

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5323819号
(P5323819)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/44 (2006. 01)

B O 1 J 29/44 Z

C 1 O G 35/095 (2006. 01)

C 1 O G 35/095

C O 7 C 2/76 (2006. 01)

C O 7 C 2/76

C O 7 C 15/04 (2006. 01)

C O 7 C 15/04

C O 7 C 15/06 (2006. 01)

C O 7 C 15/06

請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-509397 (P2010-509397)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月23日 (2008. 5. 23)
 (65) 公表番号 特表2010-527770 (P2010-527770A)
 (43) 公表日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/006631
 (87) 国際公開番号 W02008/147543
 (87) 国際公開日 平成20年12月4日 (2008. 12. 4)
 審査請求日 平成23年3月23日 (2011. 3. 23)
 (31) 優先権主張番号 60/931, 610
 (32) 優先日 平成19年5月24日 (2007. 5. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12/125, 796
 (32) 優先日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ペーシック インダストリーズ
 コーポレーション
 サウディアラビア王国 1 1 4 2 2 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5 1 0 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 クハンマメドヴァ, アッラ ケイ
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 4 7 8
 シュガー ランド サマーフィールド
 プレイス 2 0 0 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の転化のための触媒、並びにその製造プロセスおよび使用プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素の転化のための触媒であって、

a) ゼオライトの骨格中に組み込まれたゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を有するゼオライト、および

b) 前記ゼオライト上に堆積した第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属、を有してなり、

前記ゼオライト上に堆積した金属が白金であり、

前記ゼオライトが非酸性である、

ことを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記ゼオライトが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属により塩基交換されて、該ゼオライトが非酸性となっていることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

前記ゼオライトが M F I であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の触媒。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載のゼオライトを合成するプロセスであって、

a) ゼオライトの骨格中に組み込まれたゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有するゼオライトを調製する工程、

b) 前記ゼオライト上に、第 10 族から選択される少なくとも 1 種類の金属を堆積さ

せる工程、および

c) 前記ゼオライトの調製中、もしくは前記ゼオライトに第10族から選択される少なくとも1種類の金属を堆積させる前または前記ゼオライトに第10族から選択される少なくとも1種類の金属を堆積させた後に、前記ゼオライトをか焼する工程、を有してなるプロセス。

【請求項5】

炭化水素の転化プロセスであって、

a) 分子当たり2から12の炭素原子を有する、アルカン、オレフィンまたはそれらの混合物を含有する炭化水素流を、少なくとも1種類のゼオライト系の請求項1から3いずれか1項記載の触媒と接触させる工程であって、前記ゼオライトが、該ゼオライトの骨格中に組み込まれたゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含有し、第10族から選択された少なくとも1種類の金属が、前記ゼオライト上に堆積されているものである工程、および

10

b) 生成物を回収する工程、を有してなるプロセス。

【請求項6】

前記アルカンまたは前記オレフィンが、直鎖、分岐鎖、または環式またはそれらの混合であることを特徴とする請求項5記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、炭化水素の転化のための触媒、例えば、分子当たり2から12の炭素原子を有するアルカン、オレフィンおよびそれらの混合物の芳香族化のための触媒に関する。その触媒は、その上に金属が堆積された、微小多孔質ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩である。

【背景技術】

【0002】

結晶性ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩およびシリコアルミノリン酸塩は、炭化水素の転化のための公知の触媒であり、他の金属を含有することもある。ゼオライトなどのアルミノケイ酸塩は、アルミニウムとケイ素だけでなく、アルミニウムを置き換える他の三価元素およびケイ素を置き換える他の四価元素を含有することもある。また、このケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に他の元素が堆積されていてもよい。

30

【0003】

特許文献1には、モル比で表した化学組成が1の Al_2O_3 :1.0±0.2の P_2O_5 である骨格構造を有し、公称直径が約3から約10オングストロームの均一な細孔を有して微小多孔質である、結晶性アルミノリン酸塩が開示されている。

【0004】

特許文献2には、均一であり、公称直径が約3オングストロームより大きい細孔を有する結晶性微小多孔質シリコアルミノリン酸塩であって、ケイ素、アルミニウムおよびリンのモル分率の化学組成が、x、yおよびzがケイ素、アルミニウムおよびリンのモル分率であり、A C B D Eが、特許文献2の図1に示されるような三成分図の五角形区域を画成する点である、

40

モル分率

| | x | y | z |
|---|------|------|------|
| A | 0.01 | 0.47 | 0.52 |
| B | 0.94 | 0.01 | 0.05 |
| C | 0.98 | 0.01 | 0.01 |
| D | 0.39 | 0.60 | 0.01 |
| E | 0.01 | 0.60 | 0.39 |

10

により定義される五角形組成内にあるシリコアルミノリン酸塩が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4310440号明細書

【特許文献2】米国特許第4440871号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

本発明は、三次元相互連結結晶性四面体骨格において第4族、第5族、第13族、第14族、第15族および第1遷移金属から選択される少なくとも1種類の他の元素と共に、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩（ $AlPO$ ）またはシリコアルミノリン酸塩（ $SAP O$ ）を形成するのに必要なだけ、ケイ素、アルミニウム、リンを含有する触媒を提供する。この結晶性四面体骨格は、必要に応じて、シリカ源と、アルミニウム源と、リン源と、第4族、第5族、第13族、第14族、第15族および第1遷移金属元素の供給源と、並びに随意的に、有機構造規定剤とを含有する水性ゲルから合成される。その反応混合物を加熱して結晶を形成し、次いで、冷却する。その結晶を、合成溶液から分離し、洗浄し、乾燥し、か焼する。第6族、第7族、第8族、第9族または第10族から選択される少なくとも1種類の金属を、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に堆積させる（以後、「堆積金属」と称する）。この触媒は、 $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素を芳香族化合物に転化するプロセスに用いられる。

30

【0007】

本発明の一例は、ゼオライトの骨格内に、ゲルマニウムおよびスズまたはホウ素のいずれかなどの、第13族または第14族から選択された少なくとも2種類の元素を有するゼオライト上に白金などの少なくとも1種類の第10族金属が堆積された触媒である。この例は、a)ゼオライトの骨格中に、ゲルマニウムおよびスズまたはホウ素のいずれかなどの、第13族または第14族から選択される元素を少なくとも2種類含有するゼオライトを調製する工程、b)ゼオライト上に、第10族から選択される少なくとも1種類の金属を堆積させる工程、およびc)ゼオライトの調製後、ゼオライト上に第10族から選択された少なくとも1種類の金属を堆積させる前、またはゼオライト上に第10族から選択された少なくとも1種類の金属を堆積させた後に、ゼオライトをか焼する工程により、ゼオライト触媒を合成するプロセスを含む。本発明のこの例は、炭化水素の転化プロセスであって、a)分子当たり2から12の炭素原子を有するアルカン、オレフィンおよびそれらの混合物を含有する炭化水素流を、少なくとも1種類のゼオライト系触媒と接触させる工程であって、ゼオライトが、そのゼオライトの骨格中に、ゲルマニウムおよびスズまたはホウ素のいずれかなどの第13族または第14族から選択された少なくとも2種類の元素を有し、第10族から選択される少なくとも1種類の金属がゼオライト上に堆積されている工程、およびb)生成物を回収する工程を有してなるプロセスも含む。本発明の別の例は、ゼオライトの骨格内にホウ素などの第13族または第14族から選択された少なくと

40

50

も 1 種類の元素を有するゼオライト上に、白金などの少なくとも 1 種類の第 10 族金属が堆積した触媒である。この例は、a) ゼオライトの骨格中に組み込まれたホウ素を有するゼオライトを調製する工程、b) ゼオライト上に第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属を堆積させる工程、および c) ゼオライトの調製後、ゼオライト上に第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属を堆積させる前、またはゼオライト上に第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属を堆積させた後に、第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属が堆積したゼオライトをか焼する工程によって、ゼオライトを合成するプロセスを含む。本発明のこの例は、炭化水素の転化プロセスであって、分子当たり 2 から 12 の炭素原子を有するアルカン、オレフィンおよびそれらの混合物を含有する炭化水素流を、ホウ素がゼオライトの骨格中に組み込まれ、第 10 族から選択された少なくとも 1 種類の金属がゼオライト上に堆積した少なくとも 1 種類のゼオライト系触媒と接触させ、生成物を回収する各工程を有してなるプロセスも含む。

10

【0008】

本発明の別の例は、ゼオライトの骨格中に組み込まれたゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を有する ZSM-5 ゼオライトである。この例は、ゼオライトの骨格中に組み込まれたゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する ZSM-5 ゼオライトを調製し、ゼオライトをか焼する各工程によりゼオライトを合成するプロセスも含む。

【発明を実施するための形態】**【0009】**

20

結晶性ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩およびシリコアルミノリン酸塩は、分子がその中を通して拡散できる均一な細孔を有する。アルミノケイ酸塩はゼオライトを含む。ゼオライトの例は、MFI (ZSM-5)、BEA (ベータ)、MWW (MCM-22)、MOR (モルデンフッ石)、LTL (ゼオライト L)、MTT (ZSM-23)、MTW (ZSM-12)、TON (ZSM-22)、および MEL (ZSM-11) である。

【0010】

結晶性ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩およびシリコアルミノリン酸塩は、酸素原子を共有することによって三次元網状組織を形成する、 TO_4 四面体の構造を有し、ここで、T は、ケイ素などの四価元素、アルミニウムなどの三価元素、およびリンなどの五価元素を表す。本出願における「ゼオライト」は、T が Al または Si であるだけでなく、骨格における Si および Al を等電子的に置き換えることのできる四価、三価および二価の T 原子、例えば、ゲルマニウム (4+)、チタン (4+)、ホウ素 (3+)、ガリウム (3+)、鉄 (2+)、亜鉛 (2+) およびベリリウム (2+) を含む、角を共有する TO_4 四面体からなる開いた三次元骨格構造を有するアルミノケイ酸塩を含む。「ゼオライト」は、主に、組成ではなく、構造の記述である。

30

【0011】

ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩およびシリコアルミノリン酸塩は、一般に、水溶液から結晶化する。ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩を合成するための典型的な技法は、溶解/再結晶化機構を利用した、水熱プロセスによって、必要に応じて、シリカ源、アルミニウム源およびリン源の水性ゲルを結晶に転化させる工程を含む。この反応媒質は、結晶化中に結晶性網状組織の微小多孔質空間に含まれる有機構造規定剤を含有してもよく、それゆえ、網状組織の構成を調節し、ケイ素、アルミニウムまたはリン成分との相互作用によって、その構造を安定化させるのを促進させてもよい。

40

【0012】

水性ゲルは、必要に応じての、シリカ源、アルミニウム源、リン源、および随意的な有機構造規定剤に加えて、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩の骨格に組み込むべき第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族または第 1 遷移金属からの少なくとも 1 種類の他の元素の供給源を含有する。

50

【0013】

シリカ源の例としては、L u d o x A S - 4 0 (商標)として市販されているシリカゾル、U l t r a s i l W N 3 S P (商標)として市販されている沈降シリカ、および A e r o s i l 2 0 0 (商標)として市販されているヒュームドシリカなどの様々な形態で入手できる酸化ケイ素すなわちシリカ (S i O ₂) が挙げられる。

【0014】

アルミニウム源の例としては、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウムおよび擬ペーナイトが挙げられる。

【0015】

リン源の例としては、リン酸 (8 5 質量%)、P₂O₅、オルトリン酸、リン酸トリエチル、メタリン酸ナトリウムが挙げられる。

10

【0016】

第4族、第5族、第13族、第14族、第15族または第1遷移金属の供給源の例としては、酸化物、塩化物、硫酸塩、アルコキシド、フッ化物、硝酸塩およびシュウ酸塩が挙げられる。

【0017】

構造規定剤の例としては、水酸化テトラ n - プロピルアンモニウム、臭化テトラ n - プロピルアンモニウムおよび塩化テトラ n - プロピルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、ヘキサメチレンイミン、水酸化 1 , 4 - ジ (1 ' 4 ' - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン) ブタン、モルホリン、シクロヘキシルアミンおよびジエチルエタノールアミン、N , N ' - ジイソプロピルイミダゾリウム陽イオン、テトラブチルアンモニウム化合物、ジ - n - プロピルアミン (D P A)、トリプロピルアミン、トリエチルアミン (T E A)、トリエタノールアミン、ピペリジン、2 - メチルピリジン、N , N - ジメチルベンジルアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、コリン陽イオン、N , N ' - ジメチルピペラジン、1 , 4 - ジアザビシクロ (2 , 2 , 2) オクタン、N ' , N ' , N , N - テトラメチル - (1 , 6) ヘキサンジアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - メチル - エタノールアミン、N - メチル - ピペリジン、3 - メチル - ピペリジン、N - メチルシクロヘキシルアミン、3 - メチルピリジン、4 - メチル - ピリジン、キヌクリジン、N , N ' - ジメチル - 1 , 4 - ジアザビシクロ (2 , 2 , 2) オクタンイオン; ジ - n - ブチルアミン、ネオペンチルアミン、ジ - n - ペンチルアミン、イソプロピルアミン、t - ブチル - アミン、エチレンジアミン、ピロリジン、2 - イミダゾリドン、N - ベンジル - 1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン陽イオン、1 - [1 - (4 - クロロフェニル) - シクロプロピルメチル] - 1 - エチル - ピロリジニウムまたは 1 - エチル - 1 - (1 - フェニル - シクロプロピルメチル) - ピロリジニウム陽イオンおよびそれらの混合物などの有機アミンおよび第四級アンモニウム化合物およびその塩と陽イオンが挙げられる。

20

30

【0018】

前記反応では、試薬として酸を利用してもよい。その酸は、ブレンステッド酸またはルイス酸であってよい。本発明において有用な酸の非限定的な例としては、硫酸、酢酸、硝酸、リン酸、塩化水素酸、フッ化水素酸、シュウ酸または蟻酸が挙げられる。

40

【0019】

反応混合物は、攪拌し、約 1 0 0 から約 2 0 0 の温度に加熱して、結晶を形成してもよい。反応混合物は室温まで冷却される。結晶は、合成溶液から分離される。合成溶液の液体部分は、濾過、蒸発、噴霧乾燥または結晶から液体、例えば、水を除去するための任意の他の手段によって除去してよい。結晶は、水で洗浄され、次いで、乾燥され、か焼される。

【0020】

ケイ酸塩は、アルミニウムを実質的に含まないが、5 0 0 p p m までアルミニウムおよび他の不純物を含有してもよい。

【0021】

50

アルミノケイ酸塩は、2 : 1 より大きいケイ素のアルミニウムに対する原子比 (Si : Al) を有してよい。本発明のある実施の形態において、ケイ素のアルミニウムに対する原子比は、15 : 1 から 200 : 1 の範囲にある。本発明の別の実施の形態において、ケイ素のアルミニウムに対する原子比は、18 : 1 から 100 : 1 の範囲にある。

【0022】

アルミノリン酸塩は、ここに引用する特許文献 1 に開示されているように、約 0 . 8 : 1 から約 1 . 2 : 1 の範囲にあるアルミニウムのリンに対する原子比 (Al : P) を有してよい。

【0023】

シリコアルミノリン酸塩は、「x」、「y」および「z」がそれぞれケイ素、アルミニウムおよびリンのモル分率を表し、四面体酸化物として存在する (S_xAl_yP_z) O₂ により示されるケイ素対アルミニウム対リンの原子比を有し、このモル分率は、ここに引用する特許文献 2 に開示されたような、以下の表：

モル分率

| | x | y | z |
|---|------|------|------|
| A | 0.01 | 0.47 | 0.52 |
| B | 0.94 | 0.01 | 0.05 |
| C | 0.98 | 0.01 | 0.01 |
| D | 0.39 | 0.60 | 0.01 |
| E | 0.01 | 0.60 | 0.39 |

に示される値を有する三成分図の点 A B C D および E により画成される五角形組成区域内に含まれるようなものである。

【0024】

結晶骨格中に存在する第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族および第 1 遷移金属の量は、0 . 1 質量% から 25 質量% の範囲にある。本発明のある実施の形態において、この範囲は、0 . 1 質量% から 10 質量% までである。本発明の別の実施の形態において、この範囲は、0 . 1 質量% から 5 質量% までである。

【0025】

ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩は、2 オングストロームから 20 オングストロームの範囲の平均細孔径を有し、すなわち、微小多孔質である。

【0026】

第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族または第 10 族から選択される少なくとも 1 種類の金属が、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に堆積される (「堆積金属」) 。その金属は、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩の表面上だけでなく、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩内に生じる細孔および通路内にも堆積する。その金属は、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に金属を堆積させる任意の公知の方法によって、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に堆積する。ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に金属を堆積させる典型的な方法は、イオン交換、含浸および化学蒸着である。本発明のある実施の形態において、金属は、0 . 05 質量% から 3 質量% の範囲で存在する。本発明の別の実施の形態において、金属は、0 . 1 質量% から 2 質量% の範囲で存在する。本発明の別の実施の形態において、金属は、0 . 2 質量% から 1 . 5 質量% の範囲で存在する。

【 0 0 2 7 】

しかしながら、金属がその上に堆積したケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩系の触媒について、プロセス温度および触媒再生温度により、金属が「焼結」し、すなわち、金属粒子が凝集し、その結果、ゼオライトの表面上の金属粒径が増加し、金属の表面積が減少し、触媒性能、特に、活性および/または選択性などの触媒性能が損なわれてしまう。

【 0 0 2 8 】

発明およびその特許請求の範囲が理論により制限されるものではないが、骨格中のある元素およびケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩上に堆積したある金属が、堆積した金属の焼結に抵抗するように結合すると考えられる。米国特許第 6 7 8 4 3 3 3 号明細書には、炭化水素の芳香族化のプロセスに使用するための、白金がその上に堆積したアルミニウム - ケイ素 - ゲルマニウムゼオライトが開示され、請求されている。ゼオライトの骨格にあるゲルマニウムの存在およびゼオライト上に堆積した白金の存在により、ベンゼン、トルエンおよびキシレン (B T X) の選択性が明らかに高くなり、これは、相当な時間に亘り運転されても実質的に一定のままである。米国特許第 6 7 8 4 3 3 3 号明細書の発明およびその特許請求の範囲を理論により制限するものではないが、骨格中のゲルマニウムおよびゼオライト上に堆積した白金は、その白金が分散されたままであり、焼結が減少するように結合するのであろう。

10

【 0 0 2 9 】

ゲルマニウムに加えて、白金または他の堆積金属と結合する、結晶骨格中の他の元素があってもよい。結晶骨格中の元素は、元素の周期表の第 4 族、第 5 族、第 1 3 族、第 1 4 族、第 1 5 族および第 1 遷移金属から選択してよい。これらの元素の特別な例としては、ゲルマニウム、ホウ素、ガリウム、インジウム、スズ、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、鉄、ニオブおよびリンが挙げられる。結晶骨格中に 1 種類以上の元素があってもよい。骨格にある元素の特別な例は、ゲルマニウムおよびスズとホウ素からなる群より選択される少なくとも 1 種類の元素である。

20

【 0 0 3 0 】

白金に加えて、結晶骨格中のゲルマニウムまたは他の元素と結合する他の堆積金属があってもよい。堆積金属は、元素の周期表の第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族および第 1 0 族から選択してよい。堆積金属の特別な例としては、白金、モリブデン、レニウム、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウムおよびイリジウムが挙げられる。バイメタル、例えば、Pt / Sn、Pt / Ge、Pt / Pb などの 1 種類以上の金属または金属 / 金属酸化物の組合せ、例えば、Pt / Ge O₂ を堆積してもよい。

30

【 0 0 3 1 】

第 4 族、第 5 族、第 1 3 族、第 1 4 族、第 1 5 族および第 1 遷移金属からのこれらの元素がその一部であり、第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族および第 1 0 族から選択される金属がその上に堆積した結晶骨格は、ゼオライトに制限される必要はなく、任意の微小多孔質ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩であってもよい。

【 0 0 3 2 】

金属の堆積の前または後に、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、トリウム、ケイ素、ホウ素またはそれらの混合物の酸化物またはリン酸塩と結合させてもよい。金属を結合および堆積させるプロセス工程は、どの順序で行っても差し支えない。結合は、金属の堆積の前または後に行ってもよい。

40

【 0 0 3 3 】

触媒は、合成の違う段階でか焼してもよい。例えば、有機構造規定剤を除去するための、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩の最初のか焼、その後の金属堆積、およびより低い温度でのその後のか焼があるであろう。有機構造規定剤を除去するためのこのか焼は、どのような構造規定剤も実質的に全てを除去す

50

るのに十分な時間に亘り、例えば、1 から 6 時間または約 4 時間に亘り、約 300 から約 1000 または約 300 から約 750 の温度で行われる。か焼の一例は、10 時間に亘る 550 である。か焼は、結合後に行ってもよい。このか焼は、約 1 時間から約 24 時間の範囲の期間に亘り、約 300 から約 1000 の範囲の温度で行われる。か焼は、金属を固定するために、金属の堆積後に行ってもよい。このか焼は、500 の温度を超えるべきでなく、約 0.5 時間から約 24 時間の範囲の期間に亘り約 200 から約 500 の温度で行ってよい。これらのか焼は、別々である必要はなく、複数の目的を達成するために、組み合わせてもよい。ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩をか焼する場合、それらは、結合されていても未結合であってもよく、その上に金属が堆積されていても、いなくてもよい。か焼は、酸素、窒素、水素、水蒸気、ヘリウムおよびそれらの混合物の環境中に行って差し支えない。

10

【0034】

触媒は、結合されていてもいなくても、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩の均一な多孔性に加えて、多孔性を有する。未結合の触媒について、触媒の平均細孔径は、結合と未結合の触媒で様々であって差し支えなく、2 オングストロームから 100 オングストロームの範囲にある。本発明のある実施の形態において、平均細孔径は、5 オングストロームから 50 オングストロームの範囲にある。本発明の別の実施の形態において、平均細孔径は、5 オングストロームから 20 オングストロームの微小多孔質範囲にある。結合触媒について、触媒の平均細孔径は、5 オングストロームから 100 マイクロメートルまで様々であってよい。

20

【0035】

炭化水素の転化に用いられるある触媒は、硫黄被毒を受けやすい。しかしながら、炭化水素の転化に用いられるある触媒について、供給原料中の約 0 から 200 ppm などの、適量の硫黄は許容され、ときには好ましい。触媒を硫黄で前処理してもよい。当該技術分野においてよく知られた標準的な加硫法は、硫化水素などの硫黄化合物、または硫黄化合物と、水素または窒素などの不活性ガスとの混合物の存在下で、150 および 800 の間の温度まで加熱する工程にある。硫黄化合物の非限定的例としては、 H_2S 、二硫化ジメチルまたは $DMSO$ (ジメチルスルホキシド) などの有機硫化物、もしくは $n = 1 \sim 20$ である、 $C_nH_{2n+2}S$ または $C_nH_{2n+2}S_2$ が挙げられる。本発明のある実施の形態において、温度は 250 および 600 の間にある。

30

【0036】

触媒は、触媒を硫黄または硫黄化合物と接触させることによって形成される、堆積金属の硫化物などの、反応生成物を含有してもよい。本発明のある実施の形態において、触媒上の硫黄の量は、10 ppm から 0.1 質量% の範囲にある。

【0037】

触媒は、スズ、ゲルマニウムまたは鉛などの、硫黄以外の元素を含有してもよい。これらの元素は、堆積金属のスズ、ゲルマニウムまたは鉛に対する比として、1 : 1 から 1 : 100 の範囲で存在するであろう。これらの元素は、湿式含浸、化学蒸着または当該技術分野に公知の他の方法によって、触媒に加えられる。

【0038】

ゼオライトの骨格中に同形で組み込まれた第 4 族、第 5 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族および第 1 遷移金属から選択される少なくとも 1 種類の元素、並びにゼオライト上に堆積した第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族および第 10 族から選択される少なくとも 1 種類の金属を含有するケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノリン酸塩またはシリコアルミノリン酸塩は、直鎖、分岐鎖、環式またはそれらの混合物であってよい $C_2 \sim C_{12}$ アルカン、オレフィンまたはそれらの混合物を含有する炭化水素流の芳香族化合物への転化プロセスに使用することができる。

40

【0039】

ゼオライトは、酸性を減少させ、非酸性ゼオライトを形成するために、セシウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、バリウム、カルシウム、マグネシウムおよびそれらの混

50

合物などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属で塩基交換されてもよい。非酸性ゼオライトは、交換の陽イオン部位、例えば、典型的にアルミニウムに結合する部位の実質的に全てが、水素ではない陽イオン種、例えば、アルカリまたはアルカリ土類金属により占められている。これらの陽イオン部位は、炭化水素の望ましくない生成物への分解の原因であることが多い。ゼオライトは、塩基交換によって、またはアルミニウム含有量が少ないことにより、非酸性であってよい。塩基交換は、貴金属が堆積される前に行っても後に行ってもよい。そのような塩基交換された触媒は、天然ガス凝縮液、軽質ナフサ、芳香族化合物抽出および他の精油所または化学プロセスからのラフィネートから得られるであろう、 $C_6 \sim C_{12}$ アルカンを、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族化合物に転化するのに用いてよい。塩基交換は、反応混合物の一成分としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属が加えられたゼオライトの合成中に行っても、もしくは貴金属の堆積の前または後に結晶性ゼオライトに行ってもよい。ゼオライトは、アルミニウムが結合する陽イオンのほとんどまたは全てがアルカリ金属またはアルカリ土類金属である程度まで、塩基交換されている。塩基交換後のゼオライトにおける一価塩基：アルミニウムのモル比の例は、少なくとも約 0.9 である。二価または三価の塩基について、そのモル比は、それぞれ、一価の塩基に関するものの半分 (0.45) または三分の一 (0.3) であり、一価と二価と三価の塩基の混合物については、このモル比は、混合物中のそれぞれの含有量によって割り当てられるであろう。

10

【0040】

ゼオライトの骨格中に組み込まれる元素に応じて、ゼオライトは、塩基交換を行わずに非酸性である、例えば、アルミニウムを含まないゼオライト中のホウ素、ゲルマニウムまたはスズにより非酸性であってよい。「アルミニウムを含まない」とは、アルミニウム含有量が 0.4 質量% 以下であることを意味する。

20

【0041】

この触媒を使用できる炭化水素転化プロセスの例には以下のものがある。

【0042】

(A) 軽質オレフィンを生成するためのナフサ供給原料の接触分解。典型的な反応条件としては、約 500 から約 750 までの温度、一般に、約 10 気圧 (ゲージ圧で) までに及ぶ減圧または大気圧、および約 10 ミリ秒から約 10 秒までの触媒滞留時間 (触媒の体積 / 供給原料の流量) が挙げられる。

30

【0043】

(B) 低分子量炭化水素への高分子量炭化水素の接触分解。接触分解の典型的な反応条件としては、約 400 から約 700 までの温度、約 0.1 気圧 (バール) から約 30 気圧までの圧力、および約 0.1 から約 100 h^{-1} までの質量基準の空間速度が挙げられる。

【0044】

(C) ポリアルキル芳香族炭化水素の存在下での芳香族炭化水素のトランスアルキル化。典型的な反応条件としては、約 200 から約 500 までの温度、ほぼ大気圧から約 200 気圧までの圧力、約 1 から約 100 h^{-1} までの質量基準の空間速度、および約 1 / 1 から約 16 / 1 までの芳香族炭化水素 / ポリアルキル芳香族炭化水素のモル比が挙げられる。

40

【0045】

(D) 芳香族 (例えば、キシレン) の供給原料成分の異性化。そのような異性化に関する典型的な反応条件としては、約 230 から約 510 までの温度、約 0.5 気圧から約 50 気圧までの圧力、約 0.1 から約 200 h^{-1} までの質量基準の空間速度、および約 0 から約 100 までの水素 / 炭化水素のモル比が挙げられる。

【0046】

(E) 直鎖パラフィンを選択的に除去することによる炭化水素の脱ろう。その反応条件は、大半は、使用する供給原料に、並びに所望の流動点に依存する。典型的な反応条件としては、約 200 と 450 の間の温度、ゲージ圧で 3,000 psi (約 20.1 M

50

P a) までの圧力、および 0.1 から 20 h^{-1} まで液空間速度が挙げられる。

【0047】

(F) アルキル化剤、例えば、1 から 20 の炭素原子を有するオレフィン、ホルムアルデヒド、ハロゲン化アルキル、およびアルコールの存在下での、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼンおよびアルキルベンゼンのアルキル化。典型的な反応条件としては、約 100 から約 500 までの温度、ほぼ大気圧から約 200 気圧までの圧力、約 1 h^{-1} から約 100 h^{-1} までの質量基準の空間速度、および約 1 / 1 から約 20 / 1 までの芳香族炭化水素 / アルキル化剤のモル比が挙げられる。

【0048】

(G) 芳香族炭化水素、例えば、ベンゼンの、長鎖オレフィン、例えば、 C_{14} オレフィンによるアルキル化。典型的な反応条件としては、約 50 から約 200 までの温度、ほぼ大気圧から約 200 気圧までの圧力、約 2 h^{-1} から約 2000 h^{-1} までの質量基準の空間速度、および約 1 / 1 から約 20 / 1 までの芳香族炭化水素 / オレフィンのモル比が挙げられる。この反応から得られる生成物は、その後にスルホン化したときに、合成洗剤としての特殊な用途を有する長鎖アルキル芳香族化合物である。

10

【0049】

(H) 短鎖アルキル芳香族化合物を提供するための、芳香族炭化水素の軽質オレフィンによるアルキル化、例えば、クメンを提供するための、ベンゼンのプロピレンによるアルキル化。典型的な反応条件としては、約 10 から約 200 までの温度、約 1 気圧から約 30 気圧までの圧力、および約 1 h^{-1} から約 50 h^{-1} までの芳香族炭化水素の質量基準の空間速度が挙げられる。

20

【0050】

(I) 重質石油供給原料、環式供給原料、および他の水素添加分解原料の水素添加分解。ゼオライトに結合した高シリカゼオライトは、水素添加分解触媒に用いられる種類の少なくとも 1 種類の水素化成分を効果的な量で含有する。

【0051】

(J) モノ - およびジ - アルキレートを生成するための、多量のベンゼンおよびトルエンを含有する改質油の、短鎖オレフィン (例えば、エチレンおよびプロピレン) を含有する燃料ガスによるアルキル化。好ましい反応条件としては、約 100 から約 250 までの温度、ゲージ圧で約 100 から約 800 p s i (約 0.69 から 5.5 M P a) までの圧力、約 0.4 h^{-1} から約 0.8 h^{-1} までの改質油の質量基準の空間速度、および随意的に、約 1.5 から 2.5 体積 / 燃料ガス供給原料の体積のガスの再循環が挙げられる。

30

【0052】

(K) アルキル化芳香族基礎原料を製造するための、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびナフタレンの、長鎖オレフィン、例えば、 C_{14} オレフィンによるアルキル化。典型的な反応条件としては、約 100 から約 400 までの温度、およびゲージ圧で約 50 から約 450 p s i (約 3.45 から 3100 k P a) までの圧力が挙げられる。

【0053】

(L) 長鎖アルキルフェノールを提供するための、フェノールのオレフィンまたは相当するアルコールによるアルキル化。典型的な反応条件としては、約 100 から約 250 までの温度、ゲージ圧で約 1 から約 300 p s i (約 0.069 から 2070 k P a) までの圧力、および約 2 h^{-1} から約 10 h^{-1} までの合計の質量基準の空間速度が挙げられる。

40

【0054】

(M) 軽質パラフィンのオレフィンおよび / または芳香族化合物への転化。典型的な反応条件としては、約 425 から約 760 までの温度、およびゲージ圧で約 10 から約 2000 p s i (約 0.069 から 13.8 M P a) までの圧力が挙げられる。

【0055】

(N) 軽質オレフィンのガソリン、留出油および潤滑剤範囲の炭化水素への転化。典型的な反応条件としては、約 175 から約 500 までの温度、およびゲージ圧で約 10

50

から約 2000 psi (約 0.069 から 13.8 MPa) までの圧力が挙げられる。

【0056】

(O) 約 200 より高い初期沸点を有する炭化水素流を石油留分およびガソリンの沸点範囲の生成物に、またはさらなる燃料または化学処理工程への供給原料に改良するための二段階水素添加分解。第 1 段階は、1 種類以上の触媒活性物質、例えば、第 8 族金属を含む、ゼオライトに結合した高シリカゼオライトであって差し支えなく、第 1 段階からの留出液は、触媒として 1 種類以上の触媒活性物質、例えば、第 8 族金属を含む第 2 のゼオライト、例えば、ゼオライトベータを用いて、第 2 段階で反応させられるであろう。典型的な反応条件としては、約 315 から約 455 までの温度、ゲージ圧で約 400 から約 2500 psi (約 2.8 から 17 MPa) までの圧力、約 1000 から約 10,000 SCF / bbl までの水素循環、および約 0.1 から 10 h⁻¹ までの液空間速度 (LHSV) が挙げられる。

10

【0057】

(P) 水素化成分およびゼオライトベータなどのゼオライトを含む、ゼオライトに結合した高シリカゼオライトの存在下での水素添加分解 / 脱ろう複合プロセス。典型的な反応条件としては、約 350 から約 400 までの温度、ゲージ圧で約 1400 から約 1500 psi (約 9.7 から 10 MPa) までの圧力、および約 3000 から約 5000 SCF / bbl までの水素循環が挙げられる。

【0058】

(Q) 混合エーテルを提供するための、アルコールのオレフィンとの反応、例えば、メチル - t - ブチルエーテル (MTBE) および / または t - アミルメチルエーテル (TAME) を提供するのための、メタノールのイソブテンおよび / またはイソペンテンとの反応。典型的な転化条件としては、約 20 から約 200 の温度、2 気圧から約 200 気圧までの圧力、約 0.1 h⁻¹ から約 200 h⁻¹ までの質量基準の空間速度 (オレフィンのグラム / 時・ゼオライトのグラム)、および約 0.1 / 1 から約 5 / 1 までのアルコールのオレフィンに対する供給モル比が挙げられる。

20

【0059】

(R) 芳香族化合物の不均化、例えば、ベンゼンおよびキシレンを製造するためのトルエンの不均化。典型的な反応条件としては、約 200 から約 760 の温度、ほぼ大気圧から約 60 気圧 (バール) までの圧力、約 0.1 h⁻¹ から約 30 h⁻¹ までの質量基準の空間速度が挙げられる。

30

【0060】

(S) ナフサ (例えば、C₆ ~ C₁₀) および同様の混合物の高級芳香族混合物への転化。それゆえ、沸点範囲が約 40 より高く、約 200 未満であることが好ましい、通常のわずかに分岐鎖を有する炭化水素を、この炭化水素供給原料を、約 400 から 600 まで、好ましくは 480 から 550 までの範囲の温度で、大気圧から 40 バールまでに及ぶ圧力、および 0.1 から 15 h⁻¹ に及ぶ液空間速度 (LHSV) で、ゼオライトと接触させることによって、オクタンの芳香族化合物含有量が実質的に多い生成物に転化できる。

【0061】

(T) アルキル芳香族化合物の様々な異性体を分離する目的のためのその化合物の吸着。

40

【0062】

(U) 約 275 から約 600 までの温度、約 0.5 気圧から約 50 気圧までの圧力、および約 0.1 から 100 h⁻¹ までの液空間速度を含む反応条件による、酸素含有物質、例えば、メタノールなどのアルコール、またはジメチルエーテルなどのエーテル、もしくはそれらの混合物の、オレフィンおよび芳香族化合物を含む炭化水素への転化。

【0063】

(V) 約 2 から約 5 の炭素原子を有する直鎖および分岐鎖オレフィンのオリゴマー化。このプロセスの生成物であるオリゴマーは、燃料、すなわち、ガソリンまたはガソリン

50

レンド原料、および化学薬品の両方にとって有用である、中くらいから重質オレフィンである。オリゴマー化プロセスは、ガス状のオレフィン供給原料を、ゼオライトと結合した高シリカゼオライトに、約250 から約800 間での範囲の温度で、約0.2から約50 h⁻¹のLHSVおよび約0.1から約50気圧までの炭化水素分圧で、接触させることによって、一般に行われる。供給原料が液相にあり、ゼオライトと結合した高シリカゼオライト触媒を接触させる場合、約250 より低い温度を用いて、供給原料をオリゴマー化してもよい。それゆえ、オレフィン供給原料が液相で触媒と接触したときに、約10 から約250 までの温度を使用することができる。

【0064】

(W) C₂不飽和炭化水素(エチレンおよび/またはアセチレン)の脂肪族C₆₋₁₂アルデヒドへの転化およびそのアルデヒドの対応するC₆₋₁₂アルコール、酸、またはエステルへの転化。

10

【0065】

(X) FCC(流動式接触分解)供給流の脱硫。この脱硫プロセスは、100 から約600 まで、好ましくは約200 から約500 まで、より好ましくは約260 から約400 までの温度で、ゲージ圧で、0から約2000 psi(0から約13.8 MPa)まで、好ましくは約60から約1000 psi(約0.41から約6.9 MPa)より好ましくは約60から約500 psi(約0.41から約3.4 MPa)までの圧力で、1から10 h⁻¹に及ぶLHSVで、一般に行われる。本発明のプロセスにより脱硫できる炭化水素混合物は、150 ppmより多く硫黄を含有し、例えば、炭化水素混合物は、硫黄含有量が、1000 ppmより多く、さらには10000 ppmより多い。

20

【0066】

本発明を一般的に説明してきたが、以下の実施例は、本発明の特定の実施の形態として、その実施および利点を実証するために与えられたものである。これらの実施例は、例証のために与えられたものであり、明細書や以下の特許請求の範囲をどのようにも制限することを意図したものではないことが理解されよう。

【実施例】

【0067】

実施例1

Sn-Ge-ZSM-5の合成

30

使用した化学薬品:

塩化スズ(II)二水和物、SnCl₂・2H₂O、98%;Sigma-Aldrich;

水酸化ナトリウムNaOH;50質量%の水溶液;Sigma-Aldrich;

酸化ゲルマニウムGeO₂、99.99%;米国GTAH68002のGermanium Corporation;

アルミン酸ナトリウム(23.6%のAl₂O₃;19.4%のNa₂O;57.0%のH₂O);Southern Ionics;

「Ludox AS-40」コロイドシリカ、水中40質量%の懸濁液;Aldrich;

臭化テトラプロピルアンモニウムTPABr、98%;Alfa-Aesar;

酢酸、99.7%;Aldrich

40

【0068】

溶液1

2.21gの塩化スズ二水和物を55gの脱イオン水中に溶解させた。この溶液に25.98gの水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら加えた。この溶液に1.0462gのGeO₂も溶解させた。

【0069】

溶液2

3.84gのアルミン酸ナトリウムを50gの脱イオン水中で均質化させた。

【0070】

50

溶液 3

28.12 g の T P A B r を 100 g の脱イオン水中に溶解させた。

【0071】

溶液 1 を 150 g の「L u d o x A S - 40」に加えて、ゲルを形成した。次いで、溶液 2 をゲルに入れた。このゲルを 15 分間に亘り攪拌した。次いで、このゲルに溶液 3 を加え、攪拌を 60 分間に亘り続けた。ゲルを攪拌しながら、15.97 g の酢酸を徐々に加えた。ゲルの pH を、酸の添加の 30 分後に測定した (pH = 10.59)。

【0072】

1 L のステンレス鋼製オートクレーブ内において、攪拌しながら (200 rpm) 4 日間に亘り 160 で結晶化を行った。材料を、脱イオン水で洗浄して濾過し、90 で乾燥させ、40 メッシュサイズに篩い分けし、10 時間に亘り 550 で焼した。

【0073】

X R F 分析結果は、0.686 質量%の Na ; 42.38 質量%の Si ; 0.75 質量%の Al ; 1.52 質量%の Sn ; 0.96 質量%の Ge である。

【0074】

X R D 分析により、Z S M - 5 構造が確認された。

【0075】

1%の Pt / C s G e S n Z S M - 5 の合成

研究室で調製した 3.8 g の S n G e Z S M - 5 を 200 ml の C s N O ₃ (0.5 M) 水溶液で洗浄し、濾過した。次いで、濾液を 0.5 M の C s N O ₃ でさらに 3 回洗浄し、最後の濾過の際に脱イオン水で濯いだ。次いで、ゼオライト粉末を空気中において 280 で 3 時間に亘り焼した。

【0076】

0.9327 g の脱イオン水中に溶解させた 0.0432 g の P t (N H ₂) ₄ (N O ₃) ₂ 溶液を 2.047 g の C s 交換した S n G e Z S M - 5 に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で 1 時間に亘り乾燥させ、次いで、空気中において 280 で 3 時間に亘り焼した。元素分析により、41.74 質量%の Si、0.73 質量%の Al、0.85 質量%の Ge、2.25 質量%の Sn、6.34 質量%の Cs および 0.80 質量%の Pt が得られた。

【0077】

触媒粉末を圧縮し、20 ~ 40 メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.128 g) のサイズ分けした触媒を 1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂ を流しながら 1 時間に亘り 460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

【0078】

実施例 2

Ge - B - Z S M - 5 の合成

使用した化学薬品：

ホウ酸 H₃ B O ₃ ; 99.99% ; Aldrich ;

水酸化ナトリウム ; > 98% ; Aldrich ;

臭化テトラプロピルアンモニウム (C H ₃ (C H ₂) ₂) ₄ N B r ; 98% ; Alfa-Aesar ;

二酸化ゲルマニウム G e O ₂ ; 米国 G T A H 6 8 0 0 2 の Germanium Corporation ;

「L u d o x H S - 30」S i O ₂、コロイドシリカ、水中 30 質量%の懸濁液 ; Sigma-Aldrich ;

【0079】

2.304 g の水酸化ナトリウムを 184 g の脱イオン水中に溶解させた。この溶液に、0.96 g のホウ酸を、次いで、28.96 g の臭化テトラプロピルアンモニウムを、攪拌しながら溶解させた。1.2527 g の二酸化ゲルマニウムを、攪拌しながら、徐々に溶解させた。35.2 g の「L u d o x H S - 30」を溶液に入れた後、ゲルが形成された。ゲルを約 15 分間に亘り攪拌した (pH = 12.76)。

【0080】

10

20

30

40

50

300 ml のステンレス鋼製オートクレーブ内において、攪拌しながら (100 rpm) 5 日に亘り 165 で結晶化を行った。分析結果は、41.6 質量%の Si ; 0.41 質量%の B ; 0.83 質量%の Ge である。

【0081】

XRD 分析により、ZSM-5 が確認された。

【0082】

1%の Pt / Cs B Ge ZSM-5 の合成

研究室で調製した 2.4 g の B Ge ZSM-5 を 150 ml の CsNO₃ (0.5 M) 水溶液で洗浄し、濾過した。次いで、濾液を 0.5 M の CsNO₃ でさらに 3 回洗浄し、最後の濾過の際に脱イオン水で濯いだ。次いで、ゼオライト粉末を空気中において 280 で 3 時間に亘りか焼した。

10

【0083】

0.7637 g の脱イオン水中に溶解させた 0.0310 g の Pt (NH₂)₄ (NO₃)₂ 溶液を 1.509 g の Cs 交換した B Ge ZSM-5 に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で 1 時間に亘り乾燥させ、次いで、空気中において 280 で 3 時間に亘りか焼した。元素分析により、42.85 質量%の Si、0.63 質量%の Ge、0.256 質量%の B、6.24 質量%の Cs および 0.74 質量%の Pt が得られた。

【0084】

触媒粉末を圧縮し、20 ~ 40 メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.130 g) のサイズ分けした触媒を 1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂ を流しながら 1 時間に亘り 460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

20

【0085】

実施例 3

B - ZSM-5 の合成

使用した化学薬品：

ホウ酸 H₃BO₃ ; 99.99% ; Aldrich ;

水酸化ナトリウム NaOH ; > 98% ; Aldrich ;

臭化テトラプロピルアンモニウム (CH₃(CH₂)₂)₄NBr ; 98% ; Alfa-Aesar ;

「Ludox HS-30」SiO₂、コロイドシリカ、水中 30 質量%の懸濁液 ; Sigma-Aldrich ;

30

【0086】

2.88 g の水酸化ナトリウムを 230 g の脱イオン水中に溶解させた。次いで、この溶液に、1.2 g のホウ酸を、次いで、36.20 g の臭化テトラプロピルアンモニウムを、攪拌しながら溶解させた。シリカ源の「Ludox HS-30」を 44.0 g 溶液に入れた後、淡色のゲルが形成された。

【0087】

1 L のステンレス鋼製オートクレーブ内において、攪拌しながら (100 rpm) 5 日に亘り 165 で結晶化を行った。分析結果は、42.7 質量%の Si ; 0.411 質量%の B である。

40

【0088】

XRD 分析により、ZSM-5 が確認された。

【0089】

1%の Pt / B ZSM-5 の合成

0.9925 g の脱イオン水中に溶解させた 0.0402 g の Pt (NH₂)₄ (NO₃)₂ 溶液を 2.011 g の研究室で調製した B ZSM-5 に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で 1 時間に亘り乾燥させ、次いで、280 で 3 時間に亘りか焼した。元素分析により、44.99 質量%の Si、0.682 質量%の Na、および 0.94 質量%の Pt が得られた。ホウ素含有量が測定され

50

なかった。

【0090】

触媒粉末を圧縮し、20～40メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.128 g) のサイズ分けした触媒を1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂を流しながら1時間に亘り460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

【0091】

実施例 4

1%のPt/CsBZSM-5の合成

2.7 g のBZSM-5を150 ml のCsNO₃ (0.5 M) 水溶液で洗浄し、濾過した。次いで、濾液を0.5 M のCsNO₃でさらに3回洗浄し、最後の濾過の際に脱イオン水で濯いだ。次いで、ゼオライト粉末を空気中において280 で3時間に亘りか焼した。

10

【0092】

0.9925 g の脱イオン水中に溶解させた0.0402 g のPt(NH₂)₄(NO₃)₂溶液を2.019 g のCs交換したBZSM-5に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で1時間に亘り乾燥させ、次いで、280 で3時間に亘りか焼した。元素分析により、44.06 質量%のSi、0.234 質量%のB、5.74 質量%のCsおよび0.86 質量%のPtが得られた。

【0093】

触媒粉末を圧縮し、20～40メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.124 g) のサイズ分けした触媒を1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂を流しながら1時間に亘り460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

20

【0094】

実施例 5

B-Al-ZSM-5の合成

使用した化学薬品：

ホウ酸H₃BO₃；99.99%；Aldrich；

水酸化ナトリウムNaOH；>98%；Aldrich；

アルミン酸ナトリウムNaAlO₂ (23.6 質量%のAl₂O₃；19.4 質量%のNa₂O；57.0 質量%のH₂O)；Southern Ionics；

30

臭化テトラプロピルアンモニウム(CH₃(CH₂)₂)₄NBr；98%；Alfa-Aesar；

「Ludox HS-30」SiO₂、コロイドシリカ、水中30 質量%の懸濁液；Sigma-Aldrich；

【0095】

3.7939 g の水酸化ナトリウムを345 g の脱イオン水中に溶解させた。この溶液に、1.8 g のホウ酸を溶解させた。次いで、アルミン酸ナトリウム(1.3582 g)を加え、次いで、54.3 g の臭化テトラプロピルアンモニウムを、攪拌しながら同じ溶液に溶解させた。「Ludox HS-30」(66.0 g)を溶液に入れた後、ゲルが形成された。ゲルを約10～15分間に亘り攪拌した(pH=13.03)。1 L のステンレス鋼製オートクレーブ内において、攪拌しながら(100 rpm)5日間に亘り165 で結晶化を行った。分析結果は、37.5 質量%のSi；0.248 質量%のB；0.97 質量%のAlである。

40

【0096】

XRD分析により、ZSM-5が確認された。

【0097】

1%のPt/CsBZSM-5の合成

研究室で調製した2.7 g のBZSM-5を150 ml のCsNO₃ (0.5 M) 水溶液で洗浄し、濾過した。次いで、濾液を0.5 M のCsNO₃でさらに3回洗浄し、最後の濾過の際に脱イオン水で濯いだ。次いで、ゼオライト粉末を空気中において280 で

50

3 時間に亘りか焼した。

【0098】

0.9257 g の脱イオン水中に溶解させた 0.0409 g の $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液を 2.054 g の Cs 交換した BZSM-5 に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で 1 時間に亘り乾燥させ、次いで、280 で 3 時間に亘りか焼した。元素分析により、42.11 質量%の Si、0.126 質量%の Al、0.90 質量%の B、9.13 質量%の Cs および 0.68 質量%の Pt が得られた。

【0099】

触媒粉末を圧縮し、20 ~ 40 メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.127 g) のサイズ分けした触媒を 1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂ を流しながら 1 時間に亘り 460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

【0100】

比較例 6

Ge-B-ZSM-5 の合成

使用した化学薬品：

ホウ酸 H₃BO₃；99.99%；Aldrich；

水酸化ナトリウム NaOH；>98%；Aldrich；

臭化テトラプロピルアンモニウム (CH₃(CH₂)₂)₄NBr；98%；Alfa-Aesar；

二酸化ゲルマニウム GeO₂；米国 G T A H 6 8 0 0 2 の Germanium Corporation；

「Ludox HS-30」SiO₂、コロイドシリカ、水中 30 質量%の懸濁液；Sigma-Aldrich；

【0101】

2.304 g の水酸化ナトリウムを 1840 g の脱イオン水中に溶解させた。次いで、この溶液に、0.96 g のホウ酸を、次いで、28.96 g の臭化テトラプロピルアンモニウムを、攪拌しながら溶解させた。1.2527 g の二酸化ゲルマニウムを、攪拌しながら徐々に溶解させた。35.2 g の「Ludox HS-30」を溶液に入れた後、ゲルが形成された。ゲルを約 15 分間に亘り攪拌した (pH = 12.76)。300 ml のステンレス鋼製オートクレーブ内において、攪拌しながら (100 rpm) 5 日に亘り 165 で結晶化を行った。分析結果は、41.6 質量%の Si；0.41 質量%の B；0.83 質量%の Ge である。

【0102】

XRD 分析により、ZSM-5 が確認された。

【0103】

1%の Pt / GeBZSM-5 の合成

0.96 g の脱イオン水中に溶解させた 0.0412 g の $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液を 2.003 g の研究室で調製した GeBZSM-5 に滴下で加えることによって、初期湿式含浸を行った。この材料を、110 の乾燥炉内で 1 時間に亘り乾燥させ、次いで、空气中において 280 で 3 時間に亘りか焼した。

【0104】

触媒粉末を圧縮し、20 ~ 40 メッシュのサイズに分類した。0.25 cm³ (0.127 g) のサイズ分けした触媒を 1.75 ml の不活性石英片と混合し、H₂ を流しながら 1 時間に亘り 460 で前処理した。次いで、触媒テストを開始した。

【0105】

触媒テスト

全ての触媒は、同じ手法にしたがってテストした。不活性石英片と混合された触媒粒子を、外径 1 / 4 インチ (約 0.64 cm) の栓流式反応装置中に充填した。n-ヘキサンを、約 150 の温度で流動水素の流れ中に気化させた。このガス混合物を 8.6 h⁻¹ の LHSV で反応装置に通し、反応装置は、外部の加熱ジャケットにより 515 の温度に

10

20

30

40

50

維持した。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。メタンからジメチルナフタレンまでのサイズに及ぶ生成物が観察された。イソヘキサン（例えば、2 - メチルペンタン）およびオレフィン（例えば、1 - ヘキセン）を含む様々なC 6 異性化生成物が観察された。転化率および選択率を計算する目的で、これらのC 6 生成物は、未反応であると考えた。報告された選択率は、生成されたベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼンの合計を、回収された全ベンゼン、C 1 ~ C 5、およびC 7 + 材料の総量で割ったものとして計算した。これらの選択率は、C 6 モル基準で表されている。

【表 1】

| | 触媒 | Si/Al ₂ | 最終触媒中の Sn, Ge, B | X ₂₅ | S ₂₅ |
|--------------|----------------|--------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| <u>実施例 1</u> | Pt/CsSnGeZSM-5 | 110 | 2.3% Sn, 0.85% Ge | 11 | 86 |
| <u>実施例 2</u> | Pt/CsBGeZSM-5 | <u>∞</u> | 0.29% B, 0.63% Ge | 35 | 75 |
| <u>実施例 3</u> | Pt/BZSM-5 | <u>∞</u> | 0.41% B | 43 | 78 |
| <u>実施例 4</u> | Pt/CsBZSM-5 | <u>∞</u> | 0.25% B | 51 | 87 |
| <u>実施例 5</u> | Pt/CsBZSM-5 | 90 | 0.14% B | 45 | 72 |
| <u>比較例 6</u> | Pt/BGeZSM-5 | <u>∞</u> | 0.41% B, 0.63% Ge | 24 | 91 |

【 0 1 0 6 】

本発明の様々な改変および変更が、上述した教示に鑑みて可能である。添付の特許請求の範囲内で、本発明は、具体的に記載された以外に実施してもよいことが理解されよう。

フロントページの続き

| | | |
|--------------------------|--|---------------------|
| (51)Int.Cl. | | F I |
| C 0 7 C 15/073 (2006.01) | | C 0 7 C 15/073 |
| C 0 7 C 15/08 (2006.01) | | C 0 7 C 15/08 |
| C 0 7 B 61/00 (2006.01) | | C 0 7 B 61/00 3 0 0 |

(72)発明者 スティーヴンソン, スコット エイ
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 9 4 ヒューストン ウェイヴァーデイル コート 1 9 1
 0 6

(72)発明者 ミッチェル, スコット エフ
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 3 8 2 ザ ウッドランズ ヴァルコート プレイス 7

(72)発明者 ファーマー, ダスティン ビー
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 7 7 ヒューストン ブライアーウェスト ブルヴァード
 2 2 1 9

(72)発明者 ヴァートゥリ, ジム
 アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1 9 3 8 0 ウェスト チェスター プリンストン レイ
 ン 1 2 1 2

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 5 / 0 1 4 3 6 1 0 (U S , A 1)
 特開昭6 1 - 1 1 7 1 1 4 (J P , A)
 特表平1 1 - 5 1 1 0 7 2 (J P , A)
 特開昭5 7 - 1 2 9 8 2 0 (J P , A)
 特開昭6 3 - 2 8 5 1 1 4 (J P , A)
 特表平0 3 - 5 0 1 9 4 2 (J P , A)
 米国特許第0 5 1 2 4 4 9 7 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
 C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 3 / 0 4
 C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
 C 0 1 B 3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4
 J S T P l u s (J D r e a m I I)
 C A p l u s (S T N)