(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年3 月22 日 (22.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/032447 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 4/06 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
B01J 29/44 (2006.01) *C10G 11/05* (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/318296

(22) 国際出願日: 2006 年9 月14 日 (14.09.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-270322 2005 年9 月16 日 (16.09.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高松 義和 (TAKAMATSU, Yoshikazu). 野村 晃司 (NOMURA, Kouji).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCTION OF ETHYLENE AND PROPYLENE

(54) 発明の名称: エチレン及びプロピレンを製造する方法

(57) **Abstract:** The invention aims at providing a catalyst for the production of ethylene and propylene from raw hydrocarbon by catalytic conversion which attains efficient, easy and stable production thereof in high yields over a long period. The invention relates to a process for the production of ethylene and propylene which comprises bringing raw hydrocarbon containing at least 20% by mass of olefins of 4 to 12 carbon atoms into contact with a zeolite-containing molded catalyst satisfying the following requirements (1) to (4) in a reactor to conduct catalytic conversion of the olefins: (1) the zeolite is an intermediate-pore-diameter one having pore diameters of 5 to 6.5Å, (2) the zeolite is substantially free from protons, (3) the zeolite contains at least one metal selected from the group consisting of Group IB metals of the periodic table, and (4) the zeolite has a silica/alumina (SiO_2/Al_2O_3) mole ratio of 800 to 2,000.

(57) 要約: 本発明は、炭化水素原料から接触転化によってエチレン及びプロピレンを効率よく簡便な方法で長期間に亘り高収率、且つ安定に製造する触媒の提供を課題とする。本発明は、炭素数４～１２のオレフィンを２０質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内で下記の（１）～（４）の要件を満たすゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該オレフィンの接触転化反応を行ってエチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。（１）該ゼオライトが、5～6.5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである。（２）該ゼオライトが実質的にプロトンを含まない。（３）該ゼオライトが周期律表第ＩＢ族に属する金属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。（４）該ゼオライトのシリカアルミナモル比（SiO_2／Al_2O_3モル比）が８００以上２，０００以下である。

WO 2007/032447 A1

明 細 書

エチレン及びプロピレンを製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素原料から接触転化によってエチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、炭化水素原料から、接触転化によってエチレンおよびプロピレンを製造する方法であって、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内でゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化する方法については、多くの方法が知られており、オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化し、エチレン及びプロピレンを製造する方法についても多くの報告がある。

しかし、オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化し、エチレン及びプロピレンを効率よく、且つ長期間に亘り安定に製造することは、以下の理由により困難であった。

[0003] エチレン及びプロピレンは、ゼオライト触媒の存在下でのオレフィン類の芳香族炭化水素への転化反応の中間体であり、逐次反応により芳香族炭化水素へと転化される。従って、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィン類を含有する炭化水素原料を接触転化し、エチレン及びプロピレンを製造しようとする場合、目的物を高収率で得るには、触媒の活性や反応条件を厳密にコントロールする必要がある。即ち、触媒の活性が高すぎたり、接触時間が長すぎたりすると生成したエチレン及びプロピレンは逐次反応により芳香族炭化水素へと転化されてしまう。逆に、触媒の活性が低すぎたり、接触時間が短すぎたりすると、エチレン及びプロピレンの収率が低下してしまう。

[0004] 一方、オレフィンは反応性が高いため、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィ

ン類を含有する炭化水素原料を接触転化反応を行うと、触媒の表面で炭素質の析出(コーキング)が生じやすい。この為、転化反応を継続的に行っているうちに、コーキングにより触媒が劣化(コーキング劣化)し、触媒活性がすぐに低下してしまう。

コーキング劣化によって触媒活性が低下した触媒は、一般に、酸素含有ガスの存在下に加熱し、コークを燃焼除去せしめることにより、触媒活性を回復させることができる。

しかし、この再生操作を繰り返すと、触媒活性が十分に回復しなくなってしまう。これは、上記の再生操作において、コークの燃焼により水蒸気が生じ、この水蒸気の存在下でゼオライトが加熱されるとき、ゼオライト結晶からゼオライトの活性点であるアルミニウムが脱離することにより、触媒の永久的劣化(再生劣化)が起こることによるものである。

[0005] 上記の通り、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィン類を含有する炭化水素原料の接触転化反応を行うと、特にコーキングが起こり易く、その為再生操作を頻繁に行う必要があるので、再生劣化が非常に起こり易い。

[0006] 特許文献1には、プロトン型ZSM－5ゼオライトを用いて炭素数5以上のパラフィン、オレフィン及び／又はシクロパラフィン(ナフテン)を芳香族炭化水素、エチレン及びプロピレンに転化する方法が開示されている。しかしこの方法においては、芳香族炭化水素は比較的高収率で得られるが、エチレンおよびプロピレンの収率は低い。

特許文献2には、プロトン型ZSM－5ゼオライトを用いて炭素数2～4のオレフィン、パラフィンを芳香族炭化水素、エチレン及びプロピレンに転化する方法が開示されている。しかしこの方法においても、芳香族炭化水素は比較的高収率で得られるが、エチレンおよびプロピレンの収率は低い。

特許文献3および4には、アルミノリン酸塩系モレキュラーシーブを用いて、ブテンをエチレンおよびプロピレンに転換する方法が開示されている。しかしこの方法においても、エチレンおよびプロピレンの収率が低い。

特許文献5には、特定の組成を有する炭素数4以上のパラフィンとオレフィンの混合物よりなる炭化水素原料を、プロトン型ZSM5ゼオライトに接触させることにより、エチレンおよびプロピレンを製造する方法が開示されている。しかしこの方法においては

、転化率が低い為、未反応原料を大量にリサイクルする必要がある。

特許文献6には、リンを含有する特定のプロトン型ZSM5ゼオライトを用いて炭素数3～20の炭化水素をエチレン及びプロピレンに転化する方法が開示されている。しかしこの方法では、オレフィンを原料とした場合に関しては、原料供給1分後の初期性能しか評価されていない。

[0007] 以上の方法に共通する特徴として、プロトン型ゼオライトが用いられている事を挙げる事ができる。プロトン型ゼオライトの場合、一般的に酸強度が強いため、エチレンとプロピレンが逐次的に芳香族炭化水素に転化され易く、エチレン及びプロピレンの収率を向上させることが困難である。その上、オレフィンを含有する炭化水素原料を用いた時、コーキング劣化や再生劣化を起こし易い。

[0008] 特許文献7では、プロトンを含有する従来のゼオライト触媒とは異なるプロトンを含有しないゼオライト触媒、及びこの触媒を用いて炭化水素原料をエチレン及びプロピレンと単環芳香族炭化水素に転化する方法が開示されている。

この方法で用いられる触媒は、再生劣化を起こしにくい点では有効であるが、コーキング劣化に関する問題は解決されていない。従って、オレフィンを多く含有する炭化水素原料を用いた際には、コーキング劣化を起こし易い。

特許文献8では、シリカアルミナモル比が200～5000のIB族金属を含有する非プロトン型中間細孔径ゼオライトを用いて、炭素数4～12のオレフィンをエチレンおよびプロピレンに転化する方法が開示されている。

[0009] 特許文献1:特開昭49－41322号公報

特許文献2:特開昭50－49233号公報

特許文献3:米国特許第4,527,001号公報

特許文献4:米国特許第4,613,721号公報

特許文献5:特開平3－27327号公報

特許文献6:特開平6－73382号公報

特許文献7:国際公開第1996／013331号パンフレット

特許文献8:国際公開第2000／010948号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、炭化水素原料から接触転化によってエチレン及びプロピレンを製造する方法、さらに詳しくは、炭化水素原料から、接触転化によってエチレンおよびプロピレンを製造する方法であって、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内でゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。

[0011] 従来、提案されてきた技術では、先ず、プロトン型ゼオライトを触媒として用いる場合、該触媒は、一般的に酸強度が強いため、エチレンとプロピレンが逐次的に芳香族炭化水素に転化され易く、エチレン及びプロピレンの収率を向上させることが困難である。その上、オレフィンを含有する炭化水素原料を用いた時、コーキング劣化や再生劣化を起こし易いといった問題がある。

[0012] 近年、提案されている非プロトン型ゼオライトを用いる例として、特許文献8が挙げられる。該特許文献8の実施例では、シリカアルミナモル比(SiO_2／Al_2O_3モル比)が300であるゼオライトを中心に報告されており、シリカアルミナモル比3，000での実施例についても記載されている。しかしながら、シリカアルミナモル比300を用いた成型体触媒の実施例では、24時間までの反応成績しか開示されていない。また、シリカアルミナモル比3000での実施例は、ゼオライト粉末を圧縮成型して用いた例のみであり、工業的に実施できる様な成型体触媒化した例は示されていない。また、用いる炭化水素原料中のジオレフィン類濃度のコーキング劣化への影響に関しては一切、触れられていない。

[0013] 本発明者らの検討に依れば、特許文献8に開示されるゼオライト触媒、即ち、(1)5～6．5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトであり、(2)実質的にプロトンを含まず、(3)周期律表第IB族に属する金属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ゼオライト触媒を用いる場合にも、そのシリカアルミナモル比が低いゼオライトではコーキング劣化に対する耐性が工業的に実施する場合には未だ充分ではなく、頻繁な再生が必要であったり、原料炭化水素中に含まれるジオレフィン化合物濃度が高くなると更に劣化が顕著となってしまったりといった問題がある。原料中の

ジオレフィン類の除去には蒸留分離、部分水添等の原料前処理精製が必要となるため、工業的に実施する場合には甚だ不利である。

[0014] 一方、シリカアルミナモル比が高い場合には、成型体触媒のイオン交換による銀担持が甚だ困難となり、工業的に充分な活性を得る為には触媒調製工程での負荷が大きくなってしまうといった問題点がある。

課題を解決するための手段

[0015] このような状況下、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意、検討を重ねた結果、ゼオライト成型体触媒に用いるゼオライトのシリカアルミナ比を特定の範囲とする事で、ゼオライト含有成型体触媒を用いてオレフィン含有炭化水素原料をエチレンおよびプロピレンに転化する方法において問題となる、触媒のコーキング劣化及び再生劣化をともに抑制し、原料炭化水素中にジオレフィン類を含むまま反応に供することができ、触媒調製に多大な負荷を掛けることもなく、結果として、簡便なる手法でエチレン及びプロピレンを長期に亘り、安定に且つ効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 即ち、本発明は下記に記載するとおりの炭化水素原料から接触転化によってエチレン及びプロピレンを製造する方法である。

[1]少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内でゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレン及びプロピレンを製造する方法であって、該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、下記の要件(1)、(2)、(3)及び(4)を満たすことを特徴とするエチレン及びプロピレンの製造方法。

(1)該ゼオライトが、5～6．5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである。

(2)該ゼオライトが実質的にプロトンを含まない。

(3)該ゼオライトが周期律表第IB族に属する金属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。

(4)該ゼオライトのシリカアルミナモル比(SiO_2／Al_2O_3モル比)が800以上2，000以下である。

[2]該炭化水素原料が、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを、該炭化水

素原料の重量に対して50質量%以上含有することを特徴とする、上記[1]～に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[3]該炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物類を、該炭化水素原料の重量に対して2．5質量%以下含有することを特徴とする、上記[1]または[2]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[4]該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、銀とアルカリ金属を担持し、且つ、実質的にプロトンを含まないことを特徴とする、上記[1]～[3]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[5]該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、ZSM－5型ゼオライトよりなる群から選ばれることを特徴とする、上記[1]～[4]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[6]該ゼオライト含有成型体触媒が、該炭化水素原料との接触に先立ち、水蒸気の存在下、500℃以上の温度で加熱処理されていることを特徴とする、上記[1]～[5]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[7]該反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、上記[1]～[6]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[8]該接触転化反応の反応条件が、反応温度：500～580℃、炭化水素原料の分圧：0.05～0．3MPa、重量時間空間速度：2～10hr^{-1}であることを特徴とする、上記[1]～[7]に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明のゼオライト含有成型体触媒、製造方法によれば、オレフィン系炭化水素原料からエチレン及びプロピレンを効率よく安定に製造することができる。本発明の方法において用いられるゼオライト含有成型体触媒は、劣化に対する耐性が極めて高いので、簡便な方法で長期間に亘り高収率、且つ安定に製造することができる。また、原料炭化水素混合物中にジオレフィン化合物類を含んでいたとしても、2．5質量%以内であれば、そのまま反応に供することができる。触媒調製工程において多大な負荷が掛かることがない。これらの特徴は本発明を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

[0018] [図1]本発明の実施例1、2、比較例1、2でのC4オレフィン転化率の経時変化を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0020] 本発明の方法においては、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、エチレンおよびプロピレンを製造するための原料として用いる。

[0021] 本発明の方法において「炭化水素原料」とは、炭素数1～12の炭化水素、例えば炭素数1～12のノルマルパラフィン、イソパラフィン、オレフィン、シクロパラフィン(ナフテン)、側鎖アルキル基を有するシクロパラフィンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種を主に含む原料を表わす。

[0022] 本発明の方法において、上記炭化水素原料は、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを、上記炭化水素原料の重量に対して20質量%以上含有する。

尚、本発明の方法の構成要件である「オレフィン」という用語は、直鎖状、分岐状及び環状オレフィンに加え、シクロパラフィンをも含む用語として用いる。

オレフィンの含有量が20質量%未満では、エチレン及びプロピレンの収量が不充分になってしまうので、本発明の方法において、上記炭化水素原料は、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを、20質量%以上、好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、最も好ましくは50質量%以上含有する。

[0023] また上記の炭化水素原料は、ターシャリーブタノール、メチルターシャリーブチルエーテル、メタノール等の含酸素化合物を不純物として少量含んでいてもよい。

本発明の方法において炭化水素原料には、プロパジエン、ブタジエン、ペンタジエン等のジオレフィン(ジエン)化合物類、メチルアセチレン等のアセチレン化合物類を2．5質量%までならば含むものも使用できる。これらジオレフィン化合物類は、重合性に富んでおり、コーキング劣化の原因となることは良く知られている。通常は、ジエン化合物類は、蒸留分離、部分水添等の処理により極限まで少なくすることが好ましいのは言うまでもないが、かかる前処理は、工業的に実施する場合には甚だ不利で

あると言わざるを得ない。しかしながら、驚くべきことに本発明のゼオライト含有成型体触媒を用いる場合には、上記の様に、ジオレフィン化合物類を含んでいる炭化水素原料でもその濃度が2．5質量％以下であれば、前処理なくそのまま原料として利用可能である。

本発明の方法において使用可能な炭化水素原料として好ましいものの例としては、次のようなものを挙げることができる。

(1)ナフサなどの石油系炭化水素を熱分解して得られる生成物から分離されるC4留分及びC5留分、および該C4留分及びC5留分中のジオレフィンをオレフィンに部分水素化した留分、

(2)上記C4留分からブタジエンおよびイソブテンの一部若しくは全部を分離除去した留分、

(3)上記C5留分からイソプレンおよびシクロペンタジエンの一部若しくは全部を分離除去した留分、

(4)減圧軽油などの石油系炭化水素を流動接触分解(FCC)して得られる生成物から分離されるC4留分およびガソリン留分、および

(5)コーカーから分離されるC4留分およびガソリン留分。

またこれらは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0024] 本発明の方法においては、上記のような炭化水素原料を、反応器内で特定のゼオライト含有成型体触媒と接触させて、上記炭化水素原料に含まれる少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレンおよびプロピレンを含有する反応混合物を得、得られた反応混合物からエチレンおよびプロピレンを分離する。

[0025] 本発明の方法においては、上記のゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトとして、5～6．5Åの細孔径を有する、いわゆる「中間細孔径ゼオライト」を用いる。

「中間細孔径ゼオライト」という用語は、「細孔径の範囲が、A型ゼオライトに代表される小細孔径ゼオライトの細孔径と、モルデナイトやX型やY型ゼオライトに代表される大細孔径ゼオライトの細孔径の中間にあるゼオライト」を意味し、その結晶構造中にいわゆる酸素10員環を有するゼオライトである。

中間細孔径ゼオライトの例としては、ZSM－5、ZSM－8、ZSM－11、ZSM－12、ZSM－21、ZSM－23、ZSM－35、ZSM－38等が挙げられるが、中でもZSM－5、ZSM－11、ZSM－8などのZSM－5型ゼオライトや、ZSM－38が好ましい。

また、P. A. Jacobs and J. A. Martens著“Stud. Surf. Sci. Catal. ”33, P. 167－215（1987、オランダ）に記載の、ZSM－5、ZSM－11に類似のゼオライトを用いることもできる。

これらのうち、ZSM－5が特に好ましい。

[0026] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトとして、実質的にプロトンを含まないゼオライトを用いる。

本発明の方法における「実質的にプロトンを含まない」とは、後述する液相イオン交換／濾液滴定法によって求めた、上記ゼオライト中のプロトン量（酸量）が、上記ゼオライト1グラムあたり0．02ミリモル以下であることを意味する。好ましくは、上記ゼオライト1グラムあたりのプロトン量が、0．01ミリモル以下のゼオライトである。

液相イオン交換／濾液滴定法とは、Intrazeolite Chemistry,「ACS Symp. Ser. 」, 218, P369－382（1983, 米）、日本化学会誌、[3], P. 521－527（1989）等に記載されている方法である。

この方法を用いた本願発明におけるプロトン量の測定は以下の様にして行う。

空気中で焼成したゼオライト含有成型体触媒を、NaCl水溶液を用いてイオン交換処理した後、ゼオライトを濾過により回収すると共に、濾液を得る。回収したゼオライトを純水で洗浄し、得られる洗液を全量回収して、上記の濾液と混合する。得られた混合溶液中のプロトン量を中和滴定により求め、ゼオライト含有成型体触媒中に含まれるゼオライト重量当たりに換算した値をゼオライトのプロトン量とする。

尚、アンモニウムイオン型及び多価金属カチオン型ゼオライト（例えば希土類金属カチオン型ゼオライト）は、加熱処理によりプロトンを生成することが知られている。

従って、上記の方法によるプロトン量の測定に先立って、ゼオライト含有成型体触媒を焼成処理する必要がある。

[0027] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトとして、周期律表第IB族に属する金属（以降「IB族金属」と称する）、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ものを用いる。好ましいIB族金属としては、銅、銀が挙げられ、より好ましくは銀である。

尚、本発明において、「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示すものとする。

上記の「IB族金属を含有する」とは、IB族金属を対応する陽イオンの状態で含むことを意味する。ただし、IB族金属は、上記ゼオライト中に陽イオンの状態で含まれているものに加えて、陽イオン以外の状態で更に含まれていてもよく、例えば酸化物の状態で含まれていてもよい。

[0028] ゼオライトにIB族金属を含有させる方法の例としては、IB族金属を含有していないゼオライトを、公知のイオン交換法により処理する方法にて含有させる。

イオン交換法によってゼオライトに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、塩化金等が挙げられる。

IB族金属陽イオンとしてゼオライト含有成型体触媒に含有されるIB族金属量に厳密な限定はないが、本発明に用いられるゼオライトのシリカアルミナモル比は800～2，000のものであり、且つ、イオン交換担持させるものであるので、交換容量、ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライト含有量から自ずと、IB族金属の含有量は定まるものである。そこで、ゼオライトの交換サイトに対するIB族金属カチオンの交換率で示すと、交換率が低いと活性が十分ではないし、交換率を高くするにはイオン交換調製工程の負荷が大きくなるので、通常は、5%～80%の範囲、好ましくは、25%～75%の範囲、より好ましくは30～70%の範囲である。

なお、ゼオライト中のIB族金属の含有量は、公知の方法、例えばX線蛍光分析法などにより求めることができる。

[0029] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトは、上述の様に実質的にプロトンを含まないゼオライトであるので、IB族金属カチオンで交換された残りのイオン交換サイトは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオンにてイオン交換されている。好ましくはアルカリ金属から選ばれ

る少なくとも1種の金属の陽イオンで交換されている、より好ましくはナトリウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオンにてイオン交換されている。

即ち、本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と、IB族金属の両方を含有するゼオライトであることになる。

ゼオライトにアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させる方法としては、対応する陽イオンの状態でイオン交換担持させる方法を挙げることができる。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属の含有量は金属の種類により異なるが、イオン交換により担持させるものであるので、交換容量、ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライト含有量、IB族金属のイオン交換担持量から自ずと定まるものである。

[0030] 本発明のゼオライト含有成型体触媒を調製する場合、ゼオライトにアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させる方法と、IB族金属を含有させる方法の順序や回数に特に制限はない。ただしいずれの場合に於いても、上記の通り、金属を含有させた後のゼオライトが、実質的にプロトンを含まないようにすることが必要である。

例えば、本発明のゼオライト含有成型体触媒として、銀／ナトリウムカチオン交換型に調製する場合には、ゼオライト含有成型体触媒中にアルカリ成分が存在すると一部の銀が銀カチオンとして担持出来ないため、成型時にはゼオライトはプロトン型に転換しておくことが必要である。従って、プロトン型ゼオライトとして成型されたゼオライト含有成型体触媒を先ず、ナトリウム型に交換（好ましくは、硝酸ナトリウム水溶液を用いる）し、ナトリウム型（非プロトン型）にせしめた後、銀カチオンを交換導入（好ましくは硝酸銀水溶液を用いる）する方法が好ましい。

[0031] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトのシリカアルミナモル比（SiO_2／Al_2O_3モル比）は800以上、2，000以下であることが必須である。

シリカアルミナモル比が800を下回ると、転化反応に伴うコーキングによってゼオラ

イト含有成型体触媒の劣化が速くなり、例えば、本発明を固定床2塔スウィング方式で実施する場合の切り替え頻度が速くなるので、再生頻度も増加する。従って、再生劣化の進行をも加速させてしまう。また、原料炭化水素中にジオレフィン化合物類を含む場合には、コーキング劣化はより顕著になり、切り替え頻度はさらに速くなり、最早、安定な運転の継続に支障を来たしてしまう。これを回避するために、原料中のジオレフィン化合物類を予め処理しておくことが必要となり、工業的に実施する場合は不利である。

一方、シリカアルミナモル比が2，000を超えると触媒調製上の問題が大きい。高シリカアルミナ比ゼオライト含有成型体触媒の触媒活性を維持する為、同等量の銀含有量に調製する為には、ゼオライトのイオン交換率を高める必要がある。しかし、本発明のゼオライト含有成型体触媒をイオン交換によって、非プロトン、IB属金属交換型に調製する際、イオン交換率が高くなるにつれて交換効率が悪化する。

これを回避するには、交換液中の金属濃度を上げる必要がある。ゼオライトのシリカアルミナモル比が2，000を超える場合、アルカリ金属によるイオン交換、IB族金属によるイオン交換がともに進行し難いため、本発明を工業的に実施する場合、触媒調製に長期間、回数が掛かる。また、過剰な薬液量が必要となり、伴って発生する廃液量も過大となるなどの問題があり、甚だ不利である。

本発明のゼオライト含有成型体触媒に含まれるゼオライトのシリカアルミナモル比は、好ましくは900以上、1，800以下、より好ましくは1，000以上、1，600以下である。

ゼオライトのシリカアルミナモル比は、公知の方法、例えばゼオライトをアルカリ水溶液、或いは、フッ酸水溶液に完全に溶解し、得られた溶液をプラズマ発光分光分析法などにより分析し、求めることができる。

[0032] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトとして、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もできる。

その場合、メタロアルミノシリケートまたはメタロシリケート中における上記の元素の

含有量をアルミナのモル数に換算した上で、シリカアルミナモル比を算出する。

[0033] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒は、所望であれば、コーキング劣化の抑制や、エチレンおよびプロピレンの収率の向上を目的として、上記ゼオライト含有触媒に、V、Cr、Mo、W、Mn、Pt、Pd、Fe、Ni、Zn、Ga等のIIb、III、Vb、VIb、VIIb、VIII族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を、更に含有させて用いてもよい。

[0034] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒は、コーキング劣化に対する耐性をより向上させる目的で、該炭化水素原料との接触に先立ち、上記、ゼオライト含有成型体触媒を水蒸気の存在下、500℃以上の温度で加熱処理することができる。加熱処理は、500℃以上、900℃以下の温度で、水蒸気分圧0．01気圧以上の条件で行うことが好ましい。

本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒は、長期間転化反応に用いるとコーキング劣化を起こす場合があるが、その場合には、通常空気中又は酸素と不活性ガスよりなる混合ガス中、400～700℃の温度で触媒上のコークを燃焼除去することにより、コーキング劣化を起こした触媒を再生させることができる（以降この処理を「再生処理」と呼ぶ）。

[0035] 本発明の方法におけるゼオライト含有成型体触媒は、通常は、アルミナ、シリカ、シリカ／アルミナ、ジルコニア、チタニア、ケイソウ土、粘土等の多孔性耐火性無機酸化物をバインダーまたは成型用希釈剤（マトリックス）として上記のゼオライトに混合して得られる混合物を成型し、得られた成形体をゼオライト含有成型体触媒として用いる。

マトリックスまたはバインダーを用いる場合、それらの含有量は、ゼオライトとマトリックスまたはバインダーの重量の合計に対して、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～50質量%の範囲である。

[0036] 本発明の方法においては、以上のようなゼオライト含有成型体触媒を、反応器内に充填して、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行う。炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応は、原料炭化水素中の炭素数4～12のオレフィンが高選択率でエチレンおよびプロピレンに転化され、原料炭化水素中に共存す

るパラフィンが実質的に反応しない、以下に示すような条件で行うことが好ましい。反応温度は、好ましくは400～600℃、より好ましくは500～580℃である。炭化水素原料の分圧は低いほうが望ましく、通常0．01～1MPa、好ましくは0．05～0．3MPaである。ゼオライト含有成型体触媒の重量に対する炭化水素原料の重量時間空間速度WHSVは、1～100hr^{-1}、好ましくは2～10hr^{-1}の範囲であることがより好ましい。炭化水素原料とゼオライト含有触媒との接触時間は、好ましくは5秒以下、より好ましくは1秒以下である。

[0037] また、上記炭化水素原料は希釈ガスとの混合物であってもよい。希釈ガスとしては、水素、メタン、水蒸気、窒素などの不活性ガスなどを用いることができるが、好ましくは水素希釈は行わない。即ち、水素は触媒のコーキング劣化を抑制するために使用されるが、同時に生成プロピレン等の水素化反応が起こり、プロピレン純度(プロピレン／(プロピレン＋プロパン))を低下させる悪影響がある。本発明の方法においては、水素の希釈をしなくても触媒のコーキング劣化は小さく、安定な運転が可能であるので、水素希釈を行わないほうが好ましい。

[0038] 上記のパラフィンが実質的に反応しない条件で転化反応を行うと、炭化水素原料中のオレフィンの転化反応が選択的に促進され、パラフィンの転化反応は抑制される結果、パラフィンの転化反応によるメタン、エタン、プロパン等の副生が抑制され、反応混合物からのエチレンおよびプロピレンの分離・精製が容易になる。

[0039] 本発明の方法において、炭化水素原料をゼオライト含有成型体触媒と接触させるための反応器は、固定床式、移動床式、流動床式あるいは気流搬送式のいずれの反応器も利用できる。

[0040] 本発明の方法において用いられるゼオライト含有成型体触媒は、コーキングによる劣化を起こしにくいため、固定床反応器を用いても、長期間にわたりエチレンおよびプロピレンを安定して製造することが可能となる。

[0041] また、パラフィンの転化反応は大きな吸熱反応であり、オレフィンの転化反応は、反応条件により異なるが、微吸熱反応または発熱反応である。そのため、上記のパラフィンが実質的に反応しない条件下で、炭化水素原料中のオレフィンを選択的に反応させる場合、反応熱を供給する必要がなく、そのため構造が簡単な1段断熱式の固

定床反応器を用いることもできる。

実施例

[0042] 以下、実施例及び比較例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら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。

[0043] (1)液相イオン交換／濾液滴定法によるプロトン量の測定

乳鉢でらいかいし、空気中400～600℃の温度で焼成したゼオライト含有成型体触媒2．5gを、3．4モル／リットルのNaCl水溶液25ml中で氷冷下10分間イオン交換を行う。得られる混合物を濾過した後、50mlの純水でゼオライトを洗浄し、洗浄に用いた水を含む濾液を全量回収する。この濾液(洗浄に用いた水を含む)を0．1NのNaOH水溶液により中和滴定し、中和点からプロトン量を求め、これをゼオライト含有成型体触媒中のゼオライト含有量から、ゼオライト重量基準として換算する。

[0044] (2)ゼオライトのシリカアルミナ比の測定

ゼオライト0．2gを5NのNaOH水溶液50gに加える。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する。オイルバス中で15～70時間保持することにより、ゼオライトを完全に溶解せしめる。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する。

ICP装置及び、測定条件

装置:JOBIN YVON(JY138 ULTRACE)理学電気社製

測定条件

珪素測定波長 ： 251．60nm

アルミニウム測定波長： 396．152nm

プラズマパワー ： 1．0kw

ネブライザーガス ： 0．28L／min

シースガス ： 0．3～0．8L／min

クーラントガス ： 13L／min

[0045] (3)反応転化率、収率

転化率(ブテン基準のオレフィン転化率)は次式によって算出する。

転化率=(原料中の炭素数4～8のオレフィン濃度－生成物中のブテン濃度)／原料中の炭素数4～8のオレフィン濃度

エチレン、プロピレン収率は、生成物中のエチレン、プロピレン濃度(質量%)で示す。

[0046] [実施例1]

シリカアルミナモル比が1，220(該ゼオライト含有成型体触媒を完全溶解させてICP法で測定して求めた。)であるZSM5型ゼオライトを含有した成型体触媒(SiO_2バインダー30質量%含有、1．6mmφ＊5～10mmL)のH交換型を、1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc／g－ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行い、Na交換型ZSM－5／SiO_2成型体触媒を調製した。これを、0．0017N硝酸銀水溶液(10cc／g－ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで濾過、水洗、乾燥して触媒Aを調製した。

蛍光X線分析で測定される触媒AのAg量は0．095質量%であった。即ち、ゼオライト交換サイト(アルミニウム量)に対する銀カチオンの占有率(イオン交換率)は、46．2%であった。

[0047] 触媒Aを内径27．2mmφのハステロイC製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量218g／hr、窒素流量220NL／hrの条件で5時間スチーミングを行った。

スチーミング処理後の触媒Aのプロトン量を前述の方法に従って、液相イオン交換／濾液滴定法により求めたところ0．0014mmol／g－ゼオライトであった。

スチーミング処理後の触媒A60gを、内径27．2mmφのハステロイC製反応器に充填した。

表1に示すC4ラフィネート－2(ナフサをスチームクラッキングして得られるC4留分から、ブタジエン及びイソブテンを抽出して得られる)のNo．1を原料とし、反応温度550℃、C4ラフィネート－2の供給量 450g／hr(WHSV＝7．50hr^{-1})、0．1MPaGの条件で反応を行った。

原料供給開始から所定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。

尚、ガスクロマトグラフによる分析は以下の条件で行った。

(ガスクロマトグラフ分析条件)

装置: 島津製作所社製GC－17A

カラム:米国SUPELCO社製カスタムキャピラリーカラム SPB－1(内径 0. 25mm、長さ 60m、フィルム厚 3. 0μm)

サンプルガス量: 1ml(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℃まで昇湿した後、200℃で22分間保持する。

スプリット比: 200:1

キャリアーガス(窒素)流量:120ml／分

FID検出器:エアー供給圧 50kPa(約500ml／分)、水素供給圧 60kPa(約50ml／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検出器で検出する。分析開始10分後に、検出の出力をTCDからFIDに切り替える。

適宜、反応生成物の分析を実施しながら、48時間継続して反応を行なった。結果を表2、図1に示す。

[0048] 尚、本実施例での反応開始2時間後と48時間後でのプロピレン収率差〔PY収率(2時間)－PY収率(48時間)〕は、僅か2%に抑制されていた。

本実施例及び、比較例1から、ゼオライト含有成型体触媒のゼオライトのシリカアルミナ比が400では、2日間の運転継続でのコーキング劣化によりPY収率低下が大きいのに対して、シリカアルミナ比が1, 220のゼオライトを用いると、2日間運転継続でのプロピレン収率の低下を僅か2%に抑制できることが分る。即ち、本発明を簡便な固定床反応器2塔スウィング方式にて工業的に実施する場合に、本発明の触媒では2日サイクルでも切り替え時の成績変動が小さい(運転管理上の許容レベル)ので、2日サイクル運転が可能であることを示唆するものである。

[0049] [実施例2]

反応器供給原料としてC4ラフィネート－2 No. 2を用いた他は、実施例1と同様の反応実験を行なった。C4ラフィネート－2 No. 2は、ジオレフィン化合物類(メチルアセチレン、プロパジエン、ブタジエン)を2. 25質量%含むものである。

反応結果を表2、図1に示す。

反応開始2時間後と48時間後でのプロピレン収率差は、2. 56%であった。

本実施例、及び比較例2から、ジオレフィン化合物類濃度が2. 25質量%である様な原料を用いる場合でも、本発明のゼオライト含有成型体触媒を用いれば、劣化に悪影響を及ぼさず、2日間の運転継続が問題無く実施可能であることが分る。

[0050] [比較例1]

シリカアルミナモル比が410(該ゼオライト含有成型体触媒を完全溶解させてICP法で測定して求めた。)であるZSM5型ゼオライトを含有した成型体触媒(SiO_2バインダー30質量%含有、1. 6mmφ＊5～10mmL)のH交換型を、1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc／g－ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行い、Na交換型ZSM－5／SiO_2成型体触媒を調製した。これを、0. 00145N硝酸銀水溶液(10cc／g－ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで濾過、水洗、乾燥して触媒Bを調製した。

蛍光X線分析で測定される触媒BのAg量は0. 094質量%であった。即ち、ゼオライト交換サイト(アルミニウム量)に対する銀カチオンの占有率(イオン交換率)は、15. 3%であった。

[0051] 触媒Bを内径27. 2mmφのハステロイC製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量218g／hr、窒素流量220NL／hrの条件で5時間スチーミングを行った。

スチーミング処理後の触媒Bのプロトン量を実施例1と同様の方法にて求めたところ0. 0016mmol／g－ゼオライトであった。

スチーミング処理後の触媒Bを用いたほかは、実施例1と同様に反応評価実験を行なった。結果を表3、図1に示す。尚、本比較例での反応開始2時間後と48時間後でのプロピレン収率差は、4. 6%とやや大きいものであった。

[0052] [比較例2]

反応器供給原料としてC4ラフィネート－2 No. 2を用いた他は、比較例1と同様の反応実験を行なった。結果を表3、図1に示す。

尚、本比較例での反応開始2時間後と48時間後でのプロピレン収率差は8％であり、プロピレン収率の低下が顕著に現れた。

[0053] [実施例3]

シリカアルミナモル比が1，840（該ゼオライト含有成型体触媒を完全溶解させてICP法で測定して求めた。）であるZSM5型ゼオライトを含有した成型体触媒（SiO_2バインダー30質量％含有、1．6mmφ＊5～10mmL）のH交換型を、1N硝酸ナトリウム水溶液（10cc／g－ゼオライト成型体）中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行い、Na交換型ZSM－5／SiO_2成型体触媒を調製した。これを、0．0026N硝酸銀水溶液（10cc／g－ゼオライト成型体）中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで濾過、水洗、乾燥して触媒Cを調製した。

同様にして、シリカアルミナモル比が850であるZSM5型ゼオライトを含有した成型体触媒（SiO_2バインダー30質量％含有、1．6mmφ＊5～10mmL）のH交換型をNa交換、次いでAg交換し、濾過、水洗、乾燥して触媒Dを調製した。

但し、硝酸銀水溶液濃度は、0．0016Nとした。

蛍光X線分析で測定される触媒CのAg量は0．094質量％、触媒DのAg量は0．093質量％であった。即ち、ゼオライト交換サイト（アルミニウム量）に対する銀カチオンの占有率（イオン交換率）は、触媒Cが69％、触媒Dは31．5％に相当するものであった。

[0054] 得られた触媒C及びDは、実施例1と同様に、内径27．2mmφのハステロイC製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量218g／hr、窒素流量220NL／hrの条件で5時間スチーミングを行った。

スチーミング処理後の触媒Cのプロトン量は、0．0014mmol／g－ゼオライトであった。又、触媒Dのプロトン量は、0．0015mmol／g－ゼオライトであった。

スチーミング処理後の触媒C及び触媒Dを用いたほかは、実施例1、2と同様に反

応評価実験を行なった。結果を表4に示す。

[0055] [比較例3]

シリカアルミナモル比がそれぞれ、2，300、3，000（該ゼオライト含有成型体触媒を完全溶解させてICP法で測定して求めた。）であるZSM5型ゼオライトを含有した成型体触媒（SiO_2バインダー30質量%含有、1．6mmφ＊5～10mmL）のH交換型を、1N硝酸ナトリウム水溶液（10cc／g－ゼオライト成型体）中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行い、Na交換型ZSM－5／SiO_2成型体触媒を調製した。これを、0．01N硝酸銀水溶液（10cc／g－ゼオライト成型体）中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで濾過、水洗、乾燥して触媒E（シリカアルミナ比2200）触媒Fを調製した。

蛍光X線分析で測定される触媒EのAg量は0．084質量%、触媒FのAg量は0．044質量%であった。即ち、ゼオライト交換サイト（アルミニウム量）に対する銀カチオンの占有率（イオン交換率）で示すと、触媒Eは77%、触媒Fは53%に相当する。

[0056] 得られた触媒E及びFは、実施例1と同様に、内径27．2mmφのハステロイC製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量218g／hr、窒素流量220NL／hrの条件で5時間スチーミングを行った。

スチーミング処理後の触媒E、触媒Fのプロトン量は、0．0014mmol／g－ゼオライトであった。

スチーミング処理後の触媒E及び触媒Fを用いたほかは、実施例1と同様に反応評価実験を行なった。

[0057] 触媒Eでは2HrのC4オレフィン転化率が60．4%、プロピレン収率が20．7%であり、48Hr後のC4オレフィン転化率が47．8%、プロピレン収率が16．4%となった。触媒Eでは、銀イオン交換処理液濃度を高くしたが、所望の銀交換担持量に至っておらず、初期活性は低いものとなり、また、48時間での活性低下も大きいものであった。

一方の触媒Fでは、2時間でのC4オレフィン転化率は32%と著しく低かった為に、反応の継続を中止した。触媒Fでは、ゼオライト交換サイトに対する銀カチオンの占有率が100%となったとしても、銀含有量は0．083質量%にしか至らず、そもそもの

活性が低い事は容易に推定できるが、銀イオン交換処理液濃度を高くしたが、所望の銀交換担持量の半分にも至っておらず、活性は著しく低いものとなった。

本比較例から、シリカアルミナ比が2000を超える様なゼオライトを含有するゼオライト含有成型体触媒では、その調製工程に於いて、銀交換処理液濃度を高くしたにもかかわらず、イオン交換効率が低下する為に、充分に銀交換担持せしめる事ができないことが判る。かかる触媒を反応に供したとしても、充分な活性が得られないことは明らかである。

[0058] [表1]

成分	Ｃ４ラフィネート－２	
	Ｎｏ．１	Ｎｏ．２
メチルアセチレン	0.01	0.02
プロパジエン	0.10	0.12
プロピレン	0.06	0.06
プロパン	0.05	0.05
ブタジエン	1.14	2.12
ブテン	76.92	76.46
ブタン	21.02	20.57
ペンテン	0.25	0.22
ペンタン	0.23	0.20
ベンゼン	0.00	0.00
Ｃ６非芳香族炭化水素	0.01	0.01
トルエン	0.02	0.02
Ｃ７非芳香族炭化水素	0.17	0.15
Ｃ８芳香族炭化水素	0.00	0.00
Ｃ８非芳香族炭化水素	0.02	0.01
Ｃ９＋炭化水素	0.01	0.01
合計	100.00	100.00
ジオレフィン化合物類	1.26	2.25

[0059] [表2]

実施例1	シリカアルミナモル比	1220				
	銀含有量（wt%）	0.095				
触媒A	反応原料	No. 1				
	反応時間	2	14	26	38	48
	C4オレフィン転化率（wt%）	67.45	65.51	62.89	61.28	59.81
	エチレン収率 （wt%）	4.58	4.03	3.59	3.30	3.02
	プロピレン収率（wt%）	22.34	22.00	21.30	20.74	20.34
実施例2	シリカアルミナモル比	1220				
	銀含有量（wt%）	0.095				
触媒A	反応原料	No. 2				
	反応時間	2	14	26	38	48
	C4オレフィン転化率（wt%）	67.70	65.73	62.37	60.87	58.52
	エチレン収率 （wt%）	4.49	4.13	3.45	3.23	2.81
	プロピレン収率（wt%）	22.48	22.03	21.20	20.61	19.92

[0060] [表3]

比較例1	シリカアルミナモル比	410				
	銀含有量（wt%）	0.094				
触媒B	反応原料	No. 1				
	反応時間	2	14	26	38	48
	C4オレフィン転化率（wt%）	66.63	63.22	60.00	55.82	52.91
	エチレン収率 （wt%）	4.17	3.55	3.02	2.43	2.08
	プロピレン収率（wt%）	22.42	21.53	20.54	19.02	17.81
比較例2	シリカアルミナモル比	410				
	銀含有量（wt%）	0.094				
触媒B	反応原料	No. 2				
	反応時間	2	14	26	38	48
	C4オレフィン転化率（wt%）	66.50	60.55	56.01	49.33	45.83
	エチレン収率 （wt%）	4.14	3.11	2.46	1.72	1.44
	プロピレン収率（wt%）	22.38	20.72	19.09	16.14	14.32

[0061] [表4]

実施例3 触媒C	シリカアルミナモル比	1840			
	銀含有量 (wt%)	0.094			
	反応原料	No. 1		No. 2	
	反応時間	2	48	2	48
	C4オレフィン転化率 (wt%)	66.76	59.11	67.24	59.08
	エチレン収率 (wt%)	4.19	2.89	4.52	2.90
	プロピレン収率 (wt%)	22.44	20.24	22.37	19.94
実施例3 触媒D	シリカアルミナモル比	850			
	銀含有量 (wt%)	0.093			
	反応原料	No. 1		No. 2	
	反応時間	2	48	2	48
	C4オレフィン転化率 (wt%)	67.68	59.31	67.19	58.79
	エチレン収率 (wt%)	4.63	3.01	4.54	2.95
	プロピレン収率 (wt%)	22.36	20.13	22.28	19.86

[0062] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年9月16日出願の日本特許出願(特願2005－270322)、2005年12月14日出願の日本特許出願(特願2005－360230)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

[0063] 炭化水素原料から接触転化によってエチレン及びプロピレンを製造する方法であって、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内でゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレン及びプロピレンを製造する方法に本発明のゼオライト含有成型体触媒を用いれば、エチレン及びプロピレンを効率よく安定に製造することができる。なぜならば、本発明の方法において用いられるゼオライト含有成型体触媒は、劣化に対する耐性が極めて高いので、簡

便な方法で長期間に亘り高収率、且つ安定に製造することができる。また、原料炭化水素混合物中にジオレフィン化合物類を含んでいたとしても、２．５質量％以内であれば、そのまま反応に供することができる。触媒調製工程において多大な負荷が掛かることがない。これらの特徴は本発明を工業的に実施する上で極めて有用である。

請求の範囲

[1] 少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを20質量%以上含有する炭化水素原料を、反応器内でゼオライト含有成型体触媒と接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、エチレン及びプロピレンを製造する方法であって、該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、下記の要件(1)、(2)、(3)及び(4)を満たすことを特徴とするエチレン及びプロピレンの製造方法。

(1)該ゼオライトが、5～6．5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである。

(2)該ゼオライトが実質的にプロトンを含まない。

(3)該ゼオライトが周期律表第IB族に属する金属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。

(4)該ゼオライトのシリカアルミナモル比(SiO_2／Al_2O_3モル比)が800以上2，000以下である。

[2] 該炭化水素原料が、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを、該炭化水素原料の重量に対して50質量%以上含有することを特徴とする、請求項1に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[3] 該炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物類を、該炭化水素原料の重量に対して2．5質量%以下含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[4] 該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、銀とアルカリ金属を担持し、且つ、実質的にプロトンを含まないことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[5] 該ゼオライト含有成型体触媒中のゼオライトが、ZSM－5型ゼオライトよりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

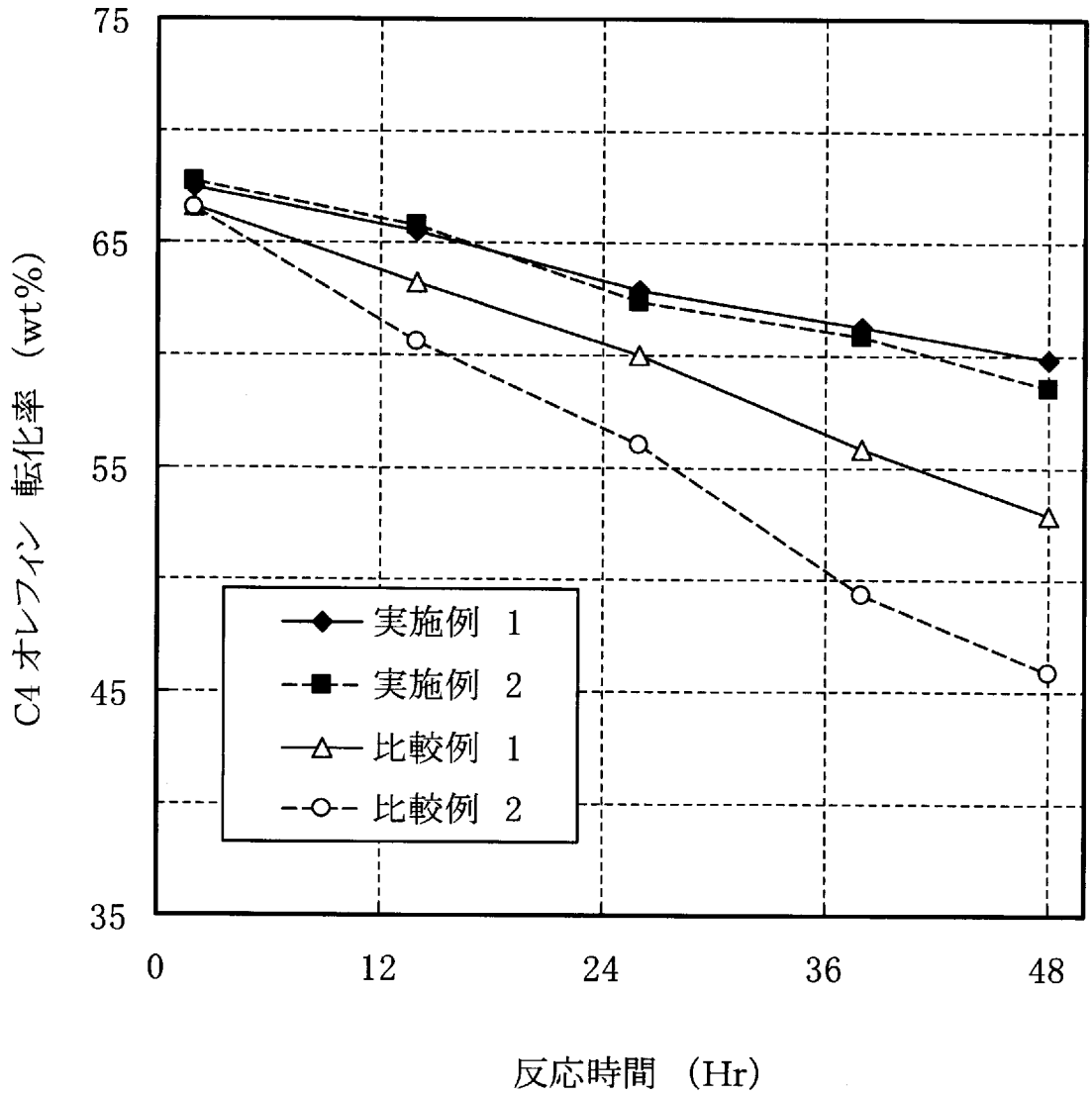
[6] 該ゼオライト含有成型体触媒が、該炭化水素原料との接触に先立ち、水蒸気の存在下、500℃以上の温度で加熱処理されていることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[7] 該反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、請求項1～6のいずれ

かに記載の方法。

[8] 該接触転化反応の反応条件が、反応温度：500～580℃、炭化水素原料の分圧：0.05～0．3MPa、重量時間空間速度：2～10hr^{-1}であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載のエチレン及びプロピレンの製造方法。

[図1]


75
65
55
45
35
0
12
24
36
48
C4 オレフィン 転化率 (wt%)
反応時間 (Hr)
実施例 1
実施例 2
比較例 1
比較例 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/318296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C4/06(2006.01)i, *B01J29/44*(2006.01)i, *C07C11/04*(2006.01)i, *C07C11/06*(2006.01)i, *C10G11/05*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C4/06, B01J29/44, C07C11/04, C07C11/06, C10G11/05, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/10948 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 March, 2000 (02.03.00), Claims; page 46, 2nd line from the bottom to page 63, the last line & US 6307117 B1 & GB 2345294 A	1-8
A	WO 2004/72002 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims (Family: none)	1-8
A	WO 96/13331 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 May, 1996 (09.05.96), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 November, 2006 (10.11.06)	21 November, 2006 (21.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/318296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2006/9099 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 26 January, 2006 (26.01.06), Claims; Par. Nos. [0017], [0066] to [0080] (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１８２９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C4/06(2006.01)i, B01J29/44(2006.01)i, C07C11/04(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C10G11/05(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C4/06, B01J29/44, C07C11/04, C07C11/06, C10G11/05, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	WO 00/10948 A1（旭化成工業株式会社）2000.03.02, 特許請求の範囲、第46頁下から2行～第63頁最下行 & US 6307117 B1 & GB 2345294 A	1-8
A	WO 2004/72002 A1（三井化学株式会社）2004.08.26, 特許請求の範囲　（ファミリーなし）	1-8
A	WO 96/13331 A1（旭化成工業株式会社）1996.05.09, 特許請求の範囲　（ファミリーなし）	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １０．１１．２００６	国際調査報告の発送日 ２１．１１．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３５５４ 品川　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P,A	WO 2006/9099 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2006.01.26, 特許請求の範囲、段落［0017］、［0066］～［0080］　（ファミリーなし）	1-8