様に、混合ガスに対して不活性な材料からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

[0022] 配管４２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、混合ガス中のタール分、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る

。乾式法としては、圧力スイング吸着（ＰＳＡ）法等の吸着法、電子ビーム法等が挙げられる。

[0023] 配管４２には、混合ガスの温度を降下させる冷却機が設けられてもよい。冷却機を設けることで、エタノール化装置１２に供給する混合ガスの温度を充分に降下させることが容易になる。また、冷却機で混合ガスを急冷することにより平衡移動を抑制し、一酸化炭素を高濃度で維持するようにしてもよい。

[0024] エタノール化装置１２は、第１の触媒が充填されて反応床１２ａが形成されたものである。

エタノール化装置１２は、混合ガスやエタノールに対して不活性な材料からなるものが好ましい。また、エタノール化装置１２は、１００～５００℃程度の加熱、又は１０ＭＰａ程度迄の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。エタノール化装置１２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。

[0025] 反応床１２ａは、固定床、移動床、流動床等のいずれでもよい。

エタノール化装置１２には、混合ガスはガスの状態のままで供給される。

[0026] 第１の触媒は、水素と一酸化炭素からエタノールを合成するための触媒であり、公知の触媒を採用でき、金属触媒が好ましい。金属触媒に用いる触媒金属としては、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との集合物が挙げられる。

金属触媒を用いて水素と一酸化炭素との混合ガスからエタノールを合成する場合は、通常、下式（１）～（５）の反応により、エタノールに加えてアセトアルデヒドや酢酸を含む一次生成物が得られる。

$$２H_2＋２CO→CH_3COOH \quad ・・・（１）$$

$$３H_2＋２CO→CH_3CHO＋H_2O \quad ・・・（２）$$

$$２H_2＋CH_3COOH→C_2H_5OH＋H_2O \quad ・・・（３）$$

$$H_2＋CH_3CHO→C_2H_5OH \quad ・・・（４）$$

$$４H_2＋２CO→C_2H_5OH＋H_2O \quad ・・・（５）$$

[0027] 水素化活性金属としては、従来、混合ガスからエタノール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種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。水素化活性金属としては、ＣＯ転化率のさらなる向上、エタノールの選択率が向上する点から、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を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。

[0028] 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。水素化活性金属に加えて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及びアセトアルデヒドの選択率をより高めることができる。

[0029] 金属触媒としては、下式（ｍ１）で表される組成のロジウム系触媒が好ましい。

$$aRh \cdot bMn \cdot cMe^{1} \cdot dMe^{2} \quad \cdots (m1)$$

式（ｍ１）中、Me^{1}はアルカリ金属であり、Me^{2}は助活性金属であり、ａ、ｂ、ｃ及びｄはモル分率であり、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１である。

[0030] 式（ｍ１）中のａは、ＣＯ転化率を高めやすい点から、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。

ｂは、ＣＯ転化率を高めやすい点から、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。

ｃは、ＣＯ転化率を高めやすい点から、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。

ｄは、０（すなわち、助活性金属を含有しない）でもよく、０超（すなわち、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、ＣＯ転化率を高めやすい点から、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。

[0031] 金属触媒としては、ロジウム系触媒と、ロジウム系触媒以外の他の金属触媒を併用してもよい。他の金属触媒としては、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。銅系触媒としては、下記（ｍ２）式で表されるものが好ましい。

$$eCu \cdot fMe^{3} \quad \cdots (m2)$$

ただし、式（ｍ２）中、Me^{3}は、銅以外の遷移金属であり、ｅ及びｆはモル分率であり、ｅ＋ｆ＝１である。

[0032] 式（ｍ２）中、Me^{3}としては、亜鉛、クロムが好ましい。Me^{3}は、１種であってもよく、２種以上が組み合わされていてもよい。

ｅは、エタノールの収率が高くなる点から、０．５～０．９が好ましく、０．５～０．７がより好ましい。

ｆは、エタノールの収率が高くなる点から、０．１～０．５が好ましく、０．３～０．５がより好ましい。

[0033] 金属触媒として、ロジウム系触媒と銅系触媒とを併用する場合、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ことが好ましい。

[0034] 金属触媒としては、多孔質担体に触媒金属が担持された、いわゆる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とアセトアルデヒドとの比率を制御しやすい。

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る。なかでも、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。

[0035] 多孔質担体の大きさは、特に限定されず、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。

[0036] 多孔質担体における細孔容積の合計（全細孔容積）は、特に限定されず、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以上であれば、多孔質担体の比表面積が充分に大きく、金属触媒の担持量が充分となって、ＣＯ転化率が低下することを抑制しやすい。全細孔容積が上記上限値以下であれば、混合ガスの拡散速度が速くなりすぎず、触媒と混合ガスとの接触時間が充分となるため、エタノールの選択率が低くなることを抑制しやすい。

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。

[0037] 多孔質担体の平均細孔直径は、特に限定されず、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以上であれば、金属触媒の担持量が充分となって、ＣＯ転化率が低下することを抑制しやすい。平均細孔直径が上記上限値以下であれば、混合ガスの拡散速度が速くなりすぎず、触媒と混合ガスとの接触時間が充分となるため、エタノールの選択率が低くなることを抑制しやすい。

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。

[0038] 多孔質担体の比表面積は、特に限定されず、１～１０００ｍ^2／ｇが好ましく、１０～８００ｍ^2／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充分となって、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。

[0039] 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・ｍ^2／ｇ^{2}が好ましく、１００～５００ｍＬ・ｍ^2／ｇ^{2}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充分となって、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、エタノールの選択率がより高まる。

[0040] 金属触媒における水素化活性金属や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もよく、金属元素の形態で多孔質担体に担持された状態でもよい。なかでも、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の選択率をより高められる。

[0041] 多孔質担体への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、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。担持量が上記下限値以上であれば、金属の担持量が充分となり、ＣＯ転化率やエタノールの選択率の向上を図りやすい。担持量が上記上限値以下であれば、助活性金属が多くなりすぎず、水素化活性金属を均一かつ高分散状態にしやすく、ＣＯ転化率やエタノールの選択率を高めやすい。

[0042] 担持触媒は、従来公知の担持触媒の製造方法に準じて製造できる。例えば、含浸法、イオン交換法等が挙げられ、含浸法が好ましい。含浸法を用いて得た金属触媒は、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

高められるため、ＣＯ転化率やエタノールの選択率をより高められる。

[0043] 本実施形態において、配管４３は圧力制御部２８を備える。圧力制御部２８は、エタノール化装置１２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。

[0044] 精製装置１４は、一次生成物からエタノール及びアセトアルデヒド以外の物質（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。

精製装置１４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。

[0045] 精製装置１４で除去された物質は、排出管４４を通じて排出される。排出管４４は、精製装置１４で除去された物質に対して不活性な材料からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

[0046] 配管４５は、エタノール及びアセトアルデヒドに対して不活性な材料からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

[0047] ブタジエン化装置１６は、エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得る装置である。ブタジエン化装置１６は、エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得る反応管２４と、反応管２４で得たブタジエンを含む二次生成物からブタジエンを分離する気液分離器２６とを備える。ブタジエン化装置１６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さらに備えていてもよい。

[0048] 反応管２４においては、第２の触媒が充填されて反応床２４ａが形成されている。反応管２４は、エタノールに対して不活性な材料からなるものが好ましい。また、反応管２４は、１００～５００℃程度の加熱、又は１０ＭＰａ程度迄の加圧に耐え得る形状のものが好ましい。反応管２４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。

反応床２４ａは、固定床、移動床、流動床等のいずれでもよい。

[0049] 第２の触媒は、エタノールからブタジエンを合成できるものであればよい。第２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。第２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。

好ましい第２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）等が挙げられる。

[0050] 第２の触媒は、公知の方法により製造される。

第２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て、該触媒ゾルを焼成する方法が挙げられる。

[0051] 配管４６及び配管４７は、ブタジエンに対して不活性な材質からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

本実施形態においては、配管４６は圧力制御部３０を備える。圧力制御部３０は、反応管２４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。

[0052] 気液分離器２６は、ブタジエン、水素等に不活性な材質の公知の気液分離器を採用できる。

気液分離器２６では、副生した水素が気体の状態で、ブタジエンが液化することで、ブタジエンが気液分離される。分離精製されたブタジエンは配管４７を通じて貯留槽等（不図示）に回収される。

[0053] 返送手段１８は、ブタジエン化装置１６において副生した水素をエタノール化装置１２に返送する手段である。返送手段１８は、ブタジエン化装置１６における気液分離器２６とエタノール化装置１２とを接続する配管を備える。

返送手段１８の配管は、水素に対して不活性な材質が好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

返送手段１８の配管には、必要に応じて、バルブ、ポンプ、分離膜等が設けられていてもよい。

[0054] エタノール化装置１２における返送手段１８の配管が接続される位置は、返送した水素が反応床１２ａで充分に消費される範囲であれば特に限定されない。例えば、返送手段１８の配管は、エタノール化装置１２におけるガス供給口寄り（改質炉２２寄り）に接続されていてもよく、中央部に接続されていてもよく、排出口寄り（精製装置１４寄り）に接続されていてもよい。

[0055] ブタジエン製造システム１においては、ガス調製装置１０のガス化炉２０で原料固形物が熱分解され、水素と一酸化炭素を含む混合ガスが発生する。該混合ガスは配管４１を通じて改質炉２２に送られ、該混合ガス中の炭化水素を改質炉２２において水と反応させることにより、一酸化炭素濃度がより高い混合ガスへと改質される。

改質された混合ガスは、改質炉２２から配管４２を通じてエタノール化装置１２に送られ、第１の触媒と接触して反応し、エタノール及びアセトアルデヒドを含むガス状の一次生成物となる。一次生成物は配管４３を通じて精製装置１４に送られて精製される。精製された一次生成物は、配管４５を通じてブタジエン化装置１６の反応管２４に送られる。

反応管２４に送られたガス状の一次生成物中のエタノールは、第２の触媒と接触して反応し、ブタジエン及び水素を含むガス状の二次生成物となる。該二次生成物は配管４６を通じて気液分離器２６に送られ、液状のブタジエンとガス状の水素を含む副生物とに気液分離される。ブタジエンは配管４７を通じて回収される。

副生した水素は返送手段１８によりエタノール化装置１２へと返送される。

[0056] （ブタジエンの製造方法）

以下、本発明のブタジエンの製造方法の一例として、前記したブタジエン製造システム１を用いる製造方法について説明する。本実施形態のブタジエンの製造方法は、下記のガス調製工程、エタノール化工程、ブタジエン化工

程及び返送工程を有する。

ガス調製工程：原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製する工程。

エタノール化工程：前記混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得る工程。

ブタジエン化工程：前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得る工程。

返送工程：前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記ガス調製工程に返送する工程。

[0057] ＜ガス調製工程＞

本実施形態のガス調製工程は、原料固形物を熱分解させて水素と一酸化炭素を含む混合ガスを発生させるガス化操作と、混合ガス中の炭化水素を水と反応させることにより水素と一酸化炭素に改質する改質操作とを含む。

ガス化操作では、ガス調製装置１０におけるガス化炉２０において、粉砕したバイオマス、有機性廃棄物（廃プラスチック、廃紙、廃衣料等。）、石炭等の原料固形物を酸素の存在下で一部を燃焼することにより熱分解させてガス化し、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを発生させる。

[0058] ガス化操作における原料固形物の熱分解のための温度としては、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを発生する温度であればよく、２００～１０００℃が好ましく、５００～８００℃がより好ましい。熱分解のための温度が下限値を下回ると、原料固形物が殆どガス化されず目的を果たさない。熱分解のための温度が上限値を上回ると、昇温するために燃焼させる原料固形分の割合が増えて、混合ガス中の水素と一酸化炭素の割合が減る。

[0059] 改質操作では、改質炉２２において、ガス化炉２０から配管４１を通じて供給された混合ガス中の炭化水素を水と反応させることにより水素と一酸化炭素に改質し、一酸化炭素濃度を高め、水素と一酸化炭素が所望の比率になっている混合ガスへと改質する。

[0060] 改質操作における混合ガスの加熱温度は、ガス化操作における熱分解のた

めの温度よりも高い温度であり、８００～２０００℃が好ましく、１０００～１５００℃がより好ましい。加熱温度が下限値を下回ると、反応が充分に進まず、一酸化炭素濃度が高まらない。加熱温度が上限値を上回ると、改質炉の材質に高耐熱性が必要となり、環境負荷が増大する。

[0061] ガス調製工程で調製した混合ガス中の水素と一酸化炭素との合計の割合は、５０体積％以上が好ましく、８０体積％以上がより好ましく、９０体積％以上がさらに好ましい。水素と一酸化炭素との合計の割合が多いほど、エタノールの収率を高めることが容易になる。ガス調製工程で調製した混合ガス中の水素と一酸化炭素との合計の割合の上限値は１００体積％である。

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。

[0062] ＜エタノール化工程＞

ガス調製装置１０における改質炉２２から、配管４２を通じて混合ガスをエタノール化装置１２に供給する。エタノール化装置１２に供給された混合ガスは第１の触媒と接触し、エタノール及びアセトアルデヒドを含む一次生成物が得られる。

本実施形態においては、第１の触媒として金属触媒を用いる場合、一次生成物はガス状である。

[0063] ガス調製工程から供給される混合ガスと返送工程により返送される水素の合計体積に対する、水素と一酸化炭素との合計の割合は、５０体積％以上が好ましく、８０体積％以上がより好ましく、９０体積％以上がさらに好ましい。水素と一酸化炭素との合計の割合が多いほど、エタノールの収率を高めることが容易になる。前記の水素と一酸化炭素との合計の割合の上限値は１００体積％である。

[0064] エタノール化工程に供給する水素と一酸化炭素のH_2／ＣＯ比は、１／２～４／１が好ましく、１／１～３／１がより好ましく、１．５／１～２．５／１がさらに好ましい。H_2／ＣＯ比が上記範囲内であれば、エタノールの合成効率を高めることが容易になる。

[0065] 混合ガスと第１の触媒とを接触させる際の温度（反応温度）、すなわち反応床１２ａの温度は、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。反応温度が上記下限値以上であれば、触媒反応の速度が十分に高まり、エタノールをより効率的に製造できる。反応温度が上記上限値以下であれば、エタノールの選択率を高められる。

[0066] 混合ガスと第１の触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）、すなわちエタノール化装置１２Ａ内の圧力は、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。反応圧力が上記下限値以上であれば、触媒反応の速度が十分に高まり、エタノールをより効率的に製造できる。反応圧力が上記上限値以下であれば、エタノールの選択率を高められる。

[0067] 反応床１２ａにおけるガスの空間速度（単位時間当たりのガスの供給量を触媒量（体積換算）で除した値）は、標準状態換算で、１０～１００００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒが好ましく、１０００～５００００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒがより好ましく、３０００～２００００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒ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。

[0068] 本実施形態の一次生成物がアセトアルデヒドを含む場合、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、１／５～５／１が好ましい。ＥｔＯＨ／ＡｃＨ比が上記範囲内であれば、ブタジエンの収率をより高められる。

一次生成物におけるＥｔＯＨ／ＡｃＨ比は、第１の触媒である金属触媒の組成、金属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。

[0069] エタノール化装置１２で得られたエタノールを含む一次生成物を、配管４３を通じて、精製装置１４に送って精製してエタノール及びアセトアルデヒ

ド以外の物質を除去する。次いで、精製した一次生成物を、配管４５を通じてブタジエン化装置１６に供給する。

[0070] ＜ブタジエン化工程＞

エタノールを含む一次生成物を、ブタジエン化装置１６の反応管２４に供給し、反応床２４ａの第２の触媒と接触させる。これにより、下式（６）の反応によりブタジエン及び水素を含む二次生成物が得られる。得られる二次生成物はガス状である。

$2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_6 + H_2 + 2H_2O$ ・・・（６）

また、第２の触媒を用いることで、エタノールとアセトアルデヒドからブタジエンを合成することもできる。

[0071] 一次生成物と第２の触媒とを接触させる際の温度（反応温度）、すなわち反応床２４ａの温度は、３００～５００℃が好ましく、３５０～４５０℃がより好ましい。反応温度が上記下限値以上であれば、触媒反応の速度が十分に高まり、ブタジエンをより効率的に製造できる。反応温度が上記上限値以下であれば、第２の触媒の劣化を抑制しやすい。

[0072] 一次生成物と第２の触媒とを接触させる際の圧力（反応圧力）、すなわち反応管２４内の圧力は、例えば、常圧～１ＭＰａとされる。

[0073] ブタジエン化工程に供給する一次生成物中のエタノールの割合は、７０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましい。エタノールの割合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。

[0074] 反応床２４ａにおける一次生成物の空間速度は、標準状態換算で、１００～５００００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒが好ましく、２００～１００００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒがより好ましく、３００～５０００Ｌ／Ｌ－触媒／ｈｒがさらに好ましい。空間速度は、反応圧力、反応温度、及び一次生成物の組成を勘案して、適宜調整される。

[0075] 次いで、反応管２４から配管４６を通じて第二生成物を気液分離器２６へと送り、温度を降下させ、液状のブタジエンと、副生したガス状の水素とに分離する。ブタジエンは配管４７を通じて貯留槽等（不図示）に回収する。

[0076] ＜返送工程＞

ブタジエン化工程で副生した水素をエタノール化工程に返送する。具体的には、気液分離器２６でブタジエンと気液分離した水素を、返送手段１８によりエタノール化装置１２に返送する。返送する水素は、必要に応じて、分離膜等で水素以外の副生物から分離する。

エタノール化工程に水素が返送されることで、一酸化炭素と水素の比率を第１の触媒によるエタノール化反応に適した比率にすることが容易になるため、エタノールの合成効率が高まる。その結果、最終的なブタジエンの収率が高くなる。

[0077] 水素の返送量は、ガス調整工程からの混合ガスと合わさった後の水素と一酸化炭素のH_2／ＣＯ比が、１／２～４／１となる量が好ましく、１／１～３／１となる量がより好ましい。水素の返送量が上記下限値以上であれば、ブタジエンを高収率で製造することが容易になる。水素の返送量が上記上限値以下であれば、H_2／ＣＯ比の調整が容易になる。

[0078] 例えば金属触媒を用いて水素と一酸化炭素からエタノールを得る場合、H_2／ＣＯ比が２／１のときに最も反応効率が高い。しかし、有機性廃棄物等の原料を燃焼させ、改質して得られる混合ガス中のH_2／ＣＯ比は通常は１／１前後であるため、エタノール化工程で水素量が不足しやすい。酸化鉄（Fe_3O_4）や白金等の触媒を用いてシフト反応（$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$）を行うなどのステップを追加することで、$H_2$／ＣＯ比を高めることも可能であるが、この場合はエタノール生産量が相対的に低くなる課題があり、また、このようなステップを追加すると製造工程が煩雑になる。

[0079] これに対して、本実施形態のブタジエンの製造方法においては、ブタジエン化工程で副生した水素を返送することで、新たに水素を供給しなくてもエタノール化工程における水素の割合を容易に高めることができる。そのため、H_2／ＣＯ比を、第１の触媒を用いたエタノール化反応に適した比率に調整しやすいことで、効率的にエタノールが得られ、それに伴って最終的なブタジエンの収率が高くなる。

[0080] 第１実施形態のブタジエン製造システムが備えるガス調製装置は、原料を加熱して水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを調製できるものであればよい。例えば、ガス化炉を備えずに改質炉のみを備え、改質炉において、天然ガスや、工場等からの廃ガス等の原料ガスを改質し、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを調製するガス調製装置であってもよい。ガス化炉と改質炉の両方の機能を備えるガス化改質炉からなるガス調製装置であってもよい。

[0081] 第１実施形態のブタジエン製造システムが備える返送手段は、ブタジエン化装置から得られる水素、又は水素を含む副生物を貯留槽等に貯留し、車両による輸送等の種々の輸送手段によってエタノール化装置に返送する手段であってもよい。ただし、エネルギーロスが少ない点から、返送手段は配管を用いて返送する手段であることが好ましい。

[0082] 第１実施形態のブタジエンの製造方法は、前記したブタジエン製造システム１を用いる方法には限定されない。

第１実施形態のブタジエンの製造方法は、ガス調製工程がガス化操作を含まず、改質操作のみを含む方法であってもよい。ガス調製工程においてガス化操作と改質操作が同時に行われる方法であってもよい。

[0083] ［第２実施形態］

以下、本発明のブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法の第２実施形態について説明する。本実施形態のブタジエン製造システム及びブタジエンの製造方法は、原料を加熱して水素と二酸化炭素とを含む混合ガスを調製し、第３の触媒を用いて該混合ガスからエタノールを得た後、該エタノールからブタジエンを製造するものである。

[0084] （ブタジエン製造システム）

図２は、本実施形態のブタジエン製造システム２を示した模式図である。図２における図１と同じ部分には同符号を付して説明を省略する。

ブタジエン製造システム２は、ガス調製装置１０Ａと、ガス調製装置１０Ａの後段に設けられたエタノール化装置１２Ａと、エタノール化装置１２Ａの後段に設けられた精製装置１４Ａと、精製装置１４Ａの後段に設けられた

ブタジエン化装置１６と、ブタジエン化装置１６からエタノール化装置１２Ａに水素を返送する返送手段１８とを備えている。ガス調製装置１０Ａは、ガス化炉２０Ａと、ガス化炉２０Ａの後段に設けられた改質炉２２Ａとを備えている。

[0085] ガス化炉２０Ａと改質炉２２Ａとは配管４１で接続されている。改質炉２２Ａとエタノール化装置１２Ａとは配管４２で接続されている。エタノール化装置１２Ａと精製装置１４Ａとは配管４３で接続されている。精製装置１４Ａには排出管４４が接続されている。精製装置１４Ａとブタジエン化装置１６の反応管２４とは配管４５で接続されている。

[0086] ガス調製装置１０Ａは、原料を加熱して、任意の比率で水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製する装置であって、ガス化炉２０Ａと改質炉２２Ａとを備える。

ガス化炉２０Ａは、バイオマス、有機性廃棄物（廃プラスチック、廃紙、廃衣料等。）、石炭等の原料固形物を熱分解させて、水素と二酸化炭素を含む混合ガスを発生させる炉である。ガス化炉２０Ａとしては、例えば、第１実施形態のガス化炉２０で挙げたものと同様のものが挙げられる。ガス化炉２０Ａで得られる混合ガスには、一酸化炭素も含まれる。

[0087] 改質炉２２Ａは、ガス化炉２０Ａで得られた混合ガスを二酸化炭素濃度及び水素濃度がより高いガスへと改質する炉である。改質炉２２Ａとしては、例えば、酸化鉄（Fe_3O_4）や白金等の触媒を用いてシフト反応（$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$）を行う炉等が挙げられる。

[0088] 本実施形態では、配管４２に、エアレーション等によって水等の液体に混合ガスを飽和させるガス分散装置を設け、混合ガスで飽和した液体をエタノール化装置１２Ａに供給するようにしてもよい。

[0089] エタノール化装置１２Ａは、ガス調製装置１０Ａから送られてくる混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得る装置である。本実施形態における第３の触媒としては、水素と二酸化炭素からエタノールを合成するための触媒を採用でき、二酸化炭素を基質としてエタノール発酵を行う微生物（

CO_2資化性菌）が好ましい。

エタノール化装置１２Ａにおいて混合ガスを第３の触媒に接触させることで、エタノールを含む一次生成物が得られる。

[0090] エタノール化装置１２Ａとしては、微生物によるエタノール発酵を利用してエタノールを製造できるものであればよく、例えば、公知のバイオリアクターを採用できる。バイオリアクターとしては、例えば、連続撹拌槽リアクター、固定化細胞リアクター、細流床リアクター、バブルカラム、ガスリフト発酵槽、膜リアクター（中空繊維膜バイオリアクター等。）、静的ミキサー等が挙げられる。

エタノール化装置１２Ａの材質としては、混合ガスやエタノールに対して不活性な材質が好ましい。

[0091] CO_2資化性菌としては、二酸化炭素を基質としてエタノール発酵する能力を有する公知の微生物を採用できる。CO_2資化性菌としては、例えば、ムーレラ属等が使用できる。

第３の触媒は、１種であってもよく、２種以上であってもよい。

[0092] 本実施形態では、配管４３に、エタノール化装置１２Ａ内の圧力を制御する圧力制御部が設けられていてもよい。該圧力制御部によって、エタノール化装置１２Ａ内の圧力を大気圧よりも高くすることで、混合ガス及び返送された水素が反応液中に溶解しやすくなり、エタノールの収率がより高くなる。

[0093] 精製装置１４Ａは、一次生成物等からエタノール以外の物質（例えば、副生物、水、培地、未反応の混合ガス、触媒等。）を除去するものである。精製装置１４Ａとしては、例えば、蒸留装置、気液分離器、固液分離器及びそれらの組み合わせ等が挙げられる。

[0094] 精製装置１４Ａで除去された物質は、排出管４４を通じて排出される。排出管４４は、精製装置１４Ａで除去された物質に対して不活性な材料からなるものが好ましく、例えば、ステンレス製の配管等が挙げられる。

[0095] 配管４５には、液状のエタノールを加熱してガス化する加熱装置３２が設

けられている。これにより、エタノールはガス化された状態でブタジエン化装置１６に供給される。

加熱装置３２は、エタノールを加熱してガス化できるものであればよく、公知の加熱装置を採用できる。加熱装置３２の材質は、エタノールに対して不活性な材質が好ましい。

[0096] 本実施形態の返送手段１８は、返送した水素をエタノール化装置１２Ａにおける反応液中に供給するものであってもよく、エタノール化装置１２Ａにおける気相に供給するものであってもよい。返送手段１８の配管に、返送した水素をエアレーション等によって水等の液体に飽和させるガス分散装置を設け、水素で飽和した液体をエタノール化装置１２Ａに供給するようにしてもよい。

[0097] ブタジエン製造システム２においては、ガス調製装置１０Ａのガス化炉２０Ａで原料固形物が熱分解され、水素と二酸化炭素を含む混合ガスが発生する。該混合ガスは配管４１を通じて改質炉２２Ａに送られ、二酸化炭素濃度及び水素濃度がより高い混合ガスへと改質される。

該混合ガスは、改質炉２２Ａから配管４２を通じてエタノール化装置１２Ａに送られ、第３の触媒と接触して反応し、エタノールを含む液状の一次生成物となる。一次生成物は配管４３を通じて精製装置１４Ａに送られて精製される。精製された一次生成物は、配管４５を通じ、加熱装置３２でガス化された状態でブタジエン化装置１６の反応管２４に送られる。

反応管２４に送られたガス状の一次生成物中のエタノールは、第２の触媒と接触して反応し、ブタジエン及び水素を含むガス状の二次生成物となる。該二次生成物は配管４６を通じて気液分離器２６に送られ、液状のブタジエンとガス状の水素とに気液分離される。ブタジエンは配管４７を通じて回収される。

副生した水素は返送手段１８によりエタノール化装置１２Ａへと返送される。

[0098] （ブタジエンの製造方法）

以下、前記したブタジエン製造システム２を用いたブタジエンの製造方法について説明する。本実施形態のブタジエンの製造方法は、下記のガス調製工程、エタノール化工程、ブタジエン化工程及び返送工程を有する。

ガス調製工程：原料を加熱して水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製する工程。

エタノール化工程：前記混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得る工程。

ブタジエン化工程：前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得る工程。

返送工程：前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記ガス調製工程に返送する工程。

[0099] ＜ガス調製工程＞

本実施形態のガス調製工程は、原料固形物を熱分解させて水素と二酸化炭素を含む混合ガスを発生させるガス化操作と、混合ガスを二酸化炭素濃度及び水素濃度がより高いガスに改質する改質操作とを含む。

[0100] ガス化操作では、ガス調製装置１０Ａにおけるガス化炉２０Ａにおいて、原料固形物を酸素の存在下で一部を燃焼することにより熱分解させてガス化し、水素と二酸化炭素とを含む混合ガスを発生させる。

改質操作では、改質炉２２Ａにおいて、ガス化炉２０Ａから配管４１を通じて供給された混合ガスに対してシフト反応を行って、二酸化炭素濃度及び水素濃度のより高い混合ガスへと改質する。

[0101] 本実施形態のガス調製工程で調製した混合ガスにおけるH_2／CO_2比は、１／２～５／１が好ましく、１／１～４／１がより好ましく、１．５／１～３／１がさらに好ましい。H_2／CO_2比が上記範囲内であれば、エタノールの収率を高めることが容易になる。

[0102] ＜エタノール化工程＞

ガス調製装置１０Ａにおける改質炉２２Ａから、配管４２を通じて、温度を降下させた状態の混合ガスをエタノール化装置１２Ａに供給する。エタノ

ール化装置１２Ａにおいては、水、培地等を含む反応液中に第３の触媒であるCO_2資化性菌が存在しており、微生物によりエタノール発酵が可能な環境に調整されている。エタノール化装置１２Ａに供給された混合ガスはCO_2資化性菌と接触し、エタノール発酵によりエタノールを含む一次生成物が得られる。

本実施形態においては、一次生成物は液体（エタノール、水等。）とガス（未反応の混合ガス等。）の混合物である。

[0103] ガス調製工程から供給される混合ガスと返送工程により返送される水素の合計体積に対する、水素と二酸化炭素との合計の割合は、５０体積％以上が好ましく、８０体積％以上がより好ましく、９０体積％以上がさらに好ましい。水素と二酸化炭素との合計の割合が多いほど、エタノールの収率を高めることが容易になる。前記の水素と二酸化炭素との合計の割合の上限値は１００体積％である。

[0104] エタノール化工程に供給する水素と二酸化炭素のH_2／CO_2比は、１／２～５／１が好ましく、１／１～４／１がより好ましく、１．５／１～３／１がさらに好ましい。H_2／CO_2比が上記範囲内であれば、エタノールの収率を高めることが容易になる。

[0105] エタノール化装置１２Ａに供給する混合ガスの温度は、３０～７０℃まで降下させることが好ましく、５０～６０℃まで降下させることがより好ましい。供給する混合ガスの温度が上記範囲内であれば、熱によって微生物量が減少することを抑制しやすい。

[0106] エタノール化装置１２Ａへの混合ガスの供給量は、水素及び二酸化炭素が水等の液体に飽和する量が好ましい。混合ガスの供給量が上記範囲内であれば、エタノールをより効率的に製造できる。

[0107] エタノール化装置１２Ａ内の反応温度は、５０～６５℃が好ましく、５５～６０℃がより好ましい。反応温度が上記範囲内であれば、エタノールをより効率的に製造できる。

[0108] エタノール化装置１２Ａ内の圧力（反応圧力）は、０～１ＭＰａが好まし

く、０．２～０．８ＭＰａがより好ましく、０．４～０．６ＭＰａがさらに好ましい。反応圧力が上記下限値以上であれば、混合ガス中の水素及び二酸化炭素が反応液中に溶解しやすく、エタノールをより効率的に製造できる。反応圧力が上記上限値を上回ると、高耐圧性が必要となり、環境負荷が増大する。

[0109] エタノール化装置１２Ａで得られたエタノールを含む一次生成物を、配管４３を通じて、精製装置１４Ａに送り、蒸留、気液分離等を行って精製してエタノール以外の物質を除去する。次いで、精製した一次生成物を、配管４５を通じて、加熱装置３２により加熱してガス化した状態でブタジエン化装置１６に供給する。

[0110] ＜ブタジエン化工程＞

本実施形態のブタジエン化工程は、ブタジエン製造システム１の場合と同様に行える。

[0111] ＜返送工程＞

ブタジエン化工程で副生した水素をエタノール化工程に返送する。具体的には、気液分離器２６でブタジエンと気液分離した水素を、返送手段１８によりエタノール化装置１２Ａに返送する。返送する水素は、必要に応じて、分離膜等で水素以外の副生物から分離する。

返送手段１８により返送した水素は、エタノール化装置１２Ａにおける反応液中に供給してもよく、気相に供給してもよい。

[0112] 水素の返送量は、ガス調整工程からの混合ガスと合わさった後の水素と二酸化炭素のH_2／CO_2比が、１／２～５／１となる量が好ましく、１／１～４／１となる量がより好ましい。水素の返送量が上記下限値以上であれば、ブタジエンを高収率で製造することが容易になる。水素の返送量が上記上限値以下であれば、H_2／CO_2比の調整が容易になる。

[0113] 本実施形態においても、二酸化炭素よりも水素の比率が高い場合にエタノールの合成効率が高くなる。

本実施形態のブタジエンの製造方法においては、第１実施形態と同様に、

ブタジエン化工程で副生した水素を返送することでエタノール化工程における水素の比率を容易に高めることができる。そのため、水素を返送しない場合に比べてエタノールを効率的に得ることができ、その結果、高収率でブタジエンを得ることができる。

[0114] なお、第２実施形態のブタジエン製造システムは、前記したブタジエン製造システム２には限定されない。

例えば、第２実施形態のブタジエン製造システムは、ブタジエン化装置における気液分離器からエタノール化装置の前段の配管に水素を返送するものであってもよい。

[0115] 第２実施形態のブタジエン製造システムが備えるガス調製装置は、原料を加熱して水素と二酸化炭素とを含む混合ガスを調製できるものであればよい。例えば、改質炉を備えずにガス化炉のみを備えるものであってもよい。また、ガス化炉を備えずに改質炉のみを備え、改質炉において、天然ガスや、工場等からの廃ガス等の原料ガスを加熱して改質し、水素と二酸化炭素とを含む混合ガスを調製するガス調製装置であってもよい。ガス化炉と改質炉の両方の機能を備えるガス化改質炉からなるガス調製装置であってもよい。

[0116] 第２実施形態のブタジエン製造システムが備える返送手段は、ブタジエン化装置から得られる水素、又は水素を含む副生物を貯留槽等に貯留し、車両による輸送等の種々の輸送手段によってエタノール化装置に返送する手段であってもよい。ただし、エネルギーロスが少ない点から、返送手段は配管を用いて返送する手段であることが好ましい。

[0117] 第２実施形態のブタジエンの製造方法は、前記したブタジエン製造システム２を用いる方法には限定されない。

本発明のブタジエンの製造方法は、ガス調製工程が改質操作を含まず、ガス化操作のみを含む方法であってもよく、ガス調製工程がガス化操作を含まず、改質操作のみを含む方法であってもよい。ガス調製工程においてガス化操作と改質操作が同時に行われる方法であってもよい。

[0118] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載に

よっては限定されない。

［成分分析］

各例において得られた二次生成物中のブタジエン、水素及びエチレンの量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。

[0119] ［実施例１］

図１に例示したブタジエン製造システム１を用いてブタジエンの製造を行った。

具体的には、産業廃棄物を模した模擬廃棄物（可燃分７６％、灰分９％、水分１５％、熱量４，０００ｋｃａｌ／ｋｇ）４００ｇ／ｈｒをガス化炉２０でガス化し、改質炉２２で水蒸気改質反応により、混合ガスを得た。該混合ガスにブタジエン化装置１６から返送した水素３ｇ／ｈｒをさらに混合し、６５０ＮＬ／ｈｒの混合ガスをエタノール化装置１２に供給した。

エタノール化装置１２においては、ロジウム系触媒を用いた反応により、１５８ｇ／ｈｒのエタノールを得た。エタノール化装置１２における反応温度は２８０℃、反応圧力は２ＭＰａとした。

エタノール化装置１２で得たエタノールを含む一次生成物を、精製装置１４である蒸留器により精製し、ブタジエン化装置１６に送り、ブタジエンを含む二次生成物を得た。第２の触媒としては、タンタル系触媒を用いた。反応管２４における反応温度は４２０℃、反応圧力は０．１ＭＰａ、混合ガスの供給量は１５８ｇ／ｈｒとした。

最終的に、ブタジエン化装置１６からは、ブタジエン９３ｇ／ｈｒ、水素３ｇ／ｈｒを得た。ブタジエンの収率は８８％であった。

[0120] ［比較例１］

ブタジエン化装置１６で副生した水素をエタノール化装置１２に返送しなかった以外は、実施例１と同様にしてブタジエンを製造した。改質炉２２では６１５ＮＬ／ｈｒの混合ガスが得られた。エタノール化装置１２では１４５ｇ／ｈｒのエタノールが得られた。

最終的に、ブタジエン化装置１６からは、ブタジエン８５ｇ／ｈｒ、水素

３ｇ／ｈｒを得た。ブタジエンの収率は８２％であった。

符号の説明

[0121] １、２　ブタジエン製造システム

１０、１０Ａ　ガス調製装置

１２、１２Ａ　エタノール化装置

１４、１４Ａ　精製装置

１６　ブタジエン化装置

１８　返送手段

２０、２０Ａ　ガス化炉

２２、２２Ａ　改質炉

２４　反応管

２６　気液分離器

４１～４３、４５～４７　配管

４４　排出管

請求の範囲

[請求項1] 原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製装置と、

前記ガス調製装置の後段に設けられ、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化装置と、

前記エタノール化装置の後段に設けられ、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化装置と、

前記ブタジエン化装置において副生した水素を前記エタノール化装置に返送する返送手段と、を備える、ブタジエン製造システム。

[請求項2] 原料を加熱して水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製装置と、

前記ガス調製装置の後段に設けられ、水素と二酸化炭素を含む混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化装置と、

前記エタノール化装置の後段に設けられ、前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化装置と、

前記ブタジエン化装置において副生した水素を前記エタノール化装置に返送する返送手段と、を備える、ブタジエン製造システム。

[請求項3] 前記返送手段が、前記ブタジエン化装置と前記エタノール化装置とを接続する配管を備える、請求項１又は２に記載のブタジエン製造システム。

[請求項4] 原料を加熱して水素と一酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製工程と、

前記混合ガスを第１の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化工程と、

前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化工程と、

前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記エタノール化工程に返送する返送工程と、を有するブタジエンの製造方法。

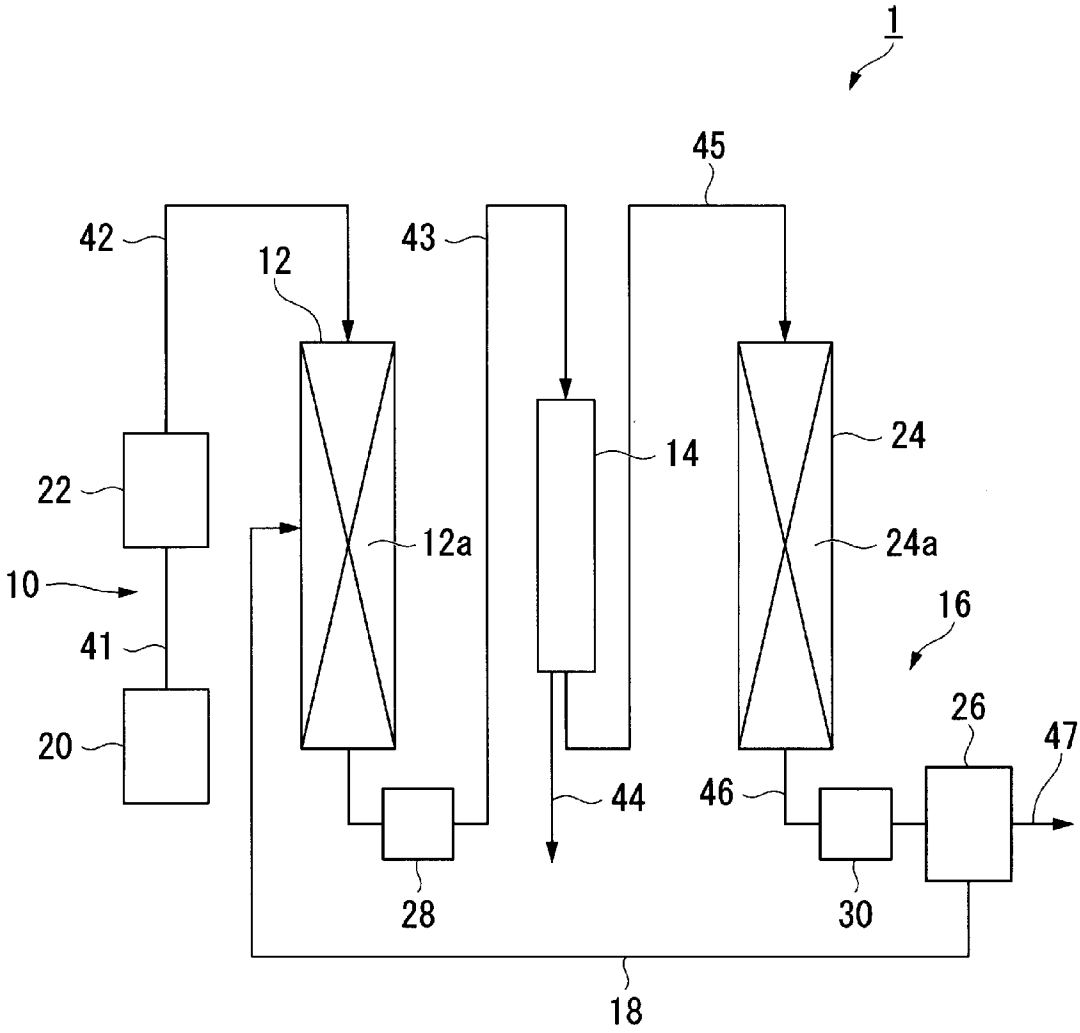
[請求項5] 原料を加熱して水素と二酸化炭素を含む混合ガスを調製するガス調製工程と、

前記混合ガスを第３の触媒に接触させてエタノールを得るエタノール化工程と、

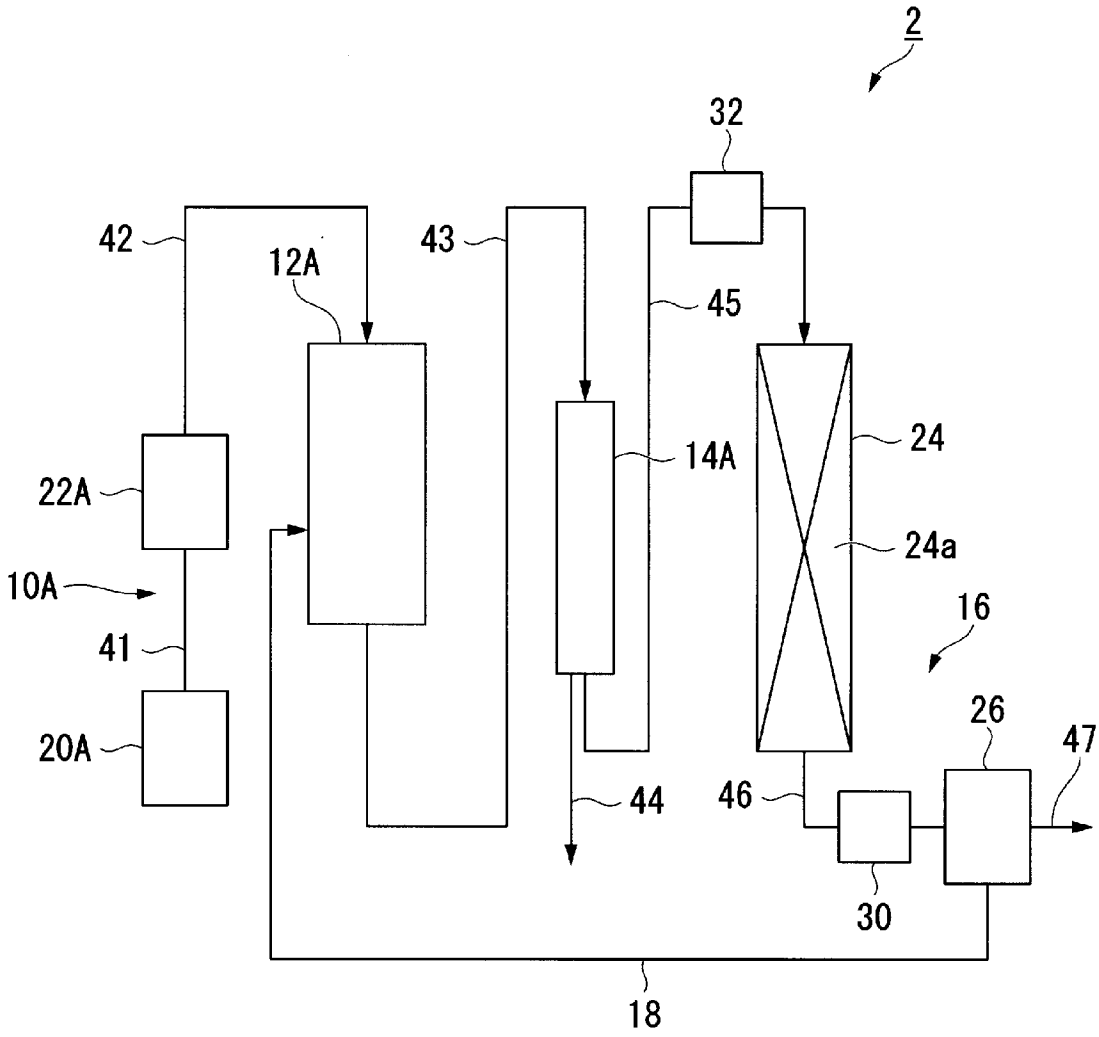
前記エタノールを第２の触媒に接触させてブタジエンを得るブタジエン化工程と、

前記ブタジエン化工程において副生した水素を前記エタノール化工程に返送する返送工程と、を有するブタジエンの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C1/20(2006.01)i, *B01J23/20*(2006.01)i, *B01J23/46*(2006.01)i, *C01B3/38*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)i, *C07C11/167*(2006.01)i, *C10K3/00*(2006.01)i

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)
C07C1/20, B01J23/20, B01J23/46, C01B3/38, C07B61/00, C07C11/167, C10K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), 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.
Y	JP 2013-121939 A (Ichikawa Office Inc.), 20 June 2013 (20.06.2013), claims 1, 5; paragraph [0003] (Family: none)	1-5
Y	WO 2013/125389 A1 (Daicel Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraph [0018] (Family: none)	1-5
Y A	JP 2012-217886 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claim 3 (Family: none)	2,3,5 1,4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 February 2016 (26.02.16)	15 March 2016 (15.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５０８４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C1/20(2006.01)i, B01J23/20(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C11/167(2006.01)i, C10K3/00(2006.01)i

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.　C07C1/20, B01J23/20, B01J23/46, C01B3/38, C07B61/00, C07C11/167, C10K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII),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
Y	JP 2013-121939 A（有限会社市川事務所）2013.06.20, 【請求項１】,【請求項５】,【０００３】（ファミリーなし）	1-5
Y	WO 2013/125389 A1（株式会社ダイセル）2013.08.29, ［００１８］（ファミリーなし）	1-5
Y A	JP 2012-217886 A（三菱重工株式会社）2012.11.12, 【請求項３】（ファミリーなし）	2,3,5 1,4

☐　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	国際調査報告の発送日
２６．０２．２０１６	１５．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４４２８
石井　徹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３