

明 細 書

プロピレン及び芳香族炭化水素の製造方法並びにその製造装置 技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素原料から接触転化及び接触環化によってプロピレン及び芳香族炭化水素を製造する方法及び製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭化水素原料からプロピレンと芳香族炭化水素を得る方法としては、熱分解法が広く用いられているが、熱分解であるが故に過酷な反応条件を必要とするため、石油化学原料としては使いにくいメタンの副生が多い。さらに、分解生成物中のプロピレン等のオレフィン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類の製品収率はほぼ限られた割合を有しており、収率構造上の融通性に乏しい等の問題を有している。

[0003] 特許文献1には、低級オレフィンの選択性を向上させるため、結晶性アルミノシリケートゼオライトに銀を担持する方法が開示されている。しかし、この方法ではプロピレン収率は向上するものの芳香族炭化水素の収率は低い。さらに、ゼオライトによる炭化水素の接触転化方法においては、触媒上にコークが蓄積するため、頻繁にコークを燃焼除去する再生操作が必要になるが、上記の酸型ゼオライトは再生操作の繰返しによって触媒の活性が永久劣化するという問題がある。これは、コークの燃焼によって生じた水蒸気によりゼオライトが加水分解され、ゼオライト結晶からアルミニウムが脱離し、これに伴い活性点であるプロトンが消失することに起因する現象である。かかる現象は、この種の反応にプロトン型ゼオライトを利用する場合、避けては通れない大きな課題となっている。

[0004] 特許文献2には、プロトンを含有しないゼオライト触媒及びこの触媒を用いて炭化水素原料をエチレン及びプロピレンと単環芳香族炭化水素に転化する方法が開示されている。この方法で用いられる触媒は、再生劣化を起こしにくい点では有効であるが、コーキング劣化に関する問題は解決されていない。その上、上記のパラフィン転化反応は吸熱反応であるため、反応器に多量の熱を供給する必要がある。その結果

、この方法においては、複雑且つ高価な反応システムを用いなければならない。

[0005] プロピレンと芳香族炭化水素の収率構造に自由度を持たせるためには、別工程から両成分を取得することが有効である。しかし、両成分を効率よく、しかも安定に得るためには、従来から知られる各々の反応技術を更に改善させる必要がある。

[0006] プロピレン製造工程では、オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化する方法が採用され、多くの方法が知られており、オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化し、プロピレンを製造する方法についても多くの報告がある。しかし、オレフィン類を含有する炭化水素原料を、ゼオライトを含有する触媒を用いて接触転化し、プロピレンを効率よく、且つ、長期間に亘り安定に製造することは、以下の理由により困難であった。

[0007] プロピレンは、ゼオライト触媒の存在下でのオレフィン類の芳香族炭化水素への転化反応の中間体であり、逐次反応により芳香族炭化水素へと転化される。したがって、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィン類を含有する炭化水素原料を接触転化し、プロピレンを製造しようとする場合、目的物を高収率で得るためには、触媒の活性や反応条件を厳密にコントロールする必要がある。すなわち、触媒の活性が高すぎたり、接触時間が長すぎたりすると、生成したプロピレンは逐次反応により芳香族炭化水素へと転化されてしまう。逆に、触媒の活性が低すぎたり、接触時間が短すぎたりすると、プロピレンの収率が低下してしまう。しかしその一方で、オレフィン類は反応性が高いため、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィン類を含有する炭化水素原料の接触転化反応を行うと、触媒の表面でコークが生じやすい。このため、転化反応を継続的に行っているうちに、コーキングにより触媒が劣化(コーキング劣化)し、触媒活性がすぐに低下してしまう。触媒活性を賦活させるためには上記のように再生操作が必要になるが、この再生操作を繰り返すと触媒活性が十分に回復しなくなってしまう。

[0008] 上記の通り、ゼオライトを含有する触媒を用いてオレフィン類を含有する炭化水素原料の接触転化反応を行うと、特にコーキングが起こり易く、その為再生操作を頻繁に行う必要があるので、再生劣化が非常に起こり易い。

- [0009] 特許文献3では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が200～5000のIB族金属を含有する非プロトン型ZSM-5ゼオライトを用いて、炭素数4～12のオレフィンを経エチレン及びプロピレンに転化する方法が開示されている。炭素数4～12のオレフィンを、ゼオライト含有触媒を用いて選択的にプロピレンに転化する方法においては、反応生成物としてエチレン及びプロピレンの他に炭素数4～8程度のオレフィンが得られる。これは、原料オレフィンが触媒によって2量化及び分解され、反応条件における平衡組成に近似したオレフィン組成に変換されるためである。したがって、原料オレフィンを効率よくプロピレンに転化するためには、反応生成物中の炭素数4以上のオレフィンを簡便な方法で効率よく反応器にリサイクルし、プロピレンに転化させる必要がある。
- [0010] 特許文献3には、反応生成物から炭素数8の芳香族炭化水素以上の沸点を持つ重質留分を除いた炭素数4～8のオレフィンを反応器にリサイクルする方法について記載があるが、これらの方法においてもリサイクル原料を得るためには複数の分離装置が必要であり、装置及び運転操作が複雑となるため、より簡便な方法が求められており、効率(設備、運転コスト及び収率)と安定製造を両立させることは未だ充分では無い。また、当該特許文献3では、用いる炭化水素原料中のジオレフィン類濃度のコーキング劣化への影響に関しては、一切触れられていない。原料炭化水素中に含まれるジオレフィン化合物濃度が高くなると、コーク生成に伴う活性劣化が顕著になる問題がある。原料中のジオレフィン類の除去には蒸留分離、部分水添等の原料前処理精製が必要となるため、工業的に実施する場合には甚だ不利である。
- [0011] 一方で、芳香族炭化水素製造工程において、ゼオライトを触媒として芳香族炭化水素化合物を製造する方法も多く知られている。ゼオライト系触媒を用いた接触環化反応による芳香族炭化水素の製造方法の大きな課題は、先のプロピレン製造工程類似技術が抱える問題と同様に、反応中のコーキング劣化の抑制であり、また、劣化した触媒上のコークを燃焼除去せしめて触媒を再生する際に生じる、再生(永久)劣化の抑制が挙げられる。
- [0012] 近年、この二つの劣化を解決すべく多くの提案がなされている。具体的には、特許文献4では、特定の粒子径、表面酸点/全酸点の比、水蒸気処理前後でのピリジン吸着量、即ち、酸点の変化挙動を示す高シリカゼオライト系触媒を用いると、反応で

のコークの析出が抑制されると同時に、触媒再生時における脱アルミニウムによる永久劣化をも抑制可能であると報告されている。しかしながら、この方法に好適なゼオライトの合成方法は、種スラリーを用いる方法であって、生産性が低く、また、ZSM-5ゼオライトの安定生成領域が狭いので、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は限定され、一次粒子径も比較的大きくなり易い。特許文献4では、コーキング劣化と再生劣化を共に抑制したとされているが、ゼオライトの粒子径が比較的大きい為、コーキング劣化抑制の観点からすると充分とは言えない。そうすると、一次粒子径の小さいゼオライトの採用が望まれるところであるが、反応の間に蓄積するコークの量が多くなるとともに、再生(永久)劣化が速くなることが、特許文献4に記載されている。以上の事実は、芳香族炭化水素の製造を工業的に実施する場合には甚だ不利である。

- [0013] 次に、非プロトン型ゼオライトを用いる例として、特許文献2が挙げられる。この方法で用いる触媒は、先述のように再生劣化を起こしにくい点では有効であるが、コーキング劣化に関する問題は解決されていない。したがって、オレフィンを多く含有する炭化水素原料を用いた際には、コーキング劣化を起こし易い。また、当該公報には、接触環化反応に用いる際のゼオライトの粒子径の影響については一切、言及されていない。

特許文献1:特開平2-184638号公報

特許文献2:国際公開第1996/013331号パンフレット

特許文献3:国際公開第2000/010948号パンフレット

特許文献4:特開平10-052646号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は、炭素数4~12のオレフィンを含有する炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造する方法において、両成分の収率構造を簡便な方法で変更できる製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、所望とするプロピレン及び芳香族炭化水素の両成分の生産比率を容易に変更するためには、特定のゼ

オライト触媒を用いて、各々の成分を別工程で製造することが望ましいという結論に達し、かかる知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明に係る製造方法の第1の態様では、

[1] (1) 少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを含む50質量%以上含有する炭化水素原料を、プロピレン製造反応器内で、下記(i)～(iv)を満足する第一のゼオライトを含む成型体触媒Aと接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロピレンを含む反応混合物を得、該反応混合物を水素及び炭素数1～3の炭化水素を主に含む留分Cと、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分Dとに分離し、該留分Cからプロピレンを分離するプロピレンの製造工程と；

(i) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(ii) 実質的にプロトンを含まない

(iii) 周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む

(iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が800以上2,000以下である

(2) 該留分Dの一部又は全部を、原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(v)～(vii)を満たす第二のゼオライトを含む成型体触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させる芳香族炭化水素の製造工程と；

(v) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(vi) 一次粒子径が、0.02～0.25 μmの範囲である

(vii) 周期律表第IB族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む

を含むことを特徴とするプロピレン及び芳香族炭化水素の製造方法、

[2] 該プロピレン製造工程で用いる該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物類を2.5質量%以下含有することを特徴とする、前項[1]に記載の製造方法、

[3] 該第一のゼオライトが、銀を含むことを特徴とする、前項[1]又は[2]に記

載の製造方法、

[4] 該第一のゼオライトが、MFI型ゼオライトであること特徴とする、前項[1]ないし[3]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[5] 該プロピレン製造工程で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下となることを特徴とする前項[1]ないし[4]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[6] 該プロピレン製造工程が、該留分Dの10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[1]ないし[5]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[7] 該留分Cを、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分 C_1 と、炭素数3の炭化水素を主に含む留分 C_2 とに分離し、該留分 C_1 の少なくとも一部を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[1]ないし[6]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[8] 該プロピレン製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、前項[1]ないし[7]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[9] 該プロピレン製造工程の反応温度が500～580℃、該炭化水素原料の分圧が、0.05～0.3MPa、該成型体触媒Aの重量に対する該炭化水素原料の重量時間空間速度が2～20hr⁻¹であることを特徴とする、前項[1]ないし[8]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[10] 該成型体触媒Bが、周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする前項[1]ないし[9]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[11] 該第二のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、前項[1]ないし[10]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[12] 該第二のゼオライトが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする、前項[1]ないし[11]のうち何れか一項に記載の製造方法。

[13] 該芳香族炭化水素製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、前項[1]ないし[12]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[14] 該留分Cを、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分C₁と、炭素数3の炭化水素を主に含む留分C₂とに分離し、該留分C₁の少なくとも一部を該芳香族炭化水素製造工程の炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[1]ないし[13]のうち何れか一項に記載の製造方法、
を提供する。

[0017] 本発明に係る製造方法の第1の態様における好ましい態様では、
炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造するための製造方法であ
って、

(1)炭化水素原料から接触転化によってプロピレンを製造する工程であって、少なく
とも1種の炭素数4～12のオレフィンを含む炭化水素原料を、プ
ロピレン製造反応器内で、下記の条件(i)～(iv)を満たす第一のゼオライトを含むす
る成型体触媒Aと接触させて、

(i)該第一のゼオライトが、5～6.5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトで
ある

(ii)該第一のゼオライトが実質的にプロトンを含まない

(iii)該第一のゼオライトが周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる
少なくとも1種の金属を含む

(iv)該第一のゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比が600以上2,000以下である

該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロ
ピレンを含む反応混合物を得、該反応混合物を水素及び炭素数1～3の炭化水
素を主に含む留分Cと、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分D
とに分離し、該留分Cからプロピレンを分離し、下記の条件(v)及び(vi)を満足する
プロピレンの製造工程と；

(v)該プロピレン製造反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量
[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下である

(vi)該留分Dの10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭
化水素原料として用いる

(2)炭化水素原料から接触環化によって芳香族炭化水素を製造する工程であって、

該留分Dの一部を、該炭化水素原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(vii)～(ix)を満たす第二のゼオライトを含有するゼオライト含有成型体触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させ、

(vii) 該第二のゼオライトが、5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(viii) 該第二のゼオライトの一次粒子径が、0.02～0.25 μmの範囲である

(ix) 該第二のゼオライトが周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する

さらに、該ゼオライト含有成型体触媒Bが周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する芳香族炭化水素の製造工程と;

を含むことを特徴とする製造方法を提供する。

[0018] また、本発明に係る製造方法の第2の態様では、

[15] (1) 少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料を、プロピレン製造反応器内で、下記(i)～(iv)を満足する第一のゼオライトを含有する成型体触媒Aと接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロピレンを含有する反応混合物を得、該反応混合物を水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分Eと、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分F₁とに分離し、該留分F₁を炭素数3の炭化水素を主に含む留分F₁と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分F₂とに分離し、該留分F₁からプロピレンを分離するプロピレンの製造工程と;

(i) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(ii) 実質的にプロトンを含まない

(iii) 周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する

(iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が800以上2,000以下である

(2) 該留分F₂の一部又は全部を、原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(v)～(vii)を満たす第二のゼオライトを含有する成型体

触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させる芳香族炭化水素の製造工程と;

(v) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(vi) 一次粒子径が、0.02～0.25 μmの範囲である

(vii) 周期律表第IB族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する

を含むことを特徴とするプロピレン及び芳香族炭化水素の製造方法、

[16] 該プロピレン製造工程で用いる該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物類を2.5質量%以下含有することを特徴とする、前項[15]に記載の製造方法、

[17] 該第一のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、前項[15]又は[16]に記載の製造方法、

[18] 該第一のゼオライトが、MFI型ゼオライトであること特徴とする、前項[15]ないし[19]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[19] 該プロピレン製造工程で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下となることを特徴とする請求項[15]ないし[18]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[20] 該プロピレン製造工程が、該留分F₂の10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[15]ないし[19]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[21] 該留分Eの少なくとも一部を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[15]ないし[20]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[22] 該プロピレン製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、前項[15]ないし[21]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[23] 該プロピレン製造工程の反応温度が500～580℃、該炭化水素原料の分圧が、0.05～0.3MPa、該成型体触媒Aの重量に対する該炭化水素原料の重量時間空間速度が2～20hr⁻¹であることを特徴とする、前項[15]ないし[22]のうち何れ

か一項に記載の製造方法、

[24] 該成型体触媒Bが周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする前項[15]ないし[23]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[25] 該第二のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、前項[15]ないし[24]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[26] 該第二のゼオライトが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする、前項[15]ないし[25]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[27] 該芳香族炭化水素製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、前項[15]ないし[26]のうち何れか一項に記載の製造方法、

[28] 該留分Eの少なくとも一部を該芳香族炭化水素製造工程の炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、前項[15]ないし[27]のうち何れか一項に記載の製造方法、

を提供する。

[0019] 本発明に係る製造方法の第2の態様における好ましい態様では、

炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造するための製造方法であって、

(1)炭化水素原料から接触転化によってプロピレンを製造する工程であって、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを含む炭化水素原料を、プロピレン製造反応器内で、下記の条件(i)～(iv)を満たす第一のゼオライトを含有する成型体触媒Aと接触させて、

(i)該第一のゼオライトが、5～6.5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(ii)該第一のゼオライトが実質的にプロトンを含まない

(iii)該第一のゼオライトが周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する

(iv)該第一のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が600以上2,000以下である

該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロ

ピレンを含有する反応混合物を得、該反応混合物を水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分Eと、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分Fとに分離し、該留分Fを炭素数3の炭化水素を主に含む留分F₁と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分F₂とに分離し、該留分F₁からプロピレンを分離し、下記(v)及び(vi)の条件を満足するプロピレンの製造工程と；

(v) 該プロピレン製造反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下である

(vi) 該留分F₂の10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料として用いる

(2) 炭化水素原料から接触環化によって芳香族炭化水素を製造する工程であって、該留分F₂の一部を、該炭化水素原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(vii)～(ix)を満たす第二のゼオライトを含有するゼオライト含有成型体触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させ、

(vii) 該第二のゼオライトが、5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである

(viii) 該第二のゼオライトの一次粒子径が、0.02～0.25 μmの範囲である

(ix) 該第二のゼオライトが周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する

さらに、該ゼオライト含有成型体触媒Bが周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する芳香族炭化水素の製造工程と；

を含むことを特徴とする製造方法を提供する。

[0020] さらに、本発明に係る製造装置の態様では、

[29] 炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造するための製造装置であって、

(a) 該炭化水素原料が収容され、プロピレンを含有する反応混合物を製造する第一の反応器と、

(b) 該反応混合物が収容され、該第一の反応器と接続された分離器と、

(c) 該分離器と接続され、芳香族炭化水素を製造する第二の反応器と、
を備えることを特徴とする製造装置、

[30] 該分離器が、該分離器から得られる分離物の一部を、該第一の反応器及び
第二の反応器に直接導くための配管を備えることを特徴とする、前項[29]に記載の
製造装置、

[31] 該分離器で得られる留分の一部がリサイクルされて該第一の反応器に収容さ
れることを特徴とする、前項[29]又は[30]に記載の製造装置、

[32] 該第一の反応器及び該第二の反応器に収容される該分離器で得られる留分
が、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分であることを特徴とす
る、前項[29]ないし[31]のうち何れか一項に記載の製造装置、

[33] 該分離器で得られる水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分の一
部が該第一の反応器及び該第二の反応器に収容されることを特徴とする、前項[29
]ないし[32]のうち何れか一項に記載の製造装置、

[34] 該分離器が、蒸留塔又はフラッシュドラムであることを特徴とする、前項[29]
ないし[33]のうち何れか一項に記載の製造装置、
を提供する。

発明の効果

[0021] 本発明に係る製造方法によれば、オレフィン系炭化水素原料からプロピレン及び芳
香族炭化水素を、必要に応じて所望の生産比率に変更することが容易に可能となり
、かつ、効率よく安定に製造することができる。

[0022] また、芳香族炭化水素製造工程の原料である、プロピレン製造反応器で生成する
炭素数4以上の成分に含まれる少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物
類の量は、プロピレン製造工程の原料である、少なくとも1種の炭素数4～12のオレ
フィンを50質量%以上含有する炭化水素原料中のジオレフィン化合物類の量よりも
減少する。ジオレフィン類はその反応性の高さ故、装置の汚れや触媒表面のコーキ
ングを促進することはよく知られており、芳香族炭化水素製造工程の原料中のジオレ
フィン化合物類量が減少することで、芳香族炭化水素製造工程は、より一層、安定な
運転が継続可能となる。

[0023] さらに、本発明に係る製造装置によれば、簡便な装置にて、具体的には、一つのみの分離器を用いることで、オレフィン系炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を効率よく安定に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明の実施の形態について、図面を参照しつつ説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明をこの実施形態にのみ限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨を逸脱しない限り、さまざまな形態で実施することができる。

[0025] 図1は、本発明に係る製造方法を実施するための一の態様による製造装置の概略図を例示する。本発明に係る製造装置1は、炭化水素原料を収容し、炭化水素原料の接触転化によってプロピレンを含有する反応混合物を製造するプロピレン製造反応器12と、前記反応混合物を収容し、該反応混合物を所定の留分に分けたのちにプロピレンを分離する、プロピレン製造反応器12と接続した一つの分離器16と、前述の特定の留分の一部を収容し、該分離器16と接続した、接触環化によって芳香族炭化水素を製造する芳香族炭化水素製造反応器18と、を備える。なお、各反応器及び分離器は、配管20を介して、図1に例示するように接続されている。具体的には、分離器16は、分離器16にて得られる分離物がプロピレン製造反応器12及び芳香族炭化水素製造反応器18へ直接導くための配管を介して接続されている。

[0026] プロピレン製造反応器12は、炭化水素原料を、熱交換器10を介して収容し、当該反応器12にて、後述するゼオライト成型体触媒Aとの接触により、接触転化によってプロピレンを含有する反応混合物を得る。なお、この熱交換器10は、プロピレン製造反応器12内の炭化水素流体の持つ熱量を利用して、本発明に係る製造装置1に導入される炭化水素原料を加熱することができる。そして、プロピレン製造反応器12にて得られたプロピレンを含有する反応混合物は、必要に応じて、圧縮器14により圧縮された状態にて該分離器16に送られる。

[0027] また、プロピレン製造反応器12では、分離器16にて分離された特定の留分の一部、具体的には、後述する留分D又は F_2 の一部をリサイクルして、当該反応器12に収容させて接触転化を行うことが好ましい。このリサイクルの態様については、後述する

プロピレンの製造工程にて詳述する。

- [0028] さらに、プロピレン製造反応器12では、プロピレンを効率よく得るために、プロピレン製造反応器12で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下であることが好ましく、より好ましくは10以下である。
- [0029] 分離器16では、プロピレン製造反応器12にて得られたプロピレンを含有する反応混合物からプロピレンを分離する。上記反応混合物に分離の態様としては、水素及び炭素数1～3の炭化水素を主に含む留分Cと、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分Dとに分離し、上記留分Cからプロピレンを分離する態様と、上記反応混合物を、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分Eと、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分Fとに分離し、該留分Fを、炭素数3の炭化水素を主に含む留分 F_1 と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分 F_2 とに分離し、上記留分 F_1 からプロピレンを分離する態様等が挙げられるが、これに限定されるものではない。分離器16の具体例としては、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)等を挙げることができ、好ましくは蒸留塔である。
- [0030] 芳香族炭化水素製造反応器18は、接触環化によって芳香族炭化水素を製造する反応器であり、上記分離器16にて分離された特定の留分、具体的には、留分D又は F_2 の一部または全部を、後述するゼオライトを含有する成型体触媒Bとの接触により芳香族炭化水素を製造する。
- [0031] なお、プロピレン製造反応器12及び芳香族炭化水素製造反応器18には、固定床式、移動床式、流動床式或いは気流搬送式のいずれの反応器も利用でき、好ましくは、断熱型固定床反応器である。プロピレン製造反応器12及び芳香族炭化水素製造反応器18を構成する材料は、主に炭素鋼、ステンレススチールなどの金属材料が好ましい。
- [0032] 本発明に係る製造装置1は、後述するプロピレン製造工程と芳香族炭化水素製造工程とを含む、本発明に係る製造方法を実施するのに適する。また、本発明に係る製造方法を実施する製造装置1では、従来からのオレフィン系炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造する際に必要であったC9+留分の分離を必要

としない。そのため、本発明に係る製造装置1は、プロピレン製造反応器12と、芳香族炭化水素製造反応器18と、プロピレン製造反応器12と芳香族炭化水素製造反応器18との間に、一つのみの分離器16とから構成されるため、簡便な装置であり、オレフィン系炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を効率よく安定に製造することができる。

[0033] 以下の説明では、本発明に係る製造方法について、プロピレン製造工程と芳香族炭化水素製造工程に分けて詳述する。

[0034] [プロピレン製造工程]

プロピレン製造工程においては、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料を用いる。

プロピレン製造工程において「炭化水素原料」とは、炭素数1～12の炭化水素、例えば、炭素数1～12のノルマルパラフィン、イソパラフィン、オレフィン、シクロパラフィン(ナフテン)、側鎖アルキル基を有するシクロパラフィンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種を主に含む原料を表わす。なお、本発明に係る製造方法における「オレフィン」という用語は、直鎖状、分岐状及び環状オレフィンに加え、シクロパラフィンをも含む用語として用いる。オレフィンの含有量が50質量%未満では、プロピレンの収量が不十分になってしまう。また、上記の炭化水素原料は、ターシャリーブタノール、メチルターシャリーブチルエーテル、メタノール等の含酸素化合物を不純物として少量含んでいてもよい。

[0035] プロピレン製造工程における炭化水素原料には、プロパジエン、ブタジエン、ペンタジエン等のジオレフィン(ジエン)化合物類、メチルアセチレン等のアセチレン化合物類を合計して2.5質量%までならば、前処理なくそのまま原料として利用できる。より安定なプロピレン製造を望む場合は、2質量%以下とすることが好ましい。これらジオレフィン化合物類は、重合性に富んでおり、コーキング劣化の原因となることはよく知られている。ジエン化合物類は、通常、蒸留分離、部分水添等の処理により極限まで少なくすることが好ましいのは言うまでもないが、かかる前処理は、工業的に実施する場合には甚だ不利であると言わざるを得ない。

[0036] プロピレン製造工程において使用可能な炭化水素原料として好ましいものの例とし

ては、次のようなものを挙げることができる。

- (1) ナフサなどの石油系炭化水素を熱分解して得られる生成物から分離されるC4留分及びC5留分、並びに該C4留分及びC5留分中のジオレフィンをおレフィンに部分水素化した留分；
- (2) 上記C4留分からブタジエン及びイソブテンの一部若しくは全部を分離除去した留分；
- (3) 上記C5留分からイソプレン及びシクロペンタジエンの一部若しくは全部を分離除去した留分；
- (4) 減圧軽油などの石油系炭化水素を流動接触分解(FCC)して得られる生成物から分離されるC4留分及びガソリン留分；
- (5) コーカーから分離されるC4留分及びガソリン留分；
- (6) 一酸化炭素と水素からフィッシャー・トロプシュ反応(FT合成)によって合成される炭化水素から分離されるC4留分及び／又はガソリン留分。

また、これらは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0037] プロピレン製造工程においては、上記のような炭化水素原料を、プロピレン製造反応器12内で、特定のゼオライト含有成型体触媒と接触させて、上記炭化水素原料に含まれる少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロピレンを含有する反応混合物を得、その後、分離器12にて、得られた反応混合物からプロピレンを分離する。

[0038] プロピレン製造工程においては、上記のゼオライト含有成型体触媒A中のゼオライトとして、5～6.5Åの細孔径を有する、いわゆる「中間細孔径ゼオライト」を用いる。「中間細孔径ゼオライト」という用語は、「細孔径の範囲が、A型ゼオライトに代表される小細孔径ゼオライトの細孔径と、モルデナイトやX型やY型ゼオライトに代表される大細孔径ゼオライトの細孔径の中間にあるゼオライト」を意味し、その結晶構造中に、いわゆる酸素10員環を有するゼオライトである。中間細孔径ゼオライトの例としては、ZSM-5、及びZSM-5に類似の構造を有するいわゆるペンタシル型ゼオライトが挙げられる。すなわち、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-39等のゼオライトである。これらゼオライト種の中でもよ

り好ましいゼオライト種は、IUPAC勧告に従った骨格構造タイプでMFI構造と表されるゼオライトであって、ZSM-5が特に好ましい。また、P. A. Jacobs and J. A. Martens著“Stud. Surf. Sci. Catal.”33, P. 167-215(1987、オランダ)に記載の、ZSM-5、ZSM-11に類似のゼオライトを用いることもできる。

[0039] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aのゼオライトとして、実質的にプロトンを含まないゼオライトを用いる。本発明に係る製造方法における「実質的にプロトンを含まない」とは、後述する液相イオン交換／濾液滴定法によって求めた、ゼオライト中のプロトン量(酸量)が、ゼオライト1グラムあたり0.02ミリモル以下であることを意味する。好ましくは、ゼオライト1グラムあたりのプロトン量が、0.01ミリモル以下のゼオライトである。

[0040] ここで、液相イオン交換／濾液滴定法とは、Intrazeolite Chemistry, 「ACS Symp. Ser. », 218, P369-382(1983, 米)、日本化学会誌、[3], P. 521-527(1989)等に記載されている方法である。この方法を用いたプロトン量の測定は以下のようにして行うことができる。空気中で焼成したゼオライト含有成型体触媒を、NaCl水溶液を用いてイオン交換処理した後、成型体触媒を濾過により回収すると共に、濾液を得る。回収した成型体触媒を純水で洗浄し、得られる洗液を全量回収して、上記の濾液と混合する。得られた混合溶液中のプロトン量を中和滴定により求め、ゼオライト含有成型体触媒中に含まれるゼオライト重量あたりに換算した値をゼオライトのプロトン量とする。なお、アンモニウムイオン型及び多価金属カチオン型ゼオライト(例えば、希土類金属カチオン型ゼオライト)は、加熱処理によりプロトンを生成することが知られている。したがって、上記の方法によるプロトン量の測定に先立って、ゼオライト含有成型体触媒を焼成処理する必要がある。

[0041] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aのゼオライトとして、周期律表第IB族に属する金属(以下、「IB族金属」と称する)、即ち、銅、銀、金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有するものを用いる。好ましいIB族金属としては、銅、銀が挙げられ、より好ましくは銀である。なお、本明細書において、「周期律表」とは、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition [(David R. Lideら著、CRC Press Inc. 発行(1994-1995年))、1-15頁に記載

の周期律表を示すものとする。

- [0042] 上記の「IB族金属を含有する」とは、IB族金属を対応する陽イオンの状態で含むことを意味する。ただし、IB族金属は、上記ゼオライト中に陽イオンの状態で含まれているものに加えて、陽イオン以外の状態で更に含まれていてもよく、例えば、酸化物の状態で含まれていてもよい。ゼオライトにIB族金属を含有させる方法の例としては、IB族金属を含有していないゼオライトを、公知の方法、例えばイオン交換法、含浸法、混練り法等の方法、好ましくはイオン交換方法により処理する方法を挙げることができる。イオン交換法によってゼオライトにIB族金属を含有させる場合、IB族金属の塩を使用する必要がある。IB族金属の塩としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩化金が挙げられる。
- [0043] IB族金属陽イオンとしてゼオライト含有成型体触媒に含有されるIB族金属量に厳密な限定はないが、ゼオライトの重量に対し0.01～5質量%、より好ましくは0.02～3質量%であることが好ましい。IB族金属の含有量が0.01質量%以下ではゼオライト含有触媒の触媒活性が不十分であり、また5質量%以上添加しても、通常ゼオライト含有触媒の性能は向上しない。なお、ゼオライト中のIB族金属の含有量は、公知の方法、例えば、X線蛍光分析法などにより求めることができる。
- [0044] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aのゼオライトは、好ましい態様においては上述のように実質的にプロトンを含まないため、IB族金属カチオンで交換された残りのイオン交換サイトは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオンにてイオン交換されていることがより好ましい。さらに好ましくはアルカリ金属から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオンで交換されており、より好ましくはナトリウム及びカリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の陽イオンにてイオン交換されている。すなわち、プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属と、IB族金属の両方を含有するゼオライトが好ましいことになる。
- [0045] ゼオライトにアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させる方法としては、ゼオライトにIB族金属を含有させる方法と同様の方法を

挙げることができる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属の含有量は金属の種類により異なるが、例えばナトリウムの場合はゼオライトの重量に対し0.01～0.4質量%、カリウムの場合はゼオライトの重量に対し、0.01～0.8質量%の範囲であることが好ましい。

[0046] プロピレン製造工程で用いるゼオライト含有成型体触媒Aを調製する場合、ゼオライトにアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させる方法と、IB族金属を含有させる方法の順序や回数に特に制限はない。ただし、いずれの場合に於いても、上記の通り、金属を含有するゼオライトが、実質的にプロトンを含まないようにすることが必要である。例えば、プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒として、銀／ナトリウムカチオン交換型に調製する場合には、ゼオライト含有成型体触媒中にアルカリ成分が存在すると一部の銀が銀カチオンとして担持できないため、成型時にはゼオライトはプロトン型に転換しておくことが好ましい。したがって、プロトン型ゼオライトとして成型されたゼオライト含有成型体触媒を先ず、ナトリウム型に交換(好ましくは、硝酸ナトリウム水溶液を用いる)し、ナトリウム型(非プロトン型)にせしめた後、銀カチオンを交換導入(好ましくは、硝酸銀水溶液を用いる)する方法が好ましい。

[0047] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aのゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は800以上、2,000以下であることが好ましい。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が800を下回ると、転化反応に伴うコーキングによってゼオライト含有成型体触媒の劣化が速くなり、例えば、プロピレン製造工程を固定床2塔スウィング方式で実施する場合の切り替え頻度が速くなるので、再生頻度も増加する。したがって、再生劣化の進行をも加速されてしまう。また、原料炭化水素中にジオレフィン化合物類を含む場合には、コーキング劣化はより顕著になり、切り替え頻度はさらに速くなり、最早、安定な運転の継続に支障を来たしてしまう。これを回避するために、原料中のジオレフィン化合物類を予め処理しておくことが必要となり、工業的に実施する場合は不利である。

[0048] 一方、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2,000を超えると触媒調製上の問題が大きい。高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比ゼオライト含有成型体触媒Aの触媒活性を維持するため、同等量

の銀含有量に調製する為には、ゼオライトのイオン交換率を高める必要がある。しかし、ゼオライト含有成型体触媒をイオン交換によって、非プロトン、IB属金属交換型に調製する際、交換率が高くなるにつれてイオン交換効率が悪化する。

[0049] これを回避するには、交換液中の金属濃度を上げる必要がある。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2,000を超える場合、アルカリ金属によるイオン交換、IB族金属によるイオン交換がともに進行し難いため、本発明を工業的に実施する場合、触媒調製に長期間、多回数を要する。また、過剰な薬液量が必要となり、伴って発生する廃液量も過大となるなどの問題があり、甚だ不利である。

[0050] プロピレン製造工程に用いるゼオライト含有成型体触媒Aに含まれるゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、好ましくは900以上、1,800以下、より好ましくは1,000以上、1,600以下である。なお、国際公開第2000/010948号には、類似のゼオライト触媒が開示されている。しかし、かかる実施例では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が300であるゼオライトを中心に報告されており、その反応成績は24時間までのものしか開示されていない。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比3,000のゼオライト触媒についての記載もあるが、ゼオライト粉末を圧縮成型して用いたものであり、工業的に実施可能な成型体触媒の例は示されていない。

[0051] ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、公知の方法、例えば、ゼオライトをアルカリ水溶液或いはフッ酸水溶液に完全に溶解し、得られた溶液をプラズマ発光分光分析法などにより分析し、求めることができる。

[0052] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aのゼオライトとして、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子の一部がGa、Fe、B、Cr等の元素で置換されたメタロアルミノシリケートや、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子が全て上記のような元素で置換されたメタロシリケートを用いることもできる。その場合、メタロアルミノシリケート又はメタロシリケート中における上記の元素の含有量をアルミナのモル数に換算した上で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を算出する。

[0053] プロピレン製造工程に用いるゼオライト含有成型体触媒Aは、所望であれば、コーキング劣化の抑制や、プロピレンの収率の向上を目的として、上記ゼオライト含有触媒に、V、Cr、Mo、W、Mn、Pt、Pd、Fe、Ni、Zn、Ga等のIIb、III、Vb、VIb、VIIb

、VIII族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を、さらに含有させて用いてもよい。

- [0054] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aは、コーキング劣化に対する耐性をより向上させる目的で、該炭化水素原料との接触に先立ち、上記ゼオライト含有成型体触媒を水蒸気の存在下、500℃以上の温度で加熱処理することができる。加熱処理は、500℃以上、900℃以下の温度で、水蒸気分圧0.01気圧以上の条件で行うことが好ましい。
- [0055] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aは、長期間転化反応に用いるとコーキング劣化を起こす場合がある。その場合には、通常空气中又は酸素と不活性ガスよりなる混合ガス中、400～700℃の温度で触媒上のコークを燃焼除去することにより、コーキング劣化を起こした触媒を再生させることができる(以下、この処理を「再生処理」と呼ぶ)。
- [0056] プロピレン製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Aは、通常は、アルミナ、シリカ、シリカ／アルミナ、ジルコニア、チタニア、ケイソウ土、粘土等の多孔性耐火性無機酸化物をバインダー又は成型用希釈剤(マトリックス)として上記のゼオライトに混合して得られる混合物を成型し、得られた成形体をゼオライト含有成型体触媒として用いる。マトリックス又はバインダーを用いる場合、それらの含有量は、ゼオライトとマトリックス又はバインダーの重量の合計に対して、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～50質量%の範囲である。
- [0057] プロピレン製造工程においては、以上のようなゼオライト含有成型体触媒Aを、反応器内に充填して、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行う。炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応は、原料炭化水素中の炭素数4～12のオレフィンが高選択率でプロピレンに転化され、原料炭化水素中に共存するパラフィンが実質的に反応しない、以下に示すような条件で行うことが好ましい。反応温度は、好ましくは400～600℃、より好ましくは500～580℃である。炭化水素原料の分圧は低いほうが望ましく、通常0.01～1MPa、好ましくは0.05～0.3MPaである。ゼオライト含有成型体触媒の重量に対する炭化水素原料の重量時間空間速度WHSVは、1～100hr⁻¹、好ましくは2～20hr⁻¹の範囲であることがより好ましい。炭化水

素原料とゼオライト含有成型体触媒Aとの接触時間は、好ましくは5秒以下、より好ましくは1秒以下である。

[0058] また、上記炭化水素原料は希釈ガスとの混合物であってもよい。希釈ガスとしては、水素、メタン、水蒸気、窒素などの不活性ガスなどを用いることができるが、好ましくは、水素希釈は行わない。すなわち、水素は触媒のコーキング劣化を抑制するために使用されるが、同時に生成プロピレン等の水素化反応が起こり、プロピレン純度(プロピレン/(プロピレン+プロパン))を低下させる悪影響がある。本発明に係る製造方法においては、水素の希釈をしなくても触媒のコーキング劣化は小さく、安定な運転が可能であるので、水素希釈を行わないほうが好ましい。

[0059] 上記のパラフィンが実質的に反応しない条件でプロピレン製造反応を行うと、炭化水素原料中のオレフィンの転化反応が選択的に促進され、パラフィンの転化反応は抑制される結果、パラフィンの転化反応によるメタン、エタン、プロパン等の副生が抑制され、反応混合物からのプロピレンの分離・精製が容易になる。

[0060] プロピレン製造工程において、炭化水素原料をゼオライト含有成型体触媒Aと接触させるためのプロピレン製造反応器は、固定床式、移動床式、流動床式或いは気流搬送式のいずれの反応器も利用でき、好ましくは、構造が簡単な断熱型固定床反応器が用いられる。

[0061] プロピレン製造工程において用いられるゼオライト含有成型体触媒Aは、コーキングによる劣化を起こしにくいと、固定床反応器を用いても、長期間にわたりプロピレンを安定して製造することが可能となる。また、パラフィンの転化反応は大きな吸熱反応であり、オレフィンの転化反応は、反応条件により異なるが、微吸熱反応又は発熱反応である。そのため、上記のパラフィンが実質的に反応しない条件下で、炭化水素原料中のオレフィンを選択的に反応させる場合、反応熱を供給する必要がなく、そのため構造が簡単な1段断熱式の固定床反応器を用いることもできる。

[0062] 以上のようにして得たプロピレンを含有する反応混合物からプロピレンを分離する。具体的なプロピレン分離としては、第1のプロセスとしては、上記反応混合物を、水素及び炭素数1～3の炭化水素を主に含む留分Cと、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分Dとに分離し、上記留分Cからプロピレンを分離する。第2

のプロセスとしては、上記反応混合物を、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分Eと、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分Fとに分離し、該留分Fを、炭素数3の炭化水素を主に含む留分F¹と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分F²とに分離し、上記留分F¹からプロピレンを分離することによる。これらの分離工程は、分留、抽出など、種々の公知の方法を組み合わせて行うことができる。

[0063] 前述した通り、上記の反応混合物中にはプロピレンの他に、炭素数4以上のオレフィン及び芳香族炭化水素等が存在する。したがって、該プロピレン製造工程の原料である、少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料重量あたりのプロピレン収量を高める目的で、反応混合物中から炭素数4以上のオレフィンの一部を分離して反応器にリサイクルし、再び反応させる、いわゆるリサイクル反応システムを用いることもでき、炭化水素原料の有効利用を図ることができる。

[0064] 本発明に係る製造方法において、上記留分D若しくはF²の一部をプロピレン製造反応器にリサイクルし、炭化水素原料の一部として用いることができる。すなわち、上記留分D若しくはF²を精製することなく、そのままリサイクル原料として利用するので、最もシンプルなリサイクルプロセスを構築することができる。

[0065] プロピレン製造工程において、上記リサイクルプロセスからプロピレンを効率よく得るためには、該反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下であることが好ましく、より好ましくは10以下である。この計算の値は、プロピレンを効率よく得るためには、炭素数6～8の芳香族炭化水素成分の生成を極力抑えることが望ましいことを表している。該計算値が13以上となる、つまり芳香族炭化水素が生成しやすい反応条件では、コーキングによる触媒活性の低下を引き起こしやすい。また、反応器内で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分が増えることでプロピレンの収率が下がるばかりでなく、リサイクル原料中の炭素数6～8の芳香族炭化水素成分及び炭素数9以上の芳香族炭化水素成分の比率が高まる。その結果、反応系内への蓄積とコーキング促進が問題となる。該計算値が13以下であれば、比較的容易に芳香族炭化水素成分に成り易い炭

素数9以上の成分中のオレフィン成分比率が高まり、この成分をリサイクルさせることでプロピレン収量が高められるという利点を生み出す。

[0066] このリサイクル比率を高めることで、容易にプロピレンの生産比率を高めることが可能である。逆に、芳香族炭化水素の生産比率を高めたい場合は、プロピレン製造工程のリサイクル比率を下げるか、リサイクルを止め、後続の芳香族炭化水素製造工程により多くの炭化水素成分を流出させる。

[0067] プロピレン製造工程における炭素数6～8の芳香族炭化水素成分の生成を制御する方法としては、特に限定されないが、一般には、炭化水素原料中のオレフィンの転化率を下げる手法が採られる。ここでオレフィンの転化率とは、下式で表されるブテン基準のオレフィン転化率を指すこととする。

オレフィン転化率(%) = { (反応器入口における炭化水素原料中の炭素数4以上のオレフィン濃度 - 反応器出口における炭化水素成分中のブテン濃度) / 反応器入口における炭化水素原料中の炭素数4以上のオレフィン濃度 } × 100

好ましいオレフィン転化率は40～75質量%である。

[0068] オレフィン転化率を下げる手段としては、特に限定されないが、該炭化水素原料の重量時間空間速度を上げる; 反応温度を下げる; 又は中間細孔径ゼオライト含有触媒中の中間細孔径ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を上げる; 等の方法が用いられる。また、本発明で用いる周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有し実質的にプロトンを含まないゼオライトは、一般に用いられるH型ゼオライトよりも炭素数6～8の芳香族炭化水素の生成を抑制するため、よりオレフィン転化率を高めることが可能となり、したがってプロピレンの収量が高められるという効果を生む。

[0069] プロピレン製造工程において、該留分D若しくはF₂の好ましいリサイクル比率は10～95質量%であり、15～90質量%がより好ましい。該リサイクル比率が10質量%未満では、プロピレンの収量がそれほど向上しない。一方、95質量%より該リサイクル比率を高くすると、原料炭化水素中に含まれるパラフィン成分や反応器で生成した炭素数6～8の芳香族炭化水素成分の蓄積が顕著になり、反応装置への負荷が過大になる。

- [0070] プロピレン製造工程における該留分D若しくは F_2 中における炭素数9以上の炭化水素成分の比率は20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以下である。該炭素数9以上の炭化水素成分の比率が20質量%を超えるような条件では、該炭素数9以上の炭化水素成分中の芳香族炭化水素成分の比率が高まり、プロピレンが効率よく得られないためである。
- [0071] 石油系炭化水素のスチームクラッキング生成物から得られるC4留分(ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテンなど、炭素数4の炭化水素を主に含む留分)を炭化水素原料として用いる場合を例にとり、プロピレン製造方法をより詳しく説明する。
- [0072] 図2は、C4留分を炭化水素原料として用いる、プロピレン製造工程のリサイクル反応システムの好ましい一の態様を示したものである。反応混合物(水素及び炭素数1以上の炭化水素の混合物)を、水素及び炭素数1～3の炭化水素を主に含む留分(以下、「 H_2 ～C3留分」という)と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分(以下、「C4+留分」という)とに分離する。分離に用いる装置(C3分離器)としては、例えば、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができ、好ましくは蒸留塔を用いる。得られた H_2 ～C3留分から、プロピレンを回収する。一方、上記C4+留分の少なくとも一部は、反応器にリサイクルしてプロピレン製造原料の一部として利用することができる。C4+留分のリサイクルによって、C4+留分には原料炭化水素中に含まれるブタンが濃縮される。そのため、C4+留分の全量をリサイクルするとブタンが蓄積されるので、プロピレン製造反応器にリサイクルするC4+留分の量を得られたC4+留分の一部にとどめることによって、ブタンの蓄積を制御する。
- [0073] さらに、 H_2 ～C3留分は、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分(以下、「C2-留分」という)と、炭素数3の炭化水素を主に含む留分(以下、「C3留分」という)とに分離してもよい。分離に用いる装置(C2分離器)としては、例えば、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができ、好ましくは蒸留塔を用いる。該C2-留分からエチレンを回収することもでき、プロピレンを選択的に製造する場合には、このC2-留分の少なくとも一部を反応器にリサイクルして、C2-留分中のエチレンを原料の一部として利用することができる。C2-留分には、エチレンの他に水素、メタン、エタンが含まれるため、C2-留分を全量リサイクルすると水素、メタン、エタン

が蓄積する。そのため、反応器にリサイクルするC2－留分の量を得られたC2－留分の一部にとどめることによって、水素、メタン、エタンの蓄積を制御する。

[0074] また、このC2－留分は後述の芳香族炭化水素製造工程の原料として用いることで、芳香族炭化水素の収量を高めることも可能である。一方、C3留分からはプロピレンを回収するが、反応条件及び分離条件を適切に設定した場合は、そのままケミカルグレードのプロピレンとして利用することが可能である。

[0075] さらに、C4＋留分は、必要により、炭素数4の炭化水素を主に含む留分(以下、「C4留分」という)と、少なくとも1種の炭素数5以上の炭化水素を主に含む留分(以下、「C5＋留分」という)とに分離することができる。C4＋留分からC4留分を分離する箇所は、C4＋留分をリサイクルする前及び後のいずれでもよい。分離に用いる装置(C4分離器)としては、例えば、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができるが、好ましくは蒸留塔を用いる。得られたC4留分及び／又はC5＋留分の一部は、プロピレン製造反応器にリサイクルし、原料炭化水素の一部として用いることができる。

[0076] 図3は、C4留分を炭化水素原料として用いる場合の、リサイクル反応システムの好ましい別の態様を示したものである。反応混合物(水素及び炭素数1以上の炭化水素の混合物)を、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分(以下、「C2－留分」という)と、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分(以下、「C3＋留分」という)とに分離する。分離に用いる装置(C2分離器)としては、例えば、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができ、好ましくは蒸留塔を用いる。得られたC2－留分から、エチレンを回収することも可能である。なお、プロピレンを選択的に製造する場合には、前述の通り、このC2－留分の少なくとも一部をプロピレン製造反応器にリサイクルして、C2－留分中のエチレンを原料の一部として利用する。芳香族炭化水素の収量を高める目的で、芳香族炭化水素製造工程の原料として用いることも可能である。

[0077] 一方、上記C3＋留分は、炭素数3の炭化水素を主に含む留分(以下、「C3留分」という)と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分(以下、「C4＋留分」という)とに分離する。分離に用いる装置(C3分離器)としては、例えば、蒸留

塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができ、好ましくは蒸留塔を用いる。C3留分からはプロピレンを回収するが、反応条件及び分離条件を適切に設定した場合は、そのままケミカルグレードのプロピレンとして利用することが可能である。

[0078] 他方、上記C4+留分の少なくとも一部は反応器にリサイクルしてプロピレン製造原料の一部として利用することもできる。C4+留分のリサイクルによって、C4+留分には原料炭化水素中に含まれるブタンが濃縮される。そのため、C4+留分の全量をリサイクルするとブタンが蓄積されるため、反応器にリサイクルするC4+留分の量を得られたC4+留分の一部にとどめることによって、ブタンの蓄積を制御する。また、図2に関して上で説明したのと同様に、C4+留分は、必要により、炭素数4の炭化水素を主に含む留分(以下、「C4留分」という)と、少なくとも1種の炭素数5以上の炭化水素を主に含む留分(以下、「C5+留分」という)とに分離することができる。C4+留分からC4留分を分離する個所は、C4+留分をリサイクルする前及び後のいずれでもよい。分離に用いる装置(C4分離器)としては、例えば、蒸留塔、フラッシュドラム(気液分離器)などを用いることができ、好ましくは蒸留塔を用いる。得られたC4留分及び／又はC5+留分の少なくとも一部は、反応器にリサイクルし、原料炭化水素の一部として用いることができる。

[0079] [芳香族炭化水素製造工程]

芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトとしては、5~6.5Åの細孔径を有する。いわゆる「中間細孔径ゼオライト」が用いられる。中間細孔径ゼオライトの例は、プロピレン製造工程で詳述した通りである。その中でもより好ましいゼオライト種は、IUPAC勧告に従った骨格構造タイプでMFI構造と表されるゼオライトであって、ZSM-5が特に好ましい。

[0080] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒のゼオライトとして、周期律表第IB族に属する金属(以下、「IB族金属」と称する)、すなわち、銅、銀、金よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する。好ましいIB族金属としては、銅、銀が挙げられ、より好ましくは銀である。

[0081] 芳香族炭化水素製造工程で用いる触媒に言う、「IB族金属を含有するゼオライト」とは、IB族金属を対応する陽イオンの状態で含むことが好ましい。芳香族炭化水素

製造工程で用いるゼオライトにイオン交換担持されたIB族金属カチオンは、分解活性発現の所以となるものである。

[0082] ゼオライトにIB族金属を含有させる方法の例としては、IB族金属を含有していないゼオライトを、公知の方法、例えば、イオン交換法、含浸法、混練り法等の方法、好ましくはイオン交換法により処理する方法を挙げることができる。該イオン交換法によってゼオライトにIB族金属を含有させる場合、IB族金属の塩を使用する必要がある。IB族金属の塩としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩化金等が挙げられる。好ましくは硝酸銀、硝酸銅であり、より好ましくは硝酸銀が用いられる。

[0083] ゼオライト含有成型体触媒Bに含有されるIB族金属量に厳密な限定はないが、ゼオライトの重量に対し0.01～5質量%、より好ましくは0.02～3質量%であることが好ましい。IB族金属の含有量が0.01質量%以下ではゼオライト含有触媒の触媒活性が不十分であり、また5質量%以上添加しても、通常ゼオライト含有触媒の性能は向上しない。なお、ゼオライト含有成型体触媒B中のIB族金属の含有量は、公知の方法、例えば、X線蛍光分析法などにより求めることができる。

[0084] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれる、IB族金属は上記ゼオライト中に陽イオンの状態で含まれているものに加えて、後述のように陽イオン以外の状態で更に含まれていてもよく、例えば酸化物の状態で含まれていてもよい。IB族金属は、後述の様に本発明の触媒に高い脱水素能を付与し、芳香族炭化水素化合物収率を向上させる目的で含まれるものである。

[0085] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトのIB族金属カチオンで交換された以外のイオン交換サイトは、勿論、プロトン又は金属カチオンで交換されているのであるが、IIB族、IIIB族、VIII族に属する金属カチオンやアルカリ金属カチオンで交換されていることが好ましい。

[0086] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、好ましくは、60以上、200以下の範囲である。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が60を下回ると、高温水蒸気に対する安定性がやや低くなる傾向があり、いわゆる再生劣化に対する耐性が低くなり、本発明を工業的に実施する場合に、

反応／再生の繰り返しを経るに連れて、次第に活性の低下が起こり易く、不利である。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が200を超えると充分なIB族金属のイオン交換担持量が得られず、分解活性が低くなり、芳香族炭化水素収率が低下する。また、高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比ゼオライト含有成型体触媒の触媒活性を維持するため、同等量のIB族金属含有量に調製するためには、ゼオライトのイオン交換率を高める必要があるが、IB族金属のイオン交換効率が悪化するので、触媒調製の負荷も大きくなり、工業的に実施する場合は甚だ不利である。

[0087] 芳香族炭化水素製造工程に用いるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、より好ましくは80以上、120以下である。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、公知の方法、例えば、ゼオライトをアルカリ水溶液或いはフッ酸水溶液に完全に溶解し、得られた溶液をプラズマ発光分光分析法などにより分析し、求めることができる。

[0088] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトとして、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子の一部がGa、Fe、B、Cr等の元素で置換されたメタロアルミノシリケートや、ゼオライト骨格を構成するアルミニウム原子が全て上記のような元素で置換されたメタロシリケートを用いることもできる。その場合、メタロアルミノシリケート又はメタロシリケート中における上記の元素の含有量をアルミナのモル数に換算した上で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を算出する。

[0089] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトの一次粒子径は、0.02～0.25 μm の範囲である。好ましくは、一次粒子径が0.02～0.2 μm の範囲であり、より好ましくは、0.03～0.15 μm の範囲である。

[0090] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに含まれるゼオライトの一次粒子は、単独で存在していても、二次凝集していても構わない。多くの場合、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、また、一次粒子の形状には種々のものがあるので、本発明でいう一次粒子径の測定方法としては、100,000倍で撮影されたゼオライト粉末の走査型電子顕微鏡写真像から測定される定方向径 (Feret diameter; 化学工学会編、化学工学便覧改訂六版p. 233参照) で求める方法を採用することができる。また、上記の粒径を持つ一次粒子が少なくとも全体の50質量

%以上を占めてなすものが好ましく、80質量%以上を占めてなすものがより好ましい。
。

[0091] ゼオライトの粒子径が小さいほど、有効表面積が大きく、高活性で、かつ、コーキング劣化にも有利であることはよく知られている。ここでいうゼオライトの粒子径とは、一次粒子が凝集した二次粒子の粒子径が影響を与えているのではなく、走査型電子顕微鏡100,000倍撮影像で判別できるような一次粒子の粒子径の大きさが影響するのである。したがって、本発明におけるゼオライト含有成型体触媒に含まれるゼオライトは100,000倍で撮影されたゼオライト粉末の走査型電子顕微鏡写真像から測定される一次粒子の定方向径が、0.02~0.25 μm の範囲のものが好ましい。

[0092] しかし、かかる微粒子型ゼオライトは、結晶構造が不安定であり、特開平10-052646号公報に記載されているように、水蒸気の存在下での高温処理により格子アルミニウムが脱離し易く、すなわち、水熱安定性が低く再生(永久)劣化を起こし易い。ところが、驚くべきことに本発明に用いられるゼオライト含有成型体触媒においては、かかる微粒子型ゼオライトでも水熱安定性は著しく向上し、再生劣化を顕著に抑制し、蓄積するコークの量も抑制できるのである。したがって、本発明によって従来の課題であったコーキング劣化への耐性と再生劣化への耐性を併せ持つゼオライト含有成型体触媒を完成したものである。

[0093] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bは、高い脱水素能を付与する目的で、該成型体触媒に周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する。好ましくは、銅、亜鉛、ガリウム、インジウム、ニッケル、パラジウム、白金の金属及びそれらの酸化物、複合酸化物であり、より好ましくは、亜鉛及び亜鉛の化合物を含む。

[0094] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに高い脱水素能を付与する目的で、該成型体触媒に含有される周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VII族に属する元素の金属及びそれらの化合物の含有方法は、一般的な、イオン交換法や含浸担持法が用いられる。芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bに高い脱水素能を付与する目的で、該成型体触媒に含有される周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する元素の金属及びそれらの化合物の量は

、元素換算で0.1～25質量%であり、好ましくは、5～20質量%である。

[0095] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bは、通常は、アルミナ、シリカ、シリカ／アルミナ、ジルコニア、チタニア、ケイソウ土、粘土等の多孔性耐火性無機酸化物をバインダー又は成型用希釈剤(マトリックス)として用いることができる。好ましくは、アルミナ、シリカが用いられ、より好ましくは、アルミナが用いられる。上述のゼオライトと混合して得られる混合物を成型し、得られた成型体をゼオライト含有成型体触媒として用いる。マトリックス又はバインダーを用いる場合、それらの含有量は、ゼオライトとマトリックス又はバインダーの重量の合計に対して、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～50質量%の範囲である。

[0096] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bは、コーキング劣化に対する耐性をより向上させる目的で、該炭化水素原料との接触に先立ち、該成型体触媒を水蒸気の存在下、500℃以上の温度で加熱処理することができる。加熱処理は、500℃以上、900℃以下の温度で、水蒸気分圧0.01気圧以上の条件で行うことが好ましい。

[0097] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bが、本発明に係る製造方法の好ましい例である、IB族金属交換型ゼオライトと亜鉛及びその化合物とアルミナの混合物を含む場合には、この高温水蒸気処理は、触媒中の亜鉛成分をアルミン酸亜鉛として亜鉛を安定化させ、反応雰囲気下での亜鉛の飛散損失を大幅に抑制できる目的をも達成する。この効果は、本発明を工業的に実施する場合、極めて有利である。なお、本発明にいうアルミン酸亜鉛とは、JCPDS 5-0669NBS Circ. , 539, Vol. II, 38(1953)に示されるパターンと同一のX線回折パターンを持つものである。

[0098] 芳香族炭化水素製造工程においては、本発明に係る製造方法の好ましい例として、以上のような特定のゼオライト含有成型体触媒Bを、芳香族炭化水素製造反応器内に充填して、後述の炭化水素原料と接触させて、接触環化反応を行うことにより、芳香族炭化水素化合物類を得る。得られた反応混合物から芳香族炭化水素化合物が公知の方法で分離回収される。

[0099] 芳香族炭化水素製造工程に用いる炭化水素原料には、上述のプロピレン製造工

程で生成する少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分を該炭化水素原料の一部又は全部として用いる。同様に、該プロピレン製造工程で生じるC2-留分も原料として用いることも可能であるし、新たに軽質炭化水素成分を原料として加えてもよい。

[0100] 芳香族炭化水素製造工程において新たに加える軽質炭化水素原料とは、オレフィン類及びパラフィン類から選ばれる少なくとも一種を含む軽質炭化水素原料であって、炭素数2以上、90%留出温度が190℃以下の炭化水素である。そのようなパラフィン類の例としては、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンを挙げることができる。また、そのようなオレフィン類の例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネンが挙げることができる。上記以外にシクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロパラフィン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン類、及び／又はシクロヘキサジエン、ブタジエン、ペンタジエン、シクロペンタジエン等のジエン類を含んでいてもよい。上記の炭化水素の混合物を原料として用いてもよく、また、該混合物には希釈剤として、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等のイナートガスや、水素、メタンを含んでいてもよい。

[0101] これら希釈剤は、好ましくは、20容量%以下、より好ましくは、10容量%以下含むことができる。さらに、上記混合物としては、飽和炭化水素と不飽和炭化水素が、その重量比で1/0.33~1/2.33で含まれる混合物を用いると特によい。ここでいう飽和炭化水素と不飽和炭化水素の重量比とは、供給される混合物中の重量比を意味する。

[0102] プロピレン製造工程で生成する少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分に新たに加える軽質炭化水素成分の好ましい例としては、上記同様に、次のようなものを挙げることができる。

(1) ナフサなどの石油系炭化水素を熱分解して得られる生成物から分離されるC4留分及びC5留分、及び該C4留分及びC5留分中のジオレフィンをオレフィンに部分水素化した留分；

(2) 上記C4留分からブタジエン及びイソブテンの一部若しくは全部を分離除去した

留分；

(3) 上記C5留分からイソプレン及びシクロペンタジエンの一部若しくは全部を分離除去した留分；

(4) 減圧軽油などの石油系炭化水素を流動接触分解(FCC)して得られる生成物から分離されるC4留分及び／又はガソリン留分；

(5) コーカーから分離されるC4留分及び／又はガソリン留分；及び

(6) 一酸化炭素と水素からフィッシャー・トロプシュ反応(FT合成)によって合成される炭化水素から分離されるC4留分及び／又はガソリン留分。

[0103] 芳香族炭化水素製造工程においては、該軽質炭化水素原料中に不純物として、ターシャリーブチルアルコール、メチルターシャリーブチルエーテル、メタノール等の含酸素化合物が含まれていてもよい。

[0104] 芳香族炭化水素製造工程における反応条件は、軽質炭化水素原料、特に原料中のオレフィンとパラフィンの量比により変化するが、300～650℃の温度で、大気圧～30気圧の炭化水素分圧、0.1～50hr⁻¹のゼオライト含有成型体触媒重量基準重量時間空間速度(WHSV)であることが好ましい。より好ましい反応温度は、400～600℃の範囲である。

[0105] 芳香族炭化水素製造工程に用いる芳香族炭化水素製造反応器は、固定床式、移動床式、流動床式或いは気流搬送式のいずれの反応器も利用でき、好ましくは、構造が簡単な断熱型固定床反応器が用いられる。

[0106] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bは、長期間転化反応に用いるとコーキング劣化を起こす場合がある。その場合には、通常空气中又は酸素と不活性ガスよりなる混合ガス中、400～700℃の温度で触媒上のコークを燃焼除去することにより、コーキング劣化を起こした触媒を再生させることができる(以下、この処理を「再生処理」と呼ぶ。)。

[0107] 芳香族炭化水素製造工程におけるゼオライト含有成型体触媒Bは、コーキングによる劣化を起こしにくいとため、固定床反応器を用いても、長期間にわたり芳香族炭化水素化合物類を安定して製造することが可能である。また、本発明に係る製造方法におけるゼオライト含有成型体触媒は、高温水蒸気の存在下での脱アルミを著しく抑制

できるので、再生処理における永久劣化(再生劣化)を起こしにくい、反応／再生を繰り返しても活性の低下が極めて少ない。したがって、長期間に亘って、安定して高収率で芳香族炭化水素化合物を製造することができる。これらの特徴は、本発明を工業的に実施する際に極めて有利である。

[0108] 実施例

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において行われた測定は以下の通りである。

[0109] (1) 液相イオン交換／濾液滴定法によるプロトン量の測定

乳鉢でらいかいし、空气中400～600℃の温度で焼成したゼオライト含有成型体触媒2.5gを、3.4モル／リットルのNaCl水溶液25ml中で氷冷下10分間イオン交換を行った。得られる混合物を濾過した後、50mlの純水で成型体触媒を洗浄し、洗浄に用いた水を含む濾液を全量回収した。この濾液(洗浄に用いた水を含む)を0.1NのNaOH水溶液により中和滴定し、中和点からプロトン量を求め、これをゼオライト含有成型体触媒中のゼオライト含有量から、ゼオライト重量基準として換算した。

[0110] (2) ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の測定

ゼオライト0.2gを5NのNaOH水溶液50gに加える。これをテフロン(登録商標)製内管付きのステンレス製マイクロボンベに移し、マイクロボンベを密閉した。オイルバス中で15～70時間保持することにより、ゼオライトを完全に溶解せしめた。得られたゼオライトの溶液をイオン交換水で希釈し、希釈液中の珪素、アルミニウム濃度をプラズマ発光分光分析計(ICP装置)にて測定し、その結果からゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を計算した。

ICP装置及び、測定条件

装置:JOBIN YVON(JY138 ULTRACE)理学電気社製

測定条件:珪素測定波長 251.60nm

アルミニウム測定波長 396.152nm

プラズマパワー 1.0kw

ネブライザーガス 0.28L/min

シースガス 0.3~0.8L/min

クーラントガス 13L/min

[0111] (3)ゼオライトの一次粒子径の測定

ゼオライト粉末試料をカーボン粘着テープにて試料台(アルミ製)に保持し、導電性を保つため、イオンスパッター(日立E-1030型)を用いてPt蒸着を施した。

SEM測定は、日立FE-SEM(S-800)を用いて、加速電圧(HV);20KVにて、倍率500倍、15,000倍、100,000倍にて撮影した。

本発明に用いるゼオライトは、微粒な一次粒子が凝集して二次粒子を形成していることが多いが、100,000倍走査型電子顕微鏡撮影像で亀裂を含まないひと塊として一次粒子であると判別できる20個以上の一次粒子の定方向径を測定し、その平均値を一次粒子径とした。なお、100,000倍走査型電子顕微鏡撮影像では評価できない程、一次粒子径が大きいものについては、比較のため、適宜、倍率の異なる走査型電子顕微鏡撮影像を選択して同様に一次粒子径を求めた。

[0112] (4)反応生成物のガスクロマトグラフ分析

装置:島津製作所社製GC-17A

カラム:米国SUPELCO社製カスタムキャピラリーカラム SPB-1(内径 0.25 mm、長さ 60m、フィルム厚 3.0 μ m)

サンプルガス量:1ml(サンプリングラインは200~300℃に保温し、液化を防止)

昇温プログラム:40℃で12分間保持し、次いで5℃/分で200℃まで昇温した後、200℃で22分間保持した。

スプリット比:200:1

キャリアーガス(窒素)流量:120ml/分

FID検出器:エアー供給圧 50kPa(約500ml/分)、水素供給圧 60kPa(約50ml/分)

測定方法:熱伝導度検出器(TCD)と水素炎イオン化検出器(FID)を直列に連結して、水素及び炭素数1及び2の炭化水素をTCD検出器で検出し、炭素数3以上の炭化水素をFID検出器で検出した。分析開始10分後に、検出の出力をTCDからFI

Dに切り替えた。

[0113] (5)反応転化率、反応速度定数

触媒活性の指標である反応速度定数Kは、以下の式によって求めた。

$$\text{反応速度定数} K = \text{WHSV} \times \ln[1 / (1 - X)]$$

[式中、Xはブテン基準のオレフィン転化率{(原料中の炭素数4～8のオレフィン濃度－生成物中のブテン濃度)/原料中の炭素数4～8のオレフィン濃度}]

[0114] [実施例1]

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1200のNa型ZSM-5の押出し成型品(SiO_2 バインダー30質量%含有、1.6mmφ、日揮ユニバーサル(株)より購入)を、0.02N硝酸銀水溶液(10cc/gゼオライト成型体)中に分散させ、60℃、1時間のイオン交換処理を2回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥して触媒A-1を調製した。蛍光X線分析で測定される触媒A-1のAg量は0.22質量%であった。

触媒A-1を内径27mmφの Hastelloy C 製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量214g/hr、窒素流量400NL/hr、圧力0.1MPaGの条件で5時間スチーミングを行った。スチーミング処理後の触媒A-1のプロトン量を液相イオン交換/濾液滴定法により求めたところ、0.002mmol/gであった。スチーミング処理後の触媒A-1 60gを、内径27mmφの Hastelloy C 製反応器に充填した。

表1に示すC4ラフィネート-2(ナフサをスチームクラッキングして得られるC4留分から、ブタジエン及びイソブテンを抽出除去して得られる炭化水素)を原料とし、C4ラフィネート-2の供給量360.0g/hr(WHSV=6hr⁻¹)、スチーム供給量108g/hrで触媒A-1を充填した反応器に供給し、反応温度550℃、反応圧力0.1MPaGの条件でプロピレン製造反応を行い、得られる反応生成物を蒸留塔に供給し、H₂～C3留分とC4+留分に分離した。このプロピレン製造反応を2日間継続した。

製品収率(質量%)を表1に示す。反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量(質量%)を炭化水素分圧(MPa)で除した値は9.9であった。

走査型電子顕微鏡にて100,000倍で撮影してゼオライトの一次粒子径を測定したところ、0.06μmであった。H型ZSM-5($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=92)を72質量部、硝酸亜鉛6水和物(亜鉛金属として10質量部)及びアルミナゾル(Al_2O_3 として18質

量部)を混練後、押出成型を実施し、直径1.6mm、長さ4～6mmに成型した。次いで、120℃、4時間乾燥後、500℃、3時間焼成し、亜鉛担持ゼオライト含有成型体触媒を得た。この触媒を1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc/gゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行った。これを、0.1N硝酸銀水溶液(10cc/gゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで、濾過、水洗、乾燥して触媒B-1を調製した。

蛍光X線分析で測定される触媒B-1のAg量は1.8質量%であった。

触媒B-1を内径27mmφの Hastelloy C 製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量214g/hr、窒素流量400NL/hr、圧力0.1MPaGの条件で3時間スチーミングを行った。スチーミング処理後の触媒B-1 35gを、内径27mmφの Hastelloy C 製反応器に充填した。

この反応器を使用し、先のプロピレン製造反応で得られたC4+留分の供給量98g/hr、反応温度515℃、圧力0.5MPaの条件で芳香族炭化水素製造反応を2日間継続した。炭素数6～9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で47.4質量%、48時間後で46.7質量%であった。

C4ラフィネート-2に対する収率を換算すると、プロピレン26.8質量%、炭素数6～9の芳香族炭化水素30.6質量%となった。

なお、芳香族炭化水素製造反応に用いる原料、先のプロピレン製造反応で得られたC4+留分は、C4ラフィネート-2よりもジエン化合物類が少ないことが表1から判る。ジエン化合物類は、重合性に富んでおり、機器の汚れを促進するばかりか、コーキング劣化の原因となることはよく知られており、先にプロピレン製造工程を経ることで、芳香族炭化水素製造工程をより安定に運転することが可能となる。

[0115] [実施例2]

実施例1と同様のスチーミング処理を施した触媒A-1 60gを、内径27mmφの Hastelloy C 製反応器に充填した。

表1に示すC4ラフィネート-2を原料とし、反応温度550℃、C4ラフィネート-2の供給量220.3g/hr、リサイクルC4+留分の供給量139.7g/hr (WHSV=6hr⁻¹

)、スチーム供給量108g/hr、反応圧力0.1MPaGの条件でプロピレン製造反応を行い、得られる反応生成物を蒸留塔に供給し、 $H_2 \sim C_3$ 留分と C_4+ 留分に分離し、この C_4+ 留分の約56%を反応器にリサイクルした。

プロピレン製造反応を2日間継続した後、以下の条件で触媒の再生処理を実施した。再生温度500～550℃、再生圧力0.5MPaG、窒素+空気流量1008NL/hr、酸素濃度1～5容量%、再生時間10時間。 C_4 ラフィネート-2に対する収率(質量%)を表1に示す。反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量(質量%)を炭化水素分圧(MPa)で除した値は8.9であった。再生処理の際に反応器出口の再生ガスを定期的にサンプリングして、ガスクロマトグラフを用いて再生ガスの分析を行い、 CO_2 、COの濃度を測定し、この値からコーク量を求めた。コーク量を反応中にフィードする原料の合計量で割って、コークの収率を求めたところ、72質量ppmであった。

原料を本実施例2で得られた C_4+ 留分とする以外は実施例1と同条件で芳香族炭化水素製造反応を2日間継続した。炭素数6～9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で44.7質量%、48時間後で43.9質量%であった。

C_4 ラフィネート-2に対する収率を換算すると、プロピレン38.1質量%、炭素数6～9の芳香族炭化水素22.3質量%となった。

[0116] [実施例3]

C_4 ラフィネート-2の供給量 279.1g/hr、リサイクル C_4+ 留分の供給量 80.9g/hr (WHSV=6hr⁻¹)、 C_4+ 留分の約33%を反応器にリサイクルする以外は実施例2と同条件でプロピレン製造反応を行った。 C_4 ラフィネート-2に対する収率(質量%)を表1に示す。なお、反応開始2時間後の C_4 ラフィネート-2に対するプロピレン収率は33.24質量%、反応開始48時間後で31.35質量%であった。反応器で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を該炭化水素分圧[MPa]で除した値は4.8であった。

原料を本実施例3で得られた C_4+ 留分とする以外は実施例1と同条件で芳香族炭化水素製造反応を行った。炭素数6～9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で46.3質量%、48時間後で45.5質量%となった。

上記の結果から、C4ラフィネート-2に対する収率を換算すると、プロピレン32.4質量%、炭素数6~9の芳香族炭化水素26.5質量%となった。

実施例1~3の結果から、同じ原料を用いても操作条件の簡便な変更によって、所望とするプロピレン、炭素数6~9の芳香族炭化水素の生成比率の変更が可能であることが分る。

[0117] [比較例1]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が407であるH型ZSM-5を含有した成型体触媒(SiO_2 バイnder-30質量%含有、1.6mm ϕ * 5~10mmL)を、1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで、濾過、水洗、乾燥を行い、Na型ZSM-5/ SiO_2 成型体触媒を調製した。これを、0.00145N硝酸銀水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで、濾過、水洗、乾燥して触媒A-2を調製した。

蛍光X線分析で測定される触媒A-2のAg量は0.094質量%であった。

触媒A-2を内径27.2mm ϕ のハステロイC製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量218g/hr、窒素流量220NL/hrの条件で5時間スチーミングを行った。

スチーミング処理後の触媒A-2のプロトン量を液相イオン交換/濾液滴定法により求めたところ0.0016mmol/g-ゼオライトであった。

スチーミング処理後の触媒A-2を用いた他は、実施例3と同様に反応評価実験を行なった。反応開始2時間後のC4ラフィネート-2に対するプロピレン収率は27.33質量%、反応開始48時間後で22.61質量%であり、プロピレン収率差は、4.7質量%とやや大きいものであった。

原料を本比較例1で得られたC4+留分とする以外は実施例1と同条件で芳香族炭化水素製造反応を行った。炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始2時間後で47.9質量%、48時間後で48.0質量%となった。

上記の結果から、C4ラフィネート-2に対する収率を換算すると、プロピレン24.8質量%、炭素数6~9の芳香族炭化水素30.8質量%となった。

実施例3と比較例1を比較すると、プロピレンと炭素数6~9の芳香族炭化水素の合

計収率が58.9質量%(実施例3)から55.5質量%(比較例1)に低下するばかりでなく、プロピレン収率変動が大きいことが判る。

以下にプロピレン製造反応のみを行った参考例を示す。

[0118] [参考例1]

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1000のH型ZSM-5の押出成型品(SiO_2 バインダー30質量%含有、1.6mm ϕ 、日揮ユニバーサル(株)より購入)を、1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで、濾過、水洗、乾燥を行い、Na型ZSM-5/ SiO_2 を調製した。これを、0.01N硝酸銀水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで、濾過、水洗、乾燥して触媒A-3を調製した。蛍光X線分析で測定される触媒A-3のAg量は0.15質量%であった。

触媒A-2を内径16mm ϕ の石英ガラス製反応器に充填し、温度650°C、スチーム流量27.6g/hr、窒素流量140Ncc/minの条件で5時間スチーミングを行った。スチーミング処理後の触媒A-3のプロトン量を液相イオン交換/濾液滴定法により求めたところ0.002mmol/gであった。

スチーミング処理後の触媒A-3 10gを、内径17mm ϕ の Hastelloy C 製反応器に充填した。

この反応器を使用し、表2に示すC4ラフィネート-2を原料とし、C4ラフィネート-2の供給量60g/hr(重量時間空間速度(WHSV=6hr⁻¹))、反応温度580°C、0.1MPaGの条件でプロピレン製造反応を行い、得られる反応生成物を反応器出口で熱交換器を用いて約30°Cまで冷却した後、気液分離ドラムに導入して液(C4+留分)を分離、回収した。回収したC4+留分の組成を表2に示す。

次に、上記の回収C4+留分とC4ラフィネート-2を原料として、C4+リサイクルの実験を下記の実験条件で24時間行った。

反応温度580°C、C4ラフィネート-2の供給量30g/hr、C4+留分の供給量31.2g/hr(WHSV=6.1hr⁻¹)、反応圧力0.1MPaGであった。

反応開始12時間後の反応生成物の分析結果は、供給原料中の炭素数4~8のオレフィンに対するプロピレンの収率(質量%)は32.1質量%であった。ただし、回収

C4+留分中の炭素数6～8の成分は、芳香族炭化水素以外はすべてオレフィンとした。また、反応開始4時間後と24時間後の反応速度定数Kの比 $[K(24時間)/K(4時間)]$ は0.90であった。

[0119] [参考例2]

反応器供給原料としてC4ラフィネート-2 60g/hr($WHSV=6hr^{-1}$)のみを用いる以外は参考例1と同条件で、C4ラフィネート-2のプロピレン製造反応を行った。反応開始12時間後の反応生成物の分析結果は、供給原料中の炭素数4～8のオレフィンに対するプロピレンの収率(質量%)が31.1質量%であった。また、反応開始4時間後と24時間後の反応速度定数Kの比 $[K(24時間)/K(4時間)]$ は0.87であった。

参考例1と参考例2の比較から、C4+留分を重質分を除去せずにそのままリサイクル原料として用いても、触媒の劣化に悪影響を及ぼさないことが分る。また、プロピレン収率が31.1質量%(参考例2)から32.1質量%(参考例1)に上昇しているのは、C9+留分からのプロピレン生成によるものであった。

[0120] [実施例4]

SiO_2/Al_2O_3 モル比が1220のH型ZSM-5の押出し成型品(SiO_2 バインダー30質量%含有、1.6mm ϕ)を、1N硝酸ナトリウム水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、1時間のイオン交換処理を3回繰り返した。次いで濾過、水洗、乾燥を行い、Na型ZSM-5/ SiO_2 を調製した。これを、0.0017N硝酸銀水溶液(10cc/g-ゼオライト成型体)中に分散させ、室温、2時間イオン交換処理した。次いで、濾過、水洗、乾燥して触媒A-4を調製した。蛍光X線分析で測定される触媒A-4のAg量は0.095質量%であった。

触媒A-4を内径27mm ϕ の Hastelloy C 製反応器に充填し、温度650℃、スチーム流量214g/hr、窒素流量400NL/hr、圧力0.1MPaGの条件で5時間スチーミングを行った。スチーミング処理後の触媒A-4のプロトン量を液相イオン交換/濾液滴定法により求めたところ0.002mmol/gであった。スチーミング処理後の触媒A-4 60gを、内径27mm ϕ の Hastelloy C 製反応器に充填した。

この反応器を使用し、表3に示すC4ラフィネート-2を原料とし、C4ラフィネート-2

の供給量268.7g/hr、リサイクルC4+留分の供給量181.3g/hr(WHSV=7.5hr⁻¹)、反応温度550℃、反応圧力0.1MPaGの条件でプロピレン製造反応を行い、得られる反応生成物を蒸留塔に供給し、H₂~C3留分とC4+留分に分離し、このC4+留分の約58%を反応器にリサイクルした。C4ラフィネート-2に対するプロピレンの収率(質量%)は、反応開始後2hr後において32.9質量%であり、48hr後において30.4質量%であった。

原料を本実施例4で得られたC4+留分とする以外は実施例1と同条件で芳香族炭化水素製造反応を行った。炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始2時間後で45.5質量%、48時間後で45.2質量%となった。

上記の結果から、C4ラフィネート-2に対する収率を換算すると、プロピレン31.7質量%、炭素数6~9の芳香族炭化水素24.8質量%となった。

ジオレフィン化合物類濃度が2.25質量%であるような原料を用いても、劣化に悪影響を及ぼさず、2日間の運転継続が問題なく実施可能であることが分る。

[0121] [実施例5]

実施例3で得られたC4+留分60g/hr、表3に示すC5留分38g/hrの混合品を原料として供給する以外は実施例2の芳香族炭化水素製造反応と同条件で反応を行った。炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で44.1質量%、48時間後で43.2質量%であった。

実施例5のように新規な軽質炭化水素成分を加えることで、芳香族炭化水素成分比率を高めることも可能である。具体的には、実施例3で得られたC4+留分60g/hrを原料とした場合、炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で46.3質量%であったことから、60g/hr x 0.463=27.8g/hrであった。これに対して、実施例5の混合品を原料とした場合、炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始8時間後で、44.1質量%であったことから、(60+38)g/hr x 0.441=41.0g/hrであった。以上から、新規な軽質炭化水素成分を加えることで、芳香族炭化水素成分比率を高めることが可能であることが分かる。

[0122] [比較例2]

特開平10-052646号公報の明細書実施例1に記載された方法で、H型ZSM-

5ゼオライトを合成した。得られたゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は42であった。このゼオライトのゼオライト粉末を走査型電子顕微鏡にて15,000倍で撮影してゼオライトの一次粒子径を測定したところ、 $1.54\mu\text{m}$ であった。

実施例1と同じ方法で亜鉛担持ゼオライト含有成形体触媒、触媒B-2を得た。

触媒にB-2を用いた他は、実施例3の接触環化反応実験と同様に反応を行った。炭素数6~9の芳香族炭化水素の収率は、反応開始4時間後で45.1質量%、45時間後で42.7質量%であった。

[0123] 実施例3及び比較例2の比較から、従来のH型ゼオライト系では特開平10-052646号公報に開示された発明において規定される物性を有するゼオライトを用いたとしても、水熱安定性は本発明の触媒に比べて大きく劣る。これは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のより低い(反応活性点の多い)ゼオライトを用いても、H型では反応初期の芳香族炭化水素収率が低くなっていることから判る。すなわち、工業的に実施される場合の経年的な永久劣化(再生劣化)がより進行するであろうことが推測される。また、ゼオライトの粒子径は、本発明のゼオライト含有成形体触媒に用いられるゼオライトの一次粒子径よりも大きく、したがって、反応中のコーク析出による劣化(コーキング劣化)速度も本発明のゼオライト含有成形体触媒に対して、顕著であることが判る。

[0124] この比較から、従来提案されているH型ゼオライト系触媒に対して、本発明におけるゼオライト含有成形体触媒は、微粒子ゼオライトの水熱安定性を著しく向上できる。したがって、従来の課題であった再生劣化とコーキング劣化をともに大きく抑制することが可能となり、長期間に亘って高収率で安定的に芳香族炭化水素化合物を製造することができる。

[0125] [表1]

[プロピレン製造工程の原料組成及び反応収率（質量％）]

成分	C 4 ラフィ ネートー 2	実施例 1 (収率)	実施例 2 (収率)	実施例 3 (収率)
水素	0. 00	0. 04	0. 05	0. 04
メタン	0. 00	0. 18	0. 26	0. 22
エチレン	0. 00	6. 41	9. 08	7. 72
エタン	0. 00	0. 15	0. 21	0. 18
C ₃ H ₄	0. 10	0. 00	0. 00	0. 00
プロピレン	0. 06	26. 86	38. 05	32. 36
プロパン	0. 18	1. 02	1. 38	1. 20
ブタジエン	0. 91	0. 03	0. 02	0. 03
ブテン	78. 95	28. 91	18. 31	23. 90
ブタン	18. 48	20. 57	21. 45	21. 00
ペンテン	0. 81	9. 80	6. 15	7. 87
ペンタン	0. 35	0. 38	0. 40	0. 39
ベンゼン	0. 00	0. 13	0. 19	0. 16
C 6 非芳香族炭化水素	0. 00	2. 43	1. 52	1. 95
トルエン	0. 00	0. 44	0. 63	0. 53
C 7 非芳香族炭化水素	0. 00	1. 35	0. 85	1. 08
C 8 芳香族炭化水素	0. 00	0. 45	0. 64	0. 54
C 8 非芳香族炭化水素	0. 16	0. 47	0. 29	0. 38
C 9 + 炭化水素	0. 00	0. 37	0. 52	0. 45
合計	100. 00	100. 00	100. 00	100. 00
ジオレフィン化合物類	1. 01	0. 03	0. 02	0. 03

[C 4 ラフィネートー 2 及び C 4 + 留分の組成 (質量%)]

成分	C 4 ラフィネートー 2	C 4 + 留分
メチルアセチレン	0. 07	0. 00
プロパジエン	0. 22	0. 00
プロピレン	0. 18	0. 01
プロパン	0. 04	0. 00
ブタジエン	1. 69	0. 02
ブテン	78. 73	7. 89
ブタン	17. 94	4. 06
ペンテン	0. 30	20. 47
ペンタン	0. 53	2. 17
ベンゼン	0. 00	2. 54
C 6 非芳香族炭化水素	0. 00	16. 15
トルエン	0. 00	6. 29
C 7 非芳香族炭化水素	0. 00	16. 37
C 8 芳香族炭化水素	0. 00	9. 52
C 8 非芳香族炭化水素	0. 30	7. 39
C 9 + 炭化水素	0. 00	7. 12
合計	100. 00	100. 00
ジオレフィン化合物類	1. 98	0. 02

[0127] [表3]

[C 4 ラフィネートー 2 及び C 5 留分の組成 (質量%)]

成分	C 4 ラフィネートー 2	C 5 留分
メチルアセチレン	0. 02	0. 00
プロパジエン	0. 12	0. 00
プロピレン	0. 06	0. 00
プロパン	0. 05	0. 00
ブタジエン	2. 12	0. 00
ブテン	76. 46	0. 67
ブタン	20. 57	0. 04
ペンテン	0. 22	22. 55
ペンタン	0. 20	76. 74
ベンゼン	0. 00	0. 00
C 6 非芳香族炭化水素	0. 01	0. 00
トルエン	0. 02	0. 00
C 7 非芳香族炭化水素	0. 15	0. 00
C 8 芳香族炭化水素	0. 00	0. 00
C 8 非芳香族炭化水素	0. 01	0. 00
C 9 + 炭化水素	0. 01	0. 00
合計	100. 00	100. 00
ジオレフィン化合物類	2. 25	---

産業上の利用可能性

[0128] 本発明の製造方法は、オレフィンを含有する炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造する方法において、効率的かつ安定にプロピレン及び芳香族炭化水素を製造することができ、また、簡便な方法によってその収率構造が変更でき

る効果があり、上記のプロピレン及び芳香族炭化水素を製造する方法の分野で有用である。

図面の簡単な説明

[0129] [図1]図1は、本発明に係る製造方法を実施するための一の態様による製造装置の概略図を示す。

[図2]本発明に係る製造方法におけるプロピレン製造工程に用いられるシステム構成の一の態様を示すフローシートである。

[図3]本発明の製造方法におけるプロピレン製造工程に用いられるシステム構成の別の一の態様を示すフローシートである。なお、図1に使用する符号の説明は、以下のとおりである。1・・・本発明による製造装置、10・・・熱交換器、12・・・プロピレン製造反応器、14・・・圧縮器、16・・・分離器、18・・・芳香族炭化水素製造反応器、20・・・配管

請求の範囲

- [1] (1) 少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料を、プロピレン製造反応器内で、下記(i)～(iv)を満足する第一のゼオライトを含有する成型体触媒Aと接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィンの接触転化反応を行うことにより、プロピレンを含有する反応混合物を得、該反応混合物を水素及び炭素数1～3の炭化水素を主に含む留分Cと、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分Dとに分離し、該留分Cからプロピレンを分離するプロピレンの製造工程と;
- (i) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである
 - (ii) 実質的にプロトンを含まない
 - (iii) 周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する
 - (iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が800以上2,000以下である
- (2) 該留分Dの一部又は全部を、原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(v)～(vii)を満たす第二のゼオライトを含有する成型体触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させる芳香族炭化水素の製造工程と;
- (v) 5～6.5 Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである
 - (vi) 一次粒子径が、0.02～0.25 μmの範囲である
 - (vii) 周期律表第IB族に属する金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有する
- を含むことを特徴とするプロピレン及び芳香族炭化水素の製造方法。
- [2] 該プロピレン製造工程で用いる該少なくとも1種の炭素数4～12のオレフィン50質量%以上含有する炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオレフィン化合物類を2.5質量%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [3] 該第一のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [4] 該第一のゼオライトが、MFI型ゼオライトであること特徴とする、請求項1に記載の

製造方法。

- [5] 該プロピレン製造工程で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下となることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
- [6] 該プロピレン製造工程が、該留分Dの10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [7] 該留分Cを、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分C₁と、炭素数3の炭化水素を主に含む留分C₂とに分離し、該留分C₁の少なくとも一部を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [8] 該プロピレン製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [9] 該プロピレン製造工程の反応温度が500～580℃、該炭化水素原料の分圧が、0.05～0.3MPa、該成型体触媒Aの重量に対する該炭化水素原料の重量時間空間速度が2～20hr⁻¹であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [10] 該成型体触媒Bが、周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。
- [11] 該第二のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [12] 該第二のゼオライトが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [13] 該芳香族炭化水素製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [14] 該留分Cを、水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分C₁と、炭素数3の炭化水素を主に含む留分C₂とに分離し、該留分C₁の少なくとも一部を該芳香族炭化水素製造工程の炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項1に記載

の製造方法。

- [15] (1) 少なくとも1種の炭素数4～12のオリフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料を、プロピレン製造反応器内で、下記(i)～(iv)を満足する第一のゼオライトを含有する成型体触媒Aと接触させて、該少なくとも1種の炭素数4～12のオリフィンが、プロピレンを含有する反応混合物を得、該反応混合物を炭化水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分Eと、少なくとも1種の炭素数3以上の炭化水素を主に含む留分Fとに分離し、該留分Fを炭素数3の炭化水素を主に含む留分F¹と、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分F²とに分離し、該留分F¹からプロピレンを分離するプロピレンの製造工程と；
- (i) 5～6.5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである
- (ii) 実質的にプロピレンを含まない
- (iii) 周期律表第IB族に属する金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含有する
- (iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が800以上2,000以下である
- (2) 該留分F²の一部又は全部を、原料の一部又は全部として、芳香族炭化水素製造反応器内で、下記の条件(v)～(vii)を満たす第二のゼオライトを含有する成型体触媒Bと気相650℃以下の温度で接触させる芳香族炭化水素の製造工程と；
- (v) 5～6.5Åの細孔径を有する中間細孔径ゼオライトである
- (vi) 一次粒子径が、0.02～0.25μmの範囲である
- (vii) 周期律表第IB族に属する金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する

を含むことを特徴とするプロピレン及び芳香族炭化水素の製造方法。

- [16] 該プロピレン製造工程で用いる該少なくとも1種の炭素数4～12のオリフィンを50質量%以上含有する炭化水素原料が、少なくとも1種の炭素数3～12のジオリフィン化合物類を2.5質量%以下含有することを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [17] 該第一のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。

- [18] 該第一のゼオライトが、MFI型ゼオライトであること特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [19] 該プロピレン製造工程で生成する炭素数6～8の芳香族炭化水素成分量[質量%]を炭化水素分圧[MPa]で除した値が13以下となることを特徴とする請求項15に記載の製造方法。
- [20] 該プロピレン製造工程が、該留分F₂の10～95質量%を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [21] 該留分Eの少なくとも一部を該プロピレン製造反応器にリサイクルし、該炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [22] 該プロピレン製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [23] 該プロピレン製造工程の反応温度が500～580℃、該炭化水素原料の分圧が、0.05～0.3MPa、該成型体触媒Aの重量に対する該炭化水素原料の重量時間空間速度が2～20hr⁻¹であることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [24] 該成型体触媒Bが周期律表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族に属する金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項15に記載の製造方法。
- [25] 該第二のゼオライトが、銀を含有することを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [26] 該第二のゼオライトが、MFI型ゼオライトであることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [27] 該芳香族炭化水素製造反応器が、断熱型固定床反応器であることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [28] 該留分Eの少なくとも一部を該芳香族炭化水素製造工程の炭化水素原料の一部として用いることを特徴とする、請求項15に記載の製造方法。
- [29] 炭化水素原料からプロピレン及び芳香族炭化水素を製造するための製造装置であって、

(a) 該炭化水素原料が収容され、プロピレンを含有する反応混合物を製造する第一の反応器と、
(b) 該反応混合物が収容され、該第一の反応器と接続された分離器と、
(c) 該分離器と接続され、芳香族炭化水素を製造する第二の反応器と、
を備えることを特徴とする製造装置。

- [30] 該分離器が、該分離器から得られる分離物の一部を、該第一の反応器及び第二の反応器に直接導くための配管を備えることを特徴とする、請求項29に記載の製造装置。
- [31] 該分離器で得られる留分の一部がリサイクルされて該第一の反応器に収容されることを特徴とする、請求項29に記載の製造装置。
- [32] 該第一の反応器及び該第二の反応器に収容される該分離器で得られる留分が、少なくとも1種の炭素数4以上の炭化水素を主に含む留分であることを特徴とする、請求項29に記載の製造装置。
- [33] 該分離器で得られる水素及び炭素数1～2の炭化水素を主に含む留分の一部が該第一の反応器及び該第二の反応器に収容されることを特徴とする、請求項29に記載の製造装置。
- [34] 該分離器が、蒸留塔又はフラッシュドラムであることを特徴とする、請求項29に記載の製造装置。