

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6817427号
(P6817427)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月28日(2020.12.28)

(51) Int. Cl.			F I		
BO1J	8/24	(2006.01)	BO1J	8/24	301
CO7C	11/06	(2006.01)	CO7C	11/06	
CO7C	11/08	(2006.01)	CO7C	11/08	
CO7C	1/20	(2006.01)	CO7C	1/20	
BO1D	45/12	(2006.01)	BO1D	45/12	

請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-520812 (P2019-520812)
(86) (22) 出願日	平成28年10月19日 (2016.10.19)
(65) 公表番号	特表2020-500100 (P2020-500100A)
(43) 公表日	令和2年1月9日 (2020.1.9)
(86) 国際出願番号	PCT/CN2016/102565
(87) 国際公開番号	W02018/072141
(87) 国際公開日	平成30年4月26日 (2018.4.26)
審査請求日	令和1年6月10日 (2019.6.10)

(73) 特許権者	503190796 中国科学院大▲連▼化学物理研究所 DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, C HINESE ACADEMY OF S CIENCES 中国 116023, 遼寧省大連市沙河口 区中山路457号
(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(72) 発明者	叶茂 中華人民共和国遼寧省大連市中山路457 号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素含有化合物からプロピレン、C₄の炭化水素類を製造する高速流動床式反応器、装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するための高速流動床式反応器であって、

前記高速流動床式反応器は、反応器ハウジング、n個の反応器フィード分配器、反応器気固分離器1、反応器気固分離器2、反応器熱除去器、製品ガス出口及び反応器ストリッパーを含み、

高速流動床式反応器の下部が濃厚相領域であり、高速流動床式反応器の上部が希薄相領域であり、n個の反応器フィード分配器が濃厚相領域に配置されており、反応器熱除去器が反応器ハウジングの内部又は外部に配置されており、反応器気固分離器1及び反応器気固分離器2が反応器ハウジングの外部に配置されており、反応器気固分離器1には再生触媒入口が設けられており、反応器気固分離器1の触媒出口が濃厚相領域の底部に配置されており、反応器気固分離器1のガス出口が希薄相領域に配置されており、反応器気固分離器2の入口が希薄相領域に配置されており、反応器気固分離器2の触媒出口が濃厚相領域に配置されており、反応器気固分離器2のガス出口が製品ガス出口に接続されており、反応器ストリッパーは高速流動床式反応器の底部において外部から内部へと反応器ハウジングを通過し、かつ高速流動床式反応器の濃厚相領域内に開口し、前記反応器ストリッパーの底部には反応器ストリッピングガス入口が設けられており、かつ反応器ストリッパーの底部には再生待ち触媒出口が設けられており、前記酸素含有化合物はメタノール及び/又はジメチルエーテルであり、前記酸素含有化合物は前記n個の反応器フィード分配器のそ

10

20

れぞれから前記高速流動床式反応器の濃厚相領域に入る、高速流動床式反応器。

【請求項 2】

前記 n 個の反応器フィード分配器は下から上まで濃厚相領域に配置されており、 $0 < n < 10$ である、請求項 1 に記載の高速流動床式反応器。

【請求項 3】

前記反応器ストリッパーは、反応器ハウジング内部に開口する水平高さが濃厚相領域の $1/10$ の高さよりも高い、請求項 1 又は 2 に記載の高速流動床式反応器。

【請求項 4】

前記反応器気固分離器 1 及び反応器気固分離器 2 がサイクロン分離器である、請求項 1 又は 2 に記載の高速流動床式反応器。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の高速流動床式反応器と、触媒を再生するための流動床再生器とを含む、酸素含有化合物からプロピレン及び C_4 の炭化水素類を製造するための装置。

【請求項 6】

前記流動床再生器が乱流流動床再生器である、請求項 5 に記載の装置。

【請求項 7】

前記流動床再生器は、再生器ハウジング、再生器フィード分配器、再生器気固分離器、再生器熱除去器、排ガス出口及び再生器ストリッパーを含み、流動床再生器の下部が再生領域であり、流動床再生器の上部が沈降領域であり、再生器フィード分配器が再生領域の底部に配置されており、再生器熱除去器が再生領域に配置されており、再生器気固分離器が沈降領域又は再生器ハウジングの外部に配置されており、再生器気固分離器の入口が沈降領域に配置されており、再生器気固分離器の触媒出口が再生領域に配置されており、再生器気固分離器のガス出口が排ガス出口に接続されており、再生器ストリッパーが再生器ハウジングの底部に開口し、

20

前記反応器ストリッパーの再生待ち触媒出口が再生待ち触媒用傾斜管の入口に接続されており、再生待ち触媒用傾斜管には再生待ち触媒用スライドバルブが設けられており、再生待ち触媒用傾斜管の出口が再生待ち触媒用リフトパイプの入口に接続されており、再生待ち触媒用リフトパイプの底部には再生待ち触媒用リフトガス入口が設けられており、再生待ち触媒用リフトパイプの出口が流動床再生器の沈降領域に接続されており、かつ

30

前記再生器ストリッパーの底部には再生器ストリッピングガス入口が設けられており、再生器ストリッパーの底部が再生傾斜管の入口に接続されており、再生傾斜管には再生スライドバルブが設けられており、再生傾斜管の出口が再生リフトパイプの入口に接続されており、再生リフトパイプの底部には再生リフトガス入口が設けられており、再生リフトパイプの出口が反応器気固分離器 1 の再生触媒入口に接続されている、

請求項 5 に記載の装置。

【請求項 8】

酸素含有化合物からプロピレン及び C_4 の炭化水素類を製造する方法であって、

酸素含有化合物を含有する原料を n 個の反応器フィード分配器から高速流動床式反応器の濃厚相領域に導入し、触媒と接触させ、プロピレン及び C_4 の炭化水素類製品を含有する流れと、炭素を含有する再生待ち触媒とを生成し、

40

高速流動床式反応器から流出した、プロピレン及び C_4 の炭化水素類製品を含有する流れを製品分離システムに送入し、分離によりプロピレン、 C_4 の炭化水素類、軽質分、プロパン、 C_5 以上の炭化水素類を得、その中、軽質分は $90 \text{ wt} \%$ を超えるエチレンを含み、さらに少量のメタン、エタン、水素ガス、 CO 及び CO_2 を含み、 $70 \text{ wt} \%$ 以上の軽質分が高速流動床式反応器の最も下方の反応器フィード分配器から高速流動床式反応器の濃厚相領域に戻り、エチレン及び酸素含有化合物が触媒の作用によりアルキル化反応が生じ、プロピレンを含む生成物を生成し、

再生待ち触媒が流動床再生器により再生され、再生触媒が反応器気固分離器 1 により気固分離された後、高速流動床式反応器における濃厚相領域の底部に入り、

50

前記酸素含有化合物はメタノール及びノ又はジメチルエーテルである、方法。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の装置を用いて行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

再生待ち触媒が反応器ストリッパ、再生待ち触媒用傾斜管、再生待ち触媒用スライドバルブ及び再生待ち触媒用リフトパイプを経過して流動床再生器の沈降領域に入り、

再生媒体が流動床再生器の再生領域に導入され、再生触媒とカーボン燃焼反応が生じ、CO、CO₂を含有する排ガスと再生待ち触媒とを生成し、排ガスを再生器気固分離器により除塵した後に排出し、

再生触媒が再生器ストリッパ、再生傾斜管、再生スライドバルブ及び再生リフトパイプを経過して反応器気固分離器 1 の入口に入り、気固分離された後、再生触媒が高速流動床式反応器における濃厚相領域の底部に入り、

反応器ストリッピングガスが反応器ストリッピングガス入口から反応器ストリッパに入って再生待ち触媒と向流接触し、その後、高速流動床式反応器に入り、再生待ち触媒用リフトガスが再生待ち触媒用リフトガス入口から再生待ち触媒用リフトパイプに入って再生待ち触媒と並流接触し、その後、流動床再生器の沈降領域に入り、

再生器ストリッピングガスが再生器ストリッピングガス入口から再生器ストリッパに入って再生触媒と向流接触し、その後、流動床再生器に入り、再生リフトガスが再生リフトガス入口から再生リフトパイプに入って再生触媒と並流接触し、その後、反応器気固分離器 1 の入口に入る、

請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

軽質分の循環量が酸素含有化合物フィード量の 5 ~ 40 wt. % である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記再生待ち触媒のカーボン含有量が 5 ~ 12 wt. % であり、かつ前記再生触媒のカーボン含有量が < 2 wt. % である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

前記再生媒体が空気、酸欠空気又は水蒸気のうちのいずれか 1 種又は複数種の混合物であり、及びノ又は前記反応器ストリッピングガス、再生器ストリッピングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスが水蒸気又は窒素ガスである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記高速流動床式反応器の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が 1.0 ~ 8.0 m/s、反応温度が 300 ~ 550、反応圧力が 100 ~ 500 kPa、床密度が 50 ~ 500 kg/m³ である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 15】

前記流動床再生器の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が 0.1 ~ 2 m/s、再生温度が 500 ~ 750、再生圧力が 100 ~ 500 kPa、床密度が 200 ~ 1200 kg/m³ である、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化工触媒分野に関し、特に酸素含有化合物からプロピレン、C₄の炭化水素類を製造する方法及びその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレン、ブタジエンは重要な化工原料であり、一般的には、ナフサ分解及びスチームクラッキングから得られる。プロピレンの主な由来はエチレンとプロピレンの連産及び製油所で副生するプロピレンであり、ブタジエンの主な由来はエチレン分解プロセスで生

10

20

30

40

50

成されたC₄副生成物をさらに加工して得られる。近年、メタノールからオレフィンを製造する(MTO)技術、メタノールからプロピレンを製造する(MTP)技術、エタンを脱水素化してエチレンを製造する技術、プロパンを脱水素化してプロピレンを製造する技術の進展が速く、全世界でオレフィン原料が軽質化される傾向が顕著であり、C₄資源供給の逼迫を招くので、市場需要を満足するためにプロピレン及びC₄オレフィンを高選択率で製造するプロセスの開発が必要となる。

【0003】

ドイツのLurgi社は、固定床でメタノールからオレフィンを製造する技術(WO2004/018089)を開発し、この技術はズードケミー社のZSM-5分子篩触媒を利用し、固定床式反応器中でメタノールからオレフィンを製造する反応を行うものであり、プロピレン選択率が70%に近く、副生成物がエチレン、液化石油ガス及びガソリンである。

10

【0004】

大連化学物理研究所が開発したDMTO技術は、SAPO分子篩を触媒として、濃厚循環流動床式反応器を使用し、メタノール水溶液を原料としたものであり、生成物のうち、エチレン、プロピレンの収率が約80%であり、10%以上のC₄の炭化水素類を副生する。

【0005】

特許文献1には、循環流動床を用いてメタノールからプロピレン、C₄の炭化水素類を製造する方法が開示されており、この方法は、ZSM-5触媒を用い、プロセスの特徴は、原料であるメタノールと生成物におけるほとんどのC₁、C₂、C₅炭化水素類とを共に循環流動床式反応器に入れ、プロピレン、C₄の炭化水素類、C₆以上の炭化水素類及び副生成物を最終生成物として回収することにある。

20

【0006】

特許文献2には、メタノール又はジメチルエーテルからオレフィンを製造する方法が開示されている。この方法は、メタノール又はジメチルエーテル転化反応、エチレンとメタノールのアルキル化反応、及びC₄以上の重質分の接触分解反応を含む。メタノール又はジメチルエーテル転化反応、エチレンとメタノールのアルキル化反応では触媒1を用い、同一反応器内で反応を完結し、C₄以上の重質分の接触分解反応では触媒2を用いてもう1つの反応器内で反応が完結する。

30

【0007】

特許文献1及び特許文献2に開示されている方法は共通の特徴を有する。すなわち、軽質分(炭素数2以下の炭化水素類)のリサイクルにより、目標生成物(プロピレン及びC₄)の選択率を増加させることである。上記軽質分のリサイクル反応の主反応はエチレンとメタノールとのアルキル化反応である。

【0008】

MTO反応及びオレフィンのアルキル化反応のいずれも酸性分子篩触媒を用いることができるが、MTO反応速度がオレフィンのアルキル化反応を遥かに超えている。我々の研究結果により、新鮮なSAPO触媒は活性が高く、よりオレフィンのアルキル化反応に有利であり、触媒にカーボンが析出し、その後のオレフィンのアルキル化反応速度が急速に低下することが見出された。

40

【0009】

メタノールはオレフィンのアルキル化反応の原料でありながら、MTO反応の原料でもあるので、オレフィンのアルキル化反応には必ずMTO反応が伴う。MTO反応は触媒にカーボンの析出を伴い、活性低下を招き、こうして、オレフィンのアルキル化反応が抑制されてしまう。オレフィンのアルキル化反応速度を高めることで製品ガスにおける軽質分の含有量を低下させることができるので、反応器単位体積当たりの生産能力を高めることができる。

【0010】

特許文献1及び特許文献2に開示されている方法は反応器の構造に関するものではなく

50

、反応器内の触媒の流動方式、原料の流動方式、原料の分配方式等をも明確にしていない。特許文献2に開示されている方法はS A P O触媒を用い、実施例においてメタノールと軽質分との質量比が1 : 10 ~ 20であることを示し、これにより、軽質分の含有量が極めて高く、反応器単位体積当たりの生産能力が極めて低いことがわかる。特許文献1に開示されている方法はZ S M - 5触媒を用い、製品におけるC₆以上の炭化水素類の含有量が高く、この方法では製品ガスにおける軽質分の含有量が開示されていない。

【0011】

上記の分析からわかるように、メタノールを原料としてプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造する主反応は、M T O反応及びオレフィンのアルキル化反応であるので、プロピレン及びC₄の炭化水素類の選択率を高めるキーポイントは触媒の設計及び反応器の設計である。反応器の最適化設計によってM T O反応におけるオレフィンのアルキル化反応の抑制が避けられることは、メタノールからプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するプロセスの経済性を高める重要な方法の1つである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】中国特許出願公開第104098429号明細書

【特許文献2】中国特許第101177374号明細書

【発明の概要】

【0013】

本発明は、メタノールからプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するプロセスにおけるエチレンのアルキル化反応速度が低いという課題に対して、エチレンのアルキル化反応速度を高める新規な方法及びその装置を提供するものである。この方法は、酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類の製造に用いられ、プロピレン及びC₄の炭化水素類の収率が高く、プロセス経済性が良いという利点を有する。

【0014】

上記の目的を実現するために、1つの態様において、本発明は、酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するための高速流動床式反応器(1)を提供し、前記高速流動床式反応器(1)は、反応器ハウジング(2)、n個の反応器フィード分配器(3-1~3-n)、反応器気固分離器1(4)、反応器気固分離器2(5)、反応器熱除去器(6)、製品ガス出口(7)及び反応器ストリッパ(8)を含み、高速流動床式反応器(1)の下部が濃厚相領域であり、高速流動床式反応器(1)の上部が希薄相領域であり、n個の反応器フィード分配器(3-1~3-n)が濃厚相領域に配置されており、反応器熱除去器(6)が反応器ハウジング(2)の内部又は外部に配置されており、反応器気固分離器1(4)及び反応器気固分離器2(5)が反応器ハウジング(2)の外部に配置されており、反応器気固分離器1(4)には再生触媒入口が設けられており、反応器気固分離器1(4)の触媒出口が濃厚相領域の底部に配置されており、反応器気固分離器1(4)のガス出口が希薄相領域に配置されており、反応器気固分離器2(5)の入口が希薄相領域に配置されており、反応器気固分離器2(5)の触媒出口が濃厚相領域に配置されており、反応器気固分離器2(5)のガス出口が製品ガス出口(7)に接続されており、反応器ストリッパ(8)は高速流動床式反応器(1)の底部に外部から内部へと反応器ハウジング(2)を通過し、かつ高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域内に開口しており、前記反応器ストリッパ(8)の底部には反応器ストリッピングガス入口(9)が設けられており、かつ、反応器ストリッパ(8)の底部には再生待ち触媒出口が設けられている。

【0015】

1つの好ましい実施形態において、高速流動床式反応器(1)のn個の反応器フィード分配器(3-1~3-n)は下から上まで濃厚相領域に配置されており、 $0 < n < 10$ である。

【0016】

1つの好ましい実施形態において、反応器ストリッパー(8)は、反応器ハウジング(2)の内部に開口する水平高さが濃厚相領域の1/10の高さよりも高いことで、新鮮な触媒が反応器ストリッパーに直接入るのが避けられる。

【0017】

1つの好ましい実施形態において、反応器気固分離器1(4)及び反応器気固分離器2(5)がサイクロン分離器である。

【0018】

本発明は、酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するための装置をさらに提供するものである。前記装置は、上記の高速流動床式反応器(1)及び触媒を再生するための流動床再生器(14)を含む。

【0019】

1つの好ましい実施形態において、流動床再生器(14)が乱流流動床再生器である。

【0020】

1つの好ましい実施形態において、流動床再生器(14)は、再生器ハウジング(15)、再生器フィード分配器(16)、再生器気固分離器(17)、再生器熱除去器(18)、排ガス出口(19)及び再生器ストリッパー(20)を含み、流動床再生器(14)の下部が再生領域であり、流動床再生器(14)の上部が沈降領域であり、再生器フィード分配器(16)が再生領域の底部に配置されており、再生器熱除去器(18)が再生領域に配置されており、再生器気固分離器(17)が沈降領域又は再生器ハウジング(15)の外部に配置されており、再生器気固分離器(17)の入口が沈降領域に配置されており、再生器気固分離器(17)の触媒出口が再生領域に配置されており、再生器気固分離器(17)のガス出口が排ガス出口(19)に接続されており、再生器ストリッパー(20)が再生器ハウジング(15)の底部に開口している。

【0021】

反応器ストリッパー(8)の再生待ち触媒出口が再生待ち触媒用傾斜管(10)の入口に接続されており、再生待ち触媒用傾斜管(10)には再生待ち触媒用スライドバルブ(11)が設けられており、再生待ち触媒用傾斜管(10)の出口が再生待ち触媒用リフトパイプ(12)の入口に接続されており、再生待ち触媒用リフトパイプ(12)の底部には再生待ち触媒用リフトガス入口(13)が設けられており、再生待ち触媒用リフトパイプ(12)の出口が流動床再生器(14)の沈降領域に接続されており、かつ

再生器ストリッパー(20)の底部には再生器ストリッピングガス入口(21)が設けられており、再生器ストリッパー(20)の底部が再生傾斜管(22)の入口に接続されており、再生傾斜管(22)には再生スライドバルブ(23)が設けられており、再生傾斜管(22)の出口が再生リフトパイプ(24)の入口に接続されており、再生リフトパイプ(24)の底部には再生リフトガス入口(25)が設けられており、再生リフトパイプ(24)の出口が反応器気固分離器1(4)の再生触媒入口に接続されている。

【0022】

1つの好ましい実施形態において、再生器気固分離器(17)がサイクロン分離器である。

【0023】

もう1つの態様において、本発明は、

酸素含有化合物を含有する原料をn個の反応器フィード分配器(3-1~3-n)から高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域に導入し、触媒と接触させ、プロピレン及びC₄の炭化水素類製品の流れと、炭素を含有する再生待ち触媒とを生成するステップと、

高速流動床式反応器(1)から流出した、プロピレン及びC₄の炭化水素類製品を含有する流れを製品分離システムに送入し、分離によりプロピレン、C₄の炭化水素類、軽質分、プロパン、C₅以上の炭化水素類を得、その中、軽質分は90wt%を超えるエチレンを含み、さらに少量のメタン、エタン、水素ガス、CO及びCO₂を含み、70wt.%以上の軽質分が高速流動床式反応器(1)の最下方の反応器フィード分配器(3-1)から高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域に戻り、エチレン及び酸素含有化合物が触媒

10

20

30

40

50

の作用によりアルキル化反応が生じ、プロピレンを含む生成物を生成するステップと、再生待ち触媒が流動床再生器(14)により再生され、再生触媒が反応器気固分離器1(4)により気固分離された後、高速流動床式反応器(1)における濃厚相領域の底部に入るステップと、

を含む、酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造する方法を提供する。

【0024】

1つの好ましい実施形態において、本発明に記載の方法は、上述した酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造するための装置を用いて行われる。

【0025】

1つの好ましい実施形態において、再生待ち触媒は反応器ストリッパー(8)、再生待ち触媒用傾斜管(10)、再生待ち触媒用スライドバルブ(11)及び再生待ち触媒用リフトパイプ(12)を経過して流動床再生器(14)の沈降領域に入る。

【0026】

再生媒体が再生器フィード分配器(16)から流動床再生器(14)の再生領域に導入され、再生待ち触媒とカーボン燃焼反応が生じ、CO、CO₂を含有する排ガスと再生触媒とを生成し、排ガスが再生器気固分離器(17)により除塵された後に排出される。

【0027】

再生触媒が再生器ストリッパー(20)、再生傾斜管(22)、再生スライドバルブ(23)及び再生リフトパイプ(24)を経過して反応器気固分離器1(4)の入口に入り、気固分離された後、再生触媒が高速流動床式反応器(1)における濃厚相領域の底部に入る。

【0028】

反応器ストリッピングガスが反応器ストリッピングガス入口(9)から反応器ストリッパー(8)に入って再生待ち触媒と向流接触し、その後、高速流動床式反応器(1)に入り、再生待ち触媒用リフトガスが再生待ち触媒用リフトガス入口(13)から再生待ち触媒用リフトパイプ(12)に入って再生待ち触媒と並流接触し、その後、流動床再生器(14)の沈降領域に入る。

【0029】

再生器ストリッピングガスが再生器ストリッピングガス入口(21)から再生器ストリッパー(20)に入って再生触媒と向流接触し、その後、流動床再生器(14)に入り、再生リフトガスが再生リフトガス入口(25)から再生リフトパイプ(24)に入って再生触媒と並流接触し、その後、反応器気固分離器1(4)の入口に入る。

【0030】

本発明における高速流動床式反応器の主な特徴は、軽質分が最も下方の反応器フィード分配器から入り、酸素含有化合物がn個の反応器フィード分配器にそれぞれから入り、再生触媒が濃厚相領域の底部に直接に入ることにある。一方、濃厚相領域の下部において、触媒活性が高く、エチレン、プロピレン及びメタノールのアルキル化反応に有利である。他方、酸素含有化合物を多段階フィードする方式を用いるため、酸素含有化合物が濃厚相領域の下方のごく一部の領域でほとんどの転化反応を完結するのが避けられ、このようにして、ほとんどの濃厚相領域内で酸素含有化合物の濃度が均一となり、MTO反応のオレフィンのアルキル化反応への抑制を弱めることになる。したがって、本発明における高速流動床式反応器は、オレフィンのアルキル化反応速度を効果的に高めることができ、反応器単位体積当たりの生産能力が高い。

【0031】

本発明に記載の酸素含有化合物からプロピレン及びC₄の炭化水素類を製造する方法において、MTO反応はエチレン及びプロピレン等の生成物を生成し、オレフィンのアルキル化反応はエチレン及びプロピレン等を消耗し、エチレンのアルキル化反応速度が高いと、製品ガスにおける軽質分の含有量が低くなり、軽質分の循環量が低くなる。本発明に記載の方法において、軽質分の循環量が酸素含有化合物のフィード量の5~40wt.%で

10

20

30

40

50

ある。

【0032】

本発明に記載の方法において、70wt.%以上の軽質分がシステムで循環し、軽質分の放出率が平衡状態での製品ガスの組成に影響を及ぼしている。平衡状態での製品ガスの組成は、プロピレン 20~50wt.%、 C_4 の炭化水素類 15~40wt.%、軽質分 10~45wt.%、プロパン 0~5wt.%及び C_5 以上の炭化水素類 5~20wt.%である。軽質分中のエチレンは90wt.%を超える、例えば>95wt.%含有し、その他の成分はメタン、エタン、水素ガス、CO及びCO₂等である。

【0033】

1つの好ましい実施形態において、前記触媒がSAPO分子篩を含有し、該触媒はメタノールからオレフィンを製造する機能と、オレフィンのアルキル化の機能とを併有する。

10

【0034】

1つの好ましい実施形態において、前記再生触媒のカーボン含有量が<2wt.%であり、さらに好ましくは、再生触媒のカーボン含有量が<0.5wt.%である。

【0035】

1つの好ましい実施形態において、前記再生待ち触媒のカーボン含有量が5~12wt.%であり、さらに好ましくは、再生待ち触媒のカーボン含有量が5~10wt.%である。

【0036】

1つの好ましい実施形態において、前記高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が1.0~8.0m/s、反応温度が300~550、反応圧力が100~500kPa、床密度が50~500kg/m³である。

20

【0037】

1つの好ましい実施形態において、前記流動床再生器(14)の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が0.1~2m/s、再生温度が500~750、再生圧力が100~500kPa、床密度が200~1200kg/m³である。

【0038】

1つの好ましい実施形態において、前記酸素含有化合物はメタノール及び/又はジメチルエーテルであり、前記再生媒体は空気、酸欠空気又は水蒸気のうちのいずれか1種又は複数種の混合物であり、前記反応器ストリップングガス、再生器ストリップングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスは水蒸気又は窒素ガスである。

30

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明の1つの実施形態による酸素含有化合物からプロピレン及び C_4 の炭化水素類を製造する装置の簡略図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

1つの具体的な実施形態において、図1は本発明に記載の酸素含有化合物からプロピレン、 C_4 の炭化水素類を製造する装置の概略図を示しており、該装置は、

a) 高速流動床式反応器(1)であって、反応器ハウジング(2)、n個の反応器フィード分配器(3-1~3-n、 $0 < n < 10$)、反応器気固分離器1(4)、反応器気固分離器2(5)、反応器熱除去器(6)、製品ガス出口(7)及び反応器ストリッパー(8)を含み、高速流動床式反応器(1)の下部が濃厚相領域であり、上部が希薄相領域であり、n個の反応器フィード分配器(3-1~3-n)が下から上まで並んで濃厚相領域に配置されており、 $0 < n < 10$ であり、反応器熱除去器(6)が反応器ハウジング(2)の内部又は外部に配置されており、反応器気固分離器1(4)及び反応器気固分離器2(5)が反応器ハウジング(2)の外部に配置されており、反応器気固分離器1(4)の入口が再生リフトパイプ(24)に接続されており、反応器気固分離器1(4)の触媒出口が濃厚相領域の底部に配置されており、反応器気固分離器1(4)のガス出口が希薄相領域に配置されており、反応器気固分離器2(5)の入口が反応器ハウジング(2)の頂

40

50

部に配置されており、反応器気固分離器 2 (5) の触媒出口が濃厚相領域に配置されており、反応器気固分離器 2 (5) のガス出口が製品ガス出口 (7) に接続されており、反応器ストリッパー (8) の入口が高速流動床式反応器 (1) の濃厚相領域内に位置しており、その水平高さが濃厚相領域の 1 / 10 の高さよりも高い高速流動床式反応器 (1) と、

b) 流動床再生器 (14) であって、再生器ハウジング (15)、再生器フィード分配器 (16)、再生器気固分離器 (17)、再生器熱除去器 (18)、排ガス出口 (19) 及び再生器ストリッパー (20) を含み、流動床再生器 (14) の下部が再生領域であり、流動床再生器 (14) の上部が沈降領域であり、再生器フィード分配器 (16) が再生領域の底部に配置されており、再生器熱除去器 (18) が再生領域に配置されており、再生器気固分離器 (17) が沈降領域又は再生器ハウジング (15) の外部に配置されており、再生器気固分離器 (17) の入口が沈降領域に配置されており、再生器気固分離器 (17) の触媒出口が再生領域に配置されており、再生器気固分離器 (17) のガス出口が排ガス出口 (19) に接続されており、再生器ストリッパー (20) の入口が再生器ハウジング (15) の底部に配置されている流動床再生器 (14) と、

を含み、

c) 反応器ストリッパー (8) の底部には反応器ストリッピングガス入口 (9) が設けられており、反応器ストリッパー (8) の底部が再生待ち触媒用傾斜管 (10) の入口に接続されており、再生待ち触媒用傾斜管 (10) には再生待ち触媒用スライドバルブ (11) が設けられており、再生待ち触媒用傾斜管 (10) の出口が再生待ち触媒用リフトパイプ (12) の入口に接続されており、再生待ち触媒用リフトパイプ (12) の底部には再生待ち触媒用リフトガス入口 (13) が設けられており、再生待ち触媒用リフトパイプ (12) の出口が流動床再生器 (14) の沈降領域に接続されており、

d) 再生器ストリッパー (20) の底部には再生器ストリッピングガス入口 (21) が設けられており、再生器ストリッパー (20) の底部が再生傾斜管 (22) の入口に接続されており、再生傾斜管 (22) には再生スライドバルブ (23) が設けられており、再生傾斜管 (22) の出口が再生リフトパイプ (24) の入口に接続されており、再生リフトパイプ (24) の底部には再生リフトガス入口 (25) が設けられており、再生リフトパイプ (24) の出口が反応器気固分離器 1 (4) の入口に接続されている。

【 0 0 4 1 】

上記の実施形態において、流動床再生器 (14) は乱流流動床再生器であってもよく、反応器気固分離器 1 (4)、反応器気固分離器 2 (5) 及び再生器気固分離器 (17) はサイクロン分離器であってもよい。

【 0 0 4 2 】

1 つの具体的な実施形態において、本発明に記載の酸素含有化合物からプロピレン、 C_4 の炭化水素類を製造する方法において、

a) 酸素含有化合物を含有する原料を n 個の反応器フィード分配器 (3 - 1 ~ 3 - n) から高速流動床式反応器 (1) の濃厚相領域に導入し、触媒と接触させ、プロピレン及び C_4 の炭化水素類製品を含有する流れと、炭素を含有する再生待ち触媒とを生成し、

b) 高速流動床式反応器 (1) から流れた、プロピレン及び C_4 の炭化水素類製品を含有する流れを製品分離システムに送入し、分離によりプロピレン、 C_4 の炭化水素類、軽質分、プロパン、 C_5 以上の炭化水素類を得、軽質分の主な成分はエチレンであり、さらに少量のメタン、エタン、水素ガス、CO 及び CO_2 を含み、70 wt. % 以上の軽質分が高速流動床式反応器 (1) の最も下方の反応器フィード分配器 (3 - 1) から高速流動床式反応器 (1) の濃厚相領域に戻り、エチレン及び酸素含有化合物が触媒の作用によりアルキル化反応が生じ、プロピレン等の生成物を生成し、30 wt. % 未満の軽質分を副生成物として回収し、

c) 再生待ち触媒が反応器ストリッパー (8)、再生待ち触媒用傾斜管 (10)、再生待ち触媒用スライドバルブ (11) 及び再生待ち触媒用リフトパイプ (12) を経過して流動床再生器 (14) の沈降領域に入り、

d) 再生媒体を再生器フィード分配器 (16) から流動床再生器 (14) の再生領域に

10

20

30

40

50

導入し、再生媒体と再生待ち触媒とでカーボン燃焼反応が生じ、CO、CO₂を含有する排ガス及び再生触媒を生成し、排ガスを再生器気固分離器(17)により除塵した後に排出し、

e) 再生触媒が再生器ストリッパー(20)、再生傾斜管(22)、再生スライドバルブ(23)及び再生リフトパイプ(24)を経過して反応器気固分離器1(4)の入口に入り、気固分離された後、再生触媒が高速流動床式反応器(1)における濃厚相領域の底部に入り、

f) 反応器ストリッピングガスが反応器ストリッピングガス入口(9)から反応器ストリッパー(8)に入って再生待ち触媒と向流接触し、その後、高速流動床式反応器(1)に入り、再生待ち触媒用リフトガスが再生待ち触媒用リフトガス入口(13)から再生待ち触媒用リフトパイプ(12)に入って再生待ち触媒と並流接触し、その後、流動床再生器(14)の沈降領域に入り、

g) 再生器ストリッピングガスが再生器ストリッピングガス入口(21)から再生器ストリッパー(20)に入って再生触媒と向流接触し、その後、流動床再生器(14)に入り、再生リフトガスが再生リフトガス入口(25)から再生リフトパイプ(24)に入って再生触媒と並流接触し、その後、反応器気固分離器1(4)の入口に入る。

【0043】

本発明をより良く説明して、本発明の技術的方案をより容易に理解するために、以下、比較例及び本発明の典型例を示しているが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0044】

実施例1

この例は比較例であり、図1に示す装置を用いたが、高速流動床式反応器(1)において反応器気固分離器1(4)を含まず、再生リフトパイプ(24)が高速流動床式反応器(1)の希薄相領域に直接に接続されている。

【0045】

高速流動床式反応器(1)は3つの反応器フィード分配器(3-1~3-3)を含み、反応器熱除去器(6)が反応器ハウジング(2)の外部に配置されており、反応器ストリッパー(8)の入口の水平高さが濃厚相領域の2/3の高さに位置する。高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約3.0m/s、反応温度が約400、反応圧力が約150kPa、床密度が約80kg/m³である。

【0046】

流動床再生器(14)の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約1.0m/s、再生温度が約650、再生圧力が約150kPa、床密度が約350kg/m³である。

【0047】

触媒がSAPO分子篩を含有し、再生待ち触媒のカーボン含有量が約7%であり、再生触媒のカーボン含有量はほぼ0.0wt.%である。

【0048】

酸素含有化合物がメタノールであり、再生媒体が空気であり、反応器ストリッピングガス、再生器ストリッピングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスが水蒸気である。

【0049】

軽質分の循環量がメタノールのフィード量の9wt.%であり、46wt.%の軽質分がシステム中で循環する。

【0050】

高速流動床式反応器(1)から排出される製品ガスの組成は、プロピレン 35wt.%、C₄の炭化水素類 29wt.%、軽質分 31wt.%、プロパン 1wt.%及びC₅以上の炭化水素類 4wt.%である。軽質分中にエチレン 99wt.%、及びメタン、エタン、水素ガス、CO、CO₂等1wt.%を含有する。

【0051】

10

20

30

40

50

分離システムから排出された製品ガスの組成は、プロピレン 41 wt. %、C₄の炭化水素類 34 wt. %、軽質分 19 wt. %、プロパン 1 wt. %及びC₅以上の炭化水素類 5 wt. %である。

【0052】

実施例 2

図1に示す装置を用い、高速流動床式反応器(1)は3つの反応器フィード分配器(3-1~3-3)を含み、反応器熱除去器(6)が反応器ハウジング(2)の外部に配置されており、反応器ストリッパー(8)の入口の水平高さが濃厚相領域の2/3の高さに位置する。高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約3.0 m/s、反応温度が約400、反応圧力が約150 kPa、床密度が約80 kg/m³である。

10

【0053】

流動床再生器(14)の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約1.0 m/sであり、再生温度が約650であり、再生圧力が約150 kPaであり、床密度が約350 kg/m³である。

【0054】

触媒はSAPO分子篩を含有し、再生待ち触媒のカーボン含有量が約7%であり、再生触媒のカーボン含有量ほぼ0.0 wt. %である。

【0055】

酸素含有化合物がメタノールであり、再生媒体が空気であり、反応器ストリッピングガス、再生器ストリッピングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスが水蒸気である。

20

【0056】

軽質分の循環量がメタノールのフィード量の9 wt. %であり、95 wt. %の軽質分がシステム中で循環する。

【0057】

高速流動床式反応器(1)から排出された製品ガスの組成は、プロピレン 40 wt. %、C₄の炭化水素類 34 wt. %、軽質分 19 wt. %、プロパン 2 wt. %及びC₅以上の炭化水素類 5 wt. %である。軽質分中にエチレン 98 wt. %、及びメタン、エタン、水素ガス、CO、CO₂等2 wt. %を含有する。

30

【0058】

分離システムから排出された製品ガスの組成は、プロピレン 49 wt. %、C₄の炭化水素類 41 wt. %、軽質分 1 wt. %、プロパン 3 wt. %及びC₅以上の炭化水素類 6 wt. %である。

【0059】

この例と実施例1(比較例)との相違点は、再生触媒が高速流動床式反応器の底部に入り、まず軽質分と接触するのに対し、実施例1において再生触媒が高速流動床式反応器の希薄相領域に入ることのみある。この例と実施例1とを比較してわかるように、触媒をまず軽質分と接触させることで軽質分の転化率を大幅に高めることができ、この例において分離システムから排出された軽質分が比較例の6%未満に過ぎないので、本発明に記載の装置はエチレンのアルキル化反応速度を効果的に高めることができた。

40

【0060】

実施例 3

図1に示す装置を用い、高速流動床式反応器(1)は4つの反応器フィード分配器(3-1~3-4)を含み、反応器熱除去器(6)が反応器ハウジング(2)の外部に配置されており、反応器ストリッパー(8)の入口の水平高さが濃厚相領域の3/4の高さに位置する。高速流動床式反応器(1)の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約5.0 m/s、反応温度が約360、反応圧力が約200 kPa、床密度が約50 kg/m³である。

【0061】

50

流動床再生器（14）の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約1.2 m/s、再生温度が約700、再生圧力が約200 kPa、床密度が約300 kg/m³である。

【0062】

触媒はSAPO分子篩を含有し、再生待ち触媒のカーボン含有量が約8%であり、再生触媒のカーボン含有量が約0.1 wt.%である。

【0063】

酸素含有化合物がメタノールであり、再生媒体が空気であり、反応器ストリッピングガス、再生器ストリッピングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスが水蒸気である。

10

【0064】

軽質分の循環量がメタノールのフィード量の14 wt.%であり、90 wt.%の軽質分がシステム中で循環する。

【0065】

高速流動床式反応器（1）から排出された製品ガスの組成は、プロピレン 38 wt.%、C₄の炭化水素類 30 wt.%、軽質分 26 wt.%、プロパン 2 wt.%及びC₅以上の炭化水素類 4 wt.%である。軽質分中にエチレン 98 wt.%、及びメタン、エタン、水素ガス、CO、CO₂等2 wt.%を含有する。

【0066】

分離システムから排出された製品ガスの組成は、プロピレン 50 wt.%、C₄の炭化水素類 39 wt.%、軽質分 3 wt.%、プロパン 3 wt.%及びC₅以上の炭化水素類 5 wt.%である。

20

【0067】

実施例4

図1に示す装置を用い、高速流動床式反応器（1）は6つの反応器フィード分配器（3-1~3-6）を含み、反応器熱除去器（6）が反応器ハウジング（2）の内部に配置されており、反応器ストリッパー（8）の入口の水平高さが濃厚相領域の5/6の高さに位置する。高速流動床式反応器（1）の濃厚相領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約2.0 m/s、反応温度が約450、反応圧力が約250 kPa、床密度が約100 kg/m³である。

30

【0068】

流動床再生器（14）の再生領域の反応条件は、ガス見掛け線速度が約1.5 m/s、再生温度が約700、再生圧力が約250 kPa、床密度が約250 kg/m³である。

【0069】

触媒はSAPO分子篩を含有し、再生待ち触媒のカーボン含有量が約9%、再生触媒のカーボン含有量が約0.05 wt.%である。

【0070】

酸素含有化合物がジメチルエーテルであり、再生媒体が酸欠空気であり、反応器ストリッピングガス、再生器ストリッピングガス、再生待ち触媒用リフトガス及び再生リフトガスが窒素ガスである。

40

【0071】

軽質分の循環量がジメチルエーテルフィード量の16 wt.%であり、95 wt.%の軽質分がシステム中で循環する。

【0072】

高速流動床式反応器（1）から排出された製品ガスの組成は、プロピレン 37 wt.%、C₄の炭化水素類 31 wt.%、軽質分 22 wt.%、プロパン 2 wt.%及びC₅以上の炭化水素類 8 wt.%である。軽質分中にエチレン 97 wt.%、及びメタン、エタン、水素ガス、CO、CO₂等3 wt.%を含有する。

【0073】

50

分離システムから排出された製品ガスの組成は、プロピレン 47 wt. %、C₄の炭化水素類 39 wt. %、軽質分 1 wt. %、プロパン 3 wt. %及びC₅以上の炭化水素類 10 wt. %である。

【0074】

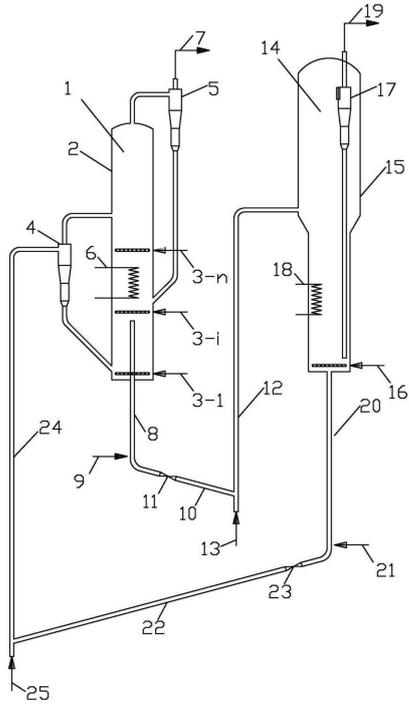
以上、本発明を詳しく説明しているが、本発明は上述した具体的な実施例に制限されるものではない。当業者であれば、本発明の範囲から逸脱しない限り、その他の変更及び変形を行うことができると理解し得るであろう。本発明の範囲は添付している請求範囲により限定される。

【符号の説明】

【0075】

- | | | |
|----|----------------------------|----|
| 1 | 高速流動床式反応器 | |
| 2 | 反応器ハウジング | |
| 3 | 反応器フィード分配器 (3 - 1 ~ 3 - n) | |
| 4 | 反応器気固分離器 1 | |
| 5 | 反応器気固分離器 2 | |
| 6 | 反応器熱除去器 | |
| 7 | 製品ガス出口 | |
| 8 | 反応器ストリッパー | |
| 9 | 反応器ストリッピングガス入口 | |
| 10 | 再生待ち触媒用傾斜管 | 10 |
| 11 | 再生待ち触媒用スライドバルブ | |
| 12 | 再生待ち触媒用リフトパイプ | |
| 13 | 再生待ち触媒用リフトガス入口 | |
| 14 | 流動床再生器 | |
| 15 | 再生器ハウジング | |
| 16 | 再生器フィード分配器 | |
| 17 | 再生器気固分離器 | |
| 18 | 再生器熱除去器 | |
| 19 | 排ガス出口 | |
| 20 | 再生器ストリッパー | 30 |
| 21 | 再生器ストリッピングガス入口 | |
| 22 | 再生傾斜管 | |
| 23 | 再生スライドバルブ | |
| 24 | 再生リフトパイプ | |
| 25 | 再生リフトガス入口 | |

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 J	29/85	(2006.01)	B 0 1 J	29/85	M
B 0 1 J	29/90	(2006.01)	B 0 1 J	29/90	Z
B 0 1 J	38/06	(2006.01)	B 0 1 J	38/06	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (72)発明者 張涛
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 何長青
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 張今令
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 王賢高
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 唐海龍
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 賈金明
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 趙銀峰
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
- (72)発明者 劉中民
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

審査官 岡田 三恵

- (56)参考文献 国際公開第2015/081484(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0178681(US, A1)
米国特許出願公開第2010/0016648(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 8 / 2 4
B 0 1 D 4 5 / 1 2
B 0 1 J 2 9 / 8 5
B 0 1 J 2 9 / 9 0
B 0 1 J 3 8 / 0 6
C 0 7 C 1 / 2 0
C 0 7 C 1 1 / 0 6
C 0 7 C 1 1 / 0 8
C 0 7 B 6 1 / 0 0