

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4048459号
(P4048459)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O G 11/05	(2006.01)	C 1 O G 11/05	
B O 1 J 29/40	(2006.01)	B O 1 J 29/40	M

請求項の数 15 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願平10-363832	(73) 特許権者	504469606
(22) 出願日	平成10年12月7日(1998.12.7)		トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・
(65) 公開番号	特開平11-246872		フェリユイ
(43) 公開日	平成11年9月14日(1999.9.14)		ベルギー・ビー-7181セネフ(フェリ
審査請求日	平成17年7月27日(2005.7.27)		ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
(31) 優先権主張番号	97121375.6	(74) 代理人	100092277
(32) 優先日	平成9年12月5日(1997.12.5)		弁理士 越場 隆
(33) 優先権主張国	ベルギー(BE)	(74) 代理人	100103311
早期審査対象出願			弁理士 小田嶋 平吾
		(72) 発明者	ジャン-ピエール・ダト
			ベルギー・ビー-7970ペロイユ・リュ
		(72) 発明者	リュク・デロルム
			ベルギー・ビー-1410ウオータール
			・アベニューデプティシヤン10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン類の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C 4 以上のオレフィン類を1種以上含有する炭化水素原料をM F I型の結晶性シリケート触媒上に供給して、流出液中に含まれる軽質オレフィンの比率が多くなる方向に選択性を有する触媒との接触分解によってC 2以上のオレフィン類を1種以上含有する流出液を作る触媒接触分解によるオレフィンの製造方法であって、

接触分解中に生成するコークスが触媒上に付着するの制限して触媒の安定性が向上させるために、上記触媒のケイ素/アルミニウム原子比を少なくとも180にし、オレフィン分圧を0.1~2バールにし、上記原料を500~600の流入温度で触媒と接触させることを特徴とする方法。

【請求項2】

触媒がシリカライトから成る請求項1に記載の方法。

【請求項3】

原料が軽質分解ナフサから成る請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

原料が精油所の流動床接触分解装置で得られるC 4溜分か、精油所のメチル t - ブチルエーテル製造用装置から得られるC 4溜分か、蒸気分解装置から得られるC 4溜分である請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】

原料が蒸気分解装置から得られるC 5溜分または軽質分解ナフサから成る請求項1また

は 2 に記載の方法。

【請求項 6】

流出液中に存在する C 2 ~ C 3 化合物の少なくとも 9 0 重量 % が C 2 ~ C 3 オレフィンとして存在する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

流出液中の C 2 ~ C 3 化合物の少なくとも 9 5 重量 % が C 2 ~ C 3 オレフィンとして存在する請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 8】

触媒接触分解のオレフィン基準のプロピレン収率が原料のオレフィン含有量に対して 3 5 ~ 5 0 % である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

原料のオレフィン重量含有量と流出液のオレフィン重量含有量が互いの $\pm 1 5$ 重量 % 以内である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 0】

オレフィン分圧を 0 . 5 ~ 1 . 5 バールにする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

流入温度を 5 4 0 ~ 5 8 0 にする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

原料を触媒上に 1 0 ~ 3 0 / 時の L H S V で通す請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 1 3】

触媒を蒸気中で加熱した後にアルミニウム用錯化剤で触媒を脱アルミニウムする前処理を行ってケイ素 / アルミニウム原子比を少なくとも 1 8 0 に増加させる請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

C 4 以上のオレフィン類を 1 種以上含有する炭化水素原料を触媒接触分解して C 2 以上のオレフィン類を 1 種以上含有する流出液を作るのに用いられる M F I 型の結晶性シリケート触媒上にコークスが付着するのを制限して触媒の安定性を向上させる方法であって、触媒を蒸気中で加熱した後アルミニウム用錯化剤で触媒を脱アルミニウム処理する前処理を行って触媒のケイ素 / アルミニウム原子比を少なくとも 1 8 0 に増加させることを特徴とする方法。

30

【請求項 1 5】

流出液に含まれる軽質オレフィンの比率が多くなる方向に選択性を有する触媒との接触分解中に生成するコークスが触媒上に付着するのを制限して触媒の安定性を向上させるための、ケイ素 / アルミニウム原子比を少なくとも 1 8 0 にした M F I 型結晶性シリケート触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、オレフィンが豊富な炭化水素原料の分解で流出液に軽質オレフィンが含まれる方向に選択性のある方法に関する。特に、精油所または石油化学プラントで得られるオレフィン原料をその原料に含まれていたオレフィンがその結果として生じる流出液の中に再分配されて含まれるように選択的に変化させることができる。最も特別には、本発明は、触媒活性が経時的に安定な上記方法に関する。

40

【0 0 0 2】

例えば、石油原料の接触脱ろうなどで長鎖パラフィン類をより軽質の生成物に変化させる目的でゼオライト類が用いられることは本技術分野で公知である。脱ろうの目的ではないが、パラフィン系炭化水素の少なくとも一部がオレフィン類に変化する。そのような工程で例えば M F I 型の結晶性シリケート類が用いられることは公知であり、この 3 文字表示「M F I」は S t r u c t u r e C o m m i s s i o n o f t h e I n t e r n

50

ational Zeolite Associationが確立した如き特別な結晶性シリケート構造型を表す表示である。MFI型の結晶性シリケートの例は合成ゼオライトZSM-5およびシリカライト(silicalite)であり、他のMFI型の結晶性シリケート類も本技術分野で公知である。

【0003】

英国特許出願公開第1323710号には、結晶性シリケート触媒、特にZSM-5を用いて炭化水素原料から直鎖パラフィン類および若干分枝鎖のパラフィン類を除去する脱ろう方法が開示されている。また、米国特許第4247388号にも、ZSM-5型の結晶性シリケートを用いて石油および合成炭化水素原料の接触水素化脱ろうを行う方法が開示されている。米国特許第4284529号および米国特許第5614079号にも同様な脱ろう方法が開示されている。その触媒は結晶性アルミノ-シリケート類であり、そしてこの上に示した従来技術の資料には幅広い範囲のSi/Al比の使用が開示されており、かつその開示された脱ろう方法にはいろいろな反応条件が開示されている。

10

【0004】

英国特許出願公開第2185753号にはシリカライト触媒を用いた炭化水素原料の脱ろう方法が開示されている。米国特許第4394251号にはアルミニウムを含有する外側殻を有する結晶性シリケート粒子を用いた炭化水素変換が開示されている。

【0005】

また、直鎖および/または若干分枝鎖の炭化水素、特にパラフィン類を含有する炭化水素原料をより低い分子量を有していてオレフィン類を有意量で含有する生成物混合物に選択的に変化させることができることも本技術分野で公知である。この変換は、英国特許出願公開第2075045号、米国特許第4401555号および米国特許第4309276号に開示されているように、シリカライトとして知られる結晶性シリケートに供給材料を接触させることで行われている。シリカライトは米国特許第4061724号に開示されている。

20

【0006】

いろいろなケイ素/アルミニウム原子比およびいろいろな結晶形態を有するシリカライト触媒が存在する。Cosden Technology, Inc.の名前で発行されたヨーロッパ特許出願公開第0146524号および0146525号には、単斜対称を有するシリカライト型の結晶性シリカ類およびその製造方法が開示されている。このようなシリケート類が有するアルミニウムに対するケイ素の原子比は80以上である。

30

【0007】

WO-A-97/04871には、ゼオライトが接触分解で示すブテン選択率を向上させる目的で、中程度の孔を有するゼオライトを蒸気で処理した後それを酸性溶液で処理することが開示されている。

【0008】

Elsevier Science B.V.が出版したApplied Catalysis A: General 154 1997 221-240のde Lucas他著の表題が“De-alumination of HZSM-5 zeolites: Effect of steaming on acidity and aromatization activity”の論文に、そのような脱アルミニウムを受けさせた(dealuminated)ゼオライトを用いてアセトン/n-ブタノール混合物を炭化水素に変化させることが開示されている。

40

【0009】

更にその上、結晶性シリケート触媒、例えばZSM-5などを用いて石油溜分の脱ろうを行って軽質オレフィン溜分、例えばC₃からC₄のオレフィン溜分を生じさせることも、例えば米国特許第4171257号などから公知である。典型的には反応槽の温度を約500にまで到達させており、そして石油溜分からプロピレンへの変換にとって好都合な低い炭化水素分圧が反応槽内で用いられている。脱ろうではパラフィン鎖が分解を受ける結果として原料溜分の粘度低下がもたらされるが、また、そのパラフィン類の

50

分解でオレフィン類の産出が少量であるがもたらされる。

【0010】

ヨーロッパ特許出願公開第0305720号には炭化水素の接触変換で気体状のオレフィン類を製造することが開示されている。ヨーロッパ特許第0347003号には炭化水素含有原料を軽質オレフィン類に変換する方法が開示されている。WO-A-90/11338には C_2 - C_{12} パラフィン系炭化水素を石油化学原料、特に C_2 から C_4 のオレフィンに変換する方法が開示されている。米国特許第5043522号およびヨーロッパ特許出願公開第0395345号には炭素原子数が4以上のパラフィン類からオレフィン類を製造することが開示されている。ヨーロッパ特許出願公開第0511013号には、蒸気による活性化を受けさせた燐含有触媒とH-ZSM-5を用いて炭化水素からオレフィン類を製造することが開示されている。米国特許第4810356号にはシリカライト触媒を用いた脱ろうでガスオイルの処理を行う方法が開示されている。英国特許出願公開第2156845号にはプロピレンまたはプロピレン含有炭化水素混合物からイソブチレンを製造することが開示されている。英国特許出願公開第2159833号には軽質溜分の接触分解でイソブチレンを製造することが開示されている。

10

【0011】

この上に例示した結晶性シリケート類を用いると長鎖オレフィン類の方が相当する長鎖パラフィンよりもずっと速い速度で分解を受ける傾向があることが本技術分野で知られている。

【0012】

更に、パラフィン類からオレフィン類への変換で結晶性シリケート類を触媒として用いると上記変換が時間に対して安定でないことも知られている。稼働時間が長くなるにつれて変換率が低下し、このような低下は、コークス(炭素)が生じて触媒に付着することによるものである。

20

【0013】

このような公知方法は重質パラフィン分子に分解を受けさせて軽質分子を生じさせる目的で用いられている。しかしながら、プロピレンの製造を望む場合には、収率が低ばかりでなくまた結晶性シリケート触媒の安定性も低い。例えば、FCC装置における典型的なプロピレン産出率は3.5重量%である。分解を受けさせる流入炭化水素原料からプロピレンをより多い量で「絞り」出すことができるように公知ZSM-5触媒をFCC装置に導入することを通してFCC装置で産出されるプロピレン産出量を約7-8重量%のプロピレンにまで高めることは可能である。このような収率上昇度合は極めて小さいばかりでなくまたそのようなZSM-5触媒がFCC装置中で示す安定性も低い。

30

【0014】

特にポリプロピレンの製造に関連してプロピレンの需要が増えて来ている。

【0015】

石油化学産業は、現在、プロピレン誘導体、特にポリプロピレンの数量が増大している結果としてプロピレンの入手性に関して重大な窮地に直面している。プロピレンの生産量を高める伝統的な方法は必ずしも完全に満足されるものではない。例えば、プロピレンに比べてエチレンをほぼ2倍の量でもたらす追加的ナフサ蒸気分解装置は、原料が高価でありかつ資本投下が非常に高いことから、プロピレンを得るには高価な方法である。ナフサは精油所でガソリンを製造する時の基材であることから、それは蒸気分解装置の原料として競合状態にある。プロパンの脱水素化反応ではプロピレンが高い収率でもたらされるが、原料(プロパン)が費用効果的であるのは年度の限られた期間のみであることから、そのような工程は高価でありかつプロピレンの生産量が制限される。プロピレンはFCC装置から得られるが、収率が比較的 low、その収率を高くするのは高価でかつ限られた度合であることが確かめられている。複分解または不均化として知られる更に別のルートでエチレンとブテンからプロピレンを製造することも可能である。この技術はしばしば蒸気分解装置と組み合わせて用いられ、エチレンが原料として使用されているが、エチレンは少なくともプロピレンと同じほど価値があることから、このような技術は高価である。

40

50

【0016】

ヨーロッパ特許出願公開第0109059号には炭素原子数が4から12のオレフィン類をプロピレンに変換する方法が開示されている。結晶性ゼオライト構造（例えばZSM-5またはZSM-11）を有して300に等しいか或はそれより低いSiO₂/Al₂O₃モル比を有するアルミノ-シリケートに上記オレフィン類を接触させている。上記明細書の場合、高いプロピレン収率を達成するには高純度のゼオライト1kg当たり50kg/時以上の高い空間速度が要求される。上記明細書には、また、空間速度を高くすればするほど一般にSiO₂/Al₂O₃モル比（Z比と呼ばれている）を低くすると記述されている。上記明細書に例示されているオレフィン変換方法は短時間（例えば数時間）のもののみであり、触媒がより長い時間（例えば少なくとも160時間または数日間）（これは商業的生産で要求される）に渡って安定であることを保証することに関する問題は取り扱われていない。更に、オレフィン変換方法を商業的に実行しようとする場合には、高い空間速度が必要なことは望ましいことでない。

10

【0017】

このように、市場であまり価値がない原料（市場で代替りの用途をほとんど持たない）を利用してプロピレンを高い収率でもたらしかつ精油所または石油化学プラントと容易に一体化可能な方法が求められている。

【0018】

他方、またMFI型の結晶性シリケート類もオレフィン類のオリゴマー化で用いられるよく知られた触媒である。例えばヨーロッパ特許出願公開第0031675号にはZSM-5の如き触媒を用いてオレフィン含有混合物をガソリンに変換することが開示されている。本分野の技術者に明らかなように、オリゴマー化反応の操作条件は分解で用いられる操作条件とは大きく異なる。オリゴマー化反応槽内の温度は典型的に約400以下であり、圧力を高くした方がオリゴマー化反応にとって好都合である。

20

【0019】

英国特許出願公開第2156844号にはシリカライトを触媒として用いてオレフィン類の異性化を行う方法が開示されている。米国特許第4579989号にはシリカライト触媒を用いてオレフィン類をより高い分子量の炭化水素に変換することが開示されている。米国特許第4746762号には結晶性シリケート触媒を用いた軽質オレフィン類の高級化でC₅+液が豊富な炭化水素を製造することが開示されている。米国特許第5004852号にはオレフィン類を高オクタンのガソリンに変換する2段階方法が開示されており、そこでは第一段階でオレフィン類にオリゴマー化を受けさせてC₅+オレフィン類を生じさせている。米国特許第5171331号には、孔サイズが中程度の結晶性ケイ素含有モレキュラーシーブ触媒、例えばシリカライト、ハロゲン安定化シリカライトまたはゼオライトなどを用いてC₂-C₆オレフィン含有原料のオリゴマー化を行うことを含むガソリン製造方法が開示されている。米国特許第4414423号には、通常は気体状の炭化水素から高沸点の炭化水素を製造する多段階方法が開示されており、そこでの第一段階は、中間的な孔サイズを有する結晶性のケイ素含有モレキュラーシーブ触媒の上に通常は気体状のオレフィンを供給することを含む。米国特許第4417088号にはシリカライトを用いて高炭素（high carbon）オレフィン類の二量化および三量化を行うことが開示されている。米国特許第4417086号にはシリカライトを用いたオレフィン類のオリゴマー化方法が開示されている。英国特許出願公開第2106131号および英国特許出願公開第2106132号にはゼオライトまたはシリカライトの如き触媒を用いてオレフィン類のオリゴマー化を行って高沸点の炭化水素を製造することが開示されている。英国特許出願公開第2106533号にはゼオライトまたはシリカライトを用いて気体状のオレフィン類のオリゴマー化を行うことが開示されている。

30

40

【0020】

本発明の1つの目的は、この上で述べた従来技術の方法とは対照的に、オレフィン類をより軽質なオレフィン類、特にプロピレンに接触変換する方法の原料として精油所および石油化学プラントに存在するあまり価値がないオレフィンを用いる方法、そして経時的に安

50

定なオレフィン変換率および安定な生成物分布を与えるオレフィン製造方法を提供することにある。

【0021】

本発明の別の目的はプロピレンを高いプロピレン収率および純度でもたらす方法を提供することにある。

【0022】

本発明のさらなる目的は少なくとも化学グレード品質内のオレフィン流出液をもたらし得る上記方法を提供することにある。

【0023】

本発明の更に一層の目的は分解過程にコークスが生成して触媒に付着するのを制限することを通して触媒の安定性を向上させた接触分解でオレフィン類を製造する方法を提供することにある。

10

【0024】

本発明の更に一層の目的はオレフィン原料の変換をこのオレフィン原料の源および組成に関係なくプロピレンに向かう高いオレフィン基準収率 (yield on an olefin basis) でもたらす方法を提供することにある。

【0025】

本発明は、 C_4 またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する炭化水素原料をMFI型の結晶性シリケート触媒の上に送り込んで C_2 またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する流出液を生じさせることを含む接触分解で流出液に軽質オレフィンが含まれる方向に選択性のある接触分解によるオレフィン製造方法を提供し、この方法では、上記分解の過程にコークスが生成して上記触媒に付着するのが制限されて上記触媒の安定性が向上するように上記触媒に少なくとも約180のケイ素/アルミニウム原子比を持たせ、オレフィンの分圧を0.1から2バールにしそして上記原料を上記触媒に500から600の流入温度で接触させることを含める。

20

【0026】

従って、本発明は、精油所および石油化学プラントで得られるオレフィンが豊富な炭化水素流れ(生成物)に選択的分解を受けさせることで軽質オレフィン類ばかりでなく特にプロピレンを生じさせる方法を提供し得るものである。このオレフィンが豊富な原料を、特に蒸気処理/脱アルミニウム処理を受けさせることで得た少なくとも180のSi/Al原子比を有する結晶性シリケート触媒の上に通してもよい。この原料を上記触媒の上に0.1から2バールのオレフィン分圧下10から30時⁻¹のLHSVにおいて500から600の範囲の温度で通すことで上記原料中のオレフィン含有量を基にしてプロピレンを少なくとも30から50%生じさせることができる。

30

【0027】

本発明者らは、オレフィンの分圧を低くするに伴って触媒上にコークスが生成する割合が低くなる傾向があることを見出した。従って、好適なオレフィン分圧は0.5から1.5バール、最も好適にはほぼ大気圧である。

【0028】

本発明は、更に、 C_4 またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する炭化水素原料から C_2 またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する流出液を生じさせる接触分解でコークスが生成してMFI型の結晶性シリケート触媒に付着するのを制限することを通して該触媒の安定性を向上させる方法も提供し、この方法に、上記触媒のケイ素/アルミニウム原子比が少なくとも約180の値にまで高くなるように上記触媒を蒸気中で加熱しそして上記触媒をアルミニウム用錯化剤で処理することによる上記触媒の脱アルミニウムを通して上記触媒の前処理を行うことを含める。

40

【0029】

本発明は、更に、少なくとも約180のケイ素/アルミニウム原子比を有するMFI型結晶性シリケート触媒の使用も提供し、ここでは、これを、流出液に軽質オレフィンが含まれる方向に選択性のあるオレフィン接触分解過程にコークスが生成して触媒に付着する

50

のを制限することを通して上記触媒の安定性を向上させる目的で用いる。

【0030】

本明細書において、用語「ケイ素/アルミニウム原子比」は材料全体のSi/Al原子比を意味することを意図し、これは化学分析で測定可能である。特に、結晶性シリケート材料の場合に述べるSi/Al比は、厳密には結晶性シリケートのSi/Al骨組に当てはまらず、むしろ材料全体に当てはまる。

【0031】

このケイ素/アルミニウム原子比を約180以上にする。ケイ素/アルミニウム原子比が約180より低い場合でも、オレフィンが豊富な原料の接触分解の結果として生じる軽質オレフィン類、特にプロピレンの収率は、従来技術の方法の場合よりも高い可能性がある。上記原料は未希釈状態でか或は不活性ガス、例えば窒素などで希釈された状態で供給可能である。後者の場合の原料の絶対圧力は、炭化水素原料が不活性ガス中で示す分圧を構成する。

10

【0032】

本発明のいろいろな面をここに添付図を参照してより詳細に記述するが、しかしながら、これは単に例であり、ここで、

図1および2は、本発明の実施例に従う接触分解方法および比較実施例に従う接触分解方法それぞれに関するいろいろな産物(プロピレンを包含)の収率と時間の間の関係を示すグラフであり、

図3から6に、触媒をいろいろな結合剤を用いているいろいろな加工段階で製造した場合のとりわけプロピレンの収率と時間の間の関係を示し、

20

図7および8に、接触分解を受けさせる前の原料に予備的ジエン水添段階を受けさせた場合と受けさせなかった場合のとりわけプロピレンの収率と時間の間の関係を示し、そして図9に、本発明の選択的接触分解方法におけるオレフィン原料変換量、プロピレン収率および他の成分の総量とケイ素/アルミニウム原子比の間の関係を示す。

【0033】

本発明に従い、炭化水素流れ中のオレフィン類が分解を受けて軽質オレフィン類が生じそして選択的にプロピレンが生じる意味でオレフィン類の分解を実施する。この原料と流出液は好適には実質的に同じオレフィン重量含有量を有する。この流出液に含まれるオレフィンの含有量は、典型的に、上記原料に含まれるオレフィン含有量の±15重量%以内、より好適には±10重量%以内である。この原料には、C₄またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有することを条件として如何なる種類のオレフィン含有炭化水素流れも含まれ得る。この原料のオレフィン含有量は典型的に10から100重量%であってもよく、更にそれを未希釈状態でか或は希釈剤で希釈して供給してもよく、このような希釈剤に任意に非オレフィン系の炭化水素を含めてもよい。このオレフィン含有原料は、特に、炭素数がC₄からC₁₀の範囲、より好適には炭素数がC₄からC₆の範囲のノルマルおよび分枝オレフィンを含有する炭化水素混合物であってもよく、これは任意に、炭素数がC₄からC₁₀の範囲のノルマルおよび分枝パラフィンおよび/または芳香族との混合物の状態であってもよい。このオレフィン含有流れの沸点は典型的に約-15から約180である。

30

40

【0034】

本発明の特に好適な態様では、上記炭化水素原料に精油所および蒸気分解装置から得られるC₄混合物を含める。そのような蒸気分解装置では幅広く多様な原料の分解が行われており、そのような原料にはエタン、プロパン、ブタン、ナフサ、ガスオイル、燃料油などが含まれる。最も特別には、この炭化水素原料に原油精油所の流動床接触分解(FCC)装置(重質油をガソリンおよび軽質産物に変換する目的で用いられる)から得られるC₄溜分を含めてもよい。そのようなFCC装置から得られるC₄溜分は典型的にオレフィンを約50重量%含有する。別法として、上記炭化水素原料に原油精油所内のメチルト-ブチルエーテル(MTBE)(これはメタノールとイソブテンから作られる)製造用装置から得られるC₄溜分を含めることも可能である。そのようなMTBE装置から得られるC₄

50

溜分も典型的にオレフィンを約50重量%含有する。このようなC₄溜分は個々のFCCまたはMTBE装置の出口の所で分溜されたものである。更にその上、上記炭化水素原料に石油化学プラントのナフサ蒸気分解装置から得られるC₄溜分を含めることも可能であり、そこでは沸点の範囲が約15から180のC₅からC₉種を含有するナフサに蒸気分解を受けさせることが行われており、とりわけC₄溜分が生じる。そのようなC₄溜分は典型的に1,3-ブタジエンを40から50重量%、イソブチレンを約25重量%、ブテン(ブテ-1-エンおよび/またはブテ-2-エンの形態)を約15重量%およびn-ブタンおよび/またはイソブタンを約10重量%含有する。また、上記オレフィン含有炭化水素原料に、ブタジエン抽出後(抽残液1)またはブタジエン水添後の蒸気分解装置から得られるC₄溜分を含めることも可能である。

10

【0035】

更にその上、別法として、上記原料に水添で得られるブタジエンが豊富なC₄溜分、典型的にはC₄をオレフィンとして50重量%以上の量で含有するC₄溜分を含めることも可能である。また、上記炭化水素原料に、石油化学プラントで製造された高純度のオレフィン原料を含めることも可能である。

【0036】

更にその上、別法として、上記オレフィン含有原料に蒸気分解装置から得られる軽質分解ナフサ(LCN)[さもなくば軽質接触分解スピリット(LCCS)としても知られる]またはC₅溜分か或は軽質分解ナフサ(この軽質分解ナフサは本明細書の上で考察した原油精油所のFCC装置の流出液の分溜で得られたナフサである)を含めることも可能である。そのような原料は両方ともオレフィン類を含有している。更にその上、別法として、上記オレフィン含有原料に、上記FCC装置から得られる中質(medium)分解ナフサまたは原油精油所内の真空蒸留装置の残渣を処理するためのビスブレーキング(visbreaking)装置から得られるビスブレーキングを受けたナフサを含めることも可能である。

20

【0037】

このオレフィン含有原料に上述した原料の1種以上から成る混合物を含めてもよい。

【0038】

ガソリンを精油所で製造する時には如何なる場合にもガソリンからC₅種を除去する必要があることから、本発明の好適な方法に従うオレフィン含有炭化水素原料としてC₅溜分を用いるのが特に有利である。これは、ガソリンにC₅が存在しているとオゾンポテンシャル(ozone potential)が高くなることで結果として得られるガソリンの光化学作用が高くなるからである。軽質分解ナフサを上記オレフィン含有原料として用いることができれば、残りのガソリン溜分に含まれるオレフィンの含有量が低くなり、それによってガソリンの蒸気圧が低下しかつまた光化学作用が低下する。

30

【0039】

本発明の方法に従い、軽質分解ナフサに変換を受けさせるとC₂からC₄のオレフィン類が生じ得る。このC₄溜分にはオレフィン類、特にイソブテンが非常に豊富に含まれており、これはMTBE装置の供給材料として興味を持たれる。C₄溜分に変換を受けさせると、一方ではC₂からC₃のオレフィン類が生じそして他方ではイソ-オレフィン類を主に含有するC₅からC₆のオレフィン類が生じる。残りのC₄溜分にはブタン類、特にイソブタンが豊富に含まれており、これは精油所のアルキル化装置の原料として興味を持たれる(ガソリンで用いられるアルキレートはC₃とC₅の原料混合物から製造される)。イソ-オレフィン類を主に含有するC₅からC₆溜分は第三アミルメチルエーテル(TAME)の製造で興味を持たれる供給材料である。

40

【0040】

本発明者らは、驚くべきことに、本発明の方法に従ってオレフィン原料に選択的変換を受けさせると結果として生じる流出液に上記原料に含まれていたオレフィンが再分配を受けたものが含まれることを見出した。この方法では、原料に関して触媒および工程条件を選択すると、それによって、特定のオレフィンに向かう特別なオレフィン基準収率が得ら

50

れる。本方法では、触媒および工程条件を選択すると、オレフィン原料の源、例えばFCC装置から得られたC₄溜分、MTBE装置から得られたC₄溜分、軽質分解ナフサ、または軽質分解ナフサから得られたC₅溜分などに関係なく、典型的に、プロピレンに向かう方向で同じく高いオレフィン基準収率が得られる。このことは従来技術を基にすると極めて予想外である。オレフィンを基準にしたプロピレン収率は、原料のオレフィン含有量を基準にして典型的に30から50%である。個々のオレフィンのオレフィン基準収率を、流出液に含まれるオレフィンの重量を初期のオレフィン含有量全体重量で割った値として定義する。例えば、原料にオレフィンが50重量%入っている時に流出液にプロピレンが20重量%含まれる場合のオレフィン基準プロピレン収率は40%である。このことは、製品の実際の収率（これは生じた生成物の重量を供給材料の重量で割った値として定義される）とは対照的であり得る。本発明の好適な面に従い、原料に含まれるパラフィン類および芳香族が変換を受ける度合は若干のみである。

10

【0041】

本発明に従い、オレフィン分解用触媒にMFI系列の結晶性シリケートを含め、これはゼオライト、シリカライトまたは上記系列に入る他の如何なるシリケートであってもよい。

【0042】

好適な結晶性シリケート類は、酸素の環で限定される孔またはチャンネルを有して高いケイ素/アルミニウム原子比を有するものである。

【0043】

結晶性シリケート類は、酸素イオンを共有することで互いに連結しているXO₄四面体骨組を基とする微孔性で結晶性の無機ポリマーであり、ここで、Xは三価（例えばAl、B...）または四価（例えばGe、Si...）であり得る。結晶性シリケートの結晶構造は四面体単位の骨組が一緒に連結する特定の配列によって限定されている。結晶性シリケートの孔開口の大きさは、四面体単位の数または別法として孔の形成に要する酸素原子の数、そしてその孔内に存在するカチオンの性質によって決定される。それらは下記のユニークな特性組み合わせを有する：内部表面積が高いこと；均一に存在する孔が1種以上の個別サイズを有すること；イオン交換能力を有すること；熱安定性が良好なこと；そして有機化合物を吸着する能力を有すること。このような結晶性シリケートの孔の大きさは実際上興味を持たれる数多くの有機分子のサイズに類似していることから、反応体および生成物の出入りを調節し、その結果として、触媒反応に特別な選択性を示す。MFI構造を有する結晶性シリケート類は下記の孔直径を有する双方向交差孔系を有する：[010]に沿った真っすぐなチャンネル：0.53 - 0.56 nmおよび[100]に沿った正弦チャンネル：0.51 - 0.55 nm。

20

30

【0044】

この結晶性シリケート触媒に構造的および化学的特性を持たせて、それを接触分解が容易に進行するような特別な反応条件下で用いる。この触媒にはいろいろな反応路が存在し得る。好適な工程条件、即ち流入温度を約500から600、より好適には520から600、更により好適には540から580にし、そしてオレフィン分圧を0.1から2バール、最も好適にはほぼ大気圧にすると、原料に含まれるオレフィンが有する二重結合のシフトが容易に達成され、その結果として、二重結合の異性化がもたらされる。更に、そのような異性化は熱力学的平衡に到達する傾向がある。プロピレンは、例えばヘキセンまたは重質オレフィン原料の接触分解で直接製造可能である。オレフィンの接触分解は結合の開裂による短分子の生成過程を含むと理解することができる。

40

【0045】

上記触媒に高いケイ素/アルミニウム原子比、即ち少なくとも約180、好適には約200以上、より好適には約300以上の比率を持たせ、このようにすると、この触媒は比較的低い酸性度を示すようになり得る。水素移動反応は触媒上に存在する酸部位の強さおよび密度に直接関係し、好適には上記反応を抑制してオレフィン変換過程にコークスの生成が起こらないようにし、そうしないと、触媒の経時的安定性が低下することになるであろう。上記水素移動反応では飽和物、例えばパラフィン類など、不安定な中間体であるジ

50

エン類および環状オレフィン類および芳香族が生じる傾向があり、これらはいずれも軽質オレフィン類を生じさせる分解で用いるには好都合でない。環状オレフィン類は芳香族およびコークス様分子の前駆体であり、特に固体状酸、即ち酸性の固体状触媒が存在していると、それらの前駆体になる。触媒の酸性度は、触媒をアンモニアに接触させることで触媒上の酸部位にアンモニアを吸着させ次に高温でアンモニアを脱離させた後に触媒上に残存するアンモニアの量を示差熱重量分析で測定することを通して測定可能である。上記ケイ素/アルミニウム比を好適には180から1000、最も好適には300から500の範囲にする。

【0046】

本発明の特徴の1つは、そのように結晶性シリケート触媒中のケイ素/アルミニウム比を高くしていることからオレフィン原料の源および組成がどのようなであろうとも安定なオレフィン変換を30から50%の高いオレフィン基準プロピレン収率で達成することができる点である。そのように比率を高くしておくことで触媒の酸性度が低くなり、それによって触媒の安定性が向上する。

【0047】

本発明の接触分解方法で用いるに適した高いケイ素/アルミニウム原子比を持たせた触媒は、商業的に入手可能な結晶性シリケートからアルミニウムを除去することで製造可能である。典型的な市販シリカライトのケイ素/アルミニウム原子比は約120である。本発明に従い、結晶性シリケートの骨組に存在する四面体アルミニウムの量を低下させてアルミニウム原子を非晶質アルミナ形態の八面体アルミニウムに変化させる蒸気処理を商業的に入手可能な結晶性シリケートに受けさせることを通して、その修飾を行う。この蒸気処理段階ではアルミニウム原子が結晶性シリケート骨組構造から化学的に取り除かれてアルミナ粒子が生じるが、このような粒子は、ある程度であるが、骨組内に存在する孔またはチャンネルの障害物になる。これは本発明のオレフィン分解過程を抑制するものである。従って、蒸気処理段階の後の結晶性シリケートに抽出段階を受けさせることで、その非晶質アルミナを孔から除去し、それによって、少なくともある程度であるが、細孔容積を回復させる。水に溶解し得るアルミニウム錯体を生じさせることを経由した滲出段階で上記非晶質アルミナを上記孔から物理的に除去すると、結晶性シリケートの全体的脱アルミニウム効果がもたらされる。このようにして、結晶性シリケートの骨組からアルミニウムを取り除いた後それによって生じたアルミナを上記孔から除去する過程は、触媒に含まれる孔表面全体に渡る実質的に均一な脱アルミニウムを達成するに役立つ。その結果として触媒の酸性度が低下し、それによって、分解工程で起こる水素移動反応の度合いが低くなる。このような酸性度の低下を理想的には結晶性シリケートの骨組内に限定されている孔全体に渡って実質的に均一に起こさせる。この理由は、そのようにするとオレフィン分解過程で炭化水素種が孔の中に深く入り込むことができるようになるからである。従って、酸性度の低下、従って触媒の安定性を低くする可能性がある水素移動反応の低下が骨組内の孔構造物全体に渡って生じるようにする。好適な態様では、上記過程を用いて骨組のケイ素/アルミニウム比を少なくとも約180、好適には約180から1000、より好適には少なくとも200、更により好適には少なくとも300、最も好適には約480の値にまで高める。

【0048】

この触媒である結晶性シリケート、好適にはシリカライトを結合剤、好適には無機結合剤と一緒に混合して所望形状、例えばペレットなどに成形する。この結合剤を、これが触媒製造過程および次に行うオレフィン類の接触分解過程で用いる温度および他の条件に耐えるように選択する。この結合剤は粘土、シリカ、金属酸化物、例えば ZrO_2 など、および/または金属、またはシリカと金属酸化物の混合物を含有するゲルなどから選択される無機材料である。好適には、この結合剤にアルミナを含めない。それ自身が触媒作用を示す結合剤を結晶性シリケートと一緒に用いると、それによって、上記触媒が示す変換率および/または選択性が変化する可能性がある。結合剤用の不活性な材料は、適切には、反応速度を調節する他の手段を用いることなく製品を経済的にかつ秩序正しく得ることがで

10

20

30

40

50

きるように変換度合を調節する希釈剤として働き得るものである。触媒に良好な破壊強度 (crush strength) を持たせるのが望ましい。これは、商業的使用で触媒が粉末様材料に分解しないようにするのが望ましいからである。そのような粘土または酸化物である結合剤を用いる目的は、通常は、単に触媒の破壊強度を向上させることにある。本発明の触媒で用いるに特に好適な結合剤にはシリカが含まれる。

【0049】

微細結晶性シリケート材料と結合剤である無機酸化物マトリックスの相対比は幅広く多様であり得る。この結合剤の含有量を複合触媒の重量を基準にして典型的には5から95重量%、より典型的20から50重量%の範囲にする。そのような結晶性シリケートと無機酸化物結合剤の混合物を調合結晶性シリケートと呼ぶ。

10

【0050】

触媒を結合剤と一緒に混合する時、触媒を調合してペレット状にするか、押出し加工して他の形状にするか、或は噴霧乾燥で粉末にすることも可能である。

【0051】

典型的には、上記結合剤と結晶性シリケート触媒を押出し加工で一緒に混合する。このような加工では、結合剤、例えばゲル形態のシリカを上記結晶性シリケート触媒材料と一緒に混合した後、その結果として得た混合物を押出し加工で所望形状、例えばペレット状にする。その後、この調合結晶性シリケートに焼成を典型的には200から900の温度の空气中または不活性ガス中で1から48時間受けさせる。

【0052】

好適には、上記結合剤に如何なるアルミニウム化合物も含めず、例えばアルミナなどを含めない。この理由は、上述したように、本発明で用いる好適な触媒では、それに脱アルミニウムを受けさせて結晶性シリケートのケイ素/アルミニウム比を高くしておくからである。結合剤中にアルミナが存在している場合に結合段階をアルミニウム抽出段階に先立って実施すると他の余分なアルミナが生じる。アルミニウムを含有する結合剤をアルミニウム抽出後の結晶性シリケート触媒と一緒に混合すると、それによって上記触媒が再びアルミニウム化される。結合剤中にアルミニウムが存在していると、触媒が示すオレフィン選択性が低下しかつ触媒の経時的安定性が低下する傾向がある。

20

【0053】

加うるに、この触媒と結合剤の混合は蒸気処理および抽出段階の前または後のいずれでも実施可能である。

30

【0054】

この蒸気処理を、大気圧下および13から200kPaの水分圧下、高温、好適には425から870の範囲、より好適には540から815の範囲の温度で実施する。この蒸気処理を好適には蒸気が5から100%入っている雰囲気中で実施する。この蒸気処理を好適には1から200時間、より好適には20時間から100時間に渡って実施する。上述したように、この蒸気処理では、結晶性シリケートの骨組内に存在する四面体アルミニウムの量がアルミナの生成を伴って低下する傾向がある。

【0055】

この蒸気処理の後、触媒からアルミニウムを滲出で除去する目的で、抽出過程を実施する。好適には、アルミナと一緒に可溶錯体を形成する傾向がある錯化剤を用いて、アルミニウムを結晶性シリケートから抽出する。この錯化剤を好適にはそれが入っている水溶液の状態にする。このような錯化剤には有機酸、例えばクエン酸、蟻酸、しゅう酸、酒石酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチレンジアミントリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸など、または上記酸の塩(例えばナトリウム塩)、または上記酸もしくは塩の2種以上から成る混合物が含まれ得る。このアルミニウム用錯化剤は、好適には、アルミニウムと一緒に水に溶解し得る錯体を形成して、特に蒸気処理段階中に生じたアルミナを上記結晶性シリケートから除去するものである。特に好適な錯化剤にはアミン、好適にはエチレンジアミンテトラ酢酸(EDT

40

50

A) またはその塩、特にそのナトリウム塩が含まれ得る。

【0056】

その後、脱アルミニウム段階を受けさせた後の触媒に焼成を例えば大気圧下400から800の温度で1から10時間受けさせる。

【0057】

本発明の好適ないろいろな触媒は高い安定性を示し、特に数日間、例えば10日間に及んで安定なプロピレン収率をもたらす能力を有することを確認した。それによって、オレフィン分解過程を2基の並列「自在(swing)」反応槽を用いて連続的に実施することができ、このような連続運転では、1つの反応槽を運転している時にもう一方の反応槽で触媒再生を行う。また、本発明の触媒は数回に渡って再生可能である。この触媒は、また、それを製油所または石油化学プラントのいろいろな給源から来るいろいろな組成の多様な原料(純粋または混合物のいずれも)の分解で用いることができる点で柔軟性を示す。

10

【0058】

本発明者らは、本発明に従うオレフィン接触分解過程においてオレフィン含有原料中にジエン類が存在しているとそれによって触媒の失活がより速く起こる可能性があることを見出した。それによって、所望オレフィン、例えばプロピレンを製造する時に触媒が示すオレフィン基準収率が稼働時間が長くなるにつれて大きく低下する可能性がある。本発明者らは、接触分解を受けさせる原料にジエンが存在しているとそのジエンからゴム状物が生じて触媒に付着する可能性があり、それによって今度は触媒の活性が低下する可能性があることを見出した。本発明の方法に従い、触媒に安定な経時的活性、典型的には少なくとも10日間に渡る安定な活性を持たせるのが望ましい。

20

【0059】

本発明のこの面に従い、上記オレフィン含有原料にジエン類が含まれている場合には、オレフィンの接触分解を行うに先立って、その原料に選択的水添過程を受けさせて上記ジエン類を除去しておく。この水添過程ではモノオレフィン類が飽和オレフィンにならないように調節を行う必要がある。この水添過程に、好適には、ニッケルを基とするか或はパラジウムを基とする触媒、または第一段階の熱分解ガソリン(Pygas)の水添で典型的に用いられる他の触媒を含める。C₄溜分の場合にそのようなニッケルを基とする触媒を用いると、水添によってモノオレフィンが有意な変換を受けてパラフィンが生じるのを避けるのは不可能である。従って、C₄溜分の場合には、ジエンの水添に対して高い選択性を示す上記パラジウムを基とする触媒を用いる方が適切である。

30

【0060】

特に好適な触媒は、パラジウムを触媒重量を基準にして0.2-0.8重量%含有するように例えばアルミナなどに支持させたパラジウムを基とする触媒である。上記水添過程を、好適には5から50パール、より好適には10から30パールの絶対圧力下、40から200の流入温度で実施する。水素/ジエンの重量比を典型的には少なくとも1、より好適には1から5、最も好適には約3にする。1時間当たりの液体空間速度(liquid hourly space velocity)(LHSV)を好適には少なくとも2時⁻¹、より好適には2から5時⁻¹にする。

【0061】

上記原料に含まれるジエン類を、好ましくは、この原料中の最大ジエン含有量が約0.1重量%、好適には約0.05重量%、より好適には約0.03重量%になるように除去しておく。

40

【0062】

本接触分解方法では、プロピレンの方向に高い選択性が得られ、経時的に安定なオレフィン変換率が得られかつ流出液中に安定なオレフィン生成物分布が得られるように工程条件を選択する。圧力を低くし、流入温度を高くしかつ接触時間を短くすることと協力させて触媒中の酸密度を低くする(即ちSi/Al原子比を高くする)と、上記目的が好適に達成されるが、そのような工程パラメーターは全部相互に関係して全体として累積効果を与える(例えば圧力をより高くした場合には流入温度を更に高くすることでそれを相殺また

50

は補うことができる)。パラフィン類、芳香族およびコークス前駆体の生成をもたらす水素移動反応に好都合でない工程条件を選択する。従って、本方法を操作する条件では高い空間速度、低い圧力および高い反応温度を用いる。好適には、LHSVを10から30時⁻¹の範囲にする。オレフィンの分圧を好適には0.1から2バール、より好適には0.5から1.5バールの範囲にする。特に好適なオレフィン分圧は大気圧(即ち1バール)である。上記炭化水素原料の供給を好適にはこの原料が反応槽の中を運ばれるに十分な全体的流入圧力下で行う。この炭化水素原料は未希釈状態でか或は不活性ガス、例えば窒素などで希釈された状態で供給可能である。反応槽内の全絶対圧力を好適には0.5から10バールの範囲にする。本発明者らは、本分解方法で低いオレフィン分圧、例えば大気圧を用いると水素移動反応が起こる度合いが低くなる傾向があり、それによって今度は、触媒の安定性を低くする傾向があるコークスの生成が低下し得ることを確認した。上記オレフィンの分解を好適には500から600、より好適には520から600、更により好適には540から580、典型的には約560から570の原料流入温度で実施する。

10

【0063】

本接触分解方法は固定床反応槽、可動床反応槽または流動床反応槽内で実施可能である。典型的な流動床反応槽は製油所における流動床接触分解で用いられるFCC型の反応槽である。典型的な可動床反応槽は連続接触改質型の反応槽である。この上に記述したように、本方法は1対の並列「自在」反応槽を用いて連続的に実施可能である。

20

【0064】

上記触媒はオレフィン変換に対して長期間、典型的には少なくとも約10日間に渡って高い安定性を示すことから、触媒再生の頻度は低い。従って、より特別には、本触媒の寿命は1年を越え得る。

【0065】

本発明のオレフィン分解方法は一般に吸熱である。プロピレンをC₄原料から製造する場合の吸熱は、典型的に、C₅または軽質分解ナフサ原料を用いる場合よりも低い傾向がある。例えば、プロピレン収率が約18.4%の軽質分解ナフサ(実施例1を参照)の場合に送り込まれたエンタルピーは429.9 kcal/kgで取り出されたエンタルピーは346.9 kcal/kgであった。LCNから除去されたC₅(C₅-exLCN)原料(実施例2参照)の場合の相当する値は、収率が16.8%で、送り込まれたエンタルピーは437.9 kcal/kgで取り出されたエンタルピーは358.3 kcal/kgであり、そしてMTBEから除去されたC₄原料(実施例3参照)の場合の相当する値は、収率が15.2%で、送り込まれたエンタルピーは439.7 kcal/kgで取り出されたエンタルピーは413.7 kcal/kgであった。上記反応槽を典型的には断熱条件下で操作し、最も典型的な条件では、原料の流入温度を約570にし、オレフィン分圧を大気圧にし、かつ原料のLHSVを約25時⁻¹にする。用いる個々の原料の接触分解過程は吸熱であることから、出て来る流出液の温度も相当して低い。例えばこの上で述べた液状分解ナフサ、LCNから除去されたC₅およびMTBEから除去されたC₄原料の場合の吸熱過程の結果として得られた典型的な断熱Tは、それぞれ、109.3、98.5および31.1である。

30

40

【0066】

このように、断熱反応槽内で起こる温度低下は、C₄オレフィン流れの場合には約30である一方、LCNおよびLCNから除去されたC₅流れの場合の温度低下は有意に大きく、即ちそれぞれ約109および98である。上記原料を2種類組み合わせると一緒に反応槽に供給すると、それによって、選択的分解過程全体の熱負荷低下がもたらされる可能性がある。従って、C₄溜分をC₅溜分または軽質分解ナフサと一緒にブレンドすると、本方法の全体的熱負荷が低下する可能性がある。このように、例えばMTBE装置から取り出されたC₄溜分を軽質分解ナフサと一緒にして複合原料を生じさせると、それによって、本方法の熱負荷が低下して、同じ量のプロピレンを製造する時に要するエネルギー量が低くなる。

50

【0067】

この接触分解過程で得た反応槽流出液を分溜装置に送り込んでその流出液から所望のオレフィンを分離する。本接触分解方法をプロピレンの製造で用いる場合には、 C_3 溜分（これには少なくともプロピレンが95%入っている）に分溜を受けさせた後、混入物、例えば硫黄種、ひ素などを全部除去する目的で、その精製を行う。 C_3 より大きい重質オレフィンは再利用可能である。

【0068】

本発明者らは、本発明に従って用いるシリカライト触媒に蒸気処理および抽出を受けさせておくと原料中に典型的に存在する硫黄含有化合物、窒素含有化合物および酸素含有化合物による触媒活性低下（即ち触媒毒）に特別抵抗を示すようになることを見出した。

10

【0069】

工業原料には分解で用いる触媒に影響を与える可能性がある不純物が数種類含まれている可能性があり、例えば C_4 流れにはメタノール、メルカプタン類およびニトリル類などが含まれている可能性があり、そして軽質分解ナフサにはメルカプタン類、チオフェン類、ニトリル類およびアミン類が含まれている可能性がある。

【0070】

毒含有原料を模擬する目的で、1-ヘキセン原料にn-プロピルアミンまたはプロピオニトリル〔各々Nの量が100ppm（重量）になるように〕、2-プロピルメルカプタンまたはチオフェン〔各々Sの量が100ppm（重量）になるように〕、およびメタノール〔Oの量が100または2000ppm（重量）のいずれかになるように〕を不純物として添加しておく特定の試験を実施した。このようなドーパント（dopants）は、触媒が経時的に示す活性に関して触媒性能に影響を与えなかった。

20

【0071】

本発明のいろいろな面に従い、本分解方法では、多様な異なるオレフィン原料を用いることができるばかりでなく、また使用する工程条件および個々の触媒を適切に選択することを通して結果として生じる流出液に含まれるオレフィンが選択的に特別な分布を示すようにオレフィン変換過程を調節することができる。

【0072】

例えば、本発明の主要な面に従い、製油所または石油化学プラントから得られるオレフィンが豊富な流れに分解を受けさせて軽質オレフィン、特にプロピレンを生じさせる。この流出液に含まれる軽質溜分、即ち C_2 および C_3 溜分はオレフィンを95%を越える量で含有し得る。このような溜分は化学グレードのオレフィン原料を構成するに十分なほど高純度である。本発明者らは、上記方法におけるオレフィン基準プロピレン収率は C_4 またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する原料のオレフィン含有量を基にして30から50%の範囲になり得ることを確認した。本方法の流出液に含まれるオレフィンの分布は原料のそれに比較して異なるが、全体的オレフィン含有量は実質的に同じである。

30

【0073】

さらなる態様における本発明の方法では C_5 オレフィン原料から C_2 - C_3 オレフィンを製造する。この触媒はケイ素/アルミニウム比が少なくとも180、より好適には少なくとも300の結晶性シリケートであり、工程条件は、500から600の流入温度、0.1から2バールのオレフィン分圧および10から30時⁻¹のLHSVであり、このようにすると、オレフィン内容物の少なくとも40%が C_2 から C_3 のオレフィンとして存在するオレフィン流出液が得られる。

40

【0074】

本発明の別の好適な態様では、軽質分解ナフサから C_2 - C_3 オレフィンを製造する方法を提供する。この軽質分解ナフサをケイ素/アルミニウム比が少なくとも180、好適には少なくとも300の結晶性シリケートである触媒に接触させてオレフィン分解を起こさせると、オレフィン内容物の少なくとも40%が C_2 から C_3 のオレフィンとして存在するオレフィン流出液が得られる。この方法で用いる工程条件に500から600の流入温度、0.1から2バールのオレフィン分圧および10から30時⁻¹のLHSVを含める。

50

【0075】

以下に非制限実施例を言及することで本発明のいろいろな面を以下に例示する。

【0076】

【実施例】

実施例 1

この実施例では結晶性シリケートを用いて軽質分解ナフサ(LCN)に分解を受けさせる。この触媒はシリカライトであり、これを結合剤と一緒に調合し、加熱(蒸気中)による前処理(本明細書の以下に記述する如く)を受けさせ、アルミニウム用錯体を用いた脱アルミニウム処理を受けさせることでアルミニウムをそれから抽出し、そして最後に焼成を受けさせておいた。その後、この触媒を用いて炭化水素原料に入っているオレフィン類に分解を受けさせると、この接触分解方法で生じた流出液に含まれるオレフィン含有量は、上記原料に含まれるオレフィンの含有量と実質的に同じであった。

10

【0077】

上記触媒の前処理では、UOP Molecular Sieve Plant社[P. O. Box 11486, Linde Drive, Chickasaw, AL 36611, 米国]から商標S115の下で商業的に入手可能なシリカライトを沈澱シリカを含む結合剤と一緒に(この結合剤が結果として生じるシリカライト/結合剤組み合わせの50重量%を構成するように)して押出し加工を行うことでペレット状にした。より詳細には、538gの沈澱シリカ[Degussa AG(フランクフルク、ドイツ)から商標FK500の下で商業的に入手可能]を1000mlの蒸留水と一緒に混合した。その結果として生じたスラリーのpHを硝酸で1にした後、それを30分間混合した。その後、このスラリーにシリカライトS115を520g、グリセロールを15gおよびチロース(tylose)を45g加えた。ペーストが得られるまで上記スラリーを蒸発させた。このペーストを押出し加工して直径が2.5mmの筒状押出し加工品に成形した。この押出し加工品を110で16時間乾燥させた後、それに焼成を600の温度で10時間受けさせた。その後、その結果として得た結合剤調合シリカライト触媒に蒸気処理を大気圧下550の温度で受けさせた。この雰囲気窒素に蒸気が72体積%含まれるように構成させて、蒸気処理を48時間実施した。その後、この蒸気処理を受けさせた触媒(145.5g)をアルミニウム用錯形成化合物[エチレンジアミノテトラ酢酸(EDTA)がナトリウム塩として約0.05MのNa₂EDTA濃度で入っている溶液(611ml)の状態]で処理した。この溶液を16時間還流させた。次に、このスラリーを水で徹底的に洗浄した。次に、この触媒にNH₄Cl(0.1Nを触媒100g当たり480ml)を用いたイオン交換を還流条件下で受けさせ、最後に洗浄、110で乾燥そして400で焼成を3時間受けさせた。この脱アルミニウム過程で上記シリカライトのSi/Al比は初期の約220の値から約280の値にまで上昇した。

20

30

【0078】

その結果として得たシリカライトは単斜結晶構造を有していた。

【0079】

次に、この触媒を粒子サイズが35-45メッシュになるように粉碎した。

【0080】

次に、この触媒を軽質分解ナフサの分解で用いた。管状反応槽に上記粉碎触媒を10ml入れて560-570の温度にまで加熱した。この管状反応槽に供給材料である軽質分解ナフサを約547の流入温度、1バール(即ち大気圧)の流出炭化水素圧力および約10時⁻¹のLHSV速度で注入した。

40

【0081】

実施例1および残りの実施例に示す流出炭化水素圧力を以下の如く特徴付ける。これは流出液に含まれるオレフィンの分圧といくらか存在する非オレフィン炭化水素の分圧の合計を含む。所定流出炭化水素圧力のオレフィン分圧は流出液に含まれるオレフィンのモル含有量を基準にして容易に計算可能であり、例えば流出炭化水素にオレフィンが50モル%含まれている場合の流出オレフィン分圧は流出炭化水素圧力の半分である。

50

【0082】

供給材料が軽質分解ナフサである場合には、それに予備的水添過程を受けさせてそれからジエン類を除去しておく。この水添過程では、パラジウムを含んでいてそれがアルミナ支持体に0.6重量%支持されている触媒を用い、水素/ジエンのモル比が約3になるように水素を存在させて、約30バールの絶対圧力下、約130の流入温度で、上記触媒上に軽質分解ナフサと水素を約2時⁻¹のLHSVで通した。

【0083】

表1に、初期LCN供給材料の組成に加えて、ジエン水添過程に従う水素化処理を受けさせた後の供給材料の組成を、C₁からC₈の化合物の項目で示す。この初期LCNは以下に示す如き蒸留曲線(ASTM D 1160で測定)を与えた。

【0084】

留出(体積%)	温度
1体積%	14.1
5	28.1
10	30.3
30	37.7
50	54.0
70	67.0
90	91.4
95	100.1
98	118.3

表1中、文字Pはパラフィン種を表し、文字Oはオレフィン種を表し、文字Dはジエン種を表し、そして文字Aは芳香族種を表す。表1にまた接触分解過程の結果として生じる流出液の組成も示す。

【0085】

接触分解過程の結果として生じる流出液に含まれるオレフィン含有量と原料に含まれていたオレフィン含有量が実質的に同じであることが表1から分かるであろう。言い換えれば、LCNはオレフィンを約45重量%含有しておりそして流出液はオレフィンを約46重量%含有していた。しかしながら、本発明に従い、この流出液に含まれるオレフィン類の組成は接触分解過程を通して実質的に変化しており、流出液に含まれるプロピレンの量は最初の0の値から流出液中の18.3805重量%の値にまで高くなったことが分かるであろう。このことから、接触分解過程におけるオレフィン基準プロピレン収率は40.6%であった。このことは、本発明に従う方法ではオレフィン類が接触分解を受けて他のオレフィン類が生じ、この実施例ではプロピレンが高い割合で生じることを立証している。

【0086】

上記LCNにはC₄からC₈の炭化水素が含まれておりそして上記流出液中にはオレフィン含有量の40%以上、例えば約51%がC₂からC₃のオレフィン類として存在していた。このことは、本発明の接触分解方法では軽質分解ナフサ原料から低級オレフィン類が高い収率で生じることを立証している。この流出液に含まれるオレフィン類はプロピレンを約39重量%含んでいた。

【0087】

本接触分解方法では、有意に、流出液に含まれるC₂からC₄のオレフィン類の量がLCN原料に比較して高くなっており、それに相当して、流出液に含まれるC₅+炭化水素種の量はLCN原料に比較して有意に低い。このことは表2に明確に示されており、この表から、流出液に含まれるC₅+種の量は最初のLCN原料中の約96重量%の値に比較して約63重量%の値にまで有意に低下することが分かるであろう。表2にまた初期LCN原料、水素化処理を受けさせたLCN原料および流出液に含まれるC₅+種の組成も示す。流出液にはC₂からC₄種が多量に存在し、その結果として、この流出液から上記種を軽質オレフィンとして分溜するのは容易である。それによって、今度は、表2に示す組成(LCNに含まれるオレフィン量が初期のLCN原料に比較して有意に低下した)を有するC

10

20

30

40

50

C_5 + 液状産物がもたらされる。これは、初期 L C N 原料に含まれていた C_5 + オレフィンがより軽質の C_2 から C_4 オレフィンに変化した結果である。

【 0 0 8 8 】

表 3 を参照して、この表に、初期 L C N 原料、水素化処理を受けさせた L C N 原料および流出液に含まれる C_2 から C_4 種の炭化水素価 (hydrocarbon number) を示す。L C N 供給材料には C_3 種が全く存在しておらずそして流出液に含まれる C_3 種は実際上全部プロピレンとして存在していることが、 C_3 種の炭化水素価から分かるであろう。このように、 C_3 種を上記流出液から分溜した時の C_3 溜分に関するプロピレンの純度は、ポリプロピレン製造用ポリマー出発材料として用いることができるに十分なほど高い。

10

【 0 0 8 9 】

実施例 2

軽質分解ナフサとは異なる原料 (軽質分解ナフサから分溜で得られた C_5 溜分を包含) を用いて実施例 1 を繰り返した。加うるに、接触分解過程における流入温度を 5 4 8 にした。炭化水素流出圧力を約 1 バール (即ち大気圧) にした。

【 0 0 9 0 】

表 4 に、L C N から得られた C_5 溜分である供給材料、実施例 1 と同様なジエン水添処理を受けさせておいた水素化処理供給材料、および分解過程で生じる流出液に含まれる炭化水素種の分布を示す。初め上記供給材料に C_5 種が多く含まれておりそして接触分解過程の結果として生じる流出液に含まれるオレフィンの含有量はそれと実質的に同じままであるが C_5 種の量は初めの原料に含まれる上記種の量に比較して有意に低下していることが分かるであろう。再び、より軽質な C_2 から C_4 のオレフィンは上記流出液から容易に分溜されて、表 5 に示す組成を有する C_5 + 液状産物が残存する。表 6 に C_2 から C_4 炭化水素種の組成を示す。再び、接触分解過程で約 3 4 % の高いオレフィン基準プロピレン収率が得られることが分かるであろう。流出液に含まれるオレフィンの約 4 9 . 5 % は C_2 から C_3 のオレフィンとして存在しており、この流出液に含まれるオレフィンの 3 5 % 以上がプロピレンで構成されている。更に、 C_2 から C_3 化合物の 9 5 % 以上が C_2 から C_3 のオレフィンとして存在している。

20

【 0 0 9 1 】

上記流出液はオレフィン含有量の約 4 9 . 5 % が C_2 から C_3 のオレフィンとして存在するオレフィン含有量を有する。この実施例は、 C_2 から C_3 のオレフィンを C_5 オレフィン原料から製造することができることを示している。

30

【 0 0 9 2 】

実施例 3

軽質分解ナフサの代わりに製油所の M T B E 装置から得られる C_4 抽残液 (抽残液 I I) を原料として用いる以外は実施例 1 を繰り返した。加うるに、原料の流入温度を約 5 6 0 にした。炭化水素流出圧力を約 1 バール (大気圧) にした。

【 0 0 9 3 】

本発明に従い、 C_4 オレフィン原料から C_2 と主に C_3 オレフィンが生じることが表 7 - 9 から分かるであろう。流出液に含まれるオレフィン含有量の約 3 4 . 5 重量 % が C_2 および / または C_3 オレフィンとして存在している。この C_2 および / または C_3 オレフィンは上記流出液から容易に分溜され得る。オレフィン基準プロピレン収率は 2 9 % であった。

40

【 0 0 9 4 】

実施例 4

この実施例では、蒸気処理および脱アルミニウム処理そして焼成を受けさせておいたシリカライトを用いて 1 - ヘキセン含有オレフィン原料の接触分解を管状反応槽に供給する供給材料の流入温度を変えて実施した時の接触分解過程を例示する。

【 0 0 9 5 】

シリカライト触媒にケイ素 / アルミニウム比が約 1 2 0 で結晶子サイズが 4 から 6 ミクロンで表面積 (B E T) が 3 9 9 m^2 / g のシリカライトを含めた。このシリカライトを圧

50

縮し、洗浄した後、35 - 45メッシュの画分を保持した。このシリカライトに蒸気処理を、蒸気が72体積%で窒素が28体積%の雰囲気中、大気圧下、550の温度で48時間受けさせた。次に、この蒸気処理を受けさせたシリカライト(11g)にEDTA溶液(Na_2EDTA が0.0225M入っている100ml)による処理を還流下で6時間受けさせることを通して、このシリカライトに脱アルミニウムを受けさせた。次に、このスラリーを水で徹底的に洗浄した。次に、この触媒に塩化アンモニウム(0.05Nを触媒10g当たり100ml)によるイオン交換を還流下で受けさせ、洗浄し、110で乾燥させた後、最後にそれに実施例1に記述した様式と同様な様式の焼成を400で3時間受けさせた。上記脱アルミニウム処理を受けさせた後の触媒のケイ素/アルミニウム原子比は約180であった。

10

【0096】

このシリカライトは単斜結晶形態であった。

【0097】

次に、この触媒を粉碎して管状反応槽に入れて約580の温度に加熱した。1-ヘキセン供給材料を1パール(大気圧)の流出炭化水素圧力になるように約25時⁻¹のLHSVで表10に示した如きいろいろな流入温度で注入した。表10に、流入温度を約507から580に変えたいろいろな実験1-5で生じた流出液に含まれるC₁からC₆+種の組成を示す。表10に示した収率は、上記供給材料は100%オレフィンから成ることから、オレフィン基準プロピレン収率と実際のプロピレン収率[(プロピレンの重量/供給材料の重量)×100%として定義される]の両方を表している。

20

【0098】

オレフィン基準プロピレン収率は流入温度を高くするにつれて向上し、約507の温度の時の約28から約580の流入温度の時の約47の値に向かって変化することが分かるであろう。

【0099】

流出液には元の1-ヘキセン原料に含まれていたオレフィンよりも軽質のオレフィンが多く存在することが分かるであろう。

【0100】

実施例5

この実施例では、いろいろなケイ素/アルミニウム原子比を有するMFI型の多様な異なる結晶性シリケートをオレフィン原料の接触分解で用いた。このMFIシリケート類にZSM-5型のゼオライト、特にPQ Corporation社[Southpoint、P.O.Box 840、Valley Forge、PA 19482-0840、米国]から商業的に入手可能で商標H-ZSM-5の下で市販されているゼオライトを含める。この結晶性シリケート類に35-45メッシュの粒子サイズを持たせ、これには前処理による修飾を受けさせなかった。

30

【0101】

この結晶性シリケート類を管状反応槽に充填して約530の温度に加熱した。その後、この管状反応槽に1グラムの1-ヘキセンを60秒間かけて注入した。これの注入速度を20時⁻¹のLHSVにし、油に対する触媒の重量比を3にした。分解過程を1パール(大気圧)の流出炭化水素圧力下で実施した。

40

【0102】

表11に、結果として生じた流出液に含まれるいろいろな成分の収率(重量%で表す)およびまた上記管状反応槽内の触媒上に生じたコークスの量も示す。

【0103】

低いSi/Al原子比を有する結晶性シリケート類の場合に触媒上に生じるコークスの割合は有意量であることが分かるであろう。それによって、今度は、そのような触媒をオレフィンの接触分解過程で用いた時にそれが経時的に示す安定性は劣ることになるであろう。それとは対照的に、ケイ素/アルミニウム原子比が高い、例えば約350の結晶性シリケート触媒の場合には触媒上に全くコークスが生じず、その結果として触媒の安定性が高

50

いことが分かるであろう。

【0104】

高いSi/Al原子比(350)を有する触媒を用いた場合の流出液におけるオレフィン基準プロピレン収率は約28.8であり、これは低いSi/Al原子比を用いた2つの実験のプロピレン収率よりも有意に高いことが分かるであろう。このように、オレフィン類の接触分解を他のオレフィン類が生じるように行う時にケイ素/アルミニウム原子比が高い触媒を用いるとオレフィン基準プロピレン収率が高くなることが分かるであろう。

【0105】

また、Si/Al原子比が高いとプロパンの生成量が低いことも確認した。

【0106】

10

実施例6

この実施例では原料にC₄流れ(製油所のMTBE装置から得られた抽残液II流れを包含)を含めた。このC₄供給材料は表12に示す如き初期組成を有していた。

【0107】

接触分解過程で用いる触媒に実施例4に記述した条件に従って調製したシリカライト触媒を含めた。

【0108】

このように、このシリカライト触媒は単斜結晶構造を有していてケイ素/アルミニウム原子比は約180であった。

【0109】

20

この触媒を管状反応槽に入れて約550の温度に加熱した。その後、上記C₄抽残液II供給材料を上記管状反応槽に表12の実験1および2に指定する如きいろいろな流出炭化水素圧力および流入温度になるようにLHSVが約30時⁻¹の供給速度で注入した。実験1では流出炭化水素圧力を1.2baraにしそして実験2では流出炭化水素圧力を3baraにした。その結果として生じた流出液の組成を表12に示す。ここでは、プロピレン収率およびパラフィン生成(即ちオレフィン損失)に対する圧力の影響を示す。

【0110】

1.2バールの流出炭化水素圧力下で実施した実験1では3バールの流出炭化水素圧力で実施した実験2とは対照的に流出液にプロピレンが有意量で含まれていてプロピレンの量およびオレフィン基準プロピレン収率が高いことが実験1および2の両方から分かるであろう。

30

【0111】

実験1のオレフィン基準プロピレン収率は34.6%で実験2のオレフィン基準プロピレン収率は23.5%であった。

【0112】

実験1の分解過程では主にC₄オレフィン原料からC₂および/またはC₃オレフィンが生じたことが分かるであろう。実験1ではC₂および/またはC₃化合物の少なくとも約95%がC₂および/またはC₃オレフィンとして存在することが分かるであろう。

【0113】

より高い圧力で行った実験2では実験1の場合に比べてパラフィン類(プロパン、即ちP5類)および重質化合物(C₆+)がより多い量で生じた。

40

【0114】

実施例7

この実施例では、高いケイ素/アルミニウム原子比を有する結晶性シリケート、特にシリカライト触媒を製造して、このシリカライト粉末を結合剤と一緒に調合した。

【0115】

この結合剤にシリカを含めた。この結合剤の調製では、Degussa AG [GBAC、D-6000、フランクフルト、ドイツ]から商標FK500の下で商業的に入手可能な沈澱シリカ(538g)を1000mlの蒸留水と一緒に混合した。その結果として生じたスラリーのpHを硝酸で1にした後、それを約30分間混合した。その後、このスラ

50

リーにUOP Molecular Sieve Plant社[P.O.Box 11486、Linde Drive、Chickasaw、AL 36611、米国]から商標S115の下で商業的に入手可能なシリカライトを520g加え、それと一緒にグリセロールを15gおよびチロースを45g加えることを通して、触媒であるシリカライトと結合剤であるシリカを一緒にした。ペーストが得られるまで上記スラリーを蒸発させた。このペーストを押出し加工して直径が2.5mmの筒状押出し加工品に成形した。この押出し加工品を約110の温度で約16時間乾燥させた。その後、この乾燥させたペレットに焼成を約600の温度で約10時間受けさせた。上記結合剤が複合触媒の50重量%を構成していた。

【0116】

上記シリカを結合剤として用いて調合したシリカライトに、その後、この触媒を蒸気中で加熱した後にその触媒からアルミニウムを抽出する段階を受けさせることで、この触媒のSi/Al原子比を高くした。初期シリカライト触媒のSi/Al原子比は220であった。結合剤であるシリカと一緒に押出し加工品形態で調合したシリカライトに処理を蒸気を72体積%と窒素を28体積%含有する蒸気雰囲気中で大気圧下約550の温度で48時間受けさせた。水分圧は72kPaであった。その後、この蒸気処理を受けさせた触媒(145.5g)をNa₂EDTAが0.05M入っている水溶液(611ml)に浸漬して、その溶液を16時間還流させた。次に、その結果として生じたスラリーを水で徹底的に洗浄した。次に、この触媒に塩化アンモニウム(0.1NのNH₄Clを触媒100g当たり480mlの量)を用いたイオン交換を還流条件下で受けさせた。最後に、この触媒を洗浄し、約110の温度で乾燥させた後、これに焼成を約400の温度で約3時間受けさせた。

【0117】

その結果として得た触媒は280を越えるSi/Al原子比および単斜結晶構造を有していた。

【0118】

実施例8

この実施例では、シリカライトを基にして高いケイ素/アルミニウム原子比を持たせた結晶性シリケート触媒を、実施例7に記述した過程とは異なる段階順を用いて製造した。実施例8では、上記シリカライトに蒸気処理および脱アルミニウムを受けさせた後、このシリカライト触媒を結合剤と一緒に調合した。

【0119】

最初の蒸気処理段階では、UOP Molecular Sieve Plant社[P.O.Box 11486、Linde Drive、Chickasaw、AL 36611、米国]から商標S115の下で商業的に入手可能なSi/Al原子比が220のシリカライトに蒸気を用いた処理を蒸気を72体積%と窒素を28体積%含有する雰囲気中で大気圧下約550の温度で48時間受けさせた。水分圧は72kPaであった。その後、この蒸気処理を受けさせた触媒(2kg)をNa₂EDTAが0.05M入っている水溶液(8.4リットル)に浸漬して約16時間還流させた。その結果として生じたスラリーを水で徹底的に洗浄した。その後、この触媒に塩化アンモニウム(0.1NのNH₄Clを触媒1kg当たり4.2リットル)を用いたイオン交換を還流条件下で受けさせた。最後に、この触媒を洗浄し、約110の温度で乾燥させた後、これに焼成を約400の温度で約3時間受けさせた。

【0120】

その結果として得たシリカライト触媒は約280のSi/Al原子比および単斜結晶構造を有していた。

【0121】

その後、上記シリカライトを無機結合剤であるシリカと一緒に調合した。このシリカはDegussa AG社[GBAC、D-6000、フランクフルト、ドイツ]から商標FK500の下で商業的に入手可能な沈澱シリカの形態であった。215gの上記シリカを

10

20

30

40

50

850 ml の蒸留水と一緒に混合した後、このスラリーの pH を硝酸で 1 になるまで下げた後、それを 1 時間混合した。その後、このスラリーに、この上で処理したシリカライトを 850 g、グリセロールを 15 g およびチロースを 45 g 加えた。次に、ペーストが得られるまで上記スラリーを蒸発させた。このペーストを押出し加工して直径が 1.6 mm の筒状押出し加工品に成形した。この押出し加工品を約 110 の温度で約 16 時間乾燥させた後、これに焼成を約 600 の温度で約 10 時間受けさせた。

【0122】

上記結合剤が複合触媒の 20 重量%を構成していた。

【0123】

実施例 9 および比較実施例 1 および 2

実施例 9 では、蒸気処理および抽出による脱アルミニウム過程を受けさせておいたシリカライト触媒をブテン含有原料の接触分解で用いた。この触媒は実施例 4 に従って蒸気処理および脱アルミニウムを受けさせることで調製したシリカライトであり、これのケイ素/アルミニウム原子比は 180 であった。

【0124】

この接触分解過程で用いたブテン含有原料は表 13 a に示す組成を有していた。

【0125】

接触分解過程を 545 の流入温度で流出炭化水素圧力が大気圧になるようにして 30 時⁻¹の LSHV で実施した。

【0126】

表 13 a に流出液中に存在するプロピレン、イソブテンおよび n - ブテン量の分類を示す。プロピレンの量が比較的高いことが分かるであろう。また、上記シリカライトは接触分解過程で経時的安定性を示してプロピレンの選択率は 20 時間および 164 時間の稼働時間 (TOS) 後でも同じであることを注目することができる。このように、本発明に従って製造した触媒を用いると経時的に安定したオレフィン変換率が得られかつもたらされるパラフィン生成量、特にプロパン生成量は低い。

【0127】

比較実施例 1 および 2 でも実質的に同じ原料および分解条件を用いたが、上記実施例とは対照的に、比較実施例 1 では触媒に実施例 4 と同じ出発シリカライトを含めてそれに如何なる蒸気過程も抽出過程も受けさせず、そして比較実施例 2 では、触媒に実施例 4 と同じ出発シリカライトを含めてそれに実施例 4 と同じ蒸気処理を受けさせたが抽出処理は受けさせなかった。結果をそれぞれ表 13 b および 13 c に示す。比較実施例 1 および 2 では各々アルミニウムをシリカライトの骨組から除去する抽出過程を用いておらず、その結果として、触媒のケイ素/アルミニウム原子比は実施例 9 の触媒のそれに比較して有意に低かった。

【0128】

比較実施例 1 および比較実施例 2 では触媒が安定性を示さなかったことが分かるであろう。言い換えれば、上記触媒が分解過程を触媒する能力は経時的に低下した。これは触媒上にコークスが生じたことによるものであると考えており、これは逆に、この使用した触媒のケイ素/アルミニウム原子比が低い結果として触媒の酸性度が比較的高かったことによるものであると考えている。

【0129】

比較実施例 1 ではまたパラフィン類、例えばプロパンの生成量も多かった。

【0130】

実施例 10 および 11

実施例 10 および 11 では、オレフィンの接触分解過程で用いるシリカライト触媒のケイ素/アルミニウム原子比を高くしておくことによって触媒の安定性が向上することを例示する。

【0131】

図 1 に、実施例 1 で用いたシリカライトと同様な初期ケイ素/アルミニウム原子比が約 2

10

20

30

40

50

20のシリカライトを用いたが実施例1に記述した蒸気処理および脱アルミニウム段階を用いてその比率を高くした触媒を用いた場合の収率および時間の間の変化を示す。プロピレンの収率が経時的に有意には低下しないことが分かるであろう。このことは上記触媒が高い安定性を示すことを例証している。原料にジエンの量を低くしておいたC₄原料を含めた。

【0132】

図2に、シリカライト触媒のケイ素/アルミニウム原子比が低いと触媒の安定性がどれくらい低いかを示し(実施例11)、これは接触分解過程におけるプロピレンの収率が経時的に低下することで明らかになる。実施例11の触媒に実施例10で用いた触媒の出発触媒を含め、このシリカライトのケイ素/アルミニウム原子比は約220であった。

10

【0133】

実施例12 - 14および比較実施例3

実施例12から14では、ジエンの量を低くしておいたC₄含有オレフィン原料の接触分解過程でプロピレンの収率が時間に伴って変化する度合を試験した(実施例12)。この触媒に実施例7のシリカライト触媒、即ち220の初期ケイ素/アルミニウム原子比を有するシリカライトに押し出し加工段階を押し出された触媒/結合剤複合体中のシリカ含有量が50重量%になるようにシリカ含有結合剤と一緒に受けさせておいた触媒を含めた。上記押し出し加工は実施例7の言及で開示した加工と同様であった。その後、この結合剤と一緒に調合したシリカライトに実施例7に開示した如き蒸気処理および抽出処理を受けさせた。図3に、接触分解過程におけるプロピレン収率の経時変化を示す。プロピレン収率の低下は500時間に及ぶ稼働時間(TOS)全体に渡って若干のみでプロピレン収率は稼働時間が数時間または169時間の時よりも実質的に高いことが分かるであろう。

20

【0134】

実施例13では、シリカライト触媒を結合剤と一緒にシリカが複合触媒の50重量%を構成するように調合する押し出し加工段階に先立って蒸気処理およびアルミニウム抽出段階を実施例8の場合と同様な様式で実施する以外は同じ触媒を用いた。実施例13の場合のプロピレン収率は実施例12の場合に比べて経時的に有意に低下することが図4から分かるであろう。このことは、調合シリカライト触媒に含める結合剤の量を約50%にする場合には押し出し加工段階を蒸気処理および抽出段階の前に実施する方が好適であることを示している。

30

【0135】

実施例14は、実施例12の触媒と同様な触媒を用いて接触分解過程におけるプロピレンの経時的収率を試験する点で実施例13と同様であるが、実施例14では、上記触媒に含める結合剤であるシリカの量をこの結合剤と一緒に調合したシリカライト触媒の重量を基準にして20重量%のみにした。プロピレンの収率は実施例12(この場合の触媒には結合剤をより多い量で含めた)の場合に比べて経時的にあまり低下しなかったことが図5から分かるであろう。このように、この実施例は、結合剤の量が低い場合には蒸気処理および抽出段階を押し出し加工段階の前に実施して触媒を結合剤に付着させてもよいことを示しており、この場合には、オレフィン原料の接触分解過程におけるプロピレン収率の経時的な低下は有意には起こらなかった。

40

【0136】

比較実施例3では、結合剤にシリカではなくアルミナを結合剤であるアルミナがシリカライト/結合剤複合触媒の50重量%を構成するように含める以外は実施例13の様式と同様な様式でシリカライト触媒の調製を行った。その結果として得た触媒をC₄(ジエン類の量を少なくしておいた)オレフィン原料の接触分解で用い、その結果を図6に示す。アルミニウム含有結合剤、特にアルミナを用いると接触分解過程で得られるプロピレンの収率が経時的に有意に低下することが分かるであろう。このアルミニウム含有結合剤は高い酸性度を有することから触媒上にコークスが生成し、それによって今度は上記触媒がオレフィンの接触分解過程で示す活性が経時的に低下したと考えている。

【0137】

50

実施例 15 および比較実施例 4

実施例 15 および比較実施例 4 では、ジエンを除去しておいた原料を用いる方が好適であること、特に原料に含まれるジエンを水添で除去しておくのが好適であることを例示する。

【0138】

実施例 15 では、下記の特性を有するシリカライト (AKZO社から入手) を用いた: Si / Al 原子比: 111、表面積: $389 \text{ m}^2 / \text{g}$ および結晶子サイズ: 2 から 5 ミクロン。このシリカライトを圧縮し、粉碎した後、35 - 45 メッシュの画分を保持した。この画分に蒸気含有量が 72 体積% で窒素含有量が 28 体積% の蒸気雰囲気を用いた処理を大気圧下 553 で約 48 時間受けさせた。この蒸気処理を受けさせた触媒 (104 g) を Na_2EDTA が 0.025 M 入っている 1000 ml の水溶液に浸漬して 16 時間還流させた。このスラリーを水で徹底的に洗浄した。次に、この触媒に NH_4Cl (0.05 N を触媒 100 g 当たり 1000 ml) による交換を還流条件下で受けさせた。次に、この触媒を最終的に洗浄し、110 で乾燥させた後、それに焼成を 400 で 3 時間受けさせた。上記脱アルミニウム処理を受けさせた後の最終 Si / Al 原子比は 182 であった。

10

【0139】

次に、この触媒をオレフィンを 37 重量% 含有する軽質分解ナフサである供給材料の分解で用いたが、ここでは、この供給材料に前以てジエンの水添をもたらす処理を受けさせておいた。工程条件は流入温度が 557 で流出炭化水素圧力が大気圧で LHSV が 2.5 時^{-1} であった。図 7 にエチレン、プロピレン、 C_1 から C_4 のパラフィン類およびブテン類の経時的収率分布を示す。プロピレン生産量は試験時間全体に渡って安定でパラフィン類の追加的生成は見られないことが図 7 から分かるであろう。

20

【0140】

それとは対照的に、比較実施例 4 では、シリカライト触媒を用いたオレフィン分解過程でジエンの水添をもたらす水素化処理を前以て受けさせておかなかった供給材料を用いた。この触媒は実施例 4 に従って製造した触媒と同じ触媒 (脱アルミニウムの結果として Si / Al 原子比が 180 の触媒) であった。この触媒をオレフィンを 49 重量% 含有する LCN 供給材料 (この供給材料はジエンを 0.5 重量% 含有する) の分解過程で用いた。工程条件は流入温度が 570 で流出炭化水素圧力が大気圧で LHSV が 2.7 時^{-1} であった。

30

【0141】

図 8 に、ジエン含有量を低くしておいた分解ナフサにシリカライトを用いた選択的分解を受けさせた時のいろいろなオレフィン成分の収率とプロパンの収率の関係を示す。比較実施例 4 ではプロピレンの収率が経時的に有意に低下することが分かるであろう。これは原料にジエンが存在していると結果としてゴム状物が触媒に付着し得ることによってその活性が経時的に低下することによるものであると考えている。

【0142】

実施例 16

この実施例では、CU Chemie Uetikon AG 社 [スイス] から商標 ZEOCAT P2 - 2 の下で商業的に入手可能な ZSM - 5 型触媒を用いた反応槽に 1 - ヘキセン含有原料を約 580 の流入温度で流出炭化水素圧力を大気圧にして約 2.5 時^{-1} の LHSV で供給した。上記触媒は 50、200、300 および 490 のいろいろなケイ素 / アルミニウム原子比を有していた。各触媒の結晶サイズは 2 から 5 ミクロンであり、ペレットサイズは 35 から 45 メッシュであった。数多くの実験を実施して、各実験で生じる流出液の組成を検査して、Si / Al 原子比値を変えた場合の流出液に含まれるオレフィン類、飽和物および芳香族各々の総量の指示を得た。これらの実験で 5 時間の稼働時間後に得た結果を図 9 に示す。図 9 に、本発明のオレフィン接触分解過程の結果として生じる流出液に含まれるプロピレンの収率、1 - ヘキセンであるオレフィン原料の変換パーセント、そしてこの流出液に含まれる飽和物、オレフィン類および芳香族の総量を示す。プ

40

50

ロピレンの純度は、これを流出液に含まれる C_3 種中のプロピレンの量で表すと、 S_i / A_1 原子比を高くして行く4実験で70%、91%、93%および97%であった。

【0143】

ケイ素/アルミニウム原子比が約200から300である市販触媒の場合、流出液におけるオレフィンの収率およびオレフィン基準プロピレン収率の両方ともそれぞれ所望値である85%および30%よりも低かった。また、プロピレンの純度も商業的に望まれる典型的な値である93%よりも低い。このことは、商業的に入手可能な触媒の場合には本明細書の上に記述した如き蒸気処理および脱アルミニウム化を受けさせて S_i / A_1 原子比を典型的には300を越える値にまで高めておく必要があることを示している。それとは対照的に、上記蒸気処理および脱アルミニウム過程を用いるならば、流出液中で所望のオレフィン含有量、オレフィン基準プロピレン収率およびプロピレン純度を得る目的で与えておく S_i / A_1 比は、好適には、ほんの180を越える比率である。蒸気処理および脱アルミニウムを用いた再処理を受けさせていない市販触媒の場合には、 S_i / A_1 原子比が約300を越えた時に原料に含まれるオレフィン類の少なくとも約85%が分解を受けてオレフィン類が生じる、即ち初期オレフィンとして存在する。このように、 S_i / A_1 原子比が300を越える時には、原料および流出液は実質的に原料と流出液に含まれるオレフィンの重量含有量が互いの ± 15 重量%以内であるような度合のオレフィン重量含有量を有する。更に、そのような商業的に入手可能な未処理触媒の場合には、 S_i / A_1 原子比が少なくとも約300の時にオレフィンを基準にしたプロピレン収率が少なくとも約30重量%になる。そのような市販の未処理触媒の場合には、 S_i / A_1 原子比が約490の時に、流出液に含まれるオレフィンの含有量が原料に含まれるオレフィン含有量の約90重量%以上になり、そしてオレフィン基準プロピレン収率が40%に到達する。

【0144】

実施例17

この実施例では、原料に1番目の炭化水素流れ(C_4 オレフィンを含む)、特にジエン水添を受けさせておいた C_4 流れ(主成分として C_4 オレフィンを含む)と2番目の炭化水素流れ(軽質分解ナフサを含む)を含めた。この2つの炭化水素流れの組成および結果として生じた混合物の組成を表14に示す。この混合した原料をシリカライト触媒の上に約550の原料流入温度で炭化水素圧力が大気圧になるようにして約23時⁻¹の原料LHSVで送り込んだ。このような混合原料の場合、結果として生じる流出液のオレフィン含有量は上記原料混合物のオレフィン含有量と実質的に同じでありそして流出液にプロピレンが16.82%含まれることが分かるであろう。本明細書の上に記述したように、 C_4 オレフィン流れとLCNの混合物を用いると本発明の接触分解方法の全体的熱負荷の低下がもたらされ得る。

【0145】

実施例18

この実施例では、実施例16で用いた触媒と同じ触媒を用いて反応槽に表15に示した組成を有する1-ブテン供給材料から成る原料を約560の流入温度で流出炭化水素圧力が大気圧になるようにして約23時⁻¹のLHSVで送り込んだ。この触媒のケイ素/アルミニウム原子比は実施例16で用いた触媒のそれと同様に300であった。この触媒は実施例16の場合と同様に商業的に入手可能であり、これは有機鋳型(template)を用いた結晶化で調製されたもので、後で如何なる蒸気処理も脱アルミニウム処理も全く受けさせていないものであった。各触媒の結晶サイズおよびペレットのサイズは実施例16に示す通りであった。流出液の組成を40時間の稼働時間後および112時間の稼働時間後に検査し、この流出液の分析結果を表15に示す。表15は、流出液に含まれるプロピレンに対して選択性のある接触分解過程に関してケイ素/アルミニウム原子比が300の触媒は大きな安定性を有することを示している。このように、稼働時間が40時間後の流出液ではその18.32重量%をプロピレンが構成している一方、稼働時間が112時間後の流出液ではその18.19重量%をプロピレンが構成していた。稼働時間が162時間後の流出液ではその17.89重量%をプロピレンが構成していた。このこと

は、流出液中のプロピレン含有量は約5日間に及び極めて長い時間(3日を越える)に渡って有意には低下しないことを示している。3日間は、典型的に、固定床型の2基の並列「自在」反応槽の場合に用いられる再利用、即ち再生期間である。実施例18の場合の112時間および162時間後の結果はそれぞれ比較実施例1の場合の97時間および169時間の結果に匹敵し得る。比較実施例1の場合の触媒は97時間に渡ってかなり安定で流出液に含まれるプロピレンの量が初期体積に比較して低下した度合は約1.1%であったが、この安定性は97時間から169時間の間で有意に低下し、このことは、実施例18の場合の相当する期間である112時間および162時間には当てはまらない。

【0146】

比較実施例5

この比較実施例では、ブテン含有原料の接触分解でケイ素/アルミニウム原子比が25の市販ZSM-5触媒を用いた。この接触分解過程で用いたブテン含有原料の組成は表16に示す通りであった。

【0147】

この接触分解過程を560の流入温度で流出炭化水素の圧力を大気圧にして50時⁻¹のLHSVで実施した。

【0148】

本明細書の上で引用したヨーロッパ特許出願公開第0109059号に開示されている相当する触媒および条件を模擬するように触媒および工程条件、特に1時間当たりの空間速度を選択した。

【0149】

この接触分解過程をほぼ40時間に渡って実施して流出液の組成を逐次的稼働時間(TOS)で定期的に測定した。個々の稼働時間後の流出液の組成を表16に示し、これはブテン変換度の指示に相当する。

【0150】

約25の低いケイ素/アルミニウム原子比を有するZSM-5触媒を高い空間速度と一緒に用いる(ヨーロッパ特許出願公開第0109059号には高いプロピレン収率を達成するに重要であると示されている)とプロピレンの収率は流出液にプロピレンが約16重量%含まれるに十分なほど高くなり得たが、これは稼働時間が約15-20時間の間であり、その期間を過ぎるとプロピレンの収率が急速に悪化することが表16から分かるであろう。このことは、ヨーロッパ特許出願公開第0109059号に開示されている方法で用いられているように高い空間速度と一緒に低いケイ素/アルミニウム原子比を用いると触媒の安定性が低くなることを示している。

【0151】

【表1】

10

20

30

表1

組成 化合物	LCN 供給材料	水素化処理 供給材料		分解後	
		流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.2384	
C ₂	P2	0.0000	0.0000	0.3110	10
	O2	0.0000	0.0000	5.2737	
C ₃	P3	0.0000	0.0000	0.3598	
	O3	0.0000	0.0000	18.3805	
	D3	0.0000	0.0000	0.0030	
C ₄	iP4	0.2384	0.2182	0.5046	
	nP4	0.5550	0.5509	0.8968	
	iO4	0.0000	0.2932	4.56	
	nO4	2.7585	3.0342	8.46	
	D4	0.0073	0.0000	0.0000	
C ₅	iP5	16.5821	17.1431	18.2679	20
	nP5	2.4354	2.5395	2.6388	
	cP5	0.4171	0.4239	0.7441	
	iO5	11.7637	12.1856	4.1256	
	nO5	9.6023	10.0095	2.1724	
	cO5	0.9141	0.9697	0.4796	
	D5	0.3803	0.0299	0.2446	
C ₆	iP6	14.5310	14.3130	13.4783	30
	nP6	1.9391	1.8239	1.3217	
	cP6	3.5696	3.4544	2.6066	
	iO6	8.7439	8.5702	0.4966	
	nO6	6.6270	6.0716	1.4201	
	cO6	0.1956	0.1548	0.0748	
	D6	0.0000	0.0000	0.0000	
	A6	2.5282	2.8300	1.9257	
C ₇	iP7	5.6996	5.2747	4.3614	40
	nP7	0.3809	0.3565	0.2911	
	cP7	2.3709	2.2277	1.6086	

【 0 1 5 2 】

【表 2】

C ₃	iO7	0.6311	0.5455	0.0907	
	cO7	1.0705	1.0960	0.3972	
	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
	A7	2.2029	2.0668	3.0112	
	iP8	1.0876	0.9917	0.9031	
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP8	0.2420	0.2217	0.1983	
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000	10
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000	
A8	0.0000	0.2432	0.0000		
総量		100.0000	100.0000	100.0000	
パラフィン	P1-P8	50.05	49.54	48.73	
オレフィン類	O2-O8	44.83	45.29	46.08	20
ジエン類	D3-D8	0.39	0.03	0.25	
芳香族	A6-A8	4.73	5.14	4.94	

【 0 1 5 3 】

【 表 3 】

表2

組成 化合物	LCN 供給材料		水素化处理 供給材料	分解後	
	流入 [重量%]		流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₅ + 液状産物	96.4409	95.9035	60.9980		10
C ₅ + の組成					
C ₅	iP5	17.1940	17.8753	29.9484	
	nP5	2.5253	2.6480	4.3260	
	cP5	0.4325	0.4420	1.2199	
	iO5	12.1978	12.7061	6.7635	
	nO5	9.9567	10.4370	3.5615	
	cO5	0.9479	1.0111	0.7862	20
	D5	0.3943	0.0312	0.4010	
C ₆	iP6	15.0672	14.9244	22.0963	
	nP6	2.0106	1.9019	2.1668	
	cP6	3.7014	3.6019	4.2733	
	iO6	9.0666	8.9362	0.8141	
	nO6	6.8716	6.3310	2.3281	
	cO6	0.2028	0.1615	0.1226	
	D6	0.0000	0.0000	0.0000	
C ₇	A6	2.6215	2.9509	3.1569	30
	iP7	5.9099	5.5000	7.1501	
	nP7	0.3949	0.3717	0.4773	
	cP7	2.4584	2.3229	2.6371	
	nO7	2.6193	2.4614	0.2289	
	iO7	0.6544	0.5689	0.1486	
	cO7	1.1100	1.1428	0.6511	
C ₈	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
	A7	2.2842	2.1551	4.9365	
	iP8	1.1277	1.0340	1.4806	40
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP8	0.2509	0.2312	0.3251	

【 0 1 5 4 】

【 表 4 】

iO8	0.0000	0.0000	0.0000
nO8	0.0000	0.0000	0.0000
cO8	0.0000	0.0000	0.0000
A8	0.0000	0.2536	0.0000
総量	100.0000	100.0000	100.0000

【0155】

10

【表5】

表3

組成 化合物	LCN 供給材料	水素化処理 供給材料	分解後	20
	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
炭素数に従う分類				
C ₂ 類				
エタン			5.5683	30
エチレン			94.4317	
C ₃ 類				
プロピレン			98.0643	40
プロパン			1.9194	
プロパジエン			0.0162	
C ₄ 類				
イソブタン	6.6982	5.3261	3.4953	40
n-ブタン	15.5935	13.4477	6.2125	
ブテン類	77.5043	81.2262	90.2922	
ブタジエン	0.2040	0.0000	0.0000	

【0156】

【表6】

表4

組成 化合物	LCN C5 溜分 供給材料	水素化处理 供給材料		分解後	
		流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.2200	10
C ₂	P2	0.0000	0.0023	0.3150	
	O2	0.0000	0.0701	6.7750	
C ₃	P3	0.0000	0.0509	0.3180	
	O3	0.0000	0.4950	16.7970	
	D3	0.0000	0.0000	0.0027	
C ₄	iP4	0.3920	0.3140	0.6245	20
	nP4	1.0295	0.8188	1.2416	
	iO4	0.0000	0.2889	4.6400	
	nO4	5.6372	4.4752	8.6200	
	D4	0.0098	0.0028	0.0000	
C ₅	iP5	40.7065	40.4353	40.0408	
	nP5	5.4447	5.6559	5.4248	
	cP5	0.9484	0.8503	1.2787	
	iO5	21.9994	21.9264	5.6684	
	nO5	18.0459	18.4788	2.9835	
	cO5	1.5376	1.6388	0.5625	
	D5	0.5270	0.0434	0.2064	
C ₆	iP6	1.2635	1.6486	1.3138	30
	nP6	0.0000	0.0305	0.0299	
	cP6	0.0000	0.0945	0.1634	
	iO6	1.1777	2.0074	0.4388	
	nO6	0.9080	0.2499	0.7593	
	cO6	0.0000	0.0033	0.0000	
	D6	0.0100	0.0000	0.0000	
	A6	0.0000	0.0561	0.5017	
C ₇	iP7	0.0000	0.1211	0.0879	40
	nP7	0.0000	0.0080	0.0683	
	cP7	0.0000	0.0524	0.0422	
	nO7	0.0028	0.0561	0.1380	

【 0 1 5 7 】

【 表 7 】

C ₈	iO7	0.0000	0.0070	0.0282	
	cO7	0.0000	0.0235	0.1594	
	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
	A7	0.0000	0.0514	0.4556	
	iP8	0.0000	0.0325	0.0647	
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP8	0.0000	0.0042	0.0144	
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000	10
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000	
A8	0.0000	0.0066	0.0000		
総量		100.0000	100.0000	100.0000	
パラフィン	P1-P8	49.78	50.12	51.25	
オレフィン類	O2-O8	49.67	49.72	47.59	
ジエン類	D3-D8	0.55	0.05	0.21	20
芳香族	A6-A8	0.00	0.11	0.96	

【 0 1 5 8 】

【 表 8 】

表5

組成 化合物	LCN C5 溜分 供給材料		水素化处理 供給材料	分解後	
	流入 [重量%]		流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₅ + 液状産物	92.9315		93.4821	60.4308	10
C ₅ + の組成					
C ₅	iP5	43.8026	43.2546	66.2589	20
	nP5	5.8588	6.0502	8.9769	
	cP5	1.0206	0.9096	2.1160	
	iO5	23.6727	23.4552	9.3800	
	nO5	19.8059	19.7672	4.9371	
	cO5	1.6546	1.7531	0.9308	
	D5	0.5671	0.0465	0.3416	
	C ₆	iP6	1.3597	1.7636	
nP6		0.0000	0.0327	0.0495	
cP6		0.0000	0.1011	0.2705	
iO6		1.2673	2.1473	0.7262	
nO6		0.9771	0.2673	1.2565	
cO6		0.0000	0.0036	0.0000	
D6		0.0107	0.0000	0.0000	
A6		0.0000	0.0600	0.8302	
C ₇	iP7	0.0000	0.1295	0.1454	40
	nP7	0.0000	0.0085	0.1130	
	cP7	0.0000	0.0560	0.0698	
	nO7	0.0030	0.0601	0.2283	
	iO7	0.0000	0.0075	0.0467	
	cO7	0.0000	0.0252	0.2638	
	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
	A7	0.0000	0.0550	0.7539	
C ₈	iP8	0.0000	0.0348	0.1071	40
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP8	0.0000	0.0044	0.0239	

【 0 1 5 9 】

【 表 9 】

iO8	0.0000	0.0000	0.0000
nO8	0.0000	0.0000	0.0000
cO8	0.0000	0.0000	0.0000
A8	0.0000	0.0071	0.0000
総量	100.0000	100.0000	100.0000

【 0 1 6 0 】

【 表 1 0 】

10

表 6

組成 化合物	LCN C5 溜分 供給材料	水素化処理 供給材料	分解後
	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]
<hr/>			
炭素数に従う分類			
C ₂ 類			
エタン			4.4429
エチレン			95.5571
C ₃ 類			
プロピレン			98.1266
プロパン			1.8575
プロパジエン			0.0160
C ₄ 類			
イソブタン	5.5455	5.3219	4.1244
n-ブタン	14.5642	13.8795	8.2001
ブテン類	79.7517	80.7518	87.6755
ブタジエン	0.1385	0.0468	0.0000

20

30

【 0 1 6 1 】

【 表 1 1 】

表7

組成 化合物		MTBE から除去された C ₄ 供給材料	水素化処理 供給材料	分解後	
		流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.1603	10
C ₂	P2	0.0000	0.0000	0.1326	
	O2	0.0000	0.0000	2.8470	
C ₃	P3	0.2197	0.2676	0.4435	
	O3	0.0948	0.0969	15.1889	
	D3	0.0000	0.0000	0.0033	
C ₄	iP4	33.9227	35.7281	35.7701	
	nP4	10.9638	11.6048	12.1288	
	iO4	0.0000	0.0000	8.5300	
	nO4	54.2396	52.0149	15.8000	20
	D4	0.1861	0.0000	0.0000	
C ₅	iP5	0.1433	0.1459	0.2292	
	nP5	0.0000	0.0000	0.0557	
	cP5	0.0000	0.0000	0.2266	
	iO5	0.2271	0.1342	3.8673	
	nO5	0.0030	0.0039	2.0472	
	cO5	0.0000	0.0000	0.1716	
	D5	0.0000	0.0000	0.1625	
C ₆	iP6	0.0000	0.0010	0.0000	30
	nP6	0.0000	0.0000	0.0135	
	cP6	0.0000	0.0000	0.0668	
	iO6	0.0000	0.0000	0.2930	
	nO6	0.0000	0.0000	0.5241	
	cO6	0.0000	0.0000	0.0514	
	D6	0.0000	0.0000	0.0000	
	A6	0.0000	0.0000	0.4443	
C ₇	iP7	0.0000	0.0000	0.0240	
	nP7	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP7	0.0000	0.0000	0.0590	40
	nO7	0.0000	0.0000	0.1388	

【 0 1 6 2 】

【 表 1 2 】

	iO7	0.0000	0.0000	0.0661	
	cO7	0.0000	0.0000	0.1594	
	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
	A7	0.0000	0.0006	0.2915	
C ₈	iP8	0.0000	0.0000	0.0480	
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP8	0.0000	0.0000	0.0110	
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000	
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000	10
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000	
	A8	0.0000	0.0021	0.0000	
	総量	100.0000	100.0000	100.0000	
パラフィン	P1-P8	42.25	47.75	49.37	
オレフィン類	O2-O8	54.56	52.25	49.73	
ジエン類	D3-D8	0.19	0.00	0.17	
芳香族	A6-A8	0.00	0.00	0.74	20

【 0 1 6 3 】

【 表 1 3 】

表 8

組成 化合物	MTBE から除去された C ₄ 供給材料		水素化処理 供給材料	分解後	
	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
C ₅ + 液状産物	0.3733	0.2876		8.9513	10
C ₅ + の組成					
C ₅	iP5	38.3749	50.7180	2.5610	
	nP5	0.0000	0.0000	0.6222	
	cP5	0.0000	0.0000	2.5317	
	iO5	60.8206	46.6722	43.2043	
	nO5	0.8045	1.3418	22.8709	
	cO5	0.0000	0.0000	1.9174	20
	D5	0.0000	0.0000	1.8154	
C ₆	iP6	0.0000	0.3469	0.0000	
	nP6	0.0000	0.0000	0.1509	
	cP6	0.0000	0.0000	0.7467	
	iO6	0.0000	0.0000	3.2734	
	nO6	0.0000	0.0000	5.8548	
	cO6	0.0000	0.0000	0.5748	
	D6	0.0000	0.0000	0.0000	
A6	0.0000	0.0000	4.9631		
C ₇	iP7	0.0000	0.0000	0.2681	30
	nP7	0.0000	0.0000	0.0000	
	cP7	0.0000	0.0000	0.6589	
	nO7	0.0000	0.0000	1.5501	
	iO7	0.0000	0.0000	0.7386	
	cO7	0.0000	0.0000	1.7804	
	D7	0.0000	0.0000	0.0000	
A7	0.0000	0.1991	3.2571		
C ₈	iP8	0.0000	0.0000	0.5368	
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000	40
	cP8	0.0000	0.0000	0.1233	

【 0 1 6 4 】

【 表 1 4 】

iO8	0.0000	0.0000	0.0000
nO8	0.0000	0.0000	0.0000
cO8	0.0000	0.0000	0.0000
A8	0.0000	0.7220	0.0000
総量	100.00	100.00	100.00

【 0 1 6 5 】

【 表 1 5 】

10

表 9

組成 化合物	MTBE から除去された C4 供給材料	水素化処理 供給材料	分解後
	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]
炭素数に従う分類			
C ₂ 類			
エタン			4.4489
エチレン			95.5511
C ₃ 類			
プロピレン	30.1496	26.5887	97.1426
プロパン	69.8504	73.4113	2.8364
プロパジエン	0.0000	0.0000	0.0209
C ₄ 類			
イソブタン	34.1577	35.9626	49.4929
n-ブタン	11.0397	11.6810	16.7819
ブテン類	54.6152	52.3564	33.7252
ブタジエン	0.1874	0.0000	0.0000

20

30

【 0 1 6 6 】

【 表 1 6 】

表10

	実験1	実験2	実験3	実験4	実験5	
流入温度 (°C)	507	521	550	558	580	
LSHV (時 ⁻¹)	25	25	25	25	25	10
C ₁	0.05	0.07	0.23	0.12	0.43	
C ₂	0.06	0.08	0.27	0.17	0.47	
C ₂ -	2.86	3.32	4.91	4.17	5.69	
C ₃	0.6	0.59	0.79	0.44	0.65	
C ₃ -	28.13	31.96	40.49	42.21	46.8	
C ₄	0.66	0.53	0.51	0.2	0.24	
C ₄ -	19.68	18.81	18.29	16.09	14.9	
C ₅	0.19	0.14	0	0	0.14	20
C ₅ -	11.94	9.85	8.39	7.87	5.62	
C ₆	3.08	2.91	2.22	3.09	3.25	
C ₆ -	24.96	27.76	17.95	20.01	15.77	
C ₆ +	7.79	3.98	5.95	5.63	6.04	
変換率	73.5	71.67	82.05	75.31	82.98	
収率	28.13	31.96	40.49	42.21	46.8	

【0167】

30

【表17】

表11

	収率/重量%				
	プロパン	プロピレン	気体量	コークス量	
H-ZSM-5 [25]	28	5.8	59.3	4.35	40
H-ZSM-5 [40]	19.8	10	60.4	1.44	
H-ZSM-5 [350]	1.8	28.8	63.8	0	

#気体量 = H₂, C₂ から C₄ のオレフィン類およびパラフィン類

【0168】

【表18】

表12

		実験1	実験2	
流入温度 (°C)		545	549	
LSHV (時 ⁻¹)		30	30	
圧力 /bara		1.2	3	10
		供給材料	流出液	流出液
C ₁	P1	0	0.2	0.4
C ₂	P2	0	0.1	0.4
	O2	0	4.4	5.3
C ₃	P3	0.3	1.1	4.3
	O3	0.1	19.6	13.3
C ₄	iP4	32.6	32.3	29.9
	nP4	10.2	10.8	10.7
	iO4	2.6	7.3	4.3
	nO4	53.5	11.2	6.6
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.1	0.6	1.5
	iO5+nO5+cO5	0.4	5.6	4.1
C ₆	C ₆ +	0.3	6.9	19.4
合計		100	100	100
オレフィン類	O2-O5	56.6	48.1	33.6
パラフィン類	P1-P5	43.2	45.1	47.2
その他および未確認物		0.3	6.9	19.4

【 0 1 6 9 】

【 表 1 9 】

表13a

実施例 9

蒸気処理と抽出処理を受けさせたシリカライト

流入温度 (°C)		545			
LSHV (時 ⁻¹)		30			10
TOS (時間)			20	164	
		供給材料	流出液	流出液	
n-ブテン類の変換			79.2	75.1	
C ₁	P1	0	0.2	0.1	
C ₂	P2	0	0.1	0.1	
	O2	0	4.4	3.6	
C ₃	P3	0.3	1.1	0.9	
	O3	0.1	19.6	19.6	20
C ₄	iP4	32.6	32.3	32.7	
	nP4	10.2	10.8	10.5	
	iO4	2.6	7.3	9	
	nO4	53.5	11.2	13.4	
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.1	0.6	0.4	
	iO5+nO5+cO5	0.4	5.6	5.8	
C ₆	C6+	0.3	6.9	4	
オレフィン類	O2-O5	56.6	48.1	51.4	30
パラフィン類	P1-P5	43.2	45.1	44.7	
その他および未確認物		0.3	6.9	4	

【0170】

【表20】

表13.b

比較実施例 1

未修飾シリカライト (Si/Al=120)

流入温度 (°C)	549					
LSHV (時 ⁻¹)	30					10
TOS (時間)		5	97	169		
		供給材料	流出液	流出液	流出液	
n-ブテン類の変換		(%)	85.20	79.90	55.90	
C ₁	P1	0.00	0.41	0.21	0.10	
C ₂	P2	0.00	0.51	0.17	0.00	
	O2	0.00	8.64	4.97	0.90	
C ₃	P3	0.30	3.80	1.61	0.40	
	O3	0.10	20.36	19.25	8.48	20
C ₄	iP4	31.10	31.57	29.92	30.71	
	nP4	12.80	13.27	13.03	13.06	
	iO4	3.70	5.14	6.70	13.46	
	nO4	51.00	7.76	9.96	22.43	
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.00	0.93	1.19	0.50	
	iO5+nO5+cO5	0.20	4.11	6.69	6.98	
C ₆	C6+	0.80	3.50	6.30	2.99	
		100.00	100.00	100.00	100.00	30
総量						
オレフィン類	O ₂ -O ₅	55.00	46.01	47.57	52.24	
パラフィン類	P ₁ -P ₅	44.20	50.49	46.13	44.77	
その他および未確認物		0.80	3.50	6.30	2.99	
総量		100.00	100.00	100.00	100.00	

【 0 1 7 1 】

【 表 2 1 】

表 1 3 c

比較実施例 2

蒸気処理シリカライト

流入温度 (°C)	549				
LSHV (時 ⁻¹)	29.6				10
TOS (時間)			16	72	
		供給材料	流出液	流出液	
n-ブテン類の変換			73.10	70.10	
C ₁	P1	0.00	0.20	0.10	
C ₂	P2	0.00	0.10	0.00	
	O2	0.00	2.73	1.71	
C ₃	P3	0.10	0.40	0.30	
	O3	0.30	17.89	14.27	
C ₄	iP4	33.40	33.87	33.16	20
	nP4	9.70	10.11	10.15	
	iO4	2.40	10.11	10.75	
	nO4	53.20	14.47	15.99	
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.50	0.51	0.50	
	iO5+nO5+cO5	0.10	7.18	8.54	
C ₆	C6+	0.30	2.43	4.52	
総量		100.00	100.00	100.00	
オレフィン類	O ₂ -O ₅	56.00	52.38	51.26	30
パラフィン類	P ₁ -P ₅	43.70	45.19	44.22	
その他および未確認物		0.30	2.43	4.52	
総量		100.00	100.00	100.00	

【 0 1 7 2 】

【 表 2 2 】

表1.4

組成 化合物	EHPNから 除去されたC ₄		LCN		混合物		
	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	流入 [重量%]	流出 [重量%]	
パラフィン	45.10	58.99	52.25	53.07			
オレフィン類	54.86	37.03	45.44	43.02			
ジエン類	0.04	0.01	0.05	0.28			10
芳香族	0.00	3.97	2.26	3.64			
総量	100.00	100.00	100.00	100.00			
全体要約							
C ₁ P1	0.01	0.00	0.00	0.26			
C ₂ P2	0.00	0.00	0.00	0.36			
	O2	0.00	0.00	4.56			
C ₃ P3	0.22	0.00	0.08	0.85			20
	O3	0.06	0.02	16.82			
	D3	0.01	0.00	0.00			
C ₄ iP4	29.40	1.04	12.32	13.60			
	nP4	15.41	1.07	7.26	7.47		
	iO4	2.55	0.23	3.71	5.48		
	nO4	52.15	3.99	22.90	8.56		
	D4	0.03	0.01	0.05	0.12		
C ₅ iP5	0.07	24.31	14.01	13.88			
	nP5	0.00	3.42	1.95	1.97		30
	cP5	0.00	0.51	0.29	0.56		
	iO5	0.09	11.09	6.35	3.11		
	nO5	0.00	9.00	5.11	1.61		
	cO5	0.00	0.68	0.38	0.23		
	D5	0.00	0.00	0.00	0.15		
C ₆ iP6	0.00	14.66	8.19	7.72			
	nP6	0.00	1.56	0.87	0.69		
	cP6	0.00	3.27	1.83	1.31		
	iO6	0.00	5.50	3.10	0.65		40
	nO6	0.01	3.45	2.15	1.35		
	cO6	0.00	0.10	0.07	0.07		

【 0 1 7 3 】

【 表 2 3 】

	D6	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A6	0.00	1.91	1.07	1.01	
C ₇	iP7	0.00	5.40	3.17	2.75	
	nP7	0.00	0.37	0.21	0.16	
	cP7	0.00	2.26	1.30	0.91	
	nO7	0.00	1.86	0.92	0.20	
	iO7	0.00	0.47	0.31	0.09	
	cO7	0.00	0.67	0.42	0.29	
	D7	0.00	0.00	0.00	0.00	10
	A7	0.00	2.01	1.14	1.80	
C ₈	iP8	0.00	0.88	0.57	0.45	
	nP8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	cP8	0.00	0.24	0.21	0.12	
	iO8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	nO8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	cO8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A8	0.00	0.04	0.05	0.83	
		100.00	100.00	100.00	100.00	20
C ₅ +液		0.17	93.66	53.67	41.90	
OF C ₅ +						
C ₅	iP5	39.23	25.96	26.10	33.13	
	nP5	0.00	3.65	3.63	4.71	
	cP5	0.00	0.55	0.54	1.33	
	iO5	53.28	11.84	11.84	7.43	
	nO5	0.00	9.61	9.52	3.85	
	cO5	0.00	0.72	0.71	0.56	
	D5	0.00	0.00	0.00	0.36	30
C ₆	iP6	0.00	15.65	15.26	18.43	
	nP6	0.00	1.66	1.62	1.64	
	cP6	0.00	3.49	3.41	3.12	
	iO6	0.00	5.87	5.78	1.55	
	nO6	7.49	3.69	4.00	3.22	
	cO6	0.00	0.11	0.13	0.16	
	D6	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A6	0.00	2.04	2.00	2.41	
C ₇	iP7	0.00	5.76	5.91	6.56	40

【 0 1 7 4 】

【表 2 4】

	nP7	0.00	0.40	0.39	0.39
	cP7	0.00	2.41	2.43	2.17
	nO7	0.00	1.99	1.72	0.47
	iO7	0.00	0.50	0.58	0.21
	cO7	0.00	0.72	0.78	0.69
	D7	0.00	0.00	0.00	0.00
	A7	0.00	2.15	2.12	4.28
C _s	iP8	0.00	0.94	1.07	1.08
	nP8	0.00	0.00	0.00	0.00
	cP8	0.00	0.26	0.38	0.28
	iO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	nO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	cO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	A8	0.00	0.05	0.10	1.98

【 0 1 7 5 】

【 表 2 5 】

表 1 5

実施例 1 8

シリカライト (Si/Al=300)

流入温度 (°C)	560					10
LHSV (時 ⁻¹)	23					
TOS (時間)		40	112	162		
		供給材料	流出液	流出液	流出液	
n-ブテン類の変換	(%)	82.01	79.94	77.1		
C ₁	P1	0.01	0.31	0.25	0.2	20
C ₂	P2	0.00	0.41	0.33	0.2	
	O2	0.00	5.51	4.81	4.1	
C ₃	P3	0.22	2.02	1.54	1.2	
	O3	0.06	18.32	18.19	17.1	
	D3	0.01	0.00	0.00	0.0	
C ₄	iP4	29.40	29.26	28.45	28.1	
	nP4	15.41	15.76	16.40	16.1	
	iO4	2.55	6.03	6.80	7.5	
	nO4	52.15	9.38	10.46	11.1	30
	D4	0.03	0.09	0.09	0.1	
C ₅	iP5	0.07	0.40	0.34	0.3	
	nP5	0.00	0.21	0.18	0.1	
	cP5	0.00	0.41	0.35	0.3	
	iO5	0.09	3.31	3.65	4.0	
	nO5	0.00	1.73	1.89	2.0	
	cO5	0.00	0.20	0.20	0.2	
	D5	0.00	0.14	0.14	0.1	
C ₆	iP6	0.00	0.04	0.03	0.0	
	nP6	0.00	0.06	0.05	0.0	40
	cP6	0.00	0.43	0.34	0.2	

【 0 1 7 6 】

【 表 2 6 】

	iO6	0.00	0.73	0.73	0.72	
	nO6	0.01	1.50	1.37	1.24	
	cO6	0.00	0.06	0.06	0.06	
	D6	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A6	0.00	0.61	0.59	0.57	
C ₇	iP7	0.00	0.07	0.06	0.05	
	nP7	0.00	0.00	0.00	0.00	
	cP7	0.00	0.21	0.18	0.14	10
	iO7	0.00	0.17	0.20	0.19	
	nO7	0.00	0.08	0.08	0.07	
	cO7	0.00	0.33	0.23	0.19	
	D7	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A7	0.00	1.06	0.94	0.77	
C ₈	iP8	0.00	0.09	0.09	0.09	
	nP8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	cP8	0.00	0.03	0.01	0.01	
	iO8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	nO8	0.00	0.00	0.00	0.00	20
	cO8	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A8	0.00	1.03	0.95	0.83	
	総量	100.00	100.00	100.00	100.00	
	パラフィン (P)	45.10	49.70	48.60	47.59	
	オレフィン類 (O)	54.86	47.37	48.68	50.00	
	ジエン類 (D)	0.04	0.23	0.23	0.24	
	芳香族 (A)	0.00	2.70	2.49	2.17	30
	総量	100.00	100.00	100.00	100.00	

【 0 1 7 7 】

【 表 2 7 】

cP7	0.00	0.03	0.09	0.19	0.18	0.11	0.06	0.03	0.01
iO7	0.00	0.01	0.05	0.14	0.22	0.30	0.30	0.26	0.14
nO7	0.00	0.01	0.02	0.06	0.08	0.11	0.11	0.10	0.06
cO7	0.00	0.03	0.10	0.21	0.30	0.33	0.25	0.17	0.09
D7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A7	0.00	11.10	6.83	4.15	1.72	0.79	0.38	0.21	0.06
C ₈ iP8	0.00	0.01	0.01	0.03	0.05	0.07	0.07	0.08	0.04
nP8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
cP8	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
iO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
nO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
cO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A8	0.00	6.88	5.12	3.58	1.63	0.77	0.38	0.21	0.07

総量 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00

パラフィン類 45.29 57.53 57.72 54.31 53.99 50.97 49.72 47.65 48.25

オレフィン類 54.64 20.05 27.90 36.52 41.88 46.81 48.95 51.41 51.23

ジエン類 0.07 0.07 0.11 0.16 0.19 0.20 0.15 0.17 0.19

芳香族 0.00 22.35 14.26 9.01 3.94 2.02 1.17 0.76 0.33

総量 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00 100.00

パラフィン類 = P

オレフィン類 = O

ジエン類 = D

芳香族 = A

【0179】

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0180】

1. C₄またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する炭化水素原料をMFI型の結晶性シリケート触媒の上に送り込んでC₂またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する流出液を生じさせることを含む接触分解で流出液に軽質オレフィンが含まれる方向に選択性のある接触分解によるオレフィン製造方法であって、該分解の過程にコークスが生成して該触媒に付着するのが制限されて該触媒の安定性が向上するように該触媒に少なくとも約180のケイ素/アルミニウム原子比を持たせ、オレフィンの分圧を0.1から2バールにしそして該原料を該触媒に500から600の流入温度で接触させることを含む方法。

【0181】

2. 該触媒にシリカライトを含める第1項記載の方法。

【0182】

3. 該原料に軽質分解ナフサを含める第1または2項記載の方法。

【0183】

4. 該原料に精油所の流動床接触分解装置で得られるC₄溜分か、精油所のメチルt-ブチルエーテル製造用装置から得られるC₄溜分か或は蒸気分解装置から得られるC₄溜分を含める第1または2項記載の方法。

【0184】

5. 該原料に蒸気分解装置から得られるC₅溜分または軽質分解ナフサを含める第1または2項記載の方法。

【0185】

6. 該流出液中に存在するC₂からC₃化合物の少なくとも90%がC₂からC₃オレフィンとして存在する第3項記載の方法。

【0186】

7. 該流出液中のC₂からC₃化合物の少なくとも95%がC₂からC₃オレフィンとして存在する第4項または第5項記載の方法。

【0187】

8. 該選択的接触分解が該原料のオレフィン含有量に基づいて35から50%のオレフィン基準プロピレン収率を与える前項いずれか記載の方法。

【0188】

9. 該原料のオレフィン重量含有量と該流出液のオレフィン重量含有量が互いの±15%以内にある前項いずれか記載の方法。

【0189】

10. 該オレフィン分圧を0.5から1.5バールにする前項いずれか記載の方法。

【0190】

11. 該流入温度を540から580にする第1項記載の方法。

【0191】

12. 該原料を該触媒の上に10から30時⁻¹のLHSVで通す前項いずれか記載の方法。

【0192】

13. 該触媒を蒸気中で加熱しそして該触媒をアルミニウム用錯化剤で処理することによる該触媒の脱アルミニウムで該触媒に前処理を受けさせてこの前処理で該触媒のケイ素/アルミニウム原子比を少なくとも約180の値にまで高めておく前項いずれか記載の方法。

【0193】

14. C₄またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する炭化水素原料からC₂またはそれ以上のオレフィン類を1種以上含有する流出液を生じさせる接触分解でコークスが生成してMFI型の結晶性シリケート触媒に付着するのを制限することを通して該触媒の安定性を向上させる方法であって、該触媒のケイ素/アルミニウム原子比が少なくとも約180の値にまで高くなるように該触媒を蒸気中で加熱しそして該触媒をアルミニウム用錯化剤で処理することによる該触媒の脱アルミニウムを通して該触媒の前処理を行うことを含む方法。

【0194】

15. 流出液に軽質オレフィンが含まれる方向に選択性のあるオレフィン接触分解過程中にコークスが生成して触媒に付着するのを制限することを通して該触媒の安定性を向上させるための少なくとも約180のケイ素/アルミニウム原子比を有するMFI型結晶性シリケート触媒の使用。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例10における、接触分解過程におけるプロピレン等の収率の経時的変化を示す。

【図2】実施例11における、接触分解過程におけるプロピレン等の収率の経時的変化を示す。

【図3】実施例12における、接触分解過程におけるプロピレン等の収率の経時的変化を示す。

【図4】実施例13における、接触分解過程におけるプロピレン等の収率の経時的変化を示す。

【図5】実施例14における、接触分解過程におけるプロピレン等の収率の経時的変化を示す。

【図6】比較実施例3における、C₄オレフィン原料を接触分解の結果を示す。

【図7】実施例15における、エチレン、プロピレン、C₁からC₄のパラフィン類及び

10

20

30

40

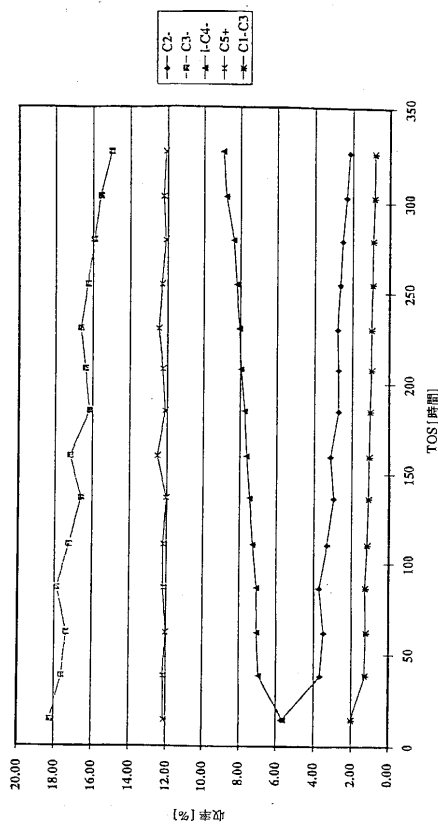
50

ブテン類の経時的収率分布を示す。

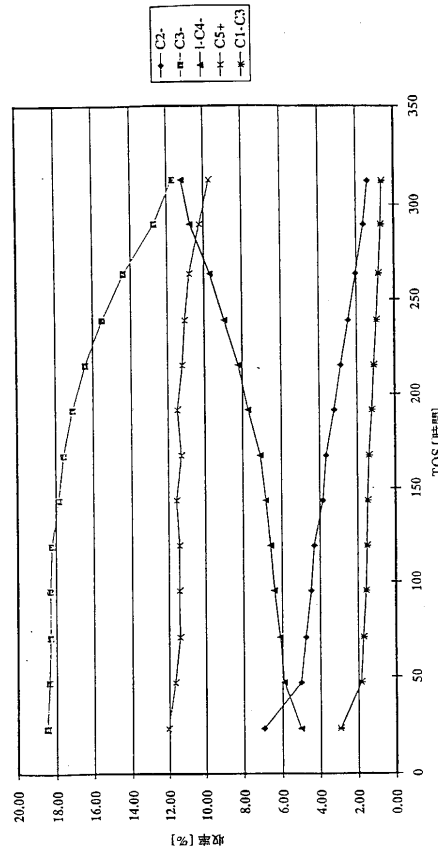
【図8】比較実施例4における、いろいろなオレフィン成分の収率とプロパンの収率の間の経時変化を示す。

【図9】実施例16における、Si / Al原子比を変えた場合の流出液に含まれるプロピレンの収率、1 - ヘキセンであるオレフィン原料の変換パーセント及び飽和物、オレフィン類及び芳香族の総量の経時変化を示す。

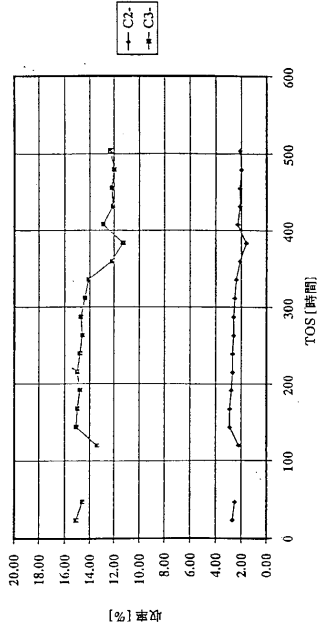
【図1】



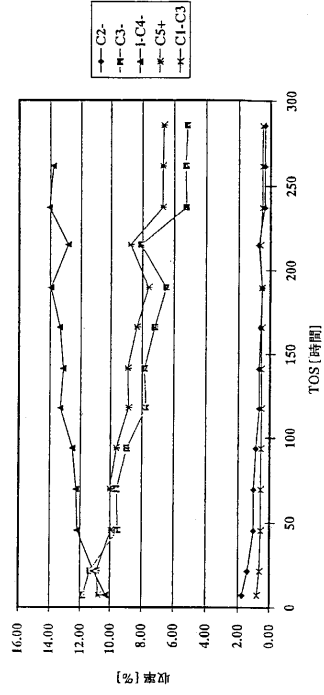
【図2】



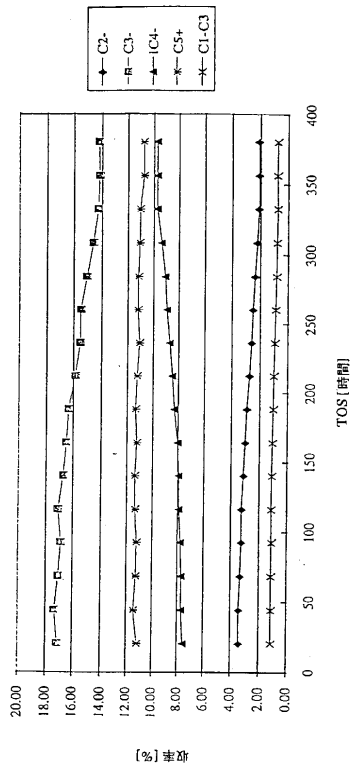
【 図 3 】



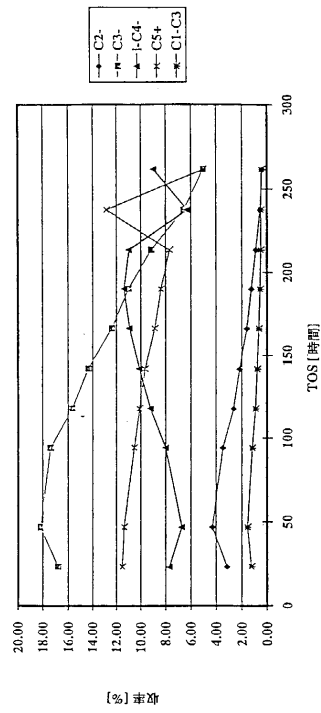
【 図 4 】



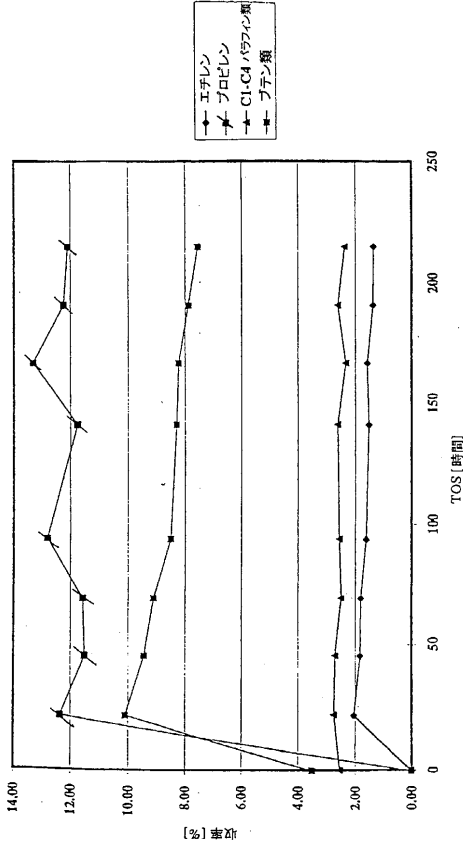
【 図 5 】



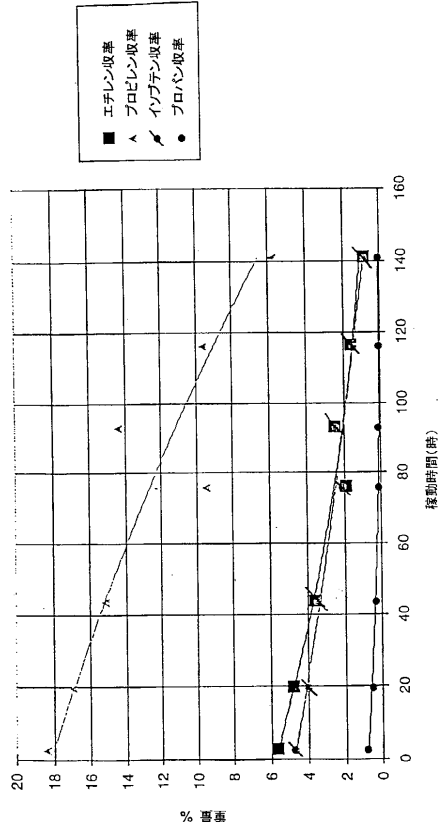
【 図 6 】



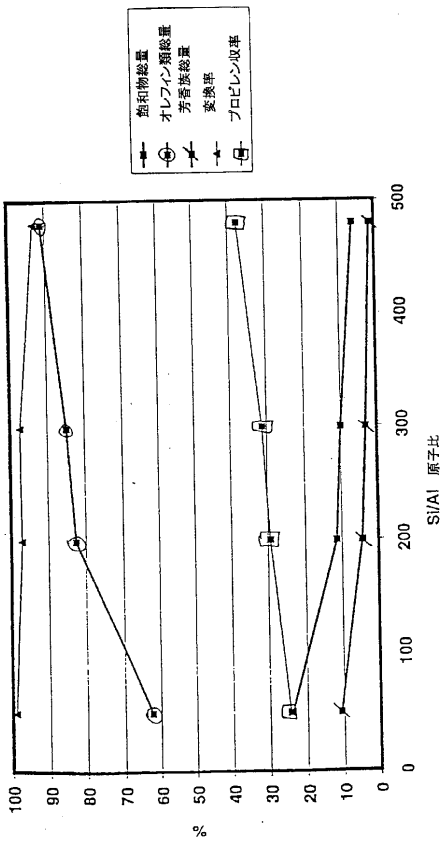
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジャック - フランソワ・グロートジャン
ベルギー・ビー - 3 0 6 1 レーフダール・ネーリステーンベーク 3 9
- (72)発明者 クサビエ・バンアエラン
ベルギー・ビー - 1 3 3 2 ジャンバル・ビユーシユマンドレルプ 6 3
- (72)発明者 ワルター・ベルメイレン
ベルギー・ビー - 3 5 3 0 ウータレン・ウイニングストラート 4

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 1 6 7 1 3 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 9 2 1 3 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 6 0 6 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C10G 11/05
B01J 29/40