(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4937254号
(P4937254)

(45)発行日　平成24年5月23日(2012.5.23)　(24)登録日　平成24年3月2日(2012.3.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 37/08	(2006.01)	C01B	37/08	
C01B 37/04	(2006.01)	C01B	37/04	
B01J 29/85	(2006.01)	B01J	29/85	Z
C07C 1/24	(2006.01)	C07C	1/24	
C07C 11/02	(2006.01)	C07C	11/02	

請求項の数 8　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-519363 (P2008-519363)
(86)(22)出願日　平成18年6月19日 (2006.6.19)
(65)公表番号　特表2008-544941 (P2008-544941A)
(43)公表日　平成20年12月11日 (2008.12.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2006/023734
(87)国際公開番号　WO2007/005250
(87)国際公開日　平成19年1月11日 (2007.1.11)
審査請求日　平成20年2月19日 (2008.2.19)
(31)優先権主張番号　11/171,801
(32)優先日　平成17年6月30日 (2005.6.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　598055242
ユーオーピー　エルエルシー
アメリカ合衆国　６００１７　イリノイズ，デス　プレインズ，イースト　アルゴンクイン　ロード　２５，ピー．オー．ボックス　５０１７
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】分子篩の性能向上

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
メタロ－アルミノホスフェート分子篩を調製する方法であって、
ａ）乾燥酸化物を基準にして５から２０ｗｔ％のSiO_2を含む量の種結晶、アルミニウム源、リン源、少なくとも１種の有機鋳型、およびシリカ源を含む反応混合物を最初に準備すること；
ｂ）前記反応混合物からのメタロ－アルミノホスフェート分子篩の結晶生成を誘発させること；および
ｃ）前記の結晶化したメタロ－アルミノホスフェート分子篩を分離すること；
を含み、
前記結晶化したメタロ－アルミノホスフェート分子篩が１から５ｗｔ％の間のシリカを含む、方法。
【請求項２】
前記メタロ－アルミノホスフェート分子篩が、ＣＨＡ骨格構造型、ＡＥＩ骨格構造型、ＣＨＡおよびＡＥＩ骨格構造型の相互成長、またはこれらの骨格構造型の少なくとも２つの混合物を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記種結晶が８から１５ｗｔ％の金属酸化物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
ａ）請求項１に従って調製された分子篩の存在下で反応器系統に原料を導入すること；

ｂ）前記反応器系統から流出物の流れを取り出すこと；および
ｃ）前記流出物の流れを回収系統に通し、少なくとも１種または複数の転化生成物を回収すること；
を含む、炭化水素の転化方法。
【請求項５】
前記原料が１種または複数の含酸素化合物を含む、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩を含む触媒であって、前記結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩の第１部分が５から２０ｗｔ％のシリカを含み、前記結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩の第２部分が１から５ｗｔ％のシリカを含む触媒。
【請求項７】
前記結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩の第１部分が８から１５ｗｔ％のシリカを含み、前記結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩の第２部分が２から４ｗｔ％のシリカを含む、請求項６に記載の触媒。
【請求項８】
前記結晶性メタロ－アルミノホスフェート分子篩がＳＡＰＯ－３４の結晶構造を有する、請求項６または７に記載の触媒。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、改善された触媒の製造方法、触媒、および含酸素物（含酸素化合物；ｏｘｙｇｅｎａｔｅｓ）を軽質オレフィンに転化させるためのこの触媒の使用に関する。より詳細には、本発明の方法は、好ましい触媒を含む触媒系を用いるために、メタノールを軽質オレフィン（ｌｉｇｈｔ　ｏｌｅｆｉｎｓ）に転化させるのに、非常に有効である。
【背景技術】
【０００２】
オレフィンは、従来、接触分解法（ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ｃｒａｃｋｉｎｇ　ｐｒｏｃｅｓｓ）または水蒸気分解法（ｓｔｅａｍ　ｃｒａｃｋｉｎｇ　ｐｒｏｃｅｓｓ）によって石油原料から製造される。これらの分解法、特に水蒸気分解は、様々な炭化水素原料からエチレンおよび／またはプロピレンのような（複数の）軽質オレフィンを生成する。含酸素化合物、特にアルコール（例えばメタノール）が（複数の）軽質オレフィンに転化できることがかなり前から知られている。好ましいメタノール転化法は、一般に、メタノール－オレフィン法（ｍｅｔｈａｎｏｌ－ｔｏ－ｏｌｅｆｉｎ（ｓ）　ｐｒｏｃｅｓｓ；ＭＴＯ）と呼ばれ、メタノールが分子篩の存在下にエチレンおよびプロピレンに転化される。
【０００３】
原油の限られた供給および増大するコストは、炭化水素製品を製造する別の方法の探求を促した。軽質オレフィン製造のための代替原料の重要な種類は、含酸素化合物、例えばアルコール（特にメタノールおよびエタノール）、エーテル（例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、およびジエチルエーテル）、炭酸ジメチル、ならびにギ酸メチルである。これらの含酸素化合物は、発酵により、あるいは、天然ガス、石油液（ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ　ｌｉｑｕｉｄｓ）、炭素質物質（石炭が含まれる）、再生プラスチック、都市ゴミ、または他の有機物質に由来する合成ガスから製造され得る。オレフィンを製造するのに特に有用である１つの方法は、メタノールの炭化水素への転化、特に軽質オレフィンへの転化である。ＭＴＯ法における工業的な関心は、合成ガス（合成ガスは、次いで、メタノールを製造するために処理される）を製造するために処理される石炭または天然ガスのような容易に入手できる原材料からメタノールを得ることができるという事実に基づいている。
【０００４】
含酸素化合物は接触法（ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ｐｒｏｃｅｓｓ）によりオレフィン製品

に転化される。含酸素化合物を含む原料の転化は、通常、分子篩触媒の存在下に実施される。ＺＳＭ型分子篩および他の分子篩が含酸素化合物からのオレフィンの製造に使用され得るが、この接触法において、シリコアルミノホスフェート（ＳＡＰＯ）分子篩は特に有用であることが見出された。

【０００５】

シリコアルミノホスフェート分子篩は、ケイ素源（例えば、シリカゾル）、アルミニウム源（例えば、水酸化アルミニウム）およびリン源（例えば、オルトリン酸）から製造される。加えて、水酸化テトラメチルアンモニウム、イソプロピルアミンまたはジ－ｎ－プロピルアミンのような有機鋳型（ａｎ　ｏｒｇａｎｉｃ　ｔｅｍｐｌａｔｅ）が用いられる。ＳＡＰＯ－３４は、ゼオライト鉱物の菱沸石（ｃｈａｂａｚｉｔｅ；ＣＨＡ）の構造型を有する分子篩の部類に属する。ＣＨＡ骨格構造型（ＣＨＡ　ｆｒａｍｅｗｏｒｋ　ｔｙｐｅ）は、菱面体晶の３回軸に垂直に見た時、ＡＢＣ積層配置にある２重の６員環構造（ｄｏｕｂｌｅ　ｓｉｘ－ｒｉｎｇ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）を有する。

【０００６】

ＳＡＰＯ－３４の調製および特性評価は、米国特許第４４４０８７１号および米国特許第５２４８６４７号（これらのいずれも参照を通じて本明細書に全体として組み込まれる）を含めて、いくつかの特許に報告されている。

【０００７】

ＭＴＯ転化法の最も重要な実施形態の１つは、軽質オレフィン、すなわち、２から４個（両端の数を含む）の炭素原子を含むオレフィンの製造を対象とする。したがって、これらの製品の生成を最大化し、出発物質のメタノールの転化度が高く、また課せられるプロセス条件下ですぐには失活しない触媒を用いることが重要である。メタノールのオレフィンへの転化において、ＳＡＰＯ－３４は、エチレンおよびプロピレンへの比較的高い生成物選択性と、４個以上の炭素を有するパラフィンおよびオレフィン（C_4＋オレフィン）への低い生成物選択性とを示す。

【０００８】

シリコアルミノホスフェート分子篩の１つの望ましいグループは、低シリコン含量を有するものである。低シリコン含量を有するＣＨＡ骨格構造型のシリコアルミノホスフェートは、ＭＴＯ法に使用するのに特に望ましい。低シリコン含量は、プロパンの生成を抑え、触媒の失活を減らす効果を有する。しかし、アルミナの比に対するシリカの比が小さい、純粋相のＣＨＡシリコアルミノホスフェート分子篩を製造することは難しいことが立証されていた。

【０００９】

当技術分野において、$AlPO_4$またはＳＡＰＯ分子篩の合成を改善するための様々な試みがなされてきた。１つの手法は合成混合物にフッ化物イオン源を添加することであった。しかし、この手法は、フッ化物の多くが、それらの毒性、腐食性および揮発性のために、コスト、安全性または環境上の問題を生じるという不都合を有する。これらの使用を避ける方法があれば、非常に望ましいであろう。米国特許第６６２０９８３号Ｂ１は別のフッ素含有化合物の使用を記載する。これらの化合物は、アルミノホスフェートまたはシリコアルミノホスフェート合成におけるフッ化物イオン源として、２つ以上のフッ素置換基を有する。製造される分子篩は、所望の菱沸石結晶構造を有すると記載されているが、メタノール－オレフィン法に用いられた場合に、所望の収率より低い収率の軽質オレフィンを生成する。したがって、これらの他のフッ素含有化合物は、求められている解決法ではない。含酸素化合物のオレフィンへの転化における、一層効果的な触媒を得ることがまた望ましいであろう。

【００１０】

したがって、ＣＨＡ骨格構造型を有する分子篩を合成するための特別な新しい方法を見出すことが望ましい。特に求められているのは、フッ化水素または他のフッ化物の使用を必要としない、低シリカＳＡＰＯ分子篩の調製方法を見出すことである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明は、従来技術の合成方法における固有の問題の多くを克服する、メタロアルミノホスフェート分子篩の合成方法を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
より詳細には、メタロアルミノホスフェート分子篩を調製するための前記方法は、乾燥酸化物を基準にして５から２０ｗｔ％の金属酸化物を含む種結晶を最初に準備すること；次に、前記種結晶、アルミニウム源、リン源、少なくとも１種の有機鋳型、および金属源を含む反応混合物を生成させること；および、次に、反応混合物からメタロアルミノホスフェート分子篩の結晶化を誘発させること；を含む。金属源は、種結晶に存在するよりも低濃度の金属酸化物を反応混合物に供給する。これらの反応混合物には１～５ｗｔ％の金属酸化物が存在する。本発明の好ましい実施形態において、金属はケイ素であり、金属酸化物はSiO_2である。
【００１３】
本発明はまた、メタノールを軽質オレフィンに転化させるための、バインダーを含む触媒系として、これらのシリコアルミノホスフェート分子篩を用いることも含む。
【００１４】
本発明はさらに、新規な結晶性シリコアルミノホスフェート分子篩を含み、この分子篩では、分子篩の第１部分が、分子篩のより大きな第２部分が含むよりも高濃度のシリカを含む。分子篩の第１部分は５～２０ｗｔ％のシリカを含み、分子篩の残りの部分を構成するより大きな第２部分は１～５ｗｔ％のシリカを含む。好ましい分子篩は、ＣＨＡ骨格構造型、ＡＥＩ骨格構造型、ＣＨＡおよびＡＥＩ骨格構造型の相互成長（ｉｎｔｅｒｇｒｏｗｔｈ）、またはこれらの骨格構造型の少なくとも２つの混合物を有する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１５】
本発明の方法は、ＥＬＡＰＯ型分子篩であるシリコアルミノホスフェート分子篩の調製および使用に関する。他の型のアルミノホスフェートも同じように調製され得る。ＥＬＡＰＯｓは、AlO_4、PO_4およびELO_4四面体ユニットの３次元微小孔性の骨格構造を有する分子篩である。一般に、ＥＬＡＰＯは次の実験式を有する：

$$(EL_xAl_yP_z)O_2$$

式中、ＥＬは、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロムおよびこれらの混合からなる群から選択される金属であり、「ｘ」はＥＬのモル分率であり、少なくとも０．００５の値を有し、「ｙ」はＡｌのモル分率であり、少なくとも０．０１の値を有し、「ｚ」はＰのモル分率であり、少なくとも０．０１の値を有し、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１である。ＥＬが金属の混合物である場合、「ｘ」は存在する金属混合物の全量を表す。好ましい金属（ＥＬ）はケイ素、マグネシウムおよびコバルトであり、ケイ素が特に好ましい。本発明の分子篩は、金属含量が、最終の分子篩生成物に存在する金属含量よりも大きい種物質を用いて製造される。種物質は５から２０ｗｔ％の金属、好ましくは８から１５ｗｔ％の金属、最も好ましくは１０から１５ｗｔ％の金属を含む。より低レベルの金属含量が、分子篩生成物を調製するために用いられる他の成分において見出される。これらの他の成分は、１から５ｗｔ％の金属、好ましくは２から４ｗｔ％の金属を含む。
【００１６】
様々なＥＬＡＰＯの調製が、当技術分野においてよく知られている。一般に、ＥＬＡＰＯ分子篩は、ＥＬ、アルミニウム、リンの反応原料および鋳型剤を含む反応混合物から、水熱結晶化によって合成される。ＥＬの反応原料は、塩化物塩および硝酸塩のような金属塩である。ＥＬがケイ素である場合、ケイ素源には、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、沈降シリカまたはアルコキシドの形のシリカが含まれる。アルミニウムおよびリンの反応原料は擬ベーマイトアルミナおよびリン酸である。用いられる鋳型剤には、アミンお

よび第４級アンモニウム化合物が含まれる。しばしば用いられる鋳型剤は、水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＯＨ）である。分子篩が焼成されると、得られるＡｌＰＯまたはＳＡＰＯは、ＣＨＡ骨格構造型に典型的なｘ線回折（ＸＲＤ）パターンを有し、それらは骨格構造型の観点では高純度である。所望の分子篩より高いケイ素濃度を有する種結晶は、ＣＨＡ骨格構造型結晶を生成させるために用いられる。反応混合物の残りの部分より高いケイ素濃度の種結晶を使用しないと、相互成長の含量がより大きくなる。

【００１７】

反応混合物（アルミナ源、リン源、１種または複数の鋳型剤、種結晶、および１種または複数の金属含有化合物からなる）は、密封圧力容器（任意選択で、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材料により内側を覆われている）に入れられ、好ましくは、発生圧力下に、５０から２５０℃の間、好ましくは１００から２００℃の間の温度で、結晶を生成するのに十分な時間加熱される。通常、この時間は１から１２０時間、好ましくは２４から４８時間まで変わる。所望の生成物は、遠心、濾過またはデカンテーションのような任意の都合のよい分離方法によって回収される。

【００１８】

本発明の分子篩は、分子篩触媒組成物または配合された分子篩触媒組成物を生成させるために、１種または複数の配合剤と一緒にされ得る。配合剤は、結合剤（ｂｉｎｄｉｎｇ ａｇｅｎｔ）、母剤（基剤；マトリックス）物質または充てん剤物質、触媒活性物質およびこれらの混合からなる群から選択される１種または複数の物質である。この配合された分子篩触媒組成物は、噴霧乾燥、ペレット化、または押出のようなよく知られた技法によって、有用な形状及び大きさの粒子に成形される。母剤物質は、全体としての触媒コストを下げ、例えば再生の間に触媒組成物から熱を遮断する助けとなる熱溜として機能し、触媒組成物を高密度化し、破砕強度および耐磨耗性のような触媒強度を増し、特定のプロセスにおける転化率を制御するのに、通常効果的である。

【００１９】

スラリーを生成させるために、任意選択でバインダーと共に、液体中で分子篩とマトリックス物質とを一緒にし、混合すること、好ましくは激しく混合することが、分子篩を含む実質的に均一な混合物を生成させるのに必要とされる。適切な液体の例には、水、アルコール、ケトン、アルデヒド、エステルおよびこれらの組合せが含まれる。最も好ましい液体は水である。スラリーは、所望のスラリー質感（ｓｌｕｒｒｙ ｔｅｘｔｕｒｅ）、サブ粒子径（ｓｕｂ－ｐａｔｉｃｌｅ ｓｉｚｅ）、および／またはサブ粒子径分布を生じるのに十分な時間、コロイドミルで処理されてもよい。

【００２０】

分子篩およびマトリックス物質、ならびに任意選択のバインダーは、同じ液体中にあっても、異なる液体中にあってもよく、任意の順序で、一緒に、同時に、逐次的に、またはこれらの組合せで一緒にされてよい。好ましい実施形態において、同じ液体、好ましくは水が用いられる。分子篩、基剤物質、および任意選択のバインダーは、実質的に乾燥したかまたは乾燥させた状態にある固体として、あるいはスラリーとして、一緒にまたは別々に、１つの液体中で一緒にされる。複数の固体が、乾燥させたかまたは実質的に乾燥した固体として一緒に加えられる場合、限られた量および／または制御された量の液体を加えることが好ましい。

【００２１】

一実施形態において、分子篩、バインダーおよびマトリックス物質のスラリーは、一層小さい粒子の均一なスラリーとするために、混合またはミル加工され、次いで、このスラリーは分子篩触媒組成物を製造するための成形装置に供給される。噴霧乾燥機が成形装置としてしばしば用いられる。通常、成形装置は、スラリーから、また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保たれる。このようにして成形される時に得られる触媒組成物はマイクロスフィアの形態を取る。

【００２２】

一般に、粉末の粒径は、ある程度、スラリーの固形分含量によって制御される。しかし

、触媒組成物の粒径およびその球状特性はまた、スラリー原料の性質および微粒化（噴霧化；アトマイゼーション）の条件を変えることによっても制御される。また、噴霧乾燥機は広い粒径分布を生じるが、分級機（ｃｌａｓｓｉｆｉｅｒ）が通常使用されて細粒を分離し、次いで、細粒は細かい粉末にミル加工され、噴霧乾燥機への原料混合物にリサイクルできる。

【００２３】

分子篩触媒組成物が実質的に乾燥したかまたは乾燥させた状態で成形された後、焼成のような高温での熱処理が、成形された触媒組成物をさらに硬くし、かつ／または活性化させるために、通常実施される。通常の焼成環境は、少量の水蒸気を通常含む空気である。典型的な焼成温度は、４００から１０００℃、好ましくは５００から８００℃、最も好ましくは５５０から７００℃の範囲にある。焼成環境は、気体、例えば、空気、窒素、ヘリウム、燃焼排ガス（酸素の少ない燃焼生成物）、またはこれらの任意の組合せである。

【００２４】

配合された分子篩触媒組成物の焼成は、回転式焼成炉、流動床焼成炉、バッチオーブンなどを含めて、任意の数のよく知られた装置において実施される。焼成時間は通常、分子篩触媒組成物の硬化の所望の度合いおよび温度に依存する。

【００２５】

一実施形態において、分子篩触媒組成物は、窒素中で、６００から７００℃の温度で加熱される。加熱は、典型的には、３０分から１５時間、好ましくは１時間から１０時間、より好ましくは１時間から５時間、最も好ましくは２時間から４時間、実施される。

【００２６】

本発明の分子篩に加えて、本発明の触媒組成物は、１種または数種の他の触媒活性物質を含み得る。

【００２７】

本発明の分子篩触媒および組成物は、以下を含めて、様々なプロセスにおいて有用である：分解（ｃｒａｃｋｉｎｇ）、水素化分解（ｈｙｄｒｏｃｒａｃｋｉｎｇ）、異性化、重合、改質、水素化、脱水素化、脱蝋、水素化脱蝋、吸着、アルキル化、アルキル交換、脱アルキル、水素化開環（ｈｙｄｒｏｄｅｃｙｃｌｉｚａｔｉｏｎ）、不均化、オリゴマー化、脱水素環化およびこれらの組合せ、などである。

【００２８】

本発明に従って調製された触媒は、１種または複数の含酸素化合物を含む原料の、１種または複数のオレフィンへの転化のために行われるプロセスにおいて特に有用である。好ましくは、原料中の含酸素化合物は、１種または複数のアルコール、好ましくは脂肪族アルコールを含み、この（複数の）アルコールの脂肪族部分は１から２０個の炭素原子、好ましくは１から１０個の炭素原子、最も好ましくは１から４個の炭素原子を有する。本発明の方法における原料として有用なアルコールには、直鎖または分岐鎖の低級脂肪族アルコールおよびこれらの不飽和相当物が含まれる。

【００２９】

含酸素化合物（ｏｘｙｇｅｎａｔｅｓ）の非限定的例には、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、およびこれらの混合物が含まれる。最も好ましい実施形態において、原料は、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはこれらの組合せから選択され、より好ましくは、メタノールおよびジメチルエーテルであり、最も好ましくはメタノールである。

【００３０】

原料（好ましくは１種または複数の含酸素化合物を含む）は、分子篩触媒組成物の存在下に、２から６個の炭素原子、好ましくは２から４個の炭素原子を有する１種または複数のオレフィンに転化される。最も好ましくは、このオレフィン（１種または複数）は、単独でまたは組合せであり、含酸素化合物、好ましくはアルコール、最も好ましくはメタノ

ールを含む原料から、好ましいオレフィン（１種または複数）であるエチレンおよび／またはプロピレンに転化される。

【００３１】

メタノールをオレフィンに転化させる方法は、一般に、「ＭＴＯ」と呼ばれる。ＭＴＯ法では、酸素含有原料（この原料の主成分としてメタノールを含む）は、分子篩触媒組成物の存在下に、１種または複数のオレフィン、主としてエチレンおよび／またはプロピレン（しばしば軽質オレフィンと呼ばれる）に転化される。生成する炭化水素の全重量に基づく、生成する（複数の）軽質オレフィンの量は、少なくとも５０ｗｔ％、好ましくは６０ｗｔ％を超え、より好ましくは７０ｗｔ％を超える。より高い収率は、当技術分野において知られているように、プロセスの運転における改善によって得ることができる。

【００３２】

原料は、分子篩触媒組成物に向かう反応性原料の濃度を下げるために通常は使用される少なくとも１種または複数の稀釈剤を含んでいてもよい。稀釈剤の例には、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（特にアルカン、例えば、メタン、エタン、およびプロパン）、本質的に非反応性の芳香族化合物、ならびにこれらの混合物が含まれる。好ましい稀釈剤は水および窒素であり、水が特に好ましい。水は液体または蒸気の形態、あるいはこれらの組合せのいずれかで使用できる。稀釈剤は、反応器に入る原料に直接加えられるか、あるいは反応器に直接加えられるか、あるいは分子篩触媒組成物と共に加えられるかのいずれかである。原料中の稀釈剤の量は、原料および稀釈剤の全モル数に基づき、一般に、５から５０ｍｏｌ％、好ましくは５から２５ｍｏｌ％の範囲にある。

【００３３】

反応プロセスは、様々な触媒反応器、例えば、濃厚床（ｄｅｎｓｅ　ｂｅｄ）もしくは固定床反応ゾーンおよび／または互いに連結された高速流動床反応ゾーンを有するハイブリッド反応器、循環流動床反応器、ライザー（ｒｉｓｅｒ）反応器などにおいて実施できる。

【００３４】

好ましい実施形態において、流動床プロセスまたは高速流動床プロセスは、反応器系統、再生系統および生成物回収系統を含む。

【００３５】

流動床反応器系統は、１つまたは複数のライザー反応器内の第１反応ゾーンと、少なくとも１つの開放容器（ｄｉｓｅｎｇａｇｉｎｇ　ｖｅｓｓｅｌ、好ましくは１つまたは複数のサイクロンを備える）内の第２反応ゾーンとを有する。（複数の）ライザー反応器および開放容器は、単一の反応容器内に収納される。新しい原料は、１つまたは複数のライザー反応器に供給され、反応器内には、分子篩触媒組成物またはそれのコークス化したもの（ｃｏｋｅｄ　ｖｅｒｓｉｏｎ）が導入されている。一実施形態において、分子篩触媒組成物またはそれのコークス化したものは、液体または気体、あるいはこれらの混合物に、（複数の）ライザー反応器に導入される前に、接触させられ、好ましくは、この液体は水またはメタノールであり、この気体は窒素のような不活性ガスである。再生が必要である場合、シリコアルミノホスフェート分子篩触媒は、移動床として再生ゾーンに連続的に導入でき、再生ゾーンで触媒は、例えば、酸素含有雰囲気内での酸化により炭素質物質を除去することによるなどして再生できる。本発明の好ましい実施において、触媒は、反応の間に蓄積した炭素質堆積物を燃焼除去することによる再生ステップを経るであろう。

【００３６】

本発明の触媒組成物を用いてメタノールをオレフィンに転化させるのに、このプロセスは蒸気相において好ましくは実施され、原料は、軽質オレフィンを生成するような効果的なプロセス条件（すなわち、軽質オレフィンを生成するように相互に関連させた、効果的な温度、圧力、ＷＨＳＶ（重量空間速度）、および任意選択で、効果的な量の稀釈剤）で、シリコアルミノホスフェート分子篩と反応ゾーンにおいて蒸気相として接触する。別法として、このプロセスは液相において実施されてもよい。プロセスが液相において実施さ

れる場合、プロセスは液体反応媒体中で生成する生成物の分離を必然的に伴い、このプロセスは、蒸気相プロセスにより生成されるものに比べて、軽質オレフィン生成物の相対比の点で、原料から生成物への転化率および選択性が異なり得る。

【００３７】

前記プロセスにおいて用いられ得る温度は、選択されたシリコアルミノホスフェート触媒に少なくとも部分的に依存して、広い範囲にわたって変わり得る。一般に、プロセスは、２００と７００℃の間、好ましくは２５０と６００℃の間、最も好ましくは３００と５００℃の間の効果的な温度で実施され得る。上述の範囲外の温度は本発明の範囲から除外されない。温度範囲の下限で（したがって、一般により遅い反応速度で）、所望の軽質オレフィン生成物の生成は著しく遅くなり得る。温度範囲の上限およびそれ以上で、プロセスは最高限度の量の軽質オレフィン生成物を生成しないということがあり得る。これらの要因にもかかわらず、２００と７００℃の間の範囲外の温度で、反応は依然として起こり、原料は、少なくとも一部は、所望の軽質オレフィン生成物へと転化され得る。

【００３８】

前記プロセスは、発生圧力（ａｕｔｏｇｅｎｏｕｓ　ｐｒｅｓｓｕｒｅｓ）を含めて、広い圧力範囲にわたって効果的に実施される。０．００１気圧と１０００気圧の間の圧力で、全ての圧力で軽質オレフィン生成物は必ずしも生成しないであろう。好ましい圧力は、０．０１気圧と１００気圧の間である。前記プロセスについて本明細書において参照される圧力は、不活性稀釈剤（存在する場合）を除いており、圧力がメタノールに関連づけられるように、原料の分圧を表す。上述の範囲外の圧力は本発明の範囲から除外されないが、範囲外であれば、本発明の望ましく確かな実施形態ではない。圧力範囲の下限および上限で、軽質オレフィン生成物は生成され得るが、そのプロセスは最適ではないであろう。

【００３９】

前記プロセスは所望の軽質オレフィンを生成するのに十分な時間行われる。一般に、所望の生成物を生成させるために用いられる滞留時間は、数秒から数時間まで変わり得る。滞留時間は、かなりの程度、反応温度、選択されるシリコアルミノホスフェート分子篩、重量空間速度（ＷＨＳＶ）、選択される相（液体または蒸気）、および恐らく、選択される反応器の設計特性により決められるであろうということが、当業者によって容易に理解されるであろう。

【００４０】

前記プロセスは、原料の広い範囲のＷＨＳＶにわたって効果的に実施され、一般に、０．０１と１００ｈｒ$^{-1}$の間、好ましくは０．１と４０ｈｒ$^{-1}$の間である。１００ｈｒ$^{-1}$を超える値を用いてもよく、本発明の方法により含まれると想定されているが、このような値は好ましくない。

【００４１】

本発明の方法は、最も好ましくは、３００と５００℃の間の温度、０．１気圧と１００気圧の間の圧力を含むプロセス条件下に、原料の各成分について０．１と４０の間の値（ｈｒ$^{-1}$で表したもの）を有するＷＨＳＶを用いて実施される。温度、圧力、およびＷＨＳＶはそれぞれ、効果的なプロセス条件（すなわち、効果的な温度、圧力、およびＷＨＳＶ）が、軽質オレフィン生成物が生成されるように選択されたシリコアルミノホスフェート分子篩および選択された原料と、連係させて（すなわち、関連づけられて）用いられるように選択される。

【００４２】

蒸気の原料と別にまたは一緒に反応器系統に供給される新しい原料の量は、それに含まれる何らかの稀釈剤を含めての原料の全重量に基づき、０．１から８５ｗｔ％、好ましくは１から７５ｗｔ％、より好ましくは５から６５ｗｔ％の範囲にある。液体および蒸気の原料は、好ましくは、同じ組成であるか、あるいは、比率の変動する、同じまたは異なる稀釈剤を含む同じまたは異なる原料を含む。

【００４３】

本発明の分子篩は、ほぼ直方体の結晶形態、またはほぼ直方体の結晶形態の相互成長（ｉｎｔｅｒｇｒｏｗｔｈ）、またはこれらの混合形態を有する。これは全ての寸法が同じである立方体を含むが、アスペクト比が５以下、好ましくは２以下であるものもまた含む。平均最小結晶寸法が少なくとも５０ナノメートル、好ましくは少なくとも１００ナノメートルであることもまた必須である。

【００４４】

実施例において説明されるように、結晶形態および平均最小結晶寸法は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いてＥＬＡＰＯ分子篩を調べ、最小寸法の平均値を得るために結晶を測定することによって求められる。

【００４５】

特定の一理論に拘束されようとは思わないが、エチレンおよびプロピレンの脱離のための拡散経路が２種の分子の違いを考慮した十分なだけの長さであるように、最小の厚さが必要とされると思われる。前記方法を用いて合成されたＥＬＡＰＯｓ、より特定するとシリコアルミノホスフェートは、通常、その細孔に、いくらかの有機鋳型剤を含んでいるであろう。ＥＬＡＰＯｓが活性触媒であるように、細孔中の鋳型剤は、ＥＬＡＰＯ粉末を酸素含有雰囲気内で、２００から７００℃の温度で、鋳型が除去されるまで、通常数時間加熱することによって、除去されねばならない。

【００４６】

本発明の好ましい実施形態は、金属（ＥＬ）含量がモル分率で０．００５から０．０５まで変わるものである。特に好ましい実施形態は、ＥＬがケイ素であるもの（通常、ＳＡＰＯと呼ばれる）である。本発明において使用され得るＳＡＰＯｓは、米国特許第４４４０８７１号に記載されているもののいずれかである。この‘８７１特許に記載されている具体的な結晶構造の中で、ＳＡＰＯ－３４、すなわち、構造型３４が好ましい。ＳＡＰＯ－３４は菱沸石（ＣＨＡ）骨格構造を有するシリカ－アルミノホスフェート物質である。この構造は菱面体晶であり、結晶構造における＜１００＞方向に沿うシートの積層として記載できる。これらのシートは傾いた２重６員環（ｄｏｕｂｌｅ　ｓｉｘ－ｒｉｎｇｓ）を含む。連なった複数のシートにおいて、全ての２重６員環は同じ方向に傾いており、菱面体晶の＜１００＞方向に沿って次々とＡＡＡＡの積層を生じる。傾きの方向が２番目の面毎に逆になると、次々とＡＢＡＢＡＢの積層を作り出し、ＡＬＰＯ－１８構造（ＡＥＩ）を生じる。これらの構造型のどちらも同じシート構造からなり、ＡＡＡＡ（ＣＨＡ）またはＡＢＡＢ（ＡＥＩ）のいずれかの異なる連鎖で積層される。この類似性は、これらの末端部分の間の、連続する積層中間体の混合物を表す積層欠陥（ｆａｕｌｔｉｎｇ）が根拠となる。多くのＳＡＰＯ－３４物質は、ｘ線回折ピークの広がりおよび電子線回折パターンにおける反射のストリーク（ｓｔｒｅａｋｉｎｇ）によって明白に示されるように、少なくともある程度の積層欠陥を示す。

【００４７】

組成、特にＳｉ／（Ａｌ＋Ｐ）を、広い範囲にわたって変えることによって、積層欠陥の度合いは影響され得るし、合成の他の全ての要因が同じであれば、Ｓｉ／（Ａｌ＋Ｐ）の大きい物質がより少ない積層欠陥を示すという傾向がある。この傾向は様々な配合について見出されている。しかし、積層欠陥の度合いは、かなりの数の要因にかなり敏感であり、この傾向に対する例外が、Ｓｉ／（Ａｌ＋Ｐ）の比の狭い範囲において様々な合成で予想され得る。

【００４８】

組成の変化はまた粒子の形態にも影響を及ぼし得る。一般に、最終生成物におけるSiO_2が５ｗｔ％を超えるＳＡＰＯ－３４の調製では、形態はほぼ立方体状として記述されるが、最終生成物におけるSiO_2が４ｗｔ％未満の範囲で生成されるほとんど（しかし、全てではない）の物質は、板状の形態を有する傾向がある。実際に、形態と積層欠陥の度合いには相関のあることが見出された。積層欠陥は、他の点では等価な＜１００＞面の１つを区別することによって、菱面体晶の対称性を破る。結晶は積層欠陥のない方向により迅速に成長し、その結果として板状の形態が生じる傾向がある。

【００４９】
ＭＴＯ反応法におけるC_2およびC_3オレフィンへの反応選択性は、大きな積層欠陥密度（焼成ＳＡＰＯ－３４複合体のｘ線回折によって求められる）によってマイナスの影響を受けることが見出された。
さらに、立方体状であっても、交差する板（異なる＜１００＞面に沿う積層欠陥を有する）からなっていても、より立体的な形態はＭＴＯ反応における選択性に有益であることが見出された。
これらの要因は、Ｓｉ／（Ａｌ＋Ｐ）の大きな比が、ＭＴＯ法に使用されるＳＡＰＯ－３４に望ましいであろうということを示す。残念ながら、シリカレベルを増大させると触媒の酸性度を増し、これは、触媒をコーキングにより失活し易くし得る。

【００５０】
所望の形態を有するＳＡＰＯ－３４触媒の製造方法が、今回、見出された。この方法は、全体としてのケイ素レベルを増大させることなく、ＡＥＩ積層欠陥密度を測定できる程に減少させる。それはまた、より望ましくない板状の成長ではなく、ほぼ直方体の望ましい結晶形態の成長の度合いを増し、ＳＡＰＯ－３４結晶のケイ素レベルを増大させることなく、結晶形態を左右することを可能にする。

【００５１】
本発明における分子篩の調製方法の鍵は、比較的大きなＳｉ／（Ａｌ＋Ｐ）レベルを有する種結晶の使用である。種結晶における高ケイ素レベルは、比較的積層欠陥のないＳＡＰＯ－３４結晶を生じる。含まれる機構に関する特定の理論に拘束されようとは思わないが、ＳＡＰＯ－３４の合成における種結晶の使用により、結果的に、種結晶を使用しないで得られるものより少ない積層欠陥密度を有するＳＡＰＯ－３４が得られる。種結晶自体は立方体状であり、３つの全ての方向への続く成長の核として表面を提供し、単純な立方体とは違う、立体的である形態を生じる。本発明において用いられる種結晶は、好ましくは５から２０ｗｔ％のSiO_2、より好ましくは８から１５ｗｔ％のSiO_2、最も好ましくは１０から１５ｗｔ％のSiO_2を含む。次の表は、３ｗｔ％未満のSiO_2を含む種結晶が用いられた場合、所望のエチレンおよびプロピレンの生成に対する選択性が８１％であり、所望の範囲のSiO_2を有する種結晶が用いられた場合、選択性が８５％であったことを示す。

【００５２】
【表１】

試料番号	SiO_2（wt%）揮発分無し	エチレンおよびプロピレンへの選択性（wt%）	乾燥生成物中の種結晶の量（wt%）	種結晶のSiO_2（wt%）揮発分無し
1	3.2	81	0.4	2.8
2	3.2	84.9	4.0	14.7
3	2.7	84.7	4.0	12.1
4	3.6	84.3	4.0	9.0

【００５３】
この量の収率の増加は、ＭＴＯプラントの効率および収益の改善において重要であると考えられる。試料１は、高レベルのSiO_2を有する種結晶を用いないで製造された従来技術の物質のものであり、試料２～４は、以下の実施例において記載される方法に従って調製された、本発明の範囲内の試料である。

【実施例】
【００５４】

本発明に従って調製したある量の触媒を製造した。容器中で、３４５グラムのオルトリン酸（８５％）を４０３グラムの水と混合した。この混合物に、３０グラムのシリカ懸濁液（Ｌｕｄｏｘ　ＬＳ、Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）、および６２８グラムの水酸化テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＯＨ）水溶液（３５ｗｔ％）を加えた。次いで、２１２グラムの擬ベーマイトの形のアルミナ（ＵＯＰ　ＬＬＣにより、Ｖｅｒｓａｌ２５０として販売されている）を、水および１８グラムのＳＡＰＯ－３４種物質（９ｗｔ％のシリカを含む）と共に加え、ブレンドした。さらに、高シリカ種結晶なしである量の触媒（比較のために本発明において用いられる）を製造した。

【００５５】

次に、混合物を、タービン撹拌機を装備したスチールの圧力容器に入れた。混合物を撹拌し、６時間にわたって１００℃に加熱し、次いで、１００℃に９時間保ち、５時間にわたって１７５℃に加熱し、次に、１７５℃に４８時間保った。最後に、反応混合物を８時間かけて室温まで冷却した。固体生成物を２０分間の遠心によって回収し、水で洗った。再スラリー化、遠心、デカンテーションのステップをさらに３回続けて行い、次に、生成物を９５℃で一夜乾燥した。積層欠陥密度（ｘ線回折）、形態（透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡）ならびに化学分析（透過電子顕微鏡）を含めて、いくつかの特性評価法を用いて、生成物の特性を調べた。

【００５６】

試料２および３（表１）は、ＣＨＡ構造型で少量しかＡＥＩ積層欠陥を含まないクリスタリット（結晶子；ｃｒｙｓｔａｌｌｉｔｅｓ）であることを示す、比較的よい形の鋭いピークを有するｘ線回折パターンを示した。試料１（表１）は、回折パターンにおけるいくつかのピークの広がりと、新しいピークの出現を示し、かなりの量のＡＥＩ積層欠陥の存在を示した。データのさらなる分析により、これらの結論を確認した。

【００５７】

走査電子顕微鏡は、試料２および３（表１）の形態が立方体または厚い相互成長板であり、他方、試料１（表１）の形態は薄い板として最もよく記述されることを示した。透過電子顕微鏡により、試料の形態のこの対比を確認した。

【００５８】

試料のさらなる分析により、通常粒子の中央に、多くの場合、ケイ素含量の大きい部分が存在することが明らかにされたが、この部分を種結晶粒子として説明することが妥当と思われる。粒子の端部の物質はより低レベルのケイ素を含む傾向があった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C07C	*11/04*	*(2006.01)*	C07C	11/04	
C07C	*11/06*	*(2006.01)*	C07C	11/06	
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(74)代理人 100116975
弁理士 礒山 朝美
(72)発明者 シンクラー, ウォートン
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 ブローチ, ロバート・ダブリュー
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 エルドマン, ナターシャ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２１４３, サマーヴィル, ローレル・ストリート ２２
(72)発明者 レイノルズ, トーマス・エム
アメリカ合衆国アラバマ州３６６１１, チッカソー, リンデ・ドライブ １, ピー・オー・ボックス １１４８６, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 チェン, ジョン・キュー
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 ウィルソン, スティーヴン・ティー
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー
(72)発明者 バーガー, ポール・テイー
アメリカ合衆国イリノイ州６００１７－５０１７, デス・プレインズ, イースト・アルゴンクイン・ロード ２５, ピー・オー・ボックス ５０１７, ユーオーピー エルエルシー

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平０２－１７５６０６（ＪＰ, Ａ）
特開平０２－２８０８４０（ＪＰ, Ａ）
特表２００２－５２１３０３（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２００５／０４６８６７（WO, Ａ１）
特表２００８－５１４５３８（ＪＰ, Ａ）
米国特許出願公開第２００４／０２１５０４４（ＵＳ, Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C01B 33/20～39/54
WPI
JSTPlus(JDreamII)