

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/023706

発行日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(43) 国際公開日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 1/20 (2006.01)	C07C 1/20	4H006
C07C 11/04 (2006.01)	C07C 11/04	4H039
C07C 11/06 (2006.01)	C07C 11/06	
C07C 11/08 (2006.01)	C07C 11/08	
C07C 11/09 (2006.01)	C07C 11/09	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2007-532068 (P2007-532068)	(71) 出願人 000004411 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/316005	
(22) 国際出願日 平成18年8月14日(2006.8.14)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-242057 (P2005-242057)	(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日 平成17年8月24日(2005.8.24)	(74) 代理人 100108578 弁理士 高橋 詔男
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆
	(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義
	(74) 代理人 100107836 弁理士 西 和哉
	(74) 代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低級炭化水素の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

この低級炭化水素の製造方法および製造装置の課題は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールから低級炭化水素を製造する際に、反応生成物の選択性を高めて目的生成物への高い最終収率を得て、また触媒の寿命を長くし、さらには装置運転上の安全性を高めるようにすることにある。ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを触媒存在下で反応させて低級炭化水素を製造する反応器2と、この反応器2からの低級炭化水素からエチレンを分離する分離器4と、この分離器4で分離されたエチレンを炭素数4以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を上記反応器2の上流または下流に送り込む転化器6を備えた装置を使用する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法にあって、

反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを炭素数 4 以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を上記反応器の上流または下流に導入することを含む低級炭化水素の製造方法。

【請求項 2】

ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法にあって、

反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを炭素数 4 以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を前記反応器の上流に導入してジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに低級炭化水素とすることを含む低級炭化水素の製造方法。

【請求項 3】

反応生成物の低級炭化水素から前記分離により生じた各成分のうち、炭素数 4 ~ 6 の炭化水素は前記転化を経ずに反応器の上流に導入することを含む請求項 1 または 2 記載の低級炭化水素の製造方法。

【請求項 4】

ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法にあって、

分離器により反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを転化器により炭素数 4 以上の炭化水素に転化してこの炭化水素を上記反応器の下流に導入し、

反応生成物の低級炭化水素とともにした後、前記分離器に導入し、分離によって生じた各成分のうち、エチレンを前記転化器により炭素数 4 以上の炭化水素に転化し、

前記分離器で分離された炭素数 4 ~ 6 の炭化水素を反応器の上流に導入することを含む低級炭化水素の製造方法。

【請求項 5】

前記転化により生じた炭化水素が炭素数 4 ~ 6 のオレフィンを含むことを特徴とする請求項 1 から 4 記載の低級炭化水素の製造方法。

【請求項 6】

ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを触媒存在下で反応させて低級炭化水素を製造する反応器と、この反応器からの低級炭化水素からエチレンを分離する分離器と、この分離器で分離されたエチレンを炭素数 4 以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を上記反応器の上流または下流に送り込む転化器を含む低級炭化水素の製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールから脱水反応によりプロピレンなどの低級炭化水素を製造する方法および装置に関する。

本願は、2005年8月24日に、日本に出願された特願2005-242057号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】**【0002】**

ジメチルエーテル（以下、DMEと表記することがある）および/またはメタノール（以下、「DME等」と表記することがある）から低級炭化水素を製造する方法は、今後需要の拡大が期待できるプロピレン、エチレンなどの合成方法の1つとして従来から開発が行われている。

【0003】

この方法は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを原料とし、MFI構造ゼオライト触媒（特開平4-217928号公報参照）、アルカリ土類金属含有MFI構造ゼ

10

20

30

40

50

オライト触媒（特開2005-138000号公報参照）、シリカアルミノリン酸系触媒（米国特許第6534692号明細書参照）などの触媒を充填した反応器にこれを送り込み、温度300～600、空間速度0.1～20 g-DME等/(g-触媒・時間)、圧力0.1～100 atmの条件で反応させて、エチレン、プロピレンなどの低級オレフィン、パラフィン、芳香族炭化水素などを含む混合物の反応生成物を得るものである。ここで空間速度は触媒量に対するDME供給速度の比である重量基準空間速度である。

【0004】

この製造方法においては、触媒寿命が長いこと、反応生成物中の目的炭化水素、例えばプロピレンなどへの高い選択性が望まれる。

しかし、目的炭化水素への選択性は、必ずしも高くなく副生成物も多く生成する。例えば特開平4-217928号公報に開示された方法では、ジメチルエーテル、メタノールおよび水蒸気からなる原料に対して、反応生成物の炭化水素分布（重量比）は、パラフィン（C1-C4）5.58%、エチレン7.27%、プロピレン42.14%、ブテン類25.66%、炭素数5以上の炭化水素19.35%となっている。

【0005】

このため、副生成物を改めて目的生成物に転化し、目的生成物の最終収率を高める試みがなされている。例えば、特表2003-535069号公報では、副生成物のうちエチレン、ブテン類をリサイクルしてジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに反応器に供給し、目的生成物であるプロピレンの最終収率を向上させることが開示されている。

【0006】

また、米国特許第6303839号明細書、米国特許第5914433号明細書には、副生成物のリサイクルを行っていないものの、炭素数4以上のオレフィン類を別途接触分解反応器に供給してエチレンやプロピレンを生成し、目的生成物の最終収率を向上させることが示されている。

さらに、米国特許第5990369号明細書では、副生成物のリサイクルを行っていないものの、エチレンとブテン類をメタセシス反応器に供給することによりプロピレンの最終収率を向上させている。

【0007】

しかしながら、これらの改良合成法においては、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを低級炭化水素に転換する触媒の寿命が短いという欠点があった。また、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールから低級炭化水素を合成する反応は発熱反応であるため、反応器の温度が上昇し、触媒の劣化が促進される恐れがあり、装置の運転上の注意も必要であった。

【特許文献1】特開平4-217928号公報

【特許文献2】特開2005-138000号公報

【特許文献3】米国特許第6534692号明細書

【特許文献4】特表2003-535069号公報

【特許文献5】米国特許第6303839号明細書

【特許文献6】米国特許第5914433号明細書

【特許文献7】米国特許第5990369号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

よって、本発明における課題は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールから低級炭化水素を製造する際に、反応生成物の選択性を高め、目的生成物の最終収率を向上させ、また触媒の寿命を長くし、さらには装置運転上の安全性を高めるようにすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の態様(aspect)は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法において、

反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを炭素数4以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を上記反応器の上流または下流に導入することを含む低級炭化水素の製造方法である。

本発明の第2の態様(aspect)は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法であって、

反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを炭素数4以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を前記反応器の上流に導入してジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに低級炭化水素とする低級炭化水素の製造方法である。

10

本発明の第3の態様(aspect)は、第1または第2の態様において、反応生成物の低級炭化水素から前記分離により生じた各成分のうち、炭素数4~6の炭化水素は前記転化を経ずに反応器の上流に導入する低級炭化水素の製造方法である。

本発明の第4の態様(aspect)は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを反応器に送り、触媒存在下で反応させて、低級炭化水素を製造する方法であって、

分離器により反応生成物の低級炭化水素からエチレンを分離し、このエチレンを転化器により炭素数4以上の炭化水素に転化してこの炭化水素を上記反応器の下流に導入し、

反応生成物の低級炭化水素とともにした後、前記分離器に導入し、分離によって生じた各成分のうち、エチレンを前記転化器により炭素数4以上の炭化水素に転化し、

前記分離器で分離された炭素数4~6の炭化水素を反応器の上流に導入する低級炭化水素の製造方法である。

20

本発明の第5の態様(aspect)は、前記態様1~4において、前記転化により生じた炭化水素が炭素数4~6のオレフィンを含む低級炭化水素の製造方法である。

【0010】

本発明の第6の態様(aspect)は、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールを触媒存在下で反応させて低級炭化水素を製造する反応器と、この反応器からの低級炭化水素からエチレンを分離する分離器と、この分離器で分離されたエチレンを炭素数4以上の炭化水素に転化し、この炭化水素を上記反応器の上流または下流に送り込む転化器を含む低級炭化水素の製造装置である。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、反応生成物の選択性が高められ、プロピレンなどの目的生成物の最終収率が向上する。また、炭素数4以上の炭化水素をジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに反応器に供給することで、触媒の負担が軽減し、触媒寿命が長くなる。さらに、炭素数4以上の炭化水素をジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに反応器に供給すると、炭素数4以上の炭化水素からの反応は総合的には吸熱反応であるので、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールの発熱反応による熱を吸収し、反応器の温度上昇が抑えられ、触媒の劣化が低減され、反応器の運転の安全性も高められる。そして、転化器6におけるエチレンの転化率が低い場合には、前記反応器2の下流に反応生成物を導入し、未反応のエチレンを再度転化器にて炭素数4以上の炭化水素に転化させるので、未反応エチレンが反応器2に導入されずに済み、触媒寿命の低減を防ぐことができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の製造装置の例を示す概略構成図である。

【図2】従来の製造方法のフローを示す概略構成図である。

【図3】従来の製造方法のフローを示す概略構成図である。

【図4】従来の製造方法のフローを示す概略構成図である。

【図5】従来の製造方法のフローを示す概略構成図である。

【符号の説明】

【0013】

50

2・・・反応器、4・・・分離器、6・・・転化器。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳しく説明する。

図1は、本発明の製造装置の一例を示すものである。

原料となるジメチルエーテルおよび/またはメタノールは、気体状態で管1から反応器2に送り込まれる。この原料には、これ以外に水蒸気、窒素、アルゴン、二酸化炭素などの気体が含まれていてもよい。

【0015】

反応器2内には、触媒が充填されており、この触媒の作用により脱水反応等の反応によりエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどの炭素数6以下の低級炭化水素が主な反応生成物として生成する。上記触媒としては、上述のMFI構造ゼオライト触媒、アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒、シリカアルミノリン酸系触媒などが用いられ、流動床、固定床、移動床などの方式が用いられる。

反応条件としては、特に限定されないが、温度300～600、重量基準空間速度0.1～20g-DME等/(g-触媒・時間)、圧力0.1～100atmの範囲で選ぶことができる。

【0016】

また、この反応の際、反応条件の設定により、反応生成物中の目的炭化水素の含有比率を変化させることができ、例えば、プロピレンの割合を高めるためには、反応温度を高温にすることが好ましい。

【0017】

反応器2からの生成物は、管3から図示されていない熱交換器に送られて冷却されたのち、分離器4に送られ、ここで各成分、例えば、エチレン、炭素数1の軽質な成分、プロピレン、炭素数4～6の炭化水素、炭素数7以上の重質の炭化水素に分離される。

【0018】

この分離器4としては、複数の蒸留塔からなる構成や膜や吸着を用いた分離装置と蒸留塔からなる構成などが用いられる。

分離器4で分離された各成分のうち、炭素数4～6の炭化水素は管9を経て反応器2に導入される。分離器4で分離されたエチレンは管5から抜き出され、転化器6に送られ、ここで炭素数4以上のオレフィンなどの炭化水素に転化される。管5から抜き出されるエチレン留分にはメタン、エタンなどの低級炭化水素やその他軽質な成分が含まれていても問題はない。

分離器4で分離された炭素数1の軽質な成分および炭素数7以上の重質の炭化水素は、反応性が低いため、反応器2にリサイクルしていない。

【0019】

この転化器6には、特に限定されないが、例えばその内部にチーグラ触媒などの触媒が充填されており、温度45～55、重量基準空間速度0.1～10g-エチレン/(g-触媒・時間)、圧力20～30atmの反応条件により、低重合反応が生じ、エチレンが主に炭素数4および6のオレフィンからなる炭化水素に転化される。

【0020】

転化器6からの炭素数4以上の炭化水素を含む炭化水素は、管7から管1を経て反応器2の上流に導入される。反応器2に導入された炭素数4以上の炭化水素は、ここでDMEおよび/またはメタノールと同様に低級炭化水素となって管3から分離器4に送られ、ここで先のものと同様に各成分に分離される。

また、管8から分離器4に送られ、未反応のエチレンと炭素数4以上の炭化水素が分離され、炭素数4～6の炭化水素が管9を経て反応器2の上流に導入されてもよい。さらに、転化器6における触媒の種類、反応条件の設定により、生成する炭化水素中の特定成分、例えばプロピレンの生成量を増加させ、管8から前記反応器2の下流に導入され、分離器4に送ることもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

このような低級炭化水素の製造方法においては、分離器 4 でエチレンを分離し、これを転化器 6 にて炭素数 4 以上の炭化水素とし、この炭化水素を反応器 2 に送り込むようにしているので、プロピレンなどの目的生成物に対する選択性を高めることができ、目的生成物の最終収率を向上させることができる。

【 0 0 2 2 】

また、反応器 2 に充填されたジメチルエーテルおよび / またはメタノールから低級炭化水素を製造する触媒の寿命が向上する。本発明者は、エチレンを直接反応器 2 にリサイクルした場合の反応は主に発熱反応であるため、触媒の寿命を短くすることを知見し、従来の分離器 4 からのエチレンを直接反応器 2 に戻す方法では、触媒の劣化が加速されるのに対して、炭素数 4 以上の炭化水素をジメチルエーテルおよび / またはメタノールとともに反応器 2 に送ることで、そのような弊害を生じることがなく、むしろ触媒の寿命を向上させることが明らかになった。

10

【 0 0 2 3 】

このため、触媒充填量を低減することが可能になり、しかも触媒再生周期が延長され、設備費、運転費を削減することができる。

さらに、炭素数 4 以上の炭化水素の反応器 2 での反応は、総合的には吸熱反応であり、ジメチルエーテルおよび / またはメタノールの反応器 2 における発熱反応による昇温を緩和する。前記反応器 2 の上流に前記転化器 6 で転化された炭素数 4 以上の炭化水素を導入することで、触媒の劣化を低減し、装置運転が安定することにもなる。

20

【 0 0 2 4 】

その一方、転化器 6 におけるエチレンの転化率が低い場合には、反応器 2 の上流に反応生成物を導入すると、エチレン成分が管 7 を通って反応器 2 に入り込むため触媒寿命が低減し、好ましくない。

この場合、前記反応器 2 の下流に反応生成物を導入すれば未反応のエチレンは未反応のエチレンは分離器 4 にて分離され再度転化器にて炭素数 4 以上の炭化水素に転化されるので未反応エチレンが反応器 2 に導入されずに済む。

また、転化器 6 で生成された炭素数 4 ~ 6 の炭化水素は、分離器 4 を経た後、管 7 を通ることなく管 9 により反応器に導入される。

30

【 0 0 2 5 】

以下、具体例を示す。

(1) 触媒寿命測定および合成条件

ジメチルエーテルの脱水反応による低級炭化水素の合成において、副生成物のリサイクルを踏まえたプロセスの相違による触媒寿命への効果を明らかにするため、以下のようにして触媒寿命測定を行った。

原料としてジメチルエーテルを使用し、炭素数 3 のオレフィンであるプロピレンを目的生成物とした。反応器 2 として、固定層等温型反応器を使用し、アルカリ土類金属含有 M F I 構造ゼオライト触媒 (特開 2 0 0 5 - 1 3 8 0 0 0 号公報参照) を充填した。

【 0 0 2 6 】

反応器 2 の反応条件は、温度 5 3 0 、常圧とした。触媒量に対する D M E 供給速度の比である重量基準空間速度 (W H S V) は、 $2.4 \text{ g - D M E } / (\text{g - 触媒} \cdot \text{時間})$ とした。リサイクル成分などの系内の流量もすべて反応器 2 の触媒充填量を基準として「 $\text{g - (成分)} / (\text{g - 触媒} \cdot \text{時間})$ 」として表した。

40

反応開始時から D M E の転化率が 9 9 . 9 % 未満となるまでに触媒 1 g 当たりが処理した D M E 質量を「触媒寿命」と定義した。この単位は、「 $\text{g - D M E } / \text{g - 触媒}$ 」で表した。

【 0 0 2 7 】

また、「生成物組成」とは、反応開始から 1 0 ~ 1 5 時間までの反応安定時において、ガスクロマトグラフィー分析により測定された成分の供給 D M E 含有炭素重量基準の生成物組成 (%) と定義した。

50

反応で副生した水は、生成物組成の比率に含まれておらず、下記の比較例および実施例で生成した水は、いずれも $0.94 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / (\text{g} - \text{触媒} \cdot \text{時間})$ であった。

【0028】

反応生成物のうち、炭素数1の成分およびエタンおよびプロパンを軽質成分とし、ベンゼンと炭素数7以上の炭化水素を重質成分とした。炭素数4～6の炭化水素は、ベンゼンを除くものとした。

以上の前提条件に基づいて、以下の比較例1ないし4と実施例1を行った。

【0029】

(2) 比較例1

図2に示すフローによりジメチルエーテルから低級炭化水素を製造した。この例は、副生成物のリサイクルを行わないものである。

10

以下の比較検討のためのベースとなるジメチルエーテルからの各成分収率と触媒寿命を示した。副生成物をリサイクルしないため、プロピレンの最終収率は、結果的に以下の各例よりも低くなっている。

【0030】

反応器2に充填された触媒の寿命は、 $610 \text{ g} - \text{DME} / \text{g} - \text{触媒}$ であり、反応器2出口における炭素基準の生成物組成は、エチレン14%、プロピレン41%、炭素数4～6の炭化水素37%、その他(軽質成分および重質成分)8%であった。原料DMEからの炭素基準のプロピレン収率は、41%であった。主な物質収支を表1に示す。

【0031】

20

【表1】

	原料DME (g/g-cat. h)	反応器2 入口 (g/g-cat. h)	反応器2 出口 (g/g-cat. h)	最終生成物 (g/g-cat. h)
DME	2.40	2.40	0.00	0.00
軽質成分	0.00	0.00	0.04	0.04
エチレン	0.00	0.00	0.21	0.21
プロピレン	0.00	0.00	0.60	0.60
C ₄ -C ₆	0.00	0.00	0.53	0.53
重質成分	0.00	0.00	0.07	0.07
H ₂ O	0.00	0.00	0.94	0.94
合計	2.40	2.40	2.39	2.39

30

【0032】

(3) 比較例2

図3に示すフローによりジメチルエーテルから低級炭化水素を製造した。エチレンおよび炭素数4～6の炭化水素を分離器4から反応器2にリサイクルした例である。リサイクル成分の供給比は、 $0.6 \text{ g} - \text{エチレン} / (\text{g} - \text{触媒} \cdot \text{時間})$ 、 $2.4 \text{ g} - \text{炭素数} 4 \sim 6 \text{ の炭化水素} / (\text{g} - \text{触媒} \cdot \text{時間})$ であった。

【0033】

反応器2に充填された触媒の寿命は、 $459 \text{ g} - \text{DME} / \text{g} - \text{触媒}$ であり、反応器2出口における炭素基準の生成物組成は、エチレン13%、プロピレン23%、炭素数4～6の炭化水素54%、その他9%であった。原料DMEからの炭素基準のプロピレン収率は、72%であった。主な物質収支を表2に示す

40

【0034】

【表 2】

	原料DME (g/g-cat. h)	反応器2 入口 (g/g-cat. h)	反応器2 出口 (g/g-cat. h)	最終生成物 (g/g-cat. h)
DME	2.40	2.40	0.00	0.00
軽質成分	0.00	0.00	0.16	0.16
エチレン	0.00	0.59	0.59	0.00
プロピレン	0.00	0.00	1.05	1.05
C ₄ -C ₆	0.00	2.44	2.44	0.00
重質成分	0.00	0.00	0.25	0.25
H ₂ O	0.00	0.00	0.94	0.94
合計	2.40	5.43	5.43	2.40

10

【0035】

(4) 比較例 3

図 4 に示すフローによりジメチルエーテルから低級炭化水素を製造した。この比較例は、米国特許第 6303839 号明細書に提案されているプロセスに基づいて接触分解反応器 11 を設け、分離器 4 から得られた炭素数 4 ~ 6 の炭化水素を接触分解反応器 11 に送り、接触分解反応器 11 からの生成物を分離器 4 に戻し、エチレンのみを反応器 2 にリサイクルした例である。リサイクル成分の供給比は、0.7 g - エチレン / (g - 触媒・時間) であった。

20

【0036】

反応器 2 に充填された触媒の寿命は、245 g - DME / g - 触媒であり、反応器 2 出口における炭素基準の生成物組成は、エチレン 25%、プロピレン 35%、炭素数 4 ~ 6 の炭化水素 34%、その他 6% であった。原料 DME からの炭素基準のプロピレン収率は、72% であった。主な物質収支を表 3 に示す

【0037】

【表 3】

	原料DME (g/g-cat. h)	反応器2 入口 (g/g-cat. h)	反応器2 出口 (g/g-cat. h)	最終生成物 (g/g-cat. h)
DME	2.40	2.40	0.00	0.00
軽質成分	0.00	0.00	0.04	0.04
エチレン	0.00	0.71	0.55	0.00
プロピレン	0.00	0.00	0.75	1.05
C ₄ -C ₆	0.00	0.00	0.72	0.00
重質成分	0.00	0.00	0.10	0.38
H ₂ O	0.00	0.00	0.94	0.94
合計	2.40	3.11	3.10	2.41

30

【0038】

(5) 比較例 4

図 5 に示すフローによりジメチルエーテルから低級炭化水素を製造した。この例は、米国特許第 5990369 号明細書に提案されているプロセスに基づいてメタセシス反応器 12 を設け、分離器 4 からエチレンとブテン類をメタセシス反応器 12 で反応させ、反応生成物を分離器 4 に戻し、ブテンに対して過剰となっているエチレンと炭素数 5 ~ 6 の炭化水素のみを反応器 2 にリサイクルした例である。

40

【0039】

リサイクル成分の供給比は、0.1 g - エチレン / (g - 触媒・時間)、0.8 g - 炭素数 5 ~ 6 の炭化水素 / (g - 触媒・時間) であった。

【0040】

反応器 2 に充填された触媒の寿命は、730 g - DME / g - 触媒であり、反応器 2 出

50

口における炭素基準の生成物組成は、エチレン 8 %、プロピレン 23 %、炭素数 4 ~ 6 の炭化水素 62 %、その他 7 %であった。原料 DME からの炭素基準のプロピレン収率は、72 %であった。主な物質収支を表 4 に示す

【 0 0 4 1 】

【表 4】

	原料DME (g/g-cat. h)	反応器2 入口 (g/g-cat. h)	反応器2 出口 (g/g-cat. h)	最終生成物 (g/g-cat. h)
DME	2.40	2.40	0.00	0.00
軽質成分	0.00	0.00	0.09	0.09
エチレン	0.00	0.06	0.25	0.00
プロピレン	0.00	0.00	0.67	1.05
C ₄ -C ₆	0.00	0.78	1.15	0.00
重質成分	0.00	0.00	0.13	0.32
H ₂ O	0.00	0.00	0.94	0.94
合計	2.40	3.24	3.23	2.40

10

【 0 0 4 2 】

(6) 実施例 1

図 1 に示したフローによりジメチルエーテルから低級炭化水素を製造した。転化器 6 を設置し、分離器 4 から得られたエチレンを転化器 6 にて主に炭素数 4 および 6 のオレフィンとした後、これを原料 DME とともに反応器 2 にリサイクルした例である。

20

転化器 6 には、チーグラ触媒を充填した反応器を用い、反応条件は温度 50 °C、圧力 25 atm とした。

【 0 0 4 3 】

転化器 6 を経由してリサイクルされた成分の供給比は、0.3 g - 炭素数 4 以上の炭化水素 / (g - 触媒 / 時間)、0.1 g - エチレン / (g - 触媒 / 時間) であった。分離器 4 から得られた炭素数 4 ~ 6 の炭化水素は、そのままリサイクルし、供給比は、2.3 g - 炭素数 4 ~ 6 の炭化水素 / (g - 触媒 / 時間) であった。

【 0 0 4 4 】

反応器 2 に充填された触媒の寿命は、814 g - DME / g - 触媒であり、反応器 2 出口における炭素基準の生成物組成は、エチレン 9 %、プロピレン 26 %、炭素数 4 ~ 6 の炭化水素 55 %、その他 10 % であった。原料 DME からの炭素基準のプロピレン収率は、72 % であった。主な物質収支を表 5 に示す

30

【 0 0 4 5 】

【表 5】

	原料DME (g/g-cat. h)	反応器2 入口 (g/g-cat. h)	反応器2 出口 (g/g-cat. h)	最終生成物 (g/g-cat. h)
DME	2.40	2.40	0.00	0.00
軽質成分	0.00	0.00	0.16	0.16
エチレン	0.00	0.07	0.35	0.00
プロピレン	0.00	0.00	1.05	1.05
C ₄ -C ₆	0.00	2.53	2.25	0.00
重質成分	0.00	0.00	0.25	0.25
H ₂ O	0.00	0.00	0.94	0.94
合計	2.40	5.00	5.00	2.40

40

【 0 0 4 6 】

比較例 1 ないし 4 および実施例 1 における最終的なプロピレン収率と反応器 2 での触媒寿命を表 6 にまとめた。

副生成物をリサイクルしない比較例 1 では、目的生成物であるプロピレンへの最終収率

50

が他の例に比べて低く、実用的でない。副生成物をリサイクルする比較例2と実施例1とを比較すると、原料ジメチルエーテルからの最終的なプロピレン収率が同様となる条件で、実施例1の触媒寿命のほうが長いことがわかる。

【0047】

先行特許で提案されたプロセスの応用による比較例3、4と実施例1とを比較すると、いずれも原料ジメチルエーテルからの最終生成物におけるプロピレン収率が同様となる条件で、実施例1において触媒寿命が最も長いことがわかる。

以上の結果から、本発明によれば、目的生成物への高い最終収率を維持しつつ、触媒寿命を向上させ得ることがわかる。

【0048】

【表6】

	プロピレン 収率*1 (%)	反応器2 触媒寿命 (g/g)*2
比較例1	41.1	610
比較例2	71.9	459
比較例3	71.9	245
比較例4	71.7	730
実施例1	71.8	814

*1 原料DMEからの炭素重量基準の最終生成物におけるプロピレン収率

*2 (g-DME処理量)/(g-触媒重量)

10

20

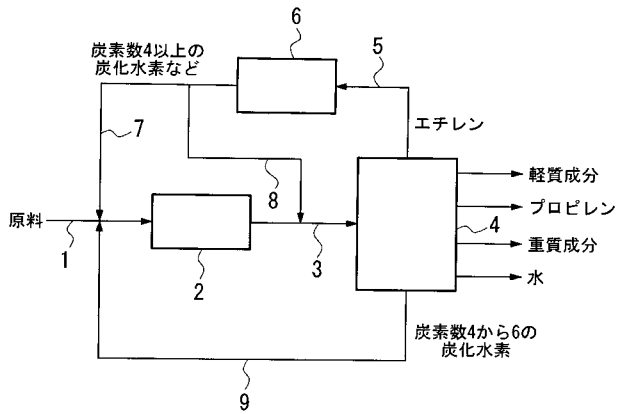
【産業上の利用可能性】

【0049】

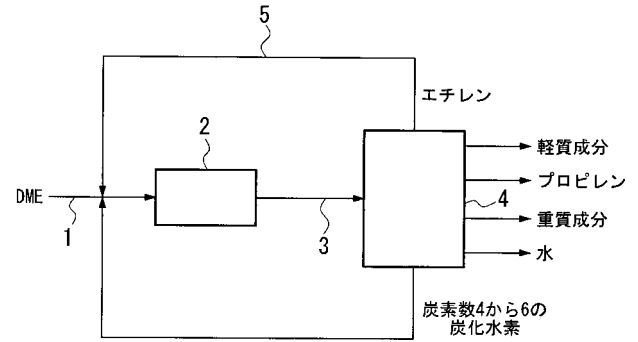
本発明によれば、反応生成物の選択性が高められ、プロピレンなどの目的生成物の最終収率が向上する。また、炭素数4以上の炭化水素をジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに反応器に供給することで、触媒の負担が軽減し、触媒寿命が長くなる。さらに、炭素数4以上の炭化水素をジメチルエーテルおよび/またはメタノールとともに反応器に供給すると、炭素数4以上の炭化水素からの反応は総合的には吸熱反応であるので、ジメチルエーテルおよび/またはメタノールからの発熱反応による熱を吸収し、反応器の温度上昇が抑えられ、触媒の劣化が低減され、反応器の運転の安全性も高められる。従って、本発明は産業上極めて有用である。

30

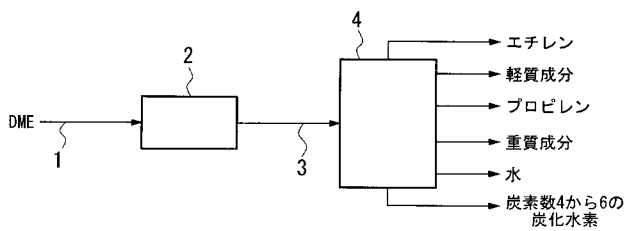
【 図 1 】



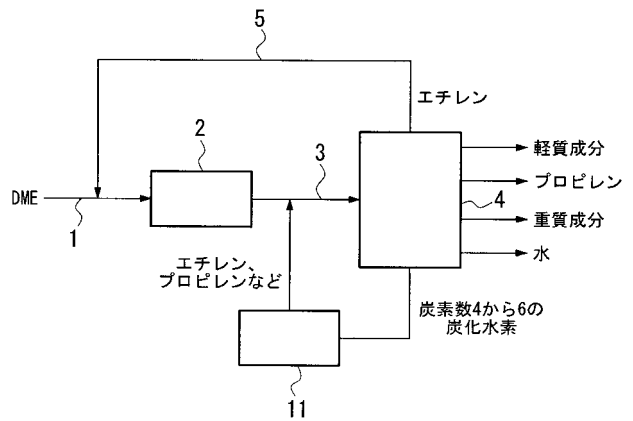
【 図 3 】



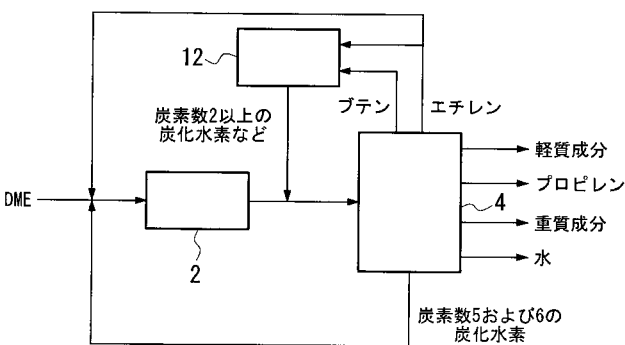
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/316005
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C1/24(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08 (2006.01)i, C07C11/10(2006.01)i, C07C11/107(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) C07C1/24, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07C11/10, C07C11/107, 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-535069 A (MG TECHNOLOGIES AG.), 25 November, 2003 (25.11.03), & WO 01/092190 A1 & DE 10027159 A & CA 2408590 A & EG 22799 A & BR 2001011239 A & EP 1289912 A1 & US 2003/139635 A1 & ZA 2002009146 A	1-6
A	JP 57-501851 A (ICI Australia Ltd.), 14 October, 1982 (14.10.82), & WO 82/01866 A1 & ZA 8108233 A & EP 54375 A1 & AU 8278945 A & CA 1173865 A & US 4499314 A	1-6
A	US 5990369 A (UOP L.L.C.), 23 November, 1999 (23.11.99), (Family: none)	1-6
<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 05 October, 2006 (05.10.06)		Date of mailing of the international search report 17 October, 2006 (17.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5914433 A (UOP LLL) , 22 June, 1999 (22.06.99) , (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/316005	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C1/24(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C11/08(2006.01)i, C07C11/10(2006.01)i, C07C11/107(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. C07C1/24, C07C11/04, C07C11/06, C07C11/08, C07C11/10, C07C11/107, 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)			
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	JP 2003-535069 A (エムゲー・テヒノロギーズ・アクチエンゲゼル シャフト) 2003.11.25 & WO 01/092190 A1 & DE 10027159 A & CA 2408590 A & EG 22799 A & BR 2001011239 A & EP 1289912 A1 & US 2003/139635 A1 & ZA 2002009146 A	1-6	
☞ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☞ 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		の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 05.10.2006		国際調査報告の発送日 17.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 富永 保	4H 9159
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/316005
C (続き) . 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	JP 57-501851 A (アイシーアイ・オーストラリア・リミテッド) 1982.10.14 & WO 82/01866 A1 & ZA 8108233 A & EP 54375 A1 & AU 8278945 A & CA 1173865 A & US 4499314 A	1-6
A	US 5990369 A (UOP LLC) 1999.11.23 (ファミリーなし)	1-6
A	US 5914433 A (UOP LLL) 1999.06.22 (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C 11/107 (2006.01)		C 0 7 C 11/107		
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 近松 伸康

日本国神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内

(72) 発明者 伊藤 浩文

日本国茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内

(72) 発明者 大山 弘二

日本国茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内

(72) 発明者 久米 基永

日本国神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内

(72) 発明者 村田 千津

日本国茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社 技術研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA04 AC25 BA09 BA35 BA71 BD84

4H039 CA21 CA22 CA29 CL11 CL19

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。