

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-514319

(P2005-514319A)

(43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 37/08	CO1B 37/08	4G069
BO1J 29/85	BO1J 29/85	4G073
CO7C 1/20	CO7C 1/20	4G169
CO7C 11/02	CO7C 11/02	4H006
CO7C 11/04	CO7C 11/04	4H039
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-559958 (P2003-559958)	(71) 出願人	599134676
(86) (22) 出願日	平成14年10月24日 (2002.10.24)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月6日 (2004.9.6)		インク
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/034114		アメリカ合衆国、テキサス州 77520
(87) 国際公開番号	W02003/059849		-5200、ペイタウン、ペイウェイ・ド
(87) 国際公開日	平成15年7月24日 (2003.7.24)		ライブ 5200
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, B R, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW	(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
		(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
		(74) 代理人	100126767 弁理士 白銀 博
		(74) 代理人	100122839 弁理士 星 貴子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸触媒の安定化

(57) 【要約】

本発明は、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を安定化する方法及びそれらから誘導された触媒に関する。特に、本発明は、そのような分子篩を、使用前又は使用中又は貯蔵後に容易に脱着され得る、化学収着されたアンモニアと処理する方法に関する。本発明は又、供給原料、好ましくはオキシジェネート含有供給原料から、オレフィン(類)、好ましくはエチレン及び/又はプロピレンを生成する方法において有用な触媒中に前記分子篩を配合することに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. メタロアルミノ磷酸塩分子篩を用いてアンモニアを化学収着する条件下で、メタロアルミノ磷酸塩分子篩をアンモニア供給源で処理する工程及び

b. メタロアルミノ磷酸塩分子篩で化学収着されたアンモニアを、少なくとも 24 時間保持する工程

を含む、安定化されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩を提供する方法。

【請求項 2】

a. メタロアルミノ磷酸塩分子篩を用いてアンモニアを化学収着する条件下で、メタロアルミノ磷酸塩分子篩をアンモニア供給源で処理する工程、

b. メタロアルミノ磷酸塩分子篩で化学収着されたアンモニアを少なくとも 24 時間保持する工程及び

c. その化学収着されたアンモニアを脱着する工程

を含む、活性メタロアルミノ磷酸塩分子篩を提供する方法。

【請求項 3】

a. 少なくとも一つのメタロアルミノ磷酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び/又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質とともに含有する混合物を生成する工程及び

b. メタロアルミノ磷酸塩分子篩を用いてアンモニアを化学収着する条件下で、その混合物をアンモニア供給源で処理する工程、

を含む、触媒組成物を生成する方法。

【請求項 4】

a. メタロアルミノ磷酸塩分子篩上に化学収着されたアンモニアを有する少なくとも一つのメタロアルミノ磷酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び/又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質とともに含有する混合物を生成し、触媒組成物を生成する工程を含む、触媒組成物を生成する方法。

【請求項 5】

メタロアルミノ磷酸塩分子篩を用いるアンモニアの化学収着の前に、メタロアルミノ磷酸塩分子篩のミクロ細孔構造から、メタロアルミノ磷酸塩分子篩の合成において用いられたテンプレートを除去する、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 6】

アンモニアの化学収着の前に、前記合成に用いられた全テンプレートを除去する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

アンモニアがアンモニア供給源である、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 8】

アンモニアが、0 乃至 500 の範囲の温度で化学収着される、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 9】

テンプレートの除去が、20 乃至 400 の範囲の温度で行われる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

アンモニアが、100 より高い温度で化学収着される、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 11】

前記温度が 200 より高い、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

分子篩又は触媒組成物が塊状状態で処理される、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

触媒組成物が生成された後にアンモニアを脱着する工程をさらに含む、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 1 4】

アンモニアが、分子篩で化学収着されたまま、少なくとも 2 時間の延長された時間、保持される、請求項 3 または請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 5】

化学収着されたアンモニアが、前記の延長された時間、脱着される、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

アンモニア脱着が、触媒組成物の生成中に行われる、請求項 2 又は請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

アンモニア脱着が、アンモニアが化学収着された分子篩又は触媒組成物の、変換プロセスへの導入により行われる、請求項 2 又は請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

変換プロセスが、メタノールからオレフィンへのプロセスである、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

少なくとも一つのエー징されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩及び化学収着されたアンモニアを含有する、安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩。

【請求項 2 0】

貯蔵中及び / 又は取り扱い中にメタロアルミノ燐酸塩分子篩を安定化するためのアンモニアの使用。

【請求項 2 1】

貯蔵中、化学収着された状態におけるアンモニアと接触させたままメタロアルミノ燐酸塩分子篩を維持することを含む、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を貯蔵する方法。

【請求項 2 2】

貯蔵が少なくとも 7 日間である、請求項 2 0 に記載の使用又は請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

貯蔵が少なくとも 3 0 日間である、請求項 2 0 に記載の使用又は請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

メタロアルミノ燐酸塩分子篩が蒸気に暴露されている間、化学収着された状態におけるアンモニアと接触させたままメタロアルミノ燐酸塩分子篩を維持することを含む、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を蒸気への暴露から防ぐ方法。

【請求項 2 5】

少なくとも一つのバインダー及び / 又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質及び化学収着されたアンモニアとの混合物における少なくとも一つのメタロアルミノ燐酸塩分子篩を含有する分子篩組成物。

【請求項 2 6】

メタロアルミノ燐酸塩分子篩上に化学収着されたアンモニアを有する少なくとも一つのメタロアルミノ燐酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び / 又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質との混合物において含有する分子篩組成物。

【請求項 2 7】

前記分子篩が、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 4、S A P O - 4 7、M C M - 2、それらの各々の金属含有形態、及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 1 乃至 1 8 並びに請求項 2 1 及び請求項 2 4 のいずれか 1 請求項に記載の方法、請求項 1 9 に記載の安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩、請求項 2 5 もしくは請求項 2 6 に記載の分子篩組成物、又は請求項 2 0、請求項 2 2 もしくは請求

10

20

30

40

50

項 2 3 に記載の使用。

【請求項 2 8】

アンモニアの化学収着の前に前記分子篩がオキシジェネートに暴露されている、請求項 1 乃至 1 8 並びに請求項 2 1 及び請求項 2 4 のいずれか 1 請求項に記載の方法、請求項 1 9 に記載の安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩、請求項 2 5 もしくは請求項 2 6 に記載の分子篩組成物、又は請求項 2 0、請求項 2 2 もしくは請求項 2 3 に記載の使用。

【請求項 2 9】

オキシジェネートが、メタノール及び / 又はジメチルエーテルである、請求項 2 8 に記載の方法、安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩、分子篩組成物又は使用。

【請求項 3 0】

メタノール及び / 又はジメチルエーテルへの前記暴露が、メタノールからオレフィンヘリプロセス中に行われる、請求項 2 9 に記載の方法、安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩、分子篩組成物又は使用。

【請求項 3 1】

(a) 請求項 1 乃至 1 8 及び請求項 2 7 乃至 3 0 のいずれか 1 請求項に記載の方法により提供された又は生成された、又は請求項 1 9、請求項 2 5 又は請求項 2 6 に記載の形態における分子篩の存在下で、供給原料を反応器系に導入する工程、

(b) 反応器系から流出流れを取り出す工程及び

(c) 前記流出流れを、少なくとも一つ以上の変換生成物を回収する回収系に通す工程を含む、炭化水素変換方法。

【請求項 3 2】

前記供給原料が、一つ以上のオキシジェネートを含有する、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

一つ以上のオキシジェネートがメタノールを含む、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

一つ以上の変換生成物が、一つ以上のオレフィンを含む、請求項 3 1 乃至 3 3 のいずれか 1 請求項に記載の方法。

【請求項 3 5】

一つ以上のオレフィン類が、エチレン、プロピレン及びそれらの混合物を含む、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記供給原料が、一つ以上のオキシジェネート及びアンモニアを含有する、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 7】

一つ以上の変換生成物が、一つ以上のアルキルアミンを含む、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

一つ以上のアルキルアミンが一つ以上のメチルアミンを含む、請求項 3 7 に記載の方法。

【請求項 3 9】

一つ以上のオキシジェネートがメタノールを含む、請求項 3 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な記載】

【0001】

発明の分野

本発明は、貯蔵中又は取り扱い中のメタロアルミノ燐酸塩分子篩を安定化する方法、安定化されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩及びメタロアルミノ燐酸塩分子篩含有触媒、並びに吸着及び変換方法、特にオキシジェネートのオレフィンへの変換におけるそれらの使用に関する。

【0002】

発明の背景

オレフィン類は、触媒による分解方法又は蒸気分解方法により石油供給原料から伝統的

10

20

30

40

50

に生成されている。それらの分解方法、特に蒸気分解方法により、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(類)が生成される。かなり長い間、オキシジェネート類、特にアルコール類は、軽質オレフィン(類)に変換できることが知られている。軽質オレフィン生成のために好ましいアルコールであるメタノールは、典型的には、不均質触媒の存在下で、メタノール反応器において、水素、一酸化炭素及び／又は二酸化炭素の、触媒による反応から合成される。好ましいメタノール変換方法は、一般的に、メタノールからオレフィン(類)への方法と呼ばれ、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。

【0003】

メタノールをオレフィン(類)に変換するための最も有用な分子篩のいくつかは、アルミノ磷酸塩類(ALPO類)及びシリコアルミノ磷酸塩類(SAPO類)のようなメタロアルミノ磷酸塩類である。SAPO合成は、米国特許第4,440,871号に記載されており、その記載を引用により本明細書に組み込む。SAPOは、一般的に、珪素-、アルミニウム-及び燐-源及び少なくとも一つのテンプレート剤の反応混合物の熱水作用による結晶化により合成される。SAPO分子篩の合成、SAPO触媒へのその配合、炭化水素供給原料をオレフィン(類)に変換することにおける、特に供給原料がメタノールである場合の、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号に示されており、それらの記載を引用により本明細書に組み込む。

10

【0004】

アルミノ磷酸塩(ALPO)分子篩及び特にシリコアルミノ磷酸塩(SAPO)分子篩のようなメタロアルミノ磷酸塩分子篩は、か焼された又は部分的にか焼された状態である(この状態は、ときには活性化された状態と呼ばれる)場合、周囲空気のような水分含有雰囲気に対して比較的不安定であることが見出されている。又、相対的安定性は、SAPO分子篩の生成において用いられる有機テンプレート剤の性質に部分的に関連していることが見出されている。BriendらによるJ. Phys. Chem.、1995年、99巻、8270-8276頁には、SAPO-34は、テンプレートが分子篩から除去され、脱テンプレートされ、活性化された分子篩が空気に暴露されたときに、その結晶度を失うことが教示されている。データーが示されているが、そのデーターは、少なくとも短時間にわたり、結晶度喪失は可逆性であることを示している。そのデーターは、特定のテンプレートが用いられる場合には、数年にわたっても、結晶度喪失は可逆性であることを示している。

20

30

【0005】

Edwardsらに付与された米国特許第4,681,864号には、商業的分解触媒としてのSAPO-37分子篩の使用が記載されている。活性化SAPO-37分子篩は安定性が乏しいと開示されている。しかし、特定の活性化法を用いることにより安定性は改良され得る。その方法によると、SAPO-37の合成により存在する保持された有機テンプレートは、分解される供給原料との接触の直前に分子篩のコア構造から除去される。その方法は、分子篩を触媒分解単位装置内で400乃至800の温度に付すことを必要とする。

40

【0006】

Degnanらに付与された米国特許第5,185,310号には、シリコアルミノ磷酸塩分子篩組成物を活性化する方法が開示されている。その方法は、結晶質シリコアルミノ磷酸塩をゲルアルミナ及び水と接触させ、その後、その混合物を少なくとも425に加熱する必要がある。その加熱工程は、最初に酸素枯渇気体の存在下で、次に、酸化気体の存在下で行われる。加熱工程の目的は、触媒の酸活性度を増大させるためである。アルミナと分子篩との間の均質な接触の結果として、酸活性度は増大される。

【0007】

Sunらに付与された米国特許第6,051,746号には、改質された小細孔分子篩触媒を用いる、オキシジェネート化された有機物質のオレフィン類への変換のための方法が

50

開示されている。その分子篩触媒は、環置換基として少なくとも一つの窒素原子を有し、少なくとも5員環を有する各環を有する少なくとも3つの相互に連結した環構造が存在する多核芳香族複素環式化合物で改質されている。

【0008】

欧州特許公開EP-A2-0,203,005には、ゼオライト触媒複合体におけるSAPO-37分子篩の商業的分解触媒としての使用が記載されている。その文献によると、触媒複合体含有ゼオライト及びSAPO-37分子篩が使用中に活性化されるまで、有機テンプレートがSAPO-37分子篩中に保持され、かつ、その後、水分に対する暴露が最小にされる条件下でその触媒が維持される場合、SAPO-37ゼオライト複合体の結晶質構造は安定である。

10

【0009】

JanssenらへのPCT公開WO00/74848には、オキシジェネート供給原料と接触する前に触媒部位を遮蔽物質で覆うことにより、シリコアルミノ燐酸塩分子篩の触媒活性を保護する方法が記載されている。その遮蔽は、テンプレートを分子篩の細孔内に保持することにより、又は炭質物質を用いることにより、又は無水気体もしくは液体環境を用いることにより、達成され得る。

【0010】

FungらへのPCT公開WO00/75072には、水分との接触による損傷及び物理的接触による損傷から分子篩を保護することに関する問題に向けた方法が開示されている。その方法は、ミクロ細孔構造からテンプレートの一部を除去するのに有効な条件下での、テンプレートを含む分子篩の熱処理、及びその加熱した分子篩を冷却し、ミクロ細孔構造内の触媒部位を覆うのに効果的な量のテンプレート又はその減成生成物を残すことを必要とする。

20

【0011】

JanssenらへのPCT公開WO00/74848には、酸素非枯渇雰囲気を用いて得られる触媒寿命よりも長い集積された触媒寿命を与えるのに有効な条件下で、酸素枯渇環境において、テンプレート含有シリコアルミノ燐酸塩を加熱することを含む、シリコアルミノ燐酸塩分子篩の触媒活性を保持する方法が開示されている。

【0012】

Wuらに付与された米国特許第6,051,745号は、オキシジェネート化された炭化水素のオレフィン類への変換において、いくつかのシリコアルミノ燐酸塩が触媒として用いられる場合に生じるコークスの過度の生成の問題を解消することに関する。提示された解決法は、窒化シリコアルミノ燐酸塩の使用である。窒化は、高温、典型的には700を超える温度におけるシリコアルミノ燐酸塩の、アンモニアとの反応により達成される。窒化反応は、本質的に非可逆性であり、窒化プロセス中に酸性OH基がNH₂基に変換されるときに、非可逆的に分子篩の酸性部位を破壊する。

30

【0013】

Lewisらに付与された米国特許第4,861,938号には、供給原料を変換する方法が記載されている。その方法のための触媒の生成に用いられるマトリックス物質は、触媒生成の前に、アンモニアに暴露させることにより調節され得る。

40

【0014】

Bargerに付与された米国特許第5,248,647号には、シリコアルミノ燐酸塩分子篩の熱水処理のための方法が記載されている。その方法では、同時に最初の結晶度をかなりの部分維持しながら、酸性部位の大部分を破壊するために700を超える温度で行われる処理が必要である。又、本文献には、分子篩酸度を決定する試験法が記載されている。この試験法は、分子篩上にアンモニアの吸着、続いて、300乃至600の温度範囲内での脱着及び脱着されたアンモニアの滴定を必要とする。

【0015】

本明細書に記載された開示からわかるように、多くのメタロアルミノ燐酸塩分子篩は、水分含有環境に暴露されたときに、短期化された触媒の寿命を示す。触媒寿命のこの損失

50

は、ある場合には、非可逆的であり、非常に短期間で起こり得る。本質において、触媒寿命のこの損失は、酸触媒部位の数における損失による。又、生成後、貯蔵中及び取り扱い中のエージングにおいて分子篩結晶度及び多孔度の非可逆性の喪失があり得る。

【 0 0 1 6 】

従って、多孔度及び結晶度のようなそれらの物質の触媒的性質及び物理的性質が貯蔵及び取り扱い後に維持されることを確保する、メタロアルミノ磷酸塩分子篩及びそれらの分子篩を含有する触媒の処理のための方法を開発することが望ましい。

【 0 0 1 7 】

発明の概要

本発明は、安定化されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩及びメタロアルミノ磷酸塩分子篩含有触媒の製造方法、並びに吸着及び変換方法、特に、オキシジェネート類のオレフィン類への、特に軽質オレフィン類への、変換におけるそれらの使用を提供する。本発明において、本明細書全体でメタロアルミノ磷酸塩分子篩に言及がなされているが、以上に及び以下に記載されるときに、本明細書で用いられるこの用語は、アルミノ磷酸塩 (A L P O) 分子篩及びシリコアルミノ磷酸塩 (S A P O) 分子篩並びにそれらの分子篩の誘導体を包含する。

【 0 0 1 8 】

一つの態様では、本発明は、

a) メタロアルミノ磷酸塩分子篩でアンモニアを化学吸着する条件下で、メタロアルミノ磷酸塩分子篩をアンモニア供給源で処理する工程及び

b) メタロアルミノ磷酸塩分子篩で化学吸着されたアンモニアを、少なくとも 2 4 時間保持する工程

を含む、安定化されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩を提供する方法に関する。

【 0 0 1 9 】

他の態様では、本発明は、

a. メタロアルミノ磷酸塩分子篩でアンモニアを化学吸着する条件下で、メタロアルミノ磷酸塩分子篩をアンモニア供給源で処理する工程、

b. メタロアルミノ磷酸塩分子篩で化学吸着されたアンモニアを少なくとも 2 4 時間保持する工程及び

c. その化学吸着されたアンモニアを脱着する工程

を含む、活性メタロアルミノ磷酸塩分子篩を提供する方法に関する。

【 0 0 2 0 】

他の態様では、本発明は、少なくとも一つのメタロアルミノ磷酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び/又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質とともに含有する混合物を生成する工程、及びメタロアルミノ磷酸塩分子篩でアンモニアを化学吸着する条件下で、その混合物をアンモニア供給源で処理する工程を含む、触媒組成物を生成する方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

さらに他の態様では、本発明は、メタロアルミノ磷酸塩分子篩上に化学吸着されたアンモニアを有する少なくとも一つのメタロアルミノ磷酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び/又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質とともに含有する混合物を生成し、触媒組成物を生成する工程を含む、触媒組成物を生成する方法を提供する。

【 0 0 2 2 】

さらに他の態様では、本発明は、少なくとも一つのエージングされたメタロアルミノ磷酸塩分子篩と化学吸着されたアンモニアを含有する、安定化されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩を提供する。

【 0 0 2 3 】

さらに他の態様では、本発明は、少なくとも一つのバインダー及び/又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質及び化学吸着されたアンモニアとの混合物において少なくとも一つのメタロアルミノ磷酸塩分子篩を含有する分子篩組成物を提供する。

【 0 0 2 4 】

本発明の他の態様では、メタロアルミノ燐酸塩分子篩上に化学収着されたアンモニアを有する少なくとも一つのメタロアルミノ燐酸塩分子篩を、少なくとも一つのバインダー物質及び／又は少なくとも一つの他の触媒的に活性な物質との混合物において含有する分子篩組成物を提供する。

【 0 0 2 5 】

本発明は、又、貯蔵中及び／又は取り扱い中にメタロアルミノ燐酸塩分子篩を安定化するためのアンモニアの使用を提供する。

【 0 0 2 6 】

他の態様では、本発明は、貯蔵中、化学収着された状態におけるアンモニアと接触されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩を維持することを含む、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を貯蔵する方法を提供する。

【 0 0 2 7 】

メタロアルミノ燐酸塩分子篩、並びに先の態様により生成された又は先の態様において及び発明の詳細な説明において記載されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩を含有する組成物には、吸着法及び炭化水素変換法に用途が見出される。

【 0 0 2 8 】

従って、本発明により、又、

- a) 本発明の態様のいずれか一つにおいて製造された又は記載されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩の存在下で、供給原料を反応器系に導入する工程、
 - b) 反応器系から流出流れを取り出す工程及び
 - c) その流出気体を、少なくとも一つ以上の変換生成物を回収する回収系に通す工程
- を含む、炭化水素変換方法が提供される。

【 0 0 2 9 】

この態様において、本発明は、好ましくは、メタロアルミノ燐酸塩分子篩及び本発明の触媒組成物の存在下で、オレフィン(類)又はアルキルアミン類を生成する方法に関する。

【 0 0 3 0 】

発明の詳細な記載序説

本発明は、主に、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を安定化する方法に向けられている。メタロアルミノ燐酸塩分子篩のアンモニアでの、アンモニアが化学収着されるような、処理は、水分への暴露中の減成に抵抗性である安定化されたメタロアルミノ燐酸塩を生成することが見出された。この方法により、周囲雰囲気又は蒸気への暴露の長時間の後にでさえ、貯蔵において、最初の吸着、触媒性及び／又は物理的性質のすべてでなくともほとんどを維持する処理されたメタロアルミノ燐酸塩分子篩物質及び触媒組成物が提供される。いずれの特定の理論に縛られずに、アンモニアは、可逆的な仕方で、メタロアルミノ燐酸塩分子篩内のブレンステッド酸部位と反応し、そうすることにおいて、貯蔵中及び取り扱い中、水分による攻撃からブレンステッド酸性部位を保護すると考えられる。

【 0 0 3 1 】

アンモニアの化学収着

本発明の主な面は、メタロアルミノ燐酸塩分子篩の酸触媒部位でのアンモニアの化学収着である。先に記載したように、そのような分子篩を窒化条件下でアンモニアで処理することは知られている。窒化は、分子篩の酸性部位とアンモニア又は他の窒素源との間の非可逆性の化学反応をもたらす。窒化反応は、本質的に非可逆性であり、窒化プロセスの間に酸性のOH基がNH₂基に変換されるときに、非可逆的に分子篩の酸性部位を破壊する。このことは、気体又は液体状態における分子と固体表面との間に弱い化学的結合が形成される化学的吸着である本発明による化学収着のプロセスとは対照的である。この弱い結合のために、そのプロセスは、熱の使用において可逆性である。本発明では、アンモニアが、気体又は液体状態における分子であり、固体表面は、メタロアルミノ燐酸塩分子篩である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

化学収着プロセス

好ましくは、アンモニアの化学収着の前に、メタロアルミノ燐酸塩分子篩は、活性化される。活性化プロセスの主な機能は、メタロアルミノ燐酸塩分子篩中に又は上になお存在し得るメタロアルミノ燐酸塩分子篩の合成において用いられる揮発性の化合物及びテンプレート除去することである。本発明の方法において、分子篩が部分的に活性化され得ることが企図される。部分的に活性化されることは、化学収着の前に、テンプレート又はテンプレートの副生物の一部は除去されないことを意味する。実質的にすべてのテンプレートが除去されることが好ましい。活性化は、従来のか焼技術及び以下に記載する条件を用いて行われる。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)又はそれらの組み合わせのようなか焼環境において、典型的なか焼温度は、約 4 0 0 乃至約 1, 0 0 0 、好ましくは約 5 0 0 乃至約 8 0 0 、最も好ましくは約 5 5 0 乃至約 7 0 0 の範囲である。

10

【 0 0 3 3 】

活性化された分子篩は、種々の条件下で、アンモニアで化学収着され得る。それらの条件は、アンモニアが、前記分子篩の少なくともプレnstेटド酸部位と化学収着されることを確保するように選ばれる。好ましくは、気体状態において化学収着される。一つの態様では、活性化された分子篩は、処理容器に導入され、それによってその分子篩を脱ガスし得る。それは、典型的には、真空を、好ましくは熱の使用とともに、用いることにより行われる。典型的には、分子篩は、1 0 乃至 6 0 0 、好ましくは 2 0 乃至 3 0 0 の範囲の温度において真空下で脱ガスされ得る。他の態様では、分子篩は、脱ガスせずに活性化されたまま処理される。

20

【 0 0 3 4 】

アンモニアは、脱ガスされた分子篩又は活性化された分子篩を含有する処理容器に導入される。アンモニアは、乾燥窒素又は同様の気体のような不活性キャリアーガスを使用して又は使用せずに導入され得る。気体混合物において用いられる場合、その混合物中のアンモニアの分圧は重要ではない。好ましくは、アンモニアは、分子篩内の少なくともプレnstेटド酸部位と反応するのに必要な量より過剰に存在する。アンモニアは、周囲温度で又は高温で導入され得る。その温度は、窒化条件下でアンモニアが分子篩と反応しないように選ばれる。本明細書に記載された赤外技術のような分析技術を用いてアンモニアの化学収着及び脱着を観察することにより、所定の分子篩に適する温度を決定することが可能である。ある温度が用いられる場合、その温度は、それらの技術により決定され得るように、アンモニアとの非可逆的反応をもたらす、次により低い反応温度が選択されなくてはならない。アンモニアは分子篩と、5 0 0 より低い、理想的には 4 5 0 より低い、好ましくは 3 0 0 より低い、理想的には、0 乃至 5 0 0 又は 1 0 乃至 4 5 0 、好ましくは 2 0 乃至 3 0 0 、又は 2 0 乃至 4 5 0 、最も好ましくは 1 0 0 乃至 2 5 0 の温度で分子篩と反応され得る。化学収着反応が、好ましくは 1 0 0 より高い、より好ましくは 1 5 0 より高い、最も好ましくは 2 0 0 より高い温度で行われる場合、特に効果的であることが見出された。アンモニアは、最初は低温、例えば、1 0 0 より低い低温で導入され、次に、温度は、反応中にその温度よりも高く上げられ得る。化学収着プロセスを完了させるのに必要な正確な時間は、その分子篩中に存在する酸度の量による。酸度の量は、アンモニア T P D のような本技術分野で公知の試験法により決定され得る。化学収着の時間及び / 又は用いられるアンモニアの量及び / 又は化学収着の温度は、十分なアンモニアが化学収着されることを確保するように用いられ得る。又、どの条件下で完全な化学収着が行われるかを決定するために一連の化学収着及び脱着実験を行うことにより、所定の分子篩のための最適な条件を決定することは可能である。決定されたら、それらの条件が化学収着プロセスにおいて用いられ得る。このことについては、アンモニア T D D 試験法及び赤外分光法が用いられ得る。典型的には、気体アンモニアが用いられ、化学収着が分子篩の脱ガス試料において行われる場合、化学収着プロセスは、1 0 0 より高い温度でアンモニアに 3 0 分間暴露した後完了する。1 0 0 より高い温度において、

30

40

50

アンモニアと実質的に化学収着されるのはプレnstेटド酸部位であり、100より低い温度では、プレnstेटド酸部位及び非プレnstेटド酸部位を含む他の部位がアンモニアで化学収着され得る。

【0035】

アンモニアでの化学収着プロセスは、メタロアルミノ燐酸塩分子篩を含有する組成物、特に、触媒組成物において行われ得る。この態様では、メタロアルミノ燐酸塩分子篩及び他の物質、例えば、触媒成分を含有する組成物は、アンモニアの分子篩での化学収着をもたらす条件下でアンモニアに暴露される。このアンモニアへの暴露は、触媒組成物の生成において用いられるか焼単位装置の端域にアンモニアを導入することにより行われ得る。この域は、典型的には、触媒が貯蔵ドラムに導入される前に冷却されるので、か焼温度よりも低い温度にある。この及び他の態様では、アンモニアは、窒素のような不活性気体の存在下で導入され得る。

10

【0036】

化学収着されたアンモニアを含有する分子篩は、周囲条件下で貯蔵される場合、安定である。分子篩は又、300以下の、好ましくは250以下の、より好ましくは200以下の温度における水蒸気の存在下で安定である。安定とは、同じ条件下で又は同じ条件にさらされて貯蔵された場合に、化学収着されていない分子篩と比較して、化学収着された分子篩の触媒活性度における低減がより少ないことを意味する。化学収着されたアンモニアを含有する分子篩は、長時間、典型的には少なくとも24時間、24時間より長い貯蔵又は取り扱いの時間であり得る時間、化学収着された状態で維持され得る。一つの態様では、分子篩は、少なくとも36時間、好ましくは少なくとも48時間、最も好ましくは少なくとも72時間、化学収着された状態で維持される。理想的には、使用前に可能な限り長く、その状態に保持する。一つの態様において、分子篩が触媒組成物の生成において用いられるまで、分子篩は化学収着された状態で保持される。他の態様では、触媒作用反応に、その触媒、又は触媒組成物の一部として導入される前に、分子篩は、化学収着された状態で保持される。その態様では、好ましい触媒作用反応は、メタノールからオレフィン類へのプロセスである。

20

【0037】

又、化学収着プロセスが、用いられるメタロアルミノ燐酸塩分子篩、又はメタロアルミノ燐酸塩分子篩を含有する用いられる触媒組成物において行われ得ることは本発明の範囲内において企図される。メタノールからオレフィンへのプロセスのような変換プロセスの間に、突発的な又は計画的な運転停止及び保守サイクルにおいて反応器を運転停止にする必要があり得る。それが生じたときに、用いた触媒を反応器から取り出し、一時的に通常は不活性雰囲気下で貯蔵する必要がしばしば必要である。ときには、取り出しは必要でなく又は望ましくなく、触媒は、プラント自体内に維持される。両方の場合に、触媒は、エージング作用によりその触媒活性及び/又は他の性質を逸失するリスクがある。又、運転停止及び始動の間に、反応器は、メタロアルミノ燐酸塩分子篩含有触媒に特に有害である、高温におけるかなりの量の蒸気、すなわち、過熱蒸気、を発生する条件下にあり得る。本発明のアンモニア化学収着法は、メタノールからオレフィンへのプロセスにおいて存在するような蒸気的作用からメタロアルミノ燐酸塩分子篩物質を保護することにおいて特に有効であることが見出された。この態様において、用いられる触媒が、メタノールからオレフィンへのプラントから取り出されるときに、その触媒は、アンモニア化学収着により処理され得て、その、アンモニアが化学収着された触媒がプラントに再導入され得るときに脱着される。他の態様では、用いられた触媒は、運転停止中又はその後プラント内で処理される。特に好ましい態様では、蒸気がメタロアルミノ燐酸塩分子篩を著しく劣化させる温度より高い温度で、用いられた触媒をプラント内でアンモニアにさらす。メタノールからオレフィンへのプロセスにおいて、100乃至350の温度範囲で著しい蒸気による損傷が生じる。反応器におけるそれらの条件下では、望ましくない窒化反応が生じ得るので、より高い温度は避けなくてはならない。

30

40

【0038】

50

脱着条件

アンモニアが化学収着された状態におけるメタロアルミノ磷酸塩分子篩は、アンモニアの脱着により再生され得る。その脱着は、アンモニアが化学収着されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩を200を超え、好ましくは400を超え、最も好ましくは600を超え、温度で加熱することにより行われ得る。この脱着は、マッフル炉又は同様の炉を用いて行われ得る。分子篩又は分子篩を含有する組成物の製造中のか焼のために用いられる同じ装置を用いることにより行われ得る。一つの態様では、配合された触媒の製造中に、アンモニアは、噴霧乾燥条件下で除去され得る。他の態様では、アンモニアが化学収着されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩の、メタノールからオレフィンへのプロセスのような触媒による変換プロセスへの導入において現場でアンモニアは除去され得る。アンモニアの除去は、アンモニアが化学収着されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩の、プラントの再生単位装置への導入により行われ得る。

10

【0039】

エージングされた分子篩

本発明において、エージングされたメタロアルミノ磷酸塩分子篩は、合成後に長時間貯蔵された合成された又は触媒として配合されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩である。長時間とは、24時間より長い、好ましくは36時間より長い、より好ましくは48時間より長い、最も好ましくは72時間より長い時間を意味する。他の態様では、エージングされたメタロアルミノ磷酸塩分子篩は、触媒によるプロセスにおいて用いられ、そのプロセスから取り出された、又は、運転停止段階のような最適でないプロセス条件下で一時的に保持されたメタロアルミノ磷酸塩分子篩である。エージングの期間は、周囲条件下又は高温下で置かれ得て、又は不活性条件下で又は真空下で、又はメタロアルミノ磷酸塩分子篩又はメタロアルミノ磷酸塩分子篩を含有する触媒組成物の製造後に、例えば、貯蔵ドラムのような密閉された容器又はメタロアルミノ磷酸塩分子篩保持設備に置かれ得る。本発明において、エージングされたメタロアルミノ磷酸塩は、典型的には、多量の、すなわち、大容積の状態で存在する。大容積の状態は、大きなバッチの物質、又はメタロアルミノ磷酸塩を含有する触媒の形態を意味する。典型的には大容積の試料は、1kgより多い、好ましくは10kgより多い、最も好ましくは50kgより多いバッチサイズを有する。エージングは、化学収着されたアンモニアに加え、不活性気体の存在下に置かれる。本発明において、特にそれらの水分含量のために今までメタロアルミノ磷酸塩分子篩の貯蔵には容認できなかった不活性気体の種を用いることが可能である。そのような気体は、低い純度及び品質を有し得て、例えばそれらは、酸素及び/又は水分のような不純物を通常の含量よりも高い含量で有し得る。

20

30

【0040】

メタロアルミノ磷酸塩酸度及び赤外部

シリコアルミノ磷酸塩分子篩のようなメタロアルミノ磷酸塩分子篩物質は三次元のミクロ細孔骨組構造を有し、テンプレート物質が適切に除去された場合に、赤外部に特に望ましいブレンステッド酸OH基スペクトルを示す。ブレンステッド酸OH基は、Diffused Reflectance Infrared (DRIFTS)分光分析学により便利に特徴付けられ得る。それらの基は、IRスペクトルの $4,000\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $3,400\text{ cm}^{-1}$ の範囲に見出される。しかし、適するテンプレート除去において望ましい触媒活性を示すシリコアルミノ磷酸塩分子篩は、約 $3,630\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $3,580\text{ cm}^{-1}$ の範囲を有する波数を有するIRにおける一つ以上のバンドを有するブレンステッド酸OH基を有し、約 $4,000\text{ cm}^{-1}$ 乃至約 $3,630\text{ cm}^{-1}$ の範囲に大部分位置するAl-OH、P-OH及び/又はSi-OHのような非ブレンステッド酸OHを有する。非ブレンステッド酸OH基は、又、典型的には、分子篩の外面、又は内部欠陥を示す分子篩内の領域に位置する。

40

【0041】

触媒活性度を維持する、すなわち、酸触媒部位を維持するために、本発明は、ブレンステッド酸部位でアンモニアを化学収着することを含む方法を提供する。化学収着は、DR

50

I F T S の使用により観察され、モニターされ得る。アンモニアが化学収着されたときには、プレステッド酸部位に関連する赤外吸収バンドは強度において低減し、アンモニアが完全に化学収着されたときに $2,300\text{ cm}^{-1}$ 乃至 $3,500\text{ cm}^{-1}$ の、より低い波数における新しい一連の赤外吸収バンドに代わる。次に、化学収着されたアンモニアが脱着により除去されたときに、それらの特徴的な赤外吸収は、強度において低減し、最終的になくなり、一方、もとのプレステッド酸吸収バンドが、より高い波数において再発現する。復活したプレステッド酸赤外バンドの強度は、アンモニア化学収着の前に観察されたバンドに匹敵する。この赤外部挙動は、本発明の方法に典型的であり、分子篩の酸部位、そして特にプレステッド酸部位がアンモニアの化学収着により保護され、アンモニアの脱着により復活されたことを決定する良好な方法である。

10

【0042】

周囲雰囲気へのメタロアルミノ燐酸塩分子篩の長時間の暴露は、触媒活性度の損失をもたらす。触媒活性度及びその損失を決定するための一つの適する方法は、合成及び活性化後の分子篩のメタノール吸着性能(MAC)を決定し、貯蔵期間後の時間の経過とともにこの性能をモニターすることである。理想的には、MACは、分子篩がメタノールからオレフィンへのプロセスのような変換プロセスにおいて用いられる点までできるだけ高く維持しなくてはならない。現場で活性化される、すなわち、変換プロセスへの分子篩の導入時にテンプレートが除去される分子篩触媒では、活性化と、供給原料との実際の接触との間の時間が、最初のメタノール吸着性能が供給原料接触におけるメタノール吸着性能と本質的に同等であるように十分に短い。従来の貯蔵条件の間、例えば、不活性雰囲気下では、触媒は、水分からの攻撃により次第に劣化するので、このことは通常達成されない。本発明では、化学収着されたアンモニアが有効な安定化を示すために、MACの測定が用いられる。アンモニアの化学収着の使用により、貯蔵後の改良されたMAC値がもたらされる。本発明により、アンモニア脱着後のMACは、アンモニアの化学収着の前のもとのMACの少なくとも15%、好ましくは少なくとも40%、より好ましくは少なくとも60%、最も好ましくは少なくとも80%である。メタノール吸着性能を測定するための技術は、当業者に知られている。

20

【0043】

分子篩及びその触媒

本発明において用いられ得るメタロアルミノ燐酸塩分子篩は、例えば、米国特許第4,567,029号(MeがMg、Mn、Zn又はCoであるMeAPO)、米国特許第4,440,871号(SAPO)、欧州特許出願公開EP-A-0159624(ElがAs、Be、B、Cr、Co、Ga、Ge、Fe、Li、Mg、Mn、Ti又はZnであるELAPO)、米国特許第4,554,143号(FeAPO)、米国特許第4,822,478号、第4,683,217号、第4,744,885号(FeAPSO)、EP-A-0158975及び米国特許第4,935,216号(ZnAPSO)、EP-A-0161489(CoAPSO)、EP-A-0158976(ElがCo、Fe、Mg、Mn、Ti又はZnであるELAPO)、米国特許第4,310,440号(AlPO₄)、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(MgAPSO)、米国特許第4,554,143号(FeAPO)、米国特許第4,894,213号(AsAPSO)、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(MnAPSO)、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(BeAPSO)、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(TiAPSO)、米国特許第4,500,651号、第4

30

40

50

, 5 5 1, 2 3 6 号及び第 4, 6 0 5, 4 9 2 号(T i A P O)、米国特許第 4, 8 2 4, 5 5 4 号、第 4, 7 4 4, 9 7 0 号(C o A P S O)、米国特許第 4, 7 3 5, 8 0 6 号(G a A P S O)、E P - A - 0 2 9 3 9 3 7 号(Q が骨組酸化物単位 [Q O₂] である Q A P S O)、並びに米国特許第 4, 5 6 7, 0 2 9 号、第 4, 6 8 6, 0 9 3 号、第 4, 7 8 1, 8 1 4 号、第 4, 7 9 3, 9 8 4 号、第 4, 8 0 1, 3 6 4 号、第 4, 8 5 3, 1 9 7 号、第 4, 9 1 7, 8 7 6 号、第 4, 9 5 2, 3 8 4 号、第 4, 9 5 6, 1 6 4 号、第 4, 9 5 6, 1 6 5 号、第 4, 9 7 3, 7 8 5 号、第 5, 2 4 1, 0 9 3 号、第 5, 4 9 3, 0 6 6 号及び第 5, 6 7 5, 0 5 0 号を含む種々の刊行物に詳細に記載されており、それらのすべてを引用により本明細書に完全に組み込む。

【 0 0 4 4 】

10

他のメタロアルミノ磷酸塩分子篩には、欧州特許 E P - 0 8 8 8 1 8 7 B 1 [ミクロ細孔結晶質メタロ磷酸塩、S A P O₄ (U I O - 6)]、米国特許第 6, 0 0 4, 8 9 8 号(分子篩及びアルカリ土類金属)、2 0 0 0 年 2 月 2 4 日に出版された米国特許出願 0 9 / 5 1 1, 9 4 3 (統合された炭化水素助触媒)、2 0 0 1 年 9 月 7 日に公開された P C T 公開 W O 0 1 / 6 4 3 4 0 (トリウム含有分子篩) 及び R . S z o s t a k による H a n d b o o k o f M o l e c u l a r S i e v e s、V a n N o s t r a n d R e i n h o l d、ニューヨーク州ニューヨーク(1 9 9 2 年)に記載されているものが含まれ、すべてを引用により本明細書に完全に組み込む。

【 0 0 4 5 】

最も好ましい分子篩は S A P O 分子篩及び金属置換された S A P O 分子篩である。一つの態様では、その金属は、元素周期表 I A 族のアルカリ金属、I I A 族のアルカリ土類金属、I I I B 族のランタニド元素：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、イッテルビウム及びルテチウム、並びにスカンジウム又はイットリウムを含む I I I B 族の稀土類、元素周期表の I V B 族、V B 族、V I B 族、V I I B 族、V I I I B 族及び I B 族の遷移金属又はそれらのいずれかの金属の混合物である。一つの好ましい態様では、金属は、C o、C r、C u、F e、G a、G e、M g、M n、N i、S n、T i、Z n 及び Z r 並びにそれらの混合物から成る群から選ばれる。

20

【 0 0 4 6 】

メタロアルミノ磷酸塩分子篩は、無水基準で、実験式、

30



[式中、R は、少なくとも一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_x A l_y P_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 は四面体酸化物としての A l、P 及び M のモル分率であり、M は、元素周期表の I A、I I A、I B、I I I B、I V B、V B、V I B、V I I B、V I I I B 族及びランタニド元素の一つから選ばれる金属であり、好ましくは M は、C o、C r、C u、F e、G a、G e、M g、M n、N i、S n、T i、Z n 及び Z r から成る群の一つから選ばれる。ある態様では、m は 0.2 以上であり、x、y 及び z は 0.01 以上である]

により表され得る。他の態様では、m は 0.1 より大きく約 1 までであり、x は 0 より大きく約 0.25 までであり、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 m 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。

40

【 0 0 4 7 】

本発明の S A P O 及び A L P O 分子篩の非限定例には、S A P O - 5、S A P O - 8、S A P O - 11、S A P O - 16、S A P O - 17、S A P O - 18、S A P O - 20、S A P O - 31、S A P O - 34、S A P O - 35、S A P O - 36、S A P O - 37、S A P O - 40、S A P O - 41、S A P O - 42、S A P O - 44 (米国特許第 6, 1 6 2, 4 1 5 号)、S A P O - 47、S A P O - 56、A L P O - 5、A L P O - 11、A L P O - 18、A L P O - 31、A L P O - 34、A L P O - 36、A L P O - 37、A L

50

P O - 4 6 及びそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせが含まれる。より好ましい分子篩には、S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 4、S A P O - 5 6、A L P O - 1 8 及び A L P O - 3 4 の一つ又は組み合わせ、さらにより好ましくは S A P O - 1 8、S A P O - 3 4、A L P O - 3 4 及び A L P O - 1 8 並びにそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせ、最も好ましくは S A P O - 3 4 及び A L P O - 1 8 並びにそれらの金属含有分子篩の一つ又は組み合わせが含まれる。

【 0 0 4 8 】

本明細書に用いられているように、混合物という用語は、組み合わせと同意語であり、それらの物理的状态にかかわらず、種々の割合の2つ以上の成分を有する物質組成と考えられる。特に、例えば、P C T 公開 W O 9 8 / 1 5 4 9 6 及び 2 0 0 1 年 8 月 7 日に出願された同時係属米国特許出願 0 9 / 9 2 4 0 1 6 に記載されたもののような少なくとも2つの異なる分子篩構造の互生と同様に物理的混合物を包含する。一つの態様では、分子篩は、一つの分子篩組成物内に結晶質構造の2つ以上の別の相を有する互生物質である。他の態様では、分子篩は、A E I 及び C H A 骨組タイプの少なくとも一つの互生相を含む。例えば、S A P O - 1 8、A L P O - 1 8 及び R U W - 1 8 は、A E I 骨組タイプを有し、S A P O - 3 4 は C H A 骨組タイプを有する。他の態様では、分子篩は、互生物質及び非互生物質の混合物を含む。

10

【 0 0 4 9 】

本発明の安定化の方法は、特に、水分暴露に対して不安定であるメタロアルミノ燐酸塩分子篩、例えばモルホリンでテンプレートされた S A P O - 3 4 を用いて利用され得て、長時間のエージングの間又は蒸気の暴露において影響をかなり受け得る二重にテンプレートされた (D P A 及び T E A O H) S A P O - 3 4 物質のような比較的水分に非感受性の分子篩を安定化させるのにも用いられ得る。

20

【 0 0 5 0 】

分子篩合成

一般的に、メタロアルミノ燐酸塩分子篩は、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一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の、任意に一つ以上のテンプレート剤及び/又は一つ以上の金属含有化合物との組み合わせを、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裏打ちされた、密閉した圧力容器に入れ、結晶質物質が生成されるまで結晶化圧力及び温度下で加熱し、ろ過、遠心分離及び/又はデカンテーションにより回収する。

30

【 0 0 5 1 】

分子篩の典型的な合成において、燐 - 、アルミニウム - 及び/又は珪素 - 含有成分を、好ましくは、かき混ぜ及び/又は攪拌及び/又は結晶質物質での播種をしながら、任意に、水のような溶媒中のアルカリ金属、及び一つ以上のテンプレート剤と混合し、合成混合物を生成し、次に、米国特許第 4, 4 4 0, 8 7 1 号、第 4, 8 6 1, 7 4 3 号、第 5, 0 9 6, 6 8 4 号及び第 5, 1 2 6, 3 0 8 号に記載されている圧力及び温度の結晶化条件下で加熱する。それらの記載を引用により本明細書に組み込む。

【 0 0 5 2 】

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 (T E A O H)、燐酸テトラエチルアンモニウム、フッ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化合物である。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とその塩であり、特に、シリコアルミノ燐酸塩分子篩を製造するときはそうである。一つの態様では、いずれかの上記のテンプレート剤の二つ以上の組み合わせが、珪素 - 、アルミニウム - 及び燐 - 源の一つ以上との組み合わせで用いられる。

40

【 0 0 5 3 】

本発明における使用のための他の適するメタロアルミノ燐酸塩分子篩は、米国特許第 5

50

, 879, 655号(燐に対するテンプレート剤の割合を制御する)、米国特許第6,005,155号(塩なしでの改質剤の使用)、米国特許第5,475,182号(酸抽出)、米国特許第5,962,762号(遷移金属での処理)、米国特許第5,925,586号及び第6,153,552号(燐で改質された)、米国特許第5,925,800号(モノリス担持された)、米国特許第5,932,512号(フッ素処理された)、米国特許第6,046,373号(電磁波処理された又は改質された)、米国特許第6,051,746号(多核芳香族改質剤)、米国特許第6,225,254号(テンプレートを加熱)、2001年5月25日に公開されたPCT公開WO01/36329(界面活性剤合成)、2001年4月12日に公開されたPCT公開WO01/25151(段階的酸添加)、2001年8月23日に公開されたPCT公開WO01/60746(シリコン油)、2001年8月15日に出版された米国特許出願09/929,949(分子篩を冷却)、2000年7月13日に出版された米国特許出願09/615,526(銅を含む金属含浸)、2000年9月28日に出版された米国特許出願09/672,469(導電的マイクロフィルタ)、2001年1月4日に出版された米国特許出願09/754,812(分子篩を凍結乾燥)に記載されているように製造され得て、それらの記載を引用により本明細書に組み込む。

【0054】

一つの好ましい態様では、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、種々のよく知られた技術、例えば、か焼のような熱処理、による結晶化の後に、テンプレート剤が実質的に、好ましくは完全に除去されることが好ましい。か焼は、テンプレート剤を部分的に又は完全に分解する又は酸化するのに十分な高温で、テンプレート剤を含有する分子篩を、いずれかの望ましい濃度での、気体、好ましくは酸素を含有する気体、と接触させることに関する。

【0055】

一つの態様では、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。

【0056】

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、アンモニアを化学収着するために処理し、次に分子篩触媒組成物に配合する。代替として、活性化した又は活性化せずに、合成したメタロアルミノ燐酸塩分子篩を、アンモニア化学収着の前に触媒組成物に配合する。どちらの場合においても、メタロアルミノ燐酸塩分子篩は、バインダー及び/又はマトリックス物質と化合され得て、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。この配合された分子篩触媒組成物を、噴霧乾燥、ペレット化、押し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一定の大きさの粒子に形成する。

【0057】

分子篩触媒組成物を生成するのに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なバインダーの非限定的な例には、種々のタイプの水和アルミナ、シリカ及び/又は他の無機酸化物ゾルが含まれる。一つの好ましいアルミナ含有ゾルは、クロロヒドロールアルミニウムである。無機酸化物ゾルは、特に熱処理の後に、合成された分子篩と、マトリックスのような他の物質とを結合するグルーのように作用する。加熱により、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、熱処理の後に、酸化アルミニウムマトリックスに変換する。

【0058】

アルミニウムクロロヒドロール、塩化物対イオンを有するヒドロキシル化アルミニウム系ゾルは、一般式、 $Al_m O_n (OH)_o Cl_p \cdot x(H_2O)$

(式中、mは1乃至20であり、nは1乃至8であり、oは5乃至40であり、pは2乃至15であり、xは0乃至30である)を有する。一つの態様では、バインダーは、G. M. WoltermanらによるStud. Surf. Sci. and Catal., 76巻、105-144頁(1993年)に記載されているように、 $Al_{13} O_4 (OH)_2$

$4\text{Cl}_7 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ であり、その記載を引用により本明細書に組み込む。他の態様では、一つ以上のバインダーが、一つ以上の他の非限定例の、アルミニウムオキシヒドロキシドのようなアルミナ物質、 γ -アルミナ、ベーマイト、ダイアスポア、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 -アルミナのような遷移アルミナ、ギブサイト、ベイエライト(bayerite)、ノルドスランダイト(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組み合わせられる。

【0059】

他の態様では、バインダーは、主に酸化アルミニウムを含有し、任意にいくらかの珪素を含有するアルミナゾルである。さらに他の態様では、擬ベーマイトのような水和アルミナを酸、好ましくはハロゲンを含む酸と処理し、ゾル又はアルミニウムイオン溶液を生成することにより製造されるペプタイズ化アルミナである。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 PQ Corporation (ペンシルバニア州、パレーフォージ) から入手可能な Nyacol が含まれる。

【0060】

化学収着されたアンモニアを含有する又は含有しないメタロアルミノ燐酸塩分子篩は、一つ以上のマトリックス物質と化合され得る。マトリックス物質は、典型的には、全体の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、触媒組成物から熱を遮断するのを助ける熱シンクのように作用し、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し、かつ、特定のプロセスにおける変換速度を制御する。

【0061】

マトリックス物質の非限定例には、一つ以上の稀土金属、チタニア、ジルコニア、マグネシア、トリア、ベリリア、石英、シリカ又はゾル及びそれらの混合物、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、を含む金属酸化物が含まれる。一つの態様では、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物質のような天然のクレーである。それらの天然のクレーには、サベントナイト、並びに例えば Dixie、McNamee、Georgia 及び Florida クレーとして知られているカオリンが含まれる。他のマトリックス物質の非限定例には、ハロサイト、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(anauxite)が含まれる。一つの態様では、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/又は酸処理及び/又は化学的処理のようなよく知られた改質プロセスに付される。

【0062】

一つの好ましい態様では、マトリックス物質は、クレー又はクレー種組成物、好ましくは、低含量の鉄又はチタニアを有するクレー又はクレー種組成物であり、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ており、低いフレッシュな表面積を有し、板状構造のために容易に一緒にコンパクトに納まることを見出された。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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 乃至約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であり、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の D90 粒度分布を有する。

【0063】

一つの態様では、バインダー、化学収着されたアンモニアを含有する又は含有しない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、分子篩触媒組成物を生成し、その組成物では、バインダーの量は、液体を除いた(か焼後の)、バインダー、分子篩及びマトリックス物質の総重量に基づいて、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。

【0064】

他の態様では、分子篩触媒組成物の生成において用いられるバインダー対マトリックス物質の重量比は、0 : 1 乃至 1 : 15、好ましくは 1 : 15 乃至 1 : 5、より好ましくは

1 : 1 0 乃至 1 : 4、最も好ましくは 1 : 6 乃至 1 : 5 である。より高い分子篩含量、より低いマトリックス含量は、分子篩触媒組成物性能を高めるが、より低い分子篩含量、より高いマトリックス含量は、分子篩触媒組成物の磨砕抵抗を改良する。

【 0 0 6 5 】

化学収着されたアンモニアを含有する又は含有しない分子篩及びマトリックス物質を、任意にバインダーとともに液体中で化合し、スラリーを形成するとき、分子篩を含有する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、ケトン類、アルデヒド類及びノ又はエステル類の一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。一つの態様では、スラリーは、望ましいスラリーテクスチャー、亜粒子サイズ及びノ又は亜粒子サイズ分布を得るのに十分な時間、コロイドミル化される。本発明において、化学収着されたアンモニアを含有するメタロアルミノ燐酸塩分子篩の使用は、化学収着されたアンモニアが、触媒配合プロセスにおいて用いられる水の不利な作用から分子篩を保護するので、触媒配合プロセスにおいて有利である。

10

【 0 0 6 6 】

化学収着されたアンモニアを含有する又は含有しない分子篩及び任意のバインダーは、同じ又は異なる液体中に存在し得て、いずれかの順序で、一緒に、同時に、逐次的に又はそれらの組み合わせで化合され得る。好ましい態様では、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任意のバインダーは、固体として、実質的に乾燥した又は乾燥された形態で、又はスラリーして一緒に又は別々に液体中で化合される。固体が乾燥した又は実質的に乾燥された固体として一緒に添加される場合、限定された及びノ又は制御された量の液体を添加するのが好ましい。

20

【 0 0 6 7 】

一つの態様では、化学収着されたアンモニアを含有する又は含有しない分子篩、バインダー及びマトリックス物質のスラリーは混合されるか又は粉碎され、分子篩触媒組成物の亜粒子の十分に均一なスラリーを得て、次に分子篩触媒組成物を生成する生成単位装置に供給される。好ましい態様では、生成単位装置は噴霧乾燥機である。典型的には、生成単位装置は、スラリー、そして得られる分子篩触媒組成物からほとんどの液体を除去するのに十分な温度に維持される。このように生成されたときにその得られる触媒組成物は、微小球の形態をとる。噴霧乾燥の前に、化学収着されたアンモニアが存在する場合、望ましい場合には、噴霧乾燥プロセス中に、アンモニアが脱着されるのを確保するために適切な温度を選ぶことにより、化学収着されたアンモニアを除去する。代替として、化学収着されたアンモニアを噴霧乾燥された物質内に実質的に維持されるのを確保するように噴霧乾燥条件を選び得る。

30

【 0 0 6 8 】

生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、分子篩及びマトリックス物質及び任意にバインダーのスラリーは、200 乃至 550 の範囲の平均入り口温度及び組み合わせられた 100 乃至約 225 の範囲の出口温度を有する乾燥化気体とともに噴霧乾燥容積まで同時供給される。一つの態様では、噴霧乾燥された触媒組成物の平均直径は、約 40 μm 乃至約 300 μm 、好ましくは約 50 μm 乃至約 250 μm 、より好ましくは約 50 μm 乃至約 200 μm 、最も好ましくは約 65 μm 乃至約 90 μm である。望ましい場合、噴霧乾燥機の平均入り口温度及びノ又は出口温度は、噴霧乾燥プロセス中に化学収着されたアンモニアの脱着が生じ得るように選ばれ得る。

40

【 0 0 6 9 】

噴霧乾燥中に、乾燥室へのエアゾール噴霧に似た、スラリーを小滴にするノズルにスラリーを通す。スラリーを、100 p s i a 乃至 1,000 p s i a (690 k P a a 乃至 6,895 k P a a) 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通させることにより、霧化が達成される。他の態様では、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霧化流体とともに単一のノズル又は複数のノズルにスラリーを同時供給する。

50

【 0 0 7 0 】

さらに他の態様では、先に記載されたスラリーを、スピニングホイールの外辺部に送り、スラリーを小滴にする。小滴のサイズは、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順流及び逆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、より特定すると粉末形態における分子篩を生成する。

【 0 0 7 1 】

一般的に、粉末の大きさは、スラリーの固体含量により、ある程度制御される。しかし、触媒組成物の大きさの制御及び触媒組成物の球状特徴はスラリー供給原料性質及び霧化の条件により制御され得る。

10

【 0 0 7 2 】

分子篩触媒組成物を生成する他の方法は、2000年7月17日に出願された米国特許出願第09/617,714号(再循環された分子篩触媒組成物を用いる噴霧乾燥)に記載されており、その記載を引用により本明細書に組み込む。

【 0 0 7 3 】

他の態様では、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づいて、約1重量%乃至約99重量%の、より好ましくは約5重量%乃至約90重量%の、最も好ましくは約10重量%乃至約80重量%の、分子篩を含有する。

【 0 0 7 4 】

他の態様では、バインダー、分子篩及びマトリックス物質に基づいて、噴霧乾燥された分子篩触媒組成物中又は上のバインダーの重量%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。

20

【 0 0 7 5 】

実質的に乾燥形態又は乾燥された形態において分子篩触媒組成物が生成されたら、生成された触媒組成物をさらに硬化し及び/又は活性化するために、高温におけるか焼のような加熱処理が通常行われる。従来のか焼環境は、典型的には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(酸素が乏しい燃焼生成物)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の、好ましくは約500乃至約800の、最も好ましくは約550乃至約700の範囲である。このか焼プロセス中に、化学収着されたアンモニアが存在する場合は、メタロアルミノ燐酸塩からの脱着により、そのアンモニアは除去され得る。

30

【 0 0 7 6 】

一つの態様では、配合された分子篩触媒組成物のか焼は、回転か焼機、流動床か焼機、回分オープン等を含むいくつかのいずれかの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及び温度に依存する。

【 0 0 7 7 】

好ましい態様では、窒素中で分子篩触媒組成物を約600乃至約700の温度で加熱する。加熱は、典型的には30分乃至15時間、好ましくは1時間乃至約10時間、より好ましくは約1時間乃至約5時間、最も好ましくは約2時間乃至約4時間、行う。

40

【 0 0 7 8 】

分子篩触媒組成物を活性化するための他の方法は、例えば、米国特許第5,185,310号(ゲルアルミナと水の分子篩を450に加熱)、2000年12月14日に公開されたPCT公開WO00/75072(加熱して、ある量のテンプレート剤を残す)及び2000年4月26日に出版された米国特許出願09/558,774(分子篩の再生)に記載されており、それらの記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【 0 0 7 9 】

メタロアルミノ燐酸塩分子篩の他に、本発明の触媒組成物は、一つ又はいくつかの他の

50

触媒的に活性な物質を含有し得る。本発明、一つ又はいくつかのメタロアルミノ燐酸塩分子篩及び他の触媒的に活性な物質を含有する触媒組成物をアンモニアで処理することを包含する。一つの態様では、一つ又はいくつかのメタロアルミノ燐酸塩分子篩を一つ以上の下記の実例の触媒的に活性な分子篩と化合させる：ベーター(米国特許第3,308,069号)、ZSM-5(米国特許第3,702,886号、第4,797,267号及び第5,783,321号)、ZSM-11(米国特許第3,709,979号)、ZSM-12(米国特許第3,832,449号)、ZSM-12及びZSM-38(米国特許第3,948,758号)、ZSM-22(米国特許第5,336,478号)、ZSM-23(米国特許第4,076,842号)、ZSM-34(米国特許第4,086,186号)、ZSM-35(米国特許第4,016,245号)、ZSM-48(米国特許第4,397,827号)、ZSM-5 10 8(米国特許第4,698,217号)、MCM-1(米国特許第4,639,358号)、MCM-2(米国特許第4,673,559号)、MCM-3(米国特許第4,632,811号)、MCM-4(米国特許第4,664,897号)、MCM-5(米国特許第4,639,357号)、MCM-9(米国特許第4,880,611号)、MCM-10(米国特許第4,623,527号)、MCM-14(米国特許第4,691,818号)、MCM-22(米国特許第4,954,325号)、MCM-41(米国特許第5,098,684号)、MCM-41S(米国特許第5,102,643号)、MCM-48(米国特許第5,198,203号)、MCM-49(米国特許第5,236,575号)、MCM-56(米国特許第5,362,697号)、ALPO-11(米国特許第4,310,440号)、アルミノ珪酸チタン(TASO)、TASO-45(欧州特許公開EP-A-0229295)、珪酸硼素(米国特許第4,254,297号)、アルミノ燐酸チタン(TAPO)(米国特許第4,500,651号)、ZSM-5及びZSM-11の混合物(米国特許第4,229,424号)、ECR-18(米国特許第5,278,345号)。

【0080】

他の態様では、メタロアルミノ燐酸塩は、例えば下記において開示されているように他の分子篩と結合され得る：SAPO-34が結合されたALPO-5(米国特許第5,972,203号)、1988年12月23日に公開されたPCT公開WO98/57743(分子篩及びフィッシャー・トロプシュ)、米国特許第6,300,535号(MFIが結合されたゼオライト)及び中位細孔分子篩(米国特許第6,284,696号、第5,098,684号、第5,102,643号及び第5,108,725号)。それらの記載を引用により本明細書にすべて組み込む。そのような系にバインダーは必要ではない。 30

【0081】

さらに他の態様では、メタロアルミノ燐酸塩分子篩は、金属触媒、例えば、フィッシャー・トロプシュ触媒として化合され得る。

【0082】

分子篩触媒組成物を用いる方法

化学収着されたアンモニアを含有する又は化学収着されたアンモニアの脱着の後の本発明の分子篩触媒及び組成物は、分解、水素分解、異性化、重合、改質、水素化、脱水素化、脱蠟、水素化脱蠟、吸収、アルキル化、アルキル交換、脱アルキル化、水素化脱環化、不均化、オリゴマー化、デヒドロ環化及びそれら組み合わせを含む種々のプロセスに有用である。 40

【0083】

本発明の好ましい方法には、一つ以上のオキシジェネートの、一つ以上のオレフィンへの変換に関する方法、及びアンモニア及び一つ以上のオキシジェネートの、アルキルアミン、特にメチルアミンへの変換に関する方法が含まれる。

【0084】

本発明の方法の好ましい態様では、供給原料は一つ以上のオキシジェネート、より特定すると少なくとも一つの酸素原子を有する一つ以上の有機化合物を含有する。本発明の方法の最も好ましい態様では、供給原料中のオキシジェネートは、一つ以上のアルコール、好ましくは、そのアルコールの脂肪族部分が1乃至20の、好ましくは1乃至10の、最 50

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、より低級の直鎖の及び分岐鎖の脂肪族アルコールとそれらの不飽和対応物が含まれる。

【 0 0 8 5 】

オキシジェネートの非限定例には、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。

【 0 0 8 6 】

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混合物、より好ましくはメタノール及びジメチルエーテル、最も好ましくはメタノール、の一つ以上から選ばれる。 10

【 0 0 8 7 】

最も好ましい態様では、供給原料、好ましくは一つ以上のオキシジェネートの供給原料、は、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、単独で又は組み合わせでのオレフィンは、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であるエチレン及び / 又はプロピレンに変換される。

【 0 0 8 8 】

最も好ましい方法は、一般的に気体からオレフィンへ (G T O)、その代わりとしてメタノールからオレフィンへ (M T O) と呼ばれる。M T O 法において、典型的にはオキシジェネート、最も好ましくはメタノール、を含有する供給原料は、分子篩触媒組成物の存在下で、一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

【 0 0 8 9 】

供給原料、好ましくは一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一つの態様では、生成される炭化水素の総重量に基づ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 % より多い。

【 0 0 9 0 】

一つの態様では、供給原料は、典型的には供給原料の濃度を低減させるのに用いられ、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一つ以上の希釈剤を含有する。希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類)、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。最も好ましい希釈剤は、水及び窒素であり、特に水が好ましい。 30

【 0 0 9 1 】

希釈剤である水は、液体又は蒸気形態で又はそれらの組み合わせで用いられる。希釈剤は、反応器に入る供給原料に直接添加されるかもしくは反応器に直接添加されるか又は分子篩触媒組成物とともに添加される。一つの態様では、供給原料の希釈剤の量は、供給原料における希釈剤の総モル数に基づいて約 1 乃至約 99 モル %、好ましくは約 1 乃至 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 %、の範囲である。一つの態様では、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、他の炭化水素には、オレフィン類、パラフィン類、芳香族化合物類 (例えば米国特許第 4,677,242 号を参照。芳香族化合物の添加) 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又はそれらの混合物が含まれる。 40

【 0 0 9 2 】

供給原料、特に一つ以上のオキシジェネートを含有する供給原料を、本発明の分子篩触媒組成物の存在下で変換する、固定床法、流動床法 (乱流床法)、好ましくは連続的流動床 50

法、最も好ましくは連続的高速度流動床法である方法は、反応器における反応法において行われる。

【0093】

反応プロセスは、循環流動床反応器、上昇管反応器等と連結された稠密床又は固定床反応域及び/又は迅速流動床反応域を有するハイブリッド反応器のような種々の触媒反応器で行い得る。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(二元上昇管)、及びD. Kuni i及びO. Levenspie lによるFluidization Engineering [Rover t E. Kr iege r Publi shing Compa ny (ニューヨーク州、ニューヨーク) 1977年]に記載されており、それらの記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

10

【0094】

好ましい反応器種は、Riser Reactor、Fluidization and Fluid-Particle Systems、48乃至59頁、F. A. Zen z及びD. F. OthmoによるReinhold Publishing Corporation (ニューヨーク)、1960年、米国特許第6,166,282号(迅速流動床反応器)、及び2000年5月4日に出願された米国特許出願09/564,613(複数上昇管反応器)に記載されており、それらの記載を引用により本明細書中に完全に組み込む。

【0095】

好ましい態様では、流動床法又は高速流動床法は、反応器系、再生系及び回収系を含む。

20

【0096】

反応器系は、好ましくは、一つ以上の上昇管反応器内に第一の反応域、及び好ましくは一つ以上のサイクロンを含む少なくとも一つの分離容器(disengaging vessel)内に第二の反応域を有する流動床反応器系である。一つの態様では、その一つ以上の上昇管反応器及び分離容器は、単一の反応器容器内に含まれる。新しい供給原料、好ましくは一つ以上のオキシジェネートを、任意の一つ以上の希釈剤とともに、含有する新しい供給原料を、分子篩触媒組成物又はそのコークス化されたものが導入されているその一つ以上の上昇管反応器に供給する。一つの態様では、分子篩触媒組成物又はそのコークス化されたものを上昇管反応器に導入する前に、液体又は気体又はそれらの組み合わせと接触させ、好ましくは液体は水又はメタノールであり、気体は、窒素のような不活性気体である。

30

【0097】

一つの態様では、蒸気供給原料と個別に又は合わされて反応器系に供給される新しい供給原料の量は、供給原料中に含有する希釈剤を含む供給原料の総重量に基づいて、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%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含有する種々の割合の同じもしくは異なる供給原料を含有する。

【0098】

反応器系に入る供給原料を、第一反応器域において、好ましくは部分的に又は完全に、コークス化された分子篩触媒組成物とともに分離容器に入る気体の流出液に変換する。好ましい態様では、分離容器内のサイクロンは、分子篩触媒組成物、好ましくは、コークス化された分子篩触媒組成物を、分離域内の一つ以上のオレフィンを含有する気体の流出液から分離することが意図される。サイクロンが好ましいが、分離容器内の重力作用も気体流出体から触媒組成物を分離する。気体流出体から触媒組成物を分離する他の方法には、プレート、キャップ、エルボウ等が含まれる。

40

【0099】

分離系の一つの態様では、分離系は、分離容器を含み、典型的には、分離容器より低い部分は、ストリップング域である。ストリップング域において、コークス化された分子篩触媒組成物は、気体の、好ましくは蒸気、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、又は

50

アルゴンのような不活性気体の、一つ又は組み合わせ、好ましくは蒸気と接触し、コークス化された分子篩触媒組成物から、吸着された炭化水素を回収し、その後、そのコークス化された分子篩触媒組成物を再生系に導入する。他の態様では、ストリッピング域は、分離容器とは別の容器内に存在し、気体を、コークス化された分子篩触媒組成物の容積に対する気体の容積に基づいて、 1 時間^{-1} 乃至 $20,000 \text{ 時間}^{-1}$ の毎時気体空塔速度 (GHSV) で、好ましくは 250 乃至約 750 、好ましくは約 350 乃至 650 、の高温で、コークス化された分子篩触媒組成物上を通過させる。

【0100】

特に反応器系内の、変換プロセス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。 10

【0101】

特に反応器系内の、変換プロセスにおいて用いられる変換圧力は、自己圧を含む広範囲で変わる。変換圧力は、含まれる希釈剤を除いた供給原料の分圧に基づいている。典型的には、変換プロセスにおいて用いられる変換圧力は、約 0.1 kPa 乃至約 5 MPa 、好ましくは約 5 kPa 乃至約 1 MPa 、最も好ましくは約 20 kPa 乃至約 500 kPa の範囲である。

【0102】

特に、反応域内で分子篩触媒組成物の存在下で、一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において、毎時重量空塔速度 (WHSV) は、反応域において分子篩触媒組成物における分子篩の重量当たり時間当りの、反応域への希釈剤を除く供給原料の総重量として定義される。WHSV は反応器内で触媒組成物を流動状態に保持するのに十分な程度に維持される。 20

【0103】

典型的には、WHSV は、約 1 時間^{-1} 乃至約 $5,000 \text{ 時間}^{-1}$ 、好ましくは約 2 時間^{-1} 乃至約 $3,000 \text{ 時間}^{-1}$ 、より好ましくは約 5 時間^{-1} 乃至約 1500 時間^{-1} 、最も好ましくは約 10 時間^{-1} 乃至約 1000 時間^{-1} の範囲である。一つの好ましい態様では、WHSV は 20 時間^{-1} 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む供給原料の変換のための WHSV は、約 20 時間^{-1} 乃至 300 時間^{-1} である。 30

【0104】

反応器系内の、希釈剤及び反応生成物を含む供給原料の気体空塔速度 (SGV) は、好ましくは、反応器内の反応域内で分子篩触媒組成物を流動化するのに十分である。特に反応器系内で、より特定すると上昇管反応器内で、本プロセスにおける SGV は、秒当たり少なくとも 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 、なおさらにより好ましくは 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 09/708,753 を参照。その記載を引用により本明細書に組み込む。

【0105】

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のオレフィンへの変換方法の一つの好ましい態様では、そのプロセスは、少なくとも 20 時間^{-1} の WHSV において、 0.016 未満、好ましくは 0.01 以下、の温度補正正規化メタン選択性 (TCNMS) において操作される。例えば、米国特許第 5,952,538 号を参照。その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。 40

【0106】

分子篩触媒組成物を用いてメタノールのようなオキシジェネートを一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、 300 乃至 $2,500$ の、 Me_2O_3 (Me は元素の周期表の IIIA 族又は VII 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^{-1} 乃至約 100 時間^{-1} である。例え 50

ば、欧州特許第 6 4 2 4 8 5 号参照。その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【 0 1 0 7 】

分子篩触媒組成物を用いてメタノールのようなオキシジェネートを一つ以上のオレフィンに変換する方法の他の態様は、2001年4月5日に公開された P C T W O 0 1 / 2 3 5 0 0 (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、その記載を引用により本明細書に組み込む。

【 0 1 0 8 】

コークス化された分子篩触媒組成物を、分離容器から、好ましくは一つ以上のサイクロンにより取り出し、再生系に導入する。再生系は、コークス化された触媒組成物を、温度、圧力及び滞留時間の一般的な再生条件下で、再生媒体、好ましくは酸素を含有する気体

10

【 0 1 0 9 】

再生媒体の非限定例には、酸素、 O_3 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 、空気、窒素又は二酸化炭素、酸素及び水で希釈された空気の一つ以上が含まれる。再生条件は、コークス化された触媒組成物から、好ましくは再生系に入るコークス化された分子篩触媒組成物の総重量に基づいて 0.5 重量%未満の程度までにコークスを燃焼させることができる条件である。再生機から取り出されたコークス化された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。

【 0 1 1 0 】

再生温度は、約 200 乃至 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 p s i a (103 k P a a) 乃至約 500 p s i a (3448 k P a a)、好ましくは約 20 p s i a (138 k P a a) 乃至約 250 p s i a (1,724 k P a a)、より好ましくは約 25 p s i a (172 k P a a) 乃至約 150 p s i a (1034 k P a a)、最も好ましくは約 30 p s i a (207 k P a a) 乃至約 60 p s i a (414 k P a a) の範囲である。

20

【 0 1 1 1 】

再生機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 分であり、気体中の酸素の好ましい容積は、気体の総容積に基づいて約 0.01 モル%乃至約 5 モル%の範囲である。

30

【 0 1 1 2 】

一つの態様では、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、再生機に直接、又は間接的に、例えばコークス化された触媒組成物とともに添加する。又、他の態様では、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機に添加する。

【 0 1 1 3 】

ある態様では、再生機からのコークス化された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ことによりもしくは新しい分子篩触媒組成物と接触させることにより、もしくは再生された分子篩触媒組成物もしくは下記の冷却された再生された分子篩触媒組成物と接触させることにより間接的に、一つ以上の上昇管反応器に戻す。

40

【 0 1 1 4 】

コークスの燃焼は発熱反応であり、ある態様では、回分、連続性又は半連続性様式において操作される再生容器に、冷却された気体を供給することを含む、本技術分野における種々の技術により再生系内の温度を制御する。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、冷却された再生された分子篩触媒組成物を生成する触媒冷却機に、その再生された分子篩触媒組成物を通過させることに関する。ある態様では、触媒冷却機は、再生系の内部又は外部に位置する熱交換器である。

【 0 1 1 5 】

一つの態様では、冷却された再生された分子篩触媒組成物を、連続的サイクルで再生機にもどすか又は(2000年6月6日に出願された米国特許出願 09/587,766 号を

50

参照) 冷却された再生された分子篩触媒組成物の一部を連続的サイクルで再生機容器に戻し、冷却された再生された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、又は再生された分子篩触媒組成物もしくは冷却された再生された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公開WO00/49106)。それらの文献の記載を引用により本明細書に完全に組み込む。他の態様では、2001年2月16日に出版された米国特許出願09/785,122に記載されているように、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。その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【0116】

10

再生系を操作する他の方法は、米国特許第6,290,916号(水分を制御すること)に開示されており、その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【0117】

再生系から、好ましくは触媒冷却機から、取り出された再生された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合わせて、上昇管反応器に戻す。他の態様では、再生系から取り出された再生された分子篩触媒組成物を、好ましくは触媒冷却機に通した後に、直接、上昇管反応器に戻す。一つの態様では、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、反応器系への、好ましくは一つ以上の上昇管反応器への、再生された分子篩触媒組成物の導入を反連続的に又は連続的に容易にする。

20

【0118】

再生機から反応器系への、再生された分子篩触媒組成物又は冷却された再生された分子篩触媒組成物の流れを制御することにより、反応器に入るその分子篩触媒組成物におけるコークスの最適量を維持する。Michael LougeによるExperimental Techniques, Circulating Fluidised Beds, Grace, Avidan及びKnowlton編、Blackie、1997年(336-337頁)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し、その記載を引用により本明細書に組み込む。

【0119】

分子篩触媒組成物におけるコークス含量は、変換プロセスのある時点において分子篩触媒組成物をそのプロセスから取り出し、その炭素含量を測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ではなく、分子篩触媒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

【0120】

一つの態様では、新しい分子篩触媒組成物と再生された分子篩触媒組成物及び/又は冷却された再生された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づいて、約1乃至50重量%、好ましくは約2乃至30重量%、より好ましくは約2乃至約20重量%、最も好ましくは約2乃至約10重量%のコークス又は炭質堆積物を含有する。米国特許第6,023,005号を参照。その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

40

【0121】

分離系から気体流出体を取り出し、回収系を通過させる。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のに有用な多くのよく知られた回収系、技術及び順序が存在する。回収系は、種々の分離、ろ過及び/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)、アルデヒド類、ケトン類及びエステル製造(米国特許第5,675,041号)のような他の誘導体プロセスのような反応系、並びに他の関連する装置、例えば種々の凝縮機、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、ポンプ等の一つ以上又は組み合わせを一般的に含む。

50

【0122】

本発明のメタロアルミノ燐酸塩分子篩物質及び触媒組成物が、アンモニアを用いてアルキルアミンの製造に用いられ得る。適する方法の例は、欧州特許公開EP0993867 A1及びHidakaraに付与された米国特許第6,153,798号に記載されており、その記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【0123】

本発明の代表的な利点を含む本発明のより良好な理解をするために、下記の実施例を提供する。

【0124】

実施例 - 方法

動的気体 - 容積吸着装置

アンモニアでの処理のために用いられる装置は、図1に例示された動的容積吸着装置であった。

【0125】

簡潔には、その装置は、2つの校正された容積、「死容積」及び「試料容器」から成る。「死容積」は、Hgマノメーター(A)、固定段階ピュレット(B)、循環ポンプ(C)及びコールドトラップ(D)から成る。死容積は、2つのバルブにより、試料容器(E)から分離されており、相互に連絡した弁を閉めることにより、試料容器を通過する一方向流れをさせることが可能である。両方の容積は、高減圧系(回転ポンプ+拡散ポンプ)に連結されており、その高減圧系は、 $< 0.1 \text{ Pa}$ に圧力低減させる。その装置は、数日間、この減圧に維持するように構成されている。か焼されたSAPO-34試料を試料容器(E)において、真空で300において一晚脱ガスし、次にNH₃を現場でそのSAPO-34と異なる温度で接触させた。Hgマノメーターにおける圧力降下の観察により、圧力が定常値に達したことを決定したときに化学吸着を完了させた。それは、高温を用いて約30分後に起こる。20において試料が処理されたときに、吸着装置における容積限定により、複数の注入及びアンモニアガスへの複数の暴露をすることが必要であり、それらの条件下で、圧力増大が観察されたときに化学吸着は完了し、さらなるアンモニアが試料に化学吸着され得ないことを示す。

【0126】

TGA - DTG

TGA測定を、TCL60Aマイクロプロセッサにより制御されるMettler TGA 50/TA 3000熱天秤において記録した。5 / 分の加熱速度において窒素流れ(200 ml / 分)下でTGA線図を記録した。

【0127】

XRD

X線回析図を、Ni₃過Cu K α 放射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を用いてPhillips PW 1840粉末回析計で記録した。

【0128】

N₂ - 吸着及び脱着

多孔度及び表面積研究をQuantachrome Autosorb-1-MP自動化気体吸着システムで行った。すべての試料を吸着の前に200において16時間、気体を除いた。液体窒素温度(77°K)において吸着質として窒素を用いて気体吸着を行った。細孔容積を、吸着された窒素の量がtに対して再プロットされるDe Boerのt - プロット法を用いて決定した。このパラメーターは、非細孔対照固体におけるN₂の吸着のための複数層厚さを表わす。

【0129】

メタノール吸着性能

メタノール吸着性能は、石英パネから構成される重量吸着装置で測定される。真空において200でSAPO-34を脱ガスした後に、試料を室温に冷却し、室温においてメタノール蒸気をその系内に入れた。規則的な時間間隔で重量変化を測定することにより、

10

20

30

40

50

吸着性能のみでなく、吸着速度も測定した。メタノール吸着性能(MAC)は、その系が平衡にあるときに吸着されるメタノールの量であり、メタノール取り込み後の脱水されたSAPO-34の重量における増大(%での)として与えられる。

【0130】

MTO中のメタノール変換

ステンレス鋼の固定床連続的反応器においてMTO反応(メタノールからオレフィンへの)を行った。供給原料として100%のメタノールを添加した。反応を450、15psigの反応器圧及び26g/g・時間のWHSVにおいて行った。反応生成物をオンラインGCで分析した。メタノール変換を100-生成物中に残っている(メタノール重量%+DME重量%)として計算する。

10

【0131】

赤外分光学

現場でDRIFTSセル(Spectra Tech)及びMCT検知器を装備したNicolet Nexus FTIR分光計においてDRIFTS[拡散反射赤外フーリエ変換分光法(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy)]スペクトルを記録した。SAPO-34をKBrと混合(95%のKBr及び5%のSAPO-34)し、現場でSAPO-34を15分間脱ガスした後に真空で200又は4,000において測定を行った。分光分解能は4cm⁻¹であった。対照として純粋なKBrについて実施した。

20

【0132】

実施例1 - SAPO-34の調製

テンプレート剤としてモルホリン(R)の存在下でSAPO-34を結晶化した。下記のモル比組成の混合物を調製した。

【0133】

0.6SiO₂/Al₂O₃/P₂O₅/3R/50H₂O

80.1gのCondea Pural SBを422.0gの脱イオン化された水と混合し、スラリーを生成した。このスラリーに、135.6gの燐酸(85%)を添加した。均質な混合物を生成するためにそれらの添加は攪拌しながら行った。この均質な混合物に、53.2gのLudox AS40を添加し、続いて、157.2gのモルホリン(R)を混合しながら添加し、均質な混合物を生成した。この均質な混合物に、8.68重量%のゼオライトシャバサイト結晶を含有する1.97gの播種スラリーを添加した。

30

【0134】

1リットルステンレス鋼オートクレーブにおいて、この均質な混合物を攪拌せずに結晶化させた。その混合物を6時間で175に加熱し、この温度で48時間維持した。それによって、結晶質分子篩のスラリーが得られた。そのスラリーを2つの1リットル瓶に均等に分け、遠心分離により母液から結晶を分離した。各瓶における固体をさらに850mlの脱イオン水で4回洗滌した。最後の洗滌水の導電率は約40μS/cmであった。固体を120において一晚乾燥させた。最初の合成混合物の重量の15.2%の結晶が得られた。

40

【0135】

実施例2 - SAPO-34のNH₃での処理及びエージング

液化ガスとして無水アンモニア(グレード3.6)はPraxairから供給され、窒化カリウム、p.a.はAcros organicsから供給された。改質の前にSAPO-34を活性化した。周囲空気下で625におけるマッフル炉でか焼を4時間行った(加熱速度:5/分)。か焼されたSAPO-34を動的気体容積吸着装置に移し、真空で300において一晚脱ガスした。現場で、NH₃をSAPO-34と30分間、異なるアンモニア積載をもたらす異なる温度で接触させた。改質の程度を容積で測定した。

【0136】

SAPO-34のエージング

50

アンモニアでの化学収着された又は化学収着されない $\text{SAPO}-34$ を水分含有雰囲気 (90% 相対湿度) 中で 1 日未満から 100 日以下の期間、水和 (エージング) した。90% 相対湿度は、加湿器において飽和された KNO_3 溶液により確立された。

【0137】

エージングされた $\text{SAPO}-34$ の脱水及びアンモニア脱着

エージング後に、 $\text{SAPO}-34$ 試料をマッフル炉において 625 で 4 時間周囲空気下で脱水 (加熱速度: 5 / 分) し、次にその試料を特徴付けて試験した。

【0138】

試験結果

メタノール吸着性能

図 2 は、エージング時間の関数としての、異なる NH_3 処理後の $\text{SAPO}-34$ のメタノール吸着性能を示す (親 $\text{SAPO}-34$; ● エージング処理の前に 20 において NH_3 で処理された $\text{SAPO}-34$; ▲ エージング処理の前に 150 において NH_3 で処理された $\text{SAPO}-34$; 及び ■ エージング処理の前に 210 において NH_3 で処理された $\text{SAPO}-34$)。

【0139】

メタノール吸着性能は、重量% として与えられ、それは、メタノール取り込みの後のか焼された $\text{SAPO}-34$ の重量% における増大である。そのデータは、未処理の $\text{SAPO}-34$ はエージングとともにメタノール吸着性能を迅速に喪失することを明らかに示している。20 におけるアンモニア化学収着処理は、エージングにおけるメタノール吸着性能において有意な改良を示す。150 及び 210 で処理された試料は、長時間後の $\text{SAPO}-34$ 安定性を維持する顕著な改良を示す。

【0140】

メタノール変換におけるエージングの効果

図 3 は、種々の期間のエージング後の、アンモニア化学収着されていない $\text{SAPO}-34$ のメタノール変換を示す (■ エージングしていない親 $\text{SAPO}-34$; ▲ 3 日間エージングされた $\text{SAPO}-34$; 7 日間エージングされた $\text{SAPO}-34$)。図 4 は、種々の延長された期間のエージング後の、アンモニア化学収着 (210 で処理された) された $\text{SAPO}-34$ のメタノール変換を示す (■ エージングしていない親 $\text{SAPO}-34$; ▲ 3 日間エージングされた、 NH_3 で処理された $\text{SAPO}-34$; 6 日間エージングされた、 NH_3 で処理された $\text{SAPO}-34$; ● 7 日間エージングされた、 $\text{NI}-\text{I}_3$ で処理された $\text{SAPO}-34$; 100 日間エージングされた、 NH_3 で処理された $\text{X SAPO}-34$)。

【0141】

図 3 は、いかにエージングが $\text{SAPO}-34$ 触媒の MTO 性能に悪影響を及ぼし、7 日だけのエージングの後にでさえ、すべての活性を失うことを示している。

【0142】

それは、長期間 (> 100 日) 後でさえ NH_3 で処理された試料が触媒活性を維持することを示している図 4 に示されたデータと対照的である。

【0143】

N_2 吸着等温線から計算された細孔容積データ

細孔容積データを下記の表に示す。

10

20

30

40

【表 1】

試料	ミクロ細孔容積(ml/g)
親 SAPO-34、エージングしていない	0.249
親 SAPO-34、7 日間エージングされた	0.006
SAPO-34、210℃において NH ₃ で処理され、7 日間エージングされた	0.257
SAPO-34、20℃において NH ₃ で処理され、7 日間エージングされた	0.111

10

【0144】

このデータは、NH₃ 処理がエージングにおける触媒多孔度においてプラスの効果をもたらすことを示している。210 における処理は、多孔度を維持することにおいて特に有効である。

【0145】

SAPO-34 試料の XRD パターン

図 5 は、処理された及び未処理の SAPO-34 触媒の結晶度におけるエージングの効果を示している (a = エージングしていない親 SAPO-34、b = 22 日エージングされた親 SAPO-34、c = 22 日エージングされた 210 において NH₃ 処理した SAPO-34、d = 22 日エージングされた 210 において NH₃ 処理した SAPO-34)。この図は、NH₃ 処理なしでは、22 日のエージングのみの後において結晶質構造の完全な損失があることを示している。しかし、NH₃ 処理されると、エージングにおいて結晶質構造は維持される。

20

【0146】

IR スペクトル

図 6 は、活性化された SAPO-34 分子篩におけるアンモニア化学吸着及び脱着の効果を示している。この図は、アンモニア化学吸着の後に、およそ 3650 cm^{-1} におけるブレンステッド酸バンドが 3500 cm^{-1} と 2300 cm^{-1} との間の一連の新しい IR バンドにより置き換えられることを示している。この図は又、それらのバンドは、アンモニアが化学吸着された分子篩のエージングの間、維持され、エージングされた分子篩からのアンモニアの脱着後に、分子篩におけるブレンステッド酸部位の再生を示す元のブレンステッド酸バンドが戻ることも示している。

30

【0147】

実施例 3 - 蒸気エージング

実施例 1 において示した一般的操作を用いて SAPO-分子篩を調製した。又、試料も、ジプロピルアミン(DPA)と水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)の合わせたテンプレート剤を用いて調製した。か焼して実質的にすべての有機テンプレート剤を除去することにより SAPO-34 を活性化し、先に記載の方法を用いて 210 においてアンモニアで化学吸着した。それらの物質は、モルホリンでテンプレートした物質では SAPO-34(M)と、二つでテンプレート化された物質では SAPO-34(D)という。

40

【0148】

それらの SAPO-34 物質のアンモニアで化学吸着された試料及び未処理の試料を、110 において、自己圧下で 30 時間まで維持した SS Tefflon で裏打ちされたオートクレーブ中で、蒸気で暴露した。

【0149】

蒸熱の前及び後の試料を DRIFTS、XRD、メタノール取り込み及びメタノール変換を用いて特徴付けた。適する場合、先に示した一般的に操作を用いて、化学吸着されたアンモニアの脱着後、メタノール変換における各試料の有効性も評価した。

【0150】

50

S A P O - 3 4 (M)

蒸熱において、未処理の S A P O - 3 4 は、25 時間のみの後に、ブレンステッド酸赤外バンドのほとんど完全な喪失を示した。しかし、アンモニアで処理された S A P O - 3 4 (M) 試料は、蒸熱の 25 時間後にブレンステッド酸赤外バンドを維持し、このバンドは、化学収着されたアンモニアの脱着後、再生された。

【 0 1 5 1 】

X R D は、蒸熱下で未処理の親 S A P O - 3 4 (M) は 25 時間以内に結晶度のほとんど完全な喪失を経験することを示している。このことは、アンモニア脱着後に実質上重大な結晶度の損失を示さないアンモニアで処理された S A P O - 3 4 (M) 試料と対照的である。

10

【 0 1 5 2 】

25 時間の蒸熱後、未処理の親 S A P O - 3 4 (M) は、25 時間においてわずか 0.11 のメタノール取り込み指数を示し、一方、アンモニアが化学収着された S A P O - 3 4 (M) 試料は、0.89 のメタノール取り込み指数を示した。

【 0 1 5 3 】

それらの結果は、化学収着されたアンモニアを有する S A P O - 3 4 (M) 試料は、蒸気による加水分解攻撃に対して顕著に抵抗性であることを示す。

【 0 1 5 4 】

S A P O - 3 4 (D)

S A P O - 3 4 (D) 試料についてのメタノール変換データは下記の表に与えられている。

20

【 0 1 5 5 】

試料 1 = 蒸気エージングなしの未処理 S A P O - 3 4 (D)

試料 2 = 110 における 25 時間の蒸気エージングされた未処理 S A P O - 3 4 (D)

試料 3 = 110 における 25 時間の蒸気エージングされたアンモニア化学収着された S A P O - 3 4 (D) であり、化学収着されたアンモニアの脱着後

【 表 2 】

試料	総合選択性						
	CH ₄	エチレン	エタン	プロピレン	プロパン	総 C 4+	総メタン
1	0.84	32.12	0.81	41.43	2.58	22.22	73.56
2	1.25	28.85	0.80	38.89	6.13	24.08	67.75
3	1.10	31.84	0.93	40.40	4.37	21.36	72.22

30

【 0 1 5 6 】

このデータは、未処理の S A P O - 3 4 (D) が M T O 触媒として用いられる場合に、蒸気エージングがオレフィン収量に悪影響を及ぼし、又、蒸熱は、望ましくない増大されたプロパンの生成をもたらすことを示している。アンモニア化学収着された S A P O - 3 4 (D) は、未処理の新しい親 S A P O - 3 4 (D) と同じ性能を有しないが、未処理のエー

40

【 0 1 5 7 】

本発明を特定の態様を参照することにより記載し、示してきたが、当業者は、本発明は、本明細書に必ずしも示されていない変型に向いていることを理解するであろう。例えば、本明細書に記載された分子篩は吸収剤、吸着剤、気体分離剤、洗浄剤、水精製剤並びに

50

農業及び園芸のような他の種々の用途において有用であることも企図される。

【図面の簡単な説明】

【0158】

本発明は、添付した図面とともに考慮されるときに、本発明の詳細な説明を参照することにより、よりよく理解されるであろう。

【図1】図1は、メタロアルミノ磷酸塩分子篩の、アンモニアでの処理に適する、動的気体 - 容積測定吸着装置を示す。

【図2】図2は、エージング期間の関数としての、異なる NH_3 処理後の SAPO-34 分子篩のメタノール吸着性能を示す。

【図3】図3は、種々のエージング期間後の、SAPO-34 分子篩のメタノール変換を示す。

10

【図4】図4は、種々のエージング期間後の、 NH_3 処理された SAPO-34 分子篩のメタノール変換を示す。

【図5】図5は、SAPO-34 分子篩の XRD パターンにおける、 NH_3 処理をした又は NH_3 処理なしでの、エージングの影響を示す。

【図6】図6は、 NH_3 で処理された SAPO-34 のエージング中及びエージング後の酸度の保護及び再生を示す、DRIFTS 赤外スペクトルを示す。

【図1】

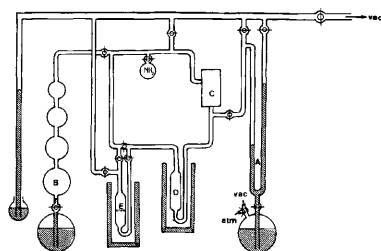


FIGURE 1

【図2】

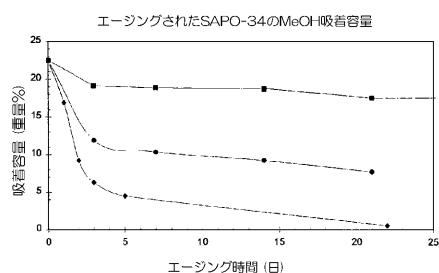


FIGURE 2

【図3】

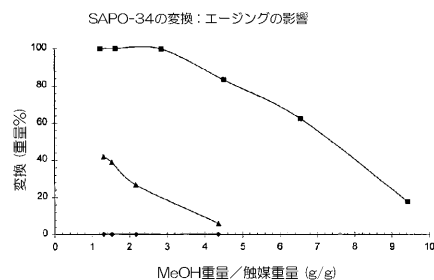


FIGURE 3

【 図 4 】

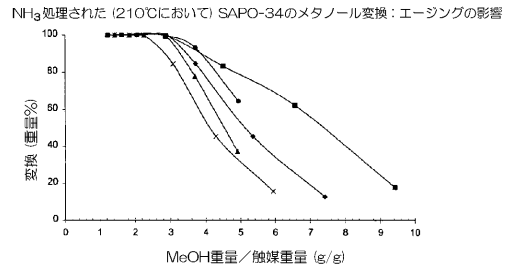


FIGURE 4

【 図 6 】

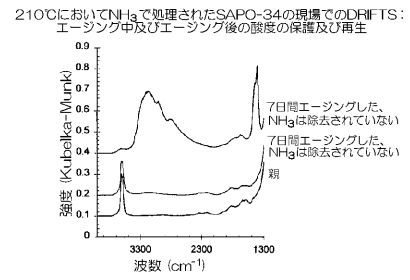


FIGURE 6

【 図 5 】

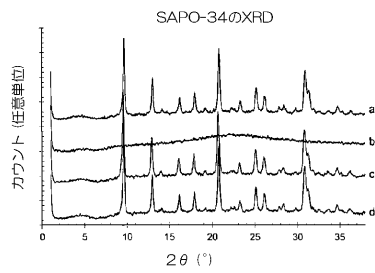


FIGURE 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/34114																								
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C07C 1/00; B01J 29/85 US CL : 585/639, 640; 502/208,214 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 585/639, 640; 502/208,214 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,248,647 A (BARGER) 28 September 1993 (28.09.1993), columns 2-6.</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,861,938 A (LEWIS et al) 29 August 1989 (29.08.1989), columns 1-4.</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6,051,745 A (WU et al) 19 April 2000 (19.04.2000), columns 1-5.</td> <td>1-39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 7-155614 A (TOYOTA JIDOSHA) 20 June 1995 (20.06.1995), Abstract.</td> <td>1-39</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,248,647 A (BARGER) 28 September 1993 (28.09.1993), columns 2-6.	1-39	A	US 4,861,938 A (LEWIS et al) 29 August 1989 (29.08.1989), columns 1-4.	1-39	A	US 6,051,745 A (WU et al) 19 April 2000 (19.04.2000), columns 1-5.	1-39	A	JP 7-155614 A (TOYOTA JIDOSHA) 20 June 1995 (20.06.1995), Abstract.	1-39									
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	US 5,248,647 A (BARGER) 28 September 1993 (28.09.1993), columns 2-6.	1-39																								
A	US 4,861,938 A (LEWIS et al) 29 August 1989 (29.08.1989), columns 1-4.	1-39																								
A	US 6,051,745 A (WU et al) 19 April 2000 (19.04.2000), columns 1-5.	1-39																								
A	JP 7-155614 A (TOYOTA JIDOSHA) 20 June 1995 (20.06.1995), Abstract.	1-39																								
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.																										
<table border="0"> <tr> <td colspan="2">* Special categories of cited documents:</td> <td>"T"</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A"</td> <td>document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"Y"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:		"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family	"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:		"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																							
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																							
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																							
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family																							
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																									
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																									
Date of the actual completion of the international search 07 January 2003 (07.01.2003)		Date of mailing of the international search report 14 FEB 2003																								
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Christina Ildebrando Telephone No. (703) 308-0651																								

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 11/06	C 0 7 C 11/06	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(74)代理人 100129713

弁理士 重森 一輝

(72)発明者 ミーズ、フィリップ

ベルギー国、グロッペンドンク ビー - 2 2 8 0、アストリッドブレイン 5 0

(72)発明者 ヴァンサント、エイティエン

ベルギー国、ゾーセル ビー - 2 9 8 0、マンダレーラン 6

(72)発明者 ジャンセン、マルセル・ジェイ

ベルギー国、ケッセル - ロー ビー - 3 0 1 0、ドメインストラート 8 4

(72)発明者 マーティンズ、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

F ターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 BA07A BA07B BD01A BD01B BD01C BD06A BD06B
 BD06C CC01 CC25 DA05 FA01 FB78 FC04 ZA39A ZA39B ZA41A
 ZA41B ZD10 ZE10
 4G073 AA03 BA57 BA63 BA70 CZ57 CZ59 FA01 FD07 FF10 GA03
 GA19 GB08 UB02
 4G169 AA01 AA03 AA08 BA07A BA07B BD01A BD01B BD01C BD06A BD06B
 BD06C CC01 CC25 DA05 FA01 FB78 FC04 ZA39A ZA39B ZA41A
 ZA41B ZD10 ZE10
 4H006 AA02 AC26 AC52 BA71 BA81 BA82 BA85 BE14
 4H039 CA20 CA21 CA22 CG10 CG90 CL10