

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成25年6月6日 (2013.6.6)

【公表番号】特表2013-504651(P2013-504651A)

【公表日】平成25年2月7日 (2013.2.7)

【年通号数】公開・登録公報2013-007

【出願番号】特願2012-528792(P2012-528792)

【国際特許分類】

C 1 0 G 3/00 (2006.01)

C 0 7 C 1/20 (2006.01)

C 0 7 C 15/04 (2006.01)

C 0 7 C 15/06 (2006.01)

C 0 7 C 15/073 (2006.01)

C 0 7 C 15/08 (2006.01)

C 0 7 C 15/02 (2006.01)

C 0 7 C 15/24 (2006.01)

C 0 7 C 13/465 (2006.01)

C 0 7 C 11/04 (2006.01)

C 0 7 C 11/06 (2006.01)

C 0 7 C 11/08 (2006.01)

C 0 7 C 7/04 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 1 0 G 3/00 B

C 0 7 C 1/20

C 0 7 C 15/04

C 0 7 C 15/06

C 0 7 C 15/073

C 0 7 C 15/08

C 0 7 C 15/02

C 0 7 C 15/24

C 0 7 C 13/465

C 0 7 C 11/04

C 0 7 C 11/06

C 0 7 C 11/08

C 0 7 C 7/04

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年4月16日 (2013.4.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素原料から 1 または 2 以上の流体の炭化水素生成物を製造する方法であって：
炭化水素原料を反応器へ供給すること；および

上記反応器内において、1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解することを含んでいる、方法。

【請求項2】

上記炭化水素原料を反応器へ供給すること；

上記反応器内において、1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解すること；

上記反応器内において、オレフィンおよび芳香族化合物を含んでいる1または2以上の流体の炭化水素生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記1または2以上の熱分解生成物の少なくとも一部を触媒的に反応させること；

上記1または2以上の流体の炭化水素生成物中のオレフィンの少なくとも一部を分離することによって、少なくとも分離したオレフィンを含んでいる再循環流、および生成物流を生成させること；および

上記再循環流の少なくとも一部を上記反応器へ供給することを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

上記炭化水素原料とガリウムを含んでいるゼオライト触媒とを供給すること；

1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解すること；および

1または2以上の炭化水素生成物を製造するために、上記触媒を用いて上記熱分解生成物の少なくとも一部を触媒的に反応させることを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

上記炭化水素原料および触媒を反応器へ供給すること；

上記反応器内において、1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解すること；および

上記流体の炭化水素生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記触媒を用いて上記1または2以上の熱分解生成物の少なくとも一部を触媒的に反応させることを含んでおり

、
上記流体の炭化水素生成物が、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の少なくとも10重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量が、上記流体の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

上記炭化水素原料と1ミクロン未満の最大断面寸法を有している複数の粒子を含んでいる1または2以上の触媒とを供給すること；

1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解すること；および

1または2以上の炭化水素生成物を製造するために、上記触媒を用いて上記熱分解生成物の少なくとも一部を触媒的に反応させることを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

上記炭化水素原料とガロアルミノケイ酸塩モルデナイト骨格置換ゼオライト (galloaluminosilicate Mordenite Framework Inverted zeolite) を含んでいる触媒とを供給すること；

1または2以上の熱分解生成物を製造するのに十分な反応条件下で、上記炭化水素原料の少なくとも一部を熱分解すること；および

1または2以上の炭化水素生成物を製造するために、上記触媒を用いて上記熱分解生成物の少なくとも一部を触媒的に反応させることを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

上記炭化水素原料は、固体の炭化水素原料を含んでいる、請求項2に記載の方法。

【請求項8】

上記触媒反応が複数の触媒粒子を介して触媒され、かつ触媒の全体積の合計の少なくとも50%が1ミクロン未満の最大断面寸法を有している粒子によって占められている、請求項2、3、5または7に記載の方法。

【請求項9】

上記炭化水素原料内の炭素の質量と、上記再循環流中のオレフィンにおける炭素の質量との比が、2:1~20:1、もしくは3:1~10:1、もしくは4:1~5:1である；または

上記炭化水素原料は流動層反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は、循環式流動層反応器もしくは乱流式流動層反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は、 $0.01\text{ hr}^{-1} \sim 10\text{ hr}^{-1}$ の正規化質量空間速度において反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は、 $0.01\text{ hr}^{-1} \sim 10\text{ hr}^{-1}$ の正規化質量空間速度において反応器へ供給され、かつ、異なる流体の炭化水素生成物を選択的に製造するために、上記炭化水素原料の正規化質量空間速度を変えることをさらに含んでいる；または

上記流体の炭化水素生成物は、オレフィン化合物よりも多量の芳香族化合物を含んでいる；または

上記炭化水素原料は固体を含んでいる；または

上記炭化水素原料がバイオマス原料を含んでいる；または

上記炭化水素原料は、廃棄プラスチック、再利用プラスチック、農業および都市固形廃棄物、食品廃棄物、動物の排泄物、炭水化物、リグノセルロース材料、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、キシリトール、グルコース、セロビオース、ヘミセルロース、リグニン、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、サトウキビのバガス、グルコース、木材、トウモロコシ茎葉、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は流動層反応器へ供給され、かつ、流動化流体を上記流動層反応器に導入することをさらに含み、当該流動化流体は当該反応器において少なくとも1秒の平均流動化流体滞留時間を有している；または

上記炭化水素原料は、循環式流動層反応器もしくは乱流式流動層反応器へ供給され、かつ、流動化流体を上記流動層反応器に導入することをさらに含み、当該流動化流体は当該反応器において少なくとも1秒の平均流動化流体滞留時間を有している；または

上記炭化水素生成物は、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の少なくとも15重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量は、上記1または2以上の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている；または

熱分解する工程が起こる反応器が、少なくとも1リットルの容積を有している；または

触媒反応が起こる反応器が、少なくとも1リットルの容積を有している；または

1または2以上の供給流における触媒と上記炭化水素原料との質量比が0.5:1~20:1となるように、当該炭化水素原料および当該触媒が上記反応器に当該1または2以上の供給流中から供給される；または

上記反応器における上記炭化水素原料の滞留時間が2秒~480秒である；または

上記炭化水素原料は第一の成分および第二の成分を含んでおり、当該第一の成分と当該第二の成分とが異なっており、第一の触媒および第二の触媒を上記反応器中へ供給することをさらに含んでおり、当該第一の触媒が、流体の炭化水素生成物を製造するために上記第一の成分もしくはその誘導体を触媒的に反応させることに対して選択的であり、当該第二の触媒が、流体の炭化水素生成物を製造するために上記第二の成分もしくはその誘導体を触媒的に反応させることに対して選択的である；または

熱分解する工程が起こる反応器の内容物が、50 / sよりも速い加熱速度において加熱される；または

触媒反応工程が起こる反応器の内容物が、 50 / s よりも速い加熱速度において加熱される；または

上記 1 または 2 以上の流体の炭化水素生成物は、脱水、脱カルボニル化、脱炭酸、異性化、オリゴマー化および / もしくは脱水素の触媒反応によって、上記熱分解生成物から製造される、請求項 2 または 7 に記載の方法。

【請求項 10】

熱分解する工程および触媒反応工程が同一の反応器において起こる；または
熱分解する工程および触媒反応工程が別々の反応器において起こる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

上記炭化水素原料は流動層反応器へ供給される；または
上記炭化水素原料は、循環式流動層反応器もしくは乱流式流動層反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は、 $0.01 \text{ hr}^{-1} \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ の正規化質量空間速度において反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は、 $0.01 \text{ hr}^{-1} \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ の正規化質量空間速度において反応器へ供給され、かつ、異なる流体の炭化水素生成物を選択的に製造するために、上記炭化水素原料の正規化質量空間速度を変えることをさらに含んでいる；または

上記流体の炭化水素生成物は、オレフィン化合物よりも多量の芳香族化合物を含んでいる；または

上記方法は、少なくとも 1 秒の固体分離器滞留時間および 500 より高い固体分離器温度において、上記触媒および 1 または 2 以上の炭化水素生成物を、固体分離器に通すことによって、当該 1 または 2 以上の炭化水素生成物を当該触媒から分離することをさらに含んでいる；または

上記炭化水素原料は流動層反応器へ供給され、かつ、流動化流体を上記流動層反応器に導入することをさらに含み、当該流動化流体は当該反応器において少なくとも 1 秒の平均流動化流体滞留時間を有している；または

上記炭化水素原料は、循環式流動層反応器もしくは乱流式流動層反応器へ供給され、かつ、流動化流体を上記流動層反応器に導入することをさらに含み、当該流動化流体は当該反応器において少なくとも 1 秒の平均流動化流体滞留時間を有している；または

熱分解する工程が $500 \sim 1000$ の温度において起こる；または

触媒反応工程が $500 \sim 1000$ の温度において起こる；または

上記触媒は、1 または 2 以上の、ゼオライト触媒、非ゼオライト触媒、金属触媒および / もしくは金属酸化物触媒を含んでいる；または

上記触媒はゼオライト触媒を含んでいる；または

上記触媒は ZSM-5 を含んでいる；または

上記触媒はシリカおよびアルミナを含んでおり、シリカとアルミナとの比が $30:1 \sim 150:1$ である；または

上記炭化水素生成物は、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の少なくとも 15 重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量は、上記 1 または 2 以上の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている；または

熱分解する工程が起こる反応器が、少なくとも 1 リットルの容積を有している；または

上記触媒はゼオライト触媒であり、かつ、当該触媒は $5 \sim 100$ 、もしくは $5.9 \sim 6.3$ 、もしくは $7 \sim 8$ の孔径を有している細孔を含んでいる；または

上記触媒はゼオライト触媒であり、かつ、当該触媒は孔径の双峰分布を有している；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり；1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 95 % が、第一の粒度分布内もしくは第二の粒度分布内にある最小断面径を有し；1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、上記第一の粒度分布内にある最小断面径を有し

； 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、上記第二の粒度分布内にある最小断面径を有し；かつ上記第一の粒度分布と上記第二の粒度分布とが重なっていない；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり； 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 95 % が、第一の粒度分布内もしくは第二の粒度分布内にある最小断面径を有し；上記第一の粒度分布が 5 . 9 ~ 6 . 3 であり、上記第二の粒度分布が上記第一の粒度分布と異なっており重なっておらず； 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、5 . 9 ~ 6 . 3 の最小断面径を有し；かつ 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、上記第二の粒度分布内にある最小断面径を有している；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり； 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 95 % が、5 . 9 ~ 6 . 3 もしくは 7 ~ 200 の最小断面径を有し； 1 または 2 以上の触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、5 . 9 ~ 6 . 3 の最小断面径を有し；かつ 1 または 2 以上のゼオライト触媒の、細孔の少なくとも 5 % が、7 ~ 200 の最小断面径を有している；または

上記 1 または 2 以上の流体の炭化水素生成物は、脱水、脱カルボニル化、脱炭酸、異性化、オリゴマー化および/もしくは脱水素の触媒反応によって、上記熱分解生成物から製造される；または

上記触媒は、その中に組み込まれた 1 または 2 以上の金属を有している、請求項 3 または 5 に記載の方法。

【請求項 12】

上記触媒はゼオライト触媒を含んでいる；または

上記触媒はガロアルミノケイ酸塩モルデナイト骨格置換ゼオライトを含んでいる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 13】

上記ガロアルミノケイ酸塩モルデナイト骨格置換ゼオライトは水素型である；または

ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Si のモルと、ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Ga および Al のモルの合計との比が、少なくとも 15 : 1 である；または

ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Si のモルと、ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Ga のモルとの比が、少なくとも 30 : 1 である；または

ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Si のモルと、ガロアルミノケイ酸塩ゼオライト触媒における Al のモルとの比が、少なくとも 10 : 1 である；または

触媒反応が複数の触媒粒子を介して触媒され、かつ触媒の全体積の合計の少なくとも 50 % が 1 ミクロン未満の最大断面寸法を有している粒子によって占められている；または

上記炭化水素原料は流動層反応器へ供給される；または

上記炭化水素原料は循環式流動層反応器もしくは乱流式流動層反応器へ供給される；または

上記流体の炭化水素生成物はオレフィン化合物よりも多量の芳香族化合物を含んでいる；または

上記炭化水素原料は固体を含んでいる；または

上記炭化水素原料はバイオマス原料を含んでいる；または

上記炭化水素原料は、廃棄プラスチック、再利用プラスチック、農業および都市固形廃棄物、食品廃棄物、動物の排泄物、炭水化物、リグノセルロース材料、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、キシリトール、グルコース、セロビオース、ヘミセルロース、リグニン、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、サトウキビのバガス、グルコース、木材、トウモロコシ茎葉、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

熱分解する工程が 500 ~ 1000 の温度において起こる；または

触媒反応工程が 500 ~ 1000 の温度において起こる；または

上記流体の炭化水素生成物は、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の少なくとも15重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量は、上記流体の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている；または

熱分解する工程が起こる反応器が、少なくとも1リットルの容積を有している；または
上記触媒は5 ~ 100 の孔径を有している細孔を含んでいる；または

上記触媒は5.9 ~ 6.3 の孔径を有している細孔を含んでいる；または

上記触媒は7 ~ 8 の孔径を有している細孔を含んでいる；または

上記触媒は孔径の双峰分布を有している；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも95%が、第一の粒度分布内もしくは第二の粒度分布内にある最小断面径を有し；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも5%が、上記第一の粒度分布内にある最小断面径を有し；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも5%が、上記第二の粒度分布内にある最小断面径を有し；かつ上記第一の粒度分布と上記第二の粒度分布とが重なっていない；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも95%が、第一の粒度分布内もしくは第二の粒度分布内にある最小断面径を有し、上記第一の粒度分布が5.9 ~ 6.3 であり、上記第二の粒度分布が上記第一の粒度分布と異なっており重なっておらず；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも5%が、5.9 ~ 6.3 の最小断面径を有し；かつ1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも5%が、上記第二の粒度分布内にある最小断面径を有している；または

上記触媒は複数の細孔を含んでおり；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも95%が、5.9 ~ 6.3 もしくは7 ~ 200 の最小断面径を有し；1または2以上の触媒の、細孔の少なくとも5%が、5.9 ~ 6.3 の最小断面径を有し；かつ1または2以上のゼオライト触媒の、細孔の少なくとも5%が、7 ~ 200 の最小断面径を有している；または

上記流体の炭化水素生成物は、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の少なくとも39重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量は、上記流体の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている；または

上記流体の炭化水素生成物は、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の全量の35重量% ~ 40重量%である量の芳香族化合物を含んでおり、当該量は、上記流体の炭化水素生成物中に存在する芳香族化合物の重量を、上記熱分解生成物の形成において用いられた上記炭化水素原料の重量で割って計算されている、請求項4、6または12に記載の方法。

【請求項14】

熱分解する工程が500 ~ 1000 の温度において起こる；または

触媒反応工程が500 ~ 1000 の温度において起こる、請求項2または7に記載の方法。

【請求項15】

上記炭化水素原料は固体を含んでいる；または

上記炭化水素原料がバイオマス原料を含んでいる；または

上記炭化水素原料は、廃棄プラスチック、再利用プラスチック、農業および都市固形廃棄物、食品廃棄物、動物の排泄物、炭水化物、リグノセルロース材料、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、キシリトール、グルコース、セロビオース、ヘミセルロース、リグニン、もしくはそれらの組合せを含んでいる；または

上記炭化水素原料は、サトウキビのバガス、グルコース、木材、トウモロコシ茎葉、もしくはそれらの組合せを含んでいる、請求項3または5に記載の方法。