

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6001546号
(P6001546)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

| (51) Int. Cl. | | F I | |
|-------------------|------------------|------------|-------|
| BO1J 29/48 | (2006.01) | BO1J 29/48 | Z |
| BO1J 29/46 | (2006.01) | BO1J 29/46 | Z |
| BO1J 23/83 | (2006.01) | BO1J 23/83 | M |
| BO1J 37/04 | (2006.01) | BO1J 37/04 | 1 O 2 |
| BO1J 37/08 | (2006.01) | BO1J 37/08 | |

請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2013-537026 (P2013-537026) | (73) 特許権者 | 502132128 |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年10月25日(2011.10.25) | | サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレーション |
| (65) 公表番号 | 特表2014-508632 (P2014-508632A) | | サウディアラビア王国 11422 リヤ ド ビーオー ボックス 5101 |
| (43) 公表日 | 平成26年4月10日(2014.4.10) | (74) 代理人 | 100073184 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2011/005375 | | 弁理士 柳田 征史 |
| (87) 国際公開番号 | W02012/059191 | (74) 代理人 | 100090468 |
| (87) 国際公開日 | 平成24年5月10日(2012.5.10) | | 弁理士 佐久間 剛 |
| 審査請求日 | 平成26年9月9日(2014.9.9) | (72) 発明者 | マメドヴ, アガディン ケーエイチ |
| (31) 優先権主張番号 | 10014193.6 | | アメリカ合衆国 テキサス州 77478 シュガー ランド インダストリアル ブルヴァード 1600 ケアオブ サビ ック テクノロジー センター |
| (32) 優先日 | 平成22年11月2日(2010.11.2) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ZSM-5系触媒を使用した軽質オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンおよびプロピレンの混合物である低級オレフィンを製造するプロセスであって、

M₁が1種類以上の塩基性種であり、M₂が少なくとも0.5質量%の、CrまたはFeから選択された1種類以上の酸化還元元素であり、

Pがリンである、

M₁-M₂-P/ZSM-5

を含む触媒組成物を、オキシジェネートを含む供給流と接触させることによって、前記低級オレフィンを生成する、オレフィン合成工程を有してなり、

前記塩基性種が、アルカリ土類金属、希土類元素、および両性酸化物または両性水酸化物を形成する元素からなる群より選択される、プロセス。

【請求項2】

前記塩基性種が、Mg、Ca、Sr、LaおよびZrからなる群より選択される元素、またはMnの両性酸化物または両性水酸化物である、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】

結合剤をさらに含む、請求項1または2記載のプロセス。

【請求項4】

前記塩基性種がMgであり、かつ前記酸化還元元素がCrである、請求項1から3いず

10

20

れか 1 項記載のプロセス。

【請求項 5】

前記オキシジェネートが、ジメチルエーテル (DME)、ジエチルエーテル、メタノール (MeOH) およびエタノール (EtOH) からなる群より選択される、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 6】

前記オキシジェネートを含む供給流が、

(i) 合成ガス製造触媒を、炭化水素 (HC)、酸素 (O₂) および二酸化炭素 (CO₂) を含む炭化水素供給流と接触させることによって、合成ガス組成物を製造する合成ガス製造工程、および

(ii) オキシジェネート合成触媒を工程 (i) の前記合成ガス組成物と接触させることによって、ジメチルエーテル (DME)、メタノール (MeOH) またはその混合物を製造する、オキシジェネート合成工程、を有してなるプロセスによって、製造される、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 7】

工程 (i) で製造された前記合成ガス組成物に含まれる CO₂ および工程 (ii) で製造されたオキシジェネート流に含まれる CO₂ が分離され、前記炭化水素供給流に再循環され、

前記オレフィン合成工程で製造される生成物流に含まれる一酸化炭素 (CO) および水素 (H₂) が分離され、前記オキシジェネート合成工程に再循環され、

前記オレフィン合成工程で製造される生成物流に含まれる前記低級オレフィン、一酸化炭素 (CO) および水素 (H₂) 以外の反応生成物が、分離され、前記炭化水素供給流に再循環される、請求項 6 記載のプロセス。

【請求項 8】

前記合成ガス製造触媒が、Ni を含む担持触媒；または La - Ni / Al₂O₃ を含む触媒；Ce - Ni / Al₂O₃ を含む触媒；La / Al₂O₃ を含む触媒；Ni - Ce - ZrO₂ を含む触媒；Ni - ZrO₂ - CeO₂ - TiO₂ を含む触媒；および Rh - CeO₂ / ZrO₂ を含む触媒からなる群より選択される触媒である、請求項 6 または 7 記載のプロセス。

【請求項 9】

前記オキシジェネート合成触媒が、Cu を含む触媒である、請求項 6 から 8 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 10】

前記触媒組成物が、

オキシジェネートを含む供給流と接触させる前に、

(i) ZSM - 5 ゼオライトを、M₁ の可溶性塩、M₂ の可溶性塩およびリン酸を含む 1 種類以上の溶液と接触させて、該 ZSM - 5 ゼオライトを M₁、M₂ および P で改質する工程、および

(ii) 改質された前記 ZSM - 5 ゼオライトを酸素含有雰囲気内で乾燥させ、か焼する工程、

を含む方法によって調製される、請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 11】

前記 ZSM - 5 ゼオライトが、該 ZSM - 5 ゼオライトを、M₁ の可溶性塩、M₂ の可溶性塩およびリン酸を含む 1 種類以上の溶液と接触させる前に、請求項 3 記載の結合剤と混合される、請求項 10 記載のプロセス。

【請求項 12】

前記結合剤がシリカである、請求項 11 記載のプロセス。

【請求項 13】

前記塩基性種が Ca、La および Sr からなる群より選択され、前記酸化還元元素が C

10

20

30

40

50

rである、請求項1から3いずれか1項記載のプロセス。

【請求項14】

前記塩基性種がMnの両性酸化物および水酸化物からなる群より選択され、前記酸化還元元素がFeである、請求項1から3いずれか1項記載のプロセス。

【請求項15】

前記触媒組成物が、

0.5質量%から12質量%までの塩基性種、

0.5質量%から12質量%までの酸化還元元素、および

0.5質量%から12質量%までのリン、

を含む、請求項1から14いずれか1項記載のプロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オキシジェネート(oxygenate)供給流から低級オレフィンを製造するプロセスに有用な触媒組成物、その触媒組成物を製造するプロセス、およびオキシジェネート供給流を本発明の触媒組成物と接触させる工程を含む低級オレフィンを製造するプロセスに関する。それに加え、本発明は、炭化水素を含む供給流から低級オレフィンを製造する統合プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

H-ZSM-5ゼオライトを触媒として使用して、軽質オキシジェネートを低級オレフィンのエチレンとプロピレンに転化できることが、例えば、特許文献1から知られている。

20

【0003】

特許文献2には、ゼオライトの結晶構造に組み込まれた少なくとも0.78質量%のリンを含有するゼオライト触媒を使用して、メタノールおよびDMEを、オレフィンを含有する反応生成物に転化できることが記載されている。特許文献2のプロセスに使用されるゼオライトはZSM-5であるかもしれない。特許文献2には、リン含有ゼオライト触媒の活性を、ゼオライト上に亜鉛(Zn)を堆積させることによって増加させられることがさらに教示されている。

30

【0004】

特許文献3には、触媒の構造内に組み込まれている、少なくとも0.7質量%のリンおよび少なくとも0.97質量%の希土類元素を含有するゼオライトZSM-5系触媒を使用して、メタノールまたはジメチルエーテルを軽質オレフィンに転化する方法が記載されている。希土類元素は、触媒中のランタンの含有量が好ましくは2.5質量%と3.5質量%の間となるように、ランタンが多いことが好ましい。

【0005】

特許文献4には、一価アルコールおよびそのエーテルを、C2~C3オレフィンおよび単環式芳香族化合物が豊富な炭化水素混合物に転化させるのに有用な数多くの異なるホウ素またはマグネシウムを含む触媒組成物が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第4025575号明細書

【特許文献2】米国特許第3911041号明細書

【特許文献3】米国特許第5367100号明細書

【特許文献4】米国特許第4049573号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

従来技術のオキシジェネート・ツー・オレフィン(oxygenate-to-olefin)触媒には、C₂～C₃オレフィンの選択率が比較的低い、および/または触媒表面上のコークスの堆積により迅速に失活するという欠点がある。

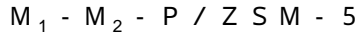
【0008】

本発明の課題は、オキシジェネートをオレフィンに転化する改良プロセスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

したがって、本発明は、低級オレフィン、好ましくはエチレンおよびプロピレンを製造するプロセスであって、M₁が1種類以上の塩基性種であり、M₂が元素の周期表の第6～8族およびSnから選択された1種類以上の酸化還元元素であり、Pがリンである、



を含む触媒組成物を、オキシジェネートを含む供給流と接触させることによって、低級オレフィンを生成する、オレフィン合成工程を有してなり、前記塩基性種が、触媒組成物中の弱ルイス塩基および/または弱ブレンステッド塩基を形成する化学種である、プロセスを提供する。

【0010】

本発明に関して、意外なことに、1種類以上の塩基性種(例えば、Mg、Ca、Sr、LaおよびZrまたはMnの両性酸化物または両性水酸化物); 1種類以上の酸化還元元素(例えば、Fe、Cr、WおよびSnまたは両性酸化物または両性水酸化物を形成しないMn); およびリンで改質されたZSM-5ゼオライトを含む触媒組成物が、オキシジェネートを低級オレフィンに転化するのに特に有利であることが発見された。例えば、オキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスにおけるC₂～C₃オレフィンに対する総選択率は、ここに記載されたM₁-M₂-P/ZSM-5を含む触媒組成物を使用することによって、著しく増加させることができた。本発明の触媒は、コークス形成に対してより耐性であり、シリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブに基づく従来のオキシジェネート・ツー・オレフィン触媒よりも安定な触媒性能を示す。

【0011】

理論により拘束するものではなく、強酸性特性のために、O-H⁺表面中心のより強力なH⁺部位またはより多いH⁺表面部分が関与し、表面上に反応中間体が強力に維持されて、それらが連続的オリゴマー化されることによって、高分子量炭化水素の形成をもたらされると考えられる。したがって、触媒の酸性特性が低下した場合、LPGおよび高分子量炭化水素に対する選択率が低く、コークス形成に耐性である、オキシジェネートから低級オレフィンを製造するためのZSM-5触媒が得られると考えられる。表面のH⁺プロトンをも他の塩基性特性の元素と置換することによって、H⁺プロトンをなくして、金属-ゼオライト骨格を形成し、ゼオライトの酸性特性が低下するであろう。

【0012】

ここに用いた「弱塩基性種」という用語は、触媒組成物中の弱「ルイス塩基」(すなわち、電子対を提供することができ、それゆえ、ルイス酸に配位することができ、それによって、ルイス付加物を生成する元素)および/または弱「ブレンステッド塩基」(すなわち、酸または対応する化学種からプロトンを受容することができる元素)を形成する化学種に関する。「弱塩基」という用語は、当該技術分野において十分に公知であり、水溶液中で十分にはイオン化しない塩基に関する。

【0013】

塩基性種は、アルカリ土類金属、希土類元素および両性酸化物または両性水酸化物を形成する元素からなる群より選択されることが好ましい。触媒組成物中に含まれることが好ましいであろうアルカリ土類金属(すなわち、元素の周期表の第2族元素)は、Be、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群より選択され、より好ましくは、Mg、CaおよびSrからなる群より選択される。触媒組成物中に含まれてよい好ましい希土類元素(すなわち、ランタノイド、ScおよびYtからなる元素の群)はLaである。本発明に関して、

10

20

30

40

50

「塩基性種」という用語は、両性種、すなわち、塩基として反応できる（その上、異なる条件下で酸としても反応できる）分子またはイオンも含む。両性種は、当該技術分野で十分に公知であり、金属の酸化物または水酸化物を含む。本発明のプロセスに使用される触媒組成物中に塩基性種として含まれてよい好ましい両性種は、Mnの両性酸化物または両性水酸化物であり、最も好ましくはMnOである。

【0014】

したがって、本発明に関して特に好ましい塩基性種は、Mg、Ca、Sr、LaおよびZrからなる群より選択される元素、またはMnの両性酸化物または両性水酸化物である。

【0015】

本発明の触媒組成物は、好ましくは少なくとも0.5質量%、より好ましくは少なくとも1質量%、最も好ましくは少なくとも2質量%の塩基性種を含み、好ましくは12質量%まで、より好ましくは10質量%まで、最も好ましくは8質量%までの塩基元素を含む。

【0016】

ここに用いた「酸化還元元素」という用語は、少なくとも2つの異なる原子価を有する異なる酸化物を形成し、ある原子価から別の原子価に容易に変わることのできる元素に関する。本発明に関する好ましい酸化還元元素は、Fe、Cr、WおよびSnまたはその両性酸化物または両性水酸化物を形成しないMn（非両性Mn）からなる群より選択され、FeおよびCrまたは非両性Mnからなる群より選択されることがより好ましい。本発明の触媒組成物は、好ましくは少なくとも0.5質量%の酸化還元元素、より好ましくは少なくとも1質量%の酸化還元元素、さらにより好ましくは少なくとも2質量%の酸化還元元素、最も好ましくは少なくとも3質量%の酸化還元元素を含み、好ましくは12質量%までの酸化還元元素、より好ましくは11質量%までの酸化還元元素、最も好ましくは10質量%までの酸化還元元素を含む。理論により拘束するものではなく、酸化還元元素の存在により、コークス形成の減少がもたらされると考えられる。

【0017】

本発明の触媒組成物は、好ましくは少なくとも0.5質量%のリン、より好ましくは少なくとも1質量%のリン、さらにより好ましくは少なくとも2質量%のリン、最も好ましくは少なくとも3質量%のリンを含み、好ましくは12質量%までのリン、より好ましくは11質量%までのリン、最も好ましくは10質量%までのリンを含む。理論により拘束するものではなく、リンはゼオライトの酸性特性を調節し、それにより、転化率が高くなり、触媒のコークス形成が減少すると考えられる。

【0018】

「MFIゼオライト」としても知られている微小孔性アルミノケイ酸塩ゼオライトが、当該技術分野で十分に公知であり、市販されているか、合成することができる；例えば、Singh and Dutta (2003) in Handbook of zeolite science and technology, eds. Auerbach et al. pp 21-64を参照のこと。

【0019】

当業者は、適切なSi/Al比を有するZSM-5ゼオライトを選択することが容易にできる。Si/Al比が高すぎると、触媒活性が低減する。Si/Al比が低すぎると、触媒のコークス形成が増加する。ZSM-5ゼオライトのSi/Al比は、好ましくは少なくとも20、より好ましくは少なくとも30、好ましくは150まで、より好ましくは80までである。ZSM-5ゼオライトのSi/Al比が約40であることが最も好ましい。

【0020】

本発明のプロセスに使用される触媒組成物はさらに結合剤を含んでもよい。シリカ(SiO₂)が好ましい結合剤である。何故ならば、シリカは、オキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスに触媒として使用される場合、化学的に中性の性質を有するからである。アルミナ(Al₂O₃)などの高い酸性特性を有する結合剤はそれほど好ましくない。

10

20

30

40

50

何故ならば、アルミナは、芳香族化を誘発し、このことは、オキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスにおいては好ましくないからである。本発明の触媒組成物は、好ましくは少なくとも10質量%、最も好ましくは少なくとも20質量%の結合剤を含み、40質量%までの結合剤を含むことが好ましい。

【0021】

前記触媒組成物が、塩基性元素Ca、酸化還元元素MnおよびSiO₂結合剤を含むことが最も好ましい。本発明のさらに別の最も好ましい実施の形態において、前記触媒組成物は、結合剤は含まずに、塩基性元素Mgおよび酸化還元元素Crを含む。

【0022】

さらに別の態様において、本発明のプロセスに使用される触媒組成物は、
 (i) ZSM-5ゼオライトを、M₁の可溶性塩、M₂の可溶性塩およびリン酸を含む1種類以上の溶液と接触させて、ZSM-5をM₁、M₂およびPで改質する工程、および
 (ii) 改質されたZSM-5ゼオライトを酸素含有雰囲気内で乾燥させ、か焼する工程、
 を含む方法によって調製される。

10

【0023】

したがって、ZSM-5ゼオライトは、1種類以上の塩基性元素M₁；1種類以上の酸化還元元素M₂；およびリン酸が溶解している溶液と接触させられる。M₁およびM₂の好ましい可溶性塩は硝酸塩である。塩基性元素M₁の好ましい可溶性塩は、Mg(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂、La(NO₃)₃およびZr(NO₃)₄からなるリストから選択される。酸化還元元素M₂の好ましい可溶性塩は、Fe(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、Cr(NO₃)₂、H₃WO₄およびSn(NO₃)₂からなるリストから選択される。

20

【0024】

リン(P)は、ZSM-5ゼオライトをリン酸(H₃PO₄)溶液(例えば、水中89質量%のH₃PO₄)と接触させることによって、堆積させてもよい。

【0025】

塩基性元素M₁、酸化還元元素M₂およびリン(P)は、ZSM-5ゼオライトを、M₁の可溶性塩、M₂の可溶性塩、およびリン酸がその中に溶解している単一の溶液と接触させることによって堆積させてもよい。あるいは、塩基性元素M₁、酸化還元元素M₂およびリン(P)は、ZSM-5ゼオライトを異なる元素および/またはリンと後で接触させ、それによって、組成物をその後の元素と接触させる前に、組成物を乾燥させて、溶媒を蒸発させることによって、堆積させてもよい。全ての要求される元素を堆積させた後、得られた組成物(触媒前駆体)は乾燥させられる。本発明の1つの実施の形態において、触媒前駆体は、好ましくは、攪拌しながら、約60~80 で約8時間に亘り、空気中で乾燥させられる。

30

【0026】

乾燥後、塩基性元素M₁、酸化還元元素M₂およびリン(P)が上に堆積した、ZSM-5を含む組成物を、酸素含有雰囲気中で、好ましくは水分を含まない大気中でか焼させる。触媒前駆体を、4~6時間に亘り、約450~550 、および約0.1MPaの圧力でか焼することが好ましい。触媒前駆体を約4時間に亘り約500 でか焼することが最も好ましい。

40

【0027】

結合剤が存在する場合、ZSM-5ゼオライトを、M₁の可溶性塩、M₂の可溶性塩およびリン酸を含む1種類以上の溶液と接触させる前に、ZSM-5ゼオライトを結合剤と混合することが好ましい。

【0028】

したがって、低級オレフィンを製造する方法であって、本発明の触媒組成物を、オキシジェネートを含む供給流と接触させることによって、低級オレフィンが製造されるオレフィン合成工程を含むプロセスが提供される。オキシジェネートが、ジメチルエーテル(D

50

ME)、ジエチルエーテル、メタノール(MeOH)、およびエタノール(EtOH)またはそれらの混合物からなる群より選択されることが好ましい。また、例えば、DMEおよびMeOHの混合物をオキシジェネート供給流として使用してもよい。本発明の「オキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセス」で製造される「低級オレフィン」が、エチレン(C₂H₄)とプロピレン(C₃H₆)の混合物であることが好ましい。

【0029】

したがって、本発明は、低級オレフィンを製造するプロセスであって、

(i) ZSM-5ゼオライトを、M₁の可溶性塩、M₂の可溶性塩およびリン酸を含む1種類以上の溶液と接触させて、ZSM-5をM₁、M₂およびPで改質する工程、

(ii) 改質されたZSM-5ゼオライトを酸素含有雰囲気内で乾燥させ、か焼して、ここに定義されたM₁-M₂-P/ZSM-5を含む触媒を提供する工程、および

(iii) M₁-M₂-P/ZSM-5を含む前記触媒を、オキシジェネートを含む供給流と接触させる工程、

を有してなるプロセスを提供する。

【0030】

オキシジェネートをオレフィンに転化させるプロセスに有用なこれらの条件は、当業者が容易に決定することができる；例えば、Rayford G. Anthony (1978) Catalytic conversion of oxygenated Compounds to low molecular weight olefinsを参照のこと。したがって、温度は、約350~550、好ましくは約500であってよい。さらに、ここに記載されたオキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスは、約2.0 h⁻¹のWHSV(重量空間速度)および/または大気圧で行われることが好ましい。

【0031】

触媒がコークス堆積に対してより耐性であることが本発明の利点である。それにもかかわらず、本発明のオキシジェネート・ツー・オレフィン触媒「M₁-M₂-P/ZSM-5」は、例えば、コークス堆積によって失活すると、従来の方法を使用して、再生することができる。1つの実施の形態において、オキシジェネート・ツー・オレフィン触媒(すなわち、本発明のオキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスまたはここに定義された「オレフィン合成工程」に使用される触媒)は、その触媒を約550~600の温度で、大気流などの酸素を含むガス流と接触させることによって、再生される。

【0032】

さらに別の実施の形態において、本発明のオキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスに使用されるオキシジェネートを含む供給流は、

(i) 合成ガス製造触媒を、炭化水素(HC)、酸素(O₂)および二酸化炭素(CO₂)を含む炭化水素供給流と接触させることによって、合成ガス組成物を製造する合成ガス製造工程、および

(ii) オキシジェネート合成触媒を工程(i)の合成ガス組成物と接触させることによって、ジメチルエーテル(DME)、メタノール(MeOH)またはその混合物を製造する、オキシジェネート合成工程、

を有してなるプロセスによって、製造される。

【0033】

ここに用いたように、「炭化水素流」という用語は、合成ガス製造工程に供給され、さらにO₂およびCO₂を含む、炭化水素を含む流れに関する。「炭化水素流」は、合成ガス製造触媒と接触させられるときに、ガス状であることが好ましい。炭化水素流中に含まれる炭化水素はC₁~C₁₅炭化水素(すなわち、1~15の炭素原子を含む炭化水素)であることが好ましい。したがって、ここに記載された炭化水素・ツー・オレフィン・プロセスのさらに別の特徴的な態様は、合成ガス製造工程が、部分酸化、酸化分解および乾式改質を含む異なるプロセスの組合せを表す。必要に応じて、オレフィンなどの、合成ガス製造工程において製造される副生成物は、合成ガス組成物がオキシジェネート合成工程に供給される前に、分離され、製造された合成ガス組成物から除去されるであろう。ここに用いたように、「乾式改質」という用語は、COへのCO₂転化を意味する。酸化乾式分

10

20

30

40

50

解には、酸素の存在により、発熱反応および熱産生がもたらされ、 CO_2 の乾式改質添加により、 CO_2 を反応に関与させ、同様に CO_2 から CO を製造できるという利点がある。

【0034】

合成ガス製造工程、オキシジェネート合成工程および/またはオレフィン合成工程において製造された生成物流に含まれる CO_2 は、例えば、合成ガス製造工程に供給される炭化水素供給流に、戻して再循環させてもよい。オレフィン合成工程で製造される生成物流に含まれる CO および/または H_2 を、オキシジェネート合成工程に供給される合成ガス組成物に再循環させてもよい。

【0035】

したがって、1つの実施の形態において、本発明は、炭化水素から低級オレフィンを製造する統合プロセスであって、ここに定義された「合成ガス製造工程」で製造される合成ガス組成物に含まれる CO_2 およびここに定義された「オキシジェネート合成工程」で製造されるオキシジェネート流に含まれる CO_2 は、分離され、炭化水素供給流に再循環され；本発明の「オキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセス」で製造される生成物流中に含まれる、低級オレフィン、一酸化炭素(CO)および水素(H_2)以外の反応生成物は、分離され、「合成ガス製造工程」の炭化水素流に再循環される。オキシジェネート合成工程で製造される生成物中に含まれる未反応合成ガスは、分離され、オキシジェネート合成供給流に再循環されることが好ましい。

【0036】

したがって、本発明の統合プロセスで製造される実質的に全ての炭素含有副生成物(例えば、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 および C_4^+ 炭化水素)は、本発明の統合炭化水素・ツー・オレフィン・プロセスに戻して再循環される。それゆえ、本発明の統合プロセスの1つの利点は、追加の下流プロセスを使用せずに、高い炭素利用率の実現である。

【0037】

本発明のオキシジェネート・ツー・オレフィン・プロセスにおけるエチレンおよびプロピレンへの総選択率は約72~75モル%である。したがって、オレフィン合成工程の生成物流は、約25~28モル%の副生成物(エチレンおよびプロピレンなどの低級オレフィン以外の、オレフィン合成工程で製造された生成物流中に含まれる生成物)しか含まない。これらの副生成物としては、以下に限られないが、低級オレフィン以外の炭化水素、 CO_2 、 CO および H_2 が挙げられる。副生成物の体積は、先に定義され、合成ガス製造工程に供給される、「炭化水素供給流」の約20~35体積%である。

【0038】

1つの実施の形態において、合成ガス製造触媒は、好ましくは、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒； $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ を含む触媒； Ni/CeO_2 を含む触媒； Ni/ZrO_2 を含む触媒からなる群より選択される、 Ni を含む担持触媒；または $\text{La}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒； $\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒； $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒； $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ を含む触媒； $\text{Ni}-\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ を含む触媒；および $\text{Rh}-\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ を含む触媒からなる群より選択される触媒である。米国特許出願公開第2006/0216227号明細書、国際公開第2008/055776号パンフレット、および米国特許出願公開第2008/0260628号明細書も参照のこと。

【0039】

合成ガス製造工程に有用なプロセス条件は、当業者が容易に決定できる；例えば、"Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies" (2010) eds. Ke Lu et alを参照のこと。したがって、温度は、約500~1200、好ましくは約850~900であってよい。さらに、ここに記載された合成ガス製造工程は、約0.2~2.5 MPaの圧力で行われることが好ましい。

【0040】

1つの実施の形態において、オキシジェネート合成触媒は、好ましくは、 Cu/ZnO を含む触媒； $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒； $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む触媒

10

20

30

40

50

; Cu/ZnO/Cr₂O₃を含む触媒; Cu/ZrO₂を含む触媒; CuO/ZnO/Al₂O₃を含む触媒; およびCuO/ZnO/Al₂O₃/SiO₂を含む触媒から選択される、Cuを含む担持触媒である; 国際公開第2009/132449号パンフレットも参照のこと。

【0041】

オキシジェネート製造工程において有用なプロセス条件は、当業者が容易に決定できる; 例えば、国際公開第2009/132449号パンフレットも参照のこと。したがって、温度は、約220~320、好ましくは約220~250であってよい。さらに、ここに記載されたオキシジェネート製造工程は、約0.5~7.5MPa、好ましくは約6MPaの圧力で行われることが好ましい。

10

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】図1は、本発明の触媒およびプロセスを使用した、炭化水素(HC)から低級オレフィンを製造する統合プロセスを示す。この統合プロセスには、低級オレフィンが100%までの炭素利用率で製造できるという利点がある。この実施の形態において、未反応の合成ガスは、オキシジェネート合成工程で製造されたオキシジェネート生成物から分離されない。

【図2】図2は、本発明の触媒およびプロセスを使用した、炭化水素(HC)から低級オレフィンを製造する統合プロセスを示す。この統合プロセスには、低級オレフィンが100%までの炭素利用率で製造できるという利点がある。この実施の形態において、未反応の合成ガスは、オキシジェネート合成工程で製造されたオキシジェネート生成物から分離される。これには、オレフィン合成工程における触媒性能がより安定しているという追加の利点がある。

20

【実施例】

【0043】

ここで、以下の非限定的具体例により、本発明をより詳しく説明する。

【0044】

具体例1

Si-Ca-La-Sr-Cr-P/ZSM-5触媒組成物

2.28質量%のSi-5質量%のCa-5質量%のLa-5質量%のSr-5質量%のCr-5質量%のP/ZSM-5触媒を以下のように調製した。適量のゼオライトZSM-5(MFI)をSiO₂ゲル(水中40質量%のSiO₂ゲル)と混合した。その後、Ca(NO₃)₂およびLa(NO₃)₃およびH₃PO₄(水中89質量%)の各水溶液を、準備のできた触媒において5質量%のCa、5質量%のLaおよび5質量%のPとなる量で混合物に加えた。次いで、混合物を、攪拌しながら、60で8時間に亘り維持して、水を蒸発させた。得られた固体材料を120で一晩さらに乾燥させた。乾燥した固体材料に、その後、準備のできた触媒において5質量%のCrおよび5質量%のSrとなるようにCr(NO₃)₃およびSr(NO₃)₂の水溶液を含浸させた。次いで、この含浸させた触媒前駆体混合物を、攪拌しながら、8時間に亘り60に維持して、水を蒸発させた。この含浸させた固体材料を120で一晩乾燥させ、大気中において400で4時間

30

40

【0045】

その後、調製した2.28質量%のSi-5質量%のCa-5質量%のLa-5質量%のSr-5質量%のCr-5質量%のP/ZSM-5触媒組成物を使用して、DMEをオレフィンに転化させた。したがって、0.2mlの固体触媒材料を固定床反応器に装填し、62cc/分の総流量および470の温度での、44モル%のDMEおよび56モル%のN₂を含むオキシジェネート含有供給流に切り換える前に、470で1時間に亘り空気で処理した。

【0046】

50

ガスクロマトグラフィー分析に基づいて測定した、出口ガス中の炭化水素分布が、以下に提供される表 1 に要約されている。計算は、DME の完全な転化での炭素数に基づく。

【 0 0 4 7 】

具体例 2

Fe - Mn - P / ZSM - 5 触媒組成物

具体例 1 に記載したのと同じ方法を使用して、3 質量%の Fe - 8 質量%の Mn - 10 質量%の P / ZSM - 5 触媒組成物を調製した。手短に言えば、適量の ZSM - 5 ゼオライトを $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ および H_3PO_4 (水中 89 質量%) の各水溶液と混合して、準備のできた触媒において 8 質量%の Mn および 10 質量%の P をもたらし、次いで、混合物を、攪拌しながら、8 時間に亘り 600 °C に維持して、水を蒸発させた。得られた固体材料をさらに 120 °C で一晩乾燥させた。乾燥した固体材料を、大気中において 400 °C で 4 時間に亘り焼した。その結果として、含まれた Mn が、触媒組成物中の塩基性種を形成する。

10

【 0 0 4 8 】

その後、調製された 3 質量%の Fe - 8 質量%の Mn - 10 質量%の P / ZSM - 5 触媒組成物を使用して、DME をオレフィンに転化させた。したがって、0.2 ml の固体触媒材料を前記反応器に装填し、62 cc / 分の総流量および 470 °C の温度での、44 モル%の DME および 56 モル%の N_2 を含むオキシジェネート含有供給流に切り換える前に、470 °C で 1 時間に亘り空気で処理した。

【 0 0 4 9 】

出口ガス中の炭化水素分布が、以下に提供される表 1 に要約されている。

20

【 0 0 5 0 】

具体例 3 (比較)

ZSM - 5 触媒組成物

この具体例において、DME 転化についての実験を、未改質の ZSM - 5 触媒の存在下で、具体例 1 におけるように実施した。未改質のゼオライトの存在下では、エチレンの選択率は非常に低く、出口ガス流中に含まれる主な低級オレフィンプロピレンであることに留意する必要がある。

【 0 0 5 1 】

具体例 4 (比較)

Mg - P / ZSM - 5 触媒組成物

La、Sr、Mn の各塩の代わりに、触媒を調製するために MgO 粉末を使用したことを除いて、具体例 1 におけるように、Mg - P / ZSM - 5 触媒組成物を調製した。したがって、適量の MgO 粉末を H_3PO_4 水溶液に溶解させ、これを 10 g の ZSM - 5 ゼオライトに加えた。その後、組成 4 質量%の Mg - 6 質量%の P / ZSM - 5 を有する触媒を得た。

30

【 0 0 5 2 】

その後、調製された 4 質量%の Mg - 6 質量%の P / ZSM - 5 触媒組成物を使用して、DME をオレフィンに転化させた。したがって、0.2 ml の固体触媒組成物材料を前記反応器に装填し、62 cc / 分の総流量および 470 °C の温度での、44 モル%の DME および 56 モル%の N_2 を含むオキシジェネート含有供給流に切り換える前に、470 °C で 1 時間に亘り空気で処理した。

40

【 0 0 5 3 】

出口ガス中の炭化水素分布が、以下に提供される表 1 に要約されている。

【 0 0 5 4 】

具体例 5 (比較)

Zr - P / ZSM - 5 触媒組成物

10 g の ZSM - 5 を 200 ml の水と混合した。正確な量の ZrCl_4 および H_3PO_4 をこの混合物に加えて、準備のできた触媒において 12 質量%の Zr および 5 質量%の P を得た。この懸濁液を 60 °C で 8 時間に亘り攪拌した。水が蒸発したときに、乾燥材料

50

を 120 に一晚維持し、その後、400 で4時間に亘りか焼した。

【0055】

その後、調製された12質量%のZr - 5質量%のP / ZSM - 5触媒組成物を使用して、DMEをオレフィンに転化させた。したがって、0.5mlの固体触媒組成物材料を前記反応器に装填し、62cc/分の総流量および470 の温度での、44モル%のDMEおよび56モル%のN₂を含むオキシジェネート含有供給流に切り換える前に、470 で1時間に亘り空気で処理した。

【0056】

出口ガス中の炭化水素分布が、以下に提供される表1に要約されている。

【表1】

表1：出口ガスの炭化水素組成 (モル-%)

| | 具体例1 | 具体例2 | 具体例3 (比較) | 具体例4 (比較) | 具体例5 (比較) |
|--------------------|-------|--------|--------------|--------------|--------------|
| メタン | 4.11 | 7.98 | 7.20 | 1.03 | 12.64 |
| エタン | 0.39 | 0.68 | 0.56 | 0.38 | 0.60 |
| エチレン | 29.17 | 24.25 | 5.25 | 27.51 | 25.77 |
| プロパン | 1.83 | 1.98 | 4.30 | 3.91 | 0.92 |
| プロピレン | 50.05 | 51.30 | 60.29 | 47.27 | 46.33 |
| C4+ | 14.54 | 13.815 | 22.40 | 19.83 | 12.74 |
| C2-C3 オレフィン 選択率 | 75.3 | 75.5 | 64.12 | 68.8 | 73.8 |

【0057】

表1に示されるように、本発明のプロセスを使用することによって、C2~C3オレフィンへの総選択率が少なくとも75モル%に増加させられることが分かった。さらに、触媒性能が約10時間に亘り安定であることが分かった。SAPO-34などのシリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブに基づく従来のオキシジェネート・ツー・オレフィン触媒は、2時間以内で失活することが知られており、これにより、循環式流動床反応器を使用する必要がある；例えば、Cai et al. (1995) Applied Catal 125: 29-38を参照のこと。本発明の具体例において、触媒を470 で50cc/分の空気流と接触させることによって、その触媒を再生した。

【0058】

具体例6

Si - Ca - La - Sr - Cr - P / ZSM - 5触媒を使用したジエチルエーテル転化ジメチルエーテル(DME)の代わりに、オキシジェネートのジエチルエーテルを供給流に使用したことを除いて、具体例6は具体例1と同一である。ジエチルエーテルの転化率は100モル%であった。

【表 2】

表 2 : 出口ガスの炭化水素組成 (モル-%)

| 具体例 6 | |
|-----------------------|-------------|
| メタン | 3.0 |
| エタン | 4.2 |
| エチレン | 78.5 |
| プロパン | 2.1 |
| プロピレン | 5.1 |
| C4+ | 7.1 |
| C2-C3 オレフィン選択率 | 80.5 |

10

【0059】

20

具体例 7 ~ 11

Ni - 酸化ランタン触媒を使用した合成ガスの調製

具体例 7

Ni - 酸化ランタン触媒の調製

メタンの酸化分解のための 3 質量%の Ni / La₂O₃酸化分解触媒を以下のように調製した: 25 ~ 40 メッシュサイズの La₂O₃粒子 2 ml を、内径 12 mm および長さ 45 cm の石英反応器内に装填した。この装填済み反応器に、450 °C で、約 28.4 モル%の CH₄ + 約 1.1 モル%の O₂ + 約 17.4 モル%の CO₂ + 約 42.8 モル%の N₂ からなる混合ガスを供給した。安定相組成物を得るために、反応混合物で担体を処理した後 (24 時間以内)、0.1 ~ 0.3 % の Ni (NO₃)₂ の水溶液による La₂O₃担体の含浸を開始した。したがって、0.1 ~ 0.3 % の Ni (NO₃)₂ の水溶液を、ガス流中に注入することによって、La₂O₃担体に供給して、La₂O₃担体に Ni 塩を徐々に含浸させた。計算量で 3 質量%の Ni / La₂O₃基準に到達するまで、La₂O₃の Ni (NO₃)₂含浸を続けた。Ni (NO₃)₂含浸工程中に NO₂の形成が観察され、これは、Ni の酸化物が La₂O₃担体内に形成されたことを示す。

30

【0060】

Ni (NO₃)₂含浸工程が完了した後、反応温度を 660 °C に上昇させて、Ni 酸化物をメタン含有混合ガス (上述) で還元させた。その結果としてその場で調製した分解触媒は、最初に、メタンを CO₂に完全に酸化させた。しかしながら、定常状態条件に到達した後、3 % の Ni / La₂O₃触媒は、CO および H₂を形成した。

40

【0061】

具体例 8

Ni - 酸化ランタン触媒を使用したメタンの転化

28.4 モル%の CH₄、17.4 モル%の CO₂、42.8 モル%の N₂ および 11.0 モル%の O₂ からなる供給流を上述した 3 質量%の Ni / La₂O₃触媒と 750 °C で接触させることによって、合成ガスを製造した。0.5 ml の触媒床に通した供給流の流量は 60 cc / 分であった。出口の反応混合組成物は、28.6 モル%の CO、36.9 モル%の H₂、1.94 モル%の CH₄、2.55 モル%の CO₂、0.37 モル%の O₂ および 29.5 モル%の N₂ からなった。CH₄の転化率は 90.1 モル%であり、CO₂の転化率は 78.7 モル%であった。

50

【 0 0 6 2 】

具体例 9

Ni - 酸化ランタン触媒を使用したエタンの転化

エタンを含む供給流を使用したことを除いて、具体例 9 は具体例 8 と同一である。したがって、具体例 9 の供給流は、21.8 モル%の CO_2 、39.4 モル%の N_2 、24 モル%の CH_4 、10.2 モル%の O_2 および 4.4 モル%の C_2H_6 からなった。具体例 9 の出口組成は、27.4 モル%の CO 、3.61 モル%の CO_2 、31.5 モル%の N_2 、2.01 モル%の CH_4 、34.9 モル%の H_2 、0.42 モル%の O_2 および 0.0005 モル%の C_2H_6 からなった。 CH_4 の転化率は 89.5 モル%であり、 CO_2 の転化率は 79.3 モル%であり、 C_2H_6 の転化率は 100 モル%であった。

10

【 0 0 6 3 】

具体例 10

Ni - 酸化ランタン触媒を使用したイソブタンの転化

イソブタンおよびイソブテンを含む供給流を使用したことを除いて、具体例 10 は具体例 8 と同一である。したがって、具体例 10 の供給流は、21.4 モル%の CO_2 、39.0 モル%の N_2 、24.4 モル%の CH_4 、10.0 モル%の O_2 、2 モル%の $i\text{-C}_4\text{H}_8$ および 3 モル%の $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ からなった。具体例 10 の出口組成は、32.1 モル%の CO 、3.06 モル%の CO_2 、27.5 モル%の N_2 、3.28 モル%の CH_4 、33.5 モル%の H_2 、0.4 モル%の O_2 、0.009 モル%の $i\text{-C}_4\text{H}_8$ および 0.012 モル%の $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ からなった。 CH_4 の転化率は 81.0 モル%であり、 CO_2 の転化率は 79.7 モル%であり、 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ の転化率は 100 モル%であり、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の転化率は 100 モル%であった。

20

【 0 0 6 4 】

具体例 11

Ni - 酸化ランタン触媒を使用した軽質ナフサの転化

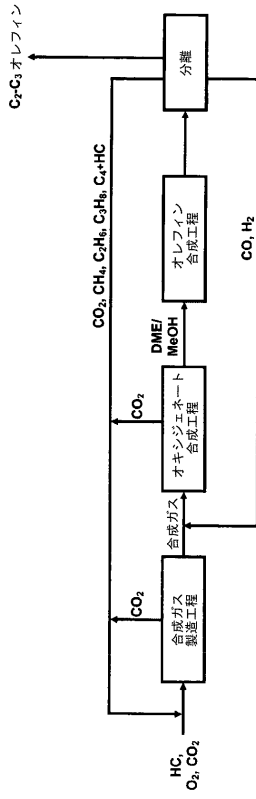
この具体例において、具体例 7 に記載した触媒を使用して、合成ガスを生成するための炭化水素供給物として、軽質ナフサを使用した。反応温度は 800 であり、 CO_2 + 空気の流量は 43 cc / 分であり、液体軽質ナフサの流量は 0.1 cc / 分であった。具体例 11 の出口組成は、22 モル%の H_2 、6 モル%の CO 、7 モル%の N_2 、11.9 モル%の C_2H_4 、4.19 モル%の C_2H_6 、28.6 モル%の CH_4 、7.08 モル%の CO_2 、0.38 モル%の C_3H_6 、0.48 モル%の C_4 、8.18 モル%のベンゼンおよび 5.05 モル%のキシレンからなった。軽質ナフサの転化率は 100 モル%であった。

30

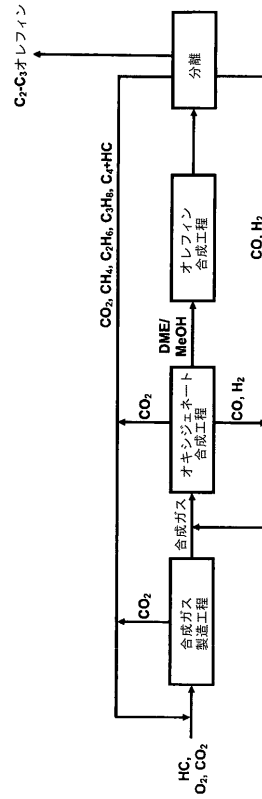
【 0 0 6 5 】

これらの実験は、触媒性能が 5 時間超に亘り安定であることを示した。5 時間後、ナフサを含まずに空気のみを触媒に供給した場合の触媒のスクリーニングは、 CO_2 の形成を示さなかった。この実験は、5 時間以内では、ナフサ + CO_2 + O_2 の混合物中にコークス留分は形成されず、これは空気による処理中に CO_2 に酸化され得ることを示した。

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

| | | | | | |
|--------------|-------|-----------|---------|-------|-------|
| (51) Int.Cl. | | | F I | | |
| C 0 1 B | 3/40 | (2006.01) | C 0 1 B | 3/40 | |
| C 0 7 C | 11/02 | (2006.01) | C 0 7 C | 11/02 | |
| C 0 7 C | 1/24 | (2006.01) | C 0 7 C | 1/24 | |
| C 0 7 B | 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 |

審査官 安齋 美佐子

(56) 参考文献 欧州特許出願公開第 2 1 4 3 7 0 0 (E P , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 4 9 6 4 7 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 5 9 9 7 2 (U S , A 1)
特開平 2 - 1 2 1 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 5 6 8 9 1 3 (E P , A 2)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 8 9 2 6 3 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4