

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6698110号

(P6698110)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年4月30日 (2020.4.30)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/652 (2006.01)	B O 1 J 23/652 Z
C O 7 C 5/333 (2006.01)	C O 7 C 5/333
C O 7 C 11/06 (2006.01)	C O 7 C 11/06
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-567290 (P2017-567290)	(73) 特許権者	517150353
(86) (22) 出願日	平成28年6月29日 (2016.6.29)		エスエムエイチ カンパニー, リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-520858 (P2018-520858A)		タイ王国 バンコク 10800, バンス
(43) 公表日	平成30年8月2日 (2018.8.2)		ー, サイアム セメント ロード 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/065087	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02017/001448		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成29年1月5日 (2017.1.5)	(74) 代理人	100120134
審査請求日	平成31年2月19日 (2019.2.19)		弁理士 大森 規雄
(31) 優先権主張番号	15174327.5	(74) 代理人	100128484
(32) 優先日	平成27年6月29日 (2015.6.29)		弁理士 井口 司
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒及び当該触媒を利用した炭化水素転換プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の触媒 i) 及び水素スカベンジャー i i) を含む炭化水素転換触媒であって、i) 及び i i) の重量比が 1 対 99 から 99 対 1 までである炭化水素転換触媒：

i) 金属 M 1、金属 M 2、金属 M 3、金属 M 4 及び任意の金属 M 5 を含む酸化物形態での触媒で、

M 1 が、S i、A l、Z r 及びそれらの混合物から選択され、

M 2 が、P t、C r 及びそれらの混合物から選択され、

M 3 が、W、M o、R e 及びそれらの混合物から選択され、

M 4 が、S n、K、Y、Y b 及びそれらの混合物から選択され、

M 5 が、M g、C a、M n、F e、C o、N i、C u 及びそれらの混合物から選択され

、

M 1 の質量分率が 0.1 ～ 0.8 の範囲にあり、

M 2 の質量分率が 0.001 ～ 0.2 の範囲にあり、

M 3 の質量分率が 0.001 ～ 0.2 の範囲にあり、

M 4 の質量分率が 0.0001 ～ 0.2 の範囲にあり、

M 5 の質量分率が、存在する場合、0.005 ～ 0.1 の範囲にあり、且つ、

酸素の質量分率が 0.1 ～ 0.8 の範囲にある、触媒 (ただし、M 1 ～ M 4 及び酸素の質量分率の合計、並びに、M 1 ～ M 5 及び酸素の質量分率の合計は、当該触媒において 1 以下である)、

及び

i i) 少なくとも1つのアルカリ金属誘導体及び／又はアルカリ土類金属誘導体（これらは好ましくは、金属、水素化物、塩、錯体又は合金の形態である）から選択される水素スカベンジャー。

【請求項2】

前記少なくとも1つのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、Li、Na、K、Mg、Ca及びこれらの混合物から選択され、好ましくはNa及びMgから選択される、請求項1に記載の炭化水素転換触媒。

【請求項3】

M2がPtであり、且つ、M3がWである、請求項1又は2に記載の炭化水素転換触媒。

10

【請求項4】

飽和炭化水素化合物を含む炭化水素供給原料をオレフィン生成物に転換するためのプロセスであって、炭化水素供給原料流を請求項1から3のいずれかに記載の炭化水素転換触媒と接触させることを含むプロセス。

【請求項5】

前記炭化水素供給原料流が、2個～5個の炭素原子を有する少なくとも1つのパラフィンを、好ましくは、プロパン、n-ブタン及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つのパラフィンを含む、請求項4に記載のプロセス。

【請求項6】

20

前記炭化水素転換触媒を約200℃～700℃の温度で酸化剤とともに加熱することを含む前記炭化水素転換触媒の再生工程をさらに含む、請求項4又は5に記載のプロセス。

【請求項7】

前記酸化剤が空気又は酸素を含む、請求項6に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、飽和炭化水素化合物を含む炭化水素供給原料をオレフィン生成物に転換するための炭化水素転換触媒及びプロセスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

オレフィン、とりわけ、エチレン及びプロピレンを含む軽質オレフィンは、価値のある炭化水素生成物である。それらは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチルベンゼン、アセトン、フェノール、ポリエチレン、ポリプロピレン、他のポリマー及び他の石油化学製品を含めて多種多様な最終生成物を調製するために有用である。それらの価格が時とともに変動したとしても、産業界における需要は依然として伸び続けている。

【0003】

産業上の要求を満たすために、多くの方法が、オレフィンを製造するために使用されてきた。しかしながら、典型的には、オレフィンをより低い価値の原料（例えば、パラフィンなど）から製造することが経済的にはより魅力的である。飽和パラフィンをオレフィンに転換するための従来法が熱分解である。これは非常にエネルギー集約的な方法であり、生成物選択性は、調節及び制御が困難である。

40

【0004】

接触分解が、後に開発された方法である。適切な触媒材料を用いた場合、一般にはゼオライト系材料を用いた場合、炭化水素クラッキングを、それほど過酷でない操作条件で生じさせることができる。

【0005】

当分野では、同様に様々なプロセスが、飽和パラフィンを、適切な触媒を利用する脱水素化によって対応する数の炭素原子を有するオレフィンに転換するために公知である。脱

50

水素化の後には、適切な反応工程が、得られたオレフィンに所望の生成物にさらに転換するために行われる場合がある。例えば、脱水素化の後には、メタセシス工程が、脱水素化工程から得られたオレフィンを異なるオレフィンに転換するために行われる場合がある。

【0006】

種々の副反応が、脱水素化時、及び、次の反応工程（例えば、メタセシス）の期間中に生じる場合がある；例えば、エタン、プロパン又はブタンの脱水素反応の好ましい最終生成物であるエチレン、プロピレン又はブテンの（再）水素化。換言すれば、水素の発生が、得られたオレフィンをさらに反応する際には欠点となる場合がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

したがって、水素の様々な副反応が低減され得る、又は実質的に防止され得る炭化水素転換触媒及び該触媒を利用するそれぞれの方法を提供することが、本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的が、i) 金属M1、金属M2、金属M3及び金属M4を含む酸化物形態での触媒であって、M1が、Si、Al、Zr及びそれらの混合物から選択され、M2が、Pt、Cr及びそれらの混合物から選択され、M3が、W、Mo、Re及びそれらの混合物から選択され、M4が、Sn、K、Y、Yb及びそれらの混合物から選択され、M1の質量分率が0.1～0.8の範囲にあり、M2の質量分率が0.001～0.2の範囲にあり、M3の質量分率が0.001～0.2の範囲にあり、M4の質量分率が0.0001～0.2の範囲にあり、且つ、酸素の質量分率が0.1～0.8の範囲にある、触媒と、ii) 少なくとも1つのアルカリ金属誘導体及び／又はアルカリ土類金属誘導体（これらは好ましくは、金属、水素化物、塩、錯体又は合金の形態である）から選択される水素スカベンジャーとを含む炭化水素転換触媒によって達成される。

20

【0009】

飽和炭化水素化合物を含む炭化水素供給原料をオレフィン生成物に転換するためのプロセスであって、炭化水素供給原料流を本発明の炭化水素転換触媒と接触させることを含むプロセスもまた、本発明によるものである。

【発明を実施するための形態】

30

【0010】

好ましい実施形態が従属請求項において開示される。

【0011】

本発明の別の実施形態において、M1の質量分率が0.2～0.6の範囲にあり、M2の質量分率が0.0015～0.15の範囲にあり、好ましくは0.0015～0.05の範囲にあり、M3の質量分率が0.005～0.15の範囲にあり、好ましくは0.01～0.1の範囲にあり、且つ／又は、M4の質量分率が0.00015～0.03の範囲にあり、好ましくは0.0003～0.01の範囲である。別の実施形態において、酸素の質量分率が0.2～0.6の範囲にある。

【0012】

40

別の実施形態において、M2はPtであり、且つ／又は、M3はWである。

【0013】

1つの実施形態において、本発明の炭化水素供給原料転換プロセスは200℃～700℃の範囲の温度で実施され、好ましくは300℃～650℃の範囲の温度で実施され、より好ましくは400℃～600℃の範囲の温度で実施される。

【0014】

別の実施形態において、酸化物形態の触媒はさらに、金属M5を含む（すなわち、式M1M2M3M4M5Oの触媒）。

【0015】

好ましくは、M5は、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びそれらの混合物

50

から選択され、且つ、

M5の質量分率が好ましくは0.005～0.1の範囲にあり、より好ましくは0.005～0.05の範囲にある。

【0016】

M1～M4及びOの質量分率、並びに、M1～M5及びOの質量分率はそれぞれ合計すると、本発明の触媒において1以下になる。

【0017】

1つの実施形態において、上記少なくとも1つのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、Li、Na、K、Mg、Ca及びそれらの混合物から選択され、好ましくはNa及びMgから選択される。

【0018】

驚くべきことに、本発明の炭化水素転換触媒において利用される水素スカベンジャーは水素を望まれない状況で捕捉することができるが見出された。本発明のために選択される水素スカベンジャーはいくらかの水素貯蔵能を含む。水素スカベンジャーの水素貯蔵能は可逆的又は不可逆的のどちらであっても可能である。

【0019】

酸化物形態での上記触媒は、所望の多金属組成物を得るために、元素M1～元素M4又は元素M1～元素M5のすべての前駆体を一緒に混合し、その後、好適な熱処理を行うことによって調製することができる。元素前駆体は、最終的な触媒における元素の所望の形態（好ましくは酸化物）に、好適な熱処理によって転換することができる、所望の元素を含有する出発化合物である。例えば、M1～M5の前駆体には、当該元素の酸化物、ハロゲン化物、アルコキシド、硝酸塩、炭酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、アミン又は水酸化物が含まれる場合がある。

【0020】

元素前駆体の混合を乾式形態又は湿式形態で行うことができる。元素前駆体が乾式形態で混合されるとき、元素前駆体は好都合には、粉末形態で提供される場合がある。元素前駆体の粉末は、ブレンダーにおける物理的な混合によって容易に混合することができる。元素前駆体の混合物はその後、酸化物形態での最終的な触媒を得るための好適な熱処理（好ましくは焼成）に供される。元素前駆体が湿式形態で混合されるとき、元素前駆体は溶液形態及び／又は懸濁物形態で提供される場合がある。元素前駆体の溶液及び／又は懸濁物の混合物はその後、溶媒を除去するために乾燥される。続いて、乾燥させた混合物は、最終的な触媒を得るための好適な熱処理（好ましくは焼成）に供される。代替において、また、好ましくは、元素前駆体のいくつかは乾燥形態で提供される場合があり、元素前駆体のいくつかは湿潤形態で提供される場合がある。乾燥状態の元素前駆体と、湿潤状態の元素前駆体とを、含浸、インシピエント・ウェットネス（incipient wetness）、イオン交換又は当分野では公知である他の方法を含む従来の方法によって組み合わせることができる。得られた混合物はその後、最終的な触媒を得るための好適な熱処理（好ましくは焼成）に供される。好適な熱処理では、元素前駆体の少なくとも一部を除くこと、及び／又は、元素前駆体の少なくとも一部を最終的な触媒における対応する元素の所望の形態に転換することが可能である選択された雰囲気及び選択された温度が伴う。元素は最終的な触媒において酸化物形態であることが特に好ましい。選択された雰囲気には、酸化性雰囲気、還元性雰囲気及び不活性雰囲気が含まれる場合がある。好ましい実施形態において、調製された触媒粉末は、300℃～800℃の範囲の温度における1時間～24時間の空気中での焼成に供され、一層より好ましくは400℃～700℃の範囲の温度における2時間～10時間の空気中での焼成に供される。

【0021】

酸化物形態の上記触媒はまた、元素前駆体の1つ又はそれ以上を別々に焼成し、次いで、それぞれの酸化物元素前駆体を組み合わせ、最後に焼成することによって調製することができる。例えば、ジルコニア、アルミナ、シリカ及び／又はゼオライトの担体（M1）

10

20

30

40

50

が、M2、M3及びM4並びに／又はM5を個々に又は同時に含浸するために使用される。それぞれ調製された個々の組成物がその後、物理的に混合され、最後に焼成される。水素スカベンジャーはこれらの混合物のいずれかに加えられる場合があり、又は、すべての金属M1～M5と水素スカベンジャーとの最終的な混合物を調製するときに加えられる場合がある。

【0022】

1つの好ましい実施形態において、炭化水素転換触媒が、酸化物形態での触媒（これは焼成されており、固体形態である）を水素スカベンジャー（これもまた、好ましくは固体形態で提供される）と物理的に混合することによって調製される。

【0023】

本発明のために好適には、水素スカベンジャーは、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の誘導体形態である（好ましくは、金属、水素化物、塩、錯体、合金又はこれらの混合物）。

【0024】

水素スカベンジャーは好ましくは、水素スカベンジャー前駆体を適切な熱処理に供することによって調製され、好ましくは300℃～700℃の範囲の温度における2時間～24時間の焼成に供することによって、より好ましくは400℃～600℃の範囲の温度における2時間～24時間の焼成に供することによって調製される。

【0025】

水素スカベンジャー前駆体はアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物であることが可能であり、好ましくはアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩であることが可能である。

【0026】

1つの実施形態において、水素スカベンジャー前駆体は、Ca(BH₄)₂、Mg(BH₄)₂、Ca(NO₃)₂、K(NO₃)₂、Na(NO₃)₂及びそれらの混合物から選択される。

【0027】

適切な熱処理温度及び／又は炭化水素転換温度において、水素スカベンジャー前駆体が分解されて、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の誘導体形態となることが見出された。これに関連して、本発明の1つの実施形態において、水素スカベンジャーは炭化水素転換触媒において酸化物形態で存在するのではなく、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の誘導体形態（好ましくは、金属、水素化物、塩、錯体、合金の形態又はこれらの混合物）で存在する。

【0028】

別の実施形態において、本発明による炭化水素転換触媒の調製はさらに、触媒粉末を商用反応装置に好適な形状に成形することを伴う場合がある。商用反応装置に好適な形状には、ペレット、押出物及び球状物などが含まれる場合がある。十分なバインダー材料がさらに、触媒の成形を容易にするために触媒組成物に加えられる場合がある。

【0029】

炭化水素供給原料流を触媒i)及び水素スカベンジャーii)と接触させることが別々に又は同時に生じる場合がある。好ましい実施形態において、触媒i)及び水素スカベンジャーii)が混合され、炭化水素供給原料流を触媒i)及び水素スカベンジャーii)と接触させることが同時に生じる。触媒i)及び水素スカベンジャーii)の混合が微視的レベル又は巨視的レベルで生じる場合がある。1つの実施形態において、水素スカベンジャー又はその前駆体が触媒i)の調製工程に加えられる。好ましくは、触媒i)の粉末及び水素スカベンジャーii)の粉末が、炭化水素供給原料流との接触の前に物理的に混合される。粉末の混合物は、炭化水素供給原料流との接触の前に、必要な場合には添加された好適な結合剤とともに、好適な形状に成形される場合がある。また、触媒i)及び水素スカベンジャーii)が炭化水素供給原料流との接触の前に好適な重量比で物理的に混合されることも好ましい。この関連での触媒i)及び水素スカベンジャーii)の好適な

10

20

30

40

50

重量比は、1対99から、99対1までであり得る。触媒 i) 対水素スカベンジャー i i) の好ましい重量比は1〜30対1の範囲にあり、より好ましくは2〜25対1の範囲にあり、一層より好ましくは4〜20対1の範囲にあり、一層さらにより好ましくは5〜15対1の範囲にある。

【0030】

オレフィン生成物を達成するために、炭化水素供給原料流はパラフィン系炭化水素を含むことが好都合である。好ましい実施形態において、炭化水素供給原料流は、2個〜5個の炭素原子を有するパラフィンを含む。より具体的な実施形態において、炭化水素供給原料流は、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン及びそれらの混合物から選択されるパラフィンを含み、好ましくは、プロパン、ブタン及びそれらの混合物から選択されるパラフィンを含む。

10

【0031】

炭化水素転換プロセスは、幅広い範囲の操作条件において操作することができる。しながら、いくつかの特定の範囲の操作条件により、高いオレフィン生成選択性がもたらされることが可能である。1つの実施形態において、本プロセスは200℃〜700℃の範囲の温度で実施され、好ましくは300℃〜650℃の範囲の温度で実施され、一層より好ましくは400℃〜600℃の範囲の温度で実施される。別の実施形態において、本プロセスは0.01バール（ゲージ圧）〜10バール（ゲージ圧）の範囲の圧力で実施され、好ましくは0.05バール（ゲージ圧）〜5バール（ゲージ圧）の範囲の圧力で実施される。オレフィン生成物の望ましい収率を得るために必要とされる接触時間は、いくつかの要因に、例えば、操作温度、操作圧力及び触媒活性などに依存する。1つの実施形態において、本プロセスは0.01 hr⁻¹〜20 hr⁻¹の範囲の毎時重量空間速度（WHSV）で実施され、好ましくは0.05 hr⁻¹〜5 hr⁻¹の範囲の毎時重量空間速度で実施される。本プロセスはバッチ様式又は連続様式で行うことができる。商用規模のためには、本プロセスは連続操作されることが好都合である。連続操作を、固定床、流動床又は当分野では公知である他の技術を用いて行うことができる；固定床が典型的には好ましい。

20

【0032】

炭化水素供給原料流と接触させる前に、触媒 i) 及び水素スカベンジャー i i) は、必要に応じて前処理される場合がある。前処理条件には、触媒 i) 及び水素スカベンジャー i i) を不活性ガス、酸化性ガス、還元性ガス、炭化水素（好ましくはC2〜C6脂肪族炭化水素）、及び、どのような混合物であれ、それらの混合物と接触させることが含まれる場合がある。前処理は、それぞれの工程が異なる条件及び雰囲気を用い得るいくつかの工程に分けられる場合がある。前処理が、加熱された温度で、好ましくは200℃〜700℃で、より好ましくは300℃〜600℃で、一層より好ましくは350℃〜550℃で行われることが、一般に好ましい。

30

【0033】

操作条件における炭化水素供給原料流との接触の後では、いくつかの毒性物質、重質炭化水素及びコークスが触媒及び水素スカベンジャーの表面に堆積する場合がある。このことは通常、時間とともに徐々に低下するように触媒混合物の活性に影響を及ぼす。好適な再生を触媒及び水素スカベンジャーの使用された混合物に対して行い、その活性の少なくとも一部を回復させることができる。1つの実施形態において、炭化水素転換プロセスは再生工程を含み、但し、この場合、再生工程は、炭化水素転換触媒を高温で酸化剤と接触させることを含む。再生工程は、触媒の過熱及び構造の破壊を避けるために慎重に制御されなければならない。1つの実施形態において、再生工程が200℃〜700℃の範囲の温度で実施され、好ましくは300℃〜600℃の範囲の温度で実施される。他の公知の再生技術を制限なく用いることができる。

40

【0034】

本発明による種々の炭化水素転換触媒が、上記の開示に従って調製され、試験されている。驚くべきことに、請求項の範囲に含まれる（本発明の触媒及び本発明の水素スカベン

50

ジャーの) 触媒系が、本発明によらない触媒系との比較において、より良好な触媒活性及び選択性を特徴とすることが、本発明者らによって見出された。

【0035】

さらに、本発明による触媒系は穏やかな条件のもとで操作できること、すなわち、当分野において公知であるよりも著しく低い温度で操作できることが驚くべきことに見出された。

【0036】

実験結果：

下記の実施例の節では、プロパンのオレフィン（好ましくはエチレン及びブテン）への転換が、本発明による炭化水素転換触媒と、比較用の触媒とを使用して調べられている。

【0037】

実施例A

それぞれの実施例触媒を、空気とおよそ500℃で30分間接触させ、そして、水素とおよそ500℃で90分間接触させることによって前処理し、その後、C₃H₈と、およそ500℃、0.1バール（ゲージ圧）及び0.2h⁻¹のWHSVで接触させた。結果をおよそ60時間～65時間にわたって操作時に測定した。反応からの流出物をガスクロマトグラフィー装置に導いて、その化学組成を測定した。流出物の測定された組成を使用して、転化率及び選択性を計算した。パーセントC₃H₈転化率を、供給原料流中のC₃H₈の重量によって除され、その後、100が乗じられる、反応中に転換されたC₃H₈の重量から計算した。それぞれの他の生成物のパーセント選択性もまた、反応から生じるすべての生成物の重量によって除され、その後、100が乗じられる、反応から生じるその特定の生成物の重量から計算した。触媒の組成を、触媒を調製するために使用される前駆体の量から計算した。質量分率を、100によって除される重量百分率から計算することができる。

【0038】

【表1A】

実施例	触媒 (重量%)	結果								
		C ₃ H ₈ 転化率 (重量%)	選択性 (重量%)							
			総オレフィン	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +
1 (比較)	0.811 Al 1.792 Mg 50.495 O 0.501 Pt 42.526 Si 3.396 W 0.076 Yb 0.403 Zr	10.858	77.279	6.038	8.505	14.252	54.499	13.243	2.429	1.032
2 (比較)	0.649 Al 6.977 B 3.903 H 1.433 Mg 9.040 N 40.438 O 0.401 Pt 34.058 Si 2.716 W 0.061 Yb 0.323 Zr	10.481	86.695	4.854	2.902	6.837	78.846	4.946	0.907	0
3 (本発明)	0.649 Al 1.433 Mg 3.283 N 5.388 Na 51.687 O 0.401 Pt 34.058 Si 2.716 W 0.061 Yb 0.323 Zr	11.451	84.668	4.172	9.877	8.216	53.427	19.648	1.075	1.715

【0039】

【表 1 B】

実施例	触媒 (重量%)	結果								
		C ₃ H ₈ 転化率 (重量%)	選択性 (重量%)							
			総オレフィン	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +
4 (本発明)	0.725 Al 1.600 Mg 1.800 N 2.955 Na 51.143 O 0.445 Pt 37.873 Si 3.032 W 0.068 Yb 0.358 Zr	14.783	79.676	6.146	9.675	12.457	53.146	15.526	1.716	1.327
5 (本発明)	0.722 Al 4.306 K 1.594 Mg 1.543 N 50.156 O 0.444 Pt 37.787 Si 3.021 W 0.068 Yb 0.358 Zr	10.695	84.389	5.830	9.803	8.688	59.617	13.965	1.091	1.003

10

【0040】

実施例 1 (比較例)

0.811wt%のAl、1.792wt%のMg、50.495wt%のO、0.501wt%のPt、42.526wt%のSi、3.396wt%のW、0.076wt%のYb及び0.403wt%のZrを含有する触媒サンプルを、反応試験に供する前に空気中において550℃で3時間焼成した。

20

【0041】

この触媒は、水素スカベンジャーの添加を伴わない、パラフィンをオレフィンに転換するための標準触媒である。

【0042】

実施例 2 (比較例)

触媒サンプルを下記によって調製した：

1) 0.810wt%のAl、1.789wt%のMg、50.497wt%のO、0.5wt%のPt、42.53wt%のSi、3.391wt%のW、0.076wt%のYb及び0.403wt%のZrを含有する粉末触媒を提供すること。

30

2) 工程1)における前記粉末触媒を空気中において550℃で3時間焼成すること。

3) NH₃BH₃を空気中において550℃で3時間焼成すること。

4) 80wt%の工程2)由来の焼成された触媒を20wt%の工程3)由来の焼成されたNH₃BH₃と物理的に混合すること。

【0043】

この触媒を使用することにより、より大きいオレフィン選択性が示される。しかしながら、NH₃BH₃により、Wのメタセシス活性が抑制され、したがって、エチレン及びブチレンの選択性が著しく低下したように思われる。

【0044】

実施例 3

触媒サンプルを下記によって調製した：

1) 0.811wt%のAl、1.791wt%のMg、50.448wt%のO、0.501wt%のPt、42.573wt%のSi、3.395wt%のW、0.076wt%のYb及び0.403wt%のZrを含有する粉末触媒を提供すること。

2) 工程1)における前記粉末触媒を空気中において550℃で3時間焼成すること。

3) Na(NO₃)を空気中において550℃で3時間焼成すること。

4) 80wt%の工程2)由来の焼成された触媒を20wt%の工程3)由来の焼成されたNa(NO₃)と物理的に混合すること。

40

【0045】

50

この触媒の使用により、水素化副反応を抑制することができる。このことが、実施例 1 における標準触媒と比較して、C₂H₄ 及び C₄H₈ のより大きい選択性、しかし、C₂H₆ 及び C₄H₁₀ のより低い選択性によって証明される。

【0046】

実施例 4

触媒サンプルを実施例 3 と同じ工程によって調製し、しかし、10 wt % の Na (NO₃) を使用した。

【0047】

この触媒の使用により、水素化副反応を抑制することができる。このことが、実施例 1 における標準触媒と比較して、C₂H₄ 及び C₄H₈ のより大きい選択性、しかし、C₂H₆ 及び C₄H₁₀ のより低い選択性によって証明される。

【0048】

実施例 5

触媒サンプルを実施例 3 と同じ工程によって調製し、しかし、10 wt % の K (NO₃) を Na (NO₃) の代わりに使用した。

【0049】

この触媒の使用により、水素化副反応を抑制することができる。このことが、実施例 1 における標準的な P₂O₅ 触媒と比較して、C₂H₄ 及び C₄H₈ のより大きい選択性、しかし、C₂H₆ 及び C₄H₁₀ のより低い選択性によって証明される。

【0050】

実施例 B

それぞれの実施例触媒を、空気とおよそ 500 °C で 30 分間接触させ、そして、水素とおよそ 500 °C で 90 分間接触させることによって前処理し、その後、C₃H₈ と、およそ 550 °C、0.05 ~ 0.1 バール (ゲージ圧) 及びおよそ 0.4 ~ 0.7 h⁻¹ の W_HS_V で接触させた。結果をおよそ 155 時間 ~ 160 時間にわたって操作時に測定した。

【0051】

【表 2】

実施例	触媒 (重量%)	C ₃ H ₈ 転化率 (重量%)	結果							
			選択性 (重量%)							
			総オレフィン	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +
6 (比較)	0.324 Al 0.715 Mg 49.624 O 4.277 Pt 42.700 Si 1.355 W 0.390 Yb 0.641 Zr	27.719	75.199	1.519	6.934	17.655	44.806	20.063	3.512	3.394
7 (本発明)	0.649 Al 6.093 B 11.294 Ca 2.272 H 1.432 Mg 39.375 O 2.159 Pt 33.131 Si 2.715 W 0.574 Yb 0.307 Zr	24.276	93.554	1.311	8.276	3.353	69.419	14.841	0.722	1.016
8 (本発明)	0.753 Al 2.518 B 0.939 H 4.492 Mg 45.930 O 2.531 Pt 38.654 Si 3.151 W 0.673 Yb 0.360 Zr	27.504	86.788	1.874	14.874	7.912	46.881	20.795	1.474	4.402

【0052】

実施例 6 (比較例)

0.324 wt % の Al、0.715 wt % の Mg、49.624 wt % の O、4.2

77wt%のPt、42.700wt%のSi、1.355wt%のW、0.390wt%のYb及び0.641wt%のZr含有する触媒サンプルを、反応試験に供する前に空气中において550℃で3時間焼成した。

【0053】

実施例7

触媒サンプルを下記によって調製した：

1) 0.801wt%のAl、1.782wt%のMg、49.009wt%のO、2.687wt%のPt、41.237wt%のSi、3.379wt%のW、0.714wt%のYb及び0.382wt%のZrを含有する粉末触媒を提供すること。

2) 工程1)における前記粉末触媒を空气中において550℃で3時間焼成すること。

3) NH₃BH₃を空气中において550℃で3時間焼成すること。

4) 80wt%の工程2)由来の焼成された触媒を20wt%の工程3)由来の焼成されたCa(BH₄)₂と物理的に混合すること。

【0054】

この触媒の使用により、水素化副反応を抑制することができる。このことが、実施例6における標準触媒と比較して、C₂H₆及びC₄H₁₀のより低い選択性によって証明される。

【0055】

実施例8

触媒サンプルを実施例7と同じ工程によって調製し、しかし、6.5wt%のMg(BH₄)₂をCa(BH₄)₂の代わりに使用した。

【0056】

この触媒の使用により、水素化副反応を抑制することができる。このことが、実施例6における標準的なP₂O_s触媒と比較して、C₂H₆及びC₄H₁₀のより低い選択性によって証明される。

【0057】

前述の説明及び特許請求の範囲において開示される特徴は、別々に、また、そのどのような組合せであっても両方で、本発明を種々の形態で実現するために必須であるかもしれない。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項1.

下記のi)及びii)を含む炭化水素転換触媒：

i) 金属M₁、金属M₂、金属M₃及び金属M₄を含む酸化物形態での触媒で、

M₁が、Si、Al、Zr及びそれらの混合物から選択され、

M₂が、Pt、Cr及びそれらの混合物から選択され、

M₃が、W、Mo、Re及びそれらの混合物から選択され、

M₄が、Sn、K、Y、Yb及びそれらの混合物から選択され、

M₁の質量分率が0.1～0.8の範囲にあり、

M₂の質量分率が0.001～0.2の範囲にあり、

M₃の質量分率が0.001～0.2の範囲にあり、

M₄の質量分率が0.0001～0.2の範囲にあり、且つ、

酸素の質量分率が0.1～0.8の範囲にある、触媒、

及び

ii) 少なくとも1つのアルカリ金属誘導体及び／又はアルカリ土類金属誘導体（これらは好ましくは、金属、水素化物、塩、錯体又は合金の形態である）から選択される水素スカベンジャー。

項2.

前記少なくとも1つのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、Li、Na、K、Mg、Ca及びこれらの混合物から選択され、好ましくはNa及びMgから選択される、項1に記載の炭化水素転換触媒。

項 3 .

触媒 i) 及び水素スカベンジャー i i) の重量比が 1 対 9 9 から 9 9 対 1 までである、
項 1 又は 2 に記載の炭化水素転換触媒。

項 4 .

M 2 が P t であり、且つ、M 3 が W である、項 1 から 3 のいずれかに記載の炭化水素転換触媒。

項 5 .

飽和炭化水素化合物を含む炭化水素供給原料をオレフィン生成物に転換するためのプロセスであって、炭化水素供給原料流を項 1 から 4 のいずれかに記載の炭化水素転換触媒と接触させることを含むプロセス。

10

項 6 .

前記炭化水素供給原料流が、2 個～5 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つのパラフィンを、好ましくは、プロパン、n - ブタン及びそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つのパラフィンを含む、項 5 に記載のプロセス。

項 7 .

前記炭化水素転換触媒を約 2 0 0 °C ～ 7 0 0 °C の温度で酸化剤とともに加熱することを
含む前記炭化水素転換触媒の再生工程をさらに含む、項 5 又は 6 に記載のプロセス。

項 8 .

前記酸化剤が空気又は酸素を含む、項 7 に記載のプロセス。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 スリヤ, コングキアット
タイ王国 10270, サムットプラーカーン, メウン ディストリクト, パクナム 85
- (72)発明者 ジャンサラサク, アムナート
タイ王国 80140, タムマラト, ナコーン シ, パク ファナン 315
- (72)発明者 ジャレワチャラ, ウティットヘブ
タイ王国 バンコク, 10400, エフエル. ディンダエン 8501/806

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2000-334302 (JP, A)
特表2014-511261 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|-------|---|-------|
| B01J | 21/00 | ー | 38/74 |
| C07C | 5/333 | | |
| C07C | 11/06 | | |
| C07B | 61/00 | | |