

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5723599号  
(P5723599)

(45) 発行日 平成27年5月27日(2015.5.27)

(24) 登録日 平成27年4月3日(2015.4.3)

(51) Int.Cl.	F 1		
CO 1 B 39/40	(2006.01)	CO 1 B 39/40	
BO 1 J 29/40	(2006.01)	BO 1 J 29/40	Z
BO 1 J 20/18	(2006.01)	BO 1 J 20/18	D

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-547070 (P2010-547070)
(86) (22) 出願日	平成21年1月19日 (2009.1.19)
(65) 公表番号	特表2011-514305 (P2011-514305A)
(43) 公表日	平成23年5月6日 (2011.5.6)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/000387
(87) 国際公開番号	W02009/103393
(87) 国際公開日	平成21年8月27日 (2009.8.27)
審査請求日	平成24年1月19日 (2012.1.19)
(31) 優先権主張番号	61/030,696
(32) 優先日	平成20年2月22日 (2008.2.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	08158023.5
(32) 優先日	平成20年6月11日 (2008.6.11)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77079 、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ 13501
(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 祐男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属高含有分子篩およびそれらの製造プロセス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

合成多孔質結晶分子篩を製造するためのプロセスであって、

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の供給源、 $\text{SiO}_2$  の供給源、および金属水酸化物  $\text{MOH}$  の供給源を含有する水性反応混合物を形成する工程であって、M はアルカリ金属を表し、反応混合物の中、(i)  $\text{H}_2\text{O} / \text{MOH}$  のモル比は 70 から 126 の範囲内であり、(ii)  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 2 から 15 であり、(iii) 少なくとも前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および前記  $\text{SiO}_2$  の一部分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の両方を含有する非晶質材料によって製造され、前記非晶質材料は 15 またはそれ未満の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有する工程と、 10

(b) 前記多孔質結晶分子篩を製造するための前記反応混合物を結晶化する工程と、

(c) 前記結晶化された材料を回収する工程と、を含むプロセス。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のプロセスにおいて、

前記反応混合物の中の  $\text{H}_2\text{O} / \text{MOH}$  のモル比は 80 から 126 の範囲であるプロセス。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のプロセスにおいて、

結晶化は 80 から 225 の範囲の温度で達成されるプロセス。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプロセスにおいて、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の両方を含有する前記非晶質材料に加えて、前記反応混合物は  
 、  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の別個の供給源をも含有するプロセス。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載のプロセスにおいて、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の前記別個の供給源は前記反応混合物の中の前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の総量の 50 % または  
 50 % 未満に寄与するプロセス。

## 【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載のプロセスにおいて、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の前記別個の供給源は結晶材料であるプロセス。 10

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のプロセスにおいて、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の両方を含有する前記非晶質材料は、1.0 質量 % 未満の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含有するプロセス。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のプロセスにおいて、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の両方を含有する前記非晶質材料は  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が  
 14 または 14 未満である非晶質材料であるプロセス。 20

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のプロセスにおいて、  
 工程 (a) において形成される前記反応混合物はさらに構造指向剤を含有するプロセス  
 。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## (本発明の概要)

本発明は、金属高含有分子篩、これに限定されるわけではないが特にアルミノシリケートおよびそれらの類似体などのアルミニウム高含有分子篩を製造するためのプロセス、特定の新規な金属高含有分子篩自体、およびこれらの新規な材料および該製造プロセスによって製造された材料を触媒および/または吸収剤として使用するプロセスに関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

## (発明の背景)

アルミノシリケートは、触媒および吸収剤として広範に使用されている、よく知られている種類の分子篩材料である。これらの結晶材料の基本的な構造は、 $\text{SiO}_4$  四面体（中心にあるケイ素原子と頂点にある 4 つの酸素原子を有する）および  $\text{AlO}_4$  四面体（中心にあるアルミニウム原子と頂点にある 4 つの酸素原子を有する）を含有する。頂点の酸素原子を共有する該構造を通じて、これらの四面体は規則正しく三次元的にお互いに結合されている。この配置によって、四面体の配置および構造の組成に依存して大きさ、および形状が異なる細孔を規定する三次元ネットワーク構造を提供する。簡潔に言うと材料はシリケート中のいくつかの  $\text{Si}^{4+}$  イオンが  $\text{Al}^{3+}$  イオンによって置き換えられたシリケート材料と見なされている。 $\text{Al}^{3+}$  によって置き換えられたそれぞれの  $\text{Si}^{4+}$  イオンに対して、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、または  $\text{Ca}^{2+}$  などの他の正イオンの存在によって電荷が平衡していかなければならない。アルミノシリケートの中のアルミニウム骨格の存在は、たとえば、これらの材料の触媒特性を提供するには重要である。 40

## 【0003】

いろいろな合成アルミノシリケートがさまざまな合成経路によって製造することができる。ZSM-5、MCM-22、ゼオライトベータおよびZSM-22などの高  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比を有する、すなわち、骨格構造に比較的低レベルのアルミニウムが存在する 50

アルミニノシリケートなどの特定のアルミニノシリケートを製造することは比較的容易であった。しかしながら、20またはそれ未満の低い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、すなわち、比較的高レベルのアルミニウムを含有するアルミニノシリケートを得ることは困難である。そのような材料を製造するためのさまざまな試みがなされてきたが、製造された材料は非結晶質および/または他の材料で著しく汚染されている。

#### 【0004】

国際公開第00/37398号(モービル)は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が25未満の小結晶ZSM-5を主張している。好ましいZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は15~20であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が15:1および19:1を有する特定の材料が開示されている。この合成方法では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が10:1から25:1である非晶質シリカ・アルミナを使用している。10

欧州特許出願公開第0106552(A)号(トーヨー)では、ゼオライトと類似しているZSM-5および高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するフェリエライトの製造プロセスが記載されている。記載されているプロセスでは有機テンプレートの必要が無く、粒状非晶質アルミニノシリケートを含有する均一相化合物の結晶化を必要としている。結果として得られるアルミニノシリケートの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は19を超えてい。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

意外にも合成条件および材料の注意深い選択によって、 $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ モル比が15またはそれ未満(ここでXおよびYは以下で定義される)を有する特定の供給源材料を使用することで高結晶質なアルミニノシリケートおよびそれらの類似体を得ることができることがここで見出され、生成物は、特定の構造タイプの分子篩を含有し、 $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ モル比が2から15未満である。アルミニノシリケートは主にシリカおよびアルミナを基にしているが、アルミニウム骨格は部分的に、または完全に1つまたは複数の、ホウ素、鉄またはガリウムなどの他の三価元素で置き換えられることができ、ケイ素骨格は部分的にまたは完全に1つまたは複数のゲルマニウムなどの他の四価元素で置き換えられることができ類似体があることが理解されるべきである。20

#### 【0006】

従って一態様では、本発明は合成多孔質結晶分子篩を製造するためのプロセスを提供し、そのプロセスは、以下の工程を含む。30

(a)  $\text{X}_2\text{O}_3$ の供給源、 $\text{YO}_2$ の供給源、および金属水酸化物MOHの供給源を含有する水性反応混合物を形成する工程であって、反応混合物の中のXは三価元素を表し、Yは四価元素を表し、Mはアルカリ金属を表し、

(i)  $\text{H}_2\text{O}/\text{MOH}$ のモル比は70から126の範囲内であり、

(ii) 少なくとも $\text{X}_2\text{O}_3$ および $\text{YO}_2$ の一部分は $\text{X}_2\text{O}_3$ および $\text{YO}_2$ の両方を含有する非晶質材料によって供給され、前記非晶質材料は15またはそれ未満の $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ モル比を有する工程と、

(b) 多孔質結晶分子篩を製造するために反応混合物を結晶化する工程と、

(c) 結晶化された材料を回収する工程と、を含むプロセス。40

本発明のプロセスによって製造された分子篩生成物は以下の式で表されてもよい。

(n)  $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ 、ここでnは少なくとも2から15未満である。

#### 【0007】

さらなる態様では、本発明は、MFI構造タイプ、TON構造タイプまたはゼオライトベータの構造タイプを有する合成多孔質結晶分子篩を提供し、(n)  $\text{YO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$ 、ここでYは四価元素であり、Xは三価元素であり、nは少なくとも2から15未満である、を含有する。

プロセス内で特定された式および上述の分子篩では、Yは、たとえばケイ素またはゲルマニウムから選択される1つまたは複数の四価元素を表し、好ましくはケイ素である。Xは、たとえばアルミニウム、ホウ素、鉄およびガリウムから選択される1つまたは複数の

三価元素を表し、好ましくはアルミニウムである。nの値は好ましくは2から14であり、一層好ましくは2から13であり、最も好ましくは2から12である。一例としてnの値は、6から14または7から13または8から12などの5から15未満の範囲であつてもよい。

#### 【0008】

さらなる態様では、本発明は、炭化水素を転化する転化プロセスであつて、炭化水素供給流の転化を生じさせるために、本発明の合成多孔質結晶分子篩または本発明のプロセスによって調製される合成多孔質結晶分子篩と、炭化水素供給流と、を炭化水素転化条件のもとで接触させる工程を含む炭化水素を転化するためのプロセスを提供する。

またさらなる態様では、本発明は、供給流から1つまたは複数の吸収物の吸収を生じさせるために、本発明の合成多孔質結晶分子篩または本発明のプロセスによって調製される合成多孔質結晶分子篩と、1つまたは複数の吸収物を含有する供給流と、を吸収条件のもとで接触させる工程を含む吸収プロセスを提供する。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

本発明は、モル関係 (n)  $YO_2 : X_2O_3$ 、ここでXはアルミニウムおよび/またはホウ素および/または鉄および/またはガリウムなど、好ましくはアルミニウムである三価元素であり、Yはケイ素および/またはゲルマニウムなど、好ましくはケイ素である四価元素であり、nは2から15未満であり、特に好ましくは8から12などを含む2から12である、を含む組成を有する分子篩を製造することができるプロセスを提供する。好ましい分子篩の形態は、ゼオライト、好ましくはZSM-5、ZSM-22、MWW型ゼオライトまたはゼオライトベータなどのアルミノシリケートである。上記の特定の式およびMFI構造タイプ、TON構造タイプまたはゼオライトベータ構造タイプを有するこれらの分子篩は新規な組成物であると信じられる。

#### 【0010】

本発明のプロセスでは、反応混合物の組成および出発材料の形態の両方ともに注意深く選択されている。反応混合物の組成は制御され、 $H_2O / MOH$ のモル比、ここでMはアルカリ金属(好ましくはナトリウムまたはカリウム)が、反応混合物の中で70から126の範囲内で制御される。さらに反応混合物の中で使用される $X_2O_3$ の供給源および $YO_2$ の供給源はX元素およびY元素の両方を混合する単一の供給源であり、または、X元素およびY元素の両方を混合する単一の供給源を含む。このような $X_2O_3$ および $YO_2$ の両方の単一供給源は非晶質であり、 $YO_2 / X_2O_3$ モル比が15またはそれ未満であるように選択される。このモル比は、たとえば、2から14または8から12などの、14またはそれ未満、もしくは、12またはそれ未満であつてもよい。

好ましい実施形態では分子篩はアルミノシリケートであり、XおよびYの両方を供給する $X_2O_3$ および $YO_2$ の供給源は $Al_2O_3$ および $SiO_2$ の両方の供給源として機能する非晶質アルミノシリケートである。これらの非晶質材料は、シリカ安定化アルミナ、シリカアルミナ、酸性シリカアルミナ、またはシリカアルミナ水和物と称する場合もある。アルミナはベーマイト(アルファアルミナー水和物)として存在することが好ましい。非晶質アルミノシリケートなどの $X_2O_3$ および $YO_2$ の両方の非晶質源は、 $Na_2O$ が実質的になることも好ましい。好ましくは非晶質アルミノシリケートなどの $X_2O_3$ および $YO_2$ の両方の非晶質源は、0.5質量%未満の $Na_2O$ などの1.0質量%未満の $Na_2O$ 、一層好ましくは0.05質量%未満の $Na_2O$ などの0.1質量%未満の $Na_2O$ 、最も好ましくは0.01質量%未満の $Na_2O$ を含有する。Xが $Al$ およびYが $Si$ の場合には、好ましい $Al_2O_3$ および $SiO_2$ の供給源はサソール/コンデア(Sasol/Condéa)から販売される市販の材料SIRAL(登録商標)である。

#### 【0011】

プロセスの要求では、反応混合物は、(1)非晶質であり、(2) $X_2O_3$ 供給源および $YO_2$ 供給源の両方を含み、(3) $YO_2 / X_2O_3$ モル比が15またはそれ未満である。該プロセスによって製造される多孔質結晶分子篩は $YO_2 / X_2O_3$ モル比が15未満である

10

20

30

40

50

したがって、要求される特定の範囲で所望の  $YO_2 / X_2O_3$  モル比を有する分子篩生成物を得るためにには、本発明に従って、 $X_2O_3$  および  $YO_2$  の両方が混合された非晶質源とは異なる、別個の  $X_2O_3$  供給源を反応混合物の中に有することによって、分子篩生成物の中の X 量を調節することができる。

好ましい実施形態では反応混合物は、 $X_2O_3$  および  $YO_2$  の両方の非晶質源に追加して、別個の  $X_2O_3$  供給源を含有する。この別個の供給源は結晶材料であってもよい。好ましくは別個の  $X_2O_3$  供給源は 50 % またはそれ未満、一層好ましくは、反応混合物の中の  $X_2O_3$  の総量の 20 % から 45 % などの 15 % から 50 % に寄与する。好ましい実施形態では、プロセスの工程 (a) で形成される反応混合物の  $YO_2 / X_2O_3$  モル比は 5 から 12 などを含む 2 から 15 であり、たとえば 8 から 12 である。言うまでもなく、何らかの事情で反応混合物の中の  $YO_2 : X_2O_3$  の全体のモル比を下方よりも上方に調節することが望まれる場合もあり、 $YO_2$  および  $X_2O_3$  の両方を含有する非晶質材料を補うために、別個の  $YO_2$  供給源を反応混合物に添加することが同様にできる。

#### 【0012】

反応混合物の組成は、たとえば、モル比を単位として、以下の表 1 に示されるように示される。

【表 1】

表 1			
モル比	有益	好ましい	最も好ましい
$YO_2 / X_2O_3$	15 以下	2 ~ 15	8 ~ 12
$H_2O / YO_2$	10 ~ 90	15 ~ 40	15 ~ 25
$H_2O / MOH$	70 ~ 126	80 ~ 126	90 ~ 126

10

20

30

40

#### 【0013】

$H_2O / MOH$  モル比を 70 から 126 の範囲内に維持することによって、他に要求されるプロセスの特徴と共に、所望の金属（好ましくはアルミニウム）高含有分子篩、特に本発明による分子篩の製造ができることが見い出された。都合よくは、モル比 126 に近いがそれよりも低いモル比、たとえば 70 から 120 の範囲または 70 から 115 の範囲を含む 70 から 125 の範囲などでも、望ましい生成物が製造できる。範囲の下端でも、目標生成物の製造をすることができる。モル比のより狭い範囲は、都合よくは 80 から 120 または 90 から 115 である。

#### 【0014】

本発明の合成プロセスは有核原料を添加してまたは添加しないで実施されてもよい。本発明の合成プロセスは有機テンプレートまたは構造指向剤を使用してまたは使用しないで実施してもよい。

結晶化は攪拌状態または静止状態のいずれで実施されてもよい。好ましくは結晶化は攪拌条件下で実施される。結晶化は好ましくは 80 から 225 の間の温度で実施され、一層好ましくは 100 から 200 の間の温度、さらに一層好ましくは 100 から 160 の間の温度、最も好ましくは 120 から 155 の間の温度で実施される。反応時間は好ましくは 10 時間から 60 日間の範囲であり、一層好ましくは 10 時間から 3 日間の範囲であり、最も好ましくは 10 時間から 30 時間の範囲である。結果として得られる結晶分子篩は母液から分離され、回収される。回収される分子篩は、好ましくは分子篩をたとえば硝酸アンモニウムなどの分子篩の酸性型に転化するように処理され、たとえば約 538 (1000 °F) を含む 500 から 550 の範囲などの、たとえば 400 から 600 の範囲の温度で、その後、か焼される。

#### 【0015】

本発明の分子篩および本発明のプロセスによって製造された分子篩は比較的低い  $YO_2 / X_2O_3$  モル比（これは元素 X を比較的多く含有する）で合成されてもよいので、本発明は高触媒活性を有する分子篩を具現化する。これは特に  $YO_2 / X_2O_3$  がシリカ / アルミ

50

ナの場合である。ZSM-5などの分子篩ゼオライトの触媒活性は一般的にそれらのアルファ値を決定することによって測定され、アルファ値は標準シリカ・アルミナ接触分解触媒の活性と比較した、該触媒の接触分解活性（単位時間当たりの触媒量当たりの標準ヘキサンの転化速度）である。試験は米国特許第3,354,078(A)号、およびJournal of Catalysis, 第4巻, 527ページ(1965)、第6巻, 278ページ(1966)、第61巻, 395ページ(1980)に記載されている。本明細書で使用されている試験の実験条件は、Journal of Catalysis, 第61巻, 395ページ(1980)に詳細が記載されているような一定温度538および可変流量を含む。

これらの水素型では、本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩のアルファ値は好ましくは500を超え、一層好ましくは800を超え、最も好ましくは1000を超える。好ましくは本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩の表面積は $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ またはそれよりも広く、液体窒素温度で窒素吸着を使用するBET法(S. Brunauer, P. H. EmmettおよびE. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309)によって決定される。

#### 【0016】

触媒として使用される場合には、本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩と、有機転化プロセスに採用される温度および他の条件に耐える別の材料とを組み合わせることが望ましい場合がある。従って本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩は押出成形物の形でバインダーと共に使用されてもよく、ここで分子篩は従来のバインダーの中で分散される。これらは一般的にピル、球体または押出成形物を形成して結合される。押出成形物は、バインダーが存在してもよいが、通常は分子篩を押し出すことによって形成され、その結果として生じる押出成形物を乾燥させて、か焼させる。使用されるバインダー材料は、さまざまな炭化水素転化プロセスの中で発生する温度、および、たとえば機械的摩耗などの他の条件に耐える。

#### 【0017】

本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩に使用されてもよいバインダー材料の例には、活性および不活性材料および合成または天然に存在するゼオライト、と共に、粘土などの無機材料、シリカおよび/またはアルミナなどの金属酸化物が含まれる。後者は天然に存在し、もしくはゼラチン状沈殿物、またはシリカおよび金属酸化物の混合物を含有するゲル形状、で存在する場合がある。使用されてもよい天然に存在する粘土には、モンモリロナイトおよびカオリン族が含まれ、この族には亜ベントナイト類、およびジクシー、マクナメー、ジョウジア及びフロリダ粘土として一般に知られるカオリン類、または主鉱物成分がハロイサイト、カオリナイト、デイッカイト、ナクライトまたはアナウキシットである粘土がある。該粘土は、採掘されたままの状態で、または、か焼、酸処理または化学的な変更がされた後の状態で、使用されることができる。他の材料の例には、シリカ・アルミナ・トリア、シリカ・アルミナ・ジルコニア、シリカ・アルミナ・マグネシアおよびシリカ・マグネシア・ジルコニアなどの三元組成物ばかりではなくシリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、シリカ・ジルコニア、シリケートトリア、シリカ・ベリリア、シリカ・チタニアなどの多孔質マトリックス材料が含まれる。

#### 【0018】

本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩は、たとえば、従来のバインダーを有するまたは有しないピル、球体または押出成形物の形で使用されてもよい。分子篩には、炭化水素転化プロセスおよび吸収プロセスの中で特定の用途がある。好ましいプロセスの例には、アルキル化、脱アルキル化、不均化、およびトランスアルキル化反応などの、反応選択性および/または触媒活性の維持にとって低減された非選択性酸度(non-selective acidity)が重要である炭化水素転化プロセスが含まれる。特定の場合には、エチルベンゼン転化、キシレン異性体、トルエン不均化および選択性トルエン不均化で製造されてもよい。炭化水素供給の転化は、たとえば、所望のプロセスのタイプに依存する流動床、移動床、または固定床反応炉などの全ての都合の

10

20

30

40

50

よいモードで起こる。炭化水素転化プロセスの例には、以下の非限定的な例が含まれる。

【0019】

(A) 軽質オレフィンを製造するためのナフサ供給の接触分解。典型的な反応条件は、500から750の範囲の温度、大気圧よりも低い圧力または大気圧、一般に1013 kPa (10気圧)以下の範囲、および10ミリ秒から10秒の範囲の滞留時間(触媒の量/供給速度)を含む。

(B) 高分子量炭化水素から低分子量炭化水素への接触分解。接触分解のための典型的な反応条件は、400から700の範囲の温度、10.1 kPaから3039 kPa (0.1気圧から30気圧)の範囲の圧力、0.1時間<sup>-1</sup>から100時間<sup>-1</sup>の範囲の重量空間速度を含む。

(C) ポリアルキル芳香族炭化水素の存在下での芳香族炭化水素のトランスアルキル化。典型的な反応条件は、200から500までの範囲の温度、大気圧から20.26 MPa (200気圧)までの範囲の圧力、1時間<sup>-1</sup>から100時間<sup>-1</sup>までの範囲の重量空間速度および0.5/1から16/1までの範囲の芳香族炭化水素/ポリアルキル芳香族炭化水素モル比を含む。

【0020】

(D) たとえば、キシレンなどの芳香族の原料成分の異性化。この典型的な反応条件は、230から510の範囲の温度、50.6 kPaから5065 kPa (0.5気圧から50気圧)の範囲の圧力、0.1時間<sup>-1</sup>から約200時間<sup>-1</sup>の範囲の重量空間速度、0から100の範囲の水素/炭化水素モル比を含む。

(E) 選択的に直鎖パラフィンを除去することによる炭化水素の脱蜡。反応条件は使用される供給量および所望の流動点に大いに依存する。典型的な反応条件は、200から450の範囲の温度、20.69 MPa (3,000 psig)以下の圧力および0.1から20までの範囲の液空間速度を含む。

(F) たとえば、1~約20の炭素原子を有するオレフィン、ホルムアルデヒド、アルキルハロゲン化物およびアルコールなどのアルキル化剤の存在下での、たとえば、ベンゼンおよびアルキルベンゼンなどの芳香族炭化水素のアルキル化。典型的な反応条件は、100から500の範囲の温度、略大気圧から20.26 MPa (200気圧)の範囲の圧力、1時間<sup>-1</sup>から100時間<sup>-1</sup>の重量空間速度および1/1から20/1の芳香族炭化水素/アルキル化剤モル比を含む。

【0021】

(G) たとえば、C14オレフィンなどの長鎖オレフィンを有するベンゼンなどの芳香族炭化水素のアルキル化。典型的な反応条件は、50から200の範囲の温度、大気圧から20.26 MPa (200気圧)の範囲の圧力、2時間<sup>-1</sup>から2000時間<sup>-1</sup>の範囲の重量空間速度および1/1から20/1の芳香族炭化水素/オレフィンモル比を含む。反応から結果として生じる生成物は、その後スルホン酸化すると合成洗剤としての特定用途を有する長鎖アルキル芳香族化合物である。

(H) 短鎖アルキル芳香族化合物を製造するための軽質オレフィンでの芳香族炭化水素のアルキル化、たとえば、クメンを製造するためのベンゼンのプロピレンでのアルキル化。典型的な反応条件は、10から200の範囲の温度、101 kPaから3039 kPa (1気圧から30気圧)の範囲の圧力、および1時間<sup>-1</sup>から50時間<sup>-1</sup>の範囲の芳香族炭化水素重量空間速度(WHSV)を含む。

(I) 重質石油供給原料、環式原料、および他の水素化分解供給原料の水素化分解。触媒は、水素化分解触媒に採用されるタイプの少なくとも1つの水素化成分の有効量を含有する。

【0022】

(J) モノ-およびジ-アルキレートを製造するための、短鎖オレフィン(たとえば、エチレンおよびプロピレン)を含有する燃料ガスによる、相当量のベンゼンおよびトルエンを含有する改質油のアルキル化。好ましい反応条件には、100から250の範囲の温度、690 kPa (100 psig)から5516 kPa (800 psig)の

10

20

30

40

50

範囲の圧力、0.4時間<sup>-1</sup>から0.8時間<sup>-1</sup>の範囲のWHSV - オレフィン、1時間<sup>-1</sup>から2時間<sup>-1</sup>の範囲のWHSV - 改質油を含み、および、燃料ガス供給量に対して1.5から2.5体積/体積の範囲のガス再循環を含んでもよい。

(K) アルキル化された芳香族の潤滑油ベース原料を製造するための、たとえばC14オレフィンなどの長鎖オレフィンでの、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、およびナフタレンなどの芳香族炭化水素のアルキル化。典型的な反応条件は、約160から260の範囲の温度および2413kPagから3103kPag(350psigから450psig)の範囲の圧力を含む。

(L) 長鎖アルキルフェノールを提供するための、オレフィンまたは等価なアルコールでの、フェノールのアルキル化。典型的な反応条件は、100から250の範囲の温度、6.9kPagから2069kPag(1psigから300psig)の範囲の圧力および2時間<sup>-1</sup>から10時間<sup>-1</sup>の総WHSVを含む。

#### 【0023】

(M) 軽質パラフィンからオレフィンおよび/または芳香族化合物への転化。典型的な反応条件は、425から760の範囲の温度および69kPagから13.79MPag(10psigから2000psig)の範囲の圧力を含む。軽質パラフィンから芳香族化合物の調製のためのプロセスは参照によって本明細書に援用する米国特許第5,258,563(A)号に記載されている。

(N) 軽質オレフィンからガソリン、蒸留物および潤滑油範囲の炭化水素への転化。典型的な反応条件は、175から375の範囲の温度および690kPagから13.79MPag(100psigから2000psig)の範囲の圧力を含む。

(O) 約200を超える初期沸点を有する炭化水素ストリームを高品質な蒸留物またはガソリン沸点範囲の生成物もしくはさらに燃料または化学物質に供給するようにアップグレードするための二段階水素化分解。第1の段階では、本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩は、たとえば、第VII族金属などの1つまたは複数の触媒活性物質を含む触媒として使用されてもよく、および第1の段階からの廃液は、たとえば第VII族金属などの1つまたは複数の触媒活性物質を含む、たとえばゼオライトベータなどの第2のゼオライト触媒を使用する第2の段階の中で反応してもよい。典型的な反応条件は、315から455の範囲の温度、2.76MPagから17.24MPag(400psigから2500psig)の範囲の圧力、178から1780m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(1000から10,000SCF/bbl)の範囲の水素循環および0.1から10の範囲の液空間速度(LHSV)を含む。

#### 【0024】

(P) 水素化金属およびゼオライトベータなどのゼオライトを含むゼオライト結合ゼオライト触媒の存在下での水素化分解/脱蠅の組み合わせプロセス。典型的な反応条件は、350から400の範囲の温度、9.6MPagから10.4MPag(1400psigから1500psig)の範囲の圧力、0.4から0.6の範囲のLHSVおよび534から890m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>(3000から5000のSCF/bbl)の範囲の水素循環を含む。

(Q) 混合エーテルを製造するためのオレフィンとアルコールとの反応、たとえばメチル-t-ブチルエーテル(MTBE)および/またはt-アミルメチルエーテル(TAME)を製造するためのイソブテンおよび/またはイソペンテンとメタノールとの反応。典型的な転化条件は、20から200の範囲の温度、202kPaから20.3MPa(2気圧から200気圧)の範囲の圧力、0.1時間<sup>-1</sup>から200時間<sup>-1</sup>の範囲のWHSV(グラム分子篩に対する、時間当たりのグラムオレフィン)および0.1/1から5/1の範囲のアルコール対オレフィンモル供給比を含む。

(R) 芳香族化合物の不均化、たとえばベンゼンおよびパラキシレンを製造するためのトルエンの不均化。典型的な反応条件は、200から760の範囲の温度、略大気圧から6.08MPa(60気圧)の範囲の圧力、および0.1時間<sup>-1</sup>から30時間<sup>-1</sup>の範囲のWHSVを含む。

10

20

30

40

50

## 【0025】

(S) ナフサ(たとえば、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>)および類似の混合物から高度芳香族混合物への転化。従って、好ましくは約400を超え約200未満の沸点を有する直鎖およびわずかに分鎖した炭化水素は、400から600の範囲、好ましくは480から550の範囲の温度、大気圧から4Mpa(40バール)の範囲の圧力、および0.1から15の範囲の液空間速度(LHSV)で、炭化水素供給流を本発明の分子篩と接触させることによって、実質的に高オクタン芳香族化合物を含有する生成物に転化させることができる。

(T) 炭化水素の吸着による選択性的炭化水素の分離。炭化水素の分離の例には、キシレン異性体分離およびオレフィンおよびパラフィンを含む供給流からのオレフィンの分離が含まれる。10

(U) 275から600の範囲の温度、50.6kPaから5.06Mpa(0.5気圧から50気圧)の範囲の圧力および0.1から100の範囲の液空間速度を含む典型的な反応条件で、たとえば、メタノールなどのアルコール、またはジメチルエーテルなどのエーテル、またはそれらの混合物などの酸素化剤からオレフィンおよび芳香族化合物を含む炭化水素への転化。

## 【0026】

(V) 約2から約5炭素原子を有する直鎖および分枝鎖オレフィンのオリゴマー化。プロセスの生成物であるオリゴマーは、ガソリンまたはガソリン調合剤などの燃料および化学物質の両方にとって有用である重質オレフィンへの中間物である。オリゴマー化プロセスは、典型的には約250から約800の範囲の温度、0.2から50の範囲のLHSVおよび10.1kPaから5.06Mpa(0.1気圧から50気圧)の範囲の炭化水素分圧で、典型的にはオレフィン原料を気相で本発明の分子篩を含む触媒と接触させることで実施される。分子篩触媒と接触させる場合に、原料が液相の場合には、原料をオリゴマー化するために約250未満の温度が使用されてもよい。このように、オレフィン原料が分子篩触媒と液相で接触する場合には、10から250の温度が一般的に使用されてもよい。20

(W) C<sub>2</sub>不飽和炭化水素(エチレンおよび/またはアセチレン)から脂肪族C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アルデヒドへの転化、および該アルデヒドを対応するC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アルコール、酸、またはエステルへの転化。一般的に、触媒の転化条件は、100から760の範囲の温度、10.1Mpaから20.26Mpa(0.1気圧から200気圧)の範囲の圧力および0.08時間<sup>-1</sup>から2,000時間<sup>-1</sup>の範囲の重量空間速度を含む。30

## 【0027】

本発明の分子篩または本発明のプロセスによって製造された分子篩は以下に記載されている吸収プロセスで使用されてもよい。該プロセスの例には、たとえば軽質ガス分離のための吸収分離がある。例として、記載では、エチレン/エタン混合物またはプロピレン/プロパン混合物からの成分の分離などであって、お互いにまたは他の材料の混合物から、いずれかのCO<sub>2</sub>、メタンまたはC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>炭化水素の分離から製造される。

本発明の本質および本発明を実施するための方法をより詳細に解説するために、本発明はさらに以下の実施例で説明される。これらの実施例では、製造された生成物の特性を決定するために、さまざまなパラメーターが測定された。これらのパラメーターは以下に記載されている技法によって測定された。40

## 【0028】

アルファ値は標準触媒と比較した触媒の接触分解活性の近似指標である。これは相対速度定数(単位時間当たりの触媒量当たりの標準ヘキサンの転化速度)を表す。これは、アルファ値を1(速度定数=0.016秒<sup>-1</sup>)としたシリカ-アルミナ接触分解触媒の活性に基づいている。試験は、その記載に応じてそれが参照によって本明細書に援用される米国特許第3,354,078号、Journal of Catalysis, 第4巻, 527ページ(1965)、第6巻, 278ページ(1966)、および第61巻, 395ページ(1980)に記載されている。本明細書で使用されている試験の実験条件は50

、Journal of Catalysis、第61巻、395ページ(1980)に詳細に記載されているような一定温度538 および可変流量を含む。

【0029】

表面積はS. Brunauer, P. H. EmmettおよびE. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309に記載されている、液体窒素温度で窒素吸着を使用する BET法で決定された。

水吸着能は触媒サンプルの細孔容量を判定するために測定された。測定手順によれば、触媒は最初に熱重量分析(TGA)器の中でヘリウム雰囲気中500 で30分間乾燥させ、次に30 に冷却する。次に水が乾燥材料から30 、800Pa(6Torr)の分圧で吸引される。TGAの微量てんびん質量増加を監視しながら、水が全容量に達するまで吸着される。質量変化がTGAの微量てんびんによって測定される。最終的なデータはmg単位での水吸収量/乾燥触媒のグラム量、あるいは割合(触媒サンプルの乾燥質量の割合として表される吸着される水の質量)として報告されてもよい。

【0030】

シクロヘキサン吸着能は触媒サンプルの細孔容量を判定するために測定された。測定手順によれば、触媒は最初に熱重量分析(TGA)器の中でヘリウム雰囲気中500 で30分間乾燥させ、次に90 に冷却する。次にシクロヘキサンが乾燥材料から90 および13.2Mpa(99Torr)の分圧で吸引される。TGAの微量てんびんの質量増加を監視しながら、シクロヘキサンが全容量に達するまで吸着される。質量変化がTGAの微量てんびんによって測定される。最終的なデータはmg単位でのシクロヘキサン吸収量/乾燥触媒のグラム量、あるいは割合(触媒サンプルの乾燥質量の割合として表された吸着されるシクロヘキサンの質量)として報告されてもよい。

n-ヘキサン吸着能は触媒サンプルの細孔容量を判定するために測定された。測定手順によれば、触媒は最初に熱重量分析(TGA)器の中でヘリウム雰囲気中500 で30分間乾燥させ、次に90 に冷却する。n-ヘキサンが材料から90 および10Mpa(75Torr)の部分圧力で吸引される。TGAの微量てんびん質量増加を監視しながら、n-ヘキサンが全容量に達するまで吸着される。質量変化がTGAの微量てんびんによって測定される。最終的なデータはmg単位でのn-ヘキサン吸収量/乾燥触媒のグラム量、あるいは(触媒サンプルの乾燥質量の割合として表された吸着されるn-ヘキサンの質量)の割合として報告されてもよい。

【実施例】

【0031】

(実施例1) n-プロピルアミンおよびその原料を使用するZSM-5の合成

反応(合成)混合物は、250gの脱イオン水、10gの50%NaOH水溶液、16gのアルミニン酸ナトリウム(25.5%アルミナおよび19.5%Na<sub>2</sub>O)、8gのn-プロピルアミン、3gのZSM-5原料およびサソール/コンデア(Sasol/Condéa)から供給される75gのSIRAL(登録商標)90非晶質シリカ-アルミナ(シリカ/アルミナのモル比15:1)からなり、調製された。反応混合物のH<sub>2</sub>O/NaOHモル比は125.6であった。反応混合物はパール(Paraff)オートクレーブに投入され、155(310°F)27時間、攪拌器の速度が200RPMで結晶化させた。

固体生成物は結果として得られる生成混合物から濾過で分離し、脱イオン水で洗浄し、110 で乾燥させた。生成混合物には78.7%の固体が含有される。固体生成物はX線回折および走査電子顕微鏡法(SEM)によって分析され、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が9:1である高結晶質な小結晶ZSM-5(したがってMFI構造タイプ)であることが分かった。

ZSM-5材料は硝酸アンモニウムとの交換によってその酸性型に転化され、次に538(1000°F)で、か焼された。か焼材料はアルファ値が1412であり、BET表面積が260m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であり、水吸着能が10.6%であり、シクロヘキサン吸着能が6.9%であり、n-ヘキサン吸着能が9.8%であることが分かった。

10

20

30

40

50

## 【0032】

(実施例2) n - プロピルアミンおよびその原料を使用するZSM - 5の合成

(反応) 合成混合物は、250gの脱イオン水、14.5gの50%NaOH水溶液、6gのアルミニン酸ナトリウム(25.5%アルミナおよび19.5%Na<sub>2</sub>O)、8gのn - プロピルアミン、3gのZSM - 5原料およびサソール / コンデア(Sasol / Condea)から供給される75gのSIRAL(登録商標)90、非晶質シリカ - アルミナ(シリカ / アルミナのモル比15:1)からなり、調製された。反応混合物のH<sub>2</sub>O / NaOHモル比は91.5であった。反応混合物はパール(Par)オートクレーブに投入され、155(310°F)で24時間、攪拌器の速度が200RPMで結晶化させた。

10

固体生成物は結果として得られる生成混合物から濾過で分離し、脱イオン水で洗浄し、110で乾燥させた。生成混合物は86.9%の固体を含有する。固体生成物はX線回折およびSEMによって分析され、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が11:1である高結晶質な小結晶ZSM - 5(したがってMFI構造タイプ)であることが分かった。

ZSM - 5材料は硝酸アンモニウムとの交換によってその酸性型に転化され、次に538(1000°F)で、か焼された。か焼材料はアルファ値839を有することが分かった。

## 【0033】

(実施例3) n - プロピルアミンおよびその原料を使用するZSM - 5の合成

反応(合成)混合物は、125gの脱イオン水、10gの50%NaOH水溶液、3gのアルミニン酸ナトリウム(25.5%アルミナおよび19.5%Na<sub>2</sub>O)、8gのn - プロピルアミン、2gのZSM - 5原料およびサソール / コンデア(Sasol / Condea)から供給される37.5gのSIRAL(登録商標)90、非晶質シリカ - アルミナ(シリカ / アルミナモル比は15:1)からなり、調製された。反応混合物のH<sub>2</sub>O / NaOHモル比は71.0であった。反応混合物はパール(Par)オートクレーブに投入され、155(310°F)で22時間、攪拌器の速度が200RPMで結晶化させた。

20

固体生成物は結果として得られる生成混合物から濾過で分離し、脱イオン水で洗浄し、110で乾燥させた。固体生成物はX線回折およびSEMによって分析され、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が12:1である高結晶質な小結晶ZSM - 5(したがってMFI構造タイプ)であることが分かった。

30

ZSM - 5材料は硝酸アンモニウムとの交換によってその酸性型に転化され、次に538(1000°F)で、か焼された。か焼材料はアルファ値が1416であり、BET表面積が244m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であり、水吸着能が8%であり、シクロヘキサン吸着能が5.2%であり、n - ヘキサン吸着能が9%を有することが分かった。

## 【0034】

本発明は特定の実施形態を参照して記述され説明されてきたが、当業者であれば本発明はここに必ずしも記載されていない変形形態にも適することを理解するであろう。こういう訳で、本発明の真の発明範囲を定める目的で添付の特許請求の範囲が参照されるべきである。

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ロス ウィースロー ジェイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08080 スーエル バウンドブルック コート 12  
3

(72)発明者 ルビン メイ ケイ

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19004 バラ シンウィッド ベルモント アベニュー  
50 ザ サットン テラス

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2006-305437 (JP, A)

米国特許第05626828 (US, A)

特表2002-535222 (JP, A)

特開昭59-054620 (JP, A)

特開昭60-108317 (JP, A)

特開昭59-207831 (JP, A)

特表2011-523393 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54

B01J 20/18

B01J 21/00 - 38/74