

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4781627号
(P4781627)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/85 (2006.01)

C O 1 B 37/08 (2006.01)

C O 7 C 1/20 (2006.01)

C O 7 C 11/04 (2006.01)

C O 7 C 11/06 (2006.01)

B O 1 J 29/85 M

C O 1 B 37/08

C O 7 C 1/20

C O 7 C 11/04

C O 7 C 11/06

請求項の数 25 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-507046 (P2003-507046)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月24日 (2002.6.24)
 (65) 公表番号 特表2004-537398 (P2004-537398A)
 (43) 公表日 平成16年12月16日 (2004.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/019869
 (87) 国際公開番号 W02003/000412
 (87) 国際公開日 平成15年1月3日 (2003.1.3)
 審査請求日 平成17年5月12日 (2005.5.12)
 (31) 優先権主張番号 09/891,674
 (32) 優先日 平成13年6月25日 (2001.6.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/052,058
 (32) 優先日 平成14年1月17日 (2002.1.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599134676
 エクソンモービル・ケミカル・パテント・
 インク
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520
 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド
 ライブ 5200
 (74) 代理人 100071010
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人
 岩橋 越夫
 (74) 代理人 100121762
 弁理士 杉山 直人
 (74) 代理人 100126767
 弁理士 白銀 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子篩触媒組成物、その製造、及び変換方法におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

珪素の供給源、アルミニウムの供給源、燐の供給源及び有機テンプレート剤の反応生成物を生成することにより合成されたテンプレート含有分子篩、バインダー、液体媒体、及びマトリックス物質を組み合わせ、スラリーを生成する工程と、
 前記スラリーの pH を測定して、前記分子篩の等電点 (IEP) より少なくとも 0.3 高い又は少なくとも 0.3 低い pH を有するスラリーを提供する工程とを含む、分子篩触媒組成物を製造する方法。

【請求項 2】

スラリーが 2.3 乃至 6.5 の範囲の pH を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

スラリーを噴霧乾燥する段階をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

バインダーが 9 より高い IEP を有し、マトリックス物質が 2 より低い IEP を有する、
 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

分子篩触媒組成物が、か焼後、時間当たり 2 重量%未満の時間当たり磨砕された触媒組成物の重量%において測定される磨砕速度指数 (ARI) を有する、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

20

スラリーの pH が、テンプレート含有分子篩の IEP より低い、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

スラリーの pH が、テンプレート含有分子篩の IEP 及びバインダーの IEP より低い、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

テンプレート含有分子篩の IEP が 3 乃至 7 の範囲である、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

(a) テンプレート含有分子篩が液体媒体中に導入され、スラリーを形成し、(b) バインダーをそのスラリーに添加し、及び(c) マトリックス物質をそのスラリーに添加するという順序で、テンプレート含有分子篩、バインダー、及びマトリックス物質が化合される、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 10】

テンプレート含有分子篩及びバインダーが、スラリーの pH において陽電荷を有する、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

マトリックス物質が、スラリーの pH において陰電荷を有する、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

20

テンプレート含有分子篩、バインダー及びマトリックス物質から成るスラリー成分が、各々、電荷密度を有し、単位質量当り最高電荷密度を有するスラリー成分が、単位質量当りより低い電荷密度を有するスラリー成分に添加されるように互いに導入される、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

分子篩がシリコアルミノ磷酸塩である、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記シリコアルミノ磷酸塩が、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44、及びSAPO-56、それらの金属含有形態及びそれらの連晶形態の1つまたは組合せから成る群から選ばれる、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

バインダーが、アルミナゾルである、請求項 1 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記アルミナゾルがアルミニウムクロロハイドレートである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記マトリックスがクレーである、請求項 1 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

液体媒体が水である、請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の方法により得られた配合された分子篩触媒の存在下で、供給原料を 1 つ以上のオレフィンに変換する方法。

40

【請求項 20】

供給原料が、少なくとも 1 つのオキシジェネートを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

供給原料の、1 つ以上のオレフィンへの変換が反応器系において行われ、前記方法が、反応器系から流出流れを取り出す段階、その流出気体を少なくとも 1 つ以上のオレフィンを回収する回収系を通過させる段階をさらに含む、請求項 19 又は 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記方法が、分子篩触媒組成物を再生系に導入し、再生された分子篩触媒組成物を生成し、その再生された分子篩触媒組成物を反応系に導入する段階をさらに含む、請求項 19 乃至 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

至 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

供給原料がメタノールを含有し、オレフィンがエチレン及びプロピレンを含有し、分子篩がシリコアルミノ燐酸塩である、請求項 19 乃至 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

供給原料を、1 つ以上のオレフィンに変換する方法であり、

(i) 供給原料を、少なくとも 1 つの炭化水素を合成ガス生成域を通過させ、合成ガス流れを生成させることにより製造する段階、

(ii) 段階 (i) において得られた合成ガス流れを触媒と接触させ、少なくとも 1 つのオキシジェネートを含む供給原料を生成する段階、及び

(iii) 段階 (ii) において得られた、少なくとも 1 つのオキシジェネートを含有する供給原料を、請求項 19 乃至 23 のいずれか 1 項に記載の方法により、1 つ以上のオレフィンに変換する段階、を含む方法。

【請求項 25】

前記方法が、(d) 1 つ以上のオレフィンを重合触媒の存在下でポリオレフィンに重合する段階、をさらに含む、請求項 20 乃至 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、分子篩触媒組成物、その分子篩触媒組成物を製造又は形成する方法、及びその触媒組成物を用いる変換方法に関する。

【0002】

発明の背景

オレフィン類は、接触分解法又は水蒸気分解法により石油供給原料から伝統的に製造される。それらの分解方法、特に水蒸気分解は、種々の炭化水素供給原料からエチレン及び/又はプロピレンのような軽質オレフィンを生成する。エチレン及びプロピレンは、プラスチック及び他の化学化合物を製造する種々の方法において有用な重要な物資である石油化学製品である。

【0003】

石油化学工業では、かなり長い間、オキシジェネート、特にアルコールが軽質オレフィンに変換可能であることが知られている。天然ガス、石油液体、石炭、再循環プラスチック、都市廃棄物又は他のいずれかの有機物質を含む、炭質物質から誘導された合成ガスの発酵又は反応を含む、オキシジェネートを製造するために利用できる種々の技術が存在する。一般的に、合成ガスの生成は、天然ガス、ほとんどはメタン、及び酸素源の、水素、一酸化炭素及び/又は二酸化炭素への燃焼反応に係わる。合成ガス生成方法は、よく知られており、従来の水蒸気リホーミング、自熱式リホーミング、又はそれらの組み合わせを含む。

【0004】

メタノール、軽質オレフィン生成のために好ましいアルコールは、典型的には、メタノール反応器中で、不均質触媒の存在下で、水素、一酸化炭素及び/又は二酸化炭素の触媒反応から合成される。例えば、1 つの合成法において、メタノールは、水で冷却された管形メタノール反応器中で銅/亜鉛酸化物触媒を用いて製造される。好ましいメタノール変換方法は、一般的に、オレフィンへのメタノール法と呼ばれ、その方法では、メタノールは、分子篩の存在下で、主に、エチレン及び/又はプロピレンに変換される。

【0005】

分子篩は、ゼオライト又はゼオライト型分子篩、炭素及び酸化物のような異なる大きさの孔を有する多孔質固体である。石油工業及び石油化学工業のために最も商業的に有用な分子篩はゼオライト類、例えば、アルミノシリケート分子篩として知られている。一般的に、ゼオライトは、孔に入ることができる分子を選択的に吸着し、大き過ぎる分子を除く

10

20

30

40

50

、分子寸法の均一な大きさの細孔を有する 1 次元、二次元又は三次元の結晶質細孔構造を有する。

【 0 0 0 6 】

供給原料、特にオキシジェネート含有供給原料を 1 つ以上のオレフィンに変換するのによく知られた多くの異なる種類の分子篩が存在する。例えば、米国特許第 5,367,100 号には、メタノールをオレフィンに変換するための、よく知られたゼオライト、ZSM-5 の使用が記載されており、米国特許第 4,062,905 号は、結晶質アルミノシリケートゼオライト、例えば、Zeolite T、ZK5、エリオナイト及びシャバサイトをを用いる、メタノール及び他のオキシジェネートのエチレン及びプロピレンへの変換が記載されており、米国特許第 4,079,095 号には、メタノールをエチレン及びプロピレンのような炭化水素生成物に変換するための ZSM-34 の使用が記載されており、米国特許第 4,310,440 号には、しばしば、 $AlPO_4$ と表わされる結晶質アルミノリン酸塩を用いてアルコールから軽質オレフィンを生成することが記載されている。

10

【 0 0 0 7 】

メタノールをオレフィンに変換するための最も有用な分子篩の 1 つは、シリコアルミノ燐酸塩分子篩である。シリコアルミノ燐酸塩(SAPO)分子篩は、 $[SiO_2]$ 、 $[AlO_2]$ 及び $[PO_2]$ の角を共有する四面体単位の三次元微孔結晶質骨格を有する。SAPO 合成は、米国特許第 4,440,871 号に記載されており、本米国特許の開示をアルミニウム酸化物により完全に組み込む。SAPO は、一般的に、珪素源、アルミニウム源及び燐源と少なくとも 1 つのテンプレート剤(template agent)の反応混合物の熱水結晶化により、合成される。SAPO 分子篩の合成、SAPO 触媒への配合、炭化水素供給原料をオレフィンに変換すること、特に供給原料がメタノールの場合、におけるその使用は、米国特許第 4,499,327 号、第 4,677,242 号、第 4,677,243 号、第 4,873,390 号、第 5,095,163 号、第 5,714,662 号及び第 6,166,282 号に記載されており、それらのすべての開示を引用により明細書中に完全に組み込む。

20

【 0 0 0 8 】

典型的には、分子篩は、商業的な変換法における耐久性を改良するために分子篩触媒組成物に生成する。触媒組成物粒子それ自体、反応器壁及び他の反応器系間の衝突は、その粒子を、微細粉末と呼ばれるより小さな粒子に破碎させる。分子篩触媒組成物の物理的破碎は、磨砕として知られている。微粉末は、しばしば、流出流れにおいて反応器を出てしまい、そのことは回収系において問題をもたらす。高耐磨砕性を有する触媒組成物は、より少ない微細粉末しか生ぜず、変換のために、より少ない触媒組成物しか必要ではなく、より長い寿命は、より少ない操作コストしか生じない。

30

【 0 0 0 9 】

分子篩触媒組成物は、通常、バインダーの存在下で、分子篩とマトリックス物質とを化合させることにより生成される。バインダーの目的は、マトリックス物質、しばしばクレー、を分子篩に対して保持することである。分子篩触媒組成物の生成におけるバインダー及びマトリックス物質の使用は、種々の商業的方法についてよく知られている。分子篩触媒組成物が製造される又は配合される方法は、触媒組成物の磨砕に影響することよく知られている。

40

【 0 0 1 0 】

触媒組成物を製造する方法の例には、以下が含まれる：米国特許第 5,126,298 号には、別々のスラリー中の 2 つの異なるクレー粒子をゼオライトスラリー及び燐の供給源と化合させ、3 未満の pH を有するスラリーの混合物を噴霧乾燥することにより高耐磨砕性を有する分解触媒を製造する方法が記載されており、米国特許第 4,987,110 号及び第 5,298,153 号は、クレーマトリックス中に分散された 25 重量%より多い分子篩を、合成シリカ-アルミナ成分とともに含有する噴霧乾燥された耐磨砕性触媒を用いる接触分解法に関し、米国特許第 5,194,412 号及び 5,286,369 号には、分子篩、並びに $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の表面積及び 0.1 cc/g 未満の総最高容積を有する結晶質

50

アルミニウム燐酸塩バインダーの接触分解触媒を製造することが開示され、米国特許第4,542,118号は、アンモニアと反応されて凝集バインダーを生成するゼオライト及びアルミニウムクロロヒドロールの粒状無機酸化物複合体を生成することに関し、米国特許第6,153,552号は、S A P O分子篩、無機酸化物ゾル及び外部燐供給源のスラリーを乾燥することによる触媒を製造する方法を権利請求し、米国特許第5,110,776号は、ゼオライトを燐酸塩含有溶液で改質することによるゼオライト含有接触触媒の生成を示しており、米国特許第5,348,643号は、ゼオライトスラリーをクレー及び燐の供給源を3より低いpHで噴霧乾燥することに関し、2001年6月25日に出願した米国特許第出願第09/891,674号には、分子篩を蒸熱し、ハロゲンを除去する方法が記載されており、米国特許第5,248,647号は、カオリン及びシリカゾルが添加されたS A P O - 34分子篩を噴霧乾燥することが示されており、米国特許第5,346,875号は、骨格構造の各成分の等電点を無機酸化物ゾルのpHに合わせることであり接触分解触媒を製造させる方法を開示しており、Maurer等によるAggregation and Peptization Behavior of Zeolite Crystals in Sols and Suspensions、Ind. Eng. Chem.、40巻、2573-2579頁(2001年)には、等電点又は等電点に近いゼオライト凝集体が記載されており、PCT出願公開WO99/21651には、アルミナゾル及びS A P O分子篩の混合物を乾燥することにより触媒を製造することが記載されており、PCT出願公開WO02/05950号には、磨砕粒子含有分子篩の、新しい分子篩との触媒組成物を製造することが記載されており、PCT出願公開WO02/05952号には、結晶質の金属-アルミノ燐酸塩分子篩、並びに無機酸化物バインダー及び充填剤のマトリックス物質であり、分子篩が、触媒重量に対して40重量%未満の量で存在し、好ましくは、分子篩に対するバインダーの重量比が1に近い、分子篩及びマトリックス物質が開示されている。

【0011】

先に記載したそれらの分子篩組成物は、炭化水素変換方法において有用ではあるが、より良好な耐磨砕性及び商業的に望ましい操作性及びコスト利点を有する改良された分子篩触媒組成物を有することが望ましい。

【0012】

発明の概要

本発明は、分子篩触媒組成物を製造する又は配合する方法、及び供給原料を1つ以上のオレフィンに変換するための変換方法におけるその使用を提供する。

【0013】

1つの態様では、本発明は、スラリーにおいて、分子篩、バインダー、マトリックス物質を化合し、接触させ、又は混合等することにより分子篩触媒組成物を製造する方法であり、スラリーが、独立して又は組み合わされて、分子篩、バインダー及び/又はマトリックス物質の等電点(I E P)より高い又は低いpHを有する、方法に関する。1つの好ましい態様では、スラリーは、分子篩の等電点より少なくとも0.3高い又は低いpHを有する。好ましい態様では、分子篩は、任意にテンプレート剤の存在下で、珪素源、燐源及びアルミニウム源から成る群の少なくとも2つの組合せから合成され、より好ましくは、分子篩は、シリコアルミノ燐酸塩又はアルミノ燐酸塩であり、最も好ましくは、シリコアルミノ燐酸塩である。

【0014】

1つの態様では、(a)分子篩を液体媒体中に導入し、スラリーを生成する段階、(b)バインダーをそのスラリーに添加する段階、(c)マトリックス物質をそのスラリーに添加する段階、及び(d)スラリーを噴霧乾燥し、配合された分子篩触媒組成物を生成する段階を含み、スラリーのpHが、分子篩のI E Pより高い又は低い、分子篩触媒組成物を配合する方法に関する。他の態様では、スラリーのpHは、分子篩の等電点よりも少なくとも0.3高い又は低い。他の態様では、分子篩触媒組成物は、時間当たり、2重量%未満の、好ましくは、時間当たり1重量%未満の、最も好ましくは、時間当たり0.5重量%未満の磨

碎速度指数 (ARI) を有する。好ましくは、分子篩は、シリコアルミノ燐酸塩、アルミノ燐酸塩及び/又はシャバサイト型分子篩である。

【0015】

他の態様では、本発明は、上記の分子篩触媒組成物のいずれかの存在下で、オレフィンを製造する方法に関する。特に、本方法は、1つ以上の分子篩触媒組成物の存在下で、供給原料、好ましくは、オキシジェネートを含む供給原料、より好ましくは、アルコールを含む供給原料、最も好ましくは、メタノールを含む供給原料、を変換する方法においてオレフィンを生成することに関する。

【0016】

発明の詳細な記載

10

概論

本発明は、分子篩触媒組成物、その製造、炭化水素供給原料の、1つ以上のオレフィンへの変換におけるその使用に関する。分子篩触媒組成物は、分子篩、バインダー及び任意に、最も好ましくは、マトリックス物質の組合せから製造され又は形成される。固体/液体分散体では、固体又は粒子の表面間のファンデルワールス引力ポテンシャルに打ち勝つことにより、粒子凝集が防止されることは、本技術分野で一般的に知られている。静電反発による分散体の安定化が、E. J. W. VerwayらによるTheory of the Stabilization of Lyophobic Colloids、Elsevier、アムステルダム(1948年)に記載されている。その酸化物表面は、水性媒体中の酸化物のpHに依存して、負又は正に荷電している。Th. F. TadrosによるSolid/Liquid Dispersions、Academic Press、ロンドン、5頁(1987年)参照。本文献の開示を引用により、本明細書に完全に組み込む。等電点(IEP)は、媒体中の粒子の表面が荷電していない状態であり、例えば、特定の媒体、例えば水、中の特定の物質、例えば分子篩触媒、のpHに相当する。J. LyklemaによるStructure of the Solid/Liquid Interface and Electrical Double Layer, in Solid/Liquid Dispersions(Th. F. Tadros編)、Academic Press、ロンドン、63-90頁(1987年)参照。本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。予期せぬことに、分子篩のIEPより低い又は高い分子篩触媒組成物を製造することにより、改良された耐磨砕性を有する触媒組成物が生成されることが見出された。所定の表面のIEPにおけるpHは、又、バインダー、分子篩に対するバインダーの重量比、固体/液体分散体における総固体粒子含量を選択することにおいて重要な考察になる。従って、IEPに加えて、分子篩に対するバインダーの重量比も、耐磨砕性触媒組成物を製造するために重要である。

20

30

【0017】

分子篩及びそれらの触媒

分子篩は、種々の化学的及び物理的な骨格特徴を有する。分子篩は、IUPAC Commission on Zeolite Nomenclatureの規則により、the Structure Commission of the International Zeolite Associationにより、明確に分類されている。骨格型では、骨格を構成する四面体に配位された原子の連結、配置、並びにそれらの物質についての特定の性質の引き抜きをすることが記載されている。骨格型ゼオライト、及びその構造が確立されているゼオライト型分子篩は、三文字コードが与えられ、Atlas of Zeolite Framework Types、5版、Elsevier、英国、ロンドン(2001年)に記載されており、本文献の開示を引用により、本明細書に組み込む。

40

【0018】

それらの分子篩の比限定例は、小細孔分子篩、AEI、AFT、APC、ATN、ATT、ATV、AWW、BIK、CAS、CHA、CHI、DAC、DDR、EDI、ERI、GOO、KFI、LEV、LOV、LTA、MON、PAU、PHI、RHO、RO

50

G、THO及びそれらの置換された形態；中細孔分子篩、AFO、AEL、EUO、HEU、FER、MEL、MFI、MTW、MTT、TON及びそれらの置換された形態；及び大細孔分子篩、EMT、FAU及びそれらの置換された形態である。他の分子篩には、ANA、BEA、CFI、CLO、DON、GIS、LTL、MER、MOR、MWW及びSODが含まれる。特に、オキシジェネート含有供給原料をオレフィンに変換するための、好ましい分子篩の非限定的な例には、AEL、AFY、BEA、CHA、EDI、FAU、FER、GIS、LTA、LTL、MER、MFI、MOR、MTT、MWW、TAM及びTONが含まれる。1つの好ましい態様では、本発明の分子篩は、AEI配置又はCHA配置又はそれらの組合せを有し、最も好ましくはCHA配置を有する。

【0019】

10

分子篩物質は、すべて、角を共有する TO_4 四面体(Tはいずれかの四面体として配位されたカチオンである)の三次元の骨格構造を有する。それらの分子篩は、典型的には、環におけるT原子の数に基づく、細孔を決める環の大きさについて記載されている。他の骨格型特徴には、かご構造を形成する環の配列、そしてかごが存在する場合、孔路の寸法及びかご間の空間が含まれる。Bekkumらによる、Introduction to Zeolite Science and Practice、Second Completely Revised and Expanded Edition、137巻、1-67頁、Elsevier Science, B.V.、オランダ、アムステルダム(2001年)参照。

【0020】

20

小、中、大細孔分子篩は、4環乃至12環又はそれより多い骨格構造型を有する。好ましい態様では、ゼオライト分子篩は、8、10又は12員環構造又はそれより多い構造を有し、平均細孔サイズは、約3オングストローム乃至15オングストロームの範囲である。最も好ましい態様では、本発明の分子篩、好ましくは、シリコアルミノ燐酸塩分子篩、は、約3オングストローム乃至15オングストロームの範囲である。最も好ましい態様では、本発明の分子篩、好ましくは、シリコアルミノ燐酸塩分子篩、は8員環を有し、約5オングストローム未満、好ましくは、3オングストローム乃至約5オングストローム、より好ましくは、3オングストローム乃至約4.5オングストローム、最も好ましくは、3.5乃至約4.2を有する。

【0021】

30

分子篩、特にゼオライト分子篩及びゼオライト型分子篩、は、1つの、好ましくは、2つ以上の、角を共有する $[TiO_4]$ 四面体単位、より好ましくは、2つ以上の $[SiO_4]$ 、 $[AlO_4]$ 及び/又は $[PO_4]$ 四面体単位、最も好ましくは $[SiO_4]$ 、 $[AlO_4]$ 及び $[PO_4]$ 四面体単位を有する。それらの珪素、アルミニウム及び燐系分子篩及び金属含有珪素、金属含有アルミニウム及び金属含有燐系分子篩は、米国特許第4,567,029号[MeAPO(Meは、Mg、Mn、Zn又はCoである)]、米国特許第4,440,871号(SAPO)、欧州特許出願公開EP-A-0159624号[ELAPSO(Elは、As、Be、B、Cr、Co、Ga、Ge、Fe、Li、Mg、Mn、Ti又はZnである)]、米国特許第4,554,143(FeAPO)、米国特許第4,822,478号、第4,683,217号、第4,744,885号(FeAPSO)、欧州特許出願公開EP-A-0158975号及び米国特許第4,935,216号(ZnAPSO)、欧州特許出願公開EP-A-0161489号(CoAPSO)、欧州特許出願公開EP-A-0158976[ELAPO(Elは、Co、Fe、Mg、Mn、Ti又はZrである)]、米国特許第4,310,440号($AlPO_4$)、欧州特許出願公開EP-A-0158350(SENAPSO)、米国特許第4,973,460号(LiAPSO)、米国特許第4,789,535号(LiAPO)、米国特許第4,992,250号(GeAPSO)、米国特許第4,888,167号(GeAPO)、米国特許第5,057,295号(BAPSO)、米国特許第4,738,837号(CrAPSO)、米国特許第4,759,919号及び第4,851,106号(CrAPO)、米国特許第4,758,419号、第4,882,038号、第5,434,326号及び第5,478,787号(MgAPS

40

50

O)、米国特許第4,554,143号(FeAPO)、米国特許第4,894,213号(AsAPO)、米国特許第4,913,888号(AsAPO)、米国特許第4,686,092号、第4,846,956号及び第4,793,833号(MnAPO)、米国特許第5,345,011号及び第6,156,931号(MnAPO)、米国特許第4,737,353号(BeAPO)、米国特許第4,940,570号(BeAPO)、米国特許第4,801,309号、第4,684,617号及び第4,880,520号(TiAPO)、米国特許第4,500,651号、第4,551,236号及び第4,605,492号(TiAPO)、米国特許第4,824,554号及び第4,744,970号(CoAPO)、米国特許第4,735,806号(GaAPO)、欧州特許出願公開EP-A-0293937[QAPO{Qは、骨格酸化物単位(QO₂)である}]、並びに米国特許第4,567,029号、第4,686,093号、第4,781,814号、第4,793,984号、第4,801,364号、第4,853,197号、第4,917,876号、第4,952,384号、第4,956,164号、第4,956,165号、第4,973,785号、第5,241,093号、第5,493,066号及び第5,675,050号を含む多くの刊行物に詳細に記載されており、それらのすべての開示を引用により、本明細書に組み込む。他の分子篩は、R. S z o s t a kによるHandbook of Molecular Sieves、Van Nostrand Reinhold、ニューヨーク州、ニューヨーク(1992年)に記載されており、本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

10

【0022】

20

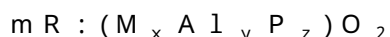
より好ましい珪素、アルミニウム及び/又は燐含有分子篩、並びにアルミニウム、燐及び任意に珪素含有分子篩には、アルミノ燐酸塩(ALPO)分子篩及びシリコアルミノ燐酸塩(SAPO)分子篩、並びに置換された、好ましくは金属置換されたALPO及びSAPO分子篩が含まれる。最も好ましい分子篩は、SAPO分子篩及び金属置換されたSAPO分子篩である。1つの態様において、金属は、元素の周期表のIA族のアルカリ金属、元素の周期表IIA族のアルカリ土類金属、ランタニド：ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、並びに元素周期表のスカンジウム、イットリウム及びルテチウムを含むIIIB族の稀土類金属、元素周期表のIVB、VB、VIB、VII B、VIII B及びIB族の遷移金属又はいずれかのそれらの金属種の混合物である。1つの好ましい態様では、その金属は、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn及びZr並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる。他の好ましい態様では、先に記載したそれらの金属原子が、[MeO₂]のような四面体単位を通して分子篩の骨格に挿入され、金属置換体の原子価状態に依存する正味電荷を帯持する。例えば、1つの態様では、金属置換体が、+2、+3、+4、+5又は+6の原子価状態を有するとき、四面体単位の正味電荷は-2乃至+2である。

30

【0023】

1つの態様において、先に記載された米国特許の多くに記載されたように、分子篩は、無水基準で、実験式：

40



(式中、Rは、少なくとも1つのテンプレート剤、好ましくは有機テンプレート剤であり、mは(M_xAl_yP_z)O₂のモル当りRのモル数であり、mは、0乃至1、好ましくは、0乃至0.5、最も好ましくは、0乃至0.3の値を有し、x、y及びzは、四面体の酸化物としてAl、P及びMのモル分率を表わし、Mは、元素の周期表のIA、IIA、IB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIII B及びランタニドの1つから選ばれる金属であり、好ましくは、Mは、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zn及びZrから成る群の1つから選ばれる)

により表わされる。1つの態様において、mは、0.2以上であり、x、y及びzは、0.01以上である。他の態様では、mは、0.1より大きく、約1以下であり、xは、0よ

50

り大きく、約0.25以下であり、yは、0.4乃至0.5の範囲であり、zは、0.25乃至0.5の範囲であり、より好ましくは、0.15乃至0.7であり、xは、0.01乃至0.2であり、yは、0.4乃至0.5であり、zは、0.3乃至0.5である。

【0024】

本発明のSAPO及びALPO分子篩の非限定例には、SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44(米国特許第6,162,415号)、SAPO-47、SAPO-56、ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37、ALPO-46、及びそれらの金属含有分子篩の1つ又は組合せが含まれる。より好ましい分子篩には、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44、SAPO-56、ALPO-18及びALPO-34の1つ又は組合せが含まれ、さらにより好ましくはSAPO-18、SAPO-34、ALPO-34及びALPO-18の1つ又は組合せ並びにそれらの金属含有分子篩が含まれ、最も好ましくはSAPO-34及びALPO-18の1つ又は組合せ並びにそれらの金属含有分子篩が含まれる。

10

【0025】

ある態様において、分子篩は、1つの分子篩組成物内で結晶質構造の2つ以上の別な相を有する連晶物質である。特に、連晶分子篩は、2001年8月7日に出願された米国特許出願第09/924,016号及び1998年4月16日に公開されたPCT 98/15496に記載されており、両文献の開示を引用により本明細書に組み込む。例えば、SAPO-18、ALPO-18及びRUW-18は、AEI骨格型を有し、SAPO-34は、CHA骨格型を有する。他の態様では、分子篩は、AEI及びCHA骨格型の少なくとも1つの連晶を含む。

20

【0026】

分子篩合成

分子篩の合成は、先に記載した文献の多くに記載されている。一般的に、分子篩は、アルミニウムの供給源、燐の供給源、珪素の供給源、テンプレート剤、及び金属含有化合物の1つ以上の熱水結晶化により合成される。典型的には、珪素、アルミニウム及び燐の供給源、任意に1つ以上のテンプレート剤及び/又は1つ以上の金属含有化合物の組合せを密封圧力容器中、任意に、ポリテトラフルオロエチレンのような不活性プラスチックでライニングが施された密封圧力容器中、に入れ、結晶質物質が生成されるまで、結晶化圧力及び温度において加熱し、濾過、遠心分離及び/又はデカンテーションすることにより回収する。

30

【0027】

好ましい態様において、珪素の供給源、アルミニウムの供給源、燐の供給源、有機テンプレート剤、好ましくは、窒素含有有機テンプレート剤、の反応生成物を生成することにより、分子篩は合成される。この特に好ましい態様により、シリコアルミノ燐酸塩の結晶質物質が得られ、次に濾過、遠心分離及び/又はデカンテーションにより単離される。

40

【0028】

珪素源の非限定的な例には、シリケート、ヒュームドシリカ、例えばDegussa Inc.(ニューヨーク州、ニューヨーク)から入手可能なAerosil-200、及びCAB-O-SIL M-5、テトラアルキルオルトシリケート、例えば、テトラメチルオルトシリケート(TOMS)及びテトラエチルオルトシリケート(TEOS)のような珪素化合物、コロイドシリカ又はそれらの水性懸濁液、例えば、E.I. du Pont de Nemours(デラウェア州、ウィルミントン)から入手可能なLudox-HS-40ゾル、珪酸、珪酸アルカリ金属塩又はそれらのいずれかの組合せが含まれる。珪素の好ましい供給源はシリカゾルである。

【0029】

アルミニウム源の非限定例には、アルミニウムアルコキシド、例えばアルミニウムイソ

50

プロポキシド、燐酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、シュードベーマイト、ギブサイト及び三塩化アルミニウム又はそれらのいずれかの組合せが含まれる。好ましいアルミニウムの供給源は、シュードベーマイト、特に、シリコアルミノ燐酸塩分子篩を製造するときはシュードベーマイトである。

【 0 0 3 0 】

アルミニウム含有燐組成物も含み得る、燐源の非限定例には、燐酸のような燐含有無機又は有機組成物、燐酸トリエチルのような有機燐酸塩、 $AlPO_4$ のような結晶質又は非晶質アルミノ燐酸塩、燐含有塩又はそれらの組合せが含まれる。燐の好ましい供給源は、燐酸、特に、シリコアルミノ燐酸塩を製造するときは燐酸である。

【 0 0 3 1 】

テンプレート剤は、一般的には、元素周期表のⅤA族の元素、特に、窒素、燐、砒素及びアンチモン、より好ましくは窒素又は燐、最も好ましくは窒素、を含有する化合物である。元素周期表のⅤA族の典型的なテンプレート剤は、又、少なくとも1つのアルキル又はアリール基、好ましくは1乃至10の炭素原子、より好ましくは1乃至8の炭素原子、を含有するアルキル又はアリール基、を含有する。好ましいテンプレート剤は、アミン及び四級アンモニウム化合物のような窒素含有化合物である。

【 0 0 3 2 】

1つの態様において、四級アンモニウム化合物は、一般式、 R_4N^+ (式中、各Rは、水素又はヒドロカルビル又は置換されたヒドロカルビル基、好ましくは1乃至10の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基)により表わされる。1つの態様において、テンプレート剤には、1つ以上の四級アンモニウム化合物及び1つ以上のモノ - 、ジ - 又はトリ - アミンの組合せが含まれる。

【 0 0 3 3 】

テンプレート剤の非限定例には、テトラメチルアンモニウム化合物及びそれらの塩、テトラエチルアンモニウム化合物及びそれらの塩、テトラプロピルアンモニウム化合物及びそれらの塩、テトラブチルアンモニウム化合物及びそれらの塩を含むテトラアルキルアンモニウム化合物、シクロヘキシルアミン、モルフォリン、ジ - n - プロピルアミン(DPA)、トリプロピルアミン、トリエチルアミン(TEA)、トリエタノールアミン、ピペリジン、シクロヘキシルアミン、2 - メチルピリジン、N,N - ジメチルベンジルアミン、N,N - ジエチルエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、N,N - ジメチルエタノールアミン、コリン、N,N' - ジメチルピペラジン、1,4 - ジアザシクロ(2,2,2)オクタン、N', N', N, N - テトラメチル(1,6)ヘキサンジアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - メチルピペリジン、3 - メチル - ピペリジン、N - メチルシクロヘキシルアミン、3 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、キヌクリジン、N,N' - ジメチル - 1,4 - ジアザピシクロ(2,2,2)オクタンイオン、ジ - n - ブチルアミン、ネオペンチルアミン、ジ - n - ペンチルアミン、イソプロピルアミン、t - ブチル - アミン、エチレンジアミン、ピロリジン及び2 - イミダゾリドンが含まれる。

【 0 0 3 4 】

好ましいテンプレート剤又はテンプレートは、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)、燐酸テトラエチルアンモニウム、弗化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム及び酢酸テトラエチルアンモニウムのようなテトラエチルアンモニウムである。最も好ましいテンプレート剤は、水酸化テトラエチルアンモニウム及びその塩であり、特にシリコアルミノ燐酸塩分子篩を製造するときは水酸化テトラエチルアンモニウム及びその塩である。ある態様において、先に記載したいずれかのテンプレート剤の2つ以上の組合せが、1つ以上の珪素 - 、アルミニウム - 及び燐 - 源と組み合わせられて用いられる。

【 0 0 3 5 】

最小で、珪素 - 、アルミニウム - 及び/又は燐 - 組成物、及びテンプレート剤を含有する合成混合物は、2乃至10の範囲、好ましくは4乃至9の範囲、最も好ましくは5乃至

10

20

30

40

50

8の範囲のpHを有しなくてはならない。一般的に、その合成混合物は、容器中で密閉され、好ましくは自己圧力で、約80乃至約250の範囲の、より好ましくは約150乃至約180の範囲の、温度まで加熱される。結晶質生成物を生成するために必要な時間は、典型的には、直ちにから数週間までであり、その継続時間は、通常、温度に依存し、温度が高ければ継続時間は短い。典型的には、結晶質分子篩生成物は、スラリー状態で生成され、本技術分野でよく知られたいずれかの標準技術、例えば、遠心分離又は濾過、により回収される。ある態様において、単離された又は分離された結晶質生成物は、洗滌、典型的には、水のような液体を用いて一回乃至多数回、洗滌、される。次に、洗滌された結晶質生成物は、任意に乾燥され、好ましくは空気中で乾燥される。

【0036】

10

1つの好ましい態様において、分子篩の合成においてテンプレート剤が用いられる場合、テンプレート剤は、結晶化の後に、多くのよく知られた技術、例えば、か焼のような熱処理により、実質的に、好ましくは完全に除去されるのが好ましい。か焼は、テンプレート剤を含有する分子篩を、テンプレート剤を部分的に又は完全に分解し酸化するのに十分な高温において、気体、好ましくは、いずれかの望ましい濃度における酸素を含有する気体、と接触させることに関する。

【0037】

分子篩は、アルミニウム(Al)に対する珪素(Si)の高い比又は、アルミニウムに対する珪素の低い比を有するが、SAPO合成には、Si/Alの低い比が好ましい。1つの態様において、分子篩は、0.65未満の、好ましくは0.40未満の、より好ましくは0.32未満の、最も好ましくは0.20未満の、Si/Al比を有する。他の態様では、分子篩は、約0.65乃至約0.10の、好ましくは約0.40乃至約0.10の、より好ましくは約0.32乃至約0.10の、より好ましくは約0.32乃至約0.15の、Si/Al比を有する。

20

【0038】

分子篩触媒組成物を製造する方法

分子篩が合成されたら、次に、特定の変換法の要件に依存して、分子篩は、特に商業的用途のために、分子篩触媒組成物内に配合される。上記の合成された分子篩は、合成された分子篩をバインダー及び任意に、しかし好ましくは、マトリックス物質と化合させ、分子篩触媒組成物又は配合された分子篩触媒組成物を生成することにより、分子篩触媒組成物内に製造され、又は配合される。この配合された分子篩触媒組成物は、噴霧乾燥、ペレット化、押出し等のようなよく知られた技術により有用な形状及びサイズを有する粒子に形成される。

30

【0039】

金属酸化物を含む種々の物質についてのIEPにおけるpHは、J. Lyklema、Structure of the Solid/Liquid Interface and Electrical Double Layer, in Solid/Liquid Dispersions、Academic Press、ロンドン、63-90頁(1987年)及びJ.-E. Otterstedt及びD.A. BrandtによるSmall Particles Technology、258頁、Plenum、ニューヨーク(1998年)に記載されており、それらの開示を引用により本明細書に組み込む。

40

【0040】

1つの態様において、分子篩、好ましくはシリコアルミノ磷酸塩分子篩、より好ましくはSAPO-34分子篩、は、そのIEP(水性スラリーとして測定される)において約3乃至7の範囲の、好ましくは4乃至6の範囲の、より好ましくは4.5乃至5.5の範囲の、pHを有する。他の態様では、バインダー、好ましくはアルミナゾル、は、そのIEPにおいて、約9より大きい、好ましくは10より大きい、pHを有する。さらに他の態様では、マトリックス物質、好ましくはクレー、は、そのIEPにおいて約2より低いpHを有する。

50

【 0 0 4 1 】

他の態様において、分子篩及び1つ以上のバインダー又はマトリックス物質を含有するスラリーは、その分子篩、1つ以上のバインダー又はマトリックス物質のIEPより高い又は低い、好ましくは低い、pHを有する。好ましくは、スラリーは、分子篩、バインダー及びマトリックス物質を含有し、分子篩、バインダー及びマトリックス物質のIEPとは異なる、より高い又はより低い、好ましくは、より低い、pHを有する。1つの態様において、スラリーのpHは、2乃至7の範囲、好ましくは2.3乃至6.2の範囲であり、分子篩のIEPは、2.5から7未満までの範囲、好ましくは約3.5乃至6.5の範囲であり、バインダーのIEPは10より高く、マトリックス物質のIEPは2より低い。特に好ましい態様では、分子篩のIEPは4.5乃至5.5の範囲である。

10

【 0 0 4 2 】

さらに他の態様では、バインダー、好ましくはアルミナゾル、より好ましくはアルミニウムクロロハイドレート、は、正に荷電しており、及び/又は2より高いから10より低いまでの範囲のpHである。さらに他の態様では、マトリックス物質、クレーは、負に荷電しており、及び/又はそのIEPにおいて2より低いpHを有する。他の態様では、バインダー及びマトリックス組成物、好ましくは、バインダー及びマトリックス物質の総重量に基いて20乃至60重量%のバインダーと40乃至80重量%のマトリックス物質、はそのIEPにおいて、約9.8のpHを有する。

【 0 0 4 3 】

1つの好ましい態様において、スラリーは、分子篩のIEP及び/又はバインダーのIEP及び/又はマトリックス物質のIEPより少なくとも0.3高い又は低いpHを有し、好ましくはスラリーは、少なくとも0.5高い又は低いpHを有し、より好ましくは、スラリーは、少なくとも1高い又は低い、好ましくは低いpHを有し、最も好ましくは、スラリーは、少なくとも1.5高い又は低いpHを有し、好ましくは少なくとも2低いpHを有する。好ましくは、スラリーのpHは、分子篩、バインダー及びマトリックス物質のIEPとは異なる。

20

【 0 0 4 4 】

1つの態様において、分子篩に対するバインダーの重量比は、約0.1乃至0.5の範囲、好ましくは、0.1から0.5未満の範囲、より好ましくは、0.11乃至0.48、さらにより好ましくは、0.12乃至約0.45、なおさらにより好ましくは、0.13乃至0.45の範囲、最も好ましくは0.15から約0.4未満までの範囲である。

30

【 0 0 4 5 】

他の態様において、分子篩触媒組成物又は配合された分子篩触媒組成物は、 m^2/g - 分子篩において測定される、分子篩それ自体の微孔表面積(MSA)の、約70%より多い、好ましくは、約75%より多い、より好ましくは、80%より多い、さらにより好ましくは、85%より多い、最も好ましくは、約90%より多い微孔表面積を有する。分子篩触媒組成物のMSAは、分子篩触媒組成物に含有される分子篩の画分により割られた組成物の総MSAである。

【 0 0 4 6 】

他の態様において、分子篩触媒組成物の配合において、例えば、噴霧乾燥法において用いられる、分子篩及びバインダーの、任意にマトリックス物質を含むスラリー中に存在する固体の量は重要である。又、合成された分子篩は、スラリーにおいて用いられる前に、か焼されていない、ある量の液体媒体、好ましくは、水を含有することが好ましい。スラリーの固体含量が余りに低いか又は余りに高い場合、分子篩触媒組成物の耐磨砕性は低減する。好ましい態様における分子篩触媒組成物は、分子篩、バインダー及び任意に、しかし好ましくは、マトリックス物質を含有するスラリーを調製することにより製造される。好ましいスラリーの固体含量には、約20重量%乃至約50重量%の分子篩、好ましくは、約30重量%乃至約48重量%の分子篩、約5重量%乃至約20重量%の、好ましくは、約8重量%乃至約15重量%のバインダー、並びに約30重量%乃至約80重量%の、好ましくは、約40重量%乃至約60重量%のマトリックス物質が含まれる。

40

50

【 0 0 4 7 】

分子篩触媒組成物を生成することにおいて有用な多くの異なるバインダーが存在する。単独で又は組み合わせで有用であるバインダーの非限定的な例には、種々の種類の水和されたアルミナ、シリカ及び／又は他の無機酸化物ゾルが含まれる。1つの好ましいアルミナ含有ゾルは、アルミニウムクロロハイドレートである。無機酸化物ゾルは、特に、熱処理の後に、合成された分子篩、及びマトリックスのような他の物質と一緒に結合する接着剤のように作用する。加熱時に、無機酸化物ゾル、好ましくは、低粘度を有する無機酸化物ゾル、は、無機酸化物マトリックス成分に変換される。例えば、アルミナゾルは、加熱処理の後に、アルミニウム酸化物マトリックスに変換される。

【 0 0 4 8 】

アルミニウムクロロハイドレート、塩化物対イオンを含有するヒドロキシ化アルミニウム系ゾルは、一般式、 $Al_mO_n(OH)_oCl_p \cdot x(H_2O)$
(式中、mは1乃至20、nは1乃至8、oは5乃至40、pは2乃至15、xは0乃至30である)

を有する。1つの態様において、G. M. Woltermanらによる、Stud. Surf. Sci. and Catal., 76, 105 - 144頁(1993年)に記載されているようにバインダーは、 $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$ であり、前記文献の開示を引用により本明細書に組み込む。他の態様では、1つ以上のバインダーが、1つ以上の他の非限定的な例のアルミニウムオキシヒドロキシド、 γ -アルミナ、ベーマイト、ダイアスポアのようなアルミナ物質、並びに α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 ϵ -アルミナ、 κ -アルミナ及び ρ -アルミナのような伝統的なアルミナ、並びにギブサイト、パイヤライト、ノルドスツランダイト(nordstrandite)、ドイエライト(doyelite)のような三水酸化アルミニウム並びにそれらの混合物と化合される。

【 0 0 4 9 】

他の態様において、バインダーは、主にアルミニウム酸化物を含有し、任意にいくらかの珪素を含有するアルミナゾルである。さら他の態様では、バインダーは、シュードベーマイトのようなアルミナ水和物を、酸、好ましくはハロゲンを含有しない酸、で処理し、ゾル又はアルミニウムイオン溶液を製造することにより製造される解膠アルミナである。市販のコロイドアルミナゾルの非限定的な例には、Nalco Chemical Co. (イリノイ州、Naperville)から入手可能なNalco 8676及びNyacol Nano Technologies, Inc. (マサチューセッツ州、アッシュランド)から入手可能なNyacol AL20DWが含まれる。

【 0 0 5 0 】

好ましい態様において、先に記載された分子篩は、1つ以上のマトリックス物質と化合される。マトリックス物質は、全体的な触媒コストを低減させるのに有効であり、例えば、再生中に、触媒組成物からの熱を遮蔽するのを助け、触媒組成物の密度を高め、圧潰強度及び磨砕抵抗のような触媒強度を増大する熱溜りとして作用し、特定の方法における変換速度を制御する。

【 0 0 5 1 】

マトリックス物質の非限定的な例には、稀土類金属、チタニア、ジルコニア、マグネシア、トリア、ベリリア、石英、シリカ又はゾル類を含む金属酸化物、並びにそれらの混合物、例えば、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-アルミナ及びシリカ-アルミナ-トリアの1つ以上が含まれる。ある態様において、マトリックス物質は、モンモリロナイト及びカオリンの族からのもののような天然クレーである。それらの天然クレーには、サベントナイト(sabbentonites)、並びに例えば、Dixie、McNamee、Georgia及びFloridaクレーとして知られているそれらのカオリン類が含まれる。他のマトリックス物質の非限定例には、ハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、又はアナウキサイトが含まれる。1つの態様において、マトリックス物質、好ましくはいずれかのクレーは、か焼及び／又は

10

20

30

40

50

酸処理及び／又は化学的処理のようなよく知られた改質法に付される。

【 0 0 5 2 】

1つの好ましい態様において、マトリックス物質はクレー又はクレー型組成物、好ましくはクレー、又は低含量の鉄もしくはチタニアを含有するクレー型組成物であり、最も好ましくは、マトリックス物質はカオリンである。カオリンは、ポンプで注入できる高固体含量のスラリーを形成することが見出され、低いフレッシュな表面積を有し、その小板構造のために容易に一緒に詰め込まれる。マトリックス物質、最も好ましくはカオリン、の好ましい平均粒度は、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の D_{90} 粒度分布を有して、約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 乃至約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ である。

【 0 0 5 3 】

1つの態様において、バインダー、分子篩及びマトリックス物質は、液体の存在下で化合され、触媒組成物を生成し、液体を除く、バインダー、分子篩及びマトリックス物質の総重量に基いて、バインダーの量は、約 2 重量%乃至約 30 重量%、好ましくは約 5 重量%乃至約 20 重量%、より好ましくは、約 7 重量%乃至約 15 重量%である。

【 0 0 5 4 】

液体中で、分子篩、バインダー及び任意にマトリックス物質を化合してスラリーを形成するときに、実質的に均質な混合物を生成するために混合、好ましくは激しい混合が必要である。適する液体の非限定的な例には、水、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類及び／又はエステル類の1つ又は組み合わせが含まれる。最も好ましい液体は、水である。1つの態様において、スラリーは、望ましいスラリーテクスチャー、亜粒度及び／又は亜粒度分布を生成するために十分な時間、高剪断に付される。スラリーを混練に付するための適する手段には、コロイドミル、インラインミキサー等が含まれる。

【 0 0 5 5 】

分子篩、バインダー及びマトリックス物質を含有するスラリーの調製は、分子篩、バインダー及び任意にマトリックス物質を、約 - 10 乃至約 80 の範囲の温度で混合することにより行われる。分子篩及びバインダーの粒度に依存して、1つの態様において、混合の前又は後に、粒度低減段階が行われる。インピンジメントミル [Sturtevant, Inc. (マサチューセッツ州、ボストン) から入手可能な超微細粉碎機]、又は湿式又は乾式微粉碎機、例えば Eiger 微粉碎機 [Eiger Machinery, Inc. (イリノイ州、Glayslake) から入手可能な湿式微粉碎機]、乾式及び湿式の両微粉碎のためのジャーローリングミル [Paul O. Abbe, Inc. (ニュージャージー州、Little Falls) から入手可能] を含む、しかしそれらに限定されない種々の装置を用いて又は高剪断ミキサー [Silverson Machines, Inc. (マサチューセッツ州、Longmeadow) から入手可能] の使用により、種々の粉末において粒度低減を行う多くの方法がある。スラリーにおける粒度分布は、例えば、Micro Trac (フロリダ州、クリアウォーター) から入手可能な Microtrac レーザー散乱粒度分析機 S3000 を用いて測定される。本発明の触媒組成物を生成するための噴霧乾燥のためのスラリーの質を確保するために、pH、表面積、固体含量、嵩密度及び粘度の測定も、好ましくは、それぞれ、Cole Palmer pHメーター、Micro metrics Instrument Corporation (ジョージア州、Norcross) から入手可能な Micromeritics Gemini 9375 表面積器具、CEM Corporation (ノースカロライナ州、Matthews) から入手可能な固体含量測定用の CEM MAS 700 マイクロ波マッフル炉及び粘度のためには Brookfield LV-DVE 粘度計を用いてモニターされる。ζ 電位測定は、Matec Applied Science (マサチューセッツ州、Northboro) から入手可能な Matec 9800 動電学的器具で行われる。粒度は、本発明の触媒組成物の生成におけるスラリーの有効性における1つの因子にすぎない。又、各個々の成分、分子篩、バインダー、マトリックス物質及び他の成分を添加する順序も重要である。異なる粒子が、分子篩、バインダー又はマトリックス物質の粒子の表面であろうと、異なる粒子の表面が、負及び正である反対の電荷又は異なる電荷

10

20

30

40

50

密度を有する場合、添加の順序は最も重要である。一般的に規則として、サイズ低減が完了した後、必要な場合、最後の段階は、反対に荷電した粒子の添加及び混合である。1つの好ましい態様において、単位質量当り、より高い電荷密度を有する、分子篩、バインダー又はマトリックス物質から選ばれる成分を単位質量当りより低い電荷密度を有する成分に、添加することが最良である。

【0056】

分子篩、バインダー及びマトリックス物質は、同じ又は異なる液体中に存在し、いずれかの順序、一緒に、同時に、順次に又はそれらの組合わせで化合される。好ましい態様において、同じ液体、好ましくは水、が用いられる。分子篩、マトリックス物質及びバインダーは、固体として又はスラリーとして、一緒に又は別々に液体に添加される。固体が一

10

【0057】

1つの態様において、分子篩、バインダー及びマトリックス物質のスラリーは、次に分子篩組成物を形成する単位装置に供給される、分子篩触媒組成物の亜粒子の十分に均一なスラリーを達成するために混合され又は混練される。好ましい態様にいて、その形成する単位装置は噴霧乾燥機である。典型的には、その形成する単位装置は、スラリーからの、そして得られる分子篩触媒粒子からの液体のほとんどを乾燥させるのに十分な温度で維持される。このように形成されるときに、得られる触媒組成物は微小球の形態をとる。

【0058】

20

形成単位装置として噴霧乾燥機が用いられる場合、典型的には、分子篩、バインダー及びマトリックス物質のスラリーは、100乃至550の範囲の平均入口温度及び50乃至約225の範囲の組み合わされた出口温度を有する乾燥気体とともに噴霧乾燥容積に同時供給される。ある態様において、噴霧乾燥された形成された触媒組成物の平均直径は、約10 μ m乃至約300 μ m、好ましくは約30 μ m乃至約250 μ m、より好ましくは約40 μ m乃至約150 μ m、最も好ましくは、約50 μ m乃至約120 μ mである。

【0059】

噴霧乾燥中、スラリーを、エアゾール吹付に似た、小滴にするノズルにより乾燥室へ通す。100psig乃至2,000psig(690kPag乃至1,3790kPag)の範囲の圧力降下を有する単一のノズル又は複数のノズルによりスラリーを押しやることにより、噴霧を達成する。他の態様では、スラリーは、空気、蒸気、煙道ガス又はいずれかの他の適する気体のような噴霧流体とともに、1psig乃至150psig(6.9kPag乃至1,034kPag)の範囲の圧力降下での単一のノズル又は複数のノズルを通して同時供給される。

30

【0060】

さらに他の態様では、先に記載されたスラリーを、そのスラリーを小滴にするスピニングホイールの外辺部に注ぐ。小滴の大きさは、スラリー粘度、スラリーの表面張力、流量、圧力及び温度、ノズルの形状及び寸法又はスピニングホイールのスピニング速度を含む多くの因子により制御される。次に、それらの小滴は、噴霧乾燥機を通る空気の並流又は向流流れにおいて乾燥され、実質的に乾燥された又は乾燥された分子篩触媒組成物、より特定すると微小球形態の分子篩触媒組成物を形成する。

40

【0061】

一般的に、微小球の大きさは、ある程度、スラリーの固体含量により制御される。しかし、触媒組成物の大きさ及びその球体特徴の制御は、又、スラリーの供給特性及び霧化条件を変化させることにより制御され得る。

【0062】

分子篩触媒組成物を形成させるための他の方法は、2000年7月17に出願された米国特許出願第09/617,714号に記載(再循環させた分子篩触媒組成物を用いる噴霧乾燥)されており、本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

50

【 0 0 6 3 】

他の態様において、配合された分子篩触媒組成物は、分子篩触媒組成物の総重量に基いて約 1 重量%乃至約 99 重量%、好ましくは約 10 重量%乃至約 90 重量%、より好ましくは約 10 重量%乃至約 80 重量%、さらにより好ましくは約 20 重量%乃至約 70 重量%、最も好ましくは約 20 重量%乃至約 60 重量%の分子篩を含有する。

【 0 0 6 4 】

実質的に乾燥された又は乾燥された状態の分子篩触媒組成物が形成されたら、形成された触媒組成物をさらに硬化及び/又は活性化させるために、高温におけるか焼のような熱処理が通常行われる。通常のか焼環境は、典型的に少量の水蒸気を含有する空気である。典型的なか焼温度は、好ましくは空気、窒素、ヘリウム、煙道ガス(酸素が少ない燃焼生成物)又はそれらのいずれかの組み合わせのようなか焼環境において、約 400 乃至約 1,000、好ましくは約 500 乃至約 800、最も好ましくは約 550 乃至約 700 である。1つの態様において、配合された分子篩触媒組成物のか焼は、いずれかの数の、回転式か焼炉、流動床か焼炉、回分オープン等を含む、よく知られた装置において行われる。か焼時間は、典型的には、分子篩触媒組成物の硬化の程度に依存しており、約 1 分乃至約 10 分、好ましくは 15 分乃至約 5 時間の範囲である。

【 0 0 6 5 】

1つの態様において、分子篩触媒組成物の耐磨砕性は、時間当たり磨砕された触媒組成物の重量%において測定される磨砕速度指数(Attrition Rate Index)(ARI)を用いて測定される。S. A. Weeks及びP. DumbillによるOil & Gas Journal、38-40頁(1987年)に記載されているような装置が用いられ、その開示を、引用により本明細書に組み込む。ARIは、硬化された鋼の磨砕カップに、約 53 ミクロン乃至約 125 ミクロンの範囲の粒度を有する触媒組成物を 6.0 g、添加することにより測定される。約 23,700 cc/分の窒素ガスを水含有バブラーにより泡形成させ、窒素を湿らせる。湿った窒素ガスは、磨砕カップを通過し、多孔質繊維套管を通過して磨砕装置を出る。流動する窒素は、より小さな粒子を取り去り、より大きな粒子は、カップ中に保有される。多孔質繊維套管は、套管を出る窒素から微細な触媒粒子を分離する。套管中に残る微細な粒子は、磨砕により破碎された触媒組成物を表わす。磨砕カップを通る窒素流れは、1時間維持される。套管中に回収される微細粉末は、単位装置から除去される。次に新しい套管が取り付けられる。磨砕単位装置中に残る触媒は、同じ気体流れ及び湿分含量下で、さらに3時間磨砕される。套管中に回収された微細粉末は回収される。最初の時間後に套管により分離された微細な触媒粒子の回収物の重さを測定する。時間基準当りで表わされた、磨砕カップに装入された触媒の最初の量により割った微細粒子のgにおける量が、時間当りの重量%(重量%/時間)でのARIである。ARIは、式、 $ARI = C / (B + C) / D \times 100\%$ (式中、Bは、磨砕試験後にカップに残った触媒組成物の重量であり、Cは、磨砕試験の最初の時間の後の回収された微細触媒粒子の重量であり、Dは、最初の時間の磨砕処理の後の、時間における処理の期間である)により表わされる。

【 0 0 6 6 】

1つの態様において、分子篩触媒組成物又は配合された分子篩触媒組成物は、時間当たり 15 重量%未満の、好ましくは時間当たり 10 重量%未満の、より好ましくは時間当たり 5 重量%未満の、さらにより好ましくは時間当たり 2 重量%未満の、最も好ましくは時間当たり 1 重量%未満の、ARIを有する。1つの態様において、分子篩触媒組成物又は配合された分子篩触媒組成物は、時間当たり 0.1 重量%から時間当たり 5%重量未満までの、より好ましくは時間当たり約 0.2 重量%から時間当たり 3 重量%未満までの、最も好ましくは時間当たり約 0.2 重量%から時間当たり 2 重量%未満までのARIを有する。

【 0 0 6 7 】

分子篩触媒組成物を用いる方法

先に記載された分子篩触媒組成物は、例えば、ナフサ供給原料の軽質オレフィンへの分解(米国特許第 6,300,537号)又はより高い分子量(MW)炭化水素の、より低いMW

10

20

30

40

50

の炭化水素への分解；例えば重油及び／又は環状供給原料の水素化分解；例えばキシレンのような芳香族化合物の異性化；例えば１つ以上のオレフィンのポリマー生成物を製造するための重合；リホーミング；水素化；脱水素化；例えば炭化水素の、直鎖パラフィン類を除去するための脱蠟；例えばアルキル芳香族化合物のそれらの異性体を分離除去するための吸収；例えばベンゼン及びアルキルベンゼンのような芳香族炭化水素の任意にプロピレンでのクメンを生成するための又は長鎖オレフィンでのアルキル化；例えば芳香族炭化水素とポリアルキル芳香族炭化水素の組合わせのアルキル交換；脱アルキル化；ヒドロデシル化；例えば、トルエンのベンゼンおよびパラキシレンを製造するための不均化反応；例えば直鎖及び分枝鎖オレフィンのオリゴマー化並びに脱水素環化を含む種々の方法において有用である。

10

【 0 0 6 8 】

好ましい方法は、ナフサの高度に芳香族の混合物への変換；ガソリン、留出物及び潤滑剤への軽質オレフィンの変換；オレフィン及び／又は芳香族化合物への軽質パラフィンの変換；並びにアルコール類、酸類、及びエステル類への変換のためのアルデヒドへの不飽和炭化水素（エチレン及び／又はアセチレン）の変換を含む変換方法である。本発明の最も好ましい方法は、１つ以上のオキシジェネートを含む供給原料の、１つ以上のオレフィンへの変換に向けられる。

【 0 0 6 9 】

先に記載した分子篩触媒組成物は、異なる供給原料の変換方法において特に有用である。典型的には、供給原料は、アルコール、アミン、カルボニル化合物、例えばアルデヒド、ケトン及びカルボン酸、エーテル、ハライド、メルカプタン、スルフィド等並びにそれらの混合物を含む１つ以上の脂肪族含有化合物を含む。脂肪族含有化合物の脂肪族部分は、典型的には、１乃至約５０の炭素原子、好ましくは１乃至２０の炭素原子、より好ましくは１乃至１０の炭素原子、最も好ましくは１乃至４の炭素原子を有する。

20

【 0 0 7 0 】

脂肪族含有化合物の非限定的な例には、メタノール、エタノールのようなアルコール類、メチルメルカプタン及びエチルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン、メチルスルフィドのようなアルキルスルフィド、メチルアミンのようなアルキルアミン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル及びメチルエチルエーテルのようなアルキルエーテル、塩化メチル及び塩化エチルのようなハロゲン化アルキル、ジメチルケトンのようなアルキルケトン、ホルムアルデヒド並びに酢酸のような種々の酸が含まれる。

30

【 0 0 7 1 】

本発明の方法の好ましい態様において、供給原料は、１つ以上のオキシジェネート、より特定すると、少なくとも１つの酸素原子を有する１つ以上の有機化合物を含む。本発明の方法の最も好ましい態様において、供給原料におけるオキシジェネートは１つ以上のアルコール、好ましくは、脂肪族部分が１乃至２０の炭素原子、好ましくは１乃至１０の炭素原子、最も好ましくは１乃至４の炭素原子を有する脂肪族アルコールである。本発明の方法における供給原料として有用なアルコールには、低級直鎖及び分枝鎖脂肪族アルコール及びそれらの不飽和対応物質が含まれる。

【 0 0 7 2 】

オキシジェネートの非限定的な例には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、メチルエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ホルムアルデヒド、炭酸ジメチル、ジメチルケトン、酢酸、及びそれらの混合物が含まれる。最も好ましい態様では、供給原料は、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル又はそれらの組合わせ、より好ましくはメタノール及びジメチルエーテル、の１つ以上のから選ばれ、最も好ましくは、メタノールである。

40

【 0 0 7 3 】

先に記載した種々の供給原料、特に、オキシジェネートを含む供給原料、より特定するとアルコールを含む供給原料は、主に１つ以上のオレフィンに変換される。供給

50

原料から生成されるオレフィン又はオレフィンモノマーは、典型的には2乃至30の炭素原子、好ましくは2乃至8の炭素原子、より好ましくは2乃至6の炭素原子、さらにより好ましくは2乃至4の炭素原子を有し、最も好ましくはエチレン及び/又はプロピレンである。オレフィンモノマーの非限定的な例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン及び1-デセン、好ましくはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン及びそれらの異性体が含まれる。他のオレフィンモノマーには、不飽和モノマー、4乃至18の炭素原子を有するジオレフィン、共役又は非共役ジエン、ポリエン、ビニルモノマー及び環式オレフィンが含まれる。

【0074】

10

最も好ましい態様において、供給原料、好ましくは1つ以上のオキシジェネート、が本発明の分子篩触媒組成物の存在下で、2乃至6の炭素原子、好ましくは2乃至4の炭素原子を有するオレフィンに変換される。最も好ましくは、単独又は組み合わされたオレフィンが、オキシジェネート、好ましくはアルコール、最も好ましくはメタノール、を含有する供給原料から、好ましいオレフィン、エチレン及び/又はプロピレンに変換される。

【0075】

供給原料をオレフィンに変換するのに用いられる、水蒸気分解、熱再生分解、流動床分解、流動接触分解、深接触分解及びビスプレーキングのような種々の分解方法を含む多くの方法がある。最も好ましい方法は、一般的に、気体-対-オレフィン類(GTO)又は代替的に、メタノール-対-オレフィン類(MTO)と呼ばれる。MTO法において、典型的には、オキシジェネート供給原料、最も好ましくはメタノール含有供給原料が、MTO法の分子篩触媒組成物の存在下で、1つ以上のオレフィン、好ましくはそして主に、しばしば軽質オレフィンと呼ばれるエチレン及び/又はプロピレンに変換される。

20

【0076】

供給原料、好ましくは1つ以上のオキシジェネートを含有する供給原料、の変換のための方法の1つの態様において、生成される炭化水素の総重量に基く生成されるオレフィンの量は、50重量%より多く、好ましくは60重量%より多く、より好ましくは70重量%より多く、最も好ましくは75重量%より多い。1つ以上のオキシジェネートの、1つ以上のオレフィンへの変換のための方法の他の態様において、生成される炭化水素生成物の総重量に基く生成されるエチレン及び/又はプロピレンの量は、65重量%より多く、好ましくは70重量%より多く、より好ましくは75重量%より多く、最も好ましくは78重量%より多い。

30

【0077】

1つ以上のオキシジェネートの、1つ以上のオレフィンへの変換のための方法の他の態様において、生成される炭化水素の総重量に基く、重量%における生成されるエチレンの量は、30重量%より多く、より好ましくは35重量%より多く、最も好ましくは40重量%より多い。1つ以上のオキシジェネートの、1つ以上のオレフィンへの変換のための方法のさらに他の態様において、生成される炭化水素生成物の総重量に基く、重量%における生成されるプロピレンの量は、20重量%より多く、好ましくは25重量%より多く、より好ましくは30重量%より多く、最も好ましくは35重量%より多い。

40

【0078】

1つの態様において、供給原料は、典型的には供給原料の濃度を低減させるために用いられ、一般的に供給原料又は分子篩触媒組成物に対して非反応性である、1つ以上の稀釈剤を含有する。稀釈剤の非限定的な例には、ヘリウム、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水、本質的に非反応性のパラフィン類(特に、メタン、エタン及びプロパンのようなアルカン)、本質的に非反応性の芳香族化合物及びそれらの混合物が含まれる。最も好ましい稀釈剤は、水及び窒素であり、水が特に好ましい。

【0079】

稀釈剤、水、は、液体又は蒸気形態又はそれらの組合わせで用いられる。稀釈剤は、反応器に入る供給原料に直接添加されるか、又は反応器に直接入れられるか、又は分子篩触

50

媒組成物とともに添加される。1つの態様において、供給原料中の希釈剤の量は、供給原料と希釈剤のモルの総数に基いて、約1乃至約99モル%、好ましくは約1乃至約80モル%、より好ましくは約5乃至約50モル%、最も好ましくは約5乃至約25モル%である。

【0080】

1つの態様において、他の炭化水素が、供給原料に直接又は間接的に添加され、その炭化水素には、1つ又は複数のオレフィン、1つ又は複数の芳香族化合物(例えば、米国特許第4,677,242号、芳香族化合物の添加を参照)又はそれらの混合物、好ましくはプロピレン、ブチレン、ペンチレン、及び4以上の炭素原子を有する他の炭化水素並びにそれらの混合物が含まれる。

10

【0081】

本発明の分子篩触媒組成物の存在下で、供給原料、特に1つ以上のオキシジェネートを含む供給原料を変換する方法は、反応器において、固定床法、流動床法(乱流床法)、好ましくは連続的流動床法、最も好ましくは連続的高速度流動床法である反応方法において行われる。

【0082】

反応方法は、稠密床又は固定床反応域及び/又は、循環流動床反応器、上昇管反応器等と連結された迅速流動床反応域を有する混成反応器のような種々の触媒反応器において行われ得る。適する従来の反応器種は、例えば、米国特許第4,076,796号、米国特許第6,287,522号(二上昇管)、及びD. Kuni及びO. LevenspielによるFluidization Engineering、Robert E. Krieger Publishing Company(ニューヨーク州、ニューヨーク)(1977年)に記載されており、それらの文献の開示を引用により本明細書に組み込む。好ましい反応器種は、一般的に、F.A. Zenz及びD.F. OthmoによるRiser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems、48-59頁、ニューヨーク、1960年、及び米国特許第6,166,282号(迅速流動床反応器)、及び2000年5月4日出願された米国特許出願第09/564,613号(複数上昇管反応器)に記載されており、それらの文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

20

【0083】

好ましい態様において、流動床法又は高速度流動床法は、反応器系、再生系及び回収系を含む。

30

【0084】

反応器系は、好ましくは、1つ以上の上昇反応器内の第一の反応域、及び好ましくは1つ以上のサイクロンを含む少なくとも1つの取り外し容器内の第二反応域を有する流動床反応器系である。1つの態様において、1つ以上の上昇管反応器及び取り外し容器が、単一の反応器容器内に含有される。任意に1つ以上の希釈剤とともに、新しい供給原料、好ましくは1つ以上のオキシジェネートを含む新しい供給原料は、分子篩触媒組成物又はそのコークス化物が導入された1つ以上の上昇管反応器に供給される。1つの態様において、分子篩触媒組成物又はそのコークス化物は、上昇管反応器に導入される前に、液体又は気体又はそれらの組み合わせと接触され、好ましくはその液体は、水又はメタノールであり、その気体は、窒素のような不活性気体である。

40

【0085】

1つの態様において、蒸気供給原料と別個に又は一緒に反応器系に供給される新しい供給原料の量は、供給原料中に含有される希釈剤を含んだ供給原料の総重量に基いて、0.1重量%乃至約85重量%、好ましくは約1重量%乃至約75重量%、より好ましくは約5重量%乃至約65重量%の範囲である。液体及び蒸気の供給原料は、好ましくは同じ組成であるか、又は同じもしくは異なる希釈剤を有する種々の割合の同じもしくは異なる供給原料を含む。

【0086】

50

反応器系に入る供給原料は、好ましくは、最初の反応器域において、部分的に又は完全に気体流出体に変換され、その気体流出体は、コークス化された分子篩触媒組成物とともに遊離容器に入る。好ましい態様において、取り外し容器内のサイクロンは、分子篩触媒組成物、好ましくはコークス化分子篩触媒組成物を、取り外し域内での1つ以上のオレフィンを含有する気体流出体から分離するように設計されている。サイクロンが好ましいが、取り外し容器内の重量作用も、又、触媒組成物を気体流出体から分離させる。触媒組成物を気体流出体から分離させる他の方法には、プレート、キャップ、エルボー等の使用が含まれる。

【0087】

取り外し系の1つの態様において、取り外し系は、取り外し容器、典型的には取り外し容器の低部分がストリッピング域である取り外し容器を含む。ストリッピング域において、コークス化された分子篩触媒組成物を、気体、好ましくは、水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素、水素又は、アルゴンのような不活性気体の1つ又は組み合わせ、好ましくは水蒸気、と接触させ、コークス化分子篩触媒組成物から吸着された炭化水素を回収し、コークス化分子篩触媒組成物は次に再生系に導入される。他の態様において、ストリッピング域は、取り外し容器とは別の容器内に存在し、気体は、好ましくは250乃至約750、好ましくは約350乃至650の高温で、コークス化分子篩触媒組成物上を、コークス化分子篩触媒組成物の体積に対する気体の体積に基いて1/時間乃至約20,000/時間の、時間当り気体見掛け流速(*gas hourly superficial velocity*)(GHSV)で通過する。

【0088】

変換法、特に反応器系内での変換法、において用いられる変換温度は、約200乃至約1,000、好ましくは約250乃至約800、より好ましくは約250乃至約750、さらにより好ましくは約300乃至約650、さらにより好ましくは約350乃至約600、最も好ましくは約350乃至約550の範囲である。

【0089】

変換法、特に反応器系内での変換法、において用いられる変換圧力は、自己圧力を含む種々の範囲で代わる。変換圧力は、供給原料中に含有される希釈剤を除く供給原料の分圧に基く。典型的には、変換法において用いられる変換圧力は、約0.1 kPa a乃至約5 MPa a、好ましくは約5 kPa a乃至約1 MPa a、最も好ましくは20 kPa a乃至約500 kPa aの範囲である。

【0090】

時間当り重量見掛け流速(WHSV)、特に、反応域内での分子篩触媒組成物の存在下で、1つ以上のオキシジェネートを含有する供給原料を変換する方法におけるWHSVは、反応域内の分子篩触媒組成物中の分子篩の重量当り時間当りの反応域への、希釈剤を除いた供給原料の総重量として定義される。WHSVは、反応器内で流動状態に触媒組成物を維持するのに十分な程度に維持される。

【0091】

典型的には、WHSVは、約1/時間乃至約5,000/時間、好ましくは約2/時間乃至約3,000/時間、より好ましくは約5/時間乃至約1,500/時間、最も好ましくは約10/時間乃至約1,000/時間の範囲である。1つの好ましい態様では、WHSVは、約20/時間より大きく、好ましくは、メタノール及びジメチルエーテルを含有する供給原料の変換のためのWHSVは、約20/時間乃至約300/時間の範囲である。

【0092】

反応器系内での希釈剤及び反応生成物を含む供給原料の気体見掛け流速(SGV)は、好ましくは、反応器内の反応域内での分子篩触媒組成物を流動化するのに十分な程度である。本方法における、特に反応器系内の、より特定すると上昇管反応器内の、本方法における、SGVは、少なくとも秒当り0.1 m(m/秒)、好ましくは0.5 m/秒より大きく、より好ましくは1 m/秒より大きく、さらにより好ましくは2 m/秒より大きく、さらに

なおより好ましくは3 m / 秒より大きく、最も好ましくは4 m / 秒より大きい。例えば、2000年11月8日に出願された米国特許出願第09 / 708,753号を参照。前記文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

【0093】

シリコアルミノ燐酸塩分子篩触媒組成物を用いる、オキシジェネートをオレフィンに変換する方法の好ましい1つの態様において、本方法は、少なくとも20 / 時間のWHSV、及び0.016未満、好ましくは0.01以下の、温度修正標準化メタン選択性[Temperature Corrected Normalized Methane Selectivity(TCNMS)]で操作される。例えば、米国特許第5,952,538号を参照。本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。分子篩触媒組成物を用いる、メタノールのようなオキシジェネートを1つ以上のオレフィンに変換する方法の他の態様では、約350乃至550の温度、及び300乃至2,500の、 Me_2O_3 (Meは元素周期表のIIIA族又はVIII族元素である)に対するシリカのモル比において、WHSVは、0.01 / 時間乃至約100 / 時間である。例えば、欧州特許第0642485 B1を参照。本文献の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。分子篩触媒組成物を用いる、メタノールのようなオキシジェネートを1つ以上のオレフィンに変換する他の方法は、2001年4月5日に公開されたPCT WO01 / 23500 (少なくとも1.0の平均触媒供給原料暴露におけるプロパン低減)に記載されており、本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

10

【0094】

コークス化分子篩触媒組成物は、取り出し容器、好ましくは1つ以上のサイクロン、から取り出され、再生系に導入される。再生系は、温度、圧力及び滞留時間の、一般的な再生条件下でコークス化分子篩触媒組成物を再生媒体、好ましくは酸素含有気体と接触させる再生器を含む。再生媒体の非限定的な例には、酸素、 O_3 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、空気、窒素又は二酸化炭素で希釈された空気、酸素及び水 (米国特許第6,245,703号)、一酸化炭素及び/又は水素の1つ以上が含まれる。再生条件は、コークス化触媒組成物からコークスを、好ましくは再生系に入るコークス化分子篩触媒組成物の総重量に基いて0.5重量%未満の程度まで、燃焼させることができる条件である。再生器から取り出されるコークス化分子篩触媒組成物は、再生された分子篩触媒組成物を生成する。

20

30

【0095】

再生温度は、約200乃至約1,500、好ましくは約300乃至約1,000、より好ましくは約450乃至約750、最も好ましくは約550乃至700の範囲である。再生圧力は、約15 psia (103 kPa)乃至約500 psia (3,448 kPa)、好ましくは約20 psia (138 kPa)乃至約250 psia (1,724 kPa)、より好ましくは約25 psia (172 kPa)乃至約150 psia (1,034 kPa)、最も好ましくは約30 psia (207 kPa)乃至約60 psia (414 kPa)の範囲である。再生器における分子篩触媒組成物の好ましい滞留時間は、約1分乃至数時間、最も好ましくは約1分乃至100分の範囲であり、気体中の酸素の好ましい体積は、気体の総体積に基いて約0.01モル%乃至約5モル%の範囲である。

40

【0096】

1つの態様において、再生促進剤、典型的には、プラチナ、パラジウム等のような金属含有化合物を、再生器に直接、又は例えばコークス化触媒組成物とともに間接的に添加する。又、他の態様において、米国特許第6,245,703号に記載されたように、新しい分子篩触媒組成物を、酸素及び水の再生媒体を含有する再生器に添加する。前記文献の開示を引用により本明細書に組み込む。さらに他の態様では、再生器からのコークス化分子篩触媒組成物の一部を、直接、又は供給原料と予備接触させるかもしくは新しい分子篩触媒組成物と接触させるかもしくは後に記載する冷却された再生分子篩触媒組成物と接触させることにより間接的に、1つ以上の上昇管反応器にもどす。

50

【 0 0 9 7 】

コークスの燃焼は発熱反応であり、ある態様では、再生系内の温度は、回分式、連続式又は半連続式形態又はそれらの組合わせにおいて操作される再生器容器に冷却された気体を供給することを含む本技術における種々の技術により制御される。好ましい技術は、再生系から再生された分子篩触媒組成物を取り出し、再生された分子篩触媒組成物を、冷却された再生分子篩触媒組成物を生成する触媒冷却器に通す。ある態様において、触媒冷却器は、再生系の内部又は外部に位置する熱交換器である。1つの態様において、冷却された再生分子篩触媒組成物を連続サイクルにおける再生器にもどすか、又は(2000年、6月6日に出願された米国特許出願第09/587,766号を参照)、冷却された再生分子篩触媒組成物の一部を連続的サイクルにおける再生器容器にもどし、冷却された再生分子篩触媒組成物の他の部分を、直接又は間接的に上昇管反応器にもどすか、又は再生分子篩触媒組成物もしくは冷却された再生分子篩触媒組成物の一部を気体流出体内の副生物と接触させる(2000年8月24日に公開されたPCT WO00/49106)。前記文献の開示を引用により本明細書に組み込む。他の態様において、2001年2月16日に出願された米国特許出願第09/785,122号に記載されたように、アルコール、好ましくはエタノール、1-プロパノール、1-ブタノール又はそれらの混合物と接触された再生された分子篩触媒組成物を反応器系に導入する。前記文献の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。再生系を操作する他の方法は、米国特許第6,290,916号(湿分を制御すること)の開示されており、本文献の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。

10

20

【 0 0 9 8 】

再生系から、好ましくは触媒冷却器から、取り出された再生分子篩触媒組成物を新しい分子篩触媒組成物及び/又は再循環された分子篩触媒組成物及び/又は供給原料及び/又は新しい気体又は液体と化合させ、上昇管反応器にもどす。他の態様において、再生系から取り出された再生分子篩触媒組成物を上昇管反応器に直接、好ましくは触媒冷却器に通した後に、もどす。1つの態様において、不活性気体、供給原料蒸気、水蒸気等のようなキャリアーは、半連続的又は連続的に再生分子篩触媒組成物の、反応器系、好ましくは上昇管反応器、への導入を容易にする。

【 0 0 9 9 】

再生系からの再生分子篩触媒組成物又は冷却された再生分子篩触媒組成物の、反応器系への流れを制御することにより、反応器に入る前記分子篩触媒組成物におけるコークスの最適含量を維持する。Michael LougeによるExperimental Techniques, Circulating Fluidized Beds, Grace, Avidan及びKnowlton編、Blackie、1997年(336-337頁)(本文献の開示を引用により本明細書に組み込む)に記載されているように、分子篩触媒組成物の流れを制御する多くの技術が存在する。分子篩触媒組成物におけるコークス含量は、変換方法におけるある時点において分子篩触媒組成物を変換プロセスから取り出し、その炭素含量を決定することにより測定される。再生後の分子篩触媒組成物におけるコークスの典型的な含量は、分子篩触媒組成物の総重量に基づかず、分子篩の総重量に基づいて、0.01重量%乃至約15重量%、好ましくは約0.1重量%乃至約10重量%、より好ましくは約0.2重量%乃至約5重量%、最も好ましくは約0.3重量%乃至約2重量%の範囲である。

30

40

【 0 1 0 0 】

1つの好ましい態様において、新しい分子篩触媒組成物及び再生された分子篩触媒組成物及び/又は冷却された再生分子篩触媒組成物の混合物は、分子篩触媒組成物の混合物の総重量に基いて、約1重量%乃至50重量%、好ましくは約2重量%乃至30重量%、より好ましくは約2重量%乃至約20重量%、最も好ましくは約2重量%乃至約10重量%の範囲でコークス又は炭質沈積物を含有する。例えば、米国特許第6,023,005号を参照。本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

【 0 1 0 1 】

50

気体流出体は、取り外し系から取り出され、回収系を通す。気体流出体からオレフィンを分離し、オレフィンを精製することにおいて有用である多くのよく知られた回収系、技術及び順序がある。回収系は、一般的に、種々の分離、分別及び/又は蒸留塔、カラム、スプリッター又は系統、エチルベンゼン製造(米国特許第5,476,978号)及びアルデヒド、ケトン及びエステル製造のような他の誘導体法(米国特許第5,675,041号)のような反応系、並びに他の関連装置、例えば種々の凝縮器、熱交換器、冷蔵系又は冷却系統、圧縮機、突出ドラム又はポット、ポンプ等の1つ以上又は組合わせを含む。単独で又は組合わせて用いられる、それらの塔、カラム、スプリッター又は系統の非限定的な例には、脱メタン塔、好ましくは高温脱メタン塔、脱エタン塔、脱プロパン塔、好ましくは湿式脱プロパン塔、しばしば苛性ソーダ-洗滌塔と呼ばれる洗滌塔及び/又は急冷塔、吸収器、吸着器、薄膜、エチレン(C2)スプリッター、プロピレン(C3)スプリッター、ブテン(C4)スプリッター等の1つ以上が含まれる。

10

【0102】

主にオレフィン、好ましくはエチレン、プロピレン及び/又はブテンのような最重要の軽質オレフィンを回収するために有用な種々の回収系は、米国特許第5,960,643号(二番目に富んだエチレン流れ)、米国特許第5,019,143号、第5,452,581号及び第5,082,481号(薄膜分離)、米国特許第5,672,197号(圧力依存吸着剤)、米国特許第6,069,288号(水素除去)、米国特許第5,904,880号(1つの段階における水素及び二酸化炭素への回収されたメタノール)、米国特許第5,927,063号(ガスタービン動力プラントへの回収されたメタノール)並びに米国特許第6,121,504号(直接生成物急冷)、米国特許第6,121,503号(超分別なしでの高純度オレフィン類)及び米国特許第6,293,998号(圧力スイング吸着)に記載されており、それらの文献の開示をすべて引用により本明細書に組み込む。

20

【0103】

ほとんどの回収系に一般的に伴うことは、好ましい最重要の生成物に加えて、付加的な生成物、副生物及び/又は混在物の生成、発生又は蓄積である。好ましい最重要の生成物、エチレン及びプロピレンのような軽質オレフィンは、典型的には、重合法のような誘導体製造方法における使用のために精製される。従って、回収系の最も好ましい態様では、回収系は、又、精製系も含む。例えば、特にMTO法で生成された軽質オレフィンを、低含量の副生物又は混在物を除去する精製系に通す。混在物及び副生物の非限定的な例には、一般的に、水、アルコール、カルボン酸、エーテル、一酸化炭素、硫化水素、カルボニル硫化物及びメルカプタンのような硫黄化合物、アンモニア及び他の窒素化合物、アルシン、ホスフィン及び塩化物が含まれる。他の混在物又は副生物には、水素、並びにアセチレン、メチルアセチレン、プロパジエン、ブタジエン及びブチンのような炭化水素が含まれる。

30

【0104】

例えばオレフィンの精製のための、精製系を含む他の回収系は、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、4版、9巻、John Wiley & Sons、1996年、249-271頁及び894-899頁に記載されており、本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。精製系は、又、例えば、米国特許第6,271,428号(ジオレフィン炭化水素流れの精製)、米国特許第6,293,999号(プロパンからプロピレンを分離)及び2000年10月20日に出願された米国特許出願第09/689,363号(水和触媒を用いるパージ流れ)に記載されており、それらの文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

40

【0105】

典型的には、1つ以上のオキシジェネートを、2又は3の炭素原子を有するオレフィンに変換することにおいて、ある量の炭化水素、特にオレフィン、特に4以上の炭素原子を有するオレフィン及び他の副生物が生成されるか又は製造される。本発明の回収系に含まれるのは、反応器から取り出される流出気体内に含有される生成物を変換するための反応系、又は用いられた回収系の結果として生成されたそれらの生成物を変換するための反応

50

系である。

【0106】

1つの態様において、反応器から取り出される流出気体は、1つ以上の炭化水素含有流れ、特に3以上の炭素原子(C_3^+)炭化水素含有流れ、を生成する回収系を通過させる。この態様において、 C_3^+ 炭化水素含有流れを、粗 C_3 炭化水素及び C_4^+ 炭化水素含有流れを生成する第一分別域に通し、 C_4^+ 炭化水素含有流れを、粗 C_4 炭化水素及び C_5^+ 炭化水素含有流れを生成する第二分別域に通す。4以上の炭素の炭化水素には、1-ブテン及び2-ブテンのようなブテン類、ブタジエン類、飽和ブタン類及びイソブタン類が含まれる。

【0107】

変換法、特にMTO法、から取り出される流出気体は、典型的には少量の、4以上の炭素原子を有する炭化水素を有する。4以上の炭素原子を有する炭化水素の量は、典型的には、MTO法から取り出される、水を除いた流出気体の総重量に基いて、20重量%未満、好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満、最も好ましくは2重量%未満の量である。特に、分子篩触媒組成物を用いる、オキシジェネートのオレフィンへの変換法では、得られる流出気体は、典型的には、多量のエチレン及び/又はプロピレンと少量の4以上の炭素数の生成物、及び水を除く他の副生物を含有する。

【0108】

回収系の一部として適するよく知られた反応系では、主に低価値の生成物を得て、それらを高価値の生成物に変換する。例えば、 C_4 炭化水素、1-ブテン及び2-ブテンは、8乃至13の炭素原子を有するアルコールを生成するのに用いられ、他の特別な化学物質、イソブチレンは、ガソリン添加剤、メチル-t-ブチルエーテルを製造するのに用いられ、選択的水素化単位装置におけるブタジエンは、1-ブテン及び2-ブテンに変換され、ブタンは燃料として有用である。反応系の非限定的な例には、米国特許第5,955,640号(4つの炭素の生成物を1-ブテンに変換する)、米国特許第4,774,375号(イソブタン及び2-ブテンをアルキレートガソリンにオリゴマー化)、米国特許第6,049,017号(n-ブチレンのダイマー化)、米国特許第4,287,369号及び第5,763,678号(高級オレフィンの二酸化炭素及び水素でのカルボニル化又はハイドロホルミル化によるカルボニル化合物製造)、米国特許第4,542,252号(多段階断熱法)、米国特許第5,634,354号(オレフィン-水素回収)及びCosyns, J.らによる
Process for Upgrading C_3 , C_4 and C_5 Olefinic Streams、Pet. & Coal、37巻、4号(1995年)(プロピレン、ブチレン及びペンチレンをダイマー化又はオリゴマー化)が含まれ、それらの文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

【0109】

先に記載した方法のいずれか1つ、好ましくは変換法、により製造される好ましい軽質オレフィンは、オレフィンの総重量に基いて、80重量%より多い、好ましくは90重量%より多い、より好ましくは95重量%より多い、最も好ましくは99重量%以上の量の単一の炭素数のオレフィンを含有する高純度の最重要オレフィン生成物である。1つの態様において、本発明の方法において、高純度の最重要オレフィンが、一日当たり5kgより多い、好ましくは1日当たり10kgより多い、より好ましくは1日当たり20kgより多い、最も好ましくは1日当たり50kgより多い速度で製造される。他の態様では、本発明の方法により、高純度のエチレン及び/又は高純度のプロピレンが1日当たり4,500kgより多い、好ましくは1日当たり100,000kgより多い、より好ましくは1日当たり500,000kgより多い、さらにより好ましくは1日当たり1,000,000kg、なおさらに好ましくは1,500,000kgより多い、さらにより好ましくは1日当たり2,000,000kgより多い、最も好ましくは1日当たり2,500,000kgより多い速度で製造される。

【0110】

他の変換法、特に、分子篩触媒組成物、特に、分子篩が珪素-、燐-及びアルミナ-源

10

20

30

40

50

から合成される分子篩触媒組成物の存在下での、オキシジェネートの、1つ以上のオレフィンへの変換法には、例えば、米国特許第6,121,503号(0.05以下の、オレフィンに対するパラフィンの重量比を有するオレフィン生成物でプラスチックを製造)、米国特許第6,187,983号(反応系への電磁エネルギー)、1999年4月15日に公開されたPCT WO 99/18055(他の反応器に供給される流出気体における重質炭化水素)、2001年8月23日に公開されたPCT WO 01/60770、2000年7月28日に出願された米国特許出願第09/627,634(高圧)及び2000年2月22日に出願された米国特許出願第09/507,838(段階的供給原料注入)及び2001年2月16日に出願された米国特許出願第09/785,409(同時供給されたアセトン)に記載された方法が含まれ、それらの文献の開示を引用により本明細書に組み込む。

10

【0111】

ある態様において、統合された方法は、炭化水素供給原料、好ましくは炭化水素気体供給原料、より好ましくはメタン及び/又はエタン、から軽質オレフィンを製造することに向けられている。その方法における最初の段階は、気体の供給原料、好ましくは水流れと組み合わせられた気体の供給原料を合成ガス生成域に通し、合成ガス流れを生成する。合成ガス生成は、よく知られており、典型的な合成ガス温度は、約700乃至約1,200

の範囲であり、合成ガス圧力は、約2MPa乃至約100MPaの範囲である。合成ガス流れは、天然ガス、石油液体、並びに石炭のような炭質物質、再循環プラスチック、都市廃棄物又はいずれか他の有機物質から製造され、好ましくは合成ガス流れは、天然ガスの水蒸気リホーミングにより製造される。一般的に、不均質触媒、典型的には銅系触媒、を合成ガス流れ、典型的には二酸化炭素及び一酸化炭素及び水素、と接触させ、アルコール、好ましくはメタノールを、しばしば水と組合わせて製造させる。1つの態様において、約150乃至約450の範囲の合成ガス温度及び約5MPa乃至約10MPaの範囲の合成ガス圧力における合成ガス流れを、一酸化炭素変換域に通過させ、オキシジェネート含有流れを生成させる。

20

【0112】

このオキシジェネート含有流れ、又は粗メタノール、は、典型的には、アルコール生成物、並びにエーテル、特にジメチルエーテル、ケトン、アルデヒド、水素、メタン、一酸化炭素及び窒素のような溶解された気体並びにフーゼル油のような種々の他の成分を含有する。好ましい態様において、オキシジェネート含有流れ、粗メタノール、を、よく知られた精製法、蒸留、分離及び分別を通過させ、精製されたオキシジェネート含有流れ、例えば、商業的なGrade A及びAAメタノールを生成させる。先に記載した方法のいずれか1つにおいて、任意に1つ以上の稀釈剤とともにオキシジェネート含有流れ又は精製されたオキシジェネート含有流れを、1つ以上の先に記載された分子篩触媒組成物と接触させ、種々の最重要な生成物、特に軽質オレフィン、エチレン及び/又はプロピレン、を生成させる。この統合された方法の非限定的な例は、欧州特許EP-B-0933345に記載されており、本特許の開示を引用により本明細書に完全に組み込む。他の、より完全に統合された方法は、任意に先に記載された統合された方法とともに、生成されたオレフィンは、1つの態様において、種々のポリオレフィンを製造するための1つ以上の重合法に向けられる。(例えば、2000年7月13日に出願された米国特許出願第09/615,376を参照。本文献の開示を引用により本明細書に組み込む。)

30

40

【0113】

重合方法には、溶液、気相、スラリー相及び高圧法又はそれらの組合わせが含まれる。特に、好ましいのは、少なくともその1つがエチレン又はプロピレンである、1つ以上のオレフィンの気相又はスラリー相重合である。それらの重合法は、先に記載した分子篩触媒のいずれか1つ又は組合わせを含み得る重合触媒を用いるが、好ましい重合触媒は、それらの、チーグラ-ナッタ、フィリップス型、メタロセン、メタロセン型及び進歩した重合触媒及びそれらの混合物である。先に記載した重合法により製造されたポリマーには、線状低密度ポリエチレン、エラストマー、ブラストマー、高密度ポリエチレン、低密度

50

ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリプロピレンコポリマーが含まれる。重合法により製造されたプロピレン系ポリマーには、アタクチックポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン及びプロピレンランダム、ブロック又は衝撃コポリマーが含まれる。

【0114】

好ましい態様において、統合された方法は、重合反応器において、重合触媒の存在下で、分子篩触媒組成物を用いて、アルコール、特にメタノールを変換することにより製造されている1つ以上のオレフィンの、1つ以上のポリマー生成物を製造する重合法を含む。好ましくは重合法は、気相重合法であり、少なくとも1つのオレフィンは、エチレン又はプロピレンであり、好ましくは重合触媒系は担持されたメタロセン触媒系である。この態様において、担持されたメタロセン触媒系は、支持体、メタロセン又はメタロセン型化合物及び活性剤を含有し、好ましくは活性剤は、非配位アニオン又はアルモキサン又はそれらの組合せであり、最も好ましくは、活性剤はアルモキサンである。

10

【0115】

ポリオレフィンに加えて、先に記載した方法のいずれか1つの方法、特に変換方法、より特定するとGOT法又はMTO法、により回収されたオレフィンから多くの他のオレフィン誘導生成物が生成される。それらには、アルデヒド類、アルコール類、酢酸、線状 α -オレフィン、酢酸ビニル、二塩化エチレン及び塩化ビニル、エチルベンゼン、エチレンオキシド、クメン、イソプロピルアルコール、アクロレイン、塩化アリル、プロピレンオキシド、アクリル酸、エチレン-プロピレンゴム及びアクリロニトリル、並びにエチレン、プロピレン又はブチレンのトリマー及びダイマーが含まれるが、それらに限定されない。

20

【0116】

実施例

代表的な本発明の利点を含んで本発明のよりよい理解を与えるために、下記の実施例を提供する。触媒を配合するために用いられる混合物の構成成分には、一般的に、水、及び分子篩の場合には有機テンプレート剤を含むが、それらに限定されない揮発性成分を含有する。それらの成分の量又は割合を、「か焼された基準」に基いていると記載することは通常の実施である。か焼は、乾燥し、いずれかの含有された揮発性含量を除去するのに十分な高温(650 で1時間以上)において空気存在下で物質を加熱することに関する。本発明の目的のために、「か焼された基準」は、成分がか焼された場合、生じることが予測される重量における損失を説明するために、数理的に低減された後に残存する各成分の量又は画分として定義される。本明細書において、用語LOI(強熱減量)が、か焼中画分損失と互換的に用いられる。従って、25%の揮発分を含有する成分10gは、2.5gのLOIとともに「か焼された基準で7.5g」と記載される。SAPO-34分子篩の合成は、よく知られており、実施例で用いられるSAPO-34は、約550 m²/g - 分子篩のMSAを有することが測定された。

30

【0117】

MSAは、Micromeritics Instrument Corporation(ジョージア州、Norcross)からのMICROMERITICS Gemini 2375を用いて決定される。0.15g乃至0.6gの試料を、300において最低2時間の間、脱ガスするために試料セルに装填する。分析の間、排気時間は1.0分であり、自由空間は用いられず、1.0g/ccの試料密度が用いられる。

40

【表 1】

データーポイント	吸着目標 (P/P ₀)	データー ポイント	吸着目標 (P/P ₀)
1	0.00500	8	0.25000
2	0.07500	9	0.30000
3	0.01000	10	0.40000
4	0.05000	11	0.60000
5	0.10000	12	0.75000
6	0.15000	13	0.95000
7	0.20000		

10

の吸着目標を有する 13 の吸着データーポイントが集められる。

【0118】

t - プロットにおいて用いられる修正率は 0.975 である。脱着ポイントは修正されない。他の分析パラメーターには、以下が含まれる：分析モード：平衡させる；平衡時間：5 秒；スキャン速度：10 秒。Harkins 及び Jura 式(H - J Model)：

$$t(p) = (13.99 / (0.034 - \log(p / p_0)))^{0.5}$$
 の ASTM 認定形態を用いて、0.000000 乃至 0.900000 の t - プロットが構築される。Cape 及び Kibby [J.A. Cape 及び C.L. Kibby による J. Colloids and Interface Science、138、516 - 520 頁(1990 年)] による、 $S_{micro} = S_{tot} - S_{ext} = v_m / d_j$ (式中、 v_m は微孔容積であり、 S_{micro} は、 S_{tot} 及び S_{ext} から計算される微孔面積であり、 S_{tot} は、従来の BET 法により与えられ、 S_{ext} は、t - プロットから取った外部面積であり、 d_j は、その値が実験において用いられる圧力に依存する非物理的長さである) の式により表わされるように、微孔物質の従来からの BET 表面積は、外部面積と微孔容積とに量的に分解され得る。比例定数、 d_j は、BET 組み入れにおいて用いられる圧力により定量的に決定される。

20

30

【0119】

本明細書及び特許請求の範囲の目的のために、「固体含量」は、スラリーの試料の重量を測定し、スラリー試料を、好ましくは 550 乃至 750 において、か焼し、か焼された試料を再び重量測定することにより測定され、固体含量は、スラリー試料の重量により割った、か焼された試料重量に 100 を掛けた値に等しい。

【0120】

実施例 1

60 乃至 300 rpm において 2 時間、ターボブレードミキサーを用いる激しい攪拌下で、テンプレート剤[46.6%の強熱減量(LOI)]を含有する 45.8 kg の SAPO-34 分子篩を 25.1 kg の脱イオン化水と混合し、その時間において固体が全く砕解することにより、スラリーを調製した。サイズ低減に依存する二通過間、Silverston 高剪断インラインミキサーを用いる高剪断混合段階をこの混合物に適用した。一通過高剪断処理されたスラリーの粒度分析を表 1 に示す。

40

【0121】

実施例 2

60 乃至 300 rpm において 0.2 乃至 12 時間、又は半透明のゾルが得られるまで、ターボブレードミキサーを用いて、13.4 g のアルミニウムクロロハイドレート[Reheis(ニュージャージー州、Barkley Height)から入手可能](LOI: 51.6)を 12.5 g の脱イオン化水に添加することにより、アルミニウムクロロハ

50

イドレートのスラリーを調製した。次に、このアルミニウムクロロハイドレートゾルを供給ポンプを用いて実施例 1 のスラリーに添加し、0.2 乃至 5 時間、混合し、次にカオリンクレア[Engelhard Corporation(ジョージア州、メーコン)から入手可能な A S P グレード]を添加した。35.1 kg の量のカオリンクレア(L O I : 13.9 %)と追加量の 4.2 kg の脱イオン化水を S A P O - 34 分子篩及びアルミニウムクロロハイドレートの混合物に添加した。得られた混合物を 60 乃至 300 r p m において 2 時間、ターボブレードミキサーを用いて混合し、次に、高剪断インラインミキサーに二回通した。このスラリーを、60 乃至 300 r p m におけるターボブレードミキサーを用いる 15 時間の一定混合下で供給タンクで 40 において熟成させた。熟成させたスラリーの粒度分析を表 1 に示す。

10

【表 2】

表 1

実施例	$d_{10}(\mu m)^a$	$D_{50}(\mu m)^a$	$d_{90}(\mu m)^a$	固体含量 ^b
1	1.08	1.75	2.74	18.7%
2	0.93	1.85	3.24	46.7%

a . d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} : 粒子の 10 %、50 %、90 % が、与えられたサイズと同じか又はそれよりも小さかった。

20

b . 固体含量は、マイクロ波マッフル炉において 650 にか焼することにより決定された。

【0122】

実施例 3

Matec Applied Science(マサチューセッツ州、Northboro)から入手可能な Matec ESA 9800 動電学的器具を用いて ζ 電位の測定により、触媒組成物の配合において用いられた物質の I E P を決定した。 ζ 電位は、高周波 a c 場におけるコロイド粒子の重なりからの歪みから発する超音波信号の測定から計算される。超音波信号の、 ζ 電位値への変換は、懸濁された固体の粒度、粒子密度及び体積率にお

30

【0123】

実施例 4

p H の関数として 60 乃至 70 ナノメートルの平均粒度を有するコロイドシリカライトの非常に希釈されたスラリー(1 重量%未満)における粒度依存度を Z e t a S i z e r 3000(上記の Malvern Instrument)を用いて測定した。I E P から離れた p H において、シリカライト粒子は、個々の粒子ので形態で存在した。しかし、それらの個々の粒子は、p H が I E P の付近に調整されたときに、1.45 μm (一次粒子サイズより 25 乃至 30 倍大きい)に凝結した。

【表 3】

表 2

実施例	pH	粘度 (cP) ^b	d ₁₀ (μ m) ^a	d ₅₀ (μ m) ^a	d ₉₀ (μ m) ^a	固体含量	スラリーの密度 (g/cc)
5	3.6	1840	0.28	1.45	3.54	44.5%	1.44
6	3.7	2940	0.38	0.90	6.48	44.8%	1.46
7	4.2 ^c	720	0.25	1.42	3.80	43.0%	1.42
8	3.7	3920	0.37	0.91	7.94	46.9%	1.48

a. d₁₀、d₅₀、d₉₀：粒子の10%、50%、90%が、与えられたこのサイズと同じか又はそれよりも小さかった。

b. 粘度を、Brookfield LV粘度計：スピンドル #3、室温及び30rpmを用いて測定した。

c. そのpHがアンモニア溶液を用いて3.7から4.2に調整されたことを除いて実施例5の操作を用いた。

d. 固体含量は、マイクロ波マッフル炉において650℃にか焼することにより決定された。

【0124】

実施例 5

実施例1及び2におけるようにスラリーを調製したが、SAPO-34分子篩(B)のスラリーに添加し、40/10.6/49.4における分子篩対アルミニウムクロロハイドレート対カオリンクレアの重量比を維持しながら、44.5%の総固体含量を与えた。本実施例5の粘度、pH及び粒度測定を表2に示す。

【0125】

実施例 6

実施例1及び2におけるようにスラリーを調製したが、SAPO-34分子篩(C)を用い、40/10.6/49.4における分子篩対アルミニウムクロロハイドレート対カオリンクレアの重量比を維持しながら、44.8%の総固体含量を与えた。本実施例6の粘度、pH及び粒度測定を表2に示す。

【0126】

実施例 7

実施例6の組成及び操作と同じ組成及び操作を用いてスラリーを調製し、そのpHを、稀アンモニア水溶液を用いて、3.7から4.2に高めた。本実施例7での粘度、pH及び粒度測定を表2に示す。

【0127】

実施例 8

実施例1及び2におけるようにスラリーを調製したが、SAPO-34分子篩(D)を用い、40/10.6/49.4における分子篩対アルミニウムクロロハイドレート対カオリンクレアの重量比を維持しながら、46.9%の総固体含量を与えた。本実施例8の粘度、pH及び粒度測定を表2に示す。

【0128】

実施例 9

実施例2において用いられたSAPO-34分子篩(A)のζ電位測定を、550℃における空気中で5時間、か焼した後に行った。SAPO-34中テンプレート剤の存在は、テンプレート剤が存在しないSAPO-34よりも実質的に低いIEP pHをもたらした。

【0129】

実施例 10

実施例 5 において製造されたスラリーを、実験室規模の噴霧乾燥器[Y a m a n o S c i e n t i f i c A m e r i c a, I n c.(ニューヨーク州、O r a n g e b u r g)から入手可能なY a m a n o D L - 4 1]を用いて噴霧乾燥した。スラリー供給速度は40乃至50 g / 分であり、入口温度は350 であり、生成物温度は80 乃至85 であり、噴霧圧力は1 バールであった。噴霧乾燥生成物を650 でか焼した。本実施例 10 の触媒組成物は、0.33 のA R I を有した。

【0130】

比較例 11

本発明とは異なり、典型的な商業的F C C 触媒、例えば、W . R . G r a c e U l t i m a 447 触媒は、7.94 のA R I を有する。

【0131】

比較例 12

実施例 8 と同じスラリーを調製し、そのp H を、稀アンモニア溶液(5 - 15 重量%)を用いて4.5 乃至4.6 に高めることを試みた。その混合物のp H が約4.6 に達したときにそのスラリーは、沈降し、固化した。目標にしたp H 値は、実施例 9 のS A P O - 34 分子篩のI E P にほぼ等しく、従って、スラリーの不安定化に負荷をかけた。得られた物質を噴霧乾燥することができなかった。

【0132】

実施例 13

実施例 6 において製造されたスラリーを、実験室規模の乾燥器(Y a m a n o D L - 4 1)を用いて噴霧乾燥した。スラリー供給速度は40乃至50 g / 分であり、入口温度は350 であり、生成物温度は80 乃至85 であり、噴霧圧力は1 バールであった。噴霧乾燥された触媒組成物を650 で1時間、か焼した。この配合された分子篩触媒組成物は、0.32 のA R I を有した。

【0133】

実施例 14

実施例 7 において製造されたスラリーを、実験室規模の乾燥器(Y a m a n o D L - 4 1)を用いて噴霧乾燥した。スラリー供給速度は40乃至50 g / 分であり、入口温度は350 であり、生成物温度は80 乃至85 であり、噴霧圧力は1 バールであった。噴霧乾燥された触媒組成物を650 で、か焼した。この配合された分子篩触媒組成物は、0.41 のA R I を有した。

【0134】

実施例 15

実施例 8 において製造されたスラリーを、実験室規模の乾燥器(Y a m a n o D L - 4 1)を用いて噴霧乾燥した。スラリー供給速度は40乃至50 g / 分であり、入口温度は350 であり、生成物温度は80 乃至85 であり、噴霧圧力は1 バールであった。噴霧乾燥された触媒組成物を650 で、か焼した。この配合された分子篩触媒組成物は、0.29 のA R I を有した。

【0135】

本発明を特定の態様に関して記載し、例示したが、当業者は、本発明が、本明細書に必ずしも示されていない変形に役立つことを認識するであろう。例えば、分子篩触媒組成物が、オレフィンの相互交換、ガソリンへのオキシジェネート変換反応、無水マレイン酸、無水フタル酸及びアクリロニトリル配合、蒸気相メタノール合成、及び種々のF i s c h e r T r o p s c h 反応において有用であることが企図される。さらに、プラグ流れ、固定床又は流動床法が組み合わされて、特に単一の又は複数の反応器系内の異なる反応域に用いられることが企図される。又、本明細書に記載された分子篩触媒組成物は、吸収剤、吸着剤、気体分離剤、洗浄剤、水精製剤、及び農業及び園芸のような他の種々の用途として有用であることが企図される。又、分子篩触媒組成物は、1つ以上の分子篩を組合わせて含むことが企図される。従って、この理由のために、本発明の真の範囲を決定するた

10

20

30

40

50

めに、言及は、特許請求の範囲にのみになさなくてはならない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(31)優先権主張番号 60/365,902

(32)優先日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 60/365,981

(32)優先日 平成14年3月20日(2002.3.20)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74)代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(72)発明者 チャン、ユン・フェン

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 5 9、ヒューストン、スターリング・ウッド・ウェイ 4 4
4 3

(72)発明者 ボーン、スティーブン・エヌ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 3 3 9、キングウッド、サザン・ヒルズ 1 1 1 1

(72)発明者 マーテンズ、リュック・アール・エム

ベルギー国、マイス ビー - 1 8 6 0、プリンセンビームドラーン 3

(72)発明者 ソレッド、スチュアート・エル

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 6 7、ピッツタウン、コックス・クロス・ロード
2 1

(72)発明者 クレム、ケネス・アール

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 3 4 6、ハンブル、パイン・グリーン・レーン 7 4 0 7

(72)発明者 バームガートナー、ジョセフ・イー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 8 3 0、カリフォン、ラリトン・リバー・ロード 1
7 9

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平02 - 1 0 2 7 2 6 (J P , A)

特開平02 - 1 0 2 7 2 8 (J P , A)

国際公開第99 / 0 2 1 6 5 1 (W O , A 1)

欧州特許出願公開第0 0 5 5 8 8 3 9 (E P , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 21/00-38/74

C01B 33/20-39/54