

明 細 書

発明の名称： 1, 3-ブタジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、1, 3-ブタジエンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、1, 3-ブタジエン（以下、「ブタジエン」ともいう）を製造する方法として、ナフサのクラッキングにより得られた炭素数4の留分（以下、「C4留分」ともいう）からブタジエン以外の成分を蒸留によって分離する方法が採用されている。ブタジエンは合成ゴム等の原料として需要が増加しているが、エチレンの製法がナフサのクラッキングからエタンの熱分解による方法に移行している等の事情により、C4留分の供給量が減少しており、C4留分を原料としないブタジエンの製造が求められている。

[0003] そこで、ブタジエンの製造方法として、n-ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを分離する方法が注目されている。この方法では、生成ガス中にブタジエン以外の不純物が含まれているため、溶媒を用いて不純物を分離する必要がある。例えば、生成ガス中に高濃度で含まれる非凝縮ガスとブタジエン及び他の炭素数4の炭化水素とを分離するため、沸点が110℃～190℃の炭化水素吸収溶媒を用いる方法（特開昭60-193931号公報参照）や、生成ガスからブタジエン及びその他の炭素数4を主とする炭化水素を回収すべく、沸点が110℃～210℃の吸収溶媒を用いる方法（特開2012-082153号公報参照）が提案されている。しかしながら、これらの溶媒は比較的沸点が高く、このような高沸点溶媒を用いた場合、溶媒に吸収させた成分と溶媒とを分離する際のエネルギーが多量に必要となる等の不都合がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭60-193931号公報

特許文献2：特開2012-082153号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、 n -ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを製造する際のエネルギー消費量を低減することができるブタジエンの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、
- 金属酸化物触媒の存在下、 n -ブテンを含む原料ガスと分子状酸素含有ガスとの酸化脱水素反応により1, 3-ブタジエンを含む生成ガスを得る工程、
- 上記生成ガスを冷却する工程、及び
- 吸収溶媒への選択的吸収により上記冷却生成ガスを分子状酸素及び不活性ガス類とその他のガスとに粗分離する工程
- を有し、
- 上記生成ガス中の N_2 濃度が35体積%以上90体積%以下、 H_2O 濃度が5体積%以上60体積%以下、1, 3-ブタジエン濃度が2体積%以上15体積%以下であり、
- 上記吸収溶媒がアセトニトリルを主成分として含む
- 1, 3-ブタジエンの製造方法である。
- [0007] 当該ブタジエンの製造方法によれば、上記生成ガス中の各成分の濃度が上記範囲であることに加えて、吸収溶媒として沸点の比較的低いアセトニトリルを主成分として含むものを用いることで、 n -ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを製造する際のエネルギー消費量を低減することができる。
- [0008] 上記冷却生成ガス中の N_2 濃度は60体積%以上94体積%以下、 H_2O 濃度は1体積%以上30体積%以下、1, 3-ブタジエン濃度は2体積%以上

15体積%以下であることが好ましい。上記冷却生成ガス中の各成分の濃度を上記範囲とすることで、*n*-ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを製造する際のエネルギー消費量をより低減することができる。

[0009] 上記吸収溶媒におけるアセトニトリルの含有量としては、55質量%以上90質量%以下が好ましい。このようにアセトニトリルの含有量を上記範囲とすることで、吸収溶媒に吸収させた成分と溶媒とを分離する際のエネルギー消費量を、効果的に低減することができる。

[0010] 上記吸収溶媒は、水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。上記吸収溶媒が水をさらに含有することで吸収溶媒の選択性を高めることができるが、水の含有量が高くなりすぎると、吸収溶媒中のアセトニトリルに炭化水素類が溶解しきれなくなり二相に分離してしまう。そこで、上記吸収溶媒が水に加えてアルコールをさらに含有することで、水の含有量を高くしてもアセトニトリルへの炭化水素類（その他のガス）の溶解性が低下せず、吸収溶媒中の水の含有量を高めることができる。ここで、「選択性」とは、炭化水素類相互間の選択性をいう。

[0011] 上記吸収溶媒における水の含有量としては、5質量%以上35質量%以下が好ましい。このように水の含有量を上記範囲とすることで、上記吸収溶媒の選択性をより高めることができる。

[0012] 上記吸収溶媒におけるアルコールの含有量としては、5質量%以上30質量%以下が好ましい。このようにアルコールの含有量を上記範囲とすることで、水の含有量を高くしてもアセトニトリルへの炭化水素類（その他のガス）の溶解性が低下せず、吸収溶媒中の水の含有量を効果的に高めることができる。

[0013] 上記アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコールが好ましい。上記アルコールとしてメチルアルコール又はエチルアルコールを用いることで、水の含有量を高くしてもアセトニトリルへの炭化水素類（その他のガス）の溶解性が低下せず、吸収溶媒中の水の含有量を効果的に高めること

ができる。

[0014] 上記粗分離工程において供給される吸収溶媒の量は n -ブテン及び 1, 3-ブタジエンの合計量に対し 5 質量倍以上 100 質量倍以下であり、かつ、この吸収溶媒の温度は 0°C 以上 40°C 以下であることが好ましい。上記吸収溶媒の量及び温度を上記範囲とすることで、 n -ブテン及び 1, 3-ブタジエンを効率的に吸収溶媒に吸収させることができる。

[0015] 当該ブタジエンの製造方法は、

上記粗分離工程を経て得られるその他のガスを抽出溶媒への選択的吸収により 1, 3-ブタジエンと未反応の n -ブテン及びブタン類とに分離する工程

をさらに有することが好ましい。この工程を有することで、より高純度のブタジエンを得ることができる。

[0016] 上記抽出溶媒として上記吸収溶媒を用いることが好ましい。上記抽出溶媒が、上記粗分離工程における吸収溶媒について記載の範囲において同等であることで比較的簡単なプロセスで効率的にブタジエンを製造することができる。

[0017] 当該ブタジエンの製造方法は、

上記粗分離工程又は分離工程で吸収溶媒又は抽出溶媒に吸収されないガスを水で洗浄し、このガスに混合する吸収溶媒又は抽出溶媒を回収する工程をさらに有することが好ましい。これにより、吸収溶媒又は抽出溶媒の効率的な利用が可能となる。

発明の効果

[0018] 以上説明したように、本発明のブタジエンの製造方法によれば、 n -ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを製造する際のエネルギー消費量を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の第1実施形態に係るブタジエンの製造方法を示すフロー図である。

[図2]本発明の第2実施形態に係るブタジエンの製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、適宜図面を参照しつつ本発明のブタジエンの製造方法の実施の形態について詳説する。

[0021] 本発明のブタジエンの製造方法は、

金属酸化物触媒（以下、単に「触媒」ともいう）の存在下、*n*-ブテンを含む原料ガスと分子状酸素含有ガスとの酸化脱水素反応により1, 3-ブタジエンを含む生成ガスを得る工程（以下、「反応工程」ともいう）、

上記生成ガスを冷却する工程（以下「冷却工程」ともいう）、及び
吸収溶媒への選択的吸収により上記冷却生成ガスを分子状酸素及び不活性ガス類とその他のガスとに粗分離する工程（以下、「粗分離工程」ともいう）

を有し、

上記生成ガス中の N_2 濃度が35体積%以上90体積%以下、 H_2O 濃度が5体積%以上60体積%以下、1, 3-ブタジエン濃度が2体積%以上15体積%以下であり、

上記吸収溶媒がアセトニトリルを主成分として含む。

[0022] <第1実施形態>

本発明の第1実施形態のブタジエンの製造方法を、図1を用いて説明する。本実施形態のブタジエンの製造方法は、反応工程、冷却工程、粗分離工程及び脱溶工程を有する。以下、各工程を詳述する。

[0023] <反応工程>

本工程では、金属酸化物触媒の存在下、*n*-ブテンを含む原料ガス（以下、「原料ガス」ともいう）と分子状酸素含有ガスとの酸化脱水素反応により1, 3-ブタジエンを含む生成ガスを得る。まず、原料ガスと共に、分子状酸素含有ガスとしての空気、必要に応じて不活性ガス（イナートガス）及び水（水蒸気）を予熱器（図示せず）で200℃～300℃程度に加熱した後

、これらを図 1 に示すように配管 100 より金属酸化物触媒が充填された反応器 1 に供給する。原料ガス、不活性ガス、空気、及び水（水蒸気）は反応器 1 に直接別々の配管から供給してもよいが、予め均一に混合した状態で反応器 1 に供給するのが好ましい。これは、反応器 1 内で不均一な混合ガスが部分的に爆鳴気を形成する事態を防ぐことが出来る等の理由による。

[0024] （分子状酸素含有ガス）

分子状酸素含有ガスは、通常、分子状酸素を 10 体積%以上含むガスであり、分子状酸素を 15 体積%以上含むことが好ましく、分子状酸素を 20 体積%以上含むことがより好ましい。分子状酸素含有ガスとしては、空気が好ましい。また、分子状酸素含有ガスは、本発明の効果を阻害しない範囲で、窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、CO、CO₂、水等の任意の不純物を含んでいても良い。この不純物の量は、窒素の場合、通常 90 体積%以下であり、85 体積%以下が好ましく、80 体積%以下がより好ましい。窒素以外の成分の量は、通常 10 体積%以下であり、1 体積%以下が好ましい。この不純物の量が多すぎると、反応に必要な酸素を供給するのが難しくなる傾向にある。

[0025] （不活性ガス（イナートガス））

不活性ガス（イナートガス）は、n-ブテンを含む原料ガス及び分子状酸素含有ガスと共に反応器 1 に供給されることが好ましい。この不活性ガスを加えることで、上記混合ガスが反応器 1 中において、爆鳴気を形成しないようにブテン等の可燃性ガスと酸素の濃度を調整することができる。上記不活性ガスとしては窒素、アルゴン、CO₂等が挙げられ、これらの中でも、経済的観点から窒素が好ましい。

[0026] （水（水蒸気））

反応器 1 には、水（水蒸気）が供給されることが好ましい。水（水蒸気）は、上記不活性ガスと同様に原料ガスと酸素の濃度を調整することができ、また金属酸化物触媒のコーキングを低減することができる。

[0027] （原料ガス）

原料ガスは、1, 3-ブタジエンの原料を、気化器（図1で図示せず）でガス化したガス状物をいう。上記原料は炭素数4のモノオレフィンであるn-ブテンである。n-ブテンとしては、例えばナフサ分解で副生するC₄留分からブタジエン及びi-ブテンを分離して得られるn-ブテン（1-ブテン及び2-ブテン）を主成分とする留分（ラフィネート2）や、n-ブタンの脱水素又は酸化脱水素反応により生成するブテン留分を使用することができる。また、エチレンの2量化により得られる高純度の1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン又はこれらの混合物を含有するガスを使用することもできる。さらには、石油精製プラントなどで原油を蒸留した際に得られる重油留分を、流動層状態で粉末状の固体触媒を使って分解し、低沸点の炭化水素に変換する流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking）から得られる炭素原子数4の炭化水素類を多く含むガス（以下、FCC-C₄と略記することがある）をそのまま原料ガスとする、又はFCC-C₄からリンなどの不純物を除去したものを原料ガスとして使用することもできる。上記原料ガスにおけるn-ブテンの濃度は通常40体積%以上であり、60体積%以上が好ましく、75体積%以上がより好ましく、99体積%以上が特に好ましい。

[0028] また、上記原料ガスは、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意の不純物を含んでいてもよい。この不純物としては、具体的には、i-ブテン等の分岐型モノオレフィン；プロパン、n-ブタン、i-ブタン等の飽和炭化水素等が挙げられる。また、上記原料ガスは、不純物として反応の目的物である1, 3-ブタジエンが含まれていてもよい。これらの不純物の量は、通常、原料ガス全量に対し60体積%以下であり、40体積%以下が好ましく、25体積%以下がより好ましく、1体積%以下が特に好ましい。この量が多すぎると、主原料である1-ブテンや2-ブテンの濃度が低下して反応が遅くなったり、副生物が増える傾向にある。

[0029] （混合ガスの組成）

上記混合ガス中のn-ブテンの濃度は、ブタジエンの生産性の観点で、2

体積%以上が好ましく、金属酸化物触媒への負荷を抑える観点で30体積%以下が好ましい。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。上記混合ガスの組成としては、原料ガス100体積部に対し、 O_2 が50～120体積部、 N_2 が400～1,000体積部、 H_2O が0～900体積部が好ましく、 O_2 が70～110体積部、 N_2 が500～800体積部、 H_2O が100～300体積部がより好ましい。原料ガスに対する O_2 の比率がこの範囲を逸脱すると、反応温度を調整しても、反応器1出口における O_2 濃度を調整しづらくなる傾向がある。また、 N_2 や H_2O の比率が大きくなるほど、原料ガスが薄くなるので効率が悪くなる傾向があり、一方、比率が小さくなるほど、混合ガスが爆発組成に入ったり、除熱が困難になる傾向がある。

[0030] (混合ガスの爆発範囲)

上記混合ガスは、酸素と可燃性の原料ガスとの混合物であることから、爆発範囲に入らないように各々のガス（原料ガス、空気、及び必要に応じて不活性ガスと水（水蒸気））を供給する配管に設置された流量計（図示せず）にて、流量を監視しながら、反応器1入口の組成制御を行い、上述した混合ガス組成に調整される。

[0031] なお、ここでいう爆発範囲とは、混合ガスが何らかの着火源の存在下で着火するような組成を持つ範囲のことである。原料ガスの濃度がある値より低いと着火源が存在しても着火しないことが知られており、この濃度を爆発下限界という。また原料ガスの濃度がある値より高いとやはり着火源が存在しても着火しないことが知られており、この濃度を爆発上限界という。各々の値は酸素濃度に依存しており、一般に酸素濃度が低いほど両者の値が近づき、酸素濃度がある値になったとき両者が一致する。このときの酸素濃度を限界酸素濃度と言い、酸素濃度がこれより低ければ原料ガスの濃度によらず混合ガスは着火しない。

[0032] 本工程の酸化脱水素反応を開始するときは、最初に反応器1に供給する分子状酸素含有ガス、不活性ガス及び水蒸気の量を調整して、反応器1入口の

酸素濃度が限界酸素濃度以下になるようにしてから原料ガスの供給を開始し、次いで、原料ガス濃度が爆発上限界よりも濃くなるように原料ガス及び空気等の分子状酸素含有ガスの供給量を増やしていくとよい。

[0033] 原料ガスと分子状酸素含有ガスの供給量を増やしていくときに、水蒸気の供給量を減らすことにより、混合ガスの供給量を一定となるようにしてもよい。このようにすると、配管や反応器 1 におけるガス滞留時間が一定に保たれ、圧力の変動を抑えることができる。

[0034] [酸化脱水素反応の条件]

上記反応器 1 には、後述する金属酸化物触媒が充填されており、この触媒下で、上記原料ガスが酸素と反応し、1, 3-ブタジエンを含むガスが生成する。

[0035] この酸化脱水素反応において、生成ガス中にアクロレイン、アクリル酸、メタクロレイン、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等の炭素原子数 3～4 の不飽和カルボニル化合物が発生し得る。この不飽和カルボニル化合物の濃度が高いと、後述する粗分離工程で循環する吸収溶媒及び抽出蒸留工程で循環する抽出溶媒に、この不飽和カルボニル化合物が溶解して蓄積していき、不純物の生成を誘発させやすくなる。

[0036] 上記不飽和カルボニル化合物濃度を一定の範囲内とする条件としては、酸化脱水素反応時における反応温度を調整する方法が挙げられる。この酸化脱水素反応は発熱反応であり、反応により温度が上昇する。反応温度の下限としては通常 300℃であり、320℃が好ましい。一方、反応温度の上限としては、通常 400℃であり、380℃が好ましい。反応温度を上記範囲内とすることにより、触媒のコーキングを抑制することができると共に、上記炭素原子数 3～4 の不飽和カルボニル化合物濃度を、一定範囲内とすることが可能となる。反応温度が 300℃未満だと、n-ブテンの転化率が低下するおそれがある。一方、反応温度が 400℃より高いと、上記炭素原子数 3～4 の不飽和カルボニル化合物濃度が高くなり、吸収溶媒や抽出溶媒における不純物が蓄積や、触媒のコーキングが生じる傾向がある。

[0037] なお、反応器 1 は、例えば熱媒体（ジベンジルトルエンや亜硝酸塩など）による除熱を行うことにより、適宜冷却して、触媒層の温度を一定に制御することが好ましい。

[0038] 反応器 1 の圧力としては、特に限定されないが、下限としては、通常 0 MPa G であり、0.02 MPa G が好ましく、0.05 MPa G がより好ましい。一方、上限としては 0.5 MPa G が好ましく、0.3 MPa G がより好ましい。

[0039] 上記酸化脱水素反応における気体時空間速度（GHSV）としては、500 hr⁻¹ 以上 5,000 hr⁻¹ 以下が好ましく、800 hr⁻¹ 以上 3,000 hr⁻¹ 以下がより好ましく、1000 hr⁻¹ 以上 2,500 hr⁻¹ 以下がさらに好ましい。このような気体時空間速度とすることで、効率的な反応を進めることができる。気体時空間速度（GHSV）は、下記式により求められる。

$$\text{GHSV} [\text{hr}^{-1}] = \text{ガス流量} [\text{Nm}^3/\text{hr}] \div \text{触媒層体積} [\text{m}^3]$$

上記式中、「触媒層体積」とは、空隙を含む全体の体積（見かけ体積）をいう。

[0040] [生成ガス中の各成分の濃度]

上記酸化脱水素反応により生じた生成ガス中の N₂ 濃度は 35 体積% 以上 90 体積% 以下であり、H₂O 濃度は 5 体積% 以上 60 体積% 以下であり、ブタジエンの濃度は 2 体積% 以上 15 体積% 以下である。生成ガス中の各成分の濃度を上記範囲とすることで、ブタジエン精製工程の効率を向上させ、かつ、精製工程で起こるブタジエンの副反応を抑制することができ、これにより、ブタジエンを製造する際のエネルギー消費量を低減することができる。生成ガス中の N₂ 濃度としては 45 体積% 以上 80 体積% 以下が好ましく、H₂O 濃度としては 8 体積% 以上 40 体積% 以下が好ましく、n-ブテン濃度としては 0 体積% 以上 2 体積% 以下が好ましく、ブタジエン濃度としては 3 体積% 以上 10 体積% 以下が好ましい。

[0041] （金属酸化物触媒）

次に、本工程で用いられる金属酸化物触媒について説明する。上記触媒は、原料ガスの酸化脱水素触媒として機能するものであれば特に限定されず、公知のものを用いることができるが、例えばモリブデン（Mo）、ビスマス（Bi）、及び鉄（Fe）を少なくとも有する金属酸化物を含有するものが挙げられる。上記金属酸化物としては、下記式（1）で表される複合金属酸化物が好ましい。

[0042]
$$\text{Mo (a) Bi (b) Fe (c) X (d) Y (e) Z (f) O (g) \cdots (1)}$$

[0043] なお、式（1）中、XはNi及びCoの中から選ばれる少なくとも1種以上の元素を表す。YはLi、Na、K、Rb、Cs、及びTlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。ZはMg、Ca、Ce、Zn、Cr、Sb、As、B、P、及びW、からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、e、f、gは各元素の原子比率を表わし、 $a = 1 \sim 2$ のとき、 $b = 0.1 \sim 8$ 、 $c = 0.1 \sim 20$ 、 $d = 0 \sim 20$ 、 $e = 0 \sim 4$ 、 $f = 0 \sim 2$ であり、gは上記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子数である

[0044] 上記金属酸化物触媒は、分子状酸素を用いて、酸化的に脱水素してブタジエンを製造する方法において、高活性かつ高選択性であり、さらに寿命安定性に優れている。

[0045] 触媒の調製法としては、特に限定されず各元素の原料物質を用いた蒸発乾固法、スプレードライ法、酸化物混合法等の公知の方法を採用することができる。上記各元素の原料物質としては、特に限定されず、例えば成分元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、水酸化物、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、水素酸、アルコキシド等が挙げられる。上記触媒を不活性な担体に担持させて使用してもよく、担体種としてはシリカ、アルミナ、シリコンカーバイド等が挙げられる。

[0046] <冷却工程>

本工程では、反応器1からの生成ガスを冷却する。この冷却工程は、急冷

塔 2 による冷却と熱交換器 3 による冷却とを含む。

[0047] (急冷塔 2)

反応器 1 からの生成ガスは、配管 101 より急冷塔 2 に送給される。この急冷塔 2 上部からは、配管 102 より冷却溶媒が導入され、この冷却溶媒と上記送給された生成ガスとを向流接触させる。そして、この向流接触で生成ガスを 30℃～99℃程度に冷却する。冷却溶媒としては、水、アルカリ水溶液が挙げられる。冷却した溶媒は、配管 103 より排出される。導入する冷却溶媒の温度は、反応生成ガスの冷却温度に依存するが、通常は 10℃～90℃であり、20℃～70℃が好ましく、20℃～40℃がより好ましい。

[0048] 急冷塔 2 内の圧力は、特に限定されないが、通常 0 MPa G～0.5 MPa G であり、0 MPa G～0.2 MPa G が好ましい。急冷塔 2 内の温度は、通常 0℃～100℃であり、20℃～80℃が好ましい。

[0049] 急冷塔 2 出口における生成ガス中の各成分の濃度としては、N₂ は 30 体積%以上 80 体積%以下が好ましく、40 体積%以上 70 体積%以下がより好ましい。H₂O は、5 体積%以上 60 体積%以下が好ましく、10 体積%以上 45 体積%以下がより好ましい。ブタジエンは、2 体積%以上 15 体積%以下が好ましく、3 体積%以上 10 体積%以下がより好ましい。

[0050] (熱交換器 3)

急冷塔 2 で冷却された生成ガスは急冷塔 2 の塔頂から流出され、配管 104 より熱交換器 3 を経て室温 (10℃～30℃) 程度に冷却され、冷却生成ガスを得る。

[0051] 熱交換器 3 出口における冷却生成ガスの各成分の濃度としては、N₂ は、60 体積%以上 94 体積%以下が好ましく、70 体積%以上 85 体積%以下がより好ましい。H₂O は、1 体積%以上 30 体積%以下が好ましく、1 体積%以上 3 体積%以下がより好ましい。ブタジエンは 2 体積%以上 15 体積%以下が好ましく、3 体積%以上 10 体積%以下がより好ましい。冷却生成ガスの各成分の濃度を上記範囲とすることで、冷却生成ガス中のブタジエン濃度

を上記範囲に制御でき、これにより、次工程で吸収溶媒への吸収効率を高めることができる。

[0052] <粗分離工程（吸収工程）>

本工程では、吸収溶媒への選択的吸収により上記冷却生成ガスを分子状酸素及び不活性ガス類とその他のガスとに粗分離する。ここで、「その他のガス」とは、少なくとも吸収溶媒に吸収されるブタジエン及び未反応の n -ブテンを含むガスをいう。

[0053] 上記冷却工程で得られる冷却生成ガスは、必要に応じて、圧縮機 4 による加圧や熱交換器 5 により冷却される。冷却生成ガスは、配管 105 から吸収塔 6 に送給される。吸収塔 6 の上部からは、熱交換器 112 を経て温度調節された吸収溶媒が配管 106 より導入され、この吸収溶媒と上記送給された冷却生成ガスとを向流接触させる。これにより、上記冷却生成ガス中のその他のガス（ブタジエン及び未反応の n -ブテンを含むガス）が吸収溶媒に吸収され、分子状酸素及び不活性ガス類とその他のガスは粗分離される。

[0054] 吸収塔 6 内の圧力としては、特に限定されないが、通常、0.1 MPa G ~ 1.5 MPa G であり、0.2 MPa G ~ 1.0 MPa G が好ましい。この圧力が大きいほど、吸収効率を高めることができ、小さいほど吸収塔 6 へのガス導入時の昇圧に要するエネルギーを削減できる。

[0055] また、吸収塔 6 内の温度は、特に限定されないが、通常 0℃ ~ 60℃ であり、10℃ ~ 50℃ が好ましい。この温度が高いほど、酸素や窒素等が溶媒に吸収されにくいというメリットがあり、低いほどブタジエン等の炭化水素の吸収効率が良くなるというメリットがある。

[0056] （吸収溶媒）

本工程で用いる吸収溶媒は、アセトニトリルを主成分として含む。ここで「主成分」とは、供給時の吸収溶媒におけるアセトニトリルの含有量が、50 質量%以上であることをいう。吸収溶媒が、沸点の比較的低いアセトニトリルを主成分として含むことで、後述の脱溶工程及び分離工程（抽出蒸留工程）において、この吸収溶媒に吸収させた成分と溶媒とを分離する際のエネ

ルギー消費量を低減することができる。上記吸収溶媒におけるアセトニトリルの含有量は、55質量%以上90質量%以下であることが好ましく、60質量%以上85質量%以下であることがより好ましい。比較的低沸点のアセトニトリルの含有量を上記範囲とすることで、吸収溶媒に吸収させた成分と溶媒とを分離する際のエネルギー消費量を、より効果的に低減することができる。

[0057] 上記吸収溶媒は、水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。上記吸収溶媒が水をさらに含有することで吸収溶媒の選択性を高めることができるが、水の含有量が高くなりすぎると、吸収溶媒中のアセトニトリルに炭化水素類が溶解しきれなくなり二相に分離してしまう。そこで、上記吸収溶媒が水に加えてアルコールをさらに含有することで、水の含有量を高くしてもアセトニトリルへの炭化水素類（その他のガス）の溶解性が低下せず吸収溶媒中の水の含有量を高めることができる。

[0058] 上記アルコールとしては、炭化水素類と水との親和性の観点から、例えば炭素数8以下のものが挙げられる。これらのうち、アセトニトリルと沸点が近似する炭素数5以下のアルコールが好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール等の脂肪族飽和アルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール等の脂肪族不飽和アルコール、シクロペンタノール等の脂環式アルコールがより好ましく、エチルアルコールが特に好ましい。

[0059] 上記吸収溶媒における水の含有量としては、5質量%以上35質量%以下が好ましく、10質量%以上25質量%以下がより好ましい。水の含有量を上記範囲とすることで、吸収溶媒の選択性を効果的に高めることができる。

[0060] 上記吸収溶媒におけるアルコールの含有量としては、5質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上15質量%以下がより好ましい。アルコ

ールの含有量を上記範囲とすることで、水の含有量を高くしてもアセトニトリルへの炭化水素類（その他のガス）の溶解性が低下せず、吸収溶媒中の水の含有量を高めることができる。

[0061] 上記吸収溶媒は、アセトニトリル、アルコール及び水以外のその他の溶媒を含んでいてもよい。

[0062] 粗分離工程での吸収溶媒の使用量は、特に制限はないが、反応器 1 から供給される生成ガス中のブタジエン及び未反応 n -ブテンの合計流量に対して、通常、1 質量倍以上 100 質量倍以下であり、5 質量倍以上 50 質量倍以下が好ましい。吸収溶媒の使用量を上記範囲とすることで、ブタジエン等の吸収効率を向上することができる。吸収溶媒の使用量が多すぎると、不経済となる傾向にあり、少なすぎると、ブタジエン等の吸収効率が低下する傾向にある。

[0063] 吸収溶媒の温度としては、通常 0°C 以上 60°C 以下であり、 0°C 以上 40°C 以下が好ましい。吸収溶媒の温度を上記範囲とすることで、ブタジエン等の炭化水素の吸収効率をより向上させることができる。従って、熱交換器 112 のような装置で温度を調節することが好ましい。

[0064] 吸収溶媒に吸収されなかった成分（分子状酸素及び不活性ガス類）は吸収塔 6 の塔頂から排出され、配管 107 より水洗塔 7 に送給される。この分子状酸素及び不活性ガス類は水洗塔 7 の配管 110 より供給される水で洗浄され、これにより分子状酸素及び不活性ガス類に混合する（同伴する）吸収溶媒が除去され、除去された吸収溶媒は配管 108 より回収される。洗浄された分子状酸素及び不活性ガス類は、配管 109 より反応工程に送り、循環使用してもよい。

[0065] 水洗塔 7 内の圧力としては、特に限定されないが、通常 0.05 MPa G ~ 1.5 MPa G であり、 0.05 MPa G ~ 1.0 MPa G が好ましい。水洗塔 7 内の温度としては、特に限定されないが、通常 0°C ~ 80°C であり、 10°C ~ 60°C が好ましい。

[0066] <脱溶工程>

本工程では、ブタジエンを含む吸収溶媒から溶媒を分離し、ブタジエンを含むガス流を得る。吸収塔 6 の底部から得られるブタジエンを含む吸収溶媒を、配管 1 1 1 より脱溶塔 8 に供給する。脱溶塔 8 において、蒸留分離を行い、塔頂よりブタジエンを含むガス流を得る。分離された溶媒は塔底より抜き出され、吸収塔 6 の吸収溶媒として循環使用されるが、一部を溶媒再生塔 9 に供給し、溶媒中の不純物を分離した後に吸収塔 6 に循環使用する。

[0067] 脱溶塔 8 内の圧力としては、特に限定されないが、通常 0.03 MPa G ~ 1.0 MPa G であり、0.2 MPa G ~ 0.6 MPa G が好ましい。

[0068] また、脱溶塔 8 の塔底温度としては、80℃~160℃が好ましく、100℃~140℃がより好ましい。本発明で用いる吸収溶媒が比較的低沸点のアセトニトリルを主成分として含むので、脱溶塔 8 内の温度を上記範囲のように比較的低くしても、吸収溶媒から溶媒とブタジエンを含むガス流とに分離することができ、エネルギー消費量を低減できる。

[0069] 溶媒再生塔 9 内の圧力としては、特に限定されないが、通常 0 MPa G ~ 0.5 MPa G であり、0 MPa G ~ 0.3 MPa G が好ましい。

[0070] 本工程では、比較的高純度のブタジエンが得られるが、これを蒸留すること（例えば後述する分離工程）により、さらに高純度のブタジエンを得ることもできる。

[0071] [第 2 実施形態]

本発明の第 2 実施形態のブタジエンの製造方法は、第 1 実施形態の粗分離工程の後かつ脱溶工程の前に分離（抽出蒸留）工程をさらに有する。第 2 実施形態のブタジエンの製造方法を、図 2 を用いて説明する。反応工程、冷却工程、粗分離工程及び脱溶工程については、上述の図 1 の第 1 実施形態での説明を適用できるので省略する。以下、分離（抽出蒸留）工程について説明する。

[0072] <分離工程（抽出蒸留工程）>

第 1 実施形態のブタジエンの製造方法と同様に反応工程、冷却工程、粗分離工程を経て得られたその他のガス（ブタジエンを含むガス）は、本工程に

において、抽出溶媒への選択的吸収により 1, 3-ブタジエンと未反応の n-ブテン及びブタン類とに分離される。

[0073] 吸収塔 36 の底部から得られるその他のガスを含む吸収溶媒は、配管 201 より抽出蒸留塔 38 に送給される。抽出蒸留塔 38 の塔底はリボイラで加熱されているため、吸収溶媒に吸収されていたガス及び吸収溶媒の一部はガス化される。このガスと抽出蒸留塔 38 上部の配管 202 から供給される抽出溶媒及び塔頂のコンデンサで凝縮された液とを向流接触させる。これにより、1, 3-ブタジエンは選択的に抽出溶媒に吸収される。抽出溶媒への選択的吸収とは、その他のガスを含む吸収溶媒が、抽出蒸留塔 38 において蒸発と溶媒への吸収を繰り返し、結果としてブタジエンが抽出溶媒に選択的に吸収される態様も含む概念である。吸収されなかった未反応の n-ブテン及びブタン類は塔頂から配管 203 を通って排出されるが、一部を反応工程に送り、循環使用してもよい。

[0074] 上記抽出溶媒としては、上述の粗分離工程（吸収工程）における吸収溶媒の例示を適用できる。これにより、吸収溶媒及び抽出溶媒のそれぞれの溶媒に対する溶媒再生工程、脱溶塔等が不要となり、比較的簡単なプロセスで効率的にブタジエンを製造することができる。

[0075] 抽出蒸留塔 38 内の圧力としては、特に限定されないが、通常、0.1 MPa G～1.0 MPa G であり、0.2 MPa G～0.8 MPa G が好ましい。

[0076] また、抽出蒸留塔 38 の塔底温度としては、60℃～160℃が好ましく、80℃～140℃がより好ましい。

[0077] 抽出蒸留塔 38 の底部から得られるブタジエンを含む抽出溶媒は、配管 204 より脱溶塔 39 に供給される。脱溶塔 39 で行われる＜脱溶工程＞以降は、上述の第 1 実施形態の＜脱溶工程＞以降の説明を適用できる。

実施例

[0078] 当該ブタジエンの製造方法の具体的実施例を以下説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0079] なお、以下実施例内に記載したガス組成分析については、下記表 1 に示す条件でガスクロマトグラフィーを用いて行った。H₂O に関しては、ガスサンプリングの際の氷冷トラップにより得られた水分量を加算することで算出した。

[0080] [表1]

ガス組成分析概要		
ガス種	1, 3-ブタジエン、n-ブテン	N ₂ 、O ₂ 、COx、H ₂ O
型式	GC-14B(島津製作所製)	GC-14B(島津製作所製)
検出器	FID	TCD
カラム	TC-BOND Alumina/Na ₂ SO ₄ 0.53mm I.D. × 30m df=10μm (ジーエルサイエンス製)	WG-100 6.35mm I.D. × 1.8m (ジーエルサイエンス製)
キャリアガス	N ₂ 40ml/min	He 50ml/min
温度		
インジェクション	200°C	60°C
検出器	250°C	80°C
カラム	60°C5min→135°C(5°C/min) →185°C(15°C/min)	50°C

[0081] また、以下実施例内に記載の溶液組成分析については、下記表 2 に示す条件でガスクロマトグラフィーを用いて行った。

[0082] [表2]

ガス種	アセトニトリル、水、エタノール
型式	GC-14B(島津製作所製)
検出器	TCD
カラム	Polyethylene glycol 1500 20% ON Shimalite 2mm I.D. × 3m (島津サイエンス製)
キャリアガス	He 250kPa
温度	
インジェクション	120°C
検出器	150°C
カラム	100°C

[0083] [実施例 1]

実施例 1 は、上述の第 1 実施形態のブタジエンの製造方法である。以下、実施例 1 を図 1 を参照しつつ説明する。

[0084] <反応工程>

(a) 触媒

$\text{Mo}_{0.2}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{Sb}_{0.2}$ の組成式で表される酸化物を球状のシリカに触媒総体積の 20% の割合で担持させた触媒を使用した。

[0085] 上記 (a) の触媒を触媒長 4,000 mm で充填した図 1 の反応器 1 (内径 21.2 mm、外径 25.4 mm) に、*n*-ブテンを含む原料ガス/空気/水蒸気/窒素を 1.0/4.3/1.2/3.4 の体積割合で混合した混合ガスを 1,000 hr^{-1} の気体時空間速度 (GHSV) にて供給し、320℃~330℃で反応させ、1,3-ブタジエンを含む生成ガスを得た。

[0086] <冷却工程>

反応器 1 から抜き出した生成ガスを急冷塔 2 において水と接触させて 76℃に急冷した後、熱交換器 3 で室温 (30℃) まで冷却した。急冷塔 2 出口における生成ガス中の各ガス成分の割合は、1,3-ブタジエン/未反応 *n*-ブテン/ N_2 / H_2O / O_2 / CO_x が 6.8/1.4/59/29/2.2/1.6 の体積割合であった。また、熱交換器 3 出口における冷却生成ガスの組成は、1,3-ブタジエン/未反応 *n*-ブテン/ N_2 / H_2O / O_2 / CO_x が 9.3/1.9/81/2.8/3.1/2.1 の体積割合であった。

[0087] <粗分離工程 (吸収工程)>

上記冷却工程で得られた冷却生成ガスを圧縮機 4 で 0.4 MPa G まで加圧し、熱交換器 5 で 50℃まで冷却した。冷却後のガスを外径 6 インチ、高さ 7,800 mm、材質 SUS 304 で内部に規則充填物を配置した吸収塔 6 の底部より供給し、塔上部より、アセトニトリル/水/エタノールを 75/15/10 (質量%) の割合で含む吸収溶媒を 10℃で供給した。吸収溶媒に吸収させようとする 1,3-ブタジエン及び未反応の *n*-ブテンに対し

、供給した吸収溶媒の量は1.5質量倍であった。

[0088] 吸収溶媒に吸収されず、塔頂より抜き出されたガスには、 N_2 が9.3体積%、 O_2 が4体積%、 CO_x 等の不純物が3体積%の割合で含まれていた。塔頂から得られたガスは、水洗塔7に送られ、ガス中に含まれる少量の溶媒を除去後、一部を反応工程へ送り、循環使用した。

[0089] <脱溶工程>

吸収塔6の底部から得られた1, 3-ブタジエンを含む溶媒を外径8インチ、高さ6,600mm、材質SS400で内部に充填物を配置した脱溶塔8に供給し、塔頂より実質的に溶媒を含まないガス流を得た。脱溶塔8の塔頂より得られたガスには、1, 3-ブタジエンが80体積%、 n -ブテンが1.7体積%、 CO_x や溶媒等の不純物が3体積%の割合で含まれていた。

[0090] 脱溶塔8の底部から抜き出された実質的に1, 3-ブタジエンを含まない溶媒は、熱交換器で冷却された後、吸収塔6へ供給され循環使用したが、一部は溶媒再生塔9へ供給され、不純物を分離後に吸収塔6へ循環使用した。

[0091] [実施例2]

実施例2は、上述の第2実施形態のブタジエンの製造方法である。すなわち、実施例2においては、上述の実施例1における<粗分離工程（吸収工程）>の後<脱溶工程>の前に、さらに<分離工程（抽出蒸留工程）>を有する以外は、実施例1と同様に操作（反応工程、冷却工程、粗分離工程を実施例1と同一条件のもとで行った）して、1, 3-ブタジエンを得た。以下、実施例2の<分離工程（抽出蒸留工程）>以降について図2を参照しつつ説明する。

[0092] <分離工程（抽出蒸留工程）>

吸収塔36の底部から得られた1, 3-ブタジエンを含む溶媒を、外径12インチ、高さ8,200mm、材質SUS304で内部に規則充填物を配置した抽出蒸留塔38に供給し、塔上部よりアセトニトリル／水／エタノールを75／15／10の質量割合で含む抽出溶媒を30℃で供給した。供給した抽出溶媒は、溶媒に吸収させようとする目的の成分に対し3質量倍であ

った。

[0093] 抽出溶媒に吸収されず、塔頂から抜き出されたガスには n -ブテンが 80 体積%、ブタン類が 1 体積%、 N_2 が 9 体積%、溶媒等の不純物が 10 体積% の割合で含まれていた。この抜き出されたガスは、 n -ブテンを精製する工程で更に n -ブテン濃度を高めた後、反応工程へと戻し、原料ガスの一部として使用した。

[0094] <脱溶工程>

上記抽出蒸留塔 38 の底部から得られた 1, 3-ブタジエンを含む溶媒を外径 8 インチ、高さ 6600 mm、材質 SS400 で内部に規則充填物を配置した脱溶塔 39 に供給し、塔頂より溶媒を大幅に低減した 1, 3-ブタジエンを主成分とするガス流を得た。脱溶塔 39 の塔頂から得られたガスには、1, 3-ブタジエンが 90 体積%、溶媒等が 9 体積%、 CO_x 等の不純物が 1 体積% の割合で含まれていた。

[0095] 脱溶塔 39 の底部から抜き出された実質的に 1, 3-ブタジエンを含まない溶媒は、熱交換器 205 又は熱交換器 206 で冷却された後、吸収塔 36 及び抽出蒸留塔 38 へ供給され、循環使用したが、一部は溶媒再生塔 40 へ供給され、不純物を分離後に吸収塔 36 及び抽出蒸留塔 38 へ循環使用した。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明のブタジエンの製造方法は、 n -ブテンを酸化脱水素させて得られる生成ガスからブタジエンを製造する際のエネルギー消費量を低減することができる。

符号の説明

[0097] 1 反応器
2 急冷塔
3 熱交換器
4 圧縮機
5 熱交換器

- 6 吸収塔
- 7 水洗塔
- 8 脱溶塔
- 9 溶媒再生塔
- 1 0 0 ~ 1 1 1 配管
- 1 1 2 熱交換器
- 3 1 反応器
- 3 2 急冷塔
- 3 3 熱交換器
- 3 4 圧縮機
- 3 5 熱交換器
- 3 6 吸収塔
- 3 7 水洗塔
- 3 8 抽出蒸留塔
- 3 9 脱溶塔
- 4 0 溶媒再生塔
- 2 0 1 ~ 2 0 4 配管
- 2 0 5 熱交換器
- 2 0 6 熱交換器

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物触媒の存在下、 n -ブテンを含む原料ガスと分子状酸素含有ガスとの酸化脱水素反応により1, 3-ブタジエンを含む生成ガスを得る工程、
- 上記生成ガスを冷却する工程、及び
- 吸収溶媒への選択的吸収により上記冷却生成ガスを分子状酸素及び不活性ガス類とその他のガスとに粗分離する工程を有し、
- 上記生成ガス中の N_2 濃度が35体積%以上90体積%以下、 H_2O 濃度が5体積%以上60体積%以下、1, 3-ブタジエン濃度が2体積%以上15体積%以下であり、
- 上記吸収溶媒がアセトニトリルを主成分として含む1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項2] 上記冷却生成ガス中の N_2 濃度が60体積%以上94体積%以下、 H_2O 濃度が1体積%以上30体積%以下、1, 3-ブタジエン濃度が2体積%以上15体積%以下である請求項1に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項3] 上記吸収溶媒におけるアセトニトリルの含有量が、55質量%以上90質量%以下である請求項1又は請求項2に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項4] 上記吸収溶媒が、水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項1、請求項2又は請求項3に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項5] 上記吸収溶媒における水の含有量が、5質量%以上35質量%以下である請求項4に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項6] 上記吸収溶媒におけるアルコールの含有量が、5質量%以上30質量%以下である請求項4又は請求項5に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。

- [請求項7] 上記アルコールが、メチルアルコール又はエチルアルコールである請求項4、請求項5又は請求項6に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項8] 上記粗分離工程において供給される吸収溶媒の量がn-ブテン及び1, 3-ブタジエンの合計量に対し5質量倍以上100質量倍以下であり、かつ、この吸収溶媒の温度が0℃以上40℃以下である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項9] 上記その他のガスを抽出溶媒への選択的吸収により1, 3-ブタジエンと未反応のn-ブテン及びブタン類とに分離する工程をさらに有する請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項10] 上記抽出溶媒として上記吸収溶媒を用いる請求項9に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。
- [請求項11] 上記粗分離工程又は分離工程で吸収溶媒又は抽出溶媒に吸収されないガスを水で洗浄し、このガスに混合する吸収溶媒又は抽出溶媒を回収する工程をさらに有する請求項9に記載の1, 3-ブタジエンの製造方法。