

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4508654号  
(P4508654)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.

F I

CO1B 39/46	(2006.01)	CO1B 39/46
CO7C 1/20	(2006.01)	CO7C 1/20
CO7C 11/04	(2006.01)	CO7C 11/04
CO7C 11/06	(2006.01)	CO7C 11/06
CO7C 11/08	(2006.01)	CO7C 11/08

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-576342 (P2003-576342)  
 (86) (22) 出願日 平成15年2月20日 (2003.2.20)  
 (65) 公表番号 特表2005-520763 (P2005-520763A)  
 (43) 公表日 平成17年7月14日 (2005.7.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/005082  
 (87) 国際公開番号 W02003/078324  
 (87) 国際公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)  
 審査請求日 平成18年2月20日 (2006.2.20)  
 (31) 優先権主張番号 60/364,450  
 (32) 優先日 平成14年3月15日 (2002.3.15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 599134676  
 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・  
 インク  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520  
 -5200、ベイトウン、ベイウエイ・ド  
 ライブ 5200  
 (74) 代理人 100071010  
 弁理士 山崎 行造  
 (72) 発明者 ストロメイヤー、カール・ジー  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O  
 7865、ポート・ミュライ、ロックポー  
 ト・ロード 47

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高シリカシャバサイト、その合成及びオキシジェネート類のオレフィン類への変換におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジャバサイトの骨組種を有し、 $X_2O_3 : (n)YO_2$ 、

(式中、Xは3価元素であり、Yは4価元素であり、nは100より大きい)のモル関係を含む組成を有する多孔質結晶質物質。

【請求項 2】

(a) 水、3価元素Xの酸化物、4価元素Yの酸化物、弗化物イオン及び指示剤(R)、の供給原を含有し、多孔質結晶質物質を生成することができる混合物を調製する工程であり、Rが、N-アルキル-3-キヌクリジノール、N,N,N-トリアルキル-1-アダマンタアンモニウムカチオン類及びN,N,N-トリアルキル-エキソアミノノルボルナンから

10

成る群から選ばれる工程、  
 (b) 前記物質の結晶が生成されるまで100乃至225の温度を含む十分な条件下で前記混合物を維持する工程及び

(c) 工程(b)から前記結晶物質を回収する工程、  
 を含む、請求項1\_\_に記載の多孔質結晶質物質を合成する方法。

【請求項 3】

オキシジェネート変換条件下で、有機オキシジェネート化合物を請求項1\_\_に記載の多孔質結晶質物質を含有する触媒と接触させる工程を含む、オレフィンを生成させる方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、アルミナに対するシリカの高い比を有するシャバサイトのアルミノ珪酸塩形態、その合成、及びオキシジェネート類、特にメタノール、のオレフィン類、特にエチレン及びプロピレン、への変換におけるその使用に関する。

## 【 0 0 0 2 】

メタノールのオレフィン類への変換(MTO)は、今日、エチレン及びプロピレンの世界的規模の量を生成するための工業標準である長年の蒸気分解技術に代わる潜在性を有するので、現在、鋭意研究の主題である。関係する非常に多くにより、費用効率様式における軽質オレフィンの高処理量を与えることができる代替技術に対する実質的な経済的誘引が存在することが示されている。蒸気分解は、非常に高い温度におけるナフサ範囲の炭化水素の非選択的熱反応に依存しているのに対して、MTOは、より緩和な温度条件下で酸分子篩の触媒的及びミクロ構造的性質を利用して、メタノールから高収量のエチレン及びプロピレンを生成する。

10

## 【 0 0 0 3 】

MTO反応の現在の理解により、3つの主な段階、(1)活性炭素プール(アルキル芳香族物質)の生成をもたらす誘導期、(2)生成物をもたらすそれらの活性中間体のアルキル化・脱アルキル化反応及び(3)濃縮された環芳香族物質の漸進的な蓄積、が確認され得る複雑な順序が示されている。従って、MTOは、触媒が連続的変化の状態にある本質的に推移する化学的変換である。触媒が長期間、オレフィンの高収量を維持する能力は、上記プロセスを行う相対的速度間の微妙なバランスに依存する。コークス様分子の蓄積は、多くの意味で望ましい反応順序を妨げるのでコークス様分子の生成は唯一の重要事である。特に、コークスは、炭素プールを不活性にし、反応体及び生成物の拡散の速度を低下させ、望ましくない二次反応についての可能性を増大し、触媒寿命を限定する。

20

## 【 0 0 0 4 】

ここ20年にわたり、多くの触媒物質がMTO反応を行うのに有用であると認められている。結晶質の微孔質物質は、酸性度及び反応のための形態的要件に同時に取り組むので、現時点で好ましい触媒である。特に好ましい物質は、シャバサイト骨組種を有する物質のような8員環アルミノ珪酸塩及びSAPO-34及びSAPO-18のようなシリコアルミノ磷酸塩である。それらの分子篩は、規則的に相互連絡する窓開口部を通しての結晶の中に又は外への反応体及び生成物の拡散性輸送をさせながら、芳香族中間体を収容するのに十分に大きいかごを有する。適する程度の酸強度及び酸密度で、そのような形態的特徴を補足することにより、有効に作用する触媒が生成される。この分野における広範な研究により、現在、シリコアルミノ磷酸塩は、アルミノ珪酸塩よりも有効なMTO触媒であることが示されている。特に、アルミナに対するシリカの低いモル比を有する物質は、余りに酸性すぎて、作用が乏しいので、アルミナに対するシリカのモル比の制御がMTO反応におけるアルミノ珪酸塩の使用のための主要な要件である。それにもかかわらず、アルミノ珪酸塩ゼオライトは、MTOにおける使用のために検討され続けており、いまだ見出されていない潜在能力を有するようである。

30

## 【 0 0 0 5 】

シャバサイトは、およその式、 $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ を有する天然産ゼオライトである。シャバサイトの3つの合成形が、John Wiley & Sonsにより1973年に発行されている、D. W. Breckによる“Zeolite Molecular Sieves”に記載されており、その完全な開示を引用により本明細書に組み込む。Breckにより報告された3つの合成形は、BarrerらによりJ. Chem. Soc.、2822頁(1956年)に記載されているZeolite “K-G”、英国特許第868,846号(1961年)に記載されているZeolite D及び米国特許第3,030,181号(1962年)に記載されているZeolite Rである。

40

## 【 0 0 0 6 】

米国特許第4,544,538号には、従来のOH<sup>-</sup>媒体中、指示剤としてN-アルキル-3-キヌクリジノール、N,N,N-トリアルキル-1-アダマンタアンモニウムカチオ

50

ン類及び／又はN,N,N-トリアルキル-エキソアミノノルボルナンを用いる、シャバサイトの他の合成形、SSZ-13の合成が記載されている。米国特許第4,544,538号によれば、SSZ-13は典型的には8乃至50の、アルミナに対するシリカのモル比を有するが、合成混合物における反応体の相対比を変えることにより、及び／又はそのゼオライトをキレート剤又は酸で処理し、ゼオライト格子からアルミニウムを除去することにより、より高いモル比が得られる。しかし、100を超える、アルミナに対するシリカのモル比において、OH<sup>-</sup>媒体中でSSZ-13を合成する試みは成功せず、存在するアルカリ金属カチオンに依存してITQ-1又はSSZ-23を生成することになった。さらに、脱アルミン酸塩により、SSZ-13の、アルミナに対するシリカのモル比を増大することは、細孔の小さいサイズによりアルミニウムの引き抜きを困難にし、処理の過酷さがその物質の結晶質統合性に悪影響を及ぼし得るので、限定された成功しか得られなかった。

10

#### 【0007】

MTO反応のための触媒としてのSSZ-13の使用において多くの研究が行われている。しかし、現在までの研究では、SSZ-13の性能は、常に、そのシリコアルミノ燐酸塩類似物、SAPO-34の性能よりも劣っていることが示されている。例えば、Yuen, L.-T., Zones, S.I., Harris, T.V., Gallegos, E.J. 及び Auroux, A. による“Product Selectivity in Methanol to Hydrocarbon Conversion for Isostructural Compositions of AFI and CHA Molecular Sieves”、Microporous Materials、2巻、105-117頁(1994年)及びDahl, I.M., Mostad, H., Akporiaye, D. 及び Wendelbo, R. による“Structural and Chemical Influences on the MTO Reaction: A Comparison of Chabazite and SAPO-34 as MTO Catalysts”、Microporous and Mesoporous Materials、29巻、185-190頁(1999年)を参照。

20

#### 【0008】

近年、シャバサイトの純粋なシリカ形態が、弗化物の存在下で中性近くのpHにおいて、構造指示剤として、水酸化物形態におけるN,N,N-トリメチルアダマンタアンモニウムを用いて熱水合成されている。Diaz-Cabanas, M.-J., Barrett, P.A. 及び Cambor, M.A. による“Synthesis and Structure of Pure SiO<sub>2</sub> Chabazite: the SiO<sub>2</sub> Polymorph with the Lowest Framework Density”、Chem. Commun. 1881(1998年)を参照。

30

#### 【0009】

Cambor 及び共同研究者により用いられた合成混合物に少量のアルミニウムを添加することにより、本願発明者らは、初めて、100をかなり超える、265のような、アルミナに対するシリカのモル比を有するシャバサイト構造を有する、純粋な、高度に結晶質のアルミノ珪酸塩物質を合成することができた。そのような物質中に存在するアルミニウムの量は、わずか0.045 Al原子/ケージ又は22ケージ当り1 Al原子に等しい。さらに、この新規な合成の結果により、Si/Al比は、265より低い及び高い広範囲にわたり制御され得ることが示されている。

40

#### 【0010】

現在、圧力、温度及び空塔速度の標準条件において高シリカシャバサイトを用いてMTO実験が行われており、非常に有望な結果を示している。この触媒の性能は、明らかに、SSZ-13における先の結果よりも明らかに優れており、現在入手できる、最も優れている、低酸度のSAPO-34触媒の結果よりもほんのわずかに劣っている。温度の関数としての、この触媒の寿命曲線は、初期誘導期間の後に高活性度期間及び、コークス化に

50

よる最後の不活性化が続くMTO触媒のかなり典型的な挙動を示す。触媒中の非常に少量のアルミニウムであるにもかかわらず、その活性度は、非常に高く、反応における極めて初期に100%に達する。

【0011】

本発明のシャバサイトは、アルミノ珪酸塩として通常合成されるが、骨組アルミニウムは、硼素、鉄及び/又はガリウムのような他の3価の元素により部分的に又は完全に置換され得て、骨組珪素は、ゲルマニウムのような他の4価の元素により部分的に又は完全に置換され得ることを認識すべきである。

【0012】

一つの面において、本発明は、シャバサイトの構造を有し、 $X_2O_3 : (n)YO_2$ 、  
(式中、Xは、アルミニウム、硼素、鉄、インジウム及び/又はガリウムのような3価元素であり、Yは、珪素、錫、チタン及び/又はゲルマニウムのような4価元素であり、nは100より大きく、典型的には200より大きく、例えば300乃至4,000であり、400乃至1,200のような範囲である)  
のモル関係を含む組成を有する多孔質結晶質物質にある。

10

【0013】

他の面において、本発明は、弗化物含有媒体中で本発明の前記の一つの面の物質を合成する方法にある。

【0014】

さらに他の面において、本発明は、オキシジェネート変換条件下で、有機オキシジェネート化合物を、シャバサイトの構造を有し、 $X_2O_3 : (n)YO_2$ 、  
(式中、Xは、アルミニウム、硼素、鉄、インジウム及び/又はガリウムのような3価元素であり、Yは、珪素、錫、チタン及び/又はゲルマニウムのような4価元素であり、nは100より大きい)のモル関係を含む組成を有する多孔質結晶質物質を含有する触媒と接触させる段階を含む、オレフィンを生成する方法にある。

20

【0015】

本発明は、シャバサイトの新規な形態及び弗化物媒体中でのその製造に関する。又、本発明、オキシジェネート、特にメタノール、の、オレフィン、特にエチレン及びプロピレン、への変換のための方法におけるシャバサイトの、この新規な形態の使用に関する。

【0016】

そのか焼された形態において、本発明のシャバサイトは、下記の表1：

30

【表 1】

表1	
d(A)	相対強度(%)
9.36-8.98	80-100
6.86-6.66	20-60
6.33-6.15	0-10
5.51-5.38	5-40
4.97-4.86	5-50
4.63-4.54	0-10
4.28-4.20	20-60
3.94-3.87	0-10
3.83-3.76	0-10
3.54-3.49	5-40
3.41-3.36	5-40
3.14-3.10	0-10
2.889-2.853	5-50
2.850-2.815	5-40
2.650-2.620	0-10
2.570-2.542	0-10
2.467-2.441	0-10
2.244-2.223	0-10
2.088-2.070	0-10
2.059-2.041	0-10
1.883-1.869	0-10
1.842-1.828	0-10

に示された特徴的な線を有するX線回折パターンを有する。

【0017】

これらのX線回折データは、銅K - 放射線を用いるグラファイトモノクロメーターとともにシンチレーション検出器を備えたSiemens粉末X線回折装置を用いて集めた。この回折データは、 $0.02^\circ$ の $2\theta$ （ $\theta$ はブラッグ角である）における段階スキャンニング及び各段階について1秒の計測時間により記録された。面間隔dはオングストローム単位で計算され、線の相対強度、 $I/I_0$ は、最も強い線の強度の100分の1であり、バックグラウンドより上を、ピーク強度を積分することにより決定する。その強度は、ローレンツ効果及び偏光効果について補正されない。単一の線としての、この試料について記載された回折データは、結晶学変化における違いのような、特定の条件下で、分離した又は部分的に分離した線として現れ得るようである、複数の重複した線から成り得ることを理解すべきである。典型的には、結晶学的変化には、骨組原子連結性における変化がない、単位胞パラメーターにおける重要でない変化及び/又は結晶対称における変化が含まれる。相対的強度を含む、それらの重要でない影響は、又、カチオン含量、骨組組成、細孔充填の性質及び程度、結晶サイズ及び形状、好ましい配向及び熱歴及び/又は熱

10

20

30

40

50

水歴における違いの結果として生じ得る。

【 0 0 1 8 】

本発明のシャバサイトは、 $X_2O_3 : (n)YO_2$ 、  
(式中、Xは、アルミニウム、硼素、鉄、インジウム及び／又はガリウムのような3価元素であり、Yは、珪素、錫、チタン及び／又はゲルマニウムのような4価元素であり、nは100より大きく、典型的には200より大きく、例えば300乃至4,000であり、400乃至1,200のような範囲である)

のモル関係を含む組成を有する

【 0 0 1 9 】

本発明の高シリカシャバサイトは、S A P O - 3 4の窓サイズよりもわずかに小さな窓サイズを有すると考えられる。

【 0 0 2 0 】

その合成されたときの形態では本発明のシャバサイトは、  
 $X_2O_3 : (n)YO_2 : (m)R : (x)F : zH_2O$ 、  
(式中、X、Y及びnは先のパラグラフで定義した通りであり、mは15乃至350の範囲であり、30乃至50のような範囲であり、zは0乃至10の範囲であり、xは7乃至175の範囲であり、15乃至25のような範囲である)

のモル関係を含む組成を有する。

【 0 0 2 1 】

本発明のシャバサイトは、下記のような、水、3価元素Xの酸化物、4価元素Yの酸化物及び有機指示剤(R)、弗化物イオンの供給原を含有し、酸化物のモル比で、下記：

【表 2】

反応体	有用な範囲	典型的な範囲
$H_2O/YO_2$	2-40	2-5
$F/YO_2$	0.2-1.0	0.3-0.7
$R/YO_2$	0.2-2.0	0.3-1.0
$X_2O_3/YO_2$	0.00025-0.02	0.0005-0.01

の範囲内の組成を有する反応混合物から調製され得る。

【 0 0 2 2 】

本発明において用いられる有機指示剤Rは、N-アルキル-3-キヌクリジノール、N,N,N-トリアルキル-1-アダマンタアンモニウムカチオン類(N,N,N-tri-alkyl-1-adamantammonium cations)、N,N,N-トリアルキル-エキソアミノノルボルナン及びそれらの混合物から便利に選ばれ、典型的にはN,N,N-トリメチル-1-アダマンタアンモニウムカチオン類である。

【 0 0 2 3 】

結晶化は、静的又は攪拌された条件において、例えばポリプロピレンジャー又はテフロン(登録商標)で裏打ちされたもしくはステンレス鋼のオートクレーブのような適する反応器容器中で100乃至225の温度で、用いられる温度で結晶化が生じるのに十分な時間、例えば、16時間乃至7日間、行われ得る。新しい結晶の合成は、少なくとも0.01%の、少なくとも0.10%のような、例えば少なくとも1%の、結晶質生成物の(総重量に基づく)種結晶の存在により促進され得る。

【 0 0 2 4 】

結晶化が完了した後に、結晶を母液から分離し、洗滌し、か焼して有機指示剤を除去する。か焼は、典型的には、370乃至925の温度で少なくとも1分間、そして一般的には20時間以下の時間、行われる。必要な場合、カチオン交換又は酸性化によるような分子篩の付加的な活性化を行い得る。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

多くの触媒の場合におけるように、得られたシャバサイトを、有機変換法において用いられる温度及び他の条件に耐性である他の物質と組み合わせることが望ましくあり得る。そのような物質には、触媒として活性な及び不活性な物質並びに合成の又は天然のゼオライト、並びにクレー、シリカ及び／又はアルミナのような金属酸化物のような不活性物質が含まれる。後者の物質は、天然の物質、又はシリカ及び金属酸化物の混合物を含む、ゼラチン状の沈降物もしくはゲルの形態であることができる。触媒として活性な物質の使用は、オキシジェネート変換法において触媒の変換及び／又は選択性を変える傾向を有する。不活性の物質は、反応速度を制御するための他の手段を用いることなく、経済的な及び規則的な方法で生成物が得られるように、その方法において変換の量を制御するために希釈剤としての役割を適切に行う。それらの物質は、天然産のクレー、例えばベントナイト及びカオリンに組みこまれ得て、工業的操作条件下で触媒の圧潰強度を改良する。前記物質、すなわち、クレー、酸化物等、は、触媒のバインダーとして機能する。工業的な使用では、触媒を粉末様物質への破断から防ぐことが望ましいので、良好な圧潰強度を有する触媒を供給することが望ましい。

10

#### 【0026】

用いられ得る天然産のクレーには、モンモリロナイト族及びカオリン族が含まれ、それらの族には、スベントナイト、並びにDixie、McNamee、Georgia及びFloridaクレーとして通常知られているカオリン類、又は主な鉱物構成成分がハロイサイト、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である他の物質が含まれる。そのようなクレーは、最初に採掘されたままの未処理の状態で、又はか焼、酸処理又は化学的改質に初めに付されて用いられ得る。他の有用なバインダーには、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ベリリア、アルミナ及びそれらの混合物のような無機酸化物が含まれる。

20

#### 【0027】

前記物質の他に、シャバサイトは、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、及びシリカ-チタニア、並びにシリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア及びシリカ-マグネシア-ジルコニアのような三元組成物のような多孔質マトリックス物質と複合化され得る。

#### 【0028】

シャバサイトと無機酸化物マトリックスとの相対割合は広範に変わり得て、ゼオライト含量は、その複合物の1乃至90重量%の範囲であり、より通常では、特にその複合物がビーズの形態で製造される場合、2乃至80重量%の範囲である。

30

#### 【0029】

本発明のシャバサイトは、有機オキシジェネートを、エチレン及びプロピレンに富んだオレフィン類に変換するための方法における使用に特に適している。本明細書で用いられているように、「オキシジェネート」という用語は、脂肪族アルコール、エーテル、カルボニル化合物（アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カーボネート類等）、並びにハロゲン化物、メルカプタン類、硫化物、アミン類及びそれらの混合物のような、ヘテロ原子を含有する化合物も含むと定義されるが必ずしもそれらに限定されない。脂肪族部分は、通常、1乃至4のような、約1乃至約10の炭素原子を有する。代表的なオキシジェネートには、低級直鎖又は分岐鎖脂肪族アルコール、それらの不飽和対応物、それらの窒素、ハロゲン、硫黄類似体が含まれる。適するオキシジェネート化合物の例には、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、 $C_4$ 乃至 $C_{10}$ アルコール類、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、メチルメルカプタン、硫化メチル、メチルアミン、エチルメルカプタン、硫化ジエチル、ジエチルアミン、塩化エチル、ホルムアルデヒド、炭酸ジメチル、ジメチルケトン、酢酸、約3乃至約10の範囲の炭素原子を含む*n*-アルキルを有する、*n*-アルキルアミン、*n*-アルキルハライド及び*n*-アルキルスルフィド、並びにそれらの混合物が含まれる。特に適するオキシジェネート化合物は、メタノール、ジメチルエーテル又はそれらの混

40

50

合物であり、最も好ましくはメタノールである。本明細書で用いられるように、「オキシジェネート」という用語は、供給原料として用いられる有機物質のみを意味する。反応域への供給原料の総装入量は、希釈剤のような付加的な化合物を含み得る。

#### 【0030】

本オキシジェネート変換法において、任意に希釈剤とともに有機オキシジェネートを含有する供給原料は、反応域における蒸気相において、望ましいオレフィン類を生成するような効果的なプロセス条件で、本発明のシャバサイトを含有する触媒と接触される。又は、その方法は、液相及び／又は混合された蒸気／液相中で行われる。その方法が、液相及び／又は混合された蒸気／液相中で行われる場合、異なる変換速度及び生成物への供給原料の選択性が、触媒及び反応条件によってもたらされ得る。

10

#### 【0031】

本方法において用いられる温度は、広範囲に変わり得る。特定の温度に限定されないが、200 乃至700 の範囲の、250 乃至600 の範囲のような、例えば300 乃至550 の範囲の、温度で行われる場合に最も良い結果が得られる。より低い温度は、一般的に反応のより低い速度をもたらす、望ましい軽質オレフィン生成物の生成は著しく遅くなり得る。しかし、より高い温度では、そのプロセスは、最適な量の軽質オレフィンを生成し得ず、又、コークス化速度が余りに高くなり得る。

#### 【0032】

自己圧及び0.1 kPa乃至100 MPaの範囲の圧力を含むがそれら範囲に限定されない広範囲の圧力において、必ずしも最適の量においては、軽質オレフィン生成物が生成される。便利には、圧力は、48 kPa乃至0.34 MPaの範囲のような、6.9 kPa乃至34 MPaの範囲である。前記の圧力は、希釈剤が存在する場合、希釈剤を除く圧力であり、供給原料はオキシジェネート化合物及び／又はそれらの混合物に関するもので、供給原料の分圧をいう。より低い及びより高い極値の圧力は、選択性、変換度、コークス化速度、及び／又は反応速度に悪影響を及ぼし得るが、エチレンのような軽質オレフィンがなお生成され得る。

20

#### 【0033】

そのプロセスは、望ましいオレフィン生成物を製造するのに十分な時間、続けられなくてはならない。反応時間は、数10分の1秒から数時間まで変わり得る。反応時間は、反応温度、圧力、選ばれる触媒、毎時重量空塔速度、相(液又は蒸気)及び選ばれるプロセス設計特徴により大きく決定される。

30

#### 【0034】

供給原料についての広範囲の毎時重量空塔速度(WHSV)が本方法において機能する。WHSVは、分子篩触媒(不活性物質及び／又は充填剤を除く)の総反応容積の重量当たり時間当たり供給原料(希釈剤を除く)の重量として定義される。WHSVは、一般的に、0.01時間<sup>-1</sup>乃至500時間<sup>-1</sup>の範囲、0.5時間<sup>-1</sup>乃至300時間<sup>-1</sup>の範囲のような、例えば0.1時間<sup>-1</sup>乃至200時間<sup>-1</sup>の範囲、であるべきである。一つ以上の希釈剤がオキシジェネート類とともに、反応域に供給され得て、総供給原料混合物は1モル%乃至99モル%の範囲で希釈剤を含有する。本方法において用いられ得る希釈剤には、ヘリウム、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、水、パラフィン類、他の炭化水素(メタンのような)、芳香族化合物及びそれらの混合物が含まれるが、必ずしもそれらに限定されない。典型的な希釈剤は水及び窒素である。

40

#### 【0035】

本方法のための反応器系の実際的な態様は、近代的な流体触媒分解装置に類似の、連続的な再生を有する循環流体床反応器である。固定床は、オレフィンへのオキシジェネートの変換は、中間冷却機又は他の冷却装置とともに数段階を必要とする高度に発熱的な方法であるので、本方法では好ましくない。本反応は、低圧の低密度気体の生成による高い圧力降下ももたらす。

#### 【0036】

触媒は、頻繁に再生されなくてはならないので、反応器は、酸素を含有する気体、例え

50



ば空気、のような再生媒体に触媒をさらし、触媒からコークスを焼き除き、触媒活性度を回復させる再生媒体に触媒の一部の容易な除去をさせなくてはならない。再生機における温度、酸素分圧及び滞留時間の条件は、再生された触媒に基づいて0.5重量%未満のコークス含量しか得られないように選ばれなくてはならない。再生された触媒の少なくとも一部を反応機に戻さなくてはならない。

【0037】

本発明を、下記の実施例を参照してさらに詳しく記載する。

【0038】

#### 実施例 1

風袋を計ったプラスチックビーカー中で、37.5 gの0.823 MのROH(RはN,N , N - トリアルキル - 1 - アダマンタアンモニウム)溶液と0.094 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oの混合物を13.0 gのTEOS(テトラエチルオルトシリケート)とともに、生成されたゲルの重量が12.7 gに低減されるまで3日間攪拌することにより、アルミノ珪酸塩反応混合物を調製した。次にそのゲルを乳鉢と乳棒で粉末に擦り潰し、125 ml容のテフロンで裏打ちされたオートクレーブに入れた。次に、1.6 gの49%のHF水溶液を入れて攪拌した。得られた混合物は、下記のモル組成：

0.6 HF : 0.5 ROH : 0.002 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> : 3.7 H<sub>2</sub>O

を有した。

【0039】

その混合物をオートクレーブ中で20 rpmにおけるタンブリングオープンの棚にのせて150 で65時間結晶化させた。冷却後、その混合物をろ過し、水で洗滌し、一定重量まで乾燥して、4 gの白色の固体を得た。次に得られた生成物を650 において3時間か焼させた。か焼された生成物は、その物質がジャバサイト骨組種を有することを示した表3のX線回折パターンを有していた。その生成物の分析は、シリカ/アルミナモル比が530であることを示した。<sup>27</sup>Al NMRにより、アルミニウムがゼオライト骨組中にあることが確認された。

10

20

【表 3】

表 3		
2θ	d(A)	相対強度(%)
9.646	9.1611	100.0
13.089	6.7584	30.8
14.187	6.2375	4.8
16.274	5.4420	16.5
18.037	4.9140	22.3
19.346	4.5842	2.7
20.943	4.2383	37.6
22.346	3.9751	1.8
22.771	3.9020	2.2
23.427	3.7941	2.4
25.321	3.5145	17.8
26.345	3.3802	10.0
28.115	3.1712	1.9
28.600	3.1186	2.6
30.038	2.9724	1.2
31.129	2.8707	25.2
31.564	2.8322	11.3
32.889	2.7210	1.2
34.000	2.6346	2.1
35.083	2.5557	4.4
36.582	2.4543	4.5
39.270	2.2923	1.3
40.353	2.2332	3.4
43.487	2.0793	4.1
44.148	2.0497	2.7
48.482	1.8761	2.6
49.644	1.8349	3.6

## 【0040】

実施例 1 からのか焼された生成物を用いて、100 時間<sup>-1</sup>の WHSV, 40 psia (274 kPa) の圧力及び 400 乃至 500 の種々の温度でメタノールを触媒と接触させる一連の MTO 実験を行った。表 4 及び表 5 に、その実験のための生成物分布をまとめた。表 4 に、100 WHSV における結果をまとめ、表 4 は、最重要なオレフィンの高収量、高いエチレン/プロピレン比及び低プロパン含量を示している。特に、エチレン/プロピレン比は、SAPO-34 触媒で通常得られる比よりも有意に高い。本触媒の性能により、寿命と同様に生成物選択性について温度に対して改良される。

【表 4】

表 4				
温度	400°C	438°C	475°C	500°C
10%MeOH変換において 変換されたMeOHのg数	3.68	5.83	9.20	12.32
CH <sub>4</sub>	2.88	2.56	3.01	3.28
C <sub>2</sub> =	31.07	32.75	35.81	37.61
C <sub>2</sub>	0.23	0.33	0.41	0.44
C <sub>3</sub> =	38.80	38.03	36.94	36.04
C <sub>3</sub>	1.19	1.19	0.74	0.53
C <sub>4</sub> +	22.24	21.88	19.46	18.28
C <sub>2</sub> =+C <sub>3</sub> =	69.87	70.78	72.75	73.65
C <sub>2</sub> =/C <sub>3</sub> =	0.80	0.86	0.97	1.04

10

## 【 0 0 4 1 】

表 5 に、温度の関数としてブテン異性体の平均選択性を記載した。最も豊富な異性体はトランス - 2 - ブテンであり、続いてずっと少ない量の 1 - ブテン及びシス - 2 - ブテンである。特に、シス - 2 - ブテンに対するトランス - 2 - ブテンの比及び 1 - ブテンに対するトランス - 2 - ブテンの比は、S A P O - 3 4 触媒を用いて通常得られる比よりも有意に高い。

20

【表 5】

表 5			
温度	1-C4=	t-2-C4=	c-2-C4=
400	4.00	12.22	1.58
438	4.77	11.05	2.14
475	4.61	9.59	2.04
500	4.46	9.19	1.95

30

## 【 0 0 4 2 】

先の実施例では、酸度及び窓サイズを最適なレベルに調整することにより、M T O 反応においてシリコアルミノ燐酸塩と類似の又はそれより優れた性能のアルミノ珪酸塩が可能であることが示された。本発明の物質は、非常に希薄に分布された強酸部位と 8 員環窓サイズの非常に精密な制御と組み合わせて、エチレン及びプロピレンの高収量を与える。それらの触媒の性能は、酸部位密度(すなわち、S i / A l 比)、酸強度(例えば、A l の代わりに G a の使用)及び結晶サイズにおける変化により、さらに改良され得ることが考えられる。特に、温度は、反応の標準アレニウス依存性に加えて、拡散プロセスが活性化され、単位胞が変化するので、非常に重要な最適化変数である。本発明の触媒は又、より良好な熱水安定性を有し、より高い酸度(より低い S i / A l 比)を有するアルミノ珪酸塩及び/又は M T O 法において典型的に用いられるシリコアルミノ燐酸塩よりも再生するのに容易であるはずである。

40

## フロントページの続き

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

(72)発明者 レイエス、セバスチャン・シー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、モホー・トレイル 9

(72)発明者 レバン、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、ウェストチェスター・テラス  
8 8

審査官 小野 久子

(56)参考文献 米国特許第 0 4 5 4 4 5 3 8 ( U S , A )  
WESSELS T, et al., An Ordered Form of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1: Synthesis and Structure Analysis from Powder Diffraction Data., J Am Chem Soc, 米国, 1 9 9 9 年 7 月 7 日, Vol.121, No.26, P.6242-6247  
YUEN L-T, et al., Product selectivity in methanol to hydrocarbon conversion for isostructural compositions of AFI and CHA molecular sieves., Microporous Mater, NL, 1 9 9 4 年 2 月, Vol.2, No.2, P.105-117  
DAHL I M, et al., Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts., Microporous Mesoporous Mater, NL, 1 9 9 9 年 6 月, Vol.29, No.1/2, P.185-190

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C01B 33/20-39/54  
C07C 1/20  
C07C 11/04  
C07C 11/06  
C07C 11/08  
C07B 61/00