(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406344 A
(43)申请公布日 2017.11.28

(21)申请号 201680016465.3

(22)申请日 2016.02.16

(30)优先权数据
2015-058331 2015.03.20 JP
2015-110059 2015.05.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/054439 2016.02.16

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/152324 JA 2016.09.29

(71)申请人 JXTG能源株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 木村信启 若林隼二 樋口荘祐

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C07C 5/48(2006.01)
C07C 5/25(2006.01)
C07C 11/08(2006.01)
C07C 11/16(2006.01)
B01J 23/887(2006.01)
B01J 29/12(2006.01)
B01J 29/14(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

二烯的制造方法

(57)摘要

一种二烯的制造方法，其具备：工序1，从至少包含支链烯烃和直链烯烃的原料中去除支链烯烃，得到直链的内烯烃；和，工序2，通过使用了第1催化剂和第2催化剂的氧化脱氢，由内烯烃生成二烯，第1催化剂具有包含铋、钼和氧的复合氧化物，第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。

CN 107406344 A

1.一种二烯的制造方法,其具备:

工序1,从至少包含支链烯烃和直链烯烃的原料中去除所述支链烯烃,得到直链的内烯烃;和,

工序2,通过使用了第1催化剂和第2催化剂的氧化脱氢,由所述内烯烃生成二烯,

所述第1催化剂具有包含铋、钼和氧的复合氧化物,

所述第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。

2.根据权利要求1所述的二烯的制造方法,其中,

所述直链烯烃的至少一部分为末端烯烃,

所述工序1中,通过反应蒸馏,从所述原料中去除所述支链烯烃,且将所述末端烯烃异构化为所述内烯烃。

3.根据权利要求1或2所述的二烯的制造方法,其中,

所述第2催化剂具有载体、和负载于所述载体的元素,

所述载体包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种,

负载于所述载体的元素为选自由周期表第10族元素、周期表第11族元素和镧系元素组成的组中的至少一种。

4.根据权利要求3所述的二烯的制造方法,其中,

所述周期表第10族元素为Ni,所述周期表第11族元素为Cu、Ag或Au,所述镧系元素为La。

5.根据权利要求3或4所述的二烯的制造方法,其中,

作为所述周期表第11族元素的Ag负载于所述载体。

6.根据权利要求1或2所述的二烯的制造方法,其中,

所述第2催化剂包含二氧化硅和氧化铝,

所述第2催化剂的由氨气程序升温脱附法测定的总酸量为0.11mmol/g以下。

7.根据权利要求1、2和6中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述第2催化剂包含二氧化硅和氧化铝,

所述第2催化剂的、在600℃以上的温度范围测定的酸位的量A_2相对于由氨气程序升温脱附法测定的总酸位的量A_1的比A_2/A_1为0.03以上。

8.根据权利要求1、2、6和7中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述第2催化剂包含二氧化硅和氧化铝,

所述第2催化剂中的Si相对于Al的摩尔比(Si/Al)为100以上。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述原料中的所述支链烯烃的质量含有率为C_1、所述原料中的所述直链烯烃的质量含有率为C_2时,C_2/C_1为0.1～5.0。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述直链烯烃包含丁烯。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述原料是通过重油馏分的流化催化裂化而得到的,

所述支链烯烃或所述直链烯烃的碳数为4。

12.根据权利要求1～10中任一项所述的二烯的制造方法,其中,

所述原料是通过石脑油的热裂化而得到的，

所述支链烯烃或所述直链烯烃的碳数为4。

二烯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二烯的制造方法。

背景技术

[0002] 丁二烯等二烯作为石油化学工业中的基础原料是极其有用的。

[0003] 二烯例如可以通过使用脱氢催化剂的单烯烃的氧化脱氢而得到。作为单烯烃，例如可以举出丙烯、1-丁烯和2-丁烯等。

[0004] 以往，单烯烃的氧化脱氢中，使用金属氧化物作为脱氢催化剂。金属氧化物(脱氢催化剂)例如已知有：铁氧体基体的催化剂(参照下述非专利文献1)、锡基体的催化剂(参照下述非专利文献2)、钼酸铋基体的催化剂(参照下述专利文献1～3、以及非专利文献3和4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开昭57-140730号公报

[0008] 专利文献2：日本特开昭60-1139号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2003-220335号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1：J.Catal.,1976,volumne 41,420.

[0012] 非专利文献2：Petroleum Chemistry U.S.S.R.,1967,7,177.

[0013] 非专利文献3：J.Catal.,1976,41,134.

[0014] 非专利文献4：Handbook of Heterogeneous Catalysis,1997,5,2302.

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 作为二烯的制造中使用的原料，已知有包含支链烯烃和直链烯烃的原料。然而，使用以往的脱氢催化剂(金属氧化物)对包含支链烯烃和直链烯烃的原料进行氧化脱氢时，难以以充分的收率生成二烯。

[0017] 本发明是鉴于上述课题而作出的，目的在于，提供：可以使用包含支链烯烃和直链烯烃的原料以高收率制造二烯的二烯的制造方法。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明的一侧面的二烯的制造方法具备：工序1，从至少包含支链烯烃和直链烯烃的原料中去除支链烯烃，得到直链的内烯烃；和，工序2，通过使用了第1催化剂和第2催化剂的氧化脱氢，由内烯烃生成二烯，第1催化剂具有包含铋、钼和氧的复合氧化物，第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。

[0020] 直链烯烃的至少一部分可以为末端烯烃，工序1中，可以通过反应蒸馏，从原料中去除支链烯烃，且将末端烯烃异构化为内烯烃。

[0021] 第2催化剂可以具有载体、和负载于载体的元素，载体可以包含选自由二氧化硅和

氧化铝组成的组中的至少一种，负载于载体的元素可以为选自由周期表第10族元素、周期表第11族元素和镧系元素组成的组中的至少一种。

[0022] 周期表第10族元素可以为Ni，周期表第11族元素可以为Cu、Ag或Au，镧系元素可以为La。

[0023] 作为周期表第11族元素的Ag可以负载于载体。

[0024] 第2催化剂可以包含二氧化硅和氧化铝，第2催化剂的由氨气程序升温脱附法测定的总酸量可以为0.11mmol/g以下。

[0025] 第2催化剂可以包含二氧化硅和氧化铝，第2催化剂的、在600℃以上的温度范围测定的酸位的量A_2相对于由氨气程序升温脱附法测定的总酸位的量A_1的比A_2/A_1可以为0.03以上。

[0026] 第2催化剂可以包含二氧化硅和氧化铝，第2催化剂中的Si相对于Al的摩尔比(Si/Al)可以为100以上。

[0027] 原料中的支链烯烃的质量含有率为C_1、原料中的直链烯烃的质量含有率为C_2时，C_2/C_1可以为0.1～5.0。

[0028] 直链烯烃可以包含丁烯。

[0029] 原料可以是通过重油馏分的流化催化裂化而得到的，支链烯烃或直链烯烃的碳数可以为4。

[0030] 原料可以是通过石脑油的热裂化而得到的，支链烯烃或直链烯烃的碳数可以为4。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明，可以使用包含支链烯烃和直链烯烃的原料以高收率制造二烯。

具体实施方式

[0033] 以下，对本发明的优选的一实施方式进行说明。但本发明不受下述实施方式的任何限定。

[0034] 本实施方式的二烯的制造方法至少具备工序1和工序2。

[0035] 工序1中，从至少包含支链烯烃和直链烯烃的原料中去除支链烯烃，得到直链的内烯烃。工序2中，通过使用了第1催化剂和第2催化剂的氧化脱氢，由内烯烃生成二烯。第1催化剂具有包含铋、钼和氧的复合氧化物。第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。内烯烃是指，在碳链内具有双键的单烯烃，是除末端烯烃之外的单烯烃。末端烯烃是指，在碳链的末端具有双键的单烯烃。第1催化剂具有将末端烯烃氧化脱氢的活性。第2催化剂具有将内烯烃异构化为末端烯烃的活性。

[0036] 根据本实施方式的二烯的制造方法，即使原料包含支链烯烃和直链烯烃的情况下，也可以以高收率得到与直链烯烃对应的二烯。即，可以提高氧化脱氢反应中的二烯的收率。

[0037] 二烯的收率例如可以用下述式1定义。

[0038] $r_Y(\%)=m_P/m_{O1}\times 100$ (1)

[0039] m_P为工序2中得到的产物中的二烯的浓度。m_{O1}为供至工序2的反应物(后述的加工油A)中的内烯烃的浓度的总计。

[0040] 单烯烃的氧化脱氢例如经过如下的反应路径而进行。首先，单烯烃与金属氧化物

(脱氢催化剂)接触而吸附于金属氧化物。接着,通过金属氧化物的晶格内的氧从吸附的单烯烃夺取2个氢原子,由此单烯烃被脱氢。其结果,生成与单烯烃对应的二烯和水。即,生成与单烯烃的碳数相同的二烯。氧化脱氢后,向金属氧化物的晶格的氧孔隙内填充与单烯烃一起供给的分子态氧。

[0041] 本实施方式中,推测基于以下的理由而达成二烯的高收率。

[0042] 将包含支链烯烃的原料氧化脱氢时,有时产生除生成二烯以外也生成不理想的副产物、氧的消耗量增大、脱氢催化剂失活等问题。这些问题通过在工序1中去除支链烯烃而得到抑制。另外,特别在使用含有铋和钼的脱氢催化剂时,与末端烯烃的氧化脱氢相比,工序1中得到的内烯烃的氧化脱氢难以进行。推测其原因在于,内烯烃由于在碳链的内部具有双键,因此,与末端烯烃相比,难以吸附于脱氢催化剂。本实施方式中,工序2中将内烯烃通过第2催化剂(异构化催化剂)异构化为末端烯烃,将该末端烯烃通过第1催化剂(脱氢催化剂)进行氧化脱氢,由此生成二烯。假定工序2中仅使用第1催化剂不使用第2催化剂时,难以以充分的收率生成二烯。

[0043] 根据以上的机制推测二烯的收率提高。但是,二烯的收率提高的理由不限定于上述。

[0044] 以下,对工序1和工序2的详细情况进行说明。

[0045] <工序1>

[0046] 工序1中使用的原料包含支链烯烃和直链烯烃。支链烯烃的碳数例如可以为4～10,也可以为4～6。直链烯烃的碳数例如可以为4～10,也可以为4～6。支链烯烃的碳数可以与直链烯烃的碳数相同。支链烯烃的碳数可以与直链烯烃的碳数不同。直链烯烃的碳数可以与目标二烯的碳数相同。即,直链烯烃可以为使假定作为工序2的产物的二烯中存在的一个双键氢化而得到的单烯烃。

[0047] 原料中的全部支链烯烃的质量含有率为C_1、原料中的全部直链烯烃的质量含有率为C_2时,C_2/C_1可以为0.1～5.0,也可以为0.1～3.0,还可以为0.5～3.0。即,C_2/C_1可以为0.1以上,也可以为0.5以上。另外,C_2/C_1可以为5.0以下,也可以为3.0以下。C_2/C_1越大,二烯的收率越容易变高。

[0048] 支链烯烃例如可以为选自由异丁烯、2-甲基-1丁烯、2-甲基-2丁烯、3-甲基-1丁烯、2-甲基-1戊烯、3-甲基-1戊烯、2-甲基-2-戊烯和3-甲基-2-戊烯组成的组中的至少一种。

[0049] 直链烯烃可以为末端烯烃,也可以为内烯烃。工序1中伴随着支链烯烃的去除而不生成内烯烃时,原料所包含的直链烯烃的至少一部分为内烯烃。例如,通过如硫酸吸收法那样、不伴随末端烯烃的异构化的方法将支链烯烃去除时,原料原本包含内烯烃。另一方面,伴随着支链烯烃的去除,由直链烯烃生成内烯烃时,原料只要原本包含末端烯烃即可,也可以不包含内烯烃。例如,通过如反应蒸馏那样、伴随着末端烯烃的异构化的方法将支链烯烃去除时,原料只要原本包含末端烯烃即可,也可以不包含内烯烃。伴随着支链烯烃的去除,由末端烯烃生成内烯烃时,原料所包含的直链烯烃全部可以为末端烯烃。原料可以包含末端烯烃和内烯烃这两者。

[0050] 末端烯烃例如可以为选自由1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯组成的组中的至少一种。内烯烃例如可以为选自由反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、2-戊烯、2-己烯、3-己

烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、2-癸烯、3-癸烯、4-癸烯和5-癸烯组成的组中的至少一种。原料可以包含2种以上的末端烯烃，也可以包含2种以上的内烯烃。

[0051] 直链烯烃为丁烯时，二烯的收率容易提高。即，工序1中得到的内烯烃为2-丁烯时，工序2中，通过2-丁烯的异构化容易生成1-丁烯，通过1-丁烯的氧化脱氢容易以高收率得到1,3-丁二烯。

[0052] 在不妨碍本发明的效果的范围内，原料可以包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、水、饱和烃化合物、或二烯类等杂质。饱和烃化合物例如可以为选自由甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、环丁烷和异丁烷组成的组中的至少一种。原料包含异丁烷等支链状饱和烃时，可以将该支链状饱和烃在工序1中去除。

[0053] 原料可以为通过重油馏分的流化催化裂化而得到的烃油。该烃油中所含的支链烯烃或直链烯烃的碳数可以为4。即，原料可以包含通过重油馏分的流化催化裂化而得到的C4馏分。“C4馏分”是指，包含碳数为4的烃作为主成分的馏分。原料可以仅由C4馏分构成。C4馏分可以包含1-丁烯和2-丁烯中的至少一种、以及异丁烯。原料包含通过重油馏分的流化催化裂化得到的C4馏分时，容易得到本发明的效果。C4馏分可以较廉价地获得。

[0054] 原料可以为通过石脑油的热裂化得到的烃油。该烃油中所含的支链烯烃或直链烯烃的碳数可以为4。即，原料可以为通过石脑油的热裂化得到的C4馏分。原料可以仅由通过石脑油的热裂化得到的C4馏分构成。可以将从通过石脑油的热裂化得到的C4馏分分离丁二烯而得到的烃油作为原料使用。原料包含通过石脑油的热裂化得到的C4馏分时，容易得到本发明的效果。C4馏分可以较廉价地获得。

[0055] 工序1中从原料中去除支链烯烃的方法没有特别限定。工序1中从原料中去除支链烯烃的方法例如可以为选自由反应蒸馏(异构化蒸馏法)、气相吸附分离法、硫酸吸收法、醚化法和二聚化法组成的组中的至少一种方法。气相吸附分离法是指，从气体状态的原料使支链烯烃选择地吸附于吸附剂，由此从原料中分离支链烯烃的方法。硫酸吸收法是指，使原料中的支链烯烃选择地吸收于硫酸，由此从原料中分离支链烯烃的方法。醚化法是指，使原料中的支链烯烃与醇反应形成醚后，通过蒸馏将醚从原料中分离的方法。二聚化法是指，将原料中的支链烯烃二聚化后，通过蒸馏将二聚体从原料中分离的方法。

[0056] 使用选自由气相吸附分离法、硫酸吸收法、醚化法和二聚化法组成的组中的至少一种方法将支链烯烃去除时，工序1中可以不引起末端烯烃的异构化，可以不生成内烯烃。工序1中不使末端烯烃异构化时，工序1中得到的内烯烃源自原料中原本包含的内烯烃。

[0057] 另一方面，反应蒸馏(异构化蒸馏法)中，从原料中去除支链烯烃，且将原料中的末端烯烃异构化为内烯烃。以下，对工序1的反应蒸馏的详细情况进行说明。

[0058] 反应蒸馏中，使用具有将原料中的末端烯烃异构化为内烯烃的活性的异构化催化剂。将工序1的反应蒸馏中使用的异构化催化剂记作“第1异构化催化剂”。另一方面，根据情况，将工序2中使用的第2催化剂记作“第2异构化催化剂”。

[0059] 反应蒸馏中，使用内部设置有第1异构化催化剂的蒸馏塔(反应蒸馏塔)。将原料供给至反应蒸馏塔内，使其与第1异构化催化剂接触，由此，将原料中的末端烯烃异构化而生成内烯烃。与异构化基本同时地，将源自内烯烃、和支链烯烃等其他原料的成分蒸馏。内烯烃的沸点有高于支链烯烃的沸点的倾向。因此，通过蒸馏，包含内烯烃的馏分(馏分A)自塔底被回收。另一方面，包含支链烯烃的馏分(馏分B)自塔顶被回收。

[0060] 如以上，反应蒸馏中，将原料中的末端烯烃异构化为内烯烃，并且通过蒸馏将原料中的支链烯烃从内烯烃等其他成分中分离、去除。即，反应蒸馏中，基本同时进行异构化反应和蒸馏。

[0061] 原料包含沸点接近的末端烯烃和支链烯烃时，通过工序1的反应蒸馏，可以容易地去除支链烯烃。例如，原料包含1-丁烯和异丁烯时，1-丁烯的沸点(例如-6.6℃at 1atm(1atm下))与异丁烯的沸点(例如-6.9℃at 1atm)基本相等。因此，难以通过蒸馏将1-丁烯与异丁烯分离。另一方面，工序1的反应蒸馏中，1-丁烯异构化为2-丁烯。顺式-2-丁烯的沸点(例如3.7℃at1atm)和反式-2-丁烯的沸点(例如0.9℃at 1atm)均高于异丁烯的沸点。因此，通过反应蒸馏，包含2-丁烯的馏分(馏分A)自塔底被回收，包含异丁烯的馏分(馏分B)自塔顶被回收。

[0062] 反应蒸馏塔的塔顶的温度可以根据支链烯烃的沸点而调整。反应蒸馏塔的塔底的温度可以根据由直链烯烃生成的内烯烃的沸点而调整。第1异构化催化剂的温度(异构化的反应温度)可以根据异构化的末端烯烃的种类而调整。例如，将原料中的1-丁烯异构化而生成2-丁烯时，第1异构化催化剂的温度(异构化的反应温度)可以为20～150℃，反应蒸馏塔内的气压可以为0～5.0MPaG，塔顶的温度可以为20～150℃。

[0063] 工序1的反应蒸馏中，可以将原料气化后供给至反应蒸馏塔。也可以将液态的原料供给至反应蒸馏塔。

[0064] 第1异构化催化剂只要具有将末端烯烃异构化为内烯烃的活性就没有特别限定。第1异构化催化剂例如可以包含选自由钯(Pd)、镍(Ni)、铂(Pt)、铜(Cu)和银(Ag)等金属组成的组中的至少一种金属。第1异构化催化剂可以作为催化剂层固定于反应蒸馏塔内。可以将填充有第1异构化催化剂的反应器设置于反应蒸馏塔内。

[0065] 通过工序1的反应蒸馏得到的馏分A可以包含除内烯烃之外的成分。例如，馏分A可以包含工序1中未被完全去除的支链烯烃。馏分A包含支链烯烃时，通过将馏分A以原料的形式再次供给至反应蒸馏塔内，由此可以从馏分A去除支链烯烃。馏分A可以包含工序1中未被异构化的末端烯烃。馏分A可以包含源自原料的烃、或异构化反应的副产物。馏分A例如可以包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷或二烯类。

[0066] 工序1中得到的内烯烃的碳数可以与目标二烯的碳数相同。内烯烃的碳数可以为4～10，也可以为4～6。

[0067] 内烯烃可以为直链状不饱和烃。直链状不饱和烃例如可以为选自由反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烯、2-辛烯、3-辛烯、4-辛烯、2-癸烯、3-癸烯、4-癸烯和5-癸烯组成的组中的至少一种。

[0068] 内烯烃可以具有包含氧、氮、卤素、硫等杂原子的取代基。这样的取代基例如可以为选自由卤素原子(-F、-Cl、-Br、-I)、羟基(-OH)、烷氧基(-OR(R表示烃基))、羧基(-COOH)、酯基(-COOR(R表示烃基))、醛基(-CHO)和酰基(-C(=O)R)组成的组中的至少一种。包含具有取代基的内烯烃的原料例如可以为醇类，也可以为醚类，还可以为生物燃料。

[0069] 以下，将包含工序1中得到的内烯烃的烃记作“加工油A”。加工油A可以仅由内烯烃构成。加工油A可以为通过工序1的反应蒸馏得到的馏分A。工序1中，不进行反应蒸馏而得到包含内烯烃和除内烯烃之外的成分的混合物时，可以将该混合物作为加工油A使用。微量的支链烯烃可以残留在加工油A中。加工油A除内烯烃之外可以包含末端烯烃。

[0070] ＜工序2＞

[0071] 工序2中，将工序1中得到的内烯烃通过第2催化剂(第2异构化催化剂)进行异构化，生成末端烯烃，并且将通过异构化生成的末端烯烃通过第1催化剂(脱氢催化剂)进行氧化脱氢，生成二烯。工序2中使用的第2异构化催化剂与工序1中使用的上述第1异构化催化剂不同。工序2中，可以对原始加工油A中所含的末端烯烃进行氧化脱氢而生成二烯。

[0072] 第1催化剂(脱氢催化剂)具有包含铋(Bi)、钼(Mo)和氧的复合氧化物。通过脱氢催化剂具有包含铋、钼和氧的复合氧化物，由此末端烯烃利用第1催化剂进行氧化脱氢，生成二烯。

[0073] 复合氧化物的组成没有特别限定。复合氧化物可以仅由铋、钼和氧构成。复合氧化物在铋、钼和氧的基础上，可以包含其他成分。其他成分例如可以为选自由钴(Co)、镍(Ni)、铁(Fe)、镁(Mg)、钙(Ca)、锌(Zn)、铈(Ce)、钐(Sm)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、铊(Tl)、硼(B)、磷(P)、砷(As)和钨(W)组成的组中的至少一种。

[0074] 第1催化剂(脱氢催化剂)可以仅由包含铋、钼和氧的复合氧化物构成。第1催化剂(脱氢催化剂)可以包含除复合氧化物之外的成分。另外，在不有损催化剂的物性和催化性能的范围内，第1催化剂(脱氢催化剂)可以包含成型助剂。成型助剂例如可以为选自由增稠剂、表面活性剂、保水剂、增塑剂和粘结剂原料组成的组中的至少一种。

[0075] 第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。第2催化剂包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种，由此工序2中内烯烃发生异构化，二烯的收率提高。第2催化剂可以仅由二氧化硅氧化铝构成。

[0076] 第2催化剂可以具有载体、和负载于载体的元素(以下，根据情况称为“负载元素”)。

[0077] 载体可以包含选自由二氧化硅和氧化铝组成的组中的至少一种。载体可以为选自由二氧化硅、氧化铝、二氧化硅氧化铝、沸石、活性白土、硅藻土和高岭土组成的组中的一种或多种。载体可以还包含活性炭。载体可以仅由沸石构成。统称为沸石的结晶性硅酸铝盐在一个晶体内具有分子尺寸的微空间(纳米空间)。沸石根据其晶体结构而分类，存在有LTA(A型)、MFI(ZSM-5型)、MOR、FER、FAU(X型、Y型)之类大量种类的沸石。

[0078] 沸石可以为八面沸石。八面沸石是在依据IUPAC命名法的骨架结构类型中、FAU结构所示的沸石。通过第2催化剂具有包含八面沸石的载体，由此工序2中内烯烃容易异构化，二烯的收率容易提高。认为包含八面沸石的第2催化剂的高异构化活性是起因于在八面沸石中高度分散了大量负载元素(活性金属)。

[0079] 八面沸石例如可以为选自由X型沸石、Y型沸石和USY型沸石组成的组中的至少一种。八面沸石可以为选自由H型、NH_4型、Na型、Li型、K型、Rb型、Cs型、Fr型、Be型、Mg型、Ca型、Sr型、Ba型和Ra型组成的组中的至少一种。可以使用这些八面沸石中的任意类型。八面沸石例如可以为选自由HY型沸石、NH_4Y型沸石、NaY型沸石、LiY型沸石、KY型沸石、RbY型沸石、CsY型沸石、FrY型沸石、BeY型沸石、MgY型沸石、CaY型沸石、SrY型沸石、BaY型沸石、RaY型沸石、HX型沸石、NH_4X型沸石、NaX型沸石、LiX型沸石、KX型沸石、RbX型沸石、CsX型沸石、FrX型沸石、BeX型沸石、MgX型沸石、CaX型沸石、SrX型沸石、BaX型沸石和RaX型沸石组成的组中的至少一种。可以使用这些八面沸石中的任意类型。这样的八面沸石例如可以通过八面沸石含有的金属元素(阳离子)的离子交换而制备。本实施方式中，通过载体包含X型沸石，由此

工序2中内烯烃容易异构化，二烯的收率容易提高。由于X型沸石的离子交换位点较多，因此，可以增加X型沸石的每单位体积的负载元素量(例如Ag量)。因此，使用X型沸石时，工序2中内烯烃容易异构化，二烯的收率容易提高。八面沸石具有的阳离子(H^+、NH_4^+、Na^+、Li^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Fr^+、Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ra^{2+}等)的一部分或全部可以被负载元素所置换。

[0080] 第2催化剂的负载元素可以为选自由周期表第10族元素、周期表第11族元素和镧系元素组成的组中的至少一种元素。周期表是指，基于IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)的规定的长周期型的元素的周期表。负载元素可以为除周期表第10族元素、周期表第11族元素和镧系元素之外的元素。

[0081] 周期表第10族元素例如可以为选自由镍(Ni)、钯(Pd)和铂(Pt)组成的组中的至少一种。周期表第11族元素例如可以为选自由铜(Cu)、银(Ag)和金(Au)组成的组中的至少一种。镧系元素例如可以为选自由镧(La)和铈(Ce)组成的组中的至少一种。负载于载体的元素可以为这些元素的组合。负载于载体的元素优选为Ag。Ag负载于载体时，工序2中内烯烃容易异构化，二烯的收率容易提高。

[0082] 以下对第2催化剂的优选的一方式进行说明。

[0083] 本方式的第2催化剂包含二氧化硅和氧化铝。此处，“包含二氧化硅和氧化铝”是指，以无机氧化物的形式包含Si和Al，也包含复合氧化物(例如二氧化硅-氧化铝、沸石)。

[0084] 以往的烯烃的异构化反应中，通常在不存在氧的环境下实施，氧存在时，产生完全氧化反应等大量副反应，难以使烯烃的异构化选择地进行。另一方面，本实施方式的第2催化剂中，由于充分地抑制副反应，因此在氧存在下的工序2中也可以效率良好地进行烯烃的异构化反应。而且，作为优选的一方式的本方式的第2催化剂中，进一步明显发挥该效果，另外，由于催化剂的耐久性优异，因此，可以长时间地实施异构化反应。

[0085] 本方式中，第2催化剂可以为包含选自由二氧化硅-氧化铝和沸石组成的组中的一种或2种以上的无机氧化物的催化剂，可以为由该无机氧化物构成的催化剂。作为沸石，可以举出上述物质，第2催化剂可以包含一种以上的沸石，也可以包含2种以上的沸石。

[0086] 本方式的第2催化剂中，Si相对于Al的摩尔比(Si/Al)可以为5.0以上，也可以为100以上，还可以为200以上。另外，上述摩尔比(Si/Al)可以为10000以下，也可以为3000以下，还可以为2000以下。通过具有这样的比，由此有第2催化剂的催化劣化被抑制的倾向。

[0087] 本方式中，第2催化剂可以为在上述无机氧化物上负载有金属元素的催化剂。负载的金属元素(以下，也称为负载金属元素)没有特别限定，例如可以为碱金属、碱土金属或过渡金属。

[0088] 负载金属元素的负载方法没有特别限定，例如可以为浸渗法、沉积法、共沉法、混炼法、离子交换法或孔隙填充法。

[0089] 负载金属元素的供给源例如可以为选自由氧化物、硝酸盐、碳酸盐、铵盐、氢氧化物、羧酸盐、羧酸铵盐、卤化铵盐、氢酸(例如氯化铂酸(H_2PtCl_6))、乙酰丙酮和醇盐组成的组中的至少一种。

[0090] 本方式的第2催化剂中的负载金属元素的含量没有特别限定，例如相对于无机氧化物100质量份，可以为0.01～100质量份，也可以为0.1～50质量份。需要说明的是，负载金属元素的含量可以通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP发射光谱分析法)而求出。

[0091] 作为表征催化剂的酸性的有效方法，广泛已知有氨气程序升温脱附法(氨气TPD、

NH_3-TPD、Ammonia Temperature Programmed Desorption)。例如,C.V.Hidalgo等、Journal of Catalysis、85卷、362-369页(1984年)示出了,通过氨气TPD法,可以测定布朗斯台德酸中心的量、布朗斯台德酸中心的酸强度的分布。

[0092] 氨气TPD法是指,使作为碱性探针分子的氨气吸附于试样的固体,同时测定使温度连续上升而脱离的氨气的量和温度。吸附于弱的酸位的氨气在低温下脱离(相当于吸附热低的范围内的脱离),吸附于强的酸位的氨气在高温下脱离(相当于吸附热高的范围内的脱离)。这样的氨气TPD法中,酸强度由温度、吸附热量表示,由于不利用显色反应,因此,固体酸强度和固体酸量成为更准确的值,可以适当进行催化剂的特性评价。

[0093] 第2催化剂的酸位的量(酸量)可以通过以"丹羽;沸石,10,175(1993)"中记载的装置和测定条件测定氨气的吸附量的、氨气TPD法而求出。

[0094] 本方式中,第2催化剂的总酸位的量(总酸量)A_1可以为0.11mmol/g以下,也可以为0.09mmol/g以下,还可以为0.03mmol/g以下,还可以为0.015mmol/g以下,还可以为0.010mmol/g以下。总酸量为上述范围时,有骨架异构化和CO_2生成等副反应、焦炭析出所导致的催化剂的劣化等被抑制的倾向。另外,本方式的第2催化剂的总酸量A_1可以为0.001mmol/g以上,也可以为0.003mmol/g以上。

[0095] 本方式的第2催化剂中,在600℃以上的温度范围测定的酸位的量A_2相对于总酸量A_1的比A_2/A_1可以为0.03以上,也可以为0.05以上,还可以为0.08以上,还可以为0.1以上,还可以为0.15以上。比A_2/A_1为上述范围时,有骨架异构化、CO_2生成等副反应、焦炭析出所导致的催化剂的劣化被抑制的倾向。另外,比A_2/A_1可以为1.0以下,也可以为0.7以下。

[0096] 本方式的第2催化剂根据需要可以进行焙烧。焙烧可以以一阶段进行,也可以以二阶段以上的多阶段进行。焙烧温度没有特别限定。以一阶段进行焙烧时,焙烧温度例如可以为200～600℃。焙烧时间可以为1～10小时。焙烧通常可以在空气的流通下进行,焙烧时的气氛没有特别限制。

[0097] 从提高成型性的观点出发,在不有损催化剂的物性和催化性能的范围内,本方式的第2催化剂可以包含成型助剂。成型助剂例如可以为选自由增稠剂、表面活性剂、保水剂、增塑剂和粘结剂原料组成的组中的至少一种。

[0098] 本方式的第2催化剂可以通过挤出成型法、压片成型法等方法而成型。成型工序考虑成型助剂的反应性等,可以在催化剂的制造工序的适当阶段进行。

[0099] 本方式的第2催化剂的形状没有特别限定,可以根据使用催化剂的形态而适当选择。例如,第2催化剂的形状可以为粒料状、颗粒状、蜂窝状、海绵状等形状。

[0100] 工序2中,可以使用填充有第1催化剂(脱氢催化剂)和第2催化剂(第2异构化催化剂)的反应器,将内烯烃异构化而生成末端烯烃,将末端烯烃氧化脱氢而生成二烯。

[0101] 工序2的反应形式没有特别限定。反应形式例如可以为固定床式、移动床式或流化床式。通过固定床式进行内烯烃的异构化和末端烯烃的氧化脱氢时,工艺设计变得容易。

[0102] 工序2的反应可以为气相反应。具体而言,首先,使用气化器等,将包含内烯烃的加工油A气化。接着,将气态的加工油A和含分子态氧的气体在预热器中加热至150～250℃左右,然后将这些气体供给至反应器。即,可以在含分子态氧的气体的存在下进行末端烯烃的氧化脱氢。加工油A和含分子态氧的气体可以以混合的状态、即混合气体的状态预热后供给至反应器。可以将加工油A和含分子态氧的气体分别各自预热后,使用各自的配管供给至反

应器。将加工油A和含分子态氧的气体以混合的状态预热后供给至反应器时，各气体处于均匀混合的状态。因此，不均匀的混合气体在反应器内形成爆炸气的现象被抑制。另外，也不易引起在多管式反应器中每个管中供给不同组成的原料的情况。

[0103] 将气态的加工油A和含分子态氧的气体供给至反应器的同时，也可以将氮气和水(水蒸气)供给至反应器。通过调整氮气和水(水蒸气)的供给量，由此可以调整供给至反应器的气体(反应气体)中的、加工油A等可燃性气体和分子态氧的浓度。利用该方法，可以容易地抑制反应器内的爆炸气的形成。另外，通过将水(水蒸气)供给至反应器，反应器内的催化剂的焦化容易被抑制。氮气和水(水蒸气)可以在将气态加工油A预热前与气态加工油A和含分子态氧的气体混合。可以将氮气和水(水蒸气)分别各自预热后、使用各自的配管直接供给至反应器。

[0104] 可以控制反应气体的组成，使得反应器入口的反应气体的组成不落入爆炸范围。反应气体的组成的控制可以边监视反应气体中所含的各气体的流量边进行。各气体的流量例如可以通过在供给各气体的配管上设置流量计而监视。上述爆炸范围是指，氧(分子态氧)和可燃性气体(气态加工油A)的混合气体(反应气体)在任何着火源的存在下着火的组成范围。另外，将混合气体发生着火的可燃性气体的最高浓度称为爆炸上限。将混合气体发生着火的可燃性气体的最低浓度称为爆炸下限。混合气体中的可燃性气体的浓度如果为爆炸上限以上或爆炸下限以下，则混合气体不会着火。另外，将爆炸上限与爆炸下限的值一致时的氧浓度称为极限氧浓度。氧浓度如果低于极限氧浓度，则无论可燃性气体的浓度如何，混合气体均不会着火。

[0105] 可以调整反应器入口的反应气体的组成和反应条件，使得反应器出口的产物(生成气体)的组成不落入爆炸范围。另外，可以调整反应器入口的反应气体的组成和反应条件，使得生成气体中的氧浓度低于极限氧浓度。具体而言，可以调整氧流量，使得反应气体中的氧浓度成为11体积％以下。反应气体中的氧浓度可以在反应器的入口设置氧浓度计而测定。

[0106] 反应气体供给开始时，可以调整反应气体的组成，使得反应气体中的氧浓度低于极限氧浓度。另外，反应经过的同时，增加原料气体和含分子态氧的气体的供给量，调整反应气体的组成，使得反应气体中的原料气体浓度高于爆炸上限。

[0107] 反应器内的温度(反应温度)没有特别限定。反应温度例如可以为280～400℃。反应温度如果为280℃以上，则末端烯烃的平衡转化率不会变得过低，因此，有得到充分的二烯的收率的倾向。反应温度如果为400℃以下，则焦化速度被抑制，因此，容易长期地维持第1催化剂和第2催化剂各自的高活性。

[0108] 反应器内的压力(反应器的气压)没有特别限定。反应器的气压例如可以为0MPaG以上，也可以为0.02MPaG以上，还可以为0.05MPaG以上。反应器的气压变得越大，能够供给至反应器的反应气体的量变得越多。另外，反应器的气压例如可以为0.5MPaG以下，也可以为0.3MPaG以下，还可以为0.1MPaG。反应器的气压越小，有爆炸范围变得越窄的倾向。

[0109] 反应器中的质量空速(WHSV)可以为0.01～50h^{-1}，也可以为0.05～10h^{-1}。此处，WHSV是连续式的反应装置中的、气态加工油A的供给速度F(供给量/时间)相对于第1催化剂和第2催化剂的质量W(催化剂质量)的比(F/W)。WHSV为50h^{-1}以下时，可以充分确保气态加工油A与各催化剂接触的时间，内烯烃的异构化和末端烯烃的氧化脱氢容易进行。WHSV为

$0.01h^{-1}$以上时，烃化合物的分解不会过度进行，二烯的收率容易提高。

[0110] 含分子态氧的气体中的分子态氧的含量可以为10体积％以上，也可以为15体积％以上，还可以为20体积％以上。需要说明的是，从为了工业上准备含分子态氧的气体而需要成本的观点出发，含分子态氧的气体中的分子态氧的含量可以为50体积％以下，也可以为30体积％以下，还可以为1体积％以下。

[0111] 在不妨碍本发明的效果的范围内，含分子态氧的气体可以包含任意的杂质。这样的杂质例如可以为氮气、氩气、氖气、氦气、一氧化碳、二氧化碳或水。含分子态氧的气体例如可以为空气。含分子态氧的气体中的氮气的含量可以为90体积％以下，也可以为85体积％以下，还可以为80体积％以下。除氮气之外的杂质的含量可以为10体积％以下，也可以为1体积％以下。这些杂质的含量过多时，有难以供给反应所需的量的分子态氧的倾向。

[0112] 只要不妨碍本发明的效果就可以在内烯烃(加工油A)、含分子态氧的气体、氮气、水(水蒸气)和其他成分的存在下，实施内烯烃的异构化和末端烯烃的氧化脱氢。其他成分例如可以为甲烷、氢、或二氧化碳。

[0113] 可以将第1催化剂(脱氢催化剂)与第2催化剂(第2异构化催化剂)在反应器内分别设置。即，反应器可以具备：包含第1催化剂的催化剂层、和包含第2催化剂的另一催化剂层。也可以使用包含第1催化剂和第2催化剂的混合物。即，反应器可以具备包含第1催化剂和第2催化剂的催化剂层。

[0114] 第1催化剂的体积与第2催化剂的体积的比(第1催化剂的体积/第2催化剂的体积)可以为1.5～20。体积比如果为上述范围，则二烯的收率容易提高。

[0115] 工序2的产物(产物气体)可以包含除目标二烯之外的成分。工序2的产物例如可以包含源自加工油A的烃、第1催化剂、第2催化剂或副产物。副产物例如可以为水、含氧的化合物、轻质烯烃或烯烃聚合物。含氧的化合物例如可以为一氧化碳或二氧化碳。轻质烯烃例如可以为乙烯或丙烯。可以将这些杂质通过公知的方法从产物中分离。

[0116] 工序2中得到的二烯例如可以为选自由1,3-丁二烯、间戊二烯、异戊二烯、1,5-己二烯、1,6-辛二烯和1,9-癸二烯组成的组中的至少一种。具体而言，工序1中得到的内烯烃为反式-2-丁烯或顺式-2-丁烯时，容易得到1,3-丁二烯。工序1中得到的内烯烃为2-戊烯时，容易得到间戊二烯。工序1中得到的内烯烃为2-己烯或3-己烯时，容易得到1,5-己二烯。根据本实施方式的二烯的制造方法，容易得到热力学稳定的共轭二烯。

[0117] 作为代表性的二烯的1,3-丁二烯可以作为SBR(丁苯橡胶)、NBR(丙烯腈丁二烯橡胶)等合成橡胶的原料、ABS(丙烯腈丁二烯苯乙烯)树脂等的原料而利用。

[0118] 根据以上的本实施方式，即使使用包含支链烯烃和直链烯烃的原料时，与以往的制造方法相比，二烯的收率也提高。

[0119] 实施例

[0120] 以下，根据实施例和比较例对本发明进一步进行详细说明，但本发明不受这些例子的任何限定。

[0121] (第1催化剂的制备)

[0122] 以以下的步骤制备第1催化剂(脱氢催化剂)。

[0123] 在纯水250ml中加入对钼酸铵54g，加温至70℃使其溶解得到溶液A。接着，在纯水60ml中加入硝酸铁7.18g、硝酸钴31.8g和硝酸镍31.8g，加温至70℃使其溶解得到溶液B。边

将溶液A充分搅拌，边对于溶液A缓慢加入溶液B，得到溶液A和溶液B的混合溶液。接着，在所得混合溶液中加入二氧化硅64g，充分搅拌得到浆料A。将该浆料A在75℃下保持5小时。之后，将该浆料A加热干燥后，在空气气氛下、以300℃加热1小时，得到第1粒状固体(催化剂前体)。第1粒状固体的灼减量为1.4质量%。

[0124] 将对钼酸铵40.1g、纯水150ml和氨水10ml混合得到溶液C。将上述第1粒状固体粉碎，使其分散于溶液C得到浆料B。接着，在25℃的加温下，在纯水40ml中加入硼砂0.85g和硝酸钾0.36g使其溶解，得到溶液D。在所得溶液D中加入上述浆料B，进而加入固溶有0.45质量%的Na的次碳酸铋58.1g，进行搅拌混合，得到浆料C。将该浆料C在130℃下加热干燥12小时，得到第2粒状固体。使用小型成型机，将第2粒状固体压片成型，得到片剂。片剂的直径为5mm，高度为4mm。将片剂在500℃下焙烧4小时，得到由复合氧化物形成的催化剂A。催化剂A为第1催化剂(脱氢催化剂)。催化剂A为包含Ni、Bi、Mo和O的复合氧化物。根据投入原料计算的催化剂A中的各原子的摩尔比如下述。

[0125] ＜原子比＞

[0126] Mo:Bi:Co:Ni:Fe:Na:B:K:Si

[0127] ＝12:5:2.5:2.5:0.4:0.35:0.2:0.08:24

[0128] (第2催化剂的制备)

[0129] ＜合成例B1＞

[0130] 对于硝酸镍六水合物10g添加蒸馏水600ml，制备硝酸镍水溶液。接着，边将硝酸镍水溶液搅拌，边在硝酸镍水溶液中缓慢加入NaX型沸石成型体50g，由此进行沸石的离子交换。将离子交换后的沸石用蒸馏水清洗，使得硝酸镍不残留后，在180℃的干燥机中使其干燥一晚。通过以上的工序，得到作为第2催化剂(第2异构化催化剂)的催化剂B1。催化剂B1为包含Ni的NaX型沸石(NiX)。

[0131] ＜合成例B2＞

[0132] 对于硝酸银30g添加蒸馏水600ml，制备硝酸银水溶液。接着，边搅拌硝酸银水溶液，边在硝酸银水溶液中缓慢加入NaX型沸石成型体(东曹株式会社制、二氧化硅氧化铝比＝2.5)50g，由此进行沸石的离子交换。将离子交换后的沸石用蒸馏水清洗，使得硝酸银不残留后，在180℃的干燥机中使其干燥一晚。干燥后，重复上述离子交换后，用蒸馏水清洗，使得硝酸银不残留。使清洗后的沸石在180℃的干燥机中干燥一晚。通过以上的工序，得到作为第2催化剂的催化剂B2。催化剂B2为包含Ag的NaX型沸石(AgX)。

[0133] (实施例1)

[0134] ＜原料的制备＞

[0135] 制备包含以下的成分的实施例1的原料。原料中的支链烯烃(异丁烯)的质量含有率为C_1、原料中的直链烯烃(1-丁烯、顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯)的质量含有率为C_2时，C_2/C_1为2.6。

[0136] 异丁烷:41.0质量%

[0137] 异丁烯:13.0质量%

[0138] 1-丁烯:12.0质量%

[0139] 正丁烷:12.0质量%

[0140] 顺式-2-丁烯:9.0质量%

[0141] 反式-2-丁烯:13.0质量%

[0142] ＜工序1＞

[0143] 如以下进行工序1的反应蒸馏。

[0144] 将第1异构化催化剂固定于反应蒸馏塔内。作为第1异构化催化剂,使用的是,在由γ氧化铝形成的载体上负载有0.3～0.4质量%的Pd的催化剂。将上述原料供给至反应蒸馏塔内,使其与第1异构化催化剂接触。向反应蒸馏塔流入的原料的速度为30t/小时。自反应蒸馏塔的塔底回收馏分A,自反应蒸馏塔的塔顶回收馏分B。从塔底流出的馏分A的流出速度为14.1t/小时(原料的总质量的47质量%)。

[0145] 使用具备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析所得馏分A。通过基于气相色谱仪的绝对标准曲线法,对馏分A中的各成分的浓度(质量%)进行定量。将馏分A的组成(馏分A中的各成分的浓度)示于下述表1。需要说明的是,浓度换言之是指,质量含有率(含量)。

[0146] 利用与馏分A同样的方法,分析馏分B的组成。分析的结果确认了,馏分B基本为异丁烷和异丁烯。

[0147] ＜工序2＞

[0148] 实施例1的工序2中,将催化剂A与催化剂B1混合,填充至管式反应器。反应器为内径为14mm、且全长为60cm的SUS制管。向反应器填充的全部催化剂(催化剂A和催化剂B1)的体积为17cc。全部催化剂中的催化剂A的含量调整为90体积%。全部催化剂中的催化剂B1的含量调整为10体积%。通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP发射光谱分析法)分析全部催化剂中的Ni的含量。将全部催化剂中的Ni的含量示于下述表1。

[0149] 接着,将反应器与流通反应装置连接后,使用电炉,使反应器内的温度升温至330℃。将工序1中得到的馏分A、空气和水蒸气供给至升温后的反应器内,使其与催化剂接触。利用以上的步骤,在反应器内进行馏分A的氧化脱氢。向反应器流入的馏分A、空气和水蒸气各自的速度分别调整为下述值。

[0150] 馏分A的流入速度:2.16g/小时

[0151] 空气的流入速度:60cc/分钟

[0152] 水蒸气的流入速度:1.5g/小时

[0153] 在从反应开始时间起经过120分钟的时刻,从反应器内采集生成气体。需要说明的是,将馏分A的供给开始的时间作为反应开始时间(0分钟)。使用具备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析所采集的生成气体。通过基于气相色谱仪的绝对标准曲线法,对生成气体中的各成分的浓度(质量%)进行定量。将生成气体中的各成分的浓度示于下述表1。接着,基于定量的各成分的浓度,算出丁二烯的收率R_Y(%)。将收率R_Y示于下述表1。需要说明的是,收率R_Y由下述式1a定义。

[0154] $$R_Y = (M_P/M_{01}) \times 100 \quad (1a)$$

[0155] 式1a中记载的M_P为生成气体中的丁二烯的浓度(质量%)。M_b是指,馏分A中的顺式-2-丁烯的浓度和反式-2-丁烯的浓度的总计。

[0156] (实施例2)

[0157] 与实施例1同样地,实施实施例2的工序1。与实施例1同样的分析,结果确认了,实施例2中得到的馏分A与实施例1的馏分A相同。另外确认了,实施例2中得到的馏分B与实施例1的馏分B相同。

[0158] 实施例2的工序2中，作为第2催化剂，使用催化剂B2代替催化剂B1。即，实施例2的工序2中，将催化剂A与催化剂B2混合并填充至反应器。向反应器填充的全部催化剂(催化剂A和催化剂B2)的体积为17cc。全部催化剂中的催化剂A的含量调整为90体积％。全部催化剂中的催化剂B2的含量调整为10体积％。通过ICP发射光谱分析法对全部催化剂中的Ni的含量进行定量。将全部催化剂中的Ni的含量示于下述表1。通过同样的方法，对全部催化剂中的Ag的含量进行定量。将全部催化剂中的Ag的含量示于下述表1。

[0159] 除第2催化剂的组成之外，利用与实施例1同样的方法，进行实施例2的工序2，得到实施例2的生成气体。通过与实施例1同样的方法，分析实施例2的生成气体。将实施例2的分析结果示于下述表1。将利用与实施例1同样的方法算出的实施例2的收率R_Y示于下述表1。

[0160] (实施例3)

[0161] 与实施例1同样地，实施实施例3的工序1。与实施例1同样的分析，结果确认了，实施例3中得到的馏分A与实施例1的馏分A相同。另外确认了，实施例3中得到的馏分B与实施例1的馏分B相同。

[0162] 实施例3的工序2中，作为第2催化剂，使用二氧化硅氧化铝(催化剂B3)代替催化剂B1。即，实施例2的工序2中，将催化剂A和催化剂B3混合并填充至反应器。作为二氧化硅氧化铝，使用日挥触媒化成株式会社制的IS-28。向反应器填充的全部催化剂(催化剂A和催化剂B3)的体积为17cc。全部催化剂中的催化剂A的含量调整为90体积％。全部催化剂中的催化剂B3的含量调整为10体积％。通过ICP发射光谱分析法对全部催化剂中的Ni的含量进行定量。将全部催化剂中的Ni的含量示于下述表1。

[0163] 除第2催化剂的组成之外，利用与实施例1同样的方法，进行实施例3的工序2，得到实施例3的生成气体。通过与实施例1同样的方法，对实施例3的生成气体进行分析。将实施例3的分析结果示于下述表1。将利用与实施例1同样的方法算出的实施例3的收率R_Y示于下述表1。

[0164] (比较例1)

[0165] 与实施例1同样地，实施比较例1的工序1。与实施例1同样的分析，结果确认了，比较例1中得到的馏分A与实施例1的馏分A相同。另外确认了，比较例1中得到的馏分B与实施例1的馏分B相同。

[0166] 比较例1的工序2中，不使用第2催化剂。比较例1的工序2中，将17cc的催化剂A填充至反应器。通过ICP发射光谱分析法对比较例1中使用的全部催化剂(即仅为催化剂A)中的Ni的含量进行定量。将全部催化剂中的Ni的含量示于下述表1。

[0167] 不使用第2催化剂，除此之外，利用与实施例1同样的方法，进行比较例1的工序2，得到比较例1的生成气体。通过与实施例1同样的方法，对比较例1的生成气体进行分析。将比较例1的分析结果示于下述表1。将利用与实施例1同样的方法算出的比较例1的收率R_Y示于下述表1。

[0168] [表1]

[0169]

表1

		实施例1			实施例2			实施例3			比较例1		
		原料	馏分A	生成气体	原料	馏分A	生成气体	原料	馏分A	生成气体	原料	馏分A	生成气体
组成（质量%）	异丁烷	41.0	0.0	0.0	41.0	0.0	0.0	41.0	0.0	0.0	41.0	0	0.0
	异丁烯	13.0	0.5	0.0	13.0	0.5	0.0	13.0	0.5	0.0	13.0	0.5	0.0
	1-丁烯	12.0	0.0	1.6	12.0	0.0	1.5	12.0	0.0	0.8	12.0	0	2.2
	正丁烷	12.0	27.5	27.4	12.0	27.5	27.4	12.0	27.5	27.6	12.0	27.5	27.4
	顺式-2-丁烯	9.0	28.0	18.4	9.0	28.0	13.1	9.0	28.0	20.6	9.0	28	19.4
	反式-2-丁烯	13.0	44.0	31.2	13.0	44.0	23.5	13.0	44.0	11.1	13.0	44	33.0
	丁二烯	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	26.7	0.0	0.0	34.2	0.0	0	14.0
	其他	0.0	0.0	6.4	0.0	0.0	7.8	0.0	0.0	5.7	0.0	0	4.0
C_2/C_1		2.6	-	-	2.6	-	-	2.6	-	-	2.6	-	-
第1催化剂	催化剂A1(Bi-Mo)（体积%）	-	-	90	-	-	90	-	-	90	-	-	100
第2催化剂	催化剂B1(NiX)（体积%）	-	-	10	-	-	0	-	-	0	-	-	0
	催化剂B2(A_gX)（体积%）	-	-	0	-	-	10	-	-	0	-	-	0
	催化剂B3(二氧化硅氧化铝)(体积%)	-	-	0	-	-	0	-	-	10	-	-	0
全部催化剂的体积(cc)		-	-	17	-	-	17	-	-	17	-	-	17
全部催化剂中的Ni的含量(g)		-	-	0.58	-	-	0.49	-	-	0.49	-	-	0.54
全部催化剂中的A_g的含量(g)		-	-	0.00	-	-	0.69	-	-	0.00	-	-	0.00
丁二烯的收率R_Y（%）		-	-	21	-	-	37	-	-	48	-	-	19

[0170] 产业上的可利用性

[0171] 根据本实施方式，可以由包含支链烯烃和直链烯烃的原料以高收率量产二烯。