

(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2005-511669
(P2005-511669A)

(43) 公表日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.C1.⁷

C07C 1/20
B01J 29/85
C01B 39/54
C07B 61/00
C07C 11/04

F 1

C07C 1/20
B01J 29/85
C01B 39/54
C07B 61/00
C07C 11/04

テーマコード(参考)

4G069
4G073
4G169
4H006
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-549279 (P2003-549279)
(86) (22) 出願日 平成14年10月29日 (2002.10.29)
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月31日 (2004.5.31)
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/034674
(87) 國際公開番号 WO2003/048084
(87) 國際公開日 平成15年6月12日 (2003.6.12)
(31) 優先権主張番号 09/997,778
(32) 優先日 平成13年11月29日 (2001.11.29)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 09/997,779
(32) 優先日 平成13年11月29日 (2001.11.29)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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、ベイタウン、ベイウェイ・ド
ライブ 5200
(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】オキシジエネートからオレフィンへの変換のためのモレキュラーシーブの利用

(57) 【要約】

本発明は、高金属含量及び小粒子サイズを有する結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシーブを用いてオキシジエネート供給原料を軽オレフィンに変換する方法に関する。また、高金属含量及び小粒子サイズの結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシーブに関する。

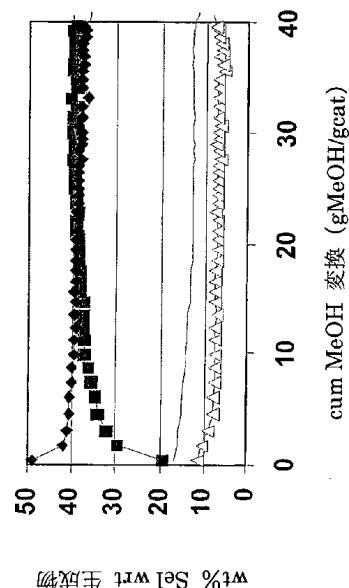
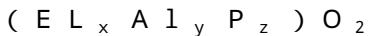


図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オキシジェネート供給原料を軽オレフィンに変換する方法であって、触媒変換条件下、オキシジェネート供給原料と触媒を接触させる工程を含み、該触媒は結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシーブを含み、以下の実験式で表される無水ベースの化学組成を有する



ここで、E Lはシリコン、ゲルマニウム及びこれらの混合物からなる群より選択される金属であり、及び“x”はE Lのモル分率であり0.05以上の値を有し、“y”はA 1のモル分率であり少なくとも0.01の値を有し、及び“z”はPのモル分率であり少なくとも0.01の値を有し、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシーブ結晶は0.2ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造 (crystal dimension) を有する。

10

【請求項 2】

モレキュラーシーブ結晶の全結晶構造が0.2ミクロン以下である、請求項1の方法。

【請求項 3】

モレキュラーシーブ結晶が0.15ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する、請求項1または2の方法。

20

【請求項 4】

モレキュラーシーブ結晶が0.1ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する、請求項1～3のいずれかの方法。

【請求項 5】

xが少なくとも0.07の値を有する、請求項1～3のいずれかの方法。

【請求項 6】

xが少なくとも0.08の値を有する、請求項5の方法。

【請求項 7】

xが少なくとも0.09の値を有する、請求項6の方法。

【請求項 8】

E Lがシリコンである、請求項1～7のいずれかの方法。

30

【請求項 9】

x/yが0.15以上である、請求項1～8のいずれかの方法。

【請求項 10】

x/yが少なくとも0.17である、請求項9の方法。

【請求項 11】

x/yが少なくとも0.18である、請求項10の方法。

【請求項 12】

モレキュラーシーブが、S A P O - 5、S A P O - 11、S A P O - 18、S A P O - 34、S A P O - 35、S A P O - 41、S A P O - 56、これらの混合物及びこれらの群生形態からなる群より選択される、請求項1～11のいずれかの方法。

40

【請求項 13】

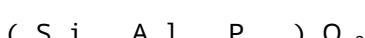
モレキュラーシーブがS A P O - 34である、請求項12の方法。

【請求項 14】

オキシジェネートがメタノール、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物から選択される、請求項1～13のいずれかの方法。

【請求項 15】

以下の実験式により表される無水ベースの化学組成を有する、結晶シリコアルミノリン酸モレキュラーシーブであって、



50

ここで“ x ”はSiのモル分率であり0.05以上の値を有し、“ 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、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシープ結晶は0.2ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する。

【請求項16】

モレキュラーシープ結晶の全結晶構造が0.2ミクロン以下である、請求項15のモレキュラーシープ。

【請求項17】

モレキュラーシープ結晶が0.15ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する、請求項15または16のモレキュラーシープ。

【請求項18】

モレキュラーシープ結晶が0.1ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する、請求項15～17のいずれかのモレキュラーシープ。

【請求項19】

x が少なくとも0.07の値を有する、請求項15～18のいずれかのモレキュラーシープ。

【請求項20】

x が少なくとも0.08の値を有する、請求項19のモレキュラーシープ。

【請求項21】

x が少なくとも0.09の値を有する、請求項20のモレキュラーシープ。

【請求項22】

x / y が少なくとも0.15である、請求項15～21のいずれかのモレキュラーシープ。

【請求項23】

モレキュラーシープが、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-41、SAPO-56、これらの混合物及びこれらの群生形態からなる群より選択される、請求項15～22のいずれかのモレキュラーシープ。

【請求項24】

モレキュラーシープがSAPO-34である、請求項23のモレキュラーシープ。

【請求項25】

モレキュラーシープ結晶が立方体または立方体類似形態を有する、請求項15～24のいずれかのモレキュラーシープ。

【請求項26】

以下の実験式により表される化学組成を有する、結晶シリコアルミノリン酸モレキュラーシープであって、



ここでRはテンプレートであり、“ n ”はテンプレートのモル分率で少なくとも0.01の値を有し、“ x ”はSiのモル分率であり0.05以上の値を有し、“ 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、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシープ結晶は0.15ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有する。

【請求項27】

Rがテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)である、請求項26のモレキュラーシープ。

【請求項28】

Rがテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)及びジプロピルアミン(DPA)の混合物である、請求項26のモレキュラーシープ。

10

20

30

40

50

【請求項 29】

Rがモルホリンである、請求項26のモレキュラーシープ。

【請求項 30】

モレキュラーシープがS A P O - 3 4 である、請求項26～29のいずれかに記載のモレキュラーシープ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、その全体の開示をここに引用する2001年11月29日に出願された米国特許出願第09/997,778号及び米国特許出願第09/997,779号の両方に基づいて優先権を主張するものである。 10

【0002】

発明の分野

本発明は高金属含量及び小粒子サイズを有する結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシープを用いてオキシジエネート供給原料を軽オレフィンに変換する方法に関するものである。また、高金属含量及び小粒子サイズを有する結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシープに関する。 20

【0003】

発明の背景

オレフィン、特に軽オレフィンは触媒的にまたはスチームクラッキングにより石油原料から従来から生成されている。オキシジエネートは、しかしながら、軽オレフィン、特にエチレン及びプロピレンを作るための代替的供給原料となってきた。将来有望なオキシジエネート供給原料は、メタノール及びエタノールなどのアルコール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、炭酸ジメチル、及びギ酸メチルである。これらのオキシジエネートの多くは、天然ガスなどの種々の原料から生成できる。これらの原料は比較的低価格であるため、アルコール、アルコール誘導体及びその他のオキシジエネートは軽オレフィン生成のための経済的な原料として期待されている。 20

【0004】

オレフィンを生成する1の方法は、モレキュラーシープにより触媒してメタノールをオレフィン(M T O)に変換する(M T O)方法である。メタノールをオレフィンに変換する最も有用ないくつかのモレキュラーシープは、シリコアルミノリン酸塩(S A P O)などのメタロアルミノリン酸塩である。例えば、ここに完全に引用するK a i s e rの米国特許第4,499,327号は、種々のS A P Oモレキュラーシープ触媒を用いたメタノールからのオレフィン生成について開示する。該方法は温度300～500、圧力0.1気圧～100気圧、触媒重量基準の空間速度(W H S V)0.1～40 h⁻¹で行うことができる。 30

【0005】

S A P Oモレキュラーシープは、角共有の四面体単位[S i O₄]、[A l O₄]及び[P O₄]の3次元微細孔性結晶骨格構造を含む。[S i O₄]四面体単位の数はS A P Oモレキュラーシープの酸性の性質に関連し、S i含量が高ければ、モレキュラーシープの酸性が高くなる。 40

【0006】

種々のS A P Oモレキュラーシープが公知である。これらの中で、オキシジエネートからオレフィンへの変換のための触媒としてより重要な例としては、S A P O - 5、S A P O - 11、S A P O - 18、S A P O - 3 4、S A P O - 3 5、S A P O - 4 1、及びS A P O - 5 6が挙げられる。C H A骨格型を有するS A P Oモレキュラーシープ及び特にS A P O - 3 4は特に重要な触媒である。C H A骨格型はA B C集束配置(stacking arrangement)中に2つの六環構造を有する。該構造の細孔口は直径が約4.0の8員環及び約10×6.7型の構造内の円筒形のケージにより画定される("Atlas of Zeolite Framework Types", 2001 50

, 第5版、p. 96 - 97)。S A P O - 3 4 結晶は立方体のような形態を有し、一般的に結晶の高さによって立方体、不完全立方体、プレートレットまたは薄片として結晶化する。C H A骨格型のその他のS A P OモレキュラーシーブはS A P O - 4 4、S A P O - 4 7及びZ Y T - 6を含む。

【0007】

別の重要な分類のS A P Oモレキュラーシーブは、C H AとA E I骨格型を有するモレキュラーシーブの混合または群生相からなる。当該物質の例は、1998年4月16日に公開されたW O 9 8 / 1 5 4 9 6、及び2002年9月12日に公開されたW O 0 2 / 7 0 4 0 7に開示されており、その両方をここに引用する。

【0008】

ここに引用するB a r g e rらの米国特許第5,126,308号及び米国特許第5,191,141は、E L A P O触媒を用いてメタノールを軽オレフィンに変換する方法を開示する。触媒は実験式($E L_x A l_y P_z$)O₂を有する金属アルミノリン酸モレキュラーシーブを含み、E Lは金属、及びx、y及びzはそれぞれE L、A l及びPのモル分率である。好ましいE L金属はシリコン、マグネシウム及びコバルトであり、特にシリコンが好ましい。これらの文献によると、低S i / A l比を有する小粒子サイズのS A P O - 3 4はより寿命が長く、M T O方法で触媒として用いる場合、S A P Oのその他の種類よりも選択性が高い。また、これらの文献は中位粒子径のS A P O - 3 4製造プロセスについても記載しており、モレキュラーシーブ合成混合物をかき混ぜ、約0.6~1.4μmの範囲で、大量に分布して発現する。金属の量が少ないほど、粒子サイズも減少する。

【0009】

W i l s o nらは、低S i含量を有するS A P Oモレキュラーシーブの使用はM T O変換に有用であることを報告した(ここに引用する、M i c r o p o r o u s a n d M e s o p o r o u s M a t e r i a l s(マイクロポーラス及びメソポーラス材料), 29, 117-126, 1999)。W i l s o nによると、低S i含量を含むS A P Oは、M T O変換に使用した場合、他のS A P Oよりもゆっくりと非活性化し、望ましくない生成物をあまり生じない。

【0010】

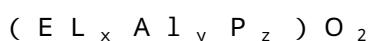
2001年4月5日に公開されたP C T W O 0 1 / 2 3 5 0 0は、オキシジエネート含有供給原料からオレフィン生成物を作る方法を開示する。該方法において、シリコアルミノリン酸塩モレキュラーシーブ触媒を、平均触媒供給原料曝露(A C F E)指数が少なくとも1.0、反応器内でオキシジエネート含有供給原料と接触させる。当該条件下で使用した所定の触媒に関して、該方法は低コーカス収量を生じ、A C F E指数が1.0より低い場合、C 1 - C 4パラフィン含量がより低いオレフィン生成物を提供する。この文献の実施例1及び図1によると、低S i / A l原子比率のS A P Oはプロパンの選択性を最小限にするために好ましい。小粒子サイズ及び高金属、好ましくはS i、含量を有する、

結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシーブ、好ましくは結晶シリコアルミノリン酸(S A P O)モレキュラーシーブはM T O方法で使用した場合、優れた触媒性能を有することがわかった。

【0011】

発明の概要

本発明は従つて、オキシジエネート供給原料を軽オレフィンに変換する方法を提供し、触媒変換条件下、オキシジエネート供給原料を触媒と接触させる工程を含み、該触媒は結晶メタロアルミノリン酸モレキュラーシーブを含み、以下の実験式で表される無水ベースの化学組成を有する:



ここで、E Lはシリコン、ゲルマニウム及びこれらの混合物からなる群より選択される金属であり、及び“x”はE Lのモル分率であり0.05以上の値を有し、“y”はA lの

10

20

30

40

50

モル分率であり少なくとも 0.01 の値を有し、及び “z” は P のモル分率であり少なくとも 0.01 の値を有し、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシーブ結晶は 0.20 ミクロン以下の少なくとも 1 の結晶構造を有し、好ましくは 0.15 ミクロン以下、より好ましくは 0.10 ミクロン以下である。1 の実施態様において、モレキュラーシーブ結晶は全結晶構造が 0.20 ミクロン以下である。

【0012】

本発明の方法で用いるモレキュラーシーブの実施態様において、x は好ましくは少なくとも 0.07 の値を有し、より好ましくは少なくとも 0.08 であり、さらに好ましくは少なくとも 0.085 及び最も好ましくは少なくとも 0.09 である。

【0013】

他の実施態様において、 x / y は 0.15 以上であり、好ましくは x / y は少なくとも 0.17、及び最も好ましくは x / y は少なくとも 0.18 である。

【0014】

さらに別の好ましい実施態様において、E L はシリコンである。

【0015】

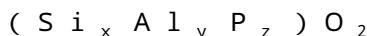
さらに別の実施態様において、モレキュラーシーブは好ましくは S A P O - 5、S A P O - 11、S A P O - 18、S A P O - 34、S A P O - 35、S A P O - 41、S A P O - 56、これらの混合物及びこれらの群生形態からなる群より選択される。最も好ましくは、モレキュラーシーブは S A P O - 34 である。

【0016】

本発明の方法に関して、オキシジェネートは好ましくはメタノール、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物から選択される。最も好ましくは、オキシジェネートはメタノールである。

【0017】

また、本発明は本発明の方法での使用に適したモレキュラーシーブに関する。従って、本発明の実施態様は結晶シリコアルミノリン酸モレキュラーシーブを目的とし、以下の実験式により表される無水ベースの化学組成を有する。



ここで “x” は Si のモル分率であり 0.05 以上の値を有し、“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、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシーブ結晶は 0.20 ミクロン以下の少なくとも 1 の結晶構造を有し、好ましくは 0.15 ミクロン以下、より好ましくは 0.10 ミクロン以下である。

【0018】

さらに別の実施態様において、本発明は結晶シリコアルミノリン酸モレキュラーシーブに関し、以下の実験式により表される化学組成を有する。



ここで R はテンプレートであり、“n” はテンプレートのモル分率で少なくとも 0.01 の値を有し、“x” は Si のモル分率であり 0.05 以上の値を有し、“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、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシーブ結晶は 0.2 ミクロン以下の少なくとも 1 の結晶構造を有する。

【0019】

図 1 は、エチレン (C 2 =)、プロピレン (C 3 =)、4 炭素原子を有する炭化水素生成物及び 5 炭素原子を有する炭化水素生成物についての、0.5 ~ 1.0 ミクロンの結晶構造を有し、及び Si / Al 原子比が 0.175 の S A P O - 34 の選択性を示す。

10

20

30

40

50

【0020】

図2は、エチレン(C2=)、プロピレン(C3=)、4炭素原子を有する炭化水素生成物及び5炭素原子を有する炭化水素生成物についての、0.1ミクロン以下の結晶構造を有し、及びSi/A1原子比が0.189のSAPo-34の選択性を示す。

【0021】

発明の詳細な説明

本発明は、小粒子サイズ及び高金属、好ましくはSi、含量を有する結晶メタロアルミニノリン酸モレキュラーシーブ、好ましくは結晶シリコアルミニノリン酸(SAPo)モレキュラーシーブがMTO方法で使用される場合、優れた触媒性能を有するという観測に基づくものである。本発明前では、MTO方法に用いられる場合、小粒子サイズ及び低金属含量のメタロアルミニノリン酸(ELAPO)モレキュラーシーブはその他のELAPOよりも、少ない副生成物を生じ、より遅く非活性化されると考えられていた。当該性質は商業用規格運用において大きな利点を提供し、本方法は形成される副生成物がより少なく、触媒寿命が長いため、再生の必要がより少ないので、より簡単で安価である。

10

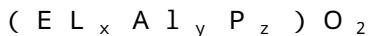
【0022】

我々は、驚くべきことに、小粒子サイズ及び高金属、好ましくはSi、含量の、メタロアルミニノリン酸(ELAPO)モレキュラーシーブ、好ましくはSAPoは低Si含量及び小粒子サイズのSAPoと少なくとも同様に機能することを見出した。さらに、本発明のELAPOは高金属含量を有する。これは、同じ程度の触媒活性、すなわち、同じ数の酸または触媒部位は、モレキュラーシーブの金属含量が低い場合よりも、少ないモレキュラーシーブで得られることを意味する。

20

【0023】

本発明のモレキュラーシーブは、以下の実験式で表される無水ベースでの化学組成を有する、結晶メタロアルミニノリン酸モレキュラーシーブである。



ここで、ELはシリコン、ゲルマニウム及びこれらの混合物からなる群より選択される金属であり、及び“x”はELのモル分率であり0.05以上の値を有し、好ましくは少なくとも0.07であり、“y”はA1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、 $x + y + z = 1$ であり、該モレキュラーシーブ結晶は0.20ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有し、好ましくは0.15ミクロン以下、より好ましくは0.10ミクロン以下である。好ましくはELはシリコンである。

30

【0024】

本発明のメタロアルミニノリン酸モレキュラーシーブは、結晶骨格型及び対称性により、種々の結晶形態を有する。好ましいメタロアルミニノリン酸モレキュラーシーブはCHA骨格型を有し、最も好ましくはSAPo-34である。他の実施態様において、好ましい結晶形態は立方体または立方体類似の形態である。ここで用いる立方体類似は厳密な意味で立方体(、及び角が厳密に90°の菱面体晶)ではないが、ほとんど立方体(、及び角が厳密に90°ではないが、90°に近い菱面体晶)であることを意味する。立方体または立方体類似の形態のモレキュラーシーブは、結晶の高さに応じて、立方体、部分立方体(高さが他の2つの結晶辺よりも小さい立方体)、プレートレットまたは薄片の形となることができる。好ましくは、結晶は立方体または部分立方体である。

40

【0025】

本発明のモレキュラーシーブ結晶は0.20ミクロン以下の少なくとも1の結晶構造を有し、好ましくは0.15ミクロン以下、より好ましくは0.1ミクロン以下である。結晶が立方体または立方体類似形態を有する1の実施態様において、これは、全結晶の少なくとも1の辺が、電子顕微鏡検査で測定して、0.2ミクロンより小さいことを意味し、好ましくは0.15ミクロンより小さく、より好ましくは0.10ミクロンより小さいこ

50

とを意味する。別の実施態様において、結晶は少なくとも1の0.20ミクロン以下の構造を有し、少なくとも1の0.2ミクロンより小さい他の構造を有し、好ましくは0.15ミクロンより小さく、より好ましくは0.10ミクロンより小さい。さらに他の実施態様において、全結晶構造は0.2ミクロンより小さく、好ましくは0.15ミクロンより小さく、より好ましくは0.10ミクロンより小さい。

【0026】

本発明の実施態様において、モレキュラーシーブの x/y 原子比率は0.15以上であり、好ましくは0.17～0.25である。 x/y 原子比率は、無水ベースのモレキュラーシーブの元素分析により適宜決定する。

【0027】

本発明のモレキュラーシーブは、少なくとも1のEL金属の供給源、少なくとも1のアルミニウムの供給源及び少なくとも1のリンの供給源を含む合成混合物の水温処理により得られる。

【0028】

合成混合物中のリンの供給源として、リン酸、有機リン酸塩、例えばトリエチルホスフート及びアルミノリン酸塩が挙げられる。

【0029】

合成混合物中のアルミニウムの供給源として、アルミナ白、アルミン酸ナトリウム、シユードベーマイト(p s e u d o b o e h m i t e)、リン酸アルミニウム、有機アルミニウム源、例えば、アルコキシド、例えば、アルミニウムイソプロポキシドが挙げられる。

【0030】

ELがシリコンの場合、シリコン源はヒュームド・シリカ、例えば、商標名A e r o s i l；シリカの水性コロイド懸濁液、例えば、商標名L u d o x A S 4 0、L u d o x H S 4 0またはH y d r o s e a l H S 4 0；有機シリコン源が挙げられる。好ましい実施態様において、シリコン源は有機シリコン源であり、例えば、テトラアルキルオルトリシケート、例えば、テトラメチルオルトリシケート、テトラエチルオルトリシケート、テトラプロピルオルトリシケート及びテトラブチルトルトリシケート、より好ましくはテトラエチルオルトリシケート(T E O S)である。

【0031】

さらに、合成混合物は通常、有機鋳型指向剤(有機テンプレート)を含む。テンプレートは特に、単独または混合物で用いられる、アミン及び4級アンモニウム化合物を含む。テンプレートとして、例えば、テトラエチルアンモニウム化合物、シクロペンチルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、ピペリジン、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリメチルヒドロキシエチルアミン、モルホリン、ジプロピルアミン(D P A)、ピリジン、イソプロピルアミン及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくはテンプレートはテトラエチルアンモニウムヒドロキシド及び塩、例えば、リン酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、及び酢酸塩、ジプロピルアミン(D P A)、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、1-メチルアミダゾール、ピリジン、ピペリジン、及びジエチルエタノールアミン(D E A)を含む。モレキュラーシーブ構造はテンプレートの組み合わせを用いて効果的に制御できる。

【0032】

所望の高金属含量のモレキュラーシーブを得るために、モレキュラーシーブ合成混合物内の構成成分の特定比率に留意しなければならない。例えば、本発明に従ってS A P O - 3 4を生成する合成混合物は、以下の範囲内で有利なモル組成を有する：

【表1】

表1

成分	範囲	好ましい範囲
P ₂ O ₅ : Al ₂ O ₃	0.6 : 1 ~ 1.2 : 1	約 1 : 1
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	0.01 : 1 ~ 0.5 : 1	0.1 : 1 ~ 0.5 : 1
H ₂ O : Al ₂ O ₃	10 : 1 ~ 100 : 1	15 : 1 ~ 60 : 1

【0033】

10

また、有機テンプレートと一緒に含み、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (T E A O H) 、ジプロピルアミン (D P A) 、イソプロピルアミンまたはモルホリン、または当該テンプレートの 2 以上の混合物を S A P O - 3 4 を生じるために適当な比率で有利に含む。

【0034】

20

上述の合成混合物成分に加え、合成混合物はその他の成分も含み、例えば、水混和性の有機溶媒である。水混和性有機溶媒として、スルホキシド及び C₁ ~ C₅ のオキシジエネート炭化水素が挙げられ、後者は酸、アルデヒド、ケトンまたはモノ - またはポリハイドリック・アルコールが有用である。例として、エチレングリコール、1, 2 - 及び 1, 3 - プロパンジオール、アセトン、メタノール、n - 及びイソプロパノール、ブタノールが挙げられ、好ましくはエタノールである。好ましくは合成混合物は界面活性剤を含まない。

【0035】

30

通常、所望の結晶モレキュラーシーブを生成するための合成混合物の処理は、通常水温処理といい、自然圧力下で有利に行われ、例えば、オートクレーブ内、例えば、ステンレススチールオートクレーブ内で行われる。該処理は、生成されるモレキュラーシーブに応じて、例えば、50 ~ 250 の範囲内の温度で行われ、好ましくは 90 ~ 250 、特に 120 ~ 250 が好ましい。該処理は、生成されるモレキュラーシーブに応じて、例えば 1 ~ 200 時間の時間内で行われ、好ましくは 100 時間以下である。該手順は、より上昇した温度での水温処理前に、室温または好ましくは適度に上昇した温度での老化時間を含む。後者は温度が段階的または徐々に変化する時間を含むことができる。

【0036】

40

該処理は容器の静電気 (vessel static) または、好ましくは攪拌により、または水平軸回りに容器を回転させること (回転 (tumbling)) により行うことができる。所望により、合成混合物は、加熱段階の開始部分で攪拌または回転させ、例えば室温から例えば、残余物の最終処理、温度及び静電気を上昇させる段階である。攪拌は一般的に、静電気水温処理よりも小粒子サイズ及び狭い粒子サイズ分布の生成物を生じる。

【0037】

本発明のモレキュラーシーブは種々の化学プロセスにおいて有用であり、特にメタノールからのオレフィン変換プロセスにおいて有用である。この目的において、モレキュラーシーブは通常、焼成し、及び / または触媒的使用の前にモレキュラーシーブ触媒組成物を形成する。

【0038】

50

本発明のモレキュラーシーブは、モレキュラーシーブ触媒組成物または調合モレキュラーシーブ触媒組成物を形成するために、1 以上の形成剤 (formulating agent) を用いて混合できる。形成剤は、結合剤、マトリックスまたは充填剤及びこれらの混合物からなる群より選択される 1 以上の物質である。調合モレキュラーシーブ触媒組成物は、噴霧乾燥、造粒、押出し等の公知の技術により有用な形及びサイズの粒子に形成される。

【0039】

単独または組み合わせて有用な結合剤の非限定的な例としては、種々の水酸化アルミニウム、シリカ及び/またはその他の無機酸化ゾルが挙げられる。その他の好ましいアルミナ含有ゾルはアルミニウムchlorhydrōlである。加熱の際、無機酸化ゾルは合成モレキュラーシーブとその他の物質と一緒に結合させる接着剤のように作用する。例えば、アルミナゾルは熱処理を受けて酸化アルミニウムに変換する。

【0040】

アルミニウムchlorhydrōl、水酸化アルミニウムベースゾル含有塩化物対イオンは一般式 $Al_mO_n(OH)_{Cl_p \cdot x(H_2O)}$ を有し、ここで m は 1 ~ 20、 n は 1 ~ 8、 o は 5 ~ 40、 p は 2 ~ 15、及び x は 0 ~ 30 である。1 の実施態様において、結合剤は、ここに引用する G. M. Wolterman, et al., Stud. Surf. Sci. and Catal., 76, 105 - 144 頁 (1993) に記載される $Al_{13}O_4(OH)_{24}Cl_7 \cdot 12(H_2O)$ である。

【0041】

本発明のモレキュラーシーブは 1 以上のマトリックス物質と混合できる。マトリックス物質の非限定的な例は、以下の 1 以上を含む：希土類金属、チタニア、ジルコニア、マグネシア、トリア、ベリリア、石英、シリカまたはゾルなどの金属酸化物及びこれらの混合物、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。1 の実施態様において、マトリックス物質は、モンモリロナイト及びカオリンの属から得られる泥などの天然泥である。これらの天然泥は例えば、ディキシー (Dixie)、マクナミー (McNamee)、ジョージア (Georgia) 及びフロリダ泥として公知のカオリン及びサブペントナイトを含む。その他のマトリックス物質の非限定的な例としては以下を含む：ハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトまたはアナウキサイト。1 の実施態様において、マトリックス物質、好ましくは任意の泥は、焼成及び/または酸処理及び/または化学処理などの公知の修正工程を受ける。

【0042】

1 の好ましい実施態様において、マトリックス物質は泥または泥型組成物であり、好ましくは低い鉄またはチタニア含量を有する泥または泥型組成物であり、最も好ましくはマトリックス物質はカオリンである。カオリンはポンプ可能な (pumpable)、高固体含量スラリーを形成することがわかった。それは新鮮度の低い表面積を有し、そのプレートレット構造により簡単に一緒に固まる。マトリックス材料、最も好ましくはカオリンの好ましい平均粒子サイズは、約 1 μm 以下の D90 粒子サイズ分布を有する約 0.1 μm ~ 約 0.6 μm である。

【0043】

1 の実施態様において、結合剤、モレキュラーシーブ及びマトリックス物質はモレキュラーシーブ触媒組成物を形成するために液体の存在下で混合する。スラリーを形成するために液体中で、モレキュラーシーブ及びマトリックス物質、任意で結合剤を混合する際、混合、好ましくは徹底的な混合により、実質的に均一なモレキュラーシーブ含有混合物を生成することが必要である。適当な液体の非限定的な例としては、水、アルコール、ケトン、アルデヒド及び/またはエステルの 1 つまたは組み合わせが挙げられる。最も好ましい液体は水である。1 の実施態様において、スラリーは所望のスラリー構成、小粒子サイズ、及び/または小粒子サイズ分布を生成するために十分な時間でコロイド - ミルにかける。

【0044】

モレキュラーシーブ及びマトリックス物質及び任意で結合剤は、同じまたは異なる液体に入れ、一緒に、同時に、順次に、またはこれらの組み合わせの任意の順序で混合できる。好ましい実施態様において、同じ液体、好ましくは水を用いる。モレキュラーシーブ、マトリックス物質及び任意で結合剤は、固体として、実質的に乾燥または乾燥形態で、またはスラリーとして、一緒にまたは別々に液体中で混合する。固体を乾燥または実質的

10

20

30

40

50

に乾燥固体として加える場合、制限及び／または制御した量の液体を加えることが好ましい。

【0045】

モレキュラーシーブ、結合剤及びマトリックス物質のスラリーはモレキュラーシーブ触媒組成物の小粒子の十分に均一なスラリーを得るために混合またはミルにかけ、それからモレキュラーシーブ触媒組成物を生成する形成ユニットに入れる。好ましい実施態様において、形成ユニットは噴霧乾燥機である。一般に、形成ユニットはスラリー及び最終的なモレキュラーシーブ触媒組成物から大部分の液体を除去するために十分な温度で維持される。最終的な触媒組成物は、この方法で形成される場合、小球体の形態をとる。

【0046】

噴霧乾燥機は形成ユニットとして用い、一般にモレキュラーシーブ及びマトリックス物質及び任意の結合剤のスラリーは、平均入口温度が200～550の乾燥気体を含む噴霧乾燥容器に共に充填し、100～約225の範囲の出口温度で混合する。形成されるモレキュラーシーブ触媒組成物は、モレキュラーシーブ触媒組成物の全重量に基づいて、約1重量%～約99重量%、より好ましくは約5重量%～約90重量%、及び最も好ましくは約10重量%～約80重量%のモレキュラーシーブを含む。

【0047】

モレキュラーシーブ触媒組成物が実質的に乾燥または乾燥状態で形成されると、形成した触媒組成物をさらに固める及び／または活性化させるために、通常、焼成などの熱処理を高温で行う。従来の焼成環境は、通常少量の水蒸気を含む空気である。一般的な焼成温度は約400～約1000の範囲であり、好ましくは約500～約800、及び最も好ましくは約550～約700であり、好ましい焼成環境は、空気、窒素、ヘリウム、燃焼排ガス（酸素が不足している燃焼生成物）、またはこれらの任意の組み合わせである。

【0048】

好ましい実施態様において、モレキュラーシーブ触媒組成物は約600～約700の温度で窒素中で加熱する。加熱は通常30分～15時間で行い、好ましくは1時間～約10時間、より好ましくは約1時間～約5時間、及び最も好ましくは約2時間～約4時間である。

【0049】

本発明のモレキュラーシーブに加え、本発明の触媒組成物は1または複数のその他の触媒的に活性な物質を含む。

【0050】

他の実施態様において、本発明のモレキュラーシーブは例えば、米国特許第5,972,203号、PCT WO 98/57743、米国特許第6,300,535号及びメソ多孔体モレキュラーシーブに記載されている、その他のモレキュラーシーブに結合できる。結合剤は当該システムにおいては必要でない。別の実施態様において、本発明のモレキュラーシーブは金属触媒、例えばフィッシャー-トロプシュ触媒と結合できる。

【0051】

本発明のモレキュラーシーブを含む触媒組成物は種々の化学的方法において有用である。本発明の好ましい方法は1以上のオキシジェネートを含む供給原料を1以上のオレフィンに変換するための方法、及び1以上のオキシジェネート及びアンモニアを含む供給原料をアルキルアミン、特にメチルアミンに変換するための方法を含む。

【0052】

本発明の方法の好ましい実施態様において、供給原料は1以上のオキシジェネートを含み、より具体的には、少なくとも1の酸素原子を含んだ1以上の有機化合物を含む。本発明の方法の最も好ましい実施態様において、供給原料中のオキシジェネートは1以上のアルコール、好ましくは脂肪族アルコールであり、該アルコールの脂肪族基は1～20の炭素原子を含み、好ましくは1～10炭素原子、及び最も好ましくは1～4炭素原子である。本発明の方法で供給原料として有用なアルコールは、低級直鎖及び分枝鎖脂肪族アルコ

10

20

30

40

50

ール及びそれらの不飽和物を含む。

【0053】

オキシジェネートの非限定的な例は、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、及びこれらの混合物が挙げられる。最も好ましい実施態様において、供給原料はメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはこれらの組み合わせの1以上から選択され、より好ましくはメタノール及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。

【0054】

最も好ましい実施態様において、供給原料、好ましくは1以上のオキシジェネートはモレキュラーシーブ触媒組成物の存在下、2~6炭素原子、好ましくは2~4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、オレフィン単独またはオレフィンの組み合わせは、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んだ供給原料から好ましいオレフィン、エチレン及び/またはプロピレンに変換される。

【0055】

最も好ましい方法は通常、メタノールからオレフィン(MTO)をいう。MTO方法において、オキシジェネート供給原料、最も好ましくはメタノール含有供給原料はモレキュラーシーブ触媒組成物の存在下、1以上のオレフィン、好ましくは主に軽オレフィンとして呼ぶことが多いエチレン及び/またはプロピレンに変換される。

【0056】

オキシジェネートに加え、供給原料は1以上の希釈剤を含むことができ、通常は供給原料中のオキシジェネートの濃度を減少させるために用いる。希釈剤の非限定的な例は、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(特にメタン、エタン及びプロパンのようなアルカン)、本質的に非反応性の芳香族化合物及びこれらの混合物が挙げられる。最も好ましい希釈剤は水及び窒素であり、水は特に好ましい。

【0057】

1の実施態様において、供給原料中の希釈剤の量は供給原料及び希釈剤の全モル数に基づいて、約1~約99モル%の範囲であり、好ましくは約1~80モル%、より好ましくは約5~約50モル%、最も好ましくは約5~約25モル%である。

【0058】

1以上のオキシジェネートを含む供給原料を変換する方法は、本発明のモレキュラーシーブ触媒組成物の存在下、固定または流動相(乱流(turbulent)相を含む)反応器として作動する反応器内で行う。好ましくは、本方法は連続流動相プロセスであり、及び最も好ましくは連続高速流動相プロセスである。適当な従来の反応器の種類は、ここにその全体を引用する米国特許第4,076,796号、米国特許第6,287,522号、及びFluidization Engineering(流動化エンジニアリング)、D.Kunii and O. Levenspiel、Robert E. Krieger Publishing Company、New York、ニューヨーク1977に記載されている。

【0059】

好ましい反応器は、ここにその全体を引用するRiser Reactor(ライザー反応器)、Fluidization and Fluid-Particle Systems(流動化及び流動粒子系)、第48~59頁、F.A.Zenz and D.F.Othmo、Reinhold Publishing Corporation、New York、1960、米国特許第6,166,282号及び米国特許出願番号第09/564,613(2000年5月4日出願)に一般的に記載されているライザー反応器である。

【0060】

10

20

30

40

50

好ましい実施態様において、流動相プロセスまたは高速流動相プロセスは反応系、再生系及び回収系を含む。

【0061】

反応系は1以上のライザー反応器内に第1の反応領域を有し、少なくとも1の分離容器内に第2の反応領域を有する流動相反応系であり、好ましくは1以上のサイクロンを含む。1の実施態様において、1以上のライザー反応器及び分離容器は単一の反応容器内に含まれる。好ましくは1以上のオキシジエネートを含み、任意で1以上の希釀剤を含む未使用の供給原料は1以上のライザー反応器に充填し、モレキュラーシープ触媒組成物及び/またはこれらのコークス化したものを入れる。1の実施態様において、モレキュラーシープ触媒組成物及び/またはそれらのコークス化したものは、ライザー反応器に導入する前に液体または気体またはこれらの組み合わせと接触させる。好ましくは液体は水またはメタノールであり、気体は窒素などの不活性ガスである。

10

【0062】

1の実施態様において、気体原料と別々にまたは一緒に反応系に送られる未使用原料の量は、供給原料及びそこに含まれる希釀剤も含む全重量に基づいて、0.1重量%~約85重量%の範囲であり、好ましくは約1重量%~約75重量%、より好ましくは約5重量%~約65重量%である。液体及び気体供給原料は好ましくは同じ組成であり、または同じまたは異なる供給原料と同じまたは異なる希釀剤とを様々な割合で含む。

20

【0063】

供給原料を入れた反応系は、第1の反応領域内で好ましくは部分的にまたは全体的にガス排出物に変換され、該排出物はコークス化モレキュラーシープ触媒組成物と一緒に分離容器に入る。好ましい実施態様において、分離容器内のサイクロンは分離容器内でモレキュラーシープ触媒組成物を分離するように、好ましくはコークス化モレキュラーシープ触媒組成物を1以上のオレフィンを含む排出ガスから分離するように設計されている。分離容器内の重力効果もまた排出ガスから触媒組成物を分離する。排出ガスから触媒組成物を分離するその他の方法はプレート、キャップ、エルボ(elbows)等の使用が挙げられる。

20

【0064】

分離系の1の実施態様において、分離系は分離容器を含み、一般的に分離容器の底部はストリッピング領域である。ストリッピング領域において、コークス化モレキュラーシープ触媒組成物を気体、好ましくは蒸気、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素、水素またはアルゴンなどの不活性ガスの1または組み合わせ、好ましくは蒸気と接触させ、コークス化モレキュラーシープ触媒組成物から吸着炭化水素を再生させ、それから再生系に導入する。他の実施態様において、ストリッピング領域は分離容器と別個の容器内にあり、気体をコークス化モレキュラーシープ触媒組成物の体積に対する気体体積に基づいて気体空間速度(GHSV)1hr⁻¹~約20,000⁻¹で通過させ、好ましくは250~約750、好ましくは約350~650の高温でコークス化モレキュラーシープ触媒組成物上で行う。

30

【0065】

変換工程で用いる変換温度は具体的に反応系内で、約200~約1,000の範囲であり、好ましくは約250~約800、より好ましくは約250~約750、さらに好ましくは約300~約650、さらにより好ましくは約350~約600、最も好ましくは約350~約550である。

40

【0066】

変換工程で用いる変換圧力は具体的に反応系内において、自然圧力を含む広い範囲で様々である。変換圧力は希釀剤を除いた供給原料の分圧に基づく。通常、該工程で用いる変換圧力は約0.1kPa~約5MPaであり、好ましくは約5kPa~約1MPa、及び最も好ましくは約20kPa~約500kPaである。

【0067】

重量空間速度(WHSV)は、時間当たりの反応領域内のモレキュラーシープ触媒組成

50

物中におけるモレキュラーシーブの重量当たりの反応領域への希釀剤を除く供給原料の全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つために十分なレベルに維持する。

【0068】

通常、WHSVは約1hr⁻¹～約5000hr⁻¹であり、好ましくは約2hr⁻¹～約3000hr⁻¹、より好ましくは約5hr⁻¹～約1500hr⁻¹、及び最も好ましくは約10hr⁻¹～約1000hr⁻¹である。1の好ましい実施態様において、WHSVは20hr⁻¹以上であり、好ましくはメタノール及びジメチルエーテルを含んだ供給原料の変換のためのWHSVは約20hr⁻¹～約300hr⁻¹である。

【0069】

反応系内に希釀剤及び反応生成物を含む供給原料の空塔速度(SGV)は好ましくは反応器の反応領域内のモレキュラーシーブ触媒組成物を流動化させるのに十分なものである。本方法におけるSGVは、特に反応系内において、より具体的にはライザー反応器内において、少なくとも0.1(m/sec)であり、好ましくは0.5m/sec以上、より好ましくは1m/sec以上、さらに好ましくは2m/sec以上、さらに好ましくは3m/sec以上、及び最も好ましくは4m/sec以上である。例えば、ここに引用する米国特許出願番号第09/708,753号(2000年11月8日出願)を参照されたい。

【0070】

SAPOMレキュラーシーブを用いたオキシジェネートをオレフィンに変換する方法の1の好ましい実施態様において、該方法はWHSVが少なくとも20hr⁻¹、メタン選択性較正規格化温度(TCNMS)が0.016以下、好ましくは0.01以下で行う。例えば、ここに引用する米国特許第5,952,538号を参照されたい。

【0071】

SAPOMレキュラーシーブを用いてメタノールなどのオキシジェネートを1以上のオレフィンに変換する方法の他の実施態様において、WHSVは0.01hr⁻¹～約100hr⁻¹、温度が約350～550である。例えば、ここに引用する欧洲特許0 642 485号(B1)を参照されたい。

【0072】

モレキュラーシーブ触媒組成物を用いてメタノールなどのオキシジェネートを1以上のオレフィンに変換する他の方法は、ここに引用する国際出願WO01/23500(2001年4月5日公開)に記載されている。この文献において、プロパンに対する選択性はMTO方法パラメーターを調節することにより減少する。本発明は、プロパンに対する選択性がモレキュラーシーブ触媒組成物の特異的性質によりさらに減少されたMTO方法を提供する。

【0073】

触媒を使用して特定時間後、オキシジェネートを変換するために使用したモレキュラーシーブは、コークスと呼ばれる触媒上の反応副生成物の堆積により触媒活性を失う。触媒活性はこれらの堆積したコークスを除去することにより、すなわち触媒を再生することにより修復できる。しかしながら、再生が必要になる前に可能な限り長い触媒寿命を有する触媒を得ることが望ましい。本発明に従うと、高金属含量及び小粒子サイズを有するメタロアルミノリン酸モレキュラーシーブは、他のモレキュラーシーブよりもより長い触媒寿命を有する。

【0074】

モレキュラーシーブがコークス化によりその触媒活性を失うと、コークス化モレキュラーシーブは好ましくは1以上のサイクロンにより分離容器から回収し、再生系に導入する。再生系は再生器を含み、ここでコークス化触媒組成物と再生媒体、好ましくは酸素含有気体を通常の再生条件の温度、圧力及び滞留時間下で接触させる。

【0075】

再生媒体の非限定的な例は1以上の酸素、O₃、SO₃、N₂O、NO、NO₂、N₂

10

20

30

40

50

O_2 、空気、窒素希釈空気または二酸化炭素、酸素と水（米国特許第6,245,703号）、一酸化炭素、及び／または水素が挙げられる。再生条件はコークス化触媒組成物からコークスを、好ましくは再生系に入ったコークス化モレキュラーシープ触媒組成物の全重量に基づいて0.5重量%以下のレベルに燃焼させることができる条件である。再生器から回収したコークス化モレキュラーシープ触媒組成物は再生モレキュラーシープ触媒組成物を形成する。

【0076】

再生温度は約200～約1500の範囲であり、好ましくは約300～約1000、より好ましくは約450～約750、及び最も好ましくは約550～700である。再生圧力は約15 psia (103 kPa)～約500 psia (3448 kPa)、好ましくは約20 psia (138 kPa)～約250 psia (1724 kPa)、より好ましくは約25 psia (172 kPa)～約150 psia (1034 kPa)、及び最も好ましくは約30 psia (207 kPa)～約60 psia (414 kPa)である。

【0077】

コークスの燃焼は発熱反応であり、1の実施態様において、再生系内の温度は再生容器に冷却気体を送るなど当業界の種々の技術により制御され、バッチ、連続、または半連続的モードまたはこれらの組み合わせで操作する。好ましい技術は、再生モレキュラーシープ触媒組成物を再生系から回収し、再生モレキュラーシープ触媒組成物を触媒冷却器を通して送ることを含み、冷却された再生モレキュラーシープ触媒組成物を形成する。1の実施態様において、触媒冷却器は再生系の内部または外部に位置する熱交換器である。

【0078】

軽オレフィン生成物を含むガス排出物は分離系から回収され、再生系を通過する。ガス排出物からオレフィンと精製オレフィンを分離するのに有用な多数の公知の再生系、技術及び順序がある。再生系は通常、種々の分離、分別蒸留及び／または蒸留塔、カラム、スプリッターまたはトレイン、エチルベンゼン製造（米国特許第5,476,978号）などの反応系及びアルデヒド、ケトン及びエステル製造（米国特許第5,675,041号）などのその他の誘導体プロセス及びその他の関連装置、例えば種々の凝縮器、熱交換器、冷却系または冷却トレイン、圧縮機、ノックアウト・ドラムまたはポット、ポンプ等の1以上の組み合わせを含む。

【0079】

本発明のモレキュラーシープはアルキルアミンの製造にも用いることができ、オキシジエネートに加えてアンモニアを含む供給原料を用いる。適当な方法の例は、ここに完全に引用するものとする公開ヨーロッパ特許出願EP0993867号A1及びHida et al.の米国特許第6,153,798号に記載されている。

【0080】

実施例

以下の実施例は、特に示さない限り割合は重量により、請求項の発明の全体の範囲内で具体的な実施態様を説明するものである。出発原料の供給源及び純度は、特に示さない限り最初に与えられたものである。

【0081】

これらの実施例において、結晶形態及びサイズは、加速電圧1.2～1.4 kVを用いてHitachi S-4500走査型電子顕微鏡で撮った電子顕微鏡写真の視覚分析により測定した。X線回折パターンを、Cu放射、1°発散及び抗散乱スリットを用いてSiemens D500回折計、第2のグラファイト単色光分光器及びシンチレーション計数器により得た。パターンを2.00～50.00°のスキャンモード工程とスキャンサイズ0.02°及び計数時間1秒の工程で集めた。

【0082】

実施例1

この実施例は、辺が0.1ミクロン以下及びSi/A1原子比率が0.189の本発明

10

20

30

40

50

に従う立方体類似結晶形態を有するS A P O - 3 4の製造について説明する。

【0083】

合成混合物は以下の通り調製した：H₃PO₄ 19.7部（85%、Aldrichから市販）、エタノール47.2部、テトラエチルオルトケイ酸塩5.3部（TEOS、Petrarchから市販）、水酸化アルミナ11.8部（Catapal B、Condlea Vista、74%Al₂O₃、26%H₂O、Sasol Chemical Industriesから市販）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド71.8部（TEAOH、35%水溶液、SACHEM, Inc. から市販）及び脱イオン水4.20部と一緒に混合し、以下のモル組成の合成混合物を得た：

10

Al₂O₃ : P₂O₅ : 0.3SiO₂ : 2TEAOH : 40H₂O : 12C₂H₅OH

【0084】

合成混合物をptfe-ラインステンレススチール・オートクレーブ中に入れ、空気乾燥機中の棚の上に取り付け、棚を回転し、12rpmでオートクレーブを回転させ、24.5時間、200で維持した。冷却後、生成物を遠心分離により回収し、水で洗浄、及び空気乾燥機内で乾燥させた。粉末X線回折（XRD）パターンは生成物がS A P O - 3 4であることを示した。比較的広い回折ピークは小結晶サイズを示す。元素分析：Si、3.4%；Al、17.4%；P、16.4%、生成物の化学量論はSi_{0.093}Al_{0.498}P_{0.409}（Si/Al=0.179）。

20

【0085】

SEM分析は該結晶が結晶構造が0.1μm以下の立方体類似形態を有することを示した（結晶辺0.05~0.1μm）。

【0086】

実施例2

この実施例は、辺0.1~0.4ミクロン及びSi/Al原子比率0.179を有する立方体類似結晶形態を有するS A P O - 3 4の製造について説明する。

【0087】

実施例1の手順を用いて、以下のモル組成の合成混合物を調製した：

Al₂O₃ : P₂O₅ : 0.3SiO₂ : 1.52TEAOH : 30H₂O : 16C₂H₅OH

30

【0088】

合成混合物をptfe-ラインステンレススチール・オートクレーブ中に入れ、空気乾燥機中の棚の上に取り付け、棚を回転し、12rpmでオートクレーブを回転させ、及び24.5時間、200で維持した。冷却後、生成物を遠心分離により回収し、水で洗浄、及び空気乾燥機内で乾燥させた。粉末X線回折（XRD）パターンは生成物がS A P O - 3 4であることを示した。

【0089】

元素分析：Si、3.24%；Al、17.35%；P、16.74%、生成物の化学量論はSi_{0.089}Al_{0.495}P_{0.416}（Si/Al=0.179）。

40

【0090】

SEM分析は該結晶が結晶構造が0.1μm以下の立方体類似形態を有することを示した（結晶辺0.1~0.4μm）。

【0091】

実施例3

この実施例は辺0.25~1.0ミクロン、厚さ0.05~0.2ミクロン及びSi/Al原子比率0.175を有する四角形プレートレット類似結晶形態を有するS A P O - 3 4の製造について説明する。

【0092】

合成混合物を以下に示す割合（重量）の成分から調製した。

50

【表2】

表2

成分	割合	
A H ₃ PO ₄ (Aldrich)、85%水溶液	23.2	
水	20.0	
Al ₂ O ₃ (Catapal A, Condea Vista)	13.9	
B TEAOH, (SACHEM)	84.5	10
35%水溶液		
コロイダル・シリカ (Ludox HS-40, Dupont)	4.5	
40%水溶液		
合計	150.0	

【0093】

リン酸、水及びアルミナを2分間混合し、周囲温度で5分間熟成し、最終混合物は成分Aを生成した。TEAOH、シリカ及び水を2分間混合し、最終混合物は成分Bを生成した。

20

【0094】

成分A及びBを混合し、ステンレススチール混合器に移した。混合物を5分間、混合器内で完全に均一化した。混合物のモル組成は、



【0095】

合成混合物をptfeラインステンレススチール・オートクレーブ内で175℃に加熱し、88.5時間、静電条件下、該温度で維持した。冷却後、固体生成物を遠心分離により回収し、水で4回洗浄し、空気乾燥機中115℃で一晩中乾燥させた。

30

【0096】

粉末X線回折(XRD)パターンは生成物がSAPo-34であることを示した。元素分析: Si、3.13% ; Al、17.2% ; P、16.6%、生成物の化学量論はSi_{0.087}Al_{0.496}P_{0.417}(Si/Al = 0.175)。SEM分析は該結晶が辺0.25~1.0ミクロン及び厚さ0.05~0.2ミクロンの四角形プレートレット類似結晶形態を有することを示した。

【0097】

実施例4

この実施例は辺1.0~3.0ミクロン及びSi/Al原子比率0.20を有する立方体類似結晶形態を有するSAPo-34の製造について説明する。

【0098】

合成混合物を以下に示す割合(重量)の成分から調製した。

40

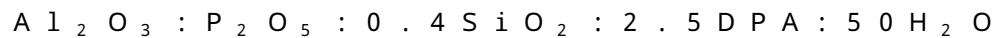
【表3】

表3

成分	割合	
A H ₃ PO ₄ (Aldrich)、85%水溶液	12.2	
水	20.0	
Al ₂ O ₃ (Catapal A, Condea Vista)	7.28	
B DPA (ジプロピルアミン、Aldrich)	13.4	10
C コロイダル・シリカ (Ludox HS-40, duPont) 40%水溶液	3.17	
水	19.0	
SAPO-34 種 (実施例1と同様に調製)	0.0050	
合計	75.0	

【0099】

リン酸、水及びアルミナを2分間混合し、周囲温度で5分間熟成し、さらに1分間混合し、最終混合物は成分Aを生成した。DPAを成分Aに加え、最終混合物は成分Bを生成し、1分間混合した。コロイダル・シリカ及び水は、成分Cを形成し、成分Bに加えた。最終的な反応混合物をステンレススチール混合器に移し、5分間、混合器中で完全に均一化した。混合物のモル組成は：



【0100】

合成混合物をptfeラインステンレススチール・オートクレーブ内で200℃に加熱し、オートクレーブを45.5時間、10rpmで回転させながら、該温度で維持した。冷却後、固体生成物を遠心分離により回収し、水で4回洗浄し、空気乾燥機中115℃で一晩中乾燥させた。

【0101】

粉末X線回折(XRD)パターンは生成物がSAPO-34であることを示した。元素分析：Si、3.77%；Al、18.1%；P、16.2%、生成物の化学量論はSi_{0.101}Al_{0.505}P_{0.394}(Si/Al=0.20)。SEM分析は該結晶が辺10~30μmの立方体類似形態を有することを示した。

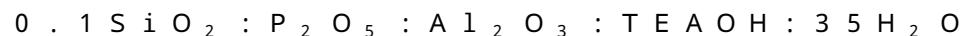
【0102】

実施例5

この実施例は長辺0.3~0.6ミクロン及びSi/Al原子比率0.07の半立方体の形態を有するCHA/AEIの混合相の結晶の製造について説明する。

【0103】

33.66grのリン酸溶液(溶液中85%)、32.88grの脱塩水、及び61.6grのTEAOH(溶液中35%)をガラスピーカー内で調製した。この溶液に2.23grのLudox AS 40(40%シリカ)を加えた。19.9grのアルミナ(Condea Purral SB)を加え、以下のモル比で表される組成のスラリーを得た：



【0104】

このスラリーを均一になるまで混合し、150mlのステンレススチールオートクレー

10

20

30

40

50

ブに移した。このオートクレーブをオープン中の回転軸上に取り付けた。この軸を 60 rpm で回転させ、オープンを 8 時間で、175 ℃ まで加熱した。オートクレーブを 48 時間この温度で維持した。室温まで冷却した後、サンプルを取り、洗浄及び乾燥させた。

【0105】

実施例 6

この実施例は、実施例 1、2、3 及び 5 で調製した結晶モレキュラーシーブの、オキシジェネート供給原料から軽オレフィンへの変換における触媒性能を説明する。

【0106】

モレキュラーシーブ（以下触媒という）は以下の通りに試験した。試験前に、各触媒をテンプレートを除去するために 1 時間、マッフルオープン内、600 ℃ 、空中で焼成した。触媒を固定相反応器内に充填した。メタノール供給原料は固定温度でメタノールを含んだ容器を通してアルゴンを散布することにより調製した。最終的な供給原料は 70 ~ 100 torr のメタノールをアルゴン中に含んだ。合計圧力は 760 Torr であった。アルゴン / メタノール供給原料は触媒相を 450 ℃ 及び WHSV（触媒重量基準の空間速度）300 ~ 1000 で通過した。反応器排出物はオンライン質量分析計及びオンライン・ガスクロマトグラフの両方を通過した。

【0107】

各触媒の活性を表 4 に表す。活性は測定した変換値を取り入れ、以下の方程式（一次反応速度式）に入れることにより測定する：

$$A = \ln(1 - C_{MeOH}) * (F_{MeOH} / 60 * 0.7912 / 32) / I_{MeOH} / (W_{Ms} / 1500)$$

【0108】

ここで、 C_{MeOH} はメタノール変換率（%）； A は k (1 / sec) で表す活性； F_{MeOH} は ml / 分で表すメタノール供給速度； I_{MeOH} はモル / リットルで表す初期メタノール濃度； W_{Ms} はグラムで表すモレキュラーシーブの重量である。

【表 4】

表 4

実施例の触媒	1	2	3	5
結晶構造 (μm)	0.05-0.1	0.1-0.4	0.25-1.0	0.3-0.6
Si/Al	0.189	0.179	0.175	0.07
活性 k (1/sec)	580	480	310	150

【0109】

エチレン (C2=) 、プロピレン (C3=) 、4 炭素原子を有する炭化水素生成物及び 5 炭素原子を有する炭化水素生成物の選択性を、実施例 3 で調製した触媒について図 1 に、及び実施例 1 で調製した触媒について図 2 示す。

【0110】

実施例 7

実施例 1 ~ 5 で調製した触媒を 500 ℃ 、及びオンライン・ガスクロマトグラフィー分析を備えた栓流反応器中 25 psig で試験した。触媒選択性データを表 5 に示し、E はエチレン選択性、P はプロピレン選択性及びプロパンはプロパン選択性を表す。

【0111】

10

20

30

40

【表5】

表5

実施例の触媒	1	2	3	4	5
結晶構造 (μm)	0.05-0.1	0.1-0.4	0.25-1.0	10-30	0.3-0.6
Si/Al	0.189	0.179	0.175	0.20	0.07
WHSV	500	500	500	500	300
E+P (%)	75.8	76.0	75.2	68.8	77.0
E/P	0.80	0.87	0.85	0.83	0.79
プロパン (%)	0.5	0.6	0.7	2.0	0.4

10

【0112】

表5の結果は、高Si/Al比を有する小結晶は低Si/Al比の実施例5の触媒に匹敵する触媒性能を有することを示す。

【0113】

これはモレキュラーシープが軽オレフィンへの選択性を維持しながら極めて高い活性が可能となるように作ることができるということを示す。高活性(またはSi含量)はより少ないシープの使用で同じ変換の達成を可能とする。また、本発明の高活性シープは、プロパンなどの望ましくない生成物に対する選択性が低く、実施例5の低活性触媒のプロパン選択性に匹敵する。
20

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】エチレン(C2=)、プロピレン(C3=)、4炭素原子を有する炭化水素生成物及び5炭素原子を有する炭化水素生成物についての、0.5~1.0ミクロンの結晶構造を有し、及びSi/Al原子比が0.175のSAPo-34の選択性を示す。

【図2】エチレン(C2=)、プロピレン(C3=)、4炭素原子を有する炭化水素生成物及び5炭素原子を有する炭化水素生成物についての、0.1ミクロン以下の結晶構造を有し、及びSi/Al原子比が0.189のSAPo-34の選択性を示す。

【図1】

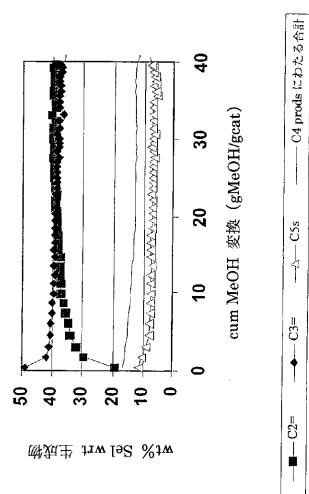


図1

【図2】

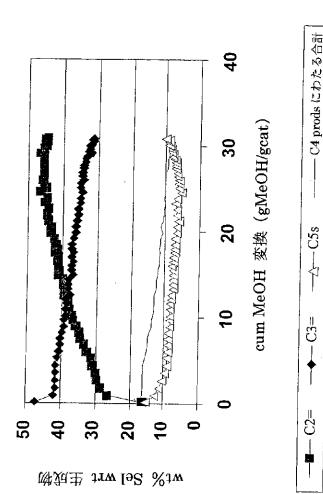


図2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						International Application No PCT/US 02/34674
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B37/08 C01B37/06 B01J29/04 C07C1/20 C10G3/00						
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 C01B B01J C07C C10G						
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) WPI Data, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.	
E	US 6 534 692 B1 (UOP LLC) 18 March 2003 (2003-03-18) the whole document ---				1-30	
A	US 5 912 393 A (REYNOLDS THOMAS M ET AL) 15 June 1999 (1999-06-15) claims 1-4,11-15,21 column 2, line 5-43 column 3, line 58-67 example 2; table 2 ---				1-30 -/-	
<input checked="" 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						
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 *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			
27 May 2003			05/06/2003			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Rhodes, K			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/34674
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WILSON S ET AL: "The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 29, no. 1-2, June 1999 (1999-06), pages 117-126, XP004167554 ISSN: 1387-1811 Item 3.4, pages 122-123 table 9 ---</p>	1-30
A	<p>EP 0 993 867 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 19 April 2000 (2000-04-19) cited in the application paragraphs '0005!-'0007!, '0014!, '0015! examples 2-7 ---</p>	1-30
A	<p>DAHL I M ET AL: "The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 29, no. 1-2, June 1999 (1999-06), pages 159-171, XP004167557 ISSN: 1387-1811 Item 3.1, page 162-164 (column 1) table 3 -----</p>	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No PCT/US 02/34674
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 6534692	B1 18-03-2003	US US	6207872 B1 5912393 A	27-03-2001 15-06-1999	
US 5912393	A 15-06-1999	US US	6207872 B1 6534692 B1	27-03-2001 18-03-2003	
EP 0993867	A 19-04-2000	JP EP US US	2000117114 A 0993867 A1 2003065225 A1 6495724 B1	25-04-2000 19-04-2000 03-04-2003 17-12-2002	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 7 C 11/06

F I

C 0 7 C 11/06

テーマコード(参考)

(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,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,MX,MZ,N0,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 100118647

弁理士 赤松 利昭

(74)代理人 100129713

弁理士 重森 一輝

(72)発明者 ブラウン、スティーブン・エイチ

ベルギー国、ブリュッセル ビー-1200、アヴェニュー・アルバート・エリザベス 14

(72)発明者 ホール、リチャード・ビー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08889、ホワイトハウス・ステーション、ホランド・ブルック・ロード 40

(72)発明者 ストロマイア、カール・ジー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07865、ポート・ムーレイ、ロックポート・ロード 47

F ターム(参考) 4G069 AA03 BA07A BA07B BB04A BB04B BC16A BC16B BC23A BD01A BD01B
 BD02A BD02B BD05A BD05B BD06A BD06B BD07A BD07B BE01A BE01B
 BE14B BE17A BE17B BE38A CC04 ZA41A ZA41B ZB05
 4G073 BA57 BA63 BA64 BA70 BB56 BB61 CZ59 FF07 GA11 UA01
 4G169 AA03 BA07A BA07B BB04A BB04B BC16A BC16B BC23A BD01A BD01B
 BD02A BD02B BD05A BD05B BD06A BD06B BD07A BD07B BE01A BE01B
 BE14B BE17A BE17B BE38A CC04 ZA41A ZA41B ZB05
 4H006 AA02 AC13 BA71 DA15 DA44
 4H039 CA20 CG10 CL10