

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5607024号
(P5607024)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 2/12	(2006.01) C07C 2/12
C07C 6/04	(2006.01) C07C 6/04
C07C 11/06	(2006.01) C07C 11/06
B01J 29/40	(2006.01) B01J 29/40
B01J 29/44	(2006.01) B01J 29/44

請求項の数 8 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-502746 (P2011-502746)
(86) (22) 出願日	平成22年3月1日(2010.3.1)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/053265
(87) 国際公開番号	W02010/101121
(87) 国際公開日	平成22年9月10日(2010.9.10)
審査請求日	平成25年2月28日(2013.2.28)
(31) 優先権主張番号	特願2009-48369 (P2009-48369)
(32) 優先日	平成21年3月2日(2009.3.2)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(72) 発明者	高松 義和 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロピレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料を、水を供給しながらゼオライト含有触媒と接触転化させる工程を含むプロピレンの製造方法であって、

前記ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトが下記(1)～(3)を満たすプロピレンの製造方法；

(1) MFI型ゼオライトであり、

(2) X線回折スペクトルから求められるゼオライト結晶化指数が、3.3以上であり、

(3) シリカ／アルミナ(SiO₂ / Al₂O₃)モル比が、20～300である。

【請求項 2】

前記接触転化させる工程において、反応温度が520～600の範囲である、請求項1記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 3】

前記炭化水素原料に対して10質量%以上の水を供給する、請求項1又は2記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 4】

前記ゼオライト含有触媒を550以上的温度で加熱処理する工程を更に含む、請求項1～3のいずれか1項記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 5】

前記ゼオライト含有触媒を、水蒸気の存在下、300以上的温度で加熱処理する工程

10

20

を更に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 6】

前記ゼオライト含有触媒が、周期律表第 I B 族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 7】

前記ゼオライト含有触媒に付着したコークを燃焼させる工程を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のプロピレンの製造方法。

【請求項 8】

前記ゼオライト含有触媒のアンモニア昇温脱離スペクトルにおける高温脱離量から求められる酸量が、 $50 \mu\text{mol/g}$ - ゼオライト以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のプロピレンの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライト含有触媒を用いて、エチレンを含有する炭化水素原料からプロピレンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライト含有触媒を用いて、オレフィン類を含有する炭化水素原料からプロピレンを製造する方法については幾つかの方法が知られている。オレフィン類からプロピレンを製造する際に用いられるゼオライト含有触媒としては、実質的にプロトンを含まない中間細孔径ゼオライトに Ag を含有させた触媒や、そのシリカ / アルミナ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) モル比が 200 ~ 500 の範囲にある触媒が知られている。

20

「オレフィン類」という用語は広い概念を包含するものの、これまでプロピレンの製造に実用化してきた原料の「オレフィン類」は、炭素数が 4 以上のものに限られている。ただし、一部の文献にはそれ以外の原料を使用しうることが記載されている。

例えば、特許文献 1 には、「 C_4 またはそれ以上の 1 種以上のオレフィン成分を含有する炭化水素原料を結晶性シリケート触媒に接触させることで前記原料と実質的に同じオレフィン重量含有量を持ちながら C_3 またはそれ以上の 1 種以上のオレフィン成分を有する二番目の組成で有する流出液を生じさせる」(請求項 1) 方法が記載されており、「好適には、前記エチレンが前記炭化水素原料の 0.1 から 50 重量 % を構成するようにする」(段落 0028) と記載されている。

30

特許文献 2 には、エチレンとメタノール及び / 又はジメチルエーテルからプロピレンを製造する方法が記載されている。

特許文献 3 には、固体酸触媒として、金属イオンが導入された H - ZSM5 ゼオライトや、SAPo - 34 等のリン酸塩系ゼオライトを触媒として用いてエタノール(即ち、脱水反応を経て生成するエチレンと水)から、プロピレンを製造する方法が記載されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 31979 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 335730 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 191444 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

エチレンからプロピレンを製造する方法はコスト的に有利な場合があり、上述の特許文献 1 及び 2 には、エチレンを含む原料からプロピレンを製造し得ることが記載されている

50

。それにも関わらず実用化に至っていない原因是、従来提案されている触媒では、高い選択性を維持しながら、安定なエチレンを転化させるための充分な活性を有することを達成できなかつたためと考えられる。

一方、特許文献3には、エタノールを原料にプロピレンを製造する方法が開示されている。即ち、エタノールの脱水反応により生成するエチレンと水の混合原料からプロピレンを製造する方法において、リン酸塩系ゼオライトが高い選択性を示すことが記載されている。しかしながら、リン酸塩系ゼオライトを触媒とする実施例によれば、エチレンの転化率は40%以下と低く、しかも、僅か数時間で転化率は著しく低下している。このように、短時間で活性が低下してしまう触媒は、工業的な使用に耐えるものとは言えない。

【0005】

10

工業的にプロピレンを製造する場合、エタンのスチームクラッキングにより得られたエチレンを分離精製せずにそのまま原料とする方法や、バイオマス由来のエタノールを原料エチレンソースとして利用する方法が有利である。即ち、エチレンソースが水を含有したまま反応に供されることは、原料の得やすさの観点から好ましい実施の形態であると言える。

ところが、本発明者らの検討によれば、反応系内に水が共存する場合、ゼオライト含有触媒は、高温で水蒸気と接触することになるため、用いるゼオライトの種類によっては構造破壊（骨格からの脱アルミニウム）による劣化が進行し易く、しかも、この劣化はコーク燃焼除去による再生を施しても活性が回復しない、所謂、永久劣化であるので、かかる触媒は繰り返しの使用には耐えられないという問題が明らかとなつた。

20

なお、ゼオライト含有触媒による高濃度エチレンの接触転化反応では触媒への炭素質の堆積による劣化、所謂、コーニング劣化は不可避である。工業的に実施しようとする場合、定期的に触媒に堆積したコークを燃焼除去することで触媒を再生し、再使用することが必須であるが、このコーク燃焼除去の際には水蒸気が発生し、やはり触媒の永久劣化を起こし易い。つまり、コーニング劣化したゼオライト含有触媒は、付着したコークを燃焼することによって活性を回復させることができるもの、その再生処理によって、回復し得ない恒久的な劣化を引き起こしてしまう。触媒を再生しながら使用する場合に生じるこのような問題点及びその解決方法については、上述の特許文献を含め、現在までに開示されていない。

【0006】

30

上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、水の共存下に、50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料からプロピレンを製造する方法において、エチレンからプロピレンを、高収率で、且つ、反応／再生を繰り返しながら、長期的に安定に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の組成及び物性を有するMFI型ゼオライトを含有するゼオライト含有触媒を用いてエチレン含有炭化水素の接触転化反応を行うと、水の共存下でも触媒の永久劣化を起こし難く、堆積コークによる触媒の劣化をコーク燃焼除去により再生することができ、更にこのコーク燃焼除去の際に発生する水蒸気による触媒の永久劣化をも抑制できるので、高収率、且つ、長期的に活性を維持でき、安定にプロピレンを製造できることを見出し、本発明を完成するに至つた。

40

【0008】

即ち、本発明は以下の通りである。

[1]

50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料を、水を供給しながらゼオライト含有触媒と接触転化させる工程を含むプロピレンの製造方法であつて、前記ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトが下記(1)～(3)を満たすプロピレンの製造方法；

(1) MFI型ゼオライトであり、

50

(2) X線回折スペクトルから求められるゼオライト結晶化指数が、3.3以上であり、
 (3)シリカ／アルミナ(SiO₂ / Al₂O₃)モル比が、20～300である。

[2]

前記炭化水素原料に対して10質量%以上の水を供給する、上記[1]記載のプロピレンの製造方法。

[3]

前記ゼオライト含有触媒を550℃以上の温度で加熱処理する工程を更に含む、上記[1]又は[2]記載のプロピレンの製造方法。

[4]

前記ゼオライト含有触媒を、水蒸気の存在下、300℃以上の温度で加熱処理する工程を更に含む、上記[1]～[3]のいずれか記載のプロピレンの製造方法。 10

[5]

前記ゼオライト含有触媒が、周期律表第IB族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する、上記[1]～[4]のいずれか記載のプロピレンの製造方法。

[6]

前記ゼオライト含有触媒に付着したコークを燃焼させる工程を更に含む、上記[1]～[5]のいずれか記載のプロピレンの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

20

本発明の製造方法によれば、水の共存下でも、50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料から、高収率で、且つ、長期的に安定にプロピレンを製造することができるので、工業的に実施する上で極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。

【図2】実施例1における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図3】実施例3に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。 30

【図4】実施例3における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図5】実施例4に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。

【図6】実施例4における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図7】実施例5における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図8】比較例1に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。

【図9】比較例1における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図10】実施例6に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。 40

【図11】実施例6における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【図12】比較例2に用いたゼオライトの結晶化指数測定結果(X線回折スペクトル)を示す。

【図13】比較例2における反応／再生繰り返し試験の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施の形態」と略記する。)について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で変形して実施することができる。

【0012】

50

本実施の形態のプロピレンの製造方法は、

50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料を、水を供給しながらゼオライト含有触媒と接触転化させる工程を含むプロピレンの製造方法であって、

前記ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトが下記(1)~(3)を満たすプロピレンの製造方法である；

(1) MFI型ゼオライトであり、

(2) X線回折スペクトルから求められるゼオライト結晶化指数が、3.3以上であり、

(3) シリカ／アルミナ(SiO₂ / Al₂O₃)モル比が、20~300である。

【0013】

本実施の形態のゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトは、(1)MFI型ゼオライトである。即ち、IUPAC勧告に従った骨格構造タイプでMFI構造に分類されるゼオライトであり、具体的には、ZSM-5型のゼオライトである。10

【0014】

ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトがMFI型ゼオライトであると、オレフィンの接触転化反応において、高い活性と選択性を示し、かつ、コーニング劣化に対し高い耐性を示す。ここで、MFI型ゼオライトは中間細孔径ゼオライトである。

【0015】

本実施の形態のゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトの(2)X線回折スペクトルから求められるゼオライト結晶化指数は、3.3以上である。結晶化指数は、好ましくは3.5以上であり、より好ましくは4.0以上である。ここで、ゼオライト結晶化指数とは、X線回折スペクトルから求められるMFI型ゼオライトに特徴的な2 θ が23~24度の4本のピーク強度の総和と、測定の際に加えられる内部標準物質であるルチル型チタニア由来の2 θ =27.4度のピークの強度との比で示されるものである。20

【0016】

一般に、2 θ =23~24度のピーク強度が、MFI型ゼオライトの結晶化度を示す指標である(特開平10-52646号公報参照)。また、内部標準試料の利用についても広く知られており、ルチル型チタニアは、粉碎や、摩碎による回折線強度の変化が少ないものとして知られている(X線分析の進歩5、貴家恕夫、中村利広著、科学技術社発行(1973年)、133-144頁参照)。

【0017】

X線回折スペクトルから求められるゼオライト結晶化指数は、以下の通りに求めることができる。ゼオライト又は後述するゼオライト含有触媒に、ルチル型チタニアをゼオライト乾燥質量に対する質量比で、5:1となるように秤量し、添加する。この混合固体を自動式乳鉢で30分間らいかいして均一な粉末とする。得られたサンプルを、一般的なX線回折測定方法により、2 θ =20~30degの測定範囲を計測する。得られたX線回折スペクトルからMFI型ゼオライトに特徴的なピークである、23.06, 23.22, 23.70, 23.90degの4本のピーク強度(単位cps)の総和(a)及びルチル型チタニア由来の27.42degのピーク強度(b)を求めて、結晶化指数=(a)/(b)を算出する。

【0018】

上述のように、2 θ =23~24度のピーク強度が、MFI型ゼオライトの結晶化度を示す指標であることが知られており、また、ルチル型チタニアは内部標準試料として適しているので、用いるX線回折装置、管球強度、測定条件が多少変わらうとも、本実施の形態における結晶化指数は、ゼオライトに固有の値を示すものである。40

【0019】

ゼオライトは、同じMFI型であり、且つ、同じシリカ／アルミナ比を有する場合であっても、その結晶化指数が異なれば異なる性質を示す。本発明者らは、エチレンを50質量%を超えて含有する炭化水素原料を、水を供給しながらゼオライト含有触媒と接触転化させる反応において、

(1)ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトの結晶化指数が3.3未満である場合に50

は、触媒のコーク堆積による劣化と同時に、ゼオライト構造破壊による劣化（永久劣化）が起こる一方で、

(2) ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトの結晶化指数が3.3以上である場合には、コーク堆積は起こるが、反応系内に水を含有する反応条件下での触媒の永久劣化の進行は顕著に抑制することができるこ¹⁰とを発見した。

【0020】

触媒の永久劣化は、堆積コークの燃焼除去では再生されないので、触媒活性は回復することがない。従って、永久劣化しやすい触媒は、所望の活性を繰り返し維持することが困難である。一方、ゼオライト含有触媒にコークが堆積して活性が低下した場合、その堆積コークを燃焼させることにより賦活化（再生）が可能である。結晶化指数が3.3以上であるゼオライトを含有する触媒にコークが堆積した場合、上述のように永久劣化を顕著に抑制することができるので、賦活化処理を行うことにより、繰り返し使用しても高活性を維持できる。

【0021】

賦活化処理としては、工業的には、流動床方式での連続抜き出し・連続再生方法や、固定床ス温グリアクター方式が採用でき、長期に亘って高収率を安定に維持できる。

【0022】

なお、上述した特許文献3には、シリカ／アルミナモル比が23.8であるH-ZSM5ゼオライトを触媒として使用した例も記載されているが、そのゼオライトの詳細は記載されていない。従って、ゼオライトの結晶化指数は不明である上、触媒を繰り返し使用した例は無く、永久劣化への耐性も不明である。本発明者はこのゼオライトについて、結晶化指数の確認を試みたが、通常入手できるものではなく、また製造方法も記載されていないので、結晶化指数を確認することはできなかった。特許文献3には、エタノールの脱水反応を経てプロピレンを製造する方法が記載されているが、出発原料にエチレンを用いても、エタノールから連続的にプロピレンを製造する際の触媒の活性を評価することが可能とされており、系中に水が存在することによる触媒の劣化については一切触れられてはいない。加えて、結晶化指数が3.3以上のゼオライトは、意図的に合成しない限り（成り行きでは）生成が困難な物質である。以上の事実から推定すると、同文献に記載のH-ZSM5ゼオライトの結晶化指数は3.3未満であると予測できる。

【0023】

本実施の形態のゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトの(3)シリカ／アルミナ(SiO₂ / Al₂O₃)モル比は20～300の範囲である。触媒を安定に製造する観点から、ゼオライトのシリカ／アルミナモル比は20以上である。一方、シリカ／アルミナモル比が300を超えると、エチレン転化活性が低く、また、該触媒にて高転化率を得ようとするとプロピレン選択率が低くなる。特に、後述するように、前処理として水蒸気の存在下、300以上的温度で加熱処理する工程を含む場合にはさらに活性が低下する傾向にある。

【0024】

ゼオライトのシリカ／アルミナモル比は公知の方法により測定することができ、例えば、ゼオライトをアルカリ水溶液に完全に溶解し、得られる溶液をプラズマ発光分光分析法等により分析し、求めることができる。

【0025】

ゼオライトとして、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子の一部がGa、Fe、B、Cr等の元素で置換されたメタロアルミノシリケートや、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子が全て上記のような元素で置換されたメタロシリケートを用いることができる。その場合には、シリカ／アルミナモル比はメタロアルミノシリケート又はメタロシリケート中における置換された元素の含有量をアルミナのモル数に換算した上で、算出する。

【0026】

エチレン転化活性の観点から、ゼオライト含有触媒のアンモニア昇温脱離(TPD:Temper

10

20

30

40

50

ature programmed desorption) スペクトルにおける高温脱離量から求められる酸量（以下、TPD酸量と言う。）が、 $50 \mu\text{mol/g}$ -ゼオライト以上であることが好ましい。 $50 \mu\text{mol/g}$ -ゼオライト以上のTPD酸量は、ゼオライト含有触媒の酸量としては比較的高いといえる。一般に、エチレンを原料とするプロピレンの製造反応においてTPD酸量が高いゼオライト含有触媒を使用すると、芳香族化合物、パラフィン系炭化水素化合物の副生が多くなってプロピレン収率（選択率）が低下する傾向がある他、コーク生成によって活性劣化が顕著となる傾向がある。これに対し、本実施の形態では、反応中に水が共存するので、水の影響により次第に（反応／再生のサイクルを繰り返すに従って）触媒の活性低下は緩やかになる結果、選択率の低下は改善される。一方、水の共存は触媒の永久劣化に影響するが、ゼオライトの結晶化指数を3.3以上とすることで、この劣化の進行を著しく緩慢にことができる（活性の低下に伴いさらに緩慢になる）。つまり、コーク生成による活性劣化の問題は水の共存によって解決され、その水の共存によって生じる永久劣化の問題はゼオライトの結晶化指数を大きくすることによって解決されるので、プロピレン収率を長期に亘って維持できる。水の共存によってコーティング劣化を抑制したとしても、触媒中のゼオライトの結晶化指数が3.3以下の場合には、永久劣化がコーティング劣化速度と同等に進行し、コーク除去後の活性賦活率の低下が著しいので、高活性を維持することはできない。

【0027】

本実施の形態のTPD酸量は、以下の方法で測定されるものである。

昇温脱離スペクトル測定装置の測定セルにサンプルの触媒を入れ、測定セル内をヘリウムガスで置換し、温度を100℃にて安定させた後、セル内を一旦真空処理し、続いてアンモニアガスを供給して圧力を100 Torrとする。その状態で30分間保持し、触媒にアンモニアを吸着させる。その後、セル内を再度、真空として触媒に吸着されていないアンモニアを除去し、キャリアガスをヘリウムに切り替えてセル内を大気圧に戻す。次いで、測定セルを四重極型質量分析計に接続し、セル内の圧力を200 Torrに設定し、セル内を8.33%/分の昇温速度で600℃まで昇温させながら、触媒から脱離していくアンモニアを検出する。脱離の間のセル内の圧力は約200 Torrに保たれるように設定する。

得られた昇温脱離スペクトルをガウス分布に基づく波形分離により分割し、脱離温度が240℃以上にピークトップを持つ波形の面積の総和からアンモニア脱離量を求め、これを触媒中に含有されるゼオライト重量で除した値（単位は $\mu\text{mol/g}$ -ゼオライト）で表す。なお「240℃」は、ピークトップの位置の判断のみに用いる指標であって、240℃以上の部分の面積を求めるという趣旨ではない。ピークトップが240℃以上の波である限り、当該「波形の面積」は、240℃以外の部分も含む全面積を求める。240℃以上にピークトップを持つ波形が複数ある場合は、それぞれの面積の和とする。

【0028】

上述した特定の物性及び組成を有するMFI型ゼオライトの合成方法に特に制限はないが、従来、知られているMFI型ゼオライトの水熱合成方法の各種条件を最適化することにより製造できる。

【0029】

一般に水熱合成法で効率よくMFI型ゼオライトを得る手段としては、適切な有機型剤（structure-directing agent = SDA）として、アンモニウム塩類や尿素化合物類、アミン類、アルコール類等を用いて水熱合成する方法や、水熱合成されたMFIゼオライトを種結晶として、或いは、結晶段階にある種スラリーとして添加して水熱合成する方法がある。また、有機のSDAだけでなく、無機の陽イオンや陰イオンも構造に関わることが知られており、ゼオライト合成は各成分の複合的な働きに依存する。以上述べたような、MFI型ゼオライトの水熱合成方法において、原材料や添加物（SDA）の種類、添加物量、pH、シリカ／アルミナモル比、媒体、陽イオン、陰イオンの存在比などの原料仕込み組成、合成温度、合成時間等の合成条件を適宜、最適化することで、本実施の形態の結晶化指数を示すMFI型ゼオライトが合成される。

【0030】

具体的には、例えば、特開平10-52646号公報に記載されている種スラリーを用いて合成する方法や、WO/064560号公報に記載されている珪酸エステル類をシリカ源にアルコール、テトラプロピルアンモニウム塩の共存下に合成する方法（本実施の形態に用いられるゼオライトの所望シリカアルミナモル比になるように、適宜、アルミニウム源を添加する必要がある）が挙げられる。

【0031】

また、上述した特定の物性及び組成を有するMFIゼオライトであれば、市販されているゼオライトを用いることもでき、そのような市販品としては、例えば、ズードケミーAG社のMFI-27や、ゼオリストインターナショナル社のZD03030（MFI-42）が挙げられる。10

【0032】

本実施の形態のゼオライト含有触媒は、上述した特定の物性及び組成を有するゼオライトを用いて、例えば、以下の通りに成型して製造することができる。

その成型方法は特に限定されず、一般的な方法でよい。具体的には、触媒成分を圧縮成型する方法や、押し出し成型する方法、流動床反応方式に最適なスプレイドライ成型法が挙げられる。また、成型にはバインダーを用いることができる。バインダーとしては、特に制限されず、例えば、シリカ、アルミナ、カオリンを、単独又は混合して使用することができる。これらのバインダーは、市販のものを使用することができる。ゼオライト／バインダーの質量比率は、好ましくは10/90～90/10の範囲であり、より好ましくは20/80～80/20の範囲である。20

【0033】

本実施の形態のゼオライト含有触媒は、周期律表第IB族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有していてもよい。これは、該触媒中のゼオライトがIB族金属を対応する陽イオンの状態で含む、又は該触媒に担持されていることを意味する。ゼオライト含有触媒が周期律表第IB族に属する金属、即ち、銅、銀、金、よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有することは好ましい形態の一つである。より好ましいIB族金属としては、銅、銀が挙げられ、さらに好ましくは銀である。なお、本実施の形態における用語「周期律表」とは、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition David R. Lideら著、CRC Press Inc.発行（1994-1995年）、1-15頁に記載の周期律表を意味する。30

【0034】

ゼオライト含有触媒に含まれるゼオライトのイオン交換サイトの少なくとも一部は、IB族金属カチオン及び／又はプロトンで交換されていることが好ましい。また、IB族金属カチオン及び／又はプロトンで交換された以外のイオン交換サイトは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン及びその他の金属カチオンで交換されていてもよい。

【0035】

ゼオライト含有触媒に、周期律表第IB族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させる方法としては、ゼオライトにIB族金属元素を含有させる方法が挙げられる。例えば、IB族金属を含有していないゼオライト又はゼオライト含有触媒をイオン交換法により処理する方法、より詳細には、液相イオン交換処理法や含浸担持触媒を高温下で処理することで固相イオン交換処理する方法が挙げられる。40

【0036】

イオン交換法によってゼオライト又はゼオライト含有触媒にIB族金属を含有させる場合、IB族金属の塩を使用する必要がある。IB族金属の塩としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩化金が挙げられる。好ましくは硝酸銀、硝酸銅であり、より好ましくは硝酸銀が用いられる。ゼオライト中のIB族金属の含有量は、好ましくは0.1～5質量%であり、より好ましくは0.2～3質量%である。ここで、ゼオライト中のIB族金属の含有量はX線蛍光分析法等により求めることができる。

【0037】

50

ゼオライト含有触媒を炭化水素原料と接触させるのに先立って、ゼオライト含有触媒に前処理工程を実施してもよい。好ましい前処理工程としては、

(A) 550 以上の温度で加熱処理する工程、

(B) 水蒸気の存在下、300 以上の温度で加熱処理する工程、

が挙げられる。これらの前処理を行うと、触媒の劣化抑制や選択性改善の効果がより顕著となる傾向にある。

【0038】

上記(A)の方法の場合、550 以上 1000 以下の温度で、(雰囲気は特に限定されないが)空気又は窒素等の不活性ガス流通条件下で処理することが好ましい。

【0039】

上記(B)の方法の場合、300 以上 900 以下の温度で、(雰囲気は特に限定されないが)空気あるいは窒素等の不活性ガスとスチーム(水蒸気)との混合ガスを流通させ、水蒸気分圧 0.01 気圧以上の条件下で処理することが好ましい。なお、本明細書においては上記(B)工程を、単に「水蒸気処理」と言うこともある。

【0040】

本実施の形態の製造方法においては、反応系中に水が共存しているので、反応系中では加熱された状態で水蒸気処理を受けるのと同じ、またはそれに近い状態になる。そのため、反応に先立った(A) 550 以上の温度で加熱処理及び / 又は (B) 水蒸気処理、いわば前処理を施さずとも、反応に供し、堆積したコークを燃焼除去する再生を行う、すなわち反応 / 再生のサイクルを繰り返すことにより、次第に前処理を施した触媒性能に近づいていく。言い換えると、これらの前処理は本実施の形態の触媒の経時的な選択性向上効果を時間短縮して得る方法と言える。この時、本実施の形態の結晶化指数が 3.3 以上のゼオライトでは、これらの前処理における(さらに、反応 / 再生の繰り返しにおいても)活性低下が小さいことは先に述べた通りである。

【0041】

炭化水素原料は、エチレンを 50 質量 % を超える範囲で含有する。炭化水素原料中のエチレン含有量は、好ましくは 55 質量 % 以上であり、より好ましくは 60 質量 % 以上である。従来技術のように、エチレンの含有量が 50 質量 % 以下であると、炭化水素原料に希釈ガスを混合することが必要になる場合もあり、生産性が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0042】

エチレンを含有する炭化水素原料としては、例えば、エタンの熱分解及び / 又は酸化的脱水素反応、又は、エタノールの脱水反応により得られるものを使用することができる。もちろん、エタノールはバイオマス由来でもよい。

【0043】

炭化水素原料は、アルカン類及び他のオレフィン類等を含むことができる。アルカン類の例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンが挙げられる。また、オレフィン類の例としては、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネンが挙げられる。上記以外にも、シクロペニタン、メチルシクロペニタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類 ; シクロペニテン、メチルシクロペニテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン類 ; 及び / 又はシクロヘキサジエン、ブタジエン、ペンタジエン、シクロペニタジエン等のジエン類やアセチレン、メチルアセチレン等のアセチレン類を含んでいてもよい。さらに、t - ブチルアルコール、メチル - t - ブチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジメチルエーテル、エタノール、メタノール等の含酸素化合物を含んでいてもよい。

【0044】

エチレンを含有する炭化水素原料は、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等を含んでいてもよい。

【0045】

エタンを水蒸気の存在下で熱分解する、所謂、エタンのスチームクラッキング法によつ

10

20

30

40

50

て生成する反応生成物には、エチレンの他に未反応エタン及びアセチレン等の炭化水素と水、水素、二酸化炭素、一酸化炭素等が含まれるが、この反応生成物をそのまま原料として用いることができる。

【0046】

バイオマスエタノールは、植物資源から得られるエタノールであれば、特に制限されるものではない。バイオマスエタノールの具体例としては、サトウキビやトウモロコシ等の発酵により得られるエタノールや、廃材、間伐材、稻藁、農作物等の木質資源から得られるエタノール等が挙げられる。

【0047】

炭化水素原料がゼオライト含有触媒と接触することにより生成した反応生成物（プロピレン含有ガス）から蒸留分離等の方法によりプロピレンを分離し、残りの少なくとも一部を反応器にリサイクルすることもできる。反応生成物からプロピレンを除いた残留物には、エチレンを含む低沸成分及び／又はブテンを含む高沸成分が含まれる。この場合も、リサイクル成分と供給原料との混合原料中のエチレンの含有量は、50質量%を超える濃度である。

【0048】

本実施の形態に用いられる特定の物性及び組成を有するゼオライトを含むゼオライト含有触媒は、反応系中に水が存在する場合にも、永久劣化を起こし難い。従って、近年、新たなプロピレン製造反応の原料として注目されているエタンを水蒸気の存在下で熱分解する、所謂、エタンのスチームクラッキング法によって生成する反応生成物をそのまま用いたり、また、バイオマスエタノール（脱水反応によりエチレンと水が生成）をそのまま用いたりできる点で、工業的に実施する場合に極めて有利である。

【0049】

本実施の形態のプロピレンの製造方法は、50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料を、水を供給しながら、上記特定のゼオライトを含むゼオライト含有触媒と接触転化させる工程を含む。

【0050】

ここで、「接触転化」とは、不均一相の界面で進行する接触反応、すなわち気相及び／又は液相の反応原料を固体の触媒に接触させる反応であって、接触により原料の転化（物質の転換）が起こる反応を示す。エチレンの接触転化の場合、ゼオライト含有触媒を内蔵した反応器にエチレンを含む原料を供給すると、原料が触媒に接触し、原料に含まれるエチレンの少なくとも一部が転化反応してプロピレンが生成する。

【0051】

本実施の形態のプロピレンの製造方法においては、エチレンを含有する炭化水素原料と共に、水を反応器に供給しながら実施する。水の共存は、反応選択性の向上及びコーク生成抑制による触媒の寿命延長に効果があることが知られており、また、炭化水素原料が希釈されて反応系中におけるエチレン分圧を下げる効果もある。オレフィン分圧の低下は、反応平衡によりプロピレンの収率向上に有利となるが、反応系中の水分圧が高いと、ゼオライトの構造破壊による永久劣化を促進するおそれがある。従って、反応器への水の供給量は、反応成績、コーク抑制への効果と、生産性、永久劣化抑制の観点から、炭化水素原料に対して好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30～80質量%である。

【0052】

反応器に水を供給するためには、炭化水素原料の供給路以外に、別途、水の供給路を設けてよいし、水を含有する状態で炭化水素原料を供給してもよい。上述したように、エタンのスチームクラッキング法により得られる反応生成物は原料として水を含有しており、エタノールを原料にする場合には、脱水反応によりエチレンと水が生成するので、別途、水を供給しなくてもよい。

【0053】

エチレンの接触転化反応によるプロピレンの生成は平衡反応であり、その平衡上、エチ

10

20

30

40

50

レン転化率が70%近傍にてプロピレンの最大収率を示す。従って、効率的にプロピレンを得るには、エチレン転化率は45~85%の範囲であることが好ましく、50~80%の範囲であることがより好ましい。ここで、エチレンの転化率は以下の計算式(1)により算出する。

[式(1)]

エチレンの転化率 = (反応器入口の供給流中のエチレン濃度 - 反応器出口の排出流中のエチレン濃度) / 反応器入口の供給流中のエチレン濃度 × 100

【0054】

生成するオレフィンには熱的平衡が存在しており、高プロピレン収率を得る観点から、反応温度は500℃を超える高温が適している。より高温での芳香族化やコーティング劣化加速を抑制する観点から、好ましくは、520~600℃の範囲である。通常、高温反応条件下では反応系に水が共存すると触媒の劣化が加速されるが、ゼオライトの結晶化指数が3.3以上であると高温下でも水の共存による劣化を抑制できるので、高収率を長期に亘って維持することができる。反応圧力は、好ましくは0.1~30気圧の範囲、より好ましくは0.5~10気圧の範囲である。

【0055】

炭化水素原料の供給速度は、ゼオライト含有触媒のゼオライト質量基準の空間速度(WHSV)で、好ましくは0.1~20H⁻¹、より好ましくは0.5~10H⁻¹である。

【0056】

エチレンを含有する炭化水素原料をゼオライト含有触媒と接触させて反応させるための反応器としては、特に制限されず、固定床式、流動床式、移動床式等のいずれの反応器も利用できる。

【0057】

ゼオライト含有触媒をプロピレンの製造反応に用いると、触媒上に次第に炭素質化合物(コーケー)が生成し、触媒活性が低下することがある。プロピレンの製造反応に固定床式反応器を使用している場合には、炭化水素原料の供給を一時的に停止し、ゼオライト含有触媒に蓄積したコーケーを、酸素を含むガスを用いて燃焼させることによってゼオライト含有触媒を再生することができる。また、移動床及び流動床反応器を使用している場合には、反応器からゼオライト含有触媒の一部を連続的又は断続的に抜出し、酸素を含むガスを用いて付着したコーケーを燃焼させることによってゼオライト含有触媒の再生を行うことができる。再生後のゼオライト含有触媒は反応器に戻すことができる。ゼオライト含有触媒の再生は、通常、空気中、又は空気と不活性ガスからなる混合ガス中で、400~700℃の条件下で実施される。

【実施例】

【0058】

以下、本実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本実施の形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例において行われた測定方法は以下の通りである。

【0059】

(1) ゼオライトのシリカ/アルミナ(SiO₂/Al₂O₃)モル比の測定
ゼオライト0.2gを5規定の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液50gに加えた。これをテフロン(登録商標)製内管付きのステンレス製マイクロボンベに移し、マイクロボンベを密閉した。オイルバス中でマイクロボンベを15~70時間保持することにより、ゼオライトを完全に溶解した。得られたゼオライトの溶液をイオン交換水で希釈し、希釈液中の珪素、アルミニウム濃度を以下のプラズマ発光分光分析計(ICP装置)にて測定し、その結果からゼオライトのシリカ/アルミナモル比を計算した。

装置: J O B I N Y V O N (J Y 1 3 8 U L T R A C E) 理学電気社製

測定条件

珪素測定波長 : 251.60 nm

10

20

30

40

50

アルミニウム測定波長 : 396.152 nm
 プラズマパワー : 1.0 kW
 ネブライザーガス : 0.28 L/min
 シースガス : 0.3~0.8 L/min
 クーラントガス : 13 L/min

【0060】

(2) ゼオライトのX線回折の測定

ゼオライト5g(成型体の場合は、含有されるゼオライト量を5gとする。)に、粉碎したルチル型チタニア1gを添加し、電動乳鉢にて30分間らいかいした。得られた粉末サンプルのX線回折を以下の条件で測定した。

装置：MXP-18 マックサイエンス株式会社製

測定条件：

線源 : Cu (K線を用いて測定する。)
 管電圧 : 40.0 KV
 管電流 : 190.0 mA
 データ範囲 : 20~30 deg
 サンプリング間隔 : 0.02 deg
 スキャン速度 : 2.00 deg/min
 発散スリット : 1.00 deg
 散乱スリット : 1.00 deg
 受光スリット : 0.15 mm

得られたX線回折スペクトルから、MFIゼオライトに特徴的なピークである、23.06, 23.22, 23.70, 23.90 degの4本のピーク強度(単位cps)の総和(a)、ルチル型チタニア由来の27.42degのピーク強度(b)を求め、その比(a)/(b)から結晶化指数を算出した。

【0061】

(3) TPD酸量の測定

日本ベル株式会社製全自動昇温脱離スペクトル装置TPD-1-ATWを用いて、以下の方法により測定した。

専用硝子製セルに触媒試料100mgを充填した。(触媒試料が成型体の場合には粉末状にして充填した。)キャリアガスとしてヘリウムを50cc/分にてセルに供給しながら、前処理として、500まで昇温して1Hr処理した後、100に温度設定した。100で安定後、セル内を真空処理(0.01 Torr)した。続いて、セル内にアンモニアガスを供給し、圧力を100Torrとした。その状態で30分間保持し、触媒にアンモニアを吸着させた。その後、セル内を再度、真空処理して、触媒に吸着されていないアンモニアを除去した。キャリアガスをヘリウムに切り替え、セル内は大気圧に戻した。次いで、セル内の圧力が200Torrに保たれるように設定し、8.33/分の昇温速度で600まで昇温させながら、セルと接続されたANELVA株式会社製四重極型質量分析計で脱離してくるアンモニアを検出した。

得られた昇温脱離スペクトルを日本ベル株式会社製波形解析ソフト「WaveAnalysis」を使って、ガウス分布に基づく波形分離により分割した。

波形分離解析の結果、脱離温度240以上にピクトップを持つ波形の面積の総和から、別途求めた検量線を基にアンモニア脱離量を求め、ゼオライト重量当たりに換算した(単位は $\mu\text{mol/g}$ -ゼオライト)。

【0062】

(4) 反応生成物の分析

ガスクロマトグラフィー(GC)による反応生成物の分析は以下の装置及び測定条件を行った。

装置：GC-17A 島津製作所社製

カラム : 米国 SUPRELCO 社製カスタムキャピラリーカラム S P B - 50

1 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、フィルム厚 3.0 μm)
サンプルガス量 : 1 mL (サンプリングラインは 200 ~ 300 に保温)
昇温プログラム : 40 で 12 分間保持し、次いで 5 / 分で 200 まで昇温した後、200 で 22 分間保持した。

スプリット比 : 200 : 1
キャリアガス(窒素)流量 : 120 mL / 分
FID 検出器 : エアー供給圧 50 kPa (約 500 mL / 分)、水素供給圧 60 kPa (約 50 mL / 分)

測定方法 : TCD 検出器と FID 検出器を直列に連結して、水素及び炭素数 1 及び 2 の炭化水素を TCD 検出器で検出し、炭素数 3 以上の炭化水素を FID 検出器で検出した。分析開始 10 分後に、検出の出力を TCD から FID に切り替えた。 10

【0063】

[実施例 1]

[原料ゼオライトの水熱合成]

特 3 号珪酸ソーダ(富士化学(株)製、SiO₂ 25 質量% Na₂O 8 質量%) 9.2 kg に水 9.5 kg と硫酸アルミニウム 1.6 水和物 7.3 kg、及び硫酸(純度 97%) 3.0 kg と、1,3-ジメチル尿素 1.15 kg を水 15.0 kg に溶かした溶液を攪拌しながら加えて均質なゲルを得た。このゲルを 600 リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら 160 で 30 時間水熱合成し、Na 型 ZSM-5 ゼオライトスラリーを得た。このスラリーの濾過、水洗を濾液 pH が 8 以下になるまで繰り返した後、120 で 20 時間乾燥し、その後、550 で 3 時間、空気中で焼成して Na 型 ZSM-5 ゼオライト粉末を得た。 20

特 3 号珪酸ソーダ 9.2 kg に水 24.5 kg と硫酸アルミニウム 1.6 水和物 7.3 kg、及び硫酸(純度 97%) 3.8 kg、そして、上記で得られた Na 型 ZSM-5 ゼオライト粉末 3 kg を加えて、均質なゲルを得た。このゲルを 600 リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら 150 で 10 時間水熱合成し、種スラリーを得た。

次に、特 3 号珪酸ソーダ 9.2 kg に水 24.5 kg と硫酸アルミニウム 1.6 水和物 3.5 kg、及び硫酸(純度 97%) 4.9 kg、そして、上記で得られた種スラリー 16.7 kg を加えて、均質なゲルを得た。このゲルを 600 リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら 160 で 45 時間水熱合成し、結晶化させた。 30

得られたスラリーを遠心濾過しながら、pH が 9 以下になるまで水洗した後、120 で 20 時間乾燥し、その後、550 で 3 時間、空気中で焼成して Na 型 ZSM-5 ゼオライト粉末を得た。更に、この乾燥物を 1 規定硝酸水溶液中に 10 質量% スラリーとして、室温下、3 時間イオン交換した後、遠心濾過しながら、pH が 4.5 以上になるまで水洗した。その後、120 で 20 時間乾燥し、H 型 ZSM-5 ゼオライト粉末を得た。

得られた H 型 ZSM-5 ゼオライト 5 g にルチル型チタニア 1 g を添加し、電動乳鉢にて 30 分間らいかいしたサンプルの X 線回折スペクトルを図 1 に示す。X 線回折の測定結果から、H 型 ZSM-5 ゼオライトの結晶化指数を求めたところ 3.73 であった。また、そのシリカ / アルミナモル比は 4.0 であった。 40

【0064】

[ゼオライト含有触媒の調製]

得られた H 型 ZSM-5 ゼオライトをシリカゾルと混練し、押出し成型した。ゼオライトの含有量は 50 質量% であった。得られた押出し成型触媒を 120 で 6 時間乾燥した後、700 で 2 時間焼成し、直径 2 mm、長さ 3 ~ 5 mm の柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られた成型体触媒を 0.5 N - 硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、120 で 5 時間乾燥させた。

【0065】

[プロピレンの製造]

実施例 1 ~ 4 では、触媒の経年活性とその劣化挙動を比較するため、予め水蒸気処理を施してからプロピレン製造反応に使用し、反応成績を評価した。 50

得られたゼオライト含有成型体触媒 60 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填し、温度 650 、スチーム流量 107 g / hr 、窒素流量 200 NL / hr の条件で 5 時間水蒸気処理を行った。水蒸気処理後の触媒の TPD 酸量を測定した結果、 87 $\mu\text{mol/g}$ - ゼオライトであった。

得られた水蒸気処理触媒 50 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填して、以下の条件にて反応を行なった。

原料供給速度 : エチレン 50.77 NL / hr (標準状態換算流量)

水素 50.45 NL / hr

窒素 27.29 NL / hr

水 31.75 g / hr

10

反応圧力 : 0.14 MPa / G

反応温度 : 550

原料供給開始から 2 時間後の反応生成物を、反応器出口から直接ガスクロマトグラフィー (TCD、FID 検出器) に導入して組成を分析した。

以後適宜、反応生成物の分析を実施しながら、24 時間継続して反応を行なった。

24 時間の反応を行った後、エチレン、水素、水の供給を停止し、窒素ガス 480 NL / hr を供給しながら、触媒層温度を 480 に設定した。その後、空気 24 NL / hr の供給を開始し、触媒上に堆積したコークの燃焼除去 (再生工程) を実施した。スタート時の入口ガス酸素濃度は 1 % であった。反応器出口ガス中の CO, CO₂ 濃度を GC にてモニターしながら、以下の条件にて触媒再生 (堆積コークの燃焼除去) を完了した。

20

(1) 温度 480 酸素濃度 1 % 1 時間

(2) 温度 520 酸素濃度 1 % 3 時間

(3) 温度 550 酸素濃度 1 % 3 時間

(4) 温度 550 酸素濃度 5 % 1 時間

(5) 温度 580 酸素濃度 5 % 2 時間

上記方法にて、24 時間の反応と 10 時間の再生を 1 サイクルとして 4 サイクル繰り返した。試験結果を表 1 及び図 2 に示す。

【0066】

[実施例 2]

実施例 1 で得られたゼオライトを用い、実施例 1 と同様に触媒調製、成型、前処理を行った。得られた水蒸気処理ゼオライト含有触媒の TPD 酸量を測定した結果、 89 $\mu\text{mol/g}$ - ゼオライトであった。

30

得られた水蒸気処理触媒 50 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填し、1、3 回目反応の反応温度を 520 、2 回目反応の反応温度を 580 として 3 サイクル繰り返して試験を行なったこと以外は、実施例 1 と同様に反応評価実験を行なった。試験結果を表 2 に示す。

試験結果から、低温ではオレフィン平衡の制約上、プロピレン収率がやや下がる傾向が見られ、580 では、コーニング劣化の加速挙動が見られた。しかし、580 の高温下でも水の共存による劣化は抑制されていた。

40

【0067】

[実施例 3]

ゼオリストインターナショナル社製の NH₄ 型 MFI 型ゼオライト ZD03030 (シリカ / アルミナモル比 42) をシリカゾルと混練し、押出し成型した。ゼオライトの含有量は 50 質量 % であった。得られた押出し成型触媒を 120 で 6 時間乾燥した後、700 で 2 時間焼成し、直径 2 mm 、長さ 3 ~ 5 mm の柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られた成型体触媒を 0.5 N - 硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、120 で 5 時間乾燥させた。

一方、このゼオライトの結晶化指数は 4.45 であった。X 線回折スペクトルを図 3 に示す。

【0068】

50

[プロピレンの製造]

得られたゼオライト含有成型体触媒 60 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填し、温度 650 °C、スチーム流量 107 g / hr、窒素流量 200 NL / hr の条件で 5 時間水蒸気処理を行った。水蒸気処理後の触媒の TPD 酸量を測定した結果、92 μmol / g - ゼオライトであった。

得られた水蒸気処理触媒 50 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填して、実施例 1 と同様の条件にて反応 / 再生繰り返し試験を 15 サイクル行った。試験結果を図 4 に示す。

【0069】

[実施例 4]

ズードケミー AG 社製の H - MFI 型ゼオライト MFI - 27 (シリカアルミナモル比 27) をシリカゾルと混練し、押出し成型した。ゼオライトの含有量は 50 質量 % であった。得られた押出し成型触媒を 120 °C で 6 時間乾燥した後、700 °C で 2 時間焼成し、直径 2 mm、長さ 3 ~ 5 mm の柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られた成型体触媒を 0.5 N - 硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、120 °C で 5 時間乾燥させた。

一方、このゼオライトの結晶化指数は 3.37 であった。X 線回折スペクトルを図 5 に示す。

【0070】

[プロピレンの製造]

得られたゼオライト含有成型体触媒 60 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填し、温度 650 °C、スチーム流量 107 g / hr、窒素流量 200 NL / hr の条件で 5 時間水蒸気処理を行った。水蒸気処理後の触媒の TPD 酸量を測定した結果、88 μmol / g - ゼオライトであった。得られた水蒸気処理触媒 50 g を内径 21.2 mm

のステンレス製反応管に充填し、実施例 1 と同様の条件にて反応 / 再生繰り返し試験を 10 サイクル行った。試験結果を図 6 に示す。

【0071】

[実施例 5]

実施例 1 で得られたゼオライト含有成型体触媒に、銀交換を施した。ゼオライト含有成型体触媒 50 g を、0.1 N - 硝酸銀水溶液 450 g 中に加え、室温下、2 時間攪拌した。その後、濾過、水洗し、ゼオライト含有成型体触媒を 120 °C で 5 時間乾燥し、銀担持型ゼオライト含有成型体触媒を得た。銀担持量は、蛍光 X 線分析により測定したところ 0.95 質量 % であった。

得られた銀担持型ゼオライト含有成型体触媒 50 g を内径 21.2 mm のステンレス製反応管に充填し、温度 650 °C、スチーム流量 107 g / hr、窒素流量 200 NL / hr の条件で 5 時間水蒸気処理を行った。水蒸気処理後の触媒の TPD 酸量を測定した結果、102 μmol / g - ゼオライトであった。

水蒸気処理された銀担持型ゼオライト含有成型体触媒の充填量を 40 g として反応に用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、反応 / 再生繰り返し試験を 4 サイクル行った。試験結果を表 3 及び図 7 に示す。

【0072】

[比較例 1]

[原料ゼオライトの水熱合成]

珪酸ソーダ水溶液 (富士化学 (株) 製、SiO₂ 26 質量 %、Na₂O 7 質量 %) 8 kg に NaOH 0.05 kg と水 4.0 kg を加えた溶液に、硫酸アルミニウム 1.6 水和物 0.61 kg と、1,3-ジメチル尿素 0.1 kg を水 1.5 kg に溶かした溶液を攪拌しながら加え、5 質量 % の硫酸 1.0 kg を加えて均質なゲルを得た。このゲルを内容積 50 リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら 160 °C で 10 時間水熱合成し、得られたスラリーを冷却して種スラリーを得た。

得られた種スラリー 12.6 kg に、上記で用いた珪酸ソーダ水溶液 5.3 kg と Na

10

20

30

40

50

O H 3 0 g と水 2 . 6 7 k g を加えた。さらに、硫酸アルミニウム 1 6 水和物 0 . 4 1 k g と 1 , 3 - ジメチル尿素 0 . 0 6 k g を水 1 0 k g に溶かした溶液を攪拌しながら加え、5 質量% の硫酸 6 . 6 7 k g を加え、均質なゲルを得た。このゲルを内容積 5 0 リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら 1 5 0 °で 3 0 時間水熱合成し、結晶化させた。

得られたスラリーを遠心濾過しながら、p H が 9 以下になるまで水洗した後、1 2 0 °で 2 0 時間乾燥し、その後、5 5 0 °で 3 時間、空気中で焼成して N a 型 Z S M - 5 ゼオライト粉末を得た。更に、この乾燥物を 1 規定硝酸水溶液中に 1 0 質量% スラリーとして室温下、3 時間イオン交換した後、遠心濾過しながら、p H が 4 . 5 以上になるまで水洗した。その後、1 2 0 °で 2 0 時間乾燥し、H 型 Z S M - 5 ゼオライト粉末を得た。
10

得られた H 型 Z S M - 5 ゼオライト 5 g にルチル型チタニア 1 g を添加し、電動乳鉢にて 3 0 分間らいかいしたサンプルの X 線回折スペクトルを図 8 に示す。X 線回折の測定結果から、得られた H 型 Z S M - 5 ゼオライトの結晶化指数を求めたところ 2 . 8 4 であった。また、そのシリカ / アルミナモル比は 3 3 であった。

【 0 0 7 3 】

[ゼオライト含有触媒の調製]

得られた H 型 Z S M - 5 ゼオライトをシリカゾルと混練し、押出し成型した。ゼオライトの含有量は 5 0 質量% であった。得られた押出し成型触媒を 1 2 0 °で 6 時間乾燥した後、7 0 0 °で 2 時間焼成し、直径 2 mm 、長さ 3 ~ 5 mm の柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られた成型体触媒を 0 . 5 N - 硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、1 2 0 °で 5 時間乾燥させた。得られたゼオライト含有成型体触媒の T P D 酸量を測定した結果、1 0 5 μ m o l / g - ゼオライトであった。
20

【 0 0 7 4 】

[プロピレンの製造]

得られたゼオライト含有成型体触媒 5 0 g を内径 2 1 . 2 mm のステンレス製反応管に充填し、温度 6 5 0 °、スチーム流量 1 0 7 g / h r 、窒素流量 2 0 0 N L / h r の条件で 5 時間水蒸気処理を行った。水蒸気処理後の触媒の T P D 酸量を測定した結果、2 3 μ m o l / g - ゼオライトであった。水蒸気処理されたゼオライト含有成型体触媒 8 g を内径 1 4 . 8 mm のステンレス製反応管に充填し、以下の条件にて反応を行なった。

原料供給速度 : エチレン 4 . 6 4 N L / h r (標準状態換算流量)
30

水素 4 . 5 8 N L / h r

窒素 2 . 4 6 N L / h r

水 2 . 7 8 g / h r

反応圧力 : 0 . 1 4 M P a / G

反応温度 : 5 5 0

反応開始 2 時間及び 6 時間後の反応成績は以下の通りであった。本比較例のように結晶化指数が低いゼオライトを用いた触媒では、経年活性と劣化挙動を実施例 1 ~ 4 と比較するために実施した 6 5 0 °、5 時間の水蒸気処理により、顕著な活性低下が認められ、活性が低く、繰り返し劣化挙動を評価することができなかった。

反応時間 (H r) 2 . 0 6 . 0
40

エチレン転化率 (質量 %) 1 1 . 6 1 0 . 3

【 0 0 7 5 】

次に、上記と同じゼオライト含有成型体触媒 8 g (スチーミング処理無し) を内径 1 4 . 8 mm のステンレス製反応管に充填し、同条件にて反応を行なった。反応は 2 4 時間継続した。その後、エチレン、水素、水の供給を停止し、窒素ガス 1 0 N L / h r を供給しながら、触媒層温度を 4 8 0 °に設定した。その後、空気 0 . 5 N L / h r の供給を開始し、触媒上に堆積したコークの燃焼除去 (再生工程) を実施した。スタート時の入口ガス酸素濃度は 1 % であった。反応器出口ガス中の C O , C O 2 濃度を G C にてモニターしながら、全ガス流量は一定として、窒素、空気の流量を変えながら以下の条件にて触媒再生 (堆積コークの燃焼除去) を完了した。
50

- (1) 温度 480 酸素濃度 1% 1 時間
 (2) 温度 520 酸素濃度 1% 3 時間
 (3) 温度 550 酸素濃度 1% 3 時間
 (4) 温度 550 酸素濃度 5% 1 時間
 (5) 温度 580 酸素濃度 5% 2 時間

上記方法にて、24時間の反応と10時間の再生を1サイクルとして3サイクルを繰り返した。試験結果を表4及び図9に示す。

本比較例から、ゼオライト結晶化指数が3.3未満のゼオライトを含有する触媒を用いると、触媒の劣化が顕著であり、繰り返しの使用に耐えられないことが分かる。

【0076】

10

[実施例6]

[原料ゼオライトの水熱合成]

珪酸エチル130gをエタノール278gに溶解させた液に、硫酸アルミニウム16水和物1.5gを溶解させた10質量%テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液291gを添加した。この混合液をホモジナイザーにて5000rpmで10分間混合攪拌し、均一な透明液を得た。この溶液の350gを1リットルオートクレーブに仕込み、500rpmで攪拌しながら125℃で110時間水熱合成し、結晶化させた。

得られたスラリーを濾過しながら、pHが9以下になるまで水洗した後、120℃で20時間乾燥し、その後、550℃で3時間、空気中で焼成した。更に、この乾燥物を1規定硝酸水溶液中に10質量%スラリーとして室温下、3時間イオン交換した後、濾過水洗した。その後、120℃で10時間乾燥し、H型ZSM-5ゼオライト粉末を得た。

20

得られたH型ZSM-5ゼオライト5gにルチル型チタニア1gを添加し、電動乳鉢にて30分間らいかいしたサンプルのX線回折スペクトルを図10に示す。X線回折の測定結果から、H型ZSM-5ゼオライトの結晶化指数を求めたところ4.37であった。また、そのシリカ/アルミナモル比は290であった。

【0077】

[ゼオライト含有触媒の調製]

得られたH型ZSM-5ゼオライトをシリカゾルと混練し、押出し成型した。ゼオライトの含有量は50質量%であった。得られた押出し成型触媒を120℃で6時間乾燥した後、700℃で2時間焼成し、直径2mm、長さ3~5mmの柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られたゼオライト含有成型体触媒を0.5N-硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、120℃で5時間乾燥させた。得られたゼオライト含有成型体触媒のTPD酸量を測定した結果、77μmol/g-ゼオライトであった。

30

【0078】

[プロピレンの製造]

得られたゼオライト含有成型体触媒8gを内径14.8mmのステンレス製反応管に充填し、以下の条件にて反応を行なった。

原料供給速度 : エチレン 4.64NL/hr (標準状態換算流量)

水素 4.58NL/hr

窒素 2.46NL/hr

水 2.78g/hr

40

反応圧力 : 0.14MPa/G

反応温度 : 550

反応は24時間継続した。その後、エチレン、水素、水の供給を停止し、窒素ガス10NL/hrを供給しながら、触媒層温度を480℃に設定した。その後、空気0.5NL/hrの供給を開始し、触媒上に堆積したコークの燃焼除去(再生工程)を実施した。スタート時の入口ガス酸素濃度は1%であった。反応器出口ガス中のCO, CO₂濃度をGCにてモニターしながら、全ガス流量は一定として、窒素、空気の流量を変えながら以下の条件にて触媒再生(堆積コークの燃焼除去)を完了した。

(1) 温度 480 酸素濃度 1% 1 時間

50

- (2) 温度 520 酸素濃度 1% 3 時間
 (3) 温度 550 酸素濃度 1% 3 時間
 (4) 温度 550 酸素濃度 5% 1 時間
 (5) 温度 580 酸素濃度 5% 2 時間

上記方法にて、24時間の反応と10時間の再生を1サイクルとして3サイクルを繰り返した。測定結果を表5及び図11に示す。

【0079】

[比較例2]

ゼオリストインターナショナル社製のNH₄型MFI型ゼオライトCBV2802(シリカ/アルミナモル比280)をシリカゾルと混練し、押し出し成型した。ゼオライトの含有量は50質量%であった。得られた押し出し成型触媒を120で6時間乾燥した後、700で2時間焼成し、直径2mm、長さ3~5mmの柱状ゼオライト含有成型体触媒を得た。得られた成型体触媒を0.5N-硝酸水溶液中で攪拌しイオン交換した後、水洗し、120で5時間乾燥させた。得られたゼオライト含有成型体触媒のTPD酸量を測定した結果、90μmol/g-ゼオライトであった。

一方、このゼオライトの結晶化指数は、2.90であった。X線回折スペクトルを図12に示す。

得られたゼオライト含有成型体触媒を水蒸気処理(スチーミング)せずに用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、反応/再生繰り返し試験を4サイクル行った。試験結果を表6及び図13に示す。

本比較例と実施例6との比較から、シリカ/アルミナ比が高いゼオライトであっても、結晶化指数が3.3未満のゼオライトでは、触媒の劣化が顕著であり、繰り返しの使用に耐えられないことが分かる。

【0080】

[表1]

サイクル (回)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)
1	2	69.5	26.8
	10	67.8	26.4
	18	62.9	26.0
	24	59.6	25.2
2	2	66.3	25.9
	10	62.2	25.2
	18	58.0	24.6
	24	56.4	23.4
3	2	67.5	25.8
	10	64.4	26.2
	18	61.0	25.5
	24	56.4	24.4
4	2	68.3	26.5
	10	62.9	25.6
	18	61.4	25.6
	24	57.3	24.5

【0081】

【表2】

サイクル (回)	反応温度 (°C)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)
1	520	2	67.3	26.0
		10	64.3	25.4
		18	62.3	24.2
		24	60.1	23.9
2	580	2	66.6	27.7
		10	63.3	27.0
		18	57.7	25.9
		24	53.2	24.6
3	520	2	66.6	25.8
		10	63.9	24.3
		18	62.0	23.8
		24	60.6	23.4

10

【0082】

【表3】

サイクル (回)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)
1	2	79.4	24.7
	10	68.9	26.5
	18	61.0	25.8
	24	54.5	24.1
2	2	74.7	25.9
	10	65.1	26.4
	18	56.3	24.3
	24	49.6	22.4
3	2	71.1	26.6
	10	59.6	25.3
	22	47.7	21.8
	24	46.3	21.3
4	2	69.1	26.6
	10	60.3	25.3
	18	52.2	23.1
	24	47.1	21.6

30

40

【0083】

【表4】

サイクル (回)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)
1	2	89.9	9.7
	10	79.5	20.6
	18	61.6	24.0
	24	40.8	15.4
2	2	75.7	24.2
	10	56.9	21.7
	18	41.2	16.1
	24	32.6	13.0
3	2	62.2	24.6
	10	43.7	18.3
	18	32.5	13.3
	24	22.0	9.0

10

【0084】

【表5】

サイクル (回)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)
1	2	84.6	17.6
	10	80.2	23.2
	18	74.8	26.3
	24	70.0	26.8
2	2	79.1	25.0
	10	73.7	27.0
	18	67.6	26.3
	24	60.0	23.0
3	2	74.0	27.0
	10	65.2	26.0
	18	60.0	22.8
	24	57.0	22.0
4	2	73.3	27.1
	10	66.1	26.1
	18	58.4	22.8
	24	53.2	21.2

20

30

40

【0085】

【表6】

サイクル (回)	反応時間 (Hrs)	エチレン 転化率 (wt%)	プロピレン 収率 (wt%)	
1	2	85.6	20.3	10
	10	73.5	24.0	
	18	65.4	24.2	
	24	57.3	23.2	
2	2	58.6	23.4	20
	10	52.5	21.2	
	18	46.6	19.4	
	24	44.9	18.8	
3	2	49.0	20.9	20
	10	43.7	18.4	
	18	40.1	16.8	
	24	34.8	14.5	
4	2	37.1	15.9	30
	10	35.7	15.6	
	18	33.1	14.0	
	24	32.0	13.6	

【0086】

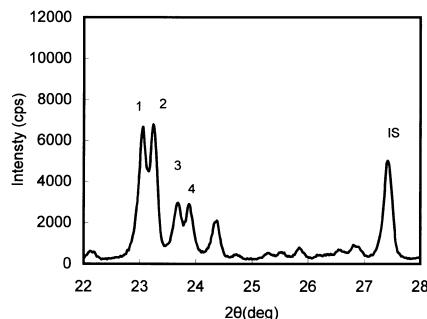
本出願は、2009年3月2日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2009-048369）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

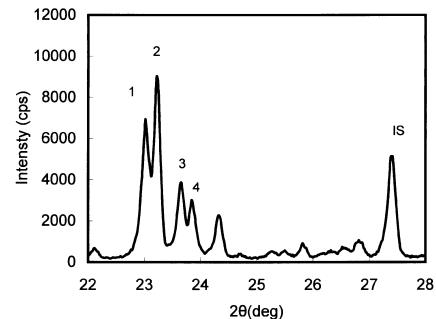
本発明のプロピレンの製造方法により、効率よく、且つ、長期的に安定に、50質量%を超えてエチレンを含有する炭化水素原料から、炭化水素原料に対して10質量%以上の水を供給しながらプロピレンを製造することが可能である。また、プロピレン製造原料の多様性の観点からも工業的に有用な方法である。

【図1】



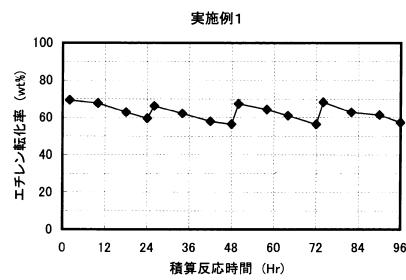
	MFI Zeolite					TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS		
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42		
Intensity (CPS)	6354	6491	2652	2096	4714		3.73

【図3】

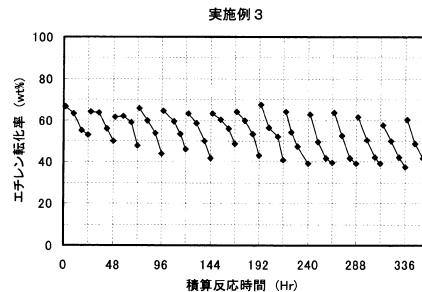


	MFI Zeolite					TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS		
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42		
Intensity (CPS)	6703	8778	3625	2646	4885		4.45

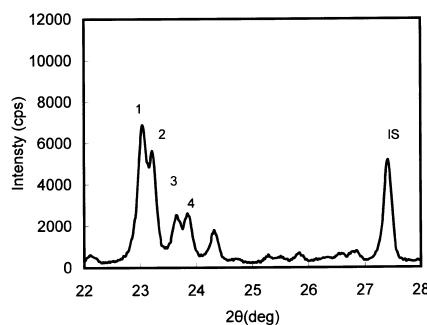
【図2】



【図4】

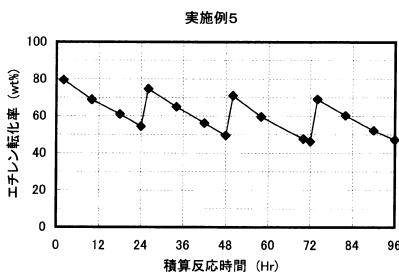


【図5】

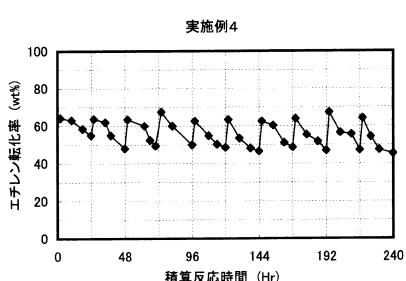


	MFI Zeolite					TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS		
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42		
Intensity (CPS)	6601	5351	2236	2333	4904		3.37

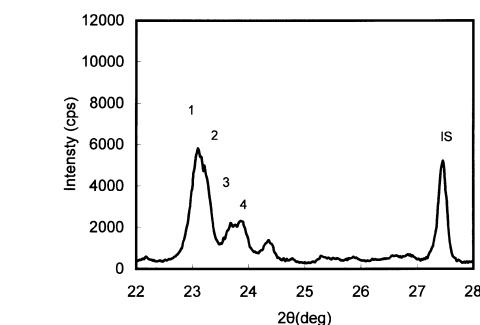
【図7】



【図6】

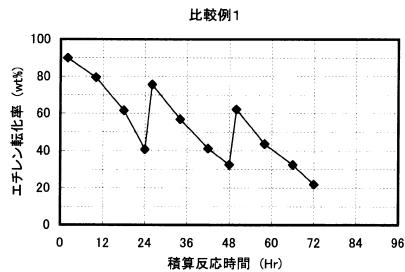


【図8】

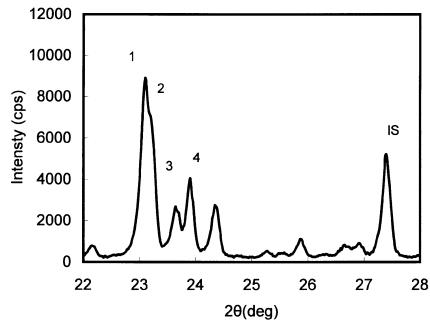


	MFI Zeolite					TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS		
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42		
Intensity (CPS)	5463	4630	1776	1920	4858		2.84

【図9】

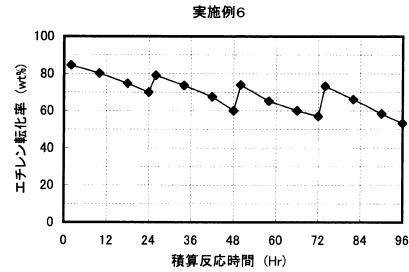


【図10】

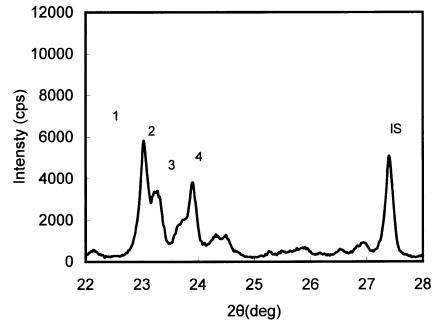


	MFI Zeolite				TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS	
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	
Intensity (CPS)	8595	6740	2370	3753	4905	4.37

【図11】

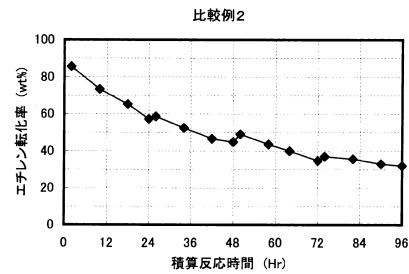


【図12】



	MFI Zeolite				TiO ₂	結晶化指数
Peak No.	1	2	3	4	IS	
2θ (deg)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	
Intensity (CPS)	5571	3176	1781	3518	4840	2.90

【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 宮崎 隆介
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 特開2005-232122 (JP, A)
特開2005-281254 (JP, A)
特開平10-052646 (JP, A)
特開平03-293031 (JP, A)
米国特許第04849194 (US, A)
特開2007-191444 (JP, A)
特表2009-518162 (JP, A)
Na Young Kang, et al., The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method, Microporous and Mesoporous Materials, 2009年 2月 1日, vol.118 no.1-3, p.361-372

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 / 1 2
C 0 7 C 6 / 0 4
C 0 7 C 1 1 / 0 6
B 0 1 J 2 9 / 4 0
B 0 1 J 2 9 / 4 4
C 0 7 B 6 1 / 0 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J Dream III)
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)