



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471180 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201080033719.5 (51) Int. Cl.
C07C 1/24(2006.01)
(22) 申请日 2010.07.29 B01J 29/035(2006.01)
(30) 优先权数据 C07C 11/06(2006.01)
2009-177551 2009.07.30 JP C07B 61/00(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012.01.17
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/062855 2010.07.29
(87) PCT申请的公布数据
W02011/013780 JA 2011.02.03
(71) 申请人 三菱化学株式会社
地址 日本国东京都
申请人 日挥株式会社
(72) 发明人 山口正志 吉川由美子 岩出慎二
濑户山亨 冲田充司 本田一规
稻木千津 草弼悠辅
(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210
代理人 徐申民 刘香兰

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

丙烯的制造方法及丙烯制造用催化剂

(57) 摘要

提供一种在碳原子数在 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与催化剂接触制造丙烯时,可维持长期稳定活性的丙烯制造用催化剂,以及使用该丙烯制造用催化剂制造丙烯的方法。

1. 一种丙烯的制造方法,其特征在于,含有在碳原子数为 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与催化剂接触来制造丙烯的工序作为反应工序,

所述催化剂是一种含有质子型硅质岩和铵型硅质岩中的至少一个作为第一成分,

含有碱土类金属化合物作为第二成分,以及

含有包括铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物作为第三成分的复合体,

所述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,

相对于所述第一成分,所述第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,

相对于所述第一成分,所述第三成分的含有率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯的制造方法,其中所述第一成分为 MFI 结构的硅质岩。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯的制造方法,其中所述第二成分为钙化合物。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的丙烯的制造方法,其中所述含氧化合物为甲醇和二甲醚中的至少一个。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 任意一项所述的丙烯的制造方法,其中,含有在所述反应工序之前,使所述催化剂与水蒸气氛围接触的工序。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 任意一项所述的丙烯的制造方法,其特征在于,含有通过使所述反应工序中使用了的粘附有焦炭的所述催化剂与含氧气体接触而除去该焦炭,以再生催化剂的工序,将再生后的催化剂供于所述反应工序。

7. 根据权利要求 6 所述的丙烯的制造方法,其特征在于,含有在将所述再生后的催化剂供于所述反应工序之前,使该再生后的催化剂与水蒸气氛围接触的工序。

8. 一种丙烯制造用催化剂,其特征在于,是一种在碳原子数为 4 以上的烯烃的存在下,与含氧化合物接触来制造丙烯的丙烯制造用催化剂,

所述催化剂是一种含有质子型硅质岩和铵型硅质岩中的至少一个作为第一成分,含有碱土类金属化合物作为第二成分,以及含有包含铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物作为第三成分的复合体,

所述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,

相对于所述第一成分,所述第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,

相对于所述第一成分,所述第三成分的含有率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

9. 根据权利要求 8 所述的丙烯制造用催化剂,其中所述第一成分为 MFI 结构的硅质岩。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的丙烯制造用催化剂,其中所述第二成分为钙化合物。

丙烯的制造方法及丙烯制造用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及在碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,由含氧化合物制造丙烯的方法,以及其所使用的催化剂。

背景技术

[0002] 作为制造丙烯的方法,历来一般有实施石脑油的蒸汽裂化或减压轻油的流动接触分解,近年来,以甲醇和二甲醚中的至少一个为原料的 MTO (Methanol to Olefin) 工序也受到了注目。

[0003] 此外,作为 MTO 工序的一个形态,已知有通过将生成的丙烯之外的烯烃再循环于反应器,来选择性制造丙烯的 MTP (Methanol to Propylene) 工序 (例如专利文献 1)。MTP 工序中通常使用沸石 (MFI 型等) 作为催化剂。

[0004] 在 MTO 工序中,随着反应的进行,沸石催化剂会失去活性而导致反应效率下降。该沸石催化剂会失去活性的主要原因可列举,随着反应的进行,在沸石催化剂上析出碳质 (焦炭),或者通过与由反应生成的水蒸气进行接触而导致沸石晶格内的铝发生脱离 (脱铝)。

[0005] 因此,历来都有研究各种方法来降低这样的催化剂失活。在专利文献 2 中,记载有使用将 Si/Al 摩尔比 10 以上、300 以下的沸石与碱土类金属化合物混合而制造的催化剂,当沸石的 Si/Al 摩尔比超过 300 时,沸石的有效酸位减少,催化剂活性降低。

[0006] 此外,专利文献 3 中,记载了一种在碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,由含有甲醇和 / 或二甲醚的反应器入口供给混合物 (原料混合物) 来制造丙烯时,抑制芳香族化合物的生成,可高选择率获得丙烯的催化剂。

[0007] 专利文献 1 :日本国专利特表 2003-535069 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本国专利特开 2008-080301 号公报

[0009] 专利文献 3 :日本国专利特开 2007-297363 号公报

发明内容

[0010] 但是,在专利文献 2 中的催化剂性能试验中,使用二甲醚和氮的混合气体作为原料,没有针对实际制造所使用的反应器入口供给气体 (原料),即含有不直接干预反应的各种成分的反应器入口供给气体 (原料) 进行研究,具体地,是没有对假定将反应中生成的丙烯之外的烯烃作为反应器入口供给气体 (原料) 供给时的反应器入口供给气体 (原料) 组成的催化剂性能进行研究。

[0011] 而另一方面,在丙烯的制造中,以选择性制造丙烯为目的,构建将反应生成气体中包含的丙烯之外的烯烃的至少一部分再循环于反应器中的 MTP 工序在制造效率上来说,是有利的。

[0012] 因此,在使用了再循环原料之外,还强烈需要一种维持催化剂性能的技术,即需要一种即使是在碳原子数 4 以上的烯烃所存在的反应体系内,也能维持高的催化剂性能的丙

烯制造用催化剂。

[0013] 但是,根据本发明人的研究,已判明专利文献 2 中公开的催化剂,在碳原子数 4 以上的烯烃存在的反应体系内,存在催化剂性能下降的问题。

[0014] 进一步,在专利文献 3 中,公开了作为有效催化剂活性成分的沸石,但根据本发明人的研究,可知在将专利文献 3 的催化剂活性成分沸石实际作为催化剂使用时,尽管具有高选择率,但降低了催化剂性能。

[0015] 因此,在考虑到实际应用于制造时的情况,为了减轻催化剂层的压力损失,需要使用成形的催化剂,而成形催化剂则需要是一种更具有耐久性的催化剂。

[0016] 鉴于上述课题,本发明的目的在于,提供一种在碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与催化剂接触制造丙烯时,可长期维持稳定活性的丙烯制造用催化剂,以及使用该丙烯制造用催化剂制造丙烯的方法。

[0017] 本发明人为了解决上述课题,经过潜心研究发现,在反应体系中存在碳原子数 4 以上的烯烃的情况,与不存在碳原子数 4 以上的烯烃的情况下,最合适的催化剂组成是不同的。

[0018] 进一步,发现在存在碳原子数 4 以上的烯烃的情况下,极少的 Al 量、Si/Al 摩尔比大于 300 的硅质岩显示出充分的催化剂活性,此外,在碳原子数 4 以上的烯烃共存条件下,这样的 Al 量极少的硅质岩作为催化剂使用时,可明显抑制由焦炭析出导致的催化剂失活。

[0019] 此外,又发现,将这样的硅质岩与碱土类金属化合物共同成形为复合体时,相比于仅使用硅化合物的情况,该硅化合物是指作为胶粘剂历来通常使用的不含铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的硅的氧化物、氢氧化物或硅酸盐等,通过作成使之含有铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的复合体,可成为更能长期稳定地使用的催化剂,最终完成发明。

[0020] 即,本发明的第 1 要旨在于,是一种丙烯的制造方法,其特征在于,含有在碳原子数为 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与催化剂接触来制造丙烯的工序作为反应工序,所述催化剂是一种含有质子型硅质岩和铵型硅质岩中的至少一个(以下称为第一成分)、碱土类金属化合物(以下称为第二成分),以及铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物(以下称为第三成分)的复合体,

[0021] 所述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,

[0022] 相对于所述第一成分,所述第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,相对于所述第一成分,所述第三成分的含有率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

[0023] 本发明的第 2 要旨在于,是一种在上述方法中,所述第一成分为 MFI 结构的硅质岩的丙烯制造方法。

[0024] 本发明的第 3 要旨在于,是一种在上述方法中,所述第二成分为钙化合物的丙烯制造方法。

[0025] 本发明的第 4 要旨在于,是一种在上述方法中,所述含氧化合物为甲醇和二甲醚中的至少一个的丙烯制造方法。

[0026] 本发明的第 5 要旨在于,是一种在上述方法中,含有在所述反应工序之前,使所述催化剂与水蒸气氛围接触的工序的丙烯制造方法。

[0027] 本发明的第 6 要旨在于,是一种在上述方法中,其特征在于,含有通过使所述反应

工序中使用了的粘附焦炭的所述催化剂与含氧气体接触而除去该焦炭,以再生催化剂的工序,将再生后的催化剂供于所述反应工序的丙烯制造方法。

[0028] 本发明的第 7 要旨在于,是一种在上述方法中,其特征在于,含有在将所述再生后的催化剂供于所述反应工序之前,使该再生后的催化剂与水蒸气氛围接触的工序的丙烯制造方法。

[0029] 本发明的第 8 要旨在于,是一种丙烯制造用催化剂,其特征在于,是一种在碳原子数为 4 以上的烯烃的存在下,与含氧化合物接触来制造丙烯的丙烯制造用催化剂,所述催化剂是一种含有质子型硅质岩和铵型硅质岩中的至少一个(以下称为第一成分),碱土类金属化合物(以下称为第二成分),以及铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物(以下称为第三成分)的复合体,所述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,相对于所述第一成分,所述第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,相对于所述第一成分,所述第三成分的含有率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

[0030] 本发明的第 9 要旨在于,是一种在上述催化剂中,所述第一成分为 MFI 结构的硅质岩的丙烯制造用催化剂。

[0031] 本发明的第 10 要旨在于,是一种在上述催化剂中,所述第二成分为钙化合物的丙烯制造用催化剂。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明的丙烯制造用催化剂,在碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与催化剂接触制造丙烯时,可抑制催化剂的失活,长期地、稳定且有效地制造丙烯。

[0034] 此外,根据本发明的丙烯制造用催化剂,在 MTO 工序中,特别地,通过将生成的丙烯以外的烯烃再循环于反应器,可有效地构建选择性制造丙烯的 MTP 工序,在工业上相当有利。

具体实施方式

[0035] 以下将具体说明实施本发明的代表性方式,但只要不超过本发明的要旨,并不被下述实施方式所限定。

[0036] [丙烯制造用催化剂]

[0037] 首先,对本发明的丙烯制造用催化剂进行说明。

[0038] 本发明的丙烯制造用催化剂,其特征在于,是一种含有质子型硅质岩和铵型硅质岩中的至少一个(第一成分),碱土类金属化合物(第二成分),以及铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物(第三成分)的复合体,所述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,相对于所述第一成分,所述第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,相对于所述第一成分,所述第三成分的含有率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

[0039] 另,此处的“复合体”是指含有上述第一成分、第二成分和第三成分的混合物固体。

[0040] 以下分别对构成本发明催化剂的成分进行详述。

[0041] <第一成分>

[0042] 在本发明中,催化剂的第一成分为质子型硅质岩和铵型硅质岩(以下有时也将这些仅总称为“硅质岩”)的任意一个,或它们的混合物。

[0043] 另,硅质岩是指通常完全不含 Al 或者 Al 含量极少的沸石,但本发明涉及的第一成

分,如上所示,是由于 Si/Al 摩尔比大于 300, Al 含量极少,而定义为“硅质岩”。

[0044] 上述第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300,更优选 350 以上。此外,通常优选 1000 以下,更优选 800 以下。

[0045] Si/Al 摩尔比不足上述下限的话,会促进焦炭的析出,缩短催化剂寿命。此外,通过使 Si/Al 摩尔比在上述上限以下,可防止作为反应活性点的硅质岩的有效酸位减少,获得充分的催化剂活性。进而可以防止反应所需要的催化剂的量增大。

[0046] 调整第一成分的 Si/Al 摩尔比的方法无特别限定,有调整催化剂制造时的原料装入比率的方法和制造后的沸石通过高温水蒸气脱铝处理的方法等,通常由催化剂制造时的原料装入比率来进行调整。

[0047] 如此,在本发明中,相比于专利文献 2 中使用的催化剂, Si/Al 摩尔比大的硅质岩可有效地防止催化剂的失活,其理由如下。

[0048] 即,如专利文献 2 所述,例如,在作为反应原料的含氧化合物,仅供给甲醇和二甲醚中的至少一个的情况下,由于甲醇和二甲醚中的至少一个的转化慢,故 Si/Al 摩尔比大于 300 的沸石不能得到充分的活性。

[0049] 但是,本发明人发现在碳原子数 4 以上的烯烃共存的情况下,由该烯烃可促进含氧化合物的转化,进而明显地提高转化。因此,即使是 Al 含量极少的硅质岩也可获得充分的反应活性,而另一方面,由于 Al 含量少,抑制了焦炭的析出,故进而抑制催化剂的失活。

[0050] 本发明中的硅质岩的结构没有特别的限定,但可使用,例如 International Zeolite Association (IZA) 规定的代码所表示的 AEI、AET、AEL、AFI、AFO、AFS、AST、ATN、BEA、CAN、CHA、DDR、EMT、ERI、EUO、FAU、FER、LEV、LTL、MAZ、MEL、MFI、MOR、MTT、MTW、MWW、OFF、PAU、RHO、STT 以及 TON 等。

[0051] 其中,优选 MFI、MEL、MOR 及 MWW,更优选 MFI。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0052] 本发明中的硅质岩的微小孔径没有特别的限定,通常优选 0.3nm 以上,更优选 0.9nm 以下。另,此处所述的微小孔径是表示由国际沸石协会 (IZA) 规定的晶体学通道直径 (Crystallographic free diameter of the channels)。微孔 (通道) 的形状为滚圆形时,指的是其直径,微孔的形状为椭圆形时,指的是短径。

[0053] 此外,本发明中的硅质岩的平均粒径没有特别的限定,通常优选 0.001 μm 以上,更优选 0.005 μm 以上。此外,通常优选 20 μm 以下,更优选 10 μm 以下。

[0054] 通过使硅质岩的平均粒径在上述上限以下,在防止显示催化剂活性的表面积下降的同时,还可以防止活性下降。此外,通过使其在上述下限以上,可使其操作性优异。

[0055] 本发明中的硅质岩的平均粒径可通过激光衍射测定求得。但是,由于激光衍射法不能测定 0.1 μm 以下的粒径,故通过激光衍射法测定的结果在 0.1 μm 以下时,将由扫描型电子显微镜 (SEM) 分析求得的值作为平均粒径。

[0056] 本发明中的硅质岩的制作方法无特别限定,可通过例如石油学会志 24(5),275 ~ 280(1981) 所记载的方法等公知的方法来制作。一般地,可通过以下的水热合成来进行制作。

[0057] 即,通常,混合硅原子 (Si) 源、铝原子 (Al) 源、水和根据必要添加的碱和结构导向剂 (样板) 中的至少一方后,于高温高压下使之反应,进行水热合成,在添加样板的情况下,

除去样板得到硅质岩。

[0058] 上述硅原子源具体地可列举,例如硅酸钠、胶态硅石、气相二氧化硅以及二氧化硅液胶等。

[0059] 上述铝原子源具体地可列举,例如氢氧化铝、铝酸钠、氧化铝液胶、拟薄水铝石、三异丙醇铝以及三乙醇铝等铝醇盐等。

[0060] 上述碱具体地可列举,例如氢氧化钠、铝酸钠、硅酸钠和氢氧化钾等。

[0061] 上述结构导向剂可列举,例如季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺和多胺等。也可混合使用。

[0062] 将上述的硅原子源、铝原子源、水、根据必要混合的碱和结构导向剂的至少一方混合,调成水性凝胶。混合顺序无特别限定,但通常首先混合硅原子源、铝原子源,再于其中混合碱和结构导向剂的至少一方。

[0063] (水热合成)

[0064] 硅质岩的水热合成进行如下:将水性凝胶装入高压釜中,在自我产生的压力下,或者在不阻碍结晶化的气体的加压下,于搅拌或静置的状态下,保持规定的温度。

[0065] 水热合成的条件通常优选 100 ~ 300°C,基于合成的难易度更优选 120 ~ 250°C,特别优选 140 ~ 200°C。反应时间通常优选 1 小时 ~ 30 天,基于合成的难易度更优选 2 小时 ~ 15 天,特别优选 4 小时 ~ 2 天。

[0066] 水热合成后,通过分离生成物、水洗、干燥、烧成等方法得到本发明涉及的硅质岩,其含有的有机物的一部分或者全部通过使用空气等烧成而除去。

[0067] 水热合成后的硅质岩可通过离子交换、脱铝处理、浸渗以及载体等修饰改变组成。

[0068] 本发明所使用的硅质岩只要是供于反应时具有上述组成即可,可通过任何方法进行制作。

[0069] <第二成分>

[0070] 本发明涉及的催化剂的第二成分为碱土类金属化合物。通过添加这样的第二成分,可获得抑制焦炭析出和抑制作为上述第一成分的硅质岩脱铝的效果,进而防止催化剂失活。

[0071] 对于第二成分抑制催化剂劣化的原理尚不清楚,但可推测为硅质岩的酸位和碱土类金属化合物相互作用,将硅质岩的酸强度控制在适当范围内所致。

[0072] 第二成分的碱土类金属化合物无特别限定,可使用例如碱土类金属的碳酸盐、氢氧化物、氧化物、醋酸盐、硝酸盐、铝酸盐和原硅酸盐等。其中优选碱土类金属的碳酸盐和醋酸盐。

[0073] 碱土类金属的种类无特别限定,可使用例如钙、镁和锶。其中优选钙化合物因低价而优选。

[0074] 即,第二成分优选碳酸钙和醋酸钙。这些第二成分可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0075] 本发明的催化剂中,相对于第一成分,第二成分的含有率换算成碱土类金属为 0.1 质量%以上,优选 0.3 质量%以上,更优选 1.0 质量%以上,进一步优选 2.0 质量%以上。此外,通常优选 20 质量%以下,优选 10 质量%以下。

[0076] 通过使第二成分的含有率在上述下限以上,可令防止焦炭析出的同时,抑制作为第一成分的硅质岩脱铝的效果变得充分,进而优选。另一方面,通过使第二成分的含有率在

上述上限以下,可抑制副反应的进行。

[0077] 此外,本发明中的碱土类金属化合物的平均粒径没有特别的限定,通常优选 0.001 μm 以上,特别优选 0.005 μm 以上,通常优选 20 μm 以下,特别优选 10 μm 以下。

[0078] 通过使平均粒径在上述上限以下,可使沸石晶体中的反应物容易扩散,获得抑制碳析出的效果或抑制脱铝的效果。此外,通过使其在上述下限以上,可获得容易的操作性。

[0079] 碱土类金属化合物的平均粒径可通过激光衍射测定或扫描型电子显微镜 (SEM) 分析求得。

[0080] < 第三成分 >

[0081] 本发明涉及催化剂的第三成分是含有铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的非沸石化合物,即沸石之外的化合物。

[0082] 此处,铝的氧化物以及氢氧化物的至少 1 个可列举,例如、 γ -氧化铝、水铝矿、氢氧化铝以及氧化铝液胶等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0083] 第三成分只要是含有上述的铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个即可,也可含有铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个之外的成分。

[0084] 第三成分所含有的铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个之外的成分可列举,例如硅的氧化物和硅的氢氧化物,以及高岭土和膨润土等粘土。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0085] 本发明中的催化剂的第三成分的主要作用在于,为了维持催化剂的强度,作为胶粘剂使第一成分的硅质岩之间相互结合。但是,不是仅具有作为胶粘剂的功能即可,第三成分也存在影响催化剂寿命的情况。

[0086] 例如,仅使用硅的氧化物和氢氧化物中的至少一个作为第三成分时,虽然可维持催化剂的强度,但相比于使用铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的情况,缩短了催化剂的长期寿命(重复再生催化剂进行反应时的累计反应时间),因而不优选。

[0087] 该原理虽尚不清楚,但可考虑有可能是在使用铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个时,铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个所包含的铝再导入硅质岩发生脱铝处等。

[0088] 本发明的催化剂中,相对于第一成分,第三成分的含有率为 5 质量%以上,200 质量%以下,优选 10 质量%以上,更优选 15 质量%以上,特别优选 25 质量%以上。此外,优选 100 质量%以下,更优选 50 质量%以下。

[0089] 通过使相对于第一成分,第三成分的含有率在上述下限以上,可使获得的催化剂的强度变得充分,进而防止使用时发生一部分粉化等的问题。另一方面,通过使相对于第一成分,第三成分的含有率在上述上限以下,可防止由显示反应活性的第一成分的比例相对减少所引起的每质量催化剂的活性下降。

[0090] 另,如上所述,本发明中的催化剂的第三成分可仅由铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个组成,也可由铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个与铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个之外的成分组成,但优选将第三成分相对于第一成分的比例设为上述范围之内之后,再调整第三成分中的铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的含量。据此,可更进一步地获得通过使用含有铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的第三成分带来的本发明的效果。

[0091] 第三成分中的铝的氧化物和氢氧化物中的至少一个的含量换算成第三成分中的 Al 的含有率,相对于第一成分,优选调整在 1 质量%以上,更优选调整在 5 质量%以上。此

外,优选调整在 100 质量%以下,更优选调整在 50 质量%以下。

[0092] <其他成分>

[0093] 此外,本发明的催化剂根据需要,也可包含上述第一成分~第三成分之外的成分。作为其他成分,可列举不同于上述第三成分的具有作为胶粘剂功能的化合物,例如具有提高催化剂制造时的生产率功能的化合物。

[0094] 其他成分具体地可列举,例如石墨、纤维素类和其他添加剂等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0095] <碱金属>

[0096] 本发明的催化剂之中,由于使用含有碱金属的原料来制造催化剂,故存在含有碱金属的情况。本发明的催化剂中包含的碱金属化合物的量换算成碱金属优选为 0.1 质量%以下,更优选 0.06 质量%以下,进一步优选 0.03 质量%以下。

[0097] 通过使碱金属化合物的量在上述上限以下,由其与硅质岩的酸位的相互作用可以抑制催化剂活性的下降。

[0098] <形状>

[0099] 本发明的催化剂的形状无特别限定,可使用例如颗粒型、圆柱状、环状、截面三叶型、截面四叶型、车轮型的型材,以及成形为球状的催化剂。

[0100] <大小>

[0101] 本发明的催化剂的大小也没有特别的限定,通常优选厚度在 0.1mm 以上 2mm 以下。另,此处所述的厚度是指,从成形后的催化剂内部的任意点到催化剂外表面的最短距离当中,其最大值的 2 倍。

[0102] 通过使催化剂的厚度在 0.1mm 以上,可防止由于供于反应时的催化剂层的压力损失变大而引起的丙烯产率的降低。另一方面,通过使催化剂的厚度在 2mm 以下,可防止由于反应原料没有进入到催化剂内部而引起的每质量催化剂的丙烯产量的降低。

[0103] <催化剂的制作方法>

[0104] 以下对本发明的催化剂的制作方法进行说明。首先,通过研钵、擂溃机和捏合机等,混合上述第一成分、第二成分以及第三成分与极性溶剂,或根据需要添加的上述其他成分进行混合、混炼,配制(混合·混炼工序)含有第一成分、第二成分、第三成分以及极性溶剂的混合物。

[0105] 在该混合·混炼工序中,调整各成分的混合比例,使得相对于获得的催化剂的第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 0.3 质量%以上,使得第三成分相对于第一成分的含率为 5 质量%以上、200 质量%以下。

[0106] 极性溶剂的添加量无特别限制,通常相对于第一成分、第二成分和第三成分的总质量,优选在 10 质量%以上,150 质量%以下。

[0107] 极性溶剂使用水最适当,但也可使用例如甲醇、乙醇以及丙醇等醇类或二乙醚、四氢呋喃等醚类,其他的酯类、腈类、酰胺类及亚砷类等。此外,也可将它们以混合状态使用。

[0108] 此外,除了极性溶剂,还可以添加,例如后段的干燥·烧成工序中除去的醋酸等有机酸、氨等胺化合物以及石墨和纤维素类等添加物。

[0109] 接着,在混合·混炼工序中获得的混合物,可以通过使用挤压机的挤压成形和经球形整粒机(マルメライザー)的球状体成形等进行成形,获得成形体(成形工序)。

[0110] 接着,将由成形工序获得的成形体通过干燥机干燥后,再由隔焰炉和隧道炉等烧成炉进行烧成(干燥·烧成工序),由此得到本发明的催化剂。

[0111] 在此干燥·烧成工序中,成形体的干燥条件优选干燥温度在 80℃ 以上,150℃ 以下。此外,干燥时间优选 0.5 小时以上,例如优选的干燥时间为 5 ~ 24 小时。

[0112] 通过使干燥温度或干燥时间在上述下限以上,可防止极性溶剂残留在成形体内部,进而防止在烧成工序中,成为硅质岩的结构受到破坏的原因。此外,通过使之在上述上限以下,可使硅质岩以极性溶剂存在于成形体内部的状态暴露于高温下,进而防止干燥时成为硅质岩结构破坏的原因。

[0113] 此外,在该干燥·烧成工序中,干燥后的成形体的烧成条件优选烧成温度为 350℃ 以上、750℃ 以下。此外,烧成时间优选 1 小时以上,例如优选烧成 2 ~ 24 小时。

[0114] 通过使烧成温度或烧成时间在上述下限以上,可获得充分的催化剂强度。此外,通过使其在上述上限以下,可防止硅质岩的结构受到破坏。

[0115] [丙烯的制造方法]

[0116] 以下对使用如上所述的本发明的丙烯制造用催化剂来制造本发明的丙烯的方法进行说明。

[0117] 本发明的丙烯的制造方法是在碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,使含氧化合物与上述丙烯制造用催化剂接触制造丙烯的方法。

[0118] <反应原料>

[0119] 作为反应原料的含氧化合物可列举,例如醇类、醚类、酮类和羧酸类等 1 种或者两种以上。其中优选醇类和醚类,更优选碳原子数 1 ~ 3 的醇以及碳原子数 2 ~ 6 的醚中的至少 1 个,特别优选甲醇以及二甲醚中的至少 1 个。

[0120] 以下列举一例本发明的丙烯制造方法的实施方式进行说明,该例使用甲醇和二甲醚的至少 1 个作为含氧化合物,但本发明涉及的含氧化合物并不限定于甲醇和二甲醚中的至少 1 个。

[0121] 作为反应原料所使用的甲醇和二甲醚中的至少 1 个的制造来源无特别限定。可列举例如,煤和天然气、由来源于制铁业中的副产物的氢 /CO 的混合气体的氢化反应获得的化合物、由植物获得的化合物以及由再循环塑料或都市废弃物等有机物质获得的化合物等。这时,可直接使用因各种制造方法引起的甲醇和二甲醚之外的化合物任意混合的状态的物质,也可以使用纯化后的物质。

[0122] 在本发明中,使含氧化合物接触催化剂时共存的碳原子数 4 以上的烯烃优选主要是碳原子数 4 以上 10 以下的烯烃,更优选碳原子数 4 或 5 的烯烃。这些可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。直链的烯烃、支链的烯烃的任一均可,也可为它们的混合物。

[0123] 碳原子数 4 以上的烯烃通常作为本发明的丙烯制造中的副产物而获得,故通过使在反应工序的后段分离工序中,从反应生成物中分离目标丙烯后残留的碳原子数 4 以上的烯烃循环于反应工序,可以使之与含氧化合物共存。

[0124] 此外,作为这样的副产物的碳原子数 4 以上的烯烃之外,也可供给新的碳原子数 4 以上的烯烃作为反应原料。作为反应原料的碳原子数 4 以上的烯烃没有特别的限定。

[0125] 例如可任意使用由石油供给原料通过催化裂化或蒸汽分解法等制造的物质(C4 残液 -1 和 C4 残液 -2 等)、将由煤的气化获得的氢 /CO 混合气体作为原料进行

FT(Fischer-Tropsch) 合成获得的物质、由含有乙烯的二聚化反应的低聚化反应获得的物质、由碳原子数 4 以上的链烷烃的脱氢法或氧化脱氢法获得的物质、由 MTO 反应获得的物质、由醇的脱水反应获得的物质以及由碳原子数 4 以上的二烯化合物的氢化反应获得的物质等由各种公知的方法获得的碳原子数 4 以上、特别是碳原子数 4 ~ 10 的烯烃。

[0126] 可直接使用因各种制造方法引起的碳原子数 4 以上的烯烃之外的化合物任意混合的状态的物质,也可以使用纯化后的烯烃。

[0127] < 催化剂的水蒸气处理 >

[0128] 通过上述干燥·烧成工序获得的催化剂,直接使之与含氧化合物接触可获得高的丙烯产率,同时由于焦炭的析出少,可长期稳定地使用。然而,在将该催化剂在水蒸气氛围下进行前处理(水蒸气处理工序)后,再供于反应的情况下,可进一步抑制焦炭的析出,使得长期稳定地使用成为可能,故优选。

[0129] 其原理虽尚不清楚,但可推定是由于通过水蒸气处理,由来自于作为第三成分添加的铝的氧化物和氢氧化物中的至少 1 个的酸位减少,或它们酸位的酸强度降低,进而抑制了以该酸位为起点的焦炭的析出。

[0130] 水蒸气处理工序中的水蒸气的分压无特别限定,通常优选 0.01MPa(绝对压力、下同)以上,更优选 0.03MPa 以上。此外,通常优选 0.50MPa 以下,更优选 0.30MPa 以下。

[0131] 通过使水蒸气处理时的水蒸气分压在上述下限以上,可获得充分的焦炭析出抑制效果。另一方面,通过使水蒸气分压在上述上限以下,可防止硅质岩发生脱铝。

[0132] 在水蒸气处理工序中,可以仅使用水蒸气,也可将水蒸气用空气和惰性气体(氮、碳酸气体等)的至少 1 个进行稀释。此外,也可使水蒸气接触生成的反应氛围。

[0133] 水蒸气处理工序中的温度无特别限制,通常优选 300℃ 以上,更优选 350℃ 以上,特别优选 400℃ 以上。此外,通常优选 700℃ 以下,更优选 650℃ 以下,特别优选 600℃ 以下。

[0134] 通过使水蒸气处理工序时的温度在上述下限以上,可获得充分的焦炭析出抑制效果。另一方面,通过使其温度在上述上限以下,可防止硅质岩的脱铝。

[0135] 水蒸气处理工序中的处理时间无特别限制,通常优选 1 小时以上,更优选 5 小时以上。此外,通常优选 100 小时以下,更优选 50 小时以下。

[0136] < 反应操作·条件 >

[0137] 以下对使用上述的催化剂和反应原料的本发明的丙烯制造反应的操作·条件进行说明。

[0138] (反应器)

[0139] 在本发明中,由含氧化合物生成丙烯的生成反应为气相反应。该气相反应器的形态无特别限定,可列举,例如连续式固定床反应器、移动床反应器和流动床反应器。其中,优选固定床反应器和移动床反应器,特别优选固定床反应器。

[0140] 在使用移动床反应器或流动床反应器的情况下,需要复杂的反应器设计的同时,催化剂的形状或强度也有限制,与此相比,在适用固定床反应器时,具有反应器设计和催化剂设计相对容易的特征。

[0141] 另,在催化剂寿命极短的情况下,实施短时间的反应后,需要对催化剂进行再生,故需要能一边移动催化剂一边连续再生的移动床反应器或流动床反应器,但本发明的催化剂,其焦炭析出少,催化剂寿命长,可长期稳定地进行反应,因此应用固定床反应器较理想。

[0142] 作为固定床反应器的形态,可列举,例如多管式反应器和绝热型反应器。

[0143] 另外,在反应器填充上述催化剂时,为了将催化剂层的温度分布控制在小范围内,可将石英砂、氧化铝和二氧化硅等对反应惰性的粒状物与催化剂混合进行填充。这时,石英砂等对反应惰性的粒状物的使用量没有特别限定。另外,该粒状物从与催化剂的均一混合性的面,优选与催化剂同等程度的粒径。

[0144] (温度·压力)

[0145] 本发明的丙烯制造方法可以在一个宽范围的温度·压力条件下进行。

[0146] 反应温度通常为 400℃ 以上,优选 450℃ 以上,更优选 500℃ 以上。此外,通常为 700℃ 以下,优选 600℃ 以下,更优选 580℃ 以下。此处所述的反应温度是指反应器内的催化剂层出口的反应生成气体的温度。

[0147] 通过使反应温度在上述下限以上,可获得充分的催化剂活性。此外,通过使反应温度在上述上限以下,可防止焦炭的析出速度变大,进而抑制硅质岩的脱铝。

[0148] 反应压力没有特别限制,但通常优选 1MPa(绝对压力,下同)以下,更优选 0.5MPa 以下,特别优选 0.3MPa。此外,通常优选 1kPa 以上,更优选 50kPa 以上,特别优选 100kPa 以上。此处所述的反应压力是指催化剂层入口的压力与出口的压力相加除 2 的平均值。

[0149] 通过使反应压力在上述上限以下,可防止丙烯的产率下降,同时防止焦炭析出的速度变大。此外,通过使其在上述下限以上,可获得充分的催化剂活性。

[0150] (原料供给比及供给量)

[0151] 供给于反应器的碳原子数 4 以上的烯烃的量无特别限定,相对于供给于反应器的甲醇摩尔数和二甲醚摩尔数 2 倍的总计,以摩尔比计通常优选 0.1 以上,更优选 0.2 以上。此外,通常优选 10 以下,更优选 5 以下。通过使该供给摩尔比在上述下限以上、上限以下,可防止反应速度下降。

[0152] 此外,对于供给于反应器的全部供给成分中的碳原子数 4 以上的烯烃、甲醇与二甲醚的总计浓度(基质浓度)无特别限制,但通常优选 90 摩尔%以下,更优选 80 摩尔%以下。另,通常优选 20 摩尔%以上。

[0153] 通过使上述基质浓度在上述上限以下,可防止丙烯的产率下降,同时防止焦炭析出的速度变大。在基质浓度不足上述下限时,有时会出现催化剂活性不充分的情况。因此,为了得到这样的基质浓度,根据需要使用下面记载的稀释气体来稀释反应原料较理想。

[0154] 作为向反应器中供给原料的方法,可将含氧化合物与碳原子数 4 以上的烯烃混合供给,或者单独分别供给。当原料为液体时,可将在蒸发器中使之蒸发的气体流体作为原料使用。

[0155] 此外,当含氧化合物为甲醇时,可使蒸发的甲醇的至少一部分与固体酸催化剂接触,将变换成二甲醚和水的气体供给于反应器。

[0156] (稀释气体)

[0157] 作为稀释气体,优选对反应惰性或者反应性非常低的气体。该气体可列举,例如链烷烃类、水蒸气、氮、氦、氩、一氧化碳、二氧化碳和氢以及其 2 种以上的混合物等。其中,优选链烷烃类或水蒸气。

[0158] 作为上述稀释气体,可直接使用反应原料所包含的气体,也可分离本发明反应中的副产物后再循环利用。此外,也可另外制配稀释气体进行利用。

[0159] (空间速度)

[0160] 供给于反应器的气体重量空间速度(以下简称“WHSV”)无特别限制,但以烯烃换算 WHSV 计,通常优选 0.5Hr^{-1} 以上,更优选 1.0Hr^{-1} 以上。此外,通常优选 10Hr^{-1} 以下,更优选 5.0Hr^{-1} 以下。

[0161] 此处 WHSV 表示供应给每单位重量催化剂的甲醇、二甲醚以及碳原子数 4 以上的烯烃的总计流量(重量/时间),烯烃换算 WHSV 是以甲醇和二甲醚的脱水状态的重量为基准的值。

[0162] 即,在甲醇的情况下,考虑为 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 仅将 CH_2 作为重量来计算。具体地,将“甲醇的流量 $\times 14(\text{CH}_2$ 的分子量) / $32(\text{甲醇的分子量})$ ”作为烯烃基准的甲醇流量来使用。

[0163] 此外,对于二甲醚,同样考虑为 $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 将“二甲醚的流量 $\times 28(\text{C}_2\text{H}_4$ 的分子量) / $46(\text{二甲醚的分子量})$ ”作为烯烃基准的二甲醚流量来使用。

[0164] 该烯烃换算 WHSV 不足上述下限时,反应器每单位体积的生产率变低的同时,丙烯产率也有降低的倾向。烯烃换算 WHSV 超过上述上限时,丙烯产率降低的同时,催化剂寿命有变短的倾向。

[0165] (反应器出口气体)

[0166] 在本发明中,作为反应器出口气体,可获得含有目标物丙烯与副产物乙烯、丁烯和戊烯等丙烯之外的烯烃、链烷烃类、芳香族化合物以及水等的混合气体。该混合气体中的丙烯浓度通常优选为 5 ~ 80 质量%左右。

[0167] < 催化剂再生工序 >

[0168] 本发明的丙烯的制造方法,相比于现有的催化剂,其焦炭析出少、催化剂活性下降速度慢,在 1 年以上的连续运行的情况下,含有运行中除去焦炭而再生催化剂的工序(催化剂再生工序),故而优选。

[0169] 例如,选择固定床反应器的情况下,优选设置至少二个以上的反应器,在运行时分别交替地切换反应和催化剂再生。

[0170] 另一方面,选择移动床反应器或流动床反应器的情况下,优选在进行反应的同时将催化剂连续地移送到再生槽中,再将再生槽中再生的催化剂连续地送回反应器。

[0171] 以下列举一例催化剂再生工序的实施方式,对采用固定床反应器时的方法进行记载。

[0172] 用于再生催化剂使之与催化剂接触的气体没有特别的限定,可列举,例如氧、氢、含有水蒸气的气体以及它们的混合物等。其中,优选由含氧气体所进行的再生。即,优选将含氧气体供给于进行催化剂再生的固定床反应器来进行催化剂的再生。

[0173] 在由含氧气体再生催化剂的工序中,固定床反应器的催化剂层入口的氧浓度通常优选 0.1 摩尔%以上,更优选 0.5 摩尔%以上。此外,通常优选 21 摩尔%以下,更优选 5 摩尔%以下,特别优选 2 摩尔%以下。

[0174] 因此,为了得到上述氧浓度,根据需要使用下面记载的稀释气体来稀释催化剂再生所使用的气体较为理想。

[0175] 作为稀释气体,优选对催化剂惰性的气体。该气体可列举,例如水蒸气、氮、氦、氩、一氧化碳、二氧化碳和氢以及其 2 种以上的混合物等。其中优选氮。

[0176] 催化剂的再生工序中的压力没有特别限制,但通常优选 1MPa(绝对压力,下同)以下,更优选 0.5MPa 以下。此外,通常优选 1kPa 以上,更优选 50kPa 以上,更优选 100kPa 以上。此处所述的压力是指固定床反应器的催化剂层入口的压力与出口的压力相加除 2 的平均值。

[0177] 催化剂再生工序中的温度无特别限制,通常优选 400℃ 以上,更优选 450℃ 以上,特别优选 500℃ 以上。此外,通常优选 700℃ 以下,更优选 600℃ 以下,特别优选 580℃ 以下。

[0178] 上述温度是指反应器内的催化剂层出口的催化剂再生气体的温度。通过使该温度在上述下限以上,可获得充分的焦炭的除去效果。此外,通过使该温度在上述上限以下,可抑制硅质岩的结构受到破坏。

[0179] 催化剂的再生工序中的处理时间无特别限制,通常为 1 小时以上,优选 5 小时以上,通常为 100 小时以下,优选 50 小时以下。

[0180] 再生工序中的催化剂每单位重量的再生气体的流量 ($\text{Nm}^3/\text{Hr} \cdot \text{kg}^{-1}$ 催化剂) 无特别限制,通常优选 0.5 ~ 50 $\text{Nm}^3/\text{hr} \cdot \text{kg}^{-1}$ 催化剂,更优选 1 ~ 15 $\text{Nm}^3/\text{hr} \cdot \text{kg}^{-1}$ 催化剂。

[0181] 在由含氧气体的催化剂再生工序中,作为反应器出口气体,可获得含有二氧化碳、一氧化碳、水和未反应的氧等的混合气体。这些气体可通过公知的方法全量废弃,但优选将其至少一部分作为再生气体进行循环再使用。据此,可以减少重新使用的气体的量。

[0182] 再生后的催化剂可再次用于碳原子数 4 以上的烯烃的存在下,使之与含有含氧化合物的原料进行接触来制造丙烯,此时,优选使再生后的催化剂在〈催化剂的水蒸气处理〉中记载的水蒸气处理的条件下,与水蒸气接触后再与原料接触。据此,可获得与〈催化剂的水蒸气处理〉所记载的效果相同的效果。可重复进行上述催化剂的再生,本发明的催化剂优选 3 次以上,更优选重复上述再生 10 次以上,依然能够维持活性。

[0183] 〈生成物的分离〉

[0184] 含有反应器出口气体的丙烯与副产物等的混合气体可导入公知的分离·精制设备,根据各自的成分进行回收、精制、循环和排出处理即可。

[0185] 优选丙烯之外的成分的一部分或全部经上述分离·精制后,与反应原料混合,或者通过供给于直接反应器进行循环。

[0186] 特别地,通过将含有碳原子数 4 以上的烯烃的流体循环于反应器,可促进原料含氧化合物的转化,使得可以在适合于本发明的催化剂使用的条件下进行反应,故优选。

[0187] 实施例

[0188] 以下列举实施例详述本发明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0189] [催化剂的制作]

[0190] 〈制作例 1〉

[0191] 依照石油学会志,24(5),275-280(1981) 记载的方法调制水性凝胶,在高压釜内进行水热合成。生成物通过加压过滤分离固体成分,充分水洗后,于 100℃ 下干燥 24 小时。干燥后的固体在空气流通下,用 550℃ 烧成 6 小时。

[0192] 将烧成后的物体悬浮于 1M 的硝酸铵水溶液中,于 80℃ 下搅拌 2 小时。然后室温下过滤分离固体成分,充分水洗后,再次悬浮于 1M 的硝酸铵水溶液中,于 80℃ 下搅拌 2 小时。之后,室温下过滤分离固体成分,充分水洗后,于 100℃ 下干燥 24 小时,获得铵型硅质岩粉末。

[0193] 经 XRD 确认该铵型硅质岩粉末为 MFI 结构。另,根据元素分析的结果,其 Si/Al 摩尔比为 450,平均粒径为 4 μm 。

[0194] 混合 100g 上述铵型硅质岩粉末、36g 水铝矿 (Al_2O_3 相当的含量 70 质量%)、5.0g 碳酸钙 (平均粒径 5 μm),再添加适量的离子交换水进行混炼,调制成混合物。将该混合物使用塑模径 1.8mm 的挤压机进行挤压成形,成形体于 120 $^\circ\text{C}$ 下干燥 5 小时后,再于 550 $^\circ\text{C}$ 下烧成 10 小时,获得直径 1.8mm、长度 5mm 的圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 A。

[0195] 催化剂 A 中,第一成分的铵型硅质岩的 Si/Al 摩尔比为 450。此外,相对于第一成分,第二成分的碳酸钙的含率换算成碱土类金属为 2.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的 Al_2O_3 的含率为 25 质量%。进一步,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.018 质量%。

[0196] <制作例 2>

[0197] 混合 100g 制作例 1 中的铵型硅质岩粉末、5.0g 碳酸钙与适量的甲基纤维素成形助剂后,再加入 20g 硅酸甲酯 (三菱化学 (株) 制、MS56S)。进一步加入适量的离子交换水进行混炼,调制成混合物。同制作例 1,对该混合物进行成形、干燥和烧成,获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 B。

[0198] 催化剂 B 不含作为第三成分的铝的氧化物和氢氧化物中的至少 1 个,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.014 质量%。

[0199] 催化剂 B 中,第一成分的 Si/Al 摩尔比为 450。此外,相对于第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 2.0 质量%,相对于第一成分,硅酸甲酯的含率为 20 质量%。硅酸甲酯如上所述,不含铝的氧化物和氢氧化物中的至少 1 个。

[0200] <制作例 3>

[0201] 变更制作例 1 中的水性凝胶的组成,除此之外,通过与制作例 1 相同的方法,获得 Si/Al 摩尔比为 360 且具有 MFI 结构的铵型硅质岩粉末。平均粒径是 1 μm 。

[0202] 在空气流通下,通过用 550 $^\circ\text{C}$ 将获得的铵型硅质岩烧成 6 小时,得到质子型硅质岩粉末。将该催化剂设为催化剂 C。催化剂 C 的换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.011 质量%。

[0203] 催化剂 C 中,相对于第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 0.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的含率为 0 质量%。

[0204] <制作例 4>

[0205] 使用制作例 3 获得的铵型硅质岩粉末,除此之外,采用与制作例 1 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 D。催化剂 D 的换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.026 质量%。

[0206] 催化剂 D 中,第一成分的 Si/Al 摩尔比为 360。此外,相对于第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 2.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的含率为 25 质量%。

[0207] <制作例 5>

[0208] 除了不添加碳酸钙之外,采用与制作例 4 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 E。该催化剂 E 的换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.025 质量%。

[0209] 催化剂 E 中,第一成分的 Si/Al 摩尔比为 360。此外,相对于第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 0.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的含率为 25 质量%。

[0210] <制作例 6>

[0211] 变更制作例 1 中的水性凝胶的组成,除此之外,通过与制作例 1 相同的方法,获得 Si/Al 摩尔比为 75 且具有 MFI 结构的铵型沸石粉末。平均粒径是 1 μm 。

[0212] 除了使用该铵型硅质岩粉末作为铵型沸石粉末之外,其他采用与制作例 1 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 F。催化剂 F 的换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.028 质量%。

[0213] 催化剂 F 中,第一成分的 Si/Al 摩尔比为 75。相对于第一成分,第二成分的含率换算成碱土类金属为 2.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的含率为 25 质量%。

[0214] <制作例 7>

[0215] 除了将碳酸钙的添加量改为 1.0g 之外,采用与制作例 4 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 G。催化剂 G 中,相对于第一成分,第二成分的碳酸钙的含率作为碱土类金属为 0.4 质量%,相对于第一成分,第三成分的 Al_2O_3 的含率为 25 质量%,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.026 质量%。

[0216] <制作例 8>

[0217] 除了将碳酸钙的添加量改为 10.0g 之外,采用与制作例 4 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 H。催化剂 H 中,相对于第一成分,第二成分的碳酸钙的含率作为碱土类金属为 4.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的 Al_2O_3 的含率为 25 质量%,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.026 质量%。

[0218] <制作例 9>

[0219] 除了将碳酸钙的添加量改为 15.0g 之外,采用与制作例 4 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 I。催化剂 I 中,相对于第一成分,第二成分的碳酸钙的含率作为碱土类金属为 6.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的 Al_2O_3 的含率为 25 质量%,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.026 质量%。

[0220] <制作例 10>

[0221] 除了使用平均粒径为 0.15 μm 的碳酸钙之外,采用与制作例 4 相同的方法获得圆柱状催化剂。将该催化剂设为催化剂 J。催化剂 J 中,相对于第一成分,第二成分的碳酸钙的含率作为碱土类金属为 2.0 质量%,相对于第一成分,第三成分的 Al_2O_3 的含率为 25 质量%,换算成碱金属的碱金属化合物的含量为 0.026 质量%。

[0222] [丙烯的制造]

[0223] 以下显示使用上述制作例获得的催化剂制造丙烯的实施例和比较例。

[0224] <比较例 1>

[0225] 将催化剂 F 置于温度 530 $^{\circ}\text{C}$ 、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。使用水蒸气处理过的催化剂 F 制造丙烯。

[0226] 将上述水蒸气处理过的催化剂 F 捣碎成 0.5 ~ 1.0mm 的粉末,取其 125mg 与 500mg 作为稀释剂的石英砂混合,将此混合物填充入内径 6mm 的固定床反应器中,使调制成甲醇浓度 45.4 摩尔%、1-丁烯浓度 27.3 摩尔%、正丁烷浓度 27.3 摩尔%的反应原料以烯烃换算 WHSV 为 2.15 Hr^{-1} 进行流通,于常压下,550 $^{\circ}\text{C}$ 进行反应。反应器出口气体的分析使用气相色谱分析仪。

[0227] 在反应初期,反应器出口气体中没有观测到甲醇,经过一定时间后,观测到甲醇。

此处,从反应开始时,在反应器出口气体中观测甲醇,将甲醇的转化率变为不足 99.0%时的经过时间定义为“催化剂寿命”。将此比较例 1 的催化剂寿命设为 100。

[0228] < 实施例 1>

[0229] 将催化剂 A 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0230] 使用水蒸气处理过的催化剂 A 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0231] 相对催化剂寿命是指,以比较例 1 中的催化剂寿命为 100 时的本实施例中的催化剂寿命的相对值。

[0232] < 实施例 2>

[0233] 将催化剂 D 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0234] 使用水蒸气处理过的催化剂 D 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0235] < 实施例 3>

[0236] 将催化剂 G 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0237] 使用水蒸气处理过的催化剂 G 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0238] < 实施例 4>

[0239] 将催化剂 H 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0240] 使用水蒸气处理过的催化剂 H 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0241] < 实施例 5>

[0242] 将催化剂 I 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0243] 使用水蒸气处理过的催化剂 I 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0244] < 实施例 6>

[0245] 将催化剂 J 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0246] 使用水蒸气处理过的催化剂 J 代替水蒸气处理过的催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0247] < 比较例 2>

[0248] 将催化剂 E 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa(均为绝对压力)的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0249] 使用水蒸气处理过的催化剂 E 代替催化剂 F,除此之外,在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造,研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0250] < 比较例 3>

[0251] 使用催化剂 C 代替催化剂 F, 除此之外, 在与比较例 1 相同的条件下进行丙烯的制造, 研究相对催化剂寿命。结果见表 1。

[0252]

	催化剂	第一成分 Si/Al 摩尔比	第二成分 含量 (质量%)	第三成分 含量 (质量%)	相对寿命
比较例 1	F (制作例 6)	75	2.0	25	100
实施例 1	A (制作例 1)	450	2.0	25	144
实施例 2	D (制作例 4)	360	2.0	25	125
实施例 3	G (制作例 7)	360	0.4	25	118
实施例 4	H (制作例 8)	360	4.0	25	133
实施例 5	I (制作例 9)	360	6.0	25	141
实施例 6	J (制作例 10)	360	2.0	25	147
比较例 2	E (制作例 5)	360	0.0	25	70
比较例 3	C (制作例 3)	360	0.0	0	77

[0253] 如表 1 所示, 可知通过使用第一成分的 Si/Al 摩尔比大于 300 的催化剂 A 和催化剂 D、G、H、I 及 J, 提高了催化剂寿命。

[0254] 此外, 可知相比于除去了第二成分的催化剂 E 和仅有第一成分的催化剂 C, 通过使用全部含有第一成分、第二成分和第三成分的催化剂 D, 提高了催化剂寿命。

[0255] < 实施例 7>

[0256] 使用催化剂 A 制造丙烯。将催化剂 A 捣碎成 0.5 ~ 0.6mm 的粉末, 取其 3.5g 与 3.5g 作为稀释剂的石英砂混合, 将此混合物填充入内径 12mm 的反应管中, 使调制成甲醇浓度 11.1 摩尔%、二甲醚浓度 22.2 摩尔%、异丁烯浓度 22.9 摩尔%、水蒸气浓度 22.2 摩尔%、氮浓度 21.6 摩尔% 的反应原料以烯烃换算 WHSV 为 6.0Hr⁻¹ 进行流通, 于 0.23MPa (绝对压力) 下, 540℃ 进行反应。反应器出口气体的分析使用气相色谱分析仪。

[0257] 在反应初期, 反应器出口气体中没有观测到甲醇和二甲醚, 经过一定时间后, 观测到了这些含氧化合物。此处, 从反应开始时, 在反应器出口气体中观测含氧化合物, 将含氧化合物的转化率变为不足 99.0% 时的经过时间定义为“催化剂寿命”。

[0258] 此处, 含氧化合物的转化率是指由 (反应器入口的甲醇摩尔流量 + 反应器入口的二甲醚摩尔流量 × 2 - 反应器出口的甲醇摩尔流量 - 反应器出口的二甲醚摩尔流量 × 2) / (反应器入口的甲醇摩尔流量 + 反应器入口的二甲醚摩尔流量 × 2) × 100 所计算的值。

[0259] 在第 1 次的催化剂寿命评价 (Run1) 中的含氧化合物的转化率变为不足 99.0% 后, 终止反应原料的供给, 常压下, 550℃, 使调制成氧 1 摩尔%、氮 99 摩尔% 的含氧再生气体以 5Nm³/hr · kg⁻¹ 催化剂流通于反应器内的催化剂层 24 小时, 据此进行催化剂的再生。

[0260] 对于再生后的催化剂, 同上, 再次供给反应原料, 在与第 1 次的催化剂寿命评价 (Run1) 的反应条件相同的条件下进行第 2 次催化剂寿命评价 (Run2)。Run2 以后, 重复与 Run1 相同的反应和催化剂的再生, 直至进行到 Run5。

[0261] 另, Run3 以后, 将供给反应原料之前再生处理后的催化剂置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa (均为绝对压力) 的氛围中暴露 24 小时, 实施水蒸气处理。

[0262] Run1 ~ 5 的相对催化剂寿命见表 2。此处所述的相对催化剂寿命是指以本实施例 7 中的 Run1 的催化剂寿命为 100 时的相对值。

[0263] < 比较例 4 >

[0264] 除了使用催化剂 B 代替催化剂 A 之外,在与实施例 7 相同的条件下进行丙烯的制造。Run1 ~ 5 的相对催化剂寿命见表 2。

[0265]

	催化剂	Si/Al 摩尔比	相对寿命					总计
			Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	
实施例 7	A (制作例 1)	450	100	64	103	123	109	499
比较例 4	B (制作例 2)	450	99	98	90	76	68	431

[0266] 如表 2 所示,可知随着重复对不含铝氧化物或氢氧化物作为第三成分的催化剂 B 进行寿命评价,其寿命变短。与此相对,即使重复对含有铝氧化物或氢氧化物的催化剂 A 进行寿命评价,其寿命也不会缩短,可长期稳定地利用。

[0267] 此外,从实施例 7 的 Run3 以后的寿命长于 Run1 或 Run2 的寿命,可知通过反应前的水蒸气处理可提高催化剂寿命。

[0268] 以下,将上述制作例获得的催化剂的活性作为参考例显示。

[0269] < 参考例 1 >

[0270] 将催化剂 A 置于温度 530℃、水蒸气分压 0.08MPa、氮分压 0.02MPa (均为绝对压力) 的氛围中暴露 24 小时,实施水蒸气处理。

[0271] 将水蒸气处理过的催化剂 A 填充入内径 28mm 的固定床反应器中,使调制成二甲醚浓度 29.4 摩尔%、1-丁烯浓度 20.6 摩尔%、氮浓度 50.0 摩尔%的反应原料以烯烃换算 WHSV 为 6.0Hr^{-1} 进行流通,于 0.30MPa (绝对压力) 下,550℃进行反应。反应器出口气体的分析使用气相色谱分析仪。

[0272] 二甲醚的转化率与 1-丁烯的转化率见表 3。

[0273] 此处,二甲醚的转化率是指由 (反应器入口的二甲醚摩尔流量 $\times 2$ - 反应器出口的甲醇摩尔流量 - 反应器出口的二甲醚摩尔流量 $\times 2$) / (反应器入口的二甲醚摩尔流量 $\times 2$) $\times 100$ 计算所得的值,1-丁烯的转化率是指由 (反应器入口的 1-丁烯摩尔流量 - 反应器出口的丁烯同分异构体的总计摩尔流量) / (反应器入口的 1-丁烯摩尔流量) $\times 100$ 计算所得的值。

[0274] < 参考例 2 ~ 4 >

[0275] 除了使用催化剂 B ~ D 代替催化剂 A 之外,分别采取与参考例 1 相同的条件下进行反应。二甲醚的转化率与 1-丁烯的转化率见表 3。

	催化剂	Si/Al 摩尔比	转化率	
			二甲醚	1-丁烯
[0276] 参考例 1	A (制作例 1)	450	100	57.1
参考例 2	B (制作例 2)	450	100	57.4
参考例 3	D (制作例 4)	360	100	56.7
参考例 4	F (制作例 6)	75	100	59.2

[0277] 如表 3 所示,可知在碳原子数 4 以上的烯烃共存的条件下,即使使用 Si/Al 摩尔比

大于 300 的催化剂 A ~ C, 其反应转化率也与 Si/Al 摩尔比为 75 的催化剂 D 的转化率没有太大的变化。

[0278] < 参考例 5 >

[0279] 使用催化剂 A, 以甲醇作为原料制造丙烯。将催化剂 A 捣碎成 0.5 ~ 0.6mm 的粉末, 取其 5mg 与 500mg 作为稀释剂的石英砂混合, 将此混合物填充入内径 6mm 的固定床反应器中, 使调制成甲醇浓度 6.5 摩尔%、水蒸气浓度 26.0 摩尔%、氮浓度 67.5 摩尔% 的反应原料以甲醇 WHSV 为 10.0Hr⁻¹ 进行流通, 于 0.10MPa(绝对压力)下, 550°C 进行反应。反应器出口气体的分析使用气相色谱分析仪。其结果为, 甲醇转化率为 1.9%。

[0280] 此处, 甲醇的转化率是指由 (反应器入口的甲醇摩尔流量 - 反应器出口的甲醇摩尔流量 - 反应器出口的二甲醚摩尔流量 × 2) / (反应器入口的甲醇摩尔流量) × 100 计算所得的值。

[0281] < 参考例 6 >

[0282] 使用催化剂 A, 以甲醇和丁烯作为原料制造丙烯。除了以降低参考例 5 中的氮浓度代替导入丁烯之外, 在与参考例 5 相同的条件下进行。即, 使调制成甲醇浓度 6.5 摩尔%、反式 -2- 丁烯浓度 6.5 摩尔%、水蒸气浓度 26.0 摩尔%、氮浓度 61.0 摩尔% 的反应原料以甲醇 WHSV 为 10.0Hr⁻¹ 进行流通, 于 0.10MPa(绝对压力)下, 550°C 进行反应。反应器出口气体的分析使用气相色谱分析仪。其结果为, 甲醇转化率为 95.5%。

[0283] 从参考例 5 与 6 的比较可知, 由碳原子数 4 以上的烯烃的存在, 可加快反应速度, Al 量极少的催化剂 A 显示出充分的催化剂活性。

[0284] 本发明使用特定的实施方式进行了详细说明, 但对于本领域技术人员而言, 其可在不脱逸本发明意图和范围内进行的各种变更和变形是显而易见的。另, 本申请基于 2009 年 7 月 30 日提出申请的日本专利申请 (特愿 2009-177551 号), 其整体可通过引用被援用。