

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5468904号
(P5468904)

(45) 発行日 平成26年4月9日 (2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日 (2014.2.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	1/24	(2006.01)	C O 7 C	1/24	
B O 1 J	35/10	(2006.01)	B O 1 J	35/10	3 O 1 G
B O 1 J	23/30	(2006.01)	B O 1 J	23/30	Z
C O 7 C	11/04	(2006.01)	C O 7 C	11/04	
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 O O

請求項の数 20 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2009-537689 (P2009-537689)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月8日 (2007.11.8)
 (65) 公表番号 特表2010-510299 (P2010-510299A)
 (43) 公表日 平成22年4月2日 (2010.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2007/004251
 (87) 国際公開番号 W02008/062157
 (87) 国際公開日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 審査請求日 平成22年10月20日 (2010.10.20)
 (31) 優先権主張番号 06255968.7
 (32) 優先日 平成18年11月22日 (2006.11.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 06255980.2
 (32) 優先日 平成18年11月22日 (2006.11.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591001798
 ビービー ケミカルズ リミテッド
 B P C H E M I C A L S L I M I T E D
 イギリス国、ティーダブリュー16 7 ビービー、ミドルセックス、サンバリー オンテムズ、チャートシー ロード
 (74) 代理人 100064012
 弁理士 浜田 治雄
 (74) 代理人 100173587
 弁理士 西口 克
 (74) 代理人 100183139
 弁理士 田辺 稜

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持ヘテロポリ酸触媒の使用による酸化剤からのアルケンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘテロポリ酸触媒がタングステンケイ酸であることと、細孔容積が下記式を満たすことを特徴とする担持ヘテロポリ酸触媒の存在下における反応器でのアルコール又はエーテルからのアルケンの製造のための脱水工程：

$$P V > 0.6 - 0.3 [\text{ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷} / \text{乾燥触媒の表面積}]$$

[式中、P V は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積 (m l / 触媒 (g) で測定) であり、ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒中に含まれるヘテロポリ酸の量 (μモル / g で測定) であり、乾燥触媒の表面積は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の表面積 (m² / g で測定) である]。

【請求項 2】

担持ヘテロポリ酸触媒の表面積当たりのヘテロポリ酸負荷が、0.1 μモル / m² 超である、請求項 1 記載の脱水工程。

【請求項 3】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒負荷が、150 ~ 600 g ヘテロポリ酸 / kg 触媒である、請求項 1 又は 2 記載の脱水工程。

【請求項 4】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体が、0.50 m l / g 超の細孔容積を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 5】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体が、 $10 \sim 500$ の平均細孔半径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 6】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体が、 $50 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 7】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体が、少なくとも 1 kg 力の粉碎力である平均単一粒子を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 8】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体が、少なくとも $380 \text{ g} / \text{l}$ のかさ密度を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の脱水工程。

10

【請求項 9】

担持ヘテロポリ酸触媒の触媒支持体がシリカ支持体である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 10】

$180 \sim 250$ の温度で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 11】

反応器が気相脱水反応器であり、且つ脱水工程が気相状態で行われる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 12】

20

脱水工程が、露点圧力よりも低い、少なくとも 0.1 MPa の圧力で操作され、及び / 又は、脱水工程が、気相脱水反応器に導入する供給物、及び気相脱水反応器内部に存在する生産物の組成の露点温度を超える、少なくとも 10 の温度で操作される、請求項 11 に記載の脱水工程。

【請求項 13】

脱水工程が、 $180 \sim 270$ の温度で操作される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の脱水工程。

【請求項 14】

脱水工程が、 0.1 MPa 超で 4.5 MPa 未満の圧力で操作される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の脱水工程。

30

【請求項 15】

脱水工程時に生産される未反応のアルコール及び / 又はエーテルの大部分が、気相脱水反応器に戻され再利用される、請求項 11 に記載の脱水工程。

【請求項 16】

少なくとも一部の未反応アルコール及び / 又はエーテルの再利用が、気相脱水反応器に導入される前に、脱水化されるアルコール又はエーテルとプレミックスされる、請求項 15 に記載の脱水工程。

【請求項 17】

炭化水素からアルケンへの変換方法であって、下記の連続的なステップを含む前記方法：

40

ステップ a)：合成ガス反応器において、炭化水素原料を酸化炭素と水素の混合物に変換するステップ、

ステップ b)： $200 \sim 400$ の温度及び $50 \sim 200 \text{ bar}$ の圧力で、反応器において、微粒子触媒の存在下で、ステップ a) による酸化炭素と水素の混合物を、少なくとも 1 つの、 $2 \sim 5$ 個の炭素原子を有する一価脂肪族パラフィン系アルコール及び / 又は対応するエーテルを含む原料に変換するステップ、及び、

ステップ c)：アルケンを製造するための、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の脱水工程を進行するステップであって、アルコール又はエーテルは、少なくとも、ステップ b) で生産されたアルコール及び / 又はエーテルの一部を含む、ステップ。

【請求項 18】

50

アルカン形成の阻害、並びにアルケンの選択性及び生産性の改善のための、アルコール又はエーテルからのアルケンの製造のための脱水工程における、ヘテロポリ酸触媒がタングステンケイ酸であって、細孔容積が下記式を満たす担持ヘテロポリ酸触媒の使用：

$$P V > 0.6 - 0.3 \left[\text{ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷} / \text{乾燥触媒の表面積} \right]$$

[式中、P Vは、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積 (m l / 触媒 (g) で測定) であり、ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒中に含まれるヘテロポリ酸の量 (μモル / g で測定) であり、乾燥触媒の表面積は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の表面積 (m² / g で測定) である]。

【請求項 19】

アルケンの製造のための脱水工程が、請求項 2 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法である、請求項 18 記載の使用。

10

【請求項 20】

アルカン形成の阻害、並びにアルケンの選択性及び生産性の改善のための、請求項 17 記載の方法のステップ c) における、ヘテロポリ酸触媒がタングステンケイ酸であって、細孔容積が下記式を満たす担持ヘテロポリ酸触媒の使用：

$$P V > 0.6 - 0.3 \left[\text{ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷} / \text{乾燥触媒の表面積} \right]。$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩、及び、該担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩の製造方法に関する。

20

【0002】

特に、本発明は、酸化剤 (o x y g e n a t e) からアルケンへの変換のための担持ヘテロポリ酸触媒の使用であって、アルカンの形成を阻害しつつ、アルケンの生産性及び選択性の点で改良された方法が得られるものである。

【0003】

さらに、本発明は、特定の操作条件下で担持ヘテロポリ酸触媒用いる酸化剤原料 (o x y g e n a t e f e e d s t o c k) からの改良されたアルケンの製造方法を提供する。

【背景技術】

30

【0004】

ヘテロポリ酸は、酸及び／又は酸化触媒として使用される有益な化合物である。以下に引用される方法は、様々なヘテロポリ酸の例、及び／又はそれらを製造する方法に関する。

【0005】

米国特許出願公開第 2 0 0 6 0 5 2 2 4 0 号には、ヘテロポリ酸及びヘテロポリ酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 つをその上に担持した支持体を含む担持触媒であって、該ヘテロポリ酸及びヘテロポリ酸塩は、実質的に支持体表面から 3 0 % の深さまでの支持体の表層領域に存在することが記載されている。

【0006】

40

米国特許第 6 6 2 4 3 2 5 号には、低級オレフィンと低級脂肪族カルボン酸のエステル化による低級脂肪酸エステルの製造のための触媒であって、キャリアに保持されたヘテロポリ酸又はその塩を含み、B E T 法による測定で 6 5 m² / g ~ 3 5 0 m² / g の比表面積を有することが記載されている。また、触媒の製造方法、及び触媒の使用による低級脂肪酸エステルの製造方法も提供される。

【0007】

米国特許第 5 2 2 7 1 4 1 号には、1 2 - タングステンリン酸、1 2 - モリブドリン酸、1 2 - モリブドタングストリン酸、及び 1 2 - タングステンケイ酸からなる群から選択されるヘテロポリ酸、及び、ポリスルホン膜を含む膜触媒反応器 (m e m b r a n e c a t a l y t i c r e a c t o r) が記載されている。

50

【 0 0 0 8 】

米国特許公開第 2 0 0 4 / 0 2 4 9 1 8 号には、低級脂肪族カルボン酸エステルの製造で使用するための触媒であって、該触媒は、水、低級脂肪族カルボン酸、及び低級脂肪族アルコールから選択される少なくとも 1 つからなるガスと触媒を接触させるステップを含む工程；触媒を製造する工程；及び触媒を用いて低級脂肪族カルボン酸エステルを製造する工程により製造されることが記載されている。さらに、かかる文献には、触媒で 사용되는ケイ質支持体であって、該支持体は、シリコン含有量が二酸化ケイ素に換算して 3 9 . 7 ~ 4 6 . 3 質量%又は 8 5 ~ 9 9 質量%であり、また、粉砕力が 3 0 N であることが記載されている。支持体を含む触媒の使用により、低級脂肪族カルボン酸エステルは、触媒活性の大きな低減、又は、触媒のクラッキング若しくは摩耗を生じることなく、気相中の低級オレフィン及び低級脂肪族カルボン酸から製造される。

10

【 0 0 0 9 】

アルケンは、一般に、炭化水素の蒸気又は接触分解により製造される。しかしながら、必然的に、石油資源の減少に伴って、石油価格は上昇している。すなわち、低級アルケンの製造を高価な方法にさせている。したがって、多くの化学プロセスに有用な出発物質となる、 C_2 及び $C_2 +$ アルケン、特に、エテン及びプロペンを製造するための非石油経路の必要性が増加し続けており、該経路は、ポリエチレン及びポリプロピレン等の高分子化合物の製造を含有する。

【 0 0 1 0 】

近年、 C_2 及び $C_2 +$ アルケンのための代替出発物質の探索において、 C_2 及び $C_2 +$ アルケンの製造にアルコール（例えば、メタノール、エタノール及び高級アルコール）等の酸化剤が使用されるようになった。これらのアルコールは、例えば、糖及び/又はセルロース系材料の発酵により製造され得るので、該アルコールは、アルケンの製造において、特に関心を惹く手法を提供する。

20

【 0 0 1 1 】

あるいは、アルコールは、合成ガスから製造されてもよい。合成ガスとは、天然ガス、石油、バイオマス、及び、石炭、再生プラスチック、都市廃棄物又は有機材料を含む炭素質材料等の炭素源から合成ガスプラントで製造された水素と酸化炭素の組み合わせをいう。したがって、アルコール及びアルコール誘導体は、アルケン及び他の関連する炭化水素の製造のための非石油系経路を提供し得る。

30

【 0 0 1 2 】

一般に、アルコール（例えばメタノール）の製造は、合成ガスの調製、メタノール合成及びメタノール精製の 3 つの工程により行なわれる。合成ガス調製ステップにおいては、付加的な工程を行ってもよく、これにより原料が最初に処理される。例えば、原料が精製され、合成ガスに変換される前に、硫黄及び他の潜在的な触媒毒が除去される。また、この処理は、例えば、石炭又はバイオマスが使用される場合、合成ガスの調製の後に行うこともできる。

【 0 0 1 3 】

以下に引用される方法は、酸化剤原料の脱水反応の例及び代替的な工程に関する。米国特許第 4 , 5 4 3 , 4 3 5 号は、酸化剤変換反応器 (o x y g e n a t e c o n v e r s i o n r e a c t o r) において、メタノール、ジメチルエーテル等を含む酸化剤原料を、 $C_2 \sim C_4$ アルケン及び $C_5 +$ 炭化水素を含む液化炭化水素に変換する方法を開示する。 $C_2 \sim C_4$ アルケンは圧縮され、エチレンリッチガスが回収される。エチレンリッチガスは、酸化剤変換反応器に再利用される。

40

【 0 0 1 4 】

米国特許第 4 , 0 7 6 , 7 6 1 号は、水素リッチガス状生成物を合成ガスプラント又は酸化剤変換反応ゾーンに戻す、酸化剤をガソリンに変換する方法を開示する。

【 0 0 1 5 】

米国特許第 5 , 1 7 7 , 1 1 4 号は、天然ガスを合成ガスに変換し、かつ合成ガスを粗メタノール及び/又はジメチルエーテルに変換し、さらに、該粗メタノール/ジメチルエ

50

ーテルをガソリン及びアルケンに変換することにより、天然ガスをガソリン用液化炭化水素及び／又はアルケンに変換する方法を開示する。K v i s l eらの国際特許出願第93 / 1 3 0 1 3号は、コークス化により非活性に安定するケイ素 - アルミノ - リン酸 (s i l i c o n - a l u m i n o - p h o s p h a t e) 触媒の改良された製造方法に関する。この文献は、主としてマイクロ多孔性結晶構造体がコークス化される、すなわち、細孔構造を閉鎖する低揮発性炭素質化合物で満たされるので、一定期間後、メタノールをオレフィンに (M T O) 変換するために使用されるすべての触媒が、メタノールを炭化水素に変換する活性を失うことを開示する。炭素質化合物は、空気中での燃焼等の従来の方法により除去することができる。

【 0 0 1 6 】

欧州特許出願公開第0 4 0 7 0 3 8 A 1号には、アルキルアルコールから蒸留塔型反応器までの流れを供給ゾーンへ供給すること、該流れと固定床の固体酸性蒸留構造体を接触し、対応するジアルキルエーテル及び水を形成すること、及び、同時に、水及び未反応の材料からエーテル生成物を分留することを含む、ジアルキルエーテルの製造方法が記載されている。

【 0 0 1 7 】

米国特許第5 , 8 1 7 , 9 0 6号は、アルコール及び水を含む粗酸化剤原料からの低級アルケンの製造方法が記載されている。その方法は、2つの反応工程により行われる。まず、アルコールが、蒸留による反応でエーテルに変換される。次いで、エーテルが金属アルミノケイ酸塩触媒からなる酸化剤変換ゾーンに移動し、低級オレフィンの流れが生じる。

【 0 0 1 8 】

しかしながら、酸化剤からアルケンを製造するのに用いられる一般的な脱水方法に関連する主な短所は、芳香族とアルカンの副産物が通常ターゲットとするアルケン生成物とともに生成することである。この副産物は、分離するのが困難で、かつ費用が掛かること、例えば、エタンからエテンを回収することが複雑で、かつ費用が掛かることがわかっている。例えば、周知のメタノールからオレフィンへのM T Oプロセスは、メタノールからアルケンへの脱水結合として理解することができ、アルコールからアルケンを生成する周知の化学反応である。このメカニズムは、恐らくはメチルオキシニウム中間体を介して、メタノールの酸触媒脱水反応により生じるC 1フラグメントの結合により進行するものと考えられる。また、前述のM T Oプロセスの主な短所は、様々なアルケンが、様々な芳香族及びアルカンの副産物とともに生成し、同様に、所望のアルケンを回収することを非常に困難にさせ、かつ該アルケンを回収するのに非常に費用が掛かるものにさせている。

【 0 0 1 9 】

マイクロ多孔性結晶ゼオライト及び非ゼオライト系触媒 [特に、シリコアルミナリン酸塩 (S A P O)] 等の分子ふるいは、メタノールからオレフィンへ (M T O) の化学反応による酸化剤の炭化水素への変換を促進することが知られている。多くの特許に、これらの様々なタイプの触媒のこのプロセスについて記載されている：米国特許第3 , 9 2 8 , 4 8 3号、同第4 , 0 2 5 , 5 7 5号、同第4 , 2 5 2 , 4 7 9号 (C h a n g ら) ; 同第4 , 4 9 6 , 7 8 6号 (S a n t i l l i ら) ; 同第4 , 5 4 7 , 6 1 6号 (A v i d a n ら) ; 同第4 , 6 7 7 , 2 4 3号 (K a i s e r) ; 同第4 , 8 4 3 , 1 8 3号 (I n u i) ; 同第4 , 4 9 9 , 3 1 4号 (S e d d o n ら) ; 同第4 , 4 4 7 , 6 6 9号 (H a r m o n ら) ; 同第5 , 0 9 5 , 1 6 3号 (B a r g e r) ; 同第5 , 1 9 1 , 1 4 1号 (B a r g e r) ; 同第5 , 1 2 6 , 3 0 8号 (B a r g e r) ; 同第4 , 9 7 3 , 7 9 2号 (L e w i s) ; 及び同第4 , 8 6 1 , 9 3 8号 (L e w i s) 。

【 0 0 2 0 】

また、この反応は、高い活性化エネルギーステップ (恐らく、メタノール又はジメチルエーテルの生産ステップ) を有する。したがって、高変換率を達成するためには、反応を進行させるのに高温 (例えば4 5 0) であることが必要である。従来、加熱触媒再利用システム及び／又は“ ダウサム (D o w n t h e r m) ” 加熱システム等の様々な手段は

10

20

30

40

50

、高温条件を得るために、このようなシステムで実施されていた。不幸にも、前述の高温で操作することにより、触媒の不活性化、コークス化、及び副産物の形成等の重大な問題が発生する。これらの問題を回避するために、反応はより低い温度で操作され得るが、このことにより、中間体及び反応物の再利用に費用を要する。

【0021】

これら及び先行技術の他の短所は、当技術分野において、改良された、及び／又は代替の酸化剤からの C_2 及び C_2+ アルケンの製造方法についての明確な要求があることを示す。

【0022】

したがって、本発明は、特に、これら及び他の短所を克服するものであり、そして、

- 選択される担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩であって、該選択される担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩は、酸化剤(oxygenate)からアルケンへの脱水反応等の工程で用いられる場合に、品質を向上させる特性を有し、

- 該選択される担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩の調製、

- アルケンを製造するための酸化剤原料(oxygenate feedstock)の脱水反応における選択性、生産性、及びアルカン生成の低減の点で改良された工程、及び、

- アルケンの選択性及び生産性を改善するための、並びにアルカンの生成を低減するための酸化剤からアルケンへの脱水工程における担持ヘテロポリ酸触媒及び／又はその塩の使用に関する。

【0023】

したがって、本発明は、担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積が下記式を満たし、好ましくは、担持ヘテロポリ酸触媒の表面積当たりのヘテロポリ酸負荷が、 0.1 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) 超であることを特徴とする、担持ヘテロポリ酸触媒を提供する。

【0024】

【数1】

$$PV > 0.6 - 0.3 \text{ [HPA負荷／乾燥触媒の表面積]}$$

【0025】

また、本発明は、アルケンの選択性及び生産性の増加、並びにアルカン形成の低減のための酸化剤原料からのアルケンの製造方法における担持ヘテロポリ酸触媒の使用であって、該担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積が下記式を満たすことを特徴とする、担持ヘテロポリ酸触媒の使用を提供する。

【0026】

【数2】

$$PV > 0.6 - 0.3 \text{ [HPA負荷／乾燥触媒の表面積]}$$

【0027】

さらに、本発明は、担持ヘテロポリ酸触媒の存在下において、好ましくは $180 \sim 250$ の温度で行うことで特徴付けられる、反応器での酸化剤原料からのアルケンの製造方法であって、該担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積が下記式を満たす、アルケンの製造方法を提供する。

【0028】

【数3】

$$PV > 0.6 - 0.3 \text{ [HPA負荷／乾燥触媒の表面積]}$$

【0029】

本発明及び添付の請求の範囲の目的において、P Vは、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の細孔容積 [m l / 触媒 (g) で測定] であり、ヘテロポリ酸 (H P A) 負荷は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒中に含まれるヘテロポリ酸の量 (μ モル / g で測定) であり、乾燥触媒の表面積は、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の表面積 (m^2 / g で測定) である。

【 0 0 3 0 】

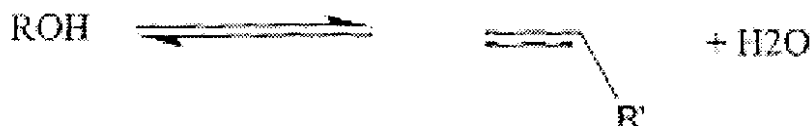
本出願人は、本発明の述べているところによれば、酸化剤原料 (o x y g e n a t e f e e d s t o c k) からのアルケンの製造は、2つの異なった脱水反応メカニズムの組み合わせにより進行すると考えている。酸化剤 (o x y g e n a t e) から対応するアルケン及び水への第一の直接的な脱水反応は、式 1 に示すとおりである；

そして、酸化剤原料がエーテル中間体の生成により脱水化される、第 2 ステップのメカニズムは、式 2 及び式 3 により説明される；

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】

[式 1]



【 0 0 3 2 】

【 化 5 】

[式 2]



【 0 0 3 3 】

【 化 6 】

[式 3]



【 0 0 3 4 】

(式中、R は、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基であり、R ' は、水素又はメチル基、若しくは、エチル基又はプロピル基である。好ましくは、R は、エチル基又はプロピル基であり、R ' は、水素又はメチル基である) 。

【 0 0 3 5 】

式 1 は、アルコールからアルケン及び水の吸熱性の直接除去を示す。式 1 と競合するのは、式 2 及び式 3、すなわち、発熱性のエーテル化反応（式 2）、及びアルケン及びアルコールを生成するエーテルの吸熱性の除去（式 3）である。しかしながら、アルコールからアルケンへの脱水反応全体は、吸熱性プロセスであると言われている。

【 0 0 3 6 】

本発明及び添付の請求の範囲によれば、前述の脱水工程時に生ずる全ての主要な反応（すなわち、上述の反応）は、担持ヘテロポリ酸触媒の使用により触媒作用を及ぼされる。

【 0 0 3 7 】

本明細書で用いられる用語“ヘテロポリ酸”は、とりわけ、ヘテロポリ酸の、アルカリ塩、アルカリ土類塩、アンモニウム塩、遊離酸塩、かさ高いカチオン塩（*bulky cation salt*）、及び／又は金属塩（ここで、塩は、全部又は部分的に塩であり得る）とみなされる。したがって、本発明で使用されるヘテロポリ酸は、酸素結合した多価金属原子を含む複合高分子量アニオンである。

【 0 0 3 8 】

一般的には、各アニオンは 12 ~ 18 個の酸素結合した多価金属原子を含む。周辺原子として公知の多価金属原子は、1 個以上の中心原子を対称に包囲する。周辺原子は、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、又は他の多価金属の 1 種以上とされ得る。中心原子は、ケイ素又はリンが好ましいが、代替的に多くの種類の元素周期律表第 I ~ V I I I 族の原子を含み得る。これらは、銅、ベリリウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、クロム、ロジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、バナジウム、硫黄、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウム、ヒ素、バナジウム、アンチモンイオン、テルル、及びヨウ素を含む。適切なヘテロポリ酸は、ケギン型（*Keeggin*）、ウエルズ - ドーソン型（*Wells - Dawson*）、及びアンダーソン - エバンス - ペルオフ型（*Anderson - Evans - Perloff*）のヘテロポリ酸を含む。適切なヘテロポリ酸の具体例は次のとおりである：

18 - タングステンリン酸 - $H_6 [P_2 W_{18} O_{62}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - タングステンリン酸 - $H_3 [P W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - モリブドリン酸 - $H_3 [P Mo_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - タングステンケイ酸 - $H_4 [S i W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - モリブドケイ酸 - $H_4 [S i Mo_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 ハイドロゲンタングステンケイ酸セシウム（*cesium hydrogen tungstosilicate*） - $Cs_3 H [S i W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、及び、
 次のヘテロポリ酸の遊離酸又は部分塩である：

タングステンリン酸一カリウム - $K H_5 [P_2 W_{18} O_{62}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - タングステンケイ酸一ナトリウム - $Na K_3 [S i W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、

タングステンリン酸カリウム - $K_6 [P_2 W_{18} O_{62}] \cdot x H_2 O$ 、
 モリブドリン酸ナトリウム - $Na_3 [P Mo_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 モリブドニリン酸アンモニウム - $(NH_4)_6 [P_2 Mo_{18} O_{62}] \cdot x H_2 O$ 、

モリブドジバナドリリン酸カリウム（*potassium molybdodivanadophosphate*） - $K_5 [P Mo V_2 O_{40}] \cdot x H_2 O$ 。

選択される改質されたヘテロポリ酸の好適例は次のとおりである：

18 - タングステンリン酸 - $H_6 [P_2 W_{18} O_{62}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - タングステンリン酸 - $H_3 [P W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 12 - タングステンケイ酸 - $H_4 [S i W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、
 ハイドロゲンタングステンケイ酸セシウム - $Cs_3 H [S i W_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$ 、及び、

10

20

30

40

50

次のヘテロポリ酸の遊離酸又は部分塩である：

タングステンリン酸－カリウム - $\text{KH}_5[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、

12 - タングステンケイ酸－ナトリウム - $\text{NaK}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、

タングステンリン酸カリウム - $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

【0039】

また、異なるヘテロポリ酸及び塩の混合物を用いることができる。本発明で説明される方法で使用される好ましい選択されるヘテロポリ酸は、ケギン型構造又はウエルズ－ドソン型構造に基づく1以上のヘテロポリ酸であり、より好ましくは、タングステンケイ酸、タングステンリン酸、モリブドケイ酸、及びモリブドリリン酸のうちの1以上であり、より好ましくは1以上のタングステンケイ酸であり、最も好ましくは12 - タングステンケイ酸 ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) である。

【0040】

本発明で用いるヘテロポリ酸は、好ましくは700超で8500未満の、より好ましくは2800超で6000未満の分子量を有する。また、このようなヘテロポリ酸は、二量体錯体を含む。

【0041】

担持ヘテロポリ酸触媒は、選択されるヘテロポリ酸を適切な溶媒に溶解して調製され得る。前述の適切な溶媒としては、水、エーテル、アルコール、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、及び/又はその混合物等の極性溶剤を含み、蒸留水及び/又はエタノールが最も好ましい。得られる酸性溶液におけるヘテロポリ酸の濃度は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～70重量%、最も好ましくは30～60重量%である。次いで、この溶液は、選択される支持体に添加される（又は、代替的に、支持体は溶液中含浸される）。支持体に添加される酸性溶液の実際の量は限定されず、その量によりincipient wetness法又は湿式含浸を十分に達成させることができ、湿式含浸（すなわち、支持体の細孔容積に対する酸性溶液の過剰量を用いる調製）が、本発明の目的において好ましい方法である。

【0042】

得られる担持ヘテロポリ酸は、改質することができ、担持ヘテロポリ酸を適切な金属塩の溶液と長期間接触させることにより、又は、リン酸及び/又は他の鉱酸を添加することにより、様々なヘテロポリ酸の塩が支持体の酸性溶液の含浸前又は含浸時に、水溶液中に形成され得る。

【0043】

支持体を改質するのに可溶性の金属塩を使用する場合、その塩は、ヘテロポリ酸溶液に所望の濃度で添加される。その後、支持体は、余剰の酸を除去するために適切な手段を用いて過された後、前述の酸性溶液中に残留させ、適切な期間（例えば、数時間）定期的に攪拌又は振盪され浸漬される。

【0044】

塩が不溶性である場合、触媒をヘテロポリ酸で含浸した後、塩の先駆物質を徐々に添加する（*titrate*）のが好ましい。この方法は、ヘテロポリ酸塩の分散を改善する。また、真空含浸等の他の方法を用いてもよい。

【0045】

その後、含浸された支持体は、洗浄及び乾燥され得る。これは、例えば、デカンテーション及び/又はろ過を含む従来の分離方法を用いて達成され得る。含浸された支持体を一旦回収する場合、該支持体は、好ましくは、含浸支持体を高温のオープン内に載置することで乾燥され得る。一般に、この乾燥は、16時間の窒素流れで、130℃で行われ、その後、室温まで冷却される。本明細書及び添付の請求の範囲の目的において、用語“乾燥触媒”は、前述の説明により調製された触媒として定義される。あるいは、又はさらに、デシケータが使用されてもよい。商業規模においては、この乾燥段階が、窒素等の熱い不活性ガスの浄化により、よく達成される。

10

20

30

40

50

【0046】

得られる支持体に含浸されたヘテロポリ酸の量は、ヘテロポリ酸及び支持体の全重量に基づいて、10重量%から80重量%の範囲、好ましくは、20重量%から50重量%の範囲が適切である。

【0047】

乾燥時の触媒の重量及び使用される支持体の重量は、用語「gヘテロポリ酸/kg触媒」とする触媒負荷を示す、前者から後者を差し引くことによる支持体の酸の重量を得るために用いることができる。また、「gヘテロポリ酸/l支持体」で負荷する触媒は、公知の又は測定された支持体のかさ密度により算出される。好ましいヘテロポリ酸の触媒負荷は、150～600gヘテロポリ酸/kg触媒である。

10

【0048】

本発明の好ましい実施態様によれば、乾燥担持ヘテロポリ酸触媒の表面積当たりの平均ヘテロポリ酸の負荷は、 $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 超である。

【0049】

前述の及び(上で示した)特定の化合物の一般式で表された、ヘテロポリ酸の多価の酸化状態及び水和状態は、支持体に含浸される前に、特に、本発明の脱水工程の条件がなされる前に、フレッシュな酸に適用するだけであることに留意すべきである。ヘテロポリ酸の水和度は、担持された触媒の酸度、並びにその活性及び選択性に影響し得る。したがって、含浸及び脱水工程のいずれか一方又は両方は、ヘテロポリ酸における金属の水和及び酸化状態を変化し得る。すなわち、前述の工程の条件下で使用される実際の触媒種は、支持体を含浸するのに使用されるヘテロポリ酸における金属の水和/酸化状態を付与し得ない。よって、当然ながら、このような水和及び酸化状態はまた、本発明の脱水工程の後、消費される触媒により異なってもよい。

20

【0050】

本発明の好ましい実施態様によれば、前述のヘテロポリ酸に担持された触媒中に/上に含まれる塩化物の量は、40ppm未満であり、好ましくは25ppm未満であり、最も好ましくは20ppm未満である。

【0051】

適切な触媒支持体は、粉末形態、又は、代替的に、顆粒形態、ペレット化形態、球状形態、若しくは押出成形物(成形された粒子含む)であり、限定されないが、モルデナイト[例えば、モンモリロナイト、粘土、ベントナイト、ケイ藻土、チタニア、活性炭、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア共ゲル(cogel)、シリカ-ジルコニア共ゲル、炭素被覆アルミナ、ゼオライト、酸化亜鉛、及び、火炎熱分解酸化物(flame pyrolysed oxides)]を含む。支持体は、混合酸化物、中性又は弱塩基性の酸化物である。シリカ支持体は、 SiCl_4 の火炎加水分解により製造されたシリカゲル支持体及び支持体等が好ましい。好ましい支持体は、系の触媒活性に悪影響を及ぼす外来の金属又は元素が実質的に存在しないものである。したがって、適切なシリカ支持体は、少なくとも99%w/w純粋である。不純物の量は、1%w/w未満であり、好ましくは0.60%w/w未満であり、最も好ましくは0.30%w/w未満である。支持体の細孔容積は、好ましくは 0.50 ml/g 超であり、好ましくは 0.8 ml/g 超である。

30

40

【0052】

適切なシリカ支持体は、限定されないが、次のいずれかを含む: Grace Davison Davicat(登録商標) Grade 57、Grace Davison Davicat(登録商標) 1252、Grace Davison Davicat(登録商標) SI 1254、Fuji Silysia CariAct(登録商標) Q15、Fuji Silysia CariAct(登録商標) Q10、Degussa Aerolyst(登録商標) 3045、及び、Degussa Aerolyst(登録商標) 3043。支持体粒子の平均径は、2～10mmであり、好ましくは3～6mmである。しかしながら、これらの粒子は、必要に応じて、例えば、0.5～2mmのよ

50

り小さなサイズに粉碎され、篩にかけられてもよい。

【0053】

支持体の平均細孔半径（ヘテロポリ酸での含浸前）は、 $10 \sim 500$ （オングストローム）であり、好ましくは $30 \sim 175$ であり、より好ましくは $50 \sim 150$ であり、最も好ましくは $60 \sim 120$ である。BET表面積は、好ましくは $50 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、最も好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。支持体は、少なくとも 1 kg 力、適切には少なくとも 2 kg 力、好ましくは少なくとも 6 kg 力、より好ましくは少なくとも 7 kg 力の粉碎力である平均単一粒子を有する。支持体のかさ密度は、少なくとも 380 g/l であり、好ましくは少なくとも 395 g/l である。

【0054】

単一粒子の粉碎力は、平行板間の粒子を粉碎するのに必要な最小の力を測定する *Mecmesin* フォースゲージにより測定される。粉碎力は、少なくとも1セット25の触媒粒子で測定された平均に基づくものである。

【0055】

BET表面積、細孔容積、細孔径分布、及び平均細孔半径は、*Micromeritics TRISTAR 3000* 静的体積測定吸収アナライザを用いて、 77 K での窒素吸着等温線から測定された。使用される手順は、*British Standard method BS435: Part 1: 1984*、「気体吸着（BET）法の推奨 [Recommendations for gas adsorption (BET) methods]」、及び *BS7591: Part 2: 1992*、「材料の孔隙率及び細孔径分布 (Porosity and pore size distribution of materials)」 - 気体吸着による評価方法 (Method of evaluation by gas adsorption) である。得られるデータは、BET法（圧力が $0.05 \sim 0.20 \text{ P/P}_0$ の範囲を上回る）、及び *Barrett, Joyner & Halenda (BJH)* による方法（細孔径 $20 \sim 1000$ における）を用いて分析され、表面積及び細孔径分布がそれぞれ算出される。

【0056】

上述のデータの分析方法についての適切な文献は、*Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 第309頁, (1938)*、及び、*Barrett, E P, Joyner, L G & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 第373～380頁*である。

【0057】

上述の分析的測定の目的において、支持体及び“乾燥触媒”の試料が、 $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ の真空下で 120 、 16 時間ガス処理される。

【0058】

本発明の更なる実施態様は、選択される触媒支持体が最初にフッ素化剤で処理されるものであって、本出願人は、かかる実施態様を実施することにより、触媒はより不活性化され及び/又は酸性となり、上述した脱水工程時における触媒の選択性及び/又は有効性が改善されると考えている。

【0059】

本発明によれば、（上述された）脱水反応において出発物質として使用される原料は、“酸化剤原料”であり、好ましくは、純粋なアルコール、純粋なエーテル又はその混合物を含んでもよい。

【0060】

前述の酸化剤原料中に含まれるアルコールは、好ましくは、少なくとも1つの一価脂肪族アルコールであり、例えば、エタノール、*n*-プロパノール、*t*-ブタノールであって、1以上の α 水素を有する。これは、アルケンが生成されることが提案される発明のメカニズムに適應するために必要である（式1～3参照）。好適な一価脂肪族アルコールは、好ましくはエタノール及び/又はプロパノール、又はその混合物（例えば、エタノールと

10

20

30

40

50

n - プロパノール及び/又はイソプロパノールの混合物)である。理想的には、前述の酸化剤原料中に含まれるアルコールは、対応する‘ターゲットのアルケン’に脱水化されるために、エタノールとn - プロパノールの混合物を含む。本明細書、添付の請求の範囲、及びこれ以降の記載において用いられる用語“ターゲットのアルケン”は、本発明で説明される方法により製造され、好ましくは、エテン、プロペン、又はその混合物のいずれかからなる、アルケンを意味するものと理解される。

【0061】

本発明の好ましい実施態様によれば、脱水化される酸化剤原料は、イソプロパノール含量が、5重量%未満であり、好ましくは1重量%未満であり、最も好ましくは0.1重量%未満であり、理想的には、イソプロパノールを含まない。

10

【0062】

本発明による好ましい特徴は、脱水化される酸化剤原料は、全 C_3+ アルコール(例えば、n - ブタノール、イソブタノール及びペンタノールであって、少なくとも4個の炭素原子を有するアルコールと定義される C_3+ アルコール)含量が、5重量%未満であり、好ましくは1重量%未満であり、最も好ましくは0.1重量%未満であり、理想的には、 C_3+ アルコールを含まない。

【0063】

本発明による別の好ましい実施態様は、脱水化される酸化剤原料中に含まれるアルコールは、メタノール含量が、5重量%未満であり、好ましくは2重量%未満であり、最も好ましくは0.5重量%未満であり、理想的には、酸化剤原料にメタノールを含まない。対応する利点は、メタノールの除去で生じ得る。すなわち、

20

(i)ジメチルエーテルの形成の阻害 - ジメチルエーテルは、ジエチルエーテルと比較して、プロピレン及びエチレンから分離するのが困難である、

(ii)MTO化学反応の阻害、

(iii)アルケンのアルキル化(例えば、プロピレンからブテン)の阻害、

(iv)メチルエチルエーテル(エチレンから分離するのが困難である)の形成の阻害、

(v)ほとんど消費されない、

(vi)非常に低い毒性、

(vii)非常に低い蒸気圧 - 流通しやすい、及び、

30

(viii)原料における良好なC:O比;すなわち、水の生成がほとんどない。

【0064】

脱水化される“酸化剤原料”中に含まれるアルコールからメタノール及び C_3+ アルコールを低減/除去するために、従来の蒸留が本発明で使用される。

【0065】

本発明の好ましい実施態様によれば、前述の脱水化される“酸化剤原料”中に含まれるアルコールとの混合物として使用され得るエーテルは、エタノール及びプロパノールのアルコールから生じた、1以上のホモ及び混合エーテルを含む。例えば、ジエチルエーテル、n - プロピルエーテル、エチルn - プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、n - プロピルイソプロピルエーテル、及びイソプロピルエーテルである。

40

【0066】

本出願人は、予想外にも、本発明の酸化剤原料として、(濃度及び成分の観点から)特定のアルコールとエーテルの混合物を用いることにより、ターゲットのアルケンへのより高い選択性が達成されるだけでなく、生産性の面で全体的に向上されることを見出した。したがって、本発明は、担持ヘテロポリ酸触媒の存在下での特定の酸化剤原料のアルケンへの脱水反応において、アルカン生成の低減、並びに選択性及び生産性の向上の点において、改良された方法を提供する。

【0067】

本発明の好ましい実施態様によれば、水は、脱水化される酸化剤原料において許容され、前述の酸化剤原料は、50重量%まで水を含んでもよいが、好ましくは、前述の原料は

50

、25重量%未満の水を含み、最も好ましくは20重量%未満の水を含む。しかしながら、反応器の大きさや水の気化熱及び熱容量等のコストがかさむため、例えば10重量%未満、好ましくは5重量%未満の低量の水を含む酸化剤原料で操作するのが好ましい。

【0068】

ヘテロポリ酸が方法において選択される触媒である場合、触媒に接触する水の量は、触媒の安定性及び活性に影響する。例えば、ヘテロポリ酸は、低量の水(<1重量%)で触媒安定性が低下し、水の量が多い(>50重量%)、触媒活性が低下する。最適な水の量は、アルコール供給組成、圧力、温度、及びの使用されるヘテロポリ酸の性質といった可変するものの複雑な組み合わせによる相互作用に依存することは、当業者には明白である。したがって、この方法が水を分離するのに有効であり、バイオエタノール及び他のバイオアルコールの使用を容易にする。

10

【0069】

本発明によれば、酸化剤原料が脱水化される工程は、好ましくは、脱水反応器で行われ、気相脱水反応器で行われるのが好ましい。反応器は、発熱性のエーテル形成、及び吸熱性のアルケンへの脱水化に対応するように設計される。反応温度は、好ましくは、狭い温度領域内で維持され、温度が低すぎると、オレフィンの生産速度が減少し反応物が濃縮され、温度が高すぎると、許容できない量の同炭素数のアルカン等の副産物によりオレフィンが汚染される。好ましい触媒床の温度プロファイルは、30 未満であり、より好ましくは15 未満であり、最も好ましくは10 未満である。単床式の断熱反応器においては、熱力学的平衡に至れば、吸熱反応全体は、180 の理論的な温度降下となる。その問題は、明らかに、反応器の設計による熱管理の一つである。適切な反応器の設計は、固定床、流動床、中間ヒーター(inter-stage heater)を具備する多管式及び多重固定床式反応器等の熱流束を扱うことができることを含む。熱管理は、任意に、反応器床において、発熱性のエーテル化反応が全ての吸熱を部分的に中和することができるポイントで、予め加熱したフレッシュなアルコール供給物を注入することにより改善され得る。また、前述の供給物は、付加的な熱源を提供するために、反応温度を超えるまでさらに加熱され得る。

20

【0070】

本発明の好適な実施態様によれば、水とともに、エタノール、プロパノール、エーテルは、気相脱水反応器に導入される酸化剤原料に少なくとも90重量%含まれ、好ましくは、気相脱水反応器に導入される酸化剤原料に少なくとも99重量%含まれる。

30

【0071】

本発明の好適な実施態様によれば、脱水工程が行なわれる操作条件は、脱水工程が気相状態で常に操作されるような状態である。脱水工程を操作する圧力は、露点圧力よりも低い、少なくとも0.1MPa、好ましくは0.2MPaであり、及び/又は、脱水工程を操作する温度は、気相脱水反応器に導入する供給物、及び気相脱水反応器内部に存在する生産物の組成の露点温度を超える、少なくとも10 である。後者は、初期供給組成物及び反応器内の変換率等の要因に依存する。

【0072】

本発明の目的において、‘露点温度’は、閾値温度として定義される。例えば、所定の混合物が所定の圧力において、系の温度が露点温度より上昇すれば、混合物は、乾式ガスとして存在する。同様に、露点温度より低い場合、混合物は、液体を含む蒸気として存在する。また、同様に‘露点圧力’は、閾値圧力として定義される。例えば、所定の混合物が所定の温度において、系圧力が露点圧力未満ならば、混合物は、乾式ガスとして存在し、露点圧力を超えれば、混合物は、液体を含む蒸気として存在する。

40

【0073】

したがって、本発明と一致して、本発明による脱水工程が行なわれる特定の温度は、好ましくは180~270 であり、より好ましくは190~260 であり、最も好ましくは200~250 である。本出願人は、予想外にも、これらの前述の温度の範囲(当技術分野で用いられる一般的な温度と比較した場合に、特に低い)で操作することにより

50

、換算温度のプロセスを操作するという通常の利点による効果を奏するだけでなく、本発明による方法が、アルカンの生産を有意に低減させる（例えば、エテン中のエタンが1000ppm未満）という付加的な利点を有することを見出した。

【0074】

酸化剤の脱水に使用される気相反応器は、好ましくは0.1MPa超で4.5MPa未満の、より好ましくは1.0MPa超で3.5MPa未満の、最も好ましくは1.0MPa超で2.8MPa未満の圧力で操作される。

【0075】

本発明によれば、気相脱水反応器内で用いられる好ましい反応条件は、脱水工程が、酸化剤から対応するアルケンへの適度な変換が常に行われるものである。

10

【0076】

本発明及び添付の請求の範囲の目的において、適度な“酸化剤原料”から対応するアルケンへの変換は、アルコール（例えば、エタノール及びプロパノール）の変換、及び／又は対応するアルケン（例えば、 C_2 及び C_3 アルケン）への前述のアルコールに対応する誘導されたエーテルの変換として定義され、流路当たり、アルコール及び／又はエーテルの、10～80%、より好ましくは20～60%が“変換”される。定常状態に達する方法で操作される、未反応材料の再利用（エーテル及びアルコール）を伴う反応器においては、変換は次のものに近似する：

流路当たりの製造されるアルケンのモル数は、再利用される供給物の流れにおいて、全アルコールモル数と2倍のエーテルに分けられ、フレッシュな供給物が添加される。

20

【0077】

反応は、好ましい反応条件下でアルケンへ高い選択性があるため、この近似は当てはまる。

【0078】

実験的検討では、以前に当技術分野（例えば、最近のMTO化学反応）で達成された非常に高い選択性で行われる対応するアルケンへの酸化剤原料の脱水化を、本発明が可能にすることが示されている。これは、適度な変換で、低温である、選択性が改良された方法が、他の利点とともに、改善された経済性により効果を奏するものであるといえる。また、当技術分野での従来の脱水工程とは異なり、本明細書に記載の工程は、独立し、高価であるアルカン／アルケン分離工程、又は触媒再生を必要とはしない。

30

【0079】

気相脱水工程におけるエーテルの形成は、熱力学的に有利である。エタノール、n-プロパノール、及びイソプロパノールが全て新寄に（fully）又は顕著に水混和性であり、脱水工程時に、容易に水共沸混合物を形成する場合に、このエーテルの形成は、生産物の流れからの水の分離を容易にし、生産物の流れからの水（顕著な反応副産物）の分離を非常に困難にさせる。しかしながら、制限された水混和性及び非常に低い水含量の共沸混合物を有するジエチルエーテル及びジn-プロピルエーテル等のエーテルの形成により、未反応のアルコールの存在下であっても、デカンタにより水の回収を可能にする。

【0080】

本発明で説明されるオレフィン回収時に水の除去を伴う中間変換での工程の操作には、反応器に含まれる水含量に関する最適反応条件へ収束させるという利点があることに注目すべきである。

40

【0081】

オレフィン除去後の液体生成物の流れは、未反応のアルコール、エーテル及び水を大部分含む。本出願人は、副産物の水の除去後、気相脱水反応器にアルコール及びエーテルの大部分を戻して再利用することが望ましいことを見出した。上に示すように、プロパノールは、n-プロパノール及びイソプロパノールの2つの異性体として存在し、これらの異性体は、アルコールリサイクル流れが、未反応のエタノール及びn-プロパノールに加え、イソプロパノールを含むような反応条件下で、相互変換することができる。また、この異性化は、好適なりサイクル流れのエーテル割合で含まれる化合物に影響する。任意に気

50

相脱水反応器に戻されて再利用される上述のエーテルは、脱水工程時に生成する、ジエチルエーテル、*n*-プロピルエーテル、エチル*n*-プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、*n*-プロピルイソプロピルエーテル、及びイソプロピルエーテル等のエタノール及びプロパノール誘導エーテルを含む。

【0082】

本発明の好適な実施態様によれば、付加的な分離工程は、本発明の方法で実施され、好ましくは少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%、最も好ましくは少なくとも99重量%のエーテルが、より好ましくは少なくとも99.9重量%のエーテルであっても、アルケンから分離される。したがって、少なくとも一部の、好ましくは全部の生産及び回収された上述したエーテルが、その後、好ましくは気相脱水反応器にて再利用される。

10

【0083】

また、本発明の実施態様は、少なくとも一部の、好ましくは全部の前述のエーテルの再利用においては、本発明の気相脱水反応器に導入される前に、脱水化される酸化剤原料とプレミックスされるという実施態様である。

【0084】

また、本発明は、炭化水素からアルケンへの変換のために提供される方法である実施態様を包含し、その方法は、次の連続的なステップを含む：

ステップa. 合成ガス反応器において、炭化水素原料を酸化炭素と水素の混合物に変換するステップ、

20

ステップb. 200~400 の温度及び50~200 barの圧力で、反応器において、微粒子触媒の存在下で、ステップaによる前述の酸化炭素と水素の混合物を、少なくとも1つの、2~5個の炭素原子を有する一価脂肪族パラフィン系アルコール (monohydric aliphatic paraffinic alcohol) 及び/又は対応するエーテルを含む原料に変換するステップ、及び、

ステップc. アルケンを製造するための、本発明で説明される工程を進行するステップであって、酸化剤原料は、少なくとも、ステップbで生産されたアルコール及び/又はエーテルの一部を含む、ステップ。

【0085】

上述の実施態様の目的のために、一酸化炭素及び水素、最も好ましくは合成ガスを含む原料に変換される供給物の流れを含む炭化水素は、発明に係る方法において有用である。

30

【0086】

合成ガス生成に使用される炭化水素原料は、例えば、バイオマス、プラスチック、ナフサ、精油所残渣 (refinery bottom)、精錬排出ガス (smelter off gas)、都市廃棄物、石炭、コークス、及び/又は天然ガスの炭素質材料が好ましく、石炭及び天然ガスが好ましく、天然ガスが最も好ましい。

【0087】

一酸化炭素及び水素 (例えば合成ガス) を含む原料は、反応ゾーンに供給される前に精製されてもよい。合成ガスの精製は、当技術分野で公知の方法により行われ得る (例えば、Weissermel, K. 及び Arpe H.-J., Industrial Organic Chemistry, Second, Revised and Extended Edition, 1993, 第19~21頁参照)。

40

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】ヘテロポリ酸 (HPA) 負荷 ($\mu\text{mol/g}$) と触媒の表面積 (m^2/g) の比に対する触媒の細孔容積 (cm^3/g) を示す。

【実施例】

【0089】

< 実施例及び比較例 >

(実施例で用いる支持体材料)

50

CariAct (登録商標) Q6、CariAct (登録商標) Q10、CariAct (登録商標) Q15、CariAct (登録商標) Q30、及びCariAct (登録商標) Q50のシリカペレットは、Fuji Silysia社から入手した。

【0090】

Aerolyst (登録商標) 3043、及びAerolyst (登録商標) 3045のシリカ押出成形物は、Degussa社から入手した。

【0091】

Davicat (登録商標) Grade 57、Davicat (登録商標) 1252、及びDavicat (登録商標) 1254のシリカ顆粒は、Grace Davison社から入手した。

【0092】

Perlkat (登録商標) 97-0、Perlkat (登録商標) 39-3、及びPerlkat (登録商標) 25-0のシリカペレットは、Engelhard社から入手した。

【0093】

シリカアルミナペレットT4640及びT4641は、Sud Chemie社から入手した。

【0094】

(支持体の特性)

支持体材料は、窒素多孔度測定(nitrogen porosimetry)で分析した(表1)。

【0095】

【表1】

支持体	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	平均PSD (Å)
Perlkat 97-0	343	0.81	95
Perlkat 39-3	743	0.64	35
Davicat 1252	381	1.04	109
Davicat 1254	559	0.83	59
Aerolyst 3043	174	0.98	226
Aerolyst 3045	156	0.93	239
Sud Chemie T4640	156	0.37	94
Sud Chemie T4641	166	0.43	104
Perlkat 25-0	734	0.44	24
CariAct Q6	359	0.62	69
CariAct Q10	303	1.06	139
CariAct Q15	208	1.02	196
Cariact Q30	112	0.7	250
Cariact Q50	71	0.69	387
Davicat Grade 57	284	1.11	156

【0096】

(溶媒として水を用いた触媒の調製)

タングステンケイ酸($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$ 、分子量3310.6)を口径の大きいプラスチックボトルに秤量し、蒸留水に溶解した。この酸性溶液に、秤量した支持体材料を添加した。酸性溶液及び支持体材料を残留し、不定期の穏やかな回転流により、捕捉された気泡を除去する間、約1時間浸漬した。

【0097】

浸漬後、酸性溶液及び支持体材料を、プラスチック容器から（ろ紙を含んだ）プラスチックフィルタに注いで、未吸着の酸性溶液を除去した。

【 0 0 9 8 】

触媒は、液体が触媒から除去されることがない、約 1 5 ~ 6 0 分で流出することができた。

【 0 0 9 9 】

流出が完了した後、触媒をセラミックトレイに移し、窒素雰囲気下、1 3 0 で、マッフル炉で乾燥した。

【 0 1 0 0 】

乾燥固体触媒を秤量し、触媒に吸着されたタングステンケイ酸の量を、下の表 2 に示すように、出発物質に対する重量の差から算出した。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

触媒	実施例	支持体	支持体重量 (g)	HPA (g)	HPA 溶液に おける水 (g)	触媒重量 (g)	吸着HPA (g)	HPA 負荷 g/kg触媒
A	比較例	Perkat 25-0	30.09	15.49	47.52	34.25	4.16	121
B		Perkat 97-0	30.07	24.03	59.46	38.70	8.63	223
C	比較例	Perkat 39-3	30.20	27.11	53.16	35.31	5.11	145
D		Davicat Grade G57	30.06	32.36	76.70	40.70	10.64	261
E		Davicat Grade G57	30.39	64.73	65.85	52.89	22.50	425
F		Aerolyst 3043	30.07	29.37	68.83	41.12	11.04	269
G		Aerolyst 3045	30.24	28.34	64.04	40.96	10.72	262
H		CariAct Q10	30.51	32.28	69.79	42.21	11.70	277
I		Davicat Grade G57	30.17	97.08	55.52	66.76	36.59	548
J		CariAct Q30	30.08	31.77	69.45	41.50	11.42	275
K		CariAct Q50	30.10	33.80	71.12	41.50	11.40	275
L		Davicat Grade G57	30.34	19.42	77.39	37.17	6.83	184
M		Davicat 1252	30.16	31.80	70.87	41.64	11.48	276
N		Davicat 1254	30.08	27.25	58.38	36.77	6.69	182
O	比較例	T4640	30.17	31.77	54.07	37.92	7.76	205
P	比較例	T4641	30.06	33.55	57.00	38.91	8.85	228
Q		CariAct Q15	15.04	15.61	34.56	21.16	6.12	289
R	比較例	CariAct Q6	30.42	25.58	46.14	37.48	7.06	188

【0102】

(溶媒としてエタノールを用いた触媒の調製)

10

20

30

40

50

エタノールを溶媒として用いた以外は、上述の手順に従い行った。また、少量の n - ブタノールをエタノールに添加した（表 3）。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

触媒	実施例	支持体	支持体重量 (g)	HPA (g)	HPA 溶液に おける EtOH 及び n-BuOH (g)	触媒重量 (g)	吸着 HPA (g)	HPA 負荷 g/kg
S		Aerolyst 3043	30.59	62.87	47.969 & 1.499	59.63	29.04	487

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

(触媒の特性)

乾燥固体触媒は、窒素多孔度測定で分析した (表 4) 。

【 0 1 0 5 】

【表 4】

触媒	実施例	支持体	触媒の表面積 (m^2/g)	触媒の細孔容積 (cm^3/g 触媒)	触媒の平均 P S D ($\text{\AA}$)	H P A (g)/ 触媒の表面積 (m^2)	H P A (μ モル)/ 触媒の表面積 (m^2)	式1の算定
A	比較例	Perikat 25-0	509	0.33	26	0.00024	0.07	0.5785
B		Perikat 97-0	246	0.58	95	0.00091	0.27	0.5178
C	比較例	Perikat 39-3	518	0.49	38	0.00028	0.08	0.5746
D		Grace Davison G57	207	0.74	142	0.00126	0.38	0.4857
E		Grace Davison G57	144	0.52	144	0.00295	0.89	0.3325
F		Aerolyst 3043	128	0.68	212	0.00210	0.63	0.4095
G		Aerolyst 3045	120	0.63	211	0.00218	0.66	0.4021
H		CariAct Q10	242	0.69	114	0.00114	0.35	0.4963
I		Grace Davison G57	123	0.38	125	0.00446	1.35	0.1962
J		CariAct Q30	91	0.67	292	0.00302	0.91	0.3261
K		CariAct Q50	62	0.37	241	0.00444	1.34	0.1980
L		Grace Davison G57	209	0.83	159	0.00088	0.27	0.5202
M		Grace Davison 1252	227	0.59	104	0.00122	0.37	0.4898
N		Grace Davison 1254	374	0.59	64	0.00049	0.15	0.5559
O	比較例	T4640	90	0.27	119	0.00228	0.69	0.3936
P	比較例	T4641	118	0.3	103	0.00193	0.58	0.4249
Q		CariAct Q15	148	0.66	179	0.00195	0.59	0.4230
R	比較例	CariAct Q5	298	0.42	57	0.00063	0.19	0.5428
S		Aerolyst 3043	123	0.4	129	0.00396	1.20	0.2411

$$\text{式1} = 0.6 - 0.3^* [\text{H P A 負荷} (\mu\text{モル/g}) / \text{触媒の表面積} (m^2/g)]$$

【0106】

触媒に吸着されたヘテロポリ酸 (H P A) の μ モルを算出に際し、ヘテロポリ酸は完全

10

20

30

40

50

に水和されると仮定した。分子量 3310.6 は、吸着された 12 - タングステンケイ酸 ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$) の μ モルの算出に用いた。

【0107】

(触媒試験)

触媒 (0.8 ~ 0.92 ml、125 ~ 180 μ m の粒子サイズ) を並流反応器 (parallel flow reactor) に負荷した。触媒の重量及び体積を記録した。

【0108】

【表 5】

触 媒	実施例	支持体	重 量 (g)	体 積 (ml)
A	比較例	Perikat 25-0	0.6527	0.804
B		Perikat 97-0	0.5365	0.859
C	比較例	Perikat 39-3	0.5001	0.901
D		Davicat G57	0.6531	0.845
E		Davicat G57	0.6438	0.707
F		Aerolyst 3043	0.5365	0.914
G		Aerolyst 3045	0.5365	0.914
H		CariAct Q10	0.5250	0.852
I		Davicat G57	0.7848	0.776
J		CariAct Q30	0.5120	0.887
K		CariAct Q50	0.5252	0.817
L		Davicat G57	0.4532	0.831
M		Davicat 1252	0.5439	0.776
N		Davicat 1254	0.5713	0.790
O	比較例	T4640	0.6886	0.804
P	比較例	T4641	0.6430	0.776
Q		CariAct Q15	0.5810	0.859
R	比較例	CariAct Q6	0.7160	0.845
S		Aerolyst 3043	0.7623	0.804

【0109】

反応器を圧力試験し、次いで、窒素流の下、220 °C まで加熱した。温度が 220 °C に到達したら、エタノール、ジエチルエーテル及び水の液体供給物を、触媒を含む反応器に導入する前に、気化し、窒素と混合した。反応条件は、20 bar、1 ml の触媒床において 3000 h^{-1} の公称 GHSV、エタノール (28 % v/v)、ジエチルエーテル (34.5 % v/v)、水 (3.3 % v/v)、及び窒素 (34.2 % v/v) であった。小型の並流反応器を用いる場合、個別の反応器に負荷された触媒の実際の重量及び体積において常に僅かなばらつきが発生する。負荷された触媒の体積におけるばらつきは、個々の反応器は、同じ総計である通過ガス流れがあるので、用いる実際の GHSV におけるばらつきを引き起こす。触媒は、次のような温度を順序づけて試験した；220 °C で 24 時間 (フェーズ 1)、210 °C で 24 時間 (フェーズ 2)、230 °C で 24 時間 (フェーズ 3)、240 °C で 24 時間 (フェーズ 4)、及び、フェーズ 4 の後、最終的に再度 220 °C で 24 時間 (フェーズ 5)。

【0110】

【表 6】

触 媒	実施例	支持体	反応器 温度 (°C)	反応器 圧力 (bar)	GHSV (h- 1)	フェーズ
A	比較例	Perlkat 25-0	220	20.00	3697	フェーズ 5
B		Perlkat 97-0	220	19.97	3460	フェーズ 5
C	比較例	Perikat 39-3	220	19.97	3298	フェーズ 5
D		Davicat Grade 57	220	19.98	3517	フェーズ 5
E		Davicat Grade 57	220	20.01	4203	フェーズ 5
F		Aerolyst 3043	220	20.02	3252	フェーズ 1
G		Aerolyst 3045	220	19.97	3251	フェーズ 5
H		CariAct Q10	220	20.20	3488	フェーズ 5
I		Davicat Grade 57	220	20.01	3830	フェーズ 5
J		CariAct Q30	220	19.98	3350	フェーズ 5
K		CariAct Q50	220	20.02	3638	フェーズ 1
L		Davicat Grade 57	220	19.98	3577	フェーズ 5
M		Davicat 1252	220	20.01	3830	フェーズ 5
N		Davicat 1254	220	20.01	3762	フェーズ 5
O	比較例	T4640	220	20.01	3696	フェーズ 5
P	比較例	T4641	220	20.00	3829	フェーズ 5
Q		CariAct Q15	220	20.20	3460	フェーズ 5
R	比較例	CariAct Q6	220	20.20	3518	フェーズ 5
S		Aerolyst 3043	220	20.01	3697	フェーズ 5

【0111】

反応器からの流出ガスの流量を測定した。また、炎イオン化検出器を用いたGCにより流出ガスを分析した。エチレン、エタン、エタノール、ジエチルエーテル、ブタン、ブタン及びアセトアルデヒドをGCにより検出した。生産物の割合をガス流れ及び分析された組成から算出した。

【0112】

エチレン生産性及びエタン選択性（エタン／エチレン比により定義される）については、触媒は、上述したフェーズ期間において、次の平均触媒性能を示した（表7）。

【0113】

【表 7】

触媒	実施例	支持体	触媒細孔容積 (cm ³ /g触媒)	HPA(μモル)/ 触媒の表面積 (m ²)	式1の算定	HPA g/kg 触媒	エテン (g/kg 触媒/h)	エタン (g/kg 触媒/h)	エチレン中の エタン(ppm)
A	比較例	Perikat 25-0	0.33	0.07	0.58	121	295	0.66	2249
B		Perikat 97-0	0.58	0.27	0.52	223	1222	1.03	844
C	比較例	Perikat 39-3	0.49	0.08	0.57	145	59	0.17	2781
D		Grace Davison G57	0.74	0.38	0.49	261	1676	0.45	267
E		Grace Davison G57	0.52	0.89	0.33	425	2095	0.53	255
F		Aerolyst 3043	0.68	0.63	0.41	262	1782	0.72	406
G		Aerolyst 3045	0.63	0.66	0.40	262	1966	0.55	278
H		CariAct Q10	0.69	0.35	0.50	277	1622	0.57	351
I		Grace Davison G57	0.38	1.35	0.20	548	1636	0.49	297
J		CariAct Q30	0.67	0.91	0.33	275	1502	0.57	382
K		CariAct Q50	0.37	1.34	0.20	275	1234	1.04	836
L		Grace Davison G57	0.83	0.27	0.52	184	1343	0.54	400
M		Grace Davison 1252	0.59	0.37	0.49	276	1945	0.43	224
N		Grace Davison 1254	0.59	0.15	0.56	182	1398	0.56	400
O	比較例	T4640	0.27	0.69	0.39	205	461	1.13	2452
P	比較例	T4641	0.3	0.58	0.42	228	743	0.87	1175
Q		CariAct Q15	0.66	0.59	0.42	289	1706	0.46	269
R	比較例	CariAct Q6	0.422	0.19	0.54	188	878	1.00	1142
S		Aerolyst 3043	0.4	1.20	0.24	487	1897	0.84	443

$$\text{式1} = 0.6 - 0.3 * [\text{HPA 負荷} (\mu\text{モル/g}) / \text{触媒の表面積} (\text{m}^2/\text{g})]$$

【0114】

物質収支は常に95%を超え、検知された副産物をエテンに対する比とした。用いた分

10

20

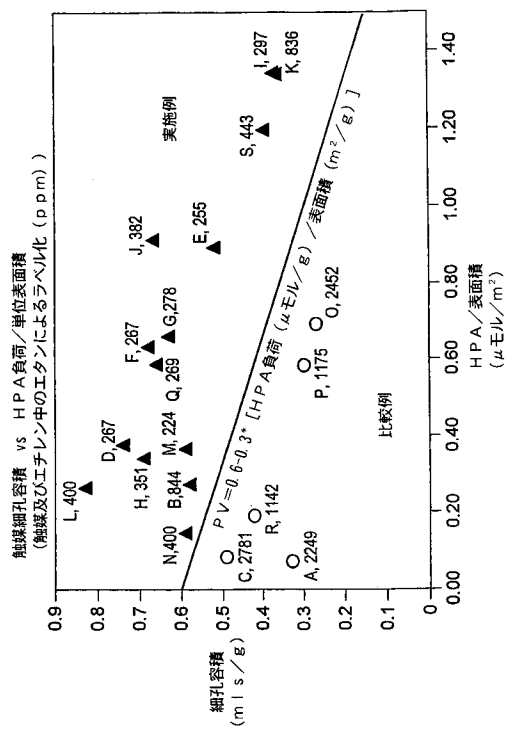
30

40

50

【 0 1 1 5 】

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 グレイシー, ベンジャミン, パトリック
イギリス国、エイチユー１２ ８エイジェイ、イースト ライディング オブ ヨークシャー、ハ
ル、ポール、アンスン ピラズ ５
- (72)発明者 ハイニング, ゴードン, ジョン
イギリス国、エイチユー１４ ３キューエフ、イースト ライディング オブ ヨークシャー、ノ
ース フェリビュー、スウォンランド、チャントリー ウェイ イースト ９１
- (72)発明者 パーティントン, スティーブン, ロイ
イギリス国、エイチユー１２ ８エルピー、イースト ヨークシャー、ベバリー、サースタン ロ
ード ２０

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開昭５７－０４６９２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０９９４２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３１５２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０７９０８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１１８６４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５９４９４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０２１４７４（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 7 C 1 / 0 0 - 1 5 / 6 2