

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4406542号
(P4406542)

(45) 発行日 平成22年1月27日 (2010. 1. 27)

(24) 登録日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 5/333 (2006. 01)

C O 7 C 5/333

C O 7 C 11/09 (2006. 01)

C O 7 C 11/09

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-136582 (P2003-136582)
 (22) 出願日 平成15年4月8日 (2003. 4. 8)
 (65) 公開番号 特開2004-307451 (P2004-307451A)
 (43) 公開日 平成16年11月4日 (2004. 11. 4)
 審査請求日 平成18年3月3日 (2006. 3. 3)

(73) 特許権者 502093335
 サウジ ベイシク インダストリーズ
 コーポレーション
 サウジアラビア国、リヤド、ピー. オー.
 ボックス 5 1 0 1
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (72) 発明者 マザール アブドゥルワヘド
 シリア国 ダマスカス、1 0 6 3 0
 (72) 発明者 リール ジー、キャネロン
 サウジアラビア国 リヤド、5 1 0 1
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン類への二酸化炭素促進脱水素プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 0 0 から 7 0 0 の温度、0 . 1 から 1 0 気圧の圧力にて二酸化炭素の存在下、イソブタンと二酸化炭素のモル比を 1 : 0 . 0 0 0 5 から 1 : 0 . 0 4 0 において、1 2 ~ 1 8 重量%のクロムを含むクロム系脱水素触媒とイソブタンを接触させることを含む、イソブタンの脱水素方法。

【請求項 2】

当該温度が 5 2 0 から 7 0 0 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

当該温度が 5 4 0 から 6 4 0 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

当該イソブタン脱水素を固定床触媒、移動床触媒または流動床触媒において実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記の接触は不活性希釈剤の存在下で行う、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

当該不活性希釈剤がメタン、エタン、プロパン、窒素または蒸気を含む、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記の接触はメタン、エタン、プロパン、窒素または蒸気の存在下で行う、請求項 2 記

10

20

載の方法。

【請求項 8】

前記の接触はメタン、エタン、プロパン、窒素または蒸気の下で行う、請求項 3 記載の方法。

【請求項 9】

当該イソブタンと二酸化炭素のモル比は $1 : 0.001$ から $1 : 0.040$ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

当該イソブタンと二酸化炭素のモル比が $1 : 0.01$ から $1 : 0.040$ である、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 11】

前記触媒中のクロムの量に対する二酸化炭素の存在量が、当該触媒中のクロムのグラム当たり二酸化炭素 0.0001 から 0.001 モルである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記触媒中のクロムの量に対する二酸化炭素の存在量が、当該触媒中のクロムのグラム当たり二酸化炭素 0.0002 から 0.0008 モルである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒中のクロムの量に対する二酸化炭素の存在量が、当該触媒中のクロムのグラム当たり二酸化炭素 0.0001 から 0.001 モルである、請求項 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相当するパラフィン（アルカン）の通常脱水素によりオレフィン（アルケン類）を製造するプロセスに関する。より詳しくは、本発明は二酸化炭素の存在下でクロム系（chromium-based）脱水素触媒を使用してオレフィン製造用の改良された脱水素プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化水素の脱水素は重要な商業用プロセスである。これは工業プロセスに対する供給原料として脱水素化炭化水素類には大きな需要があるからである。例えば、脱水素化炭化水素は界面活性剤、高オクタン価ガソリン類、医薬製品類、プラスチック類および合成ゴム類および種々な他の製品の生産に使用される。ある特定の脱水素プロセスの一例はイソブタンを脱水素化してイソブチレンを製造し、それからそれを重合して接着剤用の粘着付与剤、モーターオイル用の粘度指数添加剤およびプラスチック用の抗衝撃添加剤および抗酸化添加剤を提供することができる。イソブチレンは同様にメチル第三級ブチルエーテル（MTBE）の製造に用いられまたは二量化してイソオクタンにすることができる。MTBE およびイソオクタンはガソリン燃料の抗ノッキング剤に用いられる。

30

【0003】

アルケン類の主な伝統的源は蒸気分解および流体接触分解であった。両方のプロセスは同時に他の幅広い生成物を限られた範囲で与える。しかしながら、イソブチレンまたはプロピレンのような特定のアルケン類に需要が増大し、その需要を満足させる際に高価な分解装置を用いるのは価格効率が良いとはいえない。アルケン類を供給するのに最も良い技術的選択はアルカン類の通常脱水素であった。

40

【0004】

アルカン脱水素の技術的実施に影響する主な因子は（1）シングルパス転化を制限する熱力学的平衡と共に（2）当該脱水素反応の吸熱特性である。これに加えて、従来の脱水素を実行するのに必要な温度は熱的分解を生じ、それはアルケン選択率を、特にプロパン脱水素において低下させる。

【0005】

低級アルカン類の脱水素用の酸化クロムに基づく 2 つの型の触媒は科学的小および特許の文

50

献に記述されてきた：アルカリ金属を添加した γ - アルミナに担持させた酸化クロムおよび ZrO_2 に担持させた酸化クロム。アルカリ金属を添加した γ - アルミナに担持させた酸化クロムは *Lumnus Catofin* および *Snamproggetti - Yarsintez* の流動床脱水素プロセスで使用されている。一方、 ZrO_2 に担持させた酸化クロムはアルミナと比較してより高い熱安定性用に検討された。

【0006】

酸化クロム担持触媒の活性部位の明確な性質は長年に亘り科学的に論議されてきた。既知の如く Cr_2O_3 は全ての酸化クロムの中で最も安定な形態である。

【0007】

Cr^{6+} 種の2つの型がか焼処理後および反応前の、アルミナに担持された酸化クロムにおいて見出されていた。水素での還元後は、全ての Cr^{6+} は Cr^{3+} に還元されていると一般的には考えられている。しかし、Grunert等(J. Catal. 110 (1986), 138)によれば当該還元は二工程で生じる：まず Cr^{6+} が Cr^{3+} へと非常に速い工程で、次いで Cr^{3+} からより低い酸化状態になる (Cr^{2+}) より遅い工程が続く。当該脱水素反応の活性部位はGrunert, W.等(J. Catal. 99 (1986), 149); Delmon, B.等(J. Catal. 24 (1972), 336)およびKönig, P.等(Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 76 (1976), 123)によれば Cr^{+3} 、Ashmawy, F. M. (J. Chem. Soc., Faraday Trans. 76 (1980), 2096)によれば Cr^{2+} と Cr^{3+} の両方、Lunsford, H.等(J. Catal. 91 (1985), 155)によれば配位的不飽和 (coordinatively unsaturated) Cr^{2+} だと推測されていた。

【0008】

イソブタンと共にエタンの脱水素における触媒活性は、いかなる当該種が存在してもクロム含量に比例することが見出されていた。同様に、酸化クロム担持 ZrO_2 でのプロパン脱水素の場合も(Indovina等, Appl. Catal. 81 (1992), 113)、クロムの原子当たりの活性は全クロム量と同じであることが見出された。そのような活性は単核 (mononuclear) Cr^{3+} 種の存在によるものと考えられる。

【0009】

しかしながら、水素は脱水素反応生成物の一部として存在するので更に Cr^{3+} の還元が続くのであろう。本発明では、酸化状態のより低いクロム種が脱水素の間で望ましくない分解反応を生じる原因となり、コークス生成の原因となることを示す。分解生成物およびコークスの生成を最小限とするには、クロム触媒部位の酸化状態を当該反応サイクルの間に機能的レドックス系により制御しなければならない。本発明によるそのレドックス系は、供給原料中の炭化水素中に二酸化炭素添加することで以下に示すように $Cr^{2+} / Cr^{3+} / CO_2$ と考えられる。

【0010】

文献によると、酸素は水素生成物との反応により脱水素反応の熱力学的平衡をオレフィン産出増加の方向へ移すことができる。酸素は同様にコークスを燃焼し、当該触媒表面からコークス沈着をなくすと考えられている。コークスが集積せず、その結果当該触媒は不活性化されないで、当該触媒の再生を回避することができる。そのような反応は酸化的脱水素反応と呼ばれている。最近まで軽アルカン類、特に C_3 および C_4 - オレフィン類を酸化的脱水素反応によって製造するために利用できる商業的プロセスは適した触媒が無いので存在しなかった。既知の酸化的脱水素反応プロセスは幾つかの特許公報に記載されている。

【0011】

例えば、米国特許第4,996,387号明細書は、当該触媒の一部につき再生ガスを含む酸素と希釈剤の混合物と接触させ、触媒の残りの部分を炭化水素供給原料および希釈剤と接触させることを循環させることで脱水素触媒を連続的に再生する脱水素プロセスを開示した。この開示では、脱水素媒体とは別の方式において触媒再生の目的で酸素を添加し

10

20

30

40

50

ている。

【0012】

カナダ特許第912,051号明細書には、アルカリ金属或いはアルカリ土類金属の化合物および反応促進剤を含有する固体触媒の存在下においてパラフィンおよびオレフィン類の酸素およびハロゲンによる脱水素用の蒸気相プロセスにつき記載されている。米国特許第3,697,614号明細書は、溶融アルカリ金属水酸化物含有アルミナを用いた、好ましくは重クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、マンガン酸塩、過マンガン酸塩、鉄酸塩およびメタバナジン酸塩からなる溶液における遷移金属酸化 (t r a n s i t i o n m e t a l o x y g e n a t i o n) による酸化的脱水素でのオレフィン製造に関するものである。

10

【0013】

米国特許第4,046,833号明細書は、3から6個の炭素原子を含むパラフィン系炭化水素を相当するモノオレフィンに脱水素する蒸気相プロセスを開示しているが、当該プロセスは酸素の存在下およびバナジウムとアルミニウムを含有する酸化的脱水素触媒の存在下で実施される。効果的なパラフィンと酸素の比は1:0.04から1:10の範囲で特許請求されている。当該開示に示された実施例は異なる酸素濃度の異なる条件下で試験した数種の触媒組成の効果を示しているに過ぎない。

【0014】

米国特許第4,788,371号明細書は、少なくとも1種の貴金属成分を含む脱水素触媒を用いた他の酸化的脱水素プロセスを開示している。当該開示によれば、酸素含有ガスを含有アルカン供給原料を当該貴金属触媒が入っている脱水素反応器に導入する。当該反応器供給原料に加えた酸素のアルカンとのモル比は、米国特許第4,046,833号明細書と非常に類似している。当該記述系への酸素の効果は、貴重な炭化水素の燃焼を最小限として水素を燃焼させることである。

20

【0015】

水素および1種以上の有機化合物の混合物から水素の除去に関わる数多くのプロセスが同様に開示されてきた：例えば、米国特許第4,788,371号明細書及びその中に参照されている他の特許は炭化水素の脱水素用のプロセスを開示しているが、その中で炭化水素の脱水素で得られた水素は酸素と触媒的反応をしている。これらのプロセス全ての欠点は、当該酸素ガスの幾らかが当該水素ではなく有機化合物と化学的に反応して望ましくない生成物となることである。

30

【0016】

欧州特許第A1-0219271号公報およびA1-0219272号公報は同様に炭化水素の脱水素用のプロセスを開示し、そこでは脱水素で得られた水素は除去される。これらのプロセスでは、当該脱水素はゼオライト触媒の存在下で起こり、当該水素は二酸化硫黄または亜酸化窒素のような酸性酸化物と化学反応して除去される。これらのプロセスは、二酸化硫黄および亜酸化窒素は酸素の有機化合物に対するような反応性はないので、酸素ガスを用いるプロセスの欠点を共有はしない。これらのプロセスは同じように水素の除去においては効果がより低いようである。

【発明が解決しようとする課題】

40

【0017】

上記した酸化的脱水素反応プロセスは幾らかの欠点を有している。それらは一般的に低オレフィン選択率という欠点があり、適した活性および選択的触媒がないので現在商業的スケールでは利用されていない。これら全てのプロセスの更なる欠点は、脱水素反応の反応促進剤 (p r o m o t e r) として酸素を用いることは特別な操作が必要となるという事実である。酸素は炭化水素と爆発性混合物を形成し、工業的スケールで安全に使用するには高価な爆発防御装置が一般的に必要とされる。

【0018】

パラフィン類の接触脱水素によるオレフィン類の製造では、勿論一回の転化パスでできるだけ高いオレフィンの収率を得るのが望ましい。ホットスポット効果 (h o t s p o t

50

e f f e c t) を最小限にして結果的に当該触媒の寿命を増加させるには、当該触媒上に最小限のコークス量が生成する条件下で反応を行なうのが望ましい。またコークス生成を減少させて脱水素反応期間を延長させるのが望ましい。最終的には、これらの最終目的を“扱いやすい(f r i e n d l y)”およびその使用において特別で安全な装置への投資が必要でない安全な非爆発的の反応促進剤を用いて達成するのが望ましい。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、高アルカン転化および向上したオレフィン選択率を備えたオレフィン類の製造用の脱水素プロセスを提供することである。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の目的は、高収率で、より少ない供給原料消費およびより少ないコークス生成でオレフィン類を製造するための炭化水素脱水素用のプロセスを提供することである。

【 0 0 2 1 】

本発明の他の目的は脱水素反応循環時間 (c y c l e t i m e) を長くすることである。

【 0 0 2 2 】

当該発明の他の目的は、高価な保護装置無しで安全に使用できる非爆発的の反応促進剤を利用して上述の目的を達成することである。

【 0 0 2 3 】

当該発明の他の目的および長所は以下の説明から明らかであろう。

【 0 0 2 4 】

本発明は、相当するアルカンから通常の脱水素でオレフィンを製造する際の改善されたプロセスおよび特に二酸化炭素を用いクロム系 (c h r o m i u m - b a s e d) 脱水素触媒における炭化水素の脱水素用に改善されたプロセスを提供する。本プロセスにおいて有用な当該クロム系脱水素触媒が、少量の二酸化炭素の存在下にてオレフィン類へ驚異的な選択率を有することを見出し、望んだ脱水素生成物の収率が増加する結果が生じた。従って、本発明のプロセスは広くは炭化水素転化プロセス、特に少量の二酸化炭素を用いてクロム系脱水素触媒による炭化水素の脱水素のプロセスを目指している。

【 0 0 2 5 】

当該発明の炭化水素脱水素プロセスにおいては、脱水素可能な炭化水素および少量の純粋二酸化炭素を、当該炭化水素と二酸化炭素のモル比 1 : 0 . 0 0 0 1 から 1 : 0 . 0 4 5 の間で含む供給原料の脱水素を促進するために、10 ~ 20 重量%のクロムを含む脱水素触媒が用いられる。当該発明の例示的好ましい実施形態によれば、当該脱水素可能な炭化水素はイソブタンであり、当該二酸化炭素を触媒中のクロムグラム当たり 0 . 0 0 0 1 から 0 . 0 0 1 モルの間で供し、反応温度は 5 2 0 から 7 0 0 の間である。

【 0 0 2 6 】

本発明の実施態様の更なる例では、空気又は二酸化炭素含有ガスを純粋二酸化炭素の代わりに用いる。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

本発明は、相当するパラフィン類の通常脱水素でオレフィン、特にイソブチレンを製造する際の改善されたプロセスに関する。当該プロセスは脱水素触媒におけるクロム部位の酸化状態を制御することで脱水素反応の間に起こる副反応を最小限にすることを目的とする。これは少量の二酸化炭素を添加することで達成される。当該発明に従った二酸化炭素添加は、当該反応に対するその場での (i n s i t u) 熱源を供し、コークス生成を減少させ、オレフィン選択率を高めて脱水素触媒的循環を長くする。当該発明の他の実施態様では、二酸化炭素含有ガスを純粋な二酸化炭素の代わりに使用することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の利点は高いパラフィン転化を維持しながら、オレフィンの収率および選択率を増加させ、熱分解を削減し、供給原料消費を減少させて触媒寿命を延長させることである。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明において有効な脱水素触媒はクロムを10～20重量%、そして好ましくはクロムを12～18重量%含む。当該クロム系脱水素触媒は噴霧乾燥、ペレット化および成型されていてよく、好ましくは噴霧乾燥したものである。当該発明の典型的実施態様で使用する典型的触媒は約14%のクロム含量を有し、United Catalyst, Inc. (現在Sud Chemie, of Munich, Germany) から入手可能であるT-2715触媒または12%クロム含量、表面積 $80 \sim 95 \text{ m}^2/\text{g}$ で $1.49 \sim 1.55 \text{ kg}$ /リットルのバルク密度および平均ペレット直径3mmであるUnited Catalyst, Inc. (上記の如く現在Sud Chemie) からのCatofin標準クロミア-アルミナ系の商業的触媒である。同等または同様な官能性の触媒は当該発明の他の実施態様で使用する。本プロセスで使用する触媒は単独または担体材料に担持或いは浸漬されて使用することができる。適した担体材料にはアルミナ、シリカ、トリア、ジルコニア、チタニア、りん酸ホウ素、シリコンカーバイド、軽石、珪藻土、粘土などが含まれる。当該発明の触媒は好ましくはか焼して、耐摩擦性、最適の表面積および粒子サイズのような望ましい物性を作り出す。

10

【0030】

イソブタンのような脱水素可能なパラフィン系炭化水素の脱水素は、本プロセスにおいては当該脱水素可能パラフィン系炭化水素を通常の脱水素に適した条件で前述の触媒と接触させて達成させる。その条件は約400 から約700、好ましくは約520 から約700 およびより好ましくは約540 から約640 の範囲の温度並びに約0.1から約10気圧の範囲の反応圧を含む。

20

【0031】

本発明のプロセスにおける二酸化炭素濃度は当該発明の説明した利益を得るために非常に重要である。一つの典型的実施態様では、イソブタン脱水素で必要とされる二酸化炭素量は、当該触媒中のクロムのグラム当たり0.0001から0.001モル、好ましくは当該触媒中のクロムのグラム当たり0.0002から0.0008モルの二酸化炭素である。加えて、脱水素可能炭化水素と二酸化炭素のモル比は望ましくは1:0.0001から1:0.045、好ましくは1:0.0005から1:0.04で、より好ましくは1:0.001から1:0.04、極めて好ましくは1:0.01から1:0.04である。

30

【0032】

二酸化炭素は、例えば二酸化炭素を比較的冷たいアルカン炭化水素供給原料流と混合または蒸気希釈剤 (steam diluent) と混合或いは二酸化炭素を当該供給原料のアルカン炭化水素とは別に反応器へ直接添加するなど、本プロセスへは種々な方法で加えることができる。

【0033】

不活性な希釈剤が本発明の脱水素プロセスに使用されることができる。当該脱水素プロセスに悪い影響を与えない不活性材料であればいずれも希釈剤として使用してもよい。適した希釈剤の例はメタン、エタン、プロパン、窒素または蒸気である。

【0034】

当該発明のプロセスは脱水素可能パラフィン系炭化水素のいずれにも応用でき、固定床、移動床および流動床を含む脱水素反応器のタイプにも応用できる。当該発明の好ましい実施態様では、固定床触媒系または米国特許第3,725,249号明細書で示されたような濃縮相 (dense phase) 移動床系を利用した。

40

【0035】

本発明の一つの典型的固定床触媒反応系実施態様では、当該反応器への一つの注入口並びに当該プロセスの生成物と副生成物を放出する反応器出口を備えた単一反応器内にある単一反応域から構成される。

【0036】

当該発明の他の典型的実施態様において、固定床触媒系は、二酸化炭素を当該反応域の触媒床に異なる点で注入できるように、当該反応域に沿って別々複数の二酸化炭素入口を有

50

する。この型の配置は複数触媒床を有する反応系を模している。

【0037】

それに代わる実施態様では、本発明のプロセスは、例えば米国特許第3,725,249号明細書に記載された系のような移動床触媒系で遂行される。当該発明の実施態様は、当該触媒が触媒へのコークス沈着により不活性化することで知られている反応に使用すると相当有効である。本実施態様では、本プロセスの触媒は当該プロセスの複数の反応域を連続的に移動し、一旦不活性化すると連続触媒再生系に移される。一旦再生すると、当該触媒は当該反応系に返される。

【0038】

【実施例】

実施例1から10を参照すれば当該発明についてより詳しく説明されており、理解されるであろう。これらの実施例は実例で示すが、当該特許請求する発明はこれらの実施例では制限を受けない。

【0039】

以下の実施例1～4はガス状反応促進剤としての CO_2 対 O_2 およびメタンの添加の関数を示す。 CO_2 は通常穏和な酸化剤として考えられ、一方 CH_4 は酸化特性がない。実施例1～4では、以下の手順を利用した。当該触媒は市販され入手できる14%のクロムを含有するクロム-アルミナ系脱水素触媒で、噴霧乾燥法で製造したものである(United Catalyst, Inc. から得た触媒T-2715)。

【0040】

当該触媒の5または1グラムを1インチ管からなる標準SS固定床反応器に充填する。1/8インチのサーモウエルを反応管の軸方向に設置して温度測定を可能とした。当該反応器は望む温度に維持するために電気加熱するオープン中に設置した。反応器からの流出物はオンラインで接続したFIDおよびTCD検出器を備えたGC HP 6890へ導いた。窒素は物質収支を正確に計算する際の内部標準とするために一定速度で反応器からの流出物に導入した。当該触媒は、所与の組成の原料を反応器へ導入する前に、反応温度にて5分間ヘリウム33.3cc/分にて前処理した。当該反応器での生成物の分析を行ない、表Aに報告した。当該反応器生成物の分析後、反応を終了し、当該触媒を窒素で一挙に排出させて反応温度と同一にて33.3cc/分の酸素流を用いて再生した。当該触媒前処理は水素、窒素またはメタンでもできる。触媒前処理の目的は当該触媒を還元し、反

応用に用意することである。酸素による再生は制限ではなく、空気を用いても実施できる。

【0041】

表Aでは、Xは転化を表す；Sは選択率を表す；Yはモル%で収率を表す； $i\text{C}_4$ はイソブタンを表す；そして $i\text{C}_4 =$ はイソブチレンを表す。下の表で示す、得られたパーセント転化は、イソブチレンおよび他の生成物に転化した全イソブタンを表す。報告したイソブチレンへの選択率は転化したブタンに基づいた、得られたイソブチレンのパーセントで、全てのパーセントはモル基準で計算した。生産性($\text{Prod. g}_{\text{HC}} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$)は触媒グラム当たり、時間あたりに生産されたイソブチレン(g_{HC})のグラムとして定義される。供給原料消費量($\text{Cons. g}_{\text{HC}} / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$)はグラム当たり、時間あたりに消費したイソブタンのグラムで定義する。

【0042】

10

20

30

40

表 A

イソブタン脱水素反応への O_2 、 CO_2 および CH_4 反応促進剤添加の効果

実施例 番号	反応促進剤 の種類	X iC ₄	S, iC ₄ =	Y, iC ₄ =	コークス	H ₂ ピーク 面積	Prod.gC ₄ =/g _{cat} · h	Cons.gC ₄ /g _{cat} · h
1	なし	72.7	56.6	41.2	31.4	274	0.33	0.61
2	O ₂	69.4	67.0	46.5	27.4	276	0.36	0.56
3	CO ₂	68.2	69.3	47.2	25.0	228	0.37	0.55
4	CH ₄	73.4	53.5	39.3	35.7	282	0.31	0.60

10

【0043】

これらの結果から分かることは、 CO_2 の当該ガス供給原料への添加は実施例3に示した如くイソブタン転化を低下させ、イソブテン選択率を増加し、コークス生成を低下させる。言い換えれば、触媒生産性は増加して供給原料消費は低下する；結局プロセス採算性は非常に低い追加費用で増進できる。一方、 CH_4 の添加は全体の脱水素遂行には、転化および選択率を低下させコークス生成を増加させる負の影響を与えるにすぎない。表Aから更に決定できるように、 O_2 とは対照的に CO_2 の使用は約17%水素生成を相対的に低下させる。しかしながら、これは CO_2 のような“扱いやすい”ガス状反応促進剤の使用の比較的利点およびそれに関連した高価な爆発防止装置の節約で埋め合わせされる。

20

【0044】

実施例5～10では、その結果を以下の表Bにまとめたが、より大きなスケールでのイソブタン脱水素に対する CO_2 の機能的効果を示す。固定相での商業的触媒、即ち上記のC a t o f i n触媒を用い、大気圧下であるが実施例1～4のような等温条件ではなく断熱条件で、15gの当該触媒を独自の成型形状である3/4インチ直径反応器に充填した。反応器の入口温度を580にした。反応前、当該触媒を $H_2/CH_4(50:50)$ の100cc/分の流れで3.15分間580で還元し、反応ガスをそれから $W/F=12$ の供給負荷で導入した。反応生成物の分析は表で示した時間に行った。報告した結果は、実施例6および9は反応の8分後で測定したのを除けば、反応の5分後に測定した触媒活性を示す。

30

【0045】

表Aの如く、表BではXは転化を表し；Sは選択率を表し；Yは収率をモル%で表し；iC₄はイソブタンを表し；iC₄=はイソブチレンを表す。得られたパーセント転化はイソブチレンおよび他の生成物へ転化した全イソブタンを表す。報告したイソブチレンへの選択率は転化イソブタンに基づいて得られたイソブチレンのパーセントであり、全てのパーセントはモル基準で計算してある。生産性(Prod.g_{HC}=/g_{cat}·h)は触媒グラム当たり、時間当りに生産されたイソブチレン(g_{HC}=)のグラムとして定義する。供給原料消費量(Cons.g_{HC}/g_{cat}·h)は触媒グラム当たり、時間当りに消費したイソブタンのグラムで定義する。

【0046】

40

表 B
イソブタンの脱水素に対するCO₂濃度の効果

実施例 番号	CO ₂ /iC ₄	反応 時間、 分	X, C ₄	S, iC ₄	Y, iC ₄	S, コークス	Prod.gC ₄ /gcat. h	Cons.gC ₄ /gcat. h
5	0	5	50.4	75.9	38.2	19.3	0.31	0.42
6	0	8	44.0	77.6	34.1	8.4	0.27	0.37
7	0.0135	5	51.1	81.0	41.4	13.2	0.33	0.42
8	0.0274	5	48.6	80.1	38.9	7.5	0.31	0.39
9	0.0274	8	41.3	94.3	38.9	3.5	0.31	0.33
10	0.0417	5	48.3	72.4	35.0	24.3	0.27	0.39

10

【0047】

これらの結果は、二酸化炭素を反応促進剤として使用すると、顕著に脱水素反応の成果を改善することを示している。非常に限られたCO₂の量でこの増進が導かれる。コークスの生成はCO₂/イソブタン比が0.0274のときに劇的に低下した。上記の実施例の中では、最も良い結果が実施例9で見られるようにCO₂/イソブタン比0.0274を用いると得られた。この場合に当該選択率は最高で、コークス生成は最小で、供給原料消費が最も少なかった。全収率（または生産性）が重要な場合、そして当該プロセス経済がより多いコークス生成及びより多い供給原料消費を許すなら、例えば実施例7で見られるように僅かに低いCO₂/アルカン比が好ましくなるであろう。

20

【0048】

実施例5, 7, 8および10の結果を選び、図1から4に図示した。図1, 2および3から、当該供給原料中の二酸化炭素とイソブタンの比がCO₂/イソブタンモル比0.0135の最大まで増加するに従ってイソブタン転化が低下する一方でイソブチレン選択率および収率が増加する。二酸化炭素濃度の更なる増加は転化と共に選択率の両方を減少する。しかしながら、図4は、コークス選択率および（表Bから）供給原料消費はCO₂/イソブタンのモル比0.0274の最少に達するまで減少し続けることを示す。CO₂/イソブタンのモル比はより高くてもまたより低くても、より高いコークス選択率を生じるようである。

30

【0049】

これに加えて、本発明に従った二酸化炭素添加は、連続してイソブタンの節約およびより長い反応時間（実施例6および9）におけるより高いイソブチレン生産性を可能とし、コークス生成が少ないので脱水素反応時間を長くすることができる。図5から8では比較の目的で図1～4からのプロットに実施例6および9（即ち、8分反応時間が用いられる実施例）のデータを重ねて描いた。実施例5から8では、図1から4の其々から得た元々のプロットを各々“系列1”データとして表し、実施例6および9から得たデータを“系列2”のデータとして描いた。系列1のデータは線で結び、系列2のデータは結ばなかった。5分反応および8分反応の結果を同一の独立変数の範囲で重ね合わせたこれらのプロットから、クロムレドックス特性の選択的制御要素として二酸化炭素の関数を明確に表す。二酸化炭素分子によるクロムの酸化は、当該触媒表面において水素またはコークス活性種の酸化より相当早く進行する。そこで、図で描いたCO₂濃度の範囲内で、その値を上記した如く望ましいオレフィンについての選択率を最大化、または絶対的な生産性（absolute productivity）を最大とする際に選ぶことができる。

40

【0050】

当該発明の好ましい実施態様を詳細に説明したが、添付した特許請求の範囲で定義した発明は、本発明の本質または範囲から外れることなく、その多くの変形ができるように本明細書で述べた特定の詳細な内容に限定されることはないことを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

50

【図 1】図 1 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの一つの系列として、二酸化炭素濃度の関数としたイソブタン転化を表している図である；

【図 2】図 2 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの一つの系列として、二酸化炭素濃度の関数としたイソブチレン選択率を表している図である。

【図 3】図 3 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの一つの系列として、二酸化炭素濃度の関数としてイソブチレン収率を表している図である。

【図 4】図 4 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの二つの系列として、二酸化炭素濃度の関数としてコークス選択率を表している図である。

【図 5】図 5 は、当該発明のプロセスを用いた典型的データの二つの系列として、二酸化炭素濃度の関数としてイソブタン転化を表している図である。

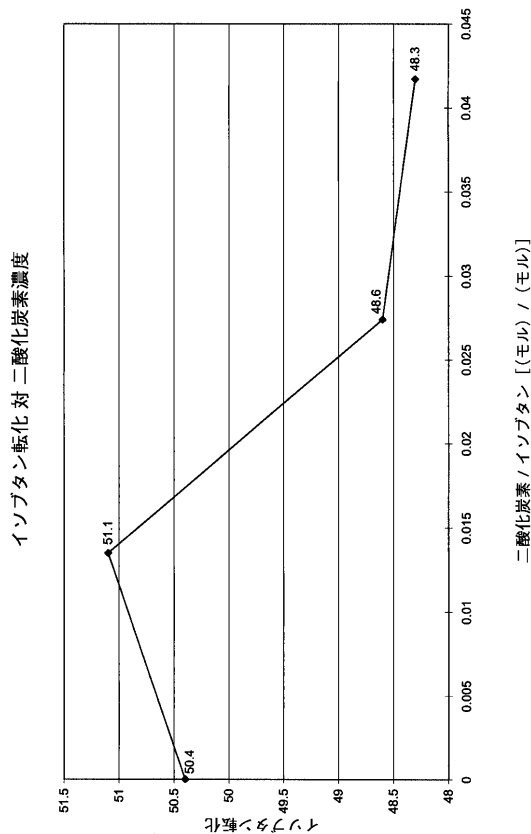
【図 6】図 6 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの二つの系列として、二酸化炭素濃度を関数としてイソブチレン選択率を表している図である。

【図 7】図 7 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの二つの系列として、二酸化炭素濃度を関数としてイソブチレン収率を表している図である。

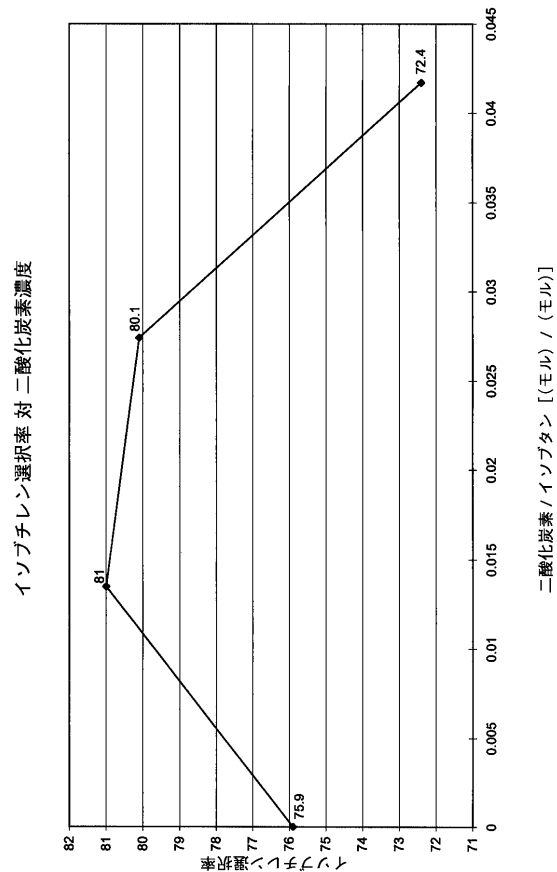
【図 8】図 8 は、本発明のプロセスを用いた典型的データの二つの系列として、二酸化炭素濃度を関数としてコークス選択率を表している図である。

10

【図 1】

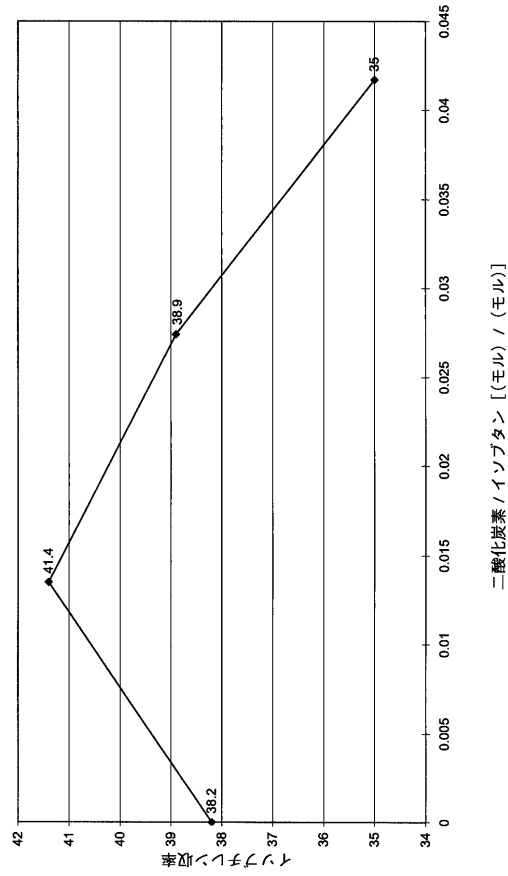


【図 2】



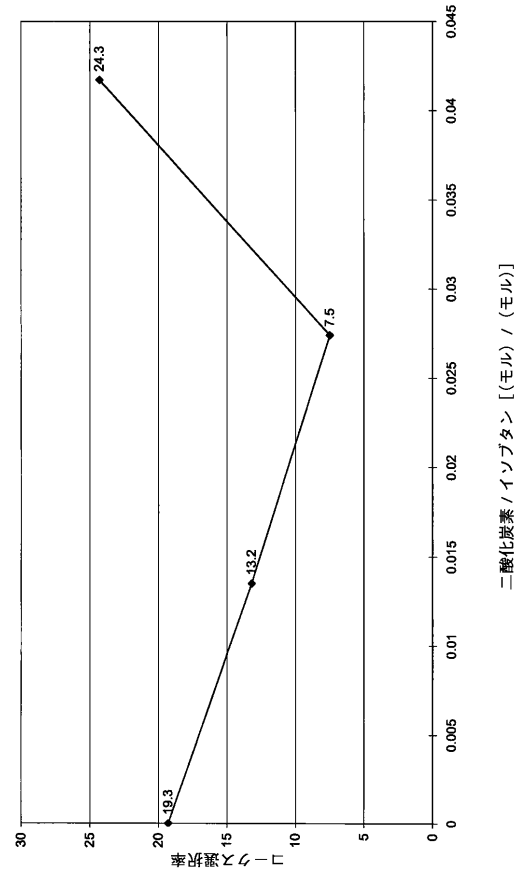
【図 3】

イソブチレン収率 対 二酸化炭素濃度



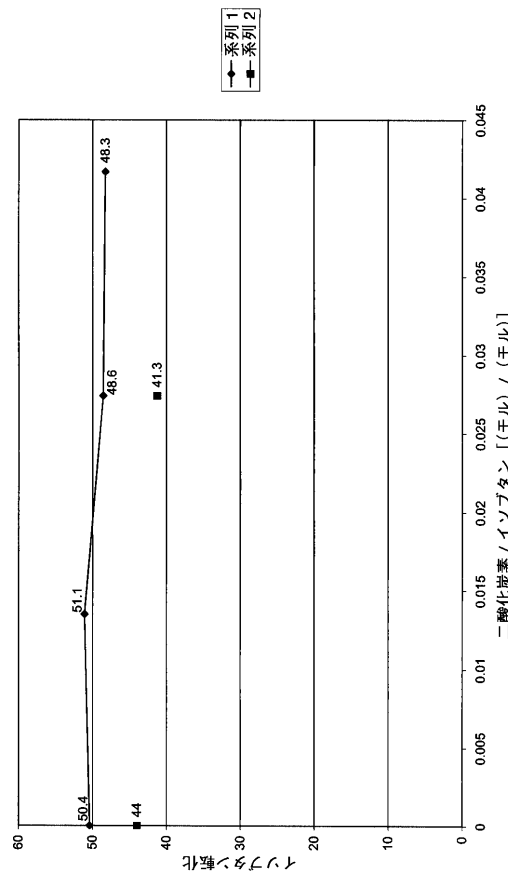
【図 4】

コークス選択率 対 二酸化炭素濃度



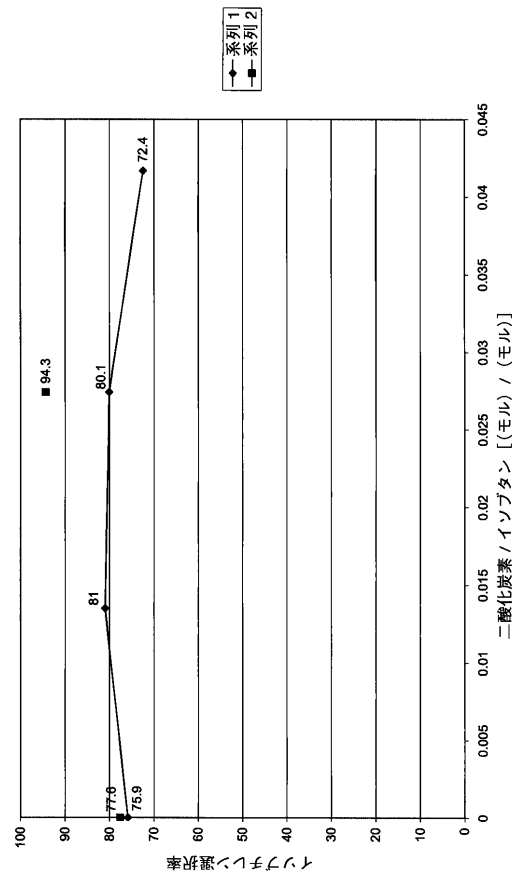
【図 5】

イソブタン転化 対 二酸化炭素濃度



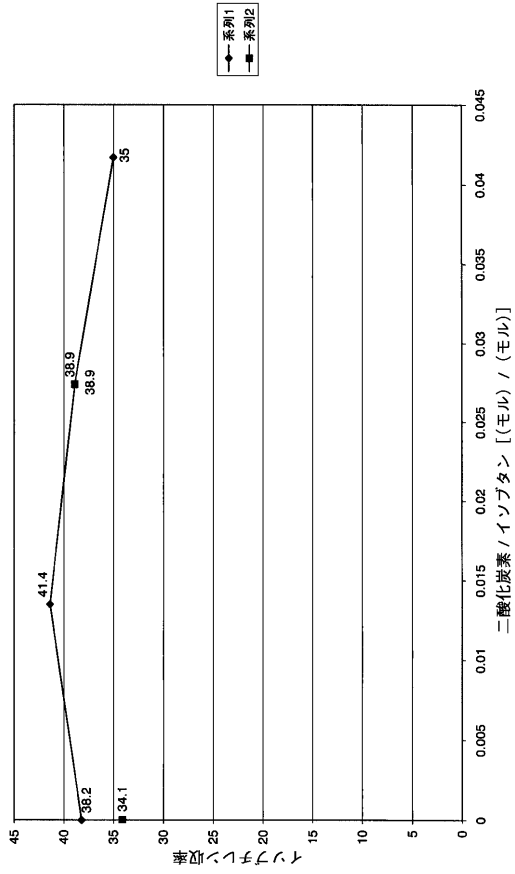
【図 6】

イソブチレン選択率 対 二酸化炭素濃度



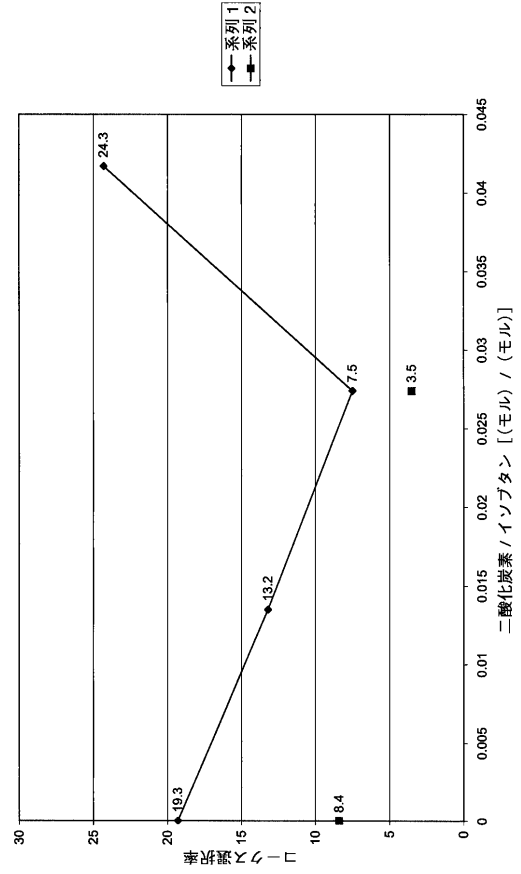
【図 7】

イソブチレン収率 対 二酸化炭素濃度



【図 8】

コークス選択率 対 二酸化炭素濃度



フロントページの続き

(72)発明者 アデル アルシャファイ
サウジアラビア国 リヤド、5 1 0 1

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 特開昭58-177922(JP,A)
特公昭45-036487(JP,B1)
特開平08-231441(JP,A)
特開平04-270104(JP,A)
特開2003-012570(JP,A)
特開2001-198460(JP,A)
特開昭61-033133(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 5/333

C07C 11/09

C07B 61/00