

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年11月13日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136280 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 6/04 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057578
- (22) 国際出願日: 2008年4月18日 (18.04.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-118891 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高井 敏浩 (TAKAI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内 Osaka (JP). 池永 裕一 (IKENAGA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小谷 誠 (KOTANI, Makoto) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤井 繁昭 (FUJII, Shigeaki)
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN

(54) 発明の名称: オレフィンの製造方法

(57) Abstract: A process for producing an olefin through a metathesis reaction. In the process, an olefin is introduced in the presence of hydrogen gas in a catalyst layer containing not only a catalyst containing at least one metal element selected from the group consisting of tungsten, molybdenum, rhenium, niobium, tantalum and vanadium but also a cocatalyst containing a basic compound containing at least one metal element selected from the group consisting of periodic table Group Ia (alkali metals), Group IIa (alkaline earth metals) and Group IIb and Group IIIa elements to thereby obtain an olefin with a structure different from that of the introduced olefin. The process is characterized in that the superficial gas velocity through the catalyst layer is set so as to fall within the range of 0.01 to 2.0 m/s. In this process, paraffin formation by side reactions can be inhibited while maintaining an extensively enhanced metathesis catalytic activity by the presence of hydrogen gas.

(57) 要約: 本発明のメタセシス反応によるオレフィンの製造方法は、タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む触媒と、周期律表第Ia族(アルカリ金属)、第IIa族(アルカリ土類金属)、第IIb族および第IIIa族よりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する塩基性化合物を含む助触媒とを有する触媒層に、水素ガスの存在下に、オレフィンを導入して、該導入したオレフィンとは異なる構造のオレフィンを製造する方法において、上記触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01~2.0m/秒の範囲内に設定することを特徴としている。本発明によれば、水素ガスの共存によりメタセシス触媒活性を大幅に向上させたまま、副反応によるパラフィンの生成を抑制することができる。

WO 2008/136280 A1

明 細 書

オレフィンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素ガスの共存下に、メタセシス反応により、導入オレフィンを効率よく他のオレフィンに変換させるオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ナフサクラッキングにより炭化水素化合物を製造する際には、必然的に一定の比率でエチレン、プロピレン、ブテンなどの種々のオレフィンが生成する。このようにして生成するオレフィンの生成比率は、必ずしもオレフィンの需要比率とは一致していないので、ナフサクラッキングにより生成したオレフィン類をオレフィン類の需要に適合するように変換する必要がある。このようなオレフィン類の変換にはメタセシス反応が利用されている。このメタセシス反応は、同種または異種のオレフィン同士を反応させて異なる構造のオレフィンを与える反応であり、ナフサクラッキングにより生成するオレフィン類を、オレフィンの需要構造の変化に対応させて変換することが可能な極めて重要な技術である。

[0003] このようなオレフィンのメタセシス反応自体に関しては、1931年に725°Cという高温のもと、無触媒下で進行することが見出されているが、このメタセシス反応の工業的な価値が認められたのは、触媒としてモリブデン、タングステン、レニウムなどの金属の酸化物を、高表面積担体に担持した触媒が発見されてからである。こうした触媒を用いたメタセシス反応の最初の例は、酸化モリブデンを γ -アルミナに担持した触媒を用いたプロピレン同士のメタセシス反応によるエチレンと2-ブテンの生成であり、Phillips社により1964年に開発された。

[0004] このようなメタセシス反応は可逆反応であるため平衡組成が存在する。例えばエチレンと2-ブテンとからプロピレンを得るメタセシス反応に際しては、平衡組成は低温であるほどプロピレンの生成率が高くなる。こうした実情から触媒の改良による反応温度の低減が検討された。その中でPhillips社により、酸化タングステンをシリカに担持した触媒と、助触媒である酸化マグネシウムを組み合わせた方法が開発され、現在

はLummus社のプロピレン製造プロセスとして知られている。

- [0005] より詳細には、USP4,575,575号明細書(特許文献1)およびJournal of Molecular Catalysis 28巻117ページ(1985年)(非特許文献1)に、シリカ担持酸化タングステン触媒を用いて、エチレンと2-ブテンのメタセシス反応を330°Cで実施するとブテン転化率は31%に過ぎないのに対し、酸化マグネシウムを助触媒として組み合わせて用いると転化率が67%に向上することが報告されている。
- [0006] さらに、USP4,754,098号明細書(特許文献2)には、同じ330°Cにおけるメタセシス反応で、酸化マグネシウムをγ-アルミナに担持した触媒を用いるとブテンの転化率が75%まで向上することが、また、USP4,684,760号明細書(特許文献3)には、酸化マグネシウムと水酸化リチウムをγ-アルミナに担持した助触媒を用いると、さらに低温度の270°Cでもブテン転化率を74%に維持できることが報告されている。
- [0007] しかしながら、上記文献に記載されている反応温度、例えば特許文献3に記載されている反応温度270°Cでも、実際の工業化プロセスで270°Cの反応温度を実現するには加熱炉などの設備が必要であり、より簡便なスチーム加熱が可能な温度、例えば200°C程度までメタセシス反応の反応温度を低下することが望まれる。
- [0008] これら問題を解決する方法として、既に我々は、酸化タングステンをシリカに担持した触媒と、酸化マグネシウム単体または水酸化ナトリウムをγ-アルミナへ担持した助触媒を組み合わせ用いる反応に少量の水素を共存させることにより、触媒活性が大幅に向上することを見出している(特許文献4)。この方法によれば、反応温度の低減によりプロピレン選択率を大幅に向上することができ、さらに反応温度を同一とした場合により長期間にわたって安定的にプロピレンを製造することができるなどの多大な効果が得られる。
- [0009] しかしながら、この反応においては、少量ではあるが水素ガスを共存させる必要があり、この共存水素がエチレンあるいはプロピレンと望ましくない反応をし、その結果エタンやプロパンの副生を招くという改善すべき課題を残していた。
- 例えばこの副反応により副生するプロパンは、生成するプロピレンの純度低下につながり、またエタンの副生は未反応のエチレンを反応器へリサイクルする場合に系内にエタンが濃縮・蓄積するというプロセス的な問題の原因となる。

[0010] 一方、特公昭48-16482号公報(特許文献5)、特公昭57-13532号公報(特許文献6)には、酸化モリブデンおよび酸化レニウムをアルミナに担持した触媒を単独で用いる反応に水素を共存させるメタセシス反応の記載があるが、水素化による副生物の生成は問題にされておらず、空塔速度についても言及されていない。

特許文献1:USP4,575,575号明細書

特許文献2:USP4,754,098号明細書

特許文献3:USP4,684,760号明細書

特許文献4:WO2006/093058号明細書

特許文献5:特公昭48-16482号公報

特許文献6:特公昭57-13532号公報

非特許文献1:Journal of Molecular Catalysis 28巻117ページ(1985年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、水素ガスを共存させて行うメタセシス反応において、パラフィンの副生を抑制して効率よくオレフィン類を製造する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のメタセシス反応によるオレフィンの製造方法は、タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種類の金属元素を含む触媒と、周期律表第Ia族(アルカリ金属)、第IIa族(アルカリ土類金属)、第IIIb族および第IIIa族よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する塩基性化合物を含む助触媒とを有する触媒層に、水素ガスの存在下に、オレフィンを導入して、該導入したオレフィンとは異なる構造のオレフィンを製造する方法において、

上記触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01~2.0m/秒の範囲内に設定することを特徴としている。

[0013] メタセシス反応において、触媒層中の空塔速度は、触媒との接触時間を十分に確保するために0.001m/秒程度に設定されるのが一般的であるが、このような低速では共存する水素ガスとオレフィンとが触媒を介して反応し、パラフィンが生成しやすく

なることがわかった。そして、メタセシス反応によるオレフィンの変換には、触媒との接触時間は短時間で充分であり、本発明においては触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01～2.0m/秒の範囲内と非常に高速にして触媒とオレフィンとの接触を行うことにより、パラフィンなどの副生成物の生成を抑制して、効率よく目的とするオレフィンを製造することができる。具体的には、例えば、エチレンと2-ブテンのメタセシス反応においては、触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01～2.0m/秒の範囲内に設定することにより目的物であるプロピレンを効率よく生成させることができると共に、この反応により副生するエタンあるいはプロパンなどのパラフィンの副生量を低減することができる。

発明の効果

- [0014] 本発明のオレフィンの製造方法によれば、流れるガスの空塔速度を高く設定しているため、原料オレフィンおよび水素ガスとメタセシス反応触媒との接触時間が短くなる。その結果、オレフィンの組み換え反応は進行するけれども、オレフィンの水添反応は進行しにくく、従って本反応において好ましからざるパラフィンの生成を抑制することができるのである。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例1、実施例2、比較例3および比較例5における反応器内の空塔速度とパラフィンの生成に使用された水素消費量との関係を表したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 次に本発明のメタセシス反応によるオレフィンの製造方法について具体的に説明する。
- [0017] 本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法では、触媒と助触媒とを組み合わせ使用して使用する。
- [0018] 本発明において、触媒としては、タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む触媒を用いる。これらの中でもタングステン、モリブデン、レニウムの活性が比較的高く、特にタングステンを用いることにより高い活性を有する触媒を調製することができる。
- [0019] 上記金属を用いた触媒は、金属の酸化物、金属の硫化物、金属の水酸化物などと

して使用することができる。これらは単独で或いは組み合わせて使用することができる。特に本発明ではこれらの金属化合物を担体に担持して使用することができる。上記の触媒を用いたメタセシス反応は、固定床流通反応で実施することが好ましく、このような固定床流通反応では、劣化した触媒を再度焼成して再生することができることから、上記金属の酸化物を触媒に用いることが特に好ましい。

[0020] 上記の触媒を担持する担体としては、表面積の大きい担体を使用することが好ましく、通常は表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上である担体を使用する。このような担体が酸性を示すとオレフィンのオリゴマー化が進行するため、担体としては酸性を示さない化合物を用いることが好ましい。

[0021] このような担体の例としては、シリカ、 γ -アルミナ、チタニアなどを挙げることができる。これらの中でも担体として表面積の大きいシリカを用いることが好ましい。担体としてシリカを使用する場合の担体に対する金属の担持量は、酸化物換算で0.01~50重量%の範囲内であることが好ましく、さらに0.1~20重量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0022] このような担体への金属化合物(触媒)の担持方法には、種々の方法を採用することができる。例えば金属の硝酸塩或いは水酸化物、タングステン、モリブデン、レニウムの場合には、これらのポリ酸、イソポリ酸、およびポリ酸のアンモニウム塩、イソポリ酸のアンモニウム塩を出発物質として用いて、これらの水溶液に担体を浸漬させた後に溶液を蒸発乾固させ、酸素雰囲気下で 300°C 以上の温度で焼成することにより調製することができる。

[0023] ここで使用される担体は、市販されている担体をそのまま使用することもできるし、対応する金属塩を塩基性にするにより得られる水酸化物を焼成して酸化物とすることにより調製することもできる。

[0024] また、担体に対応する金属塩から調製する際に、触媒となる金属塩を共存させて、担体合成と触媒金属化合物の担持とを同時に行う共沈法を採用することもできる。

[0025] こうして得られる担体は、例えば、球状、円柱状、押出状、粉碎状など種々の形状に成型してから用いられるのが一般的である。この成型体の大きさは、メタセシス反応の反応器に充填可能な大きさであればよく、通常は0.01~100mmの範囲内に設定

される。

- [0026] 本発明では、上記の触媒を、助触媒と共に使用する。本発明において使用される助触媒の例としては、周期律表第Ia族(アルカリ金属)、IIa族(アルカリ土類金属)、IIb族、及びIIIa族に該当する金属元素の化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独であるいは組み合わせて使用することができる。上記周期律表の各族に含まれる金属のうち、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、イットリウムを用いることが好ましい。
- [0027] 前述のUSP4,575,575号明細書、USP4,754,098号明細書、USP4,684,760号明細書(出願人Phillips社)には、助触媒として、酸化マグネシウムを必須成分として使用することが記載されているが、本発明では、助触媒として、酸化マグネシウムは必ずしも必須成分として使用する必要はなく、メタセシス反応の触媒活性からみて酸化マグネシウムの代わりに、あるいは、酸化マグネシウムとともにリチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属化合物を用いることもできる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。
- [0028] これらの助触媒は、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩のような固体状態で使用することができ、さらにこれらの金属化合物が他の金属元素を含有していてもよい。このような他の金属元素を含む助触媒の例としては、アルミニウムとマグネシウムの層状複水酸化物であるハイドロタルサイト、このハイドロタルサイトを焼成して得られる酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの固溶体を挙げることができる。さらに、これらの金属酸化物、複水酸化物、複合酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩を、大きい表面積を有する担体に担持して使用することもできる。
- [0029] 上記のように助触媒を担体に担持して使用する場合、使用する担体が酸性を示すと、オレフィンのオリゴマー化が進行しやすくなるため、ここで使用する担体は、助触媒を担持した後も酸性を示さない物質であることが望ましい。
- [0030] このような助触媒の担体として好適に使用することができる成分の例としては、 γ -アルミナ、ジルコニア、チタニアを挙げることができる。これらは単独で或いは組み合わせて使用することができる。このときの担体の表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

- [0031] また、本発明では助触媒の担体として表面積が大きいことから酸化マグネシウムを用いることもできる。さらに、上記の金属酸化物と酸化マグネシウムとを組み合わせ使用することができる。これらの中でも γ -アルミナは化学的安定性が高いので、 γ -アルミナと酸化マグネシウムとを組み合わせ使用することが好ましく、さらにはアルミニウムとマグネシウムとの複合酸化物を使用することもできる。
- [0032] 助触媒を上記担体に担持して使用する場合、担体に対する助触媒金属の担持量は、酸化物換算で、通常は、0.01～50重量%の範囲内に設定され、さらに、好ましくは0.1～20重量%の範囲内に設定する。
- [0033] 助触媒を担持するための担体として市販のものをそのまま用いることもできるし、公知の方法により対応する金属塩を塩基性にするにより得られる水酸化物を焼成して酸化物とすることにより調製することもできる。
- [0034] 上記の助触媒となる金属化合物のうち酸化物を担体に担持する方法には公知の方法を採用することができる。例えば、金属の硝酸塩の水溶液または水懸濁液、金属の水酸化物の水溶液または水懸濁液に、担体を浸漬させた後、溶液を蒸発乾固させ、空気雰囲気下で300℃以上の温度で焼成することにより調製することができる。
- [0035] また、担体を対応する金属塩から調製する場合に、助触媒となる金属塩を、担体となる金属塩と共存させて、担体合成と助触媒金属化合物の担持とを同時に行う共沈法を採用することもできる。
- [0036] 上記のような方法で調製される助触媒、もしくは助触媒の担体の形状に特に制限はないが、球状・円柱状・押し出し状・破碎状など種々の形状に成型してから用いられるのが一般的である。また、この成型体の大きさはメタセシス反応の反応器に充填可能な大きさであればよく、通常は0.01mm～100mmの範囲内に設定される。
- [0037] なお、本発明のメタセシス反応においては、メタセシス反応の触媒であるタングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタル及びバナジウムよりなる群から選ばれる金属元素と、助触媒である周期律表第Ia族(アルカリ金属)、IIa族(アルカリ土類金属)、IIb族及びIIIa族よりなる群から選ばれた金属元素とを共存させて、上述の担体に同時に担持させることもできる。
- [0038] 本発明のメタセシス反応の触媒に対する助触媒の量(メタセシス反応の助触媒/触

媒の量(重量比))は、通常は0.1~20の範囲内に設定する。この値が上記範囲を下回ると、本発明のメタセシス反応において微量に添加する水素ガスの添加効果が発現しにくく、また上記範囲を上回ると、用いる触媒と助触媒の合計量に対するメタセシス反応の触媒量の低下による触媒活性の低下が顕著となる。

- [0039] 本発明において、メタセシス触媒中に含有される水分、炭酸ガス、一酸化炭素、ジエン類、メルカプト化合物、アルコール類、カルボン酸化合物などは、メタセシス触媒の活性を著しく低下させる。それゆえ原料成分として使用するオレフィン類が上記のような触媒活性を低下させる成分を含む場合には、メタセシス反応触媒と接触する前に十分に原料オレフィンを、たとえば蒸留、吸着、抽出、洗浄などの方法により、精製することが好ましい。ただし、過度に精製を行うと、原料精製に多大な費用を要するので、メタセシス触媒の活性持続性と原料精製に要するコストとを考慮して、原料オレフィンの精製を行うことが好ましい。
- [0040] また、反応装置に導入される窒素ガス、水素ガスなどの成分についても、できるだけ不純物を含有しないものを使用することが望ましい。
- [0041] 上記のようにして調製した触媒および助触媒は、通常は筒状の反応器に充填されるが、このとき反応器の上部および下部に α -アルミナボールなどを充填して触媒および助触媒が反応器中央から漏洩するのを防止する。
- [0042] 反応器に充填された触媒および助触媒は、僅かに水分を含むことがある。このような水分はメタセシス反応の触媒活性を著しく低下させるので、原料オレフィンと接触する前に、こうした水分を除去することが望ましく、たとえば、反応器に、触媒および助触媒を充填したのち、ヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガス、キセノンガスなどの不活性ガスを、通常は300°C以上の温度に加熱して、通常は10分以上流通させることにより、触媒、助触媒、担体、 α -アルミナボールなどに吸着していた水分を除去することができる。
- [0043] こうして加熱下に不活性ガスを流通させた後、通常は還元性ガスを加熱下に流通させることにより、触媒を活性化する還元処理を行う。このときに使用する還元性ガスとしては、一酸化炭素ガス、水素ガスを挙げることができる。このような還元性のガスを、通常は300°C以上に加熱して、10分以上流通させる。本発明のメタセシス反応によ

るオレフィンの製造方法では、少量の水素ガスの存在下にオレフィンの組み換え反応を行うことから、メタセシス反応装置内に少量の水素ガスが残存しても、こうした残存水素ガスによってメタセシス反応の反応収率が著しく低下することはない。

[0044] 本発明では、上記のような前処理を行ったメタセシス触媒および助触媒と、オレフィンとを接触させることにより、オレフィンの組み換えを行う。

[0045] メタセシス反応においては、原料物質としてオレフィンを使用する。ここで使用するオレフィンは、同一であっても異なってもよい。本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法においては、ナフサのクラッキングによって生成するオレフィンの混合物を使用することができる。

[0046] 本発明のメタセシス反応で使用することができるオレフィンは低級オレフィンであり、このようなオレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、4-メチル-2-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどがある。本発明ではこれらを単独で或いは組み合わせて使用することができる。

[0047] たとえば、エチレンと2-ブテンとを組み合わせた原料オレフィンからプロピレンを製造することができ、エチレンと2-ペンテンとを組み合わせた原料オレフィンからプロピレンと1-ブテンとを得ることができ、エチレンと2-ヘキセンとを組み合わせた原料オレフィンからプロピレンと1-ペンテンとを得ることができ、エチレンと2-メチル-2-ブテンとを組み合わせた原料オレフィンからプロピレンとイソブテンとを得ることができ、エチレンと4-メチル-2-ペンテンとを組み合わせた原料オレフィンからプロピレンと3-メチル-1-ブテンとを得ることができる。このメタセシス反応は可逆反応であるために、上記例示列挙した反応においては、反応条件を選定することにより、上述の生成オレフィンから原料オレフィンを製造することも可能である。

[0048] 2種類以上のオレフィンを原料としてメタセシス反応により新たなオレフィンを製造する場合、原料中に含有されるオレフィンのモル比は特に限定されないが、二種類以上のオレフィンの中にエチレンが含有される場合には、原料オレフィン中に含有されるエチレンの含有率を他のオレフィンより過剰にすることが好ましい。例えば、エチレンと2-ブテンからプロピレンを得る反応の場合、n-ブテン(1-ブテンと2-ブテンの合計)に対するエチレンのモル比(エチレン/n-ブテン)は、通常は1~50の範囲内、好

ましくは1～5程度の範囲内に設定する。この比が小さすぎるとブテン同士の反応が優先され、またこの比が大きすぎると未反応エチレンを回収するために多大な設備とエネルギーを要する。

- [0049] 本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法では、固定床、流動床、懸濁床、棚段固定床のような種々の方式でメタセシス触媒と原料オレフィンとを接触させることができる。
- [0050] たとえば、この反応において固定床流通装置に触媒を充填する場合、Journal of Molecular Catalysis 28巻117ページ(1985年)に記載されているように、触媒と助触媒を物理的に混合して充填してもよいし、原料供給方向に近いほうから、助触媒、触媒の順で充填してもよい。さらに、これらを組み合わせた方法も挙げることができる。
- [0051] 本発明のメタセシス反応を使用したオレフィンの製造方法では、触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01～2.0m/秒の範囲内に設定する。さらに、この触媒層内を流れるガスの空塔速度の下限値を0.014m/秒に設定し、上限値を1.5m/秒に設定してこの範囲内でメタセシス反応を行うことが好ましい。
- [0052] ここで空塔速度とは、工業的な規模でメタセシス反応を行う際に触媒分離が容易な固定床反応装置でプラグフロー的な流れが実現できる場合を代表として説明すると、このときの反応装置の内径を D_i (m)、原料の供給量を F_v (m^3 /秒)とすると、空塔速度(U_{avg})は次式(1)で表すことができる。
- [数1]
- $$U_{avg}(\text{m/秒}) = F_v / [\pi \times (D_i/2)^2] \cdots (1)$$
- すなわち、この空塔速度(U_{avg})は、メタセシス触媒および助触媒を通過する際のガス(原料ガス)の流速である。
- [0053] 従来から行われているメタセシス反応における空塔速度は触媒と原料オレフィンとの接触をより確実にを行うために、低速に設定されており、従って、原料オレフィンとメタセシス触媒および助触媒との接触時間は比較的長時間であった。このため水素ガスを共存させた場合には、オレフィンの水添反応も進行し、パラフィン類の生成率が無視できない程度に高くなっていたと思われる。
- [0054] 一方、原料オレフィンとメタセシス触媒および助触媒との接触時間を大幅に短縮し

ても、オレフィンの組み換え反応は完結し、それ以上の触媒との接触は、オレフィンの水添によるパラフィンの生成を招くだけである。こうした理由から本発明における空塔速度の下限は、上記のように、従来技術と比較すると非常に高速に設定されている。また、空塔速度の上限値は、メタセシス反応を完結するための原料オレフィンと触媒との接触時間の最短時間を表し、これ以上空塔速度を高くすると、メタセシス反応が十分に進行しない。

[0055] 上記空塔速度は、総触媒重量(メタセシス触媒と助触媒の合計重量)に対する1時間あたりの原料供給量(WHSV:1/時間)が通常は $0.1 \sim 50 \text{h}^{-1}$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 30 \text{h}^{-1}$ の範囲内で有効である。この原料供給量(WHSV)が上記下限を下回るとメタセシス触媒および助触媒との接触時間が長くなりパラフィンの副生量が多くなり、また上記上限を上回るとメタセシス反応が十分に進行しない。

[0056] 本発明では、メタセシス反応器に原料オレフィンを導入するが、この原料オレフィンと共に、少量の水素ガスを共存させることが好ましい。ここで添加される水素ガスは、供給されるガス全容量(原料オレフィンガスと水素ガスとの総容量)中に通常は $0.05 \sim 10$ 容量%、好ましくは $0.08 \sim 5$ 容量%の範囲内に設定される。このように少量の水素ガスを導入することによりメタセシス触媒活性を長時間維持することができるが、上記範囲を逸脱して少ないと水素ガスを添加した効果が発現せず、また、上記範囲を逸脱して多いと、未反応水素の分離工程における負荷が大きくなる。なお、上記のような量で水素ガスを導入しても、パラフィンの副生量に際立った増加は認められず、メタセシス触媒の触媒活性が長期間維持される。このようにメタセシス触媒の活性が低下しにくいことから、空塔速度を上述の範囲内にしても有効にメタセシス反応が進行すると考えられる。

[0057] このような水素ガスは、通常はガス状で連続的に供給するのが一般的であるが、メタセシス反応開始時に水素ガスを添加した後、反応中は水素ガスの供給を停止し、ある一定時間後に再度水素ガスを供給する間欠的な供給でもよい。

[0058] また、本発明においては、原料オレフィンおよび水素ガスをメタセシス触媒および助触媒と接触させ、生成する軽沸留分とともに水素ガスを回収することができ、このようにして塔頂部から回収された水素ガスを繰り返し供給することもできる。

- [0059] このように少なくとも触媒の還元処理に用いた水素ガスを窒素置換した際の残留水素が反応器へ導入されたとしても、ごく初期には水素添加効果はみられるであろうが、新たな水素の供給が無い場合には、メタセシス触媒の活性は次第に低下し、遂には水素ガスを添加しない場合の反応成績に等しくなる。従って、本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法を行うに際しては、一定量の水素ガスを、反応系に供給し続けることにより、メタセシス触媒および助触媒を長期間にわたって安定に使用し続けることができる。
- [0060] 反応温度は、通常は、100～500℃、好ましくは130～350℃の範囲である。反応温度が極端に低すぎると反応速度が低下し、反応生成物の生産性が低下する。一方、反応温度が極端に高すぎると副反応等が進行し、パラフィンなどの副生成物の生成量が増大すると共に、触媒の劣化が促進される。
- [0061] 本発明では、原料として使用するオレフィンおよび水素ガスを通常は100～300℃程度の温度に予備加熱した後、通常は気体状態で、オレフィンをメタセシス触媒および助触媒が充填された反応装置に導入する。
- [0062] 上記のような温度条件における反応圧力は、減圧、加圧、および常圧のいずれの状態でも実施することも可能である。反応効率(単位体積当たりの反応効率)の観点から、通常は、0.1～200気圧であり、好ましくは0.5～100気圧である。上記の範囲内にすることによりメタセシス反応が円滑に進行するが、圧力が高すぎると、高压に耐え得る反応装置が必要となるなど、設備の面で不利である。
- [0063] 本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法では、特段反応溶媒、希釈気体などの存在を必要とするものではないが、反応系内に触媒および原料に対して不活性な溶媒もしくは気体が存在していてもよい。具体的には、前述のメタン、エタン、プロパン及びブタン等のアルカン、窒素及びヘリウム等の不活性気体を希釈剤が存在していてもよい。さらに反応の制御などのためにこうした成分を反応系に存在させることも可能である。
- [0064] 上記のようにしてメタセシス反応を行った後、反応生成物を前記触媒、原料オレフィン、水素ガス等から分離回収する。すなわち、目的生成物であるオレフィンは、反応混合物より蒸留・抽出・吸着のような公知の方法によって分離され、また、未反応原料

は回収して、再び反応系へリサイクルして使用することもできる。

[0065] 本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法は、液相、気相、気-液混合相の、いずれの形態においても実施することが可能であるが、反応効率的な観点から気相反応で実施することが好ましい。

[0066] 本発明のオレフィンの製造方法においては、生成オレフィンの生産量を維持するために、反応器を2つ以上並列に並べ、一つの反応器内にあるメタセシス触媒および助触媒を加熱した空気または窒素希釈空気を用いて再生している間に、残りの反応器でメタセシス反応によるオレフィンの製造を行うことができる。このような方式は通常メリーゴーランド方式と称されており、本発明ではこのメリーゴーランド方式により効率よくオレフィンを製造することができる。さらに反応器が3つある場合、他の反応器2つを直列につなぎ、生産量の変動を少なくする方法をとってもよい。また流動床流通反応方式や移動床反応方式で実施する場合には、反応器から連続的または断続的に、一部またはすべての触媒を抜き出し、相当する分を補充することにより一定の活性を維持することが可能である。

[0067] 本発明のメタセシス反応を利用したオレフィンの製造方法においては、メタセシス触媒および助触媒は、時間の経過とともにその触媒活性が低下する。このように触媒活性が低下した触媒は、触媒再生を行い触媒の活性を回復することができる。一般的には窒素ガスで吸着したオレフィンをパージし、その後300°C以上の温度において空気または窒素希釈空気酸化し、金属がタングステン、モリブデンである場合、さらにこのあと水素ガスあるいは一酸化炭素などの還元性ガスで還元処理を行うことにより、触媒を再活性化することができる。

実施例

[0068] 以下にこの発明を実施例により説明するが、この発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0069] [実施例1]

メタタングステン酸アンモニウム (Aldrich社製) 8.3gを蒸留水1リットルに溶解させ、この溶液に富士シリシア社製シリカゲルQ-10(表面積300m²/g、細孔容積1ml/g、150~500 μm) 50gを投入して懸濁させ、室温で30分攪拌した後、エバポレーター

で水を留去した。

[0070] 得られた白色固体を空気雰囲気下550°Cで6時間焼成した。得られた焼成体を触媒WQ-10とする。

[0071] また、酸化マグネシウム(協和化学(株)製 キョーワマグ150(登録商標))は微粉状なので、油圧式プレス器で200kg/cm²の圧力で3分間保持することにより圧縮成型し、これを粉砕後、分級し150~500 μmの粒径とした。

[0072] このようにして調製した12gの触媒WQ-10と48gの酸化マグネシウムを物理的に混合し、外径18mm、内径(Di)16mm、長さ1000mmのSUS製チューブの中心部分に充填し、このチューブの上部および下部にα-アルミナボールを充填してメタセシス反応の反応器とした。

[0073] このときの触媒層高は0.5mである。

[0074] 反応前に以下の手順で前処理を実施した。反応器の上部から常圧窒素ガスを100ml/分間の流量で流通させ、500°Cへ昇温して1時間保持した。次いで、常圧水素ガスを20ml/分間の流量および窒素ガスを80ml/分間の流量で導入して、上記と同様に500°Cの温度で30分流通させた後、再度窒素ガスを100ml/分間の流量で流しながら、500°Cで2時間保持し、その後、窒素ガスを流しながら300°Cに降温した。

[0075] 予め液化1-ブテン(純度99%、三井化学(株)製)をγ-アルミナ(住友化学(株)製NKHD-24)により吸着処理して不純物を除去したアルミナ吸着処理液化1-ブテンを用意した。

[0076] 前処理終了後、エチレンおよび水素を25°C、常圧における流速に換算してそれぞれ1.87リットル/分間、31.6ml/分間の速度で供給し、反応器内の圧力が3.5MPaになるよう背圧弁を調節した。

[0077] 次に、上記精製を施した液化1-ブテンを、メタセシス反応器の手前に配置した予熱器(200°C)に2.88g/分間の速度で供給し、予熱器を通過して気化した1-ブテンガスをエチレン、水素とともに反応器に供給することにより反応を開始した。

[0078] このときの反応器内(300°C、3.5MPa)における原料の供給量(F_v)は2.87×10⁻⁶m³/秒である。この条件は原料供給重量(g/h)の総触媒重量(g)に対する供給割合WHSVで表すと、5h⁻¹と表すことができ、また原料中の水素濃度は1容量%に相

当し、またメタセシス反応器内径(Di)と原料の供給量(Fv)より次式(1)で求めた反応器内の空塔速度(Uavg)は、0.014m/秒であった。

[0079] [数2]

$$U_{avg}(\text{m/秒}) = F_v / [\pi \times (D_i / 2)^2] \cdots (1)$$

反応生成物を背圧弁を経て常圧となった状態で自動採取し、こうして得られたサンプルについてガスクロマトグラフィーを用いてオンライン分析を行った。

[0080] その結果、反応開始3時間後の組成より、供給した1-ブテンの量から、出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。

[0081] このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。

[0082] このとき供給した水素の2割がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらにこの後40時間反応を継続したが、ブテン転化率の低下は見られなかった。

[0083] このように空塔速度が0.014m/秒の条件では、1%容量の水素を添加することにより反応活性の持続性が飛躍的に伸びるとともに、添加した水素によるパラフィンの副生を大幅に抑制できた。

[0084] [比較例1]

実施例1において、触媒WQ-10を0.6gと、酸化マグネシウムを2.4gとを物理的に混合し、外径18mm、内径(Di)16mm、長さ400mmのSUS製メタセシス反応装置に触媒を充填し、同様の方法で前処理を行った。

[0085] アルミナ吸着処理液化1-ブテンを0.145g/分間、エチレンを25°C、常圧における流速に換算して87ml/分間の速度で流通させ、水素の供給を停止した以外は同様に、3.5MPa、300°Cにおいて加圧流通反応を行った。

[0086] この条件は原料供給重量(g/h)の総触媒重量(g)に対する供給割合WHSVで表すと、 5h^{-1} と表すことができ、また原料中の水素濃度は0容量%、また反応器内径(Di)と原料の供給量(Fv)より上述の式(1)で求めた反応器内の空塔速度(Uavg)は0.0007m/秒である。

[0087] 反応生成物を背圧弁を経て常圧となった状態で自動採取し、こうして得られたサン

プルについてガスクロマトグラフィーを用いてオンライン分析を行った。

[0088] 反応開始1時間目の組成分析結果をもとに、供給した1-ブテンの量から出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。

[0089] このときエタン及びプロパンの副生は見られなかったが、反応開始後10時間でブテンの転化率は0%へ減少した。

[0090] [比較例2]

比較例1において、6gのWQ-10と24gの酸化マグネシウムを、外径18mm、内径(Di)16mm、長さ700mmのSUS製チューブに充填した原料精製器を予熱器の手前に設置し、窒素加熱、水素還元、再度の窒素加熱を行った後、室温まで降温した。原料精製器内を1-ブテンが通過することにより、ブテン中のブタジエンなどの不純物を完全に吸着除去した以外は比較例1と同様に反応を行った。

[0091] 反応生成物を背圧弁を経て常圧となった状態で自動採取し、こうして得られたサンプルについてガスクロマトグラフィーを用いてオンライン分析を行った。

[0092] 反応開始1時間目の組成分析結果をもとに、供給した1-ブテンの量から出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。このときエタン及びプロパンの副生は見られず、また、反応開始後20時間でブテンの転化率は全く変化しなかった。

[0093] このように比較例2の結果より、原料ブテン中の被毒物質を徹底的に除去すれば触媒の活性維持時間は延びるものの、徹底的な除去方法は工業的にはコストがかかりすぎる。

[0094] 本発明では γ -アルミナを用いて原料となる1-ブテンの精製を行った後の1-ブテンを原料として使用しているが、原料として使用する1-ブテンの精製精度を高くすれば、メタセシス触媒の活性時間を長時間維持することができる。しかしながら、このような原料成分の精製には多大なコストがかかり、本発明の実施例1で実施している γ -

アルミナで1-ブテンを処理する程度の処理方法で処理した原料を用いることにより、工業的に十分な採算性でメタセシス反応を行うことができる。

[0095] [比較例3]

比較例1において、メタセシス反応装置への水素ガスの供給量を25°C、常圧における流速に換算して1.5ml/分間に変えた以外、すなわち反応原料に対して水素ガスの供給量を1容量%添加して反応を行った以外は同様に行った。

[0096] 反応開始3時間後の組成より、供給した1-ブテンの量から、出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。このとき供給した水素の90%がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらにこの後20時間反応を継続したが、ブテン転化率の低下は見られなかった。

[0097] [比較例4]

比較例3において、反応器へ水素ガス0.7ml/分間、すなわち反応原料に対して0.5容量%添加して反応を行った以外は同様に行った。反応開始3時間後の組成より、供給した1-ブテンの量から、出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。

[0098] このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。このとき供給した水素の90%がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらにこの後20時間反応を継続したが、ブテン転化率の低下は見られなかった。

[0099] このように、反応に水素を添加すると、ブタジエンの除去が不十分な原料を用いても反応活性の維持を改善できるが、添加した水素によるパラフィンの副生が併発し、これは水素量の調整だけでは回避できていない。

[0100] [比較例5]

比較例1において、触媒WQ-10の使用量を1.2gとし、酸化マグネシウムの使用量を4.8gにし、さらに原料である液化1-ブテンの供給量を0.29g/分間の割合で流通させ、エチレンおよび水素を25°C、常圧における流速に換算してそれぞれ180ml

/分間、3ml/分間の速度で流通させた以外は同様に、3.5MPa、300°Cにおいて加圧流通反応を行った。

[0101] この条件は原料供給重量(g/時間)の総触媒重量(g)に対する供給割合WHSVで表すと、 5h^{-1} と表すことができ、また原料中の水素濃度は1容量%、また反応器内径(Di)と原料の供給量(Fv)から上述の式(1)で求めた反応器内の空塔速度(Uavg)は0.0014m/秒である。

[0102] 反応開始3時間後の組成より、供給した1-ブテンの量から、出口ガス中のトランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、及び1-ブテンを合計した量を差し引いたブテン転化率は、70%であった。このときのブテン基準のプロピレン選択率は88%で、他に少量のペンテンおよびヘキセンが生成していた。このとき供給した水素の88%がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらにこの後20時間反応を継続したが、ブテン転化率の低下は見られなかった。このように、空塔速度を0.0014m/秒まで上げても、同等の反応活性、及び活性の維持を得ることが出来るが、添加した水素によるパラフィンの副生を抑制する効果はほとんど確認できない。

[実施例2]

実施例1に記載の方法と同様の方法で調製した WO_3/SiO_2 と酸化マグネシウムとを、各々成型した。この WO_3/SiO_2 成型品180gと、酸化マグネシウム成型品550gを物理混合し、外径48.6mm、内径41.2mm、長さ2mのSUS製円筒状反応器に充填し、さらにその上部に酸化マグネシウム成型品240gを充填した。反応器の上部および下部にはアルミナボールを充填し、触媒層を固定した。このときの触媒層高は約1mであった。

[0103] 常圧のもと、反応器の上部から窒素ガスを10.2リットル/分間の流量で流通させ、50°Cまで昇温し、約10時間保持した。次いで、同一温度で水素ガスを1.5リットル/分間の流量および窒素ガスを14.7リットル/分間の流量で3時間流通させて触媒を還元した後、再度窒素ガスを10.2リットル/分間の流量で流しながら、550°Cで24時間保持し、その後、窒素ガスを流しながら反応温度である300°Cまで降温した。

[0104] 次に、窒素ガスから反応ガスに切り替え、背圧弁の調節により反応器内を2.7MPaに保圧して反応を開始した。

- [0105] 反応ガスは、エチレン、炭素原子を4つ有する物質の混合物(以下「C4混合物」とも記す。)および水素から構成される。C4混合物中には、2-ブテン(シス体、トランス体を含む)、1-ブテン以外にイソブテン、イソブタン、n-ブタンが含まれていた。典型的なC4混合物の組成は、2-ブテンと1-ブテンの合計であるn-ブテンを50~60重量%含んでいた。
- [0106] エチレンおよびC4混合物をそれぞれ2.1kg/時間、4.7kg/時間の速度で供給し、水素を25°C、常圧における流速に換算して40リットル/時間の速度で供給した。300°C、2.7MPaにおける原料の総供給量(F_v)は $7.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{秒}$ である。この条件は総原料供給重量(g/h)の総触媒重量(g)に対する供給割合WHSVで表すと、 7 h^{-1} と表すことができ、また総原料中の水素濃度は1容量%に相当し、またメタセシス反応器内径(D_i)と原料の総供給量(F_v)より上述の式(1)で求めた反応器内の空塔速度(U_{avg})は、0.055m/秒であった。
- [0107] 背圧弁の手前で分岐したサンプリングラインより生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィを用いて定期的に分析を行った。
- [0108] その結果、反応開始24時間後の組成より、供給したC4混合物中の1-ブテンと2-ブテンの合計量から、出口ガス中の2-ブテン及び1-ブテンを合計した量を差し引いて求めたブテン転化率は、68.5%であった。このとき供給した水素の2割がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらに継続して反応を行ったところ、反応開始500時間後におけるブテン転化率は58%であった。
- [0109] [実施例3]
- 実施例2において、メタセシス反応器への水素ガスの供給量を25°C、常圧における流速に換算して12リットル/時間に変更した以外、すなわち総原料供給量に対して水素ガスの供給量を0.3容量%に変更した以外は同様に行った。
- [0110] 反応開始24時間後のブテン転化率は、68.5%であった。このとき供給した水素2割がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらに継続して反応を行ったところ、反応開始500時間後におけるブテン転化率は53%であった。
- [実施例4]
- 実施例2において、酸化マグネシウム成型品を、ハイドロタルサイトを焼成して得た

酸化マグネシウム・酸化アルミニウム固溶体 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 成型品 (自社製) に変更した以外は同様に行った。

[0111] 反応開始24時間後のブテン転化率は、71%であった。このとき供給した水素2割がエタン及びプロパンの副生に消費されていた。さらに継続して反応を行ったところ、反応開始500時間後におけるブテン転化率は65%であった。

[0112] [比較例6]

実施例2において、水素を添加しない以外は同様の方法で実験を行った。

[0113] 反応開始24時間後のブテン転化率は70%であったが、反応開始500時間後におけるブテン転化率は40%まで低下した。

実施例2～4および比較例6の結果から、空塔速度が0.055m/秒の条件では、水素を添加することにより反応活性の持続性が飛躍的に伸びるとともに、添加した水素によるパラフィンの副生を大幅に抑制できることがわかった。

産業上の利用可能性

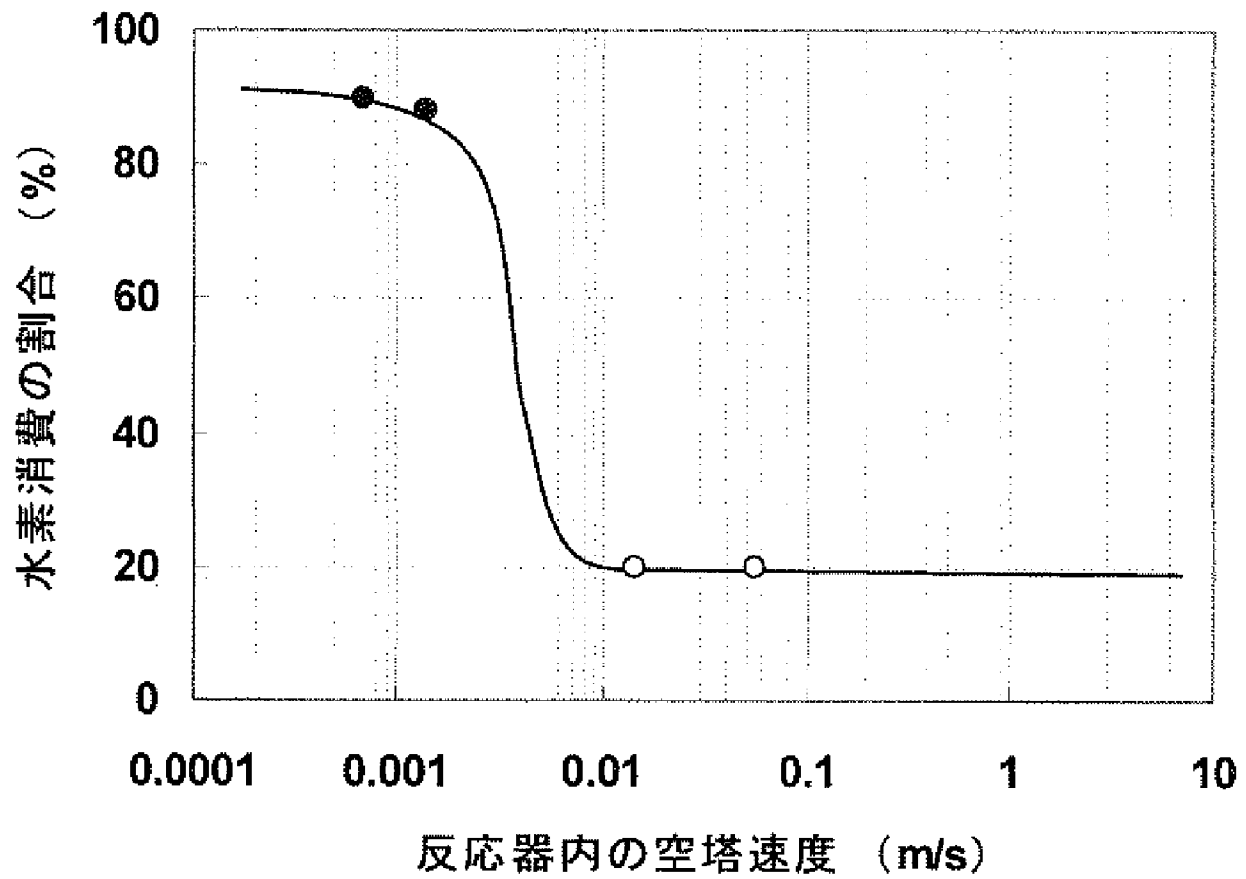
[0114] 本発明の方法によれば、タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む触媒と、周期律表第Ia族(アルカリ金属)、第IIa族(アルカリ土類金属)、第IIb族および第IIIaよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む塩基性化合物の助触媒とを有する触媒層に、水素ガスの存在下に、オレフィンを導入して、該導入したオレフィンとは異なる構造のオレフィンを製造するメタセシス反応により異なるオレフィンを製造する方法において、上記触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01～2.0m/秒の範囲内に設定することにより、パラフィンを生成する副反応を抑えつつ、高い収率で目的とするオレフィンを製造することができる。

[0115] そして、本発明によれば、例えばプロピレンを得ようとする場合、プロピレン純度を低下させるプロパンの生成を抑制することができ、また未反応エチレンをリサイクルする際に系内に濃縮・蓄積するエタンの量が少ないので、副生成物であるエタンのようなパラフィンの分離に多大なエネルギーを要する必要がなく、安全上、プロセス上および経済上著しく優位にオレフィン類を生産することができる。

請求の範囲

- [1] タングステン、モリブデン、レニウム、ニオブ、タンタルおよびバナジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む触媒と、周期律表第Ia族(アルカリ金属)、第IIa族(アルカリ土類金属)、第IIb族および第IIIa族よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する塩基性化合物を含む助触媒とを有する触媒層に、水素ガスの存在下に、オレフィンを導入して、該導入したオレフィンとは異なる構造のオレフィンを製造する方法において、
- 上記触媒層を流れるガスの空塔速度を、0.01~2.0m/秒の範囲内に設定することを特徴とするメタセシス反応によるオレフィンの製造方法。
- [2] 上記メタセシス反応を行うガス中に、水素ガスを共存させると共に、該水素ガスの量が導入ガス全体のガスの配合比率(100容量%中)に対して、0.05~10.0容量%の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のメタセシス反応によるオレフィンの製造方法。
- [3] 該メタセシス反応の反応温度が、100~500°Cの範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のメタセシス反応によるオレフィンの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C6/04(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C6/04, B01J23/30, C07C11/06, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, CAPLUS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/093058 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 September, 2006 (08.09.06), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0022], [0023]; example 1 & EP 1854776 A1	1-3
A	JP 47-3414 A (Shell International Research Maatschappij N.V.), 19 February, 1972 (19.02.72), Claims; page 2, lower left column to lower right column & NL 7011180 A & BE 770306 A & DE 2137361 A & FR 2103705 A & GB 1338429 A & CA 936878 A	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May, 2008 (29.05.08)		Date of mailing of the international search report 10 June, 2008 (10.06.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-1430 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 06 January, 1984 (06.01.84), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-3
A	JP 48-16482 B1 (Shell International Research Maatschappij N.V.), 22 May, 1973 (22.05.73), Claims; tables II, III & US 3536777 A & GB 1117968 A & DE 1768122 A & FR 1572314 A & BE 713181 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C6/04(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C6/04, B01J23/30, C07C11/06, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, CPlus(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2006/093058 A1 (三井化学株式会社) 2006.09.08, 請求項1~11、[0022],[0023]、実施例1等 & EP 1854776 A1	1-3
A	JP 47-3414 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチャツピイ・エヌ・ヴィ) 1972.02.19, 特許請求の範囲、第2頁左下欄~右下欄 & NL 7011180 A & BE 770306 A & DE 2137361 A & FR 2103705 A & GB 1338429 A & CA 936878 A	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.05.2008	国際調査報告の発送日 10.06.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮田 和彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3971

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-1430 A (三菱油化株式会社) 1984. 01. 06, 特許請求の範囲、 実施例 1 ~ 4 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 48-16482 B1 (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マー チヤツピイ・エヌ・ヴィ) 1973. 05. 22, 特許請求の範囲、表 II、表 III & US 3536777 A & GB 1117968 A & DE 1768122 A & FR 1572314 A & BE 713181 A	1 - 3