

明 細 書

発明の名称： 共役ジオレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 共役ジオレフィン、例えば、1, 3-ブタジエン（以下「ブタジエン」とも言う）を工業的に製造する方法としては、ナフサのクラッキングにより得られたBBP（主として炭素数3から5の炭化水素の混合物）を溶剤に抽出し、ブタン、ブテン、アセチレン類、高沸成分及び低沸成分などを選択的に除去する方法が採用されている。

[0003] これに対して、ブテンからブタジエンを製造する方法が特許文献1及び2に開示されている。これらの方法では、ブテンを酸化脱水素した後に、急冷し、水分を除去した後に溶剤でブタジエンを吸収、そして回収する。水分を除去する簡便な方法としては蒸留や吸着などが常用される。また、特許文献3及び4には、正ブテンを固定床で気相接触酸化脱水素させ、生成ガスを冷却し、高沸点副生物を除去した後、冷却ガスに含まれるアルデヒド類を除去する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-90082号公報

特許文献2：特開2010-90083号公報

特許文献3：特開昭60-115532号公報

特許文献4：特開昭60-126235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 酸化脱水素反応によりブテンからブタジエンを製造する従来の方法において、酸化脱水素反応により生成したガスから水分を蒸留によって分離するこ

とを想定すると、反応生成ガス中には蒸留対象であるブタジエン以外に、窒素、酸素、二酸化炭素といった不活性ガスが大量に存在するという問題がある。また、反応生成ガスの蒸留に際し、該生成ガスを圧縮して液化させるには、水分等の除去すべき対象成分も液化させなければならず、極めて高い圧縮率を必要とし、圧縮に必要なエネルギー効率を考えても非効率的である。一方、吸着による脱水には水分の捕捉に適した吸着剤が用いられるが、吸着操作の際、吸着剤に水のみならず反応で生成した成分、特に高沸点の成分まで吸着されてしまう。そのため、吸着剤の脱水能力が著しく低下したり、高沸点成分の吸着によって吸着剤が短期間で破過してしまったりするという問題がある。これを回避するために、吸着剤を収容した複数個の脱水器を設けて、脱水能力が低下あるいは閉塞した脱水器を定期的に再生し、脱水器の切替運転を行うことが可能である。しかしながら、この場合、プロセスが複雑になり、また長期運転を行う上で非効率的にならざるを得ない。

[0006] ブテンの酸化脱水素反応に於いて、目的生成物のブタジエン以外に種々の副生成物が生成する。副生成物としてフラン、アクロレイン、アクリル酸、アセトアルデヒド、酢酸、フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸などの酸化物や高沸点成分が挙げられる。これらの内、アクリル酸、酢酸などの酸性の成分を除去する方法として抽出が挙げられる。特許文献3及び4に記載のアルデヒド除去工程は、有機酸水溶液を抽剤に用いた方法である。しかしながら、水を用いる抽出方法は、酸性成分の水に対する溶解特性という物理的な相互作用による除去方法であるため、除去対象成分が水への分配平衡濃度以上には除去できず、また除去対象成分をその蒸気圧分以下の濃度にはできないという欠点がある。また、冷却した生成ガス中の不純物を水に抽出する気液抽出法は、本質的に非効率であるので、液液抽出法並みの単位時間当たりの抽出量を確保するには、水抽出塔の塔径を大きくせざるを得ず、建設費の増大を招き、経済的にも不利である。

[0007] 従って、上記特許文献に記載の方法では、高純度の共役ジオレフィンを効率的に製造することはできない。

[0008] そこで、本発明の目的は、炭素数4（以下「C4」とも記す。）以上のモノオレフィンを含む原料の酸化脱水素反応により製造した共役ジオレフィン、例えばブタジエンを含むガスを精製する工程において、効率よくアセトアルデヒドを除去し、高純度の共役ジオレフィン、例えばブタジエンを得る方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、酸化脱水素反応により生成させた共役ジオレフィン、例えばブタジエンを含む反応生成ガスを液化した後、水洗することにより効率よくアセトアルデヒドを除去して高純度の共役ジオレフィン、例えばブタジエンが得られることを見出した。

[0010] 即ち、本発明は以下の通りである。

[0011] [1]

C4以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させ、酸化脱水素反応により生成した共役ジオレフィンを含むガスを圧縮して液化ガスとし、前記液化ガスを水で洗浄する工程を有する、共役ジオレフィンの製造方法。

[0012] [2]

前記共役ジオレフィンを含むガスを冷却する工程と、

前記共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程と

をさらに有する、[1]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[0013] [3]

以下の工程（1）から（6）の工程をこの順に有する、[1]又は[2]に記載の共役ジオレフィンの製造方法；

工程（1）：C4以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させて酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを含むガスを生成させる工程、

工程（２）：共役ジオレフィンを含むガスを急冷塔で冷却する工程、

工程（３）：共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを、放散させた後、圧縮し液化ガスとする工程、

工程（４）：前記液化ガスを水で洗浄する工程、

工程（５）：前記液化ガスから水を除去する工程、

工程（６）：前記液化ガスから高沸成分を除去する工程。

[0014] [４]

工程（３）で得られた液化ガスがアセトアルデヒドを含み、

工程（４）において、前記水に前記アセトアルデヒドが溶解する、[３]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[0015] [５]

工程（４）の前、及び／又は工程（６）の後に、

前記液化ガスを工程（３）の溶剤よりも高極性の溶剤に吸収させ、続いて前記高極性の溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程をさらに有する、[３]又は[４]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[0016] [６]

前記高極性の溶剤が、N-アルキル置換低級脂肪酸アミド、ニトリル化合物及び複素環式化合物からなる群より選択された少なくとも１種を含有する、[５]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[0017] [７]

前記原料ガスがn-ブテンを有する、[１]～[６]のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法によれば、C４以上のモノオレフィンを含む原料の酸化脱水素反応により製造した共役ジオレフィン、例えばブタジエンを含むガスから、効率よくアセトアルデヒドを除去して高純度の共役ジオレフィン、例えばブタジエンを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態（以下、本実施の形態）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。以下、ブタジエンを精製されたブタジエンを製造するために必要な方法について記載する。

[0020] 《共役ジオレフィンの製造方法》

本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法は、C 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させ、酸化脱水素反応により生成した共役ジオレフィンを含むガスを圧縮して液化ガスとし、前記液化ガスを水で洗浄する工程を有する。

[0021] また、本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法は、前記共役ジオレフィンを含むガスを冷却する工程と、前記共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程とをさらに有することが好ましい。

[0022] さらに、本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法は、以下の工程（１）から（６）の工程をこの順に有することがより好ましい。

工程（１）：C 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させて酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを含むガスを生成させる工程。

工程（２）：共役ジオレフィンを含むガスを急冷塔で冷却する工程。

工程（３）：共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを、放散させた後、圧縮し液化ガスとする工程。

工程（４）：前記液化ガスを水で洗浄する工程。

工程（５）：前記液化ガスから水を除去する工程。

工程（６）：前記液化ガスから高沸成分を除去する工程。

[0023] またさらに、本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法は、工程（３）で得られた液化ガスがアセトアルデヒドを含み、工程（４）において、前記

水に前記アセトアルデヒドが溶解することが好ましい。

[0024] さらにまた、本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法は、工程（４）の前、及び／又は工程（６）の後に、前記液化ガスを工程（３）の溶剤よりも高極性の溶剤に吸収させ、続いて前記高極性の溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程をさらに有することが好ましい。

[0025] 上述のような工程を有することにより、より一層効率よくアセトアルデヒドを除去して高純度の共役ジオレフィンを得ることができる。

[0026] 以下、本実施の形態の共役ジオレフィンの製造方法について、ブタジエンの製造方法を例にとって詳細に説明する。

[0027] [a] ブタジエンを含むガスを得る工程

本実施の形態の製造方法は、C 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させ、酸化脱水素反応によりブタジエンを含むガスを得る工程を有する。

[0028] （１）原料ガス

原料ガスは、C 4 以上のモノオレフィンを含有する。C 4 以上のモノオレフィンの例としては、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテン、メチルブテン、n-ヘキセン、メチルヘキセン、ジメチルブテン及びこれらの混合物が挙げられる。ブタジエンの生成効率観点から、原料ガスはn-ブテン（具体的には、1-ブテン及び／又は2-ブテン）を含むことが好ましい。工業的にはBBPからブタジエン及びイソブテンを分離した後に得られるBBSをn-ブテンソースとして好適に利用できる。1-ブテンと2-ブテンとの比率には特に制限が無く、1-ブテンは0～100重量%、2-ブテンは100～0重量%の範囲で任意に用いることができる。また、2-ブテンにはトランス体とシス体とがある。このトランス体とシス体との比率もそれぞれ100～0重量%、0～100重量%の範囲で任意に用いることができる。この原料ガスは、ブタジエン及びイソブテンを少量であれば含むこともできる。ブタジエンはn-ブテンに対して好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。また、イソブテン

はn-ブテンに対して好ましくは10重量%以下、より好ましくは0.1~6重量%、更に好ましくは0.5~3重量%である。この原料ガスはn-ブタン、イソブタン、炭素数が3以下の炭化水素、炭素数が5以上の炭化水素を含んでいてもよい。原料ガスにおいて、n-ブテンの濃度は、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上、更に好ましくは60重量%以上である。

[0029] 原料ガスを反応器に供給する前に、溶媒を用いた抽出蒸留により、炭素数4の留分からブタンを分離することも好ましい方法の一つである。ブタンを分離するための抽出蒸留の溶媒には沸点100~210℃のものを使用できる。このような溶媒の具体例としては、オクタン、ノナン、デカン、エチルシクロヘキサン、オクテン、ノネン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、混合キシレン、クメン、ビニルシクロヘキセンが挙げられる。これらの中で、オクタン、ノナン、デカン、エチルシクロヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クメン、プソイドクメンを用いるのが好ましい。

[0030] 原料ガスは必ずしも高純度である必要はなく、任意の混合物や工業グレードを使用することができる。例えば、ナフサ熱分解で副生するBBPからブタジエンを抽出した残留成分(BBS)や、更にイソブテンを分離した残留成分のBBS、重油留分の流動接触分解(FCC)で副生するC4留分や更にイソブテンを分離した残留成分、n-ブタンの脱水素反応又は酸化脱水素反応により得られるC4成分、エチレンを二量化して得られる1-ブテン、エチレン又はエタノールの接触転化反応で副生するC4留分や更にイソブテンを分離した残留成分を使用することができる。イソブテンはtert-ブチルアルコール、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、n-ブテンへの骨格異性化、選択的吸着、二量化反応による炭素数8の化合物とする方法により分離することができる。エチレンは、ナフサ熱分解、エタン熱分解、エタノールの脱水反応によって得られるものを使用することができ、エタノールとして工業用エタノール、バイオマス

エタノールを使用することができる。バイオマスエタノールとは植物資源から得られるエタノールであり、具体的にはサトウキビやトウモロコシ等の発酵により得られるエタノールや廃材、間伐材、稲わら、農作物等の木質資源から得られるエタノールが挙げられる。

[0031] 上述したC 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスが反応器に供される。原料ガスと酸素含有ガスとを、まとめて「原料混合ガス」とも記す。

[0032] 酸素含有ガスについては、後述の（３）反応条件の段落において詳細に説明する。

[0033] 反応器に供給する原料混合ガス中のn-ブテン濃度は、ブタジエンの生産性の観点から、少なくともn-ブテンと酸素を含む原料混合ガス100体積％に対して、2体積％以上が好ましく、触媒への負荷を抑える観点から30体積％以下が好ましい。該n-ブテン濃度は、より好ましくは3～25体積％、更に好ましくは5～20体積％である。該n-ブテンの濃度が前記範囲内であると、触媒への反応生成物の蓄積やコークの析出が抑制でき、触媒寿命が長くなる傾向にあり、また、ブタジエンの製造量も良好となる。

[0034] 原料混合ガスはパラフィン、水、スチーム、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等を含んでいてもよい。パラフィンの例として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンを挙げることができる。更に、反応生成物から目的生成物であるブタジエンを分離した後、回収した未反応ブテンの少なくとも一部を反応器にリサイクルすることもできる。

[0035] 原料混合ガス中は水を好ましくは30容量％以下で、より好ましくは20容量％以下、更に好ましくは10容量％以下で含むことも好ましい方法の一つである。

[0036] （２）反応器

C 4 以上のモノオレフィンの酸化脱水素反応によるブタジエンの製造は、流動床反応方式・固定床反応方式・移動床反応方式のいずれかで行える。発

生する反応熱の除熱の観点、触媒の拔出、追添の観点から、該ブタジエンの製造は、流動床反応方式で行うのが好ましい。流動床反応器は、反応器内にガス分散器・内挿物・サイクロンをその主要構成要素として有し、触媒を流動させつつ、原料であるガスと接触させる構造である。流動層ハンドブック（株式会社培風館刊、1999年）等に記載の流動床反応器であれば使用可能である。特に気泡流動床方式の反応器が適している。発生する反応熱の除熱は反応器に設置した冷却管を用いて行うことができる。

[0037] 冷却管は反応器内の濃厚層及び希薄層に配置され、目的の温度を実現するために操作される。

[0038] (3) 反応条件

C4以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させ、酸化脱水素反応によりブタジエンを含むガスが生成する。以下、該酸化脱水素反応の条件について説明する。

[0039] 該酸化脱水素反応において、C4以上のモノオレフィンと酸素とが反応に供される。該酸素源である酸素含有ガスとしては、通常、空気を用いるが、酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガスを用いてもよく、また、空気と、窒素、ヘリウム、反応生成ガスからブタジエン、n-ブテン、n-ブタン、イソブタンなどの炭化水素化合物を分離した後のガスなどを混合して酸素濃度を低めたガスを用いてもよく、さらに、酸素分離膜などを用いた分離方法により製造した酸素濃度を高めたガスを用いてもよく、またさらに、酸素濃度を低めたガスなどを用いることもできる。

[0040] 原料混合ガスにおいて、n-ブテンに対する酸素のモル比は0.5～1.5（空気／n-ブテン比として2.5～7.5）とするのが好ましく、より好ましくは0.6～1.3（空気／n-ブテン比として3.0～6.5）の範囲である。

[0041] C4以上のモノオレフィンと酸素との導入方法は限定されず、反応に供するガスが上記の比率となるような導入方法が好ましい。触媒を充填した反応器へ、C4以上のモノオレフィンを含む原料ガスと、酸素含有ガス（例えば

、空気、酸素濃度を高めたガス又は酸素濃度を低めたガス等）とを予め混合して導入してもよいし、それぞれ独立して導入してもよい。反応に供するガスは反応器に導入した後に所定の反応温度に昇温することもできるが、連続して効率的に反応させるために、通常は予熱して反応器に導入する。例えば常温（5～35℃）で液状のn-ブテンは、スチームや電熱コイル等の加熱部を有するガス化装置を用いてガス化した後、反応に供することが好ましい。

[0042] 反応に流動床反応器を用いる場合、流動床反応器の濃厚層の温度は320～400℃とするのが好ましく、希薄層の温度は濃厚層の温度に対して-50～+20℃で制御するのが好ましい。濃厚層温度を320℃以上にするこ
とで、濃厚層温度を維持し易く、モノオレフィンの転化率を保って、安定に
運転を継続できる。濃厚層温度を400℃以下にすることで生成した共役ジ
オレフィンの燃焼分解を抑制することができる。流動床反応器の濃厚層の好
ましい温度は330～390℃であり、更に好ましくは340～380℃で
ある。ブタジエンの製造反応は発熱反応であるので、流動床反応器の濃厚層
及び希薄層の温度を上記の範囲となるように、冷却管による反応熱の除去、
又は、加熱装置による給熱、供給する原料ガスの余熱などにより制御する。

[0043] 反応圧力は0.01～0.4MPaGが好ましく、より好ましくは0.02～0.3MPaG、更に好ましくは0.03～0.2MPaGである。原料混合ガスと触媒との接触時間は0.5～20g・sec/ccが好ましく、より好ましくは1～10g・sec/ccである。ここで言う接触時間は次の式で定義される。

[数1]

$$\text{接触時間 (g} \cdot \text{sec/cc)} = \frac{W \times 60 \times 273.15 \times (P \times 1000 + 101.325)}{F \times (273.15 + T) \times 101.325}$$

W：充填触媒量（g） F：原料混合ガス流量（cc/min，NTP換算）
T：反応温度（℃） P：反応圧力（MPaG）

[0044] 触媒と原料混合ガスとが反応器内で接触することにより、n-ブテンから

ブタジエンが生成し、生成したブタジエンを含むガスは、反応器出口から流出する。反応器出口ガス中の酸素濃度は0.01～3.0容量%に維持することが好ましく、0.05～2.0容量%に維持することがさらに好ましい。反応器出口ガス中の酸素濃度を前記範囲内に維持することにより、反応器内における触媒の還元及び目的生成物の分解を有効に防止でき、安定にブタジエンを製造できる。反応器出口ガス中の酸素濃度は、反応器内におけるブタジエンの分解や二次反応に影響するので、2.0容量%以下に維持するのは好ましい態様である。反応器出口ガス中の酸素濃度は、反応器に供給する原料ガスに含まれるn-ブテンの量、酸素供給源となる酸素含有ガスの量、反応温度、反応器内の圧力、触媒量、反応器に供給する全ガス量などを変更することによって、調整することができる。好ましくは、反応器に供給する酸素供給源となる酸素含有ガス、例えば、空気の量を制御することによって調整することができる。

[0045] 反応器出口ガス中の酸素濃度は、熱伝導型検出器（TCD）を備えたガスクロマトグラフィーやガルバニ電池式酸素濃度計で測定することができる。

[0046] （4）触媒

以下、本実施の形態に用いる触媒について詳細に説明する。

[0047] （4-1）構造

本実施の形態に用いる触媒は、流動床反応により比較的高い収率でブタジエンを得る観点から、酸化物を担体に担持した触媒であって、Mo、Bi及びFeを含むのが好ましい。Mo、Bi及びFeの組成は合目的な酸化物を形成するように調節されており、この酸化物中の格子酸素によって、n-ブテンからブタジエンの酸化脱水素反応が行われると考えられる。一般に、触媒中の格子酸素が酸化脱水素反応に消費されると、酸化物中に酸素空孔が生じる結果、反応の進行に伴って酸化物の還元も進行し、触媒活性が失活していくので、触媒活性を維持するためには、還元を受けた酸化物を速やかに再酸化することが好ましい。Mo、Bi及びFeを含む酸化物は、n-ブテンからブタジエンの酸化脱水素反応に対する反応性に加え、気相中の酸素を解

離吸着して酸化物内に取り込み、消費された格子酸素の再生を行う再酸化用にも優れていると考えられる。従って、長期にわたって反応を行う場合でも、格子酸素の再酸化作用が維持され、触媒は失活することなく、*n*-ブテンからブタジエンを安定に製造できるものと考えられる。

[0048] Mo、Bi及びFeを含む酸化物を担体に担持した触媒を、流動床方式によるブタジエンの製造に用いると、生成物であるブタジエンの燃焼分解や二次反応による含酸素化合物の生成の抑制に有利で、高い収率でブタジエンを得ることができる。詳細は不明ではあるがその理由として、(1)触媒の酸性度が好適であるため、触媒上におけるブタジエンの燃焼分解や二次反応が低い、(2)生成したブタジエンに対する反応活性点の吸着能が小さいため、ブタジエンは生成した後、反応活性点において分解や反応を受ける前に速やかに脱離する、などが考えられる。

[0049] Mo、Bi及びFeが合目的な酸化物を形成し易いためのこれらの組成比は、Moの原子比12に対するBiの原子比*p*、Feの原子比*q*が、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ であると考えられる。

[0050] 酸化物がMo、Bi及びFe以外の金属を含有する場合、実験式：



(式中、Aはニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛及びマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも1種の希土類元素、Eはクロム、インジウム及びガリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素であり、 p 、 q 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、及び x はそれぞれモリブデン12原子に対するビスマス、鉄、A、B、C、D、E及び酸素の原子比を表し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ であり、 x は存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

で表されるのが好ましい。本明細書中、「実験式」は、当該式に含まれる金属の原子比と、その原子比及び酸化数の総計に応じて要求される酸素とからなる組成を表す式である。様々な酸化数を取りうる金属を含む酸化物において、酸素の原子数を特定することは実質的に不可能であるため、酸素の数は形式的に「x」で表すこととしている。例えば、Mo化合物、Bi化合物及びFe化合物を含むスラリーを調製し、それを乾燥及び／又は焼成して酸化物を得る場合、スラリーに含まれる金属の原子比と、得られる酸化物中の金属の原子比とは実質的に同じと考えてよいので、スラリーの仕込み組成式に O_x を付加したものが、得られる酸化物の実験式である。なお本明細書中、上述のスラリーの仕込み組成のように、意図的にコントロールした成分とその比率を表す式を「組成式」と呼ぶので、上述の例の場合、実験式から O_x を除いたものが「組成式」である。

[0051] A、B、C、D及びEで表される成分の役割は限定的ではないが、Mo、Bi及びFeを必須成分とする酸化物触媒の分野では、概ね次のように推定されている。すなわち、A及びEは触媒の活性を向上させ、B及びCはMo、Bi及びFeを含む合目的な酸化物の構造を安定化させ、Dは酸化物の再酸化という影響を与えると考えられている。p、q、a、b、c、d、eが好ましい範囲であると、これらの効果が一層高いと期待できる。上記組成式において、より好ましい組成としては、 $0.1 \leq p \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq q \leq 3.5$ 、 $1.7 \leq a \leq 9$ 、 $0.02 \leq b \leq 1$ 、 $0.5 \leq c \leq 4.5$ 、 $0.02 \leq d \leq 0.5$ 、 $0 \leq e \leq 4.5$ であり、さらに好ましい組成としては、Bがルビジウム、カリウム又はセシウム、Cがマグネシウム、Dがセリウムであり、 $0.15 \leq p \leq 0.4$ 、 $1.7 \leq q \leq 3$ 、 $2 \leq a \leq 8$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.5$ 、 $1 \leq c \leq 3.5$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 3.5$ である。Aがニッケル、Bがルビジウム、カリウム又はセシウム、Cがマグネシウム、Dがセリウムの場合、共役ジオレフィン、例えばブタジエンの収率がより高く、かつその燃焼分解が良好に抑制され、また触媒に対して還元劣化に対する耐性を付与することができる傾向がある。

[0052] 担体は、担体と酸化物との合計に対して30～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲で有効に用いることができる。Mo、Bi及びFeを含有する酸化物を含む担持触媒は、公知の方法、例えば原料スラリーを調製する第1の工程、該原料スラリーを噴霧乾燥する第2の工程、及び第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程を包含する方法によって得ることができる。担体は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアが好ましく、より好適な担体はシリカである。シリカは他の担体に比べ不活性な担体であり、目的生成物に対する触媒の活性や選択性を低下させることなく、触媒と良好な結合作用を有する。加えて、酸化物を担体に担持することによって、粒子形状・大きさ・分布、流動性、機械的強度といった、流動床反応に好適な物理的特性を付与することができる。

[0053] (4-2) 触媒の調製方法

本実施の形態に用いる触媒の調製方法としては、原料スラリーを調製する第1の工程、該原料スラリーを噴霧乾燥する第2の工程、及び第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程を含む方法が好ましい。以下、該触媒の調製方法の好ましい態様について、Mo、Bi及びFeを含む触媒を例にとって説明する。

[0054] 第1の工程では、触媒原料を調製して原料スラリーを得る。触媒を構成する各元素、例えば、モリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、アルカリ金属元素、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、マンガン、希土類元素、クロム、インジウム、ガリウムの各元素の元素源としては、水又は硝酸に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩などを挙げることができる。特にモリブデン源としてはアンモニウム塩が好ましく、ビスマス、鉄、ニッケル、アルカリ元素、マグネシウム、亜鉛、マンガン、希土類元素、各元素の元素源としては、それぞれの硝酸塩が好ましい。上述の通り、酸化物の担体としてシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物を用いることができる。好適な担体としてはシリカが用いられ、シリカ源としてはシリカゾルが好ましい。シリカゾルの不純

物に関して、好ましくは、ケイ素100原子当たり0.04原子以下のアルミニウムを含むシリカゾルを用い、さらに好ましくは、ケイ素100原子当たり0.02原子以下のアルミニウムを含むシリカゾルを用いる。原料スラリーの調製は、例えば、水に溶解させたモリブデンのアンモニウム塩をシリカゾルに添加し、次に、ビスマス、希土類元素、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、マンガン、アルカリ元素の各元素の硝酸塩を水又は硝酸水溶液に溶解させた溶液を加えることによって行うことができる。このようにして、原料スラリーを調製することができる。その際、上記の添加の順序を変えることもできる。

[0055] 第2の工程では、上記の第1工程で得られた該原料スラリーを噴霧乾燥して、球状粒子を得る。原料スラリーの噴霧化は、通常工業的に実施される遠心方式、二流体ノズル方式及び高圧ノズル方式等の方法によって行うことができ、特に遠心方式で行うことが好ましい。次に、得られた粒子を乾燥する。該乾燥熱源としては、スチーム、電気ヒーター等によって加熱された空気を用いることが好ましい。乾燥機入口の温度は好ましくは100～400℃、より好ましくは150～300℃である。

[0056] 第3の工程では、第2の工程で得られた乾燥粒子を焼成することで所望の触媒を得る。乾燥粒子の焼成は、必要に応じて150～500℃で前焼成を行い、その後500～700℃、好ましくは520～700℃の温度範囲で1～20時間行うのが好ましい。焼成は回転炉、トンネル炉、マッフル炉等の焼成炉を用いて行うことができる。触媒の平均粒子径は、好ましくは40～70μmであり、触媒粒子の90%以上の粒子が20～100μmの範囲に分布していることが好ましい。

[0057] [b]ブタジエンを含むガスを急冷塔で急冷する工程

本実施の形態の製造方法は、上記[a]で得られたブタジエンを含むガス、反応生成ガスを急冷塔で急冷する工程を含むことが好ましい。該工程において、反応生成ガスは急冷塔に塔底から送入され、急冷塔内を上昇するが、急冷塔内には急冷液が噴霧されているので、反応生成ガスは急冷液に接触し

て冷却・洗浄され、塔頂から留出する。冷却・洗浄では、反応生成ガス中に含まれる除去対象成分を抽出などの物理吸収ではなく、急冷液に含まれる除去剤と接触、即ち除去対象成分と除去剤との反応により蒸気圧が極めて低い成分に転化させる化学吸収により効率的に除去することができる。急冷塔は、反応生成ガスに急冷液を効率よく接触させる観点で、2区画以上を有する多段急冷塔が好ましく、より好ましくは3段以上の区画を有する。急冷塔内では、各区画において拔出した急冷液を拔出位置より上部に循環液（以下、「循環液」と言う）として噴霧し、反応生成ガスの冷却と除去対象成分の除去を行った後、各区画の拔出液となる。一方、急冷塔塔頂から留出するブタジエンを含む反応生成ガスは次の工程へ送られる。拔出した急冷液は、冷却した後に再度噴霧することが好ましい。また、精製工程における不活性ガスの脱気操作の負荷軽減を図るため、急冷塔の出口ガス温度は適切な温度に制御するのが好ましいが、この制御のために急冷液を再噴霧する前に適切な温度に冷却し、急冷塔の上段に供給するのが有効である。この時、急冷液の温度は好ましくは80℃以下に、より好ましくは0～70℃の範囲に制御し、急冷塔の出口ガス温度は好ましくは70℃以下に、より好ましくは30～60℃の範囲に制御する。

[0058] 急冷塔の圧力は0.01～0.4 MPa Gが好ましく、より好ましくは0.02～0.3 MPa G、更に好ましくは0.03～0.2 MPa Gである。

[0059] 急冷液には水溶液及び有機溶剤を用いることができる。急冷液に水溶液を用いる場合、急冷塔の缶部の上方区画から抜き出した液のpHは7～12に制御するのが反応生成ガス中に含まれる酸性不純物の除去や安定運転の観点から好ましい。この時、急冷塔の循環液にIa族及びIIa族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又は化合物を含む水溶液を添加することによって拔出液のpHを7～12にコントロールできる。この添加の好ましい形態としては、急冷塔の缶部の上方区画の上部に設けられた区画段の循環液のpHを7.2～10に、好ましくは7.5～9に制御することが挙げられる。

。この循環液のpHを制御するために添加する水溶液に含まれる、I a族及びII a族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又は化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又は化合物が好ましく、更に、より好ましくはナトリウムである。

[0060] 急冷塔に水溶液を用いる場合、含窒素化合物、特に有機アミンの水溶液を用いることも好ましい。有機アミン水溶液を採用する場合、排出された廃有機アミン水溶液はそのまま焼却処理することができるという利点がある。該水溶液に用いられる有機アミンとしてはアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、ピリジン、アニリン、ピラゾール、ピリミジン、ヒドラジン等のアミンが挙げられ、中でも、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好ましく、モノエタノールアミンがより好ましい。

[0061] 急冷液に有機溶剤を用いる場合、脂肪族及び／又は芳香族炭化水素溶剤を用いることもできる。脂肪族及び／又は芳香族炭化水素溶剤としてはC6以上の飽和炭化水素、C6以上のアルキル置換芳香族炭化水素などが挙げられる。中でも脂肪族炭化水素としてヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン及びその構造異性体を用いるのが好ましい。芳香族炭化水素類としてはベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、混合キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベン

ゼン、クメン、プソイドクメンを用いるのが好ましく、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、混合キシレン、エチルベンゼンの単独、又は混合物として用いることがより好ましい。

[0062] 有機アミン水溶液及び芳香族溶剤に加え、急冷液として水を急冷塔の各区画独立に用いて急冷を行ってもよい。

[0063] 各区画には気液接触効率の調整の目的で空塔、トレイ、又は、充填物を充填することができる。循環液の噴霧はスプレーノズルを用いて、液とガスとの接触を考慮してその個数と配置とを適宜、決定すればよい。

[0064] [c]ブタジエンを含むガスを吸収させる工程

また、本実施の形態の製造方法は、ブタジエンを含む反応生成ガスを溶剤に吸収させる工程を含むことが好ましい。ブタジエンを含むガスを好適な溶剤に吸収させることで、この後の抽出蒸留で成分を分離し易い溶液を得ることができる。また吸収の過程で反応生成ガスに含まれていた不活性ガスが除去される。

[0065] ブタジエンを含むガスを吸収させる溶剤（以下「吸収溶剤」とも記す）としては、直鎖又は環状飽和炭化水素や芳香族炭化水素とするのが好ましい。このような溶媒の具体例としては、オクタン、ノナン、デカン、エチルシクロヘキサン、オクテン、ノネン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クメン、ビニルシクロヘキセン、フルフラールが挙げられる。これらの中で、オクタン、ノナン、デカン、エチルシクロヘキサン、トルエン、*m*-キシレン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、混合キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンを用いるのが好ましい。

[0066] この工程 [c] では、例えば、工程 [b] でブタジエンを含む反応生成ガスを冷却した後に吸収塔の塔底に導入し、吸収溶剤と吸収塔内で向流接触させてブタジエン及びその他のC4成分を主体とする炭化水素を反応生成ガスから吸収溶剤に吸収させる。該工程 [c] は、ブタジエンを含む反応生成ガスを圧縮し、冷却した後に行ってもよい。

[0067] 反応生成ガス中に含まれるC4成分の重量に対する吸収溶剤の比（吸収溶

剤比)は1~30重量%、好ましくは2~20重量%である。ブタジエンなどの炭化水素をほとんど含まない吸収溶剤は吸収塔の塔頂に導入される。吸収塔は、圧力が好ましくは0.1~1.5MPaG、より好ましくは0.2~1.0MPaGで、温度が好ましくは5~60℃、より好ましくは10~50℃で操作される。

[0068] 吸収塔としては、充填塔、棚段塔などの塔を用いることができる。

[0069] 吸収効率をより高めるために吸収塔内の液の一部を冷却器により冷却することによって吸収塔内部の発熱を抑制することも好ましい態様の一つである。

[0070] 吸収塔の塔底から抽出したブタジエンを含む吸収溶剤は、工程(d)のブタジエンを回収する工程へ導入することが好ましい。

[0071] [d]放散工程

本実施の形態の製造方法は、上記工程[c]の後、放散工程を行うことが好ましい。放散工程では、ブタジエンを含む吸収溶剤からブタジエンを含むガス成分をガス化させ、吸収溶剤の分離回収を行う。ブタジエンを含む吸収溶剤は、放散塔の中段に導入されるのが好ましい。放散塔は、圧力が好ましくは0.01~0.5MPaG、より好ましくは0.03~0.3MPaGで、塔頂温度が好ましくは0~90℃で、塔底温度が100~190℃にするのが好ましく、より好ましくは110~180℃で操作される。該塔底温度を100℃以上にするのではブタジエンなどの炭化水素を十分に放散し易く、190℃以下にすることでブタジエンの熱重合、汚れやタールの生成を防止できる。放散塔としては、充填塔、棚段塔を用いることができる。ブタジエンを含むガスは放散塔の塔頂から回収され、塔底からはブタジエンなどの炭化水素をほとんど含まない吸収溶剤が抽出される。抜き出された吸収溶剤として引き続き利用可能であるので、吸収塔の塔頂に供給されるのが好ましい。長時間の使用により吸収溶剤に反応生成ガスから除かれた高沸点成分、汚れやタールなどが蓄積する場合、連続的又は断続的に吸収溶剤の精製を行うことも好ましい態様の一つである。特に汚れやタールの生成を防ぐ観

点から、吸収溶剤に予め重合防止剤を添加することが好ましい。重合防止剤としてはハイドロキノン、4-メトキシフェノール、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0072] [e]液化ガスを水で洗浄する工程

本実施の形態の製造方法は、液化ガスを水で洗浄する工程を有する。具体的には、例えば、上記放散工程から導入されたブタジエンを含むガスを圧縮して液化ガスを得た後、該液化ガスと水と接触させることでブタジエンを含む液化ガス中の水溶性成分を抽出し、液化ガスの洗浄を行う。液化ガスに水を接触させることにより水溶性成分、特にアセトアルデヒドを抽出除去した後、得られた液化ガスを後述の[f]水を除去する工程に供する。ブタジエンを含むガスを圧縮して液化ガスとした後に水で洗浄することで、該液化ガスに含まれるアセトアルデヒドを好ましくは痕跡量にまで低減することができる。ガス状のブタジエンを含むガスを水洗するより、液化したブタジエンを含むガスを水洗する方がアセトアルデヒドの除去効率が高い理由について、本発明者らは、水洗する対象が水滴に接する面積（接液面積）が同一の場合、ガス状で接触するよりも液状の方が水滴に接触することができる物質が多く、より水相側に移動（抽出）するアセトアルデヒド量が多くなり、水抽出効率が高くなることに繋がることと推定している。ガス状で洗浄するのと、液化してから洗浄するのとで、どちらが不純物の除去効率（水抽出効率）が高いかは、ガス又は液化ガスにおける水相側に抽出したい物質の濃度及び／又は水への溶解性も影響するかもしれないが、少なくとも、C4以上のモノオレフィンから酸化脱水素反応によって生成させたガスからアセトアルデヒドを除去する目的においては、液化ガスを洗浄する方が効率的であることを見出したことが、本発明の完成に寄与している。

[0073] 抽出塔の下部から、圧縮されて液化したブタジエンを含むガス（以下、単に「液化ブタジエン」とも言う）を供給し、塔頂から水を供給し、塔内で水

と液化ブタジエンの向流接触によって液化ブタジエンに含まれる水溶性の成分を抽出した後、塔頂から水と液化ブタジエンとの混合液を拔出し、次にこの混合液を静置分離し、水洗浄された液化ブタジエンを得て、次の工程に供する。抽出水に溶解した水溶性成分は蒸留もしくは放散により分離され、水溶性成分が除かれた水は再び[e]水洗浄工程に供される。

[0074] この[e]水洗浄工程は、圧力が好ましくは0.25～0.7 MPa G、より好ましくは0.3～0.6 MPa Gで、運転温度が好ましくは0～45℃、より好ましくは5～30℃、更に好ましくは5～20℃で操作される。

[0075] [e]水洗浄工程には、充填塔、棚段塔などの塔を用いることができる。

[0076] また、[e]水洗浄工程において、重合防止剤を液化ガス相に添加することが好ましい。重合防止剤としてはヒドロキノン、4-メトキシフェノール、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-ヒドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、ビスフェノールAなどが挙げられる。一般に、重合防止剤は固体であって溶媒等に溶解した状態で重合防止効果を奏するので、ブタジエンを含むガスを液化して重合防止剤を添加しておくことで、ブタジエンがガス状の場合と比較して重合防止効果を得られやすいというメリットもある。

[0077] [f]液化ブタジエンから水を除去する工程

本実施の形態の製造方法は、液化ブタジエンから水を除去する工程を有することが好ましい。具体的には、例えば、上記[e]水洗浄工程から導入された液化ブタジエンから水を除去するために、該液化ブタジエンを蒸留塔の上部に供給し、塔頂から水を拔出す。塔底からは水を除去した液化ブタジエンを拔出す。この蒸留は、圧力が好ましくは0.3～0.7 MPa G、より好ましくは0.4～0.6 MPa Gで、塔頂温度が好ましくは40～60℃、塔底温度が好ましくは45～65℃で操作される。

[0078] [f]水を除去する工程には、充填塔、棚段塔などの塔を用いることができる。

[0079] 塔頂には水とブタジエンとの最低共沸物の形成を促進することで水を塔頂

に留去する。塔底にはブタジエンとブタジエンよりも沸点が高い成分を濃縮する。そして、塔底と塔頂との温度差を大きくすることで共沸成分の留去を促進した蒸留条件を形成し、塔底から水分を低減したブタジエンを含む成分を抜き出すことができる。

[0080] また、[f]水を除去する工程において、重合防止剤を添加することが好ましい。重合防止剤としてはヒドロキノン、4-メトキシフェノール、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-ヒドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0081] [g]液化ブタジエンから高沸成分を除去する工程

本実施の形態の製造方法は、液化ブタジエンから高沸成分を除去する工程を有することが好ましい。具体的には、例えば、上記[f]水を除去する工程で塔底から抽出した液化ブタジエンから、高沸成分を除去するために、該液化ブタジエンを蒸留塔の中段に供給し、塔頂から精製された液化ブタジエンを抜き出す。塔底からは2-ブテンなどの高沸成分を抽出す。この蒸留は、圧力が好ましくは0.25~0.7MPaG、より好ましくは0.3~0.6MPaGで、塔頂温度が好ましくは40~60℃、塔底温度が好ましくは50~70℃で操作される。

[0082] この高沸成分分離塔としては、充填塔、棚段塔などの塔を用いることができる。

[0083] [g]高沸成分を除去する工程において、重合防止剤を添加することが好ましい。重合防止剤としてはヒドロキノン、4-メトキシフェノール、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-ヒドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0084] [h]ブタジエン以外のC4成分を除去する工程

本実施の形態の製造方法は、上記得られた液化ブタジエンからブタジエン以外のC4成分を除去する工程をさらに行うことが好ましい。例えば、上記

得られた液化ブタジエンに、ブタジエンとブタジエン以外のC 4成分からなる混合物それぞれの相対揮発度を大きく変化させる別の成分を溶媒として加え、抽出蒸留を行うことにより、液化ブタジエンからブタジエン以外のC 4成分を除去することができる。具体的には、上記得られた液化ブタジエンを吸収塔の中段に導入し、吸収溶剤と向流接触させてブタジエンを主体とする炭化水素を吸収させる。ここでブタジエンとブタジエン以外のC 4成分、主にブタン類やブテン類に対する相対揮発度を大きく変化させる溶剤を用いて抽出蒸留を行い、ブタジエンを分離する。この工程[h]により、上記得られた液化ブタジエンの中に微量含まれる相対揮発度がブタジエンより高いC 3以下の成分及びその誘導体をブタン類、ブテン類と共に留去することができる。

[0085] 工程[h]に用いる抽出溶剤としては極性溶剤が用いられる。ここでいう極性とは分子分極の割合を指し示すものであり、これを示すパラメータとしては通常は分子構成原子の電気陰性度や誘電率、あるいは双極子モーメントで表現される。双極子モーメントについては、単位がデバイ(D)で表される物理量であり、この数値が高い分子は一般的に極性が高いという相関が成立する。例えば、水は1.85D、ホルムアミドは3.4D、アセトンは2.7D、トルエンは0.4D、o-キシレンは0.7D、m-キシレンは0.4D、p-キシレンは0Dで表される。

[0086] 工程[h]に用いる抽出溶剤としては水、アルコール、グリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、プロピオニトリル、ピリジン、ピペリジン、ピリミジン、アニリン、アセトニトリル、プロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、モルホリン、フラン、テトラヒドロフラン、フルフラール、フェノール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピルカーボネート、ブチルカーボネート、及びこれらの誘導体が好ましく、より好ましくはN-アルキル置換低級脂肪酸アミド、ニトリル化合物及び複素環式化合

物、更に好ましくはN，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン、N，N－ジメチルアセトアミド、アセトニトリルであり、これらから選ばれる1つの成分、あるいは2つ以上の混合物であっても好適である。比較的高い極性を示す抽出溶剤、特に含窒素化合物の中でもN－アルキル置換低級脂肪酸アミドあるいは複素環式化合物を使用して工程[h]における抽出蒸留を行うと、ブタジエン以外のC4成分を更に除去し易い。極性の他に、沸点も溶剤選択の基準となり得る。工程[h]に用いる抽出溶剤の沸点としては、液化ガス中に溶剤が同伴され難いように、後述する吸収塔の好ましい圧力で液化ガスの沸点と有意に差を示し、かつ、ブタジエンの重合などの副反応を促進しないように、蒸留塔の熱負荷が高くなり過ぎない程度のものが好ましい。

[0087] 工程[h]における極性溶剤による抽出蒸留の結果、ブタジエン以外のC4成分は抽出蒸留塔の塔頂に留去される。ブタジエンなどの炭化水素をほとんど含まない吸収溶剤は吸収塔の塔頂に導入されることが好ましい。吸収塔は、溶剤と液化ガスとに蒸気圧差を設けて塔頂で溶剤と液化ガスとを十分に分離するために、圧力0.25 MPa G以上とするのが好ましく、0.30 MPa G以上とするのがより好ましい。圧力の上限は蒸留塔の熱負荷を適正にし、ブタジエンの重合などの副反応を抑制するために1.5 MPa G以下が好ましく、1.0 MPa G以下がより好ましい。溶剤の沸点等にもよるが、分離と熱負荷との観点から温度は50～200℃が好ましく、より好ましくは80～180℃で操作される。

[0088] この工程[h]を「[e]水で洗浄する工程」の前に設置することも好ましい態様の一つである。このような工程順とすることにより、抽出蒸留工程[h]でブタジエン中に同伴される含窒素化合物の抽出溶剤やその熱分解生成物（例えばジメチルアミンやギ酸）を、これに続く[e]水洗浄工程で、抽出、あるいは蒸留分離することが可能となる。

[0089] 副生する酸化物の中でもカルボニル化合物、例えばアセトアルデヒドは、ブタジエンと両成分の沸点よりも低い温度で共沸を起こす最低共沸物を形成

する。この共沸物の共沸点は -5°C であり、ブタジエンの沸点 -4°C と非常に近い。したがって、アセトアルデヒドはブタジエンの高純度精製の妨害成分の一つである。精製対象成分と沸点が非常に近い最低共沸物を通常の蒸留操作で分離するには過大な蒸留段が必要となり、工業的な規模で実現するのは困難である。

[0090] これに対し、[e]水で洗浄する工程の前に、[h]液化ガスを極性溶剤で洗浄する工程を行うことによって、アセトアルデヒドの濃度を一層低減することが可能である。また、このような工程順とすることにより、アセトアルデヒドがほぼ共在しない状態にできるので、蒸留塔塔頂からブタジエンを抜き出し、上述の共沸現象の影響を排除して純度の高いブタジエンを回収するのに好適である。なお塔頂ではなく塔の中段、いわゆるサイドカットによりブタジエンを抜き出すことも考えられるが、この場合もやはりアセトアルデヒドとブタジエンとを完全には分離し難いので、アセトアルデヒドを一層低減させる観点から、塔頂から抜出すのが好ましい態様である。

[0091] また、「[g]液化ブタジエンから高沸成分を除去する工程」の後に「[h]ブタジエン以外のC4留分を除去する工程」を設ける場合、既存のブタジエン抽出蒸留装置、すなわち、ナフサクラッキング由来のC4成分のDMF抽出蒸留装置をそのまま利用し易いというメリットがある。

[0092] [i] 放散工程

本実施の形態の製造方法は、上記工程[h]の後、ブタジエンを含む吸収溶剤からブタジエンを含むガス成分をガス化させ、吸収溶剤の分離回収を行うことが好ましい。ブタジエンを含む吸収溶剤は、放散塔の中段に導入されるのが好ましい。放散塔は、圧力が好ましくは $0.03\sim 0.5\text{ MPa G}$ 、より好ましくは $0.05\sim 0.3\text{ MPa G}$ で、塔頂温度が好ましくは $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ で、塔底温度が $100\sim 190^{\circ}\text{C}$ にするのが好ましく、より好ましくは $110\sim 180^{\circ}\text{C}$ で操作される。塔底温度を 100°C 以上にするすることでブタジエンなどの炭化水素を十分に放散し易く、 190°C 以下にすることで重合体やタールの生成を防止できる。長時間の使用により吸収溶剤に反応生成

ガスから除かれた高沸点成分、汚れやタールなどが蓄積する場合、連続的又は断続的に吸収溶剤の精製を行うことも好ましい態様の一つである。特に汚れやタールの生成を防ぐ観点から、吸収溶剤に予め重合防止剤を添加することが好ましい。重合防止剤としてはヒドロキノン、4-メトキシフェノール、フェノチアジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-ヒドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0093] 放散塔としては、充填塔、棚段塔を用いることができる。ブタジエンを含むガスは放散塔の塔頂から回収され、塔底からはブタジエンなどの炭化水素をほとんど含まない吸収溶剤が抽出される。塔底液は熱交換器を経て所定の温度に調整された後、再度吸収溶剤として利用可能であるので、吸収塔の塔頂に導入されるのが好ましい。この吸収溶剤は長時間の使用により高沸物やタールなどにより汚れてくるので、連続又は断続的に溶媒の精製を行うことが良い。汚れを防ぐ観点から、吸収溶剤に重合防止剤を添加することが好ましい。

[0094] この工程[h]及び[i]は、工程[d]から工程[e]の間、もしくは工程[g]の後に設置するのが好ましい。この工程[h]及び[i]に供されるブタジエンを含むC4成分中にブタンやブテンなどのC4成分の含有量が少ない場合、この工程[h]及び[i]を省略してもよい。

実施例

[0095] 以下に実施例を示して、本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下に記載の実施例によって制限されるものではない。

[0096] (反応成績)

反応成績を表すために用いたn-ブテン転化率、ブタジエン選択率及び収率は次式で定義した。

[数2]

$$n\text{-ブテン転化率}(\%) = \frac{(\text{反応した } n\text{-ブテンのモル数})}{(\text{供給した } n\text{-ブテンのモル数})} \times 100$$

[数3]

$$\text{ブタジエン選択率 (\%)} = \frac{(\text{生成したブタジエンのモル数})}{(\text{反応した n-ブテンのモル数})} \times 100$$

[数4]

$$\text{ブタジエン収率 (\%)} = \frac{(\text{生成したブタジエンのモル数})}{(\text{供給した n-ブテンのモル数})} \times 100$$

[0097] (接触時間)

接触時間は次式で定義した。

[数5]

$$\text{接触時間 (g} \cdot \text{sec/cc)} = \frac{W \times 60 \times 273.15 \times (P \times 1000 + 101.325)}{F \times (273.15 + T) \times 101.325}$$

式中、Wは触媒充填量 (g)、Fは原料混合ガス流量 (cc/min、NTP換算値 (0℃、1 atmに換算した値))、Tは反応温度 (℃)、Pは反応圧力 (MPa) を表す。

[0098] (酸素の分析)

反応器出口における酸素の分析は、反応器に直結させたガスクロマトグラフィー (GC-8A (島津製作所製)、分析カラム: ZY1 (信和化工製)、キャリアガス: ヘリウム、カラム温度: 75℃一定、TCD設定温度: 80℃) を用いて行った。

[0099] (未反応物及び反応生成物の分析)

未反応の n-ブテン及びブタジエン、メタクロレインなどの反応生成物の分析は、反応器に直結させたガスクロマトグラフィー (GC-2010 (島津製作所製)、分析カラム: HP-ALS (J&W製)、キャリアガス: ヘリウム、カラム温度: ガス注入後、100℃で8分間保持した後、10℃/分で195℃になるまで昇温し、その後195℃で40分間保持、TCD・FID (水素炎イオン検出器) 設定温度: 250℃) を用いて行った。

[0100] (実施例1)

(a) 触媒の調製

組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}\text{Mg}_{2.0}\text{Ce}_{0.75}$ で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持して、触媒を次のようにして調製した。30重量%の SiO_2 を含むシリカゾル1835.4gをとり、16.6重量%の硝酸413.3gに58.7gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、65.7gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、146.7gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、293.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、103.5gの硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.8gの硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ 及び1.5gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させた液を加え、最後に水860.9gに427.4gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約250℃、出口温度約140℃で乾燥させた。該調合液の噴霧化は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は、電気炉で空気雰囲気下350℃で1時間の前焼成の後、空気雰囲気下590℃で2時間焼成して触媒を得た。

[0101] (b) ブタジエン製造反応

上記(a)触媒の調製工程で得られた触媒1300gを、管径3インチで高さ950mmのSUS304製反応器に入れた。この反応管に炭素数4の成分(以下、「C4原料」とも言う)として、n-ブテン:n-ブタン:イソブタン:イソブテン=53.9:37.0:8.4:0.7(重量比)の原料を405.9g/Hrで、酸素及び窒素をそれぞれ106.56g/Hr及び816.3g/Hrで供給し、反応温度 $T=360^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $P=0.05\text{MPa}$ の条件で反応を行って反応生成ガスを得た。この時、触媒と混合ガス(C4原料、酸素及び窒素)との接触時間は2.9(g·sec/cc)であった。

[0102] 反応開始から24時間後、得られた反応生成ガスについて分析したところ、反応成績は、n-ブテンの転化率が95.5%、ブタジエンの選択率が8

3. 1%、ブタジエン収率が79.4%であった。

[0103] (c) 反応ガスの急冷

上記(b)の工程で得られた反応生成ガスを、急冷塔(塔底(管径200 mm、高さ300 mm)の上部に急冷部(管径100 mm、高さ1000 mm)を有するSUS304製)の下段に導入し、該急冷塔の塔頂から排出ガスを得た。該急冷塔における急冷部は3段式とした。該3段式の急冷部の、上段、中段及び下段に対して塔底から抽出した液をそれぞれ90、180、180 L/Hrでスプレーした。中段へのスプレー液にはボトム抽出液のpHが7.6になる様に10重量%水酸化ナトリウム水溶液を調整しながら添加した。また、上段へのスプレー液は熱交換器を通して47℃に冷却してスプレーした。この時、急冷塔塔頂からの排出ガス温度は53℃であった。

[0104] (d) C4成分の吸収工程

上記(c)の工程で得られた排出ガスを、圧縮機で0.5 MPa Gまで加圧し、熱交換器を通して50℃に制御しながら、吸収塔(管径2.5インチ、高さ3300 mm、塔の内部に5 mm ϕ * 5 mmのラシヒリングを充填したSUS304製)の下段に導入した。この吸収塔の上段には10℃に冷却したm-キシレン(沸点: 139.1℃)を5.0 kg/Hrで供給し、下段より導入した前記排出ガスと向流接触させ、該排出ガスにおける99.8%のブタジエンを含むC4成分をm-キシレンに吸収させた。このC4成分を吸収した50℃のm-キシレンを塔底から抽出した。

[0105] (e-1) C4成分の回収工程

上記(d)の工程で得られたC4成分を吸収したm-キシレンを、回収塔(管径2.5インチ、高さ3000 mm、塔の内部に5 mm ϕ * 5 mmのラシヒリングを充填したSUS304製)の中段に導入した。該回収塔は、圧力が0.11 MPa G、塔底液温度が110℃、塔頂のガス温度が25℃になるように運転した。該回収塔の塔頂からは50.2重量%のブタジエンを含むガスが得られた。得られたブタジエンを含むガスを、0.6 MPa Gまで圧縮して液化ガスとしたものを332 g/Hrで抽出した。該回収塔の塔

底からはブタジエンを含まないm-キシレンを5.0 kg/Hrで拔出し、上記(d)の工程の吸収液として供給した。

[0106] (f) 水洗工程

上記(e-1)工程にて得られたブタジエンを含む液化ガスを、水洗塔(管径3インチ、高さ2500mm、塔の内部にラシヒリングを充填したSUS304製)の塔底に332 g/Hrの割合で供給した。該水洗塔は、圧力が0.6 MPa G、塔底及び塔頂の温度が25℃となるように運転した。本工程において、該水洗塔に供給前の液化ガスにはアセトアルデヒドが6500重量ppm含まれていた。この水洗塔の塔頂から水を4.0 kg/Hrの割合で供給し、塔底より供給した前記液化ガスと向流接触を行って、該液化ガスを水で洗浄した。該水洗塔の塔頂から抜き出された液の油水分離を行い、液化ガスを329 g/Hrの割合で得た。このブタジエンを含む液化ガスに含まれるアセトアルデヒドの含有量は12重量ppmであった。

[0107] (比較例1)

実施例1に記載の(e-1)工程において、得られたブタジエンを含むガスを、圧縮せず、実施例1に記載の(f)工程において、該圧縮しなかったブタジエンを含むガスを、水洗塔(管径600mm、高さ2500mm、SUS304製)の塔底に供給し、該水洗塔の塔上部から水を4 kg/Hrをスプレーさせて供給したこと以外は実施例1と同様に運転を行った。該水洗塔の塔頂から抜き出されたガス中に含まれるアセトアルデヒドは2800重量ppmであった。

[0108] (実施例2)

実施例1に記載の(a)～(f)の工程の後、さらに以下(g)及び(h)の工程を行った。

[0109] (g) 水を除去する工程

実施例1に記載の(f)の工程で塔頂から拔出したブタジエンを含む液化ガスを、一時、タンクに保管し、329 g/Hrで、脱水塔(36段のトレイを有する管径2.5インチ、高さ3000mmのSUS304製)の上段に

導入した。該脱水塔は、圧力が0.60MPaG、塔底液温度が53℃、塔頂のガス温度が51℃になるように運転した。該脱水塔において、塔頂からは水及びブタジエンを含む液化ガスを、油水分離器に通し、0.2g/Hrで系外に拔出し、塔底からは水をほとんど含まずブタジエンを含む液化ガスを、329g/Hrで拔出した。

[0110] (h) 高沸成分を除去する工程

上記(g)の工程で塔底から拔出したブタジエンを含む液化ガスを、蒸留塔(52段のトレイを有する管径2.5インチ、高さ3300mmのSUS304製)の中段に導入した。該蒸留塔は、圧力が0.60MPaG、塔底液温度が61℃、塔頂のガス温度が52℃になるように運転した。該蒸留塔の塔頂からはブタジエンなどのC4成分を含む液化ガスを326g/Hrの割合で拔出した。この液化ガスにおいて、ブタジエンの純度は51.1重量%であり、ブタジエンを含む液化ガス中のアセトアルデヒド濃度は12重量ppm、C3以下の低沸点成分は30重量ppmであった。また、塔底からは41重量%の高沸成分を含み、ブタジエンを含む液化ガスを6g/Hrで拔出した。

[0111] (比較例2)

実施例1に記載の工程のうち、(a)～(c)の工程の後、水を除去する工程に相当する以下の運転を行った。

[0112] 実施例1に記載の工程(c)で得られた排出ガスを、0.5MPaGまで加圧し、熱交換器を通して50℃に制御しながら、モレキュラーシーブ3Aを1.5kg充填した脱水塔(管径3インチ)に供給して、前記排出ガスから水を除去した。

[0113] その後、実施例1に記載の(d)C4成分の吸収工程、実施例1に記載の(e-1)C4成分の回収工程、実施例2に記載の(h)高沸成分を除去する工程の順でブタジエンを含むC4成分を回収する運転を行った。該運転を9時間以上は大きな問題なく継続できた。しかし、該運転開始後10時間を経過したところで、工程(h)を経た後に回収されたブタジエンを含むC4

成分中の水分量が上昇しはじめ 770 重量 ppm まで増加し、運転開始後 23 時間経過したところで充填物に高沸点の成分が堆積・閉塞し、圧力制御ができず安定運転が困難となり、運転を停止した。

[0114] (実施例 3)

実施例 1 に記載の (f) の工程において、水洗塔の塔頂に供給する水の供給量を 8.0 kg/Hr としたこと以外は実施例 1 と同様の条件とし、前記水洗塔の塔頂から液化ガスを得た。さらに実施例 2 に記載の (g) 水を除去する工程及び (h) の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h) の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを 50.8 重量%、アセトアルデヒドを 3 重量 ppm 含む液を 324 g/Hr で回収した。

[0115] (実施例 4)

実施例 1 に記載の (f) の工程において、水洗塔の塔頂に供給する水の供給量を 2.5 kg/Hr としたこと以外は実施例 1 と同様の条件とし、前記水洗塔の塔頂から液化ガスを得た。さらに実施例 2 に記載の (g) 水を除去する工程及び (h) 高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h) の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを 51.1 重量%、アセトアルデヒドを 31 重量 ppm 含む液を 326 g/Hr で回収した。

[0116] (実施例 5)

実施例 1 に記載の (a) から (e-1) の工程にて運転を行い、ブタジエンを含む液化ガスを得た。

[0117] (e-2) ブタジエン成分の吸収工程

実施例 1 に記載の (e-1) の工程で得られたブタジエンを含む液化ガスを、吸収塔（管径 2.5 インチ、高さ 3200 mm、塔の内部に 6 mm ϕ * 6 mm のラシヒリングを充填した SUS304 製）の下段に導入した。該吸収塔の塔頂圧力を 0.45 MPaG とした。この吸収塔の上段には 15℃ に冷却した N,N-ジメチルホルムアミド（以下「DMF」とも記す、沸点：

153℃)を4.5kg/Hrで供給し、下段より導入した前記液化ガスと向流接触させ、抽出蒸留を行った。該吸収塔において、塔頂の温度を55℃、塔底の温度を140℃に制御しながら、塔頂からブタン（n-ブタン及びイソブタン）や低沸点化合物を含むガスを161g/hrで抜き出し、塔底からブタジエンを含むC4成分が溶解したDMFを抜き出した。

[0118] (e-3) ブタジエン成分の回収工程

上記(e-2)の工程で得られたブタジエンを含有するDMFを、回収塔(管径2.5インチ、高さ3500mm、塔の内部に6mmφ*6mmのラシリングを充填したSUS304製)の中段に導入した。該回収塔は、圧力が0.15MPaG、塔底液温度が140℃、塔頂のガス温度が30℃になるように運転した。塔頂からは96.5重量%のブタジエンを含む液化ガスを166g/Hrで抜き出し、塔底からはブタジエンを含まないDMFを4.5kg/Hrで抜き出し、上記(e-2)工程の吸収液として供給した。

[0119] 該塔頂から得られたブタジエンを含む液化ガスを用いて、実施例1に記載の(f)水洗工程、実施例2に記載の(g)の水を除去する工程及び(h)の高沸成分を除去する工程による運転と同様の運転を行い、蒸留塔の塔頂からはブタジエンを98.0重量%、アセトアルデヒドが9重量ppmを含む液を169g/Hrで抜き出した。この抜き出されたブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0120] (実施例6)

工程(c)において、10重量%水酸化ナトリウム水溶液の代わりにモノエタノールアミンを使用し、工程(f)において供給する水の割合を2.0kg/Hrとしたこと以外は実施例5と同様にして工程(h)の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h)の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを98.0重量%、アセトアルデヒドが5重量ppmを含む液を168g/Hrで抜き出した。この抜き出されたブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0121] (実施例 7)

(e-2) の工程において、塔底温度を 155℃としたこと以外は実施例 5 と同様にして工程 (h) の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h) の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを 99.4 重量%、アセトアルデヒドを 8 重量 ppm 含む液を 167 g/Hr で回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数 3 以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0122] (実施例 8)

(e-2) の工程において、塔底温度を 120℃としたこと以外は実施例 5 と同様にして工程 (h) の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h) の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを 97.8 重量%、アセトアルデヒドを 9 重量 ppm 含む液を 169 g/Hr で回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数 3 以下の低沸点成分が 5 重量 ppm 含まれていた。

[0123] (実施例 9)

(e-2) の工程において、DMF の供給量を 2.5 kg/Hr とし、(e-3) の工程において、塔底からブタジエンを含まない DMF を抽出量を 2.5 kg/Hr としたところ以外は実施例 5 と同様の条件とし、工程 (h) の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h) の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを 98.2 重量%、アセトアルデヒドを 9 重量 ppm 含む液を 169 g/Hr で回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数 3 以下の低沸点成分が 10 重量 ppm 含まれていた。

[0124] (実施例 10)

(e-2) の工程において、DMF の供給量を 6 kg/Hr、(e-3) の工程において、塔底からブタジエンを含まない DMF を抽出量を 6 kg/Hr としたところ以外は実施例 5 と同様の条件とし、工程 (h) の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、(h

）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを98.7重量%、アセトアルデヒドを9重量ppm含む液を168g/Hrで回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0125] （実施例11）

（e-2）の工程において、供給するDMFをN,N-ジメチルアセトアミドとしたこと以外は実施例5と同様の条件とし、工程（h）の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、（h）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを98.0重量%、アセトアルデヒドを6重量ppm含む液を169g/Hrで回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0126] （実施例12）

（e-2）の工程において、供給するDMFをN-メチルピロリドンとしたこと以外は実施例5と同様の条件とし、工程（h）の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンの回収を行った。この時、（h）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを97.7重量%、アセトアルデヒドを8重量ppm含む液を170g/Hrで回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分は検出されなかった。

[0127] （実施例13）

（e-2）の工程において、供給するDMFをアセトニトリルとしたこと以外は実施例5と同様の条件とし、工程（h）の高沸成分を除去する工程まで運転を行い、ブタジエンを回収した。この時、（h）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを95.4重量%、アセトアルデヒドを10重量ppm含む液を169g/Hrで回収した。この回収したブタジエンを含む液には、炭素数3以下の低沸点成分が5重量ppm含まれていた。

[0128] （実施例14）

（e-2）の工程において、供給するDMFをエタノールとしたこと以外は実施例5と同様の条件とし、工程（h）の高沸成分を除去する工程まで運

転を行い、ブタジエンを回収した。この時、（h）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを91.2重量%、アセトアルデヒドを14重量ppm含む液を165g/Hrで回収した。この回収したブタジエンを含む液中には、C3以下の低沸点成分が12重量ppm含まれていた。

[0129] （実施例15）

実施例2における（g）の工程で得られたブタジエンを含む液化ガスを、実施例5における（e-2）の工程に供したこと以外は、実施例5と同様の条件とした運転を12時間行い、ブタジエンを回収した。この時、（h）の工程において、蒸留塔の塔頂からブタジエンを98.1重量%、アセトアルデヒドが8重量ppmを含む液を166g/Hrで抜き出した。この抜き出したブタジエンを含む液には、炭素数3成分以下の低沸点成分が11重量ppm、ジメチルアミンが3重量ppm含まれていた。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の製造方法によれば、BBSに代表されるn-ブテンを含むC4成分と分子状酸素含有ガスとを、金属酸化物触媒を用いた酸化脱水素反応によりブタジエン等の共役ジオレフィンを製造する場合において、反応生成ガス中に、例えば反応に寄与しないC4成分や不活性ガス成分、未反応n-ブテン類、アセトアルデヒドなど含酸素化合物に代表される副反応生成物が含まれていても、合成ゴムや樹脂の原料として利用可能な高純度の共役ジオレフィンを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] C 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させ、酸化脱水素反応により生成した共役ジオレフィンを含むガスを圧縮して液化ガスとし、前記液化ガスを水で洗浄する工程を有する、共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記共役ジオレフィンを含むガスを冷却する工程と、
前記共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程と
をさらに有する、請求項 1 に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項3] 以下の工程（１）から（６）の工程をこの順に有する、請求項 1 又は 2 に記載の共役ジオレフィンの製造方法；
工程（１）：C 4 以上のモノオレフィンを含む原料ガスと酸素含有ガスとを反応器に供給し、触媒と接触させて酸化脱水素反応により共役ジオレフィンを含むガスを生成させる工程、
工程（２）：共役ジオレフィンを含むガスを急冷塔で冷却する工程、
工程（３）：共役ジオレフィンを含むガスを溶剤に吸収させ、続いて前記溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを、放散させた後、圧縮し液化ガスとする工程、
工程（４）：前記液化ガスを水で洗浄する工程、
工程（５）：前記液化ガスから水を除去する工程、
工程（６）：前記液化ガスから高沸成分を除去する工程。
- [請求項4] 工程（３）で得られた液化ガスがアセトアルデヒドを含み、
工程（４）において、前記水に前記アセトアルデヒドが溶解する、
請求項 3 に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項5] 工程（４）の前、及び／又は工程（６）の後に、
前記液化ガスを工程（３）の溶剤よりも高極性の溶剤に吸収させ、
続いて前記高極性の溶剤から共役ジオレフィンを含むガスを放散させる工程をさらに有する、請求項 3 又は 4 に記載の共役ジオレフィンの

製造方法。

- [請求項6] 前記高極性の溶剤が、N-アルキル置換低級脂肪酸アミド、ニトリル化合物及び複素環式化合物からなる群より選択された少なくとも1種を含有する、請求項5に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項7] 前記原料ガスがn-ブテンを有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。