

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6049156号
(P6049156)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 23/887 (2006.01)	BO1J 23/887 Z
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 102
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08
CO7C 5/48 (2006.01)	CO7C 5/48
CO7C 11/167 (2006.01)	CO7C 11/167

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-515968 (P2015-515968)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年5月2日 (2014.5.2)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-525125 (P2015-525125A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(43) 公表日	平成27年9月3日 (2015.9.3)	(74) 代理人	110000040
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/003975		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開番号	W02014/182026	(72) 発明者	チェ、テーファン
(87) 国際公開日	平成26年11月13日 (2014.11.13)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
審査請求日	平成26年10月8日 (2014.10.8)	(72) 発明者	コ、トン・ヒュン
(31) 優先権主張番号	10-2013-0050472		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(32) 優先日	平成25年5月6日 (2013.5.6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0052327		
(32) 優先日	平成26年4月30日 (2014.4.30)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プタジエンの製造のための酸化触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマスと、モリブデンと、鉄と、コバルトとを含む多成分系ビスマスモリブデート触媒であり、

セシウム及びカリウムをさらに含み、

前記モリブデン：ビスマス：鉄：コバルト：セシウム：カリウムのモル比は、10：1：1：8：0.5：0.015～0.06である

ことを特徴とする、プタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒。

【請求項2】

前記触媒は、プテンを含む混合物から1, 3-プタジエンを製造するのに使用される、請求項1に記載のプタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒。

【請求項3】

a) ビスマス前駆体と、鉄前駆体と、コバルト前駆体と、カリウム前駆体と、セシウム前駆体とを含んだ第1溶液を準備する工程と、

b) モリブデン前駆体を溶解させた第2溶液を準備する工程と、

c) 前記第1溶液と前記第2溶液とを混合する工程と、

d) 前記混合溶液を反応させる工程と、

e) 前記反応による生成物を乾燥させる工程とを含み、

前記モリブデン：ビスマス：鉄：コバルト：セシウム：カリウムのモル比は、10：1：1：8：0.5：0.015～0.06であることを特徴とする、プタジエン製造用多

成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記製造方法は、f) 前記乾燥した生成物を焼成させる工程をさらに含む、請求項 3 に記載のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記鉄前駆体と、前記コバルト前駆体は、硝酸塩またはアンモニウム塩の形態である、請求項 3 または 4 に記載のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記焼成は、400～600 の温度範囲で行われる、請求項 4 に記載のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法。

10

【請求項 7】

i) 鉄前駆体、コバルト前駆体、カリウム前駆体及びセシウム前駆体を含む第 1 溶液を準備する工程と、

ii) ビスマス前駆体を溶解させた第 2 溶液を準備する工程と、

iii) モリブデン前駆体を溶解させた第 3 溶液を準備する工程と、

iv) 前記第 1 溶液に前記第 2 溶液を混合して第 1 混合溶液を製造する工程と、

v) 前記第 1 混合溶液と前記第 3 溶液とを混合して第 2 混合溶液を製造する工程と、

vi) 前記第 2 混合溶液を反応させる工程と、

vii) 前記反応による生成物を乾燥させる工程とを含み、

20

前記モリブデン：ビスマス：鉄：コバルト：セシウム：カリウムのモル比は、10：1：1：8：0.5：0.015～0.06であることを特徴とする、ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法。

【請求項 8】

a) 反応器中に請求項 1 に記載のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒を固定床として充填させる工程と、

b) プテンを含む C4 混合物、空気及びスチームを含有する反応物を前記反応器の触媒層に連続して通過させながら酸化的脱水素化反応を行い、1,3-ブタジエンを製造する工程を含む、1,3-ブタジエンの製造方法。

【請求項 9】

30

前記酸化的脱水素化反応は、250～350 の反応温度及び 50～5000 h⁻¹ の空間速度で反応が行われる、請求項 8 に記載の 1,3-ブタジエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プテン混合物からブタジエンの製造のための多成分系ビスマスモリブデート触媒及びその製造方法に係り、より詳細には、ビスマス；モリブデン；及び 1 価、2 価または 3 価のカチオンを有する金属を少なくとも一つ；を含む多成分系ビスマスモリブデート触媒において、セシウム及びカリウムを同時に含むことを特徴とするブタジエンの製造のための多成分系ビスマスモリブデート触媒及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

石油化学市場で多くの石油化学製品の間体としてその需要と価値が次第に増加している 1,3-ブタジエンを製造する方法としては、ナフサクラッキング、ノルマル-プテンの直接脱水素化反応、ノルマル-プテンの酸化的脱水素化反応がある。

【0003】

そのうち、ノルマル-プテンの酸化的脱水素化反応 (oxidative dehyd

50

rogenation; ODH) を経てブタジエンを生産するノルマル - ブテンの酸化的脱水素化反応は、直接脱水素化反応とは異なって発熱反応であるので、低い温度で反応を進行させることができるのでエネルギー消費を低減することができ、脱水素化反応において酸化剤を添加することによって、炭素沈積物の生成及び生成された炭素沈積物を除去することができるという長所がある。ブテンの酸化 / 脱水素化反応には様々な種類の金属酸化物が触媒として使用されているが、特に、ビスマス酸化物とモリブデン酸化物との複合体であるビスマスモリブデン系列の触媒が優れた活性を示すものと知られている。

【0004】

ビスマスモリブデン系列の触媒には、ビスマスとモリブデン酸化物のみからなる純粋なビスマスモリブデート触媒、及び様々な金属成分が追加された多成分系ビスマスモリブデート触媒がある。純粋なビスマスモリブデート触媒上でノルマル - ブテンの酸化的脱水素化反応を通じて 1, 3 - ブタジエンを製造する工程は、1, 3 - ブタジエンの収率を高めるのに限界があるため、商用化工程に適していない。これに対する代案として、ビスマスモリブデート触媒のノルマル - ブテンの酸化的脱水素化反応に対する活性を増加させるために、ビスマスとモリブデート以外の様々な金属成分が追加された多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造が活発に研究されている。

10

【0005】

多成分系ビスマスモリブデート触媒を用いて 1, 3 - ブタジエンを製造する工程は、ノルマル - ブテンのうち比較的反応活性の高い 1 - ブテンのみを反応物として使用して、高い収率の 1, 3 - ブタジエンを得るか、またはノルマル - ブタン及びノルマル - ブテンを含んだ C 4 混合物を反応物として使用する場合には、より多くの種類の金属成分が組み合わされた非常に複雑な多成分系ビスマスモリブデート触媒を使用している。すなわち、触媒活性を高めるために継続的に金属成分を追加して、触媒の構成成分が非常に複雑であり、そのため、触媒製造の合成経路が複雑で、かつ再現性の確保が難しいという短所がある。また、従来技術は、反応物として純粋なノルマル - ブテン (1 - ブテンまたは 2 - ブテン) のみを使用するか、またはノルマル - ブタン及びノルマル - ブテンの混合物を使用しても、ノルマル - ブタンの含量が 10 重量 % 未満と低い C 4 混合物を使用しているため、ノルマル - ブタンの含量が高い C 4 混合物を反応物として使用する場合、1, 3 - ブタジエンの収率はさらに低くなる。

20

【0006】

また、実際に石油化学工程から容易に得ることができる C 4 混合物は、高い含量のノルマル - ブタンを含んでいるので、上記従来技術による触媒を商用化工程に適用するためには、ノルマル - ブテンの追加的な分離工程が必要であり、これによって、経済性が大きく低下することを避けることができない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したような従来技術の問題点を解決するための本発明の目的は、ブテン混合物からブタジエンを製造する際に、向上したブタジエンの転化率、収率及び選択度を有し、工程運転の安定性を確保することができる、ブテン混合物からブタジエンの製造のための酸化触媒、その製造方法及びそれを用いたブタジエンの製造方法を提供するためのものである。

40

【0008】

本発明の上記目的及びその他の目的は、下記に説明された本発明によってすべて達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明は、ビスマス ; モリブデン ; 及び 1 価、2 価または 3 価のカチオンを有する金属を少なくとも一つ ; を含む多成分系ビスマスモリブデート触媒において、セシウム及びカリウムをさらに含むことを特徴とするブタジエン製造用多成

50

分系ビスマスモリブデート触媒を提供する。

【0010】

また、本発明は、a) ビスマス前駆体；1価、2価または3価のカチオン金属前駆体；カリウム前駆体；及びセシウム前駆体；を含む第1溶液を準備する工程と；b) モリブデン前駆体を溶解させた第2溶液を準備する工程と；c) 前記第1溶液と前記第2溶液とを混合する工程と；d) 前記混合溶液を反応させる工程と；e) 前記反応による生成物を乾燥させる工程と；を含んでなることを特徴とするブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法を提供する。

【0011】

前記c) 工程は、一例として、前記第2溶液に前記第1溶液を投入して混合する工程であってよい。

10

【0012】

前記ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法は、f) 乾燥した生成物を焼成させる工程をさらに含むことができる。

【0013】

また、本発明は、i) 1価、2価または3価のカチオン金属前駆体、カリウム前駆体及びセシウム前駆体を含む第1溶液を準備する工程と；ii) ビスマス前駆体を溶解させた第2溶液を準備する工程と；iii) モリブデン前駆体を溶解させた第3溶液を準備する工程と；iv) 第1溶液に第2溶液を混合して第1混合溶液を製造する工程と；v) 第1混合溶液と第2溶液とを混合して第2混合溶液を製造する工程と；vi) 第2混合溶液を反応させる工程と；vii) 前記反応による生成物を乾燥させる工程と；を含むことを特徴とするブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法を提供する。

20

【0014】

前記ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法は、viii) 乾燥した生成物を焼成させる工程をさらに含むことができる。

【0015】

また、本発明は、a) 反応器に上記の多成分系ビスマスモリブデート触媒を固定床に充填させる工程と；b) プテンを含むC4混合物、空気及びスチームを含有する反応物を前記反応器の触媒層に連続して通過させて、1, 3-ブタジエンを収得することを特徴とする1, 3-ブタジエンの製造方法を提供する。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によるブテン混合物からブタジエンの製造のための多成分系ビスマスモリブデート触媒は、優れたブタジエンの選択度及びブタジエンの収率の向上効果を有し、工程運転の安定性を確保することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒は、ビスマス；モリブデン；及び1価、2価または3価のカチオンを有する金属を少なくとも一つ；を含む多成分系ビスマスモリブデート触媒において、セシウム及びカリウムをさらに含むことを特徴とする。

40

【0019】

本発明の好ましい実施例として、ブテン混合物からブタジエンを製造するMo-Bi-Fe-Coベースの酸化触媒にCs及びKを所定量含有させることで、ブテン原料でブタジエンを製造する工程において向上した転化率、収率、選択度を有する多成分系ビスマスモリブデート触媒、それを製造する方法、及びそれを用いてブテンを含むC4混合物から1, 3-ブタジエンを製造する方法を提供する。

【0020】

50

上記において、セシウムとカリウムのモル比 (Cs : K) は、一例として、1 : 0.001 ~ 1 : 10、1 : 0.005 ~ 1 : 1、1 : 0.01 ~ 1 : 0.8、或いは 1 : 0.03 ~ 1 : 0.5 であり、この範囲内で Cs と K の活性及び選択度の調節効率が非常に高い。

【0021】

また、本発明は、a) ビスマス前駆体；1価、2価または3価のカチオン金属前駆体；カリウム前駆体；及びセシウム前駆体；を含む第1溶液を準備する工程と；b) モリブデン前駆体を溶解させた第2溶液を準備する工程と；c) 前記第1溶液と前記第2溶液とを混合する工程と；d) 前記混合溶液を反応させる工程と；e) 前記反応による生成物を乾燥させる工程と；を含んでなることを特徴とするブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法を提供する。

10

【0022】

前記c) 工程は、一例として、前記第2溶液に前記第1溶液を投入して混合する工程であつてもよい。

【0023】

前記ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法は、f) 乾燥した生成物を焼成させる工程をさらに含むことができる。

【0024】

また、本発明は、i) 1価、2価または3価のカチオン金属前駆体、カリウム前駆体及びセシウム前駆体を含む第1溶液を準備する工程と；ii) ビスマス前駆体を溶解させた第2溶液を準備する工程と；iii) モリブデン前駆体を溶解させた第3溶液を準備する工程と；iv) 第1溶液に第2溶液を混合して第1混合溶液を製造する工程と；v) 第1混合溶液と第2溶液とを混合して第2混合溶液を製造する工程と；vi) 第2混合溶液を反応させる工程と；vii) 前記反応による生成物を乾燥させる工程と；を含むことを特徴とするブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法を提供する。

20

【0025】

前記ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法は、viii) 乾燥した生成物を焼成させる工程をさらに含むことができる。

【0026】

前記i) ないしiii) 工程は、順序に制限がない。

30

【0027】

前記1価、2価または3価のカチオンを有する金属は、一例として、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガン、ニッケル、銅、鉄、ルビジウム、ナトリウム、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、及びタングステンからなる群から1種以上選択することができる。

【0028】

更に他の一例として、前記1価、2価または3価のカチオンを有する金属は、コバルト、マンガン、ニッケル及び鉄から選ばれた1種以上であつてもよい。

【0029】

本発明の好ましい実施例として、前記1価、2価または3価のカチオンを有する金属は、鉄及びコバルトである。

40

【0030】

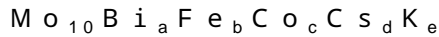
前記モリブデン：ビスマス：鉄：コバルト：セシウム：カリウムのモル比は、一例として、10 : 0.1 ~ 10 : 0.1 ~ 10 : 1 ~ 20 : 0.05 ~ 5 : 0.01 ~ 3 であり、10 : 0.5 ~ 2 : 0.5 ~ 2 : 5 ~ 15 : 0.1 ~ 1 : 0.01 ~ 0.5 であり、或いは 10 : 0.8 ~ 1.2 : 0.8 ~ 2 : 6 ~ 10 : 0.1 ~ 0.9 : 0.01 ~ 0.5 であり、この範囲内で生成物の転化率、選択率及び収率に優れるという効果がある。

【0031】

すなわち、本発明による酸化触媒の好ましい実施例としては、下記の一般式を有する。

【0032】

50



【0033】

上記式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e は、一例として、それぞれ、 $0.1 \leq a \leq 10$ 、 $0.1 \leq b \leq 10$ 、 $1 \leq c \leq 20$ 、 $0.05 \leq d \leq 5$ 及び $0.01 \leq e \leq 3$ である。

【0034】

更に他の一例として、化学量論的係数である a 、 b 、 c 、 d 及び e は、 $0.5 \leq a \leq 2$ 、 $0.5 \leq b \leq 2$ 、 $5 \leq c \leq 15$ 、 $0.1 \leq d \leq 1$ 及び $0.05 \leq e \leq 0.5$ の範囲などである。

【0035】

前記多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造のための金属前駆体は、一般に当該分野で使用されるものであれば、特に制限されない。

10

【0036】

前記金属前駆体は、一例として、該当金属を含む金属塩であってもよく、その例として、該当金属の硝酸塩またはアンモニウム塩であってもよい。

【0037】

更に他の一例として、ビスマスの前駆体として硝酸ビスマス(bismuth nitrate)、モリブデンの前駆体としてモリブデン酸アンモニウム(ammonium molybdate)を使用することができる。

【0038】

前記硝酸ビスマスは、水にあまり溶けないので、一例として、酸を水に追加して溶かすことができる。このとき、前記酸は、ビスマスが完全に溶ける程度の量を投入する。

20

【0039】

前記酸は、一例として、無機酸であってもよく、更に他の例として、硝酸であってもよい。

【0040】

前記ブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造方法は、一例として、第1混合溶液、第2混合溶液、またはこれら全てのpHをビスマスが溶解する程度の水準に調節する工程をさらに含むことができる。

【0041】

前記反応工程は、一例として、多成分系ビスマスモリブデート触媒の製造に一般的に適用することができる反応温度及び反応時間の範囲内で攪拌するものであってもよい。

30

【0042】

更に他の一例として、前記反応工程の反応温度は、常温ないし 80°C 、或いは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ であってもよく、反応時間は、5分 \sim 24時間、或いは10分 \sim 4時間であってもよい。

【0043】

前記乾燥工程は、一例として、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 、或いは $110 \sim 150^\circ\text{C}$ で、5 \sim 100時間、或いは10 \sim 30時間乾燥させる工程であってもよい。

【0044】

前記焼成は、一例として、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 、或いは $450 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で実施することができる。

40

【0045】

また、本発明による1,3-ブタジエンの製造方法は、a)反応器に上記のブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒を固定床に充填させる工程と；b)ブテンを含むC4混合物、空気及びスチームを含有する反応物を前記反応器の触媒層に連続して通過させながら酸化的脱水素化反応を行わせて、1,3-ブタジエンを製造する工程と；を含むことを特徴とする。

【0046】

前記酸化的脱水素化反応は、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の反応温度及び $50 \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ の空間速度で反応が行われる。

50

【 0 0 4 7 】

ブテン混合物からブタジエンを製造する Mo - Bi - Fe - Co ベースの酸化触媒に Cs 及び K を同時に添加した多成分系ビスマスモリブデート触媒は、95%以上のブテン転化率及び90%以上のブタジエン選択度を同時に満たすことができる。

【 0 0 4 8 】

以下、本発明の理解を助けるために好適な実施例を提示するが、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、かかる変形及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

【 0 0 4 9 】

[実施例]

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ~ 4

【 0 0 5 1 】

下記の金属前駆体は、Mo : Bi : Fe : Co : Cs : K = 10 : 1 : 1 : 8 : 0.5 : 0.015 ~ 0.12 のモル比となる量で使用された。Mo、Bi、Fe、Co、Cs の比率は固定させたまま、K の含量を調節して実験した。それぞれに対する K の含量は、下記表 1 に記載した。

【 0 0 5 2 】

硝酸ビスマス 5 水和物 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$)、硝酸鉄 9 水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$)、硝酸コバルト 6 水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$)、硝酸カリウム (KNO_3)、及び硝酸セシウム (CsNO_3) を蒸留水に溶解させて、第 1 溶液を製造した。このとき、硝酸ビスマス 5 水和物は、硝酸水溶液で別途に溶解させた後、添加した。

【 0 0 5 3 】

また、モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 ($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) を蒸留水に溶解させて、第 2 溶液を製造した。

【 0 0 5 4 】

前記第 2 溶液に前記第 1 溶液を添加した後、40℃で 1 時間攪拌して沈殿物を生成させ、この沈殿物を、24 時間、120℃のオーブンで乾燥させた後、450℃で 5 時間焼成して、多成分系ビスマスモリブデート触媒を製造した。

【 0 0 5 5 】

製造された多成分系ビスマスモリブデート触媒の各成分のモル比は、下記の表 1 に記載したように、Mo : Bi : Fe : Co : Cs : K = 10 : 1 : 1 : 8 : 0.5 : 0.015 ~ 0.12 であった。

【 0 0 5 6 】

[試験例]

【 0 0 5 7 】

上記の実施例 1 ~ 9 及び下記の比較例 1 ~ 5 で製造されたビスマスモリブデート触媒の転化率、ブタジエンの選択度、ブタジエンの収率を下記の方法で測定し、その結果を下記の表 1 ~ 4 に示した。

【 0 0 5 8 】

反応物としては、トランス - 2 - ブテン、シス - 2 - ブテン、酸素を使用し、付加的に窒素とスチームが共に流入するようにした。反応器としては金属管状反応器を使用した。反応物の比率及び GHSV (gas hourly space velocity) は 2 - ブテンを基準として設定した。ブテン : 酸素 : スチーム : 窒素の比率は、1 : 0.75 : 6 : 10 に設定し、GHSV は、ブテン基準で 50 及び 75 h^{-1} を実験条件によって一定に調節した。反応物が接触する触媒層の体積は 200 cc に固定し、スチームは、気化器 (vaporizer) に水の形態で注入され、340℃でスチームに気化して、他の反応物である 2 - ブテン及び酸素と共に混合されて反応器に流入するように反応装置を

10

20

30

40

50

設計した。ブテンの量は液体用質量流速調節器を用いて制御し、酸素及び窒素は気体用質量流速調節器を用いて制御し、スチームの量は液体ポンプを用いて注入速度を制御した。反応温度は、300、320、そして340を維持し、反応後の生成物はガスクロマトグラフィーを用いて分析した。生成物には、目標とする1,3-ブタジエン以外にも、二酸化炭素、C4副産物、反応できずに残ったトランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなどが含まれていた。2-ブテンの転化率、1,3-ブタジエンの選択度及び収率は、次の数学式1、2及び3によってそれぞれ計算した。

【0059】

【数1】

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{反応した2-ブテンのモル数}}{\text{供給された2-ブテンのモル数}} \times 100$$

10

【0060】

【数2】

$$\text{選択度(\%)} = \frac{\text{生成された1,3-ブタジエンのモル数}}{\text{反応した2-ブテンのモル数}} \times 100$$

20

【0061】

【数3】

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{生成された1,3-ブタジエンのモル数}}{\text{供給した2-ブテンのモル数}} \times 100$$

【0062】

【表1】

	組成 Mo ₁₀ Bi ₁ Fe ₁ Co ₈ Cs _{0.5} +	SBR/OBR/NBR *	温度 (°C)	圧力 (psig)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)	ホットスポット (°C)
実施例 1	K _{0.015}	1/4/12	320	12	99.5	90.53	90.08	392.5
実施例 2	K _{0.03}	1/4/12	320	12	99.39	90.76	90.21	386.1
実施例 3	K _{0.06}	1/4/12	320	12	98.05	91.79	89.99	376.9
実施例 4	K _{0.12}	1/4/12	320	12	92.7	92.71	85.94	368.9

30

(*SBR: Steam/Butene、OBR=Oxygen/Butene、NBR=Nitrogen/Butene vol/vol ratio)

40

【0063】

上記表1からわかるように、Csが一定量含まれた時に、転化率及び選択度の調節のために相対的に少ない量のKを添加して調節することが可能であり(Csがない時の1/10のスケール)、Csと共に添加した時に、低いホットスポット(hot spot)の温度でも高い転化率を示し、運転が容易であることを確認した。

【0064】

50

比較例 1 ~ 3 : MoBiFeCoの組成にKのみ単独で添加

【0065】

上記実施例 1 ~ 4 において、Cs を除外し、K を下記の表 2 による量で添加したこと以外は、上記実施例 1 ~ 4 と同様に実施した。

【0066】

【表 2】

	組成 Mo ₁₀ Bi ₁ Fe ₁ Co ₈ + K _{0.1}	SBR/OBR/NBR	温度 (°C)	圧力 (psig)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)	ホットス ポット (°C)
比較例 1	K _{0.1}	0.75/6/14	320	12	91.30	88.66	80.94	405.1
比較例 2	K _{0.2}	0.75/6/14	320	12	90.66	89.70	81.33	389.4
比較例 3	K _{0.4}	0.75/6/14	320	12	93.78	90.73	90.73	397.9

10

【0067】

上記表 2 からわかるように、転化率及び選択度の調節のために相対的に多い量の K を添加することが必要であり、K のみ添加された時に、転化率に比べてホットスパツ (hot spot) の温度が高すぎるため、正常な運転が難しかった。

20

【0068】

実施例 5 ~ 9 : MoBiFeCoの組成にCsと共にK添加

【0069】

上記実施例 1 ~ 4 において、K を 0.06 のモル比で一定量添加し、Cs を下記の表 3 による量で添加したこと以外は、上記実施例 1 ~ 4 と同様に実施した。

【0070】

【表 3】

	組成 Mo ₁₀ Bi ₁ Fe ₁ Co ₈ K _{0.06} + Cs _{0.12}	SBR/OBR/NBR	温度 (°C)	圧力 (psig)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
実施例 5	Cs _{0.12}	1/4/12	320	8	99.75	90.34	90.12
実施例 6	Cs _{0.3}	1/4/12	320	8	99.33	92.2	91.58
実施例 7	Cs _{0.45}	1/4/12	320	8	99.26	92.21	91.53
実施例 8	Cs _{0.6}	1/4/12	320	8	97.62	93.98	91.74
実施例 9	Cs _{0.7}	1/4/12	320	8	95.42	93.4	89.12

30

【0071】

上記表 3 からわかるように、K が微量 (Mo 対比 1 / 200 当量の水準) のみ含まれても、Cs の添加時に、転換率と選択度を高い領域の水準 (転化率 95 % 以上、選択度 90 % 以上) に調節可能であった。K が存在する時に、Cs の添加による転化率の損失は少ないとともに、選択度が増加するので、組成の変化を通じた収率の改善が可能であることを確認した。

40

【0072】

比較例 4 及び 5 : MoBiFeCoの組成にCsのみ単独で添加

【0073】

上記実施例 1 ~ 4 において、K を添加せずに、Cs を下記の表 4 による量で添加したこと以外は、上記実施例 1 ~ 4 と同様に実施した。

【0074】

【表 4】

	組成 Mo ₁₀ Bi ₁ Fe ₁ Co ₈ ⁺	SBR/OBR/NBR	温度 (°C)	圧力 (psig)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
比較例 4	CS _{0.25}	1/6/14	320	12	99.57	85.93	85.56
比較例 5	CS _{0.50}	1/6/14	320	12	91.55	88.78	81.28

【0075】

上記表 4 からわかるように、転化率及び選択度の調節のために Cs を添加したとき、高い転化率を得るためには選択度の減少が大きかった。Cs のみが添加された時に、転化率を高めるためには選択度の損失が大きいため、Cs 含量の組成からは収率の改善が容易でないことがわかる。

10

【0076】

結論的に、上記表 1 ~ 4 に示したように、実施例 1 ~ 9 によって K 及び Cs を同時に含むブタジエン製造用多成分系ビスマスモリブデート触媒は、Cs または K を単独で含む比較例 1 ~ 5 に比べて相対的に少ない量でも、低いホットスポット (hot spot) 温度でも向上したブタジエンの転化率、選択度及び収率を有し、工程運転の安定性を確保できることが確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 カン、チュン - ハン
 大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チャ、キョン - ヨン
 大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 キム、テ - チョル
 大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ナム、ヒョン - ソク
 大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ソ、ミョン - チ
 大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 国際公開第2013/002459(WO, A1)
 特開平10-114689(JP, A)
 米国特許出願公開第2013/0281748(US, A1)
 特開2013-043125(JP, A)
 特開平10-174877(JP, A)
 米国特許第06136998(US, A)
 米国特許出願公開第2014/0163288(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 7 C 5 / 4 8
 C 0 7 C 1 1 / 1 6 7
 C 0 7 B 6 1 / 0 0