

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 關口 光弘

SEKIGUCHI, MITSUHIRO

2. 高松 義和

TAKAMATSU, YOSHIKAZU

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年01月16日；特願2006-008038

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種藉由接觸轉化及接觸環化，由烴原料製造丙烯及芳香族烴的方法及製造裝置。

【先前技術】

先前，就由烴原料獲得丙烯與芳香族烴的方法而言，廣泛使用有熱分解法，但熱分解需要非常嚴格之反應條件，故而產生較多難以用作石油化學原料之甲烷副產物。進而，分解生成物中之丙烯等烯烴類，苯、甲苯等芳香族烴類的產品產率具有約略限定之比例，故而具有產率結構上缺乏可變性等問題。

專利文獻1中揭示有，為提高低級烯烴之選擇性而使結晶性鋁矽酸鹽沸石負載銀的方法。然而，該方法使丙烯產率提昇但芳香族烴之產率較低。進而，於藉由沸石之烴的接觸轉化方法中，因觸媒上積蓄有焦炭，而必須進行頻繁燃燒除去焦炭的再生操作，但上述酸型沸石存在因反覆進行再生操作而使觸媒活性永久劣化的問題。其係因燃燒焦炭而產生之水蒸汽使沸石水解，鋁自沸石結晶脫離，伴隨其，作為活性點之質子消失所引起的現象。該現象，於該種反應中使用質子型沸石之情形時，成為無法避免的大問題。

專利文獻2中揭示有，不含有質子之沸石觸媒及使用該觸媒，將烴原料轉化為乙烯及丙烯與單環芳香族烴的方法。該方法中使用之觸媒可有效防止再生劣化的產生，但

無法解決結焦劣化相關之問題。此外，上述烷烴轉化反應為吸熱反應，故而需要對反應器供給大量熱。其結果為，該方法中不得不使用複雜且高價的反應系統。

為使丙烯與芳香族烴之產率結構具有自由度，有效的是自不同步驟獲得兩成分。但是，為有效且穩定地獲得兩成分，則需要進一步改善目前已知之各種反應技術。

於丙烯製造步驟中，採用使用含有沸石之觸媒，接觸轉化含有烯烴類之烴原料的方法，已知眾多方法，亦有眾多關於使用含有沸石之觸媒，接觸轉化含有烯烴類之烴原料，製造丙烯之方法的報告。然而，因下述理由而難以使用含有沸石的觸媒，接觸轉換含有烯烴類的烴原料，有效且長時間穩定地製造丙烯。

丙烯為於沸石觸媒存在下烯烴類轉化為芳香族烴之反應的中間體，藉由逐次反應而轉化為芳香族烴。因此，於使用含有沸石的觸媒，接觸轉化含有烯烴類的烴原料，製造丙烯之情形時，為高產率地獲得目標物，需嚴格控制觸媒之活性或反應條件。即，若觸媒之活性過高，或者接觸時間過長，則所生成之丙烯藉由逐次反應而轉化為芳香族烴。相反，若觸媒之活性過低或者接觸時間過短，則丙烯產率降低。然而另一方面，由於烯烴之反應性較高，故而若使用含有沸石之觸媒進行含有烯烴類之烴原料之接觸轉化反應，則觸媒表面容易產生焦炭。因此，持續進行轉化反應時，因結焦而使觸媒劣化(結焦劣化)，觸媒活性立刻降低。為恢復觸媒活性必須如上述進行再生操作，但若反

覆進行該再生操作，則無法完全恢復觸媒活性。

如上所述，若使用含有沸石之觸媒，進行含有烯烴類之烴原料之接觸轉化反應，則特別容易產生結焦，為此需要頻繁地進行再生操作，因而非常容易產生再生劣化。

專利文獻3中揭示有，使用含有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比為200~5000之IB族金屬的非質子型ZSM-5沸石，將碳數為4~12之烯烴轉化為乙烯及丙烯的方法。於使用含沸石之觸媒，將碳數為4~12之烯烴選擇性地轉化為丙烯的方法中，作為反應生成物，除乙烯及丙烯以外，亦可獲得碳數為4~8左右的烯烴。其原因為，原料烯烴藉由觸媒而發生二聚合及分解，變為近似於反應條件中之平衡組成的烯烴組成。因此，為將原料烯烴有效轉化為丙烯，必須以簡便方法於反應器中有效地再循環反應生成物中之碳數為4以上的烯烴，將其轉化為丙烯。

專利文獻3中揭示有，於反應器中再循環自反應生成物去除具有碳數為8之芳香族烴以上沸點之重餾分之碳數為4~8之烯烴的方法，於該等方法中為獲得再循環原料而需要複數個分離裝置，因裝置及運轉操作變得複雜故需求更簡便的方法，但仍未充分兼顧效率(設備、運轉成本及產率)與穩定製造之兩方面。又，該專利文獻3中完全未涉及到關於所使用之烴原料中之二烯類濃度對結焦劣化的影響。若原料烴中所含有之二烯化合物濃度變高，則具有伴隨焦炭生成之活性劣化變得顯著的問題。為除去原料中之二烯類，必須進行蒸餾分離、部分氫化等原料前處理精

製，故而於工業實施之情形時非常不利。

另一方面，亦已知眾多於芳香族烴製造步驟中，將沸石作為觸媒製造芳香族烴化合物的方法。由使用沸石系觸媒之接觸環化反應所產生的芳香族烴製造方法之大課題，與先前丙烯製造步驟類似技術所具有之問題相同，為抑制反應中之結焦劣化，又，可列舉抑制燃燒去除劣化之觸媒上之焦炭使觸媒再生時產生的再生(永久)劣化。

近年來，提出有多個解決該兩種劣化之方法。具體而言，專利文獻4中揭示有，若使用特定之粒徑、表面酸位/總酸位之比、水蒸汽處理前後之吡啶吸附量，即，表示酸位變化狀態的高矽沸石系觸媒，則可抑制反應中焦炭析出，同時亦可抑制觸媒再生時之脫鋁造成之永久劣化。然而，適合該方法之沸石的合成方法為使用種漿料之方法，生產性較低，又，ZSM-5沸石之穩定生成區域狹小，故而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比受到限定，一次粒徑亦容易變得較大。專利文獻4中，可同時抑制結焦劣化與再生劣化，但是沸石之粒徑較大，故而於抑制結焦劣化方面並非充分。於是專利文獻4揭示有，較好的是採用一次粒徑較小之沸石，但反應期間積蓄之焦炭之量變多，並且再生(永久)劣化變快。上述之事實於工業上實施芳香族烴之製造時非常不利。

繼而，可列舉專利文獻2作為使用非質子型沸石之例。該方法中所使用之觸媒於難以引起上述再生劣化方面有效，但是無法解決結焦劣化相關之問題。因此，於使用含較多烯烴之烴原料時，容易引起結焦劣化。又，該公報中

完全未涉及到關於用於接觸環化反應中時之沸石粒徑之影響。

[專利文獻1]日本專利特開平2-184638號公報

[專利文獻2]國際公開第1996/013331號案

[專利文獻3]國際公開第2000/010948號案

[專利文獻4]日本專利特開平10-052646號公報

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種丙烯及芳香族烴之製造方法以及製造裝置，該製造方法係由含有碳數為4~12之烯烴之烴原料製造丙烯及芳香族烴的方法，其可以簡單方法變更兩成分之產率結構。

【發明內容】

本發明者等人為解決上述問題而進行銳意研究之結果，達成如下結論，即為容易地變更所期望之丙烯及芳香族烴之兩成分的生產比率，可使用特定之沸石觸媒，以不同步驟製造各個成分，基於如此認識，完成本發明。

即，本發明之製造方法之第1樣態提供如下者：

[1]一種丙烯及芳香族烴之製造方法，其特徵為含有下述步驟：

(1)丙烯之製造步驟，其中使含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴的烴原料，於丙烯製造反應器內，與含有滿足下述(i)~(iv)之第一沸石之成形體觸媒A接觸，進行該至少一種碳數為4~12之烯烴之接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯之反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有

氫及碳數為1~3之烴的餾分C、與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分D，自該餾分C分離丙烯；

(i)為具有5~6.5 Å之孔徑的中間孔徑沸石；

(ii)實質不含有質子；

(iii)含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

(iv)SiO₂/Al₂O₃莫耳比為800以上2,000以下；

(2)芳香族烴之製造步驟，其中將該餾分D之一部分或全部作為原料之一部分或全部，於芳香族烴製造反應器內，以氣相650℃以下之溫度，與含有滿足下述條件(v)~(vii)之第二沸石之成形體觸媒B接觸，

(v)為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(vi)一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍；

(vii)含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬元素所組成之群中選擇的至少一種金屬元素；

[2]如[1]之製造方法，其中，該丙烯製造步驟中使用之該含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴的烴原料，含有2.5質量%以下至少一種碳數為3~12之二烯化合物類；

[3]如[1]或[2]之製造方法，其中，該第一沸石含有銀；

[4]如[1]至[3]中任一項之製造方法，其中，該第一沸石為MFI型沸石；

[5]如[1]至[4]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造步驟中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下；

[6]如[1]至[5]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造步驟將該餾分D之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分；

[7]如[1]至[6]中任一項之製造方法，其中，將該餾分C分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分C₁與主要含有碳數為3之烴的餾分C₂，將該餾分C₁之至少一部分於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分；

[8]如[1]至[7]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造反應器為絕熱型固定床反應器；

[9]如[1]至[8]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造步驟之反應溫度為500~580℃，該烴原料之分壓為0.05~0.3 MPa，相對於該成形體觸媒A之重量的該烴原料之重量時空速度為2~20 hr⁻¹；

[10]如[1]至[9]中任一項之製造方法，其中，該成形體觸媒B含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之金屬及該等之化合物所組成之群中選擇的至少一種；

[11]如[1]至[10]中任一項之製造方法，其中，該第二沸石含有銀；

[12]如[1]至[11]中任一項之製造方法，其中，該第二沸石為MFI型沸石；

[13]如[1]至[12]中任一項之製造方法，其中，該芳香族烴製造反應器為絕熱型固定床反應器；

[14]如[1]至[13]中任一項之製造方法，其中，將該餾分C分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分C₁與主要含有

碳數為3之烴的餾分 C_2 ，將該餾分 C_1 之至少一部分用作該芳香族烴製造步驟之烴原料的一部分。

本發明之製造方法之第1樣態的較好樣態，提供一種製造方法，其係由烴原料製造丙烯及芳香族烴，其特徵為含有：

(1)丙烯之製造步驟，其特徵為，其係藉由接觸轉化由烴原料製造丙烯的步驟，其係使含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之烴原料，於丙烯製造反應器內，與含有滿足下述條件(i)~(iv)之第一沸石的成形體觸媒A接觸，

(i)該第一沸石為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(ii)該第一沸石實質不含有質子；

(iii)該第一沸石含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的一種金屬；

(iv)該第一沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為600以上2,000以下；

進行該至少一種碳數為4~12之烯烴之接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯之反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~3之烴的餾分C、與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分D，自該餾分C分離丙烯，獲得滿足下述條件(v)及(vi)之丙烯；

(v)該丙烯製造反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下；

(vi)將該餾分D之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該煙原料；

(2)芳香族煙之製造步驟，其特徵為，其係藉由接觸環化由煙原料製造芳香族煙之步驟，其係將該餾分D之一部分作為該煙原料之一部分或全部，於芳香族煙製造反應器內，以氣相650°C以下之溫度，與含有滿足下述條件(vii)~(ix)之第二沸石之含沸石之成形體觸媒B接觸，

(vii)該第二沸石為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(viii)該第二沸石之一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍；

(ix)該第二沸石含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

進而，該含沸石之成形體觸媒B含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中選擇的至少一種元素。

又，本發明之製造方法之第2樣態中，提供[15]一種丙烯及芳香族煙之製造方法，其特徵為含有下述步驟：

(1)丙烯之製造步驟，其中使含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之煙原料，於丙烯製造反應器內，與含有滿足下述(i)~(iv)之第一沸石之成形體觸媒A接觸，進行該至少一種碳數為4~12之烯烴之接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯之反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~2之煙的餾分E、與主要含有至少一種碳數為

3以上之烴的餾分F，將該餾分F分離為主要含有碳數為3之烴的餾分F₁與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分F₂，自該餾分F₁分離丙烯；

(i)為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(ii)實質不含有質子；

(iii)含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

(iv)SiO₂/Al₂O₃莫耳比為800以上2,000以下；

(2)芳香族烴之製造步驟，即，將該餾分F₂之一部分或全部作為原料之一部分或全部，於芳香族烴製造反應器內，以氣相650°C以下之溫度，與含有滿足下述條件(v)~(vii)之第二沸石之成形體觸媒B接觸；

(v)為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(vi)一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍；

(vii)含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬元素所組成之群中選擇的至少一種金屬元素；

[16]如[15]之製造方法，其中，該丙烯製造步驟中使用之該含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴的烴原料，含有2.5質量%以下至少一種碳數為3~12之二烯化合物類；

[17]如[15]或[16]之製造方法，其中，該第一沸石含有銀；

[18]如[15]至[17]中任一項之製造方法，其中，該第一沸石為MFI型沸石；

[19]如[15]至[18]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造

步驟中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下；

[20]如[15]至[19]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造步驟將該餾分F₂之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分；

[21]如[15]至[20]中任一項之製造方法，其中，該餾分E之至少一部分於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分；

[22]如[15]至[21]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造反應器為絕熱型固定床反應器；

[23]如[15]至[22]中任一項之製造方法，其中，該丙烯製造步驟之反應溫度為500~580℃，該烴原料之分壓為0.05~0.3 MPa，相對於該成形體觸媒A之重量的該烴原料之重量時空速度為2~20 hr⁻¹；

[24]如[15]至[23]中任一項之製造方法，其中，該成形體觸媒B含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之金屬及該等之化合物所組成之群中選擇的至少一種；

[25]如[15]至[24]中任一項之製造方法，其中，該第二沸石含有銀；

[26]如[15]至[25]中任一項之製造方法，其中，該第二沸石為MFI型沸石；

[27]如[15]至[26]中任一項之製造方法，其中，該芳香族烴製造反應器為絕熱型固定床反應器；

[28]如[15]至[27]中任一項之製造方法，其中，該餾分E之至少一部分用作該芳香族烴製造步驟之烴原料之一部分。

本發明之製造方法之第2樣態的較好樣態，提供

一種由烴原料製造丙烯及芳香族烴的製造方法，其特徵為含有：

(1)丙烯之製造步驟，其特徵為，其係藉由接觸轉化由烴原料製造丙烯的步驟，其係使含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之烴原料，於丙烯製造反應器內，與含有滿足下述條件(i)~(iv)之第一沸石之成形體觸媒A接觸；

(i)該第一沸石為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(ii)該第一沸石實質不含有質子；

(iii)該第一沸石含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

(iv)該第一沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為600以上2,000以下；

進行該至少一種碳數為4~12之烯烴的接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯之反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分E與主要含有至少一種碳數為3以上之烴的餾分F，將該餾分F分離為主要含有碳數為3之烴的餾分 F_1 與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分 F_2 ，自該餾分 F_1 分離丙烯，獲得滿足下述(v)及(vi)之條件的丙烯；

(v)該丙烯製造反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下；

(vi)將該餾分F₂之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料；

(2)芳香族烴之製造步驟，其特徵為，其係藉由接觸環化由烴原料製造芳香族烴的步驟，其係將該餾分F₂之一部分作為該烴原料之一部分或全部，於芳香族烴製造反應器內，以氣相650℃以下之溫度，與含有滿足下述條件(vii)~(ix)之第二沸石之含沸石之成形體觸媒B接觸；

(vii)該第二沸石為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(viii)該第二沸石之一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍；

(ix)該第二沸石含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

進而，該含沸石之成形體觸媒B含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中選擇的至少一種元素。

進而，於本發明之製造裝置樣態中，提供[29]一種裝置，其係用以由烴原料製造丙烯及芳香族烴，其特徵為具有：

(a)收納該烴原料，製造含有丙烯之反應混合物的第一反應器；

(b)收納該反應混合物，與該第一反應器連接之分離器；

(c)與該分離器連接，製造芳香族烴的第二反應器；

[30]如[29]之製造裝置，其中，該分離器具有用以將自該分離器獲得之分離物之一部分直接導入該第一反應器及第二反應器中的配管；

[31]如[29]或[30]之製造裝置，其中，將於該分離器中獲得之餾分之一部分再循環，收納於該第一反應器中；

[32]如[29]至[31]中任一項之製造裝置，其中，收納於該第一反應器及該第二反應器中之以該分離器獲得的餾分係主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分；

[33]如[29]至[32]中任一項之製造裝置，其中，將於該分離器中獲得之主要含有氫及碳數為1~2之烴之餾分的一部分收納於該第一反應器及該第二反應器中；

[34]如[29]至[33]中任一項之製造裝置，其中，該分離器為蒸餾塔或驟沸桶(flash drum)。

[發明之效果]

根據本發明之製造方法，可由烯烴系烴原料高效穩定地製造丙烯及芳香族烴，且可容易地根據需要變更為所期望之生產比率。

又，作為芳香族烴製造步驟之原料之，於丙烯製造反應器中生成之碳數為4以上之成分中所含有之至少一種碳數為3~12之二烯化合物類的量，少於作為丙烯製造步驟之原料之，含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之烴原料中之二烯化合物類的量。眾所周知因二烯類之反應性高，故促進裝置污染或觸媒表面結焦，而藉由減少芳香族

烴製造步驟之原料中之二烯化合物類的量，可使芳香族烴製造步驟持續進行更穩定的運轉。

進而，根據本發明之製造裝置，可以簡便裝置，具體而言，僅使用一個分離器，即可高效穩定地由烯烴系烴原料製造丙烯及芳香族烴。

【實施方式】

參照圖對本發明之實施形態進行說明。下述實施形態為用以說明本發明之例示，但本發明並不僅限於該實施形態。本發明於不超出其主旨之前提下，可以各種形態進行實施。

圖1例示了用以實施本發明之製造方法之一樣態的製造裝置概略圖。本發明之製造裝置1具有：收納烴原料，藉由烴原料之接觸轉化製造含有丙烯之反應混合物的丙烯製造反應器12；收納上述反應混合物，將該反應混合物分為特定餾分後分離丙烯，與丙烯製造反應器12連接的一個分離器16；與收納上述特定餾分之一部分，與該分離器16接續，藉由接觸環化製造芳香族烴的芳香族烴製造反應器18。再者，各反應器及分離器經由配管20以圖1例示之方式接續。具體而言，分離器16經由用以將以分離器16獲得之分離物直接導入丙烯製造反應器12及芳香族烴製造反應器18的配管而連接。

丙烯製造反應器12經由熱交換器10收納烴原料，藉由於該反應器12中與下述之沸石成形體觸媒A接觸，藉由接觸轉化獲得含有丙烯之反應混合物。再者，該熱交換器10可

利用丙烯製造反應器12內烴流體所具有之熱量，加熱導入至本發明之製造裝置1中的烴原料。繼而，以丙烯製造反應器12獲得之含有丙烯之反應混合物，根據需要，以藉由壓縮器14進行壓縮後的狀態輸送至該分離器16中。

又，於丙烯製造反應器12中，較好的是，將以分離器16分離之特定餾分之一部分，具體而言，將下述餾分D或F₂之一部分進行再循環，收納於該反應器12中進行接觸轉化。該再循環之樣態，於下述丙烯製造步驟中進行詳述。

進而，於丙烯製造反應器12中，為有效獲得丙烯，較好的是，丙烯製造反應器12中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下，更好的是10以下。

於分離器16中，自以丙烯製造反應器12獲得之含有丙烯之反應混合物分離丙烯。作為上述反應混合物分離之樣態，可列舉：分離為主要含有氫及碳數為1~3之烴的餾分C與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分D，自上述餾分C分離丙烯的樣態；將上述反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分E與主要含有至少一種碳數為3以上之烴的餾分F，將該餾分F分離為主要含有碳數為3之烴的餾分F₁與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分F₂，自上述餾分F₁分離丙烯的樣態等，但並非限定於此。作為分離器16之具體例，可列舉蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是蒸餾塔。

芳香族烴製造反應器18為藉由接觸環化製造芳香族烴的

反應器，藉由將以上述分離器16分離之特定餾分，具體而言，將餾分D或F₂之一部分或全部與後述之含有沸石之成形體觸媒B接觸而製造芳香族烴。

再者，丙烯製造反應器12及芳香族烴製造反應器18中亦使用固定床式、移動床式、流化床式或氣流搬運式中之任一種反應器，較好的是絕熱型固定床反應器。構成丙烯製造反應器12及芳香族烴製造反應器18之材料較好的是，主要為碳鋼、不銹鋼等金屬材料。

本發明之製造裝置1適合用於實施含有下述之丙烯製造步驟與芳香族烴製造步驟之本發明的製造方法。又，實施本發明之製造方法之製造裝置1無需先前由烯烴系烴原料製造丙烯及芳香族烴時必需的C₉+餾分的分離。故而，本發明之製造裝置1具有丙烯製造反應器12、芳香族烴製造反應器18、及丙烯製造反應器12與芳香族烴製造反應器18之間之一個分離器16，因此為簡便之裝置，可高效穩定地由烯烴系烴原料製造丙烯及芳香族烴。

以下說明中，對本發明之製造方法，分為丙烯製造步驟與芳香族烴製造步驟進行詳述。

[丙烯製造步驟]

丙烯製造步驟中，使用含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴。

丙烯製造步驟中所謂之「烴原料」為碳數為1~12之烴，例如，表示主要含有自碳數為1~12之直鏈烷烴、異烷烴、烯烴、環烷(naphthene)、具有側鏈烷基之環烷所組成之群

中選擇之至少一種的原料。再者，本發明之製造方法中所謂「烯烴」之術語，係當作「除包含直鏈狀、分枝鏈狀及環狀烯烴以外，亦包含環烷」之術語來使用。若烯烴之含量不足50質量%，則丙烯之產量變得不充分。又，上述之烴原料，可含有少量第三丁醇、甲基第三丁醚、甲醇等含氧化合物作為雜質。

於丙烯製造步驟中之烴原料中，若丙二烯、丁二烯、戊二烯等二烯(diene)化合物類；甲基乙炔等乙炔化合物類共計達2.5質量%，則可不進行前處理而直接用作原料。於期望更穩定之丙烯製造之情形時，較好的是該等化合物總量在2質量%以下。已知該等二烯化合物類富有聚合性而成為結焦劣化之原因。雖然不用說二烯化合物類通常以藉由蒸餾分離、部分氫化等處理而減至極少為較佳，但不得不提醒，如此之前處理於工業實施之情形時非常不利。

作為丙烯製造步驟中可使用之烴原料的較好例，可列舉如下者。

(1)自將石腦油等石油系烴熱分解而獲得之生成物中分離的C4餾分及C5餾分，以及將該C4餾分及C5餾分中之二烯烴予以部分氫化為烯烴的餾分；

(2)自上述C4餾分分離去除丁二烯及異丁烯之一部分或全部的餾分；

(3)自上述C5餾分分離除去異戊二烯及環戊二烯之一部分或全部的餾分；

(4)自將減壓輕油等石油系烴流化催化裂解(fluid catalytic

cracking, FCC)而獲得之生成物中分離的C4餾分及汽油餾分；

(5)自焦炭分離之C4餾分及汽油餾分；

(6)自藉由費雪-缺布希反應(FT合成)由一氧化碳與氫所合成之烴中分離的C4餾分及/或汽油餾分。

又，該等可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。

丙烯製造步驟中，使上述烴原料於丙烯製造反應器12內與特定之含沸石之成形體觸媒接觸，進行上述烴原料中含有之至少一種碳數為4~12之烯烴的接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯之反應混合物，其後，以分離器12自所得之反應混合物分離丙烯。

丙烯製造步驟中，作為上述含沸石之成形體觸媒A中的沸石，使用具有5~6.5 Å之孔徑，即所謂之「中間孔徑沸石」。所謂「中間孔徑沸石」之術語，係表示「孔徑之範圍於以A型沸石為代表之小孔徑沸石之孔徑與以絲光沸石或X型或Y型沸石為代表之大孔徑沸石之孔徑之間的沸石」，係於其結晶結構中具有所謂之氧十員環之沸石。作為中間孔徑沸石之例，可列舉具有ZSM-5、及類似於ZSM-5之結構的所謂pentasil型沸石。即，為ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-39等沸石。該等沸石種類中更好的沸石種類為依據IUPAC標準之骨架結構類型為MFI結構表示的沸石，特別好的是ZSM-5。又，亦可使用P. A. Jacobs and J. A. Martens著"Stud. Surf. Sci. Catal." 33，第167~215頁(1987，荷蘭)中

揭示之類似於ZSM-5、ZSM-11的沸石。

作為丙烯製造步驟中含沸石之成形體觸媒A的沸石，使用實質不含有質子之沸石。本發明之製造方法中所謂之「實質不含有質子」，表示藉由下述液相離子交換/濾液滴定法求得之沸石中之質子量(酸量)為，每1克沸石為0.02毫莫耳以下。較好的是，每1克沸石之質子量為0.01毫莫耳以下的沸石。

此處，所謂液相離子交換/濾液滴定法為Intrazeolite Chemistry，「ACS Symp. Ser.」，218，第369~382頁(1983，美國)，日本化學會刊，[3]，第521~527頁(1989)等中揭示之方法。使用該方法之質子量之測定可以如下方式進行。使用NaCl水溶液，對於空氣中經燒結之含沸石之成形體觸媒進行離子交換處理後，藉由過濾回收成形體觸媒，並且獲得濾液。以純水清洗回收之成形體觸媒，全量回收獲得之洗液，與上述濾液混合。藉由中和滴定求得所得之混合溶液中之質子量，將換算為含沸石之成形體觸媒中含有之沸石之單位重量的值設為沸石之質子量。再者，眾所周知銨離子型及多價金屬陽離子型沸石(例如，稀土類金屬陽離子型沸石)藉由加熱處理生成質子。因此，於藉由上述方法之質子量之測定之前，必須對含沸石之成形體觸媒進行燒結處理。

作為丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒A的沸石，使用含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬(以下，稱為「IB族金屬」)，即，銅、銀、金所組成之群中選擇的至

少一種金屬者。作為較好的IB族金屬，可列舉銅、銀，更好的是銀。再者，本說明書中，所謂「元素週期表」，係表示 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition[(David R. Lide 等人著，CRC Press Inc. 發行(1994~1995年)]第1~15頁中所揭示之元素週期表。

所謂上述「含有IB族金屬」，係指以對應之陽離子之狀態含有IB族金屬。其中，IB族金屬除於上述沸石中以陽離子狀態含有者以外，進而亦可以陽離子以外之狀態含有，例如，可以氧化物之狀態含有。作為使沸石含有IB族金屬之方法之例，可列舉：藉由眾所周知之方法，例如離子交換法、浸漬法、混煉法等方法，較好的是以離子交換方法處理不含IB族金屬之沸石的方法。於藉由離子交換法使沸石含有IB族金屬之情形時，必須使用IB族金屬鹽。作為IB族金屬鹽，例如，可列舉：硝酸銀、乙酸銀、硫酸銀、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅、氯化金。

作為IB族金屬陽離子而含有於含沸石之成形體觸媒中的IB族金屬量無嚴格限定，相對於沸石之重量，較好的是0.01~5質量%，更好的是0.02~3質量%。若IB族金屬之含量為0.01質量%以下，則含沸石之觸媒的觸媒活性不充分，又即使添加5質量%以上，通常亦無法提高含沸石之觸媒的性能。再者，沸石中IB族金屬之含量可藉由眾所周知之方法，例如，藉由X射線螢光分析法等求得。

丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒A的沸石，於較好的樣態中如上所述實質不含有質子，故而更好的是以IB

族金屬陽離子交換後殘留之離子交換位，以自鹼金屬及鹼土金屬選擇之至少一種金屬陽離子進行離子交換。更好的是，以自鹼金屬選擇之至少一種金屬陽離子進行交換，更好的是以自由鈉及鉀所組成之群中選擇之至少一種金屬陽離子進行離子交換。即，丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒之沸石，較好的是含有自鹼金屬及鹼土金屬選擇之至少一種金屬與IB族金屬兩者的沸石。

作為使沸石中含有自鹼金屬及鹼土金屬選擇之至少一種金屬的方法，可列舉與使沸石中含有IB族金屬之方法相同之方法。自鹼金屬及鹼土金屬選擇之至少一種金屬之含量根據金屬之種類而不同，例如為鈉之情形時相對於沸石之重量較好的是0.01~0.4質量%，為鉀之情形時相對於沸石之重量較好的是0.01~0.8質量%之範圍。

於製備丙烯製造步驟中使用之含沸石之成形體觸媒A之情形時，對於使沸石中含有自鹼金屬及鹼土金屬選擇之至少一種金屬之方法與使沸石中含有IB族金屬之方法的順序或次數無特別之限制。而於任一情形時，如上所述，含有金屬之沸石必須實質不含有質子。例如，作為丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒，於製備為銀/鈉陽離子交換型之情形時，若含沸石之成形體觸媒中存在鹼成分，則一部分銀無法作為銀陽離子而負載，故而較好的是，成型時將沸石轉換為質子型。因此，較好的是，首先將含有作為質子型沸石成型之沸石的成形體觸媒交換為鈉型(較好的是使用硝酸鈉水溶液)，成為鈉型(非質子型)後，交換導入

銀陽離子(較好的是使用硝酸銀水溶液)的方法。

丙烯製造步驟中含沸石之成形體觸媒 A 之沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比較好的是 800 以上，2,000 以下。若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比低於 800，則伴隨轉化反應產生之結焦，使含沸石之成形體觸媒之劣化變快，例如，以固定床雙塔旋轉方式實施丙烯製造步驟之情形時之切換頻率變快，故而再生頻率亦增加。因此，再生劣化之進程亦變快。又，原料烴中含有二烯化合物類之情形時，結焦劣化變得更為顯著，切換頻率變得更快，已阻礙持續穩定之運轉。為避免上述情形，需要預先處理原料中之二烯化合物類，於工業實施之情形時不利。

另一方面，若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比超過 2,000 則觸媒製備上之問題較大。為維持含高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比沸石之成形體觸媒 A 之觸媒活性，而製備為同等量之銀含量，則必須提高沸石之離子交換率。然而，藉由離子交換將含沸石之成形體觸媒製備為非質子、IB 屬金屬交換型時，隨著交換率變高，離子交換效率惡化。

為了避免上述情形，必須提高交換液中之金屬濃度。於沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比超過 2,000 之情形時，藉由鹼金屬之離子交換與藉由 IB 族金屬之離子交換均難以進行，故而於工業實施本發明之情形時，需要長時間，多次進行觸媒製備。又，具有需要過量之藥液量，隨之產生之廢液量亦變得過多等問題，故而非常不利。

丙烯製造步驟中使用之含沸石之成形體觸媒 A 中含有之

沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比較好的是 900 以上，1,800 以下，更好的是 1,000 以上，1,600 以下。再者，國際公開第 2000/010948 號中揭示有類似之沸石觸媒。然而，該實施例中主要揭示 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 300 之沸石，其反應成績僅揭示 24 小時內者。又，亦揭示有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 3,000 之沸石觸媒，但其係壓縮成型沸石粉末而使用者，未揭示可於工業上實施之成形體觸媒之例。

沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比可藉由眾所周知之方法，例如，將沸石完全溶解於鹼水溶液或氟酸水溶液中，藉由電漿發射光譜分析法等分析所得之溶液而獲得。

作為丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒 A 之沸石，亦可使用將構成沸石骨架之鋁原子之一部分以 Ga、Fe、B、Cr 等元素取代的金屬鋁矽酸鹽或將構成沸石骨架之鋁原子全部以上述元素取代的金屬矽酸鹽。於此情形時，將金屬鋁矽酸鹽或金屬矽酸鹽中之上述元素含量換算為氧化鋁之莫耳數後，算出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

丙烯製造步驟中使用之含沸石之成形體觸媒 A，若欲抑制結焦劣化或提高丙烯產率，可使上述含沸石觸媒中進而含有自 V、Cr、Mo、W、Mn、Pt、Pd、Fe、Ni、Zn、Ga 等屬於 IIb、III、Vb，VIb、VIIIb、VIII 族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬而使用。

丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒 A，以進而提高耐結焦劣化性為目的，可於與該烴原料接觸前，將上述含沸石之成形體觸媒於水蒸汽之存在下，以 500°C 以上之溫

度進行加熱處理。加熱處理較好的是以 500°C 以上， 900°C 以下之溫度，水蒸汽分壓為0.01大氣壓以上的條件進行。

丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒A，若用於長時間轉化反應，則具有產生結焦劣化之情形。於此情形時，通常可藉由於空氣中或含有氧氣與惰性氣體之混合氣體中，以 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度燃燒去除觸媒上之焦炭，使產生結焦劣化之觸媒再生(以下，將該處理稱為「再生處理」)。

丙烯製造步驟中之含沸石之成形體觸媒A，通常使將氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、矽藻土、黏土等多孔性耐火性無機氧化物作為黏合劑或成型用稀釋劑(基質)混合於上述沸石中而獲得的混合物成型，將所得之成形體用作含沸石之成形體觸媒。於使用基質或黏合劑之情形時，該等之含量，相對於沸石與基質或黏合劑之總重量，較好的是10~90質量%，更好的是20~50質量%之範圍。

於丙烯製造步驟中，將上述含沸石之成形體觸媒A填充於反應器內，進行至少一種碳數為4~12之烯烴之接觸轉化反應。碳數為4~12之烯烴接觸轉化反應較好的是，原料烴中之碳數為4~12之烯烴以高選擇率轉化為丙烯，原料烴中共存之烷烴實質不反應，並以如下所示之條件進行。反應溫度較好的是 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，更好的是 $500\sim 580^{\circ}\text{C}$ 。烴原料之分壓較理想的是較低，通常為0.01~1 MPa，較好的是0.05~0.3 MPa。相對於含沸石之成形體觸媒之重量的烴原

料之重量時空速度 WHSV較好的是 $1\sim 100\text{ hr}^{-1}$ ，更好的是 $2\sim 20\text{ hr}^{-1}$ 之範圍。烴原料與含沸石之成形體觸媒A的接觸時間，較好的是5秒以下，更好的是1秒以下。

又，上述烴原料亦可為與稀釋氣體之混合物。作為稀釋氣體，可使用氫氣、甲烷、水蒸汽、氮氣等惰性氣體等，較好的是，不進行氫稀釋。即，雖氫氣係用以抑制觸媒之結焦劣化，但同時具有引起生成丙烯等氫化反應，使丙烯純度(丙烯/(丙烯+丙烷))降低的負面影響。於本發明之製造方法中，即使不進行氫稀釋，觸媒之結焦劣化亦較小，可穩定運轉，故而較好的是不進行氫稀釋。

若以上述烷烴未實質反應之條件進行丙烯製造反應，則可選擇性地促進烴原料中之烯烴之轉化反應，烷烴之轉化反應受到抑制，其結果為，可抑制因烷烴之轉化反應而生成甲烷、乙烷、丙烷等副產物，自反應混合物分離。精製丙烯變得容易。

於丙烯製造步驟中，用以使烴原料與含沸石之成形體觸媒A接觸的丙烯製造反應器可使用固定床式、移動床式、流體床式或氣流搬運式之任一反應器，較好的是使用結構簡單的絕熱型固定床反應器。

丙烯製造步驟中使用之含沸石之成形體觸媒A難以引起結焦造成之劣化，故而即使使用固定床反應器，亦可長時間穩定製造丙烯。又，烷烴之轉化反應為吸熱較多之反應，烯烴之轉化反應根據反應條件而不同，為微吸熱反應或發熱反應。因此，於以上述烷烴實質不反應之條件，選

擇性地使烴原料中之烯烴反應之情形時，無需供給反應熱，故亦可使用結構簡單之單層絕熱式固定床反應器。

自如上述所得之含有丙烯之反應混合物分離丙烯。作為具體之丙烯分離，作為第一製程，將上述反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~3之烴的餾分C與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分D，自上述餾分C分離丙烯。作為第2製程，將上述反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分E與主要含有至少一種碳數為3以上之烴的餾分F，將該餾分F分離為主要含有碳數為3之烴的餾分F₁與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分F₂，自上述餾分F₁分離丙烯。該等分離步驟藉由組合分餾、萃取等各種眾所周知之方法而實施。

如上所述，上述反應混合物中除丙烯以外，亦存在碳數為4以上之烯烴及芳香族烴等。因此，為提高作為該丙烯製造步驟之原料之含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之烴原料之單位重量的丙烯產量，亦可使用自反應混合物中分離碳數為4以上之烯烴之一部分，於反應器中進行再循環，使其再次反應之所謂的再循環反應系統，可實現烴原料之有效利用。

於本發明之製造方法中，可將上述餾分D或F₂之一部分於丙烯製造反應器中進行再循環，用作烴原料之一部分。即，不精製上述餾分D或F₂，而直接將其用作再循環原料，故而可構築最簡單的再循環製程。

於丙烯製造步驟中，為自上述再循環製程中有效獲得丙

烯，較好的是該反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下，更好的是10以下。該計算值表示為了有效獲得丙烯，較理想的是極力抑制碳數為6~8之芳香族烴成分之生成。若為該計算值成為13以上，即容易生成芳香族烴之反應條件，則容易引起結焦造成之觸媒活性降低。又，若反應器內生成之碳數為6~8之芳香族烴成分增加，則不僅降低丙烯之產率，而且再循環原料中之碳數為6~8之芳香族烴成分及碳數為9以上之芳香族烴成分之比率提高。其結果為出現於反應系內之積蓄與促進結焦之問題。若該計算值為13以下，則具有如下優點：較易提高易成為芳香族烴成分之碳數為9以上之成分中的烯烴成分比率，藉由使該成分進行再循環而可提高丙烯產量。

藉由提高該再循環比率可容易地提高丙烯的生產比率。相反，於欲提高芳香族烴之生產比率之情形時，可降低丙烯製造步驟之再循環比率或者停止再循環，於之後之芳香族烴製造步驟中使更多的烴成分流出。

作為控制丙烯製造步驟中碳數為6~8之芳香族烴成分之生成的方法，無特別之限定，一般而言，採用降低烴原料中烯烴之轉化率之方法。此處，烯烴之轉化率係指以下式表示之丁烯基準之烯烴轉化率。

烯烴轉化率(%)={ (反應器入口處烴原料中之碳數為4以上之烯烴濃度-反應器出口處烴成分中之丁烯濃度)/反應器入口處烴原料中之碳數為4以上之烯烴濃度 }×100

較好的烯烴轉化率為40~75質量%。

作為降低烯烴轉化率之方法無特別之限制，可使用提高該烴原料之重量時空速度；降低反應溫度；或者提高含中間孔徑沸石之觸媒中之中間孔徑沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比；等方法。又，本發明中使用之含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬且實質不含有質子的沸石，較之通常使用之H型沸石，可更好地抑制碳數為6~8之芳香族烴之生成，進一步提高烯烴轉化率，因而產生提高丙烯產量之效果。

於丙烯製造步驟中，該餾分D或 F_2 之較好的再循環比率為10~95質量%，更好的是15~90質量%。若該再循環比率不足10質量%，則丙烯之產量並未有多少提昇。另一方面，若再循環比率高於95質量%，則原料烴中含有之烷烴成分或反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分之積蓄變得顯著，對反應裝置之負荷變得過大。

丙烯製造步驟中之該餾分D或 F_2 中之碳數為9以上之烴成分之比率較好的是20質量%以下，更好的是15質量%以下。其原因為，若為該碳數為9以上之烴成分之比率超過20質量%之條件，則該碳數為9以上之烴成分中之芳香族烴成分的比率提高，無法有效獲得丙烯。

以使用自石油系烴之蒸汽裂解生成物獲得之 C_4 餾分(主要含有丁烷、異丁烷、丁烯、異丁烯等碳數為4之烴的餾分)作為烴原料之情形為例，對丙烯製造方法更詳細地進行說明。

圖2係表示使用C4餾分作為烴原料之丙烯製造步驟之再循環反應系統之較好的一個樣態。將反應混合物(氫及碳數為1以上之烴的混合物)分離為主要含有氫及碳數為1~3之烴的餾分(以下，稱為「H₂~C3餾分」)與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分(以下，稱為「C4+餾分」)。作為分離用裝置(C3分離器)，例如，可使用蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。自所得之H₂~C3餾分回收丙烯。另一方面，上述C4+餾分之至少一部分可於反應器中進行再循環用作丙烯製造原料之一部分。藉由C4+餾分之再循環，可將原料烴中含有之丁烷濃縮於C4+餾分中。因此，若將C4+餾分之總量進行再循環則丁烷積蓄，故而藉由使於丙烯製造反應器中再循環之C4+餾分之量為所獲得之C4+餾分的一部分，可控制丁烷之積蓄。

進而，亦可將H₂~C3餾分分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分(以下，稱為「C2-餾分」)與主要含有碳數為3之烴的餾分(以下，稱為「C3餾分」)。作為分離用裝置(C2分離器)，例如，可使用蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。亦可自該C2-餾分回收乙烯，於選擇性製造丙烯之情形時，可將該C2-餾分之至少一部分於反應器中再循環，將C2-餾分中之乙烯用作原料之一部分。C2-餾分中除乙烯以外亦含有氫、甲烷、乙烷，故而若將C2-餾分之總量進行再循環則氫、甲烷、乙烷積蓄。因此，藉由使於反應器中進行再循環之C2-餾分

之量為所獲得之C2-餾分的一部分，可控制氫、甲烷、乙烷之積蓄。

又，藉由將該C2-餾分用作下述芳香族烴製造步驟之原料，可提高芳香族烴之產量。另一方面，自C3餾分回收丙烯，而於適當設定反應條件及分離條件之情形時，可直接作為化學級丙烯使用。

進而，根據需要，C4+餾分可分解為主要含有碳數為4之烴的餾分(以下，稱為「C4餾分」)與主要含有至少一種碳數為5以上之烴的餾分(以下，稱為「C5+餾分」)。於再循環C4+餾分前或後均可自C4+餾分分離C4餾分。作為分離用裝置(C4分離器)，例如，可使用蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。可將所得之C4餾分及/或C5+餾分之一部分於丙烯製造反應器中進行再循環，用作原料烴之一部分。

圖3係表示於使用C4餾分作為烴原料之情形時之再循環反應系統之較好的其他樣態。將反應混合物(氫及碳數為1以上之烴的混合物)分解為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分(以下，稱為「C2-餾分」)與主要含有至少一種碳數為3以上之烴的餾分(以下，稱為「C3+餾分」)。作為分離用裝置(C2分離器)，例如，可使用蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。亦可自所得之C2-餾分回收乙烯。再者，於選擇性製造丙烯之情形時，如上所述，將該C2-餾分之至少一部分於丙烯製造反應器中進行再循環，將C2-餾分中之乙烯用作原料之一部分。以提高芳香

族烴之產量為目的，亦可用作芳香族烴製造步驟之原料。

另一方面，將上述C3+餾分分離為主要含有碳數為3之烴的餾分(以下，稱為「C3餾分」)與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分(以下，稱為「C4+餾分」)。作為分離用裝置(C3分離器)，例如，可使用蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。自C3餾分回收丙烯，而於適當設定反應條件及分離條件之情形時，可直接作為化學級丙烯使用。

另一方面，可將上述C4+餾分之至少一部分於反應器中進行再循環，用作丙烯製造原料之一部分。藉由再循環C4+餾分，而將原料烴中含有之丁烷濃縮於C4+餾分中。因此，若將C4+餾分之總量進行再循環，則丁烷積蓄，故而藉由使於反應器中再循環之C4+餾分之量為所獲得之C4+餾分的一部分，可控制丁烷之積蓄。又，與關於圖2於上述所作說明相同，C4+餾分可根據需要分離為主要含有碳數為4之烴的餾分(以下，稱為「C4餾分」)與主要含有至少一種碳數為5以上之烴的餾分(以下，稱為「C5+餾分」)。於再循環C4+餾分前及後均可自C4+餾分分離C4餾分。作為分離用裝置(C4分離器)，例如，可列舉蒸餾塔、驟沸桶(氣液分離器)等，較好的是使用蒸餾塔。所得之C4餾分及/或C5+餾分之一部分可於反應器中進行再循環，用作原料烴之一部分。

[芳香族烴製造步驟]

作為芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含

有的沸石，具有5~6.5 Å之孔徑。可使用所謂的「中間孔徑沸石」。中間孔徑沸石之例於丙烯製造步驟中已詳述。其中更好的沸石種類為依據IUPAC標準之骨架結構類型為MFI結構表示的沸石，特別好的是ZSM-5。

作為芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒的沸石，含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬(以下，稱為「IB族金屬」)，即，銅、銀、金所組成之群中選擇的至少一種金屬。作為較好的IB族金屬，可列舉銅、銀，更好的是銀。

芳香族烴製造步驟中使用之觸媒中所言之「含有IB族金屬之沸石」，較好的是以對應IB族金屬之陽離子狀態含有。芳香族烴製造步驟中使用之沸石中經離子交換而負載的IB族金屬陽離子為表現分解活性的原因。

作為使沸石含有IB族金屬之方法之例，可列舉，藉由眾所周知之方法，例如，離子交換法、浸漬法、混煉等方法，較好的是離子交換法處理不含有IB族金屬之沸石的方法。於藉由該離子交換法使沸石含有IB族金屬之情形時，必須使用IB族金屬之鹽。作為IB族金屬之鹽，例如，可列舉硝酸銀、乙酸銀、硫酸銀、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅、氯化金等。較好的是硝酸銀、硝酸銅，更好的是使用硝酸銀。

含沸石之成形體觸媒B中含有之IB族金屬量無嚴格限制，相對於沸石之重量較好的是0.01~5質量%，更好的是0.02~3質量%。若IB族金屬之含量為0.01質量%以下則含沸

石之觸媒的觸媒活性不充分，又即使添加5質量%以上，通常亦無法提高含沸石觸媒之性能。再者，含沸石之成形體觸媒B中之IB族金屬的含量可藉由眾所周知之方法，例如，X射線螢光分析法等求得。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含有的IB族金屬，除以陽離子狀態含於上述沸石中者以外，可進而以下述陽離子以外之狀態含有，例如可以氧化物狀態含有。IB族金屬係如下所述以賦予本發明觸媒較高脫氫能力，提高芳香族烴化合物產率為目的而含有者。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B所含有之沸石之以IB族金屬陽離子進行交換以外的離子交換位，當然以質子或金屬陽離子進行交換，較好的是以屬於IIB族、IIIB族、VIII族之金屬陽離子或鹼金屬陽離子進行交換。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含有之沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比較好為60以上，200以下之範圍。若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比低於60，則具有對高溫水蒸汽之穩定性偏低之傾向，對所謂再生劣化的耐性變低，於工業實施本發明之情形時，經過重複反應/再生後容易漸漸引起活性降低，故而不利。另一方面，若 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比超過200，則無法獲得充分之IB族金屬之離子交換負載量，分解活性變低，芳香族烴產率降低。又，為維持含高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比沸石之成形體觸媒之觸媒活性，而製備為同等量之IB族金屬含量，必須提高沸石之離子交換率，

但因IB族金屬之離子交換效率惡化，故觸媒製備之負荷亦變大，於工業實施之情形時非常不利。

芳香族烴製造步驟中使用之含沸石之成形體觸媒B中含有之沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比更好的是80以上，120以下。沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比可以眾所周知之方法，例如，將沸石完全溶解於鹼水溶液或氟酸水溶液中，藉由電漿發射光譜分析法等分析所得之溶液而求得。

作為芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含有的沸石，亦可使用構成沸石骨架之鋁原子之一部分以Ga、Fe、B、Cr等元素取代之金屬鋁矽酸鹽或構成沸石骨架之所有鋁原子以上述元素取代之金屬矽酸鹽。於此情形時，將金屬鋁矽酸鹽或金屬矽酸鹽中之上述元素之含量換算為氧化鋁之莫耳數後，算出 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含有之沸石的一次粒徑為0.02~0.25 μm 之範圍。較好的是，一次粒徑為0.02~0.2 μm 之範圍，更好的是0.03~0.15 μm 之範圍。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B中含有之沸石的一次粒子可單獨存在，亦可二次凝聚。較多情形下，一次粒子凝聚形成二次粒子，又，一次粒子之形狀各種各樣，故而作為本發明之一次粒徑的測定方法，可採用以自100,000倍拍攝之沸石粉末之掃描式電子顯微鏡照片測定之定方向徑(Feret diameter；參照化學工學會編，化學工學便覽修訂六版第233頁)求得的方法。又，較好的

是，具有上述粒徑之一次粒子至少占全體之50質量%以上，更好的是占80質量%以上。

眾所周知沸石粒徑越小，有效表面積越大，活性越高且對結焦劣化有利。此處之所指之沸石之粒徑，一次粒子凝聚而成之二次粒子之粒徑並不賦予影響，可賦予影響的是可以掃描式電子顯微鏡100,000倍拍攝照判別之一次粒子之粒徑大小。因此，較好的是，本發明中之含沸石之成形體觸媒含有的沸石，自以100,000倍拍攝之沸石粉末之掃描式電子顯微鏡照片測定的一次粒子之定方向徑為0.02~0.25 μm 之範圍。

然而，該微粒子型沸石之結晶結構不穩定，如日本專利特開平10-052646號公報所揭示，於水蒸汽存在下進行高溫處理會導致晶格鋁易於脫離，即，水熱穩定性降低，易於引起再生(永久)劣化。然而，令人驚奇的是，本發明中所使用之含沸石之成形體觸媒，即使為該微粒子型沸石，亦可顯著提高水熱穩定性，顯著抑制再生劣化，亦可抑制積蓄之焦炭量。因此，根據本發明可完成作為先前課題之兼具耐結焦劣化性與耐再生劣化性之含沸石的成形體觸媒。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B，以賦予高脫氫能力為目的，於該成形體觸媒中含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中選擇的至少一種元素。較好的是，銅、鋅、鎳、銻、鎳、鈮、鉑金屬及該等之氧化物、複合氧化物，更好的

是，含有鋅及鋅之化合物。

以賦予芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B以高脫氫能力為目的，而於該成形體觸媒中含有之屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素之金屬及該等之化合物的含有方法，一般使用離子交換法或浸漬負載法。以賦予芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B以高脫氫能力為目的，而於該成形體觸媒含有之屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素之金屬及該等之化合物的量，以元素換算為0.1~25質量%，較好的是5~20質量%。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B，通常可使用氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、氧化鋇、二氧化鈦、矽藻土、黏土等多孔性耐火性無機氧化物作為黏合劑或成型用稀釋劑(基質)。較好的是使用氧化鋁、二氧化矽，更好的是使用氧化鋁。使與上述沸石混合獲得之混合物成型，將所得之成形體用作含沸石之成形體觸媒。於使用基質或黏合劑之情形時，該等之含量相對於沸石與基質或黏合劑之總重量，較好的是5~50質量%，更好的是10~50質量%之範圍。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B，可以進一步提高耐結焦劣化性為目的，而於與該烴原料接觸之前，將該成形體觸媒於水蒸汽存在下，以500℃以上之溫度進行加熱處理。加熱處理較好的是以500℃以上，900℃以下之溫度，水蒸汽分壓為0.01大氣壓以上的條件進行。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B，在本發明之製造方法中為較好例，於含有IB族金屬交換型沸石、鋅及其化合物、與氧化鋁的混合物之情形時，該高溫水蒸汽處理亦使觸媒中之鋅成分成為鋁酸鋅而將鋅安定化，達到可大幅抑制反應環境下之鋅的飛散損失之目的。其效果於工業實施本發明之情形時極為有利。再者，本發明中之鋁酸鋅係具有與JCPDS 5-0669NBS Circ., 539, Vol. II, 38(1953)所示之圖案相同之X射線繞射圖案者。

於芳香族烴製造步驟中，依據本發明之製造方法的較好例，將上述特定之含沸石之成形體觸媒B填充於芳香族烴製造反應器內，與後述之烴原料相接觸，進行接觸環化反應，藉此獲得芳香族烴化合物類。以眾所周知之方法自獲得之反應混合物分離回收芳香族烴化合物。

芳香族烴製造步驟中使用之烴原料，可使用上述丙烯製造步驟中生成之主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分作為該烴原料之一部分或全部。同樣亦可使用該丙烯製造步驟中生成之C2-餾分作為原料，亦可新添加輕烴成分作為原料。

所謂芳香族烴製造步驟中新添加之輕烴原料，為含有自烯烴類及烷烴類選擇之至少一種的輕烴原料，該輕烴原料為碳數2以上，90%餾出溫度為190℃以下的烴。作為如此之烷烴類之例，可列舉：乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷。又，作為如此之烯烴類之例，可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬

烯。除上述以外亦可含有環戊烷、甲基環戊烷、環己烷等環烷，環戊烯、甲基環戊烯、環己烯等環烯類，及/或環己二烯、丁二烯、戊二烯、環戊二烯等二烯類。可使用上述烴之混合物作為原料，又，該混合物中可含有氮氣、二氧化碳、一氧化碳等惰性氣體或氫氣、甲烷作為稀釋劑。

該等稀釋劑較好的是含有20容量%以下，更好的是含有10容量%以下。進而，作為上述混合物，特別好的是使用以重量比為1/0.33~1/2.33含有飽和烴與不飽和烴的混合物。此處之飽和烴與不飽和烴之重量比表示所供給之混合物中之重量比。

作為於丙烯製造步驟中生成之主要含有至少一種碳數為4以上之烴之餾分中新添加的輕烴成分之較好例，同上所述，可列舉如下者。

- (1)自將石腦油等石油系烴熱分解而獲得之生成物分離的C4餾分及C5餾分，及將該C4餾分及C5餾分中之二烯烴部分氫化為烯烴的餾分；
- (2)自上述C4餾分分離去除丁二烯及異丁烯之一部分或全部之餾分；
- (3)自上述C5餾分分離去除異戊二烯及環戊二烯一部分或全部的餾分；
- (4)自將減壓輕油等石油系烴流體化媒裂(FCC)而獲得之生成物分離的C4餾分及/或汽油餾分；
- (5)自焦炭分離之C4餾分及/或汽油餾分；及
- (6)自藉由費雪-缺布希反應(FT合成)由一氧化碳與氫合成

之烴分離的C4餾分及/或汽油餾分。

於芳香族烴製造步驟中，該輕烴原料中可含有第三丁醇、甲基第三丁醚、甲醇等含氧化合物作為雜質。

芳香族烴製造步驟中之反應條件根據輕烴原料，特別是原料中烯烴與烷烴之量比進行變化，較好的是以300~650°C之溫度，大氣壓~30大氣壓之烴分壓，0.1~50 hr⁻¹之基於含沸石之成形體觸媒重量的重量時空速度(WHSV)。更好的反應溫度為400~600°C之範圍。

芳香族烴製造步驟中使用之芳香族烴製造反應器可使用固定床式、移動床式、流體床式或氣流搬運式之任一反應器，較好的是，使用結構簡單的絕熱型固定床反應器。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B具有若長時間用於轉化反應則產生結焦劣化的情形。於此情形時，通常可藉由於空氣中或含氧氣與惰性氣體之混合氣體中，以400~700°C之溫度燃燒去除觸媒上之焦炭，使產生結焦劣化之觸媒再生(以下，將該處理稱為「再生處理」)。

芳香族烴製造步驟中之含沸石之成形體觸媒B因難以產生結焦造成之劣化，故而即使使用固定床反應器，亦可長時間穩定製造芳香族烴化合物類。又，本發明之製造方法中之含沸石之成形體觸媒，可顯著抑制於高溫水蒸汽存在下的脫鋁，難以產生再生處理中之永久劣化(再生劣化)，故而即使重複反應/再生，其活性降低亦極少。因此，可長時間穩定地高產率地製造芳香族烴化合物。該等之特徵於工業實施本發明時極為有利。

實施例

以下，根據實施例及比較例，對本發明進行更具體之說明，但本發明不受該等例任何限制。再者，實施例及比較例中進行之測定如下所述。

(1)藉由液相離子交換/濾液滴定法之質子量測定

以研鉢進行研磨，將2.5 g於空氣中以400~600℃之溫度燒結之含沸石之成形體觸媒，於25 ml 3.4莫耳/升之NaCl水溶液中，於冰浴冷卻下進行10分鐘離子交換。過濾所得之混合物後，以50 ml純水清洗成形體觸媒，全量回收含有用於清洗之水的濾液。藉由0.1 N之NaOH水溶液中和滴定該濾液(含有用於清洗之水)，自中和點求得質子量，將其自含沸石之成形體觸媒中之沸石含量，以沸石重量為基準進行換算。

(2)沸石之SiO₂/Al₂O₃莫耳比的測定

於50 g 5N之NaOH水溶液中添加0.2 g沸石。將其移至具有鐵氟龍(註冊商標)製內管的不銹鋼製微型罐中，密閉微型罐。藉由於油浴中保持15~70小時，使沸石完全溶解。以離子交換水稀釋所得之沸石溶液，以電漿發射光譜分析計(ICP裝置)測定稀釋液中之矽、鋁濃度，自其結果計算沸石之SiO₂/Al₂O₃莫耳比。

ICP裝置及測定條件

裝置：JOBIN YVON(JY138 ULTRACE)理學電氣公司製

測定條件：矽測定波長 251.60 nm

鋁測定波長 396.152 nm

電漿功率	1.0 kw
霧化氣體	0.28 L/min
保護氣體(sheath gas)	0.3~0.8 L/min
冷卻劑氣體	13 L/min

(3)沸石之一次粒徑的測定

以碳膠帶將沸石粉末試料保持於試料台(鋁製)上，為保持導電性，而使用 Ion Sputter(日立 E-1030 型)，實施 Pt 蒸鍍。

SEM 測定使用日立 FE-SEM(S-800)，以加速電壓(HV)：20 KV，以倍率 500 倍、15,000 倍、100,000 倍進行拍攝。

本發明中使用之沸石較多為微粒一次粒子凝聚形成二次粒子，對可以 100,000 倍掃描式電子顯微鏡拍攝照判定為作為不含裂痕之一整塊之一次粒子的 20 個以上一次粒子定方向徑進行測定，將其平均值作為一次粒徑。再者，對於無法以 100,000 倍掃描式電子顯微鏡拍攝照評價的一次粒徑較大者，為進行比較，而選擇適當之倍率不同之掃描式電子顯微鏡拍攝照，以同樣方式求得一次粒徑。

(4)反應生成物之氣相層析分析

裝置：島津製作所公司製 GC-17A

管柱：美國 SUPELCO 公司製通用毛細管柱(custom capillary column)SPB-1(內徑 0.25 mm，長 60 m，膜厚 3.0 μm)

樣品氣體量：1 ml(取樣管保溫為 200~300°C，防止液化)

升溫程式：於 40°C 保持 12 分鐘，繼而以 5°C/分鐘升溫至

200℃後，於200℃保持22分鐘。

分流比：200：1

載氣(氮氣)流量：120 ml/分鐘

FID檢測器：空氣供給壓50 kPa(約500 ml/分鐘)，氮氣供給壓60 kPa(約50 ml/分鐘)

測定方法：將熱導偵檢器(TCD)與氫焰離子化偵檢器(FID)串連，以TCD偵檢器檢測氫及碳數為1及2的烴，以FID偵檢器檢測碳數為3以上的烴。分析開始10分鐘後，檢測輸出自TCD轉換為FID。

(5)反應轉化率，反應速度常數

作為觸媒活性指標之反應速度常數K藉由以下式而求得。

$$\text{反應速度常數 } K = WHSV \times \ln[1/(1-X)]$$

[式中，X為丁烯基準之烯烴轉化率{(原料中之碳數為4~8之烯烴濃度-生成物中之丁烯濃度)/原料中之碳數為4~8之烯烴濃度}]

[實施例1]

將 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為1200之Na型ZSM-5之擠出成型品(含有30質量% SiO_2 黏合劑，1.6 mm ϕ ，自Nikki-Universal(股)購入)分散於0.02 N硝酸銀水溶液(10 cc/g-沸石成形體)中，於60℃下，重複2次1小時之離子交換處理。繼而進行過濾、水洗、乾燥製備觸媒A-1。以螢光X射線分析測定之觸媒A-1的Ag量為0.22質量%。

將觸媒A-1填充於內徑27 mm ϕ 之赫史特合金C製反應器

中，以溫度 650°C ，蒸汽流量 214 g/hr ，氮流量 400 NL/hr ，壓力 0.1 MPaG 之條件進行5小時蒸汽處理。藉由液相離子交換/濾液滴定法求得蒸汽處理後之觸媒A-1之質子量，為 0.002 mmol/g 。將 60 g 蒸汽處理後之觸媒A-1填充於內徑 $27\text{ mm}\phi$ 之赫史特合金C製反應器中。

將表1所示之C4萃餘物-2(自蒸汽裂解石腦油獲得之C4餾分萃取去除丁二烯及異丁烯而獲得的烴)作為原料，以C4萃餘物-2之供給量 360.0 g/hr ($\text{WHSV}=6\text{ hr}^{-1}$)、蒸汽之供給量 108 g/hr ，供給於填充有觸媒A-1之反應器中，以反應溫度 550°C ，反應壓力 0.1 MPaG 之條件進行丙烯製造反應，將所得之反應生成物供給於蒸餾塔，分離為 $\text{H}_2\sim\text{C}_3$ 餾分與 C_4+ 餾分。該丙烯製造反應持續2天。

產品產率(質量%)示於表1。反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量(質量%)除以烴分壓(MPa)的值為9.9。

以掃描式電子顯微鏡進行100,000倍拍攝，測定沸石之一次粒徑，為 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 。將H型ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比=92)72質量份、硝酸鋅六水合物(作為鋅金屬為10質量份)及氧化鋁溶膠(作為 Al_2O_3 為18質量份)混煉後，實施擠出成型，成型為直徑 1.6 mm ，長 $4\sim 6\text{ mm}$ 。繼而，於 120°C 下，乾燥4小時後，於 500°C 下燒結3小時，獲得含鋅負載沸石之成形體觸媒。將該觸媒分散於 1 N 硝酸鈉水溶液(10 cc/g -沸石成形體)中，於室溫下，重複3次1小時之離子交換處理。繼而進行過濾、水洗、乾燥。將其分散於 0.1 N 硝酸銀水溶液(10 cc/g -沸石成形體)中，於室溫下進行2小時之

離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，製備觸媒B-1。

以螢光X射線分析測定之觸媒B-1的Ag量為1.8質量%。

將觸媒B-1填充於內徑27 mm ϕ 之赫史特合金C製反應器中，以溫度650°C，蒸汽流量214 g/hr，氮流量400 NL/hr，壓力0.1 MPaG之條件進行3小時蒸汽處理。將35 g蒸汽處理後之觸媒B-1填充於內徑27 mm ϕ 之赫史特合金C製反應器中。

使用該反應器，以先前丙烯製造反應中獲得之C4+餾分之供給量98 g/hr，反應溫度515°C，壓力0.5 MPa之條件，持續2天芳香族烴製造反應。碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為47.4質量%，48小時後為46.7質量%。

若換算相對C4萃餘物-2之產率，則丙烯為26.8質量%，碳數為6~9之芳香族烴為30.6質量%。

再者，自表1可知，用於芳香族烴製造反應之原料，於先前丙烯製造反應中獲得之C4+餾分，其二烯化合物類少於C4萃餘物-2。眾所周知二烯化合物類富有聚合性，不僅促進機器污染，亦成為結焦劣化之原因，藉由經過先前之丙烯製造步驟，可更穩定地運行芳香族烴製造步驟。

[實施例2]

將60 g以與實施例1同樣方法實施有蒸汽處理之觸媒A-1填充於內徑27 mm ϕ 之赫史特合金C製反應器中。

將表1所示之C4萃餘物-2作為原料，以反應溫度550°C，

C4萃餘物-2之供給量220.3 g/hr，再循環C4+餾分之供給量139.7 g/hr(WHSV=6 hr⁻¹)，蒸汽供給量108 g/hr，反應壓力0.1 MPaG之條件進行丙烯製造反應，將所得之反應生成物供給於蒸餾塔，分離為H₂~C₃餾分與C₄+餾分，將該C₄+餾分之約56%於反應器中進行再循環。

持續2天丙烯製造反應後，以如下條件實施觸媒之再生處理。再生溫度500~550℃，再生壓力0.5 MPaG，氮+空氣流量1008 NL/hr，氧濃度1~5容量%，再生時間10小時。相對C4萃餘物-2之產率(質量%)示於表1。反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量(質量%)除以烴分壓(MPa)的值為8.9。定期取樣再生處理時反應器出口之再生氣體，使用氣相層析法進行再生氣體之分析，測定CO₂、CO之濃度，自該值求得焦炭量。將焦炭量除以供給於反應中之原料總量，求得焦炭之產率，為72質量ppm。

除將原料設為本實施例2中獲得之C₄+餾分以外，以與實施例1相同之條件，持續2天芳香族烴製造反應。碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為44.7質量%，48小時後為43.9質量%。

若換算相對C4萃餘物-2之產率，則丙烯為38.1質量%，碳數為6~9之芳香族烴為22.3質量%。

[實施例3]

除C4萃餘物-2之供給量為279.1 g/hr，再循環C₄+餾分之供給量為80.9 g/hr(WHSV=6 hr⁻¹)，將C₄+餾分之約33%於反應器中再循環以外，以與實施例2同樣之條件進行丙烯

製造反應。將相對C4萃餘物-2之產率(質量%)示於表1。再者，反應開始2小時後之相對C4萃餘物-2之丙烯產率為33.24質量%，反應開始48小時後為31.35質量%。反應器中生成之碳數為6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以該烴分壓[MPa]的值為4.8。

除將原料設為本實施例3所得之C4+餾分以外，以與實施例1相同之條件進行芳香族烴製造反應。碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為46.3質量%，48小時後為45.5質量%。

自上述結果，若換算為相對C4萃餘物-2之產率，則丙烯為32.4質量%，碳數為6~9之芳香族烴為26.5質量%。

自實施例1~3之結果可知，即使使用同樣之原料，藉由操作條件之簡單變更，即可變更所期望之丙烯與碳數為6~9之芳香族烴的生成比率。

[比較例1]

將含有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為407之H型ZSM-5的成形體觸媒(含有30質量% SiO_2 黏合劑， $1.6\text{ mm}\phi * 5\sim 10\text{ mmL}$)分散於1 N硝酸鈉水溶液(10 cc/g-沸石成形體)中，於室溫下，重複3次1小時之離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，製備Na型ZSM-5/ SiO_2 成形體觸媒。將其分散於0.00145 N硝酸銀水溶液(10 cc/g-沸石成形體)中，於室溫下，進行2小時離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥而製備觸媒A-2。

以螢光X射線分析測定之觸媒A-2的Ag量為0.094質量

%。

將觸媒 A-2 填充於內徑 27.2 mm ϕ 之赫史特合金 C 製反應器中，以溫度 650°C，蒸汽流量 218 g/hr，氮流量 220 NL/hr 之條件進行 5 小時蒸汽處理。

藉由液相離子交換/濾液滴定法求得蒸汽處理後之觸媒 A-2 之質子量，為 0.0016 mmol/g-沸石。

除使用蒸汽處理後之觸媒 A-2 以外，以與實施例 3 同樣方法進行反應評價實驗。反應開始 2 小時後之相對 C4 萃餘物-2 之丙烯產率為 27.33 質量%，反應開始 48 小時後為 22.61 質量%，丙烯產率差為稍大之 4.7 質量%。

除將原料設為本比較例 1 中獲得之 C4+餾分以外，以與實施例 1 同樣之條件，進行芳香族烴製造反應。碳數為 6~9 之芳香族烴之產率，於反應開始 2 小時後為 47.9 質量%，48 小時後為 48.0 質量%。

自上述之結果，若換算為相對 C4 萃餘物-2 之產率，則丙烯為 24.8 質量%，碳數為 6~9 之芳香族烴為 30.8 質量%。

若比較實施例 3 與比較例 1，則可知不僅丙烯與碳數為 6~9 之芳香族烴之總產率由 58.9 質量%(實施例 3)降低至 55.5 質量%(比較例 1)，丙烯產率變動亦較大。

以下揭示僅進行丙烯製造反應之參考例。

[參考例 1]

將 SiO₂/Al₂O₃ 莫耳比為 1000 之 H 型 ZSM-5 之擠出成型品 (含有 30 質量% SiO₂ 黏合劑，1.6 mm ϕ ，自 Nikki-Universal(股)購入)分散於 1 N 硝酸鈉水溶液 (10 cc/g-沸石

成形體)中，於室溫下，反覆3次1小時之離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，製備Na型ZSM-5/SiO₂。將其分散於0.01 N硝酸銀水溶液(10 cc/g-沸石成形體)中，於室溫下，進行2小時離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，製備觸媒A-3。以螢光X射線分析測定之觸媒A-3的Ag量為0.15質量%。

將觸媒A-2填充於內徑16 mm ϕ 之石英玻璃製反應器中，以溫度650℃，蒸汽流量27.6 g/hr，氮流量140 Ncc/min之條件進行5小時蒸汽處理。藉由液相離子交換/濾液滴定法求得蒸汽處理後之觸媒A-3之質子量，為0.002 mmol/g。

將10 g蒸汽處理後之觸媒A-3填充於內徑17 mm ϕ 之赫史特合金C製反應器中。

使用該反應器，將表2所示之C4萃餘物-2作為原料，以C4萃餘物-2之供給量60 g/hr(重量時空速度(WHSV=6 hr⁻¹))，反應溫度580℃，0.1 MPaG之條件進行丙烯製造反應，於反應器出口使用熱交換器將所得之反應生成物冷卻至30℃後，導入至氣液分離鼓，分離、回收液體(C4+餾分)。將回收之C4+餾分之組成示於表2。

繼而，將上述回收之C4+餾分與C4萃餘物-2作為原料，以下述之試驗條件進行24小時之C4+再循環實驗。

反應溫度580℃，C4萃餘物-2之供給量為30 g/hr，C4+餾分之供給量為31.2 g/hr(WHSV=6.1 hr⁻¹)，反應壓力為0.1 MPaG。

反應開始12小時後之反應生成物之分析結果為，相對供

給原料中之碳數為4~8之烯烴的丙烯產率(質量%)為32.1質量%。其中，回收C4+餾分中之碳數為6~8之成分，除芳香族烴以外均為烯烴。又，反應開始4小時後與24小時後之反應速度常數K的比 $[K(24\text{小時})/K(4\text{小時})]$ 為0.90。

[參考例2]

除僅使用60 g/hr之C4萃餘物-2($WHSV=6\text{ hr}^{-1}$)作為反應器供給原料以外，以與參考例1同樣之條件，進行C4萃餘物-2之丙烯製造反應。反應開始12小時後之反應生成物之分析結果為，相對供給原料中之碳數為4~8之烯烴的丙烯產率(質量%)為31.1質量%。又，反應開始4小時後與24小時後之反應速度常數K的比 $[K(24\text{小時})/K(4\text{小時})]$ 為0.87。

比較參考例1與參考例2，可知即使不去除較重組分而直接將C4+餾分用作再循環原料，亦不會對觸媒劣化產生負面影響。又，丙烯產率自31.1質量%(參考例2)上升至32.1質量%(參考例1)，係因自C9+餾分生成丙烯之故。

[實施例4]

將 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為1220之H型ZSM-5之擠出成型品(含有30質量% SiO_2 黏合劑，1.6 mm ϕ)分散於1 N硝酸鈉水溶液(10 cc/g-沸石成型體)中，於室溫下，重複3次1小時之離子交換處理。繼而進行過濾、水洗、乾燥，製備Na型ZSM-5/ SiO_2 。將其分散於0.0017 N硝酸銀水溶液(10 cc/g-沸石成型體)中，於室溫下，進行2小時離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，製備觸媒A-4。以螢光X射線分析測定之觸媒A-4的Ag量為0.095質量%。

將觸媒 A-4 填充於內徑 27 mm ϕ 之赫史特合金 C 製反應器中，以溫度 650°C，蒸汽流量 214 g/hr，氮流量 400 NL/hr，壓力 0.1 MPaG 之條件進行 5 小時蒸汽處理。藉由液相離子交換/濾液滴定法求得蒸汽處理後之觸媒 A-4 之質子量為 0.002 mmol/g。將 60 g 蒸汽處理後之觸媒 A-4，填充於內徑 27 mm ϕ 之赫史特合金 C 製反應器中。

使用該反應器，將表 3 所示之 C4 萃餘物 -2 作為原料，以 C4 萃餘物 -2 之供給量 268.7 g/hr，再循環 C4+餾分之供給量 181.3 g/hr (WHSV=7.5 hr⁻¹)，反應溫度 550°C，反應壓力 0.1 MPaG 之條件進行丙烯製造反應，將所得之反應生成物供給至蒸餾塔，分離為 H₂~C3 餾分與 C4+餾分，將該 C4+餾分之約 58% 於反應器中進行再循環。相對 C4 萃餘物 -2 之丙烯產率(質量%)，於反應開始後 2 hr 後為 32.9 質量%，48 hr 後為 30.4 質量%。

除將原料設為本實施例 4 所得之 C4+餾分以外，以與實施例 1 同樣之條件進行芳香族烴製造反應。碳數為 6~9 之芳香族烴之產率，於反應開始 2 小時後為 45.5 質量%，48 小時後為 45.2 質量%。

自上述結果，若換算為相對 C4 萃餘物 -2 之產率，則丙烯為 31.7 質量%，碳數為 6~9 之芳香族烴為 24.8 質量%。

可知即使使用二烯化合物類濃度為 2.25 質量%之原料，亦不對劣化產生負面影響，可無問題地連續運轉 2 天。

[實施例 5]

除供給 60 g/hr 實施例 3 中獲得之 C4+餾分、38 g/hr 表 3 表

示之C5餾分之混合品作為原料以外，以與實施例2之芳香族烴製造反應相同之條件進行反應。碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為44.1質量%，48小時後為43.2質量%。

亦可藉由如實施例5添加新穎之輕烴成分，而提高芳香族烴成分比率。具體而言，於將60 g/hr實施例3中獲得之C4+餾分作為原料之情形時，碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為46.3質量%，故而 $60 \text{ g/hr} \times 0.463 = 27.8 \text{ g/hr}$ 。相對與此，於將實施例5之混合品作為原料之情形時，碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始8小時後為44.1質量%，故而 $(60+38) \text{ g/hr} \times 0.441 = 41.0 \text{ g/hr}$ 。如上可知，藉由添加新穎之輕烴成分，可提高芳香族烴成分比率。

[比較例2]

以日本專利特開平10-052646號公報之說明書之實施例1所揭示之方法，合成H型ZSM-5沸石。所得沸石之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為42。以掃描式電子顯微鏡對該沸石之沸石粉末進行15,000倍拍攝而測定沸石之一次粒徑為 $1.54 \mu\text{m}$ 。

以與實施例1相同之方法，獲得含鋅負載沸石之成形體觸媒、觸媒B-2。

除觸媒使用B-2以外，以與實施例3之接觸環化反應實驗同樣之方式進行反應。碳數為6~9之芳香族烴之產率，於反應開始4小時後為45.1質量%，45小時後為42.7質量%。

比較實施例3及比較例2，可知即使使用先前之H型沸石系中具有日本專利特開平10-052646號公報所揭示之發明中規定之物性的沸石，其水熱穩定性亦明顯差於本發明之觸媒。其可自即使使用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比更低之(反應活性點多)沸石，若為H型則反應初期之芳香族烴產率亦變低而知曉。即，可推測進一步促進於工業實施之情形時之經年性永久劣化(再生劣化)。又，沸石之粒徑大於本發明之含沸石之成形體觸媒中使用之沸石之一次粒徑，因此，可知反應中焦炭析出造成之劣化(結焦劣化)速度亦比本發明之含沸石之成形體觸媒顯著。

自上述比較，相對先前提案之H型沸石系觸媒，本發明之含沸石之成形體觸媒，可顯著提高微粒沸石之水熱穩定性。因此，可同時大大抑制作為先前課題之再生劣化與結焦劣化，可長時間且高產率地穩定製造芳香族烴化合物。

[表 1]

[丙烯製造步驟之原料組成及反應產率(質量%)]

成分	C4萃餘物-2	實施例1 (產率)	實施例2 (產率)	實施例3 (產率)
氫	0.00	0.04	0.05	0.04
甲烷	0.00	0.18	0.26	0.22
乙烯	0.00	6.41	9.08	7.72
乙烷	0.00	0.15	0.21	0.18
C ₃ H ₄	0.10	0.00	0.00	0.00
丙烯	0.06	26.86	38.05	32.36
丙烷	0.18	1.02	1.38	1.20
丁二烯	0.91	0.03	0.02	0.03
丁烯	78.95	28.91	18.31	23.90
丁烷	18.48	20.57	21.45	21.00
戊烯	0.81	9.80	6.15	7.87
戊烷	0.35	0.38	0.40	0.39
苯	0.00	0.13	0.19	0.16
C6非芳香族烴	0.00	2.43	1.52	1.95
甲苯	0.00	0.44	0.63	0.53
C7非芳香族烴	0.00	1.35	0.85	1.08
C8芳香族烴	0.00	0.45	0.64	0.54
C8非芳香族烴	0.16	0.47	0.29	0.38
C9+烴	0.00	0.37	0.52	0.45
共計	100.00	100.00	100.00	100.00
二烯化合物類	1.01	0.03	0.02	0.03

[表 2]

[C4 萃餘物 -2 及 C4+餾分的組成(質量%)]

成分	C4萃餘物-2	C4+餾分
甲基乙炔	0.07	0.00
丙二烯	0.22	0.00
丙烯	0.18	0.01
丙烷	0.04	0.00
丁二烯	1.69	0.02
丁烯	78.73	7.89
丁烷	17.94	4.06
戊烯	0.30	20.47
戊烷	0.53	2.17
苯	0.00	2.54
C6非芳香族烴	0.00	16.15
甲苯	0.00	6.29
C7非芳香族烴	0.00	16.37
C8芳香族烴	0.00	9.52
C8非芳香族烴	0.30	7.39
C9+烴	0.00	7.12
共計	100.00	100.00
二烯化合物類	1.98	0.02

[表 3]

[C4 萃餘物-2 及 C5 餾分的組成(質量 %)]

成分	C4 萃餘物-2	C5 餾分
甲基乙炔	0.02	0.00
丙二烯	0.12	0.00
丙烯	0.06	0.00
丙烷	0.05	0.00
丁二烯	2.12	0.00
丁烯	76.46	0.67
丁烷	20.57	0.04
戊烯	0.22	22.55
戊烷	0.20	76.74
苯	0.00	0.00
C6 非芳香族烴	0.01	0.00
甲苯	0.02	0.00
C7 非芳香族烴	0.15	0.00
C8 芳香族烴	0.00	0.00
C8 非芳香族烴	0.01	0.00
C9+烴	0.01	0.00
共計	100.00	100.00
二烯化合物類	2.25	---

[產業上之可利用性]

本發明之製造方法係一種丙烯及芳香族烴之製造方法，其係自含有烯烴之烴原料製造丙烯及芳香族烴的方法，其可有效且穩定地製造丙烯及芳香族烴，又，具有可藉由簡便方法變更其產率結構之效果，於製造上述丙烯及芳香族烴方法之領域有用。

【圖式簡單說明】

圖1係表示用以實施本發明之製造方法之一樣態之製造裝置的概略圖。

圖2係表示用於本發明之製造方法中之丙烯製造步驟中之系統構成之一樣態的流程圖。

圖3係表示用於本發明之製造方法中之丙烯製造步驟中之系統構成之另一樣態的流程圖。

再者，圖1中使用之符號說明，如下所示。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 本發明之製造裝置 |
| 10 | 熱交換器 |
| 12 | 丙烯製造反應器 |
| 14 | 壓縮器 |
| 16 | 分離器 |
| 18 | 芳香族烴製造反應器 |
| 20 | 配管 |

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種使用含中間孔徑沸石之觸媒、由含有碳數為4~12之烯烴的烴原料製造丙烯及芳香族烴的方法，該方法係可以簡單的方法變更該二成分之產率構成且可有效穩定地製造該二成分的經改良製程。本發明揭示一種含有以下兩個步驟的製造方法：丙烯製造步驟，其中使用特定之沸石觸媒，自反應混合物獲取碳數為4以上之烴成分，並根據需要使其中一部分直接再循環；芳香族烴製造步驟，其中將碳數為4以上之烴成分作為原料之一部分或全部。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

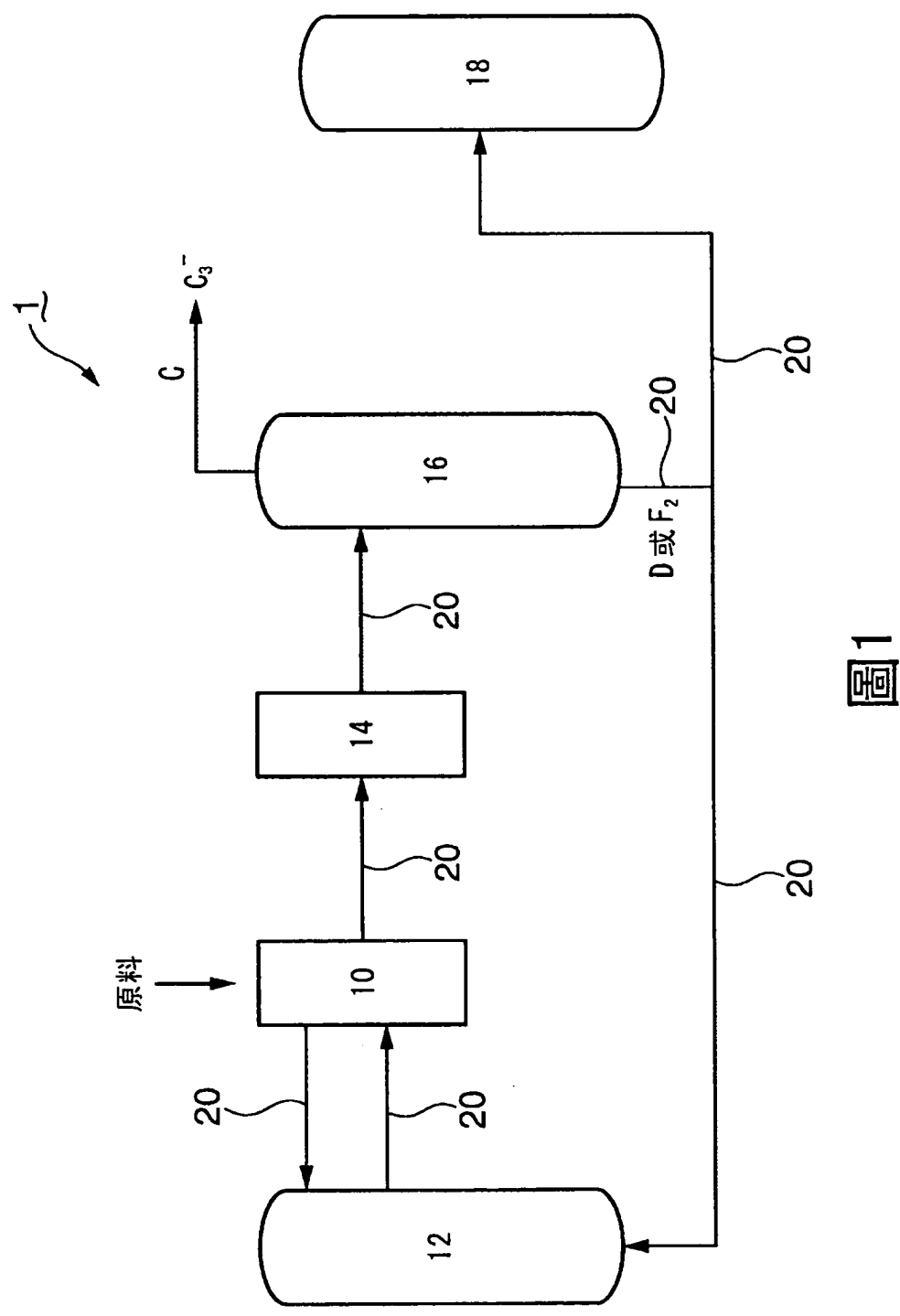


圖1

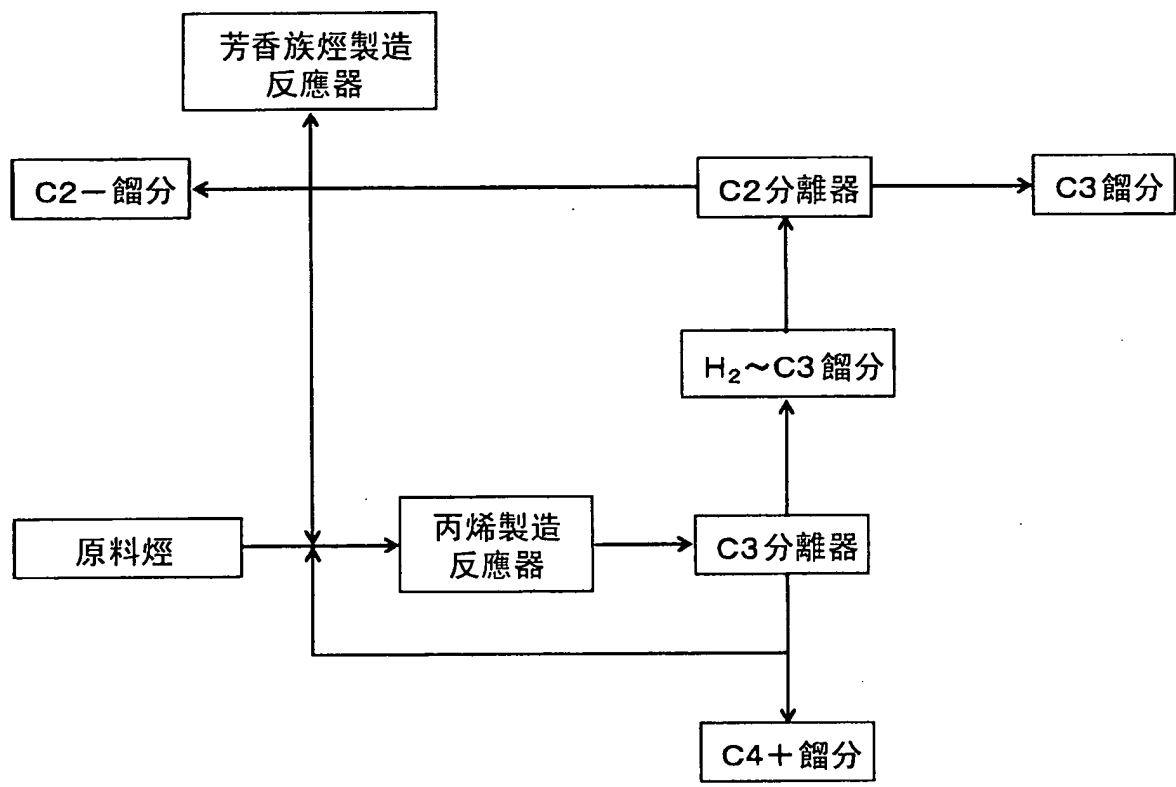


圖2

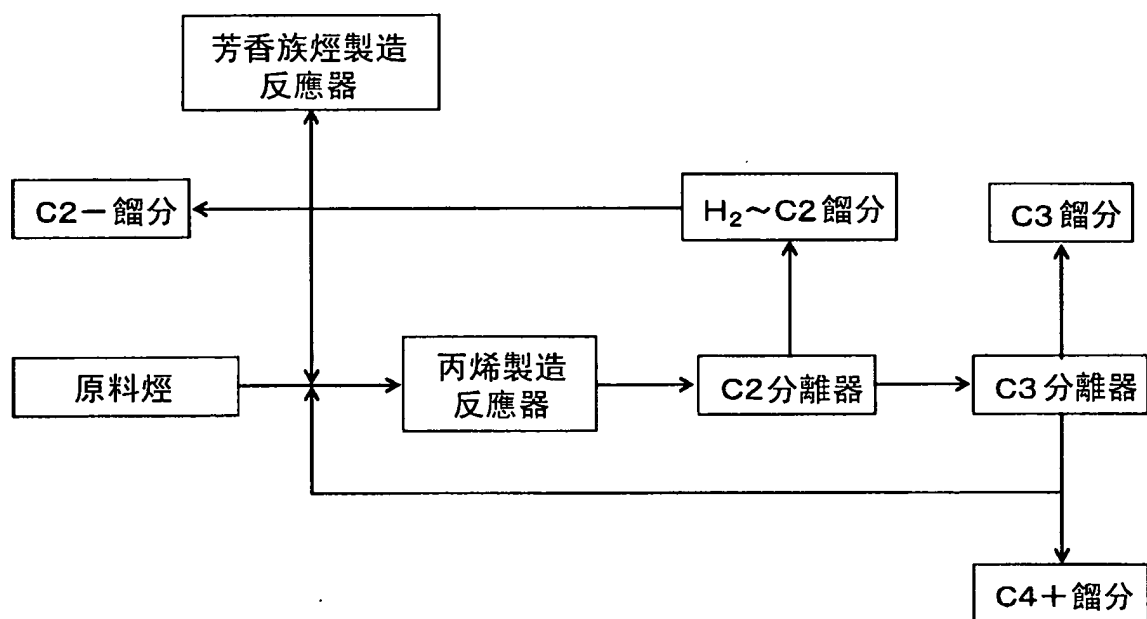


圖3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

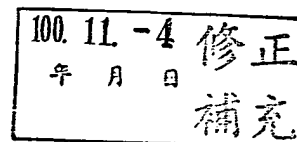
1	本發明之製造裝置
10	熱交換器
12	丙烯製造反應器
14	壓縮器
16	分離器
18	芳香族烴製造反應器
20	配管

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



發明專利說明書



中文說明書替換頁(100年11月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：096101639

※ 申請日期：96.1.16

※IPC 分類：C07C^{2/42, 4/06, 1/06, 1/02}

一、發明名稱：(中文/英文)

丙烯及芳香煙之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

十、申請專利範圍：

1. 一種丙烯及芳香族烴之製造方法，其特徵為含有下述步驟：

(1) 丙烯之製造步驟，其中使含有 50 質量% 以上至少一種碳數為 4~12 之烯烴的烴原料，於丙烯製造反應器內，於該烴原料之分壓為 0.05~0.3 MPa 之條件下，與含有滿足下述 (i)~(iv) 之第一沸石的成形體觸媒 A 接觸，進行該至少一種碳數為 4~12 之烯烴之接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯並滿足該丙烯製造步驟中所生成之碳數 6~8 之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為 13 以下的反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有氫及碳數為 1~3 之烴的餾分 C、與主要含有至少一種碳數為 4 以上之烴的餾分 D，自該餾分 C 分離丙烯；

(i) 為具有 5~6.5 Å 之孔徑之中間孔徑沸石；

(ii) 實質不含有質子；

(iii) 含有自由屬於元素週期表第 IB 族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

(iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 800 以上 2,000 以下；

(2) 芳香族烴之製造步驟，其中將該餾分 D 之一部分或全部作為原料之一部分或全部，於芳香族烴製造反應器內，於氣相、650°C 以下之溫度，與含有滿足下述條件 (v)~(vii) 之第二沸石的成形體觸媒 B 接觸，以製造芳香族烴；

(v) 為具有 5~6.5 Å 之孔徑之中間孔徑沸石；

(vi)一次粒徑在0.02~0.25 μm 之範圍；

(vii)以對應陽離子之狀態含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬元素所組成之群中選擇的至少一種金屬元素。

2. 如請求項1之製造方法，其中，該丙烯製造步驟中使用之該含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴的烴原料，含有2.5質量%以下至少一種碳數為3~12之二烯化合物類。
3. 如請求項1之製造方法，其中，該第一沸石含有銀。
4. 如請求項1之製造方法，其中，該第一沸石為MFI型沸石。
5. 如請求項1之製造方法，其中，該丙烯製造步驟將該餾分D之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分。
6. 如請求項1之製造方法，其中，將該餾分C分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分C₁、與主要含有碳數為3之烴的餾分C₂，將該餾分C₁之至少一部分於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分。
7. 如請求項1之製造方法，其中，該丙烯製造反應器為絕熱型固定床反應器。
8. 如請求項1之製造方法，其中，該丙烯製造步驟之反應溫度為500~580°C，相對於該成形體觸媒A之重量的該烴原料之重量時空速度為2~20 hr^{-1} 。
9. 如請求項1之製造方法，其中，該成形體觸媒B進而含有

自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之金屬及該等之化合物所組成之群中選擇的至少一種。

10. 如請求項1之製造方法，其中，該第二沸石含有銀。
11. 如請求項1之製造方法，其中，該第二沸石為MFI型沸石。
12. 如請求項1之製造方法，其中，該芳香族烴製造反應器為絕熱型固定床反應器。
13. 如請求項1之製造方法，其中，將該餾分C分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分C₁、與主要含有碳數為3之烴的餾分C₂，將該餾分C₁之至少一部分用作該芳香族烴製造步驟之烴原料的一部分。
14. 一種丙烯及芳香族烴之製造方法，其特徵為含有下述步驟：

(1) 丙烯之製造步驟，其中使含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴之烴原料，於丙烯製造反應器內，於該烴原料之分壓為0.05~0.3 MPa之條件下，與含有滿足下述(i)~(iv)之第一沸石的成形體觸媒A接觸，進行該至少一種碳數為4~12之烯烴之接觸轉化反應，藉此獲得含有丙烯並滿足該丙烯製造步驟中所生成之碳數6~8之芳香族烴成分量[質量%]除以烴分壓[MPa]的值為13以下之反應混合物，將該反應混合物分離為主要含有氫及碳數為1~2之烴的餾分E、與主要含有至少一種碳數為3以上之烴的餾分F，將該餾分F分離為主要含有碳數為3之烴的餾分F₁與主要含有至少一種碳數為4以上之烴的餾分

F₂，自該餾分F₁分離丙烯；

(i)為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(ii)實質不含有質子；

(iii)含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬所組成之群中選擇的至少一種金屬；

(iv)SiO₂/Al₂O₃莫耳比為800以上2,000以下；

(2)芳香族烴之製造步驟，其中將該餾分F₂之一部分或全部作為原料之一部分或全部，於芳香族烴製造反應器內，於氣相、650°C以下之溫度，與含有滿足下述條件(v)~(vii)之第二沸石的成形體觸媒B接觸，以製造芳香族烴；

(v)為具有5~6.5 Å之孔徑之中間孔徑沸石；

(vi)一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍；

(vii)以對應陽離子之狀態含有自由屬於元素週期表第IB族之金屬元素所組成之群中選擇的至少一種金屬元素。

15. 如請求項14之製造方法，其中，該丙烯製造步驟中使用之該含有50質量%以上至少一種碳數為4~12之烯烴的烴原料，含有2.5質量%以下至少一種碳數為3~12之二烯化合物類。

16. 如請求項14之製造方法，其中，該第一沸石含有銀。

17. 如請求項14之製造方法，其中，該第一沸石為MFI型沸石。

18. 如請求項14之製造方法，其中，該丙烯製造步驟將該餾

分F₂之10~95質量%於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分。

19. 如請求項14之製造方法，其中，將該餾分E之至少一部分於該丙烯製造反應器中進行再循環，用作該烴原料之一部分。
20. 如請求項14之製造方法，其中，該丙烯製造反應器為絕熱型固定床反應器。
21. 如請求項14之製造方法，其中，該丙烯製造步驟之反應溫度為500~580℃，相對於該成形體觸媒A之重量的該烴原料之重量時空速度為2~20 hr⁻¹。
22. 如請求項14之製造方法，其中，該成形體觸媒B進而含有自由屬於元素週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之金屬及該等之化合物所組成之群中選擇的至少一種。
23. 如請求項14之製造方法，其中，該第二沸石含有銀。
24. 如請求項14之製造方法，其中，該第二沸石為MFI型沸石。
25. 如請求項14之製造方法，其中，該芳香族烴製造反應器為絕熱型固定床反應器。
26. 如請求項14之製造方法，其中，將該餾分E之至少一部分用作該芳香族烴製造步驟之烴原料的一部分。