

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7632899号  
(P7632899)

(45)発行日 令和7年2月19日(2025.2.19)

(24)登録日 令和7年2月10日(2025.2.10)

(51)国際特許分類	F I
C 1 0 G 69/04 (2006.01)	C 1 0 G 69/04
C 1 0 G 11/05 (2006.01)	C 1 0 G 11/05
C 1 0 G 45/68 (2006.01)	C 1 0 G 45/68
C 0 7 C 11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06
C 0 7 C 4/06 (2006.01)	C 0 7 C 4/06

請求項の数 18 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-562065(P2022-562065)	(73)特許権者	522396056 ハソルフィン・ペー・フェー オランダ国、1 0 7 1・ペー・ハー・ア ムステルダム、デ・レレスストラート ・ 8 6 - 2
(86)(22)出願日	令和2年4月10日(2020.4.10)	(74)代理人	110001173 弁理士法人川口国際特許事務所
(65)公表番号	特表2023-529258(P2023-529258 A)	(72)発明者	フレッチャー、ライモント・パウル オランダ国、1 0 7 9・ハー・フェー・ アムステルダム、レインストラート・2 3 0 - 2
(43)公表日	令和5年7月10日(2023.7.10)	(72)発明者	デ・フラーフ、エルベルト・アルヤン アメリカ合衆国、ジョージア・3 1 3 2 2、ブーラー、チャイニーズ・ファー・ コート・1 2 4
(86)国際出願番号	PCT/US2020/027651		
(87)国際公開番号	WO2021/206730		
(87)国際公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)		
審査請求日	令和5年3月23日(2023.3.23)		
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

5 ~ 5 0 重量%のオレフィン含有率を有し、3 5 ~ 2 8 0 で9 0 体積%超が沸騰する炭化水素の混合物から、又は、パラフィン、ナフテン系炭化水素及び/又は芳香族化合物及び任意に1 0 重量%までのオレフィンを含む炭化水素供給物からプロピレンを製造する方法であって、

( a ) 4 5 0 ~ 7 5 0 の温度を有し、リサイクル流との混合物である炭化水素の混合物を反応器に供給する工程であって、3 b a r 未満の炭化水素分圧及び0 . 5 ~ 1 0 0 h <sup>-1</sup> の単位時間当たりの重量空間速度で、供給物を低酸性密度の分解触媒と接触させ、工程 ( a ) における前記低酸性密度触媒が、2 ~ 1 0 0 0 のシリカ対アルミナ比を有する中細孔又は大細孔ゼオライトを含む不均一触媒である工程、

( b ) 工程 ( a ) の流出物からプロピレン及び任意に他の低沸点化合物を単離し、第 1 の高沸点留分が残存する工程、

( c ) 5 0 0 ~ 7 5 0 の温度を有し、リサイクル流との混合物である第 1 の高沸点留分の全部又は一部を反応器に供給する工程であって、3 b a r 未満の炭化水素分圧及び0 . 5 ~ 1 0 0 h <sup>-1</sup> の単位時間当たりの重量空間速度で、第 1 の高沸点留分を高酸性密度の分解触媒と接触させ、工程 ( a ) において反応器に供給され、リサイクル流との混合物である炭化水素の混合物の温度が、工程 ( c ) において反応器に供給され、リサイクル流との混合物である第 1 の高沸点留分の温度よりも低く、工程 ( c ) における前記高酸性密度触媒が、2 ~ 1 0 0 0 のシリカ対アルミナ比を有する最大 8 0 重量%の Z S M - 5、1 ~

10

20

20重量%の $P_2O_5$ 及び結合剤を含む不均一触媒であり、前記高酸性密度触媒のシリカ/アルミナ比が、前記低酸性密度触媒のシリカ/アルミナ比よりも低い工程、  
 (d)工程(c)の流出物からプロピレン及び任意に他の低沸点化合物を単離し、第2の高沸点留分が残存する工程、及び  
 (e)工程(a)及び/又は工程(c)へ第2の高沸点留分の全部又は一部を任意のリサイクル流としてリサイクルする工程  
 を含み、

第1の高沸点留分の一部及び/又は第2の高沸点留分の全部又は一部を、芳香族化合物に富む留分を得るために反応器中に存在する芳香族転化触媒の存在下で水素と工程(f)で接触させ、前記芳香族化合物に富む留分の全部又は一部をリサイクル流として工程(a)及び/又は工程(c)にリサイクルする、  
 方法。

10

【請求項2】

工程(a)における単位時間当たりの重量空間速度が、工程(c)における単位時間当たりの重量空間速度よりも大きい、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程(f)における接触が、400～700の温度、 $0.1 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ の単位時間当たりの重量空間速度、10 bar未満の炭化水素分圧、及び10 bar未満の水素分圧で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記芳香族転化触媒が、 $ZnO$ 、中細孔ゼオライト及び結合剤を含む不均一触媒である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項5】

前記低酸性密度触媒が非晶質触媒である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記不均一触媒が、最大70重量%のZSM-5、1～20重量%の $P_2O_5$ 及び結合剤を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記不均一触媒が25～70重量%のZSM-5を含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

工程(a)における単位時間当たりの重量空間速度が $0.5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項9】

前記高酸性密度触媒及び前記低酸性密度触媒が35～50重量%のZSM-5を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

工程(c)における単位時間当たりの重量空間速度が $1 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ である、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

工程(a)及び(c)において芳香族化合物を除く炭化水素分圧が1 bar未満である、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項12】

前記炭化水素の混合物が、流体接触分解プロセスの流出物から単離された留分及び/又は蒸気分解プロセスの流出物から単離された留分を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

工程(c)において反応器に供給される任意のリサイクル流を含む炭化水素の混合物中の芳香族化合物の含有率が、10～80重量%である、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

50

工程（d）で得られた第2の高沸点留分の一部がリサイクル流として工程（c）にリサイクルされる、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

工程（d）において、部分真空下で操作される脱ブタン蒸留塔において、プロピレン及び他の低沸点化合物が工程（c）の流出物から単離され、第2の高沸点留分が脱ブタン蒸留塔の底部生成物として得られる、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

オレフィンを含む炭化水素混合物からプロピレンを調製するのに適した装置であって、  
 （i）非晶質不均一分解触媒又は1～1000のシリカ/アルミナ比を有する中細孔若しくは大細孔ゼオライトを含む不均一分解触媒を含む、1つの第1の反応器若しくは2つ以上の並列に操作される第1の反応器、

10

（ii）プロピレンを含む留分のための少なくとも1つの出口及び高沸点化合物のための出口を有する1つ以上の第1の反応器の出口に流体接続された第1の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニット、

（iii）前記蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの出口から前記1つ以上の並列に操作される第1の反応器の入口へ高沸点化合物をリサイクルする手段、

（iv）シリカ/アルミナ比が2～1000の最大80重量%のZSM-5、1～20重量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び結合剤を有する不均一分解触媒を含む、1つの第2の反応器若しくは2つ以上の並列に操作される第2の反応器であって、該第2の反応器の入り口が、前記第1の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの高沸点化合物のための出口に流体接続している第2の反応器、

20

（v）プロピレンを含む留分のための少なくとも1つの出口及び高沸点化合物のための出口を有する（iv）の1つ以上の第2の反応器の出口に流体接続された第2の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニット、

（vi）前記第2の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの出口から、前記1つ以上の並列に操作される第1の反応器の入口及び前記1つ以上の並列に操作される第2の反応器の入口へ高沸点化合物をリサイクルする手段

を含み、

（vii）前記第2の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの高沸点化合物のための出口に流体接続された、1つの芳香族転化反応器若しくは2つ以上の並列に操作される芳香族転化反応器と、前記芳香族転化反応器の流出物の一部を、前記1つ以上の第1の反応器の入口、前記1つ以上の第2の反応器の入口及び前記芳香族転化反応器の入口にリサイクルする手段とをさらに含む、

30

装置。

【請求項17】

前記1つの芳香族転化反応器の入口若しくは前記2つ以上の並列な第2の反応器の入口に流体接続されたさらなる炭化水素供給物のための入口手段（vii）をさらに含む、請求項16に記載の装置。

【請求項18】

前記芳香族転化反応器が水素のための入口を有し、ZnO、中細孔ゼオライト及び結合剤を含む不均一触媒の床を有する、請求項16に記載の装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、5～50重量%のオレフィン含有率を有し、35～280 で90体積%超が沸騰する炭化水素の混合物、及び/又はパラフィン、ナフテン系炭化水素、芳香族化合物、及び任意に最大10重量%のオレフィンを含む炭化水素供給物から、該供給物を反応器中で分解触媒と接触させることによってプロピレンを調製する方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

50

プロピレンは、50%超が蒸気分解プロセスで生成される。典型的な原料は、任意に芳香族化合物と混合される、パラフィン化合物及びナフテン系炭化水素化合物のような不飽和化合物を典型的に含む粗製石油源を精製する際に得られる直留ナフサである。

#### 【0003】

プロピレンは、製油所環境で流動接触分解(FCC)法の副生成物としても調製される。90年後半以降、一部のFCCユニットは、新たなFCC供給物の10~12重量%のプロピレン収率を達成するために、より過酷な状況で稼動されてきた。プロピレン収率をさらに上げるために、製油所のFCC構成周辺で異なる方法が開発され、新たなFCC供給物の最大20重量%のプロピレン収率が達成されたと報告されている。プロピレン収率を向上させるための1つの方法は、例えば、DE 4 1 1 4 8 7 4号に記載されているように、FCC触媒に中細孔ゼオライトを加えることである。ここでは、中細孔触媒及びFCC触媒が、FCCライザー反応器中の炭化水素留分に接触する様々な変形例が開発されてきた。これらの方法の欠点は、中細孔ゼオライト触媒が、FCC触媒と共に中細孔ゼオライト触媒を退化させる再生工程に供されることである。

10

#### 【0004】

FCC方法で得られたナフサ留分はまた、供給物を固定床反応器中で分解触媒と接触させる別個の方法で接触させることができる。そのような方法の1つは、WO 99 / 29804号に記載されており、この刊行物は、オレフィンが豊富な供給原料を結晶性ケイ酸塩触媒と接触させる固定床反応器方法を記載している。実施例では、結晶性ケイ酸塩触媒を用いて軽質接触ナフサ(LCN)を分解させた。プロピレン収率は供給物に基づいて約18重量%であった。ZSM-5を用い、1-ヘキサン供給物を用いた実験は、350(SAR=750)のSi/Al原子比を有するZSM-5を用いて28.8重量%という最も高いプロピレン収率を示した、一方40及び25(SAR=80、SAR=50)のSi/Al原子比を有するZSM-5を用いた実験は、より低いプロピレン収率及びより多くのコークス形成を示した。

20

#### 【0005】

GB 2 3 4 5 2 9 4号は、C<sub>4</sub>ラフィネート供給物を含むオレフィンを固定床反応器中で分解触媒と接触させる方法を記載する。この触媒はプロトンの代わりに銀を含むZSM-5からなり、ZSM-5は300のSARを有する。反応温度は単位時間当たりの重量空間速度47h<sup>-1</sup>において600である。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【文献】独国特許出願公開第4 1 1 4 8 7 4号明細書

【文献】国際公開第99 / 29804号

【文献】英国特許出願公開第2 3 4 5 2 9 4号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

従来技術の方法の欠点は、プロピレンへの収率が低く、触媒上のコークス生成が多いことである。この結果、1つの反応器でプロピレンを製造することができるサイクル長、すなわち、デコーキング操作間の時間が短くなる。本発明の目的は、プロピレンを高収率で調製することができる方法を提供することであり、一方、触媒上のコークス生成は許容可能なサイクル長の結果となるような速度で保持される。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

今や、出願人は、以下の方法がそのような欠点を有さないことを見出した。5~50重量%のオレフィン含有率を有し、35~280で90体積%超が沸騰する炭化水素の混合物から、及び/又は、パラフィン、ナフテン系炭化水素及び/又は芳香族化合物及び任意に10重量%までのオレフィンを含む炭化水素供給物からプロピレンを製造

50

する方法であって、以下の工程を含む方法。

(a) 450～750 の温度を有し、任意でリサイクル流との混合物である炭化水素の混合物を反応器に供給する工程であって、3 bar 未満の炭化水素分圧、及び  $0.5 \sim 100 \text{ h}^{-1}$  の単位時間当たりの重量空間速度で、供給物を低酸性密度の分解触媒と接触させる工程、

(b) 工程 (a) の流出物からプロピレン及び任意に他の低沸点化合物を単離し、第 1 の高沸点留分が残存する工程、

(c) 400～750 の温度を有し、任意でリサイクル流との混合物である第 1 の高沸点留分の全部又は一部を反応器に供給する工程であって、3 bar 未満の炭化水素分圧、及び  $0.5 \sim 100 \text{ h}^{-1}$  の単位時間当たりの重量空間速度で、第 1 の高沸点留分を高酸性密度の分解触媒と接触させ、工程 (a) において反応器に供給され、任意でリサイクル流との混合物である炭化水素の混合物の温度が、工程 (c) において反応器に供給され、任意でリサイクル流との混合物である第 1 の高沸点留分の温度よりも低い工程、

(d) 工程 (c) の流出物からプロピレン及び任意に他の低沸点化合物を単離し、第 2 の高沸点留分が残存する工程、及び

(e) 工程 (a) 及び / 又は工程 (c) へ第 2 の高沸点留分の全部又は一部を任意のリサイクル流としてリサイクルする工程。

#### 【0009】

今や、出願人は、パラフィン、又はパラフィン及びオレフィンを含む炭化水素混合物を、2つの分解工程においてプロピレン及び他の低級オレフィンにも効果的に転化できることを見出した。第 1 の工程 (a) では、オレフィン及び存在するならばナフテン系炭化水素が、主にプロピレン、他の低級オレフィン、パラフィンに転化される。これは、低酸性密度の分解触媒の存在下で比較的穏やかな反応条件で達成される。これらの条件では、コークスの生成は最小限に抑えられる。第 1 の高沸点留分は、上記のオレフィン炭化水素供給物よりも高いパラフィン含有率を有する。これにより、高い酸性密度の分解触媒と接触させることにより、この供給物をより過酷な条件で分解させることが可能になる。したがって、炭化水素混合物中のオレフィン及びパラフィンの両方、さらには  $C_5$  パラフィンを高い収率でプロピレンに転化することができる方法が提供される。さらに、出願人はコークス生成を低く抑えることができることを見出した。これは、第 1 の高沸点留分にはオレフィンがほとんど含まれていないか、少なくとも少量しか含まれていないという事実の結果であると考えられる。以下に、さらなる利点を記載する。

#### 【0010】

工程 (a) で使用される供給物は炭化水素の混合物である。この混合物は、任意に芳香族化合物及び / 又はナフテン系炭化水素化合物と混合されるパラフィンと、5～50 重量 % のオレフィン含有率を有し、35～280 で 90 体積 % 超、好ましくは 35～240 で 90 体積 % 超が沸騰するオレフィンとを含む。炭化水素の混合物は、オレフィンに隣接するパラフィン、ナフテン系炭化水素及び / 又は芳香族化合物を適切に含む。そのような混合物は、任意の供給源から得ることができる。適切には、炭化水素の混合物は、軽質接触 (light cat) 分解ナフサ、中質接触 (medium cat) 分解ナフサ、重質接触 (heavy cat) 分解ナフサのような、流動接触分解プロセスの流出物から単離された留分を含むか、又はその留分である。他の例としては、遅延コーカー (coker) ナフサ、熱分解ナフサ、及び沸騰 (ebullating) 床ナフサがある。そのような混合物は、芳香族化合物、パラフィン及び / 又はナフテン系炭化水素、適切には芳香族化合物、パラフィン及びナフテン系も含み得る。炭化水素の混合物はまた、蒸気熱分解装置方法の流出物から単離された留分を含み得るか、又はその留分であり得る。

#### 【0011】

上記のオレフィン系供給物の代わりに、又はそれに追加的に、本発明による方法はまた、炭化水素のより多くのパラフィン及び / 又はナフテン系炭化水素混合物をプロピレンに転化することができる。このような炭化水素供給物は、パラフィン、ナフテン系炭化水素及び / 又は芳香族化合物、任意に最大で 10 重量 % のオレフィンを含む。好ましくは、こ

10

20

30

40

50

のような追加又は代替の供給物は、35～280、好ましくは35～240で90体積%超が沸騰する。追加の供給物として使用する場合、供給物は、好ましくは、任意にリサイクル流と混合される、第1の高沸点留分と一緒に、工程(c)の反応器に直接供給される。代替の供給物として用いる場合は、工程(a)でこの供給物を用いることが好ましい。

#### 【0012】

このような、適切な炭化水素のより多くのパラフィン及び/又はナフテン系炭化水素混合物は、10重量%未満、より好ましくは5重量%未満のオレフィン含有率、さらにより好ましくは1重量%未満のオレフィンを有する。そのような混合物の例は、直留ナフサ及び軽質直留ナフサのような、又は水素添加分解装置又は水素化処理装置方法のような精製水素処理方法で得られるような、水素化処理ナフサ及び水素添加分解装置ナフサとも呼ばれる精製ナフサ留分である。他の例は重合ナフサ及び改質ナフサ及び天然ガス液体である。

10

#### 【0013】

工程(a)におけるオレフィンの転化は吸熱反応である。必要なエネルギーを様々な方法で反応器に加えることができる。1つの好ましい方法は、オレフィン混合物にパラフィン、ナフテン系炭化水素及び/又は芳香族化合物などの不活性化炭化水素を添加することである。その後、供給物の熱容量はオレフィン質量当たり増加する。これは、工程(b)で得られた第1の高沸点留分の一部を工程(a)にリサイクルすることで有利に達成される。したがって、5～50重量%のオレフィン含有率を有し、35～280、好ましくは35～240で90体積%超が沸騰する炭化水素の混合物の、反応器への総供給物中の重量分率は、25～75重量%であり得る。

20

#### 【0014】

出願人は、工程(a)の反応器及び工程(c)の供給物に供給される混合物中に芳香族化合物が存在すると、サイクル長が長くなり、活性が安定化し、転化を最大化するのに役立つことを見出した。この効果は、反応器への供給物が、供給された炭化水素の上記のより多いパラフィン及び/又はナフテン系炭化水素混合物から出発する場合のように、オレフィンの含有率が低い場合に最も顕著である。オレフィン供給物から始める場合には、工程(c)の供給物に芳香族化合物を配合する方がより好ましい場合がある。芳香族化合物の存在は選択性に実質的な影響を与えない。以下の理論に拘束されることを望まないが、芳香族化合物の存在は触媒表面での競合する吸着又はコークス前駆体の希釈により分解触媒上のコークス生成を減少させると考えられる。第2に、実質的に不活性化芳香族化合物の存在は、吸熱分解に熱を供給することによって、反応器中の転化率を増加させ得る。芳香族化合物は、炭化水素のオレフィン混合物と実質的に同じ範囲又はそれより直ぐ上で沸騰する芳香族化合物であることが好ましい。適切な芳香族化合物の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及び8個以上の炭素原子、好ましくは11個まで(11個を含む)炭素原子を有する他の芳香族化合物である。

30

#### 【0015】

芳香族化合物は、この方法の工程(a)及び工程(c)で使用される上記のオレフィン又はパラフィン/ナフテン系炭化水素供給物中に存在してもよく、又は記載されたりリサイクル流中に存在してもよい。好ましくは、芳香族化合物は、上記の方法に意図的に添加される。工程(a)における反応器へのオレフィン供給物については、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも20重量%、さらにより好ましくは少なくとも30重量%、さらにより好ましくは少なくとも40重量%の芳香族化合物、さらにより好ましくは50重量%の芳香族化合物が存在する。芳香族化合物の含有率の最適値は当業者により決定でき、単一パスでの最大転化が決定因子となる場合がある。芳香族化合物の含有率の上限は80重量%であってもよく、一方、より好ましくは、工程(a)において反応器に供給される任意のリサイクル流(単数又は複数)を含む炭化水素混合物中の芳香族化合物の含有率は10～80重量%、より好ましくは20～70重量%、さらにより好ましくは30～60重量%、最も好ましくは40～50重量%である。

40

#### 【0016】

50

工程(c)において反応器に提供される混合物については、少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも10重量%、さらにより好ましくは少なくとも20重量%、及び好ましくは最大で80重量%、より好ましくは最大で40重量%の芳香族化合物を含有することが好ましい。そのような芳香族化合物含有率は、工程(a)におけるオレフィン転化率が、工程(b)で得られる第1の高沸点留分中のオレフィン含有率が10重量%未満、より好ましくは5重量%未満のオレフィン含有率を有するようなものである場合に特に好ましい。そのようなオレフィン含有率はまた、芳香族化合物含有率が上記範囲外である場合、所望のサイクル長及び選択率で工程(c)を操作するのに好ましい。

**【0017】**

上記のように、工程(a)及び/又は(c)において、反応器への供給物に芳香族化合物を意図的に添加することが好ましい。これらの芳香族化合物は、例えば精製所又は蒸気熱分解装置の他の部分から供給され得る。好ましくは、芳香族化合物は、反応器中に存在する芳香族転化触媒の存在下で、工程(f)において第1の高沸点留分及び/又は第2の高沸点留分の全部又は一部を水素と接触させて芳香族化合物に富む留分を得ることによって、別個の処理工程において調製される。芳香族化合物に富む留分の全部又は一部を工程(a)及び/又は工程(c)にリサイクルすることにより、所望の芳香族化合物含有率が達成され得る。芳香族化合物に富む留分の一部は、工程(f)自体にリサイクルされることもある。好ましくは、芳香族化合物の一部は、実質的に不活性な芳香族化合物の蓄積を避けるために、これらのリサイクル流から単離される。ベンゼン、トルエン及びキシレンのようなこれらの芳香族化合物は、そのまま使用されるべき望ましい化合物であるため、これ自体は不利ではない。

**【0018】**

このような芳香族化合物転化工程(f)はそれ自体既知であり、改質とも呼ばれる。工程(f)は、UOPによって提供される周知の改質方法を用いて行うことができる。工程(f)は、400~700、好ましくは400~650、さらにより好ましくは400~550の温度で、単位時間当たりの重量空間速度(WHSV)が0.1~50h<sup>-1</sup>、好ましくは0.5~25h<sup>-1</sup>、さらにより好ましくは0.5~5h<sup>-1</sup>、10bar未満の炭化水素分圧、及び10bar未満の水素分圧で行われる。

**【0019】**

芳香族転化触媒は、任意の改質触媒、又はZnO、中細孔ゼオライト及び結合剤を含む不均一触媒であってもよい。中細孔ゼオライトはZSM-5が適切であり、結合剤はアルミナが適切である。適切には、結合剤は幾分かP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含む。好ましい触媒は、25~60重量%のZSM-5、5~35重量%のZnO、2.5~20重量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びアルミナ結合剤を含む。そのような触媒は、ZSM-5ゼオライト、例えば、ZSM-5結晶50部(SAR30、ex Zeolyst)をある量の水に加えて調製することができる。この水性混合物を、ゲル化したアルミナ、例えば35部の乾燥ベースのCatapal B、ex Sasol、及び硝酸亜鉛、例えば10部の乾燥ベースの工業用ex Alpha Aesarに添加して混練する。この混練塊には、例えば5部のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を希釈したリン酸として加えることができる。混合物を押し出し、例えば120で1時間乾燥させ、例えば600で1時間焼成する。

**【0020】**

工程(f)を実施することができる反応器は、固定床反応器、放射状床反応器、移動床反応器、気泡床反応器又は流動床反応器であることができる。好ましい反応器は固定床反応器である。本発明のいくつかの実施形態において、反応器は固定床反応器ではない。

**【0021】**

工程(b)及び(d)において、それぞれ工程(a)及び工程(c)の流出物からプロピレン及び任意に他の低沸点化合物が単離され、高沸点留分が残存する。他の低沸点化合物は、例えばエタン、エチレン、水素、水、プロパン及びブチレンであり得る。そのような分離には、蒸留及び/又はフラッシュ分離が含まれ得る。プロピレン及びプロパンの総量に対するプロピレンの選択性が向上するため、プロパンの生成が少なくなる。これは、

10

20

30

40

50

例えばポリマーグレードのプロピレンを得るためには、難易度の低いプロピレン及びプロパンの分離が必要となるため、有利である。この分離では、低沸点化合物からエチレンが単離され得る。ブタン及びブチレンを含むC<sub>4</sub>留分はそのまま回収されるか、又は記載された高沸点化合物の一部として一緒にリサイクルされ得る。

#### 【0022】

工程(a)の反応器は、固定床反応器、例えば、放射状床反応器、移動床反応器、気泡床反応器又は流動床反応器であり得る。工程(c)の反応器は、固定床反応器、放射状床反応器、移動床反応器、気泡床反応器又は流動床反応器であり得る。工程(a)及び/又は工程(c)の反応器は、特に固定床反応器ではない場合がある。工程(a)及び/又は(c)で使用する上記の反応器は、過熱蒸気又はその他の過熱媒体を流すことができるように内部管を備えていてもよい。この蒸気は、工程(a)及び/又は(c)において行われる吸熱反応へ間接的熱交換によってエネルギーを与え、反応器内でより高い転化レベルへの反応物の転化を可能にする。

10

#### 【0023】

工程(a)における反応器中に存在する触媒は、比較的低い酸性密度を有する任意の分解触媒であり得る。酸性密度が低いと酸部位間の距離が比較的大きく、反応中間体化合物がコークスを形成するのを避けることができる。触媒はオレフィンの転化に活性であるが、パラフィンほとんど反応しない。可能な低酸性密度触媒は、例えば、非晶質シリカアルミナ、シリカジルコニア及び/又はホウ酸シリカを非晶質の低酸性密度成分として含む触媒などの非晶質触媒である。工程(a)における低酸性密度触媒は、2~1000、より好ましくは10~1000、さらにより好ましい10~300、より好ましくは20~300、最も好ましくは20~100のシリカ/アルミナ比を有する中細孔又は大細孔ゼオライトを含む不均一触媒であることが好ましい。例えば、比較的低いシリカ対アルミナ比を有する新しい触媒で始めてもよい。そのうちにこの比率は、脱アルミニウムのためにより高い比率に上昇する場合がある。その結果生じる活性の低下は、より高い温度で操作することにより補われ得る。適切な中細孔又は大細孔ゼオライトの例は、ZSM-5、ZSM-11及びベータゼオライトである。適当な低酸性密度触媒の例は最大で70重量%のZSM-5、1~20重量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び結合剤を含む。適切な結合剤の例は、強度を増加させるために粘土と混合されることもあるペーサイトなどのアルミナである。触媒は、好ましくは25~80重量%、より好ましくは25~70重量%、より好ましくは35~50重量%のZSM-5を含む。

20

30

#### 【0024】

工程(c)の反応器中に存在する触媒は、比較的高い酸性密度を有する任意の分解触媒であることができる。第1の高沸点留分が高含有率のオレフィンを含む場合、特に、オレフィンの含有率が、工程(a)で供給される炭化水素の混合物中のオレフィンの含有率よりも高い場合、例えば、工程(a)について上記した触媒のような、より低い酸性密度の触媒も使用することができる。したがって、高及び低酸性密度触媒は、好ましくは、比較的低いシリカ対アルミナ比を有する大細孔又は中細孔ゼオライトを含み得る。高酸性密度触媒のシリカ対アルミナ比は、低酸性密度触媒のシリカアルミナ比よりも低いことが好ましい。適切な中細孔又は大細孔ゼオライトの例は、ZSM-5、ZSM-11及びベータゼオライトである。工程(c)における適切な高酸性密度触媒の例は、最大で80重量%、好ましくは最大で70重量%の、シリカ対アルミナ比が2~1000、より好ましくは10~1000、さらにより好ましくは10~300、より好ましくは25~100のZSM-5、1~20重量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び結合剤を含む不均一触媒である。適切な結合剤の例は、強度を増加させるために粘土と混合されることもあるペーサイトなどのアルミナである。触媒は、好ましくは25~80重量%、より好ましくは25~70重量%、さらにより好ましくは35~50重量%のZSM-5を含む。

40

#### 【0025】

工程(a)及び/又は工程(c)の触媒は、使用前に蒸気処理を施してもよい。これは、活性範囲を制限するために触媒の幾分かの初期失活を引き起こすためである。より限定

50

された活性範囲では、温度を調節することによって転化を制御することができる。活性範囲が大きすぎると、これは不可能である。蒸気処理は、反応器中の触媒を1～100体積%蒸気、好ましくは5～100体積%、より好ましくは5～10体積%、さらに好ましくは70～95体積%の蒸気を含むガスと接触させることによって行うことができる。好ましい圧力は、ほぼ大気圧から最大圧力が10barであることができる。好ましい温度は300～800、より好ましい温度は400～750、最も好ましい温度は450～600である。接触時間は1時間～5日であり得るが、約1日の接触時間が好ましい。

**【0026】**

工程(a)の触媒としては、シリカアルミナ比がより高いため置換しなければならない工程(c)の平衡触媒が有利に使用され得る。

**【0027】**

工程(a)及び(c)で使用されるゼオライトを含む触媒は、所望のシリカ対アルミナ比を有するゼオライトから出発して調製することができる。ゼオライトは蒸留水中で適切にスラリー化され、アルミナゲルと混合される。このゲルは、例えば、硝酸及びSasolからのCatapal Bを用いて調製される。この混合物を押し出し、ゼオライト及びアルミナ結合剤を含む粒子を得る。粒子は、例えば空気中で600で1時間焼成される。その後、焼成された粒子にリン酸を含浸させ、例えば空気中で600で1時間再度焼成する。

**【0028】**

本発明による方法では、単位時間当たりの重量空間速度は、反応器に供給される炭化水素の総量について規定される。したがって、任意のリサイクル流及び/又は付加された芳香族化合物が豊富な流れも含む。これは、反応器への供給物の温度にも当てはまる。温度値は、反応器に供給される炭化水素の合計の温度を指す。

**【0029】**

好ましくは、工程(a)における単位時間当たりの重量空間速度は0.5～100h<sup>-1</sup>、より好ましくは0.5～50h<sup>-1</sup>、さらにより好ましくは1～25h<sup>-1</sup>、最も好ましくは1～10h<sup>-1</sup>である。1～5h<sup>-1</sup>がさらに好ましい。工程(c)における単位時間当たりの重量空間速度は0.5～100h<sup>-1</sup>、より好ましくは1～100h<sup>-1</sup>、さらにより好ましくは1～50h<sup>-1</sup>、最も好ましくは2～30h<sup>-1</sup>又は2～20h<sup>-1</sup>である。好ましくは、工程(a)における単位時間当たりの重量空間速度は、工程(c)における単位時間当たりの重量空間速度よりも大きい。炭化水素分圧は1bar未満が好ましく、0.5bar未満がより好ましく、0.2bar未満がさらにより好ましい。工程(a)及び(c)における芳香族化合物を除いた炭化水素分圧は、1bar未満が好ましく、0.5bar未満がより好ましく、0.2bar未満が最も好ましい。

**【0030】**

工程(a)へのリサイクル流と混合されることもある炭化水素の混合物の温度は、450～750、好ましくは450～650、より好ましくは500～650の温度を有する。

**【0031】**

工程(c)におけるリサイクル流と混合されることもある第1の高沸点留分の温度は、400～750、好ましくは450～700、より好ましくは450～650、最も好ましくは500～650である。

**【0032】**

工程(a)、工程(c)及び/又は工程(f)の反応器は、複数の反応器の構成が好ましい。例えば、そのような構成は、一組の並列に操作される反応器であり得る。これらの反応器は、上で列挙した反応器であることもあれば、これらの列挙した反応器の組合せであることもある。

**【0033】**

上記のように、芳香族化合物の存在は長いサイクル長を達成し、活性を安定化させ、パラフィン/ナフテン系炭化水素混合物の転化を最大化するのに有利であることが、出願人

10

20

30

40

50

により見出された。このため、本発明はまた、以下の方法を対象とする。

【0034】

芳香族化合物を炭化水素出発供給物に添加して10～70重量%、好ましくは20～50重量%、さらにより好ましくは25～40重量%の芳香族化合物を含有する高品位化供給物を得ることによる、パラフィン、ナフテン系炭化水素、芳香族及び任意に10重量%までのオレフィンを含む炭化水素出発供給物からプロピレンを製造する方法であって、出発供給物中の芳香族化合物の含有率がこれらの範囲の下限値未満であり、かつ高品位化供給物を酸性分解触媒の存在下で接触分解してプロピレン及び他の反応生成物にする方法。

【0035】

炭化水素開始供給物に添加される芳香族化合物は、軽油沸点範囲で沸騰する芳香族化合物を含む任意の芳香族化合物であることができる。適切には、上記の芳香族化合物を炭化水素開始供給物に添加する。酸性分解触媒は、本願に記載された通りである。反応器及び条件は、本発明に対し記載されたものとすることができる。あるいは、反応器は流動床であってもよい。炭化水素出発供給物に添加される芳香族化合物は、方法で再使用されるこの方法の反応生成物から分離された芳香族化合物であってもよい。芳香族化合物は他の生成物ほど分解されることはなく、高品位供給物及び反応器流出物中の全芳香族化合物の量はほぼ同じであるようである。

【0036】

このようなりサイクル方法は、本発明による以下の方法に記載される。パラフィン、ナフテン系炭化水素、芳香族化合物、及び任意に最大10重量%のオレフィンを含む炭化水素供給物からプロピレンを調製する方法であって、以下の工程を含む方法。

(aa) 450～700、好ましくは550～700の温度を有し、リサイクル流の混合物である供給物を、高酸性密度の分解触媒を含み、連続的に操作される反応器に供給する工程であって3bar未満、より好ましくは1bar未満、さらにより好ましくは0.5bar未満、最も好ましくは0.2bar未満の芳香族化合物を除く炭化水素部分圧で及び1～30h<sup>-1</sup>、好ましくは2～30h<sup>-1</sup>の単位時間当たりの重量空間速度で、混合物を高酸性密度の分解触媒と接触させる工程、

(bb) プロピレン及び任意に他の低沸点化合物を工程(aa)の流出物から単離し、高沸点留分が残存する工程、

(cc) 任意に反応器に芳香族化合物を含むさらなる炭化水素混合物をさらに供給することにより、工程(aa)の反応器へ高沸点留分の一部をリサイクルし、工程(aa)の反応器に供給される合わされた混合物中の芳香族化合物の総含有率が5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらにより好ましくは20～30重量%に維持される工程。

【0037】

工程(aa)の高酸性密度触媒は、工程(c)で前記した通りであり得る。この工程を操作するための好ましい条件及び触媒は、上記の工程(c)～(e)について上で記載したのと同じである。芳香族化合物に富む留分を得るために、反応器中に存在する芳香族転化触媒の存在下水素と共に工程(dd)で高沸点留分を使用し、芳香族化合物に富む留分の全部又は一部をさらなる炭化水素混合物として工程(aa)にリサイクルする芳香族化合物転化を加えることも好ましい。条件及び触媒は上記のものである。

【0038】

この方法の供給物は、35～280で90体積%超、望ましくは35～240で90体積%超が沸騰し得る。供給物は、適切には、10重量%未満、より好ましくは5重量%未満のオレフィン含有率を有し、オレフィンが存在しないことがさらにより好ましい。そのような混合物の例は、水素熱分解装置又は水素化処理方法のような精製水素処理方法で得られるナフサ留分である。

【0039】

本発明はまた、以下を含む、オレフィンを含む炭化水素混合物からプロピレンを調製するのに適した方法の構成を対象とする。

(i) 非晶質不均一分解触媒又は1～1000のシリカ/アルミナ比を有する中細孔若

10

20

30

40

50

しくは大細孔ゼオライトを含む不均一分解触媒を含む1つ以上の並列に操作される第1の反応器、

( i i ) プロピレンを含む留分のための少なくとも1つの出口及び高沸点化合物のための出口を有する、1つ以上の並列に操作される第1の反応器の出口に流体接続された第1の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニット、

( i i i ) 蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの出口から1つ以上の並列に操作される第1の反応器の入口へ高沸点化合物をリサイクルする手段、

( i v ) シリカ/アルミナ比が2~1000、好ましくは25~50の最大80重量%のZSM-5、1~20重量%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び結合剤を有する不均一分解触媒を含む1つ以上の並列に操作される第2の反応器であって、第2の反応器の入り口は第1の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの高沸点化合物のための出口に流体接続している第2の反応器、

10

( v ) プロピレンを含む留分のための少なくとも1つの出口及び高沸点化合物のための出口を有する、( i v ) の1つ以上の第2の反応器の出口に流体接続された第2の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニット、

( v i ) 第2の蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの出口から、1つ以上の並列に操作される第1の反応器の入口及び1つ以上の並列に操作される第2の反応器の入口へ高沸点化合物をリサイクルする手段。

#### 【0040】

第1及び第2の反応器は、固定床反応器、流動床反応器、気泡床反応器、エブレーション(ebullated)床反応器、例えば、放射状床反応器若しくは移動床反応器、又はこれらの反応器の組合せであり得る。好ましくは、第1及び第2の反応器は固定床反応器であり、本発明の1つの実施形態において、第1及び/又は第2の反応器は固定床反応器ではない。第1及び第2は、過熱蒸気又は他の過熱媒体を流すことができるように内部管を備えていてもよい。この蒸気は、工程(a)及び/又は(c)において行われる吸熱反応に間接的熱交換によってエネルギーを与え、反応器内でより高い転化レベルへの反応物の転化を可能にする。

20

#### 【0041】

好ましくは、この方法の構成は、1つ以上の並列の第2の反応器の入口に流体接続されたさらなる炭化水素供給物のための入口手段(vii)をさらに含む。フラッシュ分離ユニットは、あらゆるC<sub>5</sub>化合物及びガス状流出物中に存在し得る化合物を回収するために、ストリッピング工程と適切に組み合わせられ得る。

30

#### 【0042】

好ましくは、前記方法の構成はさらに、(vii)第2蒸留及び/又はフラッシュ分離ユニットの高沸点化合物のための出口に流体接続された1つ以上の並列に操作される芳香族転化反応器、及び芳香族転化反応器の流出物の一部を1つ以上の第1の反応器の入口、1つ以上の第2の反応器の入口、及び芳香族転化反応器の入口にリサイクルする手段を含む。芳香族転化反応器は、適切には水素の入口を有し、上記のようなZnO、中細孔ゼオライト、及び結合剤を含む不均一触媒床を有する。芳香族転化反応器は、固定床反応器、流動床反応器、気泡床反応器、エブレーション床反応器、放射状床反応器又は移動床反応器であることができる。

40

#### 【0043】

本発明による2つの工程処理の1つの工程処理又は工程(c)は、エチレン、プロピレン及びブチレンのような軽質オレフィンを多量に生じることができるエネルギー集約方法である。炭化水素供給物は、供給物/流出物熱交換器、続いて天然ガス焼却ヒーターを介して450以上の反応器入口温度まで加熱され得る。次いで、目標温度が適切には25~30である空冷熱交換器及び冷水熱交換器の組み合わせによって、反応器の流出物の温度をさらに下げることができる。低沸点留分は、次いで、単一段階平衡フラッシュにより分離されてよく、該フラッシュでは低沸点生成物としてのオーバーヘッド蒸気が、生成物回収ユニット中でさらに分離される。高沸点及び未反応液体炭化水素は、有利にリサイ

50

クルされ得る。例えば 25 ~ 30 の温度を有するこのリサイクルは、新たな炭化水素供給物と組み合わせられ、450 以上の反応器入口温度まで再加熱される。

【0044】

エネルギー集約度のより低い代替方法は、上記の基本方法を以下のように修正する。反応器流出物は供給物/流出物熱交換ネットワーク中で供給物と熱交換し、続いて脱ブタン蒸留塔のような蒸留塔に供給される。供給物/流出物の熱交換をする反応器流出物の操作温度は200 ~ 300 の範囲とすることができる。反応器流出物のブチレン及びより軽い成分は、低沸点化合物として蒸留塔から取り込まれたオーバーヘッドである。反応器流出物のペンタン及びより重い成分は、蒸留塔からの底部生成物、すなわち高沸点化合物である。底部生成物は、上記の基本構成に記載されているようにリサイクルされるものとして扱われる。脱ブタン蒸留塔底部流を出るリサイクル流の操作温度は、250 ~ 350 の温度を有することができる。好ましいリサイクルされるものと新たな供給物との比率は2.0 ~ 4.0 (正確なりサイクル質量速度/新たな供給物量)で変化する。例えば、反応器供給物の67重量%はリサイクルされるもので構成されている。上記の代替方法は、このリサイクル流のために反応器供給物に最大420 のエネルギー相当量を付与する必要性を排除し、大幅なエネルギー節約をもたらす。代替方法のフロースキームの負の結果は、3.0 psigであることもある脱ブタン蒸留塔圧力降下である。これは、空冷熱交換器、続く水冷熱交換器における反応器の流出物を冷却することによって生じる約2.0 psigの圧力低下よりも大きい。代替方法を使用する場合、この追加の1.0 psig 圧力低下を反応器入口操作圧力に加えてもよい。

【0045】

反応器の入口圧力を上昇させるとプロピレンの選択性に負の影響を及ぼす可能性があるため、必要な反応器入口圧上昇を排除するために、部分的真空下で脱ブタン蒸留塔を操作することが好ましい。脱ブタン蒸留塔オーバーヘッドアキュムレータドラムは、遠心圧縮機のセクションドラムとして操作する。遠心圧縮機は、全体としておよそ10 ~ 15 psiaの真空を生じ得ることが好ましい。これにより、代替方法フローの利益を得ながら、反応器入口圧力を増加させる必要がなくなる。代替方法の反応器入口圧力は、例えば、基本の方法に対して18.5 psia対37.1 psiaの反応器入口圧力で操作し、プロピレン選択性のさらなる増加をもたらすことができる。

【0046】

遠心圧縮機の排出は、冷水熱交換器を通過して、操作温度を約30 に下げることができる。冷却された炭化水素流は、高分子量化合物の効率的な除去のために高圧分離器に送られる。この分離器からのオーバーヘッド蒸気流は、生成物分離のための圧力を付与するために、第2のブースト(b o o s t)遠心圧縮機に送られる。高圧分離器の液体炭化水素流は、高圧で操作した結果、エネルギー必要量が少なくなった生成物回収セクションで蒸留され得る。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例3及び4の時間内の供給物の転化率を示す。

【図2】実施例5及び6の時間内の供給物の転化率を示す。

【実施例】

【0048】

[実施例1]

30 h<sup>-1</sup>のWHSVで1.5グラムの固定床触媒を含むパイロットプラント固定床反応器に、20 ~ 206 で沸騰し、表1に列挙した組成を有するFCCナフサを供給した。反応器内の温度は600 であった。

【0049】

SAR30を有するZSM-5結晶(CBV3024E、ex Zeolyst)に55/45重量/重量でアルミナ(ex Sasol)を加え温め、押出して成形塊を調製した。押出された塊を一晩120 で乾燥させ、600 の流動空気中で3時間焼成した

10

20

30

40

50

。焼成した押出物をリン酸で初期湿潤まで含浸し、次いで120 で一晩乾燥させ、流動空気中600 で3時間焼成した。

【0050】

【表1】

表1

総直鎖パラフィン	4.4	重量%
総イソパラフィン	31.1	重量%
総飽和ナフテン	6.9	重量%
総不飽和ナフテン	3.9	重量%
総直鎖オレフィン	12.3	重量%
総イソオレフィン	19.8	重量%
総ジオレフィン	0.2	重量%
総芳香族化合物	21.4	重量%
合計	100.0	重量%

10

20

【0051】

反応生成物の組成を表2に列挙する。

【0052】

[実施例2]

供給物の20重量%をトルエンで置換したこと以外は実施例1を繰り返した。その結果、(H<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素及びデルタ芳香族化合物の大量生産)/(大量供給原料)×100%として定義される)全転化率は、22重量%から19重量%に低下し、FCCナフサ自体の転化率は22重量%から24重量%に上昇した。トルエンの添加は、分解反応器への芳香族を含有するリサイクルの有利な効果を示す。実施例1では、そのままの供給物に対する転化率は22%であった。実施例2では、転化は全供給物ベースでの絶対的転化であり、供給物のFCCナフサ部分に対し19%又は24%の転化であった。表2に報告された結果に示されるように、芳香族化合物の添加による生成物の選択性への影響は認められなかった。

30

【0053】

40

50

## 【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2
供給物	FCC ナフサ	FCC ナフサ+20 重量%トルエン
反応生成物 (C1-C4 留分+デルタ芳香族化合物の重量%)		
CH4	1%	1%
C2+	1%	1%
C2=	16%	16%
C3+	4%	3%
C3=	42%	43%
iC4+	1%	1%
nC4+	1%	1%
iC4=	9%	9%
nC4=	15%	15%
芳香族化合物	10%	10%
コークス総収率	0.13 重量%	0.08 重量%

10

20

30

## 【 0 0 5 4 】

## [ 実施例 3 ]

供給物がヘキサンであり、WHSVが $60\text{ h}^{-1}$ であること以外は、実施例 1 を約 3000 分間（50 時間）繰り返した。時間内の供給物の転化率を図 1 の黒丸（w/o 芳香族）で示す。

## 【 0 0 5 5 】

## [ 実施例 4 ]

供給物の 20 重量%をトルエンで置換した以外は実施例 3 を繰り返した。時間内の供給物の転化率を図 1 の白抜きの丸（w/aro）で示した。図 1 では、トルエンを加えると供給物の分解可能な部分（ヘキサン）の転化が最初は低かったことが示されている。トルエンを用いた実施例 4 は、大幅に改善された安定性を示し、触媒のコーキングによる流れに対する経時に伴う触媒失活は有意に減少した。トルエンの添加は、プロピレン（両実験について約 35%）及びブチレン（両実験について約 20~24%）の生成物選択性に負の影響を及ぼさなかった。

40

## 【 0 0 5 6 】

## [ 実施例 5 ]

50

10 h<sup>-1</sup>のWHSVで実施例1に記載した固定床触媒3gを含むパイロットプラント固定床反応器に、表3に記載した組成を有し、20～220で沸騰する非オレフィン系供給物を約1200分間供給した。反応器内の温度は600であった。時間内の転化率は図2の黒丸(1パス目)で示す。

【0057】

【表3】

表3

化合物	重量%
総直鎖パラフィン	23
総イソパラフィン	44
総ナフテン	23
総オレフィン	0
総芳香族化合物	10
キシレン	3.3
C9芳香族化合物	6.7
合計	100

【0058】

[実施例6]

実施例5を繰り返し、反応器液体流出物の一部を反応器にリサイクルし、それにより供給物の一部を置換して、供給物を80重量%のリサイクル及び20重量%の新たな供給物からなるようにした。リサイクルには2重量%のオレフィンが含まれていた。時間内の転化率は図2の白抜き丸(リサイクル)で示す。

【0059】

図2は、液体流出物の一部を反応器にリサイクルすると、全転換率(反応器への合わせた全供給物の転換率)が高くなることを示している。所望のC3及びC4オレフィンに対する選択性は、実施例5及び6を比較した場合、いずれの有意な方式においても影響されなかった。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

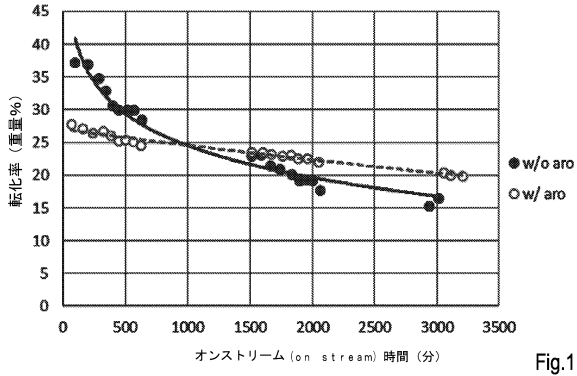


Fig.1

【図 2】

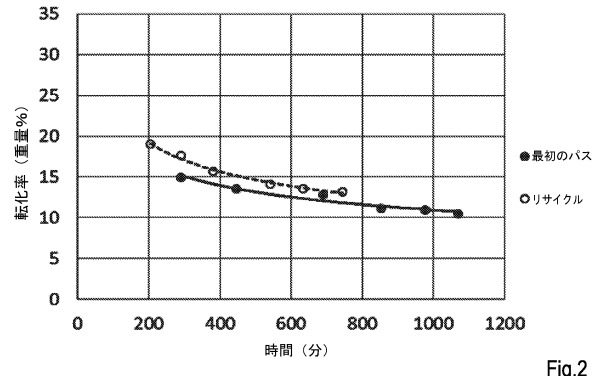


Fig.2

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 米国特許第05292976 (US, A)  
米国特許第05773676 (US, A)  
特表2011-523584 (JP, A)  
中国特許出願公開第105441113 (CN, A)  
特開平04-227790 (JP, A)  
特表2019-512574 (JP, A)  
特表2003-504500 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C10G 1/00 - 99/00  
C07C 45/06、11/06  
B01J 29/40