

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、酸化物触媒を用いて、流動層反応方式により共役ジオレフィンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] n-ブテンやイソペンテンなどの炭素数が4以上のモノオレフィンと、分子状酸素との接触酸化脱水素反応により、これらのモノオレフィンに対応する共役ジオレフィン、例えば1,3-ブタジエンやイソプレンを製造する方法はよく知られている。上記の酸化脱水素反応に用いられる触媒は多数提案されている。

[0003] 化学工業において重要な反応は、ガス-固体といった二相が関わる不均一反応である。例えば、アンモニア合成、エチレンオキサイド合成、石油の接触分解などが工業的に酸化物触媒を用いた不均一反応として知られている。

[0004] 酸化物触媒が用いられる反応方式には、固定層、流動層及び移動層がある。これらの中でも、固定層反応方式は、ガスの流動状態が押し出し流れに近く、反応収率を高くできるという利点を活かし、工業的に多く採用されている。ところが、固定層反応方式は伝熱性が低く、除熱や加熱が必要な発熱反応や吸熱反応には不向きといえる。特に、酸化反応のような激しい発熱反応に固定層反応方式を適用する場合、温度が急激に上昇して制御困難に陥り、反応が暴走するおそれがある。さらに、こうした急激な温度上昇によって、触媒がダメージを受け、早期に劣化してしまうという問題もある。例えば、ブテンから1,3-ブタジエンを合成する酸化脱水素反応は、約30 kcal/molの発熱反応である。

[0005] これに対し、流動層反応方式は、反応器内を触媒粒子が激しく流動するという特徴を有するものである。このような特徴から、(1)伝熱性が高く、大きな発熱や吸熱を伴う反応時も反応器内温度をほぼ均一に保ち、過度の反

応進行を抑制できる、という利点がある。さらに、(2) エネルギーの局所蓄積が抑制されるため、爆発範囲内の原料ガスを反応させることが可能で、原料濃度を高めて生産性を向上させられる、という利点もある。従って、流動層反応方式は激しい発熱を伴う炭化水素の酸化脱水素反応に適した反応方式である。

[0006] 特許文献1には、共役ジオレフィンの製造において流動層反応方式を適用することが記載されている。また、特許文献2には、触媒に含まれる炭素量を特定の範囲に制御してブタジエンを製造する方法が記載されている。

[0007] また、炭素数が4以上のモノオレフィンと分子状酸素の接触酸化脱水素反応により、これらのモノオレフィンに対応する共役ジオレフィン、例えば1,3-ブタジエンやイソプレンを製造する場合、経時的に触媒に有機物が付着し、触媒の炭素量が増加する。この炭素量が増加しすぎると、触媒の破碎、流動性の悪化、共役ジオレフィンの選択率の低下などを引き起こし、モノオレフィンに対応する共役ジオレフィンを安定に製造することが困難になる。そのため、触媒に付着した炭素を除去するべく、触媒の再生工程を設ける必要がある。特許文献3には、このようなブタジエンの製造に用いた触媒を再生する方法について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-120933号公報

特許文献2：特開2012-67047号公報

特許文献3：特開2012-92092号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献3に記載された方法で触媒を再生する場合、触媒再生設備が必要となる。さらに、触媒を抜き出し、搬送する工程や、炭素が付着した触媒を高温で処理する工程が必須であるため、運転が複雑となる。ま

た、モリブデンを含有する酸化物触媒は比較的融点が高い。そのため、炭素が付着した触媒を高温で処理する工程において、熱によるシンタリングが起こり、活性が低下しやすいという問題がある。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、触媒再生設備を設置することなく触媒に付着する炭素を抑制することができ、炭素数4以上のモノオレフィンから対応する共役ジオレフィンを安定に高い収率で製造する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

[0011] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、炭素数4以上のモノオレフィンの供給を行うノズルの位置と、供給割合とを加味した相加平均値を特定の値以上により、触媒再生設備を設置することなく安定に共役ジオレフィンを製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] 即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

モリブデンを含有する酸化物触媒を内部に有する流動層反応器内に、炭素数4以上のモノオレフィンと酸素含有ガスとを供給し、当該酸化物触媒、炭素数4以上のモノオレフィン及び酸素含有ガスを接触させて共役ジオレフィンを製造する工程を備え、

前記炭素数4以上のモノオレフィンが、 n 箇所 ($n=1, 2, \dots, n$) に設置されたモノオレフィン供給ノズルから供給され、

前記酸素含有ガス全量のうち少なくとも50%以上が、前記流動層反応器の底部に位置する酸素含有ガス供給ノズルから供給され、

前記酸素含有ガス供給ノズルとの距離を $a_1, a_2, \dots, a_n$ とするモノオレフィン供給ノズルが、それぞれ $b_1, b_2, \dots, b_n$ ($b_1 + b_2 + \dots + b_n = 1$) の比率で前記炭素数4以上のモノオレフィンを供給し、

下記式で表され、かつ、前記距離と前記比率とから得られる相加平均値が、100mm以上である、共役ジオレフィンの製造方法。

$$\text{相加平均値} = a_1 * b_1 + a_2 * b_2 + \dots + a_n * b_n$$

[2]

前記モノオレフィン供給ノズルの単位面積当たりの個数が、10個/m²以上である、[1]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[3]

開口比が60%以上の網目構造体が、前記モノオレフィン供給ノズルの位置より上部に配置される、[1]又は[2]に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[4]

前記炭素数4以上のモノオレフィンの供給が、1段で行われる[1]～[3]のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[5]

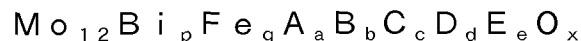
前記相加平均値が、100mm以上3000mm以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[6]

前記炭素数4以上のモノオレフィンが、n-ブテン又はイソペンテンである、[1]～[5]のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[7]

前記酸化物が、下記実験式で表され、前記担体がシリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアからなる群から選択される1種以上である、[1]～[6]のいずれかに記載の共役ジオレフィンの製造方法。



(上記実験式中、Aはニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、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選ばれる少なくとも1種の元素であり、Dは少なくとも1種の希土類元素であり、Eはクロム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも1種の元素であり、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、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 及び $0 \leq e \leq 5$ を満たし、 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。)

[8]

前記炭素数4以上のモノオレフィンと、窒素、水蒸気及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスとが、前記モノオレフィン供給ノズルから供給される、[1]～[7]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

[0013] 本発明によれば、触媒に付着する炭素を抑制することができ、炭素数4以上のモノオレフィンから対応する共役ジオレフィンを安定して高い収率で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、炭素数4以上のモノオレフィンの供給を n 段で供給した場合の模式図である。

[図2]図2(a)は、炭素数4以上のモノオレフィンの供給を1段で供給した場合の模式図である。図2(b)は、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給を1段で供給し、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給と対向するように酸素含有ガスの一部を供給した場合の模式図である。

[図3]図3は、炭素数4以上のモノオレフィンの供給を2段で供給した場合の模式図である。

[図4]図4は、網目構造体の模式図である。

[図5]図5は、網目構造体を配置した反応機の模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、本実施形態）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。

[0016] 本実施形態における共役ジオレフィンの製造方法は、モリブデンを含有する酸化物触媒 6 が内部に存在する流動層反応器内に、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 と酸素含有ガス 3 とを供給し、当該酸化物触媒、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 及び酸素含有ガス 3 を接触させて共役ジオレフィンを製造する工程を備える。さらに、本実施形態の共役ジオレフィンの製造方法においては、前記炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 が n 箇所 ($n = 1, 2, \dots, n$) に設置されたモノオレフィン供給ノズルから供給され、前記酸素含有ガス 3 全量のうち少なくとも 50% 以上が、前記流動層反応器の底部に位置する酸素含有ガス供給ノズルから供給される。なお、本実施形態の共役ジオレフィンの製造方法においては、前記酸素含有ガス供給ノズルとの距離を $a_1, a_2 \dots a_n$ とするモノオレフィン供給ノズルが、 $b_1, b_2 \dots b_n$ ($b_1 + b_2 + \dots + b_n = 1$) の比率で前記炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 を供給する。さらにまた、本実施形態の共役ジオレフィンの製造方法においては、以下の式で表され、かつ、前記距離と前記比率とから得られる相加平均値が 100 mm 以上である。

$$\text{相加平均値} = a_1 * b_1 + a_2 * b_2 + \dots + a_n * b_n$$

上記のように構成されているため、本実施形態における共役ジオレフィンの製造方法によれば、触媒に付着する炭素を抑制することができ、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 から対応する共役ジオレフィンを安定して高い収率で製造することができる。

[0017] 図 1, 2 (a), 3 は、それぞれ、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 を n 段、1 段、2 段で流動層反応器 1 A ~ 1 C に供給し、共役ジオレフィンを含む反応生成ガス 4 を得る場合の模式図を示す。以下、「流動層反応器」を単に「反応器」と表記する場合がある。また、図 2 (b) は、反応器 1 B' において、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 の供給を 1 段で供給し、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 の供給と対向するように酸素含有ガスの一部を供給して反応生成ガス 4 を得る場合の模式図を示す。図 1 及び 3 においては、酸

素含有ガス 3 を、反応器底部から供給するだけでなく、反応器のより上部の位置からも供給する態様としている。また、図 4 は網目構造体 5 を示しており、図 5 は流動層反応器 1 D に網目構造体 5 を設置した模式図を示している。なお、図 1 ～ 3 ではモリブデンを含有する酸化物触媒 6 の図示を省略しているが、図 5 では確認的にモリブデンを含有する酸化物触媒 6 を示している。

[0018] [1] 共役ジオレフィンの製造方法

(1) 原料

本実施形態の製造方法においては、原料として、炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 を用いる。モノオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を一つのみ有するもので、通常は官能基を有しない有機化合物であって、直鎖及び／又は分岐鎖の炭化水素である。炭素数の上限は特に限定されないが、反応性の観点で 6 以下が好ましい。炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 の例としては、*n*-ブテン（1-ブテン、2-ブテン）、1-ペンテン、2-ペンテン、イソペンテン（2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン）、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2, 3-ジメチルブテンが挙げられる。上記した中でも、生成物の汎用性の観点から、*n*-ブテン又はイソペンテンを炭素数 4 以上のモノオレフィンとして用いることが好ましい。1 種のモノオレフィンを原料としてもよいし、2 種以上のモノオレフィンを原料としてもよい。なお、5℃～35℃程度の常温下で液状を呈するモノオレフィンは、スチームや伝熱コイルなど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。

[0019] 炭素数 4 以上のモノオレフィン 2 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 *n*-ブテンの場合、エチレンの 2 量化による *n*-ブテン、ナフサ熱分解で副生する C 4 留分から 1, 3-ブタジエンを抽出した残留成分（ラフィネート-1）やさらにイソブチレンを抽出した残留成分（ラフィネート-2）、*n*-ブタンの脱水素反応もしくは酸化脱水素反応により得られるブテン留分、又はエタン熱

分解やバイオマスエタノールの脱水反応により得られるエチレンの接触転化反応で副生するC4留分を使用することができる。バイオマスエタノール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。

[0020] 炭素数4以上のモノオレフィン2は、パラフィン、水、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は、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。また、炭素数4以上のモノオレフィン2は、爆発範囲外であれば酸素を含有することもできる。また、反応生成物から目的生成物である1,3-ブタジエン、イソプレンなどを分離した後、未反応のブテン、イソペンテンなどの少なくとも一部を、流動層反応器にリサイクルすることもできる。

[0021] 反応器に供給する炭素数4以上のモノオレフィン2の濃度は、共役ジオレフィンの生産性の観点から、全供給ガス量に対して少なくとも2体積%以上であることが好ましく、触媒への負荷を抑える観点から、30体積%以下であることが好ましい。炭素数4以上のモノオレフィン2の濃度は、より好ましくは3体積%以上25体積%以下であり、更に好ましくは4体積%以上20体積%以下である。

[0022] (2) 反応器

上記流動層反応器としては、反応器内にガス分散器、内挿物及びサイクロンをその主要構成要素として有し、かつ、触媒を流動させると共に原料であるオレフィン及び酸素含有ガス3と当該触媒とを接触させる構造を有するものを用いることができる。例えば、流動床ハンドブック（株式会社培風館刊、1999年）等に記載の通常の流動層反応器であれば使用可能であり、特に気泡流動層方式の反応器が適している。なお、本明細書中において、反応器の「底部」とは、酸素含有ガスを供給するノズルがある底板を指すが、酸素含有ガスを下向きに供給する場合は、反応器の底板を指す。

[0023] 本実施形態におけるモノオレフィン供給ノズルとは、炭素数4以上のモノオレフィン2を供給するノズルであり、酸素含有ガス供給ノズルとは、酸素を含有するガスを供給するノズルを意味する。本実施形態における共役ジオレフィンの製造方法においては、酸素含有ガス3及び炭素数4以上のモノオレフィン2は、一段式又は多段式で供給することができる。

[0024] 本実施形態の共役ジオレフィンの製造方法において、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給を n 段 ($n=1, 2, \dots, n$) で供給する際、反応器の底部に位置する酸素含有ガス供給ノズルとの距離を $a_1, a_2 \dots a_n$ ($a_1 < a_2 < \dots < a_n$) とするモノオレフィン供給ノズルから、それぞれ $b_1, b_2 \dots b_n$ ($b_1 + b_2 + \dots + b_n = 1$) の比率で炭素数4以上のモノオレフィン2を供給する。ここで、下記式で表され、かつ、上記距離と上記比率とから得られる相加平均値を100mm以上に調整することにより、反応器運転中における酸化物触媒に対する炭素の付着を抑制することが可能となる。

$$\text{相加平均値} = a_1 * b_1 + a_2 * b_2 + \dots + a_n * b_n$$

相加平均値が100mm以上であると、反応器内において局所的に酸素濃度が高い領域が形成され、触媒に付着した炭素を酸化して除去することができる。ここで、反応器の底部に位置する酸素含有ガス供給ノズルとモノオレフィン供給ノズルとの距離は、それぞれのノズルのガス吹き出しの先端部の間の距離を示す。

[0025] なお、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給段数 n については特に制限はないが、設備構造の簡易化と供給するモノオレフィンの転化率をより高める観点から、 n は3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、特に好ましくは1である。また、各段で供給する比率 $b_1, b_2, \dots, b_n$ の値に対しても特に制限はないが、上記と同様の理由により、 $b_1 \geq b_2 \geq \dots \geq b_n$ であることが好ましい。

[0026] より効果的に触媒に付着する炭素を除去する観点から、前記相加平均値は、好ましくは100mm以上3000mm以下であり、より好ましくは20

0 mm以上2000 mm以下であり、更に好ましくは300 mm以上1500 mm以下である。

[0027] 特に好ましい形態としては、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給を1段で行うと共に、モノオレフィン供給ノズルと酸素含有ガス供給ノズルとの距離を100 mm以上、好ましくは200 mm以上2000 mm以下、さらに好ましくは300 mm以上1500 mm以下に調整する。

[0028] また、本実施形態における炭素数4以上のモノオレフィンと、窒素、水蒸気及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスとが、上記モノオレフィン供給ノズルから供給されることが好ましい。炭素数4以上のモノオレフィン2と共に、窒素、水蒸気及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性ガスが供給されることにより、触媒への炭素付着及び触媒の還元がより効果的に抑制される傾向にある。この不活性ガスはモノオレフィンに対して0～5倍量、好ましくは0.5～3倍量、更に好ましくは1～2倍量となるように含有することができる。また、炭素数4以上のモノオレフィン2の爆発範囲外であれば微量の酸素を含有することもできる。

[0029] 本実施形態における、1段目の酸素含有ガス供給ノズルは、流動床反応器の底部から上向き、又は、底部に向けて下向きに設置することができる。下向きに設置する場合は、反応器底部に向けてガスを吹き付ける状態となる。このノズル先端と反応器底部との距離には特に制限はないが、反応器底部の触媒を流動化させる観点と底板への衝突による触媒の破碎抑制の観点と、反応器底板の機械的損傷防止の観点とから、100 mm以上1000 mm以下、好ましくは200 mm以上800 mm以下、更に好ましくは300 mm以上600 mm以下である。また、2段目以上の酸素含有ガス3の供給についても、上記と同様に上向き又は下向きとなるように適宜設置することができる。

[0030] また、炭素数4以上のモノオレフィン2と酸素と触媒との接触をより向上させる観点から、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給位置よりも上方に

、開口比が60%以上の網目構造体5を配置することが好ましい。本実施形態における網目構造体5の開口比は図4に示すとおり、 $\left[(b/a) \times (b'/a') \right] \times 100 (\%)$ で表される値を採用する。上記a及びa'は、網目構造を形成する鋼材とこれに隣接する鋼材との中心間の距離を表す。また、上記b及びb'は、網を構成する鋼材とこれに隣接する鋼材の内側の距離を表す。網目構造体5の開口比は、流動層触媒の自由な通過を良好に確保する観点から、60%以上、好ましくは70%以上99%以下、更に好ましくは80%以上98%以下である。また、炭素数4以上のモノオレフィン2の供給位置に対する網目構造体5の配置間隔は100mm以上1000mm以下とすることができる。網目構造体5上への触媒保持を促進する観点から、上記配置間隔は、好ましくは200mm以上800mm以下、更に好ましくは300mm以上600mm以下である。図5に網目構造体5を配置した反応器の模式図を示す。

[0031] 網目構造体5の材質としては、特に限定されないが、例えば、カーボンステール、ステンレスを用いることができ、中でもSUS304、SUS316が好ましい。網目構造体5の設置枚数については特に制限はないが、1～10枚が好ましく、更に2～5枚であることがより好ましい。

[0032] 本実施形態の製造方法においては、供給する酸素含有ガス全量の少なくとも50%以上を反応器の底部から供給する。好ましくは65%以上、より好ましくは80%以上を反応器底部から供給する。反応器内で局所的に酸素濃度が高い部分を形成させるためには、ある程度まとまった量の酸素含有ガス3を一ヶ所から供給する必要がある、触媒が比較的多く存在する反応器底部から供給することが効果的である。残りの酸素含有ガスは、流動床反応器内部の触媒が存在する、より上部の位置に供給することができる。より好ましくは、上記残りの酸素含有ガスをモノオレフィン供給ノズルと対向させるように供給する。この場合、上記した上部に位置する酸素含有ガス供給ノズルとモノオレフィン供給ノズルとの距離を50mm以上500mm以下とすることができる。上記距離としては、75mm以上300mm以下であること

が好ましく、より好ましくは100mm以上200mm以下である。なお、供給する酸素含有ガスには、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素などを同伴させることが好ましい。また、爆発下限界の範囲であれば、原料である炭素数4以上のモノオレフィンや炭化水素化合物などを含むこともできる。また、反応で生成するガスからブタジエンなどの有機成分を吸収工程により吸収させた後のオフガスの一部を供給することもできる。

[0033] 酸素の供給源としては、通常、空気を用いることができ、他にも酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガス、又は空気とヘリウム、窒素などの不活性ガスを混合するなどして酸素濃度を低めたガスを用いることもできる。モノオレフィン2と酸素と触媒との接触をより効率的なものとする観点から酸素に対する炭素数4以上のモノオレフィン2のモル比は、モノオレフィン／酸素（空気）で1／0.4～2.5（1.9～11.9）の範囲とすることが好ましく、より好ましくは1／0.6～2.1（2.9～10）の範囲である。

[0034] 本実施形態の製造方法においては、上述した相加平均値が100mm未満であると、触媒に付着した有機物の酸化反応が不十分で経時的に触媒の炭素量が増加する。また、相加平均値の上限については特に限定はされないが、炭素数4以上のモノオレフィン2と酸素と触媒との接触効率及び接触時間を十分に確保する観点から、3000mm以下とすることができ。同様の観点から、上記相加平均値の上限として、好ましくは2000mm以下、より好ましくは1500mm以下である。

[0035] また、モノオレフィン供給ノズル及び酸素含有ガス供給ノズルの各段におけるノズルの単位面積当たりの個数は、特に限定されないが、それぞれ、好ましくは10個／m²以上、より好ましくは13個／m²以上50個／m²以下、更に好ましくは15個／m²以上30個／m²以下である。本明細書において、単位面積当たりのノズルの個数を単に「ノズル密度」と表記する場合がある。これによりモノオレフィンの転化率を高くすることができる傾向にある。上記転化率としては、60%以上となるように調整することが好ましく

、より好ましくは70%以上であり、更に好ましくは80%以上である。

[0036] 本実施形態において、供給するモノオレフィンと酸素と触媒との接触を上らせて転化率を高める観点から、モノオレフィン供給ノズルと酸素含有ガス供給ノズルとが1：1で対向していることが好ましい。しかしながら、上記した本実施形態所定の相加平均値を有する限り、モノオレフィン供給ノズル数が酸素含有ガス供給ノズル数より多くてもよいし、逆に、少なくともよく、また必ずしもノズル同士は対向していなくてもよい。炭素数4以上のモノオレフィン2をできるだけ均等に分散させる観点から、モノオレフィン供給ノズル数が酸素含有ガス供給ノズル数より多いほうが好ましい。多段式の場合も同様の理由で酸素含有ガス供給ノズルと1：1で対向していることが好ましく、モノオレフィンを均等に分散させる観点から、モノオレフィン供給ノズルを酸素含有ガス供給ノズルより多くしても良い。モノオレフィン供給ノズルは、上向き及び下向きのいずれの方向でも設置することができるが、下向きで設置することが好ましい。

[0037] (3) 反応条件

本実施形態の製造方法において、反応温度は300℃以上450℃以下であることが好ましく、より好ましくは320℃以上420℃以下、さらに好ましくは340℃以上400℃以下である。上記反応温度を300℃以上とする場合、十分良好なモノオレフィンの転化率を確保できる傾向にある。一方、上記反応温度を450℃以下とする場合、生成した共役ジオレフィンの燃焼分解を効果的に防止できる傾向にある。共役ジオレフィンの製造反応は発熱反応であるため、好適な反応温度となるように除熱することが好ましい。発生する反応熱の除熱は、例えば、反応器に内挿した冷却管を用いて行うことができる。冷却管による反応熱の除熱や加熱装置による給熱によって、上記の範囲に反応温度を調節することができる。

[0038] 本実施形態における反応圧力は微減圧～0.8MPaの範囲で行うことができる。原料混合ガスと触媒との接触時間は一義的には決定できないが、供給するガスの全量と反応器内の触媒量に対して、1～20(sec・g/c

c)、好ましくは $2 \sim 10 \text{ (sec} \cdot \text{g/cc)}$ の範囲であれば、目的生成物である共役ジオレフィンを選択的に製造することができる傾向にある。

[0039] 本実施形態において、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、モノオレフィンに対応する共役ジオレフィンが生成する。例えばモノオレフィンが n -ブテンの場合、主生成物は1,3-ブタジエンであり、モノオレフィンがイソペンテンの場合、主生成物はイソプレンである。生成物の収率及び／又は選択率は、原料、触媒、反応温度等に依存するので、目的生成物に応じて適宜設定すればよい。

[0040] 本実施形態において、生成した共役ジオレフィンを含むガス（反応生成ガス4）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、好ましくは0体積%以上3.0体積%以下、より好ましくは0.1体積%以上2.5体積%以下、更に好ましくは0.2体積%以上2.0体積%以下である。反応器出口ガス中の酸素濃度は、反応器に供給する酸素供給源となるガス、例えば、反応器に供給する空気の量、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を変更することによって調整することができる。反応器出口ガス中の酸素濃度を3.0体積%以下に制御することで、生成した共役ジオレフィンの燃焼分解を効果的に抑制し、十分に良好な収率で共役ジオレフィンを得ることができる傾向にある。

[0041] 本実施形態において、触媒の炭素量は1.0質量%以下に制御することが好ましい。また、触媒の炭素量が1.0質量%を超える場合でも、当該炭素量の値を1.5質量%以下に保持できる場合、本実施形態における反応器の運転により本実施形態所望の効果を継続して得ることができる。なお、上記触媒の炭素量は後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0042] (4) 精製

流動層反応で得られた反応生成物は公知の技術により精製することができる。例えば、特公昭45-17407号公報、特開昭60126235号公報、特公平3-48891号公報、PETROTECH, 第二巻, 第四号(59~65頁、1978年)等に記載の方法を参照することができる。精製

後の反応生成物中の共役ジオレフィン濃度が99%以上である場合、合成ゴムなどの原料等に用いられる高純度共役ジオレフィンとして好適に用いることができる。

[0043] [2] 触媒

(1) 構造

本実施形態の製造方法において用いられる触媒としては、モリブデンを含有し、炭素数4以上のモノオレフィン2に接触させることにより共役ジオレフィンを生成する酸化物触媒であれば特に限定されない。上記した触媒の中でも、モリブデンを含有する酸化物を担体に担持した触媒が好ましい。

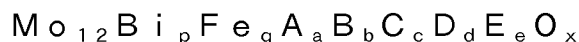
[0044] 本実施形態における酸化物を担体に担持した触媒は、担体と、Mo、Bi及びFeを含むことが好ましい。上記Mo、Bi及びFeの組成は合目的的な酸化物を形成するように調節されていることが好ましく、この酸化物中の格子酸素によって、モノオレフィンから共役ジオレフィンへの酸化脱水素反応が促進されると考えられる。一般に、触媒中の格子酸素が酸化脱水素反応に消費されると、酸化物中に酸素空孔が生じる。その結果、反応の進行に伴って酸化物の還元が進行し、触媒活性が失活していく。そこで、良好な触媒活性を維持するためには、還元を受けた酸化物が速やかに再酸化されることが好ましい。上記のMo、Bi及びFeを含む酸化物は、モノオレフィンから共役ジオレフィンの酸化脱水素反応に対する反応性に加え、気相中の分子状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作用にも優れていると考えられる。

[0045] 本実施形態において、Mo、Bi及びFeを含む酸化物を担体に担持した触媒を流動層方式による共役ジオレフィンの製造に用いる場合、生成物である共役ジオレフィンの二次分解を効果的に抑制でき、高い収率で共役ジオレフィンを得ることができる傾向にある。その理由としては、詳細は不明であるが、触媒の酸性度が好適であるため、触媒上における共役ジオレフィンの二次分解が抑制されることが考えられる。他の理由としては、生成した共役ジオレフィンに対する反応活性点の吸着能が小さいため、生成した共役ジオ

レフィン、反応活性点において分解を受ける前に速やかに触媒から脱離する、ことなどが考えられる。

[0046] 本実施形態において、Mo、Bi及びFeの組成比は、合目的な酸化物を形成し易くする観点から、Moの原子比12に対するBiの原子比p、Feの原子比qが、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ の範囲にあることが好ましい。

[0047] 前記酸化物触媒に含まれる酸化物としては、以下の実験式：



(上記実験式中、Aはニッケル及びコバルト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選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を示し、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示し、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 \leq e \leq 5$ 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。)

で表される組成を有することが好ましい。

[0048] 本明細書中、「実験式」とは、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。様々な酸化数を取り得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。そのため、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となる。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」と称する。また、上述の例の場合、実験式から O_x を除いたものを「組成式」と称する。

[0049] 上記実験式において、A、B、C、D及びEで示される任意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は酸化物を再酸化させる、と考えられる。上記実験式中の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くなる傾向にある。

[0050] 上記実験式において、より好ましい組成としては、 $0.2 \leq p \leq 3.0$ 、 $0.7 \leq q \leq 5.0$ 、 $0.0 \leq a \leq 9.0$ 、 $0.05 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.0 \leq c \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、 $0.0 \leq e \leq 4.0$ 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、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、イットリウムであり、且つ、 $0.3 \leq p \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq q \leq 3.0$ 、 $0.2 \leq a \leq 8.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $1.5 \leq c \leq 3.5$ 、 $0.2 \leq d \leq 2.0$ 、 $0.0 \leq e \leq 3.0$ である。酸化物が上記組成を有していると、モノオレフィンに対応する共役ジオレフィンの収率が高くなる傾向にある。

[0051] 本実施形態において、酸化物は担体に担持されていることが好ましい。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、流動層反応に好適な物理的特性を付与することができる。担体は、担体と酸化物の合計に対して好ましくは30～70質量%、より好ましくは40～60質量%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、公知の方法で製造することができる。例えば、原料スラリーを調製する第1の工程と、当該原料スラリーを噴霧乾燥する第2の工程と、当該第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程と、を包含する製造方法を採用することができる。上記担体とし

ては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアからなる群から選択される１種以上が好ましく、シリカが特に好ましい。シリカは他の担体に比べ不活性な担体であり、シリカを担体として用いることで、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発揮することができる傾向にある。

[0052] (２) 製造方法

原料スラリーを調製する第１の工程と、当該原料スラリーを噴霧乾燥する第２の工程と、当該第２の工程で得られた乾燥品を焼成する第３の工程と、を含む、触媒の製造方法の好ましい態様について説明する。

[0053] 上記第１の工程では、触媒原料を混合して原料スラリーを調製する。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供給源としては、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、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、希土類元素の元素源としては、それぞれの硝酸塩が好ましい。上述したとおり、酸化物の担体としては、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が、好適な担体としてはシリカが用いられ、その際のシリカ源としてはシリカゾルが好ましい。シリカゾルに含まれる不純物に関しては、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、より好ましくは、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。その際、上記の添加の順序を変えることもできる。

- [0054] 上記第2の工程では、上記の第1工程で得られた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るが、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が、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100～400℃、好ましくは150～300℃である。
- [0055] 上記第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℃の温度範囲で1～20時間焼成を行うことが好ましい。焼成工程においては、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。
- [0056] 得られる触媒の平均粒子径は好ましくは40～70 μm 、より好ましくは50～60 μm の範囲であり、90質量%以上の触媒粒子が10～150 μm の範囲に分布していることが好ましい。ここで、触媒の平均粒子径は、株式会社堀場製作所製レーザー回折／3段式粒度分布測定装置LA-300を用いて測定することができる。

実施例

- [0057] 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限定されるものではない。
- [0058] 実施例及び比較例において、反応成績を表すために用いたモノオレフィン転化率、共役ジエン選択率及び収率は次式で定義される。

$$\text{モノオレフィン転化率 (\%)} = (\text{反応したモノオレフィンのモル数}) / (\text{供給したモノオレフィンのモル数}) * 100$$

$$\text{共役ジエン選択率 (\%)} = (\text{生成した共役ジエンのモル数}) / (\text{反応したモノオレフィンのモル数}) * 100$$

$$\text{共役ジエン収率 (\%)} = (\text{生成した共役ジエンのモル数}) / (\text{供給したモノオレフィンのモル数}) * 100$$

[0059] 触媒に含まれる炭素量は、(株)ジェイ・サイエンス・ラボ製のマイクロコーダーJM10を用い、サンプル量として80～90mg、ヘリウム200mL/分、酸素15mL/分を供給し、900℃で測定した。

[0060] 流動層反応器としては、内径が0.6mであり、高さが17mである炭素鋼製の反応器を用いた。なお、上記反応器の内部構成については、2段型のサイクロンと、高さ方向に対してほぼ均等に4段に分けて設置した複数の冷却管と、を有するものとした。酸素と窒素などのイナートガスとを含む酸素含有ガスの供給は、反応器底部から7個のノズルを用いて行うこととし、原料であるモノオレフィンの供給は反応器底部からの距離及び個数を変更して行った。なお、上記7個のノズルは、反応器底部における中心部に配置される1点と、当該中心部に対して200mmの距離で60°間隔に配置される6点と、の合計7点とした。触媒層の温度は流動床底部から0.25m～0.5mの位置に設置した熱電対4点による測定値の平均値とし、希薄層温度は流動床底部から16.0mに位置するサイクロン入口と同一の高さに設置した熱電対の測定値とした。

[0061] 接触時間は次式で定義される。

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

(式中、Wは触媒充填量(g)、Fは全供給ガス流量(cc/sec、NTP換算)、Tは反応温度(℃)、Pは反応圧力(MPa)を示す。)

[0062] 反応ガスはガスクロマトグラフィー(TCD及びFID)を用いて分析した。

[0063] (実施例1)

(a) 触媒の調製

実験式 $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.60}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{K}_{0.09}\text{Rb}_{0.05}\text{Mg}_{2.0}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_x$ で表される金属酸化物が触媒全体に対して50質量%のシリカに担持された触媒を、次のようにして調製した。

[0064] 16.6質量%の硝酸41.3kgに、5.9kgの硝酸ビスマス[Bi

$(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、6.6 kg の硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ 、14.7 kg の硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$ 、29.3 kg の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ 、10.4 kg の硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ 、0.18 kg の硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ 及び 0.15 kg の硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させた。これを 30 質量%の SiO_2 を含むシリカゾル 183.5 kg に加え、最後に水 86.1 kg に 42.7 kg 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。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。上記調合液の噴霧化は、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。得られた粉体を、電気式回転炉で、空気雰囲気下、約 350℃で 1 時間の前焼成に供した。当該前焼成後の粉体を空気雰囲気下、590℃で 2 時間本焼成することにより触媒を得た。この触媒調製を繰り返すことにより、必要量の触媒を製造した。製造した触媒の平均粒子径は 50.5 μm であった。なお、触媒の平均粒子径は、株式会社堀場製作所製レーザー回折／3 段式粒度分布測定装置 LA-300 により測定した。

[0065] (b) 1, 3-ブタジエン製造反応

得られた触媒 550 kg を上記反応器に充填し、酸素含有ガス（空気及び窒素の混合ガス）の供給を、反応器底部の酸素含有ガス供給ノズルから行った。また、1-ブテンの供給は、酸素含有ガス供給ノズルに対し、350 mm 上方かつ 1 : 1 で対向する位置に下向きに設置した 7 個の供給ノズルからすべて同じ比率で行った。ノズル密度は 24.8 個/ m^2 であった。供給したガスの組成（モル比）は 1-ブテン／空気／窒素 = 1 / 5.4 / バランスで 1-ブテン濃度は 8 体積%、接触時間は 3.0 (g · sec / cc)、触媒層の温度は 360℃、希薄層温度は 350℃、反応圧力は 0.05 MPa / G の条件で反応を行った。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 99.0%、ブタジエンの選択率は 87.5%、ブタジエン収率は 86.6%、出口ガス中の酸素濃度は 0.5 体積%、触媒の炭素量は 0 質量%であつ

た。なお、上記「バランス」とは、１－ブテン濃度を８体積％にするために必要な窒素のモル比である。この条件で運転を２０日間継続したところ、１－ブテンの転化率は９９．１％、ブタジエンの選択率は８７．４％、ブタジエン収率は８６．６％、出口ガス中の酸素濃度は０．５体積％、触媒の炭素量は０．６質量％であった。更に、１０日間の運転を継続したが、１－ブテンの転化率は９９．０％、ブタジエンの選択率は８７．４％、ブタジエン収率は８６．５％、出口ガス中の酸素濃度は０．５容量％、触媒の炭素量は０．６質量％で、安定に運転を継続することができた。

[0066] (実施例２)

１－ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから７００mm上部の位置に、触媒量を６５０kgに、接触時間を３．５($\text{g} \cdot \text{sec} / \text{cc}$)にしたこと以外は実施例１と同じ条件で反応を行った。反応開始から１０時間後の１－ブテンの転化率は９８．５％、ブタジエンの選択率は８５．８％、ブタジエン収率は８４．５％、出口ガス中の酸素濃度は０．４体積％、触媒の炭素量は０質量％であった。この条件で運転を２０日間継続したところ、１－ブテンの転化率は９８．４％、ブタジエンの選択率は８５．７％、ブタジエン収率は８４．３％、出口ガス中の酸素濃度は０．４体積％、触媒の炭素量は０．３質量％であった。更に、１０日間の運転を継続したが、１－ブテンの転化率は９８．３％、ブタジエンの選択率は８５．６％、ブタジエン収率は８４．１％、出口ガス中の酸素濃度は０．５容量％、触媒の炭素量は０．３質量％で、安定に運転を継続することができた。

[0067] (比較例１)

実施例２において、酸素及び窒素からなる酸素含有ガスの４０容量％を反応器の底部から、残りの６０容量％を１－ブテン供給ノズルに上向きに対向させて１５０mm下の位置から供給すること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から１０時間後の１－ブテンの転化率は９８．７％、ブタジエンの選択率は８６．０％、ブタジエン収率は８４．９％、出口ガス中の酸素濃度は０．３容量％、触媒の炭素量は０質量％であった。この条件で運転を２

0日間継続したが、1-ブテンの転化率は98.4%、ブタジエンの選択率は85.8%、ブタジエン収率は84.4%、出口ガス中の酸素濃度は0.3容量%、触媒の炭素量は1.0質量%に増加した。更に、ガスの組成（モル比）を1-ブテン/空気/窒素=1/5.6/バランスに変更して運転を継続したが、5日後には1-ブテンの転化率は98.8%、ブタジエンの選択率は84.8%、ブタジエン収率は83.8%、出口ガス中の酸素濃度は0.3容量%、触媒の炭素量は2.2質量%に増加したため、安定運転が困難と判断し、反応を停止した。

[0068]（実施例3）

1-ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから350mm及び700mm上部の位置にそれぞれ1/2の比率で供給したこと以外は実施例2と同じ条件で反応を行った。1-ブテン供給位置の相加平均値は525mmであった。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は98.0%、ブタジエンの選択率は85.3%、ブタジエン収率は83.6%、出口ガス中の酸素濃度は0.4体積%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したところ、1-ブテンの転化率は98.0%、ブタジエンの選択率は85.3%、ブタジエン収率は83.6%、出口ガス中の酸素濃度は0.4体積%、触媒の炭素量は0.2質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は97.9%、ブタジエンの選択率は85.2%、ブタジエン収率は83.4%、出口ガス中の酸素濃度は0.4容量%、触媒の炭素量は0.2質量%で安定に運転を継続することができた。

[0069]（実施例4）

1-ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから1500mm上部の位置に、触媒量を750kgに、供給するガスの組成（モル比）を1-ブテン/空気/窒素=1/5.7/バランスに、ブテンの供給ノズルを9個に、接触時間を4.1（g・sec/cc）にしたこと以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。なお、上記9個のノズルについては、1個を中心部に配置

した。さらに、残りの8個については、上記中心から200mmの位置であると共に45°間隔となるような8点に配置した。ノズル密度は31.8個/m²であった。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は98.5%、ブタジエンの選択率は86.5%、ブタジエン収率は85.2%、出口ガス中の酸素濃度は0.7体積%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したところ、1-ブテンの転化率は98.5%、ブタジエンの選択率は86.4%、ブタジエン収率は85.1%、出口ガス中の酸素濃度は0.7体積%、触媒の炭素量は0.1質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は98.4%、ブタジエンの選択率は86.3%、ブタジエン収率は84.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.7容量%、触媒の炭素量は0.1質量%で安定に運転を継続することができた。

[0070] (比較例2)

実施例1において、1-ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから75mm上部の位置にすること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は99.3%、ブタジエンの選択率は88.0%、ブタジエン収率は87.3%、出口ガス中の酸素濃度は0.4容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は98.9%、ブタジエンの選択率は87.3%、ブタジエン収率は86.3%、出口ガス中の酸素濃度は0.4容量%、触媒の炭素量は2.1質量%に増加した。更に、ガスの組成(モル比)を1-ブテン/空気/窒素=1/5.6/バランスに変更して運転を継続したが、3日後には1-ブテンの転化率は99.2%、ブタジエンの選択率は86.3%、ブタジエン収率は85.6%、出口ガス中の酸素濃度は0.4容量%、触媒の炭素量は3.2質量%に増加したため、安定運転が困難と判断し、反応を停止した。

[0071] (実施例5)

実施例1において、1-ブテンの供給ノズルを13個にすること以外は同

じ条件で反応を行った。なお、上記13個のノズルについては、1個を中心部に配置した。また、残り12個のうち6個については、上記中心から0°から150mmの位置であると共に60°間隔となるような6点に配置した。さらに、残りの6個については、上記中心から200mmの位置であると共に30°から60°間隔となるような6点に配置した。ノズル密度は46.0個/m²であった。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は99.0%、ブタジエンの選択率は87.1%、ブタジエン収率は86.2%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は99.0%、ブタジエンの選択率は87.0%、ブタジエン収率は86.1%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.5質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は98.9%、ブタジエンの選択率は86.9%、ブタジエン収率は85.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.5質量%で安定に運転を継続することができた。

[0072] (実施例6)

実施例1において、1-ブテンの供給ノズル及び酸素含有ガスの供給ノズルを4個にすること以外は同じ条件で反応を行った。なお、上記4個のノズルについては、中心から175mmの位置であると共に90°間隔となるような4点に配置した。ノズル密度は14.2個/m²であった。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は98.8%、ブタジエンの選択率は87.1%、ブタジエン収率は86.1%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は98.7%、ブタジエンの選択率は87.0%、ブタジエン収率は85.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.5質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は98.7%、ブタジエンの選択率は87.0%、ブタジエン収率は85.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素

量は0.5質量%で、安定に運転を継続することができた。

[0073] (実施例7)

実施例1において、1-ブテンの供給ノズル及び酸素含有ガスの供給ノズルを3個にすること以外は同じ条件で反応を行った。なお、上記3個のノズルについては、中心から175mmの位置であると共に120°間隔となるような3点に配置した。ノズル密度は10.6個/m²であった。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は98.0%、ブタジエンの選択率は86.5%、ブタジエン収率は84.8%、出口ガス中の酸素濃度は0.7容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は97.8%、ブタジエンの選択率は86.5%、ブタジエン収率は84.6%、出口ガス中の酸素濃度は0.7容量%、触媒の炭素量は0.5質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は97.7%、ブタジエンの選択率は86.3%、ブタジエン収率は84.3%、出口ガス中の酸素濃度は0.7容量%、触媒の炭素量は0.5質量%で、安定に運転を継続することができた。

[0074] (実施例8)

実施例1において、1-ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから100mm上部の位置に、供給するガスの組成(モル比)は1-ブテン/空気/水/窒素=1/5.4/2/バランスで1-ブテン濃度は6体積%にすること以外は同じ条件で反応を行った。なお、水は酸素含有ガスに同伴させて供給した。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は99.2%、ブタジエンの選択率は88.2%、ブタジエン収率は87.5%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は99.2%、ブタジエンの選択率は88.1%、ブタジエン収率は87.4%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.2質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は99.1%、ブタジエンの選択率は88.0%、ブタジエン収率は87.2%、出口ガス中の酸素濃度は0

． 5 容量%、触媒の炭素量は 0． 2 質量%で安定に運転を継続することができた。

[0075] (実施例 9)

実施例 2 において、触媒量を 700 kg に、接触時間を 3． 9 (sec · g / cc)、供給するガスの組成 (モル比) は 1-ブテン / 空気 / 水 / 窒素 = 1 / 5． 8 / 2 / バランスで 1-ブテン濃度は 10 体積%にすること以外は同じ条件で反応を行った。尚、水は酸素含有ガスに同伴させて供給した。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 98． 4 %、ブタジエンの選択率は 84． 4 %、ブタジエン収率は 83． 0 %、出口ガス中の酸素濃度は 0． 5 容量%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、1-ブテンの転化率は 98． 2 %、ブタジエンの選択率は 84． 3 %、ブタジエン収率は 82． 8 %、出口ガス中の酸素濃度は 0． 5 容量%、触媒の炭素量は 0． 5 質量%であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 98． 0 %、ブタジエンの選択率は 84． 3 %、ブタジエン収率は 82． 6 %、出口ガス中の酸素濃度は 0． 5 容量%、触媒の炭素量は 0． 5 質量%で安定に運転を継続することができた。

[0076] (実施例 10)

実施例 2 において、触媒量を 700 kg に、接触時間を 4． 1 (sec · g / cc) に、1-ブテンの代わりに 1-ブテン 42 重量%、2-ブテン 30 重量%、イソブテン 1 重量%、n-ブタン 20 重量%、イソブタン 5 重量%を含むラフィネート-2 を供給し、ガスの組成 (モル比) は n-ブテン (1-ブテン及び 2-ブテン) / 空気 / 窒素 = 1 / 5． 4 / バランスに、n-ブテンの濃度を 8 体積%にすること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から 10 時間後の n-ブテンの転化率は 92． 1 %、ブタジエンの選択率は 82． 2 %、ブタジエン収率は 75． 7 %、出口ガス中の酸素濃度は 0． 5 容量%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、n-ブテンの転化率は 92． 0 %、ブタジエンの選択率は 82． 1 %、ブタジエン収率は 75． 5 %、出口ガス中の酸素濃度は 0． 5 容量%

、触媒の炭素量は0.2質量%であった。更に10日間の運転を継続したが、*n*-ブテンの転化率は91.9%、ブタジエンの選択率は82.0%、ブタジエン収率は75.4%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.2質量%で、安定に運転を継続することができた。

[0077] (実施例11)

実施例1において、組成を $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.45}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{4.5}\text{Rb}_{0.12}\text{Ce}_{0.90}\text{O}_x$ で表される金属酸化物に、触媒全体に対して40重量%のシリカに担持した触媒を550℃で焼成すること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は98.5%、ブタジエンの選択率は88.5%、ブタジエン収率は87.2%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は98.5%、ブタジエンの選択率は88.4%、ブタジエン収率は87.1%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.4質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は98.4%、ブタジエンの選択率は88.3%、ブタジエン収率は86.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.5容量%、触媒の炭素量は0.4質量%で安定に運転を継続することができた。

[0078] (実施例12)

実施例1において、1-ブテン供給ノズルを上向きにすること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から10時間後の1-ブテンの転化率は97.0%、ブタジエンの選択率は86.5%、ブタジエン収率は83.9%、出口ガス中の酸素濃度は0.6容量%、触媒の炭素量は0質量%であった。この条件で運転を20日間継続したが、1-ブテンの転化率は96.8%、ブタジエンの選択率は86.6%、ブタジエン収率は83.8%、出口ガス中の酸素濃度は0.6容量%、触媒の炭素量は0.5質量%であった。更に、10日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は96.7%、ブタジエンの選択率は86.5%、ブタジエン収率は83.6%、出口ガス中の酸素濃度は0.6容量%、触媒の炭素量は0.5質量%で安定に運転を継続す

ることができた。

[0079] (実施例 13)

実施例 2 において、酸素及び窒素からなる酸素含有ガスの 70 容量%を反応器の底部から、残りの 30 容量%を 1-ブテン供給ノズルに上向きに対向させて 150 mm 下の位置から供給すること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 98.8%、ブタジエンの選択率は 86.1%、ブタジエン収率は 85.1%、出口ガス中の酸素濃度は 0.3 容量%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.9%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.5 質量%であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 85.9%、ブタジエン収率は 84.8%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.5 質量%で安定に運転を継続することができた。

[0080] (実施例 14)

実施例 2 において、1-ブテンに同量の窒素を混合したガスを反応器に供給すること以外は同じ条件で反応を行った。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.9%、出口ガス中の酸素濃度は 0.3 容量%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、1-ブテンの転化率は 98.8%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 85.0%、出口ガス中の酸素濃度は 0.3 容量%、触媒の炭素量は 0.2 質量%であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.9%、出口ガス中の酸素濃度は 0.3 容量%、触媒の炭素量は 0.2 質量%で安定に運転を継続することができた。

[0081] (実施例 15)

実施例 2 において、酸素含有ガス供給ノズルから 1000 mm 及び 150

0 mm 上部の位置に、直径 3 mm の金網（SUS304 製）で、目開き（b、b'）が 30 mm の網目構造体を設置したこと以外は同じ条件で反応を行った。なお、上記網目構造体の開口比は 83% であった。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 98.9%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 85.1%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0 質量% であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、1-ブテンの転化率は 98.8%、ブタジエンの選択率は 85.9%、ブタジエン収率は 84.9%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.4 質量% であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 85.8%、ブタジエン収率は 84.7%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.4 質量% で安定に運転を継続することができた。

[0082]（実施例 16）

実施例 15 において、直径 3 mm の金網で、目開き（b、b'）が 70 mm の網目構造体とした以外は同じ条件で反応を行った。なお、上記網目構造体の開口比は 92% であった。反応開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 98.7%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.8%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0 質量% であった。この条件で運転を 20 日間継続したが、1-ブテンの転化率は 98.6%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.8%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.3 質量% であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 98.5%、ブタジエンの選択率は 86.0%、ブタジエン収率は 84.7%、出口ガス中の酸素濃度は 0.4 容量%、触媒の炭素量は 0.3 質量% で安定に運転を継続することができた。

[0083]（実施例 17）

実施例 2 において、触媒量を 350 kg、触媒層の温度は 365℃、希薄層温度は 355℃、供給するガスの組成（モル比）を 1-ブテン：空気：窒

素 = 1 / 4. 8 / バランスにしたこと以外は実施例 2 と同じ条件で反応を行った。このとき、接触時間は 1. 9 (g · s e c / c c) となった。反応開始から 1 0 時間後の 1 - ブテンの転化率は 9 9. 0 %、ブタジエン選択率は 8 8. 8 %、ブタジエン収率は 8 7. 9 %、出口ガス中の酸素濃度は 0. 4 体積%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 2 0 日間継続したところ、1 - ブテンの転化率は 9 8. 9 %、ブタジエン選択率は 8 8. 7 %、ブタジエン収率は 8 7. 7 %、出口ガス中の酸素濃度は 0. 4 体積%、触媒の炭素量は 0. 2 質量%であった。更に、1 0 日間の運転を継続したが、1 - ブテンの転化率は 9 8. 8 %、ブタジエン選択率は 8 8. 7 %、ブタジエン収率は 8 7. 6 %、出口ガス中の酸素濃度は 0. 4 体積%、触媒の炭素量は 0. 2 質量%で、安定に運転を継続することができた。

[0084] (実施例 1 8)

実施例 1 において、1 - ブテンの供給ノズル及び酸素含有ガスの供給ノズルを 2 個にする以外は同じ条件で反応を行った。なお、上記 2 個のノズルについては、中心から 1 7 5 m m の位置であると共に 1 8 0 ° 間隔となるような 2 点に配置した。ノズル密度は 7. 1 個 / m² であった。反応開始から 1 0 時間後の 1 - ブテンの転化率は 9 5. 3 %、ブタジエン選択率は 8 4. 0 %、ブタジエン収率は 8 0. 1 %、出口ガス中の酸素濃度は 0. 7 体積%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 2 0 日間継続したところ、1 - ブテンの転化率は 9 5. 2 %、ブタジエン選択率は 8 4. 0 %、ブタジエン収率は 8 0. 0 %、出口ガス中の酸素濃度は 0. 7 体積%、触媒の炭素量は 0. 2 質量%であった。

[0085] (実施例 1 9)

実施例 2 において、1 - ブテンの供給を、酸素含有ガス供給ノズルから 1 4 0 0 m m 上部の位置に、触媒量を 7 0 0 k g、接触時間を 3. 9 (s e c · g / c c)、触媒層の温度を 3 6 5 ° C、希薄層温度を 3 6 0 ° C、供給するガスの組成 (モル比) を 1 - ブテン : 空気 = 1 / 5. 8、1 - ブテン濃度は 1 4. 7 体積%にしたこと以外は実施例 2 と同じ条件で反応を行った。反応

開始から 10 時間後の 1-ブテンの転化率は 97.0%、ブタジエン選択率は 81.5%、ブタジエン収率は 77.5%、出口ガス中の酸素濃度は 1.5 体積%、触媒の炭素量は 0 質量%であった。この条件で運転を 20 日間継続したところ、1-ブテンの転化率は 96.8%、ブタジエン選択率は 81.3%、ブタジエン収率は 78.7%、出口ガス中の酸素濃度は 1.5 体積%、触媒の炭素量は 0.7 質量%であった。更に、10 日間の運転を継続したが、1-ブテンの転化率は 96.7%、ブタジエン選択率は 81.2%、ブタジエン収率は 78.5%、出口ガス中の酸素濃度は 1.5 体積%、触媒の炭素量は 0.7 質量%で、安定に運転を継続することができた。

[0086] 本出願は、2012 年 10 月 17 日出願の日本特許出願（特願 2012-230223 号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、触媒に付着する炭素を抑制することができ、炭素数 4 以上のモノオレフィンから対応する共役ジオレフィンを安定に製造することができる。

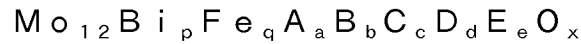
符号の説明

- [0088]
- 1 A、1 B、1 B'、1 C、1 D 流動層反応器
 - 2 炭素数 4 以上のモノオレフィン
 - 3 酸素含有ガス
 - 4 反応生成ガス
 - 5 網目構造体
 - 6 モリブデンを含有する酸化物触媒

請求の範囲

- [請求項1] モリブデンを含有する酸化物触媒を内部に有する流動層反応器内に、炭素数4以上のモノオレフィンと酸素含有ガスとを供給し、当該酸化物触媒、炭素数4以上のモノオレフィン及び酸素含有ガスを接触させて共役ジオレフィンを製造する工程を備え、
- 前記炭素数4以上のモノオレフィンが、 n 箇所（ $n = 1, 2, \dots, n$ ）に設置されたモノオレフィン供給ノズルから供給され、
- 前記酸素含有ガス全量のうち少なくとも50%以上が、前記流動層反応器の底部に位置する酸素含有ガス供給ノズルから供給され、
- 前記酸素含有ガス供給ノズルとの距離を $a_1, a_2, \dots, a_n$ とするモノオレフィン供給ノズルが、それぞれ $b_1, b_2, \dots, b_n$ （ $b_1 + b_2 + \dots + b_n = 1$ ）の比率で前記炭素数4以上のモノオレフィンを供給し、
- 下記式で表され、かつ、前記距離と前記比率とから得られる相加平均値が、100mm以上である、共役ジオレフィンの製造方法。
- 相加平均値 $= a_1 * b_1 + a_2 * b_2 + \dots + a_n * b_n$
- [請求項2] 前記モノオレフィン供給ノズルの単位面積当たりの個数が、10個/m²以上である、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] 開口比が60%以上の網目構造体が、前記モノオレフィン供給ノズルの位置より上部に配置される、請求項1又は2に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項4] 前記炭素数4以上のモノオレフィンの供給が、1段で行われる、請求項1～3のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項5] 前記相加平均値が、100mm以上3000mm以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。
- [請求項6] 前記炭素数4以上のモノオレフィンが、 n -ブテン又はイソペンテンである、請求項1～5のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。

[請求項7] 前記酸化物が、下記実験式で表され、前記担体がシリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニアからなる群から選択される1種以上である、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。



(上記実験式中、Aはニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bはアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、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選ばれる少なくとも1種の元素であり、Dは少なくとも1種の希土類元素であり、Eはクロム、インジウム及びガリウムから選ばれる少なくとも1種の元素であり、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、 $0.1 \leq p \leq 5$ 、 $0.5 \leq q \leq 8$ 、 $0 \leq a \leq 10$ 、 $0.02 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 及び $0 \leq e \leq 5$ を満たし、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。)

[請求項8] 前記炭素数4以上のモノオレフィンと、窒素、水蒸気及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスとが、前記モノオレフィン供給ノズルから供給される、請求項1～7のいずれか1項に記載の共役ジオレフィンの製造方法。