

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4048458号
(P4048458)

(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 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平10-361973	(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・ フェリュイ
(65) 公開番号	特開平11-246869		ベルギー・ビー-7181セネフ(フェリ ユイ)・ゾーヌアンデユストリエルシー
(43) 公開日	平成11年9月14日(1999.9.14)	(74) 代理人	100092277
審査請求日	平成17年8月2日(2005.8.2)		弁理士 越場 隆
(31) 優先権主張番号	97121376.4	(74) 代理人	100103311
(32) 優先日	平成9年12月5日(1997.12.5)		弁理士 小田嶋 平吾
(33) 優先権主張国	ベルギー(BE)	(72) 発明者	ジャン-ピエール・ダト
早期審査対象出願			ベルギー・ビー-7970ペロイユ・リュ ダト53
		(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】 オレフィンの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィンを豊富に含む原料を流出液中の軽質オレフィンの比率が多くなる方向への選択性を有する触媒を用いて接触分解する方法であって、1種以上のオレフィンを含有する炭化水素原料を500~600の流入口温度且つ0.1~2バールのオレフィン分圧でケイ素/アルミニウム原子比が300~1000であるMFI-型結晶性ケイ酸塩触媒上を10~30/時の液空間速度(LHSV)で通過させて流出液中の低分子量オレフィンの含有物を原料より多くすることを特徴とする方法。

【請求項2】

有機鋳型を用いた結晶化で触媒を製造し、その後スチーム処理または脱アルミニウム化処理をしない請求項1に記載の方法。

【請求項3】

触媒がZSM-5型触媒から成る請求項2に記載の方法。

【請求項4】

原料がC₄-C₁₀炭化水素を含む請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

上記の選択性が流出液がプロピレンリッチとなる方向である請求項1~4項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

プロピレンが流出液中に存在するC₃化合物の少なくとも93%を構成する請求項5に

10

20

記載の方法。

【請求項 7】

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 30 ~ 50 % である請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

原料及び流出液のオレフィンの重量含有率が互いの $\pm 15\%$ 以内である上記 1 ~ 7 項のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

流入口温度が 540 ~ 580 である上記 1 ~ 8 項のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流出液において軽質オレフィンの方向に選択性のあるオレフィンの豊富な炭化水素原料の分解方法に関する。特に製油所又は石油化学プラントからのオレフィン系原料を選択的に変換し、得られる流出液において原料のオレフィン含有率を再分布させることができる。

【0002】

【従来の技術】

例えば石油原料の接触脱蠟において長鎖パラフィンをもっと軽質の生成物に変換するためのゼオライトの利用は当該技術分野において既知である。それが脱蠟の目的ではないが、パラフィン系炭化水素の少なくとも一部はオレフィンに変換される。そのような方法において例えば MFI 型の結晶性ケイ酸塩を用いることは既知であり、3文字名称「MFI」は Structure Commission of the International Zeolite Association により確定された特定の結晶性ケイ酸塩の構造の型を示す。MFI 型の結晶性ケイ酸塩の例は合成ゼオライト ZSM-5 及びシリカライトであり、他の MFI 型結晶性ケイ酸塩が当該技術分野において既知である。

20

【0003】

GB-A-1323710 は結晶性ケイ酸塩触媒、特に ZSM-5 を用いて炭化水素原料から直鎖パラフィン及びわずかに分枝したパラフィンを除去するための脱蠟法を開示している。US-A-4247388 も ZSM-5 型の結晶性ケイ酸塩を用いる石油及び合成炭化水素原料の接触水素化脱蠟の方法を開示している。類似の脱蠟法が US-A-4284529 及び US-A-5614079 に開示されている。触媒は結晶性アルミノ-ケイ酸塩であり、上記の先行技術の文献は開示されている脱蠟法のための広範囲の Si/Al 比及び種々の反応条件の利用を開示している。

30

【0004】

GB-A-2185753 はシリカライト触媒を用いる炭化水素原料の脱蠟を開示している。US-A-4394251 はアルミニウム-含有外殻を有する結晶性ケイ酸塩粒子を用いる炭化水素変換を開示している。

【0005】

直鎖及び/又はわずかに分枝した炭化水素、特にパラフィンを含有する炭化水素供給材料を有意な量のオレフィンを含有するもっと低分子量の生成物の混合物に選択的に変換することも当該技術分野において既知である。GB-A-2075045、US-A-4401555 及び US-A-4309276 に開示されている通り、変換は供給材料をシリカライトとして既知の結晶性ケイ酸塩と接触させることにより行われる。シリカライトは US-A-4061724 に開示されている。

40

【0006】

多様なケイ素/アルミニウム原子比及び種々の結晶形を有するシリカライト触媒が存在する。Cosden Technology, Inc. の名義の EP-A-0146524 及び 0146525 は単斜対称を有するシリカライト型の結晶性シリカ及びその製造法を開示している。これらのケイ酸塩は 80 より大きいケイ素対アルミニウム原子比を有する

50

。

【0007】

WO - A - 97 / 04871 は中孔ゼオライト (medium pore zeolite) を水蒸気で処理し、続いて酸性溶液で処理して接触分解におけるゼオライトのブテン選択率を向上させることを開示している。

【0008】

Elsevier Science B.V. により出版された標題 “De-Alumination of HZSM-5 zeolite: Effect of steaming on acidity and aromatization activity”, de Lucas et al. Applied Catalysis A: General 154 1997 221-240 の論文はそのような脱アルミニウム化ゼオライト上におけるアセトン/n-ブタノール混合物の炭化水素への変換を開示している。

10

【0009】

さらに例えば US - A - 4171257 から、ZSM-5 などの結晶性ケイ酸塩触媒を用いて石油蒸留物を脱蠟して例えば C₃-C₄ オレフィン留分などの軽質オレフィン留分を製造することが既知である。典型的に反応器温度は約 500 に達し、反応器は石油蒸留物のプロピレンへの変換に有利な低い炭化水素分圧を用いる。脱蠟によりパラフィン性鎖が分解され、原料蒸留物の粘度の低下を生ずるが、分解されたパラフィンからオレフィンも少量製造される。

【0010】

EP - A - 0305720 は炭化水素の接触変換による気体状オレフィンの製造を開示している。EP - B - 0347003 は炭化水素性原料の軽質オレフィンへの変換方法を開示している。WO - A - 90 / 11338 は C₂-C₁₂ パラフィン系炭化水素の石油化学原料、特に C₂-C₄ オレフィンへの変換方法を開示している。US - A - 5043522 及び EP - A - 0395345 は 4 個又はそれ以上の炭素原子を有するパラフィンからのオレフィンの製造を開示している。EP - A - 0511013 はリンを含有する水蒸気活性化触媒及び H-ZSM-5 を用いる炭化水素からのオレフィンの製造を開示している。US - A - 4810356 はシリカライト触媒上の脱蠟による軽油の処理方法を開示している。GB - A - 2156845 はプロピレン又はプロピレンを含有する炭化水素の混合物からのイソブチレンの製造を開示している。GB - A - 2159833 は軽質蒸留物の

20

30

【0011】

上記で例示した結晶性ケイ酸塩の場合、長鎖オレフィン是对応する長鎖パラフィンよりずっと高速で分解する傾向があることが当該技術分野において既知である。

【0012】

さらにパラフィンのオレフィンへの変換のための触媒として結晶性ケイ酸塩が用いられる場合、そのような変換は時間に対して安定ではないことが既知である。変換速度は稼働時間が増すと共に低下し、それは触媒上に堆積するコークス(炭素)の生成の故である。

【0013】

これらの既知の方法は重質パラフィン性分子をより軽質の分子に分解するために用いられる。しかしプロピレンの製造が望まれる場合、収率が低いのみでなく、結晶性ケイ酸塩触媒の安定性も低い。例えば FCC 装置において典型的プロピレン製造量は 3.5 重量% である。FCC 装置中に既知の ZSM-5 触媒を導入して分解されている流入炭化水素原料からもっと多くのプロピレンを「絞り出す」ことにより、FCC 装置からのプロピレン製造量を約 7~8 重量% プロピレンまで増加させることができる。この収率における増加は非常に小さいのみでなく、ZSM-5 触媒は FCC 装置において安定性が低い。

40

【0014】

特にポリプロピレンの製造のためのプロピレンに対する需要は増加している。現在、石油化学工業はプロピレン誘導體、特にポリプロピレンの成長の結果としてプロピレンの入手性において大きな窮地に直面している。プロピレン製造を増加させる従来の方法は完全に

50

満足できるものではない。例えばプロピレンの約2倍のエチレンを製造する追加ナフサ水蒸気分解装置 (additional naphtha steam cracking units) はプロピレンを得るためには高価な方法であり、それは原料が高価であり、投資が非常に高いからである。ナフサは製油所におけるガソリンの製造のための基礎なので、水蒸気分解装置のための原料としては競合している。プロパンの脱水素は高収率のプロピレンを与えるが、原料(プロパン)は1年の限られた期間のみに原価効率が良く、そのために該方法は高価なものとなり、プロピレンの製造が制限されている。プロピレンはFCC装置から得られるが比較的low収率で得られ、収率の向上は高価で限られていることが証明された。メタセシス又は不均化として既知のさらに別の経路はエチレン及びブテンからのプロピレンの製造を可能にする。多くの場合水蒸気分解装置と組み合わせられ、この方法は高価であり、それはこの方法で原料として少なくともプロピレンと同様に高価なエチレンを用いるからである。

10

EP-A-0109059は4~12個の炭素原子を有するオレフィンプロピレンに変換するための方法を開示している。オレフィンを、結晶性及びゼオライト構造を有し(例えばZSM-5又はZSM-11)、300以下のSiO₂/Al₂O₃モル比を有するアルミノ-ケイ酸塩と接触させる。明細書は、高いプロピレン収率を達成するために純粋なゼオライトの1kg当たり50kg/時より大きいという高い空間速度を要求している。明細書は、一般に空間速度が高い程SiO₂/Al₂O₃モル比(Z比と呼ばれる)が低いことも述べている。この明細書は短時間(例えば数時間)を経てのオレフィン変換法のみを例示しており、商業的製造において必要な長期間(例えば少なくとも160時間又は数日)に及んで触媒が安定であることを保証する問題を扱っていない。さらに、高い空間速度の必要性はオレフィン変換法の商業的実行の場合は望ましくない。

20

【0015】

かくして市場にとってあまり価値が高くない(市場にほとんど代わりの用途がない)原料を利用して製油所又は石油化学プラントに容易に組み込むことができる高収率のプロピレン製造法が必要である。

【0016】

他方、MFI型の結晶性ケイ酸塩はオレフィンのオリゴマー化のための周知の触媒でもある。例えばEP-A-0031675はZSM-5などの触媒上におけるオレフィン-含有混合物のガソリンへの変換を開示している。当該技術分野における熟練者に明らかな通り、オリゴマー化反応のための運転条件は分解に用いられる条件と有意に異なる。典型的にオリゴマー化反応器において温度は約400を越えず、高圧がオリゴマー化反応に有利である。

30

【0017】

GB-A-2156844は触媒としてのシリカライト上におけるオレフィンの異性化のための方法を開示している。US-A-4579989はシリカライト触媒上におけるオレフィンのより高分子量の炭化水素への変換を開示している。US-A-4746762は結晶性ケイ酸塩触媒上において軽質オレフィンを高級化し、C₅+液の豊富な炭化水素を製造することを開示している。US-A-5004852はオレフィンのハイオクタン価ガソリンへの変換のための2段階法を開示しており、該方法では第1段階でオレフィンがC₅+オレフィンにオリゴマー化される。US-A-5171331は、C₂-C₆オレフィン含有原料をシリカライト、ハロゲン安定化シリカライト又はゼオライトなどの中孔径ケイ質結晶性モレキュラーシーブ触媒上でオリゴマー化させることを含むガソリンの製造のための方法を開示している。US-A-4414423は通常は気体状の炭化水素から高沸点炭化水素を製造するための多段階法を開示しており、第1段階は通常は気体状のオレフィンを孔径ケイ質結晶性モレキュラーシーブ触媒上に供給することを含んでいる。US-A-4417088はシリカライト上における高炭素オレフィンの2量化及び3量化を開示している。US-A-4417086はシリカライト上におけるオレフィンのためのオリゴマー化法を開示している。GB-A-2106131及びGB-A-2106132はゼオライト又はシリカライトなどの触媒上でオレフィンをオリゴマー化し、高

40

50

沸点炭化水素を製造することを開示している。GB - A - 2 1 0 6 5 3 3 はゼオライト又はシリカライト上における気体状オレフィンのオリゴマー化を開示している。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の先行技術の方法と対照的に、オレフィンをより軽質のオレフィン、特にプロピレンに接触的に変換する方法のための原料として製油所及び石油化学プラントに存在する価値の低いオレフィンを用いるための方法を提供することである。

【0019】

本発明の他の目的は、高いプロピレン収率及び純度を有するプロピレンを製造するための方法を提供することである。

10

【0020】

本発明のさらなる目的は、少なくとも化学的等級の品質内であるオレフィン流出液を製造することができるそのような方法を提供することである。

【0021】

本発明のさらに別の目的は、時間を経て安定したオレフィン変換率及び安定した生成物分布を有するオレフィンを製造するための方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、オレフィン性原料の起源及び組成にかかわらず、プロピレンに向かう高いオレフィン基準収率を有するオレフィン性原料を変換するための方法を提供することである。

【0022】

20

【課題を解決するための手段】

本発明は、流出液中の軽質オレフィンの比率が高くなる方向に選択性のある少なくとも約300のケイ素/アルミニウム原子比を有するMFI-型結晶性ケイ酸塩触媒でオレフィンを豊富に含む原料を接触分解する方法であり、1種又はそれ以上のオレフィンを含有する炭化水素原料を500~600の流入口温度で、0.1~2バールのオレフィン分圧で、10~30/時の液空間速度(LHSV)で触媒上を通過させて流出液の低分子量オレフィンの含有物を原料より多くする方法を提供する。

【0023】

かくして本発明は、製油所及び石油化学プラントからのオレフィンの豊富な炭化水素流(生成物)を軽質オレフィンにのみでなく、特にプロピレンに選択的に分解する方法を提供することができる。オレフィンの豊富な原料を少なくとも約300という特定のSi/Al原子比を有するMFI-型結晶性ケイ酸塩触媒上に通過させることができる。触媒は好ましくは有機鋳型を用いる結晶化により製造され、続く蒸熱又は脱-アルミニウム法に供されていない商業的に入手可能な触媒である。原料を500~600の範囲の温度、0.1~2バールのオレフィン分圧及び10~30/時のLHSVで触媒上に通過させ、原料中のオレフィン含有量に基づいて少なくとも30~50%のプロピレンを製造することができる。

30

【0024】

この明細書において、「ケイ素/アルミニウム原子比」という用語は材料全体のSi/Al原子比を意味することが意図されており、これは化学的分析により決定することができる。特に結晶性ケイ酸塩材料の場合、述べられているSi/Al比は結晶性ケイ酸塩のSi/Al骨格のみでなく、全材料に適用される。

40

【0025】

原料は希釈せずにか又は窒素などの不活性気体で希釈して供給することができる。後者の場合、原料の絶対圧は不活性気体中の炭化水素原料の分圧を構成する。

【0026】

ここで本発明の種々の側面を添付の図面を参照してより詳細に記載するが、図面は単に例としてである。

【0027】

本発明に従うとオレフィンの分解は、炭化水素流中のオレフィンをより軽質のオレフィン

50

にそして選択的にプロピレンに分解するという意味で行われる。原料及び流出液は好ましくは実質的に同じオレフィン重量含有率を有する。典型的に流出液中のオレフィン含有量は原料のオレフィン含有量の ± 15 重量%、より好ましくは ± 10 重量%以内である。原料はいずれの種類オレフィン含有炭化水素流も含むことができる。原料は典型的に $10 \sim 100$ 重量%のオレフィンを含むことができ、さらに希釈せずにか又は希釈剤により希釈して供給することができ、希釈剤は場合により非-オレフィン性炭化水素を含むことができる。特にオレフィン-含有原料は、場合により C_4 から C_{10} の炭素数範囲の直鎖状もしくは分枝鎖状パラフィン及び/又は芳香族化合物との混合物中に C_4 から C_{10} の炭素数範囲、より好ましくは C_4 から C_6 の炭素数範囲の直鎖状もしくは分枝鎖状オレフィンを含む炭化水素混合物であることができる。典型的にオレフィン-含有流は約 $15 \sim 180$ の沸点を有する。

10

【0028】

本発明の特に好ましい実施態様の場合、炭化水素原料は製油所及び水蒸気分解装置からの C_4 混合物を含む。そのような水蒸気分解装置はエタン、プロパン、ブタン、ナフサ、軽油、燃料油などを含む多様な原料を分解する。最も特定の炭化水素原料は、重油をガソリン及びより軽質の生成物に変換するために用いられる原油製油所における流動床接触分解(FCC)装置からの C_4 留分を含むことができる。典型的にFCC装置からのそのような C_4 留分は約 50 重量%のオレフィンを含んでいる。別の場合、炭化水素原料はメタノール及びイソブテンから製造されるメチルtert-ブチルエーテル(MTBE)の製造のための原油製油所内の装置からの C_4 留分を含むことができる。この場合もMTBE装置からのそのような C_4 留分は典型的に約 50 重量%のオレフィンを含んでいる。これらの C_4 留分はそれぞれFCC又はMTBE装置の出口で精留される。炭化水素原料はさらに石油化学プラントのナフサ水蒸気-分解装置からの C_4 留分を含むことができ、そこでは約 $15 \sim 180$ の沸点範囲を有する $C_5 \sim C_9$ 化学種を含むナフサが水蒸気分解され、中でも C_4 留分を与える。そのような C_4 留分は典型的に重量により $40 \sim 50\%$ の1,3-ブタジエン、約 25% のイソブチレン、約 15% のブテン(1-ブテン及び/又は2-ブテンの形態の)ならびに約 10% のn-ブタン及び/又はイソブタンを含む。オレフィン-含有炭化水素原料はブタジエン抽出後(ラフィネート1)又はブタジエン水素化後の水蒸気分解装置からの C_4 留分を含むこともできる。

20

【0029】

原料はさらに別の場合、典型的に 50 重量%より多くの C_4 をオレフィンとして含有する水素化されたブタジエンの豊富な C_4 留分を含むことができる。別の場合、炭化水素原料は石油化学プラントで製造された純粋なオレフィン原料を含むことができる。

30

【0030】

オレフィン-含有原料はさらに別の場合、軽質分解ナフサ(LCN)(他には軽質接触分解スピリット(LCCS)として既知)又は水蒸気分解装置もしくは軽質分解ナフサからの C_5 留分を含むことができ、軽質分解ナフサは原油製油所において上記で議論された通りFCC装置の流出液から精留される。そのような原料は両方ともオレフィンを含有する。オレフィン-含有原料はさらに別の場合、そのようなFCC装置からの中質分解ナフサ(medium cracked naphtha)あるいは原油製油所における真空蒸留装置の残留物の処理のためのビスブレーキング装置から得られるビスブレーキングされたナフサを含むことができる。

40

【0031】

オレフィン-含有原料は1種又はそれ以上の上記の原料の混合物を含むことができる。

【0032】

本発明の好ましい方法に従うオレフィン-含有炭化水素原料としての C_5 留分の利用は、製油所により製造されるガソリンからとにかく C_5 化学種を除去する必要があるため、特に有利である。これは、ガソリン中における C_5 の存在がオゾンの可能性を増し、かくして得られるガソリンの光化学的活性を向上させるからである。オレフィン-含有原料として軽質分解ナフサを用いる場合、残るガソリン留分のオレフィン含有率は低下し、それに

50

よりガソリンの蒸気圧及び又光化学的活性が低下する。

【0033】

軽質分解ナフサの変換の場合、本発明の方法に従って $C_2 - C_4$ オレフィンが製造され得る。 C_4 留分はオレフィン、特にイソブテンが非常に豊富であり、それはM T B E装置のための興味深い供給材料である。 C_4 留分を変換する場合、一方で $C_2 - C_3$ オレフィンが製造され、他方で主にイソ-オレフィンを含有する $C_5 - C_6$ オレフィンが製造される。残る C_4 留分はブタン、特にイソブタンが濃縮されており、それはガソリンにおいて用いるためのアルキレートが C_3 及び C_5 原料の混合物から製造される製油所のアルキル化装置のための興味深い原料である。主にイソ-オレフィンを含有する $C_5 - C_6$ 留分は第3級アミルメチルエーテル(T A M E)の製造のための興味深い供給材料である。

10

【0034】

驚くべきことに本発明者等は、本発明の方法に従い、オレフィン性原料を選択的に分解し、得られる流出液中において原料のオレフィン含有率を再分布させ得ることを見いだした。触媒及びプロセス条件は、それによってプロセスが、原料中の特定のオレフィンに対する特定のオレフィン基準収率を有するように選ばれる。典型的に触媒及びプロセス条件は、それによってプロセスがF C C装置からの C_4 留分、M T B E装置からの C_4 留分、軽質分解ナフサ又は軽質分解ナフサからの C_5 留分などを例とするオレフィン性原料の起源にかかわらず、プロピレンに対する同じ高いオレフィン基準収率を有するように選ばれる。これは先行技術に基づいては全く期待され得ない。プロピレンのオレフィン基準収率は原料のオレフィン含有量に基づいて典型的に30~50%である。特定のオレフィンのオレフィン基準収率は、流出液中のそのオレフィンの重量を最初のオレフィン全体の重量による含有量で割ったものとして定義される。例えば50重量%のオレフィンを含む原料の場合、流出液が20重量%のプロピレンを含有していたら、プロピレンのオレフィン基準収率は40%である。これは、製造される生成物の重量を供給材料の重量で割ったものとして定義される生成物に関する実際の収率と対比され得る。本発明の好ましい側面に従うと、原料中に含有されるパラフィン及び芳香族化合物はわずかに変換されるのみである。

20

【0035】

本発明の好ましい側面に従うと、オレフィンの分解のための触媒はM F I群の結晶性ケイ酸塩を含み、それはゼオライト、シリカライト又はその群内の他のいずれかのケイ酸塩であることができる。

30

【0036】

好ましい結晶性ケイ酸塩は10個の酸素の環により限定される孔もしくは溝及び高いケイ素/アルミニウム原子比を有する。

【0037】

結晶性ケイ酸塩は酸素イオンを共有することにより互いに連結している XO_4 四面体の骨格に基づく微孔質結晶性無機ポリマーであり、ここでXは3価(例えばAl、B、...)又は4価(例えばGe、Si、...)であることができる。結晶性ケイ酸塩の結晶構造は、四面体単位の網目が連結している特定の順序により限定される。結晶性ケイ酸塩の孔の開口の寸法は、孔の形成に必要な四面体単位又は言い換えると酸素原子の数ならびに孔に存在するカチオンの性質により決定される。それは以下の性質の独特の組み合わせを有する：高い内部表面積；1つ又はそれ以上の不連続な寸法を有する均一な孔；イオン交換可能性；優れた熱的安定性；ならびに有機化合物を吸着する能力。これらの結晶性ケイ酸塩の孔は実用的に興味深い多くの有機分子に寸法が似ているので、それは反応物及び生成物の出入りを制御し、触媒反応における特定の選択性を生ずる。M F I構造を有する結晶性ケイ酸塩は、以下の孔径を有する2方向交差孔系を有する： $[010]$ に沿った直溝：0.53~0.56 nm及び $[100]$ に沿った正弦波状溝：0.51~0.55。

40

【0038】

結晶性ケイ酸塩触媒は、接触分解が容易に進行するような構造的及び化学的性質を有し、そのような特別な反応条件下で用いられる。種々の反応経路が触媒上で起こり得る。約500~600、好ましくは520~600、さらに好ましくは540~580の流

50

入口温度及び0.1~2バール、最も好ましくは大体大気圧のオレフィン分圧を有するプロセス条件下では、原料中のオレフィンの二重結合の移動が容易に達成され、二重結合異性化が導かれる。さらに、そのような異性化は熱力学的平衡に達する傾向がある。例えばプロピレンをヘキサン又はもっと重質のオレフィン性原料の接触分解により直接製造することができる。オレフィン性接触分解は、結合開裂を介してより短い分子を与えるプロセスを含むと理解され得る。

【0039】

触媒は好ましくは約300より大きいという高いケイ素/アルミニウム原子比を有し、それにより触媒は比較的酸性度が低い。水素移動反応は触媒上の酸部位の強度及び密度に直接関連しており、そのような反応が抑制され、オレフィン変換プロセスの間のコークスの生成を避けるのが好ましく、そうでないとコークスが時間を経て触媒の安定性を低下させるであろう。そのような水素移動反応はパラフィンなどの飽和化合物、中間的不安定ジエン及びシクロ-オレフィンならびに芳香族化合物を与える傾向があり、そのどれも軽質オレフィンへの分解に有利でない。シクロ-オレフィンは、特に固体酸、すなわち酸性固体触媒の存在下において芳香族化合物及びコークス様分子の前駆体である。触媒の酸性度は、示差熱重量分析により測定される、触媒をアンモニアと接触させた後の触媒上の残留アンモニアの量により決定することができ、アンモニアは触媒上の酸部位に吸着し、高められた温度におけるアンモニウム脱着が続く。好ましくはケイ素/アルミニウム比は300~1000、最も好ましくは300~500の範囲である。

本発明の特徴の1つは、結晶性ケイ酸塩触媒におけるそのように高いケイ素/アルミニウム比を用い、オレフィン性原料の起源及び組成がどうであっても、30~50%という高いプロピレンのオレフィン基準収率で安定したオレフィン変換を行うことができることである。そのような高い比率は触媒の酸性度を低下させ、それにより触媒の安定性を向上させる。

【0040】

本発明に従うと高いプロピレンのオレフィン基準収率を達成することが必要であるのみでなく、パラフィン又は芳香族化合物に分解されるのではなくてオレフィンに分解されるオレフィンのパーセンテージが原料中において高いことと結びついて、流出液中のC₃化学種におけるプロピレンの高純度を達成することも必要である。好ましくはプロピレンは少なくとも96%の純度を有する。好ましくは原料中のオレフィンの少なくとも85重量%がオレフィンに分解されるか又は最初のオレフィンとして存在する。さらに本発明に従うと、コークスが漸進的に触媒上に堆積するか又はその上で生成される結果として触媒の活性が低下することがないという意味で、触媒が分解法において高い安定性を有することも好ましい。そのようなコークス生成は時間を経て、高いプロピレン収率でオレフィンを分解する触媒の能力を有意に低下させることが本発明者等により見いだされた。分解法におけるこれらの所望の結果のすべては、温度及び圧力という必要なプロセスパラメーターと一緒に、MFI-型の結晶性ケイ酸塩触媒における少なくとも約300というケイ素/アルミニウム原子比を与えることにより本発明に従って達成することができる。

【0041】

本発明の種々の好ましい触媒が高い安定性を示し、特に数日、例えば最高10日に及んで安定したプロピレン収率を与えることができることが見いだされた。これは、1つの反応器が運転されている時に他の反応器が触媒の再生を受けている2つの平行「スウィング」反応器でオレフィン分解法を連続的に行うことを可能にする。本発明の触媒は数回再生することもできる。該触媒は、純粹であるかあるいは製油所又は石油化学プラントの種々の供給源から入り、種々の組成を有する混合物としての多様な原料を分解するためにそれを用いることができるという点で柔軟性でもある。

【0042】

接触分解法において、プロセス条件はプロピレンの方向への高い選択率、時間を経ても安定したオレフィン変換率ならびに流出液中における安定したオレフィン性生成物の分布を与えるように選ばれる。そのような目的のためには低い圧力、高い流入口温度及び短い

10

20

30

40

50

接触時間と一緒に触媒における低い酸密度（すなわち高いSi/Al原子比）を用いることが有利であり、そのプロセスパラメータのすべては相互に関連し、全体的な累積的效果を与える（例えば比較的高い圧力はさらにもっと高い流入口温度により相殺又は補償することができる）。プロセス条件はパラフィン、芳香族化合物及びコークス前駆体の生成に導く水素移動反応に不利であるように選ばれる。かくしてプロセス運転条件は高い空間速度、低い圧力及び高い反応温度を用いる。好ましくはLHSVは10～30/時の範囲である。オレフィンの分圧は0.1～2バール、より好ましくは0.5～1.5バールの範囲である。特に好ましいオレフィンの分圧は大気圧（すなわち1バール）である。炭化水素原料は反応器を通して原料を輸送するのに十分な全体的流入口圧で好適に供給される。炭化水素原料は希釈せずにか又は不活性気体、例えば窒素中で希釈して供給することができる。好ましくは反応器における合計絶対圧は0.5～10バールの範囲である。本発明者等は、例えば大気圧という低いオレフィンの分圧の使用が分解プロセスにおける水素移動反応の確率を下げる傾向があり、それが今度は触媒の安定性を低下させがちなコークス生成の可能性を低下させることを見いだした。オレフィンの分解は500～600、より好ましくは520～600、さらにもっと好ましくは540～580、典型的には約560～570という原料の流入口温度で行われる。

10

【0043】

接触分解法は固定床反応器、移動床反応器又は流動床反応器で行うことができる。典型的流動床反応器は、製油所における流動床接触分解に用いられるFCC型の1つである。典型的移動床反応器は連続的接触改質型のものである。上記の通り、1対の平行「スウィング」反応器を用いて方法を連続的に行うことができる。

20

【0044】

触媒は長期間、典型的に少なくとも約10日間オレフィン変換に高い安定性を示すので、触媒の再生の頻度は低い。従ってさらに特定的には、触媒は1年を越える寿命を有し得る。

【0045】

接触分解法の後、反応器流出液は精留器に送られ、所望のオレフィンが流出液から分離される。接触分解法がプロピレンの製造に用いられる場合、少なくとも93%のプロピレンを含有するC₃留分が精留され、その後硫黄化学種、アルシンなどのすべての汚染物を除去するために精製される。C₃より大きいもっと重質のオレフィンは再循環することができる。

30

【0046】

本発明の種々の側面に従うと、多様な種々のオレフィン性原料を分解法で用いることができるのみでなく、プロセス条件及び用いられる特定の触媒を適切に選ぶことにより、得られる流出液において選択的に特定のオレフィン分布を与えるようにオレフィン変換法を制御することができる。

【0047】

例えば本発明の第1の側面に従うと、製油所又は石油化学プラントからのオレフィンの豊富な流れが軽質オレフィン、特にプロピレンに分解される。流出液の軽質留分、すなわちC₂及びC₃留分は95%より多いオレフィンを含有することができる。そのような留分は化学等級のオレフィン原料を構成するのに十分に純粋である。本発明者等は、そのような方法におけるプロピレンのオレフィン基準収率が、C₄又はそれより大きい1種もしくはそれ以上のオレフィンを含有する原料のオレフィン含有量に基づいて30～50%の範囲であり得ることを見いだした。その方法においては、流出液は原料のオレフィン分布と比較して異なるオレフィン分布を有するが、実質的に同じ合計オレフィン含有量を有する。

40

【0048】

さらに別の実施態様の場合、本発明の方法はC₅オレフィン性原料からC₂-C₃オレフィンを製造する。触媒は少なくとも300のケイ素/アルミニウム比を有する結晶ケイ酸塩のものであり、プロセス条件は500～600の流入口温度、0.1～2バールのオレフィン分圧及び10～30時間当たり1LHSVであり、C₂-C₃オレフィンとして存在

50

する少なくとも40%のオレフィン含有率を有するオレフィン性流出液を与える。

【0049】

本発明の他の好ましい実施態様は、軽質分解ナフサからの $C_2 - C_3$ オレフィンの製造のための方法を提供する。軽質分解ナフサを少なくとも300のケイ素/アルミニウム比を有する結晶性ケイ酸塩の触媒と接触させ、オレフィン含有量の少なくとも40%が $C_2 - C_3$ オレフィンとして存在するオレフィン性流出液を分解により得る。この方法では、プロセス条件は500~600の流入口温度、0.1~2バールのオレフィン分圧及び10~30/時のLHSVを含む。

【0050】

本発明の種々の側面を、続く制限ではない実施例に言及して下記に例示する。

10

【0051】

【実施例】

実施例 1 この実施例では1-ヘキセンを含む原料を約580の流入口温度、大気圧という出口炭化水素圧及び約25/時のLHSVにおいて反応器を介し、CUCHEMIE

Ueticon AG of Switzerlandの会社からZEOCAT P2-2という商品名の下に商業的に入手可能なZSM-5型触媒上に供給した。商業的に入手可能な触媒は、有機鑄型を用いる結晶化により製造され、続く蒸熱又は脱-アルミニウム法に供されていない。触媒は50、200、300及び490という種々のケイ素/アルミニウム原子比を有した。各触媒の結晶寸法は2~5ミクロンであり、ペレット寸法は35~45メッシュであった。複数の実験を行い、各実験に関して流出液の組成を調べ、種々のSi/Al原子比の値に関して流出液中のそれぞれオレフィン、飽和化合物及び芳香族化合物の合計を示した。5時間の稼働の後に得られたこれらの実験の結果を図1に示す。図1は流出液におけるプロピレンの収率、本発明のオレフィン接触分解法の後の1-ヘキセンオレフィン性原料のパーセント変換率ならびに流出液中の飽和化合物、オレフィン及び芳香族化合物の合計を示している。流出液中の C_3 化学種中におけるプロピレンの量という点でのプロピレンの純度は、Si/Al原子比が増加する4回の実験に関して70%、91%、93%及び97%であった。

20

【0052】

市販の触媒における約200~300のケイ素/アルミニウム原子比の場合、流出液におけるオレフィンの収率及びプロピレンのオレフィン基準収率の両方がそれぞれ85%及び30%という所望の値より低かった。プロピレン純度も93%という商業的に典型的に望まれる値より低かった。これは上記の蒸熱及び脱-アルミニウム化ならびに上記の脱-アルミニウム化により、商業的に入手可能な触媒のSi/Al原子比を典型的に300より高く上げる必要があることを示している。対照的にそのような蒸熱及び脱-アルミニウム化法が用いられる場合、結果として得られるSi/Al比は、所望の流出液におけるオレフィン含有率、プロピレンのオレフィン基準収率及びプロピレンの純度を得るために、わずかに180より高く好適である。蒸熱及び脱-アルミニウム化により予備処理されていない商業的に入手可能な触媒において約300より高いSi/Al原子比では、原料中のオレフィンの少なくとも約85%がオレフィンに分解されるか又は最初のオレフィンとして存在する。かくして300より高いSi/Al原子比において、原料及び流出液は、原料及び流出液のオレフィン重量含有率が互いの15重量%以内である範囲までのオレフィン重量含有率を実質的にその中に有する。さらにそのような商業的に入手可能な未処理触媒において少なくとも約300というSi/Al原子比では、プロピレンの収率はオレフィン基準で少なくとも約30重量%である。そのような商業的に入手可能な未処理触媒において約490というSi/Al原子比では、流出液のオレフィン含有率は原料のオレフィン含有率の約90重量%より高く、プロピレンのオレフィン基準収率は40%に達する。

30

40

【0053】

実施例 2

50

この実施例ではオレフィン原料の接触分解において、種々のケイ素/アルミニウム原子比を有する多様な種々のMFI型の結晶性ケイ酸塩を用いた。MFIケイ酸塩はZSM-5型のゼオライト、特にPQ Corporation of Southpoint, P. O. Box 840, Valley Forge, PA 19482-0840, USAの会社から商業的に入手可能なH-ZSM-5の商品名の下に商業的に販売されているゼオライトを含む。結晶性ケイ酸塩は35~45メッシュの粒度を有し、前処理により改質されていない。

【0054】

結晶性ケイ酸塩を反応管中に装填し、約530の温度に加熱した。その後1グラムの1-ヘキセンを60秒間以内に反応管中に注入した。注入速度は20時間1のWHSVを有し、3の触媒対油の重量比を有した。1パール(大気圧)の出口炭化水素圧で分解法を行った。

10

【0055】

表1は得られる流出液中の種々の成分の重量%による収率及び又反応管中の触媒上に生成したコークスの量を示す。

【0056】

低いSi/Al原子比を有する結晶性ケイ酸塩の場合、有意な程度のコークスが触媒上に生成することがわかる。これは、オレフィンのための接触分解法に用いられると、今度は時間を経ての触媒の悪い安定性に通じる。対照的に例えば約350という高いケイ素/アルミニウム原子比を有する結晶性ケイ酸塩触媒の場合、コークスは触媒上に生成せず、触媒の高い安定性を生ずることがわかる。

20

【0057】

高いSi/Al原子比(350)の触媒の場合、プロピレンのオレフィン基準収率は流出液中の約28.8%であり、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有意に高いことがわかる。かくして高いケイ素/アルミニウム原子比を有する触媒の使用は、他のオレフィンを製造するためのオレフィンの接触分解においてプロピレンのオレフィン基準収率を向上させることがわかる。

【0058】

Si/Al原子比の向上はプロパンの生成を減少させることも見いだされた。

【0059】

比較実施例1及び2

これらの比較実施例では、蒸熱及び抽出による脱-アルミニウム化法に供されていない商業的に入手可能なシリカライト触媒を、ブテンを含む原料の接触分解において用いた。

【0060】

接触分解法において、ブテン-含有原料は表2a及び2bに特定される組成を有した。

【0061】

接触分解法は545の流入口温度、大気圧という出口炭化水素圧及び30/時のLSHVで行った。

【0062】

表2a及び2bは流出液中に存在するプロピレン、イソ-ブテン及びn-ブテンの量の減少を示している。

40

【0063】

比較実施例1の場合、触媒は約120のケイ素/アルミニウム比を有し、4~6ミクロンの結晶寸法及び399m²/gの表面積(BET)を有するシリカライトを含んだ。シリカライトを圧縮し、洗浄し、35~45メッシュの画分を保持した。触媒は蒸熱及びアルミニウム抽出法に供されていない。比較実施例2の場合、触媒は比較実施例1の場合と同じ出発シリカライトを含み、それを550の温度及び大気圧において、72体積%の水蒸気及び28体積%の窒素の雰囲気中における蒸熱法に48時間供したが、アルミニウム抽出法には供していない。結果をそれぞれ表2a及び2bに示す。

【0064】

50

比較実施例 1 及び比較実施例 2 の場合は触媒が安定性を示さなかったことがわかる。言い換えると、触媒は時間を経て、分解法を触媒するその能力が低下した。これは触媒上のコーキスの生成のためであると思われ、それ自身は触媒において低いケイ素 / アルミニウム原子比を用い、触媒に関する比較的高い酸性度を生ずることから起きている。

【 0 0 6 5 】

比較実施例 1 の場合パラフィン、例えばプロパンの有意な生成もある。

【 0 0 6 6 】

実施例 3

この実施例では表 3 に特定される組成を有する 1 - ブテン供給材料を含む原料を約 5 6 0 の流入口温度、大気圧という出口炭化水素圧及び約 2 3 時間当たり 1 L H S V において反応器を介し、実施例 1 で用いられた触媒と同じ触媒上に供給した。触媒は実施例 1 で用いられた触媒の 1 つの場合と同様に 3 0 0 のケイ素 / アルミニウム原子比を有した。触媒は実施例 1 の場合と同様に商業的に入手可能であり、有機鋳型を用いる結晶化により製造され、続く蒸熱又は脱 - アルミニウム法に供されていない。各触媒の結晶寸法及びペレット寸法は実施例 1 の場合に特定された通りであった。流出液の組成を 4 0 時間の稼働後及び 1 1 2 時間の稼働後に調べ、流出液の分析の結果を表 3 に示す。表 3 は、3 0 0 のケイ素 / アルミニウム原子比を有する触媒が、流出液にプロピレンが含まれる方向に選択的な接触分解法に関して高い安定性を有することを示している。かくして 4 0 時間の稼働の後、プロピレンは流出液中で 1 8 . 3 2 重量%を構成し、1 1 2 時間の稼働の後、プロピレンは流出液の 1 8 . 1 9 重量%を構成する。1 6 2 時間の稼働の後、プロピレンは流出液の 1 7 . 8 9 重量%を構成する。これは、流出液中のプロピレン含有率が 3 日より長く、最高で約 5 日という非常に長期間有意に低下しないことを示している。3 日という期間は固定床型の 2 つの平行「スウィング」反応器の場合に典型的に用いられる再循環又は再生期間である。1 1 2 時間及び 1 6 2 時間の期間の後の実施例 3 の結果をそれぞれ比較実施例 1 の 9 7 時間及び 1 6 9 時間の期間の後の結果と比較することができる。比較実施例 1 の場合、触媒は 9 7 時間に及んで合理的に安定であり、流出液中のプロピレン含有率における低下は最初の容積と比較して約 1 . 1 % であるが、安定性は 9 7 時間と 1 6 9 時間の間で有意に低下し、実施例 3 の場合の 1 1 2 時間と 1 6 2 時間の対応する期間の場合はそのようではない。

【 0 0 6 7 】

比較実施例 3

この比較実施例では、ブテンを含む原料の接触分解において 2 5 のケイ素 / アルミニウム原子比を有する商業的に入手可能な Z S M - 5 触媒を用いた。接触分解法において、ブテン - 含有原料は表 4 に特定される組成を有した。

【 0 0 6 8 】

接触分解法は 5 6 0 の流入口温度、大気圧という出口炭化水素圧及び 5 0 / 時の L H S V で行った。

【 0 0 6 9 】

触媒及びプロセス条件、特に高い空間速度は、上記で引用した E P - A - 0 1 0 9 0 5 9 に開示されている対応する触媒及び条件を模倣するように選ばれた。

【 0 0 7 0 】

接触分解法をほとんど 4 0 時間行い、連続的稼働時間 (T O S) の後に周期的に流出物の組成を決定した。特定の稼働時間の後の流出物の組成をブテンの変換の程度についての対応する指示と共に表 4 に明記する。

【 0 0 7 1 】

表 4 から、E P - A - 0 1 0 9 0 5 9 が高いプロピレン収率を達成するために重要であると指示している高い空間速度と一緒に約 2 5 という低いケイ素 / アルミニウム原子比を有する Z S M - 5 触媒が用いられると、プロピレン収率は十分に高く流出液中の約 1 6 重量%のプロピレンを与えるが、これは約 1 5 ~ 2 0 時間の稼働の後に起こり、その時間の後にプロピレン収率は急速に悪化することがわかる。これは E P - A - 0 1 0 9 0 5 9 に

開示されている方法で用いられるような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場合の低い触媒安定性を示している。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

表1

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
H-ZSM-5 [40]	19.8	10	60.4	1.44
H-ZSM-5 [350]	1.8	28.8	63.8	0

10

気体量 = H₂, C₂ から C₄ のオレフィン類およびパラフィン類

20

【 0 0 7 3 】

【表 2】

表2a

比較実施例 1

未修飾シリカライト (Si/Al=120)

流入温度 (°C) 549

LHSV (時⁻¹) 30

TOS (時間)		供給材料	5 流出液	97 流出液	169 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	
総量		100.00	100.00	100.00	100.00	30
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		0.80	3.50	6.30	2.99	
総量		100.00	100.00	100.00	100.00	

【 0 0 7 4 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表2b

比較実施例 2

蒸気処理シリカライト

流入温度 (°C) 549

LHSV (時⁻¹) 29.6

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	20
C ₄	iP4	33.40	33.87	33.16	
	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	30
総量		100.00	100.00	100.00	
オレフィン類	O ₂ -O ₅	56.00	52.38	51.26	
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		0.30	2.43	4.52	
総量		100.00	100.00	100.00	40

【 0 0 7 5 】

【 表 4 】

表3

実施例3

シリカライト (Si/Al=300)

流入温度 (°C) 560

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	77.54		
C ₁	P1	0.01	0.31	0.25	0.20		
	C ₂	P2	0.00	0.41	0.33	0.27	
		O2	0.00	5.51	4.81	4.14	10
C ₃	P3	0.22	2.02	1.54	1.23		
	O3	0.06	18.32	18.19	17.89		
	D3	0.01	0.00	0.00	0.00		
C ₄	iP4	29.40	29.26	28.45	28.15		
	nP4	15.41	15.76	16.40	16.35		
	iO4	2.55	6.03	6.80	7.51		
	nO4	52.15	9.38	10.46	11.72		
C ₅	D4	0.03	0.09	0.09	0.10		
	iP5	0.07	0.40	0.34	0.31	30	
	nP5	0.00	0.21	0.18	0.15		
	cP5	0.00	0.41	0.35	0.30		
	iO5	0.09	3.31	3.65	4.01		
	nO5	0.00	1.73	1.89	2.06		
C ₆	cO5	0.00	0.20	0.20	0.20		
	D5	0.00	0.14	0.14	0.13		
	iP6	0.00	0.04	0.03	0.02		
	nP6	0.00	0.06	0.05	0.05	40	
	cP6	0.00	0.43	0.34	0.27		

【 0 0 7 6 】

【 表 5 】

	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	20
	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	1.03	0.95	0.83	
総量		100.00	100.00	100.00	100.00	
パラフィン類 (P)		45.10	49.70	48.60	47.59	30
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	
総量		100.00	100.00	100.00	100.00	

【 0 0 7 7 】

【表 6】

表4

比較実施例3

ZSM5 (Si/Al=25)

流入温度 (°C) 560
 LHSV (時⁻¹) 50

TOS (時間)		0.22	4.35	9.50	14.67	20.80	26.88	32.05	39.98	
		供給材料	流出液	流出液	流出液	流出液	流出液	流出液	流出液	
n-ブテン類の変換		93.59	88.88	82.58	76.71	67.29	55.85	43.02	28.04	
C ₁	P1	0.02	3.69	2.02	0.85	0.34	0.17	0.12	0.09	0.06
C ₂	P2	0.00	5.48	2.23	0.94	0.52	0.23	0.12	0.07	0.03
	O2	0.00	4.29	6.26	6.92	5.32	3.36	1.88	1.07	0.37
C ₃	P3	0.34	28.07	16.97	9.22	3.64	1.65	0.98	0.62	0.55
	O3	0.12	6.05	9.36	12.81	15.99	16.04	13.09	10.03	5.48
C ₄	D3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	iP4	32.04	12.31	23.44	26.54	33.90	33.72	33.84	32.22	33.72
C ₄	nP4	12.65	6.25	10.52	13.69	13.58	13.89	13.82	13.99	13.51
	iO4	2.22	1.37	2.39	3.74	4.99	6.17	8.35	10.60	12.31
C ₄	nO4	52.16	2.11	3.66	5.74	7.67	11.62	15.65	20.39	26.82
	D4	0.05	0.03	0.06	0.09	0.11	0.10	0.04	0.05	0.06
C ₅	iP5	0.25	0.87	1.10	1.11	0.59	0.44	0.34	0.34	0.23
	nP5	0.00	0.39	0.56	0.54	0.31	0.18	0.10	0.06	0.02
C ₅	cP5	0.00	0.12	0.24	0.39	0.31	0.19	0.10	0.05	0.01
	iO5	0.12	0.62	1.17	2.08	2.89	4.19	4.87	4.81	3.29
C ₅	nO5	0.01	0.32	0.61	1.09	1.50	2.17	2.53	2.51	1.73
	cO5	0.00	0.05	0.07	0.11	0.13	0.15	0.12	0.09	0.05
C ₆	D5	0.00	0.04	0.05	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.13
	iP6	0.00	0.09	0.15	0.14	0.06	0.02	0.01	0.00	0.00
C ₆	nP6	0.00	0.04	0.07	0.09	0.04	0.06	0.04	0.02	0.01
	cP6	0.00	0.11	0.24	0.46	0.35	0.15	0.06	0.03	0.01
C ₆	iO6	0.00	0.13	0.26	0.53	0.78	0.87	0.62	0.42	0.19
	nO6	0.01	5.05	3.93	3.06	1.98	1.44	1.12	0.93	0.66
C ₆	cO6	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05	0.03
	D6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₇	A6	0.00	4.37	2.31	1.28	0.59	0.46	0.41	0.35	0.20
	iP7	0.00	0.03	0.06	0.08	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02
C ₇	nP7	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00

10

20

30

40

【 0 0 7 8 】

【 表 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	10
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	
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	20
総量	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

【0079】

本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0080】

1. 流出液において軽質オレフィンの方向に選択性のあるオレフィンの豊富な原料の接触分解方法であって、1種又はそれ以上のオレフィンを含有する炭化水素原料を500～600の流入口温度で、0.1～2バールのオレフィン分圧で少なくとも約300のケイ素/アルミニウム原子比を有するMFI-型結晶性ケイ酸塩触媒と接触させ、10～30/時のLHSVで触媒上に原料を通過させ、原料のそれより低い分子量のオレフィン含有物を有する流出液を製造することを含んでなる方法。

【0081】

2. 触媒を有機鋳型を用いる結晶化により製造し、続く蒸熱又は脱アルミニウム化法に供していない上記1項に記載の方法。

【0082】

3. 触媒がZSM-5型触媒を含む上記2項に記載の方法。

【0083】

4. ケイ素/アルミニウム原子比が300～1000である上記1～3項のいずれかに記載の方法。

【0084】

5. 原料がC₄-C₁₀炭化水素を含む上記1～4項のいずれかに記載の方法。

【0085】

6. 流出液がプロピレンにおいて豊富である上記1～5項のいずれかに記載の方法。

30

40

50

【0086】

7. プロピレンが流出液中に存在するC₃化合物の少なくとも93%を構成する上記6項に記載の方法。

【0087】

8. 接触分解が原料のオレフィン含有量に基づいて30~50%というプロピレンのオレフィン基準収率を有する上記6又は7項に記載の方法。

【0088】

9. 原料及び流出液のオレフィンの重量含有率が互いの±15%以内である上記1~8項のいずれかに記載の方法。

【0089】

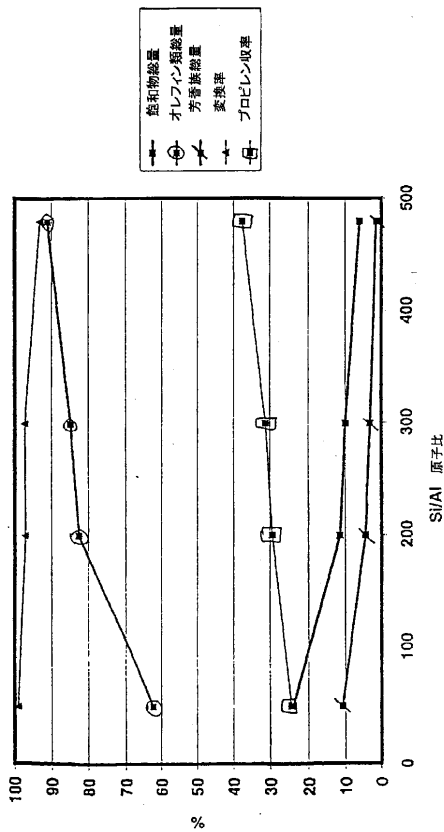
10. 流入口温度が540~580 である上記1~9項のいずれかに記載の方法。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の接触分解法におけるオレフィン原料変換の量、プロピレン収率及び他の成分の合計とケイ素/アルミニウム原子比の間の関係を示す。

【図1】



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 - 0 2 7 3 2 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 9 9 1 6 6 (J P , A)

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