

(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2005-518930**(P2005-518930A)**

(43) 公表日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
BO1J 29/85	BO1J 29/85 Z	4G069
BO1J 35/10	BO1J 35/10 3O1J	4H006
BO1J 37/03	BO1J 37/03 Z	4H039
BO1J 37/04	BO1J 37/04 1O1	
BO1J 37/08	BO1J 37/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-572681 (P2003-572681)	(71) 出願人	599134676
(86) (22) 出願日	平成15年2月10日 (2003.2.10)		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10月27日 (2004.10.27)		インタ
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/004169		アメリカ合衆国、テキサス州 77520
(87) 国際公開番号	W02003/074177		-5200、ペイタウン、ペイウェイ・ド
(87) 国際公開日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		ライブ 5200
(31) 優先権主張番号	60/360,963	(74) 代理人	100071010
(32) 優先日	平成14年2月28日 (2002.2.28)		弁理士 山崎 行造
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100121762
(31) 優先権主張番号	60/366,012		弁理士 杉山 直人
(32) 優先日	平成14年3月20日 (2002.3.20)	(74) 代理人	100126767
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 白銀 博
(31) 優先権主張番号	60/374,697	(74) 代理人	100122839
(32) 優先日	平成14年4月22日 (2002.4.22)		弁理士 星 貴子
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 分子篩組成物、それらの触媒、それらの製造、及び変換法における使用

(57) 【要約】

本発明は触媒組成物、それを生成する方法、及び供給原料、好ましくはオキシジェネート化された供給原料、の、一つ以上のオレフィン、好ましくはエチレン及び/又はプロピレン、への変換におけるその使用に関する。その触媒組成物は、分子篩並びに少なくとも1つの、元素の周期表の3族、元素のランタニド系列及び元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子篩、並びに少なくとも一つの、元素の周期表の 3 族、元素のランタニド系列及び元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する触媒組成物であり、前記金属酸化物が、100 において、少なくとも $0.03 \text{ mg / 金属酸化物 m}^2$ の、二酸化炭素の取り込みを有する、触媒組成物。

【請求項 2】

前記金属酸化物が、100 において、少なくとも $0.04 \text{ mg / 金属酸化物 m}^2$ の、二酸化炭素の取り込みを有する、請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】

前記金属酸化物が、100 において、 $10 \text{ mg 未満 / 金属酸化物 m}^2$ の、二酸化炭素の取り込みを有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】

前記金属酸化物とは異なる、バインダー及びマトリックス物質の少なくとも一つをさらに含有する、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 請求項に記載の触媒組成物。

【請求項 5】

3 族金属酸化物及び / 又はランタニド元素又はアクチニド系列元素の酸化物、バインダー、マトリックス物質及びシリコアルミノ燐酸塩分子篩を含有する分子篩触媒組成物。

【請求項 6】

バインダーがアルミナゾルであり、マトリックス物質がクレーである、請求項 4 又は請求項 5 に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

前記金属酸化物が、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化トリウム及びそれらの混合物から選ばれる、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 請求項に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

前記金属酸化物が酸化イットリウムである、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 請求項に記載の触媒組成物。

【請求項 9】

分子篩が、アルミノ燐酸塩又はシリコアルミノ燐酸塩を含有する、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 請求項に記載の触媒組成物。

【請求項 10】

分子篩が、CHA 骨組種分子篩及び / 又は AEI 骨組種分子篩を含有する、請求項 9 に記載の触媒組成物。

【請求項 11】

分子篩を含有する第一の粒子を、少なくとも一つの、元素の周期表の 3 族、元素のランタニド系列及び元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する第二の粒子と物理的に混合することを含む、触媒組成物を生成する方法であり、前記金属酸化物が、100 において、少なくとも $0.03 \text{ mg / 金属酸化物 m}^2$ の、二酸化炭素の取り込みを有する、方法。

【請求項 12】

前記の第一の粒子が、シリコアルミノ燐酸塩分子篩、アルミナゾルを含むバインダー及びクレーを含むマトリックス物質を含有する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属のイオンを含有する溶液から前記金属酸化物の水和された前駆体を沈殿させ、少なくとも 80°C の温度で 10 日以下の間、その水和された前駆体を熱水処理し、次に、その水和された前駆体を 400°C 乃至 900°C の範囲の温度で焼することにより、前記の第二の粒子が製造される、請求項 11 又は請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

分子篩、並びに少なくとも一つの、元素の周期表の 3 族、元素のランタニド系列及び元素

10

20

30

40

50

のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する触媒組成物であり、前記金属酸化物が、100において、少なくとも0.03mg/金属酸化物 m^2 の、二酸化炭素の取り込みを有する、触媒組成物の存在下で、供給原料を、一つ以上のオレフィンに変換する方法。

【請求項15】

前記触媒組成物が、1より大きい寿命向上指数(Lifetime Enhancement Index)(LEI)を有する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

分子篩がシリコアルミノ磷酸塩である、請求項14又は請求項15に記載の方法。

【請求項17】

供給原料が、メタノール及び/又はジメチルエーテルを含有する、請求項14乃至16のいずれか1請求項に記載の方法。

【請求項18】

請求項11乃至13のいずれか1請求項に記載の方法により生成される触媒組成物の存在下で、供給原料を一つ以上のオレフィンに変換する方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、分子篩組成物及びその分子篩組成物を含有する触媒、そのような組成物及び触媒の合成、並びにオレフィン類を生成するための変換方法におけるそのような組成物及び触媒の使用に関する。

【0002】

オレフィン類は、伝統的に触媒分解法又は蒸気分解法により石油供給原料から生成されている。それらの分解法、特に蒸気分解は、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類を生成する。エチレン及びプロピレンは、プラスチック及び他の化学的化合物を製造するための種々の方法において有用な重要な石油化学商品である。

【0003】

石油化学工業では、オキシジェネート類、特にアルコール類、が軽質オレフィンに変換できることがかなりの間、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はメタノールであり、メタノール含有供給原料を軽質オレフィン類、主にエチレン及び/又はプロピレン、に変換する好ましい方法は、供給原料を分子篩触媒組成物と接触させることに関する。

【0004】

オキシジェネート含有供給原料を一つ以上のオレフィンに変換することが知られている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号には、結晶質アルミノ珪酸塩ゼオライト類、例えばゼオライト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 と示される結晶質アルミノ磷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。

【0005】

メタノールをオレフィンに変換するために最も有用な分子篩のいくつかはシリコアルミノ磷酸塩(SAPO)分子篩である。シリコアルミノ磷酸塩分子篩は、 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 及び $[\text{PO}_4]$ 角共有四面体単位の三次元微孔質結晶質骨組構造を有する。SAPO分子篩の合成、触媒へのその配合、及び供給原料をオレフィンに、特に、供給原料がメタノールであるときに、変換することにおけるその使用は、米国特許第4,499,32

10

20

30

40

50

7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号に開示されており、それらのすべての記載を引用により本明細書に完全に組み込む。

【0006】

メタノールの、オレフィン類への変換に用いられる場合、SAPO分子篩を含むほとんどの分子篩は、迅速なコークス化を受け、従って、典型的には触媒の高温及び蒸気環境への暴露に係る頻繁な再生を必要とする。結果として、現在のメタノール変換触媒は、限定された有用な寿命を有する傾向を有し、従って、特にメタノールの、オレフィン類への変換において用いられる場合に、増大された寿命を示す分子篩触媒組成物を提供する必要がある。

10

【0007】

米国特許第4,465,889号には、メタノール、ジメチルエーテル又はそれらの混合物を、イソ-C₄化合物に富んだ炭化水素生成物に変換することにおける使用のための、トリウム、ジルコニウム又はチタン金属の酸化物で含浸された珪酸塩分子篩を含有する触媒組成物が記載されている。

【0008】

米国特許第6,180,828号には、メタノール及びアンモニアからメチルアミン類を生成するための改質された分子篩の使用が記載されており、そこでは、例えばシリコアルミノ磷酸塩分子篩が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、モンモリロナイト又はカオリンのような一つ以上の改質剤と配合されている。

20

【0009】

米国特許第5,417,949号は、分子篩、金属酸化物バインダーを用いて、酸素含有流出物中の有害な窒素酸化物を窒素及び水に変換する方法に関し、そこでは、好ましいバインダーはチタニアであり、分子篩はアルミノ珪酸塩である。

【0010】

欧州特許公開EP-A-312981には、シリカ含有支持体物質上に、無機耐火性マトリックス物質に埋め込まれたゼオライトと、少なくとも一つの、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム又はランタンの酸化物、好ましくは酸化マグネシウム、との物理的混合物を含有する触媒組成物を用いる、バナジウム含有炭化水素供給原料流れを分解するための方法が開示されている。

30

【0011】

Kang及びInuiによるEffects of decrease in number of acid sites located on the external surface of Ni-SAPO-34 crystalline catalyst by the mechanochemical method、Catalysis Letters 53、171乃至176頁(1998年)には、Ni-SAPO-34におけるメタノールからエチレンへの変換において、触媒を微小球の非多孔質シリカ上のMgO、CaO、BaO又はCs₂O(BaOが最も好ましい)とともに粉碎することにより、形状選択性を増大し、コークス生成を低減させることができることが開示されている。

40

【0012】

PCT特許出願公開WO98/29370には、ランタニド系列元素、アクチニド系列元素、スカンジウム、イットリウム、4族金属、5族金属及びそれらの組み合わせから成る群から選ばれる金属を含有する小細孔非ゼオライト分子篩におけるオキシジェネート類の、オレフィン類への変換が開示されている。

【0013】

一つの面において、本発明は、分子篩、並びに少なくとも一つの、元素周期表の3族、元素のランタニド系列、元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する触媒組成物にあり、前記金属酸化物は、100において、少なくとも0.03mg/金属酸化物m²の、典型的には少なくとも0.04mg/金属酸化物m²の、二酸化炭素の取り

50

込みを有する。

【0014】

好ましくは、触媒組成物は、又、前記金属酸化物とは異なる、バインダー及びマトリックス物質の少なくとも一つを含有し得る。

【0015】

一つの態様では、前記金属酸化物は、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化スカンジウム、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化トリウム及びそれらの混合物から選ばれる。

【0016】

好ましくは、分子篩は、便利にシリコアルミノ燐酸塩を含有する。

10

【0017】

他の面では、本発明は、3族金属酸化物及び/又はランタニド系列元素又はアクチニド系列元素の酸化物、バインダー、マトリックス物質及びシリコアルミノ燐酸塩分子篩を含有する分子篩触媒組成物に存する。

【0018】

さらに他の面では、本発明は、分子篩を含有する第一の粒子を、少なくとも一つの、元素の周期表3族、元素のランタニド系列及び元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する第二の粒子と物理的に混合することを含む、触媒組成物を生成する方法であり、前記金属酸化物が、100において、少なくとも0.03mg/金属酸化物粒子 m^2 の二酸化炭素の取り込みを有する、方法に存する。

20

【0019】

好ましくは、前記金属のイオンを含有する溶液から前記金属酸化物の水和された前駆体を沈殿させ、少なくとも80の温度で10日以下の間、水和された前駆体を熱水処理し、次に、その水和された前駆体を400乃至900の範囲の温度で焼することにより、前記の第二の粒子が製造される。

【0020】

他の面において、分子篩、及び少なくとも一つの、元素の周期表3族、元素のランタニド系列及び元素のアクチニド系列から選ばれる金属の酸化物を含有する触媒組成物であり、前記金属酸化物が、100において、少なくとも0.03mg/金属酸化物 m^2 の、二酸化炭素の取り込みを有する、触媒組成物の存在下で、オキシジェネート、都合よくアルコール、例えばメタノール、のような供給原料を一つ以上のオレフィンに変換する方法に関する。

30

【0021】

一つの態様では、前記触媒組成物は、1.5より大きいような、1より大きい寿命向上指数(Lifetime Enhancement Index)(LEI)を有する。LEIは、本明細書では、前記触媒組成物の寿命の、活性な金属酸化物の不存在での同じ触媒組成物の寿命に対する比として定義される。

【0022】

本発明は、分子篩触媒組成物、及び炭化水素供給原料、特にオキシジェネート化された供給原料、の、オレフィンへの変換におけるその使用に関する。分子篩を、元素の周期表[CRC Handbook of Chemistry and Physics、78版、CRC Press(フロリダ州、Boca Raton)(1997年)に記載されたIUPAC形式を用いる]の3族及び/又はランタニド系列元素又はアクチニド系列元素からの活性な金属の酸化物と配合することにより、オキシジェネート、より特定するとメタノール、のような供給原料の、オレフィンへの変換に用いられる場合に、増大されたオレフィン収量及び/又はより長い寿命を有する触媒組成物がもたらされることが見出された。又、得られた触媒組成物は、よりプロピレン選択性であり、アルデヒド類及びケトン類、特にアセトアルデヒド、のような、他の望ましくない化合物とともに、望ましくないエタン及びプロパンを少量しか生じない傾向を有する。

40

【0023】

50

分子篩

分子篩は、IUPAC Commission on Zeolite Nomenclatureの規則によるStructure Commission of the International Zeolite Associationにより分類されている。この分類によると、それについて構造が確立されている骨組種ゼオライト及びゼオライト種分子篩は、3文字コードを与えられており、Atlas of Zeolite Framework Types、5版、Elsevier(英国、ロンドン)(2001年)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。

【0024】

特に、オキシジェネート含有供給原料の、オレフィンへの変換における使用のための好ましい分子篩の非限定例には、骨組種、AEL、AEI、BEA、CHA、EDI、FAU、FER、GIS、LTA、LTL、MER、MFI、MOR、MTT、MWW、TAM及びTONが含まれる。一つの好ましい態様では、本発明の触媒組成物において用いられる分子篩は、AEIトポロジー又はCHAトポロジー又はそれらの組み合わせを有し、最も好ましくはCHAトポロジーを有する。

【0025】

結晶質分子篩物質は、角共有の $[TO_4]$ 四面体の3次元の4連結骨組構造を有し、Tは、 $[SiO_4]$ 、 $[AlO_4]$ 及び/又は $[PO_4]$ 四面体単位のような、四面体として配位されたカチオンである。本発明において有用な分子篩は、 $[AlO_4]$ 及び $[PO_4]$ 四面体単位を含む骨組を便利に含有する、すなわち、アルミノ磷酸塩(ALPO)分子篩であるか、又は、 $[SiO_4]$ 、 $[AlO_4]$ 及び $[PO_4]$ 四面体単位を含む骨組を便利に含有する、すなわち、シリコアルミノ磷酸塩(SAPO)分子篩である。最も好ましくは、本発明において有用な分子篩は、シリコアルミノ磷酸塩(SAPO)分子篩又は置換された、好ましくは金属で置換された、SAPO分子篩である。適する金属置換基の例は、元素の周期表の1族のアルカリ金属、元素の周期表の2族のアルカリ土類金属、ランタニド系列：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、ユーロピウム、ガドリニウム、エルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウム；及びスカンジウム又はイットリウムを含む元素の周期表の3族の稀土金属、元素の周期表の4族乃至12族の遷移金属又はそれらの金属種のいずれかの混合物である。

【0026】

好ましくは、本発明において用いられる分子篩は、 $[TO_4]$ 四面体の8員環により定義される細孔系を有し、5オングストローム未満の、3オングストローム乃至5オングストロームのような、例えば、3オングストローム乃至4.5オングストロームの、特に3.5オングストローム乃至4.2オングストロームの、平均細孔サイズを有する。

【0027】

本発明において有用なSAPO及びALPO分子篩の非限定的な例は、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一つ又は組み合わせが含まれる。それらのなかで、特に有用な分子篩は、SAPO-18、SAPO-34、ALPO-34及びALPO-18並びにそれらの金属含有誘導体の一つ又は組み合わせのようなSAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44、SAPO-56、ALPO-18及びALPO-34並びにそれらの金属含有誘導体の一つ又は組み合わせであり、特にSAPO-34及びALPO-18並びにそれらの金属含有誘導体の一つ又は組み合わせである。

【0028】

一つの態様では、分子篩は、一つの分子篩組成物内に2つ以上の別の結晶質相を有する互生物質である。特に、互生分子篩は、米国特許出願公開2002-0165089及び1998年4月16日に公開されたPCT特許出願公開WO98/15496に記載されており、それらの両方の記載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骨組種を有し、SAPO-34はCHA骨組種を有する。従って、本発明において用いられる分子篩は、AEI及びCHA骨組種の少なくとも一つの互生相を含有し得て、特にそれでは米国特許出願公開2002-0165089に開示されたDIFFaX法により決定されるCHA骨組種対AEI骨組種の比は1:1より大きい。

【0029】

好ましくは、分子篩がシリコアルミノ燐酸塩である場合、その分子篩は、0.65以下の、0.65乃至0.10のような、好ましくは0.40乃至0.10の、より好ましくは0.32乃至0.10の、最も好ましくは0.32乃至0.15の、Si/Al比を有する。

【0030】

金属酸化物

本発明において有用な金属酸化物は、100において、少なくとも0.03mg/金属酸化物 m^2 の、二酸化炭素の取り込みを有する、元素の周期表3族金属、ランタニド系金属及びアクチニド系金属の酸化物である。金属酸化物の二酸化炭素取り込みの上限は臨界的ではないが、一般的に、本発明において有用な金属酸化物は、100において、10mg未満/金属酸化物 m^2 の二酸化炭素の、5mg未満/金属酸化物 m^2 の二酸化炭素のような、取り込みを有する。典型的には、本発明において有用な金属酸化物は0.05乃至1mg/金属酸化物 m^2 の二酸化炭素の取り込みを有する。分子篩と組み合わせで用いられる場合、そのような活性金属酸化物は、触媒変換プロセス、特に、オキシジェネートの、オレフィンへの変換において利点を与える。

【0031】

金属酸化物の二酸化炭素取り込みを決定するために、下記の操作が採用される。金属酸化物の試料を、流動空气中で約200乃至500に、一定の重量、「乾燥重量」、が得られるまで加熱することにより、その試料を脱水する。次にその試料の温度を100に低下させ、二酸化炭素を連続的又は断続的に、再び一定の重量が得られるまで、その試料に通過させる。試料の乾燥重量に基づく、mg/試料mgでの、試料の重量における増大が、吸着された二酸化炭素の量である。

【0032】

後に記載した実施例において、二酸化炭素吸着は、周囲圧力でMettler TGA/SDTA 851熱重量分析システムを用いて測定される。金属酸化物試料を流動空气中で約500に1時間脱水する。次に、その試料の温度を流動ヘリウム中で100の望ましい吸着温度に低下させる。その試料を流動ヘリウム中で100において平衡させた後に、試料を、10重量%の二酸化炭素を含有し残量がヘリウムである気体混合物の20分離パルス(約12秒/パルス)に付す。吸着気体の各パルス後に金属酸化物試料を3分間、流動ヘリウムでフラッシュさせる。500における処理の後に、吸着重量に基づく、mg/吸着剤mgでの試料の重量における増大が、吸着された二酸化炭素の量である。試料の表面積は、ASTM D3663として公表されたBrunauer、Emmett及びTeller(BET)の方法により測定され、二酸化炭素mg/金属酸化物 m^2 での二酸化炭素取り込みが与えられる。

【0033】

好ましい3族金属酸化物には、スカンジウム、イットリウム及びランタンの酸化物が含まれ、ランタニド又はアクチニド系金属の好ましい酸化物には、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテリウム及びトリウム、の酸化物が含まれる。最も好ましい活性な金属酸化物は、酸化スカンジウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム及びそれらの混合物

10

20

30

40

50

、特に、酸化ランタンと酸化セリウムの混合物が含まれる。

【0034】

一つの態様では、有用な金属酸化物は、触媒組成物において分子篩と組み合わせて用いられる場合、触媒組成物の有用な寿命の延長において有効である3族金属及び/又はランタニド及びアクチニド系列金属の酸化物である。触媒組成物寿命における延長の数量化は、下記式、

【数1】

$$LEI = \frac{\text{活性な金属酸化物との組み合わせにおける触媒の寿命}}{\text{触媒の寿命}}$$

10

【0035】

(式中、触媒又は触媒組成物の寿命は同じ条件下で同じプロセスで測定され、触媒組成物による供給原料の変換が、ある画定された水準、例えば10%、より低減するまでの、触媒組成物のg当り処理された供給原料の累積量である)により定義される寿命向上指数(Lifetime Enhancement Index)(LEI)により決定される。不活性な金属酸化物は、触媒組成物の寿命における効果がほとんどないか、もしくは全くないか、又は触媒組成物の寿命を短くし、従って、1以下のLEIを有する。本発明の活性な金属酸化物は、分子篩と組み合わせて用いられる場合、1より大きなLEIを有する分子篩触媒組成物を与える、ランタニド及びアクチニド系列の酸化物を含む、3族金属酸化物である。定義により、活性な金属酸化物と組み合わされていない分子篩触媒組成物は、1.0に等しいLEIを有する。

20

【0036】

分子篩との組み合わせにおいて活性な金属酸化物を含むことにより、1より大きく50までの範囲の、1.5乃至20のような、範囲のLEIを有する触媒組成物が生成され得る。典型的には、本発明による触媒組成物は、1.1より大きな、例えば1.2乃至1.5の範囲の、より特定すると1.3より大きな、1.5より大きいような、1.7より大きいような、2より大きいような、LEI値を示す。

【0037】

活性な金属酸化物は、種々の方法を用いて生成され得る。活性な金属酸化物は、硝酸塩、ハロゲン化物、硝酸硫酸塩又は酢酸塩のような金属塩のような活性な金属酸化物前駆体から製造されるのが好ましい。他の適する金属酸化物の供給源には、オキシクロリド及び硝酸塩のような、か焼中に金属酸化物を生成する化合物が含まれる。アルコキシド、例えばイットリウム-n-プロポキシド、も3族金属酸化物の適する供給源である。

30

【0038】

一つの態様では、3族金属酸化物又はランタニドもしくはアクチニド系列の酸化物は、少なくとも80、好ましくは少なくとも100、の温度を含む条件下で熱水処理される。熱水処理は、大気圧よりも高い圧力で密閉容器において行われ得る。しかし、処理の好ましい様式は、還流条件下での開放容器の使用に関する。例えば、還流液体の作用及び/又は攪拌による、液体媒体中での、3族金属酸化物又はランタニドもしくはアクチニド系列の酸化物の攪拌は、前記酸化物の前記液体媒体との有効な相互作用を促進する。前記酸化物の前記液体媒体との接触の時間は、好ましくは少なくとも1時間、好ましくは少なくとも8時間である。この処理のための液体媒体は、約6以上、好ましくは約8以上、のpHを有する。適する液体媒体の非限定例には、水、水酸化物溶液(NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の水酸化物を含む)、炭酸塩及び重炭酸塩溶液(NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の炭酸塩及び重炭酸塩を含む)、ピリジン及びそれらの誘導体並びにアルキル/ヒドロキシルアミンが含まれる。

40

【0039】

他の態様では、活性な3族金属酸化物又はランタニドもしくはアクチニド系列の活性な酸化物は、金属塩のような、金属のイオンの供給源を含有する水性溶液のような液体溶液を、その溶液への沈殿剤の添加によるような、水和された前駆体の固体酸化物物質の沈殿

50

をもたらすのに十分な条件に付すことにより、製造される。便利には、沈殿は、7より高いpHにおいて行われる。例えば、沈殿剤は、好ましくは、水酸化ナトリウム又は水酸化アンモニウムのような塩基である。

【0040】

沈殿の間に液体媒体が維持される温度は、一般的には、200以下の、0乃至200の範囲のような、温度である。沈殿のための温度の特定の範囲は、20乃至100である。次に、得られるゲルを、少なくとも80、好ましくは少なくとも100、の温度において熱水処理する。その熱水処理は典型的には、大気圧で行われる。一つの態様では、そのゲルは、10日までの、5日までのような、例えば3日までの、間、熱水処理される。

10

【0041】

次に、金属酸化物の水和された前駆体を、例えば、ろ過又は遠心分離により回収し、洗滌し、乾燥させる。次に、得られた物質は、例えば酸化雰囲気中で、少なくとも400の、少なくとも500のような、例えば600乃至900の、特に650乃至800の、温度において、か焼され得て、固体酸化物物質を生成する。か焼時間は、典型的には、48時間以下、0.5乃至24時間のような、例えば1.0乃至10時間、である。一つの態様では、か焼は、約700で1乃至3時間行われる。

【0042】

触媒組成物

本発明の触媒組成物は、一つ以上の先に記載した分子篩及び一つ以上の先に記載した活性な金属酸化物、任意に、活性な金属酸化物とは異なるバインダー及び/又はマトリックス物質を含有する。典型的には、触媒組成物における活性な金属酸化物に対する分子篩の重量比は、5重量%乃至800重量%。好ましくは10重量%乃至600重量%、より好ましくは20重量%乃至500重量%、最も好ましくは30重量%乃至400重量%である。

20

【0043】

本発明の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例には、種々の種類の水和アルミナ、シリカ類及び/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アルミニウムクロロヒドロールである。無機酸化物ゾルは、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一緒に、特に熱処理後に、結合させるグルーのように作用する。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、無機酸化物バインダー成分に変換される。例えば、アルミナゾルは、熱処理の後に、酸化アルミニウムバインダーに変換される。

30

【0044】

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、 $Al_mO_n(OH)_oCl_p \cdot x(H_2O)$ (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、 $Al_{13}O_4(OH)_2Cl_7 \cdot 12(H_2O)$ である。他の態様では、一つ以上のバインダーが、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、並びに α -アルミナ、 β -アルミナ、 δ -アルミナ、 ϵ -アルミナ、 ζ -アルミナ及び η -アルミナのような遷移アルミナ、ギブサイト、パイライト、ノルドストランダイト、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のような一つ以上の他のアルミナ物質と配合される。

40

【0045】

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Ny

50

a c o l N a n o T e c h n o l o g y I n c . (マサチューセッツ州、A s h l a n d)から入手可能なN y a c o l A L 2 0 D Wが含まれる。

【 0 0 4 6 】

触媒組成物が、マトリックス物質を含有する場合、マトリックス物質は好ましくは活性な金属酸化物及びバインダーとは異なる。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、再生中に、熱シンクとして作用し、触媒組成物の密度を高め、圧潰強度及び摩耗抵抗のような触媒物理的性質を増大させる。

【 0 0 4 7 】

本発明において有用なマトリックス物質の非限定例には、ベリリア、石英、シリカ又はゾル及びそれらの混合物を含む一つ以上の非活性金属酸化物、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、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、スペントナイト、並びに例えばD i x i eクレー、M c N a m e eクレー、G e o r g i aクレー及びF l o r i d a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(a n a u x i t e)が含まれる。クレーのようなマトリックス物質は、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得る。

【 0 0 4 8 】

好ましい態様において、マトリックス物質は、クレー又はクレー種組成物、特に、クレー、又は低含量の鉄又はチタニアを有するクレー種組成物であり、最も好ましくはカオリンである。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し、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ている。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、 $0.1 \mu\text{m}$ 乃至 $0.6 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ 未満の D_{90} 粒度分布を有する。

【 0 0 4 9 】

触媒組成物がバインダー又はマトリックス物質を含有する場合、触媒組成物は、典型的には、触媒組成物の総重量に基づいて1重量%乃至80重量%の、好ましくは5重量%乃至60重量%の、より好ましくは5重量%乃至50重量%の、分子篩を含有する。

【 0 0 5 0 】

触媒組成物が、バインダー及びマトリックス物質を含有する場合、バインダー対マトリックス物質の重量比は、典型的には、1 : 1.5乃至1 : 5の、1 : 1.0乃至1 : 4のような、特に1 : 6乃至1 : 5の、比である。バインダーの量は、典型的には、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%、約5重量%乃至約20重量%のような、特に、約7重量%乃至約15重量%、である。

【 0 0 5 1 】

触媒組成物は、典型的には、 0.5 g/cc 乃至 5 g/cc 、 0.6 g/cc 乃至 5 g/cc のような、例えば 0.7 g/cc 乃至 4 g/cc 、特に、 0.8 g/cc 乃至 3 g/cc 、の範囲の密度を有する。

【 0 0 5 2 】

触媒組成物を製造する方法

触媒組成物を製造することにおいて、分子篩を最初に合成し、次に、活性な金属酸化物、好ましくは、実質的に乾燥した、乾燥された又はか焼された状態での活性な金属酸化物、と物理的に混合する。最も好ましくは、分子篩及び活性な金属酸化物は、それらのか焼された状態で物理的に混合される。均質な物理的混合は、ミキサーマラー、ドラムミキサー、リボン/パドルブレンダー、ニーダー等を用いて混合するような、本技術分野で知られたいずれかの方法により行われ得る。分子篩と金属酸化物の化学的反応は不必要であり、一般的に、好ましくない。

【 0 0 5 3 】

触媒組成物が、マトリックス及び/又はバインダーを含有する場合、分子篩は、最初に

10

20

30

40

50

、マトリックス及び／又はバインダーとともに触媒前駆体に便利に配合されて、次に活性な金属酸化物が、その配合された前駆体と配合される。活性な金属酸化物は、担持されない粒子として添加され得て、又はバインダー又はマトリックス物質のような支持体と組み合わせて添加され得る。次に、得られた触媒組成物は、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、有用な形状のそしてサイズの粒子に形成され得る。

【0054】

一つの態様では、分子篩組成物及びマトリックス物質は、任意にバインダーとともに、液体と配合されてスラリーを生成し、次に、混合されて、分子篩組成物を含有する実質的に均質な混合物を生成する。適する液体の非限定例には、水、アルコール、ケトン類、アルデヒド類及び／又はエステル類が含まれる。最も好ましい液体は、水である。次に、分子篩組成物、バインダー及びマトリックス物質のスラリーを、触媒組成物を必要な形状、例えば微小球、に形成する噴霧乾燥機のような生成単位装置に供給する。

10

【0055】

分子篩触媒組成物が、実質的に乾燥状態又は乾燥された状態で生成されたら、その生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、か焼のような熱処理を通常行う。典型的なか焼温度は、400乃至1,000、好ましくは500乃至800、より好ましくは550乃至700、の範囲である。典型的なか焼環境は、空気(少量の水蒸気を含有し得る)、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である。

【0056】

好ましい態様において、触媒組成物は、窒素中で600乃至700の温度で、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、の時間、加熱される。

20

【0057】

触媒組成物の使用

先に記載された触媒組成物は、例えば、ナフサ供給原料の、軽質オレフィンへの(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の炭化水素への、分解；例えば、重油及び／又は環式供給原料の水素分解；例えば、キシレンのような芳香族化合物の異性化；例えば、一つ以上のオレフィンの、ポリマー生成物を生成するための重合；改質；水素添加；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するための吸収；例えば、ベンゼン、アルキルベンゼン類のような芳香族炭化水素のアルキル化；例えば、芳香族化合物とポリアルキル芳香族炭化水素類の組み合わせのアルキル交換；脱アルキル化；水素脱環化；例えば、トルエンの、ベンゼン及びキシレン類を生成するための不均化；例えば、直鎖及び分岐鎖オレフィンのオリゴマー化；及び脱水素環化を含む種々の方法において有用である。

30

【0058】

好ましい方法は、ナフサを、高度に芳香族の化合物の混合物に変換する方法；軽質オレフィンをガソリン、蒸留物及び潤滑剤に変換する方法；オキシジェネート類をオレフィンに変換する方法；軽質パラフィン類をオレフィン類及び／又は芳香族化合物に変換する方法；並びに不飽和炭化水素(エチレン及び／又はアセチレン)を、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類に変換する方法が含まれる。

40

【0059】

本発明の最も好ましい方法は、供給原料の、一つ以上のオレフィン類への変換である。典型的には、供給原料は、脂肪族部分が、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、を有するような一つ以上の脂肪族部分含有化合物、好ましくは一つ以上のオキシジェネート、を含有する。

【0060】

適する脂肪族部分含有化合物の非限定的な例には、メタノール及びエタノールのような

50

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類、硫化メチルのような硫化アルキル類、メチルアミンのようなアルキルアミン類、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類、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類、ジメチルケトンのようなアルキルケトン類、ホルムアルデヒド類、並びに酢酸のような種々の酸類が含まれる。好ましくは、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み合わせ、より好ましくはメタノール及び/又はジメチルエーテル、最も好ましくはメタノールを含有する。

【0061】

先に記載した種々の供給原料を、特に、アルコールのようなオキシジェネートを含む供給原料を、用いる場合、本発明の触媒組成物は、その供給原料を主に一つ以上のオレフィンに変換するのに有効である。生成されるオレフィンには、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。

10

【0062】

典型的には、本発明の触媒組成物は、一つ以上のオキシジェネートを含む供給原料を、生成物における炭化水素の総重量に基づいて、50重量%より多くの、典型的には60重量%より多くの、70重量%より多くのような、好ましくは80重量%より多くの、オレフィン(類)を含む生成物に変換するのに有効である。さらに、生成物における炭化水素の総重量に基づく、生成されるエチレン及び/又はプロピレンの量は、典型的には40重量%より多く、例えば50重量%より多く、好ましくは65重量%より多く、より好ましくは78重量%より多い。典型的には、生成される炭化水素生成物の総重量に基づく、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、35重量%より多いような、例えば40重量%より多い。又、生成される炭化水素生成物の総重量に基づく、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、25重量%より多いような、例えば30重量%より多く、好ましくは35重量%より多い。

20

【0063】

メタノール及びジメチルエーテルを含む供給原料の、エチレン及びプロピレンへの変換のために本発明の触媒組成物を用いる場合、同じ変換条件で、しかし活性な金属酸化物成分がない同様な触媒組成物と比較して、エタン及びプロパンの生成は、10%より多く、20%より多くのような、例えば30%より多く、特に30%乃至40%の範囲、低減されることが見出されている。

30

【0064】

メタノールのようなオキシジェネート成分の他に、供給原料は、一般的には、供給原料及び分子篩触媒組成物に対して非反応性であり、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る一つ以上の希釈剤を含む得る。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並びに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、水が特に好ましい。

40

【0065】

本方法は、200乃至1,000、例えば250乃至800、250乃至750、を含み、便利には300乃至650、好ましくは350乃至600、より好ましくは350乃至550、の範囲のような広範囲の温度で行われ得る。

【0066】

同様に本方法は、自己圧を含む広範囲の圧力で行われ得る。典型的には、本方法において用いられる供給原料中の希釈剤を除く供給原料の分圧は、0.1 kPa乃至5 MPa、好ましくは5 kPa乃至1 MPa、より好ましくは20 kPa乃至500 kPa、の範囲である。

50

【0067】

触媒組成物における分子篩の重量当り時間当り、希釈剤を除く供給原料の総重量として定義される毎時重量空塔速度(WHSV)は、1時間⁻¹乃至5,000時間⁻¹、好ましくは2時間⁻¹乃至3,000時間⁻¹、より好ましくは5時間⁻¹乃至1,500時間⁻¹、最も好ましくは10時間⁻¹乃至1,000時間⁻¹、の範囲であることができる。一つの態様では、WHSVは少なくとも20時間⁻¹であり、供給原料がメタノール及び/又はジメチルエーテルを含有する場合は、20時間⁻¹乃至300時間⁻¹の範囲である。

【0068】

本発明の方法は、便利には固定床法として、より典型的には流動床法(乱流床法を含む)として、連続的流動床法のような、特に連続的高速度流動床法として、行われる。 10

【0069】

一つの実際的な態様では、本方法は、反応器系、再生系及び回収系を用いる流動床法として行われる。そのような方法では、任意に一つ以上の希釈剤を含有する新しい供給原料を、分子篩触媒組成物とともに、反応器系における一つ以上の上昇管反応器に供給する。その供給原料は、上昇管反応器中で気体流出物に変換され、コークス化された触媒組成物とともに反応器系における分離容器(disingaging vessel)に入る。コークス化された触媒組成物を分離容器内で、典型的にはサイクロンを補助として気体流出物と分離させ、次に、ストリップング域に、典型的には分離容器の、より低い部分におけるストリップング域に、供給する。ストリップング域において、コークス化された触媒組成物を、水蒸気、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素、水素及び/又はアルゴンのような不活性気体のような気体、好ましくは水蒸気、と接触させ、コークス化された触媒組成物から吸着された炭化水素を回収し、次にコークス化された触媒組成物を再生系に導入する。 20

【0070】

再生系において、コークス化された触媒組成物を、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%未満の水準まで、コークスを燃焼させることができる再生条件下で、再生媒体、好ましくは酸素を含有する気体、と接触させる。例えば、再生条件は、450乃至750の、好ましくは550乃至700の、範囲の温度を含み得る。

【0071】

再生系から取り出される再生された触媒組成物は、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配合され、上昇管反応器に戻される。 30

【0072】

気体流出物を分離系から取り出し、気体流出物中の軽質オレフィン、特にエチレン及びプロピレン、を分離し、精製するために回収系を通過させる。

【0073】

一つの実際的な態様では、本発明の方法は、炭化水素供給原料、特にメタン及び/又はエタン、から軽質オレフィンを生成するための統合された方法の部分形成する。その方法の最初の工程は、合成気体生成域に、気体供給原料を好ましくは水蒸気と組み合わせて通し、典型的には二酸化炭素、一酸化炭素及び水素を含有する、合成気体流れを生成する。次に合成気体流れを、一般的に、150乃至450の範囲の温度及び5MPa乃至10MPaの範囲の圧力において、不均質な触媒、典型的には銅系触媒と接触させることにより、オキシジェネート含有流れに変換する。精製後、オキシジェネート含有流れは、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ための先に記載した方法における供給原料として用いられ得る。この統合された方法の非限定例は欧州特許EP-B-0933345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。 40

【0074】

先に記載した統合された方法と任意に組み合わせられる、他の、より完全に統合された方 50

法において、生成されるオレフィン、種々のポリオレフィンを生成するための一つ以上の重合プロセスに向けられる。

【0075】

本発明の代表的な利点を含む、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。

【0076】

実施例において、LEIは、1のLEIを有すると定義され、金属酸化物を含有しない同じ分子篩の寿命に対する、活性な金属酸化物を含有する分子篩触媒組成物の寿命の比と定義される。LEIを決定するために、寿命は、変換速度が初期の値の約10%に降下するまでの、分子篩のg当り、好ましくは一つ以上のオレフィンに変換されるオキシジェネートの累積量と定義される。実験の終わりまでに、その変換がその初期の値の10%に降下しない場合、寿命は、実験における最後の2つのデータポイントでの変換における低減の速度に基づく線形補外により推定される。

10

【0077】

「主要オレフィン」は、エチレン及びプロピレンに対する選択性の合計である。「 $C_2 = / C_3 =$ 」は、実施中に検量された、プロピレン選択性に対するエチレン選択性の比である。「 C_3 純度」は、プロピレン選択性をプロピレン選択性とプロパン選択性の合計で割ることにより計算される。メタン(CH_4)、エチレン($C_2 =$)、エタン(C_2^0)、プロピレン($C_3 =$)、プロパン(C_3^0)、 C_4 類(C_4' s)及び $C_5 +$ 類($C_5' + s$)についての選択性は、実施中の検量された平均選択性である。 $C_5 +$ 類は、 C_5 類、 C_6 類及び C_7 類からのみから成ることに注意。選択性値は、よく知られているようにコークスについて補正されているので、表において合計して100%にはならない。

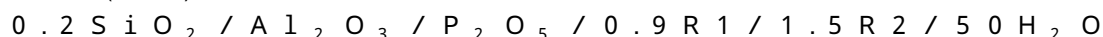
20

【0078】

実施例 A

分子篩の製造

シリコアルミノ燐酸塩分子篩、MSAと表されるSAPO-34を、有機構造指示剤又はテンプレート剤としてのテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(R1)及びジプロピルアミン(R2)の存在下で結晶化させた。下記：



のモル比組成の混合物を、最初に、ある量のCondea Pural SBを脱イオン化水と混合してスラリーを生成することにより調製した。このスラリーに、ある量の燐酸(85%)を添加した。それらの添加は、攪拌しながら行い、均質な混合物を生成した。この均質な混合物に、Ludox AS40(40%の SiO_2)を添加し、次に、R1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R2を添加し、次に得られた混合物を、ステンレス鋼のオートクレーブ中で攪拌しながら170℃に40時間加熱することにより、結晶化させた。それにより、結晶質の分子篩のスラリーが得られた。次にその結晶をろ過により母液から分離した。次にその分子篩結晶をバインダー及びマトリックス物質と混合し、噴霧乾燥により粒子を生成した。

30

【0079】

実施例 B

40

変換方法

気化させたメタノールを供給する炉内に位置するステンレス鋼反応器[1/4インチ(0.64cm)外径]から成るマイクロフロー反応器を用いて、与えられたすべての変換データを得た。その反応器を475℃の温度及び25psig(172.4kPag)の圧力で維持した。メタノールの流量は、毎時重量空塔速度(WHSV)としても知られている、分子篩のg当り重量ベースでのメタノールの流量が100時間⁻¹であるような流量であった。反応器を出る生成物気体を回収し、ガスクロマトグラフィーを用いて分析した。触媒装填は50mgであり、触媒床を石英で希釈し、反応器の熱い箇所を最小にした。

【0080】

実施例 1

50

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Company)の試料を700 において空気中で3時間か焼し、酸化ランタンを生成した。

【0081】

実施例 2

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Company) 50 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、pHを9に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、スチームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空気中で600 に3時間か焼し、酸化ランタン(La_2O_3)を生成した。

10

【0082】

実施例 3

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、50 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、pHを9に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、スチームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空気中で600 に3時間か焼し、酸化イットリウム(Y_2O_3)を生成した。

【0083】

実施例 4

$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Company)の試料を700 において空気中で3時間か焼し、酸化スカンジウム(Sc_2O_3)を生成した。

20

【0084】

実施例 5

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、50 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、pHを8に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、スチームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空気中で600 に3時間か焼し、酸化セリウム(Ce_2O_3)を生成した。

【0085】

30

実施例 6

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、50 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、pHを8に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、スチームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空気中で600 に3時間か焼し、酸化プラセオジム(Pr_2O_3)を生成した。

【0086】

実施例 7

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、50 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウムの添加により、pHを9に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、スチームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85 で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空気中で600 に3時間か焼し、酸化ネオジム(Nd_2O_3)を生成した。

40

【0087】

実施例 8

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、39 g及び $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.0 gを蒸留水500 ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウム、20 gと蒸留水500 mgを含有する他の溶液を調製した。それらの2つの溶液を、ノズルミキサーを用いて50 ml / 分の速度で合わせた。最終的な複合体のpHを、濃縮された水酸化アンモニウムの添加により、約9に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、ス

50

チームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85℃で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空气中で700℃に3時間か焼し、混合された金属酸化物の最終重量に基づいて、呼称5重量%のランタンを含有する混合された金属酸化物を生成した。

【0088】

実施例 9

Ce(NO₃)₃・6H₂O、9g及びLa(NO₃)₃・6H₂O、30.0gを蒸留水500ml中に攪拌しながら溶解させた。濃縮した水酸化アンモニウム、20gと蒸留水500mgを含有する他の溶液を調製した。それらの2つの溶液を、ノズルミキサーを用いて50ml/分の速度で合わせた。最終的な複合体のpHを、濃縮された水酸化アンモニウムの添加により、約9に調整した。次にそのスラリーをポリプロピレン瓶に入れ、チームボックス(100)に72時間入れた。生成された生成物をろ過により回収し、過剰の水で洗滌し、85℃で一晩乾燥させた。この触媒の一部を流動空气中で700℃に3時間か焼し、混合された金属酸化物の最終重量に基づいて、呼称5重量%のセリウムを含有する混合された金属酸化物を生成した。

10

【0089】

実施例 10

実施例1乃至9の酸化物の二酸化炭素の取り込みを周囲圧力下でMettler TGA/SDTA 851熱重量分析システムを用いて測定した。最初に、それらの金属酸化物試料を約500℃に流動空气中で1時間脱水し、その後、100℃において二酸化炭素の取り込みを測定した。それらの試料の表面積をBrunauer、Emmett及びTeller(BET)の方法により測定し、二酸化炭素の取り込みを、二酸化炭素mg/金属酸化物m²で出し、表1に表した。

20

【表1】

実施例	触媒乾燥重量 (mg)	吸着されたCO ₂ (mg)	表面積 (m ² /g)	CO ₂ 取り込み (mg/m ²)
1	22	0.1846	40	0.210
2	31	0.6487	38	0.551
3	24	0.3296	80	0.172
4	20	0.0490	33	0.074
5	143	0.7714	57	0.095
6	50	0.3136	24	0.261
7	41	0.6491	18	0.880
8	130	0.8407	51	0.127
9	42	1.2542	46	0.649

30

40

【0090】

比較例 11

本比較例11(CEX.11)では、実施例Aで生成された分子篩触媒組成物を、活性な金属酸化物を含有しない分子篩触媒組成物50mgを用いて実施例Bの方法で試験した。その実施の結果を表2及び表3に表わす。

【0091】

実施例 12

本実施例では、実施例Aで生成された分子篩触媒組成物を、実施例1においてニトレート分解により生成されたLa₂O₃、10mgを含有する分子篩触媒組成物40mgを用

50

いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 La_2O_3 、活性な 3 族金属酸化物、の添加により、149%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、36%低減し、プロパンへの選択性は、32%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

【0092】

実施例 13

本実施例では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 2 において沈殿により生成された La_2O_3 、10mg を含有する分子篩触媒組成物 40mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、沈殿により生成された La_2O_3 、活性な 3 族金属酸化物、の添加により、340%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、55%低減し、プロパンへの選択性は、44%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

10

【0093】

実施例 14

本実施例 14 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 3 において生成された Y_2O_3 、10mg を含有する分子篩触媒組成物 40mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 Y_2O_3 、活性な 3 族金属酸化物、の添加により、1090%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、45%低減し、プロパンへの選択性は、28%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

20

【0094】

実施例 15

本実施例 15 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 4 において生成された Sc_2O_3 、10mg を含有する分子篩触媒組成物 40mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 Sc_2O_3 、活性な 3 族金属酸化物、の添加により、167%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、27%低減し、プロパンへの選択性は、21%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

30

【0095】

実施例 16

本実施例 16 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 5 において生成された Ce_2O_3 、10mg を含有する分子篩触媒組成物 40mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 Ce_2O_3 、活性なランタニド金属酸化物、の添加により、630%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、50%低減し、プロパンへの選択性は、34%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

40

【0096】

実施例 17

本実施例 17 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 6 において生成された Pr_2O_3 、10mg を含有する分子篩触媒組成物 40mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 Pr_2O_3 、活性なランタニド金属酸化物、の添加により、640%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、51%低減し、プロパンへの選択性は、38%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

50

【 0 0 9 7 】

実施例 1 8

本実施例 1 8 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 7 において生成された Nd_2O_3 、10 mg を含有する分子篩触媒組成物 40 mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、 Nd_2O_3 、活性なランタニド金属酸化物、の添加により、340%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、49%低減し、プロパンへの選択性は、34%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

【 0 0 9 8 】

実施例 1 9

本実施例 1 9 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 8 において生成された混合された金属酸化物 10 mg を含有する分子篩触媒組成物 40 mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、5%の $\text{LaO}_x / \text{Ce}_2\text{O}_3$ 、3 族酸化物により改質された活性なランタニド金属酸化物、の添加により、450%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、47%低減し、プロパンへの選択性は、37%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 0

本実施例 2 0 では、実施例 A で生成された分子篩触媒組成物を、実施例 9 において生成された混合された金属酸化物 10 mg を含有する分子篩触媒組成物 40 mg を用いて実施例 B の方法で試験した。成分をよく混合し、次に、砂で希釈し、反応器床を生成した。この実験の結果を表 2 及び表 3 に示し、それらの表は、5%の $\text{CeO}_x / \text{La}_2\text{O}_3$ 、ランタニド系酸化物により改質された活性な 3 族金属酸化物、の添加により、260%、寿命が増大したことを示している。エタンへの選択性は、56%低減し、プロパンへの選択性は、45%低減し、水素移動反応において有意な低減を示している。

【 表 2 】

実施例	反応器床組成	寿命延長 指数 (L E I)	主要 オレフィン (%)	$\text{C}_2^=/\text{C}_3^=$	C_3 純度 (%)
比較例 11	100%MSA	1.0	72.99	0.90	94.1
実施例 12	80%MSA/20% La_2O_3	2.5	73.84	0.81	96.1
13	80%MSA/20% La_2O_3	4.4	73.78	0.74	96.9
14	80%MSA/20% Y_2O_3	11.9	73.68	0.76	96.0
15	80%MSA/20% Sc_2O_3	2.7	73.74	0.81	95.5
16	80%MSA/20% Ce_2O_3	7.3	70.51	0.69	96.3
17	80%MSA/20% Pr_2O_3	7.4	72.37	0.72	96.6
18	80%MSA/20% Nd_2O_3	4.4	72.57	0.71	96.3
19	80%MSA/20% $\text{LaO}_x/\text{Ce}_2\text{O}_3$	5.5	70.64	0.73	96.4
20	80%MSA/20% $\text{CeO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$	3.6	70.52	0.71	96.9

【表 3】

実施例	反応器床組成	CH ₄	C ₂ =	C ₂ ^o	C ₃ =	C ₃ ^o	C ₄ ' s	C ₅ +
比較例 11	100%MSA	2.04	34.50	0.78	38.49	2.43	14.01	3.82
実施例 12	80%MSA/20%La ₂ O ₃	1.61	33.05	0.50	40.79	1.65	14.96	4.51
13	80%MSA/20%La ₂ O ₃	1.38	31.43	0.35	42.35	1.37	15.03	5.51
14	80%MSA/20%Y ₂ O ₃	1.39	31.85	0.43	41.83	1.74	14.43	5.61
15	80%MSA/20%Sc ₂ O ₃	1.67	33.08	0.57	40.66	1.93	14.49	4.45
16	80%MSA/20%Ce ₂ O ₃	2.05	28.89	0.39	41.62	1.61	15.29	6.83
17	80%MSA/20%Pr ₂ O ₃	1.59	30.18	0.38	42.19	1.51	15.22	6.06
18	80%MSA/20%Nd ₂ O ₃	1.64	30.2	0.40	42.37	1.61	15.13	5.68
19	80%MSA/20% LaO _x /Ce ₂ O ₃	2.62	29.85	0.41	40.80	1.52	14.07	7.14
20	80%MSA/20% CeO _x /La ₂ O ₃	2.13	29.16	0.34	41.36	1.34	14.86	7.92

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/04169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	B01J35/00	B01J23/10 B01J29/85 B01J37/00 C10G3/00 C07C1/20
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) IPC 7 B01J C10G C07C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 29370 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 9 July 1998 (1998-07-09) page 7, line 5 - line 8; claims 1-13; examples I-IV	5-10
X	WO 01 64340 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC) 7 September 2001 (2001-09-07) claim 8	5-7,9,10
X	EP 0 967 011 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 29 December 1999 (1999-12-29) example 5	5-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *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 *I* 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 *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 *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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 August 2003		04/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/04169

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-4, 6-10 (in part), 11-18
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 03 04169

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-4, 6-10 (in part), 11-18

Present claims 1-4, 6-10(in part), 11-18 relate to catalysts defined (inter alia) by reference to the carbon dioxide uptake at 100°C. The use of this parameter in the present context is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. It is impossible to compare the parameters the applicant has chosen to employ with what is set out in the prior art.

In addition, the parameter appears to be a desirable behaviour which is to be achieved, without giving an indication which physical properties of the metal oxide give rise to this desirable behaviour. Also for this reason the mentioned claims are unclear (Article 6 PCT).

The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible. Consequently, the search has been restricted to independent claim 5, as well as the dependent claims 6-10 insofar they depend on claim 5.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/04169

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9829370	A	09-07-1998	AU 5725898 A	31-07-1998
			EP 0960089 A1	01-12-1999
			NO 993162 A	25-06-1999
			TW 412510 B	21-11-2000
			WO 9829370 A1	09-07-1998
			ZA 9711646 A	07-12-1998
WO 0164340	A	07-09-2001	AU 3698401 A	12-09-2001
			WO 0164340 A1	07-09-2001
EP 0967011	A	29-12-1999	JP 2000005604 A	11-01-2000
			EP 0967011 A2	29-12-1999
			US 6180828 B1	30-01-2001

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 2/84	C 0 7 C 2/84	
C 0 7 C 11/04	C 0 7 C 11/04	
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

(31)優先権主張番号 10/215,511

(32)優先日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(33)優先権主張国 米国(US)

(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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,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,BR,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,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(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 ルバン、ドロン

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 0 1、アナンデイル、ウエストチェスター・テラス
8 8

(72)発明者 パーチュリ、ジェームス・シー

アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 1 9 4 7 3、シュウェンクスビル、バートレット・ドライブ
8 9

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA09 AA12 BA01C BA16C BA37 BB04A BB04B BB06A
BB06B BC38A BC39A BC39B BC40A BC40B BC41A BC42A BC42B BC43A
BC43B BC44A BC45A BC46A CB21 CB22 DA05 EC02X EC02Y EC03X
EC03Y EC04X EC05X EC27 ED10 FA01 FB04 FB08 FB30 FC05
ZA39A ZA41A ZA41B
4H006 AA02 AC29 BA08 BA30 BA55 BA81 BA82
4H039 CA21 CL00