

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-183126

(P2016-183126A)

(43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C</b> 5/333 (2006.01)	C07C 5/333	4G169
<b>C07C</b> 11/167 (2006.01)	C07C 11/167	4H006
<b>B01J</b> 23/62 (2006.01)	B01J 23/62 Z	4H039
<b>C07B</b> 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-64163 (P2015-64163)	(71) 出願人	000004444 J Xエネルギー株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成27年3月26日 (2015.3.26)	(71) 出願人	504190548 国立大学法人埼玉大学 埼玉県さいたま市桜区下大久保255
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100169454 弁理士 平野 裕之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】共役ジエンの新規製造方法として、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役ジエンを効率良く製造可能な共役ジエンの製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明の一側面に係る共役ジエンの製造方法は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備える。この製造方法において、脱水素触媒は、Al、第14族金属元素及びPtを含有し、脱水素触媒における第14族金属元素の酸化物換算での含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、9質量%以上50質量%以下である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備え、

前記脱水素触媒が、Al、第14族金属元素及びPtを含有し、

前記脱水素触媒における前記第14族金属元素の酸化物換算での含有量が、前記脱水素触媒の全質量基準で、9質量%以上50質量%以下である、共役ジエンの製造方法。

## 【請求項 2】

前記脱水素触媒における前記第14族金属元素の酸化物換算での含有量が、前記脱水素触媒の全質量基準で、11質量%以上である、請求項1に記載の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記第14族金属元素がSnである、請求項1又は2に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記脱水素触媒が、Alを含む担体に第14族金属元素及びPtを担持させた触媒である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記脱水素触媒における前記第14族金属元素の酸化物換算での含有量が、前記脱水素触媒の全質量基準で、15質量%以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記オレフィンが、炭素数4～10のオレフィンである、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。

20

## 【請求項 7】

前記オレフィンがブテンであり、前記共役ジエンがブタジエンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、共役ジエンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

近年のアジアを中心としたモータリゼーションによって、ブタジエンをはじめとする共役ジエンは、合成ゴムの原料等として需要の増加が見込まれている。共役ジエンの製造方法としては、例えば、脱水素触媒を用いたn-ブタンの直接脱水素化反応により共役ジエンを製造する方法(特許文献1)やn-ブテンの酸化的脱水素化反応により共役ジエンを製造する方法(特許文献2～4)が知られている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開2014-205135号公報

40

【特許文献2】特開昭57-140730号公報

【特許文献3】特開昭60-1139号公報

【特許文献4】特開2003-220335号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

共役ジエンの需要増加に伴って、製造装置の要求特性、運転コスト、反応効率等の特色の異なる、多様な共役ジエンの製造方法の開発が求められている。

## 【0005】

本発明は、共役ジエンの新規製造方法として、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役

50

ジエンを効率良く製造可能な共役ジエンの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、特定の脱水素触媒が、オレフィンの脱水素反応において優れた脱水素活性を示すこと及び高い脱水素活性を長期間維持し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明の一側面に係る共役ジエンの製造方法は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備える製造方法である。この製造方法において、脱水素触媒は、Al、第14族金属元素及びPtを含有し、脱水素触媒における第14族金属元素の酸化物換算での含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、9質量%以上50質量%以下である。かかる製造方法によれば、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンから共役ジエンを製造することができる。

【0008】

一態様において、上記脱水素触媒における第14族金属元素の酸化物換算での含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、11質量%以上であってよく、15質量%以上であってもよい。この場合、触媒劣化がより顕著に抑制される。

【0009】

一態様において、上記第14族金属元素はSnであってよい。この場合、上述の効果が一層顕著に奏される。

【0010】

一態様において、上記脱水素触媒は、Alを含む担体に第14族金属元素及びPtを担持させた触媒であってよい。このような触媒を用いることで、より効率良く共役ジエンが得られるようになる。

【0011】

一態様において、上記オレフィンは、炭素数4~10のオレフィンであってよい。

【0012】

一態様において、上記オレフィン及び上記共役ジエンは、それぞれブテン及びブタジエンであってよい。上記製造方法は、ブタジエンの製造方法として特に好適に利用することができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、共役ジエンの新規製造ルートとして、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役ジエンを効率良く製造可能な共役ジエンの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。ただし、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

【0015】

本実施形態に係る製造方法は、オレフィンを含む原料ガスを脱水素触媒に接触させて、共役ジエンを含む生成ガスを得る工程を備える。この製造方法において、脱水素触媒は、Al、第14族金属元素及びPtを含有し、脱水素触媒における第14族金属元素の酸化物換算での含有量は、脱水素触媒の全質量基準で、9質量%以上50質量%以下である。

【0016】

本実施形態に係る製造方法によれば、触媒劣化が十分に抑制され、効率良くオレフィンから共役ジエンを製造することができる。すなわち、本実施形態に係る製造方法では、触媒劣化が十分に抑制されるため、触媒の交換又は再生の頻度を低減することができる。また、本実施形態に係る製造方法では、脱水素反応におけるオレフィンの転化率が高く、共役ジエンの選択率が高いことから、収率良く共役ジエンを得ることができる。

【0017】

なお、本明細書においてオレフィンの転化率、共役ジエンの選択率及び共役ジエンの収率は、下記式(1)、式(2)及び式(3)で定義される。

$$r_c = \{1 - (m_1 / m_0)\} \times 100 \quad (1)$$

$$r_s = \{m_2 / (m_0 - m_1)\} \times 100 \quad (2)$$

$$r_y = (m_2 / m_0) \times 100 \quad (2)$$

式(1)における $r_c$ はオレフィンの転化率(%)である。 $m_0$ は、原料ガスに含まれるオレフィンのモル数である。 $m_1$ は、生成ガス中に残存するオレフィンのモル数である。

式2における $r_s$ は共役ジエンの選択率(%)である。 $m_2$ は生成物に含まれる共役ジエンのモル数である。

式3における $r_y$ は共役ジエンの収率(%)である。

10

#### 【0018】

本実施形態に係る製造方法において、脱水素触媒の劣化が抑制される原因及び当該脱水素触媒が優れた脱水素活性を示す原因は、必ずしも明らかではないが、本発明者らは、以下のように推測している。すなわち、Al由来の酸点が第14族金属元素の酸化物による被覆を受けることで酸性質が弱められ、それによってオレフィンのクラッキング反応や重合反応等の副反応が抑えられると考えられる。また、第14族金属元素とPtとがパイメタリック粒子を形成することで、該粒子中でPt原子が希釈され、オレフィン1分子にPt原子が多点多点で作用することによるC-C結合の開裂反応が抑制されると考えられる。

#### 【0019】

本実施形態に係る製造方法において、原料ガスはオレフィンを含む。オレフィンの炭素数は、目的とする共役ジエンの炭素数と同じであってよい。すなわち、オレフィンは、生成物として想定される共役ジエン中に存在する二重結合の一つを水素化した場合に得られる炭化水素化合物であってよい。オレフィンの炭素数は、4~10であってよく、4~6であってよい。

20

#### 【0020】

オレフィンは、例えば、鎖状であってよく、環状であってもよい。鎖状のオレフィンとしては、例えば、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン及びデセンであってよい。鎖状のオレフィンは、直鎖であってもよいし、分岐状であってもよい。直鎖状のオレフィンは、例えば、n-ブテン、n-ペンテン、n-ヘキセン、n-ヘプテン、n-オクテン、n-ノネン及びn-デセンであってよい。分岐状のオレフィンは、例え

30

#### 【0021】

原料ガスにおいて、オレフィンの分圧は1.0MPa以下としてよく、0.1MPa以下としてもよく、0.01MPa以下としてもよい。原料ガスのオレフィン分圧を小さくすることで、オレフィンの転化率が一層向上し易くなる。

#### 【0022】

また、原料ガスにおけるオレフィンの分圧は、原料流量に対する反応器サイズを小さくする観点から、0.001MPa以上とすることが好ましく、0.005MPa以上とすることがより好ましい。

40

#### 【0023】

原料ガスは、窒素、アルゴン等の不活性ガスを更に含有していてもよく、スチームを更に含有していてもよい。

#### 【0024】

原料ガスがスチームを含有するとき、スチームの含有量は、オレフィンに対して1.0倍モル以上とすることが好ましく、1.5倍モル以上とすることがより好ましい。スチームを原料ガスに含有させることで、触媒の活性低下がより顕著に抑制される場合がある。なお、スチームの含有量は、例えば、オレフィンに対して50倍モル以下であってよく、

50

好ましくは10倍モル以下である。

【0025】

原料ガスは、上記以外に、水素、酸素、一酸化炭素、炭酸ガス、アルカン類、ジエン類等の他の成分を更に含有していてもよい。

【0026】

本実施形態に係る製造方法において、生成ガスは、共役ジエンを含む。本実施形態に係る製造方法により得られる共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、1,3-ノナジエン及び1,3-デカジエン等が挙げられる。

【0027】

本実施形態に係る製造方法は、上記の中でも、オレフィンとしてブテンを含む原料ガスを用いる方法、すなわち、1,3-ブタジエンを製造する方法に、特に好適に利用することができる。1,3-ブタジエンの製造に用いるブテンは、1-ブテン又は2-ブテンであってよい。ブテンは、1-ブテン及び2-ブテンの混合物であってよい。2-ブテンは、cis-2-ブテン及びtrans-2-ブテンのうち一方又は両方であってよい。

【0028】

本実施形態に係る製造方法では、原料ガスを脱水素触媒に接触させて、オレフィンの脱水素反応を生じさせることで、共役ジエンを含む生成ガスが得られる。

【0029】

本実施形態において、脱水素触媒は、Al、第14族金属元素及びPtを含有する。ここで、第14族金属元素とは、IUPAC（国際純正応用化学連合）の規定に基づく長周期型の元素の周期表における周期表第14族に属する金属元素を意味する。第14族金属元素としては、例えば、スズ(Sn)及び鉛(Pb)が挙げられる。

【0030】

脱水素触媒において、Al、第14族金属元素及びPtは、それぞれ単一の酸化物として存在してよく、他の金属との複合酸化物として存在していてもよく、金属塩又は金属担体として存在していてもよい。

【0031】

脱水素触媒において、Alの酸化物換算での含有量 $C_1$ は、脱水素触媒の全質量基準で、30質量%以上であってよく、50質量%以上であってよい。また、含有量 $C_1$ は、90質量%以下であってよい。

【0032】

脱水素触媒において、第14族金属元素の酸化物換算での含有量 $C_2$ は、脱水素触媒の全質量基準で、9質量%以上50質量%以上である。含有量 $C_2$ が9質量%未満であると、触媒劣化の抑制効果が得られにくい傾向がある。また、含有量 $C_2$ が50質量%を超えると、Pt活性点の露出が相対的に少なくなり、十分な脱水素活性が得られにくくなる傾向がある。

【0033】

脱水素触媒における含有量 $C_2$ は、脱水素触媒の全質量基準で、11質量%以上であることが好ましく、13質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であってよく、18質量%以上であってよい。このような含有量 $C_2$ の脱水素触媒を用いることで、触媒劣化がより顕著に抑制される傾向がある。

【0034】

また、脱水素触媒における含有量 $C_2$ は、脱水素触媒の全質量基準で、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。このような含有量 $C_2$ の脱水素触媒では、Ptの活性点の露出が適度に多くなるため、より高い脱水素活性が得られる傾向がある。

【0035】

脱水素触媒において、Ptの含有量 $C_3$ （Pt原子換算の含有量）は、脱水素触媒の全質量基準で、0.05質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることが

10

20

30

40

50

より好ましい。このような脱水素触媒では、触媒量当たりの白金量が多くなり、反応器サイズを小さくできる。

【0036】

また、脱水素触媒における含有量 $C_3$ は、脱水素触媒の全質量基準で、5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましい。このような脱水素触媒では、触媒上で形成されるPt粒子が脱水素反応に好適なサイズとなり、単位白金重量あたりの白金表面積が大きくなるため、より効率的な反応系が実現できる。

【0037】

脱水素触媒において、含有量 $C_1$ に対する含有量 $C_2$ の比( $C_2/C_1$ )は、0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましい。また、比( $C_2/C_1$ )は、0.6以下であってよく、0.4以下であってよい。比( $C_2/C_1$ )がこの範囲であると、触媒劣化が一層抑制され、共役ジエンの製造効率が一層向上する傾向がある。

10

【0038】

脱水素触媒において、含有量 $C_1$ に対する含有量 $C_3$ の比( $C_3/C_1$ )は、0.003以上であることが好ましく、0.005以上であることがより好ましい。また、比( $C_3/C_1$ )は、0.05以下であってよく、0.03以下であってよい。比( $C_3/C_1$ )がこの範囲であると、副反応が一層抑制され、共役ジエンの製造効率が一層向上する傾向がある。

【0039】

脱水素触媒において、含有量 $C_2$ に対する含有量 $C_3$ の比( $C_3/C_2$ )は、0.005以上であることが好ましく、0.01以上であることがより好ましい。また、比( $C_3/C_2$ )は、0.3以下であってよく、0.1以下であってよい。比( $C_3/C_2$ )がこの範囲であると、副反応が一層抑制され、共役ジエンの製造効率が一層向上する傾向がある。

20

【0040】

脱水素触媒におけるAl、第14族金属元素及びPtの含有量は、下記実施例に示す方法によって分析し、確認することができる。

【0041】

脱水素触媒は、Al、第14族金属元素及びPtの他に、他の金属元素を含有してもよい。他の金属元素としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Fe、In、Se、Sb、Ni、Ga等が挙げられる。

30

【0042】

脱水素触媒は、例えば金属酸化物担体と、該金属酸化物担体に担持された活性金属とを有するものであってよい。

【0043】

一態様において、脱水素触媒は、Alを含む金属酸化物担体に、第14族金属元素及びPtを含む活性金属が担持された触媒であってよい。

【0044】

また、他の態様において、脱水素触媒は、Al及び第14族金属元素を含む金属酸化物担体に、Ptを含む活性金属が担持された触媒であってよい。

40

【0045】

金属酸化物担体は、例えば、アルミナ( $Al_2O_3$ )を含む担体であってよく、Alと他の金属との複合酸化物を含む担体であってよい。より具体的には、例えば、金属酸化物担体は、アルミナ、AlとMgとの複合酸化物、AlとSnとの複合酸化物、AlとPbとの複合酸化物、AlとZn、Se、Fe、In等との複合酸化物などの金属酸化物を含む担体であってよい。

【0046】

担体の調製方法は特に制限されず、例えば、ゾルゲル法、共沈法、水熱合成法等が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 7 】

担体を調製する方法の一態様を以下に示す。まず、目的の金属元素の金属前駆体が溶媒に溶解した溶液を用意する。次に、溶液を攪拌しながら、イオン交換水を滴下する。続いて、加熱還流下で溶液を攪拌して金属前駆体を加水分解した後、減圧下で溶媒を除去して固体を得る。得られた固体を乾燥させた後、乾燥後の固体を焼成することにより目的の金属元素を含む担体を得られる。複数の金属元素を含有する担体を調製する場合、複数の金属元素それぞれについて、金属前駆体が溶媒に溶解した溶液を調製し、これらの溶液を混合して得られる混合溶液を用いればよい。また、複数の金属元素それぞれの金属前駆体を同一の溶媒に溶解して混合溶液を調製してもよい。

## 【 0 0 4 8 】

金属元素の前駆体は、例えば、金属元素を含む塩又は錯体であってよい。金属元素を含む塩は、例えば、無機塩、有機酸塩又はこれらの水和物であってよい。無機塩は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩等であってよい。有機塩は、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩等であってよい。金属元素を含む錯体は、例えば、アルコキシド錯体、アンミン錯体等であってよい。

## 【 0 0 4 9 】

金属前駆体を溶解する溶媒としては、例えば、塩酸、硝酸、アンモニア水、エタノール等が挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

焼成は、例えば、空気雰囲気下又は酸素雰囲気下で行うことができる。焼成は一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、金属前駆体を分解可能な温度であればよく、例えば 200 ~ 1000 であってよく、400 ~ 800 であってもよい。

## 【 0 0 5 1 】

一態様において、金属酸化物担体は、アルミナを含む担体であってよい。この態様で、金属酸化物担体における Al の酸化物換算での含有量は、金属酸化物担体の全質量基準で 20 質量% 以上であってよく、50 質量% 以上であってよい。

## 【 0 0 5 2 】

他の態様において、金属酸化物担体は、Al 及び Mg の複合酸化物を含む担体であってよい。この態様で、金属酸化物担体における Al の酸化物換算での含有量は、金属酸化物担体の全質量基準で 20 質量% 以上であってよく、50 質量% 以上であってよく、99 質量% 以下であってよく、95 質量% 以下であってよい。また、この態様において、金属酸化物担体における Mg の酸化物換算での含有量は、金属酸化物担体の全質量基準で 1.0 質量% 以上であってよく、5.0 質量% 以上であってよく、80 質量% 以下であってよく、50 質量% 以下であってよい。

## 【 0 0 5 3 】

さらに他の態様において、金属酸化物担体は、Al 及び Sn の複合酸化物を含む担体であってよい。この態様で、金属酸化物担体における Al の酸化物換算での含有量は、金属酸化物担体の全質量基準で 20 質量% 以上であってよく、50 質量% 以上であってよく、99 質量% 以下であってよく、95 質量% 以下であってよい。また、この態様において、金属酸化物担体における Sn の酸化物換算での含有量は、金属酸化物担体の全質量基準で 5.0 質量% 以上であってよく、10 質量% 以上であってよく、50 質量% 以下であってよく、30 質量% 以下であってよい。

## 【 0 0 5 4 】

金属酸化物担体の酸性度は、副反応が抑制されるという観点から中性付近であることが好ましい。ここで、金属酸化物担体の酸性度に対する基準は、一般的に水に金属酸化物担体を分散させた状態における pH で区別する。すなわち、本明細書中、金属酸化物担体の酸性度は、金属酸化物担体 1 質量% を懸濁させた懸濁液の pH で表すことができる。金属酸化物担体の酸性度は、好ましくは pH 5.5 ~ 8.5 であってよく、より好ましくは pH 6.0 ~ 8.0 であってよい。

10

20

30

40

50

## 【0055】

金属酸化物担体の比表面積は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。このような金属酸化物担体によれば、高い効率で共役ジエンを製造できるという効果が奏される。また、金属酸化物担体の比表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよい。このような比表面積を有する金属酸化物担体は、工業的に好適に利用可能な十分な強度を有する傾向があり、より高効率で共役ジエンを製造できる傾向がある。なお、金属酸化物担体の比表面積は、窒素吸着法を用いたBET比表面積計で測定される。

## 【0056】

脱水素触媒は、金属酸化物担体に一種又は二種以上の金属が担持されたものであってよい。金属酸化物担体に担持される担持金属は、酸化物として担持されていてよく、単体の金属として担持されていてよい。

10

## 【0057】

金属酸化物担体に担持される担持金属としては、Pt、第14族金属元素、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Fe、In、Se、Sb、Ni、Ga等が挙げられる。本実施形態では、金属酸化物担体が第14族金属元素を含まないとき、担持金属にはPt及び第14族金属元素が含まれる。また、金属酸化物が第14族金属元素を含むとき、担持金属はPtを含んでいればよい。

## 【0058】

金属酸化物担体に金属を担持する方法は特に限定されず、例えば、含浸法、沈着法、共沈法、混練法、イオン交換法、ポアフィリング法が挙げられる。

20

## 【0059】

金属酸化物担体に金属を担持する方法の一態様を以下に示す。まず、目的の担持金属の前駆体が溶媒に（例えばアルコール）に溶解した溶液に、金属酸化物担体を加え、溶液を攪拌する。その後、減圧下で溶媒を除去し、得られた固体を乾燥させる。乾燥後の固体を焼成することで、目的の金属を担体に担持させることができる。

## 【0060】

上記の担持方法において、担体金属の前駆体は、例えば、金属元素を含む塩又は錯体であってよい。金属元素を含む塩は、例えば、無機塩、有機酸塩又はこれらの水和物であってよい。無機塩は、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩等であってよい。有機塩は、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩等であってよい。金属元素を含む錯体は、例えば、アルコキシド錯体、アンミン錯体等であってよい。

30

## 【0061】

攪拌時の条件としては、例えば攪拌温度 $0\sim 60$ 、攪拌時間 $10\text{分}\sim 24\text{時間}$ とすることができる。また、乾燥時の条件としては、例えば乾燥温度 $100\sim 250$ 、乾燥時間 $3\text{時間}\sim 24\text{時間}$ とすることができる。

## 【0062】

焼成は、例えば、空気雰囲気下又は酸素雰囲気下で行うことができる。焼成は一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。焼成温度は、担体金属の前駆体を分解可能な温度であればよく、例えば $200\sim 1000$ であってよく、 $400\sim 800$ であってよい。なお、多段階の焼成を行う場合、少なくともその一段階が上記焼成温度であればよい。他の段階での焼成温度は、例えば上記と同じ範囲であってよく、 $100\sim 200$ であってよい。

40

## 【0063】

担体に担持されるPtの量（脱水素触媒におけるPtの含有量）は、担体 $100$ 質量部に対して、好ましくは $0.01$ 質量部以上であり、より好ましくは $0.1$ 質量部以上である。また、担体に担持されるPtの量は、担体 $100$ 質量部に対して、 $5.0$ 質量部以下であってよく、 $3.0$ 質量部以下であってよい。このようなPt量であると、触媒上で形成されるPt粒子が脱水素反応に好適なサイズとなり、単位白金重量あたりの白金表面積が大きくなるため、より効率的な反応系が実現できる。また、このようなPt量である

50



と触媒コストを抑制しながら、高い活性をより長期間にわたり維持できる。

【0064】

脱水素触媒におけるPtの分散度は、1.0%以上であってよく、好ましくは5.0%以上であってよい。このようなPt分散度を有する脱水素触媒によれば、副反応が一層抑制され、高い活性がより長期間にわたり維持される傾向がある。なお、Ptの分散度は、下記実施例に記載の測定方法で測定される値を示す。

【0065】

好適な一態様において、脱水素触媒は、Alを含む金属酸化物担体（好ましくは、アルミナを含む金属酸化物担体）に、第14族金属元素とPtとを担持させた触媒であってよく、第14族金属元素とPtとをこの順で担持させた触媒であってよい。

10

【0066】

本態様において、担体に担持される第14族金属元素の量は、担体100質量部に対して、好ましくは5.0質量部以上であり、より好ましくは10質量部以上である。また、担体に担持される第14族金属元素の量は、担体100質量部に対して、80質量部以下であってよく、50質量部以下であってもよい。第14族金属元素の量が上記範囲であると、触媒劣化が一層抑制され、高い活性がより長期間にわたり維持される傾向がある。

【0067】

脱水素触媒は押出成形法、打錠成型法等の方法で成形されていてよい。

【0068】

脱水素触媒は、成形工程における成形性を向上させる観点から、触媒の物性や触媒性能を損なわない範囲において、成形助剤を含有してよい。成型助剤は、例えば、増粘剤、界面活性剤、保水剤、可塑剤、バインダー原料等からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。脱水素触媒を成形する成形工程は、成形助剤の反応性を考慮して脱水素触媒の製造工程の適切な段階で行ってよい。

20

【0069】

成形された脱水素触媒の形状は、特に限定されるものではなく、触媒を使用する形態により適宜選択することができる。例えば、脱水素触媒の形状は、ペレット状、顆粒状、ハニカム状、スポンジ状等の形状であってよい。

【0070】

脱水素触媒は、前処理として還元処理が行われたものを用いてもよい。還元処理は、例えば、還元性ガスの雰囲気下、40～600 で脱水素触媒を保持することで行うことができる。保持時間は、例えば0.05～2.4時間であってよい。還元性ガスは、例えば、水素、一酸化炭素等であってよい。

30

【0071】

還元処理を行った脱水素触媒を用いることにより、脱水素反応の初期の誘導期を短くすることができる。反応初期の誘導期とは、触媒が含有する活性金属のうち、還元されて活性状態にあるものが非常に少なく、触媒の活性が低い状態をいう。

【0072】

本実施形態に係る製造方法は、原料ガスを脱水素触媒に接触させる工程を備え、当該工程は、例えば、脱水素触媒が充填された反応器を用いて実施することができる。上記工程では、原料ガスに含まれるオレフィンの脱水素反応によって共役ジエンが生じる。

40

【0073】

反応器としては、固体触媒による気相反応に用いられる種々の反応器を用いることができる。反応器としては、例えば、固定床断熱型反応器、ラジアルフロー型反応器、管型反応器等が挙げられる。

【0074】

脱水素反応の反応形式は、例えば、固定床式、移動床式又は流動床式であってよい。これらのうち、設備コストの観点から固定床式が好ましい。

【0075】

脱水素反応の反応温度、すなわち反応器内の温度は、反応効率の観点から300～80

50

0 であってよく、400~700 であってよく、500 ~ 650 であってよい。反応温度が300 以上であれば、オレフィンの平衡転化率が低くなりすぎないため、共役ジエンの収率が一層向上する傾向がある。反応温度が800 以下であれば、コーキング速度が大きくなりすぎないため、脱水素触媒の高い活性がより長期にわたって維持される傾向がある。

【0076】

反応圧力、すなわち反応器内の気圧は0.01~1MPaであってよく、0.05~0.8MPaであってよく、0.1~0.5MPaであってよい。反応圧力が上記範囲にあれば脱水素反応が進行し易くなり、一層優れた反応効率を得られる傾向がある。

【0077】

上記工程を、原料ガスを連続的に供給する連続式の反応形式で行う場合、原料ガスの供給速度(供給量/時間)Fに対する脱水素触媒の質量Wの比(以下、「W/F」という)は、例えば0.001g・min・ml<sup>-1</sup>以上であってよく、0.01g・min・ml<sup>-1</sup>以上であってよい。このようなW/Fであると、オレフィンの転化率をより高くすることができる。また、W/Fは、20g・min・ml<sup>-1</sup>以下であってよく、2.0g・min・ml<sup>-1</sup>以下であってよい。このようなW/Fであると、反応器サイズをより小さくできる。

【0078】

以上説明したように、本実施形態に係る製造方法によれば、触媒劣化が少なく、オレフィンから共役ジエンを効率良く製造することができる。そのため、本実施形態に係る製造方法によれば、触媒再生の頻度を少なくすることができる。このような理由から、本実施形態に係る製造方法は、共役ジエンを工業的に製造する場合に、非常に有用である。

【0079】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0080】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0081】

[触媒合成例1]

<触媒前駆体A-1の調製>

20-60meshに分級されたアルミナ担体2.0g(ネオビードGB-13、(株)水澤化学工業製、1質量%の濃度で水に懸濁させた懸濁液のpH:7.9)に、0.90gのSnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを50mLのEtOHに溶解させた溶液を加えた。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて、室温で30分間攪拌し、その後減圧下でEtOHを除去した。得られた固体を130のオープン中で一晚乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、130で30分、550で3時間、800で3時間の3段階で焼成し、アルミナ担体にSnが担持された触媒前駆体A-1を得た。

【0082】

<触媒A-1の調製>

2.0gの触媒前駆体A-1と、53.6mgのH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・2H<sub>2</sub>Oを11mLの水に溶解させた水溶液とを混合した。得られた混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて40で30分間攪拌し、その後、混合液を攪拌しながら減圧下で水を除去した。得られた固体を130のオープン中で一晚乾燥させた。次に、乾燥後の固体を、空気流通下、130で30分、550で3時間の2段階で焼成し、更に550で3時間の水素還元を行い、触媒A-1を得た。

【0083】

得られた触媒A-1において、Snの酸化物換算の含有量C<sub>2</sub>は、触媒の全質量基準で23.0質量%であり、Ptの含有量C<sub>3</sub>は、触媒の全質量基準で1.0質量%であり、

10

20

30

40

50

A l の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 76.0 質量%であった。また、触媒 A - 1 において、Pt の分散度は 9.1 %であった。

【0084】

[触媒の分析方法]

本実施例において、触媒における Sn の酸化物換算の含有量、Pt の含有量、及び A l の酸化物換算の含有量は、蛍光 X 線分析法 (XRF) により測定した。蛍光 X 線分析法は、測定装置 PW2400 (PANalytical 製) を用いて行い、含有量の定量はスタンダードレス定量計算プログラム UniQuant4 を用いて行った。また、XRF の測定試料の調製は、以下のように行った。メノウ乳鉢に試料 (例えば触媒 A - 1) 125 mg、セルロース (バインダー) 125 mg を量り取り、15 分混合した後、20 mm の錠剤成形器に入れ、10 分間、 $300 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$  の条件で加圧成形した。

10

【0085】

Pt の分散度は、吸着種として CO を用いた、金属分散度測定法で測定した。装置及び測定条件等を以下に示す。

・装置：株式会社大倉理研製金属分散度測定装置 R - 6011

・ガス流速：30 mL / 分 (ヘリウム、水素)

・試料量：約 0.1 g (小数点以下 4 桁目まで精秤した)

・前処理：水素気流下で 400 °C まで 1 時間かけて昇温し、400 °C で 60 分間還元処理を行った。その後、ガスを水素からヘリウムに切り替えて 400 °C で 30 分間バージした後、ヘリウム気流下で室温まで冷却した。室温で検出器が安定するまで待った後、CO パルスを行った。

20

・測定条件：常圧ヘリウムガス流通下、室温 (27 °C) で一酸化炭素を  $0.0929 \text{ cm}^3$  ずつパルス注入し、吸着量を測定した。吸着回数は、吸着が飽和するまで行った (最低 3 回、最大 15 回)。

【0086】

[触媒合成例 2]

触媒前駆体の調製に際し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の配合量を 0.62 g としたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 A - 2 を得た。

【0087】

得られた触媒 A - 2 において、Sn の酸化物換算の含有量  $C_2$  は、触媒の全質量基準で 17.0 質量%であり、Pt の含有量  $C_3$  は、触媒の全質量基準で 1.0 質量%であり、A l の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 82.0 質量%であった。また、触媒 A - 2 において、Pt の分散度は 15.3 %であった。

30

【0088】

[触媒合成例 3]

触媒前駆体の調製に際し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の配合量を 0.45 g としたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 A - 3 を得た。

【0089】

得られた触媒 A - 3 において、Sn の酸化物換算の含有量  $C_2$  は、触媒の全質量基準で 13.0 質量%であり、Pt の含有量  $C_3$  は、触媒の全質量基準で 1.0 質量%であり、A l の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 86.0 質量%であった。また、触媒 A - 3 において、Pt の分散度は 26.2 %であった。

40

【0090】

[触媒合成例 4]

触媒前駆体の調製に際し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の配合量を 0.37 g としたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 A - 4 を得た。

【0091】

得られた触媒 A - 4 において、Sn の酸化物換算の含有量  $C_2$  は、触媒の全質量基準で 11.0 質量%であり、Pt の含有量  $C_3$  は、触媒の全質量基準で 1.0 質量%であり、A l の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 88.0 質量%であった。また、

50

触媒 A - 4 において、Pt の分散度は 34.1% であった。

【0092】

[触媒合成例 5]

触媒前駆体の調製に際し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の配合量を 0.24 g としたこと以外は触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 A - 5 を得た。

【0093】

得られた触媒 A - 5 において、Sn の酸化物換算の含有量  $C_2$  は、触媒の全質量基準で 7.4 質量% であり、Pt の含有量  $C_3$  は、触媒の全質量基準で 1.0 質量% であり、Al の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 91.6 質量% であった。また、触媒 A - 4 において、Pt の分散度は 32.9% であった。

10

【0094】

[触媒合成例 6]

触媒前駆体 A - 1 に代えて、20 - 60 mesh に分級されたアルミナ担体 2.0 g (ネオビード GB - 13、(株)水澤化学工業製) を用いた (すなわち、Sn 担持工程を省略した) こと以外は、触媒合成例 1 と同様にして触媒の調製を行い、触媒 B - 1 を得た。

【0095】

得られた触媒 B - 1 において、Pt の含有量  $C_3$  は、触媒の全質量基準で 1.0 質量% であり、Al の酸化物換算の含有量  $C_1$  は、触媒の全質量基準で 99.0 質量% であった。また、触媒 B - 1 において、Pt の分散度は 3.8% であった。

20

【0096】

(実施例 1)

0.5 g の触媒 A - 1 を管型反応器に充填し、反応器を固定床流通式反応装置に接続した。次に、水素及び He の混合ガス (水素 : He = 4 : 6 (mol 比)) を 50 mL/min で流通させながら反応器を 550 °C まで昇温し、当該温度で 1 時間保持した。続いて、1 - ブテン、He 及び水の混合ガス (原料ガス) を反応器に供給し、原料ガス中の 1 - ブテンの脱水素反応を行った。ここで、原料ガスにおける 1 - ブテン、He 及び水のモル比は、1 : 4 : 3 に調整した。反応器への原料ガスの供給速度は、99 mL/min に調整した。接触時間  $W/F$  は  $0.04 \text{ g} \cdot \text{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$  に調整した。反応器の原料ガスの圧力は大気圧に調整した。

【0097】

反応開始時から 20 分が経過した時点で、脱水素反応の生成物 (生成ガス) を管型反応器から採取した。また、反応開始時から 360 分が経過した時点で、脱水素反応の生成物 (生成ガス) を管型反応器から採取した。なお、反応開始時とは、原料ガスの供給が開始された時間である。各時点において採取された生成ガスを、熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ (TCD - GC) を用いて分析した。分析の結果、生成ガスが 1, 3 - ブタジエンを含有することが確認された。上記ガスクロマトグラフに基づき、各時点において採取された生成ガス中のブテンの濃度 (単位 : 質量%) 及び 1, 3 - ブタジエンの濃度 (単位 : 質量%) を定量した。

30

【0098】

生成ガス中のブテン及び 1, 3 - ブタジエンの濃度から、各時点における原料転化率 (ブテンの転化率)、1, 3 - ブタジエンの選択率及び 1, 3 - ブタジエンの収率を算出した。なお、ブテンの転化率は下記式 (4) により定義され、1, 3 - ブタジエンの選択率は下記式 (5) により定義され、1, 3 - ブタジエンの収率は下記式 (6) により定義される。

40

$$R_c = (1 - M_p / M_0) \times 100 \quad (4)$$

$$R_s = M_b / (M_0 - M_p) \times 100 \quad (5)$$

$$R_y = M_b / M_0 \times 100 \quad (6)$$

式 (4) における  $R_c$  は、ブテンの転化率である。式 (5) における  $R_s$  は、ブタジエンの選択率である。式 (6) における  $R_y$  はブタジエンの収率である。式 (4) ~ (6) における  $M_0$  は、原料ガス中の 1 - ブテンのモル数である。式 (4) 及び (5) における M

50

$p$  は、生成ガス中の 1 - ブテン、 $t$  - 2 - ブテン及び  $c$  - 2 - ブテンのモル数である。式 5 及び 6 における  $M_b$  は、生成ガス中の 1, 3 - ブタジエンのモル数である。

【0099】

算出の結果、20分経過時点では、ブテン転化率が19.2%、ブタジエン選択率が95.7%、ブタジエン収率が18.4%であった。また、360分経過時点では、ブテン転化率が19.0%、ブタジエン選択率が96.0%、ブタジエン収率が18.2%であった。

【0100】

(実施例2)

触媒 A - 1 に代えて触媒 A - 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、1 - ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から20分経過時点でのブテン転化率は27.7%、ブタジエン選択率は77.5%、ブタジエン収率は21.5%であった。また、360分経過時点でのブテン転化率は27.3%、ブタジエン選択率は87.7%、ブタジエン収率は23.9%であった。

10

【0101】

(実施例3)

触媒 A - 1 に代えて触媒 A - 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、1 - ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から20分経過時点でのブテン転化率は28.1%、ブタジエン選択率は76.0%、ブタジエン収率は21.4%であった。また、360分経過時点でのブテン転化率は19.3%、ブタジエン選択率は93.0%、ブタジエン収率は17.9%であった。

20

【0102】

(実施例4)

触媒 A - 1 に代えて触媒 A - 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、1 - ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から20分経過時点でのブテン転化率は26.9%、ブタジエン選択率は79.1%、ブタジエン収率は21.3%であった。また、360分経過時点でのブテン転化率は15.7%、ブタジエン選択率は93.0%、ブタジエン収率は14.6%であった。

【0103】

(比較例1)

触媒 A - 1 に代えて触媒 A - 5 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、1 - ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から20分経過時点でのブテン転化率は24.8%、ブタジエン選択率は82.6%、ブタジエン収率は20.5%であった。また、360分経過時点でのブテン転化率は8.8%、ブタジエン選択率は89.5%、ブタジエン収率は7.9%であった。

30

【0104】

(比較例2)

触媒 A - 1 に代えて触媒 B - 1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、1 - ブテンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から20分経過時点でのブテン転化率は17.9%、ブタジエン選択率は7.9%、ブタジエン収率は1.4%であった。また、360分経過時点でのブテン転化率は10.6%、ブタジエン選択率は11.9%、ブタジエン収率は1.3%であった。

40

【0105】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 の結果を表 1 に示す。

【0106】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
触媒組成	脱水素触媒	触媒A-1	触媒A-2	触媒A-3	触媒A-4	触媒A-5	触媒B-1	
	Pt量(質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	SnO <sub>2</sub> 量(質量%)	23.0	17.0	13.0	11.0	7.4	0.0	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量(質量%)	76.0	82.0	86.0	88.0	91.6	99.0	
	Pt分散度(%)	9.1	15.3	26.2	34.1	32.9	3.8	
反応条件	温度(°C)	550						
	圧力(MPaG)	0						
	W/F(g-cat・min・ml <sup>-1</sup> )	0.04						
	原料混合比(mol比) C <sub>4</sub> /He/H <sub>2</sub> O	1:4:3						
評価結果	ブテン 転化率(%)	20分後	19.2	27.7	28.1	26.9	24.8	17.9
		360分後	19.0	27.3	19.3	15.7	8.8	10.6
	ブタジエン 選択率(%)	20分後	95.7	77.5	76.0	79.1	82.6	7.9
		360分後	96.0	87.7	93.0	93.0	89.5	11.9
	ブタジエン 収率(%)	20分後	18.4	21.5	21.4	21.3	20.5	1.4
		360分後	18.2	23.9	17.9	14.6	7.9	1.3
	(360分後の収率) /(20分後の収率)		0.99	1.12	0.84	0.69	0.38	0.89

10

## 【0107】

(参考例1)

20

原料ガスとしてn-ブタン、He及び水の混合ガスを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、n-ブタンの脱水素反応を行った。

## 【0108】

反応開始時から20分が経過した時点で、脱水素反応の生成物(生成ガス)を管型反応器から採取した。また、反応開始時間から360分が経過した時点で、脱水素反応の生成物(生成ガス)を管型反応器から採取した。各時点において採取された生成ガスを、熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ(TCD-GC)を用いて分析した。分析の結果、生成ガスが1,3-ブタジエンを含有することが確認された。上記ガスクロマトグラフに基づき、各時点において採取された生成ガス中のn-ブタンの濃度(単位:質量%)及び1,3-ブタジエンの濃度(単位:質量%)を定量した。

30

## 【0109】

生成ガス中のブタン及び1,3-ブタジエンの濃度から、各時点における原料転化率(n-ブタンの転化率)、1,3-ブタジエンの選択率及び1,3-ブタジエンの収率を算出した。なお、n-ブタンの転化率は下記式(7)により定義され、1,3-ブタジエンの選択率は下記式(8)により定義され、ブタジエンの収率は下記式(9)により定義される。

$$R'_c = (1 - M'_p / M'_0) \times 100 \quad (7)$$

$$R'_s = M_b / (M'_0 - M'_p) \times 100 \quad (8)$$

$$R'_y = M_b / M'_0 \times 100 \quad (9)$$

式(7)におけるR'<sub>c</sub>は、n-ブタンの転化率である。式(8)におけるR'<sub>s</sub>は、1,3-ブタジエンの選択率である。式(9)におけるR'<sub>y</sub>は1,3-ブタジエンの収率である。式(7)~(9)におけるM'<sub>0</sub>は、原料ガス中のn-ブタンのモル数である。式(7)及び(8)におけるM'<sub>p</sub>は、生成ガス中のn-ブタンのモル数である。式(8)及び(9)におけるM<sub>b</sub>は、生成ガス中の1,3-ブタジエンのモル数である。

40

## 【0110】

算出の結果、20分経過時点では、ブタン転化率が2.1%、ブタジエン選択率が25.2%、ブタジエン収率が0.5%であった。また、360分経過時点では、ブタンの転化がほとんど認められなかった。

## 【0111】

(参考例2)

50

触媒 A - 1 に代えて触媒 A - 5 を用いたこと以外は、参考例 1 と同様の操作により、n - ブタンの脱水素反応及び生成ガスの分析を行った。反応開始時から 20 分経過時点でのブタン転化率は 50.7%、ブタジエン選択率は 13.2%、ブタジエン収率は 6.7% であった。また、360 分経過時点でのブタン転化率は 27.3%、ブタジエン選択率は 20.4%、ブタジエン収率は 5.6% であった。

【0112】

参考例 1 及び 2 に示すとおり、アルカンを原料とした脱水素反応においては、触媒 A - 1 が触媒 A - 5 より著しく反応効率が劣る結果となった。これに対して、実施例及び比較例に示すとおり、オレフィンを原料とした脱水素反応においては、触媒 A - 1 は触媒 A - 5 と比較して触媒劣化が少なく、共役ジエンをより効率良く製造可能であった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 黒川 秀樹

埼玉県さいたま市桜区下大久保 2 5 5 国立大学法人埼玉大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 一條 竜也

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

(72)発明者 木村 信啓

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BB04A BB04B BC16A BC20A BC22A BC22B

BC75A BC75B CB07 CB20 CB63 DA05 FC08

4H006 AA02 AC12 BA09 BA11 BA26 BA30 BA55 BA60 BA81 BB61

BB62 BC32 BE60

4H039 CA21 CC10